

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

УДК 546.87:542.61

Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2016.

В. С. КОГАН*, Г. О. РАЙХМАН

*Компания All Trade Recycling Ltd, research division, Петах Тиква, Израиль,
Vladimir@atrecycling.com

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ, ОЛОВА И СЕРЕБРА ИЗ ПРОДУКТА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭЛЕКТРОННОГО СКРАПА

Изучена термодинамика и кинетика выщелачивания олова, меди и серебра из легкой фракции электронного скрапа. Кинетический процесс лимитирован диффузией ионов гидроксония (H_3O^+) внутри частичек оловосодержащего припоя и газообразного (H_2) продукта кислотного растворения олова из реакционной пульпы через поры твердого материала. Генерация в пульпе такого сильного окислителя, как Cl_2 увеличивает скорость анодных процессов на меди и серебре. Образование анионных комплексов $Ag(I)$, устойчивость которых возрастает с увеличением координационного числа в ряду $AgCl_2^- < AgCl_3^{2-} < AgCl_4^{3-}$, приводит к облегчению окислительного процесса и увеличению скорости растворения серебра в целом. Олово выщелачивается на 98,2 % сульфатно-хлоридным раствором, содержащим 4,2 моль/дм³ H_2SO_4 и 2,8 моль/дм³ KCl , при $T=358$ К в течение 3 ч, в раствор также переходят алюминий и цинк. С помощью выщелачивающего раствора, содержащего 3,8 моль/дм³ H_2SO_4 , 4,2 моль/дм³ KCl и 0,4 моль/дм³ H_2O_2 при $T=338$ К удается перевести в раствор 94 % меди и 92 % серебра. Олово и медь из продуктивных растворов были выделены с использованием жидкостной экстракции. Реагент Суанех 923 с концентрацией 1,0 моль/дм³ в Solvesso 100 за две стадии экстракции извлекает в органическую фазу 96 % олова. Медь выделяли в форме анионных комплексов $Cu(I)$. За две стадии контакта фаз удается перевести в органическую фазу 98 % меди. Серебро выделяется из продуктивного раствора на 86,4 % путем цементации на алюминиевом порошке.

Ключевые слова: комбинированные физико-механические технологии, электронный скрап, гидрометаллургия, термодинамика, кинетика, выщелачивание, медь, олово, серебро, жидкостная экстракция.

Введение. Дальнейшее развитие индустриального прогресса существенно увеличивает спрос на электронное оборудование. Наряду с этим, коренные инновации электронных технологий дополнительно сокращают срок их эксплуатации и, таким образом, увеличивается количество демонтированных кабинетных серверов, факсов, принтеров, ноутбуков, персональных компьютеров, TV-установок, мобильных средств связи и других программируемых приборов, подлежащих утилизации. Подобный электронный скрап представляет собой достаточно токсичные техногенные отходы и перспективный сырьевой источник, содержащий в промышленных масштабах такие металлы, как медь, железо, алюминий, олово, серебро, золото, палладий и платину, а также органические материалы [1-3]. Поэтому переработка электронного скрапа должна представлять собой комплексный процесс обезвреживания отходов. Такой процесс обычно включает извлечение, как ценных металлов, так и различных сортов органических материалов (пластмассы), широко ис-

пользуемых в настоящее время для производства альтернативного топлива [4].

В последнее время для утилизации демонтированного электронного оборудования предложены комбинированные физико-механические технологии (CombinedPhysical-MechanicalTechnology, CPMT), включающие, в частности, двухстадийное измельчение и последовательную схему операций с участием магнитного, гравитационного, EddyCurrent и оптического сепараторов [5-8]. Обычно, физико-механические методы используют в сочетании с пирометаллургическими и гидрометаллургическими переделами для последующего извлечения меди и благородных металлов [9]. Однако перспектива использования пирометаллургических методов переработки, при содержании в отходах 38-46 % органических материалов, ограничена, поскольку связана с выделением в процессе плавки токсичных органических соединений, что ведет к вторичному загрязнению окружающей среды [10]. Гидрометаллургические операции более эколо-

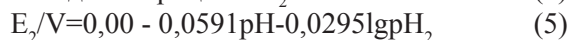
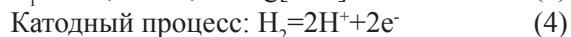
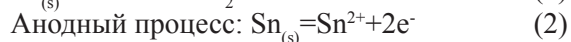
гичны, обладают большей селективностью, высокими показателями извлечения и позволяют дополнительно выделять наряду с медью олово и серебро. Так, авторы работы [11] показали, что в процессе окислительного выщелачивания PCB (PersonalComputerBoards) - скрапа сернокислым раствором с добавлением пероксида водорода, можно в течение 3 часов агитации перевести в раствор большую часть меди и больше половины олова. Как показали наши предварительные опыты, добавка хлорид-ионов к сернокислому раствору в присутствии окислительного агента интенсифицирует процесс растворения меди и олова, а при достаточной концентрации галогенид-ионов в выщелачивающем растворе позволяет извлечь и большую часть серебра. Кроме того, в кислой хлоридной среде анионные комплексы меди (I) и олова (IV) образуют с фосфорорганическими растворителями экстракционно-активные соединения, что позволяет использовать жидкостную экстракцию для концентрирования и выделения этих металлов из продуктивного раствора [12,13]. Наиболее целесообразно гидрометаллургические процессы использовать для переработки бедных полупродуктов СРМТ, дальнейшее обогащение которых малоперспективно, в частности, тонкие медьсодержащие фракции от SVS (Sievingon a VibratingSieve) дважды измельченных электронных отходов (7-16 Cu, 2-4 Sn, 0,03-0,08 % Ag), в которых медь находится в форме мелких фрагментов ИТ-кабелей, а олово и серебро связано с частицами печатных плат.

Направлять столь бедный продукт на рафинирование нерентабельно, дальнейшая гравитационная доводка такого материала, по нашему опыту, приводит к потерям олова и серебра с отвальным неметаллическим продуктом на 15 и 36 % соответственно.

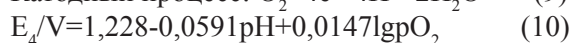
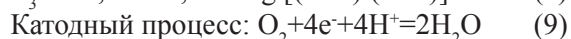
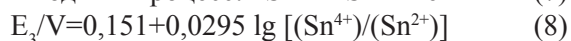
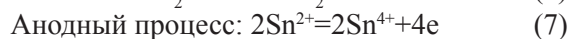
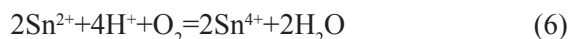
В связи с этим, представляет интерес исследование возможности гидрометаллургического извлечения меди, олова и серебра из кабельного полупродукта сульфатно-хлоридным раствором в зависимости от концентрации кислоты, хлорид-ионов, окислителя, температуры и продолжительности агитации. Исследована возможность жидкостной экстракции меди(I) и олова(IV) из продуктивного раствора с использованием Cyanex 923 в Solvesso 100. Изучены условия реэкстракции этих металлов из органической фазы с последующим электролитическим осаждением меди и олова в металлической форме.

