

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237876**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419685**

(51) Int.Cl.

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 11/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **05.12.2016**

(54)

Sposób odzysku złota z materiałów odpadowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.06.2018 BUP 13/18

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.06.2021 WUP 12/21

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAREK WOJNICKI, Kraków, PL
KRZYSZTOF FITZNER, Kraków, PL**

PL 237876 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku złota z materiałów odpadowych, takich jak zużyta elektronika, a także odpady z przemysłu górniczego i hutniczego.

Wśród wielu stosowanych sposobów odzysku metali szlachetnych, w szczególności złota, platyny i palladu, dominują metody hydrometalurgiczne, opierające się głównie na operacjach ługowania, elektrolizy i strącania tych metali. Odbywa się to między innymi metodami redukcji jonów tych metali, wytrącania soli metali, sorpcji na wymienniczkach jonowych, adsorpcji na różnego rodzaju sorbentach itp.

Znany jest z polskiego zgłoszenia patentowego nr P.401391 sposób separacji platyny, złota i palladu z wodnych roztworów zawierających jony chlorkowe, który polega na adsorpcji jonów tych metali na węglu aktywnym z równoczesną redukcją niektórych z nich poprzez utworzenie fazy metalicznej na powierzchni węgla.

Ponadto w polskim zgłoszeniu patentowym nr P.402414 ujawniono sposób odzysku metalicznego złota z wodnych roztworów zawierających jony chlorkowe z wykorzystaniem reakcji fotochemicznej. Otrzymane złoto jest w formie metalicznej, natomiast fotokatalizatorem w procesie są związki o wzorze ogólnym $M'M''O_4$, gdzie: $M' = Bi, Y, In, Pb, Cd$; $M'' = V, Mo, W, Cr$ oraz ich roztwory stałe.

Również znany jest z polskiego opisu patentowego PL 201400 B1 sposób wydzielania złota i platynowców z surowców o różnej zawartości tych metali, w którym surowce roztwarza się w mieszaninie HCl i utleniaczy i dodaje do otrzymanego roztworu, zawierającego chlorkowe kompleksy złota, platyny, palladu i rodu, znanego selektywnego ekstrahenta złota. Następnie rozdziela się fazy (wodną i olejową), z ekstraktu redukuje się Au, a do rafinatu dodaje się chlorku amonu. W ten sposób otrzymuje się chloroplatynian amonu, z którego otrzymuje się platynę. Z pozostałego roztworu, otrzymanego po odfiltrowaniu chloroplatynianu amonu, uzyskuje się osad wodorotlenków, głównie rodu i roztwór zawierający pallad, po czym z tego roztworu wydziela się pallad, a z pozostałych osadów wodorotlenków uzyskuje się między innymi rod. Wynalazek charakteryzuje się tym, że z powstających na wszystkich etapach rozdziału i rafinacji metali odpadowych roztworów porafinacyjnych i poredukcyjnych, zawierających metale szlachetne o stężeniu łącznie poniżej 5 g/dm^3 , wydziela się metale szlachetne na drodze sorpcji na jonicie, korzystnie na anionicie w formie polistyrenu usieciowanego grupami tiomocznikowymi. Następnie nasycony metalami szlachetnymi jonit spala się w temperaturze około 800°C , a pozostałość po spalaniu jonitu, stanowiący bogaty koncentrat metali szlachetnych, zwraca się do etapu roztwarzania surowca.

W publikacji Agevva L.D., Kolpakova A. N., Kovyorkina T.V., Potsyapun P.N., Buinovskii A. S., pt. "Mechanism and kinetics of the sorption of platinum, palladium and gold on activated carbon from UV-illuminated chloride solution", J. Anal. Chem., Vol. 56, Nr 2, 2011, str. 137–139 zamieszczone są wyniki badań dotyczące procesu adsorpcji kompleksów chlorkowych złota(III), platyny(IV) i palladu(II) z roztworów wodnych naświetlanych promieniowaniem UV. Autorzy przedstawili optymalne warunki stężeniowe dla usuwania jonów Pt, Pd, Au z wysoką wydajnością odpowiednio 0.996, 0.989, 0.998. Według autorów optymalna masa węgla to 0.3 g/10 ml roztworu zawierającego $4.37 \times 10^{-4} \text{ M}$ palladu i $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ platyny, zalecane pH roztworu to przedział od 1–3, natomiast czas naświetlania roztworu to około 25 minut.

W publikacji Marek Wojnicki, Magdalena Luty-Błocho, Robert P. Socha, Krzysztof Mech, Zbigniew Pędzich, Krzysztof Fitzner, Ewa Rudnik pt. "Kinetic studies of sorption and reduction of gold(III) chloride complex ions on activated carbon Norit ROX 0.8", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, Volume 29, str. 289–297, ujawniono wyniki badań dotyczących procesu usuwania jonów kompleksowych złota(III) przy użyciu węgla aktywnego Norit ROX 0.8. W pracy wykazano iż proces adsorpcji związany jest z równoczesną redukcją złota(III) do formy metalicznej, co umożliwia prowadzenie procesu z dużą wydajnością.

