

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **038647**

(13) **B1**

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

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2021.09.29**

**(21)** Номер заявки  
**201991962**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2018.02.26**

**(51)** Int. Cl. **C22B 3/18** (2006.01)  
**C22B 3/24** (2006.01)  
**C22B 11/00** (2006.01)

---

**(54) АГЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ, АГЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЛИ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ**

---

**(31)** 2017-035532

**(32)** 2017.02.27

**(33)** JP

**(43)** 2020.01.31

**(86)** PCT/JP2018/006993

**(87)** WO 2018/155687 2018.08.30

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**ГАЛДИЭРИЯ КО., ЛТД. (JP)**

**(72)** Изобретатель:  
**Минода Аюми, Ван Сяхуэй, Саго  
Маюми, Ямамото Риэ (JP)**

**(74)** Представитель:  
**Фелицына С.Б. (RU)**

**(56)** WO-A1-2013042340

Galdieria sulphuraria, 25 September 2012, vol. 64, p. 147 (MINODA, Ayumi, YAMAMOTO, Takaiku, SUZUKI, Iwane, TSUZUKI, Mikio, Basic study for a precious metal recycling system by using sulfothermophilic red alga), non-official translation (Abstracts of the Meeting of the Society for Biotechnology, Japan)

JP-A-2012024752

WO-A1-2017111092

---

**(57)** Изобретение относится к агенту для извлечения металлов или агенту для извлечения соединений металлов, включающему высушенный материал клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales; высушенный материал производных клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales; или искусственное вещество, которое имитирует высушенный материал клеток или высушенный материал производных клеток. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу извлечения металлов или соединений металлов, включающему стадию добавления высушенного материала клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales, высушенного материала производных клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales, или искусственного вещества, которое имитирует высушенный материал клеток или высушенный материал производных клеток, в раствор металлов; и стадию адсорбции, вызывающую адсорбцию металлов или соединений металлов, содержащихся в растворе металлов, на клетках, произведенных из высушенного материала, на производных клетках, полученных из высушенного материала или искусственного вещества.

---

**B1**

**038647**

**038647**

**B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к агенту для извлечения металлов, агенту для извлечения соединений металлов и к способу извлечения металлов или соединений металлов.

### Уровень техники

Благородные металлы, такие как золото и палладий, являются необходимыми для получения различных электронных продуктов. В то время как продолжается рост количества произведенных электронных продуктов, производство указанных благородных металлов является ограниченным. С целью продолжения стабильного производства электронных продуктов важно извлекать благородные металлы из жидкости с отходами металла, полученной из отходов производства, и повторно использовать благородные металлы.

В качестве способа извлечения благородных металлов известен, например, способ химического извлечения с использованием метода экстракции растворителем или метода ионного обмена. Однако в указанных способах трудно извлекать экономически приемлемым методом благородные металлы, содержащиеся в жидкости с отходами металла при низкой концентрации (например, 10 ч./млн или меньше). В последние годы был разработан способ, обеспечивающий возможность извлекать благородные металлы даже при их низкой концентрации.

В качестве способа, обеспечивающего возможность извлекать благородные металлы, в патентной литературе 1, например, описан способ извлечения золота и палладия из раствора металлов соляной кислотой, имеющей концентрацию от 0,1 до 5 М (моль/л), с использованием в качестве адсорбента благородных металлов компонент, полученный путем обработки серной кислотой зеленых водорослей, относящихся к *Pseudochoricystis* или *Chlorella*, или остатка зеленых водорослей.

Кроме того, например, в патентной литературе 2 предложен способ извлечения металлов с использованием живых клеток красных водорослей, относящихся к отряду *Cyanidiales*. В патентной литературе 2 описано, что после того, как концентрация уксусной кислоты в растворе, содержащем золото, доводится до 15-400 ммоль/л и/или концентрация  $Cl^-$  доводится до менее чем 5 ммоль/л, клетки красных водорослей культивируют в течение 24 ч в растворе, посредством чего золото извлекается клетками красных водорослей.

Список цитирования.

Патентная литература.

Патентная литература 1: заявка на патент Японии, опубликованная без экспертизы № 2012-24752.

Патентная литература 2: заявка на патент Японии, опубликованная без экспертизы № 2013-67826.

### Краткое изложение изобретения

Проблемы, решаемые изобретением.

Однако способ, описанный в патентной литературе 1, имеет проблему, заключающуюся в том, что золото или палладий нельзя удовлетворительно извлечь из раствора металлов, имеющего высокую концентрацию соляной кислоты. Например, в случае, когда остаток, полученный путем экстракции с использованием органического растворителя, используется для адсорбции благородных металлов микроводорослями, относящимися к *Pseudochoricystis*, если концентрация соляной кислоты превышает 1 М, то скорость адсорбции золота и палладия составляет около 20%. Поэтому способ, описанный в патентной литературе 1, не является способом, который может быть осуществлен на практике.

Способ, описанный в патентной литературе 2, может быть использован только в растворе (или тому подобном), в котором концентрация уксусной кислоты доводится до низкого значения, и не может обеспечить извлечение золота из жидкости с отходами металла, имеющей высокую концентрацию кислоты, которая фактически получается из отходов производства. Кроме того, в способе, предложенном в патентной литературе 2, требуется контроль за живыми клетками, регулирование раствора и длительное время извлечения, и таким образом, нельзя сказать, что этот способ является простым и эффективным.

Настоящее изобретение было выполнено с учетом вышеуказанных проблем. Другими словами, целью настоящего изобретения является разработка агента для извлечения металлов и способа извлечения металлов, который дает возможность селективно извлекать благородные металлы из раствора, имеющего высокую концентрацию кислоты (или тому подобного), простым и эффективным методом.

Пути решения проблем.

Сущность настоящего изобретения состоит в следующем.

1) Агент для извлечения металлов или агент для извлечения соединений металлов включает высушенный материал клеток красных водорослей, относящихся к отряду *Cyanidiales*; высушенный материал производных клеток красных водорослей, относящихся к отряду *Cyanidiales*; или искусственное вещество, которое имитирует высушенный материал клеток или высушенный материал производных клеток.

2) Способ извлечения металлов или соединений металлов включает стадию добавления высушенного материала клеток красных водорослей, относящихся к отряду *Cyanidiales*, высушенного материала производных клеток красных водорослей, относящихся к отряду *Cyanidiales*, или искусственного вещества, которое имитирует высушенный материал клеток или высушенный материал производных клеток, в раствор металлов; и стадию адсорбции, вызывающую адсорбцию металлов или соединений металлов, содержащихся в растворе металлов, на клетках, произведенных из высушенного материала, на производ-

ных клетках, полученных из высушенного материала или искусственного вещества.

3) Способ извлечения металлов или соединений металлов по п.2, в котором количество высушенного материала или искусственного вещества, добавленного на стадии добавления, составляет 0,001 мг или больше на 100 мл раствора металлов.

4) Способ извлечения металлов или соединений металлов по п.2 или 3, в котором стадия адсорбции, представляет собой стадию, вызывающую селективную адсорбцию по меньшей мере одного металла, выбранного из группы, состоящей из золота, палладия, рутения, платины, иридия и осмия, или по меньшей мере, одного соединения металла, содержащего металл, выбранный из группы, состоящей из золота, палладия, рутения, платины, иридия и осмия, содержащихся в растворе металлов.

5) Способ извлечения металлов или соединений металлов по любому из пп.2-4, в котором концентрация кислоты в растворе металлов составляет 0,5 ммоль/л или больше.

6) Способ извлечения металлов или соединений металлов по п.2 или 3, в котором стадия адсорбции представляет собой стадию извлечения цианидного комплекса золота, содержащегося в растворе металлов.

