

Predelava sekundarnih surovin z majhnim deležem plemenitih kovin

Treatment of scrap with low content of precious metals

D. Dretnik, Rudnik Mežica - MPI d.o.o., Mežica

M. Iglar, Rudnik Mežica, Razvojno - raziskovalni sektor, Mežica

A. Paulin, FNT, Oddelek za montanistiko

Raziskane so nekatere možnosti predelave sekundarnih surovin in odpadkov z majhnim deležem plemenitih kovin s ciljem, pridobiti plemenite kovine v čisti obliki in s čim večjim izkoristkom. Gre za predelavo odpadkov elektronike, računalnikov, telefonov, izrabljenih avtomobilskih katalizatorjev, najrazličnejših odpadkov fotografske industrije, odpadkov iz pridobivanja in pretaljevanja plemenitih kovin ter odpadkov, ki nastajajo pri obdelavi plemenitih kovin. Nekatere od teh kovin smo pretapljali skupaj s svinčevimi surovinami, saj se v svincu plemenite kovine dobro topijo. Skušali smo izkoristiti vse tehnične in tehnološke možnosti talilnice svinca ter smo za vsak material iskali optimalne načine predelave glede izkoristkov plemenitih kovin, stroškov predelave in varovanja okolja.

Ključne besede : sekundarne surovine, odpadki, plemenite kovine, predelava odpadkov

Some possibilities of treatment of scrap and wastes with a low content of precious metals were analyzed in order to recover pure precious metals with the highest possible yield. This means, the treatment of electronics, computer, telephones scrap, automotive exhaust catalysts, various waste of photographic industry, scrap and wastes from winning and remelting of precious metals, and scrap and wastes from manufacturing and finishing jewellery. Some of scrap was smelted together with lead raw materials since precious metals are well soluble in lead. All the technical and technological advantages of lead smelter were applied, and the optimal processes for treatment of scrap and wastes for single type of raw materials were looked for regarding the yield of precious metals, the processing costs, and the pollution control.

Key words : scrap, wastes, precious metals, recovery of metals

1 Uvod

Na prostoru Slovenije se v vedno večjih količinah pojavljajo materiali že izrabljenih naprav, instrumentov in podobno, ki vsebujejo majhne količine plemenitih kovin - srebra, zlata, platine, rodija in paladija. Večinoma so to odpadki, nekateri med njimi tudi posebni in nevarni odpadki. Ker smo se v našem podjetju že v preteklosti ukvarjali s pridobivanjem srebra in zlata iz svinčevih koncentratov, razpolagamo z določenimi izkušnjami in opremo na tem področju.

2 Materiali, ki vsebujejo plemenite kovine

Začetki dela segajo v leto 1988, ko smo pričeli z zbiranjem informacij. Plemenite kovine se uporabljajo v filmski industriji (srebro) pri izdelavi različnih katalizatorjev

(platinske kovine), v elektrotehniki in elektroniki (srebro, zlato, platinske kovine), v zobozdravstvu in za nakit. Glede na delež plemenitih kovin v sekundarnih surovinah lahko le-te razvrstimo v več razredov. Predelava sekundarnih surovin z več kot 5 % plemenitih kovin ni problematična, pač pa je težavna ekonomska predelava sekundarnih surovin in odpadkov z manj kot 1 % plemenitih kovin. V to skupino spadajo:

- sestavni deli elektronskih naprav (elektronske kartice, konektorji, kontaktorji)
- izmet hibridnih vezij
- avtomobilski katalizatorji
- odpadki iz fotografske industrije (odpadni filmi, fiksirne kopeli)
- različni odpadki iz pretaljevanja plemenitih kovin.

3 Proizvodnja plemenitih kovin iz sekundarnih surovin

Proizvodnja plemenitih kovin iz sekundarnih surovin ima nekatere značilnosti:

- Plemenite kovine, pridobljene iz sekundarnih surovin, se po kakovosti ne razlikujejo od tistih, ki so pridobljene iz primarnih surovin.
- Proizvodnja plemenitih kovin iz sekundarnih surovin močno niha v odvisnosti od trenutnih borznih cen teh kovin.
- Delež plemenitih kovin v nekaterih standardnih elementih (elektronske kartice) zaradi zniževanja stroškov močno upada.

