

– Goldig I –

Gewinnung, Raffination, Eigenschaften und Verwendung von Gold

AC Oberseminar, 10.2013, C. Röhr

Einleitung

Eigenschaften

Vorkommen

Gewinnung

Schwereretrennung

Amalgamierung

Cyanid-Laugung

Reinigung von Rohgold

Chemische Reinigung

Miller-Prozess

Wohlwill-Elektrolyse

Flüssig-Flüssig-Extraktionen

Verwendung, Legierungen

Zusammenfassung, Literatur

Einleitung

Eigenschaften

Vorkommen

Gewinnung

Schwereretrennung

Amalgamierung

Cyanid-Laugung

Reinigung von Rohgold

Chemische Reinigung

Miller-Prozess

Wohlwill-Elektrolyse

Flüssig-Flüssig-Extraktionen

Verwendung, Legierungen

Zusammenfassung, Literatur

Eigenschaften von elementarem Gold

- ▶ sehr edel ($E_0(\text{Au}-\text{Au}^{3+}) = +1.498 \text{ V}$), dadurch chemisch extrem inert
- ▶ goldgelber Glanz, nicht durch andere Materialien 'nachzustellen'
- ▶ duktil (f.c.c.-Packung; Härte nach Mohs: 2.5 - 3)
- ▶ Schmelzpunkt: $1064.4 \text{ }^\circ\text{C}$ (gelb-grün leuchtende Flüssigkeit)
- ▶ Siedepunkt: $2660 \text{ }^\circ\text{C}$ (im Dampf Au_2 -Dimere mit $E_{\text{Diss.}} = 221 \text{ kJ/mol}$)
- ▶ hohe Dichte: $\rho = 19.32 \text{ g/cm}^3$
- ▶ gute elektrische und thermische Leitfähigkeit

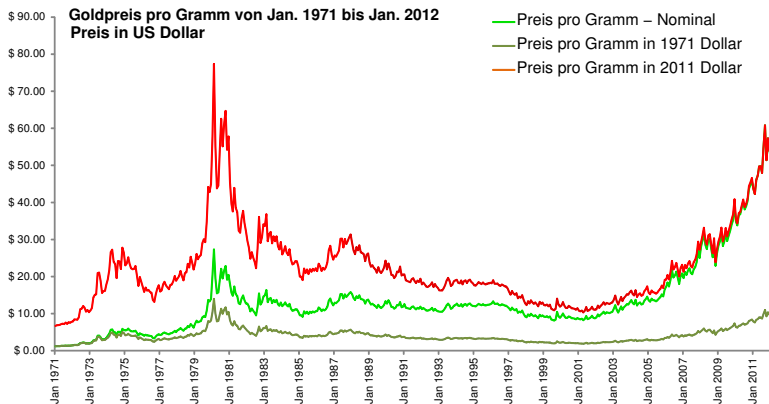
Eigenschaften von elementarem Gold

- ▶ sehr edel ($E_0(\text{Au}-\text{Au}^{3+}) = +1.498 \text{ V}$), dadurch chemisch extrem inert
- ▶ goldgelber Glanz, nicht durch andere Materialien 'nachzustellen'
- ▶ duktil (f.c.c.-Packung; Härte nach Mohs: 2.5 - 3)
- ▶ Schmelzpunkt: $1064.4 \text{ }^\circ\text{C}$ (gelb-grün leuchtende Flüssigkeit)
- ▶ Siedepunkt: $2660 \text{ }^\circ\text{C}$ (im Dampf Au_2 -Dimere mit $E_{\text{Diss.}} = 221 \text{ kJ/mol}$)
- ▶ hohe Dichte: $\rho = 19.32 \text{ g/cm}^3$
- ▶ gute elektrische und thermische Leitfähigkeit
- ▶ wertvoll: z.B. 30.10.2013: 31426,23 Euro/kg

