

УДК 669.22

DOI: 10.30838/J.BPSACEA.2312.261223.78.1008

## ОТРИМАННЯ МЕТАЛІВ ІЗ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ. ПОРОШОК СРІБЛА

КОРОЛЯНЧУК Д. Г.<sup>1</sup>, н. с., ст. викл.,  
ОВЧАРЕНКО В. І.<sup>2\*</sup>, канд. техн. наук, доц.

<sup>1</sup> Кафедра матеріалознавства, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: [kafmat@i.ua](mailto:kafmat@i.ua), ORCID ID: 0000-0001-5530-080X

<sup>2\*</sup> Кафедра матеріалознавства, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: [kafmat@i.ua](mailto:kafmat@i.ua), ORCID ID: 0000-0001-5343-7554

**Анотація. Вступ.** Порошок срібла – один із найбільш застосовуваних матеріалів у промисловості. У вільному або у спеченому (спресованому) стані він знаходить дуже широке використання у медицині як елемент антисептичних засобів, в електроніці як основа провідникових паст, струмопровідних клеїв і контактів, призначених для замикання і розмикання електричних ланцюгів виробництві багатошарових керамічних конденсаторів тощо. Завдяки своїй високій електропровідності порошок срібла також використовується у вигляді катодного матеріалу в елементах сонячних батарей. В умовах сьогодення досить актуальне розроблення матеріалів для альтернативних джерел енергії. Як компонент активної маси в хімічних джерелах струму теж можна використовувати срібний порошок. Відомо, що на характеристику активної маси впливають властивості порошку, а саме – розмір та форма частинок. **Матеріали та методика.** Запропоновано як вихідну сировину для видобутку порошоків срібла використовувати плати радіоелектронної апаратури. Виявлено відновник, швидкість відновлення та режими одержання дрібнодисперсних порошоків срібла після переробки вторинної сировини. **Результати.** Досліджено вплив параметрів відновлення порошоків срібла, а саме – тип відновника та швидкість відновлення. Встановлено, що у процесі формування порошоків срібла формується розвинена морфологія та простір між частинками, що збільшує площу поверхні, за рахунок чого поліпшаються робочі характеристики різних пристроїв, в яких як компонент може бути використаний порошок срібла. **Наукова новизна.** Встановлено фактори, які впливають на розмір та форму частинок порошку срібла, а саме – тип відновника та швидкість відновлення. **Висновки.** З'ясовано, що розмір частинок срібла залежить від швидкості відновлення. Чим сильніший відновник, тим вища швидкість відновлення металу та тим більший розмір частинок. Зміна швидкості відновлення (сповільнення або прискорення) дозволяє отримувати частинки срібла з потрібним розміром. Беззаперечною перевагою методу отримання порошку срібла шляхом відновлення – це формування металу високої чистоти, що позитивно впливає на властивості.

**Ключові слова:** метали; срібло; вторинна сировина; відновник; морфологія поверхні

## RECEIVING METALS FROM SECONDARY RAW MATERIALS. POWDER OF SILVER

KOROLYANCHUK D.G.<sup>1</sup>, Res. Ass., Senior Teacher,  
OVCHARENKO V.I.<sup>2\*</sup>, Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.

<sup>1</sup> Department of Materials Science, SHEI “Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, Naharina Ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (056) 753-58-29, e-mail: [kafmat@i.ua](mailto:kafmat@i.ua), ORCID ID: 0000-0001-5530-080X

<sup>2\*</sup> Department of Materials Science, SHEI “Ukrainian State University of Chemical Technology”, 8, Naharina Ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38 (056) 753-58-29, e-mail: [kafmat@i.ua](mailto:kafmat@i.ua), ORCID ID: 0000-0001-5343-7554

