

VPLYV MIKROVLNNEJ ENERGIE NA SELEKTÍVNE LÚHOVANIE Pb, Zn a Al Z ELEKTRONICKÉHO ODPADU S VYSOKÝM OBSAHOM Cu

INGRID ZNAMENÁČKOVÁ^a, MICHAL LOVÁS^a, MILAN HÁJEK^b a JIŘÍ SOBEK^b

^a Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice,

^b Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha

znamenackova@saske.sk, lovasm@saske.sk

Došlo 14.9.09, prepracované 2.2.10, prijaté 18.2.10.

Kľúčové slová: mikrovlny, lúhovanie, elektronický odpad, meď, hliník, zinok, olovo

Úvod

Polykomponentné elektrotechnické a elektronické odpady patria k ťažko upraviteľným. Hlavné zložky týchto odpadov sú: oceľ, plasty, papier, neželezné kovy – hliník, meď, zinok, olovo, cín a tiež drahé kovy – zlato, striebro, platina. Úprava, ktorej cieľom je získanie koncentrátov neželezných kovov, využíva rôzne inovované mechanické a fyzikálne spôsoby spracovania odpadov. Po energeticky náročnom zdrobnení (často realizovanom pri kryogénnych teplotách) nasledujú ďalšie operácie: triedenie na sítach, vzduchové rozdrúžovanie, magnetické rozdrúžovanie, rozdrúžovanie v ťažkých suspenziách a pod. Pre rozdrúžovanie týchto odpadov sa javí vhodnou magneto-hydrostatická metóda, ktorá umožňuje rozdrúžovanie materiálov podľa ich hustôt. Touto metódou je možné odseparovať aj rôzne plasty, sklo a získať koncentráty farebných kovov¹. Jednou z možností ďalšieho spracovania odpadov je ich lúhovanie. V posledných rokoch vzrástol záujem o uplatnenie mikrovlnnej energie v procesoch lúhovania^{2–8} a bol zistený jej pozitívny vplyv na výťažnosť sledovaných produktov. Cieľom tohto príspevku je optimalizácia mikrovlnného lúhovania elektronického odpadu a porovnanie výsledkov s klasickým lúhovaním.

Experimentálna časť

Materiál

Na mikrovlnné lúhovanie bol použitý elektrotechnický a elektronický odpad predupravený klasickými úpravníckymi postupmi v ÚVR Mníšek pod Brdy. K experimentom bola použitá vzorka odpadu o zrnitosti 0,07–0,2 cm s obsahom Cu 64,65 %, Al 4,54 %, Zn 0,53 %, Pb 0,16 %.

Metodika

Optimalizačné skúšky mikrovlnného lúhovania boli realizované v upravenej mikrovlnnej peci Whirlpool pri výkone 500 W a teplote varu (104 °C) lúhovacieho činidla (vodný roztok HCl o rôznej koncentrácii).

Kinetika lúhovania bola sledovaná pri rôznych teplotách v mikrovlnnej peci Microsynth (obr. 1) na Ústave chemických procesů AV ČR v Prahe. Mikrovlnné zariadenie Microsynth pozostáva z dvoch magnetrónov s výkonom 500 W (celkový výkon 1000 W), z ponorného teplomera na báze optického vlákna, infračerveného teplomera a magnetického miešadla. Zariadenie má riadiacu jednotku, pomocou ktorej je možné nastavovať teplotu roztoku, čas a výkon.



Obr. 1. Mikrovlnné zariadenie Microsynth

Laboratorne experimenty klasického lúhovania boli realizované v sklenených bankách ponorených do vodného kúpeľa pri teplotách 40 °C, 60 °C, 80 °C a v bode varu 100 °C za stáleho miešania.

Objem lúhovacieho činidla bol 200 ml a pomer lúhovacieho činidla k tuhej fáze K:T = 20 a 40.

Obsah kovov bol stanovovaný pomocou AAS spektroskopie s presnosťou na stotinu percenta.

Štatistická analýza mikrovlnného lúhovania

Analýza bola uskutočnená za použitia modelu experimentu v tvare polynómu⁹:

$$\varepsilon_{Me} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_{123} \quad (1)$$

kde ε_{Me} je výtěžnost kovu do výluhu. Parametre b_0, b_1, \dots, b_{12} boli vypočítané podľa:

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^N a_{0u} y_u}{N}, \quad b_i = \frac{\sum_{u=1}^N a_{iu} y_u}{N}, \quad (2)$$

$$b_{ij} = \frac{\sum_{u=1}^N a_{iu}^2 a_{ju}^2 y_u}{\sum_{u=1}^N a_{iu}^2 a_{ju}^2}, \quad b_{ijk} = \frac{\sum_{u=1}^N a_{iu}^2 a_{ju}^2 a_{ku}^2 y_u}{\sum_{u=1}^N a_{iu}^2 a_{ju}^2 a_{ku}^2},$$

kde $u = 1, 2, \dots, N$ je poradové číslo experimentu, $i, j, k = 1, 2, \dots, n$ je poradové číslo faktora.