Eigenschaften von elementarem Gold

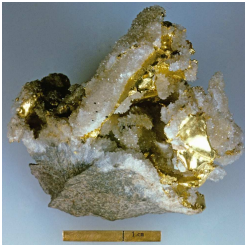
- ▶ sehr edel ($E_0(\text{Au}-\text{Au}^{3+}) = +1.498 \text{ V}$), dadurch chemisch extrem inert
- ▶ goldgelber Glanz, nicht durch andere Materialien 'nachzustellen'
- ▶ duktil (f.c.c.-Packung; Härte nach Mohs: 2.5 - 3)
- ▶ Schmelzpunkt: $1064.4 \text{ }^\circ\text{C}$ (gelb-grün leuchtende Flüssigkeit)
- ▶ Siedepunkt: $2660 \text{ }^\circ\text{C}$ (im Dampf Au_2 -Dimere mit $E_{\text{Diss.}} = 221 \text{ kJ/mol}$)
- ▶ hohe Dichte: $\rho = 19.32 \text{ g/cm}^3$
- ▶ gute elektrische und thermische Leitfähigkeit
- ▶ wertvoll: z.B. 30.10.2013: 31426,23 Euro/kg
- ▶ letzter Jahr wertvoller, z.B. 22.7.2012: 41601,48 Euro/kg

Preis



Vorkommen

- ▶ überwiegend gediegen (da $E_0(\text{Au}-\text{Au}^{3+}) = +1.498 \text{ V}$)
 - ▶ Gold-haltiger Quarz
 - ▶ Gold-haltiger Pyrit



Gold in Quarz



natürliche Gold-Nuggets

Vorkommen (Forts.)

- ▶ überwiegend gediegen (da $E_0(\text{Au-Au}^{3+}) = +1.498 \text{ V}$)
- ▶ Telluride
 - ▶ AuAgTe_4 : Schrifterz, Sylvanit
 - ▶ $(\text{Pb, Au})(\text{S, Te, Sb})_{1-2}$: Blättererz, Nagyagit
 - ▶ AuTe_2 : Calverit, Krennerit
- ▶ im Meerwasser: 0.001 bis 0.01 mg Au/m³ \mapsto mehrere Millionen t (Isolierung aber unwirtschaftlich; F. Haber, 1920)



Sylvanit



Nagyagit

Vorkommen (Forts.)

- zwei verschiedene Erzsorten
 1. Ag-reiches 'Berggold': ursprüngliche Lagerstätten (in Quarzschichten), zusätzlich verunreinigt mit Cu und Pt
 2. Ag-armes 'Seifengold' oder 'Waschgold': bei Verwitterung weggewaschenes Au, (in Fluss-Sanden als Goldstaub oder Goldkörner)
- nach Ländern/Orten
 - ▶ Südafrika (seit 1885: Witwatersrand, Johannesburg)
40 % der Weltproduktion, 500 000 Beschäftigte)
 - ▶ Australien (1851)
 - ▶ Kalifornien (1848)
 - ▶ Russland (Ural: 1750; Sibirien: 1840)
 - ▶ Brasilien (1725-1800)
 - ▶ Europa: Rumänien (ohne wirtschaftliche Bedeutung)

Besitzverteilung

- 2007: ca. 153 000 t insgesamt
 - ▶ 28 600 t (18 %) in Zentralbanken der Industrienationen
 - ▶ USA: 8 133 t
 - ▶ Deutschland: 3428 t
 - ▶ Frankreich: 2892 t
 - ▶ 79 000 t (51 %) in Schmuck
 - ▶ 18 000 t (12 %) in Kunstgegenständen
 - ▶ 25 000 t (16 %) als Münzen und Barren im Privatbesitz
 - ▶ < 4 % im Umlauf (Industrie, Dentaltechnik usw.)

Einleitung

Eigenschaften

Vorkommen

Gewinnung

Schwereretrennung

Amalgamierung

Cyanid-Laugung

Reinigung von Rohgold

Chemische Reinigung

Miller-Prozess

Wohlwill-Elektrolyse

Flüssig-Flüssig-Extraktionen

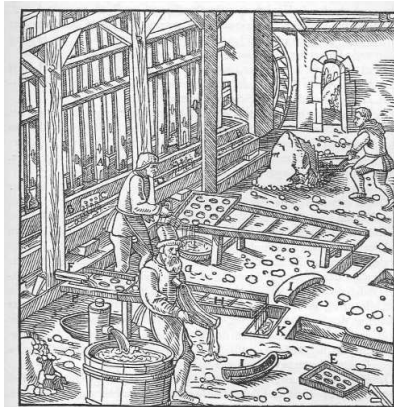
Verwendung, Legierungen

Zusammenfassung, Literatur

Schwererentrennung (Goldwäsche)