**Abstract. Purpose of research.** Powder of silver is one of the most widely used materials in industry. In the free or sintered (compressed) state, it is widely used in medicine as an element of antiseptics, in electronics as the basis of conductive pastes, conductive adhesives and contacts intended for closing and opening electrical circuits, in the production of multilayer ceramic capacitors, etc. Due to its high electrical conductivity, powder of silver is also used as a cathode material in solar cells. In today's conditions, the development of materials for alternative energy sources is quite relevant. Powder of silver can be used as a component of the active mass in chemical current sources. It is known that the characteristics of the active mass are influenced by the properties of the powder, namely, the size and shape of the particles. **Materials and methodology.** In this work, it was proposed to use boards of radio-electronic equipment as raw materials for the production of powders of silver. The reductant, recovery rate and modes of obtaining finely

dispersed powders of silver after processing of secondary raw materials were identified. **Results.** The influence of the parameters of the reduction of powders of silver, namely, the type of reducing agent and the rate of reduction, was studied. It was established that in the process of forming powders of silver, a developed morphology and space between particles are formed, which increases the surface area, due to which the performance characteristics of various devices, in which powder of silver can be used as a component, will improve. **Scientific novelty.** Factors that affect the size and shape of powder of silver particles, namely, the type of reducing agent and the rate of reduction, have been established. **Conclusions.** It was established that the size of particles of silver depends on the speed of recovery. The stronger the reducing agent, the higher the rate of metal reduction, and the larger the particle size. Changing the speed of recovery (slowing down or speeding up) allows you to get particles of silver with the desired size. The indisputable advantage of the method of obtaining powder of silver by reduction is the formation of high-purity metal, which positively affects the properties.

**Keywords:** *metals; silver; secondary raw materials; reducing agent; surface morphology*

**Вступ.** В умовах сьогодення у зв'язку з обмеженістю природних ресурсів досить гостро постає питання видобутку коштовних металів із вторинної сировини [1–4]. Як таку сировину можна використовувати лом різної електронної апаратури. Доволі часто з неї забирають лише ті компоненти, які містять дорожчі метали, а решта викидається на звалище [5]. Це, у свою чергу, створює додаткові проблеми, які пов'язані з негативним впливом іонів важких металів на організм людини та на навколишнє середовище [6].

Відходи, які залишаються після виходу з експлуатації радіоелектронної апаратури, являють собою досить значний ресурс для отримання цінної речовини. Отримання металів із вторинної сировини вирішує низку проблем, пов'язаних з економікою, екологією та металургією.

В основному до складу лому радіоелектронної апаратури входять метали: мідь, олово, свинець, алюміній, срібло та ін. Найбільший об'єм припадає на мідь та метали, які входять до складу припоїв – олово та свинець. У невеликій кількості зустрічається срібло, в основному як покриття елементів контактних роз'ємів. Через складність відокремлення та нерентабельність цього процесу дорожчий метал потрапляє на звалище.

У зв'язку з вищевикладеними обставинами пропонується можливість вилучення срібла з елементів радіоелектронної апаратури у вигляді порошку. Порошки металів у сучасній промисловості та техніці знаходять дуже широке застосування. Методом

порошкової металургії можна виготовляти деталі різноманітного призначення та дуже складної конфігурації [7]. Крім того, цей спосіб дозволяє одержувати вироби тоді, коли іншим шляхом їх отримати важко або взагалі неможливо. Поряд із пресуванням та спіканням у деяких галузях використовують порошки у розсипчастому вигляді, що дає змогу задіяти поверхню частинок у повній мірі.

Порошок срібла – один із найбільш застосовуваних у промисловості. У вільному або у спеченому (спресованому) стані він знаходить дуже широке використання у медицині як елемент антисептичних засобів, в електроніці як основа провідникових паст, струмопровідних клеїв і контактів, призначених для замикання і розмикання електричних ланцюгів, у виробництві багатошарових керамічних конденсаторів тощо.

Завдяки високій електропровідності порошок срібла також використовується у вигляді катодного матеріалу в елементах сонячних батарей.

В умовах сьогодення досить актуальним стало розроблення матеріалів для альтернативних джерел енергії. Як компонент активної маси в хімічних джерелах струму також можна використовувати срібний порошок. Відомо, що на характеристику активної маси впливають властивості порошку, а саме – розмір та форма частинок.

**Мета роботи** – отримати порошки срібла із вторинної сировини з потрібними розмірами частинок, морфологією поверхні,

заданими структурою та властивостями, з метою їх подальшого застосування як компонентів активних мас у хімічних джерелах струму та інших системах.