4 Način predelave sekundarnih surovin, ki vsebujejo plemenite kovine

Tehnološko zahtevna je predvsem predelava sekundarnih surovin in odpadkov, ki vsebujejo majhen delež plemenitih kovin. Sem spadajo izrabljene elektronske naprave, računalniki, telefoni, avtomobilski katalizatorji in podobno. Tudi odpadni fotografski materiali imajo malo srebra, vendar je pridobivanje srebra iz njih relativno enostavnejše. Glavna težava pri teh sekundarnih surovinah je v tem, da vsebujejo številne druge kovine v veliko večjih deležih kot plemenite kovine. Zato je v večini primerov nujno predhodno razstavljanje in razvrščanje, pa je kljub temu delež plemenitih kovin v razvrščenem odpadku še vedno zelo majhen, v večini primerov okoli 0,1 %.

5 Raziskave v podjetju MPI

V okviru razvojno - raziskovalnega projekta smo izvršili poskuse predelave naslednjih vrst sekundarnih surovin in odpadkov z majhnim deležem plemenitih kovin:

Pregled najnovejše dosegljive literature daje opise naslednjih tehnologij:

1. Predelava razvrščenega računalniškega odpada

- taljenje z ostalimi sekundarnimi bakrovimi surovinami v sekundarni topilnici bakra (Norddeutsche Affinerie Hamburg)
- pirolizni postopek (BC Berlin), predvsem za z bakrom kaširan papir in steklena vlakna, pa tudi elektronske kartice
- mehansko razvrščanje odpada, ki je bil predhodno razstavljen in grobo razvrščen na sestavine (kabli, elektronske kartice, zasloni, ohišja, firmi Inter-Recycling Švica in Schenk Nemčija)
- hidrometalurška predelava s predhodnim razstavljanjem in razvrščanjem ter naknadnim luženjem delov, ki so prevlečeni s plemenitimi kovinami (IBM ZDA)

2. Predelava izrabljenih avtomobilskih katalizatorjev

- hidrometalurški postopek, ki sestoji iz dveh variant:
 - selektivno raztapljanje plemenitih kovin
 - raztapljanje podlag
- pirometalurški postopek, ki sloni na zažlindranju keramične podlage in zbiranju plemenitih kovin v bakru, svincu, niklju ali železu.

Material	Opis materiala	Tehnologija predelave
A. Laboratorijski poskusi		
1-izmet hibridnih vezij	na ploščice iz čistega Al_2O_3 debeline 0,5 mm so nanešene s sitotiskom paste različnih kovin: Ag, Ag + Pd, RuO_2 itd.	a taljenje v peči, kislinsko raztapljanje z izločanjem Ru ter naknadno ločenje Pb in Ag b razkroj pri povišani temperaturi z izločanjem Ru, raztapljanje Ag in Pd v kislini ter ločenje Ag in Pd c raztapljanje Ag in Pd v kislini, razklop Ru in Al_2O_3 ter ločenje Pd in Ag
B. Polindustrijski poskusi		
1-razvrščeni odpadki elektronike	odpadke so sestavljale predvsem elektronske kartice, kontaktorji in konektorji	-taljenje skupaj s svinčevimi surovinami v bobnasti peči -ločena predelava surovega svinca v rafinaciji s koncentracijo plemenitih kovin v Ag-Pb-Zn zlitini -predelava trojne zlitine v obratu