- ▶ ältestes Verfahren
- ▶ Schwererentrennung/Dichtesortierung ($\rho_{\text{Au}} = 19.32 \text{ g/cm}^3$)
- ▶ historische Geräte:
 - ▶ Pfannen
 - ▶ Waschrinnen (seit über 4000 Jahren bekannt;
geriffelter Boden, Riffeln quer zur Strömungsrichtung
Au bleibt hinter Riffeln liegen
Dichtesortierung in laminaren Strömung

Goldwäsche



Die Pochstempel A. Der Pochtrog B. Die gelochten Bleche C. Das Quergerinne D.
 Die Bretter mit Vertiefungen E. Die kleinen Gerinne F. Der Trog, in den die Erzteichen fallen G.
 Die Planenherde H. Der einem Schiffchen ähnliche Sicheretrog I. Ein Sumpf unter den Herden K.



Das Gerinne A. Der Trog B. Sein umgekehrter Boden C. Sein stütlicher Auslaß D.
 Eine eiserne Krücke E. Die Bretchen F. Das Wässgerinne G.
 Der Sicheretrog, in dem das, was sich abgesetzt hat, aufzufangen wird H.
 Ein Sicheretrog, in dem es verwaschen wird I.

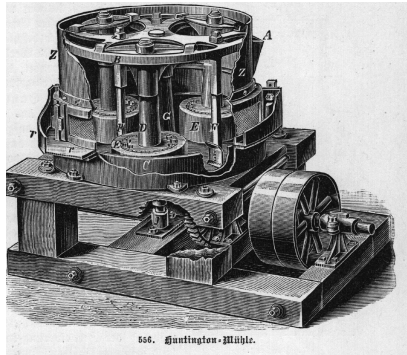
aus Georg Agricola: De re metallica, 1556

Aktuelle Methoden der Schwerertrennung

- ▶ gewellte Gummi-Förderbänder
 - ▶ 10 mm dick, 3 mm tiefe Riefen in 6 mm Abstand
 - ▶ Breite: 1.5 m, Länge: 8 m
- ▶ 10° geneigt
- ▶ laufen mit 0.4 m/min der Trübe entgegen
- ▶ am Bandende: Konzentrat wird aus Rillen gespült
- ▶ Konzentrat kann nicht verschmolzen werden, da hoher Pyrit-Gehalt
- ▶ ↪ Amalgamierung

Amalgamierung

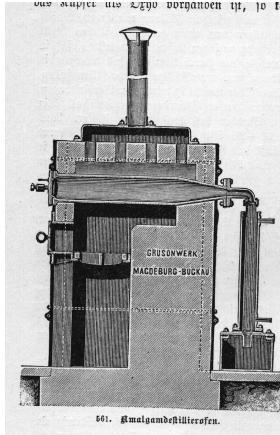
- ▶ zerkleinertes Erz wird mit Wasser + Quecksilber durchgearbeitet
- ▶ historische Mühle, Huntington-Mühle ↓



aus: Bergbau und Hüttenwesen, ca. 1890

Amalgamierung (Forts.)

- historischer Amalgamofen ↓

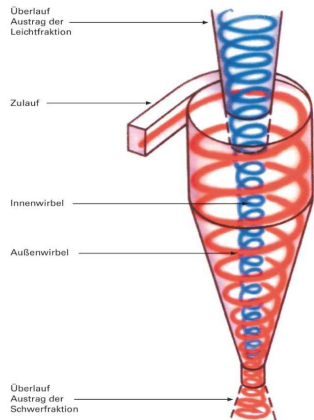


aus: Bergbau und Hüttenwesen, ca. 1890

Amalgamierung (Forts.)

