



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑳ Numer zgłoszenia: 284521

㉑ Data zgłoszenia: 27.03.1990

㉒ IntCl⁵:
C01G 7/00
C22B 11/00
C22B 7/00

CZYTELNIA
OGÓLNA

⑤④ Sposób odzysku złota z frakcji niemetalicznej złomu elektronicznego

④③ Zgłoszenie ogłoszono:
07.10.1991 BUP 20/91

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.1993 WUP 12/93

⑦③ Uprawniony z patentu:
Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, PL

⑦② Twórcy wynalazku:
Piotr Kapias, Gliwice, PL
Andrzej Bednarek, Katowice, PL
Jan Ciosek, Katowice, PL
Roland Stasiak, Sosnowiec, PL
Eugeniusz Brzezina, Katowice, PL
Jerzy Zakrzewski, Gliwice, PL
Stanisław Sobierajski, Gliwice, PL
Anna Bielecka, Chorzów, PL
Ryszard Prajsnar, Gliwice, PL
Piotr Bednarek, Bytom, PL
Stanisław Wójcik, Katowice, PL
Jerzy Barszcz, Gliwice, PL
Lesław Okoń, Będzin, PL

⑤⑦ Sposób odzysku złota z frakcji niemetalicznej złomu elektronicznego zawierającej substancje organiczne, związki nieorganiczne, zwłaszcza SiO_2 i Al_2O_3 , oraz do 0,3% wagowych Au, drogą topienia w piecu hutniczym z dodatkiem węglanu sodu, a następnie utleniania uzyskanego stopu przy użyciu powietrza, powietrza wzbogaconego w tlen lub tlenu, **znamienny tym**, że frakcję niemetaliczną złomu elektronicznego topi się w temperaturze 1150-1500 K łącznie z odmiedziowanym szlamem anodowym z elektorafinacji miedzi zawierającym Pb i Ag, przy czym udział frakcji niemetalicznej złomu elektronicznego we wsadzie wynosi do 15% wagowych i dodatek węglanu sodu nie przekracza 30% wagowych a utlenianie uzyskanego stopu Au Ag Pb zawierającego wagowo: 0,01- 0,2% Au, 5 - 40% Pb i 60 - 95% Ag prowadzi się w temperaturze powyżej 1150 K, podając czynnik utleniający bezpośrednio na powierzchnię kąpeli bądź wprowadzając go do kąpeli przez lance lub dysze, a otrzymany stop zawierający powyżej 99% Au + Ag i poniżej 1% Cu przerabia się w znany sposób na Au i Ag.

SPOSÓB ODZYSKU ZŁOTA Z FRAKCJI NIEMETALICZNEJ ZŁOMU ELEKTRONICZNEGO

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób odzysku złota z frakcji niemetalicznej złomu elektronicznego zawierającej substancje organiczne, związki nieorganiczne, zwłaszcza SiO_2 i Al_2O_3 , oraz do 0,3% wagowych Au, drogą topienia w piecu hutniczym z dodatkiem węglanu sodu, a następnie utleniania uzyskanego stopu przy użyciu powietrza, powietrza wzbogaconego w tlen lub tlenu, z n a m i e n n y t y m, że frakcję niemetaliczną złomu elektronicznego topi się w temperaturze 1150 - 1500K łącznie z odmiedziowanym szlamem anodowym z elektrolizacji miedzi zawierającym Pb i Ag, przy czym udział frakcji niemetalicznej złomu elektronicznego we wsadzie wynosi do 15% wagowych i dodatek węglanu sodu nie przekracza 30% wagowych a utlenianie uzyskanego stopu Au Ag Pb zawierającego wagowo: 0,01 - 0,2% Au, 5 - 40% Pb i 60 - 95% Ag prowadzi się w temperaturze powyżej 1150 K, podając czynnik utleniający bezpośrednio na powierzchnię kąpielii bądź wprowadzając go do kąpielii przez lance lub dysze, a otrzymany stop zawierający powyżej 99% Au + Ag i poniżej 1% Cu przerabia się w znany sposób na Au i Ag.

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku złota z frakcji niemetalicznej złomu elektronicznego, stanowiącej produkt odpadowy w procesie mechanicznego przygotowania tego złomu do zasadniczego procesu odzyskiwania metali.

