

Lúhovanie cínu a medi z dosiek plošných spojov v kyseline chlorovodíkovej

Dušan Oráč, František Kukurugya, Zita Takáčová, Tomáš Havlík

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Centrum spracovania odpadov, Letná 9, 04200 Košice
e-mail: dusan.orac@tuke.sk*

Súhrn

Táto práca sa zaoberá lúhovaním dosiek plošných spojov z vyradených osobných počítačov s cieľom previesť do roztoku kovy meď a cín. Na experimenty sa použili podrvené dosky, ktoré sa získali demontážou vyradených počítačov. V procese lúhovania sa sledoval vplyv faktorov teploty lúhovania, koncentrácie lúhovacieho činidla, pomeru kvapalnej ku pevnej fáze (K:P) a doby lúhovania na výťažnosť medi a cínu. Experimenty sa realizovali pri teplotách 20, 40, 60 a 80 °C vo vodnom roztoku kyseliny chlorovodíkovej o koncentráciách 0.25M, 0.5M, 1M a 2M. Na experimenty sa použil materiál o zrnitosti -8 +0 mm o hmotnosti 10 g (K:P = 40), 30 g (K:P = 13) a 50 g (K:P = 8). Štandardná doba lúhovania bola 120 minút. Na sledovanie vplyvu doby na výťažnosť kovov sa pri vybraných experimentoch predĺžila na 360 minút. Zvyšovanie teploty a koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej malo pozitívny vplyv na výťažnosť cínu, pričom sa cín vylúhoval prakticky úplne. V prípade medi zvolené podmienky neovplyvnili prevod medi do roztoku a výťažnosti sa pohybovali do 0.5%.

Kľúčové slová: recyklácia, dosky plošných spojov, lúhovanie, kyselina chlorovodíková, cín, meď

Úvod

Pri neustálom a rýchlom vyvíjaní nových technológií prirodzene rastie aj množstvo zariadení na trhu. Odpad z elektrických a elektronických zariadení (OEEZ) je fenomén posledného obdobia (cca 15-20 rokov). Hromadenie je spôsobené aj absentovaním technológií, ktoré by tento druh odpadu dokázali efektívne spracovať.

Táto druhotná surovina obsahuje zaujímavé kovy (Au, Ag, Cu, Sn), látky, ktoré pri nesprávnom alebo nevhodnom spracovaní môžu mať nebezpečný charakter (ťažké neželezné kovy, plasty). Najvýraznejší dôvod pre jeho spracovanie je však množstvo. V Európskej únii vznikne ročne približne 8 miliónov ton OEEZ s ročným nárastom 3-5%¹. V celosvetovom pohľade je to približne 20-50 miliónov ton².

Väčšina záujmových kovov je koncentrovaná v doskách plošných spojov (DPS), ktoré sa v súčasnosti nachádzajú vo väčšine výrobkov. Významné zastúpenie je však v osobných počítačoch, kde tvoria ich hlavnú súčasť.

Ročná produkcia DPS na svete je približne 60 miliónov kusov³. V posledných rokoch priemerná ročná výroba DPS na svete stúpila o približne 8.7% a toto číslo je oveľa vyššie v juhovýchodnej Ázii (10.8%) a v Číne, kde je to 14.4%⁴.

Dosky plošných spojov možno principiálne spracovať dvoma metódami. Ide o pyrometalurgické, hydrometalurgické spracovanie alebo ich kombinácia.

Pyrometalurgickým spôsobom spracovania elektronického odpadu tavením sa zaoberá na svete niekoľko spoločností s dobre prepracovanou technológiou: Noranda Metallurgy Inc., Horne Smelter v Kanade, Boliden Mineral AB vo Švédsku, Umicore SA v Belgicku, Teck Cominco Ltd., v Kanade a Aurubis AG v Nemecku⁵. Tieto firmy vyrábajú meď z primárnych surovín (ruda, koncentrát) a vo svojich procesoch používajú tiež ako vstupnú surovinu elektronický odpad, ktorý tvorí časť vsádzky.

