



ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВО

УКРАЇНА

(19) UA (11) 22955 (13) A

(51) C 22 B 11/08

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

без проведення експертизи по суті  
на підставі Постанови Верховної Ради України  
№ 3769-XII від 23 XII 1993 р

Публікується  
в редакції заявника

(54) СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ЗОЛОТА З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

(21) 97052282  
(22) 19.05.97  
(24) 05.05.98  
(46) 30.06.98. Бюл. № 3  
(47) 05.05.98

(72) Пивоваров Олександр Андрійович,  
Ситнік Сергій Володимирович, Буря Олександр Іванович, Пололій Наталія Михайлівна  
(73) Дніпропетровський державний аграрний університет

(57) 1. Способ извлечения золота из вторичного сырья, включающий выщелачивание золота щелочными цианистыми растворами, разделение раствора дицианоаурата и твердой основы, отличающийся тем, что

выщелачивание проводят растворами, содержащими 0,3–0,4% KCN, 0,6–0,8% KOH, приготовленными с использованием воды, активированной в плазме тлеющего разряда, содержащей 100–300 мг/л перекисных, надперекисных соединений, активных радикалов и частиц.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс ведут при температуре 333–372 К

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что процесс ведут при массе металлических золотосодержащих отходов 6,2–1 л раствора.

Изобретение относится к производству вторичного золота, в частности, к извлечению золота из электронного скрапа. Наиболее эффективно изобретение может быть использовано при извлечении золота из печатных плат, штекерных соединений, подложек, элементов выключателей, отходов гальванотехники, боя позолоченного фарфора, содержащих в зависимости от вида вторичного материала 50–20000 г/т золота.

Известен способ извлечения золота из различных отходов электронной промышленности (транзисторы, интегральные схемы), содержащие 0,1–2% золота [Glusrcrysryn A., Zakrzewski I., Smieszek Z., Anyszkiewicz K. Secondary gold – recovery from electronic scrap in Poland//Recycl

Metalliferous Mater. Conf., Birmingham, 23–25 Apr., 1990 – С. 87–91, – Англ.]. Схема переработки включает магнитную сепарацию скрапа, выщелачивание никеля из магнитной фракции серной кислотой и извлечение золота из кеков цианированием с получением 97–98% концентрата золота.

Недостатками указанного способа являются неэкономичность и многостадийность процесса; высокий расход серной кислоты, для растворения никелевой основы, которая составляет 98–99,9% от массы изделий; необходимость утилизации сульфатов, образующиеся в результате взаимодействия никеля с серной кислотой; необходимость использования кислотоустойчивого оборудования, низкая степень извлечения золота.

(19) UA (11) 22955 (13) A

Известен также способ извлечения золота из скрапа от производства изделий микроэлектроники выщелачиванием 1,3% раствором цианида калия с использованием газообразного кислорода в качестве окислителя при температуре 333 К [Low, H.H. A new process for making potassium gold cyanide from gold particles. "Precious Metals, 1982. Proc. 6 th Int. Precious Metals Inst. Conf., Newport Beach, Calif., 7-11 June, 1982". Toronto e.a., 1983, 169-184. - Англ.]. Частицы золота крупностью 0,045 и 0,060 мм могут быть полностью превращены в  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  при указанных условиях за 7200 с.

Недостатками этого способа являются: нетехнологичность процесса, вследствие использования газообразного кислорода; длительность, которая обусловлена низкой растворимостью кислорода в цианистом растворе.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому изобретению является способ снятия тонких золотых покрытий с никеля, заключающийся в выщелачивании изделий при 293-303 К в 5%-ном водном растворе цианистого калия, к которому осторожно добавляют 30%-ный раствор пероксида водорода до начала растворения золота [Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. - Л.: Машиностроение, 1984. - 86 с.].

