ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1991

Seria: HUTNICTWO z. 35 Nr kol. 997

Małgorzata MUCHA-PACHOLEWSKA

USTALENIE OPTYMALNYCH WARUNKÓW ODZYSKU CYNY Z ODPADÓW ELEKTRONICZNYCH

Streszczenie. Przedstawiono wyniki badań nad ustaleniem optymalnych warunków odzysku cyny z odpadów elektronicznych w procesie ługowania w roztworach HCl oraz w procesie cementacji cyny z tych roztworów. Doświadczenia realizowano metodą eksperymentu pełnoczynnikowego 2^3, w wyniku czego znaleziono równania regresji opisujące w sposób adekwatny z przyjętym poziomem istotności 0,05 proces ługowania i proces cementacji. Analiza równań regresji przy zadanych wartościach dwoch parametrów pozwoliła na ustalenie optymalnych warunków odzysku cyny z odpadów.

1. Wstęp

Odcynowanie odpadów jest problemem badanym od lat. W czasach, gdy zawartość cyny w odpadach wynosiła 7-8%, stosowano pirometalurgiczne metody jej odzysku. Obecnie, gdy udział cyny w odpadach spadł do 1-2%, zaczęto opracowywać inne metody [1,2,3,4,5]. Zmniejszenie udziału cyny w złomie zostało spowodowane przejściem w procesie ocynowania blach z metod ogniowych na metody elektrolityczne. W tradycyjnym sposobie ocynowania blachy stalowej metodą ogniową zużycie cyny wynosiło 25 - 30 g/m^2 pokrywanej powierzchni, natomiast przy ocynowaniu elektrolitycznym zużycie cyny spadło do 5 - 6 g/m^2. Stwierdzono, że jeśli grubość warstwy cyny na odpadach wynosi 0,25 mm, to proces odzysku powinien być opłacalny [1].

Celem niniejszej pracy było określenie optymalnych warunków odzysku cyny z odpadów elektronicznych metodą ługowania odpadów roztworami HCl oraz następnie cementacyjnego odzysku cyny z tych roztworów za pomocą proszku cynku. W badaniach posłużono się metodami planowania eksperymentu [6].

2. Metodyka badań

Do badan stosowano ocynowane odpady elektroniczne w postaci pasków i grzebieni metalowych o przeciętnym składzie chemicznym: 57,9% Fe, 35,3% Ni, 0,5% Co, 6,3% Sn. Ługowanie odpadów prowadzono w stałej temperaturze 313 K, przy stałej objętości roztworu ługującego 0,2 dm^3. Jako

roztwór ługujący stosowano HCl o różnym stopniu rozcieńczenia. Z roztworów po ługowaniu odpadów wytrącano gąbkę cynową na drodze cementacji za pomocą proszku cynku typ PZn4 produkcji ZM "Silesia". Proces ługowania i cementacji prowadzono w termostatowanej wytrząsarce.

Doświadczenia realizowano według schematu całkowitego eksperymentu czynnikowego 2^3 z trzykrotnym powtórzeniem doświadczenia w punkcie centralnym planu, celem określenia błędu doświadczenia.

Niezależnymi parametrami dla procesu ługowania były:

1) stężenie kwasu solnego, wyrażone stosunkiem objętości stężonego HCl (1,19 g/cm^3) do objętości wody: V_{HCl}/V_{H_2O} = 2 do 8,
2) stosunek masy naważki odpadów do objętości roztworu ługującego: f_s/f_c = 0,1 do 0,33,
3) czas ługowania: t = 30 do 60 min.

Niezależnymi parametrami w procesie cementacji cyny były:

1) masa cynku m_p w stosunku do masy cynku stechiometrycznej m_s, niezbędnej do wycementowania cyny z roztworu: m_p/m_s = 2 do 8,
2) czas procesu cementacji: t = 5 do 30 min,
3) temperatura procesu cementacji: T = 293 do 333 K.

Funkcją odpowiedzi w przypadku procesu ługowania był uzysk ługowania U_1, zdefiniowany następująco:

$$U_1 = \frac{V \cdot C_1}{m_{Sn}} \cdot 100\%,$$

gdzie:

V - objętość roztworu ługującego, dm^3,
C_1 - stężenie cyny w roztworze po procesie ługowania, g/dm^3,
m_{Sn} - masa cyny w odpadach, g.