Material	Opis materiala	Tehnologija predelave
		za pridobivanje plemenitih kovin z izločanjem čistega Ag in Au
2-razvrščeni računalniški odpadki	ročno razvrščeni odpadki z vsebnostjo plemenitih kovin iz večjega računalniškega sistema, ki so vsebovali elektronske kartice, tranzistorje, tračne kable, pozlačene kontakte in žico, upore itd.	-taljenje skupaj s svinčevimi surovinami v jaškasti peči -ločena predelava surovega svinca v rafinaciji s koncentracijo plemenitih kovin v Ag-Pb-Zn zlitini -predelava trojne zlitine v obratu za pridobivanje plemenitih kovin z izločanjem čistega Ag in Au
3-izrabljeni avtomobilski katalizatorji	zlomnina keramičnega satovja z naparjeno plastjo Pt in Rh	-taljenje skupaj s svinčevimi surovinami v bobnasti peči -ločena predelava surovega svinca v rafinaciji s koncentracijo plemenitih kovin v Ag-Pb-Zn zlitini -predelava trojne zlitine v obratu za pridobivanje plemenitih kovin s ciljem izločanja čiste Pt in čistega Rh
4-pepeli filmov	sežgani poliestrski filmi, rentgenski posnetki in fotografski papir	-taljenje skupaj s svinčevimi surovinami v bobnasti peči -ločena predelava surovega svinca v rafinaciji s koncentracijo plemenitih kovin v Ag-Pb-Zn zlitini -predelava trojne zlitine v obratu za pridobivanje plemenitih kovin z izločanjem čistega Ag
5-odpadni rentgenski filmi	eksponirani in neeksponirani rentgenski filmi	-preizkusili smo tri variante za prvo fazo a piroliza filmov b sežig filmov v bobnasti peči z dodatkom kisika c raztapljanje vrhnje plasti filmov v fiksirju -taljenje ostankov s svinčevimi surovinami v bobnasti peči -nadalje enaka predelava kot B 4
6-različni odpadki iz pridobivanja Ag	kosovna in granulirana žlindra iz pretaljevanja Ag, ostanki izzidave peči za proizvodnjo srebra	-predhodna priprava: razvrščanje, drobljenje -taljenje skupaj s svinčevimi surovinami v bobnasti peči -nadalje enaka predelava kot B 4
7-zlomnina retort	zlomnina grafitnih retort in loncev za pretaljevanje Ag	-predhodno drobljenje -dodatek v jaškasto peč za pridobivanje svinca -nadalje enaka predelava kot B 4
8-odpadni fiksir	odpadne fiksirne kopeli iz postopka razvijanja filmov	-elektroliza fiksirja -filtriranje -pretaljevanje oborine in dodatek kovinske zlitine v kupelacijsko peč -uporaba filtrata za raztapljanje vrhnje plasti neeksponiranih filmov

Material	Opis materiala	Tehnologija predelave
9-odpadki iz obdelave plemenitih kovin	mulji in suhi ostanki, ki nastanejo pri obdelavi dragih kovin (brušenju, čiščenju, poliranju)	-sušenje -pretaljevanje v grafitni retorti -varianti: a dodatek kovine v kupelacijo in nadaljna predelava skupaj z drugimi materiali, ki vsebujejo Ag in Au b granuliranje kovine in hidro-metalurška obdelava z izločanjem čistega Ag in Au

6 Rezultati raziskav

Glede na fizikalno - kemične lastnosti preiskanih materialov, njihovo količino in glede na razpoložljivo opremo, smo skušali določiti optimalno tehnologijo predelave za vsako vrsto teh snovi. Pod tem pojmom pa razumemo čimvišji izkoristek plemenitih kovin ob čimmanjših stroških predelave ter čimmanjšemu negativnemu vplivu na okolje.

Zato smo za nekatere faze predelave izbirali tudi variantne načine (A1, B5, B9). Na osnovi teh raziskav lahko že s precejšnjo gotovostjo opredelimo, katere od teh materialov bi v bodoče predelovali v našem podjetju, kateri pa zaradi slabših izkoristkov plemenitih kovin ali negativnih vplivov na okolje niso primerni za predelavo. Za dokončno oceno bo treba izvršiti še nekatere dodatne raziskave predvsem pri predelavi večjih količin.

7 Zaključek

Smatramo, da so raziskave v tej smeri potrebne in koristne, saj tudi v Sloveniji nastajajo znatne količine teh odpadkov (elektronika, računalništvo, fotografija), ki v precejšnji meri nekontrolirano končajo na deponijah komunalnih odpadkov.

Predelava večine teh materialov pa je možna le skupaj z bakrom ali svincem.