Недостатками этого процесса являются: нетехнологичность, вследствие использования при температурах 303 К высокой концентрации цианида, при которой происходит гидролиз цианида с образованием высокотоксичных паров синильной кислоты, и, как следствие, непроизводительные потери цианида; необходимость использования высокотоксичного и взрывоопасного 30%-го раствора пероксида водорода; длительность процесса, вследствие необходимости осторожного добавления пероксида водорода в цианистый раствор.

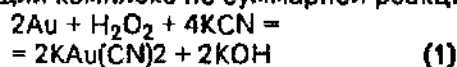
В основу изобретения поставлена задача усовершенствования способа извлечения золота из вторичного сырья путем изменения технологических параметров процесса так, чтобы обеспечить значительное сокращение периода выщелачивания золота, более высокие степень извлечения золота и степень использования цианида.

Поставленная задача решается тем, что в способе извлечения золота из вторичного сырья, включающем выщелачивание золота щелочными цианистыми растворами, разделение раствора дигианаурата и твердой основы, согласно изобретению,

выщелачивание проводят растворами, содержащими 0,3-0,4% KCN, 0,6-0,8% KOH приготовленными с использованием активированной в плазме тлеющего разряда воды, содержащей 100-300 мг/л перекисных, надперекисных соединений, активных радикалов и частиц при температуре 333-372 К.

Процесс активации воды заключается в контактном действии плазмы тлеющего разряда на воду в системе, состоящей из анода в газовой фазе и катода, погруженного в жидкость. В результате многофакторного действия тлеющего разряда (ультрафиолетовое излучение плазмы, электрохимический процесс и взаимодействие плазменного потока с поверхностным слоем жидкости) в жидкости вследствие протекания сложных химических процессов образуются реакционно-способные гидратированные электроны, радикалы и частицы, приводящие к образованию пероксида ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и надперекисных ( $\text{H}_2\text{O}_3$  и др.) соединений водорода. Последние обладают высокими окислительными свойствами и способствуют повышению скорости растворения золота из вторичного сырья. Активированная вода, в отличие от пероксида водорода, не взрывоопасна, не нуждается в хранении.

С использованием активированной воды были получены выщелачивающие растворы, содержащие 0,3-0,4% KCN, 0,6-0,8% KOH, 100-300 мг/л перекисных, надперекисных соединений, активных радикалов и частиц. Полученные активированные цианистые растворы использовались для процесса выщелачивания золотого покрытия с металлических подложек, в результате которого образуется растворимый золотосодержащий комплекс по суммарной реакции



и твердый остаток.

Сущность изобретения поясняется следующими примерами.

В стеклянный термостатированный реактор диаметром 0,06 м и высотой 0,125 м, содержащий 0,2 л водного раствора состава 0,3% KCN и 0,6% KOH, приготовленного на основе активированной воды с содержанием перекисных и надперекисных соединений - 121 мг/л, при постоянном перемешивании и температуре 362 К загружают 24 покрытых золотом выводов микросхем общей площадью  $6,216 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$  и массой 1,24 г. После окончания реакции (через 212 с) раствор сливают. В результате процесса образуется золотосодержащий раствор с концентрацией золота 94 мг/л и твердый остаток.

Примеры осуществления способа в зависимости от содержания компонентов в растворе и технологических параметров процесса приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, при концентрациях KCN ниже 0,3 скорость процесса уменьшается из-за недостатка цианид-ионов в растворе (пример 6). При концентрациях KCN от 0,3 до 0,4% скорость процесса практически не изменяется (примеры 3,4). Дальнейшее увеличение концентрации приводит к замедлению скорости процесса растворения золота за счет избытка цианида по отношению к кислороду (пример 5).

Для предотвращения гидролиза и непроизводительных потерь цианида в цианистый раствор вводят гидроксид щелочного металла (KOH). При концентрациях KOH ниже 0,6% (примеры 6, 7) скорость растворения золота снижается, вследствие гидролиза цианида



при этом возможен процесс гидролиза и полимеризации HCN и, как следствие уменьшение концентрации KCN ниже оптимальной.

