

УДК 669.23

## Переработка радиоэлектронного лома методом индукционной гарнисажной плавки

А. В. Шкульков, канд. техн. наук,

Всероссийский научно-исследовательский институт токов высокой частоты им. В. П. Володина (Санкт-Петербург)

*В работе предложено использовать индукционную гарнисажную плавку при переработке радиоэлектронного лома. Рассмотрены два металлургических агрегата: непрерывной и садочной плавки, в которых гарнисаж формируется холодным тиглем. Удельная производительность плавильной поверхности (съем) агрегатов по сырью составляет 200–350 кг/(м<sup>2</sup>·ч). Извлечение золота и платины в коллектирующий сплав составляет 96–98 %. Температура процесса 1800–2000 °С обеспечивает практически полное разложение органической части лома.*

Проблема утилизации отходов, образующихся в результате технической деятельности человека, или техногенного сырья, возрастает с развитием технического прогресса. Образуются все новые потоки отходов, содержащие ценные компоненты и требующие рецикла. Среди таких отходов обратим внимание на радиоэлектронный лом (РЭЛ). Этот вид техногенного сырья особенно четко выделился в связи с развитием мобильной связи и в последние годы рост его объема превышает возможности переработки. В то же время, наличие в нем драгоценных металлов (ДМ) диктует необходимость его утилизации.

Одним из широко используемых технологических приемов переработки РЭЛ является пирометаллургия [1, 2]. Плавку ведут как в печах с органическим топливом, так и в электродуговых печах.

Анализируя процессы передачи энергии от энергоносителя к сырью в рассмотренных способах плавки, необходимо отметить многоступенчатость преобразования энергии, которое происходит прежде, чем энергия достигает объема реакционно-шлаковой зоны (РШЗ), где она поглощается. Независимо

от теплоносителя передача энергии происходит путем теплопередачи к поверхности шлака и частицам сырья. Далее путем конвекции шлака теплота передается с поверхности в объем РШЗ, где и происходят основные физико-химические процессы.

Следовательно, сколь бы ни был высоким термический потенциал источника теплоты, в рассматриваемых технологических процессах существуют термические сопротивления передаче энергии от ее источника к реакционной зоне в виде кондуктивных механизмов теплопередачи от источника к поверхности шлака и сырья, конвекции в объеме реакционной зоны. Это накладывает энергетические ограничения на скорость протекания физико-химических процессов в РШЗ и ограничивает технико-экономические возможности рассматриваемых процессов.

С другой стороны, существует проблема огнеупоров, ограничивающих температурный диапазон ведения процесса и требующих регулярной замены и последующей переработки, поскольку они содержат ДМ.

Идеальным способом решения отмеченных проблем является ме-

тод подведения энергии непосредственно в объем реакционной зоны.

Техническая реализация такой задачи возможна при индукционном нагреве реакционной зоны, удерживаемой в гарнисаже, в свою очередь, формируемом холодным тиглем. При этом жидкая реакционная зона одновременно является средой для преобразования электрической энергии в тепловую и средой для протекания физико-химических реакций, в том числе восстановления металлов. Совмещение в одном объеме реакционной зоны и зоны выделения энергии обеспечивает прямое поступление энергии в зону реакций и снимает энергетические ограничения на скорость протекания процессов, что позволяет в полной мере реализовать кинетические возможности жидкофазных реакций. Вместе с тем, образование гарнисажа исключает необходимость в применении огнеупоров.

Экспериментальные исследования нового способа восстановления плавки при переработке гальванических шламов и пылей показали высокую эффективность процесса, возможность расширения температурного диапазона про-

Таблица 1

Технико-экономические показатели индукционной гарнисажной плавки в садочном и непрерывном режимах для двух видов РЭЛ

Режим плавки	Вид РЭЛ	Удельная производительность $P_p$ , кг/(м <sup>2</sup> ·ч)	Удельные затраты электроэнергии $\Sigma W$ , кВт·ч/кг	Коэффициент выхода	
				сплава	шлака
Непрерывный	Печатные платы с элементами	350	3,1–3,6	0,40	0,90
Садочный	Керамические конденсаторы	200	5,0	0,17	1,0



Технологический блок металлургического агрегата при непрерывной переработке РЭЛ (дверь блока открыта)

ведения металлургических процессов благодаря отсутствию огнеупорных материалов в конструкции печей. Рассчитанная на основе экспериментальных данных удельная производительность плавильной поверхности (съем) металлургического агрегата по исходному сырью  $P_p$  в 2–2,5 раза превышала аналогичный показатель электродуговых печей при получении Fe–Ni–Cr сплавов и на порядок — при получении Al–Si–Fe сплавов [3].

На основе полученных данных были разработаны и созданы макет и опытная установка для переработки РЭЛ. Макет установки имеет холодный тигель диаметром 0,19 м и рабочую частоту тока 1,76 МГц. В нем реализовывался садочный технологический процесс с загрузкой сырья массой 20–25 кг. На опытной установке реализовывался непрерывный процесс переработки в холодном тигле диаметром 0,27 м, имеющем сливной носок для удаления шлака, и перемещающийся под для удаления из печи металлического сплава. Рабочая частота составляла 0,88 МГц [4].