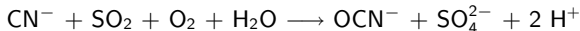
- **aktuelle Prozessierung**
 - ▶ Konzentrat (70 % H₂O) in Gusseisentrommeln (Länge: 90 cm, Durchmesser: 60 cm)
 - ▶ dazu Stahlkugeln (Durchmesser 50 mm)
 - ▶ 12 h mahlen
 - ▶ Zugabe von Hg
 - ▶ 2 h weitermahlen
 - ▶ Trennung in Hydrozyklonen
 - ▶ Trocknen
 - ▶ Abdestillieren von Hg → Au-Schwamm

Prinzip der Wirkungsweise des Hydrozyklons



Cyanid-Laugung

- ▶ seit 1890 in Gebrauch (Südafrika)
- ▶ noch heute wichtigstes Verfahren für Sulfid-arme Erze
- ▶ gemahlenes Rohgestein mit ca. 10 ppm Au im Feststoff
- ▶ Umsetzung mit Pressluft und 0.1-0.3 %-ige K- oder Na-Cyanid-Lösung
- ▶ oder $\text{Ca}(\text{CN})_2$ ('schwarzes Cyanid') enthält C + $\text{CaCO}_3 \mapsto$ Lösung bleibt alkalisch
- ▶ technisch als Gegenstromdekantierung, auch Haldenlaugung (!)
- ▶ CN^- !!
- ▶ Entfernung z.B. nach

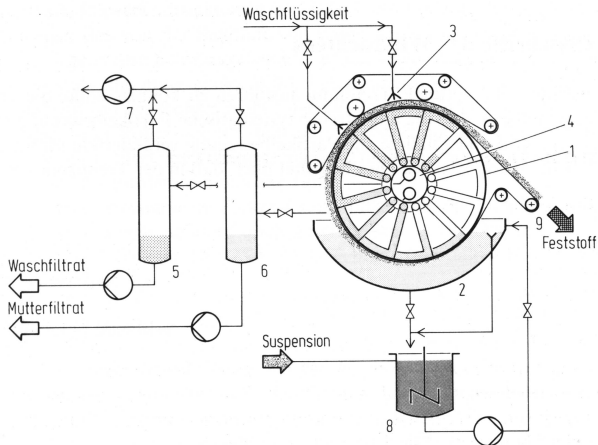


Mikrobielle Laugung

- ▶ bei Sulfid-haltigen Erzen
- ▶ vor Cyanidlaugerei (statt Abrösten der Sulfide)
- ▶ Azidithiobazillus Ferrooxidans: oxidiert Fe-Sulfide, z.B.
$$2 \text{FeAsS} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{H}_3\text{AsO}_4$$
- ▶ Verbesserung bei Cyanid-Laugung
(Ausbeutesteigerung von 30-40 auf 50-60 %)
- ▶ heute für 10 % der Au-Gewinnung aus sulfidischen Erzen verwendet

Zink-Zementierung (Reduktion mit Zink)

- ▶ heute veraltet
- ▶ erfordert Abfiltrieren aller Feststoffe mit Rotationsvakuum-Filtern



Zink-Zementierung (Forts.)

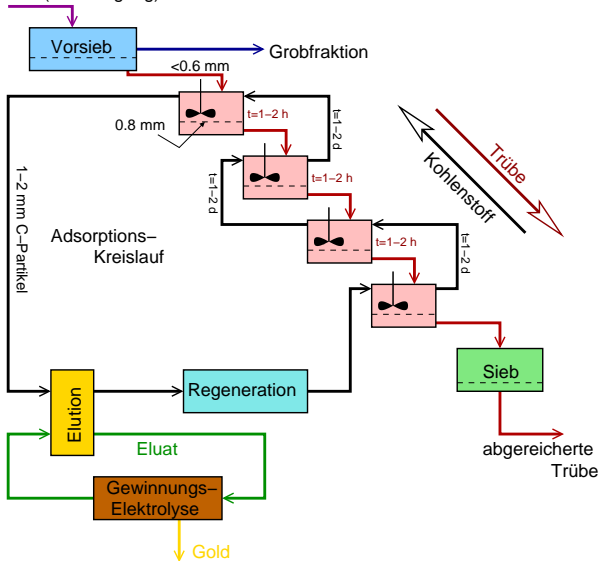
- ▶ heute veraltet
- ▶ erfordert Abfiltrieren aller Feststoffe mit Rotationsvakuum-Filtern
- ▶ Fällung durch Zugabe von (durch Pb-Acetat aktivierte) Zn-Chips
$$2\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} \longrightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2\text{Au}$$
- ▶ Gold als Schlamm \mapsto abfiltrieren
- ▶ Behandlung mit H_2SO_4 , um Restzink zu lösen
- ▶ Trocknen (Drehrohrofen)
- ▶ Rösten an Luft bei 800°C (kippbare Konverter)
 - ▶ Pb-, Zn- und Fe-Sulfide \longrightarrow Metall-Oxide
 - ▶ Metall-Oxide durch Borax-Zugabe verschlacken
- ▶ zu Rohgold verschmelzen
- ▶ Produkt: 80-90 % Au

