



Processing of the scrap printed circuit boards by low-temperature pyrolysis process as a pre-treatment for further mechanical processing

Wojciech MIKŁASZ¹, Jerzy KOZŁOWSKI², Dariusz LEWANDOWSKI³, Adrian MROZEK⁴

^{1,2,3} Instytut Metali Nieżelaznych ul. Sowińskiego 5, 44-101 Gliwice, e-mail wojtekm@imn.gliwice.pl

⁴ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail adrian.mrozek@polsl.pl

Abstract

This paper presents results of tests with mechanical processing of scrap printed-circuit boards conducted by low-temperature pyrolysis process under protective atmosphere of nitrogen at the maximum temperature of 650°C, as a preliminary treatment aimed at disintegrating PCBs by separation of an organic fraction from them. This operation reduced mass of the material under tests by about 23 %. The material discontinuity and loosening of the bonds between scrap components facilitates further mechanical processing. The processes of milling conducted in a ball mill [nine balls, 60-65 mm in diameter and 6400 g in mass] followed by grinding and vibration screening have been applied. Four samples were taken from the fractions 0.5 - 5 mm in size obtained after milling in a ball mill and additionally subjected to air separation. Moreover, samples were taken from the fractions 0.1-0.2 mm and below 0.1 mm, which were subjected to carbon burning at the temperature of 700°C for 1 hour. This treatment resulted in further mass reduction [up to 20 %] depending in the moment in which a given sample was taken. It should be remembered that the process of carbon burning is accompanied by oxidation of metals, except for precious metals. The separation processes were carried out, which enabled separation of a magnetic metallic fraction [4.7 % of the initial mass] and non-magnetic metallic fraction [14.01 % of the initial mass]. Both these fractions with a grain size over 0.2 mm in size were smelted into ingots. Chemical composition of the alloys in a solid form and of seven dust fractions below 0.2 mm in size was determined before and after carbon burning process. The main objective of this investigation was to determine technological parameters for process conducting in the hermetic condition so as to eliminate precious metal losses.

Keywords: pyrolysis, waste printed circuit boards, comminution, separating technology

Streszczenie

Przerób odpadów płytek obwodów drukowanych z zastosowaniem procesu pirolizy niskotemperaturowej jako obróbki wstępnej do dalszego przerobu na drodze mechanicznej

Przedstawiono wyniki badań przerobu mechanicznego odpadów płytek obwodów drukowanych z zastosowaniem procesu pirolizy niskotemperaturowej z użyciem azotu jako atmosfery ochronnej [maks. temp. 650 °C] jako wstępnej obróbki powodującej eliminację spoiwości budowy płytek obwodów drukowanych poprzez usunięcie z ich składu frakcji organicznej. W wyniku przeprowadzonej operacji zmniejszono o ok. 23% masę badanego materiału. Brak ciągliwości materiałowej i rozluźnienie wzajemnych wiązań powoduje że otrzymany produkt ulega łatwo dalszej obróbce mechanicznej. Zastosowano procesy mielenia w młynie kulowym [9 kul o śr. \varnothing 60,0 – 65,0mm i masie 6400,0g], ucierania i przesiewania wibracyjnego. Frakcje 0,5 - 5,0mm (4 porcje) otrzymane po mieleniu w młynie kulowym zostały jako jedyne poddane dodatkowo separacji powietrznej. Dodatkowo pobrano próbki z frakcji 0,1-0,2mm i pon. 0,1mm, które zostały poddane procesowi wypalania węgla w temperaturze 700° C w czasie 1 godz. Obróbka ta powoduje dalszy spadek masy [do max.20%] zależnie od momentu pobrania próbki. Należy wziąć pod uwagę, że w trakcie procesu wypalania węgla zachodzi również zjawisko utleniania metali z wyjątkiem metali szlachetnych. Przeprowadzone procesy separacji pozwoliły na wydzielenie frakcji metalicznej magnetycznej [4,79% masy wyjściowej] i frakcji metalicznej niemagnetycznej [14,01% masy wyjściowej]. Obie te frakcje o wielkości ziarna pow. 0,2mm zostały przetopione do postaci wlewków. Określono skład chemiczny uzyskanych stopów w postaci litej oraz 7-miu frakcji pylistych [< 0,2mm] przed i po procesie wypalania węgla. Głównym celem przeprowadzonych badań było ustalenie parametrów technologii pozwalającej na przeprowadzenie procesu przerobu w maksymalnie hermetycznych warunkach celem uniknięcia strat metali szlachetnych.

