(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 440757 A1**

(12) # Opis zgłoszeniowy wynalazku
(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **440757**
(22) Data zgłoszenia: **2022.03.25**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.10.02 BUP 40/2023**

(51) MKP:
C22B 7/00 *(2006.01)*
C22B 11/00 *(2006.01)*

(71) Zgłaszający:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(-y):
MAREK WOJNICKI, Kraków, PL
KAROLINA KOŁCZYK-SIEDLECKA, Kraków, PL
REMIGIUSZ KOWALIK, Kraków, PL
PIOTR ŻABIŃSKI, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
Patrycja Rosół, Kraków, PL

(54) Tytuł:
Sposób odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych i układ do odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych

(57) Skrót opisu:
Przedmiotem zgłoszenia jest sposób odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonego odpa-dowego roztworu wodnego, zawierającego do 100 mg/dm^3 metali szlachetnych Pt, Pd, Rh, Au, który polega na tym, że odpadowy roztwór wodny o temperaturze 19 – 40°C, po ustaleniu jego odczynu pH > 1, wprowadza się w sposób ciągły, z prędkością 0,5 – 50000 ml/min do złoża węgla aktywnego umieszczonego w kolumnie sorpcyjnej, usytuowanej wewnątrz reaktora mikrofalowego i ogrzewa promieniowaniem mikrofalowym do osiągniecia temperatury roztworu 200 – 240°C. Częstotliwość promieniowania mikrofalowego wynosi 1 – 3000 GHz, natomiast moc reaktora mikrofalowego wynosi 200 – 100000 W. Jednocześnie dokonuje się w sposób ciągły pomiaru ciśnienia wewnątrz kolumny i utrzymuje je w zakresie 4 – 50 bar oraz monitoruje się zawartość metali szlachetnych w pozostałym po procesie roztworze wyjściowym. Korzystnie proces prowadzi się do momentu całkowitego wysycenia metalami szlachetnymi węgla. Zgłoszenie dotyczy także układu do odzysku Pt Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonego odpadowego roztworu wodnego, w którym zbiornik wejściowy (1) jest przyłączony do pompy wysokociśnieniowej (2), za którą usytuowany jest wymiennik ciepła (3), który jest połączony z jednej strony z kolumną sorpcyjną (4), w postaci rurki wypełnionej stałym złożem węgla aktywnego, umieszczonej wewnątrz reaktora mikrofalowego (5), a z drugiej z regulatorem ciśnienia wstecznego (6) za którym znajduje się zbiornik wyjściowy (7). Wszystkie elementy układu połączone są z jednostką centralną (8), w której kontrolowane są parametry procesu.

PL 440757 A1

Sposób odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych i układ do odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych.

Przedmiotem wynalazku jest sposób do odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych, mogące znaleźć zastosowane do odzysku metali w zakładach przerabiających elektrolity o niskiej zawartości metali szlachetnych. Wynalazek dotyczy również układu do odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych.

Wiele zakładów przemysłowych generuje odpady zawierające metale szlachetne, np. huty i zakłady recyklingu metali z zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego, mennice, zakłady zajmujące się przetwórstwem siatek katalitycznych. Odzysk metali szlachetnych tj. złota, platyny oraz palladu jest istotny nie tylko ze względów ekonomicznych, ale również i ekologicznych. Wiadome jest, że związki tych metali wykazują właściwości toksyczne, a w niektórych przypadkach również mutagenne. Dlatego procesy odzyskiwania tych metali muszą być prowadzone ze szczególną dbałością o środowisko naturalne. Z punktu widzenia opłacalności prowadzonego procesu, odzysk powinien być przeprowadzony w możliwie najtańszy sposób umożliwiający wysoką efektywność przy niskich nakładach zarówno energetycznych jak i materiałowych. Ponadto otrzymywane w wyniku procesu odpady powinny być możliwe do utylizacji w równie prosty i bezpieczny sposób.

Z opisu patentowego PL237876 B1 znany jest sposób odzysku złota z materiałów odpadowych, który 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 pH ≤ 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.

Znany jest z opisu patentowego PL232939 B1 sposób odzysku metalicznego złota z roztworów wodnych zawierających jony chlorkowe. Proces redukcji jonu metalu przebiega na powierzchni półprzewodników o wzorze ogólnym $M'M''O_4$ gdzie M'= Bi, Y, In, Pb, Cd; M" = V, Mo, W, Cr oraz ich roztworów stałych i mieszanin. Sposób polega na adsorpcji jonów kompleksowych złota na powierzchni półprzewodnika i redukcji jonu złota elektronem wzbudzonym do pasma przewodzenia w wyniku absorpcji światła naturalnego i/lub sztucznego oraz ich usunięciu z roztworu razem z półprzewodnikiem poprzez filtrację, gdzie otrzymany osad filtracyjny zawierający metaliczne złoto i półprzewodnik jest selektywnie rozdzielany w wyniku rozpuszczania półprzewodnika kwasem mineralnym.