CIP-Prozess ('Carbon in Pulp')

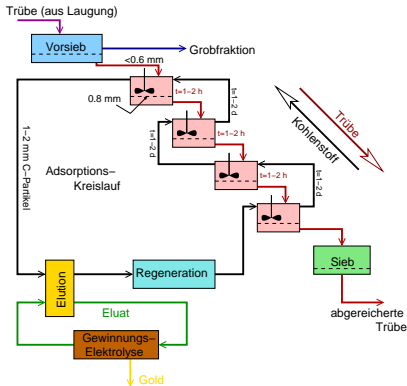
- ▶ seit 1880 bekannt
- ▶ Holzkohle adsorbiert $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ -Ionen
- ▶ 1940: oberflächenreichere Kohle
- ▶ 1952: Eluieren mit NaOH/CN^-
- ▶ 1960: Erste technische Umsetzung in Kanada
- ▶ heute Standardmethode weltweit
- ▶ flexible Rohstoffe
- ▶ z.T. Betrieb auch Unter Tage

CIP-Prozess ('Carbon in Pulp') (Forts.)

Trübe (aus Laugung)



CIP-Prozess ('Carbon in Pulp') (Forts.)



- Vorteile gegenüber Zink-Zementierung
 - ▶ geringere Investitionskosten
 - ▶ geringere Betriebskosten
 - ▶ keine vorherige Filtration und Klärung (C direkt in Cyanid-Trübe)
 - ▶ geringere Au-Verluste
 - ▶ auch für Carbonat-haltige Erze ohne Verlust von Au
 - ▶ Verarbeitung auch von Erzen, die schwer zu filtern sind

Einleitung

Eigenschaften

Vorkommen

Gewinnung

Schwereretrennung

Amalgamierung

Cyanid-Laugung

Reinigung von Rohgold

Chemische Reinigung

Miller-Prozess

Wohlwill-Elektrolyse

Flüssig-Flüssig-Extraktionen

Verwendung, Legierungen

Zusammenfassung, Literatur

Chemische Reinigung

- ▶ Behandeln mit konz. H_2SO_4
- ▶ die meisten Metalle lösen sich
- ▶ heute ohne jede Bedeutung

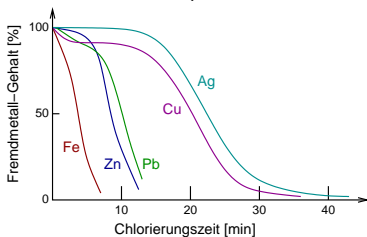
Miller-Prozess

- ▶ seit 1870 bekannt
- ▶ noch heute für 2/3 des Goldes verwendet
- ▶ typische Verunreinigungen von Rohgold [Gew.-%]:
Ag: 9; Cu: 1.4; Pb: 0.35; Fe: 0.18; Zn 0.06
- ▶ Produkt: 99.5 - 99.6 % Au
- ▶ größte Anlage: Rand Refinery, Gerinston, Südafrika
- ▶ auch für Recycling-Gold
- ▶ Prozess: Chlorierung bei 1100°C
- ▶ Au-Chloride > 400°C instabil, dagegen ...

