(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 811 380**

(51) Int. CI.:

C25C 1/20 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.03.2017 PCT/EP2017/055604**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17153547**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2017 E 17713591 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3426825**

(54) Título: **Refinación electrolítica de oro bruto**

(30) Prioridad:

09.03.2016 DE 102016104237

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2021

(73) Titular/es:

KORAS, THORSTEN (100.0%)
Hauptstrasse 66
75331 Engelsbrand, DE

(72) Inventor/es:

KORAS, THORSTEN y
SHANGULA, REVIN

(74) Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Refinación electrolítica de oro bruto

La presente invención se refiere a un procedimiento para la refinación electrolítica de oro bruto.

El oro con impurezas, denominado a continuación como oro en bruto, se obtiene en particular al reciclar componentes eléctricos o electrónicos. Habitualmente, mediante el reciclaje es posible obtener oro (fino) de mayor grado de pureza que en el presente oro en bruto. El oro en bruto es una aleación de oro compuesta por oro fino y adiciones de otros metales. En particular, como adiciones se utilizan frecuentemente cobre y, dado el caso, también plata.

Uno de los procedimientos electrolíticos más conocidos para obtener oro fino del más alto grado de pureza se denomina en la bibliografía técnica procedimiento Wohlwill (según el inventor llamado Erich Wohlwill). La solución electrolítica contiene ácido cloroáurico disociado $HAuCl_4$ (chloroauric acid). Como ánodo se utiliza oro bruto que se disuelve. Mediante transferencia de iones se deposita oro fino en el cátodo.

En la Patente US 4 612 093 B se describe un procedimiento para obtener oro fino de un ánodo de oro bruto que se disuelve electrolíticamente. Este procedimiento está caracterizado por una primera zona electrolítica con el ánodo y por una segunda zona electrolítica con un cátodo (de carbono). Ambas zonas están separadas por una membrana semipermeable que no es permeable para los iones de oro de la primera zona electrolítica en dirección al cátodo. El electrolito en la primera zona electrolítica comprende una solución acuosa con halógenos disociados y un aditivo que al comienzo aporta oxígeno. Mediante adición de iones bisulfito a la solución separada que contiene iones que contienen oro, se precipita el oro fino, véase la reivindicación 8, párrafo e de la Patente US 4 612 093 B.

En la Patente US 5 009 755 B se describe también un procedimiento para obtener oro fino de un ánodo de oro bruto que se disuelve electrolíticamente. Este procedimiento aprovecha también el hecho de que la zona del lado del ánodo está separada de la zona del lado del cátodo mediante una membrana semipermeable. La solución electrolítica acuosa contiene

a) iones de halógeno, en particular cloruro de amonio disociado, que sirve también para formar compuestos de plata y cobre solubles y
b) un donador de oxígeno que actúa al comienzo para influenciar el potencial eléctrico.

La membrana semipermeable no es permeable para iones que contienen oro, para componentes insolubles y partículas de óxido abrasivas. La obtención de oro fino a partir de los iones que contienen oro en la zona de lado del ánodo tiene lugar añadiendo sales de bisulfito.

Las Patentes JP S60 70196 A, CN 102 618 885 B y CN 102 978 658 A dan a conocer otros procedimientos para la refinación electrolítica de oro.

El objetivo de la presente invención consiste en indicar un procedimiento de varias etapas, preferentemente de dos etapas, para la obtención de oro fino mediante la refinación electrolítica de oro bruto con impurezas de elementos residuales.

Este objetivo de la presente invención se consigue mediante las características principales de la reivindicación 1, en combinación con las características del preámbulo.

Perfeccionamientos ventajosos de la presente invención están indicados en las reivindicaciones dependientes.

Las medidas para eliminar partículas insolubles, en particular de compuestos de cloro formados durante la electrólisis con las adiciones de plata, paladio y platino contenidos en el oro bruto se indican en las reivindicaciones dependientes 3 y 4.

Otras ventajas, características y posibilidades de aplicación de la presente invención resultan de la descripción siguiente, en combinación con los ejemplos de realización representados en las figuras.

En la descripción, en las reivindicaciones y en las figuras se emplean los términos utilizados en el listado de números de referencia incluido más adelante así como los correspondientes números de referencia. En las figuras representan:

La figura 1, una representación del primer paso de procedimiento - disolución anódica del oro bruto;

la figura 2, una representación del segundo paso de procedimiento - precipitación catódica de oro fino refinado una vez;

la figura 3, una representación del tercer paso de procedimiento - disolución anódica del oro fino refinado una vez; y

la figura 4, una representación del cuarto paso de procedimiento - precipitación catódica de oro fino refinado dos veces.

