

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237753**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418776**

(22) Data zgłoszenia: **21.09.2016**

(51) Int.Cl.

**C22B 3/42 (2006.01)**

**C01G 7/00 (2006.01)**

**B01J 41/12 (2017.01)**

(54) **Sposób zatężania złota na jonitach polimerowych typu rdzeń-otoczka  
z roztworów po ługowaniu odpadów elektronicznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**06.11.2017 BUP 23/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.05.2021 WUP 11/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PIOTR CYGANOWSKI, Bukowice, PL**  
**DOROTA JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK,**  
**Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzec. pat. Katarzyna Paprzycka**

**PL 237753 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób zatężania złota z rzeczywistych roztworów po ługowaniu odpadów elektronicznych z wykorzystaniem jonitów polimerowych ze zlokalizowanymi na ich powierzchni grupami jonowymiennymi.

W światowej literaturze naukowej oraz patentowej zgłoszono wiele metod odzyskiwania złota ze źródeł wtórnych. Obecnie, największą popularnością cieszą się tradycyjne metody ekstrakcyjne, które z jednej strony gwarantują względnie niskie koszty procesu oraz dobrą efektywność, z drugiej, generują bardzo dużą ilość odpadów, nie gwarantują wymaganej selektywności oraz nie spełniają swojej roli w systemach, w których złoto zawiera się w śladowych ilościach. Wówczas, konieczne jest zastosowanie dodatkowych, kosztownych procesów wzbogacania surowców wtórnych (*Recovering refractory resources, Minig Magazine, 148–160, Wrzesień 2012*). Według pracy Syed (S. Syed, *Recovery of gold from secondary sources – A review, Hydrometallurgy 115–116, 30–51, 2012*) jedyną ekonomicznie uzasadnioną metodą odzyskiwania złota z surowców wtórnych, w których metal ten zawiera się w śladowych ilościach, jest zastosowanie żywic jonowymiennych.

Powszechnie znane są metody odzyskiwania złota z roztworów zawierających również metale towarzyszące, takie jak miedź, nikiel, kobalt, cynk i żelazo wykorzystując komercyjne żywice jonowymiennie AuRIX 100 (A.H Gray, T. Hughes, J. Abols, *The Use of AuRIX® 100 Resin for the Selective Recovery of Gold and Silver From Copper, Gold and Silver Solutions, First Extractive Metallurgy Operators' Conference, Brisbane, Listopad 2015*) i Purogold A193 (*Recovery of aurocyanide using Purogold™ A193, Purolite Engineering Bulletin, 02/2013*).

Ponadto światowa literatura patentowa zawiera przykłady skutecznych zastosowań słabo- i silnie zasadowych żywic jonowymiennych co opisano np. w amerykańskich zgłoszeniach patentowych US2839389 (A) oraz w US3635697 (A) a także żywic zawierających sulfonowe grupy jonowymiennie co było przedmiotem kolejnego amerykańskiego zgłoszenia patentowego US5208194 (A) w procesach zatężania i odzyskiwania złota z rud węglowych i zużytych katalizatorów po ługowaniu cyjankowym. Nie ma możliwości zastosowania tych materiałów w roztworach wody królewskiej, ze względu na degradujący wpływ kwasu azotowego na czwartorzędowe (silnie zasadowe) aminowe grupy jonowymiennie (K. Dorfner, *Ion Exchangers. Walter de Gruyter, Berlin, 1991*). Ponadto, opłacalność zastosowania tego typu materiałów zależy od różnych czynników, jednakże decydującym jest cena samego sorbentu polimerowego (*Recovery of aurocyanide using Purogold™ A193, Purolite Engineering Bulletin, 02/2013*). Dlatego też, bardzo ważny jest odpowiedni jego dobór.

Tradycyjnie, synteza żywic jonowymiennych z wykorzystaniem kopolimerów styrenu (S) i diwinylobenzenu (DVB), S/DVB, w pierwszej kolejności wymaga wprowadzenia w struktury matrycy reaktywnych grup chlorometylenowych,  $-CH_2Cl$ , na drodze procesów chlorometylenowania kancerogennymi czynnikami alkilującymi (K. Dorfner, *Ion Exchangers. Walter de Gruyter, Berlin, 1991*; M. Concha-Barrientos, D.I. Nelson, et al., *Selected occupational risk factors in Comparative quantification of health risk. World Health Organisation, Geneva, 2004*, S. Laskin, R.T. Drew, et al., *Arch. Environ. Health, 30, 1975*). Z kolei, zastosowanie alternatywnych materiałów, takich jak kopolimery chlorku winylobenzylu (VBC) i diwinylobenzenu (DVB), VBC/DVB, jest znacznie ograniczone przez cenę reagentów niezbędnych do ich syntezy. Z tego powodu, w pracy P. Cyganowski, D. Jermakowicz-Bartkowiak, et al, *Chin. J. Chem. 33, 594–600, 2015* opisano nowe podejście do zwiększenia dostępności grup chlorometylenowych pochodzących od VBC poprzez syntezę wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (IPN).

