

ЭКСТРАКЦИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕМ 425

© 2022 г. М. И. Федорова^а, А. В. Левина^а, Ю. А. Заходяева^{а,*}, А. А. Вошкин^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021 г.

После доработки 28.12.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Предложено решение по переработке печатных плат, содержащих широкий ряд цветных и благородных металлов. Изучена экстракция ионов Ni(II), Zn(II), Al(III) и Fe(III) из кислых смешанных растворов в системе на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия. На основании состава печатных плат и экспериментальных данных по экстракции ионов цветных металлов из смешанных растворов при различном содержании хлорида натрия в системе разработана принципиальная технологическая схема переработки отработанных печатных плат. Представленная технологическая схема включает в себя последовательное кислотное выщелачивание металлов, экстракцию в экологически безопасной системе на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия, а также осажденные гидроксидов металлов, позволяющих осуществить комплексную переработку металлической фракции печатных плат.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, двухфазные водные системы, печатные платы, электронные отходы, “зеленая” химия

DOI: 10.31857/S0044453722080106

Увеличение количества высокотехнологичных изделий, используемых в современном мире, а также стремление общества к приобретению более совершенных электронных устройств взамен устаревшим приводят к накоплению ненужной старой техники, требующей дальнейшей переработки. Одним из основных компонентов электронного оборудования являются печатные платы, необходимые для создания контакта между компонентами устройств. Состав печатных плат разнообразен и включает в себя металлическую (~30% от общей массы печатной платы) и неметаллическую фракции [1]. Наибольший интерес представляет переработка металлической фракции, поскольку она содержит в своем составе такие металлы, как Cu (10–80%), Al (0.7–10%), Zn (0.1–8%), Ni (0.2–3%), Fe (0.1–10%), Au (0.001–0.05%), Pd (0.01%), Pt (0.007%) [2–8]. Стоит отметить, что содержание благородных металлов в таких отходах сравнимо с их содержанием в рудах [9]. Таким образом, переработка отработанных печатных плат является решением проблемы загрязнения окружающей среды и повторного использования ценных металлов, что позволяет снизить нагрузку на добычу металлов из первичных источников.

К традиционным методам переработки отработанных печатных плат относят: сжигание, механическое, гравитационное, магнитное или электростатическое разделение [10], выщелачивание минеральными кислотами [11, 12] с введением окислителей [2, 13], комплексообразователей органического (например, тиомочевина [14], глицин [15]) или неорганического (цианаты щелочных металлов [16] и др.) происхождения, биовыщелачивание [17, 18] и последующее экстракционное разделение металлов из полученных растворов.

Одним из первых этапов переработки печатных плат является растворение твердого материала. Ввиду высокого содержания меди в данных изделиях и дороговизне золота значительная часть работ в настоящее время направлена на разработку способов получения концентратов данных металлов. Для отделения ионов Cu и Au от сопутствующих элементов (Ni, Zn, Al, Cd, Ag, Sn и др.) авторами [19] было предложено ступенчатое выщелачивание с последующей жидкостной экстракцией. На первой стадии выщелачивания (3M HNO₃, 30°C, 120 мин) в раствор переходят Cu, Ni, Zn, Al, Cd, Pd, Pb; на второй стадии (3M H₂SO₄, 2M NaBr, 70°C, 60 мин) растворяются золото, олово и серебро. В работах [17, 19] была изу-

Таблица 1. Исходные концентрации ионов металлов в солевой фазе, моль/л

Ni	Zn	Al	Fe	Pt	Pd
0.0211	0.0173	0.366	0.00487	4.2×10^{-4}	3.0×10^{-3}

чена экстракция ионов Cu и Au с использованием гидроксооксимов и замещенных амидов. Авторами было установлено, что из растворов выщелачивания, содержащих ионы Ni, Zn, Pb и др. Au и Cu могут быть извлечены количественно.

Альтернативным способом извлечения металлов из растворов выщелачивания печатных плат может являться экстракция в двухфазных водных системах, зарекомендовавших себя в качестве экологически безопасных экстракционных систем [20–26]. Так в работе [25] показана возможность комплексной экстракции металлов (Ni, Co, Mn, Cu, Zn, Al и Fe) в системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и нитрата натрия, эффективность извлечения составляет более 60%. В работе [24] было изучено межфазное распределение ионов переходных металлов из нитратных и хлоридных сред в системе на основе катамина АБ с добавлением соляной, серной или азотной кислот. Было установлено, что Fe(III) извлекается более, чем на 90% за одну ступень экстракции в двухфазной водной системе на основе нитрата аммония и катамина АБ с добавлением серной кислоты. Авторами [23] было изучено межфазное распределение ионов Pt(IV) и Pd(II) в системе с полипропиленгликолем 425 (ППГ 425) и хлоридом натрия. Было установлено, что при содержании хлорида натрия в солевой фазе 3.2 моль/л достигается $\beta_{Pt/Pd} = 71.5$. В работе [26] показано, что золото количественно извлекается из кислых растворов выщелачивания электронных отходов с помощью системы на основе триблоксополимера L64 и сульфата лития.

В описанных выше работах для извлечения и разделения ионов металлов использовали экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров и неорганических солей без введения дополнительных реагентов. В ряде работ [20, 22, 27–29] двухфазные водные системы показали себя не только как эффективные экстракционные системы, но и как экологически безопасная альтернатива органическим разбавителям, которые применяются в традиционных вариантах экстракции. Так, системы на основе полипропиленгликоля 425 [20, 22, 27] используются как разбавители для солей четвертичных аммониевых оснований и роданида калия и могут быть применены для решения задач извлечения и разделения ионов металлов Fe(III), Zn(II), Co(II), Ni(II), Al(III).

Таким образом, целью данной работы является исследование экстракции ионов Ni, Zn, Al и Fe в системе на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия для разработки технологической схемы переработки отработанных печатных плат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления модельного раствора, состоящего из хлоридов никеля(II), цинка(II), алюминия(III) и железа(III), были взяты точные навески, взвешенные на аналитических весах AND HR-100AZ, соответствующих солей квалификации “х.ч.” в 1.4 М растворе соляной кислоты. Исходные концентрации ионов металлов в солевой фазе были выбраны на основании данных по элементному составу печатных плат [2] и представлены в табл. 1.

Двухфазная водная система была приготовлена с использованием полипропиленгликоля 425 (Acros Organics) в концентрации 30 мас. % и хлорида натрия квалификации “х.ч.”.

Экстракцию ионов металлов проводили при температуре 25°C в градуированных центрифужных пробирках в термостатированном шейкере Enviro-Genie (Scientific Industries, Inc.) при скорости вращения 30 об./мин до установления термодинамического равновесия в течение 20 мин.

Концентрацию ионов Ni(II), Zn(II), Al(III), Fe(III) в исходном растворе и равновесных солевой и полимерной фазах после экстракции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Thermo Electron Corp., США).

Представленные экспериментальные данные являются результатом серии трех экспериментов и обработаны методами математической статистики.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из литературы известно [30], что металлы способны растворяться в разбавленных растворах минеральных кислот. При растворении металлической фракции печатных плат в 2М соляной кислоте в раствор количественно переходят ионы Fe, Zn, Ni и Al. В твердом остатке остаются ионы Cu, Au, Pt и Pd. Далее осадок отфильтровывают и обрабатывают 3М раствором азотной кислоты, при этом в раствор переходит Cu. Далее растворение золота проводят по методике, описанной в [31] с использованием раствора тиомочевины (25–100 г/л) при pH = 0.5–2.0 при пропускании электрического тока. Твердый остаток, содержащий Pt и Pd, растворяют в 8М соляной кислоте с добавлением 30%-го раствора пероксида водорода при температуре 55°C в течение 2 ч со степенью извлечения 90 и 94%, соответственно [32].

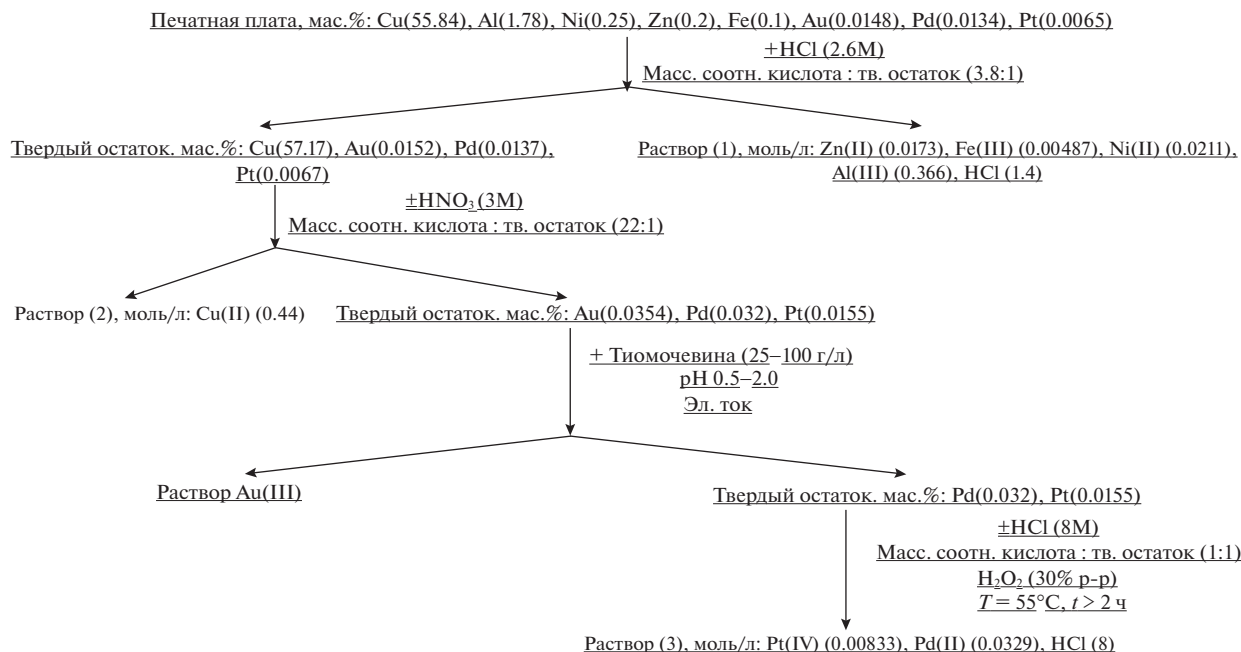


Рис. 1. Принципиальная схема последовательного растворения отработанных печатных плат.

В раствор переходят ионы Pt и Pd в виде комплексных металлокислот [32, 33]. Увеличением времени растворения может быть достигнуто количественное извлечение Pt и Pd. Платина и палладий из полученной смеси могут быть разделены осаждением хлоридом аммония. Предварительно раствор выщелачивания подвергается упариванию для удаления кислоты [32]. На рис. 1 представлена принципиальная схема осуществления последовательного растворения отработанных печатных плат. На основании предложенного ступенчатого выщелачивания печатных плат возникает задача разделения ионов Ni(II), Zn(II), Al(III) и Fe(III) в полученных растворах.

Ранее в работах [27, 34] было показано, что Fe и Zn в системе с полипропиленгликолем 425 и хлоридом натрия экстрагируются в виде анионных хлоридных комплексов. При этом ионы Al(III) и Ni(II) не извлекаются, поскольку находятся в растворе в виде катионных аквакомплексов. Поэтому экстракционная система на основе ППГ-425 и хлорида натрия позволяет отделить ионы Fe(III), Zn(II) от Al(III) и Ni(II).

На первом этапе экстракционного разделения нами было предложено решение по извлечению и концентрированию ионов цветных металлов и железа из 1.4 М солянокислого раствора выщелачивания. Поскольку ионы Fe(III) и Zn(II) экстрагируются по анионообменному механизму, нами было изучено межфазное распределение ионов Fe(III), Zn(II), Al(III) и Ni(II) из их смеси в экстракционной системе полипропиленгликоль 425 (30 мас. %) – хлорид натрия – вода в зависимости

от содержания хлорида натрия (рис. 2). Из рис. 2 видно, что при содержании хлорида натрия в системе 10 мас. % степень извлечения ионов Fe(III) составляет 99.98% и Zn(II) – 83.3%, что указывает на возможность отделить ионы Fe(III) и Zn(II) от Al(III) и Ni(II) с высокими значениями коэффициентов разделения (табл. 2). Дальнейшее разделение пар Fe/Zn и Al/Ni может быть осуществлено путем осаждения гидроксидов металлов [35].

На основании полученных результатов и обработанного массива литературных данных нами была разработана принципиальная технологическая схема переработки отработанных печатных плат (рис. 3).

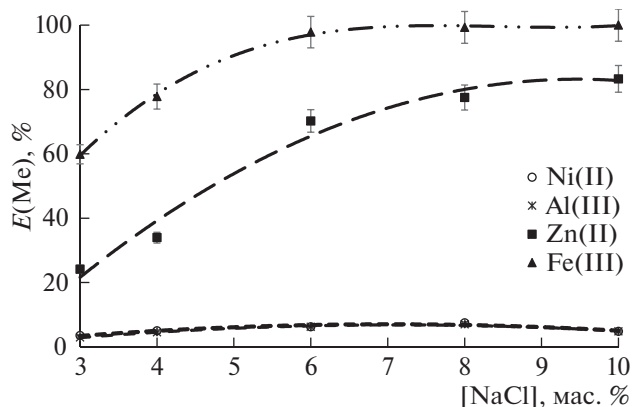


Рис. 2. Зависимости степени извлечения ионов металлов от содержания хлорида натрия в системе.

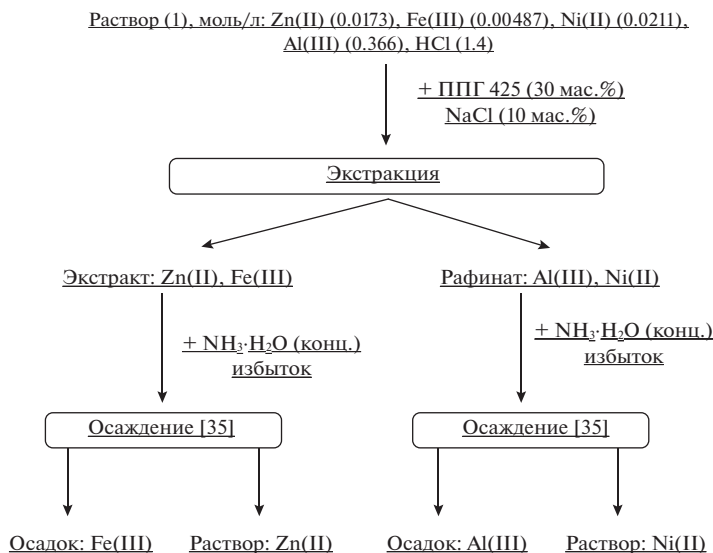


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема экстракционной части переработки печатных плат.

Таким образом, разработанная принципиальная технологическая схема решает задачу переработки отработанных печатных плат и позволяет разделить исследуемые металлы с получением их концентратов, используя экологически безопасные реагенты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучено межфазное распределение ионов Ni(II), Zn(II), Al(III), Fe(III) в двухфазной водной системе на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия. Показана возможность разделения ионов исследуемых металлов на индивидуальные компоненты путем введения экологически безопасного полимера без использования токсичных реагентов. Полученные экспериментальные данные по межфазному распределению ионов переходных металлов позволили создать оригинальную принципиальную технологическую схему переработки печатных плат, отличающуюся от существующих комплексным подходом, поскольку позволяют получить концентраты не только золота или меди, но и других стратегически важных металлов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных

Таблица 2. Коэффициенты разделения ионов металлов в системе полипропиленгликоль 425 (30 мас. %) – NaCl (10 мас. %) – H₂O, T = 25°C

	Al(III)	Ni(II)
Fe(III)	2612 ± 130	2322 ± 116
Zn(II)	105 ± 5	90 ± 4

исследований в рамках научного проекта № 18-29-24170 с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kumar A., Holuszko M.E., Janke T. // Waste Manag. 2018. V. 75. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.010>
- Huang Y.-F., Pan M.-W., Lo S.-L. // Resour. Conserv. Recycl. 2020. V. 163. P. 105090. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105090>
- Segura-Bailón B., Lapidus G.T. // Hydrometallurgy. 2021. V. 203. P. 105699. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105699>
- Zhao Q., Tong L., Kamali A.R. et al. // Ibid. 2020. V. 197. P. 105437. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105437>
- Ilyas S., Ruan C., Bhatti H.N. et al. // Hydrometallurgy. 2010. V. 101. № 3–4. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.12.007>
- Ilyas S., Srivastava R.R., Kim H., Ilyas N. // Chemosphere. 2022. V. 286. P. 131978. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131978>
- Li H., Eksteen J., Oraby E. // Resour. Conserv. Recycl. 2018. V. 139. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.007>
- Rao M.D., Singh K.K., Morrison C.A., Love J.B. // Clean Eng. Technol. 2021. V. 4. P. 100180. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100180>
- Wang H., Zhang S., Li B. et al. // Resour. Conserv. Recycl. 2017. V. 126. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.001>

10. *Kaya M.* // Waste Manag. 2016. V. 57. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>
11. *Yamane L.H., de Moraes V.T., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S.* // Waste Manag. 2011. V. 31. № 12. P. 2553. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.006>
12. *Barnwal A., Dhawan N.* // Sustain. Mater. Technol. 2020. V. 25. P. e00164. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00164>
13. *Kaya M.* // Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials. 2020. V. 4. P. 677. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11296-2>
14. *Birloaga I., Coman V., Kopacek B., Vegliò F.* // Waste Manag. 2014. V. 34. № 12. P. 2581. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.028>
15. *Mokhlis H., Drissi Daoudi R., Azzi M.* // Mater. Today Proc. 2021. V. 37. P. 3973. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.765>
16. *Debnath B., Chowdhury R., Ghosh S.K.* // Front. Environ. Sci. Eng. 2018. V. 12. № 6. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1044-9>
17. *Akbari S., Ahmadi A.* // Chem. Eng. Process – Process Intensif. 2019. V. 142. P. 107584. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107584>
18. *Liu Q., Bai J., Gu W. et al.* // Hydrometallurgy. 2020. V. 196. P. 105427. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105427>
19. *Rao M.D., Singh K.K., Morrison C.A., Love J.B.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 263. P. 118400. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118400>
20. *Федорова М.И., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.* // Теорет. основы хим. технологий. 2020. Т. 54. № 2. С. 202. <https://doi.org/10.31857/S0040357120020037>
21. *Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Вошкин А.А.* // Изв. академии наук. Серия химическая. № 7. С. 1344. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2908-2>
22. *Voshkin A.A., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V.* // KnE Mater. Sci. 2020. P. 227. <https://doi.org/10.18502/kms.v6i1.8072>
23. *Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В.* // Теорет. основы хим. технологий. 2021. Т. 55. № 2. С. 216. <https://doi.org/10.31857/S0040357121020159>
24. *Исаева Ю.И., Елохов А.М., Денисова С.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 220. <https://doi.org/10.1134/S004445371902016X>
25. *Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A.* // Molecules. 2019. V. 24. № 22. P. 4078. <https://doi.org/10.3390/molecules24224078>
26. *Hespanhol M.C., Fontoura B.M., Quintão J.C., da Silva L.H.M.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2020. V. 115. P. 218. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.027>
27. *Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А.* // Теорет. основы хим. технологий. 2020. Т. 54. № 3. С. 304. <https://doi.org/10.31857/S0040357120030021>
28. *Ferreira G.M.D., Hespanhol M.C., da Silva L.H.M., et al.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 327. P. 114803. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114803>
29. *Leite D. da S., Carvalho P.L.G., de Lemos L.R. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 210. P. 327. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.038>
30. *Wang Z., Guo S., Ye C.* // Procedia Environ. Sci. 2016. V. 31. P. 917. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.110>
31. *Аваева Т.И., Белов С.В., Середина Г.Д.* Способ извлечения золота и серебра из полиметаллического сырья: Пат. 2258768 РФ // Бюл. 2005. № 23.
32. *Ilyas S., Srivastava R.R., Kim H., Cheema H.A.* // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 248. P. 117029. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117029>
33. *Uradhuay A.K., Lee J., Kim E. et al.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013. V. 88. № 11. P. 1991. <https://doi.org/10.1002/jctb.4057>
34. *Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Вошкин А.А.* // Теорет. основы хим. технологий. 2019. Т. 53. № 5. С. 510. <https://doi.org/10.1134/S0040357119050129>
35. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.