

В. С. КОГАН*, Г. О. РАЙХМАН

Компания AllTradeRecyclingLtd, research division, Петах Тиква, Израиль,
*Vladimir@atrecycling.com

КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОЛОВА И СОПУТСТВУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЭЛЕКТРОННОГО СКРАПА¹

Изучены термодинамика и кинетика выщелачивания олова и сопутствующих металлов, таких как медь, никель, железо, цинк, алюминий и свинец, из электронного скрапа сульфатно-хлоридными растворами. Выщелачивание проводили с использованием предварительно измельченного компьютерного скрапа после его магнитной сепарации. Показано, что кинетика гетерогенного процесса растворения олова в сульфатно-хлоридном растворе адекватно описывается уравнением Яндера. Лимитирующей стадией является диффузия жидкого растворителя внутри частиц твердой фазы. С помощью уравнения Аррениуса вычислено значение энергии активации, которое составило 29,050 кДж/моль. С учетом зависимости константы скорости от температуры и состава выщелачивающего раствора получено эмпирическое уравнение: $\alpha = 1 - [1 - (3,62 \cdot 10^{-5} \cdot t \cdot [H_2SO_4]^{5,55} \cdot [KCl]^{1,77} \cdot e^{-29050/RT})^{1/2}]^3$, которое было использовано для моделирования процесса выщелачивания олова из компьютерного скрапа. На основании модельных и экспериментальных данных установлены оптимальные условия выщелачивания компьютерного скрапа сульфатно-хлоридным раствором, содержащим 4,0 моль/дм³ H₂SO₄ и 3,2 моль/дм³ KCl. В оптимальных условиях: температура 363 К, продолжительность обработки – 3,5 ч, отношение фаз жидкость:твердое 5:1, извлечение олова достигает 96 %. При этом в раствор переходят только 3,6 и 1,6 % меди и никеля соответственно.

Ключевые слова: гидрометаллургия, олово, компьютерный скрап, термодинамика, кинетика, растворение металлического олова, уравнение Яндера.

Введение. Электронный скрап, особенно отходы компьютерных печатных плат, традиционно считался одним из важных сырьевых источников благородных металлов, главным образом золота, палладия, серебра, а также меди. Вместе с тем такой механически отсепарированный скрап содержит также 3-6 мас. % олова [1, 2]. При этом электротехническая и электронная промышленность потребляют олово в больших количествах как основной расходный монтажный материал [2]. Кроме того, в последнее время расширяются масштабы применения олова и его соединений как ингредиентов катодных материалов в малогабаритных блоках питания современных мобильных средств связи [3]. Повышенный спрос на металлы стимулирует в последнее время поиск доступных сырьевых источников олова [4]. В частности, в

этом отношении отходы электротехнической и электронной промышленности приобрели коммерческий и технологический интерес [5, 6].

Для извлечения олова из электронного скрапа были предложены как пирометаллургические, так и гидрометаллургические технологии [7, 8]. Разнообразные пирометаллургические приемы позволяют получать оловянные дроссы, существенно загрязненные свинцом [8]. Кроме того, дроссы часто выступают коллектором благородных металлов, что вызывает потери золота и серебра с этим попутным продуктом [9].

Гидрометаллургические методы, включающие выщелачивание металлического олова растворами неокисляющих реагентов, кислот или щелочей, позволяют относительно селективно провести переработку многокомпонентного элек-

¹Материалы статьи доложены на Международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов», г. Алматы, 14-17 сентября 2015 г.

тронного скрапа, не затрагивая медь и благородные металлы. Так, авторы работ [10, 11] показали, что при использовании солянокислых растворов при температуре 363 К в диапазоне концентраций 4,5-9,0 моль/дм³ HCl олово за 75-165 мин выщелачивается на 82-97,8 %. Растворы гидроксида натрия выщелачивают олово из электронного скрапа крайне медленно, даже при температуре 353-363 К [12]. Разбавленные сернокислые растворы отличаются большей селективностью, однако существенно более низкой скоростью растворения металлического олова [13].

Как показали наши предварительные опыты, добавка хлорид-ионов к сернокислому раствору резко интенсифицирует процесс растворения и позволяет сохранить селективность выщелачивания по отношению к меди и благородным металлам. В связи с этим исследование скорости и механизма растворения металлического олова, содержащегося в припое, представляет практический и теоретический интерес. Полученные экспериментальные данные позволяют составить представление о математической модели процесса для проведения оптимизации основных технологических параметров выщелачивания.

Настоящая работа посвящена изучению термодинамики и кинетики процесса растворения металлического олова и сопутствующих металлов, главным образом алюминия, цинка, свинца и меди сульфатно-хлоридными растворами из типичных образцов электронного скрапа в зависимости от температуры, концентрации кислоты и содержания хлорид-ионов. Представляло интерес использовать полученные экспериментальные данные для построения математической модели поведения олова в исследуемой системе для дальнейшей оптимизации процесса выщелачивания.

Экспериментальная часть. Приборы и реагенты. Серии опытов готовили с идентичными пластинками, выпиленными из компьютерных материнских плат, после удаления всех дополнительных электронных компонентов (конденсаторов, чипов, трансформаторов, контактов и т.д. (рисунок 1).

Свободная рабочая поверхность пластинок площадью 3-4 дм² была равномерно заполнена бугорками с припоем. Анализ такого бугорка с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 5410 LM представлен в таблице 1.

