

RECYKLING MIEDZI

RYS HISTORYCZNY

1. Miedź jest znana człowiekowi od ok. 7000 p.n.e
2. Była stosowana do wytwarzania biżuterii, narzędzi i broni
3. Epoka miedzi trwała na terenie Egiptu od 5500 do 3100 p.n.e, potem była epoka brązu do ok. 700 p.n.e. (Brąz to stop miedzi z cyną).
4. Wzrost zapotrzebowania na miedź od XIX wieku ze względu na doskonałą przewodność elektryczną i własności fizykochemiczne.
5. Miedź służy do wytwarzania przewodów elektrycznych, rur, blach i stopów. Stopy miedzi służą do wyrobu aparatury chemicznej, wymienników ciepła, monet, łusek do pocisków, galanterii metalowej i sprzętów gospodarstwa domowego.

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE MIEDZI

Właściwość	Wartość
Temperatura topnienia	1356 K
Temperatura wrzenia	2868 K
Przewodność cieplna	394 W/(mK)
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	$16,9 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$
Gęstość (300 K)	8,96 g/cm ³
Przewodnictwo elektryczne (0 °C)	58 MS/m
Moduł sprężystości (0 °C)	100-120 GPa
Wytrzymałość na rozciąganie (0 °C)	200-250 MPa
Lepkość (1356 K)	3,47 mPa s
Napięcie powierzchniowe (1356 K)	1330 mN/m



WYKORZYSTANIE ZŁOMÓW MIEDZI W PROCESACH RECYKLINGU

Miedź prawie całkowicie jest używana w postaci metalicznej, więc może być prawie w całości podawana recyklingowi.

Miedź jest stosowana do produkcji przedmiotów o długim okresie użytkowania, więc obecnie przerabiany złom powstał z przedmiotów wykonanych wiele lat temu.

Ostatnio ze względu na duże przyspieszenie technologii w elektronice, okres użytkowania urządzeń uległ skróceniu. Ilość miedzi w tego typu urządzeniach jest niewielka, ale ze względu na liczbę złomowanych urządzeń, ta ilość ma znaczenie.

Część materiałów wtórnych jest przerabiana poza statystyką, w ramach kooperujących zakładów, np. złomowane, nierozpuszczone anody z elektrorefinerii, są na powrót przetapiane na anody.

Udział miedzi z recyklingu w całkowitej jej produkcji waha się między 35 a 55%.

Recykling nie tylko spowalnia wyczerpywanie się źródeł pierwotnych tego metalu, ale także pozwala na duże oszczędności energii, potrzebnej do uzyskania 1 tony miedzi.

Produkcji miedzi ze złomów nie towarzyszy generowanie produktów uciążliwych dla środowiska (żuźle, kwasy).



SEGREGACJA ZŁOMU MIEDZI

Złomy miedzi i stopów miedzi

Złomy pochodzą ze zużytych i wyrzuconych produktów (złom poamortyzacyjny)

Odpady produkcyjne

Powstają przy produkcji różnych produktów z miedzi lub jej stopów. Odpady są zawracane i mogą być wykorzystane przez kilku wytwórców.

Miedź może być zawarta w pyłach, żużlach, szlamach, zużytych katalizatorach. W tych odpadach miedź nie występuje w postaci metalicznej, więc musi być wytapiana w atmosferze redukcyjnej.

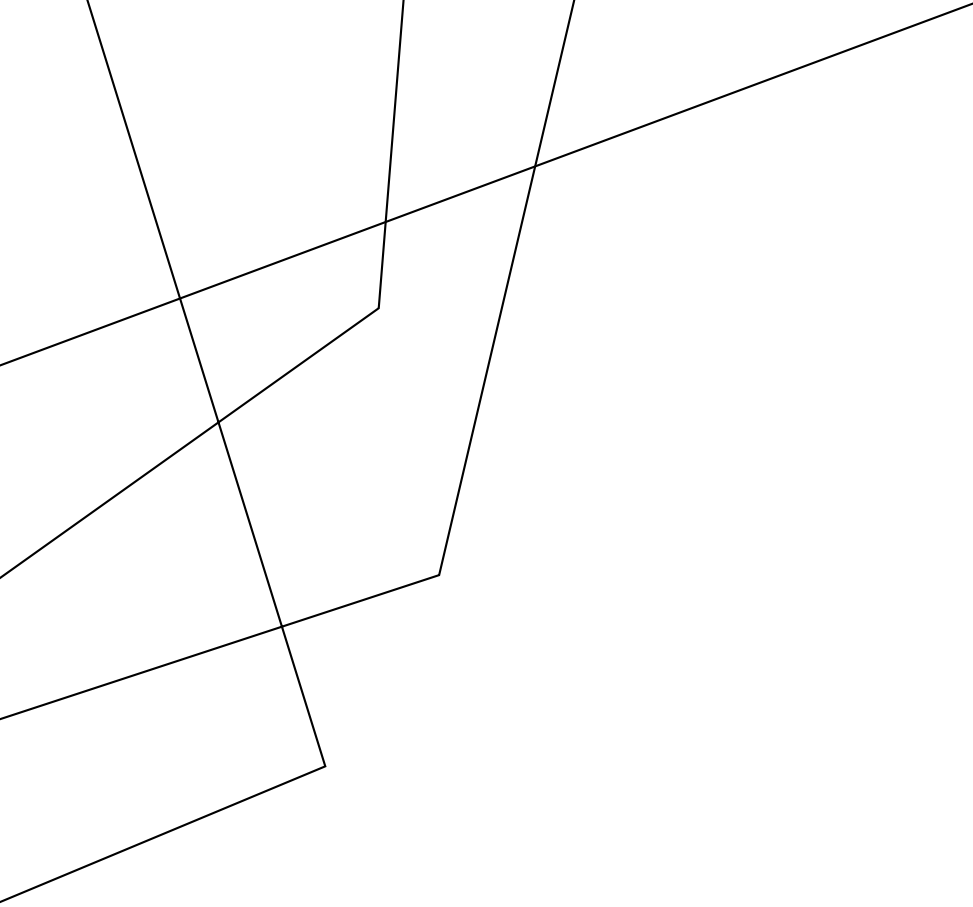
Za stopów miedzi produkuje się podobne stopy, aby zachować wartość także innych składników stopów.

