



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00865**

(22) Data de depozit: **21/11/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2020** BOPI nr. **1/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. **5/2018**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE -IMNR, BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF, RO;**
- **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI, CENTRUL DE CERCETARE ȘI EXPERTIZARE MATERIALE SPECIALE UPB-CEMS, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

- **SOARE VASILE, BD.THEODOR PALLADY NR.29, BL.N3 - N3 A, 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;**
- **CONSTANTIN IONUȚ, BD. BASARABIA NR.67, BL.A 16, SC.A, ET.3, AP.10, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **POPESCU ANA-MARIA JULIETA, CALEA CĂLĂRAȘILOR, NR.253, BL.67, SC.1, AP.27, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **CONSTANTIN VIRGIL- CORNEL, ALEEA DEALUL MĂCINULUI, NR.1A, BL.452, SC.1, AP.27, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **NEACȘU ELENA IONELA, STR.ALUNIȘULUI, NR.180, BL.1, SC.7, ET.6, AP.217, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **DONATH CRISTINA, STR.CĂLUȘARILOR, NR.2, BL.43, SC.1, AP.32, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BUZATU MIHAI, STR.BAIA DE ARIEȘ NR. 7, BL. 12, SC. B, AP. 67, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RU 2553320 (C1); CN 104313332 (A)

(54) **PROCEDEU DE RECUPERARE A METALELOR PREȚIOASE DIN DEȘEURI ELECTRICE ȘI ELECTRONICE PRIN DIZOLVARE ANODICĂ ÎN LICHIDE IONICE**

Examinator: inginer chimist **PIȚU MARCELA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 132597 B1

RO 132597 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de recuperare a metalelor uzuale și prețioase din
2 deșeurile de echipamente electrice și electronice (DEEE), prin dizolvarea anodică în soluții
3 apoase a lingoului rezultat în urma topirii DEEE-urilor, topirea nămolului anodic rezultat, și
4 turnarea sub formă de anod, urmată de dizolvarea anodică selectivă în lichide ionice, cu
5 depunerea catodică a metalelor prețioase.

6 Este cunoscut din brevetul **RU 2553320 (C1)** un procedeu care constă în topirea
7 deșeurilor provenite din aparatura radioelectronică în cuptor cu atmosferă reducătoare și
8 utilizând ca fondant SiO_2 . Se obține un lingou Cu-Ni cu un conținut de Cu: 39...42%,
9 Ni: 11,5...13%, Si: 2,5...5%, Pb: 1,2...2,4%, Ag: 1,5...2,4%, Au: 0,3...0,6%, alte elemente:
10 1,9...2,4%. Lingoul este supus dizolvării anodice într-un electrolit $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MSO}_4$, cu o
11 densitate de curent de 250...300 A/m², la o temperatură de 40...70°C și o tensiune de 6 V.
12 Datorită efectului oxidant al Si are loc o accelerare a dizolvării anodice. Se obține un nămol
13 anodic bogat în metale prețioase. Ca rezultat al revoluției tehnologiei informatice, pe plan
14 mondial a crescut rapid producția de echipamente electrice și electronice specifice (PC,
15 telefoane mobile, aparatură audio-video, echipamente automatizare etc.). Totodată, datorită
16 inovațiilor tehnologice, viteza de înlocuire a echipamentelor electronice a crescut și,
17 concomitent, și cantitatea de deșeurile de echipamente electrice și electronice DEEE, rata
18 anuală de creștere fiind de 3...5%.

19 De asemenea, este cunoscută, din cererea de brevet **CN 104313332 (A)**, o metodă
20 de separare prin autoasamblare și o metodă de reciclare a resurselor pentru componentele
21 multimetale din deșeurile electronice. Conform metodei, unele metale sunt recuperate în
22 totalitate, în timp ce metalele nobile din deșeurile electronice sunt recuperate în mod eficient.

23 Pe lângă potențialul crescut de poluare a mediului, din cauza conținutului de
24 elemente cu toxicitate crescută, DEEE reprezintă o importantă sursă secundară de metale
25 uzuale (Cu, Sn, Pb, Al, Ni) și prețioase (Au, Ag). Structura complexă și neomogenă a DEEE
26 (de exemplu: diversitatea de metale feroase și neferoase prezente, asociația metal-material
27 organic/sticlă/ceramică) constituie principalele obstacole în recuperarea eficientă a metalelor.
28 Pentru recuperarea metalelor din DEEE s-au propus diverse metode bazate pe procedee
29 mecanice, fizice, hidrometalurgice, pirometalurgice, electrochimice.