Złom elektroniczny, który stanowią zużyte lub wybrakowane elementy półprzewodnikowe, między innymi zużyte lub wybrakowane diody, tranzystory, układy scalone, zawierające elementy metaliczne zespolone z tworzywem niemetalicznym, poddaje się wstępnej przeróbce mechanicznej obejmującej ich rozdrabnianie i oddzielanie frakcji metalicznej zawierającej podstawową masę metali szlachetnych od frakcji niemetalicznej. Frakcję metaliczną przerabia się dalej znanymi sposobami w celu odzyskania z nich metali, zwłaszcza złota, natomiast frakcja niemetaliczna stanowi produkt odpadowy.

Frakcja niemetaliczna zawiera zazwyczaj jeszcze pewną niewielką ilość metali szlachetnych. Obecność tych metali we frakcji niemetalicznej wynika z niedoskonałości istniejących metod separacji oraz specyfiki połączeń faza niemetaliczna - faza metaliczna.

Pod względem chemicznym frakcja niemetaliczna złomu elektronicznego jest mieszaniną zawierającą około 50% wagowych substancji organicznych i około 50% związków nieorganicznych, głównie SiO_2 i Al_2O_3 , a zawartość złota w tej frakcji waha się w dość szerokich granicach i wynosi do 0,3% wagowych.

Dotychczas nie znane są sposoby przerabiania tego typu materiałów i odzyskiwania z nich złota.

Znanych jest natomiast wiele sposobów odzyskiwania metali, w tym również metali szlachetnych, z innego typu materiałów wdrnych, na przykład szlamów anodowych z procesu elektrolizacji miedzi.

W polskim opisie patentowym nr 118 491 przedstawione są sposoby przerobu szlamów anodowych, które zawierają znaczne ilości miedzi (do 80% wagowych), a także selenu, telluru, ołowiu, srebra, złota i nieco platynowców. W materiałach tych obecne są również tlenki takie jak Al_2O_3 , SiO_2 i CaO w ilości 2-30%. Materiały te, jak to wynika z części dotyczącej stanu techniki wymienionego opisu, można przerabiać stosując kombinację metod piro- i gazometalurgicznych. W pierwszej kolejności szlam anodowy poddaje się operacjom mającym na celu usunięcie miedzi, niklu, selenu i telluru i dopiero wówczas przez stopienie pozostałości po usunięciu tych metali odzyskuje się srebro w postaci stopu dore. Stop dore poddaje się elektrolizacji i otrzymuje srebro, a otrzymane szlamy przerabia się dalej w celu wydzielania złota i platynowców.

Wytwarzanie stopu dore jest często uważane za najbardziej kosztowny i skomplikowany etap procesu przerobu szlamów. Ponadto otrzymuje się wtedy szkodliwe substancje, np. tlenki selenu, arsenu i antymonu. Dlatego też, by wyeliminować te niedogodności według wynalazku przedstawionego w opisie patentowym nr 118 491 proponuje się wszystkie etapy procesu prowadzić w sposób hydrometalurgiczny.

Z polskiego opisu patentowego nr 144 831 znany jest sposób przerobu szlamów anodowych polegający na tym, że szlam zawierający poniżej 2% wagowych Cu topi się bez udziału dodatków technologicznych w atmosferze utleniającej w temperaturze powyżej 1000°C i uzyskuje stop srebrowo-selenowy oraz żużel ołowiowy. Stop srebrowo-selenowy poddaje się bezpośrednio rafinacji elektrolitycznej z wydzieleniem srebra na katodzie, a powstały w tym etapie wtórny szlam anodowy zawierający selenki srebra, złota i platynowców poddaje się konwertowaniu w temperaturze powyżej 700°C.

Rozwiązanie to dotyczy materiałów o wysokiej zawartości takich metali jak srebro i ołów oraz niskiej zawartości selenu i metali szlachetnych. Złoto zawarte w tych materiałach w trakcie procesu przeprowadza się do wtórnego szlamu anodowego, skąd odzyskuje się go w postaci stopu zawierającego złoto, srebro i platynowce.

Przerobu szlamów anodowych dotyczy również rozwiązanie znane z polskiego opisu patentowego nr 147 036.