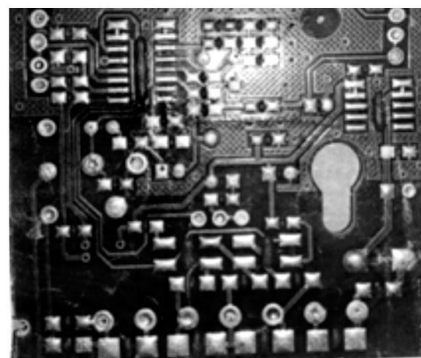


Рисунок 1 – Фотография образца пластинки, используемой в опытах

Таблица 1 – Результаты SEM анализа образцов припоя

Элементы	Медь	Олово	Свинец	Всего
мас. %	1,37	97,47	1,16	100,00

Проведенный анализ показал, что бугорки содержат в основном олово (97,47 мас. %) и незначительное количество меди (1,37 мас. %). Перед выщелачиванием пластинки дополнительно измельчали с помощью лабораторной мельницы компании «RetchGmbH» до размеров частиц 0,5-1 мм. В качестве реагентов использовали серную кислоту (FlukaIsrael), хлорид калия (FlukaIsrael), хлорид натрия (FlukaIsrael) аналитической чистоты. Все вышеперечисленные реагенты разбавлялись с использованием дистиллированной воды. Выщелачивающий раствор нужного состава в количестве 0,50 дм³ заливали в круглую колбу объемом 1 дм³ с 4 патрубками: первый – для загрузки твердого материала и помещения механической мешалки, второй – для обратного холодильника, третий – для термометра и последний – для отбора проб. Колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, помещали в термостат «Unistat» компании «HuberGmbH» и включали нагрев воды. Выщелачивающий раствор нагревали до заданной температуры, затем через загрузочное отверстие в колбу засыпали 50 г предварительно измельченного электронного скрапа, помещали механическую мешалку, устанавливали выбранное число оборотов и фиксировали начало эксперимента. Пробы жидкой фазы объемом 5 мл отбирали через каждый час, разбавляли дистиллированной водой до необходимого объема и направляли на химический анализ.

Концентрация металлов в жидкой фазе была измерена спектрофотометрически на приборе ISP-OES. В конце каждой серии опытов оставшуюся твердую фазу промывали водой, сушили, взвешивали и анализировали на остаточное содержание олова, свинца, алюминия, цинка, железа, никеля, меди и благородных металлов. С этой целью твердый материал разлагали в царской водке при температуре 371К, содержание металлов в конечном растворе измеряли методом ISP. Таким образом, степень извлечения олова и сопутствующих металлов в выщелачивающий раствор определяли по материальному балансу.

Результаты исследований и их обсуждение. Термодинамика реакций растворения олова и свинца в сульфатно-хлоридном растворе. Взаимодействие металлического олова с кислым хлоридным раствором сопровождается образованием анионных комплексов с различными зарядами внутренней сферы. Типичными формами окисления олова являются II (Sn^{2+}) и IV (Sn^{4+}), причем последняя (Sn^{4+}) – более стабильная.

E-pH диаграммы для систем Sn-H₂O-Cl⁻ и Pb-H₂O-Cl⁻ были рассчитаны на основе данных, имеющихся в литературе, и представлены на рисунках 2 и 3 [14-16].

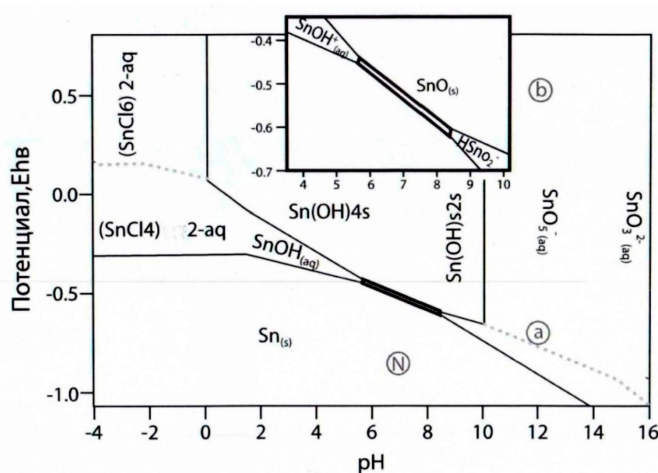
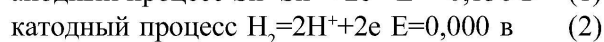
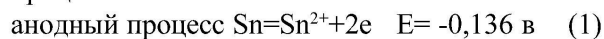


Рисунок 2 – Диаграмма E-pH для системы Sn-H₂O-Cl⁻ при 298 К

Растворение металлического олова в кислоте описывается двумя электрохимическими процессами:



Как видно из представленных полуреакций, количество электронов, участвующих в том и

другом процессе, одинаково. В прямом направлении самопроизвольно протекает та реакция, которая характеризуется более значительным стандартным потенциалом. Так как

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} \quad (0,000 > -0,136), \quad (3)$$

то в прямом направлении будет протекать реакция окисления металлического олова ионами водорода и соответственно их восстановления (2H^+) до молекулярной формы $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$.

Из соотношения (3) вытекает, что взаимодействие металлического олова с кислотой начинается при концентрации ионов водорода, которая может быть вычислена по уравнению Нернста [17]

$$E = E_1 + RT/nF \lg C[\text{H}^+]. \quad (4)$$

Теперь рассмотрим неравенство:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg C[\text{H}^+] > -0,136 \quad (5)$$

На основании этого неравенства, растворение металлического олова в кислоте возможно уже при $[\text{H}^+] = 0,005$ моль/дм³. При избытке хлорид-ионов хлор-комплексы олова формируются с координационными числами 4 и 6 для состояний окисления II и IV соответственно. Причем в кислых растворах ионы олова (II) активно проявляют свойства восстановителя, и даже воз-

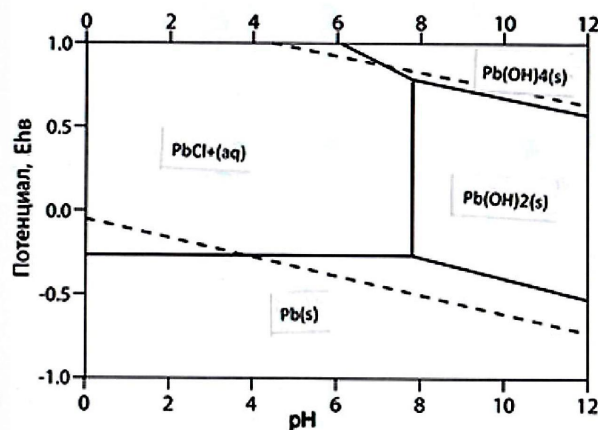
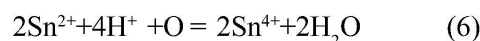


Рисунок 3 – Диаграмма E-pH для системы Pb-H₂O-Cl⁻ при 298К

дух может вызвать их окисление. Так, при $[\text{H}^+]$ выше 0,70 моль/дм³, что соответствует значению pH 0,55, и потенциале выше 0,150 мВ, состояние олово (II) становится нестабильным и быстро конвертирует в форму олово (IV) согласно реакции



с образованием очень стабильного анионного комплекса $(\text{SnCl}_6)^{2-}$ (рисунок 2).