Первоначально в печи формируется реакционно-шлаковая зона, вместе с которой образуется гарнисаж. На поверхность расплава подается шихта и происходит плавление ее минеральной и металлической частей. Одновременно происходит разложение, частичный пиролиз и сгорание органической части шихты. Образующийся углерод поглощается РШЗ с образованием оксикарибидов и карбидов. Под воздействием конвекции происходит интенсивное перемешивание расплава и перенос реагентов по всей реакционно-шлаковой зоне. Протекают реакции восстановления минераль-

ной части сырья. Образующиеся капли расплавленных металлов коагулируют, являясь коллектором для ДМ, и сплав скапливается в нижней части РШЗ. Параметры печи выбираются такими, чтобы нагрева металла в электромагнитном поле индуктора не происходило.

Технологический режим индукционной гарнисажной плавки зависит от состава РЭЛ. В табл. 1 приведены характерные технико-экономические показатели процесса для двух видов сырья: печатных плат с электронными компонентами и керамических конденсаторов.

Первый вид сырья перерабатывался непрерывной плавкой с получением шлака в системе CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O. При этом кремнезем и оксид алюминия во всех случаях поступал из минеральной составляющей сырья, а в качестве флюсов вводили 30 масс. % извести и 10 масс. % натриевого стекла. Глубина ванны шлакового расплава в процессе плавки составляла 0,12–0,15 м, температура расплава — 1800–1900 °С. Выпуск шлака организован таким образом, чтобы шлак к сливному носку поступал из нижних обедненных ДМ слоев РШЗ. Такое решение позволило при непрерывном выпуске шлака обеспечить суммарное содержание в нем ДМ не более 450 г/т. Из-

влечение золота в металлический сплав составляет не менее 96 %. На рисунке приведен общий вид опытной установки при работе с непрерывным сливом шлака.

Второй вид сырья перерабатывался в садочном режиме с введением в качестве флюсов кварцевого песка и натриевого стекла. Температура расплава поддерживалась на уровне 1850 °С. Извлечение платины и палладия в металлический сплав составляет 95–97 % и около 75 %, соответственно. Низкое извлечение палладия в сплав, вероятно, объясняется его взаимодействием с активными реагентами сырья и переходом в возгоны, в состав которых преимущественно входят цинк, свинец, саж.

Химический состав полученных сплавов приведен в табл. 2.

РЭЛ содержит значительное количество пластмасс, которые при попадании в РШЗ разлагаются и сгорают. В частности, в печатных платах содержание летучих со-

Таблица 2

Химический состав сплавов (масс. %), полученных при переработке РЭЛ

Вид РЭЛ	Au	Ag	Pt	Pd	Cu	Ni	Fe	Sn	Pb	Si
Печатные платы с элементами	0,72	0,62	0,04	0,09	35–45	8–12	10–15	15–18	3–5	9–12
Керамические конденсаторы	—	4,33	0,22	2,26	43,1	1,2	2,0	31,3	9,3	2,0

Таблица 3

**Состав и уровни концентраций органических соединений, обнаруженных в пробе газового выброса**

№ п.п.	Наименование соединения	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	ПДК м.р., мг/м <sup>3</sup>	ПДК с.с., мг/л <sup>3</sup>
1	Бензол	0,44	1,5	0,1
2	Толуол	0,014	0,6	0,6
3	м-, п-ксилолы	0,0054	0,2	0,2
4	о-ксилол	0,014	0,2	0,2
5	Фенилацетилен	0,030	—	—
6	Стирол	0,034	0,04	0,002
7	Бензофуран	0,0026	—	—
8	Альдегид каприловой кислоты	0,007	0,02	—
9	1Н-инден	0,0029	—	—
10	Альдегид пеларгоновой кислоты	0,002	0,02	—
11	Этилбутилбензол	0,0011	—	—
12	Нафталин	0,005	0,003	0,003
13	Альдегид каприновой кислоты	0,018	0,02	—

единений доходит до 30 % от массы сырья, что представляет собой опасность загрязнения окружающей среды газовыми выбросами. Исследования отходящего газового потока проводились с применением хромато-масс-спектрометрической техники анализа и последующей компьютерной идентификации (с использованием базы данных WILEY)\*. Это позволило получить адекватную информацию для заключения о степени загрязненности выбросов и принятия решений о целесообразности и возможных путях их очистки.

Отбор пробы проводился через отверстие в газоходе на трубку с полимерным сорбентом Амберлит ХАД-2 в течение 1 ч при работе индукционной печи. Объем отобранной пробы составлял 180 л. Анализ проводился на комплексе, включающем газовый хроматограф HP 5890A, масс-спектрометр HP 5988A и систему обработки данных HP 59970C фирмы «Hewlett-Packard» (США). Идентификацию зарегистрированных органических соединений осуществляли с помощью компьютерного библиотечного поиска при использовании алгоритма PVM и библиотеки

\* Работы выполнены в Лаборатории физико-химических методов анализа НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека под руководством канд. хим. наук А. И. Крылова.