7) Способ извлечения металлов или соединений металлов по любому из пп.2-6, дополнительно включающий стадию очистки металла или соединения металла, адсорбированных на клетках, произведенных из высушенного материала, производных клетках, произведенных из высушенного материала или искусственного вещества.

8) Способ извлечения металлов или соединений металлов по любому из пп.2-6, дополнительно включающий стадию элюирования металла или соединения металла, адсорбированных на клетках, произведенных из высушенного материала, производных клеток, произведенных из высушенного материала или из искусственного вещества, с использованием смешанного раствора, содержащего аммоний и соль аммония.

Результаты изобретения.

Согласно настоящему изобретению можно получить агент для извлечения металлов и создать способ извлечения металлов, который дает возможность селективно извлекать благородные металлы из раствора, имеющего высокую концентрацию кислоты (или тому подобного), или из раствора, содержащего цианидный комплекс, простым и эффективным методом.

#### **Описание вариантов осуществления изобретения**

В дальнейшем будут описаны варианты осуществления настоящего изобретения, однако настоящее изобретение не ограничивается следующими вариантами осуществления без отклонения от сущности настоящего изобретения.

Агент для извлечения металлов или соединений металлов.

Агент настоящего изобретения для извлечения металлов или соединений металлов включает в себя высушенный материал клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales (в дальнейшем просто называются "клетки"), высушенный материал производных клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales, или искусственное вещество, которое имитирует высушенный материал клеток или высушенный материал производных клеток (в дальнейшем также просто называется "искусственное вещество"). Примеры "искусственного вещества, полученного путем имитации высушенного материала", включают вещества, полученные путем органического синтеза (или тому подобного).

Красные водоросли, относящиеся к отряду Cyanidiales, конкретно не ограничиваются, и могут быть использованы, например красные водоросли, относящиеся к роду *Galdieria*, *Cyanidium* или *Cyanidioshizon*. Среди указанных красных водорослей предпочтительными являются водоросли, относящиеся к роду *Galdieria* и более предпочтительными являются водоросли *Galdieria sulphuraria* (в дальнейшем называются "*G. sulphuraria*"). Исследования авторов настоящего изобретения подтвердили (заявка на патент Японии № 2015-249567), что красные водоросли, относящиеся к отряду Cyanidiales, селективно извлекают благородные металлы из раствора металлов внутрь клеток или поверхностным слоем клеток. Поэтому "производные клеток" красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales, могут быть "внутренними производными клеток" или "производными поверхностного слоя клеток".

Высушенный материал, используемый в настоящем изобретении, может быть получен путем проведения сухой обработки клеток или производных клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales. Способ сухой обработки конкретно не ограничиваются, и могут быть использованы, например, известные методы, такие как обработка распылительной сушкой, сублимационной сушкой, и сухая обработка путем снижения давления. Клетки, подвергнутые сухой обработке, обладают повышенной кислотоустойчивостью, и благородные металлы можно извлекать даже из жидкости с отходами металла, имеющей высокую концентрацию кислоты, не прибегая к разбавлению (или тому подобному). Кроме того, подвергая клетки сухой обработке, можно повысить легкость работы по сравнению с живыми клетками.

Условия культивирования клеток, которые будут подвергаться сухой обработке, конкретно не ограничены, и могут быть использованы, например, любые условия, в том числе фотоавтотрофные условия для роста только путем фотосинтеза, фотомиксотрофные условия для роста как путем фотосинтеза, так и путем метаболизма органических веществ, гетеротрофные условия для роста только путем метаболизма

органических веществ в темноте, квазианаэробные автотрофные условия для роста путем фотосинтеза при квазианаэробных условиях и квазианаэробные гетеротрофные условия для ферментации в темноте при квазианаэробных условиях.

Кроме того, момент сбора клеток, которые будут подвергаться сухой обработке, конкретно не ограничивается, и может быть любым из латентного периода, фазы экспоненциального роста, стационарной фазы и момента гибели. Клетки, которые будут подвергаться сухой обработке, не ограничиваются живыми клетками, и могут быть мертвыми клетками. С точки зрения улучшения эффективности извлечения металлов среди указанных предпочтительными являются клетки в фазе экспоненциального роста, клетки стационарной фазы или мертвые клетки.

Способ извлечения металлов или соединений металлов.

Способ извлечения металлов или соединений металлов настоящего изобретения включает стадию добавления в раствор металлов высушенного материала клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales, высушенного материала производных клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales, или искусственного вещества, которое имитирует высушенный материал клеток или высушенный материал производных клеток; и стадию адсорбции, вызывающую адсорбцию металлов или соединений металлов, содержащихся в растворе металлов, на клетках, произведенных из высушенного материала, на производных клеток, полученных из высушенного материала или искусственного вещества.

Примеры металлов, которые могут быть селективно извлечены с использованием настоящего изобретения, включают благородные металлы, такие как золото, палладий, платина, рутений, родий, иридий и осмий и тому подобные. Среди указанных металлов можно с высокой эффективностью извлекать золото, палладий, платину, рутений, иридий и осмий.

Благородные металлы могут находиться в растворе в виде твердого элементарного металла или соли металла, иона или комплекса. Даже в случае, когда благородные металлы находятся в растворе металлов в твердом виде, твердое вещество можно элюировать (биологически выщелачивать) в раствор металлов в виде ионов металла под действием клеток или производных клеток, произведенных из высушенного материала или искусственного вещества, для того чтобы извлечь металлы.

Раствор металлов конкретно не ограничивается до тех пор, пока он содержит один или несколько вышеупомянутых благородных металлов, а также может содержать основной металл, такой как медь или железо, кроме вышеупомянутых благородных металлов. Согласно настоящему изобретению можно селективно извлекать благородные металлы из раствора, в котором смешаны благородные металлы и основной металл.

Раствор металлов конкретно не ограничивается до тех пор, пока в нем могут растворяться вышеупомянутые благородные металлы (или тому подобные), и, например, предпочтительно является раствором, в котором вышеупомянутые благородные металлы могут находиться в виде комплекса, имеющего отрицательный заряд. Комплекс, имеющий отрицательный заряд, конкретно не ограничивается и предпочтительно представляет собой, например, хлоридный комплекс, гидроксидный комплекс или цианидный комплекс.

Конкретные примеры растворов металлов, в которых вышеупомянутый благородный металл может находиться в виде комплекса, имеющего отрицательный заряд, включают кислотный раствор, содержащий, например, хлористоводородную кислоту или царскую водку (смесь азотной и соляной кислот), или раствор, содержащий цианидный комплекс. Эти растворы представляют собой, например, растворы, используемые для растворения благородных металлов, содержащихся в отходах производства, то есть растворители для жидкости с отходами металлов, которые являются промышленным сбросом. Согласно настоящему изобретению можно селективно извлекать благородные металлы из указанных жидкостей с отходами металлов. Кроме того, раствор металлов настоящего изобретения необязательно ограничен жидкостью с отходами металлов, которые являются промышленным сбросом.

Концентрация кислоты в случае, когда раствор металлов содержит кислотный раствор, конкретно не ограничивается, и может соответствующим образом регулироваться в зависимости от типа кислотного раствора и типа или концентрации благородного металла в качестве объекта извлечения. Например, концентрация кислоты предпочтительно составляет 0,5 М (моль/л) или больше, более предпочтительно 1 М или больше и даже более предпочтительно 2 М или больше. Кроме того, концентрация кислоты, например, предпочтительно составляет 13 М или меньше и более предпочтительно 6 М или меньше. В случае когда концентрация кислоты является меньше чем 0,5 М, существует опасение, что металл не сможет в достаточной степени раствориться, что зависит от металла. В случае когда концентрация кислоты превышает 13 М, существует опасение, что эффективность извлечения металла может снизиться. Однако это можно компенсировать путем увеличения добавленного количества или времени взаимодействия.

