



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 061 144 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
20.12.2000 Patentblatt 2000/51

(51) Int. Cl.⁷: **C22B 11/00**, C22B 3/44,
C22B 3/46, B22F 9/24

(21) Anmeldenummer: **00111133.5**

(22) Anmeldetag: **24.05.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **18.06.1999 DE 19928028**

(71) Anmelder:
**W.C. Heraeus GmbH & Co. KG
63450 Hanau (DE)**

(72) Erfinder:
• **Stettner, Martin
63674 Altenstadt (DE)**
• **Meyer, Horst, Dr.
63674 Altenstadt (DE)**
• **Grehl, Matthias, Dr.
60388 Frankfurt (DE)**

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian
Heraeus Holding GmbH,
Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Gold hoher Reinheit aus nitrathaltigen Edelmetall-Lösungen**

(57) Es wird u. a. ein Verfahren zur Herstellung von Gold hoher Reinheit aus nitrathaltigen Edelmetall-Lösungen vorgestellt, mit folgenden Schritten:

- a) Nitratzerstörung in der Edelmetall-Lösung,
- b) eine Gold-Ionen-reduzierende Zugabe einer sauren Fe²⁺-Lösung, deren Konzentration an H⁺-Ionen mindestens 4 mol/l beträgt, zur in Schritt a) aufbereiteten Lösung, deren Konzentration an H⁺-Ionen mindestens 4 mol/l beträgt.

EP 1 061 144 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gold hoher Reinheit aus nitrathaltigen Edelmetall-Lösungen.

[0002] In DE-Z.: T. Havlik u.a.: „The leaching behaviour of tetrahydrate concentrate in nitrate solution“ in: Metall, 52, 1998, 4, Seiten 210 bis 213, ist u. a. offenbart, dass aus Nitratlösungen Metalle in Anwesenheit von Eisenionen besonders gut durch Zementation herauslösbar sind.

[0003] In DE 21 54 093 wird u. a. ein Verfahren zur Herstellung eines Goldpulvers aus Teilchen bestimmter Grösse und Gestalt offenbart, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Goldsalzlösung mit einem Reduktionsmittel, nämlich 1) Hydrochinon oder Brom-, Chlor- oder niedrig Alkyl-Substitutionsprodukte von Hydrochinon oder Gemischen davon oder 2) Oxalsäure, einem Alkalisalz von Oxalsäure oder Gemischen davon oder 3) Kombinationen von 1) und 2) in Gegenwart eines Schutzkolloids bei einer Temperatur in dem Bereich von 20 bis 100 °C reduziert.

[0004] Es ist seit langem bekannt, Gold hoher Reinheit mittels SO_2 aus nitrathaltigen Edelmetall-Lösungen zu gewinnen. Nachteilig bei diesen Verfahren ist die Notwendigkeit, die erhaltenen Produkte mehrfach umzulösen. Die hierdurch anfallende Vielzahl der einzelnen Verfahrensschritte bedingt einen hohen Kosten- und Zeitaufwand.

[0005] Aus dem Vorgenannten ergibt sich das Problem, mit Hilfe eines neuartigen Verfahrens die oben genannten Nachteile zumindest teilweise zu beseitigen. Das sich ergebende Problem liegt insbesondere darin, ein Verfahren zur Herstellung von Gold hoher Reinheit bereitzustellen, das mit wenigen Arbeitsschritten auskommt.

[0006] Dieses Problem wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

[0007] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem ersten Schritt das in der Edelmetall-Lösung befindliche Nitrat zerstört, beispielsweise durch Zugabe eines Reduktionsmittels in die aufgeheizte Lösung. Anschließend werden die Goldionen durch Zugabe einer sauren Fe^{2+} -Lösung zu Gold reduziert, wobei die Konzentration an H^+ der Fe^{2+} -Lösung mindestens 4 mol/l beträgt. Die vorher nitratfrei aufbereitete Edelmetall-Lösung weist eine Konzentration an H^+ -Ionen von mindestens 4 mol/l auf.

[0008] Von besonderem Vorteil ist es, wenn die Reduktion des Schrittes b), also die Zugabe einer sauren Fe^{2+} -Lösung zur nitratfrei aufbereiteten Edelmetall-Lösung, potentialgesteuert durchgeführt wird, da auf diese Art und Weise das Ende der Reduktion relativ leicht zu erkennen und somit eine gezielte Verfahrenssteuerung möglich ist.