La refinación electrolítica para obtener oro fino a partir de oro bruto con impurezas de elementos residuales tiene lugar en una cuba 1/2 que está separada mediante una membrana 3 permeable para determinados iones en una primera zona 1 y una segunda zona 2. Cada zona comprende un electrodo A1, K2 y una solución electrolítica E1, E2. Como elementos residuales deben tenerse en cuenta metales comunes como cobre, níquel, estaño y zinc o sus compuestos, como metales preciosos, plata, paladio y metales de platino o sus compuestos.

Para el primer paso de procedimiento, la disolución anódica del oro bruto, véase la figura 1, en la primera zona 1, un electrodo A1 de oro bruto, que actúa como ánodo, o una cesta anódica cargada de residuos de oro bruto, que actúa como ánodo, o una barra de contacto en contacto con residuos de oro bruto, que actúa como ánodo, se une al polo positivo de una fuente de tensión para un circuito de corriente continua. Este ánodo A1 se dispone en una solución electrolítica E1 acuosa que contiene un ácido clorhídrico disociado y/o sales de cloruro disociadas. La concentración de ácido clorhídrico de la solución electrolítica E1 se encuentra en el rango entre el 5 y el 15 %.

Con disociación se denomina la descomposición de una molécula, por ejemplo, de una sal en sus componentes iónicos. Al disolver sal común en una solución acuosa resultan iones de sodio cargados positivamente e iones de cloro cargados negativamente.

En la segunda zona 2, un electrodo K2 que actúa como cátodo se une al polo negativo de la fuente de tensión y se dispone en una solución electrolítica E2 acuosa que contiene un ácido sulfúrico disociado y/o sales de sulfato disociadas. La concentración de ácido sulfúrico en la solución electrolítica E2 es aproximadamente del 10 %.

La membrana 3 separa ambas soluciones electrolíticas E1 y E2 entre sí.

El ánodo compuesto por oro bruto se disuelve formando cationes que contienen metales comunes cargados positivamente y aniones que contienen oro cargados negativamente (denominados también aniones de complejo de oro cargados negativamente).

La membrana 3 es permeable únicamente para cationes cargados positivamente formados en la primera zona 1 en dirección al cátodo K2 negativo dispuesto en la segunda zona 2, en el cual se precipita el metal contenido en los cationes, dado el caso, por ejemplo, cobre.

En la solución electrolítica E1 en la primera zona 1 se acumulan aniones que contienen oro cargados negativamente.

Como ánodo en la zona 1 en el primer paso de procedimiento se considera también una denominada cesta anódica cargada con residuos de oro bruto, de material conductor de la corriente. Se debe garantizar el contacto entre la cesta anódica y los residuos de oro bruto. Además, como ánodo se puede utilizar también una barra de contacto en contacto con los residuos de oro bruto.

Para el segundo paso de procedimiento, la precipitación catódica de oro fino refinado una vez, véase la figura 2, tras la disolución del oro bruto en la primera zona 1, según el primer paso de procedimiento, en la primera zona 1, en la solución electrolítica E1 se dispone un electrodo K1' que actúa como cátodo, unido al polo negativo de la fuente de tensión.

En la segunda zona 2, en la solución electrolítica E2 se dispone un electrodo A2 que actúa como ánodo, unido al polo positivo de la fuente de tensión.

El precipitado del oro de los aniones que contienen oro, originalmente cargados negativamente, tiene lugar en el cátodo K1 negativo en la primera zona 1, como oro fino refinado una vez. El oro refinado una vez presenta un grado de pureza mayor que el oro en el ánodo de oro bruto A1 o en los residuos de oro bruto.

En el tercer paso de procedimiento denominado «disolución anódica del oro fino refinado una vez» se une el electrodo K1 revestido con oro fino refinado una vez, según el segundo paso de procedimiento en la primera zona 1 como electrodo A1' que actúa como ánodo al polo positivo de la fuente de tensión y se dispone en la solución electrolítica E1 que contiene ácido clorhídrico. En la segunda zona 2 se dispone un electrodo K2' que actúa como cátodo, unido al polo negativo de la fuente de tensión en la solución electrolítica E2 que contiene ácido sulfúrico.

El oro fino refinado una vez, adherido al electrodo A1', se disuelve formando cationes que contienen metales comunes cargados positivamente, como cationes de cobre, y aniones que contienen oro cargados negativamente.

