



Research on hazardous waste - management part I

Jerzy KOZŁOWSKI¹, Wojciech MIKŁASZ², Dariusz LEWANDOWSKI³, Henryk CZYŻYK⁴

^{1,2,3,4} Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice, tel.(032)2380707,
e-mail: jerzyk@imn.gliwice.pl

Abstract

In this paper results of mechanical processing of scrap printed circuit boards from computers and servers using of crushing and shredding methods followed by separation of the granulates obtained have been presented. The qualitative and quantitative analysis of the fractions obtained by these two methods was carried out, and the percentages of particular fractions and the contents of particular metals have been determined. Technological flow-sheet of tests carried out by simple processing methods has been presented together with a mass balance. As a results of processing, a metallic fraction from computer printed circuit boards was obtained in an amount of 26.36 %, out of which 16.48 % was non-magnetic metallic fraction (non-ferrous metals). This method can be successfully applied in small and medium enterprises.

Keywords: wastes, separation, printed circuit boards waste, granulate

Streszczenie

Badania nad zagospodarowaniem odpadów niebezpiecznych – część I

W pracy przedstawiono wyniki badań mechanicznego przerobu odpadów płytek obwodów drukowanych komputerowych i serwerowych metodą rozdrabniania nożowego i udarowego oraz separacji otrzymanych granulatów. Wykonano analizę jakościową i ilościową otrzymanych frakcji tymi dwoma metodami określając udziały frakcyjne oraz zawartość metali. Przedstawiono schemat technologiczny badań prostymi metodami przetwórczymi wraz z bilansem masowym. W wyniku przerobu otrzymano 26,36% frakcji metalicznej z płytek obwodów drukowanych komputerowych w tym 16,48% frakcji metalicznej niemagnetycznej (metali nieżelaznych). Przedstawiona metoda może być zastosowana w małych i średnich przedsiębiorstwach.

Słowa kluczowe: odpady, separacja, odpady płytek obwodów drukowanych, rozdrabnianie

1. Wstęp

Przemysł przetwórczy wytwarzający urządzenia elektryczne i elektroniczne jest jedną z najszybciej rozwijających dziedzin na świecie, której towarzyszy ciągle postępowanie techniczne i technologiczne. Sprzęt ten po pewnym okresie użytkowania staje się odpadem, który oprócz różnego rodzaju stali, metali nieżelaznych, związków metali zawiera niemetale. W Polsce w latach 2010-2018, masa urządzeń, które mogą stanowić odpad złomu elektrycznego i elektronicznego wyniesie 2100-2500 tys. Mg [4]. Taka ilość odpadów zawiera średnio 1200 tys. Mg metali. Pozostałe składniki to niemetale, jak różnego rodzaju tworzywa, ceramika, guma i inne. Aby odzyskać metale, należy zastosować odpowiedni sposób przerobu, np. metody suche: rozdrabnianie, granulacja i separacja, metody pirometalurgiczne: przetop oraz metody mokre: elektrorafinacja, hydrodynamiczne i hydrometalurgiczne. Większość odpadów sprzętu elektronicznego zawierają w swojej budowie płytki obwodów drukowanych z elementami elektronicznymi. Według Ustawy z dn.29 lipca 2005 roku o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym w załączniku nr 2 przedstawiono zapis obowiązku usunięcia z odpadów elektronicznych płytek obwodów drukowanych o powierzchni powyżej 10cm². W 2010 roku zebrano w Polsce ponad 18 tys.Mg odpadów sprzętu teleinformatycznego i telekomunikacyjnego, który zawierał 3-3,5 tys. Mg różnego rodzaju płytek obwodów drukowanych [4].

2. Metody przerobu płytek obwodów drukowanych (PCB-printed circuit boards)

Ze względów konstrukcyjnych płytki obwodów drukowanych można podzielić na: jednostronne, dwustronne, wielowarstwowe. Natomiast z punktu widzenia właściwości fizycznych można je sklasyfikować jako płytki: sztywne, elastyczne, mieszane. Oprócz tego odpady tego rodzaju zawierają pewne ilości palladu i platyny. Stosowane są następujące rodzaje przerobu i utylizacji odpadów płytek obwodów drukowanych – PCB (printed circuit boards):

- technologia termiczna pirometalurgiczna,
- hydrometalurgiczna.
- technologia przerobu mechanicznego – rozdrabnianie i separacja poszczególnych materiałów.
- technologia ścinania-elementów elektronicznych i dalszy ich mechaniczny przerób.