Термодинамика реакций растворения олова, меди и серебра в кислой хлоридной среде. Взаимо-

действие металлического олова с кислым хлоридным раствором рассмотрено нами ранее [14]. Типичными формами окисления олова являются II (Sn^{2+}) и IV (Sn^{4+}), причем, последняя форма (Sn^{4+}), более стабильная. При этом в галогенидной среде окисление олова сопровождается образованием анионных комплексов с различными зарядами внутренней сферы. Растворение металлического олова в кислоте описывается известной реакцией (1) и сопровождающимися электрохимическими процессами:



Анализ электрохимических процессов на металлическом олове в кислой среде позволяет сделать вывод, что окисление олова возможно при значении $\text{pH} \leq 2.3$. С повышением концентрации ионов Sn^{2+} начало окислительного процесса смещается в более кислую область. В системе $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{Cl}^-$ хлор-комплексы олова формируются с координационными числами 4 и 6 для состояния окисления II и IV соответственно. Следует отметить, что согласно диаграмме E-pH для системы $\text{Sn}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}^-$ в кислой среде ниже значения $\text{pH}=0,55$ ионы олова(II) активно проявляют свойства восстановителя и способны окисляться даже воздухом, согласно реакции (6):



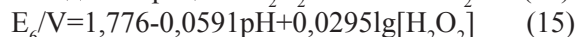
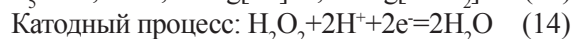
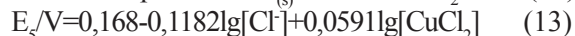
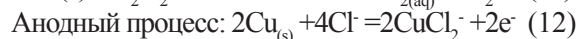
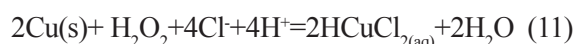
Протекание реакции (6) в присутствии Cl-ионов связано с формированием очень стабильного анионного комплекса SnCl_6^{2-} [15].

Медь и серебро также имеют большой потенциал для формирования гало-комплексов в растворе галогенида с повышенной кислотностью. Медь, в основном, присутствует в состоянии окисления I и II. В степени окисления I анодный процесс на меди может сопровождаться образованием с галогеном труднорастворимого соединения CuGal . С увеличением кислотности при избытке галогенид-ионов медь (I) способна растворяться в форме гало-комплексов и легко окисляется до состояния медь(II). В солянокислой среде хлорид-комплексы $[\text{CuCl}_n]^{1-n}$ и $[\text{CuCl}_m]^{2-m}$

формируются с координационным числом 2 и 4, реже 6 для I и II степеней окисления.

Для серебра термодинамически более устойчивой является степень окисления I. При этом анодные процессы на серебре в кислых галогенидных средах достаточно хорошо изучены [16]. В растворах галогенидных кислот серебро быстро покрывается труднорастворимым AgGal и это способствует его пассивации [17]. С увеличением концентрации кислоты появляется возможность растворения AgGal с образованием комплексов типа $[\text{AgGal}_n]^{1-n}$ [18].

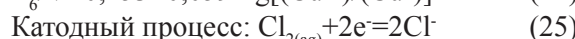
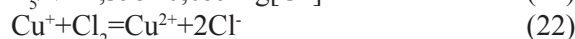
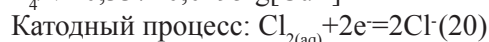
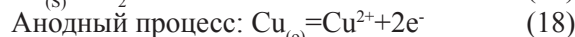
Некоторые химические реакции с участием меди и серебра в кислой хлоридной системе в присутствии различных окислителей описаны ранее [19]. Для меди, в частности, в системе $\text{H}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}_2$ вероятны следующие реакции:



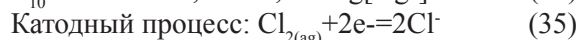
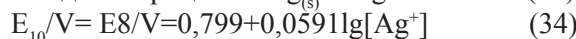
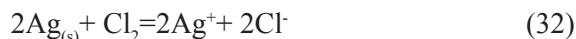
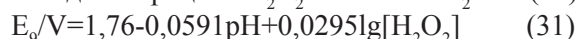
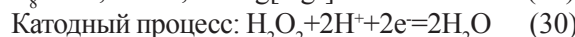
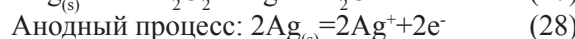
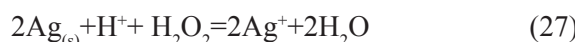
Следует отметить, что H_2O_2 в кислой среде реагирует также с хлорид-ионами с образованием элементарного хлора и воды:



Формирование в растворе такого активного окислителя, как Cl_2 увеличивает скорость растворения меди с протеканием следующих реакций:



Для серебра электродные реакции могут быть описаны следующим образом:



Образование анионных комплексов серебра(I), устойчивость которых возрастает с увеличением координационного числа в ряду $\text{AgCl}_2^- < \text{AgCl}_3^{2-} < \text{AgCl}_4^{3-}$ приводит к облегчению анодного процесса и увеличению скорости растворения серебра в целом [19].

Экспериментальная часть. Приборы и реагенты. Серии опытов готовили с представительной пробой текущего кабельного полупродукта, полученного в результате физико-механической переработки демонтированного электронного оборудования на промышленной обогатительной установке для утилизации электронного скрапа (ESRA-Recycling Plant), разработанной и изготовленной компанией UNTHA Recycling techniek GmbH. Физико-механическая технология включала предварительную ручную разборку и сортировку, две стадии измельчения, магнитную сепарацию, сепарацию по плотности, EddyCurrent и оптическую сепарацию. Полученный полупродукт, так называемая «легкая фракция», имела размер частиц 0,5-8 мм и содержала, мас. %, 14,8 Cu; 8,80 Al; 2,68 Sn; 0,3 Ni; 0,6 Zn; 2,6 Fe; 0,08 Pb; 0,057 Ag, остальное - пластик и резина. Перед выщелачиванием кабельный полупродукт дополнительно измельчали с помощью лабораторной молотковой дробилки компании RetchGmbH до размеров частиц 0,5-1 мм. В качестве реагентов использовали серную кислоту (Fluka, Israel), хлорид калия (Fluka, Israel), 10,6 моль/дм³ раствор пероксида водорода (NegevPeroxide, Israel) аналитической чистоты. Все вышеперечисленные реагенты разбавлялись с использованием бидистиллированной воды.