W przypadku procesu cementacji funkcją odpowiedzi był stopień wycementowania cyny z roztworu - U_2, określony następującym wzorem:

$$U_2 = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\%,$$

gdzie:

C_1 - stężenie cyny w roztworze przed cementacją, g/dm^3,
C_2 - stężenie cyny w roztworze po cementacji, g/dm^3.

3. Omówienie wyników badań

3.1. Określenie optymalnych warunków odzysku cyny w procesie ługowania roztworami HCl

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu uzyskano następujące równanie regresji, opisujące proces ługowania odpadów, adekwatne z przyjętym poziomem istotności $\alpha = 0,05$ ($F_{obl} = 5,03 < F_{0,05;\ 2;\ 2;} = 19,0$)

$$U_1 = -54,302 + 18,941\ V_{HCl}/V_{H_2O} - 35,87\ f_s/f_c + 2,049\ t + 5\ V_{HCl}/V_{H_2O} \cdot f_s/f_c - 0,252\ V_{HCl}/V_{H_2O} \cdot t \qquad (1)$$

Otrzymane równanie regresji pozwoliło na określenie optymalnych warunków odzysku cyny w procesie ługowania odpadów roztworami HCl.

Jednym ze sposobów znalezienia największej wartości funkcji odpowiedzi jest analiza równania regresji przy zadanych wartościach trzeciego parametru.

Za wartości zadane obrano punkty centralne macierzy planowania, to jest:

1. V_{HCl}/V_{H_2O} - zmienna, $f_s/f_c = 0,215$, $t = 45$ min
2. f_s/f_c - zmienna, $V_{HCl}/V_{H_2O} = 5$, $t = 45$ min
3. t - zmienna, $V_{HCl}/V_{H_2O} = 5$, $f_s/f_c = 0,215$

W wyniku przekształcenia równania (1) otrzymano równania będące wykładniami wpływu poszczególnych parametrów na uzysk ługowania cyny:

1. Wpływ stężenia HCl, $U_1 = f(V_{HCl}/V_{H_2O})$:

$$U_1 = 30,19 + 8,667 \cdot V_{HCl}/V_{H_2O} \qquad (2)$$

2. Wpływ ilości fazy stałej w stosunku do fazy ciekłaj

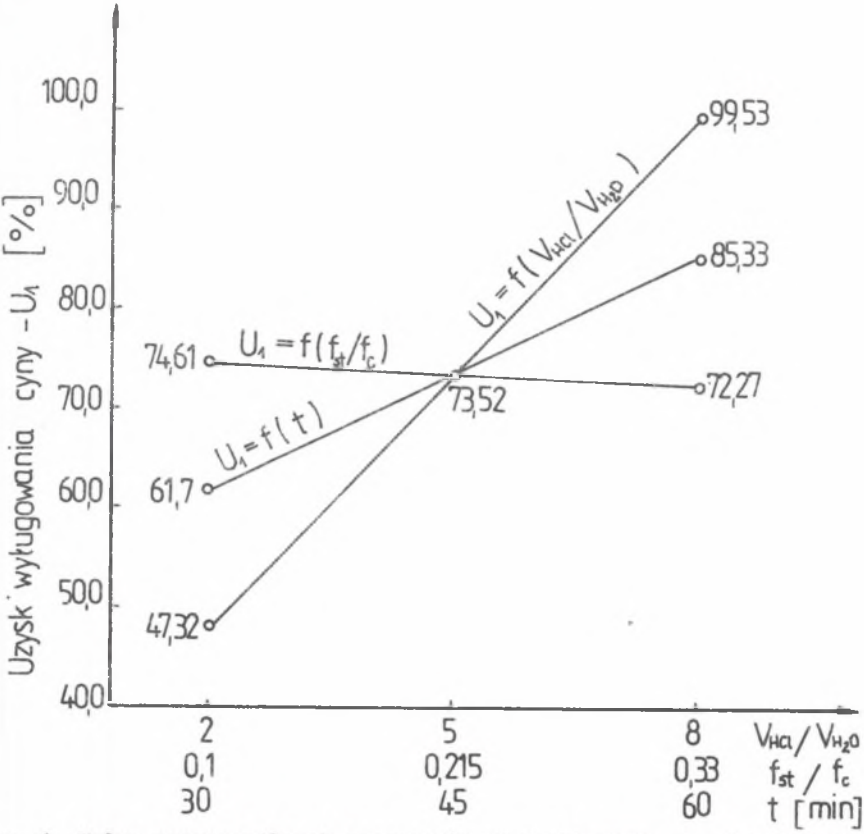
$U_1 = f(f_s/f_c)$:

$$U_1 = 75,862 - 10,87 \cdot f_s/f_c \qquad (3)$$

3. Wpływ czasu ługowania, $U_1 = f(t)$:

$$U_1 = 38,05 + 0,788 \cdot t \qquad (4)$$

Stwierdzono, że zależność ługowania uzysku cyny od parametrów procesu ługowania ma charakter liniowy. Na wzrost uzysku ługowania największy wpływ wywiera stężenie HCl. Wykres powyższych równań regresyjnych dla zadanych warunków parametrów zmiennych przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wpływ poszczególnych parametrów na uzysk cyny U_1 w procesie ługowania odpadów elektronicznych:

V_{HCl}/V_{H_2O} - objętość stężonego HCl (1,19 g/cm^3) w odniesieniu do objętości wody, f_s/f_c - masa naważki odpadów do objętości roztworu ługującego, t - czas ługowania, min

Fig. 1. The influence of each parameter on tin recovery U_1 from electronic scrap in leaching process:

V_{HCl}/V_{H_2O} - the volume ratio of concentrated HCl (1,19 g/cm^3) to water, f_s/f_c - the weight of scrap material to volume of leaching solution, t - time, min

Na podstawie otrzymanego wykresu stwierdzono, że najbardziej odpowiednie warunki do uzyskania maksymalnego stopnia odzysku cyny w procesie ługowania istnieją przy parametrach:

$V_{HCl}/V_{H_2O} = 8, \quad f_s/f_c = 0{,}215, \quad t = 45$ min

Przy wyżej podanych warunkach przeprowadzono doświadczenie sprawdzające. Uzyskano całkowity stopień wyługowania cyny = 100%. Dodatkowo przeprowadzono próbę przedłużając czas ługowania do 60 min. Stwierdzono, że w efekcie daje to niekorzystne rezultaty, widoczne we wzroście stężenia zanieczyszczeń Fe i Ni w roztworze (od 0,018 g/dm^3 Fe i 0,025 g/dm^3 Ni do odpowiednio 0,096 g/dm^3 Fe i 0,054 g/dm^3 Ni).

3.2. Określenie optymalnych warunków odzysku cyny w procesie cementacji z roztworów HCl za pomocą proszku cynku

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń uzyskano równanie regresji opisujące proces cementacji, adekwatne z przyjętym poziomem istotności $\alpha = 0{,}05$ ($F_{obl} = 10{,}26 < F_{0,05;3;2} = 19{,}6$):

$$U_2 = 57{,}619 + 1{,}682 \cdot m_p/m_s + 1{,}836 \cdot t + 0{,}0915 \cdot T + 0{,}0247 \cdot m_p/m_s \cdot t - 5{,}23 \cdot 10^{-3} \cdot t \cdot T \tag{5}$$

W celu określenia optymalnych warunków maksymalnego uzysku cementacji U_2 przeprowadzono analogicznie do pkt. 3.1 analizę równania regresji (5) przy zadanych wartościach dwóch parametrów i wartości zmiennej trzeciego parametru. Za wartości zadane obrano punkty centralne macierzy planowania:

1. m_p/m_s - zmienna, $t = 17{,}5$ min, $T = 313$ K
2. t - zmienna, $m_p/m_s = 5$, $T = 313$ K
3. T - zmienna, $m_p/m_s = 5$, $t = 17{,}5$ min

Po podstawieniu wartości zadanych do równania regresji (5) otrzymano równania będące wykładniami wpływu poszczególnych parametrów na uzysk cementacji cyny:

1. Wpływ ilości czynnika cementującego - cynku w stosunku do ilości stechiometrycznej m_p/m_s, $U_2 = f(m_p/m_s)$:

$$U_2 = 89{,}742 + 1{,}25 \cdot m_p/m_s \tag{6}$$

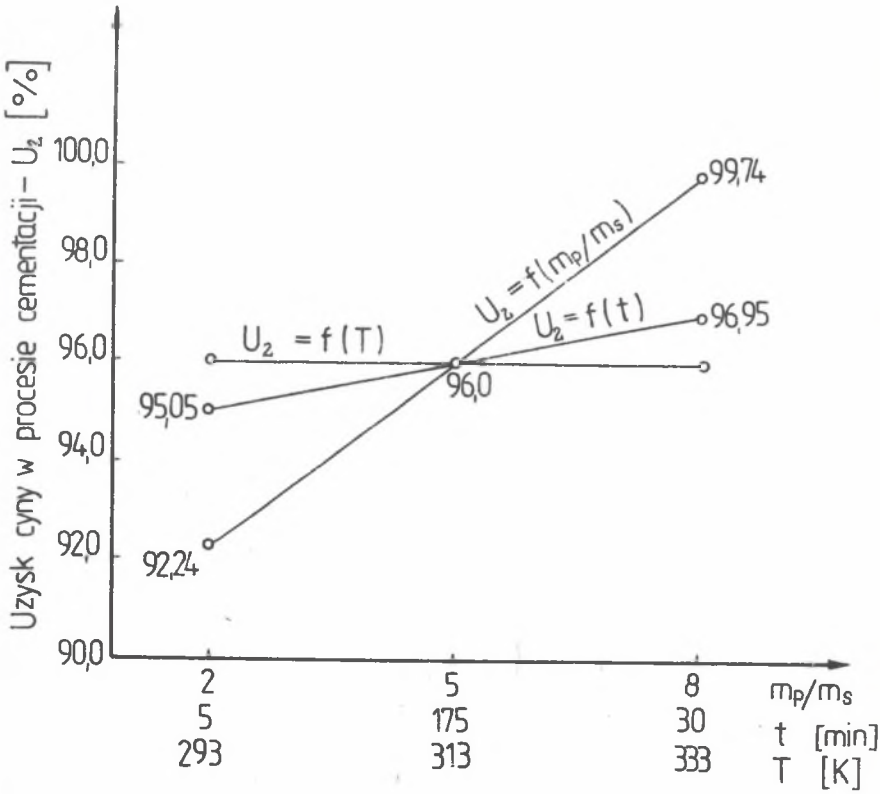
2. Wpływ czasu cementacji, $U_2 = f(t)$:

$$U_2 = 94{,}669 + 0{,}076 \cdot t \tag{7}$$

3. Wpływ temperatury, $U_2 = f(T)$:

$$U_2 = 96,0 \tag{8}$$

Wartości współczynników równań regresji świadczą w sposób przybliżony o wpływie poszczególnych parametrów na stopień wycementowania cyny. Wynika z tego, że decydujący wpływ na cementację cyny ma ilość czynnika cementującego - cynku. Z analizy wpływu temperatury na uzysk cementacji wynika, że dla procesu: $m_p/m_s = 5$, $t = 17,5$ min; temperatura procesu w zakresie 293 - 333 K; brak jest istotnego oddziaływania temperatury procesu na uzysk.



Rys. 2. Wpływ poszczególnych parametrów na uzysk cyny U_2 w procesie cementacji:

m_p/m_s - masa cynku w odniesieniu do ilości stechiometrycznej, T - temperatura, K; t - czas cementacji, min

Fig. 2. The influence of each parameters on tin recovery U_2 in cementation process:

m_p/m_s - the weight ratio of zinc powder to stoichiometry, T - temperature, K; t - time, min

Wykresy równań regresyjnych dla warunków zadanych parametrów zmiennych przedstawiono na rys. 2. Kierując się wymaganiem otrzymania maksymalnego uzysku cementacji należałoby zastosować następujące warunki cementacji:

$m_p/m_s = 8$, $t = 17,5$ min, temperatura 313 K.

W celu sprawdzenia otrzymanych wartości uzysku wynikających z równania regresji (6) przeprowadzono dwa doświadczenia sprawdzające w optymalnych warunkach i otrzymano uzyski cementacji cyny równe 99,96% i 99,97%.