Technologia termiczna polega na wtapianiu odpadów płytek obwodów drukowanych w ciekły metal (miedź lub ołów), gdzie metale zawarte w płytkach wtapiają się w kąpiel metaliczną. Agregatem topielnym najczęściej stosowanym do tego celu jest pionowy piec lancowy. Po wtopieniu odpadów płytek obwodów drukowanych metal odlewa się w anody, które kierowane są do procesu elektrorafinacji gdzie odzyskiwane są metale szlachetne. Technologia mechanicznego przerobu polega na mechanicznym pomniejszeniu płytek do postaci granulatu polimetalicznego a następnie zastosowaniu szeregu procesów separacji odzyskując zawarte w nich metale. Otrzymana frakcja metaliczna przetwarzana jest następnie do postaci wlewka lub anody kierowanej do procesu elektrorafinacji. Technologia ścinania polega na usunięciu elementów elektronicznych różnymi metodami (ręcznymi i mechanicznymi) i oddzielnym ich rozdrobnieniu i separacji frakcji metalicznej. Zaletą tej metody jest koncentracja metali w rozdrobnionej frakcji polimetalicznej i eliminacja części niemetali. Wadą tego procesu jest mała wydajność [1].

3. Badania przerobu odpadów płytek obwodów drukowanych

Przy produkcji płytek obwodów drukowanych stosowane są różnego rodzaju podłoża jak żywice epoksydowe wzmocniane włóknami szklanymi z domieszką związków, które ograniczają palność, są to najczęściej pochodne bromu. Innym powszechnie stosowanym laminatem jest papier sycony żywicami fenolowymi z domieszką związków organicznych ograniczających palność, ścieżki przewodzące nakładane na płytki głównie z Cu. Spotykane są też często elementy przewodzące wykonane z niklu, srebra, złota czy stopu Sn-Pb, względnie lutowie srebrne. Montowane na płytkach elementy elektroniczne zawierają w swoim składzie cały szereg metali w tym metali nieżelaznych i ich stopów, a także metali szlachetnych i ziem rzadkich. Oprócz metali są też związki ceramiczne z krzemu i aluminium. Występują też tlenki ziem alkalicznych, mika. Jednak podstawową grupą metali, jakie spotykamy w płytkach PCB stanowią metale nieżelazne Cu, Ni, Al i ich stopy, żelazo Fe oraz lutowie Sn-Pb. W zależności od okresu czasowego w jakim były wyprodukowane płytki, zawartość metali w nich jest zróżnicowana i tak zawartość miedzi może wahać się od 10-15%, aluminium 5-8%, niklu 1-2%, ołowiu 1-2%, żelaza 5-10%, natomiast metali szlachetnych jak srebra do 1%, złota do kilkaset gramów na tonę odpadów. Oprócz tego odpady tego rodzaju zawierają pewne ilości palladu i platyny.

Przedmiotem badań była grupa odpadów pochodząca z zużytego sprzętu serwerowego i komputerowego- odpadów płytek obwodów drukowanych [2,3]. Był to odpad pozyskany z jednego z zakładów zajmujących się ręcznym demontażem tego rodzaju złomu. Badania podzielono na etapy, w pierwszym etapie określono charakterystykę i własności fizykochemiczne wybranych odpadów płytek obwodów drukowanych. W drugim etapie przeprowadzono próby ścinania elementów elektronicznych ich granulacji separacji uzyskanych produktów oraz próby granulacji całych odpadów płytek obwodów drukowanych do postaci frakcji metalicznych. Otrzymane frakcje metaliczne przetopiono w piecu indukcyjnym. Skład chemiczny materiałów przed przetopami i po przetopach określono metodą półilościową na analizatorze rentgenowskim firmy Innov-X System /USA/. Wygląd uzyskanych granulatów i kształt tworzących je cząstek badano przy użyciu mikroskopu firmy Opta /Polska/ stosując powiększenia w zakresie od 7x do 40x. Z granulatu uzyskanego z przerobu jednej grupy odpadów płytek obwodów drukowanych uzyskano stopy zbliżone do stopów miedzi wg normy EN 1982:2008. W niniejszej publikacji prezentowane są wyniki badań nad przerobem odpadów płytek obwodów drukowanych metodą rozdrabniania udarowego i nożowego z zastosowaniem separatorów: powietrznego-zakosowego zick-zack, powietrzno-potrząsalnego typu TSB, separatora elektro-dynamicznego, sitowego oraz magnetycznego [3,4]. Rys.3.1 i 3.2 przedstawia płytki obwodów drukowanych użytych do prób.