Следует отметить, что в отличие от олова для свинца более стабильной формой окисления является $\text{II}(\text{Pb}^{2+})$.

При нейтрализации кислого раствора олова (IV) основанием анионный комплекс $(\text{SnCl}_6)^{2-}$ легко гидролизует с образованием выше рН 1,86 нерастворимого гидроксида $\text{Sn}(\text{OH})_4$. При избытке основания гидроксид олова (IV) растворяется с образованием гидроксостаннат-ионов $(\text{Sn}(\text{OH})_3)^+$ или станнат-ионов $(\text{SnO}_3)^{2-}$.

Гидролиз типичного анионного комплекса олова (II) с координационным числом IV $(\text{SnCl}_4)^{2-}$ начинается при рН выше 5. Далее осадок гидроксида растворяется с образованием гидроксостаннат-ионов $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$.

Растворимость свинца в кислом хлоридном растворе составляет $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ [18]. При этом, судя по диаграмме Пурбе (рисунок 3), в растворе свинец присутствует в форме комплексного катиона PbCl^+ .

Кинетика растворения металлического олова в сульфатно-хлоридном растворе. Взаимодействие между реагентами в гетерогенной системе «жидкость – твердое – жидкость» можно рассматривать как несколько последовательных стадий, которые характеризуются следующими индивидуальными свойствами [19]:

- диффузия жидкого реагента к внешней поверхности твердого зерна (внешнедиффузионная область);
- диффузия жидкого реагента в порах твердого материала (внутридиффузионная область);
- адсорбция, закрепление жидкого реагента на твердой поверхности (адсорбционная область);
- химическое превращение исходных реагентов в продукты реакции (кинетическая область);
- десорбция продуктов реакции от поверхности раздела фаз;
- диффузия продуктов реакции к поверхности твердого материала;
- диффузия продуктов реакции от поверхности твердого материала в основной объем жидкого реагента.

Сделаем предположение, что лимитирующей стадией процесса растворения металлического олова является процесс во внутридиффузионной области. Для обоснования данного предположения полученные в дальнейшем экспериментальные данные обрабатывали с использованием

двух кинетических уравнений: уравнения уменьшающейся сферы (Грея-Веддингтона), которое обычно хорошо описывает процессы, протекающие в кинетической области:

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt, \quad (7)$$

и уравнения Яндера, которое используют для описания процессов, когда скорость реакции лимитируется диффузией реагента через слой твердого материала:

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt, \quad (8)$$

где α – степень превращения в долях единицы, k – константа скорости, с⁻¹.

Уравнение (7) справедливо для твердых частиц, которые, уменьшаясь в процессе растворения, сохраняют геометрическое подобие во всех трех измерениях. Уравнение (8) предусматривает диффузию растворителя в порах твердого материала [20].

Влияние температуры на кинетику растворения (определение энергии активации). Как известно, энергию активации определяют на основании уравнения Аррениуса:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (9)$$

В логарифмической форме уравнение (9) приобретает вид уравнения прямой

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (10)$$

в координатах $\ln k - 1/T$. Угол наклона такой прямой будет соответствовать отношению E/RT , а предэкспоненциальный множитель (A) может быть вычислен математически или графическим путем по величине отрезка вертикальной оси, отсекаемого экспериментальной прямой.

Влияние температуры на кинетический процесс изучали в диапазоне 298-353 К при фиксированных значениях концентрации $\text{H}_2\text{SO}_4=4,2$ моль/дм³ и содержании $\text{KCl}=2,8$ моль/дм³. Экспериментальные данные представлены на рисунке 4.

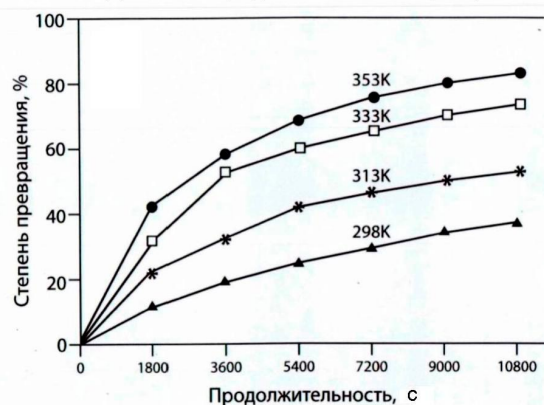


Рисунок 4 – Влияние температуры на степень растворения олова в сульфатно-хлоридном растворе

Результаты линеаризации экспериментальных данных с помощью кинетических уравнений (7) и (8) показаны на рисунках 5 и 6.