W opisie patentowym PL228374 B1 ujawniono proces separacji platyny, palladu i złota z wodnych roztworów chlorkowych, który charakteryzuje się tym, że wykorzystuje się efekt adsorpcji jonów tych metali szlachetnych z chlorkowych roztworów wodnych na węglu aktywnym z równoczesną redukcją niektórych z nich polegającą na utworzeniu fazy stałej metalu na powierzchni węgla. Szybkości poszczególnych etapów w tych procesach zależą od temperatury roztworu, stężenia początkowego jonów metali, ilości dodanego węgla aktywnego, szybkości mieszania oraz pH roztworu.

Znany z opisu patentowego PL234892 B1 sposób rozdziału platyny i palladu z roztworów wodnych zawierających jony chlorkowe polega na tym, że do roztworu wodnego, zawierającego jony chlorkowe oraz jony Pt (IV) i Pd (II) wprowadza się alkohol, zawierający od 1 do 4 atomów węgla, w ilości zapewniającej co najmniej dwukrotny nadmiar względem stężenia jonów Pt (IV). Następnie mieszaninę poddaje się reakcji fotochemicznej poprzez naświetlanie promieniowaniem o długości fali z zakresu 190 - 900 nm, po czym roztwór poddaje się filtracji otrzymując metaliczną platynę oraz przesącz, zawierający jony palladu (II).

Znane są z publikacji R. Gilchrist i E. Wichers pt. „A Procedure for the Separation of the Six Platinum Metals from One Another and for tir Gravimetric Determination 1,2", Journal of the American Chemical Society, 1935, 57(12): p. 2565-2573, metody separacji platyny od palladu, bazujące na wykorzystaniu różnicy w iloczynie rozpuszczalności ich soli amonowych. Jednak w wyniku tego procesu generowane są odpady, które wciąż zawierają około 5g/L tych soli. Taka technologia jest obecnie stosowana np. w Mennicy Metale Szlachetne (Radzymin, Polska), gdzie podczas odzysku pozostałych w roztworze metali tj. Pt, Pd oraz nieznacznych ilości Au, firma nadal notuje znaczące straty metali szlachetnych.

W procesach odzyskiwania metali szlachetnych ważna jest czystość metali, co ma kluczowy wpływ na ich cenę. Jednakże niejednokrotnie ze względów ekonomicznych, korzystniejszy i ważniejszy jest sam odzysk i sprzedaż mieszaniny metali, bez ich dalszej separacji. Najczęściej procesy oczyszczania są złożone i wieloetapowe . Obecnie wiele takich technologii zostało już opracowanych, natomiast w dalszym ciągu wyzwanie technologiczne stanowi odzysk metali szlachetnych z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych.

Znane są metody odzysku metali szlachetnych na drodze procesów pirometalurgicznych, m.in. z publikacji M. Chen i in., pt.: Recovery of Precious Metals (Au, Ag, Pt, and Pd) from Urban Mining Through Copper Smelting, Metallurgical and Materials Transactions B, 2020. 51(4): p. 1495-1508, gdzie opisano rozwiązania pozwalające na równoczesny odzysk Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozproszonych źródeł. Autorzy pracy analizowali rozkład metali szlachetnych w równowadze pomiędzy kamieniem miedziowym, a trzema różnymi żużlami zawierającymi metale szlachetne. Próbki przetapiano w piecu w temperaturze 1300°C w kontrolowanej atmosferze gazowej, następnie studzono je z dużą szybkością. Stwierdzono, że po procesie metale szlachetne przechodziły do fazy metalicznej, uzyskano stopy miedzi zawierające te metale.

Metody oparte na pirometalurgii są bardzo energochłonne gdyż bazują na wykorzystaniu ciekłej miedzi jako kolektora metali szlachetnych. Alternatywą dla procesów pirometalurgicznych są procesy hydrometalurgiczne, oparte na odzysku metali z roztworów wodnych, do których zalicza się m.in. ekstrakcję, adsorpcję, selektywne strącanie czy elektrochemiczne osadzanie. Przykładowo, znane są metody oparte na ekstrakcji, które opisano np. w publikacji V.T. Nguyen i in., pt.: Separation of precious metals by split-anion extraction using water-saturated ionic liquids, Green Chemistry, 2020, 22(23): p. 8375-8388, które również cechują się dużą energochłonnością. Ponadto stosowane zwykle do ekstrakcji odczynniki wykazują dużą toksyczność. Z praktycznego punktu widzenia oznacza to konieczność stosowania dodatkowych systemów zabezpieczających celem eliminacji zanieczyszczeń toksycznymi związkami organicznymi.