Rys.3.1 Tradycyjne płytki obwodów drukowanych użyta do prób rozdrabniania



Rys.3.2 Płytki obwodów drukowanych użyte do prób-serwerowe

Rozdrabnianie w młynie udarowym

Z uwagi na rozmiary odpadów (40x60cm), które miały być poddane operacji rozdrabniania wynikła konieczność wstępnej defragmentacji do wymiarów poniżej 10x10 cm celem uniknięcia blokowania kanału zasypowego młyna udarowego. Proces ten został przeprowadzony na dwuwałowym urządzeniu do strzępiania typu AZ5F f. Moco (rys.3.3). Operację strzępiania przeprowadzono bez użycia sit. Po rozdrabnianiu wstępnym rozdrabniano dwie grupy tj. odpady płytek obwodów drukowanych z komputerów i odpady płytek obwodów drukowanych z serwerów w młynie młotkowym (rys.3.4). Płytki obwodów drukowanych o granulacji pon. 100mm był podawany grawitacyjnie do komory roboczej młyna o wymiarach: średnica 340/350mm x szerokość 90mm. Materiał opuszczał strefę rozdrabniania poprzez sito o średnicy oczka 10mm. Szybkość obrotowa elementów bijakowych wynosi 2920 obrotów na minutę. Moc silnika–5,5 kW. Wypadający z komory rozdrabniania materiał był odbierany do zasobnika wykonanego z tkaniny filtrującej co zapobiegło nadmiernym stratom materiału w postaci pyłu i drobnych cząstek. Otrzymane w wyniku mielenia produkty zostały podzielone na 12 porcji i poddane operacji przesiewania na wstrząsarce laboratoryjnej typu LPzE-2e. Parametry przesiewania były następujące: amplituda 45, czas wibracji 0,44sek., czas przerwy 0,05 sek., czas cyklu 3 minuty Do przesiewania użyto zestawu sit o następujących wymiarach oczek: 0,1–0,2–0,3–0,5–1,02,0 –3,0–5,0–8,0 – 10,0mm. Krzywe kumulacyjne składu ziarnowego przedstawiono na rys. 3.9 [2,3,5].



Rys.3.3 Dwuwałowy rozdrabniacz nożowy



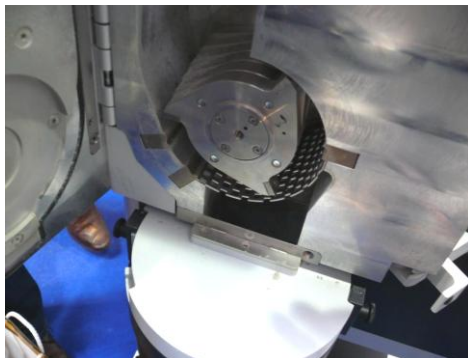
Rys.3.4 Młyn młotkowy

Rozdrabnianie w młynie nożowym

Płytki odpadów obwodów drukowanych w ilości 4910,0g również wstępnie pocięto na strzępiarce dwuwałowej (rys.3.3) aby można było załadować je przez otwór wsadowy urządzenia rozdrabniającego (rys.3.5). W pierwszym etapie dokonano rozdrobnienia materiału bez sita (rozdrabnianie wstępne). Następnie czynność powtórzono przy zamontowanym sita $\varnothing 6\text{mm}$. W ramach projektu wykonano również próby rozdrabniania i separacji 465kg odpadów płytek obwodów drukowanych w jednym z zakładów przemysłowych przetwarzających odpady elektryczne i elektroniczne [3,5]:

- 1) pierwsza próba ze złomem elektronicznym serwerowym,
- 2) druga próba z odpadami pochodzącymi z demontażu elektronicznych urządzeń wojskowych.