В дальнейшем предпочтительная концентрация кислоты подбирается для каждого вида металла, являющегося объектом извлечения. Концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является золото, предпочтительно составляет, например, 0,5 ммоль/л или больше, более предпочтительно 5 ммоль/л или больше и еще более предпочтительно 500 ммоль/л или больше. Кроме того, концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является золото, предпочтительно составляет, например,

13 М или меньше, более предпочтительно 10 М или меньше и еще более предпочтительно 6 М или меньше.

Концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является палладий, предпочтительно составляет, например, 0,5 ммоль/л или больше, более предпочтительно 5 ммоль/л или больше и еще более предпочтительно 500 ммоль/л или больше. Кроме того, концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является палладий, предпочтительно составляет, например, 13 М или меньше, более предпочтительно 10 М или меньше и еще более предпочтительно 6 М или меньше.

Концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является платина, предпочтительно составляет, например, 5 ммоль/л или больше, более предпочтительно 50 ммоль/л или больше и еще более предпочтительно 0,1 М или больше. Кроме того, концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является платина, предпочтительно составляет, например, 10 М или меньше, более предпочтительно 4 М или меньше и еще более предпочтительно 2 М или меньше.

Концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является рутений, предпочтительно составляет, например, 5 ммоль/л или больше, более предпочтительно 50 ммоль/л или больше и еще более предпочтительно 0,1 М или больше. Кроме того, концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является рутений, предпочтительно составляет, например, 10 М или меньше, более предпочтительно 4 М или меньше и еще более предпочтительно 2 М или меньше.

Концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является родий, предпочтительно составляет, например, 5 ммоль/л или больше, более предпочтительно 50 ммоль/л или больше и еще более предпочтительно 0,1 М или больше. Кроме того, концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является родий, предпочтительно составляет, например, 10 М или меньше, более предпочтительно 4 М или меньше и еще более предпочтительно 1 М или меньше.

Концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является осмий, предпочтительно составляет, например, 5 ммоль/л или больше, более предпочтительно 50 ммоль/л или больше и еще более предпочтительно 0,1 М или больше. Кроме того, концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является осмий, предпочтительно составляет, например, 10 М или меньше, более предпочтительно 4 М или меньше, и еще более предпочтительно 1 М или меньше.

Концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является иридий, предпочтительно составляет, например, 5 ммоль/л или больше, более предпочтительно 50 ммоль/л или больше и еще более предпочтительно 0,1 М или больше. Кроме того, концентрация кислоты в случае, когда объектом извлечения является иридий, предпочтительно составляет, например, 10 М или меньше, более предпочтительно 4 М или меньше и еще более предпочтительно 1 М или меньше.

Согласно настоящему изобретению, поскольку благородные металлы можно извлекать даже из раствора металлов, имеющего высокую концентрацию кислоты, как описано выше, не требуется операция избыточного разбавления фактической жидкости с отходами металла (или тому подобного), и достигается отличная эффективность. Кроме того, проблема чрезмерного увеличения объема жидкости с отходами металла за счет разбавления также может быть устранена, таким образом достигается отличная экономия пространства.

Количество высушенного материала, добавленного на стадии добавления, конкретно не ограничивается и может надлежащим образом регулироваться в зависимости от количества или концентрации кислоты в растворе металлов или типа или концентрации благородного металла, который является объектом извлечения, но предпочтительно составляет, например, 0,001 мг или больше, более предпочтительно 0,01 мг или больше и еще более предпочтительно 0,1 мг или больше на 100 мл раствора металлов, в котором концентрация металла в качестве объекта извлечения составляет 1 ч./млн. Кроме того, количество высушенного материала, введенного на стадии добавления, предпочтительно составляет, например, 1000 г или меньше, более предпочтительно 100 г или меньше и еще более предпочтительно 10 г или меньше на 100 мл раствора металлов, в котором концентрация металла, как объекта извлечения, составляет 1 ч./млн. В случае, когда количество добавленного высушенного материала меньше чем 0,001 мг на 100 мл раствора металлов, в котором концентрация металла как объекта извлечения составляет 1 ч./млн, эффективность извлечения металлов имеет тенденцию к снижению. Кроме того, даже если количество добавленного высушенного материала превышает 1000 г относительно 100 мл раствора металлов, в котором концентрация металла как объекта извлечения составляет 1 ч./млн, отсутствует тенденция к снижению эффективности извлечения металлов. Предпочтительно увеличивать количество добавленного высушенного материала, когда возрастает концентрация металла или концентрация кислоты. Снижение степени извлечения металла из-за уменьшения добавленного количества можно компенсировать путем регулирования концентрации кислоты или увеличения времени взаимодействия.

Величина pH в случае, когда раствор металлов представляет собой раствор, содержащий цианидный комплекс, конкретно не ограничивается, и может надлежащим образом регулироваться в зависимости от типа раствора и типа или концентрации благородного металла как объекта извлечения, но предпочтительно она составляет, например, pH 2 или больше, более предпочтительно pH 4 или больше и еще более предпочтительно pH 10 или больше. Величина pH раствора, содержащего цианидный комплекс, предпочтительно составляет, например, pH 14 или меньше. В случае, когда величина pH раствора, со-

держашего цианидный комплекс, составляет меньше 2, эффективность извлечения металлов имеет тенденцию к снижению. Даже если величина pH раствора, содержащего цианидный комплекс, превышает 14, эффективность извлечения металлов имеет тенденцию к снижению.

Стадия адсорбции может быть осуществлена, например, путем перемешивания раствора металлов, в который добавлен высушенный материал клеток, в течение заданного времени. Время осуществления стадии адсорбции конкретно не ограничивается, и его можно надлежащим образом регулировать в зависимости от типа раствора и типа или концентрации благородного металла в качестве объекта извлечения, но предпочтительно время составляет, например, 1 мин или больше, более предпочтительно 3 мин или больше и еще более предпочтительно 15 мин или больше. Кроме того, время осуществления стадии адсорбции предпочтительно составляет, например, 24 ч или меньше. В случае, когда время осуществления стадии адсорбции меньше одной минуты, существует опасение, что металл не может быть извлечен в достаточной степени. Если время осуществления стадии адсорбции превышает 24 ч, отсутствует тенденция изменения эффективности извлечения металлов.

Температура, при которой осуществляется стадия адсорбции конкретно не ограничивается, и ее можно надлежащим образом регулировать в зависимости от типа раствора и типа или концентрации благородного металла в качестве объекта извлечения, но предпочтительно составляет, например, 0°C или выше и более предпочтительно 4°C или выше. Кроме того, температура, при которой осуществляется стадия адсорбции, предпочтительно составляет, например, 100°C или ниже, более предпочтительно 80°C или ниже и еще более предпочтительно 60°C или ниже. В случае, когда температура, при которой осуществляется стадия адсорбции, ниже 0°C, существует опасение, что эффективность извлечения металлов может снизиться. В случае, когда температура, при которой осуществляется стадия адсорбции, превышает 100°C, существует опасение, что эффективность извлечения металлов может снизиться.

