



# (12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 109312481 A

(43)申请公布日 2019.02.05

(21)申请号 201780028624.6

(22)申请日 2017.03.09

(30)优先权数据

102016104237.4 2016.03.09 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.11.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/055604 2017.03.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/153547 DE 2017.09.14

(71)申请人 托尔斯滕·科拉斯公司

地址 德国恩格斯布兰德海德堡街66号

(72)发明人 T·科拉斯 R·尚古拉

(74)专利代理机构 广州润禾知识产权代理事务所(普通合伙) 44446

代理人 邱奕才 林伟斌

(51)Int.Cl.

G25C 1/20(2006.01)

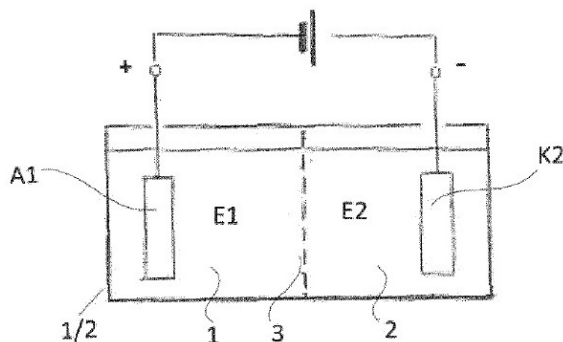
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

粗金的电解提纯

(57)摘要

本发明涉及一种对被伴生元素污染的粗金进行电解提纯获取精金的方法,电解在电解槽中进行,所述电解槽被不可通过含金阴离子的隔膜分成第一区域和第二区域,所述第一区域含有离解盐酸的电解质溶液,所述第二区域含有离解硫酸的电解质溶液。粗金在第一步阳极溶解,在第二步阴极沉积为一次提纯精金,所述一次提纯精金在第三步阳极溶解,在第四步阴极沉积为二次提纯精金(纯度到达99.999%)。通过添加尿素并向阳极施加超声波可防止或降低在电解质溶液中的阳极上形成固体氯化银涂层。



1. 一种对伴生元素污染的粗金进行电解提纯获取精金的方法,其中,电解在电解槽中进行,所述电解槽被隔膜(3)分成第一区域(1)和第二区域(2),所述隔膜(3)可让特定离子透过,每个区域都包括电极和电解质溶液,其特征在于,包括如下方法步骤:

a) 粗金的阳极溶解

在第一区域(1)中将由粗金构成的用作阳极的电极(A1)或者将载有粗金废料的用作阳极的阳极篮或者将与粗金废料接触的用作阳极的接触棒和直流电路的电压源(14)的正极连接,并且置于含有经离解的盐酸和/或经离解的氯化物盐的电解质溶液(E1)中;在第二区域(2)中将用作阴极的电极(K2)和所述电压源的负极连接并且置于含有经离解的硫酸和/或经离解的硫化物盐的电解质溶液(E2)中;所述隔膜(3)将这两个电解质溶液(E1)和(E2)相互分隔开,所述粗金构成的阳极发生溶解形成带正电的含有非贵金属的阳离子例如铜阳离子和带负电的含有金的阴离子,所述隔膜(3)仅仅对于在第一区域(1)中形成的带正电的阳离子朝置于第二区域(2)中的负阴极(K2)的方向是可透过的,包含在该阳离子中的非贵金属在所述负阴极上沉积,带负电的含有金的阴离子在第一区域(1)的电解质溶液(E1)中越来越富集;

b) 一次提纯精金的阴极沉积

根据第一方法步骤溶解第一区域(1)中的粗金之后,在第一区域(1)的电解质溶液(E1)中设置与所述电压源的负极连接的用作阴极的电极(K1);在第二区域(2)的电解质溶液(E2)中设置与所述电压源的正极连接的用作阳极的电极(A2),在第一区域(1)中将金从原始带负电的含有金的阴离子中沉积到负阴极(K1)上,成为一次提纯精金,所述一次提纯精金的纯度高于粗金阳极(A1)中金的纯度;