Pierwszym etapem w recyklingu miedzi jest fizyczna izolacja miedzi i jej stopów, oraz jej segregacja. Stosuje się segregację wizualną, magnetyczną, separację w cieczach ciężkich i w prądach wirowych.



PRZERÓB WYSOKOGATUNKOWYCH ZŁOMÓW MIEDZI

1. Złom najbardziej czysty jest przetapiany bezpośrednio i stosowany bez rafinacji.
2. Druty i kable miedziane topi się i rafinuje ogniowo. Plastikowe osłony usuwa się mechanicznie po pocięciu kabla na 0,1-1 cm, co pozwala oddzielić plastikowe koszulki i oddzielić za pomocą separatora powietrznego. Druty stalowe są oddzielane w separatorze magnetycznym. Aluminium jest oddzielane razem z frakcją plastiku.
3. Jeżeli skład chemiczny złomu jest niepewny, złom po stopieniu poddawany jest rafinacji w piecach płomieniowych. Pozwala to spalić oleje i utlenić domieszki.
4. Złom z mosiądzów zawierających małe ilości cynku, oraz z chłodnic samochodowych, topi się w piecach płomieniowych z dodatkiem topnika (węglanu wapnia) w celu usunięcia domieszek w postaci żużla. Z rafinowanej miedzi odlewa się anody poddaje się procesowi elektrorafinacji.
5. Złomy ze stopów miedzi przerabia się na stopy o podobnym składzie chemicznym. Skład tych stopów można modyfikować dodając czysty złom, miedź katodową, rafinowane wlewki lub cynk. Złom nie powinien zawierać zanieczyszczeń żelazem, ze względu na niemożność jego utlenienia w obecności cynku.



1. Rodzaje złomu miedzi:

a) Złom o dużej zawartości miedzi, nadający się do bezpośredniego zastosowania

b) Złom o niskiej zawartości miedzi

2. Regulacje europejskie traktują złomy miedzi jako odpady toksyczne, co wpływa niekorzystnie na utrzymanie ciągłości dostaw tych materiałów do europejskich zakładów przetwórczych.

3. Chiny, Korea Południowa i Indie obniżają lub całkiem likwidują cła wwozowe na złom miedziany, przy utrzymaniu wysokich ceł na czyste metale, co powoduje wzrost importu złomu do tych krajów.

RYNEK ZŁOMU MIEDZI

Etapy przetwarzania złomu samochodowego

1. Demontaż użytecznych części samochodu – na sprzedaż i części do przerobu i odzysku metali. Części zdemontowane stanowią ok. 50% masy samochodu.
2. Prasowanie.
3. Szrotowanie i separacja metali:
 - a) Złom żelazny – stal (do odzysku)
 - b) Złom metali nieżelaznych – aluminium, miedź, cynk (do odzysku)
 - c) Odpady ze szrotowania – metale, szkło, ebonit, tworzywa sztuczne, olej i inne płyny (do składowania).

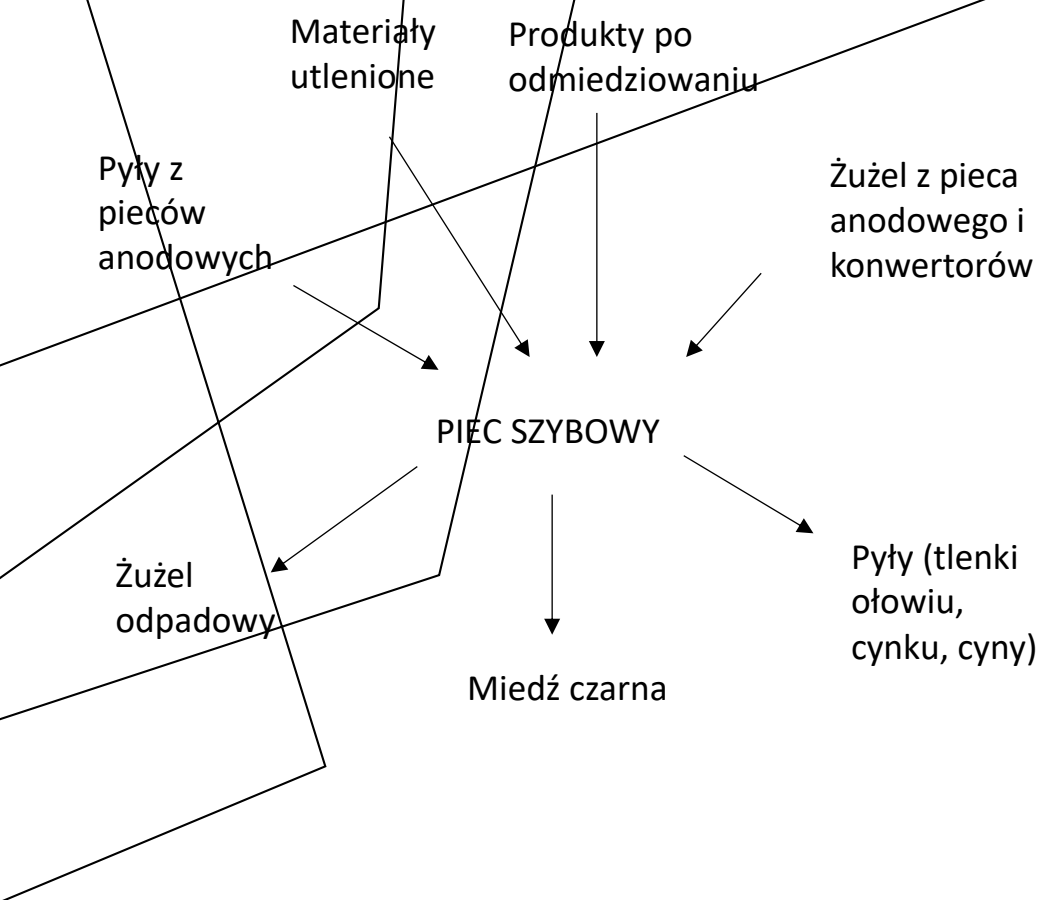
Otrzymywanie metali ze złomu samochodowego