Znany jest z publikacji M. Wojnicki i in. 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, Vol. 29, (2015), pp. 289-297, sposób odzyskiwania śladowych ilości jonów złota w procesie adsorpcji kompleksów chlorkowych złota (III) na węglu aktywnym. Węgiel aktywny jest stosowany jako adsorbent w wielu procesach, m.in. w procesach odzysku metali szlachetnych. W innej publikacji: M. Wojnicki i in., pt. „Batch reactor vs. flow column – mechanistic investigation and modeling of Au(III) ions adsorption from aqueous solutions containing Ni^{2+}, Na^{+}, Cl^{-} and ClO^{4-} as impurities", Sustainable Materials and Technologies, Vol. 23, (2020), opisano proces adsorpcji w kolumnie przepływowej. W badaniach stosowano kolumnę o średnicy 7,2 mm i całkowitej objętości równej 1,458 cm^3, którą wypełnioną węglem aktywnym, a szybkość przepływu wynosiła 1200 mL/h. W pracy analizowano ponadto wpływ ilości węgla na adsorpcję jonów Au(III).

Znane są także metody odzysku metali, realizowane w sposób ciągły w reaktorach przepływowych, bazujące na ekstrakcji jonowymiennej.

Przykładowo, w publikacji Sami Virolainen, Ilkka Suppula, Tuomo Saini pt.: Continuous ion exchange for hydrometallurgy: Purification of Ag(I)–NaCl from divalent metals with aminomethylphosphonic resin using counter-current and cross-current operation, Hydrometallurgy142 (2014) 84-93, oczyszczano roztwór jonów srebra z takich metali jak magnez, cynk, wapń, ołów. Układ pomiarowy składał się z ośmiu kolumn zawierających żywice jonowymienne i regulatora przepływu, roztwory przed pomiarami zostały odgazowane. Po każdym eksperymencie kolumny były przepłukiwane eluentem, celem regeneracji żywic.

Dotychczas stosowane rozwiązania równoczesnego odzysku jonów kilku metali, wymagają użycia złożonych układów przepływowych opartych o żywice jonowymienne, co znacząco podnosi koszty oraz komplikuje proces. Ponadto znane metody pozwalają zwykle odzyskać w pierwszym etapie tylko około 99% metalu, natomiast powstające popłuczyny oraz strumienie odpadowe są utylizowane. W efekcie notuje się znaczne straty metali szlachetnych. Według doniesień FORBES opisanych na stronie https://www.forbes.pl/biznes/srebro-i-zloto-w-szwajcarskich-sciekach-jest-warte-miliony/5f231p2, jak ustalili naukowcy, w szwajcarskich ściekach można znaleźć złoto i srebro. Według szacunków, rocznie jest to około aż 43 kilogramy złota i prawie 3 tony srebra.

Celem wynalazku jest opracowane sposobu równoczesnego odzyskiwania metali szlachetnych Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych oraz układu do ograniczenia strat tych metali, o dużej wydajności, przy niskim koszcie inwestycyjnym oraz operacyjnym.

Istota sposobu odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonego odpadowego roztworu wodnego, zawierającego do 100 mg/dm^3 metali szlachetnyc Pt, Pd, Rh, Au, w którym odpadowy roztwór wodny jest przepuszczany przez złoże węgla aktywnego, a zaadsorbowane jony metali szlachetnych odzyskuje się z powierzchni węgla aktywnego znanymi metodami, zwłaszcza poprzez spalenie węgla lub rozpuszczenie metali szlachetnych mieszaniną silnie utleniających kwasów, natomiast pozostały

po procesie roztwór wyjściowy poddaje się procesom neutralizacji, charakteryzuje się tym, że, odpadowy roztwór wodny o temperaturze 19-40°C, po ustaleniu jego odczynu pH>1, wprowadza się w sposób ciągły, z prędkością 0,5 - 50000 ml/min do złoża węgla aktywnego umieszczonego w kolumnie sorpcyjnej, usytuowanej wewnątrz reaktora mikrofalowego i ogrzewa promieniowaniem mikrofalowym do osiągniecia temperatury roztworu 200-240°C. Częstotliwość promieniowania mikrofalowego wynosi 1-3000 GHz, natomiast moc reaktora mikrofalowego wynosi 200-100000 W. Jednocześnie dokonuje się w sposób ciągły pomiaru ciśnienia wewnątrz kolumny i utrzymuje je w zakresie 4-50 bar oraz monitoruje się zawartość metali szlachetnych w pozostałym po procesie roztworze wyjściowym.