Materiał do przerobu taśmociągami przekazywany był do dwuwałowego rozdrabniacza typu Shredder. Wstępnie rozdrobniony materiał taśmociągami przemieszczał się do drugiego dwuwałowego rozdrabniacza końcowego. Stamtąd taśmociągami materiał trafiał pod taśmowy separator magnetyczny, gdzie następował rozdział rozdrobnionego materiału na frakcję magnetyczną i niemagnetyczną.



Rys.3.5 Młyn nożowy Retsch SM 300



Rys.3.6 Separator potrząsalno-powietrzny

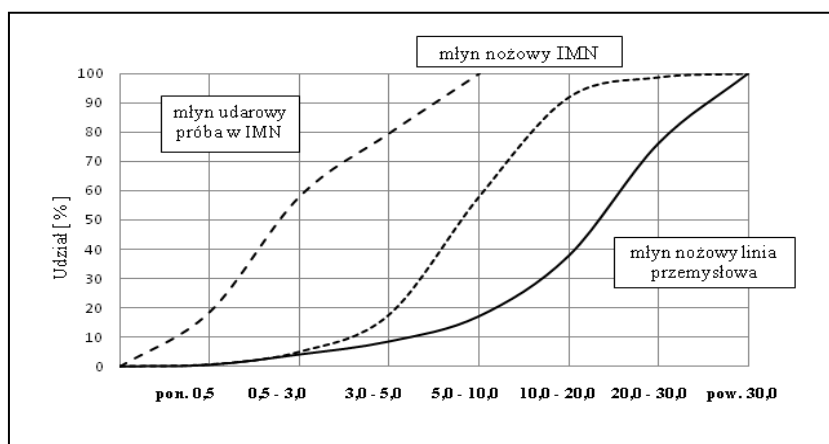


Rys.3.7 Separator powietrzny zick-zack



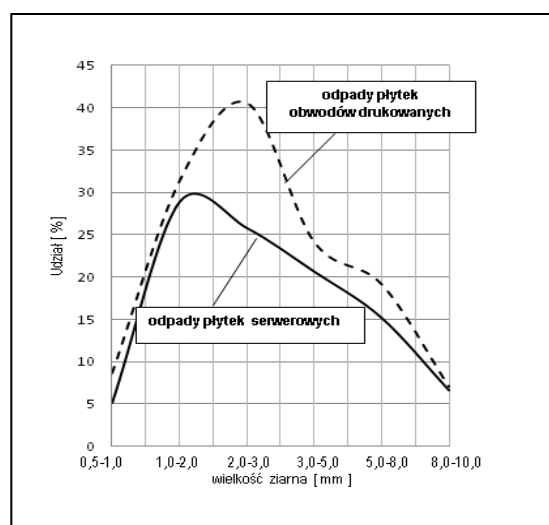
Rys.3.8 Separator elektrodynamiczny (eddy current separator)

Analizując przebieg krzywych kumulacyjnych przedstawionych na rys.3.9 wynika, że rozdrabnianie z użyciem młyna udarowego jako końcowego stadium dwustopniowego procesu rozdrabniania pozwala na osiągnięcie większych udziałów frakcji drobnych. Uzyskano blisko 80% frakcji poniżej 5mm co sprzyja zjawisku likwidacji połączeń konstrukcyjnych w masie przerabianego materiału. Po rozdrobieniu nożowym udział ten wyniósł ok. 20%. Warunkuje to wzrostem odzysku materiału w procesach separacji. Ten sam wynik można uzyskać również bez operacji rozdrabniania wstępnego, lecz z użyciem młyna udarowego. Celem określenia składu materiałowego otrzymanych frakcji zostały one wstępnie poddane separacji powietrznej i magnetycznej. Pozwoliło to na określenie wielkości ziarna poniżej, której następuje w miarę pełne rozdzielanie frakcji metalicznej od pozostałych materiałów oraz na wybranie najkorzystniejszej jeśli chodzi o efektywność rozdziału metody separacji. Przeprowadzona analiza wyglądu frakcji otrzymana po rozdrobieniu udarowym pozwala na stwierdzenie, że uzyskanie rozdrobnienia do wielkości poniżej 5,0 mm praktycznie eliminuje połączenia konstrukcyjne elementów składowych w obu materiałach w odpadach płytek obwodów drukowanych.