Предпочтительно способ извлечения металлов или соединений металлов настоящего изобретения дополнительно включает после стадии адсорбции стадию очистки металла или соединения металла, адсорбированного на клетках (или тому подобном). Стадия очистки металла (и тому подобного) конкретно не ограничивается, и для элюирования металла можно использовать, например, метод выжигания клеток и тому подобное или метод растворения клеток или поверхностного слоя клеток (например, остаток, связанный с комплексом благородного металла). Конкретно, может быть использован и введен в эксплуатацию, например, способ элюирования металла (или тому подобного) с использованием раствора, элюирующего заданный металл, такого как кислотный раствор тиомочевины, смешанный раствор, содержащий аммиак и соль аммония, кислотный раствор (например, раствор хлористоводородной кислоты или царской водки), щелочной раствор (например, раствор КОН), или хелатный раствор для металла (например, раствор этилендиаминтетрауксусной кислоты - ЭДТА). С точки зрения повышения эффективности очистки среди указанных способов элюирования металлов и тому подобного предпочтительным является способ с использованием в качестве раствора, элюирующего металл, кислотного раствора тиомочевины или смешанного раствора, содержащего аммиак и соль аммония. Кроме того, с точки зрения повышения эффективности очистки для снижения расходов и нагрузки на окружающую среду предпочтительным является способ элюирования металла и тому подобного с использованием в качестве раствора, элюирующего металл, смешанного раствора, содержащего аммиак и соль аммония.

Следовательно, предпочтительно способ извлечения металлов или соединений металлов настоящего изобретения дополнительно включает стадию элюирования металла или соединения металла, адсорбированных на клетках, произведенных из высушенного материала, или производных клетках, произведенных из высушенного материала, с использованием смешанного раствора, содержащего аммиак и соль аммония. Металл, адсорбированный на клетках и тому подобном на стадии адсорбции, можно элюировать, используя смешанный раствор, содержащий аммиак и соль аммония. Соль аммония, используемая для смешанного раствора, конкретно не ограничивается, и может быть использован, например, хлорид аммония, сульфат аммония, карбонат аммония и бромид аммония. Элюирование не может быть выполнено с использованием только раствора аммиака или раствора соли аммония (Ju и др., *Bioresource Technology* 211 (2016), 754-766).

Концентрация соли аммония в смешанном растворе конкретно не ограничивается, но предпочтительно составляет, например, 0,02 М или больше, более предпочтительно 0,1 М или больше и еще более предпочтительно 0,2 М или больше. Концентрация соли аммония в смешанном растворе предпочтительно составляет, например, 1 М или меньше, более предпочтительно 0,6 М или меньше и еще более предпочтительно 0,4 М или меньше. В случае, когда концентрация соли аммония меньше 0,02 М, степень элюирования металла, адсорбированного на клетках, имеет тенденцию к снижению. Кроме того, в случае, когда концентрация соли аммония превышает 1 М, степень элюирования металла, адсорбированного на клетках, имеет тенденцию к снижению.

Величина pH смешанного раствора конкретно не ограничиваются, но предпочтительно составляет, например, pH 3 или больше, более предпочтительно pH 7 или больше и еще более предпочтительно pH 11 или больше. Величина pH смешанного раствора предпочтительно составляет, например, pH 14 или меньше, более предпочтительно pH 13 или меньше и еще более предпочтительно pH 12 или меньше. В случае, когда величина pH смешанного раствора меньше 3, степень элюирования металла, адсорбиро-

ванного на клетках, имеет тенденцию к снижению.

### Примеры

Далее, настоящее изобретение будет описано более подробно со ссылкой на примеры и сравнительные примеры, однако настоящее изобретение не ограничивается этим.

В последующем описании термин "степень извлечения" относится к величине, рассчитанной по формуле (1). Кроме того, термин "испытание без добавления клеток" в формуле (1) относится к испытанию, проведенному без добавления любого высушенного порошка, произведенного из живых клеток *G. Sulphuraria* и клеток *G. sulphuraria*. Кроме того, выражение "испытание с добавлением клеток" в формуле (1) относится к испытанию, проведенному с добавлением высушенного порошка, произведенного из живых клеток *G. Sulphuraria* и клеток *G. sulphuraria*.

Формула 1.

Степень извлечения (%) = (концентрация металла в надосадочной жидкости при испытании без добавления клеток) - (концентрация металла в надосадочной жидкости при испытании с добавлением клеток) / (концентрация металла в надосадочной жидкости при испытании с добавлением клеток) × 100 (1)

Пример 1.

В качестве примера 1 проводят испытание селективного извлечения золота и палладия из раствора хлористоводородной кислоты (от 0,5 до 6 М) с использованием образца, высушенного распылением.

Получение образца, высушенного распылением.

Клетки *G. Sulphuraria*, выращенные до стационарной фазы, извлекают путем центрифугирования. Затем с использованием устройства распылительной сушки получают из извлеченных клеток образец, высушенный распылением (высушенный порошок) в условиях: температура на входе 120°C, температура на выходе от 77 до 82°C, скорость потока горячего воздуха 0,6 м<sup>3</sup>/мин и давление распыления 100 кПа. В следующем описании выражение "образец, высушенный распылением" относится к образцу, полученному в соответствии с вышеописанным методом.

Испытания №№ 1-1 и 1-2.

Сначала добавляют 10 мг образца, высушенного распылением, к 1 мл раствора 0,5 М хлористоводородной кислоты, содержащему по 5 ч./млн каждого из ионов Au<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, и перемешивают при комнатной температуре в течение 15 мин. Затем раствор хлористоводородной кислоты центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод индуцируемой плазмы-масс-спектрометрии (ICP-MS), испытание № 1-2).

Кроме того, в качестве контрольного испытания проводится такое же исследование, как в испытании № 1-2, за исключением того, что не добавляют образец, высушенный распылением, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (испытание № 1-1). Затем рассчитывают степень извлечения в испытании № 1-2 по разности между концентрацией металла в испытании № 1-1 и испытании № 1-2, измеренной выше. Измеренная концентрация металла и степень извлечения показаны в табл. 1. Величины концентрации металлов и степени извлечения, показанные в табл. 1, представляют собой средние значения трех независимых испытаний ± СКО (среднеквадратическое отклонение). Ниже, в табл. 1-8 порошок "+" означает, что добавлен образец, высушенный распылением, или лиофилизированный образец, и порошок "-" означает, что отсутствует образец, высушенный распылением, или лиофилизированный образец.

Испытания №№ 1-3-1-14.

Испытания №№ 1-3-1-14 проводятся таким же образом, как испытания № 1-1 или 1-2, за исключением того, что концентрация раствора хлористоводородной кислоты заменяется концентрацией, показанной в табл. 1. Для каждого испытания измеренная концентрация металла и степень извлечения показаны в табл. 1.

Таблица 1

Испытание №	Концентрация HCl (моль/л)	Порошок	Концентрация металла в надосадочной жидкости (ч/млн)			Степень извлечения (%)	
			Au <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
1-1	0,5	-	2,24 ±0,54	2,24 ±0,56	2,24 ±0,58	-	-
1-2	0,5	+	2,25 ±0,10	0,02 ±0,03	2,84 ±0,07	93 ±3,7	100 ±0,6
1-3	1,0	-	2,41 ±0,54	2,03 ±0,48	3,61 ±0,44	-	-
1-4	1,0	+	0,09 ±0,03	0,01 ±0,01	3,04 ±0,35	98 ±1,1	100 ±0,3
1-5	2,0	-	2,37 ±0,53	2,02 ±0,42	3,52 ±0,57	-	-
1-6	2,0	+	0,08 ±0,03	0,01 ±0,01	3,07 ±0,35	98 ±0,8	100 ±0,2
1-7	3,0	-	2,32 ±0,67	2,04 ±0,27	3,54 ±0,16	-	-
1-8	3,0	+	0,07 ±0,03	0,01 ±0,01	3,21 ±0,44	98 ±0,7	100 ±0,2
1-9	4,0	-	3,26 ±2,27	3,40 ±1,64	4,57 ±2,22	-	-
1-10	4,0	+	0,08 ±0,02	0,01 ±0,01	4,01 ±1,76	98 ±0,9	100 ±0,2
1-11	5,0	-	3,14 ±2,36	3,36 ±1,75	4,45 ±2,26	-	-
1-12	5,0	+	0,08 ±0,02	0,01 ±0,01	3,97 ±1,77	98 ±0,8	100 ±0,2
1-13	6,0	-	2,38 ±0,59	2,01 ±0,27	3,59 ±0,42	-	-
1-14	6,0	+	0,09 ±0,03	0,01 ±0,01	3,13 ±0,41	98 ±0,8	100 ±0,3

Пример 2.