30 Procedeul pirometalurgic constituie tehnologia tradițională de recuperare a metalelor
31 neferoase din DEEE. Aceasta cuprinde un număr de faze preliminare: demontarea DEEE-
32 urilor, îndepărtarea materialelor nemetalice, măcinarea, separarea metalelor neferoase de
33 cele feroase prin procedee fizice (separare magnetică, electrostatică). Urmează topirea în
34 cuptor, cu obținerea unui aliaj de Cu impur supus apoi unui proces de rafinare termică și
35 electrolitică. În urma proceselor de rafinare se obțin subproduse: zgură (cu conținut de Pb,
36 Zn), nămol anodic (cu conținut ridicat de metale prețioase: Au, Ag, Pt etc.), care sunt supuse
37 unor tratamente hidro- și pirometalurgice, în vederea recuperării metalelor componente.

38 Comparativ cu procedeele pirometalurgice, procedeele hidrometalurgice oferă
39 avantajul unui cost scăzut, impact redus asupra mediului (se elimină emisia de gaze și
40 prafuri volatile), grad ridicat de recuperare, și posibilitatea de aplicare la scară redusă.

41 Procedeul hidrometalurgic constă în mărunțirea/măcinarea DEEE (operație
42 obligatorie deoarece multe metale sunt încapsulate în plastic, ceramică, sticlă), leșierea
43 măruntului rezultat cu soluții acide sau alcaline, purificarea soluției și recuperarea metalelor.
44 În general se folosește leșierea acidă în prezența unui oxidant pentru recuperarea metalului
45 majoritar (Cu) și a metalelor prețioase (Au, Ag) din DEEE. Recuperarea metalelor din soluțiile
46 de leșiere rezultate se face prin diverse metode: electroliză, cementare, extracție cu solvenți
47 organici, extracție cu schimbători de ioni, precipitări selective.

RO 132597 B1

- Dezavantajul metodelor piro- și hidrometalurgice constă în consumul mare de energie și emisia asociată de noxe (dioxid de carbon, gaze de ardere, soluții reziduale etc.). 1
- Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă în recuperarea selectivă a metalelor uzuale și prețioase din deșeuri electrice și electronice, fără a utiliza reactivi toxici (cianuri). 3
5
- Recuperarea selectivă a metalelor majoritare (Cu și Sn) și prețioase (Au, Ag) din DEEE printr-un procedeu ecologic și eficient, fără utilizare de reactivi toxici (cianuri), conform invenției, cuprinde următoarele etape: 7
- dizolvarea anodică într-un electrolit pe bază de $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ a aliajului metalic multicomponent, obținut în urma topirii în cuptor cu microunde a DEEE-urilor măcinate, cu recuperarea la catod a metalelor majoritare prezente în DEEE, respectiv, Cu și Sn (sub formă de aliaj Cu-Sn), și concentrarea în nămolul anodic rezultat a metalelor prețioase (Ag, Au), respectiv, a metalelor insolubile în electrolit (Pb); 9
11
13
 - topirea nămolului anodic în vederea eliminării ionului sulfat și concentrării metalelor prețioase; 15
 - dizolvarea anodică selectivă a aliajului obținut în urma topirii nămolului într-un electrolit pe bază de lichide ionice DES, și recuperarea catodică a metalelor prețioase: Au, Ag, aliaj Au-Ag. 17
- Procedeu pentru recuperarea metalelor uzuale și prețioase din DEEE, conform invenției, constă în dizolvarea anodică a aliajului multicomponent DEEE într-o soluție de electrolit, cu recuperarea unor metale utile prin depunere la catod (Cu, Sn), aducerea altor metale în soluție sub formă de săruri solubile (Sn, Fe, Ni), și concentrarea în nămolul anodic rezultat a metalelor prețioase (Ag, Au) și a metalelor insolubile (Pb) în soluția de electrolit. 19
21
23
- Parametrii principali ai procesului de dizolvare anodică sunt: compoziția electrolitului (H_2SO_4 : 150...200 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 100...150 g/L), tensiunea aplicată (0,3...0,4 V), intensitatea curentului (variabilă: 1...20 A), temperatura electrolitului (50...60°C). Procesul a durat până la dizolvarea completă a anozilor de aliaj DEEE. 25
27
- La finalul procesului de dizolvare anodică, nămolul anodic rezultat a fost separat prin filtrare, spălat cu apă distilată și uscat în etuvă. Nămolul anodic uscat a fost topit în vederea concentrării metalelor și eliminării ionului sulfat. Pentru topire, pulberea de nămol anodic a fost amestecată cu un flux de reducere-protecție, 10...15% g, constituit din Na_2CO_3 - borax: 80...20% g. Topirea a fost efectuată într-un creuzet de grafit în cuptor electric. 29
31
- Prin topirea nămolului anodic rezultat este obținut un lingou metalic cu conținut crescut de metale prețioase. În vederea recuperării acestora, lingoul este supus unei dizolvări anodice selective într-un electrolit pe bază de lichide ionice, cu depunerea la catod de Ag, Au sau aliaj Ag-Au, în funcție de valoarea tensiunii aplicate. 33
35
- Procedeu conform invenției are ca fundament procesul de dizolvare a unui anod metalic în contact cu ionii săi din electrolit, exprimat prin reacția generală: $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + z\text{e}^-$, proces ce începe îndată ce potențialul său va depăși cu o valoare oricât de mică potențialul reversibil dat de relația lui Nernst: $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{2+}}$. 37
39
- Potențialele de oxidare anodică a principalelor metale prezente în DEEE, în soluții apoase, raportate la valoarea electrodului de referință de H_2 , sunt următoarele: 41
43