Na vyhodnotenie významnosti vplyvu zvolených faktorov na parameter optimalizácie bolo použité testovanie F_S – Fisherovo-Snedecovo kritérium⁹. Lúhovanie vzoriek bolo realizované na základe úplného faktorového plánu typu 2^3 podľa schémy uvedenej v tabuľke I.

Tabuľka I

Plný faktorový plán typu 2^3

X_1 - koncentrácia HCl, X_2 - podiel objemu lúhovacieho činidla k tuhej fáze, X_3 - čas lúhovania

Pokus	X_1	X_2	X_3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	-	-	+
5	+	+	-
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Tabuľka III

Mikrovlonné lúhovanie elektronického odpadu; teplota lúhovania 104 °C

HCl [M] [X_1]	K:T [ml/g] [X_2]	t [min] [X_3]	Výtěžnosť ^a					
			Zn [%]		Pb [%]		Al [%]	
			$\varepsilon_{exp.}$	$\varepsilon_{výp.}$	$\varepsilon_{exp.}$	$\varepsilon_{výp.}$	$\varepsilon_{exp.}$	$\varepsilon_{výp.}$
0,1	20	5	27,50	25,91	9,06	10,88	5,67	6,01
2	20	5	59,38	60,98	30,82	28,99	82,08	80,44
0,1	40	5	30,31	31,90	5,53	3,70	2,87	4,51
0,1	20	30	46,21	47,8	27,72	25,89	27,72	27,38
2	40	5	37,92	36,34	7,53	9,35	50,56	50,23
2	20	30	91,63	90,04	86,1	87,94	91,08	92,69
0,1	40	30	36,57	35,00	3,06	4,89	18,39	16,76
2	40	30	45,00	46,60	56,35	54,51	71,26	71,59

^a $\varepsilon_{výp.}$ - výtěžnosti vypočítané podľa vzťahov 3-5, $\varepsilon_{exp.}$ - výtěžnosti vypočítané z experimentov

Tabuľka II

Faktory mikrovlonného lúhovania

Faktor	Veličina	Dolná (horná) úroveň
[X_1]	HCl [M]	0,1 (2,0)
[X_2]	K: T [ml g ⁻¹]	20 (40)
[X_3]	čas [min]	5 (30)

Výsledky a diskusia

Štatistická analýza

Pri optimalizačných skúškach boli experimentálne sledované nasledujúce faktory uvedené v tab. II.

Mikrovlonné lúhovanie bolo realizované v bode varu lúhovacieho roztoku. Za parameter optimalizácie bola zvolená výtěžnosť kovov do roztoku ε_{Me} . Optimum $\varepsilon_{Me} = 100$. Výtěžnosti získané za týchto podmienok sú uvedené v tab. III.

Po previerke významnosti faktorov majú účelové funkcie tvary:

pre zinok:

$$\varepsilon_{Zn} = 46,82 + 11,67X_1 - 9,37X_2 + 8,04X_3 - 7,66X_1X_2 + 1,79X_1X_3 - 4,70X_2X_3 \quad (3)$$

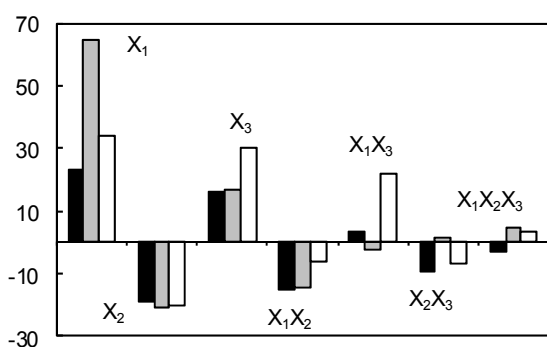
pre olovo:

$$\varepsilon_{Pb} = 28,27 + 16,93X_1 - 10,16X_2 + 15,04X_3 - 3,11X_1X_2 - 3,45X_1X_3 + 10,99X_2X_3 \quad (4)$$