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

1. Wstęp

Płytki obwodów drukowanych [printed circuit boards – PCBs] są złożonym materiałem kompozytowym zawierającym tworzywa sztuczne, ceramikę, stal, metale nieżelazne jak również metale szlachetne, których zawartość przewyższa zawartości metali szlachetnych w dostępnych złożach naturalnych. Średnia wartość materialna metali szlachetnych użytych do wytworzenia płytki obwodów drukowanych stanowi 80 – 90% wartości wszystkich metali użytych do jej wytworzenia [1]. Istnieje wiele technologii, których głównym celem jest odzyskanie jedynie metali szlachetnych użytych do budowy PCBs z uwagi na ich ciągle rosnącą cenę. Negatywną stroną takiego postępowania jest stosowanie technologii nie zawsze sprzyjających środowisku naturalnemu i higienie pracy. Ilość metali stosowanych przy wytwarzaniu PCBs przekracza kilkadziesiąt razy ilość użytych metali szlachetnych. Materiały niemetaliczne to tworzywa sztuczne i ceramiczne. W tej frakcji materiałowej najwięcej problemów stwarza zawartość opóźniaczy zapłonu, które występują w tworzywach sztucznych. W trakcie procesu niekompletnego spalania opóźniacze zapłonu są źródłem tworzenia dioksyn i furanów. Obecność Cu dodatkowo sprzyja powstawaniu tych związków jako katalizator. Jak dotąd znaczne ilości odpadów sprzętu elektrotechnicznego i elektronicznego są spalane w procesach pirometalurgicznych stosowanych w hutnictwie miedzi. Osiągnięcie temperatury pow. 1200°C zabezpiecza przed tworzeniem się substancji niebezpiecznych [2]. Alternatywną technologią odzysku metali zawartych w odpadach PCBs są metody mechaniczne. Technologie te to różnego rodzaju kombinacje procesów rozdrabniania i separacji z wykorzystaniem różnic w kształcie, kolorze i własnościach fizycznych rozdrobnionych materiałów. Istnieją rozbieżności w ocenie minimalnej wielkości ziarna po przekroczeniu, której następuje całkowite uwolnienie się komponentów od wzajemnych połączeń konstrukcyjnych [3,4,5]. Wielkości te w zależności od materiału użytego do badań zmieniają się od 5,0–0,75mm. Istnieje pogląd [6], że proces rozdrabniania odpadów PCBs jest przyczyną strat metali szlachetnych, które ze względu na postać w jakiej występują (styki, przewody, komponenty ceramiki w wielowarstwowych kondensatorach itp.) przechodzą do frakcji pylistych. Uwolnienie materiałów warstwowych i powłok metalicznych nie jest możliwe przez „shredderowanie”. Przeciwdziałaniem może być ręczna segregacja określonych elementów przed rozdrobnieniem. Mechaniczne uderzenia w komponenty bogate w metale szlachetne skutkują tworzeniem się cząstek o małych wymiarach, które przechodzą do frakcji pylistych lub dzięki zjawisku adhezji osadzają się na elementach pozostałych frakcji. Niepełne uwolnienie od wzajemnych połączeń metali szlachetnych z innym komponentem powoduje ich niepełny odzysk. Manualne usuwanie elementów z dużą zawartością metali szlachetnych powoduje mniejsze straty tych metali wymaga jednak znajomości budowy PCB jak i poniesienia kosztów pracy ręcznej. Metody mechaniczne posiadają jedno wspólne ograniczenie, którym jest pozostawianie żywic epoksydowych z zawartością bromu i pewną zawartością metali które wymagają dalszych procesów obróbki i utylizacji [7]. Piroliza może stanowić znaczącą alternatywę dla procesów mechanicznych i hydrometalurgicznych jako proces przygotowujący do dalszego przerobu na drodze mechanicznej lub hydrometalurgicznej. Proces pirolizy jest termiczną dekompozycją materiałów organicznych prowadzoną bez udziału tlenu, powietrza, dwutlenku węgla, pary wodnej [2]. W trakcie procesu pirolizy odpadów PCB powstają trzy frakcje: stała złożona zawierająca w swym składzie karbonizat będący produktem dekompozycji materiałów organicznych użytych do wytworzenia PCB, materiały ceramiczne i kompozyty oraz frakcję metaliczną, ciekłą frakcję olejową i gazową do której przechodzą a następnie kondensują metale o temperaturze parowania niższej niż temperatura w której odbywa się sam proces pirolizy. Mogą to być metale takie jak Hg, Sb, As, Ga. Piroliza jest szczególnie przydatna do przerobu odpadów kompleksowych jakimi są płytki obwodów drukowanych. Jej głównym zadaniem jest doprowadzenie do zaniku ciągłości w budowie materiału dzięki czemu staje się on bardziej podatny do rozpadu pod wpływem sił mechanicznych. Rozkład materiałów organicznych użytych do budowy płytek zaczyna się już w temperaturze 200°C. W temperaturze ponad 300°C rozkładowi ulegają już znaczne ilości związków organicznych. [7]. W zakresie temperatur 300°C – 600°C jest zakresem temperatur w którym straty wagowe materiału mają gwałtowny przebieg. Utrata masy próbki wynosi w tym okresie ok. 25% masy wyjściowej. Po przekroczeniu temperatury procesu ponad 600°C tempo ubytków masy znacznie spada [8]. Wg innych źródeł gwałtowna utrata masy występuje w zakresie temperatur 296°C – 500°C [9]. Niektórzy badacze uściślają ten zakres temperatur w granicach 300°C – 380°C [10] i 300°C – 400°C [11], [12] a nawet rozdzielając proces pirolizy na dwa etapy, które występują kolejno w zakresach temperatur 280°C – 330°C i 330°C – 390°C [13]. Produkty pirolizy w postaci gazowej częściowo kondensują tworząc frakcje ciekłą. Udziały tych frakcji w produktach pirolizy zależą od wartości temperatur procesu a jej wzrost powoduje jedynie zwiększenie ilości frakcji gazowej kosztem ciekłej [14]. Główny składnik organiczny – żywica jest produkowana z ropy naftowej i może być poddana operacji krakingowania termicznego do postaci paliw lub innych produktów