[0009] Weiterhin ist es von Vorteil, wenn die Nitratzerstörung mit Ameisensäure oder Ascorbinsäure durchgeführt wird, da diese Substanzen spezifisch

Nitrat zu NO reduzieren, nicht jedoch Goldionen.

[0010] Die Nitratzerstörung wird vorteilhafterweise bei einer Temperatur von $T = + 80^\circ\text{C}$ bis $+ 90^\circ\text{C}$ durchgeführt, um so eine effiziente Zerstörung des Nitrats zu gewährleisten.

[0011] Schließlich wird die in Schritt a) aufbereitete Lösung, also die nitratfrei gemachte Edelmetall-Lösung, vor Zugabe der Fe^{2+} -Ionen-Lösung auf eine Temperatur von $T = + 60^\circ\text{C}$ aufgeheizt, da auf diese Art und Weise das Gold feinkörniger und mit weniger Einschlüssen ausfällt.

[0012] Das nachfolgende Beispiel dient zur Erläuterung der Erfindung.

Verwendete Chemikalien

[0013]

- Goldlösung in Königswasser
 $c(\text{Au}) = 33,508 \text{ g/l}$, $c(\text{Pd}) = 9,861 \text{ g/l}$, $c(\text{Pt}) = 10,612 \text{ g/l}$
- Eisen(II)sulfat, techn. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ in 10 n HCl gelöst
- Salzsäure, techn., 10 n
- Ameisensäure, techn., 85 %

Nitratzerstörung

[0014] In einem heizbaren 1 l Laborreaktor mit Rückflußkühler und Glasrührer wurden 500 ml der goldhaltigen Ausgangslösung vorgelegt und mit 285 ml konz. Salzsäure versetzt, um eine Säurenormalität von 4 mol/l einzustellen. Anschließend ist die Lösung unter Rühren auf eine Temperatur von 100°C erhitzt und die Temperatur während der Ameisensäurezugabe gehalten worden. Nun wurden mit Hilfe einer Schlauchpumpe über einen Zeitraum von 1 Stunde 45 ml Ameisensäure zudosiert. Während der Ameisensäurezugabe traten intensive NO_x -Dämpfe auf, die am Ende der Nitratzerstörung nicht mehr zu beobachten waren. Das Redoxpotential ist während der Ameisensäurezugabe von einem Anfangspotential von 854 mV vs. $\text{Pt}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ auf einen Endwert von 723 mV vs. $\text{Pt}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ abgefallen. Die Lösung wurde im Anschluß auf Raumtemperatur abgekühlt.

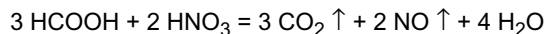
Au-Reduktion

[0015] Die Lösung nach der Nitratzerstörung wurde in ein Becherglas überführt, wobei beobachtet wurde, daß bereits eine geringe Menge Gold ausgefallen war. Der Rückstand wurde komplett mit der Lösung in das Becherglas gegeben. Es ergab sich ein Lösungsvolumen von 1500 ml. Nun wurde auf dem Magnetrührer auf 60°C aufgeheizt und unter ständiger Potentialkontrolle

innerhalb von 2 Stunden 495 ml 0,5 n FeSO₄-Lösung mit Hilfe einer Schlauchpumpe zudosiert. Das Redoxpotential fiel während der Reduktion von einem Anfangswert von 723 mV vs. Pt//Ag/AgCl auf den Endwert von 560 mV vs. Pt//Ag/AgCl ab. Nach Erreichen des Redoxpotentials von 560 mV vs. Pt//Ag/AgCl wurde die Eisensulfatzugabe gestoppt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Rührer ausgeschaltet. Zum Teil haftete das ausreduzierte Gold am Rührer bzw. an der Redoxelektrode an, der Hauptteil jedoch befand sich am Boden des Becherglases. Der ausreduzierte Au-Schwamm wurde über eine Nutsche abfiltriert und mit 100 ml VE-Wasser gewaschen. Es wurden feine, blättrige Goldfitter erhalten. Diese wurden im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet (Auswaage: 16,74 g) und zur Reinheitsanalyse per Röntgenfluoreszenz gegeben. Das Filtrat und das Waschwasser wurden vereinigt, gemischt, ausgelitert (2000 ml) und eine Standard-DCP-Analyse veranlaßt.

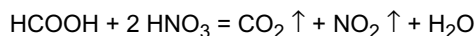
[0016] Es werden für die nachfolgende Versuchsauswertung folgende Reaktionsgleichungen zugrunde gelegt:

1.

