



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00293

(22) Data de depozit: 15.04.2014

(41) Data publicării cererii:
30.10.2015 BOPI nr. 10/2015

(71) Solicitant:
• CNC LTD EXIM S.R.L.,
STR. STOIAN MILITARU NR. 103, SC.E,
ET. 1, AP. 6, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(72) Inventatori:
• APOSTOL CRISTIAN, STR. ALUNIȘULUI
NR. 4, BL. 11A, SC. 3, AP. 77, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SOARE VASILE, BD.THEODOR PALLADY
NR.29, BL.N3-N3A, SC.A, AP.9, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;

• BURADA MARIAN, STR.STRAJA NR.3,
BL.62 BIS, SC.2, AP.26, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DUMITRESCU DANIELA VIOLETA,
STR. ANTON COLORIAN NR. 1, BL. 9A,
SC. 2, ET. 4, AP. 38, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MITRICĂ DUMITRU, BD. 1 DECEMBRIE
NR.30, BL.Z4, SC.6, PARTER, AP.66,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• CONSTANTIN IONUȚ, BD. BASARABIA
NR. 67, BL. A16, SC. A, ET. 3, AP. 10,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE RECUPERARE A ARGINTULUI DIN
SOLUȚIILE DE DECAPARE UZATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de recuperare a argintului din soluțiile uzate de tiosulfați rezultați din procesul de decapare a produselor electronice, procedeul prezentând un randament ridicat de extracție în condițiile prezenței în soluție a unor compuși organici complexanți stabili, și a unui conținut redus de argint. Procedeul conform invenției constă în tratarea cu acid sulfuric diluat 1:1, sub agitare timp de 1...2 h, la o temperatură de 80...100°C, a unei soluții uzate cu conținut de $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, $\text{Na}_5\text{AgS}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_5\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, agenți complexanți de tipul acidului acetic și săruri ale acidului EDTA, se obține un precipitat de sulfură de

argint, separarea acestuia prin filtrare și spălarea cu apă distilată, urmată de calcinarea precipitatului la o temperatură de 200°C, rezultând o sulfură de Ag anhidră, care este amestecată în proporții egale cu un flux reactiv și de protecție, format din 80% carbonat de sodiu, 10% borax și 10% hidroxid de potasiu, amestecul rezultat fiind topit la o temperatură cuprinsă în intervalul 950...1000°C, obținându-se astfel Ag metalic de puritate > 99%, cu un randament de extracție de 95%.

Revendicări: 3



a 2014 ee293

15-04-2014

6

PROCEDEU DE RECUPERARE A ARGINTULUI DIN SOLUȚIILE DE DECAPARE UZATE

Prezenta invenție se referă la un procedeu inovativ de extracție a argintului din soluțiile uzate de tiosulfați, rezultate în urma decapării produselor din industria electronică.

În perioada 2004-2012, deficitul crescut de argint generat de cererea mare din industria electronică, electrotehnică, de aparatură medicală, de bijuterii, oglinzi și articole casnice a determinat o creștere a prețului acestuia cu aprox. 250%. Datorită prețului ridicat al argintului precum și a poluării generate de sărurile de argint conținute în apele uzate din industrie, dezvoltarea de noi metode eficiente de recuperare a argintului devine o necesitate obligatorie. Principalele procese tehnologice care produc cantități mari de soluții uzate sunt: prelucrarea fotografică, galvanizarea și decaparea produselor din argint.

În prezent, decaparea argintului se realizează prin tratarea cu acizi puternic oxidanți de tipul acidului azotic, fosforic sau sulfuric [1]. Dezavantajele principale întâlnite la utilizarea acestor soluții sunt: acțiunea puternic corozivă a agenților de decapare, formarea de compuși intermediari cu stabilitate chimică și controlul dificil al stratului de decapare cu pierderi mari de metale prețioase.