4. Zachowanie się pozostałych składników odpadów elektronicznych ocynowanych podczas ługowania w HCl

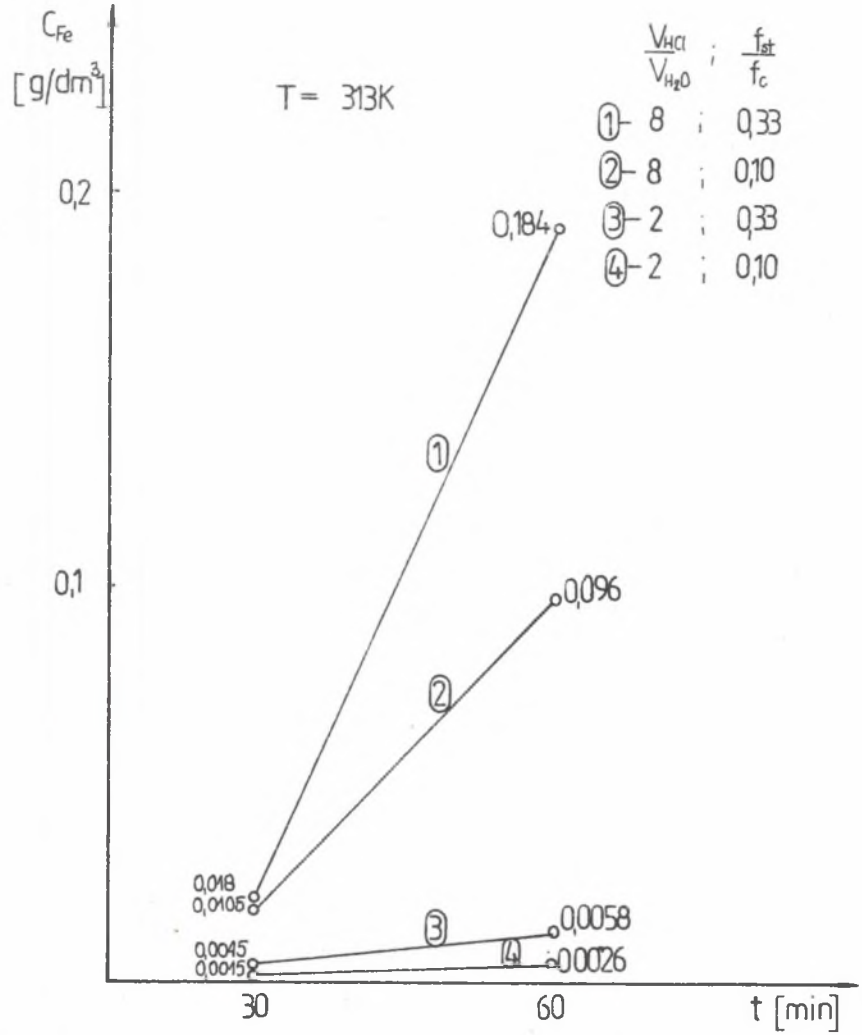
Podłożem odpadów jest stop trzech metali: niklu, kobaltu i żelaza. Ich zawartość w odpadach jest następująca: 57,9% Fe, 35,3% Ni, 0,5% Co. Stopień rozpuszczania się podłoża odpadów ocynowanych w zależności od warunków procesu ługowania zobrazowano w tabl. 1. W roztworze po ługowaniu nie stwierdzono kobaltu.

Tablica 1

Rozpuszczanie się podłoża odpadów ocynowanych, tj. Fe, Ni w zależności od warunków procesu ługowania