С увеличением концентрации KOH в растворе скорость процесса выщелачивания золота уменьшается (примеры 5,8). Технологически целесообразным является содержание KOH в растворе 0,6–0,8%.

При концентрациях KOH выше 0,8% происходит значительная пассивация процесса растворения золота, что, очевидно, вызвано образованием на поверхности золота пленки  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , которая взаимодействует с цианид-ионом медленнее, чем металлическое золото.

С увеличением температуры от 293 до 372 К (примеры 2-11) скорость процесса растворения золота в растворах на основе активированной воды возрастает, что существенным образом отличается от процесса растворения Au в неактивированной воде в присутствии кислорода воздуха, в котором при температурах выше 353 К происходит резкое снижение скорости растворения золота.

При температурах ниже 323 К (примеры 3–9) процесс вести нецелесообразно, вследствие низкой скорости растворения золота, так как при этих температурах не происходит интенсивного разложения перекисных и надперекисных соединений, поставляющих кислород, необходимый для осуществления процесса цианирования. При температурах выше 372 К ведение процесса затруднительно из-за кипения раствора

В зависимости от условий активации, активированная вода содержит до 300 мг/л перекисных и надперекисных соединений. При содержании в растворе перекисных и надперекисных соединений ниже 100 мг/л (пример 14) происходит неполное растворение золота из-за недостатка этих соединений в растворе и, как следствие, недостатка кислорода в растворе.

Содержание в активированной воде более 100 мг/л перекисных и надперекисных соединений обеспечивает полное осуществление процесса выщелачивания золота. Увеличение концентрации перекисных и надперекисных соединений в активированной воде выше 300 мг/л ограничено возможностями процесса активации воды.

Таким образом, в результате осуществления способа извлечения золота из вторичного сырья по заявляемой технологии получен золотосодержащий раствор и твердый остаток (керамические подложки, металлическая основа и т.д.). При этом обеспечивается полное извлечение золота из вторичного сырья, высокая скорость процесса и высокая селективность процесса по золоту.

Заявляемый способ при реализации обладает следующими преимуществами:

обеспечивается эффективное извлечение золота из вторичного сырья;

обеспечивается значительная интенсификация процесса выщелачивания золота из вторичного сырья;

в результате уменьшения периода выщелачивания достигается более высокая степень использования цианида.

Условия проведения опытов и основные технологические показатели заявляемого способа  
извлечения золота из вторичного сырья

№ при- мера	Концентрации реаген- тов в водном растворе, %		Содержа- ние в рас- творе перекис- ных и над- перекис- ных соеди- нений, мг/л	Темпе- ратура раство- ра, К	Масса метал- личе- ских отхо- дов в 1 л рас- твора, г	Вре- мя вы- щела- чива- ния золо- та, с	Концен- трация золота в рас- творе, мг/л	Примеча- ния
	KCN	KOH						
2 (про- то- тип)	5,0	10,0	2000 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	293	6,2	65600	94	
3	0,3	0,6	130	293	6,2	14400	94	
4	0,4	0,8	130	293	6,2	25000	94	
5	0,6	1,2	130	293	6,2	56200	94	
6	0,16	0,32	130	293	6,2	26100	94	
7	0,3	0,2	130	293	6,2	39200	94	Раствор приобрета- ет коричне- вую окраску вследствие гидролиза KCN и по- лимериза- ции образо- вавшейся HCN
8	0,3	2,0	130	293	6,2	34200	94	
9	0,3	0,6	130	323	6,2	1380	94	
10	0,3	0,6	130	333	6,2	674	94	
11	0,3	0,6	130	372	6,2	197	94	При темпе- ратурах вы- ше 372 К процесс ве- сти нецеле- сообразно из-за кипе- ния раство- ра