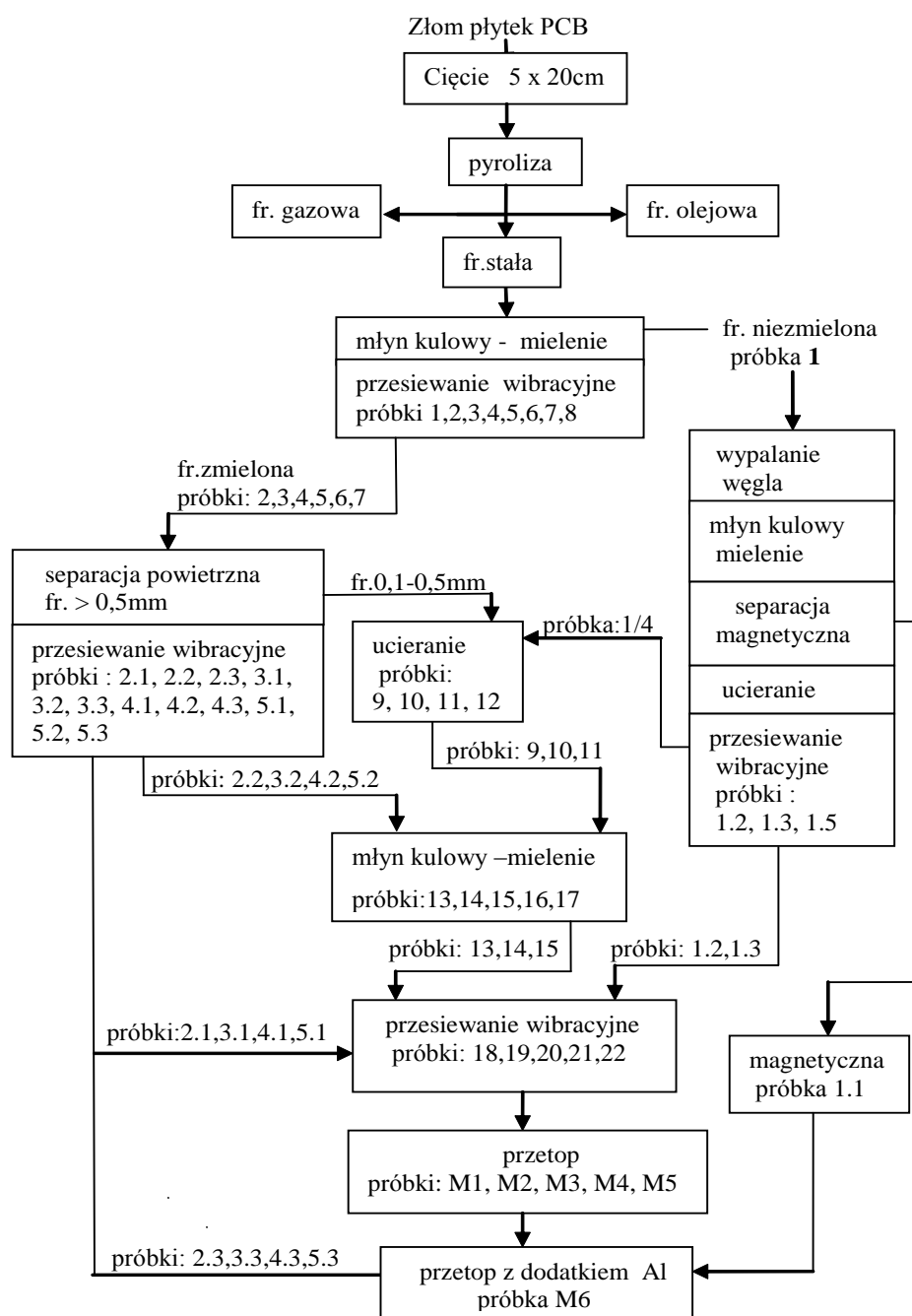
petrochemicznych. Jest to jednak limitowane obecnością bromu w produktach pirolizy, które zawierają odpowiednio 45-45% dla frakcji gazowej głównie w postaci związku HBr i 55-60% dla frakcji ciekłej w stosunku do całkowitej ilości bromu obecnego w odpadach płytek obwodów drukowanych [1]. Bardzo ważnym czynnikiem warunkującym zastosowanie pirolizy do przerobu odpadów PCBs jest to, że w czasie jej trwania nie następuje utlenianie metali. Z uwagi na spadek własności mechanicznych i likwidację spoiwości materiałów tworzących konstrukcje PCBs dalsze procesy mechaniczne obejmujące pozostałą stałą frakcję nie wymagają zastosowania tak dużych sił jak w przypadku materiału nie poddanego pirolizie. Elementy pozostają praktycznie niezmienione w swej formie i wymiarach [oprócz metali niskotopliwych] niewielki stopień odkształcenia. Proces pirolizy redukuje również o ponad 20% masę materiału kierowaną do dalszego przerobu z użyciem połączonych procesów rozdrabniania i separacji. Procesy te umożliwiają oddzielenie frakcji metalicznej od pozostałych składników wchodzących w skład fazy stałej. Ważnym jest ustalenie minimalnej wielkości ziarna frakcji materiałowej przydatnej do obróbki pirometalurgicznej celem uzyskania metalu w postaci wlewka.