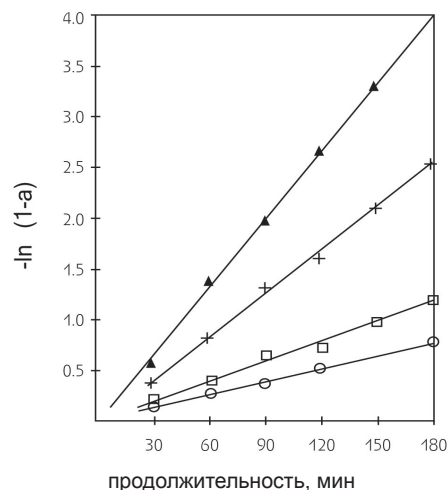
Выщелачивающий раствор нужного состава в количестве 0,50 дм³ заливали в круглодонную колбу объемом 1 дм³ с четырьмя патрубками: один для загрузки твердого материала и помещения механической мешалки, другой для обратного холодильника, третий для помещения платинового электрода с целью контроля редокс-потенциала (E_h) и последний для отбора проб. Колбу, инсталлированную обратным холодильником и платиновым электродом, помещали в термостат «Unistat» компании HuberGmbH и включали нагрев жидкого теплоносителя. Выщелачивающий раствор нагревали до заданной температуры, затем через загрузоч-

ное отверстие в колбу засыпали 50 г измельченного электронного скрапа, помещали механическую мешалку, устанавливали оптимальное число оборотов, выбранное на основании предварительных опытов (200 об/мин) и начинали выщелачивание олова. При выщелачивании меди и серебра включали перистальтический насос и начинали подачу в колбу 30 % раствор пероксида водорода до достижения заданной концентрации окислителя в выщелачивающем растворе. Состав выщелачивающего раствора и интервал варьирования реагентов были выбраны на основании предварительных опытов и проведенных ранее исследований [14]. Пробы жидкой фазы необходимого объема отбирали через каждый час, разбавляли дистиллированной водой в 5-10 раз 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, меди и серебра. С этой целью твердый материал разлагали в растворе азотной кислоты (3 моль/дм³) при температуре 371 К. Содержание металлов в конечном растворе измеряли методом ISP. Таким образом, степень извлечения металлов в выщелачивающий раствор определяли по материальному балансу.

Результаты и их обсуждение. Выщелачивание олова. На первой стадии было изучено выщелачивание олова сульфатно-хлоридным раствором в зависимости от концентрации кислоты и хлорид-ионов. Поскольку проба содержала значительное количество металлического алюминия, который, как известно, растворяется в кислотах с выделением большого количества тепла, экспериментально было установлено, что средняя температура пульпы в процессе выщелачивания составляет 358 К и в дальнейшем опыты проводили без дополнительного нагревания.

Влияние концентрации кислоты. Влияние содержания H₂SO₄ на выщелачивание олова изучали путем изменения начальной концентрации H₂SO₄ от 1,4 до 4,2 моль/дм³ при концентрации KCl=2,8 моль/дм³. Экспериментальные данные представлены на рисунке 1 в форме полулогарифмической зависимости $-\ln(1-\alpha) - t$, отвечающей первому порядку по степени превращения [19]. Полученные зависимости имеют линейный характер, свидетельствующий, что скорость взаимодействия олова с выщелачивающим раствором контролируется диффузией.



[H₂SO₄], моль/дм³: ▲ - 4,2; × - 3,0; □ - 1,9; ○ - 1,4 моль/дм³

Рисунок 1 - Влияние концентрации серной кислоты и времени на выщелачивание олова

Порядок реакции (n) по серной кислоте для уравнения (37)

$$-\ln(1-\alpha)=[H_2SO_4]^n kt \quad (37)$$

определяли графическим путем на основании логарифмической зависимости $\ln k - \ln[H_2SO_4]$. Как видно из экспериментальных данных (рисунок 2), тангенс угла наклона графической зависимости или порядок реакции по ионам водорода (n) составил 1,75. Этот факт позволяет сделать вывод, что скорость выщелачивания олова сильно зависит от концентрации кислоты. Следовательно, кинетический процесс лимитирован диффузией ионов гидроксония (H₃O⁺) внутри частичек оловосодержащего припоя и газообразного (H₂) продукта реакции (1) из реакционной пульпы через поры твердого материала.

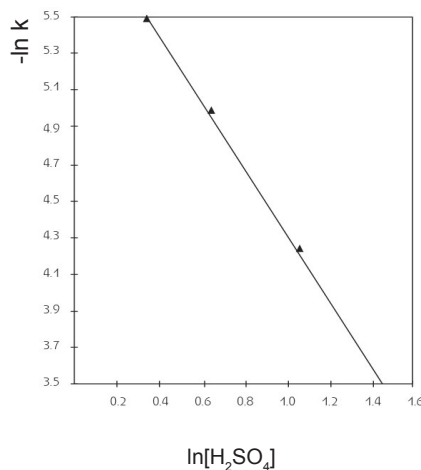


Рисунок 2 - Логарифмическая зависимость $-\ln k - \ln[H_2SO_4]$

Влияние концентрации хлорида калия. Эффект $[KCl]$ изучали при фиксированном значении концентрации серной кислоты 4 моль/дм³ и варьировании содержания хлорида калия в пределах 1,6-3,2 моль/дм³. Экспериментальные данные, представленные на рисунках 3 и 4, показали, что полученные результаты достаточно хорошо линейаризуются в рамках полулогарифмической зависимости $\ln(1-\alpha)$ -t. Порядок реакции по $[KCl]$, рассчитанный по углу наклона прямой в логарифмических координатах $\ln k$ - $\ln[KCl]$, составил 1,96.

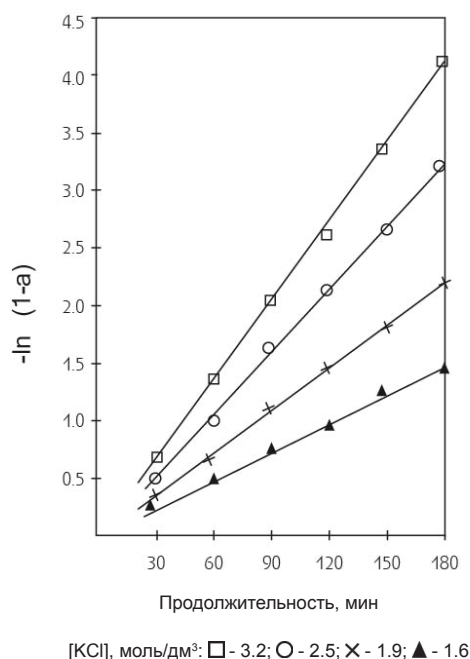


Рисунок 3 - Влияние концентрации хлорида калия и времени на выщелачивание олова

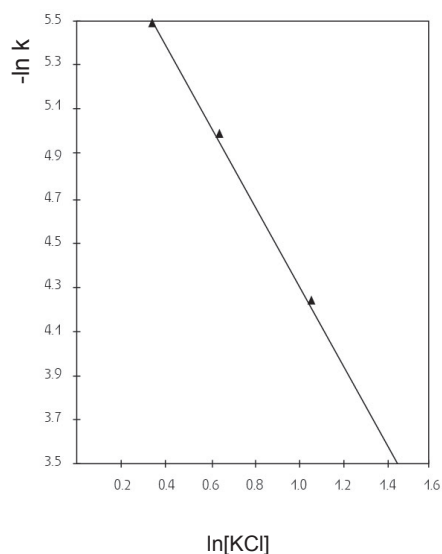


Рисунок 4 - Логарифмическая зависимость $-\ln k$ – $\ln [KCl]$

Таким образом, зависимость степени выщелачивания олова от концентрации кислоты и содержания хлорида калия может быть описана уравнением:

$$-(\ln \alpha)/t = k_0 [H_2SO_4]^{1.75} [KCl]^{1.58} \quad (38)$$

При этом константа скорости k_0 , рассчитанная из экспериментальных данных, равна $2,06 \times 10^{-4}$. В таблице 1 приведены результаты выщелачивания олова и сопутствующих металлов при условиях: $[H_2SO_4] = 4,2$; $[KCl] = 2,8$ моль/дм³; $T = 358$ К и время 3 ч.