c) 一次提纯精金的阳极溶解

根据第二方法步骤沉积一次提纯精金的电极(K1)在第一区域(1)中用作阳极的电极(A1')与所述电压源的正极连接并且置于含有盐酸的电解质溶液(E1)中;而在第二区域(2)中将与所述电压源的负极连接的用作阴极的电极(K2')置于含有硫酸的电解质溶液(E2)中;附着在电极(A1')上的一次提纯精金发生溶解形成带正电的含有非贵金属的阳离子例如铜阳离子和带负电的含有金的阴离子,所述隔膜(3)仅仅对于在第一区域(1)中形成的带正电的阳离子朝置于在第二区域(2)中的负阴极(K2')的方向是可透过的,包含在阳离子中的非贵金属沉积在所述负阴极上;

d) 二次提纯精金的阴极沉积

根据第三方法步骤溶解一次提纯的精金之后,将用作阴极的电极(K1')与所述电压源的负极连接并且置于第一区域(1)中的电解质溶液(E1)中,而在第二区域(2)中将用作阳极的电极(A2')与所述电压源的正极连接并且置于电解质溶液(E2)中,在第一区域(1)中金从原始带负电的含有金的阴离子中沉积到负阴极(K1')上,成为二次提纯精金,所述二次提纯精金的纯度高于第二方法步骤中沉积在阴极(K1)上的一次提纯精金的纯度;其中,

e) 所述电解质溶液(E1)添加有尿素(碳酸二酰胺)。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述隔膜(3)由已知的具有带负电 $\text{SO}_3$ 残基的磺化聚四氟乙烯(PTFE)聚合物构成。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,向粗金或阳极篮中的粗金废料或与接触棒接触的粗金废料构成的电极(A1)施加超声波。

4. 根据上述权利要求中任一项所述的方法, 其特征在于, 将可能形成的不溶性颗粒例如氯化银从含有盐酸的电解质溶液 (E1) 中滤除。

5. 根据上述权利要求中任一项所述的方法, 其特征在于, 在第一和第三方法步骤中溶解粗金, 分别使用具有可预定初始比例的盐酸和尿素 (碳酸二酰胺) 的新制备的电解质溶液 (E1)。

6. 如权利要求1所述的方法, 其特征在于, 第一方法步骤中的阴极 (K2) 和第三方法步骤中的阴极 (K2') 由钛制成; 只要第三方法步骤中的阳极 (A1')、第二方法步骤中的阴极 (K1)、第四方法步骤中的阴极 (K1')、第二方法步骤中的阳极 (A2)、第四方法步骤中的阳极 (A2') 以及第一方法步骤中的阳极本身不是由粗金构成, 则由镀铂的钛制成。

## 粗金的电解提纯

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种粗金电解提纯方法。

### 背景技术

[0002] 受污染的黄金(以下称为粗金)尤其出现在电子器件的回收利用中。通常,通过回收获得的金的纯度比当前粗金纯度较高。粗金是一种金合金,由精金和其他金属的混合物构成。混合的金属通常是铜,也可能是银。

[0003] 在专业文献中,用于获取高纯度精金的最广泛公知的电解方法之一被称为沃尔威尔法(按照发明者Erich Wohlwill命名)。电解液中含有四氯金酸 $\text{HAuCl}_4$ (英语为:chloroauric acid),粗金用作被溶解的阳极,通过离子转移将精金沉积在阴极上。

[0004] US4612093B公开了一种从待电解溶解的粗金阳极中获取精金的方法。该方法的特征在于具有阳极的第一电解质区域和具有(碳)阴极的第二电解质区域。这两个区域被半透膜隔开,所述半透膜对于金离子从第一电解质区域朝向阴极方向来说是不可渗透的。第一电解质区域中的电解质包括具有经离解的卤素水溶液和起初提供氧的添加剂。在分离的溶液(该溶液包括含金离子)中添加亚硫酸氢根离子,使得精金析出(参见US4612093B的权利要求8,e段落)。

[0005] US5009755B也公开了一种从待电解溶解的粗金阳极中获取精金的方法。该方法是使用以下原理:通过半透膜将阳极区域与阴极区域隔开。电解质水溶液含有:

[0006] a) 卤素离子,特别是经离解的氯化铵,其也用于形成可溶性银和铜的化合物;和

[0007] b) 起初起作用的用于影响电势的氧供体。

[0008] 对于含金离子、不可溶成分和磨蚀性氧化物颗粒来说,半透膜是不透的。通过在阳极侧的区域添加亚硫酸氢盐,可从含金离子获取精金。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种多级,尤其两级的方法,用于对伴生元素污染的粗金进行电解提纯来获取精金。

[0010] 本发明所述的目的通过权利要求1的特征部分和前序部分的特征来实现。

[0011] 从属权利要求给出本发明的进一步的优选方案。

[0012] 从属权利要求3和4给出用于去除不溶性颗粒,特别是在电解期间形成的包含在粗金中的杂质银、钯和铂的氯化物的技术方案。

[0013] 本发明另外的优点、特征和可能的应用可从以下附图所示实施例的描述中得到。

### 附图说明

[0014] 说明书、权利要求书和附图中所用的术语及相关的标号列在下面的标号列表中。在附图中:

[0015] 图1所示的是第一方法步骤——粗金的阳极溶解;

- [0016] 图2所示的是第二方法步骤——一次提纯精金的阴极沉积；  
[0017] 图3所示的是第三方法步骤——一次提纯精金的阳极溶解；  
[0018] 图4所示的是第四方法步骤——二次提纯精金的阴极沉积。

### 具体实施方式

[0019] 从伴生元素污染的粗金中获取精金的电解提纯在电解槽1/2中进行，该电解槽被隔膜3分成第一区域1和第二区域2，所述隔膜3可让特定离子透过。每个区域都包括电极A1、K2和电解质溶液E1、E2。考虑将非贵金属例如铜、镍、锡和锌或其化合物作为伴生元素，并且考虑将银、钯和铂系金属或其化合物作为贵金属。

[0020] 对于第一方法步骤（粗金的阳极溶解，参见图1）：在第一区域1中将由粗金构成的用作阳极的电极A1或载有粗金废料的用作阳极的阳极篮或与粗金废料接触的用作阳极的接触棒和直流回路的电压源的正极连接。所述阳极A1置于含有经离解的盐酸和/或经离解的氯化物盐的水性电解质溶液E1中。该电解质溶液E1的盐酸浓度介于5%~15%之间。

[0021] “离解”指的是将分子例如盐分解成其离子成分，在将食盐溶解在水溶液中时得到带正电的钠离子和带负电的氯离子。

[0022] 在第二区域2中将用作阴极的电极K2与所述电压源的负极连接并且置于含有经离解的硫酸和/或经离解硫化物的水性电解质溶液E2中。该电解质溶液E2中的硫酸浓度约10%。

[0023] 隔膜3将这两种电解质溶液E1和E2相互隔开。

[0024] 由粗金构成的阳极发生溶解，形成带正电的含有非贵金属的阳离子和带负电的含有金的阴离子（也称为带负电的金-络合-阴离子）。

[0025] 隔膜3仅仅对于在第一区域1中形成的带正电的阳离子朝置于第二区域2中的负阴极K2的方向是可透过的，包含在阳离子中的金属如铜会沉积在该阴极上。

[0026] 带负电的含有金的阴离子在第一区域1的电解质溶液E1中越来越富集。

[0027] 在第一方法步骤中，还可以考虑将由可导电材料构成的、载有粗金废料的阳极篮作为第一区域1中的阳极，但必须确保阳极篮与粗金废料之间的接触。此外，也可以将与粗金废料接触的接触棒作为阳极。

[0028] 对于第二方法步骤（一次提纯精金的阴极沉积，参见图2）：根据第一方法步骤溶解第一区域1中的粗金之后，在第一区域1的电解质溶液E1中设置与电压源负极连接的用作阴极的电极K1'。

[0029] 在第二区域2中，在电解质溶液E2中设置与电流源正极连接的用作阳极的电极A2。

[0030] 原来带负电的含金阴离子中的金在第一区域1的负阴极K1上发生沉积，成为一次提纯精金。所述一次提纯精金的纯度高于原粗金阳极A1或粗金废料中金的纯度。

[0031] 在被称为“一次提纯精金的阳极溶解”的第三方法步骤中，将第一区域1中的由第二方法步骤沉积的一次提纯精金用作阳极A1'的电极K1与电压源的正极连接并且置于含有盐酸的电解质溶液E1中。在第二区域2中，与电压源的负极连接的用作阴极的电极K2'置于含有硫酸的电解质溶液E2中。