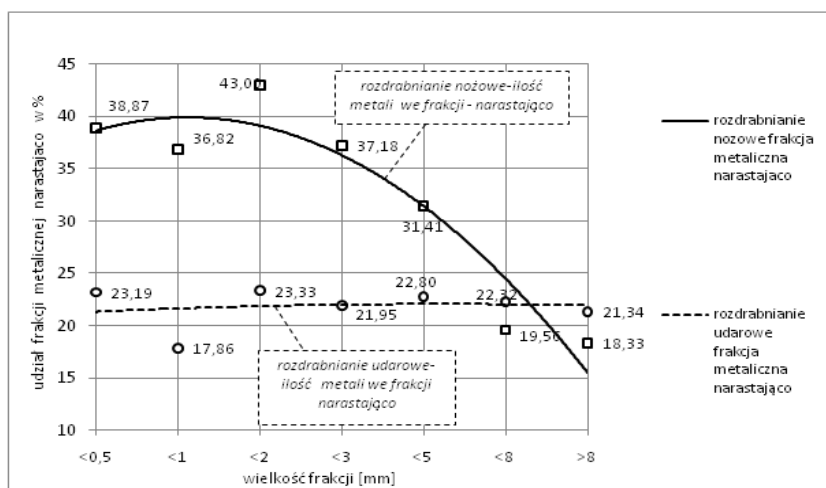
Rys.3.9. Porównanie krzywych kumulacyjnych badanych materiałów [2]

Przykładowo, dla frakcji o granulacji 5,0–8,0 mm udział elementów nierozdzielonych wyniósł 0,67%, dla frakcji o granulacji 3,0–0mm uzyskanej z odpadów płytek obwodów drukowanych udział elementów nierozdzielonych wyniósł 0,74%. Budowa, układ konstrukcyjny, rodzaj użytych materiałów i typ połączeń mają wpływ na strukturę ilościową otrzymanych frakcji po procesie rozdrabniania. Zawartość frakcji metalicznej w otrzymanych frakcjach po procesie rozdrabniania nożowego w zależności od wielkości ziarna frakcji wyniosła od 5,17-40,52% w odpadach płytek obwodów drukowanych (rys. 3.10).



Rys.3.10 Zawartość frakcji metalicznej w granulacie płytek obwodów drukowanych po rozdrabnianiu nożowym [2]

Analizując przebieg krzywych na rys.3.10 wyraźnie zaznacza się przesunięcie max. zawartości metalu do frakcji 2,0-3,0mm dla materiału uzyskanego z przerobu złomu płytek obwodów drukowanych w stosunku do materiału uzyskanego z przerobu złomu serwerowego, gdzie max. zawartości metalu występuje w frakcji 1,0-2,0mm. Cechą wspólną jest natomiast niska zawartość frakcji metalicznej w frakcjach skrajnych tj. 0,5–1,0 i 8,0–10,0mm.