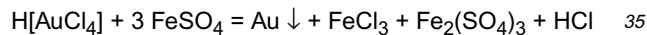


oder

2.



3.



[0017] Für die Nitratzerstörung wurden in diesem Versuch für 500 ml Ausgangslösung 45 ml 85%ige Ameisensäure verbraucht. Am Ende der Nitratzerstörung war wenig Gold ausgefallen, welches jedoch nicht separat gehalten werden braucht.

[0018] Das Ende der Reduktion kündigt sich durch einen deutlichen Potentialabfall an. Der Endpunkt ist bei 560 mV vs. Pt//Ag/AgCl festzulegen, um die nötige Reinheit des Goldes bei gleichzeitiger optimaler Goldausbeute zu erzielen.

[0019] Die zugesetzte Menge Eisensulfatlösung (495 ml) mit 0,5 mol/l entspricht nach Gleichung (3) einer theoretischen Goldmenge von 16,25 g. Im Versuch wurden 16,74 g Gold ausreduziert, so daß die tatsächlich benötigte Menge Eisensulfat ca. 97 % der Stöchiometrie entspricht.

[0020] Der Restgehalt Gold in der Mutterlauge betrug 7 ppm oder 0,08 % des eingesetzten Goldes. Die Reinheit des erzeugten Goldschwammes erfüllt die Kriterien von Feingold 99,99 % nach dem Amercian Standard. Es wurden als Verunreinigungen mittels GDL-Analyse festgestellt:

Ag	11 ppm	Cu	1 ppm
Pt <	3 ppm	Fe	12 ppm
Pd	25 ppm	Mg <	2 ppm
Rh <	1 ppm	Mn <	1 ppm
Ru <	1 ppm	Ni <	1 ppm
Al <	1 ppm	Pb <	3 ppm
Be <	1 ppm	Sb <	5 ppm
Bi <	5 ppm	Si	15 ppm
Ca <	1 ppm	Sn <	5 ppm
Cd <	5 ppm	Te <	5 ppm
Co <	3 ppm	Zn	2 ppm
Cr	1 ppm		
Summe: 67 ppm entsprechend > 99,99 % Goldreinheit.			

25 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Gold hoher Reinheit aus nitrathaltigen Edelmetall-Lösungen mit folgenden Schritten:

- Nitratzerstörung in der Edelmetall-Lösung,
- eine Gold-Ionen-reduzierende Zugabe einer sauren Fe²⁺-Lösung, deren Konzentration an H⁺-Ionen mindestens 4 mol/l beträgt,

zur in Schritt a) aufbereiteten Lösung, deren Konzentration an H⁺-Ionen mindestens 4 mol/l beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion des Schrittes b) potentialgesteuert durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitratzerstörung mit Ameisensäure oder Ascorbinsäure durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitratzerstörung bei einer Temperatur von T = + 80 bis + 90 °C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt a) aufbereitete Lösung vor Zugabe der Fe²⁺-Ionen-Lösung auf eine Temperatur von T = + 60 °C aufgeheizt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 1133

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199339 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1993-309447 XP002147907 & JP 05 222465 A (SUMITOMO METAL MINING CO), 31. August 1993 (1993-08-31) * Zusammenfassung *	1,3,4	C22B11/00 C22B3/44 C22B3/46 B22F9/24
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 200012 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M25, AN 2000-135514 XP002147908 & RU 2 120 485 C (SHCHELKOV SEC NOBLE METALS WKS), 20. Oktober 1998 (1998-10-20) * Zusammenfassung *	1,3,4	
A	----- -----	5	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199801 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M25, AN 1998-004405 XP002147909 & JP 09 272927 A (SUMITOMO METAL MINING CO), 21. Oktober 1997 (1997-10-21) * Zusammenfassung *	1,3,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C22B B22F
A	EP 0 073 108 A (PERRIN ROBERT HENRY) 2. März 1983 (1983-03-02) * Beispiel 2 *	1,3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20. September 2000	Prüfer Bombeke, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 1133

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-09-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 5222465	A	31-08-1993	KEINE		
RU 2120485	C	20-10-1998	KEINE		
JP 9272927	A	21-10-1997	KEINE		
EP 0073108	A	02-03-1983	GB	2103659 A	23-02-1983
			AU	8673882 A	10-03-1983
			GB	2113252 A	03-08-1983
			ZA	8205628 A	27-07-1983

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82