2. Badania własne

Badania własne obejmowały proces mechanicznego i pirometalurgicznego przerobu frakcji stałej otrzymanej w wyniku pirolizy płytek obwodów drukowanych. Dalszy przerób był prowadzony w przestrzeniach hermetycznych ze znacznie ograniczoną możliwością powstawania strat spowodowanych nieuszczelnianiem urządzeń. Materiał był mielony w młynie kulowym i separowany na sitach wibracyjnych. Część materiału była ucierana w misach stalowych otwartych. Celem zastosowanego przerobu mechanicznego było otrzymanie możliwie jak najmniejszej ilości frakcji materiałowych szczególnie pośrednich zawierających zarówno metale i niemetale. Otrzymana frakcja metaliczna poddana została separacji magnetycznej. Część pirometalurgiczna badań obejmowała procesy przetapiania frakcji magnetycznej i niemagnetycznej oraz dodatkowo proces wypalania węgla z frakcji pylistej pon.0,2mm. Przeprowadzone analizy chemiczne próbek pobieranych w trakcie przerobu pozwalają twierdzić że frakcję metaliczną stanowią metale takie jak : Cu, Al, Pb, Zn, Fe, Ni. Frakcja pylista to przede wszystkim tlen, Al, Si, Ca, Br, Cu, Pb, Sn. W obu frakcjach stwierdzono również obecność metali szlachetnych. Materiały użyte do badań przedstawiono na rys.2.1. Przebieg badań i otrzymane w trakcie tego procesu grupy materiałowe przedstawia rys.2.2.



Rys. 2.1. Materiały użyte do prób pirolizy.



Rys.2.2 Schemat przerobu badanego materialu z oznaczeniem wystepowania otrzymywanych probek

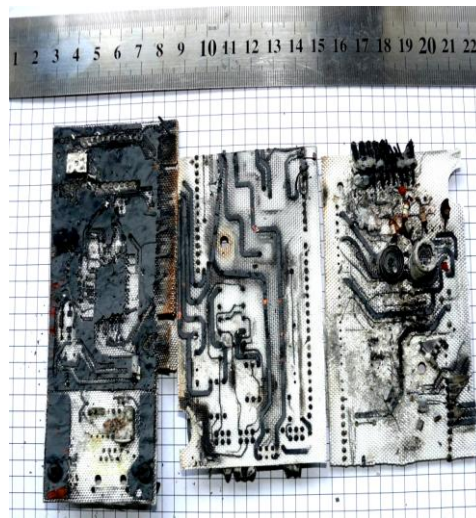
2.1. Piroliza

Materiał został pocięty wstępnie na kawałki o wymiarach ok. 5,0 x 15,0mm w łącznej ilości 3026,0g i poddany procesowi pirolizy. Wsadem było 5 porcji materiału z których otrzymano łącznie 2349,0g masy suchej co stanowiło 77,63% masy wyjściowej. Materiał ogrzewano w piecu oporowym rurowym aż do osiągnięcia temperatury max.650°C. Cała instalacja po załadowaniu wsadu przed przystąpieniem do procesu pirolizy była przedmuchana przez okres 10 min. czystym azotem. Czas dochodzenia do temperatury wynosił odpowiednio dla każdej porcji materiału od 85 do 120 minut. Materiał pozostawiano w piecu aż do osiągnięcia temperatury ok.60°C. Materiał po wyjęciu z pieca nie wykazywał oznak utlenienia [rys.2.2]. Ten sam materiał po zabiegu wypalania węgla wykazuje wyraźne utlenienie powierzchni elementów miedzianych [rys. 2.3] i czystą powierzchnię tkaniny ceramicznej. Wielowarstwowe płytki obwodów drukowanych poddane procesowi pirolizy

ulegają rozwarstwieniu ukazując wolne od zjawiska utlenienia elementy metalowe płytek obwodów drukowanych. Stosując metody mechaniczne uwolnienie wewnętrznych elementów metalowych w płytkach wielowarstwowych wymaga zastosowania daleko idącego rozdrobnienia przerabianego materiału.



Rys. 2.3 Materiał po procesie pirolizy



Rys.2.4 Materiał po procesie wypalania węgla

2.2. Mielenie

Całość materiału w ilości 2279,0g poddano operacji mielenia w młynie kulowym. Czas trwania operacji mielenia wynosił 1godz. Zmielony materiał przesiano na sitach wibracyjnych używając sit o wymiarach oczek : 5,0- 3,0 -2,0 - 1,0 -05 - 0,2 i 0,1mm.. Wyniki przesiewania przedstawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Wielkość ziaren po operacji pirolizy i zmieleniu . Straty 40,0g

nr próbki	1	2	3	4	5	6	7	8
wielkość ziarna[mm]	> 5,0	3,0-5,0	2,0-3,0	1,0– 2,0	0,5–1,0	0,2–0,5	0,1–0,2	< 0,1
masa [g]	396,0	98,0	82,0	181,0	82,0	97,0	193,0	1110,0