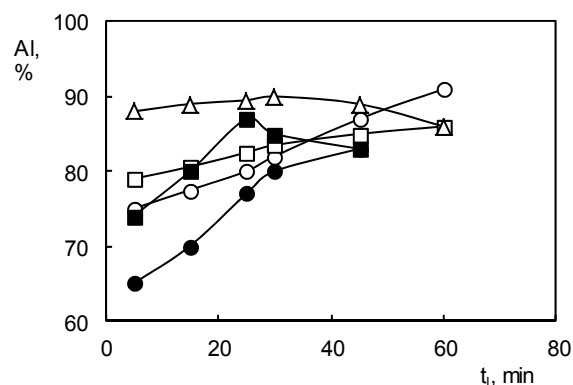
pre hliník:

$$\varepsilon_{Al} = 43,70 + 30,04X_1 - 7,93X_2 + 8,41X_3 - 4,90X_1X_2 + 2,28X_1X_3 \quad (5)$$

V prípade vylúhovania medi bola výtěžnosť nevýznamná. Výtěžnosti vypočítané podľa rovníc (3)–(5)



Obr. 2. Pareto diagram pre hlavné efekty a interakcie; X_1 – koncentrácia HCl, X_2 – podiel objemu lúhovacieho činidla k tuhej fáze, X_3 – čas lúhovania, ■ Zn, ■ Al, □ Pb



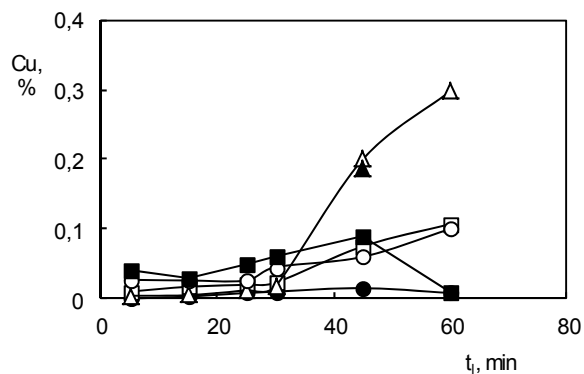
Obr. 4. Vplyv teploty na výťažnosť Al pri mikrovlnnom (MO) a konvenčnom (KO) ohreve (pH 2, K:T=20); ○ MO = 60 °C, □ MO = 80 °C, △ MO = 100 °C, ● KO = 60 °C, ■ KO = 80 °C

a hodnoty z experimentálne získaných údajov sú uvedené v tab. III a výrazne sa nelíšia.

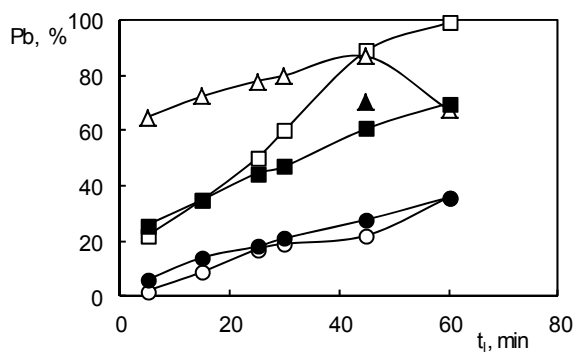
Vplyv sledovaných faktorov a ich vzájomných interakcií na výťažnosť konkrétnych kovov bol rôzny (obr. 2). Pozitívny je predovšetkým vplyv koncentrácie lúhovacieho činidla a času lúhovania. Maximálna výťažnosť Pb, Zn a Al sa pohybovala okolo 90 % a bola dosiahnutá pre 2 M-HCl, K:T = 20 po 30 min lúhovania.

Porovnanie priebehu mikrovlnného a klasického lúhovania elektronického odpadu

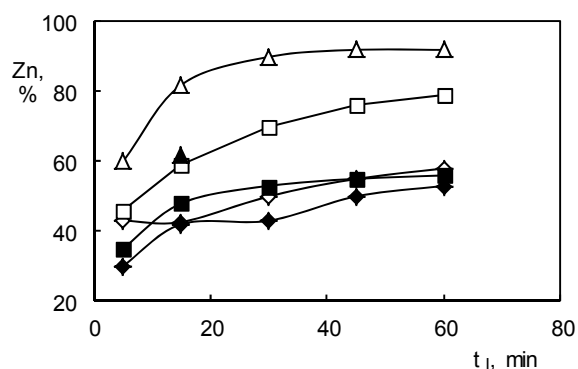
Na základe predchádzajúcich výsledkov bol sledovaný priebeh mikrovlnného a klasického lúhovania elektroodpadu pri pH 2 a pomere K:T = 20 a rôznych teplotách. Vplyv času lúhovania na výťažnosť Pb, Zn a Al je uvedený na obr. 3–5.