Z polskiego zgłoszenia patentowego P.414346 (A1) znany jest sposób syntezy, który prowadzi do otrzymania nowych nośników polimerowych typu rdzeń-otoczka z grupami chlorometylenowymi gotowymi do modyfikacji odpowiednimi grupami zdolnymi do wymiany jonowej, skoncentrowanymi na ich powierzchni. Nośniki te przekształcano w żywice jonowymiennie charakteryzujące się obecnością w swojej strukturze grup funkcyjnych pochodzących od amin alifatycznych i aromatycznych.

Światowa literatura naukowa oraz patentowa nie ujawnia informacji na temat wykorzystania jonitów polimerowych typu rdzeń-otoczka w procesach zatężania złota z roztworów po ługowaniu zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego w których złoto zawiera się w śladowych ilościach.

Istota sposobu zatężania złota na jonitach polimerowych typu rdzeń-otoczka z roztworów po ługowaniu odpadów elektronicznych polega na tym, że jonity polimerowe typu rdzeń-otoczka z grupami funkcyjnymi pochodzącymi z grup amin alifatycznych lub aromatycznych o nominalnej zawartości azotu

odpowiednio od 1,37 do 1,96 mmol N·g<sup>-1</sup> spęcznia się w 0,001 M HCl a następnie kontaktuje się z odpowiednim roztworem po ługowaniu wodą królewską w którym złoto stanowi od 0,007 do 0,11% surowców metalicznych do osiągnięcia stanu równowagi, tj. 24–48 godz.

Korzystnie, ilość jonitów polimerowych dobiera się w taki sposób, aby do 0,05 g jonitu polimerowego wprowadzano 20 cm<sup>3</sup> roztworu po ługowaniu.

Ze względu na duże zróżnicowanie zawartości złota w surowcach odpadowych, wykorzystywane do badań roztwory otrzymywano poprzez rozтворzenie w wodzie królewskiej wyselekcjonowanego złomu charakteryzującego się względnie małą (np. szpilkowe elementy stykowe, tzw. Piny) i względnie dużą (np. mikroprocesory) zawartością Au. Roztworów tych jak i samego złomu nie poddano kosztownym procesom wzbogacania celem zwiększenia stężenia złota otrzymując w efekcie układy, w których Au zawiera się w śladowych ilościach. Skład rzeczywistych roztworów wykorzystanych do przykładowych procesów zateżenia Au przedstawiono w Tabeli 1.

T a b e l a 1. Skład rzeczywistych roztworów po ługowaniu surowca odpadowego wodą królewską

Metal	Roztwór/skład			
	PIN <sup>1</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	%Au	CPU <sup>2</sup> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	%Au
Au	4,8	0,007	54,0	0,11
Zn	2273,3		14,8	
Pb	511,9		90,3	
Ni	127,1		2852,4	
Fe	36,2		27800,0	
Mg	1,3		3,6	
Ca	9,0		31,3	
Cu	67700,0		18200,0	
Ag	0,4		0,06	
Al	31,7		11,2	
<sup>1</sup> Roztwór otrzymany po ługowaniu szpilkowych elementów stykowych				
<sup>2</sup> Roztwór otrzymany po ługowaniu mikroprocesorów				

Stężenie złota, jak i metali towarzyszących (CPU, PIN) po procesie sorpcji określa się metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS) lub emisyjnej spektroskopii wzbudzonej plazmą (ICP), a następnie, korzystając z prawa działania mas, oblicza się sorpcję (S, mg·g<sup>-1</sup>) oraz logarytm współczynnika podziału (logK) będący miarą selektywności jonitu wobec adsorbentu.