В качестве примера 2 проведено испытание селективного извлечения золота и палладия из раствора хлористоводородной кислоты (от 0,5 до 6 М) с использованием лиофилизированного образца.

Испытания №№ 2-1 и 2-2.

Клетки *G. Sulphuraria*, выращенные до стационарной фазы, извлекают путем центрифугирования. Затем извлеченные клетки замораживают жидким азотом и подвергают вакуумной сублимационной сушке, таким образом получается лиофилизированный образец (высушенный порошок). Затем добавляют 10 мг лиофилизированного образца, полученного выше, к 1 мл 0,5 М раствора хлористоводородной кислоты, содержащему по 5 ч./млн каждого из ионов Au<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, и Cu<sup>2+</sup>, и перемешивают при комнатной температуре в течение 15 мин. Затем раствор хлористоводородной кислоты центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS (испытание № 2-2).

Кроме того, в качестве контрольного испытания проводят такое же исследование как в испытании № 2-2, за исключением того, что не добавляют лиофилизированный образец, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (испытание № 2-1). Затем рассчитывают степень извлечения в испытании № 1-2 по разности между концентрацией металла в испытании № 2-1 и испытании № 2-2, измеренной выше. Измеренная концентрация металлов и степень их извлечения показаны в табл. 2. Величины концентрации металлов и степени извлечения, показанные в табл. 2, представляют собой средние значения трех независимых испытаний ±СКО (среднеквадратическое отклонение).

Испытания №№ 2-3 - 2-14).

Испытания №№ 2-3-2-14 проводятся таким же образом, как испытание № 2-1 или 2-2, за исключением того, что концентрация раствора хлористоводородной кислоты заменяется концентрацией, показанной в табл. 2. Для каждого испытания измеренная концентрация металла и степень извлечения показаны в табл. 2.



Таблица 2

Испытание №	HCl (моль/л)	Порошок	Концентрация металла в надосадочной жидкости (ч./млн)			Степень извлечения (%)	
			Au <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
2-1	0,5	-	4,58 ±0,45	4,15 ±0,73	4,71 ±0,76	-	-
2-2	0,5	+	0,01 ±0,01	0,07 ±0,05	4,61 ±0,68	99,67 ±0,58	98,10 ±0,79
2-3	1	-	4,28 ±1,13	3,11 ±0,59	3,37 ±0,64	-	-
2-4	1	+	0,08 ±0,10	0,01 ±0,00	3,36 ±2,89	97,78 ±2,12	99,23 ±0,39
2-5	2	-	4,05 ±0,12	3,28 ±0,34	3,70 ±0,40	-	-
2-6	2	+	0,16 ±0,14	0,02 ±0,02	3,88 ±1,05	96,33 ±3,67	99,49 ±0,64
2-7	3	-	4,22 ±0,06	3,37 ±0,21	3,84 ±0,30	-	-
2-8	3	+	0,06 ±0,08	0,02 ±0,02	4,50 ±1,03	98,81 ±2,07	99,60 ±0,68
2-9	4	-	7,71 ±0,10	6,35 ±0,04	7,60 ±0,05	-	-
2-10	4	+	0,03 ±0,01	0,02 ±0,00	9,32 ±0,14	99,67 ±0,58	100,00 ±0,00
2-11	5	-	7,16 ±0,17	6,10 ±0,18	7,30 ±0,15	-	-
2-12	5	+	0,08 ±0,07	0,03 ±0,01	9,26 ±0,14	98,67 ±0,58	99,67 ±0,58
2-13	6	-	7,74 ±0,08	6,19 ±0,18	7,28 ±0,20	-	-
2-14	6	+	0,27 ±0,32	0,03 ±0,00	9,25 ±0,19	96,57 ±4,22	99,15 ±0,26

## Пример 3.

В качестве примера 3 проводят испытание селективного извлечения золота и палладия из 4 М царской водки с использованием образца, высушенного распылением.

## Испытания №№ 3-1 и 3-2.

Сначала добавляют 15 мг образца, высушенного распылением, к 1 мл 4 М раствора царской водки, содержащего по 5 ч./млн каждого из ионов Au<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем раствор царской водки центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS (испытание № 3-2).

Кроме того, в качестве контрольного испытания проводят такое же исследование, как в испытании № 3-2, за исключением того, что не добавляют образец, высушенный распылением, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (испытание № 3-1). Затем степень извлечения в испытании № 3-2 рассчитывают по разности между концентрацией металла в испытании № 3-1 и испытании № 3-2, измеренной выше. Измеренная концентрация металла и степень извлечения показаны в табл. 3. Величины концентрации металлов и степени извлечения, показанные в табл. 3, представляют собой средние значения трех независимых испытаний ±СКО (среднеквадратическое отклонение).

Таблица 3

Испытание №	Порошок	Концентрация металла в надосадочной жидкости			Степень извлечения (%)	
		Au <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
3-1	-	4,93 ±1,55	4,71 ±1,44	4,49 ±1,27	-	-
3-2	+	0,69 ±0,44	0,04 ±0,02	3,80 ±0,98	87,00 ±4,36	99,33 ±0,58

## Пример 4.

В качестве примера 4 проводят испытание элюирования золота и палладия с использованием образца, высушенного распылением, с помощью которого золото и палладий были селективно извлечены из 4 М раствора царской водки.

## Испытания №№ 4-1 и 4-2.

Сначала добавляют 20 мг образца, высушенного распылением, к 1 мл 4 М раствора царской водки, содержащего по 0,5 ч./млн каждого иона Au<sup>3+</sup>, Pd<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем раствор царской водки центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS (испытание № 4-2). Измеренная концентрация металла в надосадочной жидкости показана в табл. 4.

Кроме того, в качестве контрольного испытания проводят такое же исследование, как в испытании № 4-2, за исключением того, что не добавляют образец, высушенный распылением, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (испытание № 4-1). Затем по разности между концентрацией металла в испытании № 4-1 и испытании № 4-2, измеренной выше, рассчитывают концентрацию метал-

ла, извлеченного образцом, высушенным распылением, в испытании № 4-2. Измеренная концентрация металлов в надосадочной жидкости и концентрация металлов, извлеченных образцом, высушенным распылением, показаны в табл. 4.

Затем часть образца, высушенного распылением (осажденная фракция), извлеченного путем центрифугирования в испытании № 4-2, растворяют в 1 мл 4 М раствора царской водки и промывают путем проведения центрифугирования (12000 об/мин, 1 мин) раствора царской водки. Затем добавляют 1 мл 0,2 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}/2.8\% \text{NH}_3$  (рН 11) в качестве раствора, элюирующего металл, к части образца, высушенного распылением (осажденная фракция), полученного центрифугированием раствора царской водки, и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Раствор снова центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS. Измеренные величины показаны в табл. 4, как концентрация металлов в продукте элюирования (элюат).

Кроме того, рассчитывают степень элюирования в испытании № 4-2, используя формулу (2). Рассчитанная степень элюирования показана в табл. 4.

Формула 2.

Степень элюирования(%)=концентрация металла в элюате/концентрация металла, извлеченная образцом, высушенным распылением $\times 100$  (2)

Испытания №№ 4-3-4-10.