Prin utilizarea de soluții de decapare bazate pe tiosulfați se realizează un control facil al proceselor de coroziune și se obțin compuși complecși cu stabilitate redusă. În prezent, tratarea soluțiilor uzate rezultate la decaparea cu tiosulfați se realizează prin următoarele metode: electroliza, reducerea chimică, substituția cu alte metale, procese de schimb ionic, și osmoza inversă [2,3]. Cea mai des utilizată metodă de prelucrare a soluțiilor uzate, sub formă de tiosulfați, este electroliza [4] și se aplică în mod uzual soluțiilor reziduale din industria fotografică. Spre deosebire de acestea, soluțiile de tiosulfați utilizate la decaparea produselor electronice conțin cantități ridicate de compuși organici (15 g/l acetat de sodiu, 4 ml/l acid acetic glacial, 50 g/l săruri ale acidului EDTA), care scad substanțial randamentul de extracție a argintului prin electroliză. Acest lucru se datorează scăderii conductibilității electrolitului și creșterii consumului energetic generat de recombinațiile ionice din soluție și tendinței de polimerizare a compușilor organici [2]. Metodele de tratare chimică presupun: adăugarea de acizi (hidrogenul sulfurat [5], acidul azotic [6]), adăugarea de săruri metalice alcaline (sulfură de sodiu, sulfură de potasiu), sau mai recent, utilizarea unui precipitant organic de tipul tri-mercapto-s-triazina (TMT) [7]. Majoritatea metodelor de tratare chimică prezintă etape tehnologice numeroase și un consum ridicat de materii prime. Spre deosebire de celelalte metode de reducere chimică, metoda TMT prezintă o eficiență ridicată de extracție într-o singură etapă tehnologică. Principala deficiență a acestei metode este eficiența scăzută la tratarea apelor uzate cu un pH mai mare de 5,5 [8]. Fierul este cel mai utilizat element în procesele bazate pe substituția argintului din tiosulfat. În această metodă, apele uzate trec prin incinte filtrante, realizate din plase fine din fier metalic. Prin reacția compușilor solubili de argint cu fierul se produce o substituție a celor două metale, cu trecerea fierului în soluție, și colectarea argintului în recipientul filtrului. Concentrația argintului din apele uzate poate fi redusă astfel până la 5mg/l. Metoda se aplică la concentrații mari de argint și este ineficientă pentru soluții care au fost depozitate o perioadă lungă de timp (datorită prezenței precipitatului de sulfură de argint) [3]. În metodele de schimb ionic sau osmoză inversă se utilizează membrane speciale care rețin argintul sau compușii argentiferi. Principalele dezavantaje sunt deteriorarea și





saturația rapidă a membranelor, cu necesitatea înlocuirii lor succesive, ceea ce ridică substanțial costurile procesului [2].

Invenția propune o metodă nouă de recuperare a argintului din soluțiile uzate de tiosulfați de la decaparea produselor electronice prin tratare cu acid și topire reactivă. Soluțiile de decapare uzate conțin compuși complecși de tipul NaAgS_2O_3 , $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, $\text{Na}_5\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, și agenți complexanți de tipul acidului acetic și săruri ale acidului EDTA. Procesul constă în tratarea la cald a soluției de decapare cu acid sulfuric diluat (1:1) și topirea precipitatului rezultat în prezența carbonatului de sodiu. Din reacția acidului sulfuric cu tiosulfații de argint rezultă un compus insolubil (Ag_2S), care precipită și este ulterior topit în cuptor la 850-1000°C, în prezența unui flux compus din Na_2CO_3 , KOH și $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Na_2CO_3 , KOH reacționează cu Ag_2S la temperatura de topire a Ag_2S (825°C), cu precipitare de argint metalic. Topirea argintului rezultat în urma reacțiilor chimice se realizează prin ridicarea temperaturii de lucru la 1000°C. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ este adăugat cu rol de flux de protecție în vederea prevenirii oxidării argintului topit. Argintul rezultat este de puritate ridicată (99%). Apele reziduale rezultate din procesul de precipitare a sulfurii de argint se tratează cu acid azotic diluat pentru recuperarea sulfului.

Etapele procesului sunt: tratarea soluției de decapare cu acid sulfuric diluat (1:1), prin încălzire, cu agitare continuă; menținerea soluției rezultate cu decantarea precipitatului insolubil Ag_2S ; filtrarea soluției cu hârtie de filtru; tratarea cu acid azotic a soluției rezultate, prin încălzire la 100-110°C, cu precipitarea sulfului; spălarea filtratului rezultat cu apă distilată pentru eliminarea urmelor de acid; calcinarea filtratului la 150-200°C; și topirea propriu zisă la 850-1000°C în flux reactiv cu 10% KOH , 10% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, rest Na_2CO_3 .