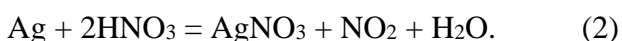
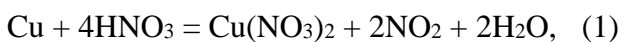
**Матеріали та методи досліджень.** Як вихідну сировину використовували плати радіоелектронної апаратури.

Дослідження форми, розміру та морфології поверхні порошоків срібла проводили методом растрової мікроскопії [10; 11] за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И в режимі отримання зображення у вторинних електронах; прискорювальна напруга 25 кВ, струм гармати – 95 мА.

**Результати та обговорення.** Видобуток металів проводили у кілька етапів. Перший являв собою нагрівання плат радіоелектронної апаратури до температури 350 °С, після чого припій, який складався із сплаву олова та свинцю, накопичувався у рідкому стані у вогнетривкому тиглі, а метали, які мали температуру плавлення вищу за 350 °С, залишалися у вигляді тонких шарів безпосередньо на полімерній основі плати.

Перед другим етапом плати, на яких уже були відсутні легкоплавкі метали, подрібнювали. На другому етапі подрібнену масу нагрівали до температури 1 100 °С для випалювання частинок неметалевої складової. Тривалість випалювання складала 2 год. У результаті отримували гранули різного розміру, які являли собою суміш-сплав із міді, срібла та інших компонентів.

На третьому етапі металеві гранули розчиняли в азотній кислоті. У процесі розчинення відбувалися такі реакції (1), (2):



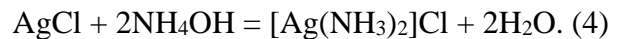
Аналогічні реакції відбувалися з іншими наявними металами у сплаві з утворенням розчинних солей.

Після розчинення в азотній кислоті в утворений розчин додавали хлорид натрію або хлористоводневу кислоту для відділення срібла у вигляді хлориду за реакцією (3):



Осадження хлориду срібла з розчину нітрату срібла хлоридом натрію або хлоридною кислотою відбувалося за температури 20–30 °С і рН 1–5.

Утворений осад хлориду срібла відділяли від розчину, промивали дистильованою водою, сушили та розчиняли у водному розчині гідроксиду амонію (4):



Отриманий аміачний комплекс срібла був вихідною сировиною для отримання порошку.

Наразі існує багато методів отримання порошоків. Серед найбільш поширених можна виділити: механічне подрібнення, яке застосовується для крихких матеріалів, електрохімічне осаження, розпилення струменю розплавленого металу, карбонільний метод та хімічні методи відновлення металів з оксидів та інших сполук.

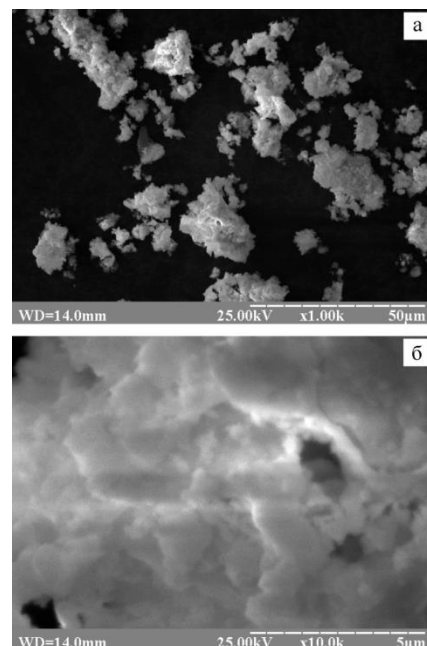


Рис. 1. Електронномікроскопічне зображення порошку срібла, одержаного відновленням гідразинсульфатом. а – загальний вигляд агломерату частинок срібла,  $\times 1\ 000$ ; б – морфологія поверхні агломерату частинок срібла,  $\times 10\ 000$

Для одержання дрібнодисперсних порошоків срібла застосовано хімічне відновлення металу з аміачного комплексу срібла. При цьому було зроблено

припущення, що на розмір та структуру частинок металевого порошку впливає швидкість відновлення срібла.

Для перевірки вищевикладеного використано три відновники з різною силою: гідразинсульфат, формальдегід та глюкоза.

1. У разі застосування сульфату гідразину спостерігалася висока швидкість відновлення срібла з водного розчину.