Niezmielone elementy [próbka 1 łącznie 396,0g] o powierzchni do kilkudziesięciu cm² poddano procesowi odwęglania [700°C x 1godz.] i ponownemu mieleniu w młynie kulowym [czas operacji 1godz.] . Przeprowadzono separację magnetyczną. Wygląd frakcji metalicznej magnetycznej [pow. 0,10mm] przedstawia rys. 2.9. Pozostały materiał został poddany operacji ucierania [15min] i przesiewaniu na sitach wibracyjnych. Skład ziarnowy po operacji mielenia, ucierania i separacji przedstawiono w tabeli 2.2

Tabela 2.2. Próbką 1. Wielkość ziaren po procesach mechanicznych rozdrabniania i separacji materiału odwęglonego. straty 20,0g

nr próbki	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5
wielkość ziarna [mm]	> 0,1 magnetyczna	> 5,0 wysoko metaliczna niemagnetyczna	0,5–5,0 wysoko metaliczna niemagnetyczna	0,1- 0,5 frakcja mieszana	< 0,10 pylista mieszana
procesy obróbki	mielenie + separacja magnetyczna	mielenie + ucieranie + separacja wibracyjna	mielenie + ucieranie + separacja wibracyjna	mielenie + ucieranie+ separacja wibracyjna	mielenie+ ucieranie+ separacja wibracyjna
masa [g]	84,0	55,0	14,0	50,0	173,0

2.3. Separacja powietrzna

Próbki 2,3,4,5 [443,0g - frakcje o uziarnieniu pow. 0,5mm] bez udziału frakcji pylistych zostały poddane separacji powietrznej w separatorze zakosowym stosując różne wielkości przepływu powietrza odpowiednie dla każdego zakresu wielkości ziarna separowanych frakcji. Otrzymane frakcje poddano również separacji magnetycznej. Wyniki separacji przedstawia tabela.2.3

Tabela 2.3. Separacja powietrzna frakcji pow.0,5mm.

otrzymane frakcje	wartość przepływu powietrza separującego [Nm ³ /godzinę]			
	30,0	25,0	20,0	15,0
	masa próbki [g] / nr. próbki			
frakcja ciężka	42,0 / 2.1	60,0 / 3.1	139,0 / 4.1	50,0 / 5.1
frakcja lekka	26,0 / 2.2	14,0 / 3.2	22,0 / 4.2	18,0 / 5.2
frakcja magnet.	29,0 / 2.3	6,0 / 3.3	17,0 / 4.3	9,0 / 5.3
straty [g]	1,0	2,0	3,0	5,0

2.4. Separacja frakcji metalicznych

W celu odseparowania maksymalnej ilości metali z pozostałego materiału dalszemu przerobowi poddano następujące próbki:

- próbki 6 i 7 o uziarnieniu 0,1 – 0,5 otrzymane w trakcie procesu mielenia w ilości 290,0g wraz z próbką mieszaną 1.4 o ziarnistości 0,1 – 0,5mm w ilości 50,0g poddano operacji ucierania [łącznie 340,0g] przez okres 20minut. Po przesianiu na sitach wibracyjnych o wielkości oczek 0,3 – 0,2 – 0,1mm otrzymano cztery próbki 9,10,11,12 o łącznej masie 335,0g. Wyniki separacji przedstawia tabela 2.4.

Tabela 2.4 . Ucieranie frakcji 0,1 -0,5mm. Straty 5,0g.

wielkość ziarna[mm]/nr próbki	> 0,3/9	0,2 – 0,3/10	0,1 – 0,2/11	< 0,1/12
masa próbki [g]	19,0	34,0	150,0	132,0

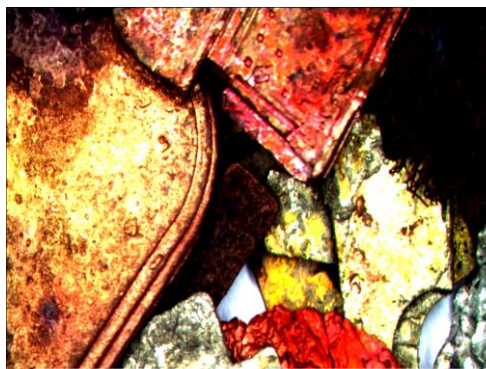
– próbki 2.2, 3.2, 4.2 i 5.2 [łącznie 80,0g] połączono wraz z próbkami 9, 10 i 11 [łącznie 203,0g]. Utworzoną porcję materiału w ilości 283,0g, którą poddano operacji mielenia w młynie kulowym z użyciem 29 kul o masie 6610,0g i wymiarach 40- 42 mm. Po przesianiu na sitach wibracyjnych o wielkości oczek 1,0 – 0,5 – 0,2- 0,1mm otrzymano 5 próbek .Wyniki przedstawia tabela 2.5.