Испытания №№ 4-3-4-10 проводятся таким же образом, как испытание № 4-1 или 4-2, за исключением того, что концентрацию каждого металла, содержащегося в 4 М растворе царской водки, заменяют на концентрации, показанные в табл. 4. Для каждого испытания в табл. 4 показаны концентрация металла в надосадочной жидкости, концентрация металла, извлеченного образцом, высушенным распылением, концентрация металла в элюате и степень элюирования.

Таблица 4

Испытание №	Исходная концентрация металла (ч/млн)	Порошок	Концентрация металла в надосадочной жидкости (ч/млн)			Концентрация извлеченного металла (ч/млн)			Концентрация металла в элюате (ч/млн)			Степень элюирования(%)	
			Au <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>
4-1	0,5	-	0,4	0,4	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
4-2	0,5	+	0,07	0,0	0,5	0,3	0,4	0,0	0,3	0,2	0,0	91	58
4-3	5	-	5,4	3,7	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-
4-4	5	+	0,5	0,02	3,6	4,9	3,7	0,2	1,1	2,4	0,0	23	66
4-5	10	-	9,8	7,1	7,3	-	-	-	-	-	-	-	-
4-6	10	+	1,3	0,08	6,9	8,5	7,0	0,4	1,6	5,7	0,0	19	81
4-7	25	-	25	18	19	-	-	-	-	-	-	-	-
4-8	25	+	4,5	0,9	16	21	17	2,8	3,2	12	0,0	16	71
4-9	50	-	50	32	36	-	-	-	-	-	-	-	-
4-10	50	+	20	5,6	57	31	26	0,0	7,0	21	0,0	23	81

#### Пример 5

В качестве примера 5 проводят испытание извлечения золота из раствора 0,1 ммоль/л КОН (рН 10), содержащего циан и золото, с использованием образца, высушенного распылением. В растворе 0,1 ммоль/л КОН, ионы Au<sup>3+</sup> находятся в виде стабильного цианидного комплекса.

Испытания №№ 5-1 и 5-2.

Сначала добавляют 15 мг образца, высушенного распылением, к 1 мл раствора 0,1 ммоль/л КОН (рН 10), содержащего 1 ч./млн золота, и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем раствор КОН центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS (испытание № 5-2).

Кроме того, в качестве контрольного испытания проводят такое же исследование как в испытании № 5-2, за исключением того, что не добавляют образец, высушенный распылением, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (испытание № 5-1). Затем рассчитывают степень извлечения в испытании № 5-2 по разности между концентрацией металла в испытании № 5-1 и испытании № 5-2, измеренной выше. Измеренная концентрация металла и степень извлечения показаны в табл. 5. Значения концентрации металла и степени извлечения, показанные в табл. 5, представляют собой средние значения из двух независимых испытаний.

Таблица 5

Испытание №	Порошок	Концентрация Au <sup>3+</sup> в надосадочной жидкости (ч/млн)	Степень извлечения (%)
5-1	-	1,0	-
5-2	+	0,23	77

#### Пример 6.

В качестве примера 6 проводят испытание селективного извлечения платины, золота, палладия и осмия из раствора хлористоводородной кислоты (1-4 М) с использованием образца, высушенного распы-

лением.

Испытания №№ 6-1 и 6-2.

Сначала добавляют 10 мг образца, высушенного распылением, к 1 мл 1 М раствора хлористоводородной кислоты, содержащего по 10 ч./млн каждого из ионов  $Rh^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Os^{4+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Au^{3+}$  и  $Ir^{3+}$ , и перемешивают в течение ночи при комнатной температуре. Затем раствор хлористоводородной кислоты центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS (испытание № 6-2). Кроме того, в качестве контрольного испытания проводят такое же исследование, как в испытании № 6-2, за исключением того, что не добавляют образец, высушенный распылением, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (испытание № 6-1). Измеренные концентрации металлов показаны в табл. 6.

Затем рассчитывают степень извлечения в испытании № 6-2 по разности между концентрацией металла в испытании № 6-1 и испытании № 6-2, измеренной выше. Рассчитанные значения степени извлечения показаны в табл. 7. Величины концентрации металлов, показанные в табл. 6, и степени извлечения, показанные в табл. 7, представляют собой средние значения трех независимых испытаний  $\pm$ СКО (среднеквадратическое отклонение).

Испытания №№ 6-3-6-8.

Испытания №№ 6-3-6-8 проводятся таким же образом, как испытания № 6-1 или 6-2, за исключением того, что концентрация раствора хлористоводородной кислоты заменяется концентрацией, показанной в табл. 6 и 7. Для каждого испытания измеренные концентрации металлов показаны в табл. 6, а степени извлечения показаны в табл. 7.

Таблица 6

Испытание №	Концентрация HCl (моль/л)	Порошок	Концентрация металла в надосадочной жидкости (ч./млн)					
			Rh <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Ir <sup>3+</sup>
6-1	1	-	11,0 ±1,8	10,0 ±1,8	11,0 ±1,6	10,0 ±1,8	10,0 ±1,9	10,0 ±1,6
6-2	1	+	8,3 ±0,1	0,0 ±0,2	4,3 ±0,1	0,6 ±0,1	0,1 ±0,1	6,7 ±0,3
6-3	2	-	10,0 ±1,4	10,0 ±1,4	10,0 ±1,3	10,0 ±1,4	10,0 ±1,4	10,0 ±1,3
6-4	2	+	9,1 ±0,1	0,0 ±0,6	6,2 ±0,5	4,5 ±0,4	0,1 ±0,1	8,7 ±0,9
6-5	3	-	11 ±1,7	11,0 ±1,7	10,7 ±1,5	11,0 ±1,7	11,0 ±1,7	11,0 ±1,6
6-6	3	+	9,3 ±0,1	0,0 ±0,8	6,6 ±0,6	5,9 ±0,8	0,1 ±0,1	9,1 ±1,0
6-7	4	-	10,0 ±1,2	10,0 ±1,2	10,0 ±1,1	10,0 ±1,1	10,0 ±1,2	10,0 ±1,1
6-8	4	+	9,0 ±0,1	0,0 ±0,6	6,5 ±0,4	6,1 ±0,9	0,1 ±0,1	8,7 ±0,6

Таблица 7

Испытание №	Концентрация HCl (моль/л)	Порошок	Степень извлечения (%)					
			Rh <sup>3+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Os <sup>4+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Ir <sup>3+</sup>
6-2	1	+	19 ±12	100 ±0,6	59 ±6,2	95 ±1,4	99 ±0,5	35 ±8,3
6-4	2	+	12 ±2,4	100 ±0,6	41 ±1,8	56 ±2,1	99 ±0,7	16 ±1,6
6-6	3	+	14 ±8,7	100 ±0,5	38 ±6,1	46 ±4,3	100 ±0,7	16 ±8,4
6-8	4	+	12 ±6,2	100 ±0,5	35 ±4,8	39 ±7,3	99 ±0,8	13 ±6,0

Пример 7.

В качестве примера 7 проводят испытание селективного извлечения рутения из раствора хлористоводородной кислоты (1 или 2 М) с использованием образца, высушенного распылением.

Испытания №№ 7-1 и 7-2.

Сначала добавляют 20 мг образца, высушенного распылением, к 1 мл 1 М раствора хлористоводородной кислоты, содержащего 10 ч./млн  $Ru^{3+}$ , и перемешивают в течение ночи при комнатной температуре. Затем раствор хлористоводородной кислоты центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS (испытание № 7-2). Кроме того, в качестве контрольного испытания проводят такое же исследование, как в испытании № 7-2, за исключением того, что не добавляют образец, высушенный распылением, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (испытание № 7-1). Измеренная концентрация металла показана в табл. 8.