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що порошок срібла, отриманий таким методом, утворений агломератами частинок у широкому діапазоні розмірів від 5 до 20 мкм (рис. 1, а), при цьому форма частинок мала лускату будову, і розмір їх становив 1–3 мкм (рис. 1, б).

2. За використання глюкози реакція відновлення відбувалася з дуже низькою швидкістю.

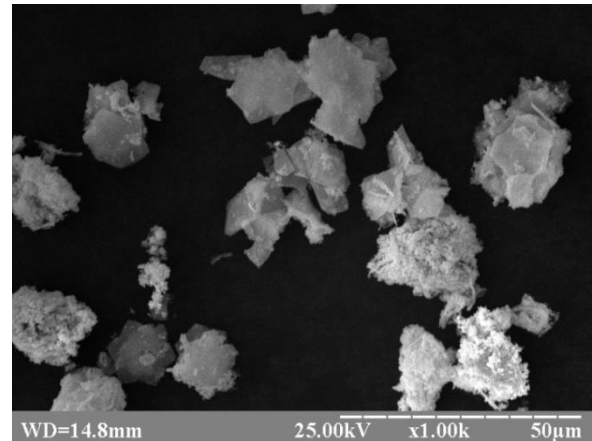


Рис. 2. Електронномікроскопічне зображення порошку срібла, отриманого відновленням за допомогою глюкози,  $\times 1\ 000$

У цьому разі порошок срібла складався із фракцій двох видів (рис. 2), діапазон розмірів яких становив 12–18 мкм. Одна фракція є агломератом, утвореним частинками пластинчастої форми, розмір яких становить близько 3 мкм (рис. 3, а, б).

Частинки, з яких складається друга фракція, мають форму сфер і циліндрів розміром 400–800 нм (рис. 3, г).

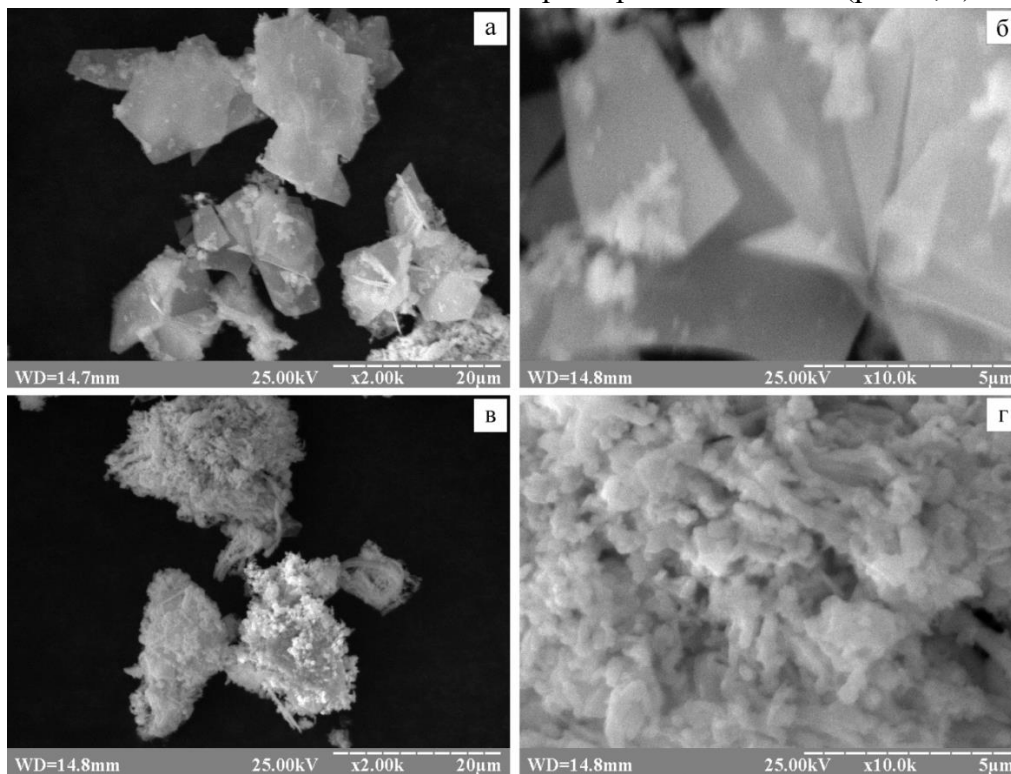


Рис. 3. Електронномікроскопічне зображення порошку срібла, отриманого відновленням глюкозою.  
а, в – загальний вигляд агломератів частинок срібла,  $\times 2\ 000$ ;  
б, г – морфологія поверхні агломерату частинок срібла,  $\times 10\ 000$