Tabela 2.5. Mielenie frakcji zbiorczej. Straty: 6,0g

wielkość ziarna [mm]	> 1,0	0,5 – 1,0	0,2 – 0,5	0,1- 0,2	< 0,1
masa [g]	32,0	10,0	22,0	46,0	167,0

2.5. Przetop frakcji wysoko metalicznych niemagnetycznych.

Z otrzymanych próbek o ziarnistości > 0,2mm utworzono frakcję metaliczną zbiorczą pozbawioną luźnych wtrąceń magnetycznych w ilości 424,0g składającą się z próbek: 2.1, 3.1, 4.1, 5.1, 1/2, 1/3, 13, 14 i 15. Materiał ten został przesiany na sicie wibracyjnym na pięć frakcji oznaczonych jako próbki nr 18 do 22 które są przedstawione na rys.2.4 – 2.8



Rys.2.5 próbka 18, ziarno > 5,0mm
powiększenie X 10



Rys. 2.6 próbka 19, ziarno 2,0-5,0mm
powiększenie X 10



Rys.2.7 próbka 20, ziarno 1,0 – 2,0mm
powiększenie X 10



Rys.2.8 próbka 21, ziarno 0,5-1,0mm
powiększenie X 10

Otrzymane frakcje zostały przetopione w piecu elektrycznym silitowym w tyglach alundowych pod warstwą ochronną przetopionego boraksu. Temperatura procesu wynosiła maks. 1250⁰ C. Wyniki przetopów i analizy chemiczne otrzymanych stopów przedstawiono w tabelach 2.6 i 2.7. Jak widać na załączonych rysunkach elementy metalowe są przeważającymi składnikami we wszystkich frakcjach skierowanych do przetopu. Różnice które występują w osiągniętych uzyskach procesów przetapiania są spowodowane obecnością zanieczyszczeń spalających się w czasie przetopu.



Rys. 2.9 próbka 22, ziarno 0,2-0,5mm powiększenie X 10

Tabela 2.6. Wyniki przetopów frakcji wysokometalicznej niemagnetycznej.

frakcja [mm]	pow. 5,0	2,0–5,0	1,0–2,0	0,5–1,0	0,2–0,5	Ogółem
nr próbki/nr wytopu	18/M 1	19/ M 2	20/ M 3	21/M 4	22/ M5	
masa wyjściowa[g]	89,0	99,0	151,0	56,0	29,0	424,0
masa wlewka [g]	76,0	69,0	134,0	48,0	20,0	347,0
uzysk [%]	88,3	69,76	88,74	85,71	68,97	śr. 82,42

Tabela 2.7. Składy chemiczne frakcji metalicznych uzyskane z przerobu złomu elektronicznego.

udział masowy pierwiastka [%]	Nr wytopu				
	M1	M2	M3	M4	M5
Cu	90,88	88,40	77,35	74,45	93,45
Sn	2,73	3,02	7,88	10,80	1,88
Pb	0,73	1,12	4,44	6,65	0,26
Zn	0,59	2,90	6,74	1,89	0,0041
Fe	4,55	3,90	2,52	0,87	0,029
Ni	0,18	0,25	0,55	0,64	0,65
Si	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Sb	0,092	0,13	0,27	0,47	0,52
Al	0,015	<0,005	0,0062	0,024	0,029
Au	0,0034	0,032	0,058	0,049	0,073
Ag	0,09	0,15	0,17	0,43	0,46
Pt	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Pd	< 0,002	0,0044	0,014	0,033	0,018
Rh	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002

2.6. Przetop frakcji magnetycznej.

Frakcję magnetyczną zbiorczą utworzono z próbek; 1.1, 2.3, 3.3, 4.4, 5.3 w ilości łącznej 145g. Przykładowy wygląd frakcji magnetycznych przedstawiono na rys. 2.10 i 2.11.



Rys.2.10 próbka 1/1, frakcja magnetyczna ziarno 0,1mm, wielkość naturalna

Rys.2.11 próbka zbiorcza 2.3, 3.3, 4.3, 5.3 ziarno 0,5 - 5,0 wielkość naturalna

Materiał został przetopiony wraz z dodatkiem czystego glinu w piecu indukcyjnym w temp. 1200⁰C. Do przetopu użyto 1450,0g czystego złomu Al do którego dodano frakcję magnetyczną o łącznej masie 143,0g. Uzyskano wlewek o masie 1568,0g. Uwzględniając skład chemiczny glinu użytego jako kąpiel rozcieńczającej określono skład chemiczny frakcji magnetycznej. Frakcja ta w postaci przetopionej składała się z Fe-67,80%, Cu-15,38%, Ni-8,23, Mg-3,41%, Sn-1,32%, Pb-1,09%, Co-1,02%, Zn-0,97% i Mo 0,68%.

2.7. Frakcje pyliste. [frakcje < 0,2mm].

Frakcje pyliste powstawały w trakcie procesów mechanicznego przerobu materiału uzyskanego w wyniku pirolizy. Uzyskano 5 frakcji pylistych o następujących wielkościach mas:

- 1110,0g o wielkości ziarna < 0,1mm. Próbka nr.8 uzyskana po mieleniu w młynie kulowym frakcji stałej po procesie pirolizy.
- 173,0g o wielkości ziarna < 0,1mm. Próbka nr.1.5 uzyskana z frakcji niezmielonej w młynie kulowym wg schematu po dodatkowym przerobie termicznym i mechanicznym.
- 132,0g o wielkości ziarna < 0,1mm. Próbka 12 uzyskana z przerobu mechanicznego próbek 1/5, 6 i 7 [wg schematu . Rys.2.2].
- 46,0g o wielkości ziarna 0,1 - 0,2mm. Próbka 16 uzyskana w wyniku przerobu mechanicznego próbek 2/2, 3/2, 4/2, 5/2, 9, 10,11.
- 167,0g o wielkości ziarna < 0,1mm. Próbka 17 uzyskana z materiałów j.w.