| | Cu/Cu ²⁺ | Sn/Sn ²⁺ | Pb/Pb ²⁺ | Ag/Ag ⁺ | Au/Au ³⁺ |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| E[V] | 34 | -14 | -13 | 8 | 15 |

RO 132597 B1

1 Lichidele ionice sunt săruri anhidre cu temperaturi de topire scăzute, de obicei
<100°C, și cu toxicitate redusă asupra mediului. Sunt solvenți și electroliți tari, ce prezintă
3 o fereastră electrochimică net superioară soluțiilor apoase ($U_{\text{descompunere}} > 3 \text{ V}$).

Lipsa apei din sistem (absența ionilor H^+ și OH^-) conferă un mare avantaj prin evitarea
5 reacțiilor de electrod parazite (descărcarea H_2 , OH^-), depunerea catodică a unor metale
imposibil de depus în soluții apoase, și creșterea randamentelor electrochimice.

7 Un alt avantaj îl constituie valorile diferite și diferențele mult mai mari între tensiunile
de descărcare a ionilor metalici dizolvați, comparativ cu electroliții apoși; acesta oferă
9 posibilitatea depunerii selective a metalelor de puritate electrolitică.

11 Caracteristicile lichidelor ionice sunt mult îmbunătățite prin utilizarea de amestecuri
de săruri ce formează compoziții eutectice (așa-numitele DES-uri - deep eutectic solvent).

13 Procedul conform invenției, comparativ cu procedeele folosite, de recuperare a
metalelor utile și prețioase din DEEE-uri, prezintă următoarele avantaje:

15 - recuperare complexă și selectivă a metalelor utile conținute în DEEE: Cu, Sn și
aliaje Cu-Sn la dizolvarea anodică în soluții apoase, metale prețioase (Au, Ag) la dizolvarea
în lichide ionice;

17 - prin controlul parametrilor procesului de dizolvare anodică aliaj multicomponent
DEEE, respectiv, tensiunea și densitatea de curent, se poate obține catodic cupru de puritate
19 electrolitică (99,5...99,9%) la densități mici de curent, sau aliaje Cu-Sn (1...8%), cu creșterea
densității de curent și a tensiunii de dizolvare aplicate;

21 - în urma procesului de dizolvare anodică DEEE, se obține ca subprodus un nămol
anodic cu conținut crescut în metale prețioase și alte metale insolubile în electrolit (prezente
23 sub formă de sulfat). Prin topirea nămolului se obține o concentrare a metalelor prețioase
prin zgurificarea ionului sulfat și a unor metale uzuale (Pb, Zn);

25 - lichidele ionice reprezintă o clasă unică de electroliți ecologici pentru procedeele de
recuperare a metalelor prețioase din deșeuri, datorită soluțiilor pe care le oferă problemelor
27 asociate tehnologiilor clasice: utilizarea de soluții cu conținut de cianuri, tiocianuri, tiosulfați
etc., cu grad ridicat de poluare a mediului, și fără posibilitatea de regenerare. Lichidele ionice
29 oferă un spectru larg de proprietăți: presiunea de vapori foarte mică (nu dau compuși
organici volatili), posibilitatea de selectare a structurii, cu consecințe asupra selectivității
31 dizolvării/electrodepunerii ionilor metalici și a vitezelor de reacție, separarea simplă a
produșilor de reacție, capacitatea de regenerare/refolosire. Deoarece sunt lichide la
33 temperaturi sub 80...100°C, nu necesită consum energetic pentru menținerea în stare lichidă;

35 - utilizarea de lichide ionice permite dizolvarea la temperaturi joase a unor metale
prețioase, puternic electronegative, lucru imposibil utilizând electroliții apoși;

37 - dizolvarea anodică a lingoului de aliaj în lichide ionice permite depunerea catodică
selectivă a metalelor prețioase (Au, Ag), datorită unei selectivități mai mari în separarea
ionilor metalelor, și unei ferestre electrochimice mari (>3 V).