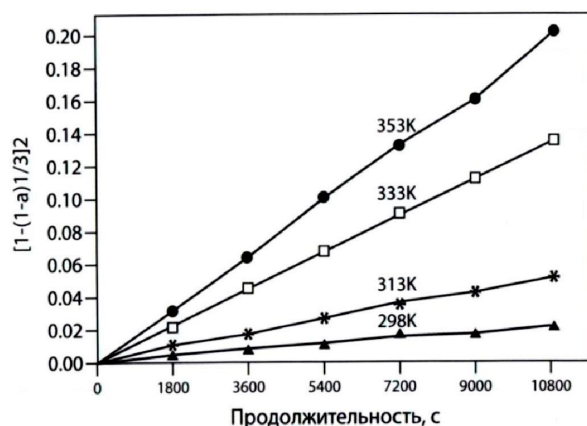


Рисунок 5 – Линеаризация экспериментальных данных с помощью уравнения Яндера

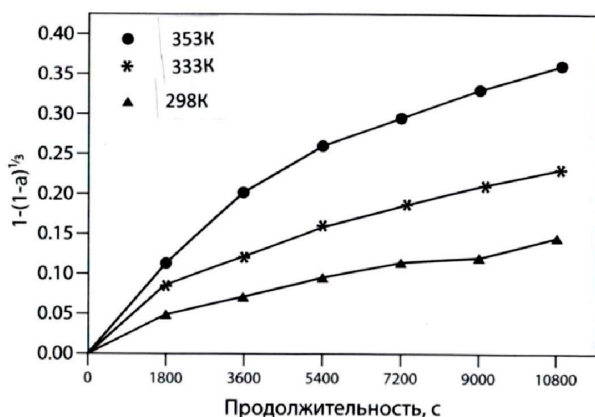


Рисунок 6 – Линеаризация экспериментальных данных с помощью уравнения Грея-Веддингтона

Как видно из представленных данных, в случае их обработки с помощью уравнения Грея-Веддингтона (рисунок 6) на прямых линиях наблюдается резкий перелом, который с ростом температуры сдвигается к началу процесса выщелачивания. Этот факт позволяет предположить, что в достаточно короткий начальный период процесс действительно может протекать в кинетической области реагирования, а затем переходит в диффузионную область. Действительно, судя по рисунку 5, экспериментальные данные во всем интервале температур удовлетворительно линеаризуются в рамках уравнения Яндера, которое обычно описывает кинетику диффузионных процессов.

На рисунке 7 приведена полулогарифмическая зависимость константы скорости от температуры. Линейный характер представленной функции свидетельствует о соответствии тем-

пературной зависимости константы скорости изучаемого кинетического процесса уравнению Аррениуса. Экспериментально вычислена энергия активации процесса растворения олова сульфатно-хлоридным раствором. Для описанных выше условий она составила 29,050 кДж/моль.

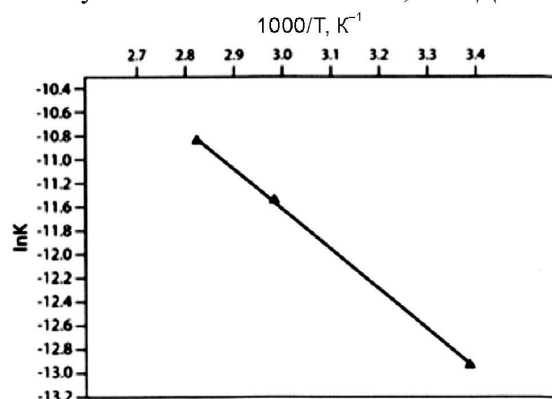


Рисунок 7 – Полулогарифмическая зависимость константы скорости от температуры

С целью определения полной кинетической модели сульфатно-хлоридного выщелачивания олова представляло интерес учесть также влияние концентрации хлорида калия и серной кислоты на константу скорости данного процесса.

Влияние концентрации хлорида калия на кинетику процесса растворения олова. Влияние концентрации хлорида калия изучали при температуре 353 К, фиксированном значении концентрации серной кислоты 4 моль/дм³ и варьировании содержания хлорида калия в выщелачивающем растворе в пределе 1,4-2,8 моль/дм³. Экспериментальные данные приведены на рисунке 8.

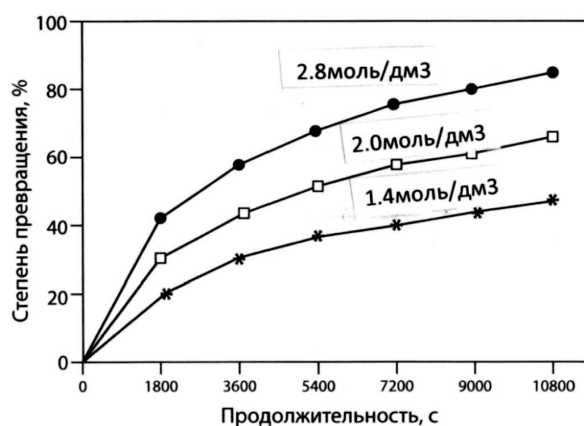


Рисунок 8 – Влияние концентрации KCl на степень растворения олова в сульфатно-хлоридном растворе

Представим, что порядок реакции по хлориду калия (n) и константа скорости связаны с концентрацией KCl уравнением

$$K = k_1 C^n, \quad (11)$$

где C молярная концентрация KCl , моль/дм³. Величину K определяли графическим путем при линеаризации экспериментальных данных с помощью уравнения Яндера. Полученные графические зависимости приведены на рисунке 9.

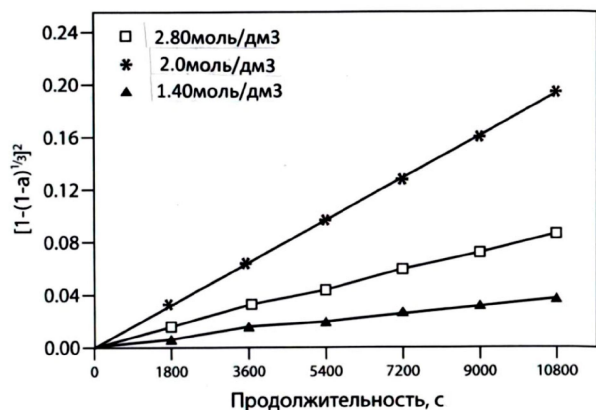


Рисунок 9 – Линеаризация экспериментальных данных с помощью уравнения Яндера при варьировании концентрации KCl

Как видно из представленных данных, результаты экспериментов удовлетворительно линеаризуются в рамках уравнения (8) во всем диапазоне концентраций хлорида калия.