La membrana 3 es permeable únicamente para cationes cargados positivamente formados en la primera zona 1 en

dirección al cátodo K2' negativo dispuesto en la segunda zona 2, en el cual se precipita el metal común contenido en los cationes.

Para el cuarto paso de procedimiento, "precipitación catódica de oro fino refinado dos veces", tras la disolución del oro fino refinado una vez, según el tercer paso de procedimiento, se une el electrodo K1' que actúa como cátodo al polo negativo de la fuente de tensión y se dispone en la solución electrolítica E1 en la primera zona 1.

En la segunda zona 2, el electrodo A2' que actúa como ánodo se une al polo positivo de la fuente de tensión y se dispone en la solución electrolítica E2

El oro de los aniones que contienen oro, originalmente cargados negativamente, en la primera zona 1 se precipita en el cátodo K1' negativo como oro fino refinado dos veces. El oro refinado dos veces presenta un grado de pureza mayor que el oro refinado una vez.

A los pasos de procedimiento primero a cuarto pueden seguirles, según la presente invención pasos de procedimiento adicionales cinco y seis. En el quinto paso de procedimiento, en analogía con el tercer paso de procedimiento, el oro fino refinado dos veces, precipitado catódicamente en el quinto y sexto paso de procedimiento, se disolvería anódicamente y en el sexto paso de procedimiento, en analogía con el cuarto paso de procedimiento, se precipitaría catódicamente como oro fino refinado tres veces.

En el séptimo y octavo paso de procedimiento, siguientes nuevamente a los anteriores, en analogía con el tercero y cuarto o con el quinto y sexto paso de procedimiento, se puede obtener oro fino refinado cuatro veces, etc.

Para el procedimiento, según la presente invención se utiliza preferentemente una membrana comercializada como producto comercial, por ejemplo, por la empresa Firma Ion-power GmbH, Level 5, Terimalstr. Mitte 18; D 85356 Munich, que está compuesta por un polímero de tetrafluoroetileno (PTFE) sulfonado con propiedades iónicas (con restos SO_3 cargados negativamente). Esta propiedad se describe como "selectivamente conductor para protones y otros cationes (efecto de bloqueo para aniones)".

Las membranas de este tipo se han utilizado hasta el momento para las siguientes aplicaciones técnicas (cita, referencia https://de.wikipedia.org/wiki/Nafion), pero no para la refinación electrolítica de oro, según la presente invención:

- Membranas de intercambio iónico en la electrólisis cloro-álcali
- Secado o humectación de gases debido a su elevada selectividad y permeabilidad respecto al agua (vapor)
- Membrana de intercambio protónico en pilas de combustible de electrolito polimérico y de metanol directo
- Producción de ácido crómico y regeneración de baños de cromo con impurezas
- Producción de dicianoaurato de potasio (-1) mediante disolución de un ánodo de oro en cianuro de potasio (KCN)
- Como catalizador sólido, fuertemente ácido

El procedimiento, según la presente invención se realiza a una temperatura de aproximadamente 55 grados Celsius. Los pasos de procedimiento de disolución de oro uno y tres tiene lugar a una tensión de 5 a 6 voltios, con una intensidad de máximo 30 amperios; los pasos de procedimiento de precipitación de oro dos y cuatro, a una tensión de 2 a 4 voltios y una intensidad de 8 a 20 amperios.

La adición de plata en el oro bruto anódico reacciona con el cloro del ácido clorhídrico contenido en el electrolito E1: Se forma cloruro de plata difícilmente soluble en agua, que se precipita en particular como revestimiento sólido no deseado en el ánodo de oro bruto o en los residuos de oro bruto. Este revestimiento evita o limita el contacto del electrolito E1 con el ánodo de oro bruto o con los residuos de oro bruto e interfiere, por tanto, en la electrólisis.

Según la presente invención se constató que mediante adición de urea (carbonildiamida) en el electrolito E1 se influye en la formación de cloruro de plata en el sentido de que ahora tan solo se forma un revestimiento quebradizo en el ánodo de oro bruto o en los residuos de oro bruto. Este revestimiento quebradizo ya solo se adhiere ligeramente al ánodo de oro bruto o los residuos de oro bruto en comparación con el revestimiento sólido de cloruro de plata anterior.

Este revestimiento quebradizo garantiza un mejor contacto del electrolito E1 con el ánodo de oro bruto o los residuos de oro bruto y, por tanto, ya no limita tan fuertemente el proceso de la electrólisis como es el caso con el cloruro de plata.