V súčasnosti sa v praxi hydrometalurgickému spracovaniu elektronického odpadu venujú spoločnosti TES – AMM Ltd. a Super Dragon Technology Co., Ltd., ktoré pochádzajú z Ázie. Informácií o používaných technológiách je veľmi málo resp. spoločnosti nezvereňujú informácie o procesoch.

Na Slovensku v súčasnosti pôsobí 19 spoločností (ku dňu 28. 04. 2010), ktoré sú autorizované na spracovanie odpadu z elektrických a elektronických zariadení⁶. Žiadna zo spoločností však neponúka

komplexnú recykláciu OEEZ, iba jeho čiastkové spracovanie. Ich činnosť spočíva najmä v demontáži zariadení, či mechanickej predúprave materiálu s cieľom získať predajné produkty.

Cín je jeden z kovov, ktoré hrajú nezastupiteľnú úlohu v elektrických a elektronických zariadeniach. Nachádza sa v spájke, ktorá zabezpečuje vodivé spojenie medzi doskou plošných spojov a súčiastkami na nej. V súčasnosti je cín prakticky nenahraditeľnou súčasťou spájky. Na druhej strane treba povedať, že množstvo primárnej suroviny na výrobu cínu sa odhaduje iba na 40 rokov a pri pesimistických odhadoch len 20 rokov⁷.

Z tohto dôvodu sa táto práca zaoberá lúhovaním dosiek plošných kovov s cieľom nájsť optimálne podmienky lúhovania cínu a medi.

Experimentálna časť

Materiál

Pred samotnými pokusmi sa zhromaždilo 73 kg vyradených DPS. Z týchto sa odstránili nebezpečné časti a takto pripravené DPS sa podrútili na kladivovom drviči (Obr. 1). Z podrúteného materiálu sa kvartovaním na automatickom deliči vzoriek (Obr. 2) získala reprezentatívna vzorka o hmotnosti 2 kg, z ktorej sa ručným kvartovaním odobrala vzorka, ktorá sa podrobila chemickej analýze metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS), Tab. 1.

Tabuľka 1. **Chemické zloženie dosiek plošných spojov**

kov	Sn	Cu	Au	Ag
Obsah [%]	5.94	21.3	0.007	0.01



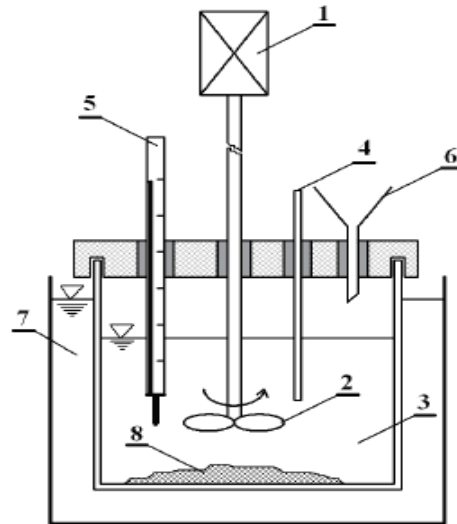
Obrázok 1. **Kladivový drvič ŠK 600**



Obrázok 2. **Delič vzorky**

Podmienky experimentu

Laboratórne experimenty sa realizovali v sklenených kadičkách ponorených do vodného kúpeľa pri teplotách 20, 40, 60 a 80 °C za stáleho miešania (Obr. 3). Ako lúhovadlo sa použil vodný roztok kyseliny chlorovodíkovej o koncentráciách 0.25M, 0.5M, 1M a 2M. Objem lúhovacieho činidla bol 400 ml. Pre lúhovanie sa použili navážky 10 g, 30 g a 50 g, čo predstavuje pomer kvapalnej ku tuhej fáze K:P rovný 40, 13 a 8. Celková dĺžka experimentu bola 120 min. s intervalom odoberania vzoriek 5, 10, 15, 30, 60, 90 a 120 min. Vzorky o objeme 10 ml sa analyzovali na obsah cínu a medi metódou AAS.