Według tego rozwiązania szlamy anodowe topi się w temperaturze 1100°C z udziałem węgla sodu w ilości do 5% wagowych i koksiku w ilości do 2% wagowych. W wyniku takiego postępowania uzyskuje się stop srebrowo-ołowiowo-selenowy, żużel ołowiowy i pyły selenowe. Następnie stop srebrowo-ołowiowo-selenowy utlenia się w temperaturze powyżej 1000°C, przy czym proces ten można prowadzić w piecu kupelacyjnym lub w konwertorze. Jako czynnik utleniający stosuje się powietrze, powietrze wzbogacone w tlen lub tlen, podając go bezpośrednio na powierzchnię kąpieli bądź wdmuchując do kąpieli poprzez lance lub dysze.

Produktami procesu utleniania stopu srebrowo-selenowo-ołowiowego są: metal dore zawierający wagowo około 99% Ag i poniżej 1% Cu oraz pyły selenowe zawierające 10-40% Se. Tak wytworzone pyły selenowe przerabia się bezpośrednio na selen. Pyły powstające w procesie topienia wsadu zawraca się ponownie do tego procesu, bądź przerabia łącznie z pyłami selenowymi wytworzonymi w procesie utleniania stopu srebrowo-ołowiowo-selenowego. Żużel ołowiowy otrzymywany w procesie stapiania szlamu anodowego zawierający wagowo 40-70% Pb i 1-8% Ag przerabia się dalej znanymi sposobami w kierunku odzysku ołowiu i srebra. W tym celu żużel topi się redukcyjnie w piecu obrotowo-wahadłowym w temperaturze około 1200°C z dodatkiem koksiku, żelaza i sody uzyskując stop ołowiu ze srebrem zawierający wagowo 1-10% Ag przy uzysku powyżej 98%. Dalszy przerób stopu Pb-Ag prowadzi się korzystnie metodą elektorafinacji w roztworze kwasu fluorokrzemowego. W wyniku procesu elektorafinacji uzyskuje się ołów katodowy stanowiący produkt handlowy oraz szlam anodowy wtórny zawierający 20-50% Ag stanowiący materiał zwrotny do procesu stapiania.

Sposób według opisu patentowego nr 147 036 rozwiązuje problem odzyskiwania wielu metali zawartych w szlamie, nie przedstawia jednak możliwości odzyskiwania złota.

Sposób otrzymywania srebra i złota ze szlamu anodowego znany jest natomiast z opublikowanego polskiego opisu zgłoszeniowego P. 235351. Według tego sposobu do wylugowanego i przesuszonego szlamu wprowadza się węglan sodowy w ilości 25-40% wagowych oraz koksik w ilości 4-8% wagowych, całość topi się w temperaturze 973-1223 K, po czym dodaje krzemionkę w ilości 1-6 kg na 1 m² powierzchni kąpieli i przeprowadza rafinację powietrzem lub tlenem.

Rozwiązanie to dotyczy materiałów, których skład chemiczny jest zasadniczo różny od składu frakcji niemetalicznej złomu elektronicznego.

Szlam anodowy zawiera nierozpuszczalne w warunkach procesu elektrowyodróżnienia miedzi metaliczne srebro i złoto, ich siarczki, selenki i tellurki, siarczany i siarczki ołowiu, metaliczne odpady miedzi anodowej oraz nieznaczne ilości fazy żużlowej rzędu 1% wagowych i materiału do smarowania anod w ilości do 5% wagowych, zawierającego głównie Al_2O_3 .

Natomiast frakcja niemetaliczna złomu elektronicznego to tworzywo sztuczne, zawierające w równych proporcjach składniki organiczne - węglowodory i składniki nieorganiczne - głównie SiO_2 i Al_2O_3 oraz niewielkie ilości dyspersyjnego złota w granicach 0,01-0,3% wagowych.

Sposób odzyskiwania złota z substancji organicznych znany jest z polskiego opisu patentowego nr 124 640. Polega on na poddawaniu tych substancji działaniu podwyższonej temperatury 400-650°C bez dostępu powietrza, absorpcji niektórych składników gazu popiołowego, a następnie działaniu na stałą pozostałość strumieniem powietrza do osiągnięcia temperatury końcowej od 760° do 1150°C. Rozwiązanie to jest przeznaczone przede wszystkim do odzyskiwania metali szlachetnych z żywic jonowymiennych zawierających do 50% tych metali.