Se observó, además, que una aplicación de ultrasonido al ánodo de oro bruto o los residuos de oro bruto (en la cesta anódica o en contacto con la barra de contacto) puede reducir según la presente invención la formación de un revestimiento sólido no deseado de cloruro de sodio en el ánodo de oro bruto o en los residuos de oro bruto o desprender mecánicamente, según la presente invención el revestimiento quebradizo ligeramente adherido al ánodo de oro bruto o los residuos de oro bruto.

Por este motivo, según la presente invención, al electrodo A1 de oro bruto o los residuos de oro bruto (en la cesta anódica o en contacto con la barra de contacto) se les aplica ultrasonido.

Para aplicar ultrasonido se utilizan los denominados elementos oscilantes por ultrasonido disponibles como producto comercial, que están montados en una carcasa. Esta carcasa está acoplada a través de una cámara a la pared exterior de la cuba 1/2 de tal forma que la vibración ultrasónica que parte de la carcasa atraviesa en lo posible sin pérdidas la cámara rellena de agua o glicerina para llegar al ánodo en la cuba 1/2. La pared de la cámara y la cuba en la zona que es atravesada por la vibración ultrasónica está compuesta por un material, preferentemente polipropileno, que deja pasar el ultrasonido en lo posible sin pérdidas. La frecuencia de los elementos transmisores ultrasónicos utilizados es de 40 KHz. No tienen contacto directo con los electrolitos. Como fuente de referencia de los elementos oscilantes por ultrasonido se menciona: Martin-WALTER Ultraschall-Technik AG, Hardstr. 13, D- 75334 Straubenhard.

De la solución electrolítica E1 con adición de ácido clorhídrico se filtran las partículas insolubles, como cloruro de plata, que se puedan generar o las partículas del revestimiento quebradizo que se sueltan del ánodo. Esta filtración puede realizarse, por ejemplo, mediante una bomba de circulación. Como material filtrante se pueden utilizar, por ejemplo, los cartuchos filtrantes disponibles como producto comercial Nr. NT 10" (n.º de artículo 11007) de la empresa Filtertechnik Jäger GmbH (Siemensstr.1, D- 89264 Weißenhorn). Estos cartuchos filtrantes son permeables únicamente para partículas menores de 5 micrómetros.

En los pasos de procedimiento para disolver el oro bruto o fino se utiliza respectivamente una solución electrolítica E1 recién preparada con proporciones iniciales especificables de ácido clorhídrico y urea (carbonildiamida). De este modo se puede, por ejemplo, garantizar que en el electrolito E1 que contiene ácido clorhídrico disociado al comienzo del primer y el tercer paso de procedimiento la concentración de iones cloruro es la misma. Y que no resultan tiempos de disolución diferentes para el oro debido a concentraciones diferentes.

Para evitar que durante la electrólisis se produzcan en los electrodos reacciones que disuelvan el material de los electrodos debido a procesos químicos, como cátodo K2 en el paso de procedimiento uno y como cátodo K2' en el paso de procedimiento tres se utilizan electrodos de titanio. Como ánodo A1 en el paso de procedimiento tres, como cátodo K1 en el paso de procedimiento dos, como cátodo K1 en el paso de procedimiento cuatro, como ánodo A2 en el paso de procedimiento dos, como ánodo A2 en el paso de procedimiento cuatro, así como también como ánodo en el paso de procedimiento uno, a menos que ellos mismos estén compuestos por oro bruto, se utilizan electrodos de titanio platinados.

La cesta anódica para alojar los residuos de oro bruto está compuesta por un tejido a modo de malla de metal expandido de titanio colocado.

Listado de números de referencia

1 primera zona
2 segunda zona
3 membrana
1/2 cuba
A1 ánodo
A2 ánodo
K1 cátodo
K2 cátodo
E1 solución electrolítica
E2 solución electrolítica
A'1 ánodo
K'1 cátodo