1. Po szrotowaniu, przesiewanie i odpylanie – drobna frakcja do odpadu
2. Separacja magnetyczna – frakcja magnetyczna – stal
3. Frakcja niemagnetyczna – przesiewanie, tej frakcji odzyskuje się aluminium, miedź, cynk i zawiera ona też odpady niemetaliczne.
4. Po przesianiu możliwa jest segregacja wg koloru na miedź i jej stopy oraz na cynk i jego stopy.

Złom pochodzący z urządzeń elektronicznych

1. Złom elektroniczny zawiera ok. 20% miedzi, śladowe ilości metali szlachetnych, tworzywa sztuczne, stal i ceramikę.
2. Stاپanie w piecach konwertorowych – tworzywa sztuczne ulegają spaleniowi, a ceramika przechodzi do żużli.
3. Złom elektroniczny może być bezpośrednio stapiany w piecu anodowym, a po odlaniu anod, przesłany do rafinacji elektrolitycznej. Można wtedy uzyskać miedź o wysokiej czystości i metale szlachetnie, skupione w szlamie anodowym.
4. Ze szlamu po elektrorafinacji, po wyługowaniu miedzi i niklu za pomocą kwasu siarkowego, w następnym etapie można wyługować złoto i platynowce, a pozostałe w osadzie srebro, można wyrafinować do wysokiej czystości.
5. Wyługowane szlamy zwraca się do pieca szybego, co maksymalizuje odzysk metali szlachetnych.

ZŁOM ELEKTRONICZNY



1. Piece szybowe są stosowane do przerobu złomów niskomiedziowych, pochodzących:

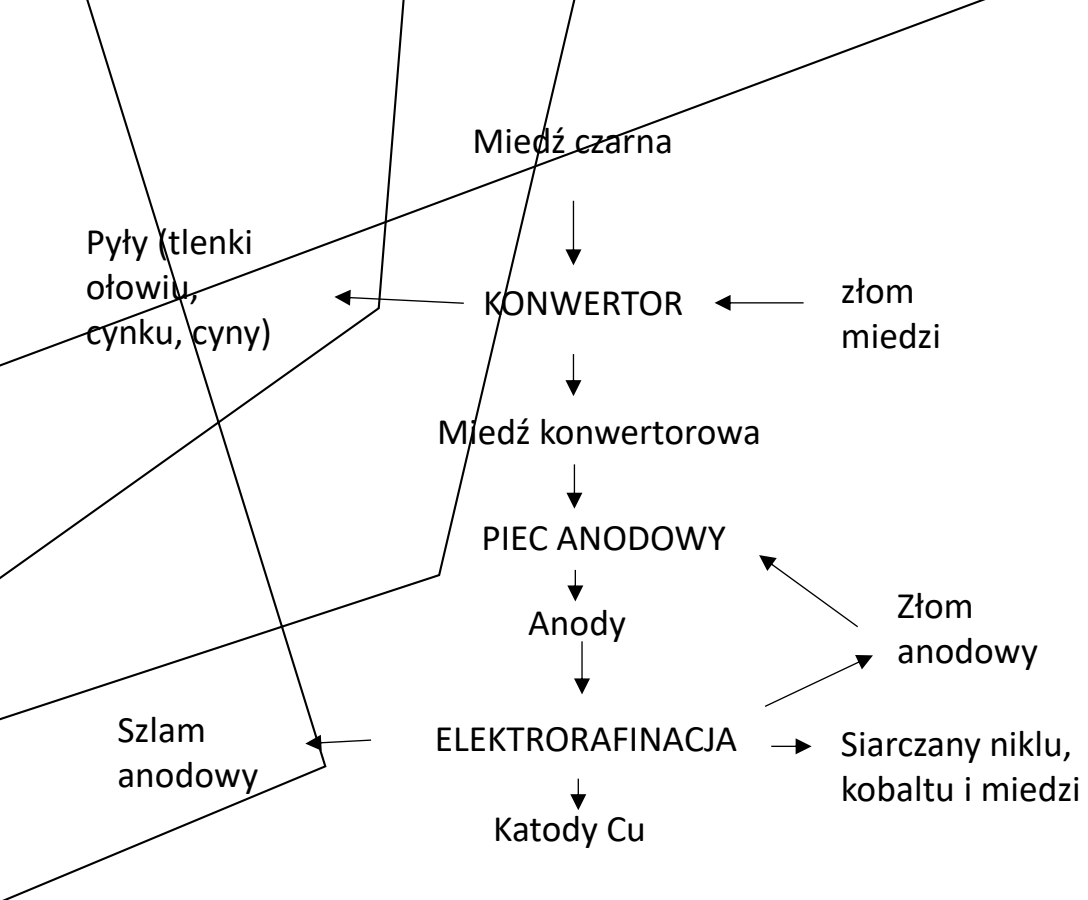
- za złomowania samochodów
- z odpadów, pyłów i szlamów przemysłowych
- ze złomowanych urządzeń elektronicznych
- ze stalowych drutów pokrytych miedzią
- ze złomowanych silników, prądnic i innych źródeł

Ten złom jest przetapiany, konwertorowany a następnie poddawany rafinacji ogniowej i elektrolitycznej.