Z publikacji J. Sochy "Galwanotechnika metali szlachetnych" znany jest sposób odzyskiwania złota z odpadów powstających w procesie obróbki mechanicznej metali szlachetnych w warsztatach złotniczych. Odpady te mogą zawierać oprócz strużyn, opiłek i odpadów ze stołu złotniczego również składniki pochodzenia organicznego (filc, skóra, wełna zanieczyszczona dodatkowo pastami polerskimi) a także składniki pochodzenia nieorganicznego, głównie piasek. Odpady te po ich zebraniu spala się i wywarza, magnezem oddziela cząstki żelazne, a powstały podł miesza z odpowiednimi topnikami otrzymując stop metaliczny. Stop ten oczyszcza się metodami chemicznymi, elektrochemicznymi, metalurgicznymi bądź mieszanymi, na przykład metalurgiczno-chemicznymi.

Metoda metalurgiczna polega na topieniu stopu w atmosferze utleniającej, w której niepożądane składniki stopu ulegają utlenieniu.

Znane sposoby odzysku złota z frakcji niemetalicznych, przedstawione w opisie patentowym 124 640 czy publikacji J. Sochy - "Galwanotechnika metali szlachetnych", polegające na ich wypaleniu i następnym przetopie z dodatkiem topników na stop metaliczny dotyczą odpadów o wysokiej zawartości złota rzędu 50% wagowych i jednocześnie niewysokiej zawartości frakcji palnych. Zastosowanie takiego postępowania w stosunku do frakcji niemetalicznej złomu elektronicznego byłoby nieefektywne ekonomicznie z powodu niskiej zawartości złota i konieczności utylizacji dużych ilości toksycznych gazów powstających w procesie wypalania.

Sposób według wynalazku obejmujący topienie wsadu w piecu hutniczym z dodatkiem węgla sodu, a następnie utlenianie uzyskanego stopu przy użyciu powietrza, powietrza wzbogaconego w tlen lub tlenu, charakteryzuje się tym, że frakcję niemetaliczną złomu elektronicznego topi się w temperaturze 1150-1500 K łącznie z odmiedziowanym szlamem anodowym z elektrowyodróżnienia miedzi zawierającym Pb i Ag, przy czym udział frakcji niemetalicznej złomu elektronicznego we wsadzie wynosi do 15% wagowych, a dodatek węgla sodu nie przekracza 30% wagowych. W wyniku takiego postępowania uzyskuje się stop Au Ag Pb zawierający wagowo 0,01-0,2% Au, 5-40% Pb i 60-95% Ag oraz żużel i pyły zawierające poniżej 0,0005% Au. Następnie stop Au Ag Pb utlenia się w temperaturze powyżej 1150 K podając czynnik utleniający bezpośrednio na powierzchnię kąpieli bądź wprowadzając go do kąpieli przez lance lub dysze i otrzymuje stop zawierający powyżej 99% Au + Ag i poniżej 1% Cu oraz żużel i pyły zawierające poniżej 0,0005% Au. Stop Au Ag przerabia się dalej w znany sposób, korzystnie metodą elektrowyodróżnienia, na Au i Ag. Sposób według wynalazku umożliwia zagospodarowanie i odzyskanie złota z materiałów odpadowych składających się w połowie z substancji organicznych i w połowie z mieszaniny SiO_2 i Al_2O_3 , zawierających znikome ilości Au nie więcej niż 0,3%, przeciętnie 0,06% wagowych.

Pomimo tak niekorzystnego składu chemicznego frakcji niemetalicznej złomu elektronicznego oraz wysokiego stopnia dyspersji metali szlachetnych w tym materiale, na drodze piro-

metalurgicznej można z tych dotychczas bezużytecznych materiałów odpadowych wydzielić złoto z bardzo wysokim uzyskiem, przy czym uzyskuje się to przy wykorzystaniu szlamu anodowego z elektrorafinacji miedzi jako materiału kolektorującego złoto. Odpowiedni, zgodny z wynalazkiem, udział składników wsadowych pozwala z jednej strony na wyeliminowanie reduktorów o charakterze pierwotnym takich jak koksik lub węgiel drzewny w procesie przetopu szlamu anodowego, z drugiej - eliminuje uciążliwy ekologicznie, znany z innych rozwiązań, proces wypalania fazy organicznej.