Dodatkową operacją zastosowaną dla próbek 12, 16, 17 była operacja wypalania węgla [próbka 8 i 1.5 była poddana wcześniej tej operacji]. We wszystkich przypadkach zanotowano zmniejszenie masy, zmniejszenie zawartości węgla i wzrost zawartości tlenu. Wypalanie przeprowadzono w temperaturze 700⁰C w czasie 1 godziny. Zmiany składu chemicznego próbek przed i po procesie wypalania węgla przedstawiono w tabeli 8. Dodatkowym materiałem użytym do prób był materiał uzyskany w wyniku pirolizy frakcji o wielkości ziarna pow. 20mm otrzymany na linii przemysłowej przerobu odpadów sprzętu elektronicznego i rozdrobniony na drodze ucierania. Badaniom poddano frakcję pon.0,1 – Próbka P.

Tabela 2.8 Zmiany składu chemicznego próbek frakcji pylistych [<0,2mm] przed i po procesie wypalania węgla.

Nr próbki	Udział masowy [%] - Metale						
	Cyna	Cynk	Aluminium	Miedź	Nikiel	Ołów	Żelazo
1.5	2,63	0,73	4,55	38,90	0,082	0,76	1,94
8	2,15	1,04	8,22	3,91	0,16	1,04	3,63
8bc	2,64	1,32	9,44	4,91	0,18	1,36	4,39
12	3,49	1,09	10,00	10,70	0,21	2,00	5,10
12bc	4,05	1,26	8,20	11,90	0,24	1,84	5,96
16	8,48	0,63	12,90	42,70	0,20	5,86	4,76
16bc	8,16	0,63	12,55	42,20	0,20	5,48	4,60
17	5,79	0,95	15,90	18,70	0,22	2,76	8,12
17bc	6,23	0,99	16,40	19,50	0,23	2,73	8,34
P	0,86	0,36	6,52	18,50	0,15	0,79	2,82
Pbc	1,13	0,40	8,10	8,87	0,17	0,62	3,60
Nr próbki	Udział masowy [%] – Metale szlachetne						
	Pallad	Platyna	Rod	Srebro	Złoto		
1.5	0,011	< 0,003	< 0,005	0,03	0,024		
8	0,030	< 0,003	< 0,005	0,18	0,018		
8bc	0,039	< 0,003	< 0,005	0,20	0,028		
12	0,085	< 0,003	< 0,005	0,46	0,058		
12bc	0,11	< 0,003	< 0,005	0,49	0,064		
16	0,059	< 0,003	< 0,005	0,77	0,095		
16bc	0,059	< 0,003	< 0,005	0,69	0,10		
17	0,076	< 0,003	< 0,005	0,52	0,058		
17bc	0,082	< 0,003	< 0,005	0,43	0,056		
P	0,0056	< 0,003	< 0,005	0,11	0,019		
Pbc	0,0078	< 0,003	< 0,005	0,11	0,030		
Nr próbki	Udział masowy [%] - Nietmetale						
	Brom	Chlor	Węgiel	Tlen	Krzem		
1.5	0,37	< 0,03	0,40	27,00	10,56		
8	1,99	0,050	11,40	37,80	15,98		
8bc	0,25	0,058	0,06	45,95	16,23		
12	1,69	< 0,03	11,00	22,00	11,04		
12bc	0,41	< 0,03	0,04	32,00	13,10		
16	0,59	< 0,03	3,32	20,00	1,47		
16bc	0,14	0,10	0,95	30,00	1,54		
17	0,46	< 0,03	6,58	34,20	4,54		
17bc	0,10	< 0,03	0,03	33,30	5,00		
P	3,69	0,035	12,20	36,50	15,51		
Pbc	< 0,03	0,047	0,019	43,50	19,64		

Zmiana masy po operacji wypalania węgla: próbka 1.5 - nie badano, próbka 12 – spadek o 2,0%, próbka 16 – spadek o 10,0%, próbka 17-spadek o 4,0%, próbka 8 – spadek o 14,0%, próbka P - spadek o 22,0%. Zawartość tlenu na podstawie analizy jakościowej. Oznaczenie „bc” dotyczy próbek po procesie wypalania węgla.

3. Wnioski

3.1 Badania wykazały, że proces pirolizy prowadzony w temperaturze max. 650⁰C z zastosowaniem azotu jako gazu zabezpieczającego przed procesem utleniania powoduje rozpad części organicznej odpadów PCBs i znaczny spadek odporności na obciążenia mechaniczne

3.2 Część materiału którą stanowiły włókna ceramiczne wykazywała odporność na proces mechanicznego rozdrabniania w młynie kulowym. Wyżarzanie tej frakcji materiału w 700⁰C w czasie 1 godz. eliminuje to zjawisko.