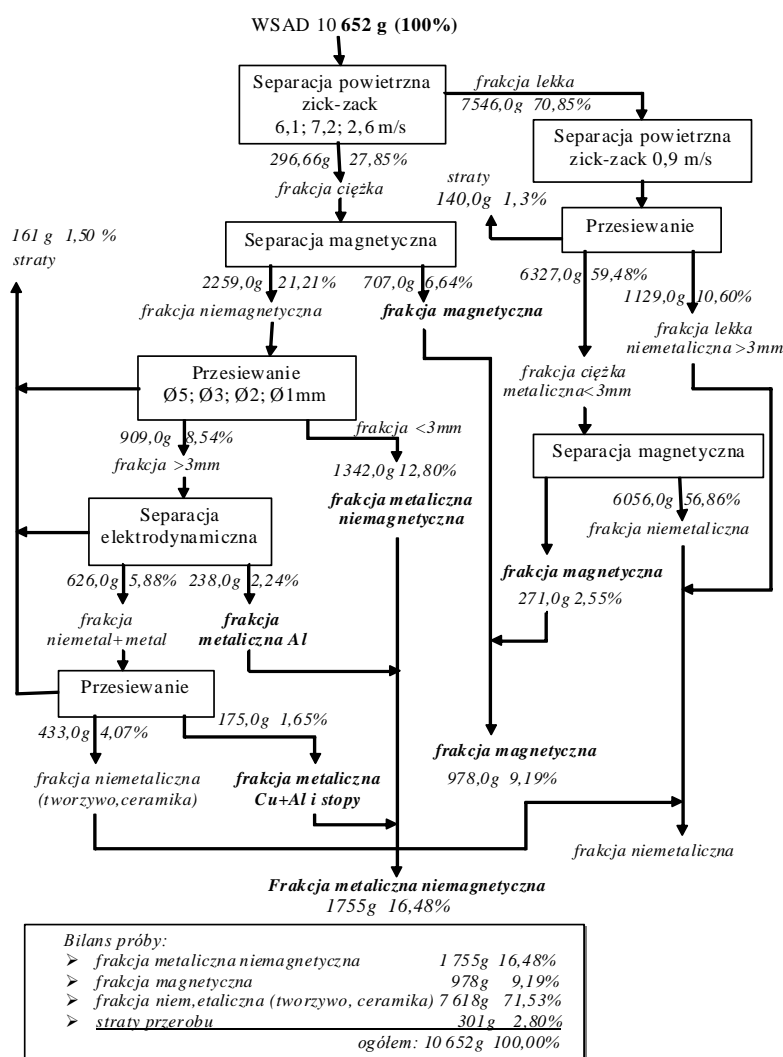
Rys.3.11 Porównanie udziałów frakcji metalicznych oraz frakcji ziarnowych w granulatach płytek obwodów drukowanych po rozdrobnieniu udarowym i nożowym [2,5]

Analizując wykres na rys.3.11 widać, że cechą charakterystyczną jest prawie liniowy przebieg krzywej kumulacyjnej udziału frakcji metalicznych w granulacie po rozdrobnieniu udarowym przy średniej zawartości metalu 17,85-23,33%. Zawartość metalu we frakcjach otrzymanych z rozdrabniania na urządzeniu nożowym była zróżnicowana w granicach 18,33-43,0% [2]. Z przeprowadzonych badań wynika, że frakcje otrzymane po rozdrabnianiu udarowym posiadające mniejsze zróżnicowanie wymiaru ziaren łatwiej poddadzą się procesowi separacji bez potrzeby podziału na frakcje.

4. Badania otrzymania produktów handlowych z granulatów otrzymanych po przerobie płytek obwodów drukowanych

Materiał po rozdrobnieniu i separacji odpadów płytek obwodów drukowanych w ilości 10652,0g został poddany procesowi separacji powietrznej w separatorze typu „zick-zack” przy zastosowaniu kolejno trzech różnych wartości prędkości przepływu powietrza: 2,6–3,1–7,2m/sek. Dodatkowo pierwszą frakcją zubożoną otrzymaną w trakcie separacji przy prędkości przepływu powietrza 2,6m/sek skierowano ponownie na separację stosując prędkość przepływu powietrza na poziomie ok. 0,9m/sek. Schemat separacji suchej granulatu otrzymanego z przerobu odpadów płytek obwodów drukowanych przedstawia rys.4.1.