Istotne jest bowiem, że w rozwiązaniu według wynalazku frakcja niemetaliczna podlega całkowitej utylizacji w procesie przetopu ze szlamem anodowym, a zawarte w niej toksyczne węglowodory podlegają konwersji w procesie redukcji metali na nieuciążliwe ekologicznie substancje - CO_2 i H_2O .

Poniższe przykłady bliżej objaśniają sposób według wynalazku.

P r z y k ł a d I . Frakcję niemetaliczną złomu elektronicznego, zawierającą 0,068% wagowych Au, w ilości 8% wagowych oraz węgiel sodu w ilości 3% wagowych miesza się ze szlamem anodowym z elektrorafinacji miedzi zawierającym wagowo 37% Ag i 36% Pb. Mieszaninę tę wprowadza się do pieca kupelacyjnego i stapia w temperaturze 1373 K otrzymując stop Au Ag Pb zawierający 0,04% Au, 67% Ag i 31% Pb oraz żużel i pyły, w których zawartość Au jest niższa od 0,0005%. Żużel i pyły kieruje się do dalszego przerobu w kierunku odzyskania zawartych w nich metali, natomiast stop Au Ag Pb utlenia się w piecu kupelacyjnym w temperaturze 1323 K powietrzem podawanym na powierzchnię kąpielii. W wyniku tego procesu otrzymuje się stop Au Ag zawierający powyżej 99% Au + Ag i poniżej 1% Cu oraz żużel i pyły o zawartości Au poniżej 0,0005%, które przerabia się dalej jak pyły i żużel z procesu stapiania. Uzysk Au w stopie Au Ag wynosi 98% w stosunku do ilości Au zawartego we wsadzie. Stop Au Ag poddaje się następnie elektrorafinacji i otrzymuje odrębnie Au i Ag.

P r z y k ł a d II . Frakcję niemetaliczną złomu elektronicznego, zawierającą 0,3% wagowych Au w ilości 15% wagowych oraz węgiel sodowy w ilości 30% wagowych miesza się ze szlamem anodowym zawierającym wagowo 37% Ag i 36% Pb. Mieszaninę tę stapia się w piecu kupelacyjnym w temperaturze 1150 K otrzymując stop Au Ag Pb zawierający 0,12% Au, 74% Ag i 23% Pb oraz żużel i pyły o zawartości poniżej 0,0005% Au. Otrzymany stop Au Ag Pb utlenia się w piecu kupelacyjnym w temperaturze 1250 K powietrzem wprowadzanym na powierzchnię kąpielii. W wyniku tego procesu otrzymuje się stop Au Ag zawierający powyżej 99% Au + Ag i poniżej 1% Cu oraz żużel i pyły o zawartości poniżej 0,0005% Au. Żużel i pyły otrzymane w procesie stapiania i utleniania kieruje się do dalszego przerobu w celu odzyskania zawartych w nich metali. Uzysk Au w stopie Au Ag wynosi 98% w stosunku do ilości złota zawartego we wsadzie. Stop Au Ag poddaje się następnie elektrorafinacji i otrzymuje odrębnie Au i Ag.

P r z y k ł a d III . Frakcję niemetaliczną złomu elektronicznego, zawierającą 0,3% wagowych Au w ilości 15% wagowych oraz węgiel sodowy w ilości 30% wagowych miesza się ze szlamem anodowym zawierającym wagowo 37% Ag i 36% Pb. Mieszaninę tę stapia się w piecu kupelacyjnym w temperaturze 1500 K otrzymując stop Au Ag Pb zawierający 0,08% Au, 59% Ag i 39% Pb oraz żużel i pyły o zawartości poniżej 0,0005% Au. Otrzymany stop Au Ag Pb utlenia się w piecu kupelacyjnym w temperaturze 1423 K tlenem wprowadzanym do kąpielii przez dysze. W wyniku tego procesu otrzymuje się stop Au Ag zawierający powyżej 99% Au + Ag i poniżej 1% Cu oraz żużel i pyły o zawartości poniżej 0,0005% Au. Żużel i pyły otrzymane w procesie stapiania i utleniania kieruje się do dalszego przerobu w celu odzyskania zawartych w nich metali. Uzysk Au w stopie Au Ag wynosi 98% w stosunku do ilości złota zawartego we wsadzie. Stop Au Ag poddaje się następnie elektrorafinacji i otrzymuje odrębnie Au i Ag.

162 624

Zakład Wydawnictw UP RP. Nakład 90 egz.
Cena 10 000 zł