Obrázok 3. Schéma aparatury na lúhovanie matičných dosiek
 1 – pohon miešadiel; 2 – sklenené miešadlo; 3 – lúhovací roztok; 4 – odber vzorky;
 5 - teplomer; 6 – dávkovanie vzorky; 7 – vodný kúpeľ kontrolovaný termostatom; 8 – vzorka

Výsledky a diskusia

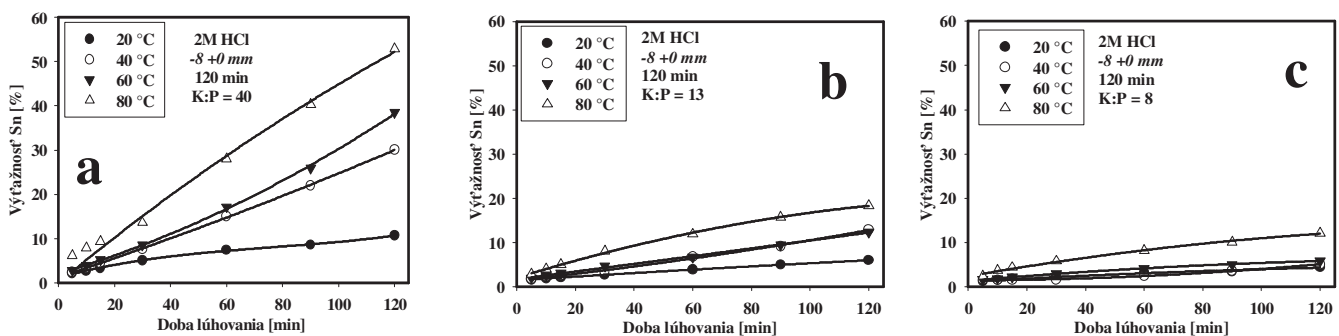
Správanie sa cínu v procese lúhovania

- **Vplyv teploty**

Na Obr. 4 a–c sú znázornené kinetické krivky lúhovania cínu z dosiek plošných spojov v 2M HCl, pri teplotách 20, 40, 60 a 80 °C a pri pomeroch K:P = 40, 13 a 8.

Z grafov možno vypozaorovať, že na prevod cínu do roztoku vplýva teplota lúhovania. So zvyšovaním teploty lúhovania sa zvyšuje aj výťažnosť cínu do roztoku a najvyššie výťažnosti sa dosahujú pri teplote 80 °C. Zvýšením teploty by sa pravdepodobne dosiahli ešte vyššie výťažnosti cínu do roztoku.

Cín prechádza do roztoku postupne s dobou experimentu a najvyššie výťažnosti sa dosahujú vždy na konci lúhovania. Tendencia kriviek naznačuje, že predĺžením doby lúhovania by sa dosiahlo zvýšenie výťažnosti cínu.

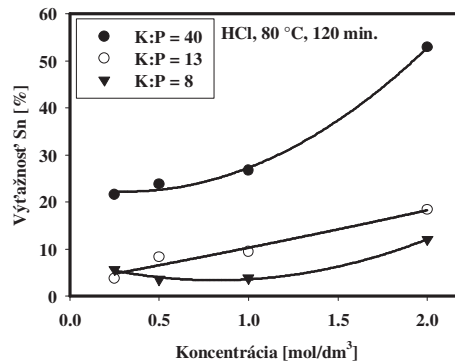


Obrázok 4 a-c. Kinetické krivky lúhovania cínu z DPS v 2M HCl, pri rôznych teplotách a pomeroch K:P

- **Vplyv koncentrácie kyseliny**

Keďže experimenty lúhovania dosiek plošných spojov pri rôznych teplotách ukázali, že pri teplote 80 °C sa dosahovali najlepšie výťažnosti cínu, v ďalších častiach sú uvedené výsledky iba pre tejto teplote.

Na Obr. 5 je zobrazená závislosť vplyvu koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej na výťažnosť cínu v 120 minúte pre rôzne pomery K:P. Z grafu vyplýva, že koncentrácia má významný vplyv na lúhovanie cínu. So zvyšovaním koncentrácie kyseliny sa zvyšuje aj výťažnosť cínu a najvyššie výťažnosti sa dosahujú pri použití 2M HCl.