Chlorid	Sdp. [°C]	Chlorid	Sdp. [°C]
AgCl	1554	CuCl	1490
FeCl ₂	1023	FeCl ₃	319
ZnCl ₂	732	CuCl ₂	655
PbCl ₂	954		

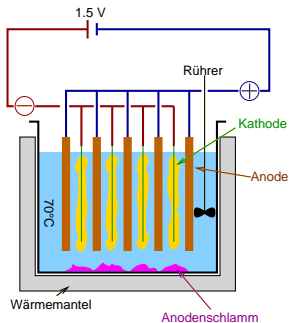
Miller-Prozess (Forts.)

- ▶ Aufschmelzen des Rohgolds (1100°C, Induktionsofen, 500 kg Batches)
- ▶ Einleiten von Cl₂ (0.2 kPa, kipparer Konverter, Quarzrohre)



- ▶ nach ca. 10 min. \mapsto Fe-, Zn- und Pb-Chloride vollständig verdampft
- ▶ nach ca. 30 min. \mapsto AgCl/CuCl-Schlacke, schwimmt auf flüssigem Au
- ▶ Ende: Bildung von rotem Goldchlorid
- ▶ Zugabe von Borax als Flussmittel
- ▶ Schlacke abgiessen, Weiterverarbeitung:
 - ▶ $\text{CuCl} + \text{NaClO}_3 \longrightarrow \text{CuCl}_2$
 - ▶ $\text{AgCl} + \text{Zn} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Ag} \leftarrow$ zur Ag-Raffination
- ▶ Produkt: 99.5 - 99.6 % Au

Elektrolytische Raffination (Wohlwill-Elektrolyse)



Wohlwill Elektrolyse-Zelle

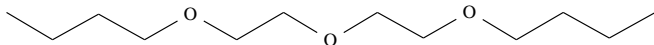
- ▶ 1878, Norddeutsche Affinerie, Hamburg
- ▶ 5-6 Anoden aus Rohgold
(ca. 12 kg, 30×30 cm, 12 mm Dicke)
- ▶ 5-6 Kathoden: Ti- oder Ta-Bleche
- ▶ Elektrolyse in salzsaurer Goldchlorid-Lösung
$$\text{Au} + 4 \text{Cl}^- \longrightarrow [\text{AuCl}_4]^- + 3 \text{e}^-$$
- ▶ $T = 65 - 75 \text{ }^\circ\text{C}$
- ▶ Badspannung: 1.5 V; Stromdichte: 1500 A/m²
- ▶ Elektrodentausch alle 1-2 Tage
- ▶ Produkt: Elektrolytgold: 99.98 %ig
- ▶ Anodenschlamm: Pt-Metalle (Rh, Ir, Ru, Os)

Flüssig-Flüssig-Extraktionen

- ▶ oxidative Auflösung nach

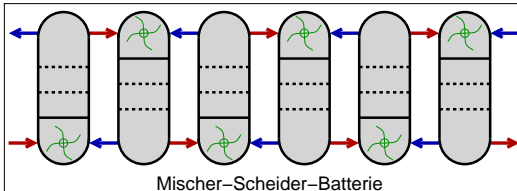
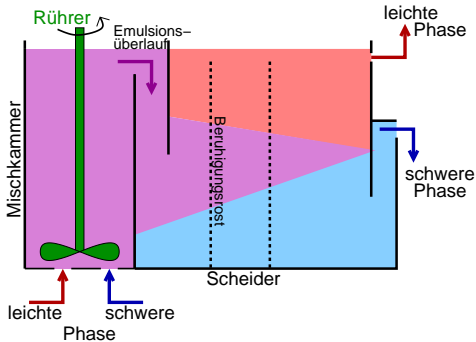


- ▶ $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ löslich in organischen Extraktionsmitteln, z.B. versch. Diethylenglykol-Ether (z.B. Dibutyl-'Carbitol')



- ▶ verschiedene Prozesse (Firmen)
 - ▶ INCO-Prozess (INCO Europe Ltd., 1972)
 - ▶ Minataur-Prozess (Mintek Alternative Technology for Au-Refining)
 - ▶ HAUREX (Halwachs Aurum Extraction)
- ▶ Flüssig-Flüssig-Extraktion
 - ▶ diskontinuierlich: 'Scheidetrichter'
 - ▶ kontinuierlich: Kolonnen (Drehbandkolonne, Füllkörpersäulen)
 - ▶ Mischer-Scheider-Batterien ↓
- ▶ chemische Reduktion der Tetrachloridogoldsäure, z.B. mit Oxalsäure