Таблица 1 - Результаты выщелачивания олова и сопутствующих металлов

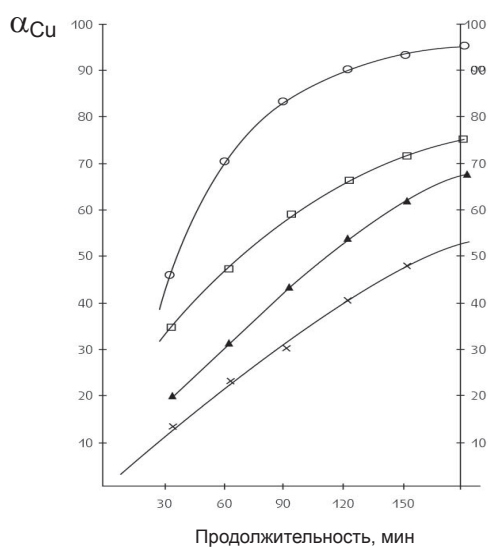
Элементы	Sn	Al	Zn	Pb	Cu	Ni	Fe
Степень выщелачивания, %	98,2	98,6	92,4	34,4	10,6	12,2	6,8

Как видно из результатов, представленных в таблице 1, при указанных условиях олово растворяется достаточно полно. При этом в раствор практически полностью переходят алюминий и цинк. Медь, никель и железо растворяются на 10,6; 12,2 и 6,8 % соответственно. Следов серебра в растворе обнаружено не было. Полученный в результате продуктивный раствор (1), состава, моль/дм³: 0,0003 Ni; 0,0006 Pb; 0,0016 Fe; 0,0043 Zn; 0,012 Cu; 0,022 Sn; 0,32 Al использовали в дальнейшем для изучения жидкостной экстракции олова (IV) и меди (I).

Выщелачивание меди и серебра. Выделение меди и серебра проводили из остатка от растворения олова. С этой целью 50 г хорошо отмытого и высушенного твердого материала помещали в реактор с 0,50 дм³ выщелачивающего раствора. Было изучено окислительное выщелачивание Cu^0 и Ag^0 в зависимости от концентрации серной кислоты, хлорида калия и пероксида водорода.

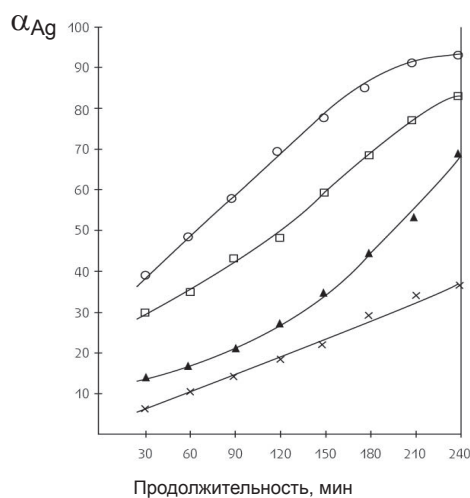
Влияние концентрации серной кислоты. Влияние $[H_2SO_4]$ изучали при варьировании концентрации кислоты в пределах 1,2 - 4,2 моль/дм³ при $T=338$ К и фиксированных значениях хлорида калия и пероксида водорода 3,8 и 0,42 моль/дм³ соответственно. Экспериментальные данные, представленные на рисунках 5 и 6, показали, что концентрация кислоты оказывает существенное влияние на выщелачивание меди и серебра. Кинетические кривые растворения меди имеют хорошо выраженный период ускорения, который достигает максимума и переходит в стадию “на-

сыщения”. При этом с увеличением концентрации кислоты от 1,2 до 4,2 моль/дм³ степень выщелачивания меди при достижении кинетическими кривыми насыщения возрастает от 53 до 92 %. Кривые растворения серебра характеризуются медленным начальным периодом, после которого ускоряются, а затем при высоких концентрациях кислоты достигают стадии насыщения. Этот факт объясняется образованием в начальный период на поверхности серебра труднорастворимой пленки хлорида и пассивацией поверхности серебра. При 4,2 моль/дм³ H₂SO₄ за 4 ч выщелачивания можно перевести в сульфатно-хлоридный раствор окислительным путем до 93 % серебра.



[H₂SO₄], моль/дм³: ○ - 4,2; □ - 2,6; ▲ - 2,2; × - 1,2

Рисунок 5 - Влияние концентрации серной кислоты и времени на степень выщелачивания меди

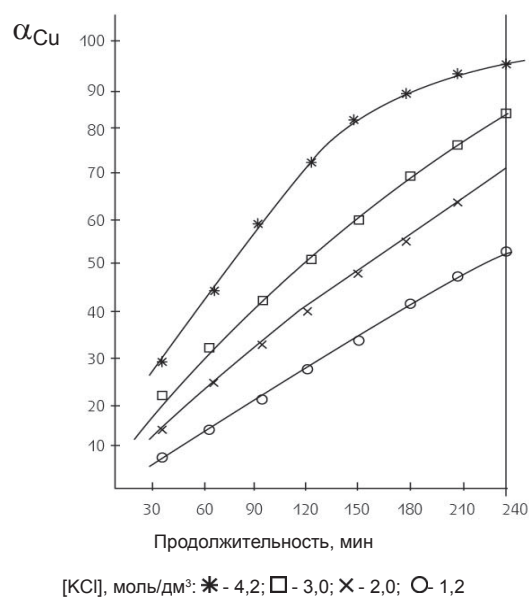


[H₂SO₄], моль/дм³: ○ - 4,2; □ - 2,6; ▲ - 2,2; × - 1,2

Рисунок 6 - Влияние концентрации серной кислоты и времени на степень выщелачивания серебра

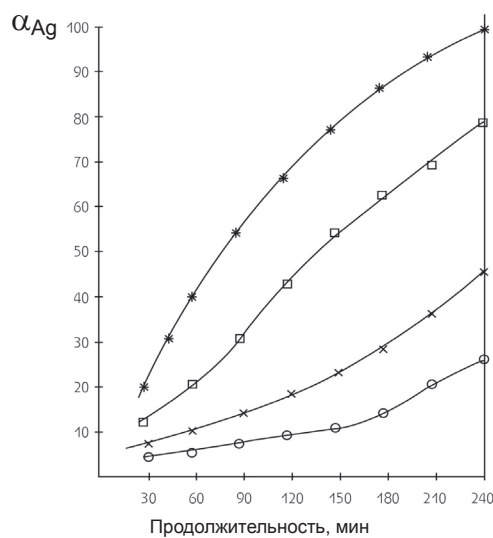
Влияние концентрации хлорида калия.

Эффект [KCl] изучали при изменении концентрации хлорида калия в диапазоне 1,2-4,2 моль/дм³ при T=338 К и фиксированных значениях концентрации серной кислоты и пероксида водорода 3,8 и 0,40 моль/дм³ соответственно. Экспериментальные данные, представленные на рисунках 7 и 8, подтверждают очевидное влияние добавки хлорид-ионов на скорость и механизм растворения меди и серебра в серно-кислом растворе.



[KCl], моль/дм³: ※ - 4,2; □ - 3,0; × - 2,0; ○ - 1,2

Рисунок 7- Влияние концентрации хлорида калия и времени на степень выщелачивания меди



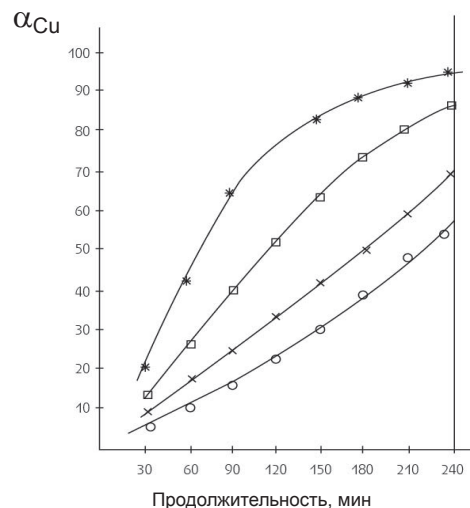
[KCl], моль/дм³: ※ - 4,2; □ - 3,0; × - 2,0; ○ - 1,2

Рисунок 8 - Влияние концентрации хлорида калия и времени на степень выщелачивания серебра

Так, кинетические зависимости растворения меди на начальной стадии имеют практически линейный характер, при этом с повышением содержания хлорид-ионов в выщелачивающем растворе угол наклона прямых увеличивается, что свидетельствует об увеличении скорости выщелачивания меди. В частности, при изменении концентрации хлорида калия с 1,2 до 4,2 моль/дм³ степень перехода меди в раствор при прочих равных условиях возрастает с 53 до 94 %. В случае растворения серебра уже небольшие добавки хлорида калия приводят к некоторому растворению серебра в сернокислом растворе. Однако только при высоких концентрациях хлорид-ионов можно добиться полного перевода серебра в выщелачивающий раствор вследствие образования устойчивых анионных комплексов $[AgCl_n]^{2-n}$ и продуцирования в пульпе такого активного окислителя, как Cl_2 .

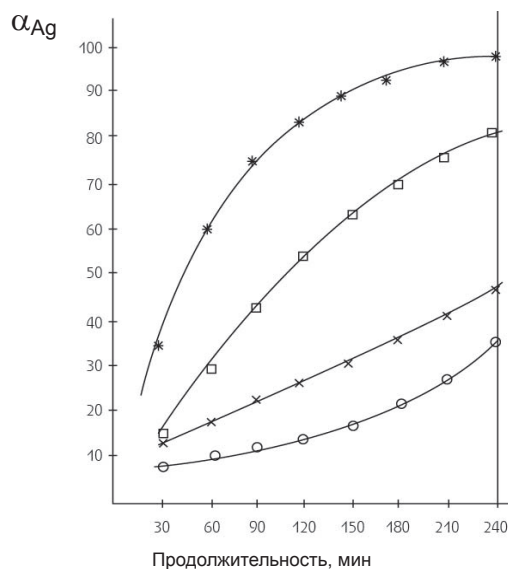
Влияние концентрации пероксида водорода. Эффект $[H_2O_2]$ изучали при варьировании концентрации пероксида водорода в пределах от 0,16 до 0,40 моль/дм³ и фиксированных значениях концентрации серной кислоты и хлорида калия 3,6 и 4,2 моль/дм³ соответственно. На рисунках 9 и 10 представлены экспериментальные данные, которые показывают, что концентрация окислителя играет основную роль в процессе растворения как меди, так и серебра. Причем, с повышением содержания пероксида водорода от 0,16 до 0,40 моль/дм³ степень выщелачивания меди повышается от 52 до 94 %, а степень перехода серебра в раствор увеличивается от 35 до 92 %. Продуктивный раствор (2), полученный при содержании пероксида водорода в выщелачивающем растворе - 0,40 моль/дм³ и имеющий состав, моль/дм³: 0,216 Cu; 0,00053 Ag; 0,041 Fe; 0,0072 Ni; 2,74 H_2SO_4 ; 4,0 KCl, использовали в дальнейшем при выделении меди(I) методом жидкостной экстракции.

Жидкостная экстракция олова(IV) и меди(I) из продуктивных растворов. Жидкостная экстракция олова(IV) и меди(II) из раствора(1). Выделение олова(IV) из сульфатно-хлоридного раствора с помощью Cyanex 923 в Solvesso 100 было изучено нами ранее [20]. В данной работе исследована возможность совместной экстракции олова(IV) и меди(I) из продуктивного раствора (1). При этом для успешного выделения $Cu(I)$ из кислого хлоридного раствора был использован прием, который описан ранее в работе [12]. С этой целью к водной фазе добавляли восстановитель - кристаллогидрат гипофосфита натрия при мольном соотношении $[Cu^{2+}]:[NaH_2PO_2 \cdot xH_2O]=1:n$.



$[H_2O_2]$, моль/дм³: * - 0,4; □ - 0,33; X - 0,24; O - 0,16

Рисунок 9 - Влияние концентрации раствора пероксида водорода и времени на степень выщелачивания меди

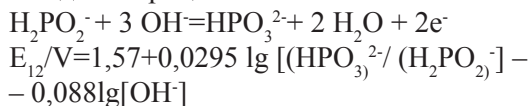


$[H_2O_2]$, моль/дм³: * - 0,4; □ - 0,33; X - 0,24; O - 0,16

Рисунок 10 - Влияние концентрации раствора пероксида водорода и времени на степень выщелачивания серебра

Совместную жидкостную экстракцию изучали при варьировании n в пределах 0,5-5,0. Контакт фаз осуществляли при соотношении водной и органической фаз как 10:1 в течение 10 мин. Экспериментальные данные, представленные на рисунке 11, показали, что с ростом расхода восстановителя значение lgD_{Cu} повышается с 0,04 до 0,96 благодаря конверсии анионных комплексов меди(II), главным образом $CuCl_4^{2-}$ в более экстракционно-активную форму $CuCl_3^{2-}$ меди(I). При этом экстракция олова(IV) несколько снижается вследствие конкуренции двух полуреакций:

Анодный процесс:



Катодный процесс: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2 \text{H}_2\text{O}$

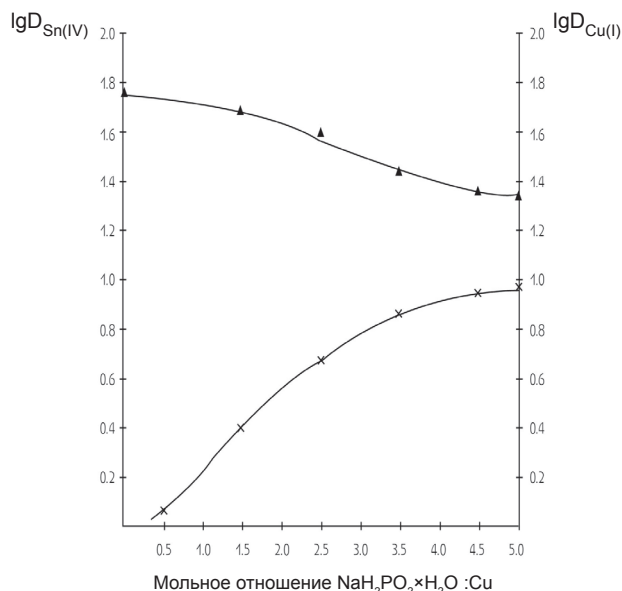
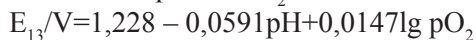


Рисунок 11 – Влияние величины мольного соотношения $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} : \text{Cu}$ на коэффициенты распределения олова (IV) и меди (I)

Вместе с тем, несмотря на уменьшение логарифма коэффициента распределения ($\lg D_{\text{Sn(IV)}}$) с 1,78 до 1,37, экстракция олова остается значительной. Так, при значении $n=3$ за две стадии экстракции медь и олово удаётся перевести в органическую фазу на 98 и 96 % соответственно. Реэкстракцию меди из органической фазы проводили 1,5 моль/дм³ сернокислым раствором в присутствии 0,25 моль/дм³ раствора пероксида водорода при отношении фаз водной и органической 1:10. В результате получен раствор (3), содержащий, моль/дм³: 0,53 Cu; 0,0002 Sn; 0,003 Fe; 0,0006 Zn; 0,004 Ni; 1,48 H₂SO₄. Таким образом, реэкстракция Cu(II) достаточно избирательна и полученный сернокислый раствор с целью концентрирования меди может быть использован для следующей стадии реэкстракции.

Реэкстракцию олова проводили 2,2 моль/дм³ раствором NaOH. За одну стадию при соотношении фаз водной и органической 1:10 в водную фазу переходит 92,4 % исходного металла. Полученный реэкстракт содержал, моль/дм³: 0,97 Sn; 0,0002 Fe; 0,0003 Zn; 0,00006 Cu; 1,92 NaOH. Из такого раствора осаждали металлическое олово электролитическим путем [20].

Жидкостная экстракция меди из раствора (2). Выделение меди проводили при мольном отношении $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{Cu(II)} = 3$ и отношении фаз B:O = 5:1. За две стадии контакта фаз степень экстракции удается довести до 98 %. Реэкстракцию осуществляли раствором (3) при дополнительном содержании 0,15 моль/дм³ H₂O₂ и отношении фаз O:B = 2:1. За одну стадию в сернокислый раствор переходит 96 % меди. Полученный в результате раствор содержал, моль/дм³: 1,12 Cu; 0,00028 Sn; 0,006 Fe; 0,0024 Zn; 0,006 Ni; 1,44 H₂SO₄ и был использован для электролитического осаждения порошка металлической меди с использованием условий, описанных в работе [21].

Выделение серебра из раствора (2). Серебро осаждали из продуктивного раствора (2) путем цементации на алюминиевом порошке. В результате получали дисперсный осадок, формирование которого завершается в течение суток. После завершения процесса отстаивания цементный продукт фильтровали, последовательно промывали слабым сернокислым раствором и водой, затем сушили и анализировали на содержание примесей. Остаточное содержание серебра в растворе составило 0,000074 моль/дм³, степень осаждения – 86,4 %.

В таблице 2 приведены результаты химического анализа продуктов переработки медьсодержащего гравитационного концентрата.

Таблица 2 - Результаты химического анализа технологических продуктов

Содержание металлов, мас. %								Наименование продуктов
Всего	Pb	Al	Ni	Fe	Ag	Cu	Sn	
100,00	-	0,25	-	-	-	2,02	97,73	Оловянный
100,00	2,380	-	4,720	0,560	0,003	92,3337	-	Медный
100,00	-	-	2,34	4,05	93,56	0,05	-	Серебряный

Как видно из данных таблицы 2, предложенная гидрометаллургическая технология позволяет получить ценные металлы в форме товарных продуктов с высокими показателями извлечения. Кроме того, обезметалленный остаток от выщелачивания, содержащий до 92 % органических материалов, может быть утилизирован с получением газообразных и жидких видов топлива путем пиролизической переработки.

Выводы. Сульфатно-хлоридным раствором, содержащим 4,2 моль/дм³ H₂SO₄ и 2,8 моль/дм³ KCl, при T=358 K в течение 3 ч олово выщелачивается на 98,2 %, в раствор также переходят алюминий и цинк.

С помощью выщелачивающего раствора, содержащего 3,8 моль/дм³ H₂SO₄, 4,2 моль/дм³ KCl и 0,4 моль/дм³ H₂O₂, при T=338 К удается перевести в раствор 94 % меди и 92 % серебра.

Олово и медь из продуктивных растворов можно извлечь с использованием жидкостной экстракции. Реагент Суанех 923 с концентрацией 1,0 моль/дм³ в Solvesso 100 за две стадии экстракции извлекает в органическую фазу 96 % олова. Медь выделяли в форме анионных комплексов Cu(I). За две стадии контакта фаз удается перевести в фазу экстрагента 98 % меди.

Медь на 96 % реэкстрагируется 1,5 моль/дм³ раствором серной кислоты в присутствии 0,2 моль/дм³ раствора пероксида водорода.

Полученный в результате раствор с содержанием, моль/дм³: 1,12 Cu; 0,00028 Sn; 0,006 Fe; 0,0024 Zn; 0,006 Ni; 1,44 H₂SO₄ может быть использован для электролитического осаждения металлической меди.

Олово реэкстрагируется 2,2 моль/дм³ раствором NaOH. За одну стадию при соотношении фаз B:O=1:10 в водную фазу переходит 92,4 % исходного металла. Полученный реэкстракт содержал, моль/дм³: 0,97 Sn; 0,0002 Fe; 0,0003 Zn; 0,00006 Cu; 1,92 NaOH. Из такого раствора металлическое олово может быть получено электролитическим путем.

Серебро выделяется из продуктивного раствора на 86,4 % путем цементации на алюминием порошке.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для организации пилотных испытаний гидрометаллургического процесса переработки различных медьсодержащих техногенных отходов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Buchert M., Manchart A., Bleher D., Pingel D. Recycling critical raw materials from waste electronic equipment // Commissioned by the North Rhine-Westphalia State Agency for Nature, Environment and Consumer Protection. Report of Oeko-Institute.V., Darmstadt, 24.02.2012. -P.80.
- 2 Yla-Mell J., Pongraez E., Kerski R. Recovery of WEEE in Finland // Conf. of the Waste Minimization and Recourses Use Optimization: Proceedings - Oulu, Finland, 2004. - P. 83-92.
- 3 Cui J., Forsberg E. Mechanical Recycling of waste electric and electronic equipment // Journal of Hazardous Materials. - 2003. B 29. - P.243-263.
- 4 Yamawaki J., Takashi H. The Gasification Recycling Technology of Plastics WEEE Containing Brominated Flame Retardants. // Fire and Materials. - 2003. - N 27 - P. 315-319.
- 5 Kohnlechner R., Schlett Z., Lungu M., Caizer C. A new wet Eddy-current separator // Resources, Conservation and Recycling - 2002. - V 37, N 1. - P. 55-60.
- 6 Veit H., Diehl T., Salami A., Rodrigues J., Tenorio J. Utilization of Magnetic and Electrostatic Separation in the

Recycling of Printed Circuit Boards Scrap // Waste Management. -2005. - N 25. - P. 67-74.

7 Zhang Sh., Forssberg E. Electronic Scrap Characterization for Materials Recycling // Journal of Waste Management & Recourse Recovery.-1997. - N 3 - P. 157-167.

8 Коган В. С. Райхман Г. О. Поведение металлсодержащих и неметаллических полезных компонентов при физико-механической утилизации и гидрометаллургической доводке электронного скрапа // Комплексное использование минерального сырья.- 2015 - № 4 - С. 67-74.

9 Jia L., Hongzhou Lu, JieGuo, Zhenming Xu and Yaohe Z. Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards // Environmental Science & Technology - 2007. - 41(6). - P. 1995-2000.

10 Khaliq A., Rhamdhani A., Brooks G., Masood S. Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: Review and Australian Perspective // Resources - 2014. - N 3. - P.152-179.

11 Birloaga I., Michelisb I., Ferellab F., Buzatua M., Vegliob F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery // Waste Management. - 2013. - V. 33, N 4. - P. 935-941.

12 Коган В.С., Фаворская Л.В., Дорфман Я.А., Ефременко И.Г., Сердюкова, Н.Г. Экстракция меди из хлоридных растворов трибутилфосфатом в присутствии восстановителя и лигандов катализаторов // Комплексное использование минерального сырья. - 1987. - N 3. - С. 43-47.

13 Jae W., Jae Ch. Separation of Sn, Sb, Bi, As, Cu, Pb and Zn from Hydrochloric Acid Solution by Solvent Extraction Process Using Tri-n-butyl phosphate as Extractant // Materials Transactions - 2011. - V. 52(12). - P. 2228-2232.

14 Коган В. С. Райхман Г.О. Кинетика выщелачивания олова и сопутствующих металлов из электронного скрапа // Комплексное использование минерального сырья. - 2015. - №4. - С. 32- 41.

15 Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией Мищенко К.П. и Равделя А.А. Л. Седьмое изд. - М.: Химия, 1974. - 200 с.

16 Справочник химика. Под редакцией Никольского Б.П. Второе изд.- М.: Химия, 1964. - Т. 3. - С. 706-712.

17 Sang-hun Lee, Kyoungkeun Y., Manis J., Jae-chun Lee. Separation of Sn from waste Pb-Ag-Cu solder in hydrochloric acid solution with ferric chloride // Hydrometallurgy - 2015. - V. 157. - P.184-187.

18 Smith R., Martell A., Motekaitis R. NIST Standard Reference Database 46. Critically Selected Constants of Metal Complexes Database. - US National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. - 2004. - P.186-192.

19 Свиридова Т.В. Химия твердого тела: топочимическая кинетика. - Минск: Бел. Гос. университет, 2011. - С. 68-72.

20 Коган В.С. Райхман Г.О. Выделение олова (IV) из сульфатно-хлоридных растворов с помощью Alamine 336 и Суанех 923 // Комплексное использование минерального сырья. - 2014. - №4. - С. 79-86.

21 Viswanath S., Sajimol G. Electrowinning of Copper powder from copper sulphate solution in presence of glycerol and sulphuric acid // Indian Journal of Chemical Technology - 2011.- V. 18. P. 37-44.

REFERENCES

- 1 Buchert M., Manchart A., Bleher D., Pingel D. Recycling critical raw materials from waste electronic equipment. Commissioned by the North Rhine-Westphalia State Agency for Nature, Environment and Consumer Protection. Report of Oeko-

Institute.V., Darmstadt, 24.02.2012. 80. (in Eng.)

2 Yla-Mell J., Pongraez E., Kerski R. Recovery of WEEE in Finland, *Conf. of the Waste Minimization and Recourses Use Optimization: Proceedings Oulu, Finland*, 2004. 83-92. (in Eng.)

3 Cui J., Forsberg E. Mechanical Recycling of waste electric and electronic equipment. *Journal of Hazardous Materials*. 2003. B 29. P.243-263. (in Eng.)

4 Yamawaki J., Takashi H. The Gasification Recycling Technology of Plastics WEEE Containing Brominated Flame Retardants. *Fire and Materials*. 2003. 27. 315-319. (in Eng.)

5 Kohnlechner R., Schlett Z., Lungu M., Caizer C. A new wet Eddy-current separator. *Resources, Conservation and Recycling* 2002. 37, N 1. P. 55-60. (in Eng.)

6 Veit H., Diehl T., Salami A., Rodrigues J., Tenorio J. Utilization of Magnetic and Electrostatic Separation in the Recycling of Printed Circuit Boards Scrap. *Waste Management*. 2005. 25. 67-74. (in Eng.)

7 Zhang Sh., Forsberg E. Electronic Scrap Characterization for Materials Recycling. *Journal of Waste Management & Recourse Recovery*. 1997. 3 P. 157-167. (in Eng.)

8 Kogan V. S. Raikhman G. O. *Povedenie metallisoderzhashchikh in metallicheskih poleznykh komponentov pri fiziko-mekhanicheskoy utilizatsii i gidrometallurgicheskoy dovodke ehlektronnogo skrapa* (Behavior of metal-containing and nonmetallic useful components at physical-mechanical recycling and hydrometallurgical processing of electronic scrap). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. 2015. 4. 67-74. (in Russ.)

9 Jia L., Hongzhou Lu, JieGuo, Zhenming Xu and Yaohe Z. Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards. *Environmental Science & Technology*. 2007. 41(6). 1995-2000. (in Eng.)

10 Khaliq A., Rhamdhani A., Brooks G., Masood S. Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: Review and Australian Perspective. *Resources*. 2014. 3. 152-179. (in Eng.)

11 Birloaga I., Michelisb I., Ferellab F., Buzatua M., Vegliob F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management*. 2013. 33, 4. 935-941. (in Eng.)

12 Kogan V.S. Favorskaya L.V., Dorfman Ya.A., Efremenko I.G., Serdukova N.G. *Ehkstraktsiya medi iz khloridnykh rastvorov*

tributylfosfatom v prisutstvi vosstanovityela i ligandov katalizatorov (Copper extraction from chloride solutions by tri-butyl-phosphate at presence of a reducer and catalysts ligands). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. 1987. 3. 43-47. (in Russ.)

13 Jae W., Jae Ch. Separation of Sn, Sb, Bi, As, Cu, Pb and Zn from Hydrochloric Acid Solution by Solvent Extraction Process Using Tri-n-butyl phosphate as Extractant. *Materials Transactions* 2011. 52(12). 2228-2232. (in Eng.)

14 Kogan V. S. Raikhman G. O. *Kinetika vyshchelachivaniya olova i soputstvuyushchih metallov iz ehlektronnogo skrapa* (Kinetics of tin and concomitant metals leaching from electronic scrap). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. 2015. 4. 32-41. (in Russ.)

15 *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin*. (Short reference book of physical and chemical sizes). Under editorship of Mishchenko K.P. and Ravdel A.A. 7th issue. Moscow: Khimiya (Chemistry) 1974. 200. (in Russ.)

16 *Spravochnik khimika* (Reference book of chemist). Under editorship of Nikolskij B.P. 2nd issue. Moscow: Khimiya (Chemistry). 1964. 3. 706-712. (in Russ.)

17 Sang-hun Lee, Kyoungkeun Y., Manis J., Jae-chun Lee. Separation of Sn from waste Pb-Ag-Cu solder in hydrochloric acid solution with ferric chloride. *Hydrometallurgy* 2015. 157. 184-187. (in Eng.)

18 Smith R., Martell A., Motekaitis R. *NIST Standard Reference Database 46. Critically Selected Constants of Metal Complexes Database*. US National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. 2004. 186-192. (in Eng.)

19 Sviridova T.V. *Khimiya tverdogo tela: topokhimicheskaya kinetika* (Chemistry of solid body: topochemistry kinetics). Minsk: Belarus State University. 2011. 68-72. (in Russ.)

20 Kogan V. S. Raikhman G. O. *Vydelenie olova (IV) iz sulfatno-khlordnykh rastvorov s pomoshch'yu Alamine 336 i Cyanex 923* (Extraction of tin (IV) from sulphate - chloride solution by Alamine 336 and Cyanex 923). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. 2014. 4. 79-86. (in Russ.)

21 Viswanath S., Sajimol G. Electrowinning of Copper powder from copper sulphate solution in presence of glycerol and sulphuric acid. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2011. 18. 37-44. (in Eng.)

Түйіндеме

Электронды жиындының жеңіл фракциясынан қалайы, мыс және күмісті ерітінділеудің термодинамикасы мен кинетикасы зерттелген. Кинетикалық үрдіс, қалайықұрамды дәнекер бөлшектерінің ішіндегі гидроксоний иондарының (H_3O^+) және реакциялық қойырtpaқтан қалайыны қатты материал қуыстықтарынан қышқылдық еріткендегі газтәріздес (H_2) өнімнің араласуымен (диффузиясымен), шектелген (лимиттелген). Қойырtpaқтағы Cl_2 сияқты күшті тотықтырғыштың генерациясы мыс пен күмістегі анодтық үрдістердің жылдамдығын арттырады. $AgCl_2^- < AgCl_3^{2-} < AgCl_4^{3-}$ қатарындағы координациялық сан артқан сайын тұрақтылығы арта-тын аниондық комплекстердің $Ag(I)$ түзілуі, тотықтыру үрдісін жеңілдетеді және жалпы алғанда күмістің еру жылдамдығы артады. Қалайы $T=358\text{ K}$ температурада 3 сағат бойы құрамында $4,2\text{ моль/дм}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ және $2,8\text{ моль/дм}^3\text{ KCl}$ бар сульфатты-хлоридті ерітіндімен $98,2\text{ \%}$ -ға ерітінділенеді, тағы да ерітіндіге алюминий мен мырыш өтеді. $T=338\text{ K}$ температурада құрамында $3,8\text{ моль/дм}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$, $4,2\text{ моль/дм}^3\text{ KCl}$ және $0,4\text{ моль/дм}^3\text{ H}_2\text{O}_2$ бар ерітінділегіш ерітіндінің көмегімен 94 \% мысты және 92 \% күмісті ерітіндіге өткізуге болады. Қалайы мен мысты өнімдік ерітінділерден сұйықтық экстракцияны пайдаланып бөліп алуға болады. Solvesso 100-дегі концентрациясы $1,0\text{ моль/дм}^3$ Cyanex 923 реагенті экстракцияның екі сатысында органикалық фазаға 96 \% қалайы бөледі. Мыс аниондық комплекстер $Cu(I)$ түрінде бөлінеді. Мыс $0,2\text{ моль/дм}^3$ сутегі асқын тотығының қатысуында $1,5\text{ моль/дм}^3$ күкірт қышқылының ерітіндісімен 96 \% реэкстракцияланады. Алынған құрамында моль/дм^3 -пен алғанда: $1,12\text{ Cu}$; $0,00028\text{ Sn}$; $0,006\text{ Fe}$; $0,0024\text{ Zn}$; $0,006\text{ Ni}$; $1,44\text{ H}_2\text{SO}_4$ бар ерітіндіні металдық мысты электролиттік тұндыру үшін қолдануға болады. Қалайы $2,2\text{ моль/дм}^3\text{ NaOH}$ ерітіндісімен реэкстракцияланады. Фазалардың $C:O = 1:10$ қатынасында бір сатыда су фазасына $92,4\text{ \%}$ бастапқы металл өтеді. Алынған реэкстракттың құрамында, моль/дм^3 : $0,97\text{ Sn}$; $0,0002\text{ Fe}$; $0,0003\text{ Zn}$; $0,00006\text{ Cu}$; $1,92\text{ NaOH}$ бо-лады. Мұндай ерітіндіден металдық қалайы электролиттік жолмен алынуы мүмкін. Күміс өнімдік ерітіндіден алюминий ұнтағында цементациялау арқылы $86,4\text{ \%}$ -ға бөлінеді.

Түйін сөздер: біріктірілген физика-механикалық технологиялар, электрондық жиынды, гидрометаллургия, термодинамика, кинетика, ерітінділеу, мыс, қалайы, күміс, сұйықтық экстракция.

Summary

The thermodynamics and kinetics of tin, copper and silver leaching from the light fraction of electronic scrap was investigated. The kinetic process is limited by diffusion of hydronium ions (H_3O^+) inside the tin solder particles and gaseous product of the acid dissolution of tin (H_2) from the reaction slurry through the pores of the solid material. Generation of strong oxidizer as Cl_2 in the slurry increases the rate of anodic processes on copper and silver. Formation of anionic complexes of Ag (I), which stability increases with increasing coordination number in the range $AgCl_2^- < AgCl_3^{2-} < AgCl_4^{3-}$ leads to alleviate of oxidative process and increase of silver dissolving rate in total Tin is leached to 98.2 % by sulfate-chloride solution containing 4.2 mol/dm³ H_2SO_4 and 2.8 mol/dm³ KCl at T=358K during 3h. Aluminum and zinc also fully passed into the solution. Using a leaching solution containing 3.8 mol/dm³ H_2SO_4 , 4.2 mol/dm³ KCl and 0.2 mol/dm³ H_2O_2 at 338K, 94 % of copper and 92 % of silver can be transferred into solution. Tin and copper from productive solutions can be recovered by solvent extraction. Reagent Cyanex 923 with concentration 1.0 mol/dm³ in Solvesso 100 extracts 98 % of tin into the organic phase in two stages. Copper is recovered in the form of anion complexes of Cu (I). After two steps of the phases contact 98% of copper is extracted into the organic phase. 96 % of copper is re-extracted from the organic phase by using 1.5 mol/dm³ sulfuric acid solution in the presence of 0.2 mol/dm³ hydrogen peroxide. Obtained solution containing, mol/dm³: 1.12 Cu; 0.00028 Sn; 0.006 Fe; 0.0024 Zn; 0.006 Ni; 1.44 H_2SO_4 , can be used for the electrolytic deposition of metallic copper. Tin is re-extracted by solution of 2.2 mol/dm³ NaOH. At phases ratio Aq : O = 1 : 10 into aqueous phase 92.4 % of initial metal passes in one step. Obtained aqueous solution contained, mol/dm³: 0.97 Sn; 0.0002 Fe; 0.0003 Zn; 0.00006 Cu; 1.92 NaOH. From this solution the metallic tin can to obtain by electrolytic methods. From the producing solution 86.4 % of silver is recovered by cementation with aluminum powder.

Keywords: combined physical-mechanical technology, electronic scrap, hydrometallurgy, thermodynamics, kinetics, leaching, copper, tin, silver, liquid-liquid extraction.

Поступила 25.12.2015