Билогарифмическая зависимость $\ln K - \ln[C_{KCl}]$, представленная на рисунке 10, позволила вычислить порядок реакции (n), равный 1,77. Величина порядка реакции указывает, что влияние концентрации хлорида калия на выщелачивание олова является значительным.

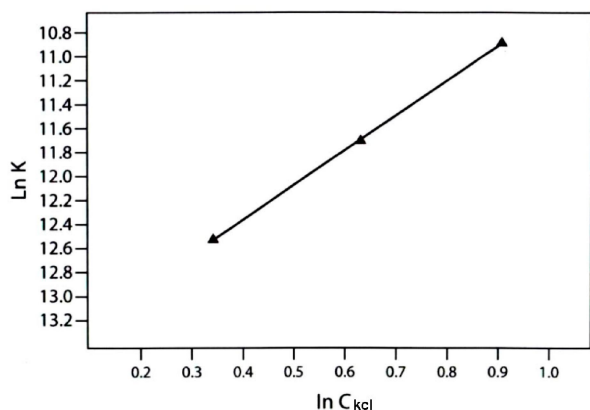


Рисунок 10 – Билогарифмическая зависимость $\ln K - \ln[KCl]$

Влияние концентрации серной кислоты на кинетику процесса. Эффект концентрации серной кислоты на выщелачивание олова изучали путем изменения начальной концентрации H_2SO_4 от 2,0 до 4,6 моль/дм³ при температуре 365 К и концентрации KCl 2,8 моль/дм³. Экспериментальные данные представлены на рисунке 11.

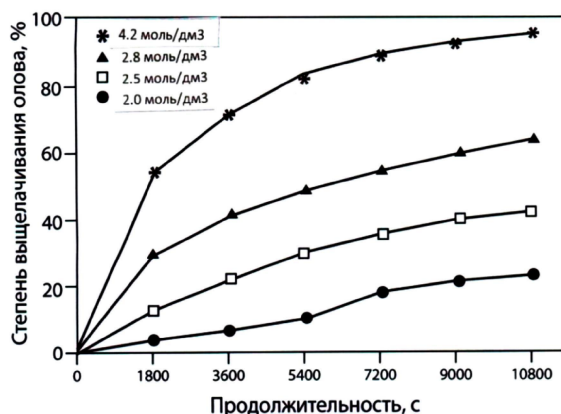


Рисунок 11 – Влияние концентрации серной кислоты на степень выщелачивания олова

Порядок реакции по H_2SO_4 устанавливали графическим путем при линеаризации экспериментальных данных с помощью уравнения Яндера. Полученные графические соотношения $[1-(1-a)]^{1/3} \cdot t$ и билогарифмическая зависимость $\ln K - \ln[H_2SO_4]$ приведены на рисунках 12 и 13 соответственно. В результате порядок реакции по серной кислоте составил 5,55. Судя по этой величине, кислотность выщелачивающего раствора оказывает основное влияние на растворение олова.

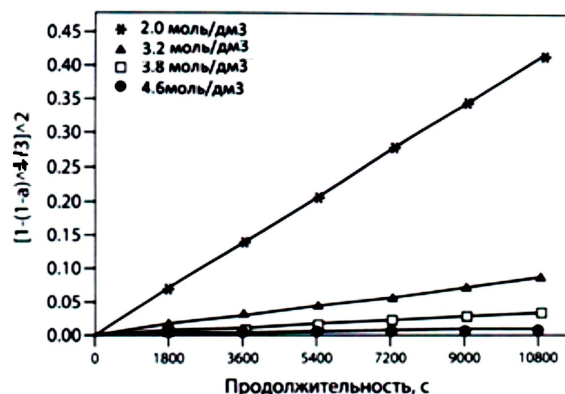


Рисунок 12 – Линеаризация экспериментальных данных с помощью уравнения Яндера при варьировании концентрации H_2SO_4

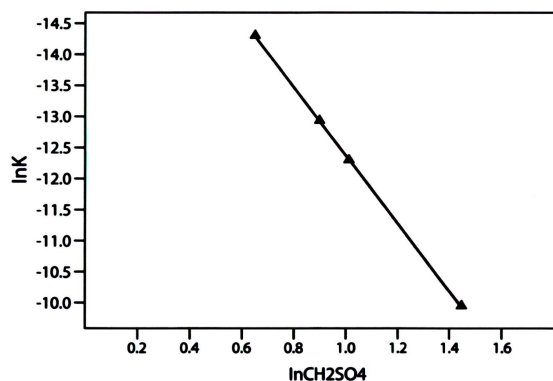


Рисунок 13 – Билогарифмическая зависимость $\ln K - \ln[H_2SO_4]$

Вывод эмпирического уравнения кинетики выщелачивающего процесса. На основании полученных выше данных можно связать константу скорости изучаемого процесса с температурой, концентрацией хлорида калия и серной кислоты выражением

$$K = A[H_2SO_4]^{5,55}[KCl]^{1,77}e^{-29050/RT} \quad (12)$$

Значение предэкспоненциального множителя A вычисляли графическим путем на основании полулогарифмической зависимости

$$\ln K - 5,55 \ln[H_2SO_4] + 1,77 \ln[KCl] - 29050/RT, \quad (13)$$

представленной на рисунке 14.