масс-спектров WILEY, насчитывающей 142 тыс. масс-спектров.

В результате анализа и последующего компьютерного поиска в пробе газа было идентифицировано 13 органических соединений различной природы. Результаты анализа вместе с предельно допустимыми концентрациями для нормируемых веществ в атмосферном воздухе населенных мест представлены в табл. 3.

Среди обнаруженных соединений больше всего представителей группы ароматических соединений: бензол, толуол, ксилолы, фенилацетилен, стирол, бензофуран, этилбутилбензол и нафталин. Из других соединений обнаружены только 1Н-инден и альдегиды жирных кислот. Ароматические углеводороды всегда присутствуют в продуктах сгорания органических материалов, например, дерева или нефтепродуктов. Повышенное содержание стирола, а также присутствие фенилацетилена может быть объяснено наличием в РЭЛ деталей из полистирола. Альдегиды жирных кислот также образуются в результате горения органических материалов.

Значения ПДК для нормируемых соединений в атмосферном воздухе населенных мест несколько превышены лишь для нафталина (см. табл. 3).

Полученные данные свидетельствуют о том, что высокая темпе-

ратура в РЭЛ позволяет добиться практически полного разложения органической составляющей перерабатываемого сырья. Этому способствует образование кислорода при протекании прямого восстановления металлов, в частности, кремния, присутствие которого отмечено в сплавах. Дополнительное дожигание отходящих газов за счет теплосодержания самого газового потока позволяет полностью обеспечить деструкцию вредных составляющих. Очистка газовых выбросов от твердой составляющей обеспечивает экологическую чистоту производства.

Следовательно, разработанный метод индукционной гарнисажной плавки позволяет осуществить в одном процессе не только разделение металла и шлака, но и деструкцию органической составляющей техногенных отходов. Последнее позволяет исключить технологическую операцию обжига РЭЛ, являющуюся неотъемлемой составляющей известных промышленных технологий.

Полученные технико-экономические данные индукционной гарнисажной плавки РЭЛ дают основания для сравнительного анализа с другими процессами. По данным работы [2], на предприятии «Sabin Metal Corp.» (США) для переработки РЭЛ имеется шесть печей разделительной плавки, работающих на газе. Расход условного топлива на одну печь составляет (8,4+14,8)10<sup>9</sup> Дж/ч при производительности печи 270 кг/ч по обожженному сырью. В пересчете на электроэнергию это дает ориентировочные энергозатраты на плавку 3,0–5,3 кВт·ч/кг, что сопоставимо с полученными данными. Содержание ДМ в условно отвалных шлаках при индукционной гарнисажной плавке близко к таким показателям для отечественных предприятий по данным работы [1].

Таким образом, разработанный процесс индукционной гарнисажной плавки отличается высокой интенсивностью благодаря непосредственному выделению электромагнитной энергии в реакционной зоне и возможности повышения температурного режима плавки. В то же время, разработанный про-

цесс отличается от электродуговой плавки сравнительно малыми капитальными затратами на создание плавильного агрегата, что дает основание для успешного применения его в промышленном масштабе. Увеличение единичной мощности индукционной печи позволит повысить ее технико-экономические показатели.

**Литература**

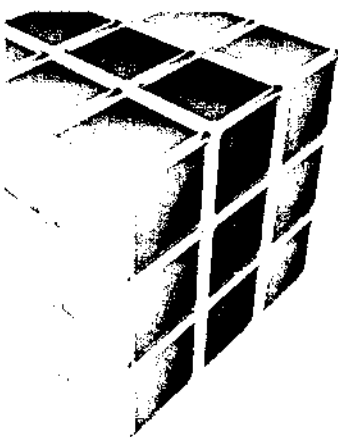
1. **Сидоренко Ю. А., Ефимов В. Н.** Основные направления совершенствования и развития пирометаллургического обогащения в АО «Красцветмет» // Цветные металлы. — 1996. — № 5. — С. 77.  
 2. **Scott Y.** Pyrometallurgical processing of electronic scrap // Precious metals 1995. — Allentown, PA, 1995. — P. 167-174.

3. **Шкульков А. В.** Восстановительная плавка оксидных материалов в индукционной печи с холодным тиглем // Известия ГЭТУ: Сб. науч. тр. — СПб., 1997. — С. 50-54.  
 4. **Пат. РФ № 2017841.** Способ утилизации отходов, содержащих тяжелые металлы, и устройство для его реализации / А. В. Шкульков, С. Г. Ульянцев // Бюлл. изобретений. — 1994. — № 15.



**www.MVK.ru**

**995-05-95**



**Организаторы:** Выставочный холдинг MVK, Международный союз металлургов (МСМ), Союз ассоциаций и акционерных обществ в области перспективных материалов (САПЕМ)  
**Директор выставки:** Маризина Надежда Алексеевна  
 Тел./факс: +7 (095) 268-95-20  
 E-mail: mna@mvk.ru

**При поддержке:**

**Информационные спонсоры:**



**IVIP**  
EXPO

4  
1)