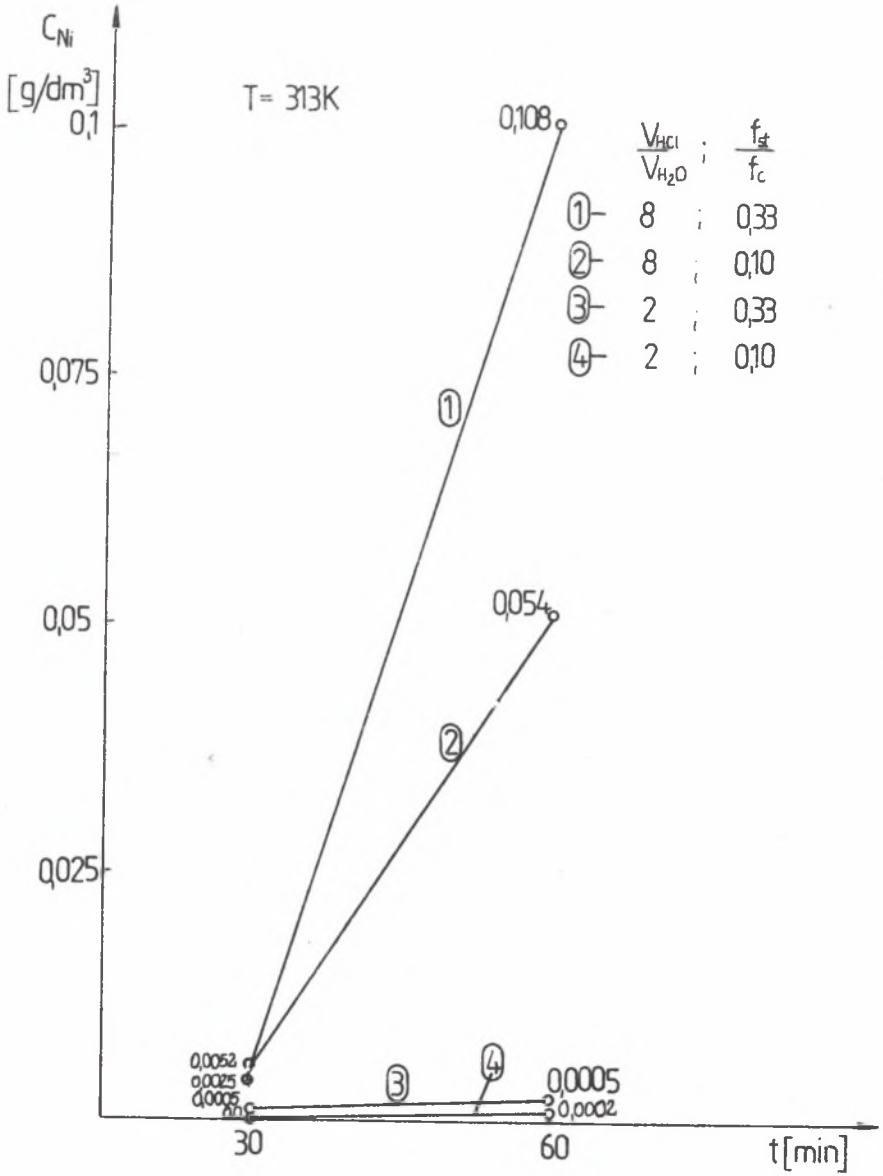
Stężenie HCl V_{HCl}/V_{H_2O}	f_s/f_c (masa fazy stałej do obj. fazy ciekłej)	Czas t (min)	Stężenie Fe w roztworze g/dm^3	Stężenie Ni w roztworze g/dm^3
8	0,33	60	0,184	0,108
2	0,33	60	0,0058	0,0005
8	0,10	60	0,096	0,054
2	0,10	60	0,0026	0,0002
8	0,33	30	0,018	0,0025
2	0,33	30	0,0045	0,0005
8	0,10	30	0,0105	0,0052
2	0,10	30	0,0015	0,0000

Zależność wyługowania żelaza i niklu od czasu ługowania przedstawiono na rys. 3 i 4. Próba stworzenia analogicznego do przypadku rozpuszczania cyny eksperymentu dwupoziomowego nie dała efektu, ze względu na nieadekwatność otrzymanego modelu matematycznego. Z rys. 3 i 4 wynika, że im wyższe stężenie kwasu solnego oraz im dłuższy czas ługowania, tym więcej niklu i żelaza przechodzi do roztworu.