Procedeul se bazează pe următoarele reacții chimice principale:

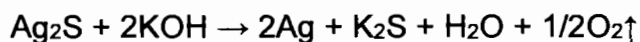
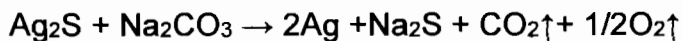
1. Precipitarea sulfurii de argint



2. Separarea sulfului din soluția uzată



3. Topirea reducătoare a sulfurii de argint



Procedeul propus prezintă următoarele avantaje:

- Procedeul se aplică cu succes apelor reziduale de la decaparea produselor electronice, cu un conținut ridicat de compuși organici
- Procesul de precipitare a sulfurii de argint este foarte eficient. Soluția rezultată în urma procesului are o concentrație mai mică de 0,01 g/l.
- Se obține argint de puritate ridicată printr-un procedeu simplu și nepoluant
- Procesul prezintă un consum energetic scăzut în comparație cu metoda electrochimică
- Se recuperează sulful ca produs secundar al procesului



În continuare sunt prezentate două exemple de aplicare a invenției:

Exemplul 1: La 1 litru de soluție uzată de decapare (25 g/l Ag) se adaugă 200 ml acid sulfuric diluat (1:1). Soluția rezultată se menține la temperatura camerei, cu agitare continuă, timp de 24 ore. După decantarea precipitatului rezultat, se realizează filtrarea cu hârtie de filtru. A rezultat o cantitate de cca. 26 g Ag_2S , randamentul de extracție a argintului din soluția uzată fiind de aproximativ 90%.

Soluția de la filtrare se tratează cu acid azotic diluat (67%) rezultând precipitarea și recuperarea sulfului.

Sulfura de argint rezultată se spală cu apă distilată pentru îndepărtarea urmelor de substanțe rămase din soluția de decapare precum și a acidului nereacționat. Precipitatul spălat este apoi calcinat la 200°C și amestecat în proporție de masă 1:1, cu Na_2CO_3 . Amestecul este topit la o temperatură de aprox. 1000°C și menținut 60 min pentru a permite reacția de separare a argintului din sulfură.

Randamentul de extracție a argintului din sulfură este de aprox. 90% .

Exemplul 2: O cantitate de 1 litru de soluție uzată se amestecă cu 200 ml acid sulfuric diluat (v/v 1:1) și se agită timp de o oră la temperatura de 100°C . Soluția rezultată se menține o oră pentru decantare și se filtrează cu hârtie de filtru.

Sulfur din soluția filtrată este recuperat prin precipitare cu acid azotic diluat.

A rezultat o cantitate de cca. 29 g Ag_2S , randamentul de extracție a argintului din soluția uzată fiind de aproximativ 99%. Sulfura de argint se spală cu apă distilată și se calcinează la 200°C , timp de o oră. Pulberea obținută se amestecă în proporții egale de greutate cu fluxul pentru topire. Acesta conține 10-20% KOH, 10-20% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, rest Na_2CO_3 . Amestecul este introdus în cuptor și se topește cu menținere, timp de o oră, la 950°C .

Randamentul de extracție a argintului din sulfură obținut este de 96%. Creșterea randamentului de reacție se datorează temperaturii de topire scăzute a hidroxidului de potasiu (455°C) față de Na_2CO_3 (850°C), Ag_2S ($812-833^\circ\text{C}$) și $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (743°C). Topirea prealabilă a hidroxidului de potasiu asigură o suprafață de contact mărită a amestecului și îmbunătățește fluiditatea topiturii.



REVENDICĂRI

1. Procedeu nou de recuperare a argintului din soluțiile complexe de decapare conținând tiosulfați, săruri de fier și amoniu ale acidului EDTA, sulfite de sodiu, acetat de sodiu și acid acetic glacial, caracterizat prin aceea că soluțiile uzate sunt tratate cu acid sulfuric diluat (1:1) sub agitare, la o temperatură de 80-100°C, timp de 1-2 ore, iar după operația de filtrare precipitatul format din sulfura de argint este spălat cu apă distilată, calcinat la 200°C, sulfura de argint anhidra rezultată fiind amestecată în proporții egale cu un flux reactiv și de protecție și topită la o temperatură de 950-1000°C, cu obținerea de argint metalic de puritate mai mare de 99%.

2. Un proces conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că după extragerea sulfurii de argint, soluția rămasă este atacată cu acid azotic diluat (30%), iar după operația de filtrare, precipitatul rezultat este uscat la o temperatură de 50-60°C cu obținerea de sulf ca produs secundar valorificabil.

3. Un proces conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că la topirea sulfurii de argint s-a folosit un flux format din 80% carbonat de sodiu, 10% borax, la care s-a adăugat 10% hidroxid de potasiu, cu rol de scădere a temperaturii de topire a fluxului și de îmbunătățire a separării argintului prin creșterea fluidității amestecului de topire.