Mischer-Scheider-Batterien



Einleitung

Eigenschaften

Vorkommen

Gewinnung

Schwereretrennung

Amalgamierung

Cyanid-Laugung

Reinigung von Rohgold

Chemische Reinigung

Miller-Prozess

Wohlwill-Elektrolyse

Flüssig-Flüssig-Extraktionen

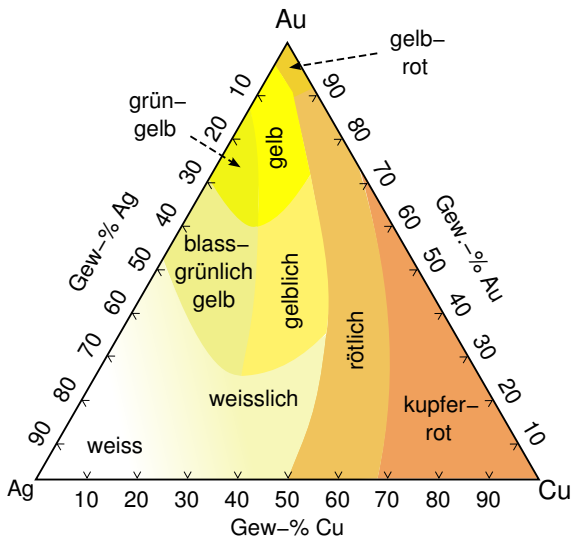
Verwendung, Legierungen

Zusammenfassung, Literatur

Verwendung, Legierungen

- ▶ **reines Au** \mapsto sehr duktil
 - ▶ Glas/Keramik: dekorative, sehr dünne Überzüge
 - ▶ Elektrotechnik: leitende Beschichtungen
 - ▶ Elektronik: Kontaktierung von Halbleitern
- ▶ **Legierungen** \mapsto bessere mechanische Eigenschaften
 - ▶ meist Legierung mit Cu oder Ag
(z.B. typische Goldmünzen: 90 % Au, 10 % Cu)
(‘Goldmedaille’: 6 g Gold, Rest: Ag)
 - ▶ Feingehalt in Tausendsteln (z.B 970 Gold)
 - ▶ früher auch in Karat (reines Au = 24-karätig)
 - ▶ Dentaltechnik/Zahnersatz: 70 % Au, + Pt-Metalle, Ag, Cu oder Zn
 - ▶ Weissgold: + Cu, Ni oder Ag; Au-Gehalt: 30 - 75 %
(z.B. 333)

Farben der Au-Ag-Cu-Legierungen



Zusammenfassung

- ▶ **Gewinnung/Rohstoffe**
 - ▶ Gewinnung ausgehend von reinem Gold (Untertage, Tagebau)
 - ▶ rentabel bis zu Au-Gehalten von 1 g/t Erz
 - ▶ zunehmend auch Recycling-Gold
 - ▶ weitere Au-Quelle: Anodenschlamm der Cu-Elektrolyse
- ▶ **Rohgold** bis ca. 90 % Au
 - ▶ Schwereretrennung (Goldwäsche), ggf. + Sulfidröstung
 - ▶ Amalgamierung
 - ▶ Cyanidlaugung, heute im CIP-Prozess
- ▶ **Aufreinigung zu Feingold**
 - ▶ Miller-Prozess (bis 99.6 % Au)
 - ▶ Elektrolytische Raffination (Wohlwill-Elektrolyse) \mapsto > 99.98 % Au
 - ▶ neuere Entwicklungen: Solvent-Extraktion von Tetrachlorido-Goldsäure
- ▶ **Verwendung**
 - ▶ reines Feingold: Elektronik, Wertanlage
 - ▶ Legierungen: Schmuck, Dentalgold, usw.

Literatur

- ▶ Bücher, Artikel
 - ▶ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Gold, Gold Alloys, and Gold Compounds, Wiley-VCH (2012).
 - ▶ J. O. Marsden, C. I. House: The Chemistry of Gold Extraction; Society of Mining (2006).
 - ▶ G. Agricola: De re metallica libri XII; Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen (1556).