

# Моделирование процесса извлечения меди из ОЭЭО с применением отходов угольного производства

Мари-Амели де-Виль д'Эвре<sup>1</sup>, Мари-Вероник Дюран<sup>1</sup>, Этьен Браак<sup>1</sup>,  
Анн-Гвенаэль Гезеннек<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Caspeo, SARL, ул. Авеню Клода Гиймен, 3, г. Орлеан, Франция

<sup>2</sup>BRGM, ул. Авеню Клода Гиймен, 3, г. Орлеан, Франция

Труды конференции Copper 2019, г. Ванкувер, Канада, Август 2019

## АННОТАЦИЯ

Целью европейского проекта CERE<sub>S</sub> была разработка инновационной схемы извлечения меди, основанной на совместной переработке хвостов угольного производства и печатных плат из отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО). Угольные отходы перерабатывают путем биовыщелачивания в реакторах смешения и получаемый в результате выщелачивающий раствор используют для извлечения меди из ПП, предварительно подверженных каталитическому крекингу. Медь затем получают с применением жидкостной экстракции и электролиза. Итоговая схема процесса совмещает термические, биотехнологические, физические и гидрометаллургические операции.

После проверки концепции процесса в лабораторных масштабах, в программном пакете USIM PAC был построен симулятор сквозной цепочки переработки. Полученный инструмент позволил провести подробный анализ результатов лабораторного испытания и смоделировать сценарии промышленной эксплуатации. Результаты такого моделирования в свою очередь позволили провести оценку экономической целесообразности и влияния проекта на окружающую среду.

После представления целей и основных результатов проекта CERE<sub>S</sub>, статья описывает методологию, примененную для построения симулятора процесса переработки и определения сценариев промышленной эксплуатации, соответствующих возможным вариантам его реализации. Основные результаты моделирования далее представлены с технической, экономической и экологической точек зрения.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Вторичная переработка меди, Отходы электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО), Отходы горного производства, Совместная переработка, Биовыщелачивание, Моделирование процессов

## ВВЕДЕНИЕ

В силу высокой скорости технологического прогресса в электронной промышленности, ОЭЭО представляют собой самый быстрорастущий источник отходов в мире, в особенности в развивающихся странах (İşildar et al., 2018). В то же время, ожидается, что глобальный спрос на медь в будущем будет расти. Поскольку значительное количество меди содержится в печатных платах (ПП) с истекшим сроком эксплуатации, вопрос разработки эффективных

схем вторичной переработки меди становится все более актуальным. Для извлечения меди из ОЭЭО как правило применяют пирометаллургические процессы. Тем не менее, гидрометаллургическая переработка ПП, которая, как показали лабораторные испытания с широким спектром реагентов, оказалась технически осуществимой, может быть менее энергозатратной и более гибкой альтернативой (Tuncuk et al., 2012). Однако, для извлечения металлов из ПП потребуется большое количество выщелачивающего реагента.

С целью сокращения операционных затрат при вторичной переработке меди и снижения воздействия этого процесса на окружающую среду, в рамках европейского проекта CEReS была предложена инновационная концепция совместной переработки: кислый раствор окисного железа, необходимый для выщелачивания металлов из ПП, получают путем биовыщелачивания хвостов добычи пиритсодержащего угля. Такой подход уже был опробован в лабораторных масштабах для обессеривания хвостов флотации, содержащих 60% пирита, и применения получаемого в результате раствора окисного железа и серной кислоты для выщелачивания металлов из измельченных ПП (Guezennec et al., 2015). Дополнительно к вторичной переработке меди, проект CEReS предлагает решение для сокращения отвода кислотных шахтных вод, что является экологическим вызовом для европейской угольной отрасли и, в особенности, для Польши, являющейся крупнейшим производителем угля в Европе (Orem & Finkelman, 2003). Более того, обессеренные угольные отходы могут быть повторно использованы как материал для строительства зданий и сооружений.

По итогам успешного окончания лабораторных или опытно-промышленных испытаний каждой отдельной стадии процесса, предлагаемого такой новой концепцией, был смоделирован сценарий промышленного производства. Настоящая статья описывает основные предположения, принятые при моделировании процесса, а также основные результаты такого моделирования.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА

### Общая схема процесса

Концепция процесса, предлагаемого в рамках CEReS, была смоделирована в программном пакете USIM™ PAC (Durance et al., 1994; Brochot et al., 2002). Процесс разделен на 4 производственных узла (см. рисунок 1):

- «ПИРОЛИЗ», состоящий из каталитического крекинга измельченных ПП. Такая предварительная обработка необходима для разделения органической и минеральной фракций, раскрытия металлоносных компонентов и увеличения извлечения металла (Mankhand et al., 2012). Кроме того, пиролиз позволяет уничтожить галогенсодержащие соединения (в основном бромин) и получить энергию из органического материала.
- «БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ», задачей которого является производство выщелачивающего раствора на основе трехвалентного железа и серной кислоты из угольных отходов с применением процесса биовыщелачивания, в рамках которого окисление двухвалентного железа и серы, содержащихся в пиритовых угольных хвостах, происходит благодаря жизнедеятельности бактерий.

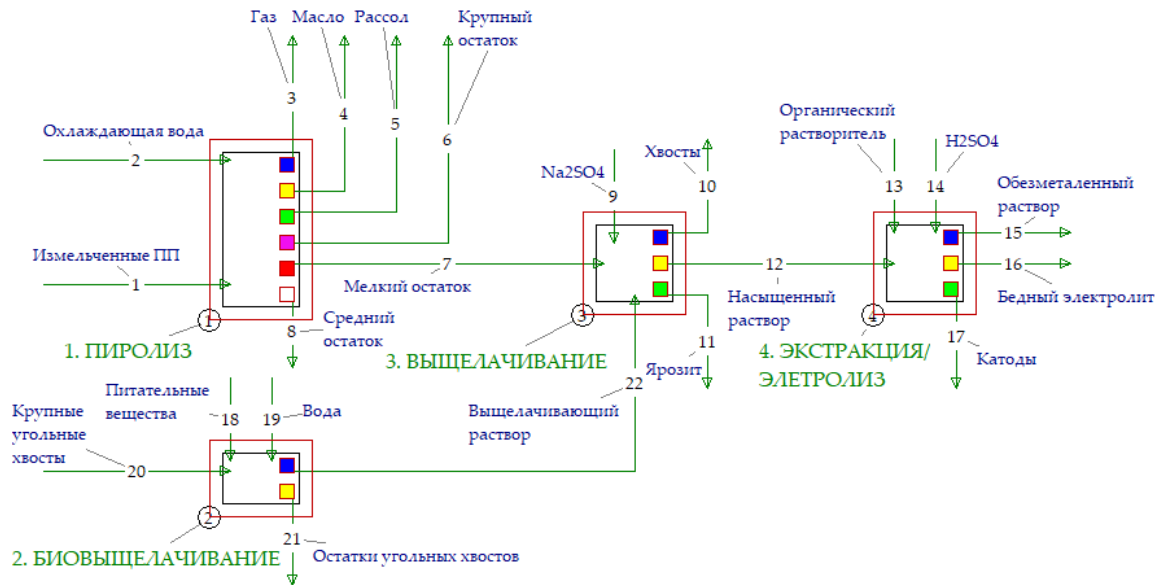


Рисунок 1. Общая схема процесса CEReS (построена в USIM PAC)

- «ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ», который является ядром концепции совместной переработки, включает солюбилизацию меди, содержащейся в твердом остатке пиролиза, с использованием выщелачивающего раствора окисного железа и серной кислоты, полученного на этапе биовыщелачивания угольных хвостов.
- «ЭКСТРАКЦИЯ/ЭЛЕКТРОЛИЗ», позволяющий извлечь твердую медь с помощью классического гидрометаллургического процесса, включающего этапы жидкостной экстракции и электролиза.

### Пиролиз ПП с истекшим сроком эксплуатации («ПИРОЛИЗ»)

Предположение о расходе питания в 14 000 т/г измельченных ПП было сделано в соответствии с порядком величины производительности существующих промышленных установок пиролиза. Модели пиролиза (см. рисунок 2) были скорректированы на основании лабораторных и опытно-промышленных исследований (van Haute, 2017). Пиролиз моделировался, как комбинация:

- Химической трансформации, во время которой органическая фракция измельченных ПП частично переходит в жидкую (84%) и газовую (16%) фазы.
- Измельчения минеральной фракции для моделирования снижения крупности оставшихся после пиролиза твердых частиц и обеспечения распределения металла между различными классами крупности.

Твердый остаток охлаждается в воде, что способствует солюбилизации большей части брома, которая попадает в рассол. Затем остаток классифицируют на три фракции:

- Крупный твердый остаток (>8 мм) не подлежит дальнейшей переработке, т.к. составляет всего 7% массового расхода остатка в целом и обладает достаточно низким содержанием меди (около 6%).

- Средний твердый остаток (2-8 мм) можно подавать напрямую в питание плавильных установок без какой-либо дальнейшей трансформации в силу высокого содержания меди, как правило, более 50%.
- Мелкий твердый остаток (<2мм) с содержанием меди порядка 20% направляется в узел выщелачивания твердого остатка.

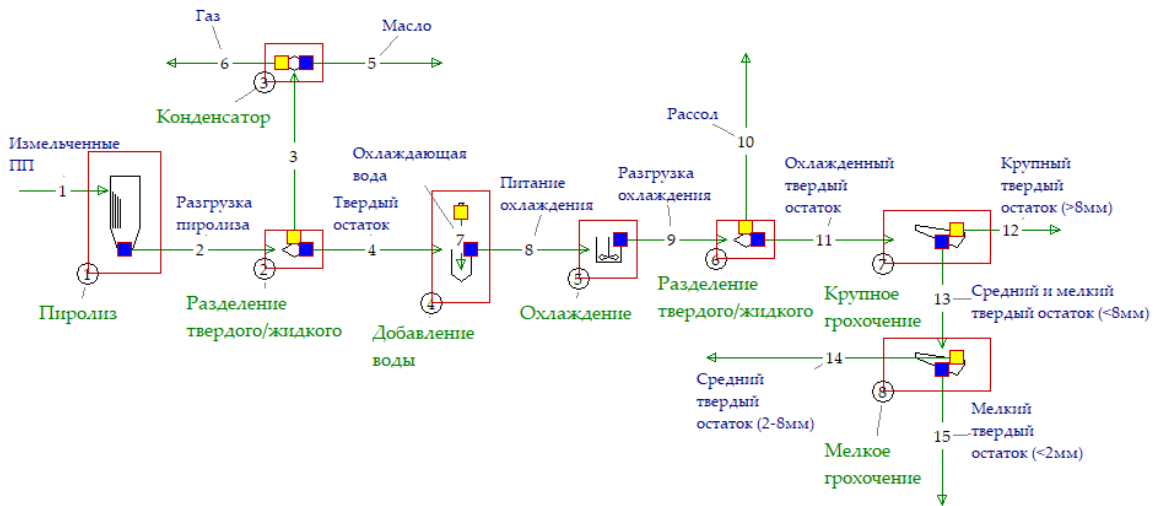


Рисунок 2. Схема пиролиза ПП (построена в USIM PAC)

### Биовыщелачивание угольных хвостов

Схема процесса биовыщелачивания представлена на рисунке 3. Лабораторные тесты по биовыщелачиванию в двухлитровых реакторах смешения показали, что биовыщелачивание угольных хвостов проходит значительно быстрее, когда они измельчены до 160 мкм (Вруап, 2019). Поэтому предлагалось выполнять предварительное измельчение в шаровой мельнице. Индекс работы Бонда для угольных хвостов был установлен на 14 кВтч/т. Размеры мельницы были подобраны для достижения на ее разгрузке d80 в 160 мкм, что соответствовало диаметру мельницы в 2,1 м при соотношении длины к диаметру равному 1.

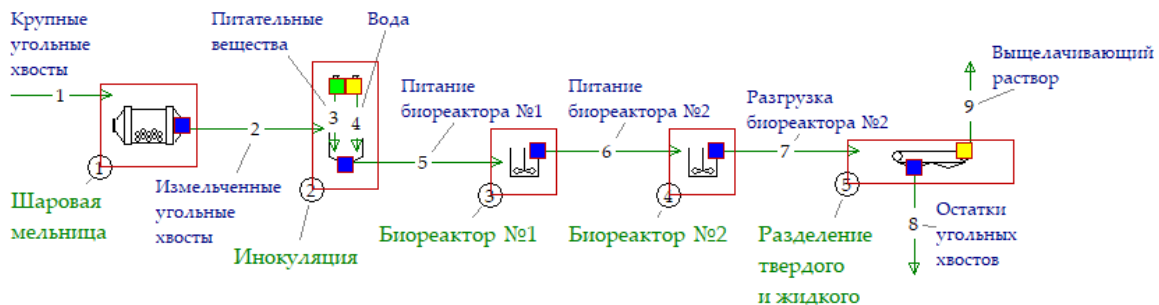


Рисунок 3. Схема биовыщелачивания угольных хвостов (построена в USIM PAC)

Измельченные угольные хвосты разбавляются водой для достижения 18% твердого, также добавляются питательные вещества с концентрацией в 2,2 г/л. Предполагается, что биовыщелачивание будет проводиться в двух последовательно установленных биореакторах, их основные проектные и производственные параметры представлены в

таблице 1. Скорость импеллера установлена на значение чуть выше расчетной минимальной скорости. Кинетические и гидродинамические параметры модели были откалиброваны на результатах лабораторных тестов по биовыщелачиванию. Температура установлена на 48°C. Объемный расход воздуха откалиброван так, чтобы избежать недостатка кислорода и не превысить итоговую концентрацию растворенного кислорода в 5 мг/л ( $=0,156$  моль/м<sup>3</sup>), поскольку в литературе был описан замедляющий эффект концентрации, превышающей 5 мг/л (de Kock et al., 2003). При установке объемного расхода воздуха на 100 м<sup>3</sup>/ч для обоих биореакторов, была получена итоговая концентрация растворенного O<sub>2</sub> в 3,5 мг/л. Необходимое для аэрации давление воздуха было оценено на основе высоты жидкости в чане и из предположения о потерях давления в 30 кПа на устройстве для подачи газа. Что касается теплового баланса, было предположено испарение воды в 1% веса содержимого чана. Теплота реакции была оценена из энтальпий формирования реагентов и продуктов в 10 388 кДж на кг потребленного FeS<sub>2</sub>.

Таблица 1. Параметры модели биореактора

	Биореактор №1	Биореактор №2
Объем (м <sup>3</sup> )	1000	400
Высота (м)	15,6	11,5
Время нахождения (ч)	22	9
Скорость импеллера (об/мин)	18	23
Скорость сдвига (м/с)	3,7	3,5
Давление воздуха (бар)	3,2	2,7

Отделение остатков выщелачивания угольных хвостов от выщелачивающего раствора выполняется на ленточном вакуумном фильтре. Предполагается, что он отделит все твердое и произведет шлам, содержащий 70% твердого.

### Выщелачивание твердого остатка

Схема процесса выщелачивания твердого остатка представлена на рисунке 4. Два потока питания этого процесса — это мелкий твердый остаток пиролиза ПП и выщелачивающий раствор окисного железа и серной кислоты, полученный путем биовыщелачивания угольных хвостов.

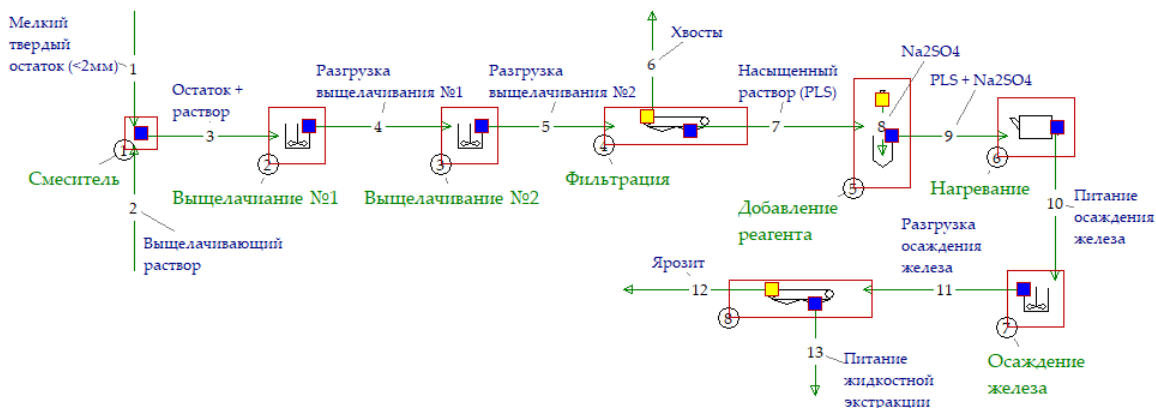


Рисунок 4. Модель выщелачивания твердого остатка пиролиза ПП (построена в USIM PAC)

Выщелачивание твердого остатка проводится в двух последовательно установленных реакторах смешения с постоянной аэрацией, объемом в 1 200 м<sup>3</sup> каждый. Предполагается, что растворяются только Cu, Fe и Al. Применяется модель выщелачивания, основанная на кинетике первого порядка по каждому компоненту. Максимальное извлечение и константа скорости для Cu, Fe и Al были откалиброваны на основании результатов лабораторных испытаний в пятилитровых реакторах смешения. Температура была установлена на 48°C, что оказалось оптимальным для кинетики выщелачивания меди (Arinanda et al., 2019). Скорость испарения была предположена на уровне 1% веса содержимого чана. Теплота реакции была предположена равной энтальпии растворения меди (2 538 кДж/моль Cu).

Таблица 2. Кинетические параметры выщелачивания твердого остатка

Компонент	Максимальное извлечение (%)	Константа скорости (ч <sup>-1</sup> )
Cu	95	0,02
Fe	17	0,05
Al	80	0,50

Разделение твердого остатка и насыщенного раствора проводилось на ленточном вакуумном фильтре исходя из предположения, что он отделяет все твердое и производит шлам с 80% твердого.

Железо в растворе необходимо удалить до жидкостной экстракции и электролиза. Тремя основными способами осаждения железа являются ярозитовый, гетитовый и гематитовый процессы. Последний является более эффективным, чем другие два, но требует больших капитальных затрат (Javed, 2017). В данном случае был выбран ярозитовый процесс с применением Na<sup>+</sup> в качестве одновалентного катиона. Осаждение железа предполагалось выполнять при 90°C. Затем весь ярозит отделяется от раствора путем фильтрации с получением пульпы с 50% твердого

### **Жидкостная экстракция меди**

Схема жидкостной экстракции представлена на рисунке 5 ниже. В качестве экстрагента применяли ACORGA M5640, активной субстанцией которого является 2-гидрокси-5-нонилсалицилальдоксим. ACORGA M5640 разбавляется керосином с соотношением реагент/разбавитель в 30%/70%, как было ранее предложено (Gaydardzhiev and Arinanda, 2018).

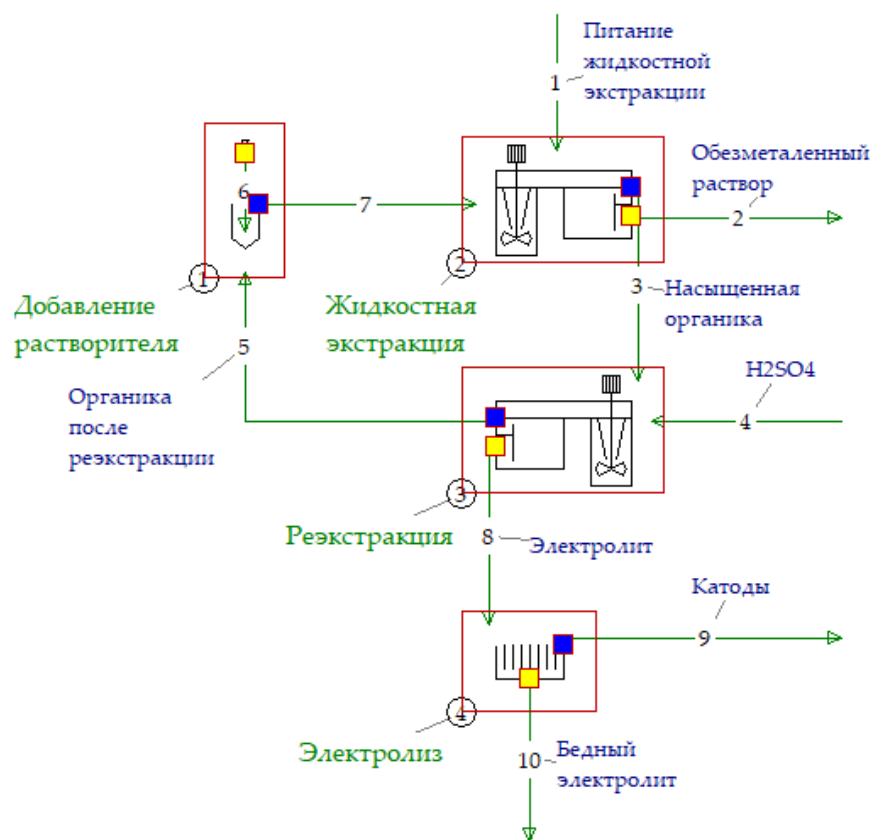


Рисунок 5. Схема жидкостной экстракция меди (построена в USIM PAC)

Для калибровки числа стадий и расхода органического растворителя был проведен ряд расчетов для 2-5 стадий и расходов между 25 и 65 м<sup>3</sup>/ч (см. рисунок 6). Принимая во внимание расчетные значения извлечения меди, был выбран трехстадийный процесс жидкостной экстракции и объемный расход органического растворителя на уровне 35 м<sup>3</sup>/ч.

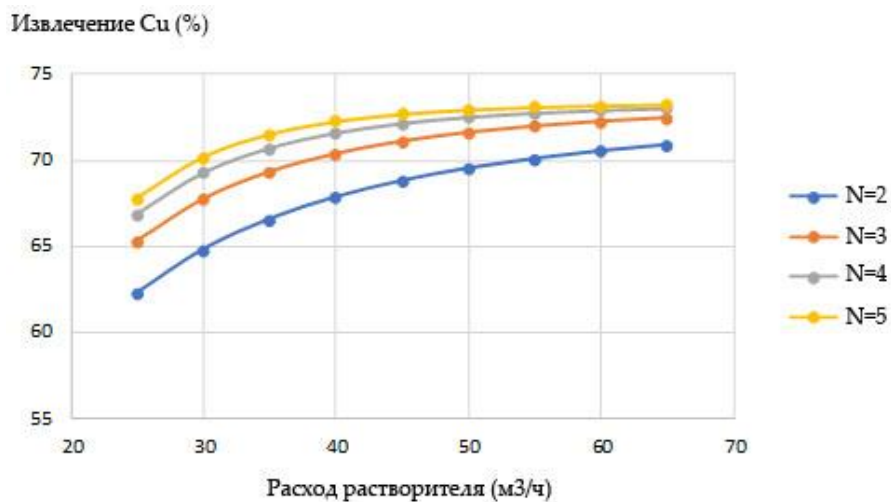


Рисунок 6. Извлечение Cu в продукт жидкостной экстракции, как функция расхода питания органического растворителя и числа стадий (результаты расчетов)

Затем выполняется одна стадия реэкстракции с 180 г/л раствора  $H_2SO_4$  при расходе питания в 3,5 м<sup>3</sup>/ч. Предполагается, что электролиз извлекает 99% экстрагированной меди.

Энергопотребление электролиза было ранее оценено на уровне в 2,1 мВтч на тонну меди (Sole and Tinkler, 2015). Alvarado et al. (2002) оценил энергопотребление процесса жидкостной экстракции и электролиза на уровне примерно 2,7 кВтч на килограмм меди. Эта вторая цифра и была использована для оценки общего энергопотребления указанного процесса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

### Баланс масс

Симулятор сквозного процесса CEReS позволил рассчитать материальный баланс по компоненту перерабатываемого материала. Баланс масс по твердому, т.е. по твердым и растворенным компонентам, приведен на рисунке 7. Можно отметить, что суммы масс входящих и выходящих потоков балансовых узлов необязательно согласованы. В случае биовыщелачивания угольных хвостов это можно объяснить тем, что только часть  $O_2$ , направленного в процесс, поглощается в рамках реакций биовыщелачивания, другая часть является потерянной как газообразный выброс. Более того,  $H_2O$  является реагентом для некоторых химических реакций таких процессов, как биовыщелачивание пирита или осаждение железа, что влечет за собой увеличение количества твердого для соответствующих балансовых узлов.

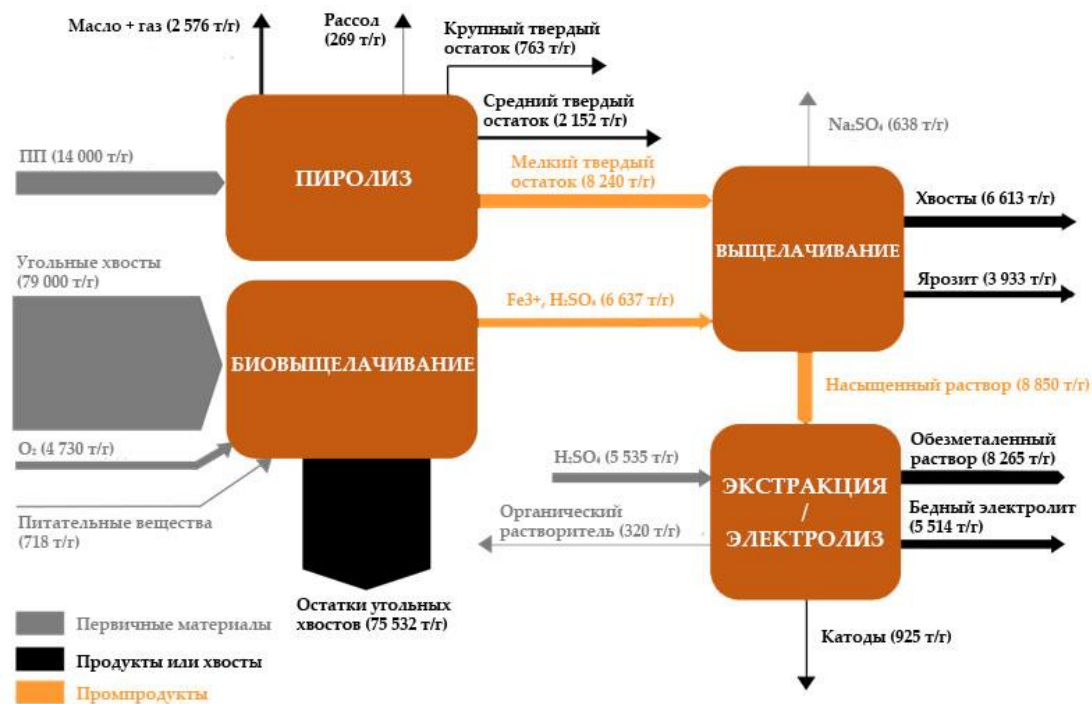


Рисунок 7. Промышленный сценарий CEReS: диаграмма баланса сухой массы (результаты расчета)



Если взглянуть на баланс меди (рисунок 8), он показывает, что сквозное извлечение меди в катоды составляет 31% от меди, которая изначально содержалась в ПП. Более точно:

- 57% меди изначально содержащейся в ПП извлекается в мелкий твердый остаток пиролиза;
- 80% меди, содержащейся в мелком твердом остатке, извлекается в насыщенный раствор выщелачивания;
- 68% меди из раствора извлекается в катоды.

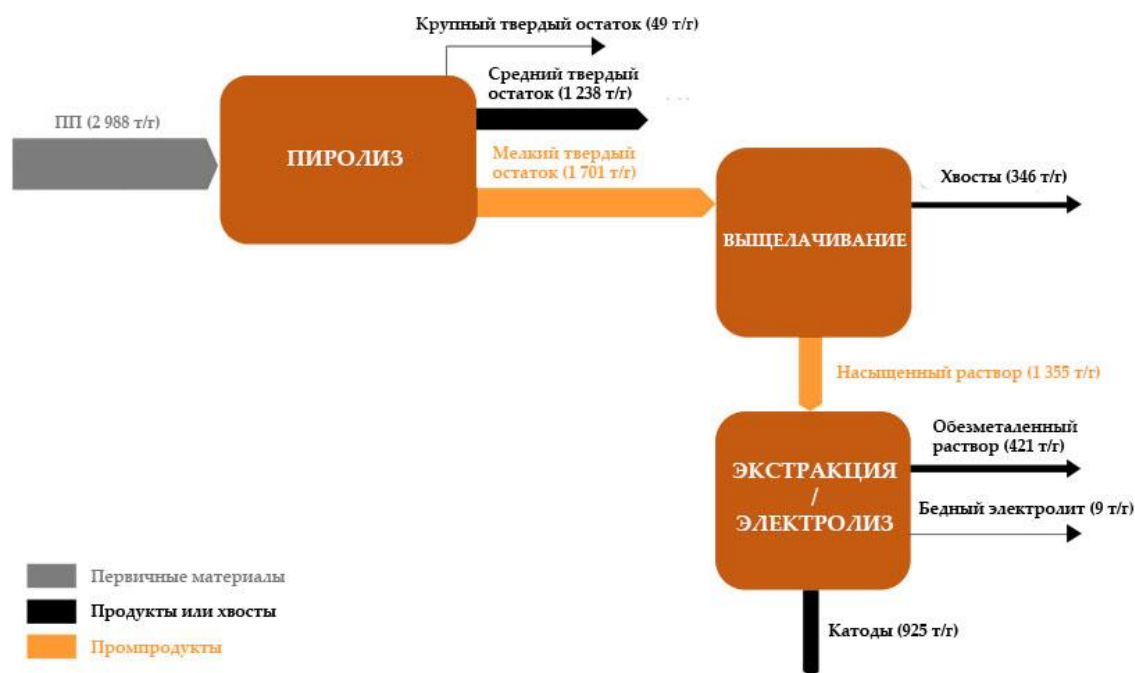


Рисунок 8. Промышленный сценарий CEReS: диаграмма баланса меди (результаты расчета)

Если рассматривать цепочку производства меди в отдельности, исходя из текущих рыночных цен в 1 685 € за тонну измельченных ПП, 3 786 € за тонну среднего твердого остатка, 4 853 € за тонну мелкого твердого остатка и 5 386 € за тонну чистой меди, выщелачивание мелкого твердого остатка с экономической точки зрения не интересно. Вместе с тем, принимая во внимание объемы угольных хвостов, которые можно обессерить путем биовыщелачивания – 75 532 т/г, концепция CEReS в целом может стать выгодной в зависимости от цен на обессеренные угольные хвосты, которые потенциально возможно переработать в первичный материал для строительства зданий и сооружений.

### Потребление воды и энергоносителей

Как показано на рисунке 9, для работы процесса потребуется более чем 400 000 т/г воды, по большей части для биовыщелачивания. Поэтому, с целью минимизация неблагоприятного воздействия концепции CEReS на экологию, должны быть предложены варианты вторичного использования воды.

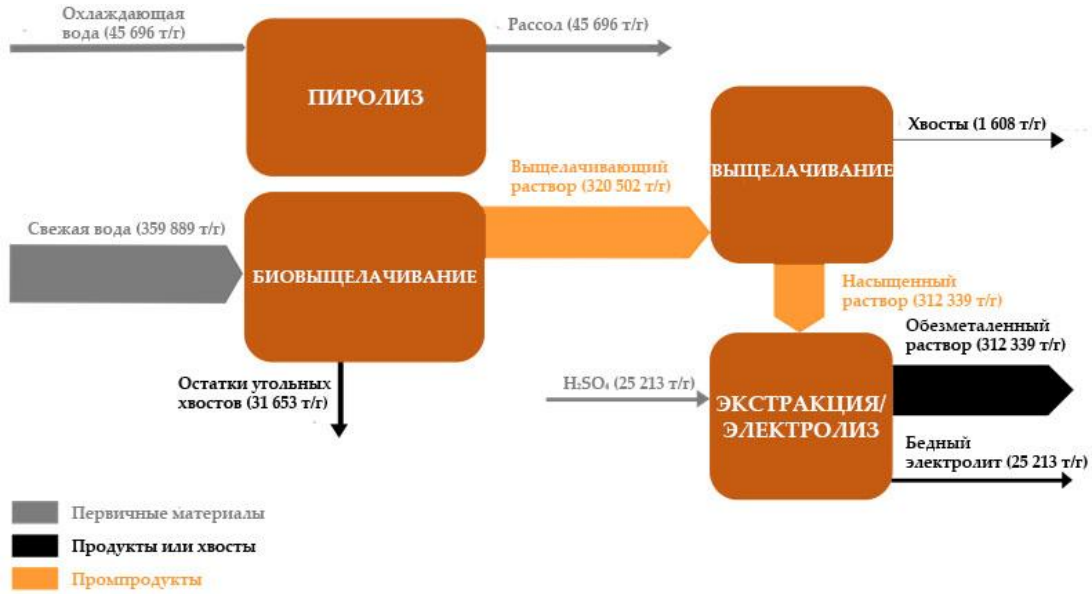


Рисунок 9. Промышленный сценарий CEReS: диаграмма водного баланса (результаты расчета)

Энергопотребление основных операций промышленного сценария показано на рисунке 10. Можно отметить, что энергия, необходимая для измельчения угольных хвостов в шаровой мельнице значительно меньше энергии, необходимой для нижестоящих операций биогидрометаллургии. Основным энергоемким этапом является нагрев насыщенного раствора до 90°C для осаждения железа

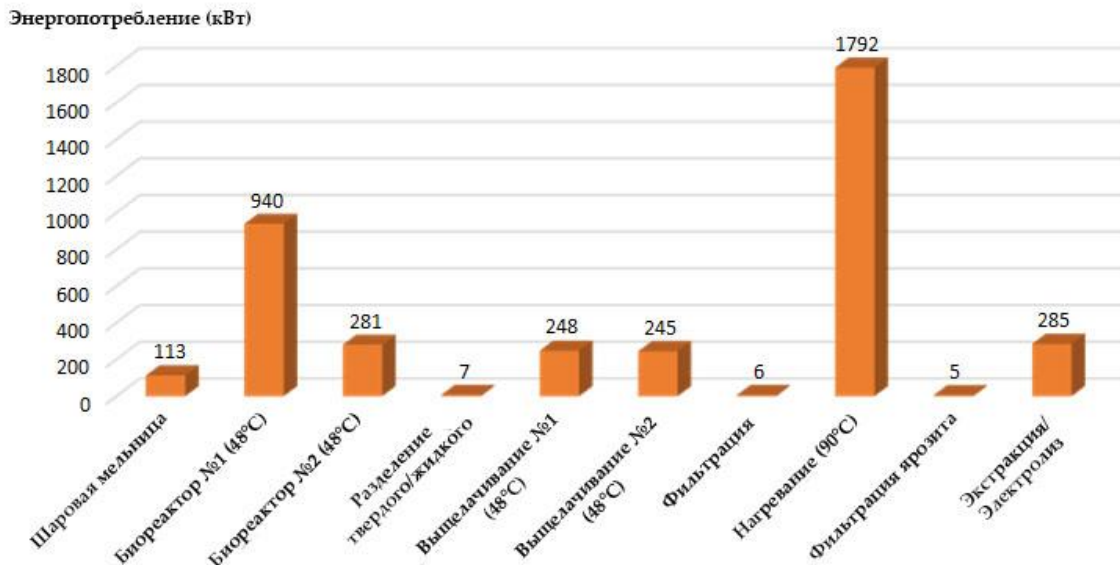


Рисунок 10. Энергопотребление основных операций (результаты расчета)

Вторым энергоемким узлом является первый чан для биовыщелачивания, в основном – за счет терморегулирования (см. рисунок 11), связанного с высоко экзотермичным поведением системы биовыщелачивания пиритовых угольных хвостов. В случае выщелачивания твердого остатка, терморегулирование также является основным потребителем энергии, но за счет нагревания, т.к. такое выщелачивание не является экзотермичным и должно осуществляться при 48°C. Во всех случаях энергия для осуществления перемешивания значительно меньше энергии, необходимой для терморегулирования, а энергопотребление аэрации и вовсе является незначительным при таком сравнении.

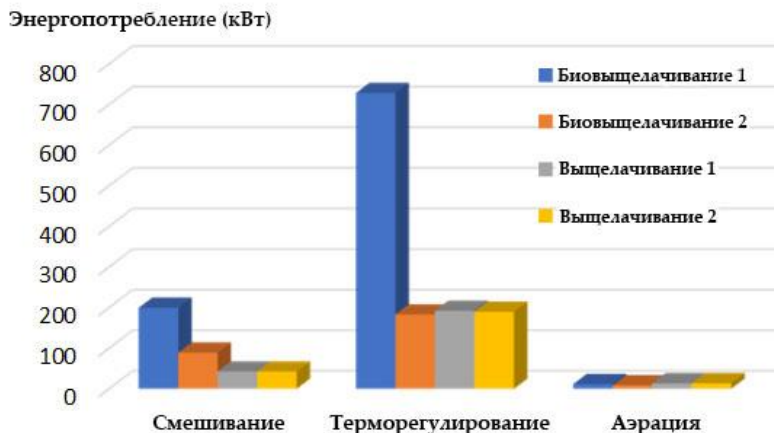


Рисунок 11. Энергопотребление некоторых процессов (результаты расчета)

В данном сценарии общее энергопотребление составило 3,9 МВт. Тем не менее, хотя потребление воды и электроэнергии должны рассматриваться с точки зрения влияния на окружающую среду, с сугубо финансовой точки зрения, их вклад в общие операционные затраты необходимо рассматривать относительно: с учетом закупочных цен в 1 685 € за тонну ПП, стоимости электроэнергии и воды в Польше на уровне 0.13 €/кВт (Grave et al., 2016) и 5 €/м<sup>3</sup> соответственно, общий размер таких затрат составит 4.5 М€ в год в сравнении с 23.6 М€ в год только на закупку измельченных ПП для переработки, к чему также необходимо добавить стоимость всех реагентов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сквозная цепочка концепции процесса CEReS была успешно смоделирована и посчитана в программном пакете USIM PAC. Корректировка поправочных коэффициентов моделей основных операций была выполнена на основе экспериментальных данных, полученных в результате различных лабораторных и опытно-промышленных исследований. Хотя процесс до сих пор требует улучшения и проверки в больших масштабах, построенный симулятор уже позволяет смоделировать первичный промышленный сценарий с подробным балансом масс, потреблением энергии и некоторых материалов по каждой операции. Выполненный расчет показал интерес к совместной переработке ПП из ОЭЭО и угольных хвостов, как с экологической, так и с экономической точек зрения. Хотя процесс переработки меди при отдельном рассмотрении не является рентабельным при текущих рыночных ценах на ПП и фракции твердого остатка пиролиза, общая схема совместной переработки может стать

выгодной, если обессеренные остатки угольных хвостов рассматривать как потенциальный строительный материал в соответствии с его стоимостью.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Авторы выражают признательность Европейскому Союзу за финансовую поддержку подготовки настоящей статьи из бюджета проекта «CEReS - Co-processing of Coal Mine and Electronic Wastes» по линии Научно-исследовательского фонда угля и стали.

Компания с ограниченной ответственностью Caspeo  
BP 36009 - 45060 ОРЛЕАН CEDEX 2 - Франция  
Тел.: 02 38 64 31 96 - Факс 02 38 25 97 42 - e-mail: [info@caspeo.net](mailto:info@caspeo.net)

Эксклюзивный дистрибьютор Caspeo в РФ и СНГ:  
Вычислительные Системы, ООО  
ул. Кутателадзе, 4г, г. Новосибирск, РФ, 630128  
Тел.: +7 (383) 214-09-53, e-mail: [sales@procsim.ru](mailto:sales@procsim.ru)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Alvarado, S., Maldonado, P., Barrios, A., & Jaques, I. (2002). Long-term energy-related environmental issues of copper production. *Energy*, 27(2), 183-196. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(01\)00067-6](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(01)00067-6)
- Arinanda, M., van Haute, Q., Lambert, F., & Gaydardzhiev, S. (2019). Effects of operational parameters on the bio-assisted leaching of metals from pyrolyzed printed circuit boards. *Minerals Engineering*, 134, 16-22. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.021>
- Brochot, S., Villeneuve, J., Guillauneau, J. C., Durance, M. V., & F. Bourgeois. (2002). USIM PAC 3: Design and optimization of mineral processing plants from crushing to refining. *Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control*, 479-494. In: A. L. Mular, D. N. Halbe, & D. J. Barratt (Eds), Littleton, CO: SME.
- Bryan, C. G. (2019). *Thirty-Month Management and Progress Report & Minutes of Steering and Management Committee (SMC) Meeting*. (Deliverable 7.7. of CEReS European project, Research Fund for Coal and Steel, Grant Agreement number 709868).
- Durance, M. V., Guillauneau, J. C., Villeneuve, J., Brochot, S., & G. Fourniguet. (1994). USIM PAC 2 for Windows: Advanced simulation of mineral processes. *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Mineral Processing Symposium, Cappadocia, Turkey*, 539-547.
- Gaydardzhiev, S., & Arinanda, M. (2018). *Char PLS Treatment Unit Options*. (Deliverable 4.2. of CEReS European project, Research Fund for Coal and Steel, Grant Agreement number 709868).
- Grave, K., Breitschiff, B., Ordonez, J., Wachsmuth, J., Boeve, S., Smith, M., Schubert, T., Friedrichsen, N., Herbst, A., Eckartz, K., Pudlik, M., Bons, M., Ragwitz, M., Schleich, J. (2016). *Prices and costs of EU energy*. Final report. © Ecofys 2016 by order of: European Commission. Contract No. ENER/A4/FV-2015-395/SER/SI2.712709
- Guezennec, A. G., Bru, K., Jacob, J., d'Hugues, P. (2015). Co-processing of sulfidic mining wastes and metal-rich post-consumer wastes by biohydrometallurgy. *Minerals Engineering*, 75(1), 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.12.033>
- Haute (van), Q. (2017). *Catalytic cracking unit options: finalisation of catalytic cracking unit operating parameters*. (Deliverable 2.1. of CEReS European project, Research Fund for Coal and Steel, Grant Agreement number 709868).
- Işildar, A., Rene, E. R., van Hullebusch, E. D., & Lens, P. N. L. (2018). Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 135, 296-312. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.031>

- Javed, T. (2017). *Iron precipitation and associated metal loss from simulated process solutions* (Ph. D. thesis). University of British Columbia, Department of Applied Science, Faculty of Materials Engineering.
- Kock (de), S. H., Naldrett, K., & du Plessis, C.A. (2003). Optimal oxygen and carbon dioxide concentrations for thermophilic bioleaching archaea. In: M. Tsezos, .E. Remoudaki, A. Hatzikioseyan (Eds.), *International Biohydrometallurgy Symposium (IBS)*. Hellas, Athens, 34.
- Mankhand, T. R., Singh, K. K., Gupta, S. K., & Das, S. (2012). Pyrolysis of Printed Circuit Boards. *International Journal of Metallurgical Engineering*, 1(6), 102-107.  
<https://doi.org/10.5923/j.ijmee.20120106.01>
- Orem, W. H., & Finkelman, R. B. (2003). 7.08 – Coal formation and geochemistry. *Treatise on Geochemistry*, 7, 191-222. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/07097-3>
- Sole, K. C., & Tinkler, O. (2015). Copper solvent extraction: status, operating practices and challenges in the African Copper Belt. *Copper Cobalt Africa, incorporating the SAIMM Eighth Base Metals Conference*, Victoria Falls, Zambia, 257-268.
- Tuncuk, A., Stazib, V., Akcila, A., Yazicic, E. Y., & Devecic, H. (2012). Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 25(1), 28–37.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>