Korzystnie, proces prowadzi się do momentu całkowitego wysycenia metalami szlachetnymi węgla aktywnego.

Korzystnie, ustala się odczyn odpadowego roztworu wodnego pH= 7.

Korzystnie, częstotliwość promieniowania mikrofalowego wynosi 2,45 GHz.

Istota układu do odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonego odpadowego roztworu wodnego, zawierającego zbiornik wejściowy odpadowego roztworu wodnego, pompę wysokociśnieniową, pojemnik wyjściowy roztworu pozostałego po procesie oraz jednostkę centralną do zbierania informacji o parametrach procesu i ich regulacji, charakteryzuje się tym, że zbiornik wejściowy jest przyłączony do pompy wysokociśnieniowej, za którą usytuowany jest wymiennik ciepła, który jest połączony z jednej strony z kolumną sorpcyjną, w postaci rurki wypełnionej stałym złożem węgla aktywnego, umieszczonej wewnątrz reaktora mikrofalowego, a z drugiej z regulatorem ciśnienia wstecznego, za którym znajduje się zbiornik wyjściowy. Wszystkie elementy układu połączone są z jednostką centralną, w której kontrolowane są parametry procesu.

Sposób i układ do odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych cechuje wysoka skuteczność i większa wydajność, nawet powyżej 99,9%, w porównaniu do znanych rozwiązań, przy

jednocześnie niskich kosztach zastosowanych materiałów sorpcyjnych. Ponieważ jest to proces ciągły, można go prowadzić bez przerw technologicznych, korzystnie do momentu całkowitego wysycenia kolumny. Czas wysycenia kolumny zależy m.in. od stężenia jonów metali szlachetnych w elektrolicie i następuje w momencie, gdy zostanie zaadsorbowane co najmniej 10% wagowych metali szlachetnych względem masy adsorbentu. Z tego względu monitoruje się zawartość metali szlachetnych w pozostałym po procesie roztworze wyjściowym.

Dodatkowymi korzyściami stosowania węgla aktywnego jako adsorbenta, są czynniki ekonomiczne oraz ekologiczne. Mianowicie, materiał ten może być pozyskiwany z materiałów odpadowych organicznych jak na przykład pestki owoców, przez co cechuje się brakiem toksyczności oraz jest tani.

Sposób i układ do odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych, według wynalazku, objaśniono poniżej w praktycznych przykładach realizacji oraz na rysunku, na którym na fig. 1 przedstawiono obraz mikroskopowy powierzchni węgla otrzymanego po procesie opisanym w przykładzie 1, na fig. 2 analizę EDS punktu „003" zaznaczonego na fig. 1, na fig. 3 obraz mikroskopowy powierzchni węgla po procesie opisanym w przykładzie 2, a na fig. 4 schemat układu do odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych.

Przykład 1

Do odzysku Pt, Pd, Rh, Au, wykorzystano roztwór o następujących stężeniach metali szlachetnych: 5,556 mg/dm^3 Pt, 7,775 mg/dm^3 Au, 5,395 mg/dm^3 Pd i 3,425 mg/dm^3 Rh. Odczyn pH roztworu wynosił 7, a temperatura początkowa 20°C. Roztwór w ilości 25 ml wprowadzano w sposób ciągły z prędkością 1 ml/min do kolumny sorpcyjnej, umieszczonej w reaktorze mikrofalowym o maksymalnej mocy 1000 W. Kolumna sorpcyjna zawierała złoże węgla aktywnego o masie 0,08 g. W momencie,

gdy roztwór znalazł się w kontakcie z podłożem węglowym, został włączony reaktor mikrofalowy. Układ był ogrzewany promieniowaniem mikrofalowym o częstotliwości 2,45 GHz. Temperatura roztworu podniosła się do 230°C ze względu na obecność węgla aktywnego, który w wyniku działania promieniowania mikrofalowego ulegał gwałtownemu podgrzaniu. Podczas wprowadzania elektrolitu, dokonywano w sposób ciągły pomiaru ciśnienia wewnątrz kolumny i utrzymywano je na poziomie 40 bar, aby zapobiec wrzeniu elektrolitu wewnątrz kolumny sorpcyjnej i nie dopuścić do gwałtownego rozszerzenia pary wodnej na wyjściu z układu. Monitorowano zawartość metali szlachetnych w pozostałym po procesie roztworze wyjściowym. Proces zakończono po czasie 25 minut.

Skład odpadowego roztworu wodnego po procesie był następujący: <0,05 mg/dm^3 Pt, <0,05 mg/dm^3 Au, <0,05 mg/dm^3 Pd i <0,05 mg/dm^3 Rh. Odzysk wszystkich metali przekraczał 99,9%, a stężenia metali szlachetnych po procesie były poniżej progu oznaczalności dla zastosowanego analizatora (spektrometr emisyjny MP-AES 4200).