Obr. 5. Vplyv teploty na výťažnosť Cu pri mikrovlnnom (MO) a konvenčnom (KO) ohreve (pH 2, K:T = 20); ○ MO = 60 °C, □ MO = 80 °C, △ MO = 100 °C, ● KO = 60 °C, ■ KO = 80 °C, ▲ KO = 100 °C



Obr. 3. Vplyv teploty na výťažnosť Pb pri mikrovlnnom (MO) a konvenčnom (KO) ohreve (pH 2, K:T=20); ○ MO = 60 °C, □ MO = 80 °C, △ MO = 100 °C, ● KO = 60 °C, ■ KO = 80 °C, ▲ KO = 100 °C



Obr. 6. Vplyv teploty na výťažnosť Zn pri mikrovlnnom (MO) a konvenčnom (KO) ohreve (pH 2, K:T = 20); ◇ MO = 60 °C, □ MO = 80 °C, △ MO = 100 °C, ◆ KO = 60 °C, ■ KO = 80 °C, ▲ KO = 100 °C

Výtěžnosť Pb, Zn a Al bola závislá na teplote, čase a spôsobe lúhovania. V prípade mikrovlnného ohrevu pri teplote 60 °C bola po 60 min výtěžnosť Al 91 %, kým pri klasickom ohreve 83 %. Pri teplote 80 °C prakticky všetko Pb prešlo po 60 min do roztoku v prípade mikrovlnného lúhovania, kým pri klasickom lúhovaní bola výtěžnosť okolo 60 %. Pozitívny vplyv mikrovlnnej energie bol zistený aj v prípade lúhovania zinku. Výhodou oboch spôsobov lúhovania je, že meď sa prakticky nelúhovala (výtěžnosť Cu nižšia ako 0,5 %).

Záver

Pri lúhovaní elektronického odpadu s obsahom Cu 64,65 %, Al 4,54 %, Zn 0,53 % a Pb 0,16 % konvenčným a mikrovlnným ohrevom za použitia 2 M-HCl ako lúhovacieho činidla bolo zistené, že mikrovlnné lúhovanie je podstatne účinitejšie. Maximálna výtěžnosť pri mikrovlnnom lúhovaní Al, Zn a Pb dosahovala až 90 %, kým pri konvenčnom lúhovaní iba 60 až 83 %, pričom vylúhovanie medi bolo zanedbateľné. Metóda tak umožnila separáciu medi od ostatných kovov.

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV –51 – 035505 a VEGA č. 02/0087/08.

LITERATÚRA

- Jakabský Š., Lovás M., Mockovčiaková A., Hredzák S.: *Magnetohydrodynamics* 4, 473 (2007).
- Lovás M., Murová I., Mockovčiaková A., Rowson N., Jakabský Š.: *Sep. Purific. Technol.* 31, 231 (2003).
- Al-Harashsheh M., Kingman S.: *Hydrometallurgy* 3-4, 189 (2004).
- Al-Harashsheh M., Kingman S., Bradshaw S.: *Int. J. Mineral Proc.* 2-4, 198 (2006).
- Kováčková M.: *Dizertačná práca*. Ústav geotechniky SAV, Košice 2007.
- Al-Harashsheh M., Kingman S.: *Chem. Eng. Process.: Process Intensification* 10, 883 (2007).
- Vereš J., Lovás M., Jakabský Š.: *13th Conference on Environment and Mineral Processing*, Part II (Fečko, P., Čablík, V., ed.), 283, VŠB TU, Ostrava 2009.
- Laubertová M., Havlík T., Gaľová P.: *Acta Metall. Slov.* 4, 270 (2003).
- Leško M.: *Úpravnícka technologická analýza*. VŠT Košice, Košice 1983.

I. Znamenáčková^a, M. Lovás^a, M. Hájek^b, and J. Sobek^b (^aInstitute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Košice, ^bInstitute of Chemical Processes, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **The Effect of Microwave Energy on Selective Leaching of Pb, Zn and Al from the Electronics Waste with High Cu Contents**

The paper deals with the use of conventional and microwave-assisted leaching of copper, aluminium, zinc and lead from electronics scrap using 2 M HCl. The method has been investigated to improve the yields of extracted metals and to reduce the processing time. The leaching was carried out at the boil of the acid. The experiments were performed in a modified microwave oven, applying a full factorial design involving the acid concentration, the liquid/solid ratio and irradiation time. The impact factors and their interactions affecting the metal yields were different. The maximum recovery of Al, Zn, Pb was up to 90 % at 30-min leaching. The dissolution of Cu was negligible. The yields of Pb and Al were dependent on temperature, time and the method of leaching. The yields were 91 % after 60 min of microwave heating at 60 °C, and 83 % in the case of conventional heating. At 80 °C virtually all Pb went into solution after 60-min microwave leaching, while the yield of the conventional leaching was only 60 %.