Otrzymano łącznie cztery frakcje zubożone w ilości łącznej 7546,0g co stanowiło (70,85% ilości wsadu) i frakcję wzbogaconą w ilości 2966,0g (27,85% ilości wsadu). Określono ciężary nasypowe frakcji wzbogaconej i frakcji zubożonych. Ciężary nasypowe frakcji zubożonych odwrotnie niż w przypadku złomu serwerów wykazywały tendencję spadkową ich wartości liczbowej w miarę zwiększania szybkości przepływu powietrza w separatorze powietrznym. Wartości te w miarę kolejności ich otrzymywania przedstawiały się następująco: 1,27–0,98–0,55g/cm³. Było to spowodowane różnicami w kształcie i składzie cząstek tworzących te frakcje. Wartość ciężaru nasypowego frakcji ciężkiej po separacji powietrznej osiągnęła wartość 1,64g/cm³ co praktycznie pokrywało się z wartością ciężaru nasypowego frakcji ciężkiej otrzymanej z przerobu złomu serwerów.



Rys.4.1 Schemat badania separacji granulatu po rozdrobnieniu płytek obwodów drukowanych [2]

5. Podsumowanie

Metody suchej separacji są procesami, które można zastosować do separacji elementów metalowych zarówno magnetycznych jak i niemagnetycznych z mieszanin uzyskanych w trakcie przerobu na urządzeniach do rozdrabniania udarowego i nożowego. W trakcie przerobu mechanicznego odpadów płytek obwodów drukowanych metodą udarową otrzymane frakcje we wszystkich klasach ziarnowych posiadają zbliżoną (prawie liniową) zawartość metali w granicach 17,86-23,33%, natomiast metodą rozdrabniania nożowego zawartość ta jest zróżnicowana w granicach 18,93-38,87% i obniża się wraz z wielkością ziarna. Rozdrabnianie metodą udarową powoduje powstawanie większej ilości frakcji pylistej <0,5mm w porównaniu z rozdrabnianiem nożowym. Badania wykazały, że metodami suchej separacji istnieje możliwość otrzymania frakcji metalicznej o wielkości ziarna 0,5-3,0mm przydatnej do przeróbki pirometalurgicznej.

Przeprowadzone próby wykazały, że wskazane jest stosowanie separacji magnetycznej we wszystkich stadiach procesu separacji, gdyż frakcja magnetyczna występuje do rozmiaru ziarna 2,0mm w postaci elementów stalowych plastycznych przechodząc następnie w elementy bardziej złożone /bimetał/ i kruche kompozyty.

Przeprowadzone badania wykazały różną ilość frakcji magnetycznej, dla złomu serwerów 3,55% masy całkowitej a dla złomu płytek obwodów drukowanych 9,19% masy całkowitej. Udział frakcji metalicznej niemagnetycznej w badanych materiałach wynosił 12,2% w odpadach płytek serwerowych oraz 16,47% w odpadach płytek obwodów drukowanych (głównie komputerowych) w stosunku do masy całkowitej. Elementy

aluminiowe występują przede wszystkim w frakcjach o wielkości ziarna pow. 3,0mm. Pozostała część frakcji metalicznej stanowią głównie stopy miedzi i niklu w której maksymalna zawartość występuje we frakcji 1,0–2,0mm. W odpadach płytek serwerowych aluminium nie stwierdzono.

Prace badawcze prowadzono w IMN Gliwice w ramach projektu kluczowego nr POIG.01.03.01-24-019/08 oraz Projektu Rozwojowego nr N R07 0037 06/2009.

Literatura

1. Raport IMN z projektu kluczowego POIG.01.03.01-24-019/08-00 z zadania 7.2 Etap 1. Grudzień 2009 r.
 2. Raport IMN z projektu kluczowego POIG.01.03.01-24-019/08-00 z zadania 7.2 Etap 3. Grudzień 2010 r.
 3. Raport IMN z projektu kluczowego POIG.01.03.01-24-019/08-00 z zadania 7.3 Etap 2. Czerwiec 2010 r.
 4. Kozłowski J. „Bilans i charakterystyka materiałowa wybranych grup złomu zespolonego występującego w kraju. Spr.IMN nr 6801/10/1. Proj. Rozwojowy NR070037 06/2009.
 5. Kozłowski J. „Badanie charakterystyki i własności fizykochemicznych otrzymanych granulatów metalicznych po procesie separacji”. Spraw. IMN nr 6801/11/V. Proj. Rozwojowy NR070037 06/2009.
-