[0032] 附着在电极AV上的一次提纯精金发生溶解，形成带正电的含有非贵金属的阳离子例如铜阳离子和带负电的含有金的阴离子。

[0033] 薄膜3仅仅对于在第一区域中形成的带正电的阳离子朝置于第二区域2中的负阴极K2'的方向是可透的,所述阳离子中的非贵金属将沉积在所述负阴极上。

[0034] 对于第四方法步骤“二次提纯精金的阴极沉积”,一次提纯精金按照第三方法步骤溶解之后,作为阴极的电极K1'与电压源的负极连接并且置于第一区域1的电解质溶液E1中。

[0035] 在第二区域2中,作为阳极的电极A2'与电压源的正极连接并且置于电解质溶液E2中。

[0036] 来自第一区域1中的原始带负电的含有金的阴离子的金沉积在负阴极K1'上成为二次提纯精金。所述二次提纯精金的纯度高于一次提纯精金的纯度。

[0037] 根据本发明,在第一至第四方法步骤后面可以接有另外的第五和第六方法步骤。在第五方法步骤中,类似于第三方法步骤地将阴极沉积的二次提纯精金进行阳极溶解;在第六方法步骤中类似于第四方法步骤地进行阴极沉积成为三次提纯精金。

[0038] 在接下来的第七和第八方法步骤中可以类似于第三和第四或第五和第六方法步骤地获得四次提纯精金等等。

[0039] 对于本发明的方法而言,优选使用例如由位于慕尼黑D85356的Terimai街道中路18号五楼的Ion-Power股份有限公司(Ion-Power GmbH;Level 5;Terimaisir.Mitte 18;D85356München)作为商品提供的隔膜,该隔膜由具有离子特性的含带负电SO3残基的磺化聚四氟乙烯(PTFE)聚合物构成。该特性也可以写作“对于质子和其他阳离子的选择性传导(对于阴离子的阻断效应)”。

[0040] 迄今为止,这种隔膜使用于下面的技术应用(引用,参考<https://de.wikipedia.org/wiki/Nafion>),但并不应用于本发明的电解提纯精金:

- [0041] • 氯-碱电解中的离子交换膜;
- [0042] • 由于其对于水(蒸汽)的高选择性和渗透性,用来干燥或润湿气体;
- [0043] • 聚合物电解质电池和直接甲醇燃料电池中的质子交换膜;
- [0044] • 制造铬酸并且再生受污染的铬浴;
- [0045] • 通过将金阳极在砷化钾(KCN)中的溶解来制造金酸砷钾(-1);
- [0046] • 用作强酸性固态催化剂。

[0047] 本发明的方法在约55℃的温度下进行;溶解金的第一和第三方法步骤在5-6V的电压和最大为30A的电流强度下进行;沉积金的第二和第四方法步骤在2-4V的电压和8-20A的电流强度下进行。

[0048] 阳极粗金中的银杂质与盐酸电解质E1中的氯发生反应,形成难溶于水的氯化银,所述氯化银将不良的固体涂层沉积在粗金阳极或粗金废料上。所述涂层会阻止或限制电解质E1与粗金阳极或粗金废料的接触,从而影响电解。

[0049] 根据本发明,通过将尿素(碳酸二酰胺)添加到电解质E1中将影响氯化银的形成,现在在粗金阳极或粗金废料上仅形成易碎的涂层。与之前由氯化银构成的固体涂层相比,所述易碎的涂层仅仅轻微地附着在粗金阳极或粗金废料上。