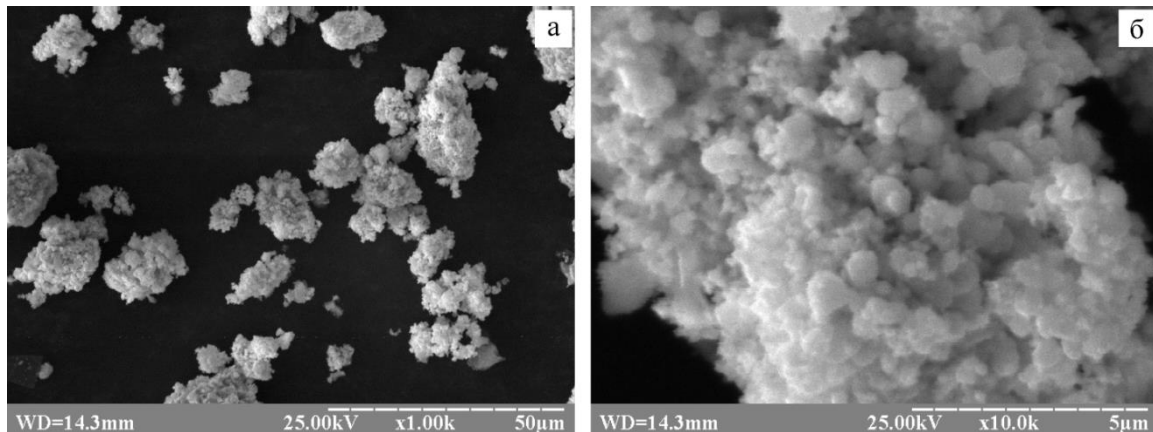


Рис. 4. Електронномікроскопічне зображення порошку срібла, отриманого відновленням за допомогою формальдегіду. а – загальний вигляд агломерату частинок срібла,  $\times 1\ 000$ ; б – морфологія поверхні агломерату частинок срібла,  $\times 10\ 000$

3. У разі застосування формальдегіду як відновника швидкість формування частинок срібла була більш повільною порівняно з гідрозинсульфатом.

Порошок срібла (рис. 4, а), отриманий таким методом, складається з агломератів частинок такого ж діапазону розмірів (5–20 мкм), що і у випадку використання як відновника сульфату гідрозину. Відмінність полягає у розмірі та формі самих частинок срібла, які є сферами, розміром 400–700 нм (рис. 3, б).

Аналіз одержаних даних електронно-мікроскопічних досліджень показав, що агломерати порошку срібла, сформовані сферичними частинками, мають порожнини (завдяки відповідній конфігурації), на відміну від агломератів, утворених лускатими або пластинчастими частинками. Розвинена морфологія простору між частинками збільшує площу поверхні, за

рахунок чого будуть поліпшуватися робочі характеристики різних пристроїв, в яких як компонент може бути використаний порошок срібла.

### Висновки

1. Установлено, що розмір частинок срібла залежить від швидкості відновлення. Чим сильніший відновник, тим вища швидкість відновлення металу та тим більший розмір частинок.

2. Зміна швидкості відновлення (сповільнення або прискорення) дозволяє отримувати частинки срібла з потрібним розміром.