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para obtener oro fino mediante refinación electrolítica de oro bruto con impurezas de elementos residuales, tal que la electrólisis tiene lugar en una cuba que está dividida mediante una membrana (3) permeable para determinados iones en una primera zona (1) y una segunda zona (2), tal que cada zona comprende un electrodo y una solución electrolítica, **caracterizado por** los siguientes pasos de procedimiento consecutivos:

a) Disolución anódica del oro bruto
En la primera zona (1) se une un electrodo (A1) de oro bruto, que actúa como ánodo, o una cesta anódica cargada con residuos de oro bruto, que actúa como ánodo, o una barra de contacto que está en contacto con residuos de oro bruto, que actúa como ánodo, con el polo positivo de una fuente de tensión para un circuito de corriente continua y se dispone en una solución electrolítica (E1) que contiene ácido clorhídrico disociado y/o sales de cloruro disociadas, en la segunda zona (2) se une un electrodo (K2) que actúa como cátodo con el polo negativo de la fuente de tensión y se dispone en una solución electrolítica (E2) que contiene ácido sulfúrico disociado y/o sales de sulfato disociadas, tal que la membrana (3) separa ambas soluciones electrolíticas (E1) y (E2) entre sí, tal que el oro bruto se disuelve formando cationes que contienen metales comunes cargados positivamente, como cationes de cobre, y aniones que contienen oro cargados negativamente, y tal que la membrana (3) es permeable únicamente para cationes formados en la primera zona (1), cargados positivamente, en dirección del cátodo (K2) negativo dispuesto en la segunda zona (2), en el cual se precipita el metal común contenido en los cationes, y tal que en la solución electrolítica (E1) en la primera zona (1) se acumulan los aniones que contienen oro, cargados negativamente;
b) Precipitación catódica de oro fino refinado una vez
Tras la disolución del oro bruto en la primera zona (1), según el paso de procedimiento a), en la primera zona (1) en la solución electrolítica (E1) se dispone un electrodo (K1) que actúa como cátodo, unido al polo negativo de la fuente de tensión, y en la segunda zona (2) en la solución electrolítica (E2) se dispone un electrodo (A2) que actúa como ánodo, unido al polo positivo de la fuente de tensión, tal que el oro de los aniones que contienen oro, originalmente cargados negativamente, se precipitan en la primera zona (1) en el cátodo K1 negativo como oro fino refinado una vez, con mayor grado de pureza que el grado de pureza del oro en el ánodo de oro bruto (A1);
c) Disolución anódica del oro fino refinado una vez
El electrodo (K1) revestido, según el paso de procedimiento b) con oro fino refinado una vez se une en la primera zona (1) como electrodo (A1') que actúa como ánodo al polo positivo de la fuente de tensión y se dispone en la solución electrolítica (E1) que contiene ácido clorhídrico y/o sales de cloruro disociadas, mientras en la segunda zona (2) se dispone un electrodo (K2') que actúa como cátodo, unido al polo negativo de la fuente de tensión, en la solución electrolítica (E2) que contiene ácido sulfúrico y/o sales de sulfato disociadas, tal que el oro fino refinado una vez, adherido al electrodo (A1') se disuelve formando cationes que contiene metales comunes cargados positivamente, como cationes de cobre, y aniones que contienen oro cargados negativamente, y tal que la membrana (3) únicamente es permeable para cationes cargados positivamente formados en la primera zona (1) en dirección del cátodo K2' negativo dispuesto en la segunda zona (2), en el que se precipita el metal común contenido en los cationes;
d) Precipitación catódica de oro fino refinado dos veces
Tras la disolución del oro fino refinado una vez, según el paso de procedimiento c), se une un electrodo (K1') que actúa como cátodo al polo negativo de la fuente de tensión y se dispone en la solución electrolítica (E1) en la primera zona (1), mientras en la segunda zona (2) se une un electrodo (A2') que actúa como ánodo al polo positivo de la fuente de tensión y se dispone en la solución electrolítica (E2), tal que el oro de los aniones que contienen oro, originalmente cargado negativamente, se precipita en la primera zona (1) en el cátodo negativo (K1') como oro fino refinado dos veces con un grado de pureza mayor que el grado de pureza del oro refinado una vez, precipitado en el cátodo (K1) en el paso de procedimiento b);
e) la solución electrolítica (E1) contiene, como mínimo, en el primer paso de procedimiento a) adicionalmente urea (carbonildiamida).

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la membrana (3) está compuesta por un polímero de tetrafluoroetileno (PTFE) sulfonado con restos SO_3 cargados negativamente.

3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** al electrodo (A1) de oro bruto o los residuos de oro bruto en la cesta anódica o los residuos de oro bruto en contacto con la barra de contacto se les aplica ultrasonido.

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se filtran de la solución electrolítica (E1) con adición de ácido clorhídrico y/o sales de cloruro disociadas, las partículas insolubles que se puedan haber formado, como cloruro de plata.