[0050] 所述易碎的涂层可确保电解质E1与粗金阳极或粗金废料更好地接触并且不再像氯化银那样强烈限制电解过程。

[0051] 此外,需注意的,根据本发明给粗金阳极A1或粗金废料(阳极篮中或与接触棒接

触)施加超声波可以减少粗金阳极或粗金废料上形成由氯化银构成的不良固体涂层,或者可以使仅仅轻微附着在粗金阳极或粗金废料上的易碎涂层机械地脱落。

[0052] 由于上述原因,根据本发明给粗金或粗金废料(阳极篮中或与接触棒接触)构成的电极A1施加超声波。

[0053] 使用可作为商品获得的超声波振荡器元件来施加超声波,所述超声波振荡器元件安装在壳体中。所述壳体通过腔室与电解槽1/2的外壁耦合,使得从该壳体出来的超声波振荡尽可能无损失地通过充注有水或甘油的所述腔室并且可以到达电解槽1/2中的阳极。在超声振荡通过的区域中,所述腔室和电解槽的壁由使超声波尽可能无损失通过的材料构成,优选为聚丙烯。所使用的超声波发生元件的频率为40KHz,且与电解质不直接接触。超声振荡器元件可以来源于D-75334, Straubenhard市, Hard街道13号的Martin-WALTER超声波技术股份公司(Martin-WALTER Ultraschall-Technik AG, Hardstr.13, D-75334 Straubenhard)。

[0054] 由此产生的难溶颗粒例如氯化银或由于超声波而从阳极脱落的易碎涂层颗粒可从含有盐酸的电解质溶液E1中过滤除去,例如可借助于循环泵进行过滤。例如可以使用作为商品获得的Weißen Horn市D-89264的Siemens街道1号的Jäger过滤技术股份有限公司(Filtertechnik Jäger GmbH, Siemensstr.1, D-89264 Weißen Horn)的NT10”号滤芯(商品号11007)作为过滤材料。该滤芯只能让小于5 $\mu$ m的颗粒通过。

[0055] 在用于溶解粗金或精金的方法步骤中分别使用具有预定初始比例的盐酸和尿素(碳酸二酰胺)的新制备的电解质溶液E1,以确保在第一和第三方法步骤开始时含有经离解的盐酸的电解质E1中氯离子浓度是相同的,不会出现由于浓度不同而导致的金溶解时间不同。

[0056] 为了避免在电解期间由于化学过程而在电极上出现溶解电极材料的反应,可使用钛电极作为在第一方法步骤中的阴极K2和第三方法步骤中的阴极K2'。如果本身不是由粗金组成,可使用镀铂的钛电极作为第三方法步骤的阳极A1、第二方法步骤中的阴极K1、第四方法步骤中的阴极K1、第二方法步骤中的阳极A2、第四方法步骤中的阳极A2以及第一方法步骤的阳极。

