



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

21 Numer zgłoszenia: 278294

22 Data zgłoszenia: 15.03.1989

51 IntCl<sup>5</sup>:

C22B 7/00  
C01G 7/00  
C22B 11/00  
C01G 55/00  
C22B 23/00  
C01G 53/00

54

Sposób odzyskiwania złota i niklu ze złomu i odpadów elektronicznych

CZYTELNIA  
OGÓLNA

43

Zgłoszenie ogłoszono:  
17.09.1990 BUP 19/90

45

O udzieleniu patentu ogłoszono:  
30.10.1992 WUP 10/92

73

Uprawniony z patentu:  
Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, PL

72

Twórcy wynalazku:  
Jerzy Zakrzewski, Gliwice, PL  
Ryszard Chamer, Legnica, PL  
Adela Kościelniak, Legnica, PL  
Piotr Kapias, Gliwice, PL  
Jan Ciosek, Katowice, PL  
Andrzej Bednarek, Katowice, PL  
Roland Stasiak, Sosnowiec, PL  
Andrzej Chmielarz, Gliwice, PL  
Anna Bielecka, Chorzów, PL  
Andrzej T. Głuszczyżyn, Gliwice, PL  
Grzegorz Benke, Gliwice, PL

57

Sposób odzyskiwania złota i niklu ze złomu i odpadów elektronicznych, a zwłaszcza z wybrakowanych i zużytych obwodów scalonych hermetyzowanych tworzywem epoksydowym, obejmujący ługowanie w roztworze kwasu siarkowego w obecności utleniacza, a następnie rozpuszczanie części stałych oddzielonych od roztworu poługowniczego w wodzie królewskiej i redukcję złota znanymi metodami, najkorzystniej przy użyciu siarczynu sodowego, **znamienny tym**, że ługowaniu poddaje się frakcję magnetyczną uzyskaną metodą separacji magnetycznej złomu i odpadów elektronicznych uprzednio rozdrobnionych do ziarnistości 0,1–6 mm zawierającą do 30% wagowych tworzywa sztucznego, przy czym w początkowej fazie roztwarzania dodaje się 1–10 kg/m<sup>3</sup> siarczanu żelazowego, a w jego końcowej fazie 1–10 kg/m<sup>3</sup> węglanu wapniowego, po czym gęstwę filtruje się, części stałe roztwarza w wodzie królewskiej i odzyskuje z nich złoto, a do roztworu dodaje się w temperaturze 10–60°C siarczan amonowy w ilości 2–10 kg/kg Ni i odzyskuje nikiel w postaci siarczanu amonowo-niklawego, który oczyszcza się znanymi sposobami.

## SPOSÓB ODZYSKIWANIA ZŁOTA I NIKLU ZE ZŁOMU I ODPADÓW ELEKTRONICZNYCH

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

Sposób odzyskiwania złota i niklu ze złomu i odpadów elektronicznych, a zwłaszcza z wybrakowanych i zużytych obwodów scalonych hermetyzowanych tworzywem epoksydowym, obejmujący ługowanie w roztworze kwasu siarkowego w obecności utleniacza, a następnie rozpuszczanie części stałych oddzielonych od roztworu poługowniczego w wodzie królewskiej i redukcję złota znanymi metodami, najkorzystniej przy użyciu siarczynu sodowego, z n a m i e n n y t y m, że ługowaniu poddaje się frakcję magnetyczną uzyskaną metodą separacji magnetycznej złomu i odpadów elektronicznych uprzednio rozdrobnionych do ziarnistości 0,1-6 mm zawierającą do 30% wagowych tworzywa sztucznego, przy czym w początkowej fazie roztwarzania dodaje się 1-10 kg/m<sup>3</sup> siarczynu żelazowego, a w jego końcowej fazie 1-10 kg/m<sup>3</sup> węglanu wapniowego, po czym gęstwą filtruje się, części stałe roztwarza w wodzie królewskiej i odzyskuje z nich złoto, a do roztworu dodaje się w temperaturze 10-50°C siarczan amonowy w ilości 2-10 kg/kg Ni i odzyskuje nikiel w postaci siarczynu amonowo-niklowego, który oczyszcza się znanymi sposobami.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania złota i niklu ze złomu i odpadów elektronicznych, a zwłaszcza z wybrakowanych i zużytych obwodów scalonych hermetyzowanych tworzywem epoksydowym.

Znany z polskiego zgłoszenia patentowego nr P-259593 sposób odzyskiwania złota z wybrakowanych elementów półprzewodnikowych zamkniętych obudowami z metali nieszlachetnych lub tworzyw sztucznych polega na tym, że wybrakowane elementy półprzewodnikowe poddaje się działaniu substancji chemicznych w celu rozpuszczenia obudów i elementów z metali nieszlachetnych lub tworzyw sztucznych, a pozostałe po rozpuszczeniu części stałe w postaci płatków lub ziaren złota oraz zanieczyszczeń nieorganicznych oddziela się z roztworu trawiącego i poddaje działaniu związków chemicznych rozpuszczających złoto, po czym znanymi metodami, najkorzystniej przez elektrolizę, złoto wydziela się z roztworu.

Do rozpuszczania obudów i elementów wykonanych z metali nieszlachetnych stosuje się halogenki lub kwas solny, do rozpuszczania obudów i elementów z tworzyw silikonowych stosuje się związki chemiczne z grupy amin, a do tworzyw epoksydowych silne kwasy nieorganiczne i ich mieszaniny, bądź mieszaniny silnych kwasów nieorganicznych z bezwodnikami tej grupy kwasów.

Oddzielenie części stałych z roztworu dokonuje się przez sedymentację lub drogę filtracji, a uzyskany osad przemywa się najlepiej wodą i poddaje powtórnej sedymentacji lub filtracji celem usunięcia resztek związków trawiących.

Z oddzielonych części stałych złoto przeprowadza się do roztworu stosując wodę królewską lub cyjanki metali alkalicznych. Otrzymany roztwór zawierający złoto poddaje się dodatkowo procesowi sedymentacji lub filtracji celem oddzielenia z roztworu złota nierozpuszczonych pozostałości, a tym samym uzyskania jego większej czystości.

W odniesieniu do elementów półprzewodnikowych hermetyzowanych masą epoksydową znana jest metoda oddzielania tworzywa sztucznego i odsłaniania części metalicznych polegająca na rozpuszczaniu tworzywa epoksydowego w stężonym gorącym kwasie siarkowym w temperaturze 150 - 200° C.

Do zasadniczych niedogodności znanych metod stosowanych zwłaszcza do przerobu wybrakowanych i zużytych obwodów scalonych hermetyzowanych tworzywem epoksydowym należy brak możliwości utylizacji silnie toksycznych roztworów kwasów mineralnych stosowanych do rozpuszczania obwodów, jak również z uwagi na dużą gęstość i lepkość utrudniony sposób oddzielania części metalicznych od roztworu trawiącego, a także, przy roztwarzaniu w kwasie siarkowym w wysokich temperaturach, wydzielanie się gazowego SO<sub>2</sub>.

Ponadto rozwiązania te ograniczają się wyłącznie do odzyskiwania złota, nie przewidują natomiast możliwości odzyskiwania niklu, którego ilość w typowych układach scalonych wynosi około 20%, a który w postaci stopu FeNi42 stosowany jest na podkładki obwodów i znajduje się częściowo pod warstwą tworzywa sztucznego.

Znane jest natomiast odzyskiwanie niklu z elementów elektronicznych takich jak tranzystory małej mocy, które są zamknięte obudowami wykonanymi właśnie z tego metalu.

Sposób ten, dotyczący również odzysku złota, przedstawiony jest w polskim opisie patentowym nr 146 269.

Według tego sposobu elementy elektroniczne w obudowach niklowych poddaje się działaniu roztworu kwasu siarkowego o zawartości 100 - 200 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>, przy zachowaniu proporcji fazy stałej do ciekłej od 1:8 do 1:12, przy czym do środowiska reakcyjnego wprowadza się jednocześnie utleniacz w postaci 30% roztworu nadtlenu wodoru. Z otrzymanego w ten sposób roztworu siarczanu niklu odzyskuje się nikiel w postaci krystalicznego, surowego siarczanu niklawego.

Pozostałe po ługowaniu niklu elementy elektroniczne poddaje się powolnemu działaniu wody królewskiej zachowując proporcję fazy stałej do ciekłej od 1:6 do 1:12. Uzyskaną mieszaninę rozcieńcza się wodą w proporcji objętościowej od 1:2 do 1:3, filtruje, po czym z roztworu wytrąca złoto najkorzystniej przy użyciu siarczynu sodu.

Sposób ten służący do przerobu zużytych tranzystorów w obudowach niklowych zawierających 52% Ni i 25,5% Fe, nie może być stosowany do odzysku niklu z obwodów scalonych w obudowach epoksydowych, nie tylko ze względu na trudności w odsłonięciu części metalicznych, ale także znacznie wyższą, do 58% zawartość żelaza, uniemożliwiającą wydzielenie niklu w postaci produktu zgodnego z wymaganiami technicznymi.

Ponadto w trakcie ługowania odpadów elektronicznych zawierających tworzywo epoksydowe następuje roztwarzanie części krzemionki stanowiącej wypełniacz zalewy epoksydowej, co znacznie utrudnia, a nawet uniemożliwia przeprowadzenie procesu filtracji uzyskanej gęstwy.

Sposób według wynalazku obejmujący ługowanie w roztworze kwasu siarkowego w obecności utleniacza, a następnie rozpuszczanie części stałych oddzielonych od roztworu poługowniczego w wodzie królewskiej i redukcję złota znanymi metodami, najkorzystniej przy użyciu siarczynu sodowego, charakteryzuje się tym, że ługowaniu poddaje się frakcję magnetyczną uzyskaną metodą separacji magnetycznej złomu i odpadów elektronicznych uprzednio rozdrobnionych do ziarnistości 0,1 - 6 mm, zawierającą do 30% wagowych tworzywa sztucznego, przy czym w początkowej fazie ługowania dodaje się 1-10 kg/m<sup>3</sup> siarczanu żelazowego, a w jego końcowej fazie 1 - 10 kg/m<sup>3</sup> węglanu wapniowego. Otrzymaną gęstwę filtruje się, po czym części stałe roztwarza się w wodzie królewskiej i odzyskuje z nich złoto, a do roztworu dodaje się w temperaturze 10 - 60°C siarczan amonowy w ilości 2 - 10 kg/kg Ni i odzyskuje nikiel w postaci siarczanu amonowo-niklawego, który oczyszcza się znanymi sposobami.

Sposób według wynalazku umożliwia odzyskanie z wybrakowanych i zużytych obwodów scalonych hermetyzowanych tworzywem sztucznym nie tylko złota, ale także i niklu, przy czym pomimo znacznej zawartości żelaza w odpadach sposób ten pozwala na selektywne oddzielenie niklu od żelaza i odzyskanie tego metalu w postaci siarczanu amonowo-niklawego stanowiącego produkt handlowy. Jednocześnie proces prowadzony zgodnie z wynalazkiem jest bezpieczny dla środowiska, gdyż nie powstają w nim żadne toksyczne półprodukty i odpady.

Poniższy przykład bliżej objaśnia sposób według wynalazku.

100 kg wybrakowanych, hermetyzowanych tworzywem epoksydowym obwodów scalonych typu DIP-16 miele się do wielkości ziaren 0,1-6 mm, a następnie poddaje separacji magnetycznej uzyskując 56,9 kg frakcji magnetycznej o zawartości 58,44% Fe, 40,39% Ni i 0,285% Au. Frakcję magnetyczną roztwarza się w 0,5 m<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 240 kg/m<sup>3</sup> z dodatkiem 3 kg siarczanu żelazowego. Następnie w ciągu 2-4 godzin dozuje się 150 dm<sup>3</sup> 30% roztworu nadtlenu wodoru. W końcowej fazie ługowania dodaje się jeszcze 2,5 kg węglanu wapniowego, po czym gęstwę poddaje się filtracji uzyskując 0,65 m<sup>3</sup> roztworu o stężeniu Fe 45,9 kg/m<sup>3</sup> i Ni 31,9 kg/m<sup>3</sup>. Stężenie Au wynosi poniżej 0,0002 kg/m<sup>3</sup>. Roztwór ten zadaje się 124 kg siarczanu amonowego i w ciągu 1 h w temperaturze otoczenia wytrąca siarczan amonowo-niklawy. Otrzymuje się w ten sposób 166 kg produktu o zawartości Ni 11,2%. Pozostałość po roztwarzaniu o masie 12 kg zadaje się 80 dm<sup>3</sup> wody królewskiej w celu roztworzenia złota. Reakcję prowadzi się w ciągu 4 godzin, po czym gęstwę filtruje. Z przesączu wytrąca się złoto działaniem krystalicznego siarczynu sodowego uzyskując 202,7 g koncentratu o zawartości 80% Au.