Затем рассчитывают степень извлечения в испытании № 7-2 по разности между концентрацией металла в испытании № 7-1 и испытании № 7-2, измеренной выше. Рассчитанные значения степени извле-

чения показаны в табл. 8. Величины концентрации металлов и степени извлечения, показанные в табл. 8, представляют собой средние значения трех независимых испытаний  $\pm$ СКО (среднеквадратическое отклонение).

Испытания №№ 7-3-7-4.

Испытания №№ 7-3 и 7-4 проводят таким же образом, как Испытания № 7-1 или 7-2, за исключением того, что концентрация раствора хлористоводородной кислоты заменяется концентрацией, показанной в табл. 8. Для каждого испытания измеренная концентрация металла и степень извлечения показаны в табл. 8.

Таблица 8

Испытание №	Концентрация HCl (моль/л)	Порошок	Концентрация Ru <sup>3+</sup> в надосадочной жидкости (ч/млн)	Степень извлечения Ru <sup>3+</sup> (%)
7-1	1	-	10,3 $\pm$ 0,2	-
7-2	1	+	5,6 $\pm$ 0,2	45,6 $\pm$ 2,3
7-3	2	-	10,5 $\pm$ 0,2	-
7-4	2	+	5,5 $\pm$ 0,3	47,9 $\pm$ 2,6

Сравнительный пример 1.

В качестве сравнительного примера 1 проводят испытание селективного извлечения металлов из 0,43 М раствора царской водки с использованием живых клеток *G. sulphuraria*.

Испытания №№ C1-1 и C1-2.

Сначала добавляют 14 мг (сухая масса) живых клеток *G. sulphuraria* к 1 мл 0,43 М раствора царской водки, содержащего 871 ч./млн Au<sup>3+</sup>, 86 ч./млн Fe<sup>2+/3+</sup>, 107 ч./млн Cu<sup>2+</sup>, 4,5 ч./млн Pt<sup>4+</sup>, 262 ч./млн Ni<sup>2+</sup> и 24 ч./млн Sn<sup>2+</sup>, и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем раствор царской водки центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS (испытание № C1-2).

Кроме того, в качестве контрольного испытания проводят такое же исследование, как в испытании № C1-2, за исключением того, что не добавляют живые клетки *G. sulphuraria*, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (испытание № C1-1). Затем степень извлечения в испытании № C1-2 рассчитывают по разности между концентрацией металла в испытании № C1-1 и испытании № C1-2, измеренной выше. Величины измеренной концентрации металлов и степени извлечения показаны в табл. 9. Величины концентрации металлов и степени извлечения, показанные в табл. 9, представляют собой средние значения трех независимых испытаний  $\pm$ СКО (среднеквадратическое отклонение).

Таблица 9

Испытание №	Клетки	Концентрация металла в надосадочной жидкости (ч/млн)						Степень извлечения (%)					
		Fe <sup>2+/Fe<sup>3+</sup></sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+/Fe<sup>3+</sup></sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>
C1-1	-	86 $\pm$ 14	107 $\pm$ 44	4,5 $\pm$ 0,6	871 $\pm$ 86	262 $\pm$ 48	24 $\pm$ 3,5	-	-	-	-	-	-
C1-2	+	63 $\pm$ 7,6	73 $\pm$ 11	3,7 $\pm$ 0,3	299 $\pm$ 108	223 $\pm$ 19	18 $\pm$ 1,3	26	28	17	66	14	23

Сравнительный пример 2.

В качестве сравнительного примера 2 проводят испытание селективного извлечения металлов из 4 М раствора царской водки с использованием живых клеток *G. sulphuraria*.

Испытания №№ C2-1 и C2-2.

Сначала добавляют 14 мг (сухая масса) живых клеток *G. sulphuraria* к 1 мл 4 М раствора царской водки, содержащего 87 ч./млн Fe<sup>2+/3+</sup>, 56 ч./млн Cu<sup>2+</sup>, 9 ч./млн Sn<sup>2+</sup>, 3 ч./млн Pt<sup>4+</sup> и 912 ч./млн Au<sup>3+</sup>, и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем раствор царской водки центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS (испытание № C2-2).

Кроме того, в качестве контрольного испытания проводят такое же исследование, как в испытании № C2-2, за исключением того, что не добавляют живые клетки *G. sulphuraria*, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (испытание № C2-1). Затем степень извлечения в испытании № C2-2 рассчитывают по разности между концентрацией металла в испытании № C2-1 и испытании № C2-2, измеренной выше. Величины измеренной концентрации металлов и степени извлечения показаны в табл. 10.

Таблица 10

Испытание №	Клетки	Концентрация металла в надосадочной жидкости (ч/млн)						Степень извлечения (%)					
		Fe <sup>2+/Fe<sup>3+</sup></sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+/Fe<sup>3+</sup></sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>	Au <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>
C1-1	-	86 $\pm$ 14	107 $\pm$ 44	4,5 $\pm$ 0,6	871 $\pm$ 86	262 $\pm$ 48	24 $\pm$ 3,5	-	-	-	-	-	-
C1-2	+	63 $\pm$ 7,6	73 $\pm$ 11	3,7 $\pm$ 0,3	299 $\pm$ 108	223 $\pm$ 19	18 $\pm$ 1,3	26	28	17	66	14	23

## Пример 8.

В качестве примера 8 проводят испытание элюирования золота с использованием образца, высушенного распылением, и ионообменной смолы, с помощью которых золото извлекают из 4 М раствора царской водки.

## Испытание № 8-1.

Сначала добавляют 20 мг образца, высушенного распылением, к 1 мл 4 М раствора царской водки, содержащего 10 ч./млн  $Au^{3+}$ , и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем раствор царской водки центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS (испытание № 8-1). Кроме того, проводят такое же исследование, как в испытании № 8-1, за исключением того, что не добавляют образец, высушенный распылением, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (контрольное испытание № 8-1). Затем по разности между концентрацией металла в испытании № 8-1 и в контрольном испытании № 8-1, измеренной выше, рассчитывают концентрацию металла, извлеченного образцом, высушенным распылением, в испытании № 8-1.

Затем часть образца, высушенного распылением (осажденная фракция), извлеченного путем центрифугирования в испытании № 8-1, растворяют в 1 мл 4 М раствора царской водки и промывают путем проведения центрифугирования (12000 об/мин, 1 мин) раствора царской водки. Затем добавляют 1 мл 4 М HCl в качестве раствора, элюирующего металл, к части образца, высушенного распылением (осажденная фракция), полученного путем центрифугирования раствора царской водки, и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Раствор снова центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS. Измеренные значения используют в качестве концентрации металла в элюате.

Затем рассчитывают степень элюирования в испытании № 8-1, используя формулу (2). Рассчитанные величины степени элюирования показаны в табл. 11. Величины степени элюирования в испытаниях №№ 8-1-8-5, показанные в табл. 11, представляют собой средние значения трех независимых испытаний  $\pm$ СКО (среднеквадратическое отклонение).

## Испытания №№ 8-2-8-5.

Испытания №№ 8-2-8-5 проводятся таким же образом, как испытание № 8-1, за исключением того, что в качестве раствора, элюирующего металл, вместо 4 М HCl используют 0,5 М раствор ЭДТУК (pH 8) (испытание № 8-2), 1 М раствор тиомочевины/0,1 М HCl (испытание № 8-3), 1 М раствор КОН (испытание № 8-4) и 6 М раствор царской водки (испытание № 8-5). Для каждого испытания значения степени элюирования показаны в табл. 11.

## Испытания №№ 8-6-8-10.

Испытания №№ 8-6-8-10 проводятся таким же образом, как испытание № 8-1, за исключением того, что используют ионообменную смолу (SA10A, произведена на фирме Mitsubishi Chemical Corporation) в качестве вещества для извлечения металлов вместо образца, высушенного распылением, и в качестве растворов, элюирующих металлы, используют один из реагентов, показанных в табл. 11. Для каждого испытания степень элюирования показана в табл. 11.