Na fig. 1 pokazano obraz mikroskopowy powierzchni węgla po procesie adsorpcji oraz redukcji jonów metali na jego powierzchni. Widoczne są jasne punkty, które składają się z metali wchodzących w skład odpadowego roztworu przed procesem. W celu potwierdzenia składu tych osadów, przeprowadzono analizy metodą EDS. Na fig. 2 przedstawiono analizę EDS punktu „003" zaznaczonego na fig. 1. Analiza ta pozwoliła na określenie następującego składu pierwiastkowego materiału po procesie adsorpcji: C – 14,23 % mas., O – 6,41% mas., Rh – 6,27 % mas., Pd – 12,09 % mas., Pt – 16,33 % mas., Au – 42,67 % mas. Otrzymane wyniki jednoznacznie dowodzą wysokiej skuteczności procesu adsorpcji w obecności mikrofal.

Zaadsorbowane na powierzchni węgla aktywnego jony metali szlachetnych odzyskano poprzez jego spalenie, a pozostały po sposobie roztwór poddano procesom neutralizacji.

Przykład 2

Do odzysku Pt, Pd, Rh, Au wykorzystano roztwór o następujących stężeniach metali: 6,50 mg/dm^3 Pt, 7,06 mg/dm^3 Au, 5,64 mg/dm^3 Pd i 3,39 mg/dm^3 Rh. Odczyn pH roztworu wynosił 7, a temperatura początkowa 20°C. Roztwór w ilości 50 ml wprowadzano w sposób ciągły z prędkością 1 ml/min do kolumny sorpcyjnej, umieszczonej w reaktorze mikrofalowym o maksymalnej mocy 1000 W. Kolumna sorpcyjna zawierała złoże węgla aktywnego o masie 0,02 g. W momencie, gdy podłoże węglowe znalazło się w kontakcie z roztworem, został włączony reaktor mikrofalowy. Układ był ogrzewany promieniowaniem mikrofalowym o częstotliwości 2,45 GHz. Temperatura roztworu podniosła się do 240°C ze względu na obecność węgla aktywnego, który w wyniku działania promieniowania mikrofalowego ulega gwałtownemu podgrzaniu. Podczas wprowadzania elektrolitu, dokonywano w sposób ciągły pomiaru ciśnienia wewnątrz kolumny i utrzymywano je na poziomie 40 bar, aby zapobiec wrzeniu elektrolitu wewnątrz kolumny sorpcyjnej i nie dopuścić do gwałtownego rozszerzenia pary wodnej na wyjściu z układu. Proces prowadzono 50 minut, do momentu całkowitego wysycenia metalami szlachetnymi węgla aktywnego.

Skład odpadowego roztworu wodnego po procesie był następujący: 2,95 mg/dm^3 Pt, 0,18 mg/dm^3 Au, 2,77 mg/dm^3 Pd i 2,68 mg/dm^3 Rh. W zależności od metalu, odzysk wynosił odpowiednio: 54,61% dla Pt, 97,45% dla Au, 50,89% dla Pd, 20,47% dla Rh.

Na fig. 3 pokazano zdjęcie SEM węgla aktywnego po procesie adsorpcji w kolumnie. Widoczne są niewielkie krystaliczne wydzielenia o charakterze metalicznym i stopowym.

Zaadsorbowane na powierzchni węgla aktywnego jony metali szlachetnych odzyskano poprzez ługowanie w wodzie królewskiej, a pozostały po sposobie roztwór poddano procesom neutralizacji.

Przykład 3

Układ do odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonych roztworów wodnych, zawiera zbiornik wejściowy 1 odpadowego roztworu wodnego, który jest przyłączony do pompy wysokociśnieniowej 2, za którą usytuowany jest wymiennik ciepła 3. Z jednej strony wymiennik ciepła 3 jest połączony z kolumną sorpcyjną 4, w postaci rurki wykonanej z teflonu, o średnicy wewnętrznej 0,3 cm i długości 3 cm, a z drugiej z regulatorem ciśnienia wstecznego 6, za którym znajduje się zbiornik wyjściowy 7. Kolumna sorpcyjna 4 jest wypełniona stałym złożem węgla aktywnego w postaci drobnego proszku i umieszczona wewnątrz reaktora mikrofalowego 5. Wszystkie elementy układu połączone są z jednostką centralną 8, gdzie kontrolowane są parametry procesu takie jak temperatura, ciśnienie, stężenie metali szlachetnych w roztworze.