Z kolei w artykule Marek Wojnicki, Ewa Rudnik, Magdalena Luty-Błocho, Robert P. Socha, Zbigniew Pędzich, Krzysztof Fitzner, Krzysztof Mech pt. "Kinetic studies of gold recovery from diluted chloride aqueous solutions using activated carbon Organosorb 10 CO", Australian Journal of Chemistry, 2015, str. 254–261, autorzy przedstawili wyniki badań nad zjawiskiem adsorpcji jonów złota(III) na powierzchni węgla aktywnego Organosorb 10CO. W badaniach wykorzystywano kwaśne roztwory wodne zawierające wyłącznie jony chlorkowe oraz jony Au(III). Wykazały one, iż na powierzchni węgla aktywnego biegnie reakcja redukcji złota do formy metalicznej. Ponadto w wyniku analizy mechanizmu stwierdzono, iż proces ten objęty jest tzw. kontrolą mieszaną. Oznacza to, że znaczący wpływ na szybkość procesu ma zarówno dynamika płynu, jak również parametry stężeniowe oraz temperatura roztworu.

Sposób odzysku złota z materiałów odpadowych polega na tym, że rozdrobnione odpady poddaje się kwaśnemu ługowaniu w obecności jonów chlorkowych i/lub siarczanowych i/lub azotanowych. Następnie po odfiltrowaniu uzyskany wieloskładnikowy kwaśny roztwór wodny o $\text{pH} \leq 5$ poddaje się działaniu węgla aktywnego. Z kolei po osiągnięciu stanu równowagi adsorpcji jonów Cu, Ni, Fe, Sn, Pb, Zn oraz obniżeniu stężenia jonów złota (III) roztwór filtruje się. Uzyskany adsorbent przepłukuje się stężonym kwasem nieorganicznym o stężeniu co najmniej 0,1% otrzymując na jego powierzchni złoto w postaci metalicznej.

Przedstawiony powyżej sposób separacji złota od innych mniej szlachetnych metali wykorzystuje efekt adsorpcji jonów tych metali na węglu aktywnym z równoczesną redukcją tylko złota(III) do formy metalicznej.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że umożliwia on usunięcie do 99% złota, zawartego w przerabianych odpadach z równoczesnym oddzieleniem go od innych metali mniej szlachetnych, takich jak: Cu, Fe, Ni, Zn, Al, Pb, Sn.

P r z y k ł a d. Złom elektroniczny w postaci granulatu o uziarnieniu do 5 mm, zawierający złoto w ilości 27 1120 ppm, miedź w ilości 19,1–7,5% wagowych, aluminium w ilości 1,0–7,5% wagowych, żelazo w ilości 0,5–4,3% wagowych, nikiel w ilości 0,20–2,2% wagowych oraz cynk w ilości 0,1–2,5% wagowych poddano ługowaniu mieszaniną, w skład której wchodzi 1 część objętościowa 36% HCl i 5 części objętościowe perhidrolu.

Do roztworu zawierającego jony proste oraz kompleksy chlorkowe Au, Cu, Fe, Zn i Al dodano węgiel aktywny w postaci peletów w ilości 0,5 g na 1 dcm³ filtratu. Po osiągnięciu stanu równowagi adsorpcji jonów Cu, Ni, Fe, Sn, Pb, Zn oraz obniżeniu stężenia jonów złota(III) do poziomu $9,85 \times 10^{-5}$ g/dcm³, roztwór filtruje się w celu usunięcia węgla aktywnego. Otrzymany roztwór, który zawiera jony Cu, Ni, Fe, Sn, Pb, Zn lub/i ich kompleksy poddaje się dalszej obróbce znanymi metodami w celu odzysku tych metali. Otrzymany adsorbent, wzbogacony w złoto i niewielkie ilości Cu, Ni, Fe, Sn, Pb, Zn przepłukuje się kwasem solnym o stężeniu 5%. W wyniku płukania oraz zmiany pH, jony Cu, Ni, Fe, Sn, Pb, Zn oraz ich kompleksy ulegają desorpcji i przechodzą do roztworu, natomiast złoto pozostaje na powierzchni adsorbentu w formie metalicznej, gotowej do dalszej przeróbki. Znalazło to odzwierciedlenie w wynikach badań XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) próbek adsorbentu po procesie odzysku złota, które potwierdzają obecność wyłącznie formy metalicznej złota, które zamieszczone są w diagramie zamieszczonym poniżej. Złoto od węgla aktywnego odseparowuje się w procesie spalania węgla, ługowania wodą królewską lub inną technologią. W zależności od oczekiwanej czystości złota może zostać ono poddane dalszym procesom rafinacji.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób odzysku złota z materiałów odpadowych polegający na poddaniu wieloskładnikowego kwaśnego roztworu wodnego o $\text{pH} \leq 5$ działaniu węgla aktywnego, a po osiągnięciu stanu równowagi adsorpcji jonów Cu, Ni, Fe, Sn, Pb, Zn oraz obniżeniu stężenia jonów złota(III) roztwór filtruje się, a uzyskany adsorbent przepłukuje się stężonym kwasem nieorganicznym o stężeniu co najmniej 0,1% **znamienny tym**, że odpady poddaje się rozdrobnieniu, a następnie kwaśnemu ługowaniu w obecności jonów chlorkowych i/lub siarczanowych i/lub azotanowych.

Rysunek