39 Dizolvarea anodică aliaj multicomponent DEEE s-a realizat într-o cuvă cilindrică
având capacitatea de 5000 cm³, realizată din sticlă. Drept anod "A" s-au utilizat lingouri de
41 aliaj DEEE turnate, de formă paralelipipedică, cu dimensiunile aproximative de
200 x 100 x 25 mm. Drept catod "K" s-au utilizat plăci de oțel inox cu dimensiunile
43 200 x 100 x 0,5 mm. Celula a fost alimentată de la o sursă de curent continuu (20 V, 20 A).

45 Dizolvarea anodică selectivă a lingoului metalic rezultat în urma topirii nămolului
anodic, utilizând ca electrolit lichide ionice, s-a realizat într-un vas de sticlă de capacitate
500 ml. În vederea intensificării dizolvării anodice, lingoul metalic multicomponent a fost
47 turnat sub formă paralelipipedică, de grosime redusă: 80 x 50 x 2 mm. Drept catod a fost
utilizată o folie de cupru cu dimensiunile 80 x 50 x 0,2 mm.

RO 132597 B1

| | |
|---|----------------------------|
| Vasul de sticlă este cu pereți dubli, în vederea menținerii constante a temperaturii electrolitului în timpul procesului de dizolvare la 20...25°C, prin circulația unui curent de apă de răcire. Celula a fost alimentată de la o sursă de curent continuu (10 V, 20 A). Agitarea electrolitului s-a efectuat cu ajutorul unui agitator magnetic. | 1 3 |
| Schița celulei de dizolvare anodică selectivă în lichide ionice este prezentată în figură. | 5 |
| Pentru dizolvarea anodică a unui aliaj multicomponent, cu compoziția (% g): Cu: 45...50%, Sn: 15...25% , Pb: 12...18%, Al: 2...4%, Fe: 0,5...1,5%, Ni: 0,5...1%, Ag: 0,5...1%, Au: 0,1...0,2%, alte elemente: 0,5...1,5%, rezultat în urma topirii de DEEE, conform invenției, se efectuează operațiile descrise în continuare. | 7 9 |
| Se pregătește o cantitate de 5000 cm ³ de electrolit cu următoarea concentrație: H ₂ SO ₄ : 200 g/L, CuSO ₄ · 5H ₂ O: 120 g/L. Valoarea pH-ului soluției de electrolit după preparare este de 1,2...1,5. Se adaugă o cantitate de 1 g/L de clei de oase cu rolul de agent tensioactiv. | 11 13 |
| În lingourile de aliaj multicomponent (anodul) și în catozi se execută orificii cu diametrul de 3...5 mm, pentru fixarea conductoarelor electrice de legătură cu sursa de curent. Electrozii sunt fixați în cuvă cu ajutorul unei bare din material izolant, în succesiunea K/A/K/A/K, la o distanță interelectrodică de 2 cm. Suprafața electrozilor cufundată în electrolit este de 85...90%. | 15 17 |
| După alimentarea electrolitului în cuvă, se pornește procesul electrochimic de dizolvare, cu următorii parametri: tensiunea: 0,3...0,4 V; intensitatea curentului: 1...20 A; temperatura de lucru: 55...60°C. | 19 21 |
| Curentul prin circuit a fost astfel reglat din sursa de alimentare și din reostatul înseriat cu celula încât căderea de tensiune pe celulă să se situeze în intervalul 0,3...0,4 V. | 23 |
| La finalul procesului de dizolvare anodică DEEE, nămolul anodic a fost filtrat, spălat cu apă distilată și uscat în etuvă la o temperatură de 80°C, timp de 10 h. | 25 |
| Compoziția chimică a pulberii de nămolului anodic uscat este următoarea: Cu: 5...10%, Sn: 10...15%, Zn: 0,2...0,5%, Pb: 35...40%, Fe: 0,1...0,2%, Ni: 0,1...0,3%, Sb: 0,2...0,5%, Ag: 10...15%, Au: 4...6%. După uscare, pulberea de nămol anodic a fost topită într-un creuzet de grafit în cuptor electric. S-a utilizat ca flux de reducere/protecție, în cantitate de 15...20%, un amestec de Na ₂ CO ₃ - borax (80...20%). | 27 29 |
| Compoziția chimică a lingoului metalic rezultat este următoarea: Cu: 10...14%, Sn: 20...25%, Zn: 0,05...0,1%, Pb: 3...5%, Fe: 0,2...0,4%, Ni: 0,5...1%, Sb: 0,5...0,8%, Ag: 35...40%, Au: 18...20%. Lingoul rezultat a fost dizolvat anodic selectiv într-un electrolit pe bază de lichide ionice, constituit dintr-un amestec de săruri organice care formează un amestec eutectic, numit în literatura de specialitate DES (Deep Eutectic Solvent sau Ethaline), lichid la temperatura camerei. DES este format din Clorură de colină-Etilen glicol în proporție de (1:2) rație molară. DES se obține prin amestecarea celor două substanțe (solide) într-un vas de sticlă, sub agitare continuă la temperatura de circa 70°C, până se formează un lichid limpede, incolor. Acesta își păstrează toate proprietățile și după răcire, și mai ales în timp. | 31 33 35 37 39 |
| Pentru grăbirea reacției de dizolvare anodică a metalelor, s-a folosit drept agent catalitic și de oxidare iod solid, în proporție de 0,1 mol/L la soluția de lichid ionic utilizată. | 41 |
| Drept catod s-a folosit folie de tablă Cu. | 43 |
| Temperatura de lucru: temperatura camerei (20...25°C). | |
| Dizolvarea anodică selectivă a fost realizată la următoarele tensiuni: | 45 |
| - 0,1...0,25 V pentru Ag, când s-au obținut depozite catodice de Ag: 99,5%; | |
| - 0,4...0,5 V pentru Au, când s-au obținut depozite catodice de Au: 99%. | 47 |