Zbiornik wejściowy 1 zawiera odpadowy roztwór wodny, przeznaczony do procesu odzysku metali szlachetnych, który jest pompowany do układu z wykorzystaniem pompy wysokociśnieniowej 2. Roztwór przepływa przez wymiennik ciepła 3, a następnie przez kolumnę sorpcyjną 4. Podczas przepływu przez kolumnę sorpcyjną 4, roztwór ulega podgrzaniu promieniowaniem mikrofalowym emitowanym przez reaktor mikrofalowy 5. Aby ograniczyć koszty zużycia energii, odpadowy roztwór wodny po procesie adsorpcji w kolumnie sorpcyjnej 4, kierowany jest ponownie na wymiennik ciepła 3. Odebrane ciepło z odpadowego roztworu wodnego po procesie, wykorzystywane jest do wstępnego podgrzania nowego odpadowego roztworu wodnego, zawierającego Pt, Pd, Rh, Au, przed jego wejściem do kolumny sorpcyjnej 4. Dalej roztwór przepływa przez regulator ciśnienia wstecznego 6. Stosowanie regulatora jest konieczne ze względu na fakt, że w podwyższonej temperaturze roztwór ulega parowaniu, więc w przypadku braku regulatora ciśnienia, mogłoby dojść do niekontrolowanego wrzenia roztworu odpadowego. Po przejściu przez regulator ciśnienia wstecznego 6, roztwór zostaje zebrany w zbiorniku wyjściowym 7.

Wszystkie elementy układu podłączone są do jednostki centralnej 8, gdzie kontrolowane są parametry procesu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonego odpadowego roztworu wodnego, zawierającego do 100 mg/dm^3 metali szlachetnych Pt, Pd, Rh, Au, w którym odpadowy roztwór wodny jest przepuszczany przez złoże węgla aktywnego, a zaadsorbowane jony metali szlachetnych odzyskuje się z powierzchni węgla aktywnego znanymi metodami, zwłaszcza poprzez spalenie węgla lub rozpuszczenie metali szlachetnych mieszaniną silnie utleniających kwasów, natomiast pozostały po procesie roztwór wyjściowy poddaje się procesom neutralizacji, znamienny tym, że, odpadowy roztwór wodny o temperaturze 19-40°C, po ustaleniu jego odczynu pH>1, wprowadza się w sposób ciągły, z prędkością 0,5 - 50000 ml/min do złoża węgla aktywnego umieszczonego w kolumnie sorpcyjnej, usytuowanej wewnątrz reaktora mikrofalowego i ogrzewa promieniowaniem mikrofalowym do osiągniecia temperatury roztworu 200-240°C, a częstotliwość promieniowania mikrofalowego wynosi 1-3000 GHz, natomiast moc reaktora mikrofalowego wynosi 200-100000 W, a jednocześnie dokonuje się w sposób ciągły pomiaru ciśnienia wewnątrz kolumny i utrzymuje je w zakresie 4-50 bar oraz monitoruje się zawartość metali szlachetnych w pozostałym po procesie roztworze wyjściowym.
2. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że proces prowadzi się do momentu całkowitego wysycenia metalami szlachetnymi węgla aktywnego.
3. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że ustala się odczyn odpadowego roztworu wodnego pH= 7.
4. Sposób, według zastrz. 1, znamienny tym, że częstotliwość promieniowania mikrofalowego wynosi 2,45GHz.

5. Układ do odzysku Pt, Pd, Rh, Au z silnie rozcieńczonego odpadowego roztworu wodnego, zawierający zbiornik wejściowy odpadowego roztworu wodnego, pompę wysokociśnieniową, pojemnik wyjściowy roztworu pozostałego po procesie oraz jednostkę centralną do zbierania informacji o parametrach procesu i ich regulacji, znamienny tym, że zbiornik wejściowy (1) jest przyłączony do pompy wysokociśnieniowej (2), za którą usytuowany jest wymiennik ciepła (3), który jest połączony z jednej strony z kolumną sorpcyjną (4), w postaci rurki wypełnionej stałym złożem węgla aktywnego, umieszczonej wewnątrz reaktora mikrofalowego (5), a z drugiej z regulatorem ciśnienia wstecznego (6), za którym znajduje się zbiornik wyjściowy (7), natomiast wszystkie elementy układu połączone są z jednostką centralną (8), w której kontrolowane są parametry procesu.