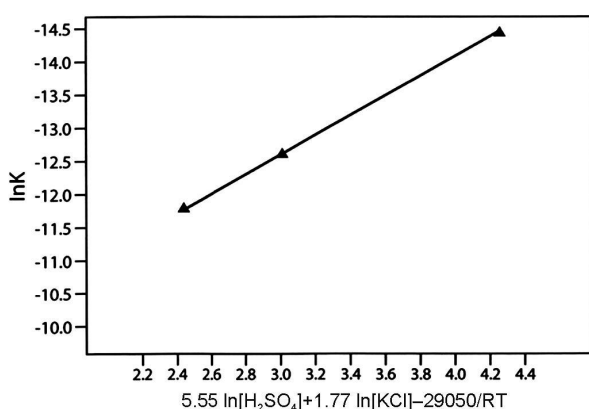


Рисунок 14 – Полулогарифмическая зависимость $\ln K - 5,55 \ln[H_2SO_4] + 1,77 \ln[KCl] - 29050/RT$

Исходя из имеющихся экспериментальных данных для константы скорости в интервале температур 303-363K, значений $[KCl]=1,4-3,0$ моль/дм³ и $[H_2SO_4]=2-4,5$ моль/дм³. Величина предэкспоненциального множителя составила $3,62 \cdot 10^{-5}$.

Вставим полученное значение для константы скорости

$$K = 3,62 \cdot 10^{-5} [H_2SO_4]^{5,55} [KCl]^{1,77} e^{-29050/RT} \quad (14)$$

в уравнение Яндера и преобразуем его относительно степени превращения α . После преобразования получим эмпирическое выражение, которое позволяет вычислить степень растворения олова в зависимости от температуры и состава выщелачивающего раствора:

$$\alpha = 1 - [1 - (3,62 \cdot 10^{-5} [H_2SO_4]^{5,55} [KCl]^{1,77} \cdot t \cdot e^{-29050/RT})^{1/2}]^3 \quad (15)$$

В таблице 2 представлены экспериментальные данные по растворению олова в сульфатно-хлоридном растворе (4,2 моль/дм³ H₂SO₄ и 2,8 моль/дм³ KCl) при температурах 333, 353 и 363 K и ожидаемые расчетные значения степени превращения, сделанные на основании мо-

дельного уравнения (15). Как видно из этих данных, уравнение (15) адекватно отражает процесс растворения олова в представленных выше условиях.

Таблица 2 – Результаты использования уравнения (15) для моделирования процесса растворения металлического олова

Время, с	Температура, K					
	333		353		363	
	степень выщелачивания, в долях ед.					
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
1800	0,32	0,36	0,42	0,48	0,48	0,51
3600	0,52	0,50	0,58	0,61	0,62	0,65
5400	0,60	0,58	0,67	0,70	0,73	0,74
7200	0,64	0,63	0,74	0,77	0,82	0,82
9000	0,70	0,67	0,80	0,82	0,86	0,87
10800	0,74	0,73	0,84	0,85	0,93	0,90

В дальнейшем уравнение (15) использовалось для моделирования процесса выщелачивания олова из многокомпонентного компьютерного скрапа.

Кинетика выщелачивания олова и сопутствующих металлов из компьютерного скрапа. Изучение кинетики выщелачивания олова из компьютерного скрапа проводили на регулярной пробе, измельченной в лабораторной мельнице до размеров частиц 0,5-1,0 мм и прошедшей магнитную сепарацию. После предварительной обработки проба имела состав, мас. %: 19,8 Cu; 3,4 Al; 1,3 Ni; 1,6 Zn; 1,8 Fe; 3,8 Sn; 1,2 Pb; 0,18 Ag; 0,016 Au; 0,0060 Pd; 0,0004 Pt; 44,6 – пластик, стекло и резина; 18,8 – керамика; остальное – влага. Выщелачивание проводили в описанных выше условиях раствором, содержащим 4,0 мол/дм³ H₂SO₄ и 3,2 мол/дм³ KCl, при отношении фаз Ж:Т=5:1 и температуре 298, 313 и 363 K. Результаты экспериментов и расчетные данные моделирования процесса выщелачивания олова по уравнению (15) приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты выщелачивания олова из компьютерного скрапа и сравнительные данные моделирования процесса по уравнению (15)

Время, с	Температура, K					
	298		313		363	
	степень выщелачивания, в долях ед.					
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
1800	0,22	0,25	0,34	0,32	0,58	0,61
3600	0,28	0,33	0,40	0,42	0,75	0,76
5400	0,41	0,40	0,47	0,49	0,83	0,85
7200	0,45	0,46	0,54	0,54	0,89	0,90
9000	0,47	0,49	0,58	0,60	0,93	0,94
10800	0,51	0,52	0,64	0,63	0,94	0,96
12600	0,54	0,56	0,66	0,66	0,96	0,98

Как видно из данных, представленных в таблице 3, сульфатно-хлоридный раствор выщелачивает олово из компьютерного скрапа при 363 К достаточно полно. При этом можно утверждать, что уравнение (15) можно использовать для оптимизации процесса растворения олова в зависимости от температурного режима и состава выщелачивающего раствора. В таблице 4 приведены результаты выщелачивания сопутствующих металлов из компьютерного скрапа в описанных выше условиях при температуре 363 К.

Таблица 4 – Результаты растворения сопутствующих металлов из электронного скрапа в сульфатно-хлоридном растворе, состава, моль/дм³: 4,0 H₂SO₄ и 2,80 KCl

Время, с	Сопутствующие металлы					
	степень выщелачивания, в долях ед.					
	Al	Zn	Cu	Fe	Pb	Ni
1800	0,54	0,32	0,002	0,13	0,04	0,001
3600	0,78	0,48	0,003	0,15	0,06	0,002
5400	0,86	0,67	0,006	0,17	0,11	0,004
7200	0,92	0,84	0,014	0,22	0,14	0,006
9000	0,94	0,87	0,024	0,28	0,18	0,011
10800	0,96	0,92	0,032	0,30	0,22	0,016

Приведенные результаты демонстрируют, что с наибольшей скоростью и полнотой выщелачиваются алюминий и цинк. Свинец в присутствии высокой концентрации хлорид-ионов переходит в раствор на 22, железо – на 30 %. Медь и никель выщелачиваются в изучаемых условиях соответственно только на 3,2 и 1,6 %. При наличии серебра, золота и палладия в растворе не обнаружено.