3.3 Zastosowane w dalszym przerobie mielenie w młynie kulowym zabezpiecza łatwo osiągalny rozdział frakcji metalicznej o wielkości ziarna > 0,2mm która może być doprowadzona do postaci blokowej na drodze przetapiania.

3.4 Frakcja pylista po przeprowadzeniu operacji usunięcia węgla może być poddana dalszym procesom hydrometalurgicznym celem odzysku metali zawartych w niej metali.

3.5 Składnikiem dominującym w składzie frakcji metalicznej jest Cu której zawartość przekracza [po przetopie] ponad 70% we frakcjach pow. 0,2mm zawartość pozostałych metali takich jak Sn, Pb, Fe, Zn, kształtuje się na poziomie kilku procent osiągając max.10,8% w przypadku Sn dla frakcji 1,0-0,5mm.

3.6 W grupie metali szlachetnych zawartość Ag kilkakrotnie przewyższa zawartość Takich metali jak Au, Pd. Zauważalna jest rosnąca zawartość tych metali w miarę zmniejszania się wielkości ziarna frakcji metalicznych użytych do przetopu.

3.7 Frakcja pylista < 0,2mm stanowiła ponad 40% masy wyjściowej zawiera w swoim składzie Br - maksymalnie 3,69% który jest składnikiem opóźniaczy zapłonu wchodzących w skład tworzyw sztucznych. Obróbka termiczna przeprowadzona w temp. 700⁰C obniżyła jego zawartość we wszystkich materiałach poddanych jej działaniu.

3.8 Frakcja pylista ze względu na znaczącą zawartość metali - szczególnie Cu może być wykorzystana w procesie metalurgicznego przetwarzania odpadów miedzi w piecu lancowym znanym jako technologia ISAMELT. Zawartość węgla w odpadzie które będzie dodatkowym paliwem polepszy również wskaźniki energetyczne procesu przy jednoczesnym rozkładzie związków Br, które zachodzą w temperaturze procesu na poziomie 1200-1250⁰C .

Literatura

1. Valorization of Printed Circuit Boards from Waste Electrical and Electronic Equipment by Pyrolysis. Paul T.Williams, Waste Biomass Valor [2010] 1:107-120.
2. Leaching of copper and Tin from used printed circuit boards after thermal treatment. Journal of Hazardous Materials 183 (2010) 866-873. T.Havlik, M.Petranikova D. Orac, A. Miskufova, F. Kukurugya, Z. Takacova.
3. Can we decrease the ecological footprint of base metal production by recycling?. D.R.Groot, and P.C.Pistorius,Thje Journal of the Southem African Institiute of Mining and Metallurgy Volume 108 March 2008.
4. Using Mechanical Processing in Recycling Printed Wiring Boards. Hugo M.Veit, Carolina de C.Pereira, and Andrea M.Bernardes, Journal of Metals 2002 June.
5. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for benefication investigations .I.O Ogunniyi, M.K.G. Vermak, D.R. Groot. Waste Management 29[2009] p.2140-2146.
6. Assesment of Precious Metal Flows During Preprocessing of Waste Electrical and electronic Equipment. Perrine Chancerel, Christina E.M.Meslers, Christian Hagelüken, and Vera Susanne Rotter, Journal of Industrial Ecology Volume13, Number 5.October 2009.
7. Pyrolysis characteristics of integrated circuit boards at various particie sizes and temperatures.Chiang Hung-Lung, Lin kuo-Hsiung, Lai Mei-Hsiu, Chen Ting-Chien, Ma Sen-Yi. journal of Hazardous Materials 149 [2007] p.151-159

8. Kinetic study of the Pyrolysis of Waste Printed Circuit Boards Subject to Conventional and Microwave Heating. Jing Sun, Wenlong Wang, Zhen Liu, Qingluan Ma, Chao Zhao, Chunyuan Ma, *Energies* 2012, 5,3295-3306 www.mdpi.com/journal/energies
 9. Pyrolysis of Printed Circuit Boards. T.R. Manakhand, K.K. Singh, Sumit Kumar Gupta, Somanth Das. *International Journal of Metallurgical Engineering* 2012, 19(6): 102-107
 10. A Review on Printed Circuit Board Recycling technology. Johan Sohaili, Shantha Kumari Muniyandi and Siti Suhaila Mohamad. *Journal of emerging Trends in Engineering and applied sciences (JETEAS)* 3 (1):12-18, © Scholarlink Research Institute Journals, 2012 (ISSN; 2141-7016),
 11. Pyrolysis and combustion of electronic wastes. J. Molto, R.Font, A.Galvez, J.A. Conesa. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2008
 12. Pyrolysis kinetics and TG - FTIR analysis of waste epoxy printed circuit boards. Zhan Zhi-hua, Qiu Ke-qiang. *J. Cent. South. Univ. Technol.* (2011) 18: 331-336
 13. Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in fluidized bed. Quinjie Guo, Xuehai Yue, Minghua Wang, Yongzhuo Liu. *Power Technology* 198 (2010) 422-428
 14. Pyrolysis of electrical and electronic waste I.de Marco, B.M.Caballero, M.F.Laresgoiti, A.Torres, G.Fernandez, S.Arnaiz. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82 [2008] p. 179-183.
-