Продолжение таблицы

№ при- мера	Концентрации реаген- тов в водном растворе, %		Содержа- ние в рас- творе перекис- ных и над- перекис- ных соеди- нений, мг/л	Темпе- ратура раство- ра, К	Масса метал- личе- ских отхо- дов в 1 л рас- твора, г	Вре- мя вы- щела- чива- ния золо- та, с	Концен- трация золота в рас- творе, мг/л	Примеча- ния
	KCN	KOH						
12	0,3	0,6	100	333	6,2	671	94	
13	0,3	0,6	300	333	6,2	676	94	Содержа- ние в рас- творе перекис- ных и над- перекисных соедине- ний выше 300 мг/л ог- раничено возможно- стями про- цесса активации раствора
14	0,3	0,6	50	333	6,2	1520	94	
15	0,3	0,6	130	333	12,4	780	188	
16	0,3	0,6	130	333	24,8	2100	376	
17	0,3	0,6	130	333	31	2100	470	
18	0,3	0,6	130	333	99,2	2710	1503	
19	0,3	0,6	130	333	148,8	3180	2255	

Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор М. Керецман

Замовлення 4513

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

1. The first part of the document is a list of names and addresses. The names are listed in the first column, and the addresses are listed in the second column. The names are: John Doe, Jane Smith, and Bob Johnson. The addresses are: 123 Main St, 456 Elm St, and 789 Oak St.

2. The second part of the document is a table with three columns. The first column is labeled 'Name', the second column is labeled 'Address', and the third column is labeled 'City'. The data is as follows:

Name	Address	City
John Doe	123 Main St	New York
Jane Smith	456 Elm St	Los Angeles
Bob Johnson	789 Oak St	Chicago

3. The third part of the document is a list of names and addresses. The names are listed in the first column, and the addresses are listed in the second column. The names are: Alice Brown, David Green, and Emily White. The addresses are: 101 Pine St, 202 Maple St, and 303 Birch St.

4. The fourth part of the document is a table with three columns. The first column is labeled 'Name', the second column is labeled 'Address', and the third column is labeled 'City'. The data is as follows:

Name	Address	City
Alice Brown	101 Pine St	San Francisco
David Green	202 Maple St	Seattle
Emily White	303 Birch St	Portland

5. The fifth part of the document is a list of names and addresses. The names are listed in the first column, and the addresses are listed in the second column. The names are: Frank Black, Grace Hall, and Henry King. The addresses are: 404 Cedar St, 505 Spruce St, and 606 Fir St.

6. The sixth part of the document is a table with three columns. The first column is labeled 'Name', the second column is labeled 'Address', and the third column is labeled 'City'. The data is as follows:

Name	Address	City
Frank Black	404 Cedar St	Denver
Grace Hall	505 Spruce St	Phoenix
Henry King	606 Fir St	San Diego

7. The seventh part of the document is a list of names and addresses. The names are listed in the first column, and the addresses are listed in the second column. The names are: Irene Lee, James Miller, and Karen Wilson. The addresses are: 707 Ash St, 808 Hickory St, and 909 Walnut St.

8. The eighth part of the document is a table with three columns. The first column is labeled 'Name', the second column is labeled 'Address', and the third column is labeled 'City'. The data is as follows:

Name	Address	City
Irene Lee	707 Ash St	San Jose
James Miller	808 Hickory St	San Antonio
Karen Wilson	909 Walnut St	San Jose

9. The ninth part of the document is a list of names and addresses. The names are listed in the first column, and the addresses are listed in the second column. The names are: Larry Young, Mary Taylor, and Nick Adams. The addresses are: 1010 Elm St, 1111 Oak St, and 1212 Pine St.

10. The tenth part of the document is a table with three columns. The first column is labeled 'Name', the second column is labeled 'Address', and the third column is labeled 'City'. The data is as follows:

Name	Address	City
Larry Young	1010 Elm St	San Jose
Mary Taylor	1111 Oak St	San Antonio
Nick Adams	1212 Pine St	San Jose