Высокая селективность предлагаемого процесса позволяет использовать его для избирательного извлечения олова из электронного скрапа. Полученный в результате выщелачивания продуктивный раствор, содержащий, моль/дм³: 0,22 Al; 0,023 Cu; 0,002 Pb; 0,042 Zn; 0,001 Ni; 0,041 Fe; 0,082 Sn; 3,87 H₂SO₄ и 3,18 KCl, был в дальнейшем использован для выделения олова методом жидкостной экстракции с использованием третичных аминов и фосфорорганических экстрагентов.

Выводы. Металлическое олово начинает взаимодействовать с кислотой при значении pH выше 2,31 с образованием двухзарядного катиона. Поскольку олово (II) является активным восстановителем, в сильноокислой среде при значении E выше 140-200 мВ в результате реакции с кислородом воздуха происходит образование четырехвалентного катиона олова.

Кинетика гетерогенного процесса растворения металлического олова в подкисленном сульфатно-хлоридном растворе адекватно описывается уравнением Яндера. Лимитирующей стадией является диффузия жидкого растворителя внутри частиц твердой фазы.

На основании температурной зависимости константы скорости процесса вычислено значение энергии активации, равное 29,050 Кдж/моль.

Экспериментально получено эмпирическое уравнение $\alpha = 1 - [1 - (3,62 \cdot 10^{-5} [H_2SO_4]^{5,55} [KCl]^{1,77} e^{-29050/RT} \cdot t)^{1/2}]^3$, пригодное для моделирования процесса выщелачивания олова из компьютерного скрапа.

На основании модельных и экспериментальных данных установлены оптимальные условия выщелачивания компьютерного скрапа подкисленным сульфатно-хлоридным раствором, обеспечивающие извлечение олова в продуктивный раствор на 96 % при растворении меди и никеля на 3,6 и 1,6 % соответственно.

Высокая селективность гидрометаллургической селекции позволяет использовать этот процесс для извлечения олова из такого сложного вида вторичного сырья, как электронный скрап.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Internat. Pat. WO/2006/013568A2 (C22B 11/00). Process for the recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by means of hydrometallurgical technique / Kogan V.; Pub. Date 09.02.2006.
- 2 Oguniuyi I., Vermaak M. Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board com-mination fines// Mineral Engineering. – 2008. – Vol. 30. – P. 12-20.
- 3 Wu Q., Lu W., and Prakash J. Characterization of a commercial size cylindrical Li-ion cell with a reference electrode// J. Power Sources. – 2000. – 88(2). – P. 237-242.
- 4 Namias J. The Future of Electronic Waste Recycling in The United States: Obstacles and Domestic Solutions//Department of Earth and Environmental Engineering. – Columbia University, July 2013.
- 5 Robinson B. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts// Sci. Total Environ. – 2009. – Vol. 408. – P. 183-191.
- 6 European Parliament, Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) // Off. J. Eur., L 37 (2003). – P. 24-38.
- 7 Kang H.-Y., Schoenung J. Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options // Resour. Conserv. Recycling. – 2005. – Vol. 45. – P. 368-400.

8 Cui J., Zhang L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol.158. – P. 228-256.

9 Shamsuddin M. Metal recovery from scrap and waste// *Journal of Metals.* – 1986. – Vol. 38, Iss. 2. – P. 24-31.

10 Hadeluken Ch. Metal recovery from e-scrap in a global environmental: Technical capabilities, challenges & experience gained // *Umicore Precious Metal Refining: 6 session of OEWG Basel Convention, Geneva, Switzerland, 7 September 2007.* – P. 234-242.

11 Jha M., Choabey P. Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap// *Waste Manag.* – 2012. – Vol. 32. – P. 1919-1925.

12 International Pat. WO2013/04895 A1, PCT/6B2013/050018 (C22B). Recovery of Metals // Pearee J. Middleton H.; Pub. Date: 18 July 2013.

13 Peres A., Pereira C., Martins A. Tin recovery by Recycling of printed circuit boards from obsolete computers in Brasil // *Revista De La Facultad De Ingenieria.* – 2012. – Vol. 27. – P. 45-50.

14 Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы // *Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. Т. 3. 2-е изд.* – М.: Химия, 1964. – С. 706-707.

15 Atlas of Eh-pH diagrams. Inter comparasion of thermodynamic data bases // *Geological Survey of Japan. Open File, Report № 419, may 2005.*

16 Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution. – Houston, TX:NACE, 1974.

17 Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975.

18 Зарецкий С.А., Сучков И.Р., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических химических источников тока. – М.: Высшая школа, 1980. – С. 34-38.

19 Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976.

20 Дьяченко А.Н. Практикум по гетерогенной химической кинетике. – Томск: Изд. ТПУ, 2003. – 23 с.

REFERENCES

1 Internat. Pat. WO/2006/013568A2 (C22B 11/00). *Process for the recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by means of hydrometallurgical technique.* Kogan V.; Pub. Date 09.02.2006. (in Eng.).

2 Oguniuyi I., Vermaak M. Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board commination fines. *Mineral Engineering.* **2008.** 30. 12-20. (in Eng.).

3 Wu Q., Lu W., and Prakash J. Characterization of a commercial size cylindrical Li-ion cell with a reference electrode. *J. Power Sources.* **2000.** 88(2). 237-242. (in Eng.).

4 Namias J. The Future of Electronic Waste Recycling in The United States: Obstacles and Domestic Solutions. Department of Earth and Environmental Engineering. Columbia University, July **2013.** (in Eng.).

5 Robinson B. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Sci. Total Environ.* **2009.** 408. 183-191. (in Eng.).

6 European Parliament, Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Off. J. Eur., L37 (2003).* 24-38. (in Eng.).

7 Kang H.-Y., Schoenung J. Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options. *Resour. Conserv. Recycling.* **2005.** 45. 368-400. (in Eng.).

8 Cui J., Zhang L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *J. Hazard. Mater.* **2008.** 158. 228-256. (in Eng.).