2. średnia zawartość miedzi we wsadzie wynosi ok. 30%, a żelaza 20%. Do procesu dodaje się topniki i pyły konwertorowe. Po przetopie uzyskuje się:

- metaliczną „czarną miedź” – do konwertorowania.
- żużel odpadowy ze śladową ilością cennych metali – do budowy dróg lub wypełniacz do betonów.
- pyły o dużej zawartości tlenków cynku i ołowiu – do odzysku cynku i ołowiu.

PRZERÓB ZŁOMÓW NISKOMIEDZIOWYCH W PIECU SZYBOWYM



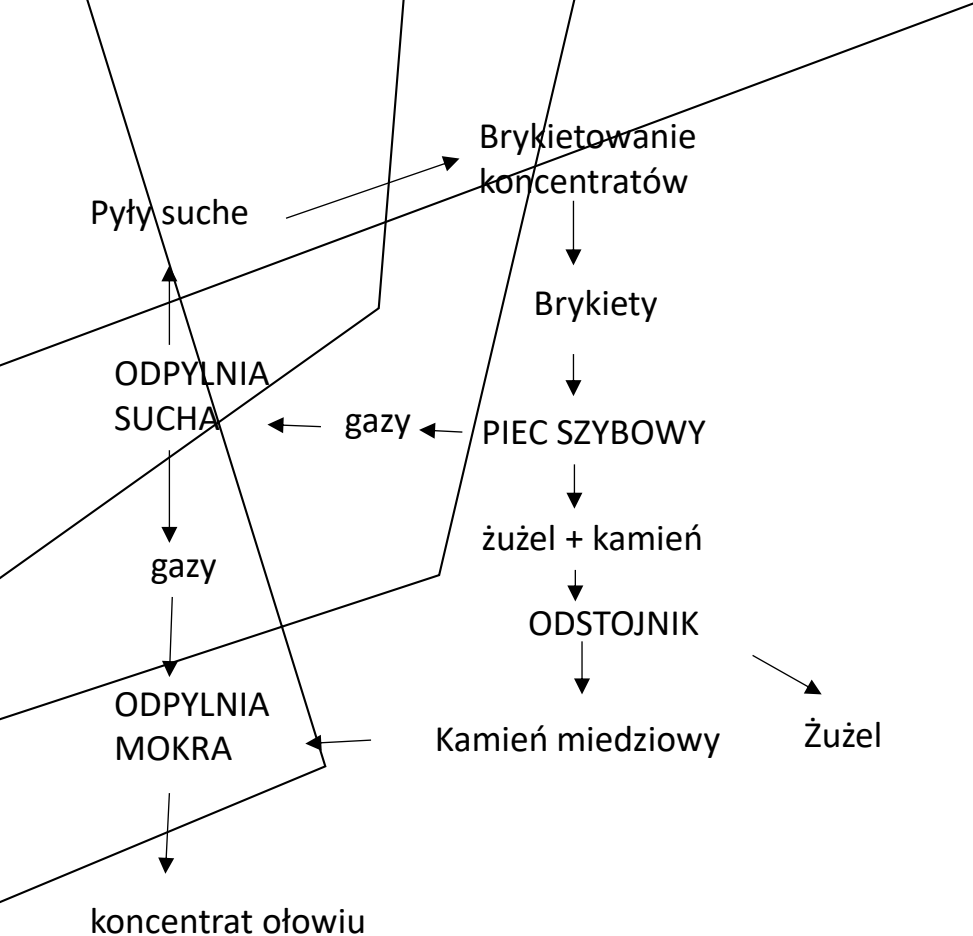
KONWERTOROWANIE MIEDZI CZARNEJ

1. Miedź czarna zawiera dużo domieszek i musi zostać poddana procesowi konwertorowania.
2. Po konwertorowaniu powstaje miedź konwertorowa i pyły oraz żużel o dużej zawartości cyny, cynku i ołowiu. Te pyły po połączeniu z pyłami z pieca szybkiego przerabia się na stop ołowiu z cyną i tlenek cynku.
3. Konwertorowanie polega na wdmuchiwaniu powietrza do miedzi czarnej, gdzie tlen ulega rozpuszczeniu, a następnie reaguje z domieszkami dając odpowiednie tlenki, które rozpuszczają się w żużlu lub są odpylane. Żelazo i inne domieszki o dużym powinowactwie do tlenu, są utleniane i przechodzą do żużla.
4. Cynk jest łatwo usuwany przez odparowanie i utlenienie, żelazo i aluminium są utleniane i przechodzą do żużla, ołów i cyna będą się utleniały, ale przejdą do pyłów i do żużla, nikiel się utleni i w całości będzie w żużlu. Złoto i srebro pozostaną w miedzi.
5. Na początku tworzy się żużel bogaty w żelazo o małej zawartości miedzi i cyny. Jest on usuwany przed końcem konwertorowania. Dalej wytwarza się żużel, zawierający głównie cynę. Żużel z konwertora jest zwracany do pieca szybkiego.
6. Miedź konwertorowa jest dalej przerabiana w sposób konwencjonalny, czyli jest rafinowana ogniowo w piecu anodowym, a następnie rafinowana elektrolitycznie.



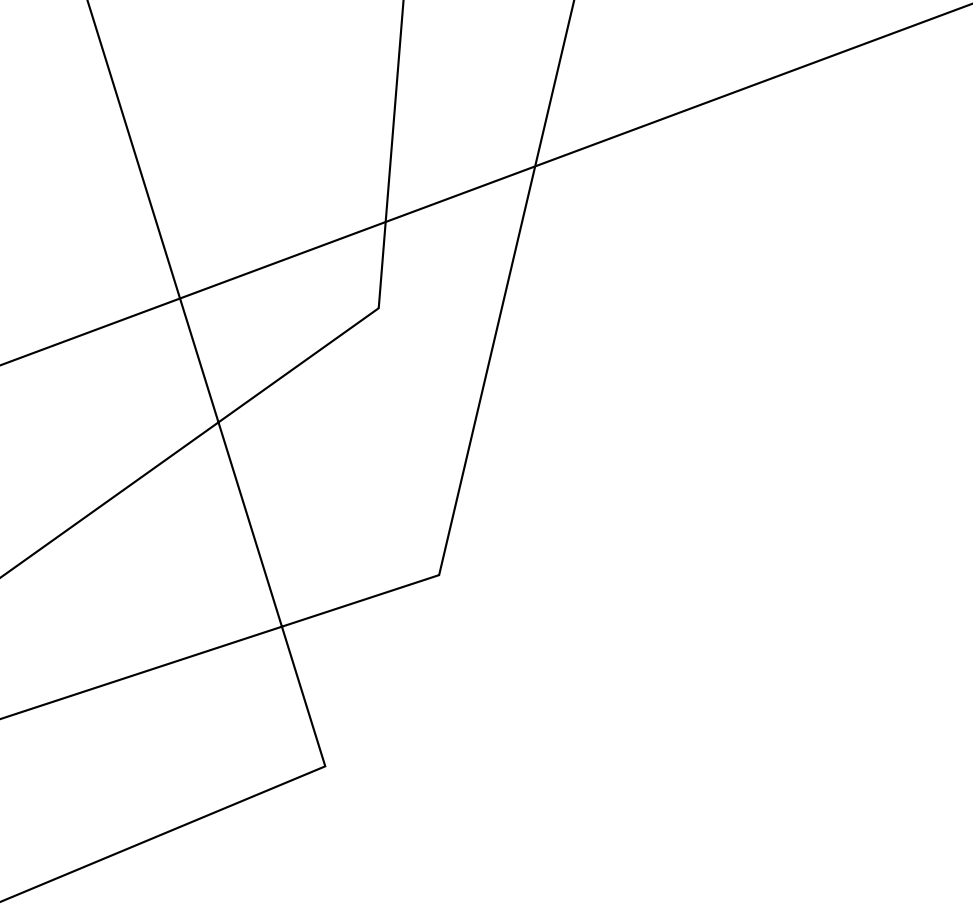
ZACHOWANIE SIĘ DOMIESZEK MIEDZI

1. Nikiel - ze względu na duże powinowactwo do tlenu przechodzi do żużla w postaci tlenku i jest zawracany do pieca szybowego. Z obiegu jest wyprowadzany przy elektrorafinacji miedzi.
2. Antymon – podobnie jak nikiel w większości cyrkluje z zawracanym żużlem. Podczas elektrorafinacji wchodzi do szlamu anodowego.
3. Arsen – pojawia się zarówno w żużlach jak i pyłach. Jest wielokrotnie zawracany. Podczas elektrolizy przechodzi do szlamu i jest wyprowadzany.
4. Cynk – najpopularniejsza domieszka miedzi. W piecu szybowym głównie przechodzi do pyłów. Podczas konwertorowania, pozostały cynk w 70% przechodzi do pyłów, pozostała część jest zawarta w zawracanym żużlu.
5. Ołów – jest redukowany w piecu szybowym i częściowo przechodzi do pyłów. W konwerterze 60% ołowiu jest odpylane, a 20 % do żużla. W piecu anodowym dalsze 60% ołowiu przechodzi do żużla, a 35% pozostaje w miedzi.
6. Cyna – redukuje się w piecu szybowym i przechodzi do miedzi czarnej. Do 14% przechodzi do żużla, a tylko 5% do pyłów. Podczas konwertorowania 30% cyny przechodzi do pyłów. Z miedzią konwertorową przechodzi ok. 14% cyny, która po utlenieniu wraca po utlenieniu do pieca szybowego. Jest wielokrotnie zawracana, co wpływa na duży koszt i małą opłacalność odzysku cyny.



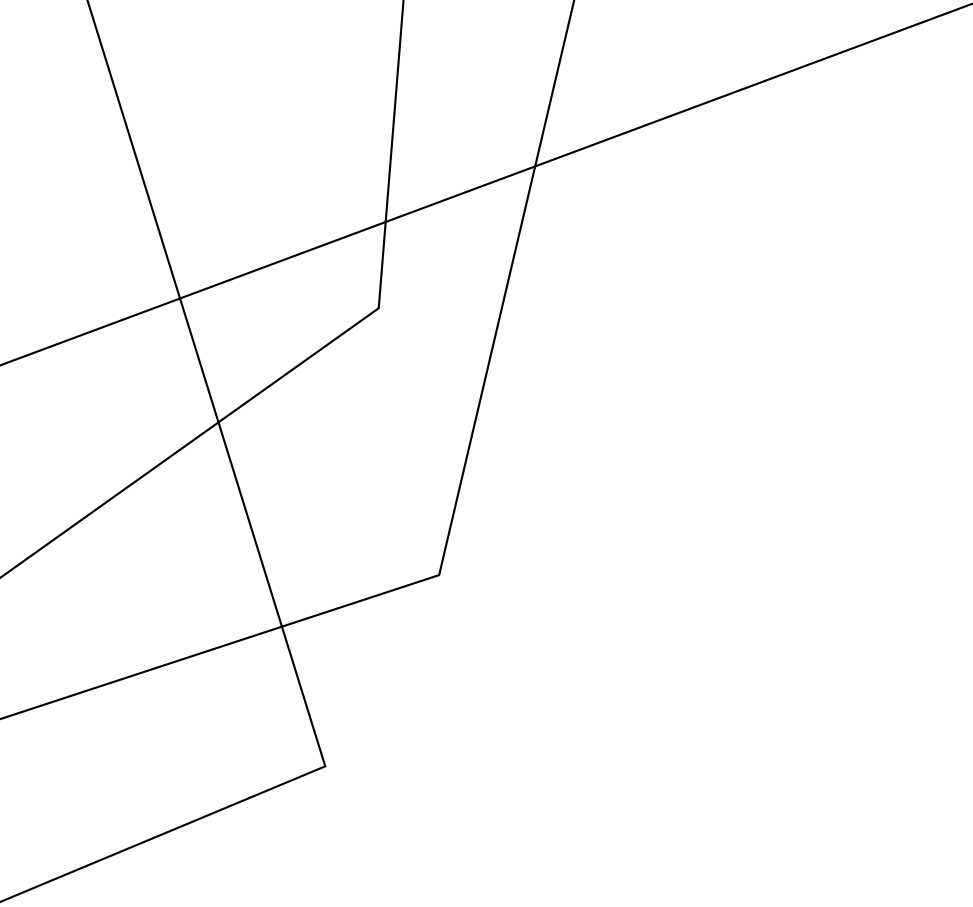
1. Podczas otrzymywania miedzi ze źródeł pierwotnych tworzą się pyły o znacznej zawartości tego metalu. Stosuje się zawracanie tych pyłów, aż poziom zanieczyszczeń nie wzrośnie na tyle, że nie będzie możliwe wyprowadzenie szkodliwych zanieczyszczeń w żużlach.
2. Pyły powstające przy przerobie ze źródeł pierwotnych, zawierają więcej szkodliwych domieszek, dlatego trzeba je przerabiać w przewidzianej do tego instalacji.
3. Ograniczenie ilości pyłów osiąga się poprzez zwiększenie koncentracji szkodliwych domieszek w pyłach, przez ich kilkukrotne zawracanie do strumienia materiałowego.
4. Pyły suche zawierają dość dużo miedzi i umiarkowanie ołowiu, są brykietowane z koncentratem i zawracane do pieca szybowego.
5. Pyły o odpylni mokrej, w postaci szlamów, są koncentratem ołowiu i są kierowane do produkcji ołowiu.

ODZYSK MIEDZI Z PYŁÓW



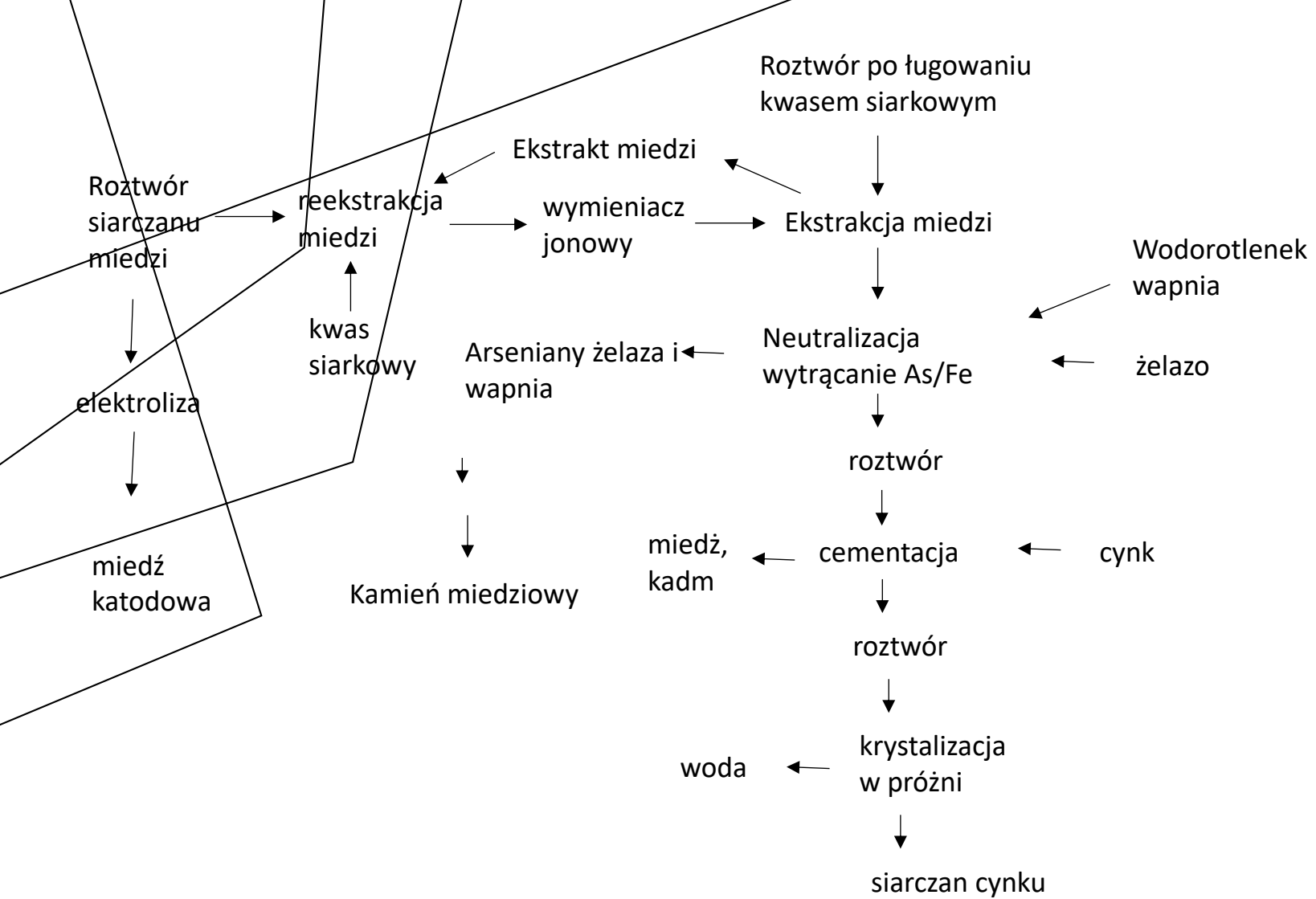
1. Cynk, kadm i arsen łatwo ługują się kwasem siarkowym. Ołów, srebro, bizmut, antymon i cyna, pozostają w osadzie. Miedź i żelazo ługują się z zależności od ich stopnia utlenienia. Miedź w postaci siarczków nie będzie się ługować, a tlenki i siarczany, ługują się bardzo dobrze.
2. Metody ługowania pyłów:
 - a) Metoda 1. Ługowanie kwasem siarkowym przy równoczesnym napowietrzaniu pulpy. Cynk, kadm, arsen i częściowo miedź i żelazo przejdą do roztworu, ołów srebro, bizmut, antymon, cyna oraz reszta miedzi i żelaza zostanie w fazie stałej jako siarczki.
 - b) Metoda 2. Ługowanie kwasem siarkowym w podwyższonym ciśnieniu, bez utleniacza. Następuje podwójna wymiana siarczków metali z miedzią w roztworze. Miedź przechodzi całkowicie do osadu i jest dobra separacja cynku i arsenu od miedzi i ołowiu.
 - c) Metoda 3. Ługowanie kwasem siarkowym bez udziału innych czynników (ługowanie neutralne). Metoda dla pyłów o dużej zawartości cynku w formie rozpuszczalnej. Należy najpierw usunąć chlor. W roztworze będą cynk i kadm, pozostałe metale przejdą do osadu.

ŁUGOWANIE PYŁÓW KWASEM SIARKOWYM



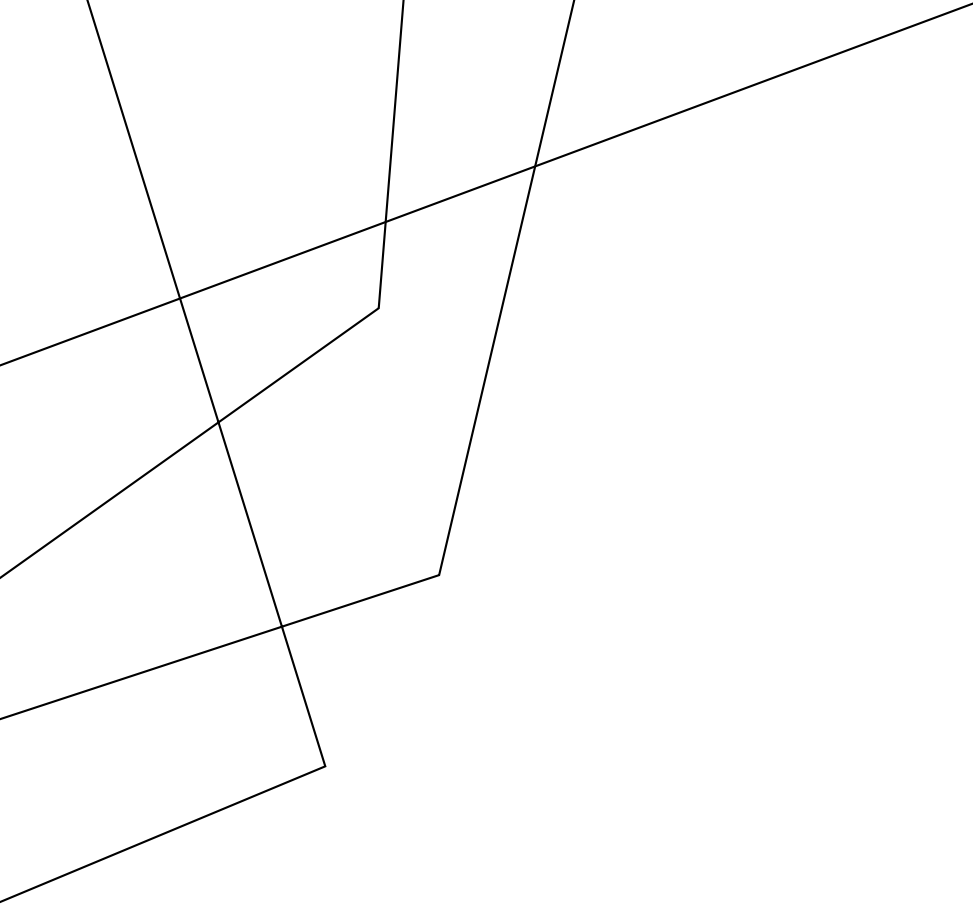
1. Metody ługowania pyłów:
 - a) Metoda 4. Ługowanie utleniające pod ciśnieniem. Duża część miedzi przechodzi do roztworu, a w osadzie pozostają ołów, srebro, bizmut, cyna. Proces musi być prowadzony w autoklawie.
 - b) Metoda 5. Ługowanie kwasem siarkowym z chlorkiem wapnia w środowisku utleniającym i w podwyższonej temperaturze. W roztworze są obecne: miedź, srebro, cynk, kadm, ołów, bizmut i rtęć, ale nie jest on łatwy w dalszym przerobieniu. Cynk można odzyskać jako wodorotlenek cynku.
 - c) Metoda 6. Ługowanie redukcyjne wodą, gdzie czynnikiem redukującym jest dwutlenek siarki. Stosuje się do ługowania pyłów o znacznej zawartości arsenu. Arsen na piątym stopniu utlenienia jest redukowany do tlenku arsenu na trzecim stopniu utlenienia.

ŁUGOWANIE PYŁÓW KWASEM SIARKOWYM C.D.



1. Odzysk miedzi w wymienniczkach jonowych
2. Arsen usuwa się przez wytrącenia z żelazem podczas neutralizacji mlekiem wapiennym.
3. Cynk jest ekstrahowany przez zagęszczenie roztworu i wykrystalizowanie siarczanu cynku.

ODZYSK METALI Z ROZTWORÓW



1. Utlenianie domieszek, których powinowactwo do tlenu jest większe niż miedzi. Domieszki przechodzą do żużla.
2. Czynniki żużlotwórcze może być podawany w jednej porcji, lub w kilku porcjach (za każdym razem już utworzony żużel jest ściągany z powierzchni miedzi. Podawanie czynników żużlotwórczych porcjami jest bardziej efektywne ze względu na współczynnik podziału zanieczyszczeń pomiędzy dwie fazy.
3. Odtlenianie miedzi za pomocą węglowodorów lub drewna.
4. Wytopienie anod.

RAFINACJA MIEDZI W PIECU ANODOWYM

ELEKTROLITYCZNA RAFINACJA MIEDZI

1. Elektrorefinacja polega na przejściu miedzi z anody do elektrolitu (roztwór siarczanu miedzi i kwasu siarkowego), a następnie selektywnym odkładaniu się czystej miedzi na katodzie. Zanieczyszczenia przechodzą do szlamów anodowych lub do elektrolitu.
2. Katody są wykonane z czystej miedzi lub blachy kwasoodpornej.
3. Metale bardziej szlachetne (srebro, złoto, platynowce) nie wytrącają się na katodzie ze względu na swoje położenie w szeregu napięciowym.
4. Elektrolit jest ciągle wycofywany do oczyszczania z metali mniej szlachetnych i zwracany, już oczyszczony.
5. Całkowity proces polega na przeniesieniu miedzi z anody do katody z oddzieleniem zanieczyszczeń.
6. Rafinowana miedź jest topiona i odlewana. Nie powinna zawierać więcej niż 25 ppm metalicznych.

ZACHOWANIE SIĘ ZANIECZYSZCZEŃ MIEDZI W PROCESIE ELEKTRORAFINACJI

1. Antymon może przechodzić do elektrolitu i wydzielić się na katodzie, proporcjonalnie od jego stężenia. Może też posotać w szlamach w postaci tlenków.
2. Arsen i bizmut także przechodzą do elektrolitu, ale jeżeli stężenie miedzi jest wysokie, to nie osadzają się na katodzie.
3. Złoto i platynowce nie rozpuszczają się w elektrolicie i opadają na dno wanny elektrolitycznej, jako szlamy anodowe.
4. Srebro rozpuszcza się w elektrolicie równocześnie z miedzią i natychmiast jest wytrącana do szlamów. Niewielka część srebra może się wytrącać na katodzie.
5. Ołów i cyna tworzą siarczany, nierozpuszczalne w elektrolicie i przechodzą do szlamów.
6. Kobalt, żelazo i nikiel rozpuszczają się w elektrolicie i ich stężenie jest utrzymywane na niskim poziomie w procesie oczyszczania.

ZJAWISKO PASYWACJI ANODOWEJ

1. Nadmierna gęstość prądu może powodować pasywację anody. Ilość powstających kationów dwuwartościowych miedzi jest tak duża, że nie są w stanie opuścić regionu anody w wyniku czego może dojść do wyłuskania się stałego siarczanu miedzi i osadzania się go na anodzie, obniżając jej efektywność.
2. Domieszki produkujące duże ilości szlamów (arsen, siarka, srebro), także powodują skrócenie czasu do pasywacji anod.
3. Ołów i selen, pomimo tego, że też produkują duże ilości szlamów, nie przyspieszają pasywacji. Ich szlamy łatwiej się odrywają i opadają na dno.
4. Pasywację można ograniczyć zmieniając okresowo kierunek płynięcia prądu. Powoduje to jednak zwiększone zużycie prądu.

OCZYSZCZANIE ELEKTROLITU

1. Niską zawartość zanieczyszczeń w elektrolicie uzyskuje się przez ciągłe oczyszczanie.
2. Miedź usuwa się z wycofanego elektrolitu za pomocą elektrolizy na nierozpuszczalnych anodach ołowiowo-antymonowych, katody są miedzi lub stali nierdzewnej.
3. Arsen, antymon i bizmut – za pomocą lektrolitycznego osadza podczas drugiego i trzeciego etapu osadzania miedzi. Można też je usuwać za pomocą wymienniaczy jonowych.
4. Nikiel, kobalt, żelazo w wyniku krystalizacji siarczanów z odmiedziowanego i oczyszczonego elektrolitu po odparowaniu wody.
5. Otrzymany w efekcie tych procesów stężony kwas siarkowy wraca do eltrolitu.

WYDAJNOŚĆ PRĄDOWA

1. Wydajność prądowa elektrorafinacji dochodzi do 97%. Pozostała energia jest tracona na zwarcia katoda-anoda, upływ prądu do gruntu lub utlenianie miedzi przez tlen rozpuszczony w elektrolicie.
2. Na tonę miedzi zużywa się ok. 300-400 kWh.
3. Osiągnięciem było wprowadzenie katod ze stali nierdzewnej. Ich żywotność to co najmniej 20 lat. Daje to duże oszczędności energii w porównaniu do jednorazowych katod miedzianych. Technologia ta pozwala na produkcję miedzi w najwyższym gatunku.