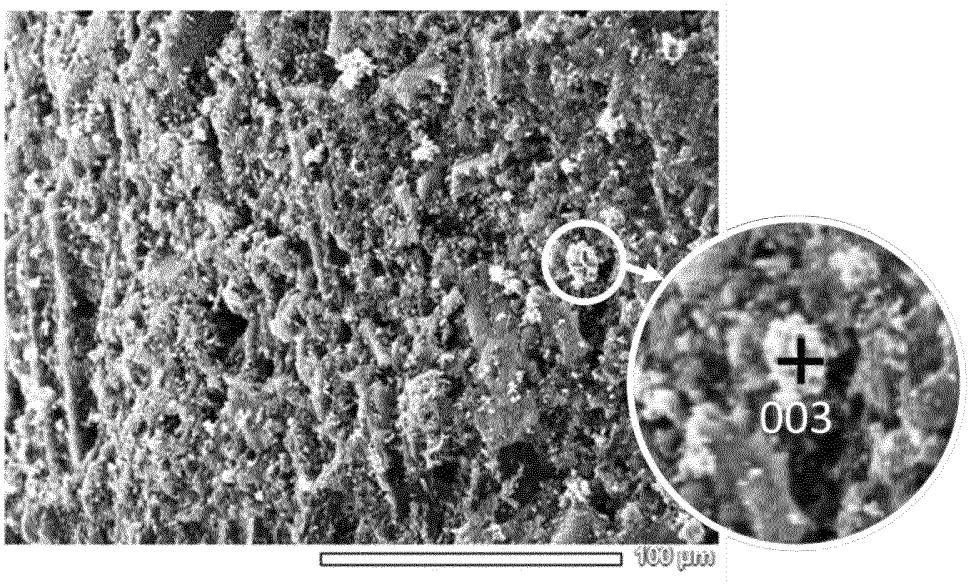
003
100 µm

Fig. 1

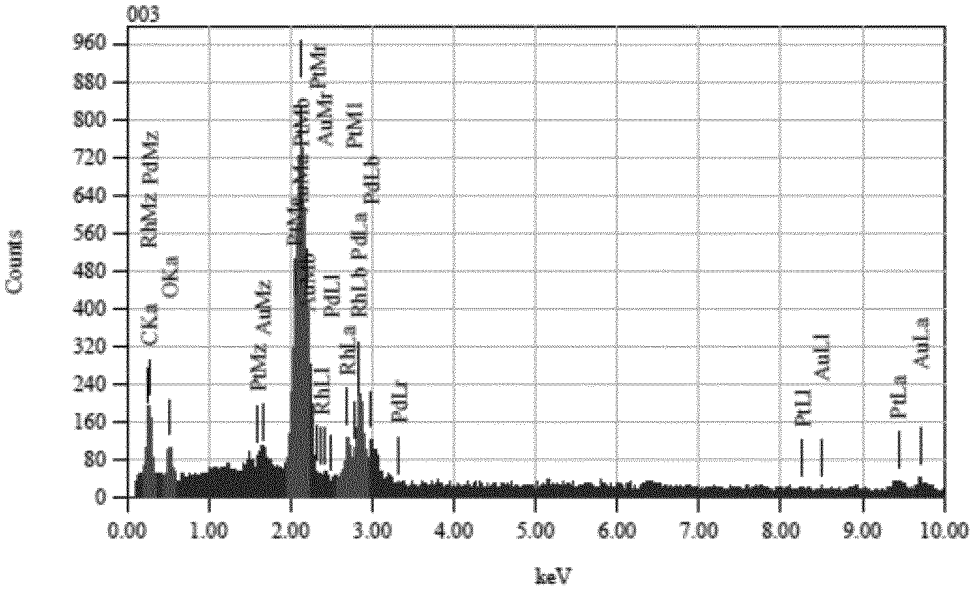
003
Counts
keV
CKa
OKa
RhMz
PdMz
PtMz
AuMz
RhLl
PdLl
RhLa
RhLb
PdLa
PdLb
PtMl
AuMr
PtMr
PdLr
PtLl
AuLl
PtLa
AuLa