Zaletą sposobu, według wynalazku, jest efektywne zateżenie złota z niewzbogacanych roztworów wody królewskiej o jego śladowych ilościach, na jonitach polimerowych typu rdzeń-otoczka. Zaletą sposobu, według wynalazku jest również to, że ze względu na naturę zastosowanych wymienników jonów ogranicza się koszt wykorzystywanego sorbentu, zwiększając użyteczność samego procesu. Ponadto, korzyścią sposobu jest możliwość stosowania rozwiązania w skrajnie zróżnicowanych systemach, o różnych stężeniach złota.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania nie ograniczając jednocześnie jego zakresu.

#### Przykład 1

Do szklanego naczynia o pojemności 25 cm<sup>3</sup> dodaje się odpowiednio 0,05 g spęcznionego w 0,001 M HCl jonitu typu rdzeń-otoczka z grupami jonowymiennymi pochodzącymi od etylenodiaminy o nominalnej zawartości azotu 1,37 mmol N·g<sup>-1</sup> oraz 20 cm<sup>3</sup> roztworu po ługowaniu zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego wodą królewską w którym złoto stanowi 0,007% (PIN, Tabela 1).

Jonit wytrząsa się wraz z roztworem na wytrząsarce mechanicznej korzystnie przez 24–48 godz., po czym polimer oddziela się od roztworu poprzez filtrację.

W takich warunkach złoto usuwa się z roztworu w 75%, a logarytm współczynnika podziału,  $\log K$ , wynosi 3,2. Jonit usuwa również glin (Al) w 4% ( $\log K = 1,4$ ). Jednocześnie nie obserwuje się sorpcji pozostałych metali, tj. Zn, Pb, Ni, Fe, Mg, Ca, Cu i Ag.

#### Przykład 2

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że do procesu sorpcji stosuje się jonit z grupami jonowymiennymi pochodzącymi od 1-(2-aminoetylo)piperazyny o nominalnej zawartości azotu 1,96 mmol N·g<sup>-1</sup>.

W takich warunkach złoto usuwa się z roztworu w 86%, a logarytm współczynnika podziału,  $\log K$ , wynosi 3,2. Jonit usuwa również 30% Mg i Ca ( $\log K = 2,3$ ), 6% Ag ( $\log K = 1,6$ ) oraz 1% Al ( $\log K = 0,7$ ). Nie obserwuje się sorpcji pozostałych pierwiastków.

#### Przykład 3

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że do procesu sorpcji stosuje się roztwór po ługowaniu zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego w którym złoto stanowi 0,11% (CPU, Tabela 1).

W takich warunkach złoto usuwa się z roztworu w 60%, a logarytm współczynnika podziału,  $\log K$ , wynosi 2,9. Jonit usuwa również 83% Ni ( $\log K = 3,5$ ) i 72% Ag ( $\log K = 3,2$ ) oraz 1% Al ( $\log K = 0,7$ ). Nie obserwuje się sorpcji pozostałych pierwiastków.

#### Przykład 4

Proces prowadzi się jak w przykładzie 3 z tą różnicą, że do procesu sorpcji stosuje się jonit z grupami jonowymiennymi pochodzącymi od 1-(2-aminoetylo)piperazyny o nominalnej zawartości azotu 1,96 mmol N·g<sup>-1</sup>.

W takich warunkach złoto usuwa się z roztworu w 65%, a logarytm współczynnika podziału,  $\log K$ , wynosi 3,0. Jonit usuwa również 82% Ag ( $\log K = 3,4$ ) i 7% Al ( $\log K = 1,7$ ). Nie obserwuje się sorpcji pozostałych pierwiastków.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zateżniania złota na jonitach polimerowych typu rdzeń-otoczka z roztworów po ługowaniu odpadów elektronicznych, **znamienny tym**, że jonity polimerowe typu rdzeń-otoczka z grupami funkcyjnymi pochodzącymi z grup amin alifatycznych lub aromatycznych o nominalnej zawartości azotu odpowiednio od 1,37 do 1,96 mmol N·g<sup>-1</sup> spęcznia się w 0,001 M HCl a następnie kontaktuje się z odpowiednim roztworem po ługowaniu wodą królewską w którym złoto stanowi od 0,007 do 0,11% surowców metalicznych do osiągnięcia stanu równowagi, tj. 24–48 godz.
2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ilość jonitów polimerowych dobiera się w taki sposób, aby do 0,05 g jonitu polimerowego wprowadzano 20 cm<sup>3</sup> roztworu po ługowaniu.