9 Shamsuddin M. Metal recovery from scrap and waste. *Journal of Metals.* **1986.** 38, 2. 24-31. (in Eng.).

10 Hadeluken Ch. Metal recovery from e-scrap in a global environmental: Technical capabilities, challenges & experience gained. *Umicore Precious Metal Refinin: 6 session of OEWG Basel Convention, Geneva, Switzerland, 7 September 2007.* 234-242. (in Eng.).

11 Jha M., Choabey P. Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap. *Waste Manag.* **2012.** 32. 1919-1925. (in Eng.).

12 International Pat. WO2013/04895 A1, PCT/6B2013/050018 (C22B). Recovery of Metals. Pearee J., Middleton H. Pub. Date: 18 July **2013.** (in Eng.).

13 Peres A., Pereira C., Martins A. Tin recovery by Recycling of printed circuit boards from obsolete computers in Brasil. *Revista De La Facultad De Ingenieria.* **2012.** 27. P. 45-50. (in Eng.).

14 *Khimicheskoe ravnovesie i kinetika. Svoystva rastvorov. Ehlektrodnye processy.* (Chemical equilibrium and kinetics. Properties of solutions. Electrode processes). Reference book under the editorship of B.P. Nikol'skij Second issue. Moscow: Khimiya, **1964.** V. 3. 706-707. (in Russ.).

15 Atlas of Eh-pH diagrams. Inter comparison of thermodynamic databases. *Geological Survey of Japan. Open File. Report 419, may 2005.* (in Eng.).

16 Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution.* Houston, TX: NACE, **1974.** (in Eng.).

17 Karapet'yants M.H. *Khimicheskaya termodinamika* (Chemical thermodynamics). Moscow: Khimiya, **1975.** (in Russ.).

18 Zaretskij S.A., Suchkov I.R., Zhivotinskij P.B. *Ehlektrokhimicheskaya tekhnologiya neorganicheskikh khimicheskikh istochnikov toka* (Electrochemical technology of inorganic chemical sources of current). Moscow: Higher school, **1980.** 34-38. (in Russ.).

19 Barre P. *Kinetika geterogennykh protsessov* (Kinetics of heterogeneous processes). Moscow: Mir, **1976.** (in Russ.).

20 D'yachenko A.N. *Praktikum po geterogennoj khimicheskoy kinetike* (Practical work on heterogeneous chemical kinetics). Tomsk: Izd. TPU, **2003.** 23. (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Қалайыны және мыс, никель, темір, мырыш, алюминий және қорғасын сияқты ілеспе металдарды электрондық жиындыдан сульфатты-хлоридті ерітінділермен ерітінділеудің термодинамикасы мен кинетикасы зерттелді. Алдын ала ұнтақталған компьютерлік жиындыға магниттік бөлгеннен кейін ерітінділеу жүргізілді. Сульфатты-хлоридті ерітіндіде қалайы еріген кездегі гетерогенді үрдістің кинетикасы Яндер теңдеуіне сәйкес жүретіні көрсетілді. Лимиттеуші кезеңге сұйық еріткіштің қатты фаза бөлшектерінің ішінде диффузиялануы жатады. Аррениус теңдеуінің көмегімен активтену энергиясының шамасы есептелді, ол 29,050 кДж/мольді құрады. Жылдамдық тұрақтысының (константасының) ерітінділеуші ерітіндінің температурасы мен құрамына тәуелділігі негізінде эмпирикалық теңдеу алынды: $\alpha = 1 - [1 - (3,62 \cdot 10^{-5} \cdot t \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^{5,55} \cdot [\text{KCl}]^{1,77} \cdot e^{-29050/RT})^{1/2}]^3$. Бұл теңдеу компьютерлік жиындыдан қалайыны ерітінділеу үрдісін модельдеу үшін пайдаланылды. Модельдік және тәжірибелік деректердің негізінде құрамында 4,0 моль/дм³ H₂SO₄ және 3,2 моль/дм³ KCl бар сульфатты-хлоридті ерітіндімен компьютерлік жиындыны ерітінділеудің оңтайлы жағдайлары анықталды. Оңтайлы жағдайларда: температура 363 К, өңдеу ұзақтығы - 3,5 сағат, сұйық : қатты қатынасы 5:1 болғанда қалайының бөліну дәрежесі 96 болады, мұнда мыс пен никель тек сәйкес 3,6 және 1,6 % болғанда ғана ерітіндіге өтеді.

Түйінді сөздер: гидрометаллургия, қалайы, компьютерлік жиынды, металдық қалайының еру термодинамикасы мен кинетикасы, Яндер теңдеуі.

SUMMARY

The thermodynamics and kinetics of leaching tin and related metals, such as copper, nickel, iron, zinc, aluminum and lead, from electronic scrap by using sulfate – chloride solutions were studied. Leaching was carried out on pre-shredded computer scrap after magnetic separation. It is shown that the kinetics of the heterogeneous process of tin dissolution by using sulfate - chloride solution is adequately described by Yander equation. The limiting step is the diffusion of the liquid solvent inside the particles of the solid phase. By using the Arrhenius equation the value of the activation energy was calculated, and it was 29.050 kJ / mol. From the dependence of the rate constants on the temperature and composition of the leaching solution empirical equation: $\alpha = 1 - [1 - (3,62 \cdot 10^{-5} \cdot t \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^{5,55} \cdot [\text{KCl}]^{1,77} \cdot e^{-29050/RT})^{1/2}]^3$ was derived, which was used to simulate the process of tin leaching from computer scrap. Based on the modeling and the experimental data, the optimal conditions for computer scrap leaching by using sulfate - chloride solution containing 4.0 mol/dm³ H₂SO₄ and 3.2 mol/dm³ KCl was evaluated. Under optimal conditions: temperature 363 K, the processing time - 3.5 h, the phases ratio of liquid: solid = 5 : 1, tin recovery reaches 96 %. While only 3.6 and 1.6 % of copper and nickel pass into solution respectively.

Key words: hydrometallurgy, computer scrap, thermodynamics, kinetics, metallic tin dissolution, Yander equation.

Поступила 26.08.2015