Rys. 3. Zmiana stężenia żelaza w czasie procesu ługowania odpadów elektronicznych w roztworach HCl

Fig. 3. The change of iron concentration during leaching process of electronic scrap in HCl solutions



Rys. 4. Zmiana stężenia niklu w czasie procesu ługowania odpadów elektronicznych w roztworach HCl

Fig. 4. The change of nickel concentration during leaching process of electronic scrap in HCl solutions

Wzrost stężenia zanieczyszczeń w roztworze ma wpływ na jakość otrzymywanej gąbki cynowej. Dopuszczalna zawartość żelaza i cynku w cynie surowej, uzyskanej po przetopieniu gąbki, wynosi około 5% Fe i 1% Zn. Niklu w cynie surowej nie analizuje się. W procesie rafinacji cyny surowej usuwa się cynk do zawartości 0,005 - 0,3% w zależności od gatunku oraz żelazo do zawartości 0,02 - 0,1% (PN-60/H-82204). Stosując cynę do brązów odlewniczych nie ogranicza się zawartości cynku (BN-68/0871-01).

Cyna surowa uzyskiwana po przetopieniu gąbek doświadczalnych posiadała skład chemiczny: Zn 2-5%, Fe 0,1-0,2%, Ni 0,05-0,1%. Pod względem zawartości żelaza i cynku spełniała wymagania co do dalszego przerobu, wyjaśnienia wymaga natomiast ewentualna możliwość rafinacji cyny od niklu.

5. Podsumowanie

W pracy zrealizowano badania nad ustaleniem optymalnych warunków maksymalnego przejścia cyny z odpadów elektronicznych w procesie ługowania roztworami HCl i odzysku cyny z tych roztworów na drodze cementacji. W badaniach zastosowano metodę eksperymentu pełnoczynnikowego 2^3. Na podstawie równań regresji określono optymalne parametry, przy których otrzymano najwyższe uzyski cyny w procesie:

a) ługowania: $V_{HCl}/V_{H_2O} = 8$, $f_s/f_c = 0,215$, $t = 45$ min,
b) cementacji: masa cynku w stosunku do ilości stechiometrycznej $m_p/m_s = 8$, $T = 313$ K, $t = 17$ min.

LITERATURA

[1] Barry B.T.K., Thwaites C.J., Tin and its alloys and compounds, New York 1983.

[2] Hanus D., Zieliński S., Przegląd metod i badań nad odzyskiem cyny z odpadów blachy białej. "Wiadomości Hutnicze" 1972, nr 1.

[3] Balicki S., O niektórych zagranicznych osiągnięciach technologicznych w zakresie odzysku metali wtórnych. "Rudy i Metale Nieżelazne" 1971, nr 3.

[4] Zieliński S., Odzyskiwanie cyny z odpadów blach białych w elektrolitach alkoholowych. "Rudy i Metale Nieżelazne" 1972, nr 6.

[5] Pająkowa I., Metoda przerobu wybrakowanych złącz tranzystorowych. "Rudy i Metale Nieżelazne" 1966, nr 8.

[6] Nowik F.S., Arsow J.B., Optymizacyja prociessow tiechnołogii mietallow metodami planirowanija ekspierimientow, Moskwa 1980.

Recenzent: Doc dr inż. Czesław Mazanek

Wpłynęło do Redakcji 01.03.1988 r.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ОЛОВА ИЗ ЭЛЕКТРОННЫХ ОТХОДОВ

Р е з ю м е

Представлены результаты исследований при определении оптимальных условий извлечения олова из электронных отходов в процессе выщелачивания раствором HCl и в процессе цементации олова из этого раствора порошком цинка. Эксперименты велись методом планирования по полнофакторному плану 2. В результате получены уравнения регрессии, описывающие адекватным образом с принятым уровнем значимости 0,05 процесс выщелачивания и процесс цементации. Анализ уравнений регрессии при заданных значениях двух параметров позволил установить оптимальные условия извлечения олова из отходов.

DETERMINATION OF THE OPTIMUM CONDITIONS
OF TIN RECOVERY FROM ELECTRONIC SCRAP

S u m m a r y

Experimental results of determining the optimum conditions of tin recovery from electronic scrap in leaching process using HCl solutions and tin cementation process from these solutions using zinc powder have been presented in the paper. The experiments have been carried out according to the experimental design, the full-factorial plan 2^3. The regression equations have been established on the basis of the experimental data. These equations describe both the leaching process and cementation process and they appear to be adequate for the accepted significance level of 0,05. An analysis of the regression equations at the given values of two parameters has allowed to determine the optimum conditions of tin recovery from electronic scrap.