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en los pasos de procedimiento a) y c) para disolver el oro bruto o fino se utiliza respectivamente una solución electrolítica (E1) recién

preparada con proporciones iniciales especificables de ácido clorhídrico y/o sales de cloruro disociadas y urea (carbonildiamida).

6. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el cátodo (K2) en el paso de procedimiento a) y el cátodo (K2') en el paso de procedimiento c) están fabricados de titanio, por que el ánodo (A1') en el paso de procedimiento c), el cátodo (K1) en el paso de procedimiento b), el cátodo (K1') en paso de procedimiento d), el ánodo (A2) en el paso de procedimiento b), el ánodo (A2') en el paso de procedimiento d), así como el ánodo en el paso de procedimiento a), a menos que ellos mismos estén compuestos por oro bruto, están fabricados de titanio platinado.

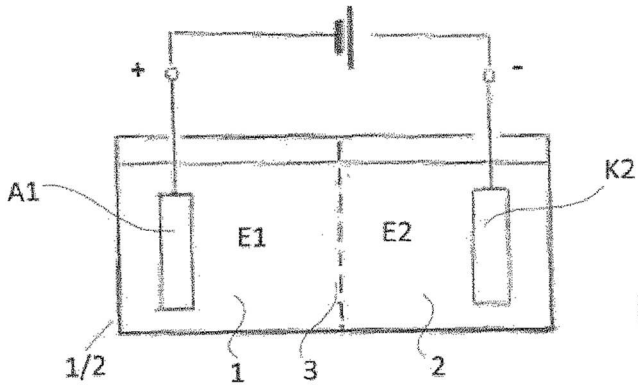

Fig. 1

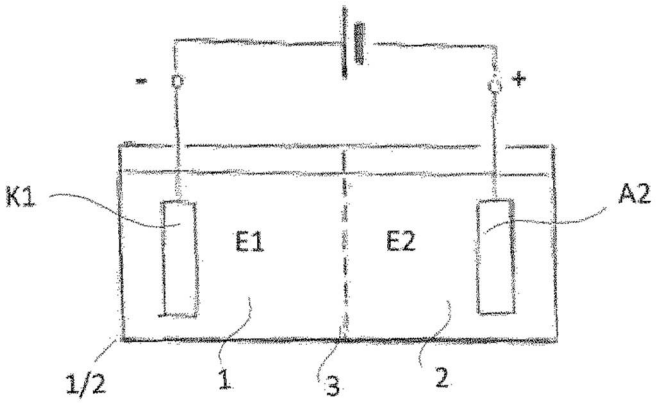

Fig. 2

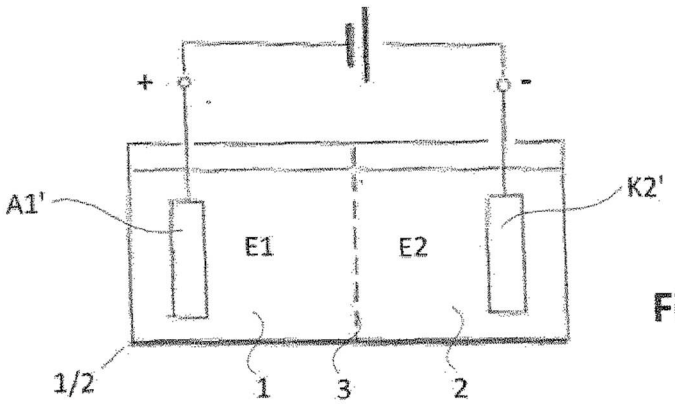

Fig. 3

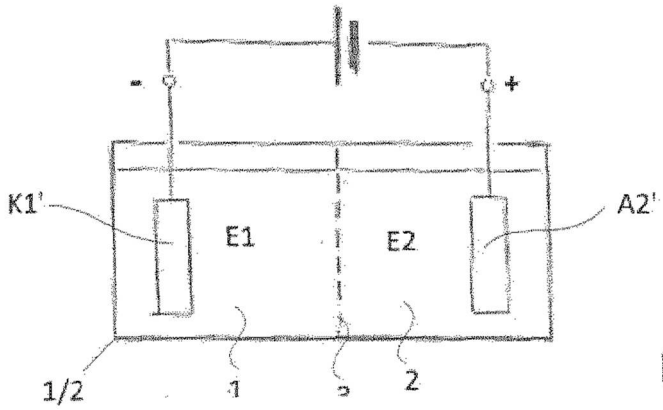

Fig. 4

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 4612093 B
- US 5009755 B
- JP S6070196 A
- CN 102618885 B
- CN 102978658 A