RO 132597 B1

Revendicări

1

3 1. Procedeu de recuperare a metalelor prețioase din deșeuri de echipamente
4 electrice și electronice prin topirea acestora și formarea unor lingouri, **caracterizat prin**
5 **aceea că** lingourile obținute în urma topirii și turnării deșeurilor de echipamente electrice și
6 electronice sunt dizolvate anodic într-un electrolit apos pe bază de $H_2SO_4 \cdot CuSO_4$, cu
7 obținerea de depozite catodice de Cu sau aliaj Cu-Sn, în funcție de densitatea de curent
8 utilizată, și a unei pulberi de nămol anodic, care a fost amestecată cu un flux reducător și
9 topită/turnată sub forma unui lingou cu conținut crescut de metale prețioase, care a fost
10 dizolvat anodic în lichide ionice, cu obținerea de depozite catodice pure de Au și Ag.

11 2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** dizolvarea anodică
12 a lingourilor din deșeuri de echipamente electrice și electronice topite se realizează într-un
13 electrolit H_2SO_4 : 150...200 g/L, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 100...150 g/L, iar ca agent tensioactiv se
14 utilizează clei de oase 1...5 g/L, la o tensiune de 0,3...0,5 V și o intensitate variabilă a
15 curentului aplicată celulei de 1...20 A.

16 3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru topirea
17 reducătoare a nămolului anodic rezultat, acesta este amestecat cu un flux de
18 protecție/reducere de compoziție Na_2CO_3 - borax 80...20% g, în cantitate de 15...20% din
19 masa nămolului anodic, iar amestecul este topit într-un creuzet de grafit în cuptor electric la
20 o temperatură de 1200°C, și turnat sub formă de lingou.

21 4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru dizolvarea
22 anodică selectivă a lingoului provenit din nămolul anodic topit și turnat, se utilizează un
23 electrolit pe bază de lichide ionice, constituit din amestecul eutectic (DES) de clorură de
24 colină - etilen glicol în proporție de 1:2 rație molară, iar ca agent de catalitic și de oxidare se
25 utilizează iodul solid 0,1...0,5 moli/L.

26 5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, la dizolvarea
27 anodică selectivă a nămolului anodic în lichide ionice, la o tensiune aplicată celulei de
28 0,1...0,25 V se depune catodic Ag de puritate 99,5%, iar la o tensiune de 0,4...0,5 V se
29 depune catodic Au de puritate 99%.