Fig. 2

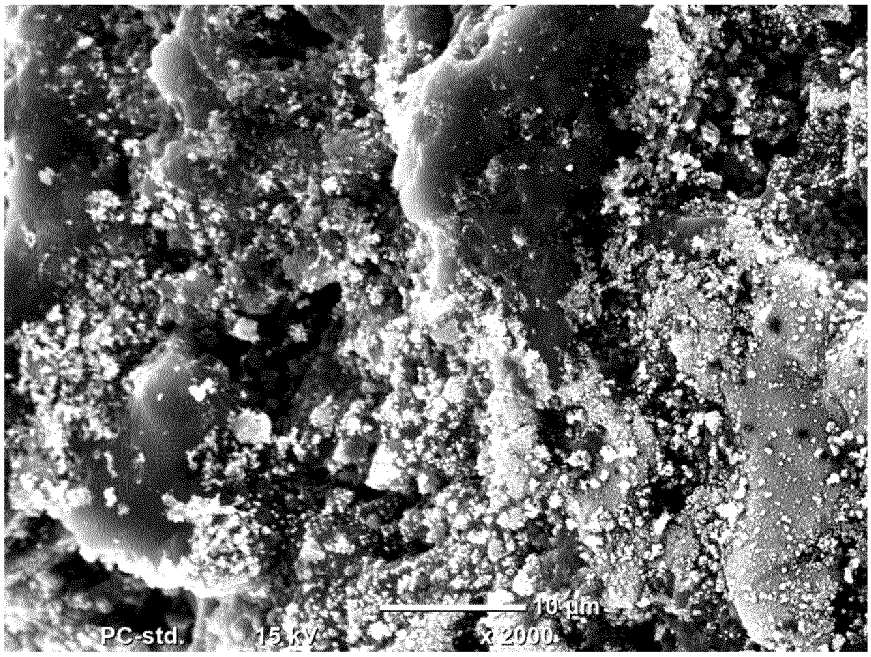

Fig. 3

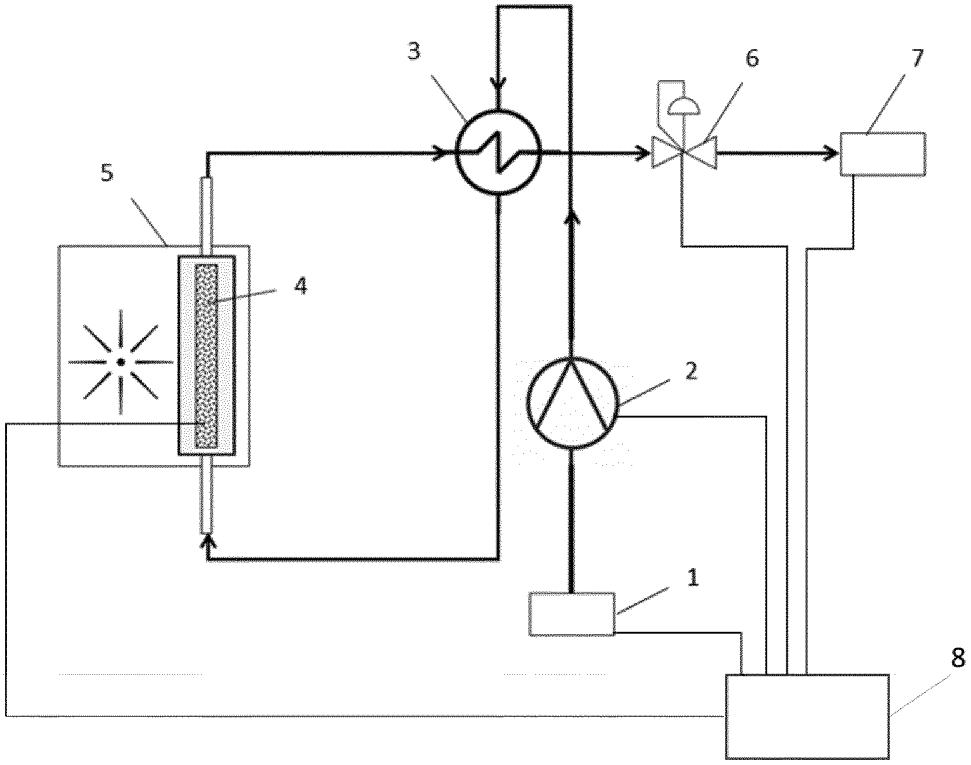

Fig. 4

URZĄD PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

al. Niepodległości 188/192
00-950 Warszawa, skr. poczt. 203
tel.: (+48) 22 579 05 55 | fax: (+48) 22 579 00 01
e-mail: kontakt@uprp.gov.pl | www.uprp.gov.pl

Departament Elektroniki i Mechaniki

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR **P.440757**

Klasyfikacja zgłoszenia: C22B7/00 (2006.01); C22B11/00 (2006.01)

Poszukiwania prowadzone w klasach: C22B7/00 (2006.01); C22B11/00 (2006.01)

Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: UPRP, ESPACENET,

Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	RO116213 B1; KHEIL OTTMAR [RO]; GOLCEA NICOLAE [RO]; 2000-11-30	1-5
A	CA2908046 A1; YAVA TECHNOLOGIES INC [CA]; 2014-10-02	1-5
A	„Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica"; M. Karnib, A. Kabbani, H. Holail, Z. Olama; Energy Procedia 50 (2014) 113 – 120	1-5

A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,
E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,
L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,
O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,
P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,
T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,
X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,
Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,
& – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.

Sprawozdanie wykonał: mgr inż. Mikołaj Aptacy data: 04.08.2022 r.

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/

Uwagi do zgłoszenia

Mikołaj Aptacy
aplikant ekspercki
tel. 22 579 06 97 lub 789 026 942
Mikolaj.Aptacy@uprp.gov.pl

Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego