

На правах рукописи



Колмакова Анна Анатольевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ
ВСКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ЛОМА, СОДЕРЖАЩЕГО
БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, СМЕСЬЮ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ
КИСЛОТ**

Специальность 05.16.07 – «Металлургия техногенных и вторичных ресурсов»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Красноярск – 2004 г.

Работа выполнена на кафедре металлургии благородных и редких металлов Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования РФ «Государственный университет цветных металлов и золота»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Михнев Альберт Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Борбат Владимир Федорович


кандидат технических наук Киселева
Серафима Петровна

Ведущая организация: ОАО «Красноярский завод цветных
металлов»

Защита диссертации состоится «28» октября 2004 г. в 14 часов в ауд. 315 л.к. на заседании Диссертационного Совета Д.212.095.02 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования РФ «Государственный университет цветных металлов и золота» по адресу: 660025, Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 95. Тел. (3912) 34-71-74, факс (3912) 34-63-11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГУЦМиЗ.

Автореферат разослан « 20 » сентября 2004 г.

/Ученый секретарь Диссертационного Совета  А.Л.Роднянская

2006-4
2880

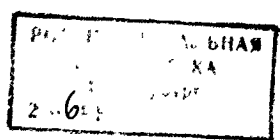
2122809

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Широкое применение благородных металлов в постоянно развивающихся различных областях народного хозяйства требует вовлечения в промышленность все большего их количества. Однако в настоящее время потребление благородных металлов не перекрывается их добычей из рудного сырья. Поэтому использование вторичного сырья в современном мировом производстве благородных металлов быстро и неуклонно растет. Одним из основных видов вторичного сырья благородных металлов является электронный лом военного и гражданского назначения. Содержание в нем благородных металлов значительно выше, чем в природном сырье, что создает предпосылки для развития в стране крупномасштабного производства его переработки.

Критический анализ технологий переработки вторичного сырья показал, что механические и пирометаллургические способы переработки электронного лома не гарантируют селективного и глубокого извлечения благородных металлов. Поэтому на практике широкое применение получили гидрометаллургические процессы, в основе которых лежит вскрытие лома азотной кислотой. Однако эти процессы не селективны, приводят к высоким потерям благородных металлов с растворами, связаны с большими потоками и непроизводительным расходом реагентов и загрязнением окружающей среды. Поэтому разработка новых эффективных технологий переработки электронного лома является актуальной.

Цель диссертационной работы. Целью настоящей работы является изучение физико-химических закономерностей процессов вскрытия электронного лома, содержащего благородные металлы, серной кислотой в присутствии азотной кислоты для концентрирования благородных металлов в конечных продуктах и разработка на этой основе новых, эффективных технологий переработки электронного лома.



Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить растворимость серебра и палладия в серноокислых растворах, кинетические закономерности их селективного растворения с неблагородной основы и кинетические закономерности растворения неблагородной основы в смеси азотной и серной кислот;
2. Выявить и обосновать технологические параметры процессов селективного выделения золота, серебра, палладия из электронного лома;
3. Разработать, испытать и внедрить в производство новые технологии комплексной переработки вторичного сырья.

На защиту выносятся:

- основные кинетические закономерности процессов растворения серебра, палладия, железо-никелевых сплавов «ковар» и «платинит», меди, латуни в растворах серной кислоты в присутствии азотной;
- закономерности селективного растворения серебра и палладия в растворах концентрированной серной кислоты;
- технологии переработки лома благородных металлов.

Методы исследований. Работа выполнена с применением метода вращающегося диска для изучения кинетических закономерностей процессов растворения металлов, пробирного, потенциметрического, гравиметрического, атомно-адсорбционного, рентгеноспектрального методов анализов для определения металлов в растворах и твердых продуктах, а также технологических исследований в лабораторных, полупромышленных и промышленных условиях.

Научная новизна работы.

1. Определена растворимость сульфатов серебра и палладия в концентрированной серной кислоте, установлены теплоты их растворения.

2. Определены области протекания процессов растворения серебра в разбавленных и концентрированных азотно-серноокислых растворах, экспериментальные энергии активации и порядки реакций по реагирующим веществам. Установлен автокаталитический характер растворения серебра в этих средах, рассчитан коэффициент диффузии вещества, лимитирующего скорость процесса растворения серебра в концентрированной серной кислоте. Определены условия селективного выщелачивания серебра со вторичного лома на основе железа, никеля, меди и латуни.

3. Изучены кинетические закономерности растворения палладия в концентрированных растворах серной кислоты. Определены область протекания процесса, экспериментальная энергия активации, коэффициент диффузии вещества, лимитирующего скорость процесса, установлен режим выщелачивания палладированного лома электроники на медной и латунной основах, который обеспечивает селективность снятия палладия с покрытий, высокую производительность и экологическую безопасность.

4. При исследовании кинетических закономерностей растворения железо-никелевых сплавов «ковар» и «платинит», а также меди и латуни в разбавленных азотно-серноокислых растворах, установлено влияние концентраций азотной и серной кислот, температуры и интенсивности перемешивания на скорость растворения этих металлов и сплавов. Определены экспериментальные энергии активации процессов растворения сплавов «ковар», «платинит», меди и латуни, области протекания этих процессов. Предложены оптимальные условия растворения, позволяющие максимально использовать окислительные способности азотной кислоты и обеспечивающие высокие скорости выщелачивания основы золотосодержащего лома электронной промышленности.

Практическая значимость и реализация работы. Практическая значимость работы заключается в создании и промышленной реализации

технологий извлечения серебра, золота и палладия из лома, содержащего благородные металлы, а также комплексной технологии переработки серебряно- и золотосодержащего сырья. Внедрение технологий позволило обеспечить глубокую переработку вторичного сырья, содержащего благородные металлы с использованием традиционных, недорогих и недефицитных реагентов. Прямое извлечение золота, серебра и палладия в обогащенный продукт составляет 96-99,5%. Технологии характеризуются высокой производительностью, рациональным использованием реагентов, простотой аппаратного оформления и экологической безопасностью. С момента внедрения технологий переработано 2800 кг серебряносодержащего лома, 1450 кг золотосодержащих изделий и 210 кг палладиевого электронного лома. За счет более высоких прејскурантов аффинажных предприятий для обогащенного сырья благородных металлов прибыль составляет около 32700 руб./кг золота, 2800 руб./кг серебра, 10500 руб./кг палладия.

Новые технические и технологические решения защищены патентом РФ №2224804 МКИ С22 В11/00.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на межрегиональном фестивале студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука – третье тысячелетие», Красноярск, 19 декабря 2000 г.; научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Физико-химия и технология неорганических материалов», Красноярск, 20 декабря 2000 г.; всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые материалы: получение и технологии обработки», Красноярск, 2001 г.; XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Москва, 17-19 апреля 2001 г.; всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Совершенствование технологий производства цветных металлов», Красноярск, 2002 года; научно-технической конференции

«Экологические проблемы промышленных регионов», Екатеринбург, 19-21 марта 2003 года; всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика», Красноярск, июнь 2003 года; второй международной научной конференции «Металлургия цветных и редких металлов», Красноярск, 9-12 сентября 2003 года; третьем Всероссийском симпозиуме с международным участием «Золото Сибири и Дальнего Востока: геология, геохимия, технология, экономика, экология», Улан-Удэ, 21-25 сентября 2004 года.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи, 14 тезисов доклада, получен 1 Патент Российской Федерации №2224804 МКИ С22 В11/00.

Структура работы. Материалы диссертации изложены на 114 страницах, включая 28 рисунков и 27 таблиц. Состоит из введения, 5 глав, выводов, списка используемых источников (85 наименований) и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель и задачи исследования, практическая ценность, научная новизна, указаны пути и методы решения поставленных задач.

В главе 1 приведен анализ современного состояния технологий переработки электронного лома, содержащего благородные металлы. В ней приведена характеристика типов и классификация вторичного благородного сырья. Показано, что способы переработки благородного лома зависят от класса сырья, от элементного состава лома, а механические и пирометаллургические способы не гарантируют селективного и глубокого извлечения благородных металлов. Поэтому в практике переработки вторичного лома, содержащего благородные металлы, широкое применение получили гидрометаллургические процессы. Однако они связаны с высокими

потерями благородных металлов в растворах, а также с большими потоками и непроизводительным расходом реагентов. Поэтому особое значение приобретает использование приемов селективного растворения благородных металлов, таких как золото, серебро, палладий. Общими недостатками известных селективных реагентов являются их высокая стоимость, дефицитность, токсичность. В этой связи теоретический и практический интерес для селективного снятия покрытий серебра и палладия с неблагородной основы электронного лома и растворения самой основы представляет смесь серной и азотной кислот, которые являются доступными и недорогими реагентами.

Глава 2 посвящена изучению физико-химических закономерностей процесса растворения серебра в азотно-сернокислых растворах, разработке селективных условий снятия серебра с неблагородной основы.

Изучено влияние концентрации серной кислоты и температуры на растворимость сульфата серебра. Повышение концентрации серной кислоты до 5,35 моль/л снижает растворимость сульфата серебра до 0,012 моль/л, при дальнейшем росте концентрации кислоты растворимость увеличивается и при 17,28 моль/л достигает 0,544 моль/л, что обусловлено образованием бисульфата серебра в растворе и высокой ионизирующей способностью кислоты. Зависимость растворимости (S) сульфата серебра от температуры описывается уравнением:

$$\lg S = 0,84 \cdot \left(3,356 - \frac{1000}{T} \right) - 0,2163. \quad (1)$$

Теплота растворения Ag_2SO_4 в концентрированной серной кислоте составила 16,08 кДж/моль.

Для установления механизма и кинетических закономерностей выщелачивания серебра изучен процесс растворения как в разбавленных, так и в концентрированных азотно-сернокислых растворах.

Установлено, что в области температур от 25 до 85 °С величина экспериментальной энергии активации для концентрированного азотно-сернокислого раствора (17,28 моль/л H_2SO_4 и 0,1 моль/л HNO_3) составляет 22,74 кДж/моль, скорость прямо пропорционально зависит от интенсивности перемешивания, порядок по азотной кислоте равен 1, что свидетельствует о внешнедиффузионной области контроля процесса. В разбавленных растворах (1 моль/л H_2SO_4 и 0,5 моль/л HNO_3) процесс протекает в кинетической области, что подтверждается экспериментальной энергией активации 35,68 кДж/моль и дробными порядками процесса по реагентам.

Увеличение концентрации азотной кислоты с 1 до 3 моль/л и серной кислоты с 3 до 4 моль/л приводит к увеличению порядка реакции по этим реагентам до 9,62 и 12,21 соответственно, что позволяет предположить автокаталитический характер растворения серебра в этих средах.

Предложен механизм растворения серебра в концентрированных растворах серной и азотной кислот, объясняющий автокаталитический характер растворения серебра. Ион нитрония NO_2^+ , образующийся в концентрированной серной кислоте с добавками азотной, является инициатором зарождения цепи автокатализа и приводит к образованию основного окислителя – диоксида азота. Катализатором в этом процессе является нитрит-ион, связанный в устойчивое соединение $AgNO_2$. Кроме окислительных реакций с диоксидом азота возможно параллельное протекание процесса растворения серебра с участием иона нитрозония NO^+ , который также образуется из нитрит-иона.

Используя уравнение плотности потока вещества для вращающегося диска, определен коэффициент диффузии диоксида азота, лимитирующего скорость растворения серебра в концентрированной серной кислоте. Экспериментальное значение коэффициента диффузии равно $0,759 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

При определении оптимальных условий селективного снятия серебра с неблагородной основы в растворе концентрированной серной и азотной кислот изучено влияние соотношения концентраций этих кислот на скорость растворения серебра. Показано, что при соотношении $H_2SO_4:HNO_3=19:1$ (по объему), температуре процесса $80^{\circ}C$, скорость растворения серебра в 17,9 раз превышает скорость растворения меди и в 24,6 раза – скорость растворения латуни (рисунок 1). Оптимальными условиями селективного выщелачивания серебра на медной, латунной, алюминиевой и железо-никелевой основе являются: объемное соотношение концентрированных серной и азотной кислот 19:1, температура $(80 \pm 5)^{\circ}C$, продолжительность 30 мин. Количество циклов выщелачивания должно обеспечивать насыщение раствора по серебру до 280-300 г/л. При этом извлечение серебра в раствор более 99%, а основы не более 2-3%.

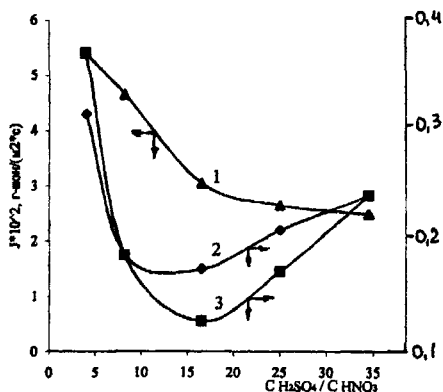


Рисунок 1 - Влияние отношения концентраций $H_2SO_4:HNO_3$ на скорость растворения серебра (1), меди (2), латуни (3)

В главе 3 приведены результаты исследований кинетических закономерностей растворения палладия и оптимальные условия его выщелачивания.

Применение концентрированной серной кислоты для растворения палладия обеспечивает селективность его снятия с неблагородной основы. Для установления оптимальных параметров этого процесса изучена растворимость палладия в концентрированных азотно-сернокислых растворах. Показано, что до концентрации серной кислоты 1,6 моль/л растворимость снижается, а при дальнейшем повышении кислотности растет и в концентрированных растворах составляет 4,217 г-ион/л. Повышение температуры до 80⁰С приводит к увеличению концентрации палладия в растворе до 8,08 г-ион/л. Теплота растворения палладия в концентрированной серной кислоте составляет 10,44 кДж/моль.

Установлено, что процесс растворения палладия протекает во внешнедиффузионной области, о чем свидетельствует экспериментальная энергия активации 20,58 кДж/моль, порядок реакции по азотной кислоте =1, прямолинейность зависимости $\lg J = f(\sqrt{\omega})$, исходящей из начала координат. Определен коэффициент диффузии вещества, лимитирующего скорость процесса $0,76 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Это значение соответствует диоксиду азота. Полученные кинетические данные процесса растворения палладия в концентрированных азотно-сернокислых растворах, величина коэффициента диффузии диоксида азота, свойства палладия образовывать устойчивые нитритные соединения, позволяют сделать предположение об автокаталитическом механизме растворения палладия, аналогичном при растворении серебра.

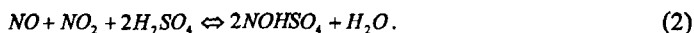
Исследование кинетических закономерностей и проведенные полупромышленные испытания позволили установить следующие оптимальные параметры селективного выщелачивания палладия: отношение $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3=19:1$ по объему, интенсивное перемешивание, температура - 80⁰С, продолжительность выщелачивания 10-15 мин, количество циклов выщелачивания должно обеспечивать насыщение раствора серной кислоты по

палладию до 500-600 г/л, удельный расход азотной кислоты ~ 1,0-1,1 моль/г-ион Pd^{2+} , отношение Т:Ж=1 (жидкое – по объему). Данные параметры позволяют извлекать в раствор более 99% палладия, при этом переход неблагородной основы (Cu, Zn) в раствор не превышает 2-3%.

Глава 4 посвящена вопросам вскрытия золотосодержащего электронного лома на железо-никелевой (сплавы «ковар» и «платинит»), медной и латунной основах смесью серной и азотной кислот, с целью получения обогащенных по золоту продуктов.

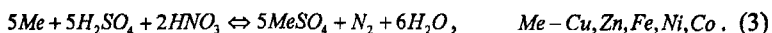
Изучение влияния концентрации азотной (0,1-1,0 моль/л) и серной (0,25-2,0 моль/л) кислот, температуры (25-90⁰С), интенсивности перемешивания на скорость растворения железо-никелевых сплавов «ковар» и «платинит» показало, что процесс растворения обоих сплавов протекает в кинетической области. Величина экспериментальной энергии активации 38 кДж/моль для сплава «ковар» и 49 кДж/моль для сплава «платинит»; а порядок реакции по азотной кислоте 0,5 и 1 соответственно. Установлено, что серная кислота тормозит процесс растворения – порядок процесса растворения при концентрации H_2SO_4 более 0,6 моль/л отрицательный и составляет -0,48 для обоих сплавов.

Изучено влияние температуры (20-95⁰С), интенсивности перемешивания, $C_{H_2SO_4}$ (0,5-2,0 моль/л), C_{HNO_3} (0,1-1,5 моль/л) на скорость растворения меди и латуни. Установлено, что процесс растворения меди носит автокаталитический характер, что подтверждается характерными зависимостями $lg J = f(1/T)$, $lg J = f(lg C_{HNO_3})$ (рисунки 2, 3). Инициатором автокатализа является ион нитрония, а основными окислителями – диоксид азота и ион нитрозония, который генерируется при взаимодействии азотистой кислоты с ионом водорода. Выделяющиеся оксиды азота поглощаются серной кислотой с образованием нитрозилсерной кислоты $NOHSO_4$:

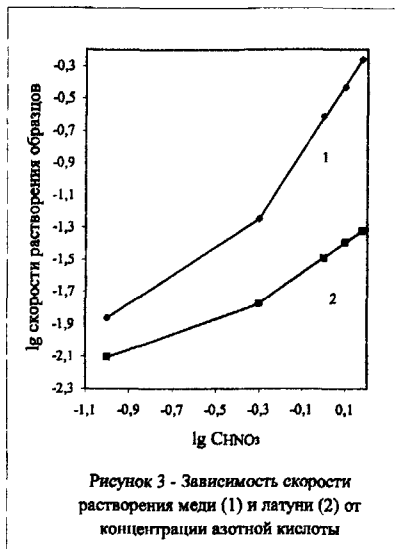
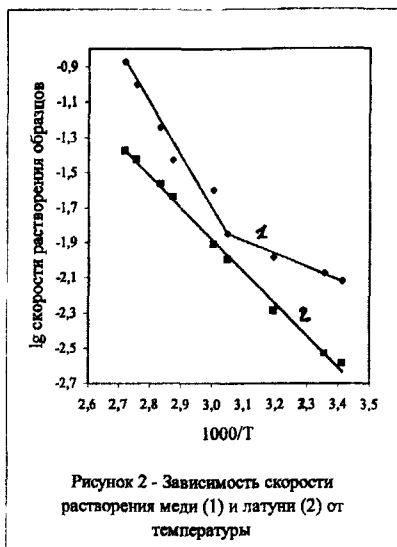


Процесс растворения латуни протекает в промежуточной области. Величина экспериментальной энергии активации равна 34,46 кДж/моль. Порядок реакции по серной кислоте составляет 0,36, а для меди равен 1,5. Добавка в раствор ионов Fe^{+3} увеличивает скорость растворения латуни и порядок процесса по ионам Fe^{+3} равен 0,84.

Суммарные процессы растворения сплавов «ковар», «платинит», меди и латуни в разбавленных растворах протекают в основном с выделением элементарного азота:



Одним из условий протекания реакции с выделением азота является дозированная подача азотной кислоты с удельной скоростью не более $3,2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{кг} \cdot \text{с}}$.



Оптимальными условиями растворения золотосодержащего лома на железо-никелевой, медной и латунной основе являются: температура 90 ± 5 °С; продолжительность 60 мин, отношение Ж:Т=7+8. При этом расход серной кислоты составляет 16-18 моль/кг железо-никелевого лома, 17-19 моль/кг для медно-латунного лома. Расход азотной кислоты для железо-никелевого лома 7-8 моль/кг, для медного – 5,7-6,9 моль/кг, для латунного лома 6,9-8 моль/кг. Содержание золота в нерастворимом остатке составляет более 5,0%, извлечение золота в нерастворимом остатке от выщелачивания > 99,8%.

Пятая глава посвящена разработке и промышленному освоению технологий переработки вторичного сырья, содержащего серебро, палладий, золото. Общим подходом в получении концентратов благородных металлов выбран процесс выщелачивания вторичного сырья в растворах серной кислоты с добавками окислителя – азотной кислоты. Основным методом выделения серебра, палладия и золота из растворов при построении технологических схем выбран процесс цементации данных металлов железным порошком.

Схема переработки серебросодержащего электронного лома включает выщелачивание серебра в концентрированной серной и азотной кислотах при их соотношении 19:1, отделение насыщенного до 280-300 г/л по серебру раствора от нерастворимого остатка неблагородной основы декантацией, разбавление насыщенного раствора до концентрации H_2SO_4 30-35%, осаждение серебра из раствора железным порошком и отделение цементата фильтрацией.

В результате промышленных испытаний, проведенных на ООО «Блос-И» переработан 71 кг серебросодержащего лома на основе меди, латуни, железа и алюминия. Удельный расход азотной кислоты составил 0,487-0,514 моль/г-ион Ag^+ , удельный расход серной кислоты – 4,87 моль/г-ион Ag^+ , извлечение серебра в раствор 99,2%. Промышленные испытания показали эффективность выщелачивания серебра в растворе концентрированных серной

и азотной кислот и подтвердили ранее установленные в лабораторных исследованиях режим и параметры извлечения серебра в раствор со вторичного электронного лома.

При переработке палладий-серебряного вторичного лома цементат после осаждения железным порошком растворяют в азотной кислоте и из этого раствора добавкой концентрированной серной кислоты осаждают сульфат серебра. Отмывку осадка от палладия осуществляют раствором серной кислоты ($C_{H_2SO_4} = 30 - 35\%$). Остаточное содержание серебра из раствора выделяют в виде хлорида серебра. Осадки сульфата и хлорида серебра восстанавливают железным порошком. Данная технология разделения серебра и палладия позволяет получать серебрясодержащий концентрат с минимальным количеством палладия (0,005-0,02% Pd). Палладий из очищенного от серебра раствора выделяют цементацией железом, при этом получают порошок с содержанием 92-93% Pd.

В ходе промышленных испытаний переработано 29 кг контактов разъемов РППГ-2-48 на медной и латунной основах с содержанием палладия 1,78% и серебра 0,76% (сплав палладий-серебро). Удельный расход азотной кислоты на выщелачивание палладия составил 1,0-1,05 моль/г-ион Pd^{2+} , извлечение палладия в раствор – 99,3%, а серебра – 99,2%.

Промышленные испытания технологии переработки Pd-содержащего лома изделий электронной промышленности показали эффективность выщелачивания палладия в растворе концентрированных кислот, подтвердили результаты кинетических исследований и оптимальные параметры ведения процесса.

На основании результатов лабораторных исследований была разработана и внедрена в производство технология получения обогащенного (>90% Au) золотосодержащего концентрата. Технология предусматривает выщелачивание неблагородной основы лома в разбавленных растворах серной

кислоты (~30% H_2SO_4) или в отработанных растворах после выщелачивания и выделения из них серебра и палладия, отделение нерастворимого остатка ($C_{Au} > 5\%$) декантацией и обогащение полученного остатка по «царско-водочной» схеме переработке золотосодержащего сырья с последующим выделением золота из раствора железным порошком и получением товарного золотосодержащего продукта.

В ходе промышленных испытаний переработано 80 кг железо-никелевых ножек микросхем, 36 кг медных транзисторов и 18 кг латунных контактов разъемов и получен концентрат, содержащий >90% золота.

Основными достоинствами разработанных технологий являются высокое извлечение благородного металла (>99%) в товарный продукт, рациональное использование традиционных и недорогих реагентов, высокая производительность стандартного оборудования на каждой технологической операции, минимальное загрязнение окружающей среды вредными выбросами.

На основании результатов промышленных испытаний и внедрения технологий переработки вторичного сырья благородных металлов нами разработана и внедрена комплексная технология переработки серебро- и золотосодержащего сырья, представленная на рисунке 4.

При выщелачивании серебро- и золотосодержащего лома применяются однотипные реагенты – растворы серной и азотной кислот. Концентрированные растворы этих кислот применяют для селективного выщелачивания серебра с покрытий изделий электронного лома, а после разбавления и выделения серебра из раствора, используют для растворения неблагородной основы золотосодержащего лома.

Выделение серебра из насыщенного раствора осуществляют при разбавлении его до $C_{H_2SO_4} \approx 30 - 35\%$. При этой концентрации серной кислоты растворимость Ag_2SO_4 минимальна, а получающиеся осадки сульфата серебра

имеют крупнокристаллическую структуру, что позволяет быстро отделять их от маточного раствора.

Серебро из раствора восстанавливают железом, при его расходе 110-115% к теоретически необходимому, полученный серебряный порошок промывают раствором серной кислоты (~20 г/л H_2SO_4) и водой, сушат и отправляют на аффинажное производство.

Такая технология выделения серебра минимально загрязняет растворы сульфатом железа, что позволяет при меньшем расходе разбавленной серной кислоты растворять большее количество неблагородной основы при переработке золотосодержащего вторичного лома.

Эта технология внедрена в производство на ООО «Блос-И» и один из процессов защищен патентом РФ. С момента внедрения технологий переработано 2800 кг серебросодержащего лома, 1450 кг золотосодержащих отходов и 210 кг палладиевого электронного лома. За счет разницы прејскурантов аффинажных предприятий на бедное и обогащенное сырье благородных металлов прибыль составляет около 32700 руб./кг золота, 2800 руб./кг серебра, 10500 руб./кг палладия.

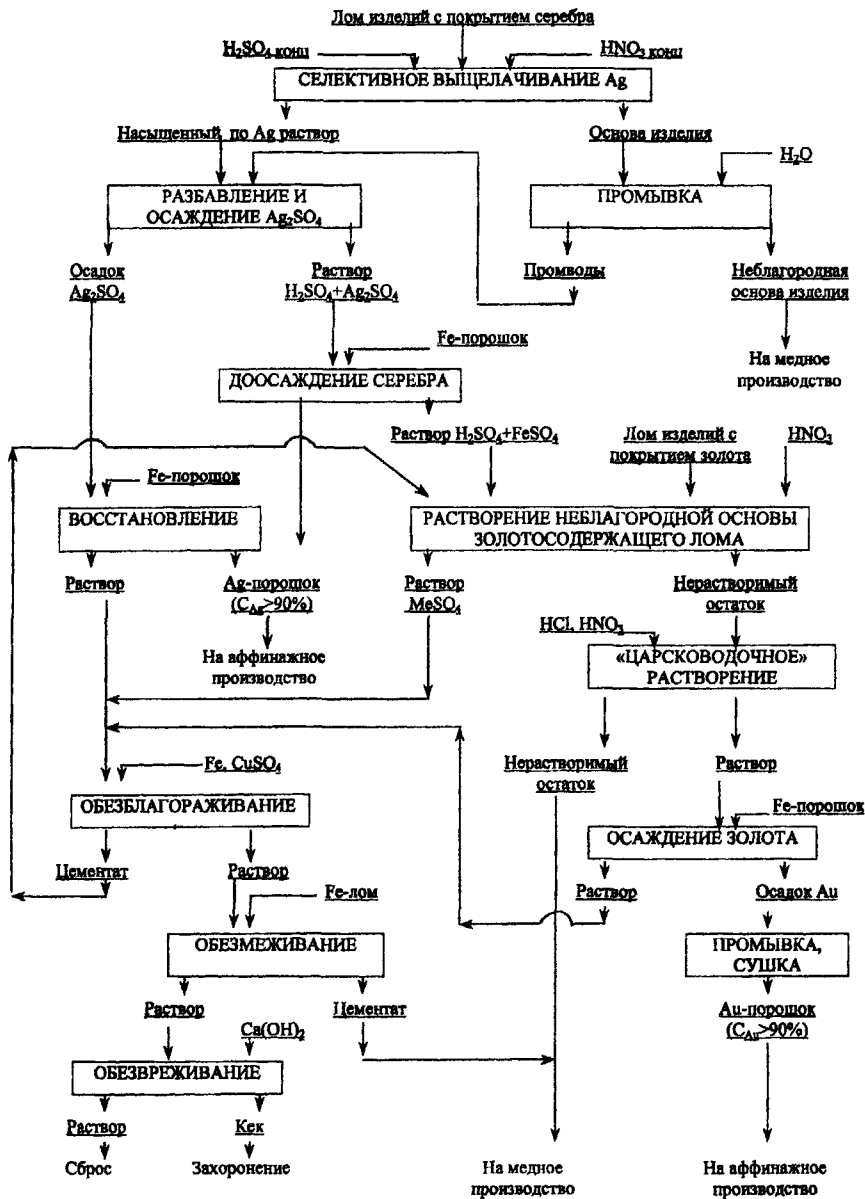


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема переработки лома изделий с покрытием серебра и золота

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость растворимости сульфатов серебра и палладия от концентрации серной кислоты и температуры. Установлено, что повышение концентрации серной кислоты сначала приводит к снижению растворимости сульфатов серебра и палладия, минимум этой зависимости для серебра приходится на концентрацию серной кислоты 5,35 моль/л, а для палладия – 1,6 моль/л. Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты увеличивает растворимость данных сульфатов: при концентрации серной кислоты 17,28 моль/л растворимость серебра составляет 0,544 г-ион/л ($t=20^{\circ}\text{C}$), а палладия – 4,217 г-ион/л ($t=25^{\circ}\text{C}$). Повышение температуры с 20 до 80°C приводит к существенному увеличению растворимости серебра и палладия в серной кислоте. Определены теплоты растворения этих сульфатов в концентрированной серной кислоте (17,28 моль/л H_2SO_4): теплота растворения сульфата серебра составила 16,08 кДж/моль, а палладия – 10,44 кДж/моль.

2. Методом вращающегося диска изучены кинетические закономерности растворения серебра в концентрированных и разбавленных азотно-серноокислых растворах. Установлено, что в разбавленных растворах HNO_3 - H_2SO_4 процесс растворения серебра протекает в кинетической области ($E=35,68$ кДж/моль) и носит автокаталитический характер. Основным окислителем является NO_2 , а автокатализ протекает за счет адсорбированных нитритных комплексов серебра. В концентрированной серной кислоте с добавками азотной растворение серебра протекает во внешнедиффузионной области, скорость процесса лимитируется диффузией NO_2 . Определен коэффициент диффузии NO_2 в концентрированной серной кислоте, величина его составила $0,759 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Определены оптимальные условия растворения, обеспечивающие 99%-ное извлечение серебра в раствор.

3. Изучена кинетика растворения меди, латуни, сплавов «ковар», «платинит» в разбавленных азотно-серноокислых растворах. Установлено, что

растворение обоих сплавов протекает в кинетической области (экспериментальные энергии активации составили: для «ковара» – 38 кДж/моль, для «платинита» – 49 кДж/моль) и скорость процесса зависит от концентрации окислителя: в области концентрации азотной кислоты от 0,1 до 1 моль/л порядок процесса по HNO_3 для «ковара» равен 0,5, для «платинита» равен 1. Серная кислота до концентрации 0,6 моль/л не оказывает влияние на скорость растворения «ковара»; дальнейшее ее увеличение, для «платинита» во всем изученном интервале (0,25-2 моль/л H_2SO_4), снижает скорость растворения сплавов; порядок процессов по серной кислоте равен –0,48.

Процесс растворения меди в азотно-сернокислых растворах носит автокаталитический характер. Катализатором образования новых порций окислителя (NO_2 и NO^+) из HNO_3 выступают адсорбированные нитритные комплексы меди. Переход процесса на автокатализ происходит при температурах более 50°C , концентрации азотной кислоты 0,5-1 моль/л.

Процесс растворения латуни в аналогичных растворах протекает в промежуточной области: экспериментальная энергия активации процесса в области температур от 20 до 95°C составила 34,46 кДж/моль, а порядки реакции по серной кислоте 0,36, по азотной до концентрации 0,5 моль/л HNO_3 0,47, а в интервале 0,5-1 моль/л 0,87.

Установлено, что растворение металлической основы золотосодержащего лома протекает в основном с выделением элементарного азота (более 80%), а серная кислота расходуется при этом на сульфатизацию металлов, улавливание и поглощение выделяющихся оксидов азота (NO и NO_2) с образованием нитрозилсерной кислоты.

4. Исследованы кинетические закономерности растворения палладия в концентрированной серной кислоте с использованием в качестве окислителя азотной кислоты. Установлено, что в интервале от 25 до 80°C процесс растворения палладия протекает во внешнедиффузионной области: энергия

активации равна 20,58 кДж/моль, порядок реакции по HNO_3 равен 1. Разработаны оптимальные условия выщелачивания палладия с благородной основы (медь, латунь) в растворе концентрированной серной и азотной кислот, обеспечивающие селективность растворения палладия.

5. Разработаны, прошли промышленную проверку и внедрены в производство технологии селективного извлечения серебра и палладия в концентрированные растворы серной кислоты из изделий с покрытиями благородными металлами и последующим выделением металлов из растворов железом в товарную продукцию ($C_{\text{Me}} > 90\%$), а также получения золотосодержащего концентрата ($C_{\text{Au}} > 90\%$) из электронного лома методом растворения благородной основы в разбавленных азотно-серноокислых растворах. Внедрение технологий позволило обеспечить глубокую переработку вторичного сырья, содержащего благородные металлы с использованием традиционных, недорогих и недефицитных реагентов. Прямое извлечение золота, серебра и палладия в обогащенный продукт составляет более 96-99,5%. Технологии характеризуются высокой производительностью, рациональным использованием реагентов, простотой аппаратного оформления и экологической безопасностью. С момента внедрения технологий переработано 2800 кг серебросодержащего лома, 1450 кг золотосодержащих отходов и 210 кг палладиевого электронного лома. За счет более высоких прејскурантов аффинажных предприятий для обогащенного сырья благородных металлов прибыль составляет около 32700 руб./кг золота, 2800 руб./кг серебра, 10500 руб./кг палладия.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Колмакова А.А., Михнев А.Д. Разработка технологии извлечения платиновых металлов из электронного лома. //Сб. тезисов Межрегионального

фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука – третье тысячелетие». - Красноярск, 2000.- С. 281

2. Колмакова А.А. Разработка технологии извлечения благородных металлов из электронного лома. //Сб. тезисов научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Физико-химия и технология неорганических материалов». - Красноярск, 2000. - С. 26-27

3. Рюмин А.И., Михнев А.Д., Савельева Л.И., Колмакова А.А. Классификация и основные принципы переработки изделий электроники, содержащих платиновые металлы. //Сб. тезисов докладов XVII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. - Москва, 2001. - С.283

4. Колмакова А.А., Рюмин А.И., Колмаков А.А., Михнев А.Д. Исследование кинетики растворения серебра, меди, латуни в серноокислых растворах в присутствии окислителя. //Сб. научных трудов «Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика». – Красноярск, 2002. – С. 213-216

5. Чуркин А.В., Колмакова А.А., Михнев А.Д., Рюмин А.И. Изучение эффективности реагентов и условий подготовки растворов при извлечении из них золота. //Сб. тезисов докладов Всероссийской научно-технической конференции, «Совершенствование технологий производства цветных металлов». – Красноярск, 2002. – С. 28-29

6. Михнев А.Д., Колмакова А.А., Вершинина М.П., Кабанова С.В. Изучение растворимости сульфата серебра в растворах серной кислоты. // Тезисы докладов региональной студенческой научно-технической конференции «Совершенствование технологий производства цветных металлов». – Красноярск, 2002. – С. 30-31

7. Чернюк К.В., Колмакова А.А., Кабанова С.В. Михнев А.Д. О кинетике растворения серебра в концентрированных растворах серной кислоты. //Сб. тезисов докладов Всероссийской научно-технической конференции

«Совершенствование технологий производства цветных металлов». – Красноярск, 2002. – С. 31-32

8. Шуховцева А.А., Колмакова А.А., Чехмарев В.С., Анистратова О.И., Михнев А.Д., Рюмин А.И., Сорбционное доизвлечение палладия из растворов гидрометаллургической переработки лома электронных изделий. // Сб. тезисов докладов Всероссийской научно-технической конференции «Совершенствование технологий производства цветных металлов». – Красноярск, 2002. – С. 32

9. Михнев А.Д., Колмакова А.А., Рюмин А.И., Колмаков А.А. Определение оптимальных условий извлечения серебра из электронного лома. // Сб. научных трудов «Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика». – Красноярск, 2003. – С. 77-80

10. Михнев А.Д., Колмакова А.А., Рюмин А.И., Спектор О.В. Переработка растворов цикла гидрометаллургического обогащения электронного лома. //Сб. тезисов докладов научно-технической конференции «Экологические проблемы промышленных регионов». – Екатеринбург, 2003. - С. 373.

11. Колмакова А.А., Михнев А.Д., Рюмин А.И., Колмаков А.А. О кинетике растворения железо-никелевых сплавов в азотно-серноокислых растворах. //Сб. тезисов докладов II Международной конференции «Металлургия цветных и редких металлов». – Красноярск, 2003. – С. 103-104

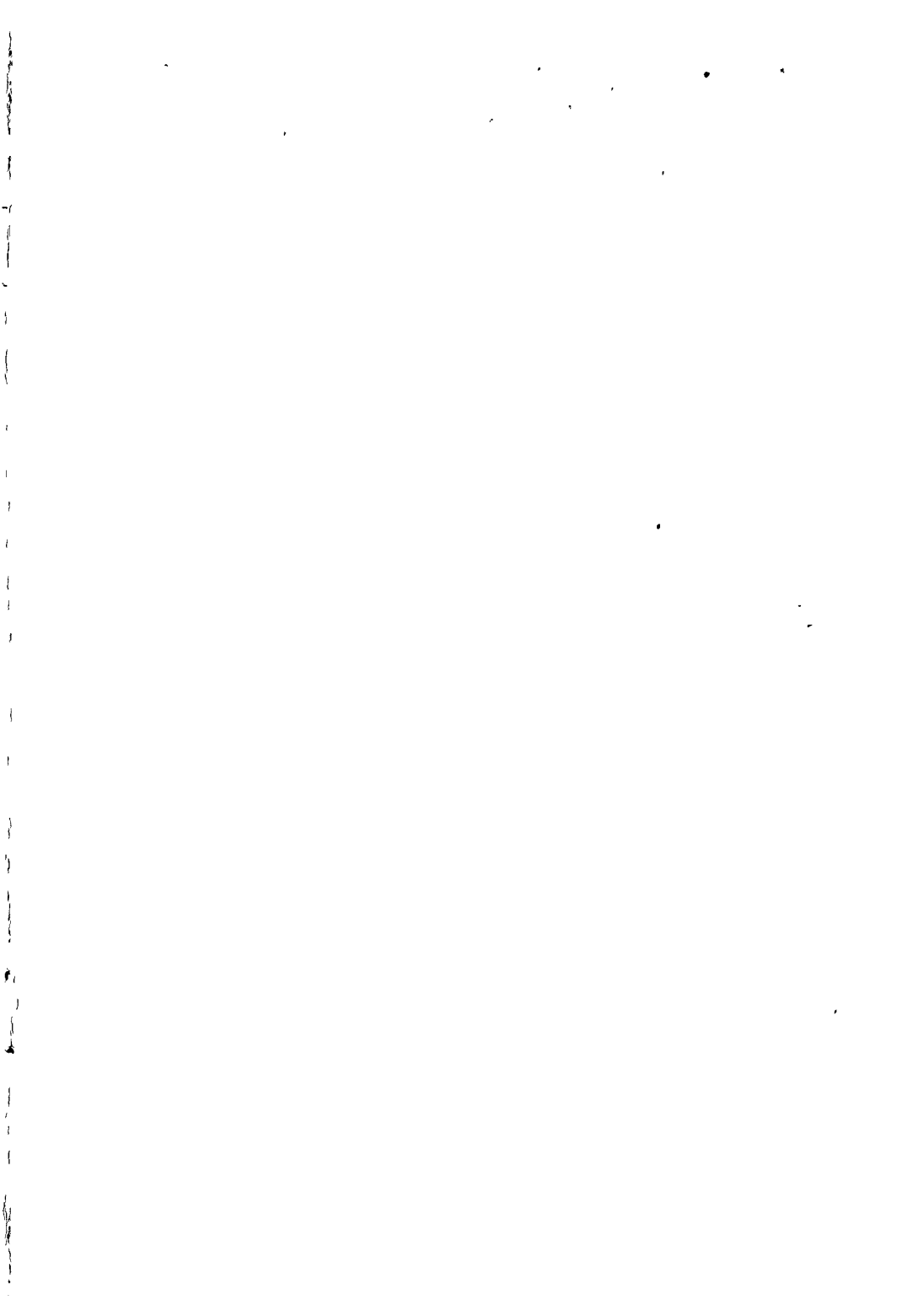
12. Рюмин А.И., Михнев А.Д., Колмакова А.А., Колмаков А.А. Изучение процесса растворения меди и латуни в растворе азотной и серной кислот. //Сб. тезисов докладов II Международной конференции «Металлургия цветных и редких металлов». – Красноярск, 2003. – С. 186-188

13. Колмакова А.А., Спектор О.В. Осаждение благородных металлов из промышленных растворов переработки лома электронной техники. //Сб. материалов Межвузовской научной конференции «Молодежь и наука – третье тысячелетие». - Красноярск, 2003.- С. 23-24

14. Спектор О.В., *Колмакова А.А.* Обезмеживание промышленных растворов переработки лома электроники. //Сб. материалов Межвузовской научной конференции «Молодежь и наука – третье тысячелетие». - Красноярск, 2003.- С. 24-25
15. Царенко В.А., *Колмакова А.А.* Комплексная переработка медьсодержащих растворов и фоторастворов. //Сб. материалов Межвузовской научной конференции «Молодежь и наука – третье тысячелетие». - Красноярск, 2003.- С. 27
16. Пат. 2224804 Россия, МКИ С 22 В 11/00. Способ селективного растворения палладия с поверхности изделий на основе неблагородных металлов / Рюмин А.И., *Колмакова А.А.*, Соркинова Г.А., Михнев А.Д., Смирнов В.П., Шуховцев В.И., Возный В.Я.; КГАЦМиЗ. – Опубл. 27.02.2004.
17. *Колмакова А.А.*, Рюмин А.И., Михнев А.Д., Колмаков А.А. Гидрометаллургическое обогащение золотосодержащего электронного лома. //Сб. тезисов докладов третьего Всероссийского симпозиума с международным участием «Золото Сибири и Дальнего Востока: геология, геохимия, технология, экономика, экология». - Улан-Удэ, 2004- С.
18. Михнев А.Д., *Колмакова А.А.*, Рюмин А.И., Колмаков А.А. Извлечение серебра из электронного лома. // Цветные металлы. –2004. - №5. – С.42-44.
19. *Колмакова А.А.*, Михнев А.Д., Рюмин А.И., Колмаков А.А. О кинетике растворения железо-никелевых сплавов в азотно-серноокислых растворах. // Химическая технология, 2004. - №8. – С.28-32.

Отпечатано на участке множительной техники ГУЦМиЗа
660025, г. Красноярск, ул. Вавилова, 66 а





05.16

РНБ Русский фонд

2006-4

2880