3. Беззаперечна перевага методу отримання порошку срібла шляхом відновлення полягає у формуванні металу високої чистоти, що позитивно впливає на властивості.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы. Под ред. Ю. А. Карпова. 1996. 290 с.
2. Самсонов А. И., Козловский К. П., Пластовец А. В. [и др.] Обогащение модулей радиоэлектронного лома, содержащих драгоценные металлы. *Металлургия : научové праці ЗДІА*. Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2004. Вип. 9. С. 56–59.
3. Андронов В. П., Высоцкий Л. Н., Маренков Е. А. Опробование драгоценных металлов в полуфабрикатах, изделиях и отходов производства. 1980. 255 с.
4. Брюквин В. А., Винецкая Т. Н. Процесс гидрохимического удаления припойных материалов из лома и отходов электронной техники. *Цветные металлы*. 1998. № 7. С. 35–36.
5. Лолейт С. И., Стрижко Л. С. Извлечение благородных металлов из электронного лома. 2009. 156 с.
6. Білявський Г. О., Падун М. М., Фурдуй Р. С. Основи загальної екології. Київ : Либідь, 1993. 300 с.
7. Комаров О. С., Ковальовський В. Н., Чаус А. С. та ін. Технологія конструкційних матеріалів: підруч. Під заг. ред. Комарова О. С. Марганець : Нове знання, 2005. 560 с.
8. Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. 1980. 496 с.
9. Одноралов Н. В. Гальванотехника в декоративном искусстве : учеб. пособ. Изд. 2-е, доп. 1974.

10. Смирнова А. В., Кокорин Г. А., Полонская С. М. [и др.]. Электронная микроскопия в металловедении : справочник. 1985. 192 с.

11. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. 1982. 632 с.

## REFERENCES

1. *Pererabotka vtorichnogo syr'ya, razdela dragotsennykh metallov* [Processing of secondary raw materials containing precious metals]. Edited by Yu.A. Karpov. 1996, 290 p. (in Russian).

2. Samsonov A.I., Kozlovskiy K.P., Plastovets A.V. and oth. *Obogashcheniye moduley radioelektronnogo bloka, sodержashchikh dragotsennyye metally* [Enrichment of electronic scrap modules containing precious metals]. *Metallurgiya : naukovі pratsі ZDIA* [Metallurgy: scientific principles ZDIA]. Zaporizzhya : RVV ZDIA Publ., 2004, iss. 9, pp. 56–59. (in Russian).

3. Andronov V.P., Vysotskiy L.N., Marenkov Ye.A. and Andronov V.P. *Oprobvaniye dragotsennykh metallov v polufabrikatakh, izdeliyakh i otkhodakh proizvodstva* [Testing of precious metals in semi-finished products, products and production waste]. 1980, 255 p. (in Russian).

4. Bryukvin V.A. and Vinetskaya T.N. *Protsess gidrokhimicheskogo udaleniya pripoynykh materialov iz loma i otkhodov elektronnoy tekhniki* [The process of hydrochemical removal of solder materials from scrap and electronic waste]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals]. 1998, no. 7, pp. 35–36. (in Russian).

5. Loleyt S.I. and Strizhko L.S. *Izvlecheniye blagorodnykh metallov iz loma* [Recovering precious metals from electronic scrap]. 2009, 156 p. (in Russian).

6. Bilyavskiy G.O., Padun M.M. and Furduy R.S. *Osnovy zagal'noy ekologii* [Basics of general ecology]. Kyiv : Libid' Publ., 1993, 300 p. (in Ukrainian).

7. Komarov O.S., Kovalovskiy V.N., Chaus A.S. and oth. *Tekhnologiya konstruksiynykh materialiv : pidruchnik* [Construction materials technology: tutorial]. General edited by O.S. Komarov. Marhanets : Nove Znannya Publ., 2005, 560 p. (in Ukrainian).

8. Kiparisov S.S. and Libenson G.A. *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder metallurgy]. 1980, 496 p. (in Russian).

9. Odnoralov N.V. *Gal'vanotekhnika v dekorativnom iskusstve : ucheb. posob.* [Electroplating in decorative arts : textbook]. Edit. 2nd, add. 1974. (in Russian).

10. Smirnova A.V., Kokorin G.A., Polonskaya S.M. and oth. *Elektronnaya mikroskopiya v metallovedenii : spravochnik* [Electron microscopy in metallurgy : a reference book]. 1985, 192 p. (in Russian).

11. Umanskiy Ya.S., Skakov Yu.A., Ivanov A.N. and Rastorguyev L.N. *Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya* [Crystallography, radiography and electron microscopy]. 1982, 632 p. (in Russian).

Надійшла до редакції: 05.11.2023.