Таблица 11

Испытание №	Раствор, элюирующий металл	Вещество для извлечения металлов	Степень извлечения (%)
8-1	4М HCl	Образец, высушенный распылением	25 $\pm$ 2,2
8-2	0,5М ЭДТУК (pH8)		20 $\pm$ 6,4
8-3	1М Тиомочевины/0,1М HCl		93 $\pm$ 5,7
8-4	1М КОН		67 $\pm$ 5,3
8-5	Царская водка 6М		60 $\pm$ 12
8-6	4М HCl	Ионообменная смола	0
8-7	0,5М ЭДТУК (pH8)		1,1
8-8	1М Тиомочевины/0,1М HCl		72
8-9	1М КОН		12
8-10	Царская водка 6М		5,4

## Пример 9.

В качестве примера 9 проводят испытание элюирования палладия, используя лиофилизированный образец, с помощью которого палладий селективно извлекается из 5 М раствора царской водки.

## Испытания №№ 9-1 и 9-2.

Сначала добавляют 120 мг лиофилизированного образца к 30 мл 5 М раствора царской водки, содержащего 10 ч./млн каждого из ионов  $Pd^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+/3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , и  $Zn^{2+}$ , и перемешивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем раствор царской водки разделяют на порции 10 мл (испытание № 9-1, отношение концентраций 10 раз) и 20 мл (испытание № 9-2, отношение концентраций 20 раз) и центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин), и измеряют концентрацию металлов в каждой полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS (испытания №№ 9-1 и 9-2). Кроме того, проводят та-

кое же исследование, как в испытании №№ 9-1 и 9-2, за исключением того, что не добавляют лиофилизированный образец, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (контрольные испытания №№ 9-1 и 9-2). Затем по разности между концентрацией металлов в испытании № 9-1 и контрольном испытании № 9-1, измеренной выше, рассчитывают концентрацию металлов, извлеченных лиофилизированным образцом в испытании № 9-1. Аналогично, по разности между концентрацией металлов в испытании № 9-2 и контрольном испытании № 9-2, измеренной выше, рассчитывают концентрацию металлов, извлеченных лиофилизированным образцом в испытании № 9-2.

Затем каждую из частей лиофилизированного образца (осажденная фракция), извлеченного путем центрифугирования в испытаниях №№ 9-1 и 9-2, растворяют в 1 мл 5 М раствора царской водки и промывают, проводя центрифугирование (12000 об/мин, 1 мин) раствора царской водки. Затем добавляют 1 мл 6 М царской водки в качестве раствора, элюирующего металл, в каждую из частей лиофилизированного образца (осажденная фракция), полученного путем центрифугирования раствора царской водки, и перемешивают в течение ночи при комнатной температуре. Раствор снова центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин), и измеряют концентрацию металлов в каждой полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS. Измеренные величины показаны в табл. 12 как концентрация металлов в элюате.

Затем рассчитывают степень элюирования в испытаниях №№ 9-1 и 9-2, используя формулу (2). Рассчитанные значения степени элюирования показаны в табл. 13.

Таблица 12

Испытание №	Отношение концентраций	Концентрация металла в элюате (ч/млн)						
		Pd <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
9-1	10 раз	51	2,9	0,3	0	0,2	0	0,8
9-2	20 раз	87	1,8	0,2	0,1	0,2	0	0,6

Таблица 13

Испытание №	Отношение концентраций	Степень элюирования (%)
9-1	10 раз	99
9-2	20 раз	85

#### Пример 10.

В качестве примера 10 проводят испытание селективного извлечения иридия из раствора хлористоводородной кислоты (0,1-1 М) с использованием образца, высушенного распылением.

#### Испытание № 10-1.

Сначала добавляют 20 мг образца, высушенного распылением, к 1 мл 0,1 М раствора хлористоводородной кислоты, содержащего 10 ч./млн Ir<sup>3+</sup>, и перемешивают в течение ночи при комнатной температуре. Затем раствор хлористоводородной кислоты центрифугируют (12000 об/мин, 1 мин) и измеряют концентрацию металла в полученной надосадочной жидкости, используя метод ICP-MS (контрольное Испытание № 10-1). Кроме того, в качестве контрольного испытания проводят такое же исследование, как в испытании № 10-1, за исключением того, что не добавляют образец, высушенный распылением, и измеряют концентрацию металла в надосадочной жидкости (контрольное испытание № 10-1). Затем рассчитывают степень извлечения в испытании № 10-1 по разности между концентрацией металла в испытании № 10-1 и контрольном испытании № 10-1, измеренной выше. Рассчитанная степень извлечения показана в табл. 14. Значения степени извлечения, показанные в табл. 14, представляют собой средние величины из трех независимых испытаний ±СКО (среднеквадратическое отклонение).

#### Испытания №№ 10-2-10-4.

Испытания №№ 10-2-10-4 проводят таким же образом, как испытание № 10-1, за исключением того, что концентрация раствора хлористоводородной кислоты заменяется концентрацией, приведенной в табл. 14. Для каждого испытания рассчитанная степень извлечения показана в табл. 14.

Таблица 14

Испытание №	Концентрация HCl (моль/л)	Степень извлечения (%)
10-1	0,1	87,0±0,90
10-2	0,2	78,9±0,72
10-3	0,5	55,3±0,31
10-4	1	31,9±6,40

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Агент для извлечения иона или соединения благородных металлов, включающий высушенный материал клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales; высушенный материал производных клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales;

или

искусственное вещество, которое имитирует высушенный материал клеток или высушенный материал производных клеток.

2. Способ извлечения иона или соединения благородных металлов, включающий

стадию добавления высушенного материала клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales, высушенного материала производных клеток красных водорослей, относящихся к отряду Cyanidiales, или искусственного вещества, которое имитирует высушенный материал клеток или высушенный материал производных клеток, в раствор, содержащий ион или соединение благородных металлов; и

стадию адсорбции, вызывающую адсорбцию иона или соединения благородных металлов, содержащихся в растворе, на клетках, произведенных из высушенного материала, на производных клетках, полученных из высушенного материала или искусственного вещества.

3. Способ извлечения по п.2, в котором количество высушенного материала или искусственного вещества, добавленного на стадии добавления, составляет 0,001 мг или больше на 100 мл раствора металлов.

4. Способ извлечения по п.2 или 3,

в котором стадия адсорбции представляет собой стадию, вызывающую селективную адсорбцию по меньшей мере одного иона металла, выбранного из группы, состоящей из золота, палладия, рутения, платины, иридия и осмия, или по меньшей мере одного соединения металла, содержащего металл, выбранный из группы, состоящей из золота, палладия, рутения, платины, иридия и осмия, содержащихся в растворе металлов.

5. Способ извлечения по любому из пп.2-4,

в котором концентрация кислоты в растворе металлов составляет 0,5 ммоль/л или больше.

6. Способ извлечения по п.2 или 3, в котором

стадия адсорбции представляет собой стадию извлечения цианидного комплекса золота, содержащегося в растворе металлов.

7. Способ извлечения по любому из пп.2-6, дополнительно включающий

стадию очистки иона металла или соединения металла, адсорбированного на клетках, произведенных из высушенного материала, производных клетках, произведенных из высушенного материала или искусственного вещества.

8. Способ извлечения по любому из пп.2-6, дополнительно включающий

стадию элюирования иона металла или соединения металла, адсорбированного на клетках, произведенных из высушенного материала, производных клетках, произведенных из высушенного материала или из искусственного вещества, с использованием смешанного раствора, содержащего аммиак и соль аммония.