[0057] 用于容纳粗金废料的阳极篮由网眼状的织物构成,所述网状织物由镀铂的钛金属网制成。

[0058] 附图标记列表

[0059] 1 第一区域

[0060] 2 第二区域

[0061] 3 隔膜

[0062] 1/2 电解槽

[0063] A1 阳极

[0064] A2 阳极

[0065] K1 阴极

[0066] K2 阴极

[0067] E1 电解质溶液

[0068] E2 电解质溶液

- [0069] A'1 阳极
- [0070] K'1 阴极。



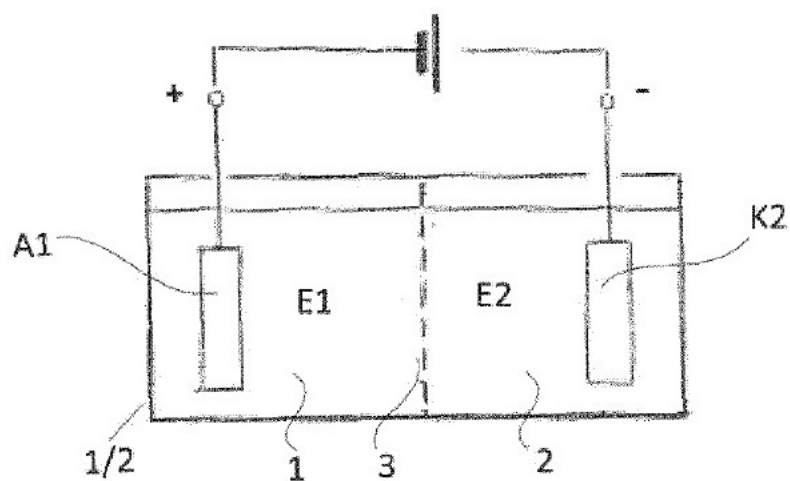


图1

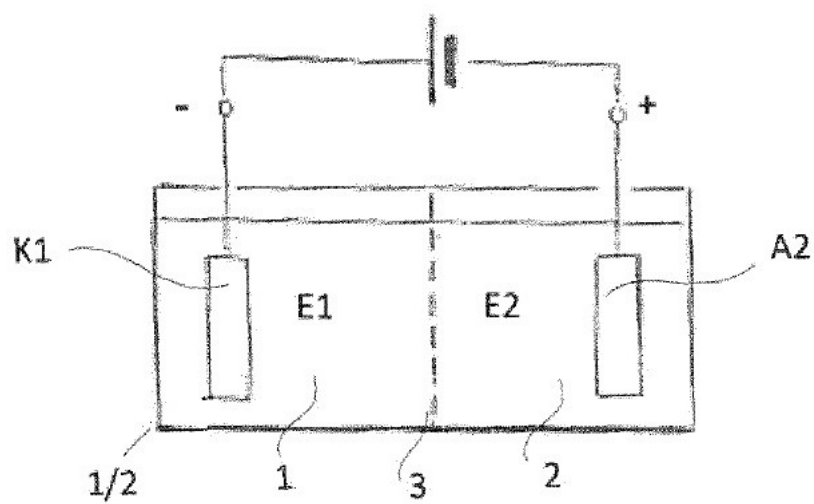


图2

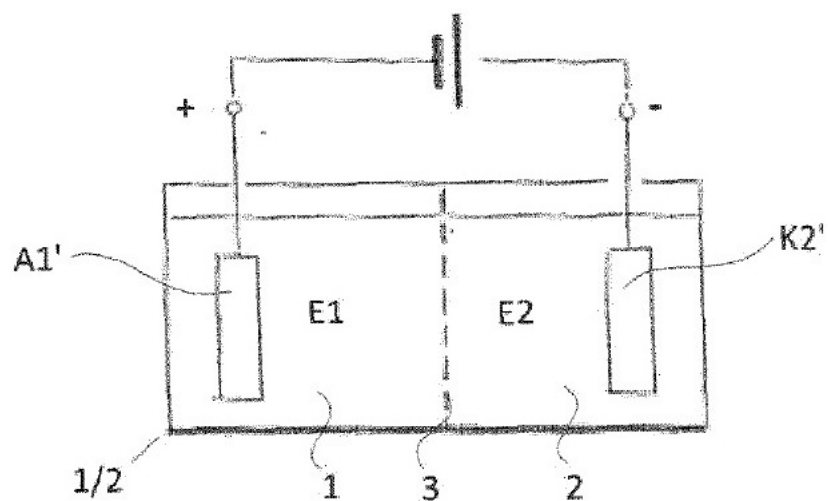


图3

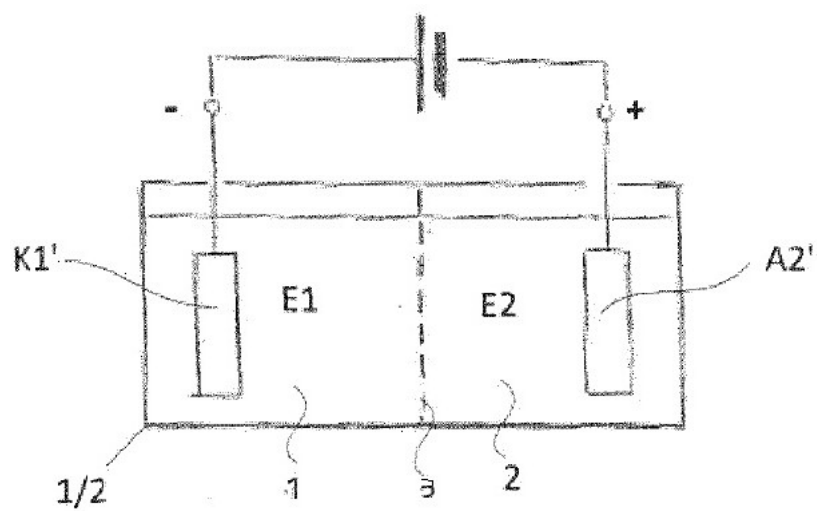


图4