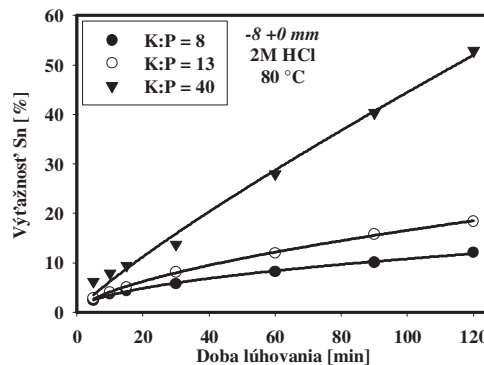


Obrázok 5. Závislosť vplyvu koncentrácie HCl na výťažnosť cínu v 120 minúte lúhovania rôznych pomerov K:P

• **Vplyv pomeru kvapalnej ku pevnej fáze**

V nasledujúcich častiach sú uvedené výsledky pre 2M HCl, pretože z experimentálneho štúdia vplyvu koncentrácie kyseliny sa zistilo, že pri tejto koncentrácii najlepšie prechádza cín do roztoku.

Na Obr. 6 sú uvedené kinetické krivky lúhovania cínu z frakcie -8 +0 mm po dobu 120 minút pri teplote 80 °C a troch pomeroch K:P. Najvyššia výťažnosť cínu sa dosiahla pre pomer K:P = 40. Znižovanie výťažnosti pre nižšie pomery K:P, môže byť spôsobené nedostatočným miešaním tuhej fázy, ktorá sa mohla usadzovať na dne lúhovacieho reaktora a tým nedochádzalo k dostatočnému styku lúhovacie média s cínú a taktiež aj nedostatočnému odvodu vzniknutých produktov lúhovania.



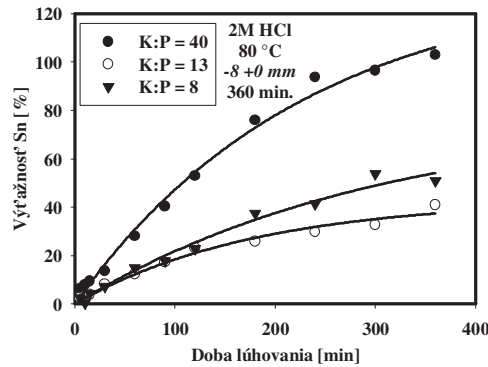
Obrázok 6. Kinetické krivky lúhovania cínu z DPS v 2M HCl, pri teplote 80 °C a rôznych pomeroch K:P

• **Vplyv doby lúhovania**

Doteraz uvedené výsledky lúhovania cínu z DPS boli realizované po dobu 120 minút. V nasledujúcom grafe sú preto uvedené výsledky s predĺženou dobou lúhovania, aby sa preskúmal aj vplyv tohto faktora na výťažnosť cínu.

Obr. 7 zobrazuje kinetické krivky lúhovania cínu z frakcie -8 +0 mm po dobu 360 minút pri teplote 80 °C v 2M HCl a rôznych pomeroch K:P.

Výsledky ukazujú, že predĺžením doby lúhovania sa zvýšila výťažnosť cínu vo všetkých prípadoch. Pri pomere K:P = 40 sa po 360 minútach vylúhoval všetok cín. Pri pomere K:P = 13 došlo k zvýšeniu výťažnosti cínu z 23% (120 min) na 41% (360 min) a pri pomere K:P = 8 sa výťažnosť zvýšila z 22% (120 min) na 51% (360 min).



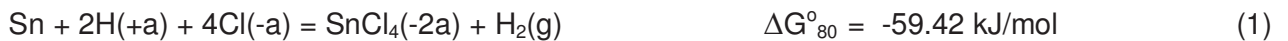
Obrázok 7. Kinetické krivky lúhovania cínu z DPS v 2M HCl, pri teplote 80°C, po dobu 360 minút, frakcie -8 +0 mm a rôznych pomeroch K:P

Správanie sa medi v procese lúhovania

- Vplyv teploty**

Na Obr. 8 a-c sú zobrazené kinetické krivky lúhovania medi z frakcie -8+0 mm v 2M HCl pri teplotách od 20 do 80°C a pomere K:P = 40, 13 a 8.

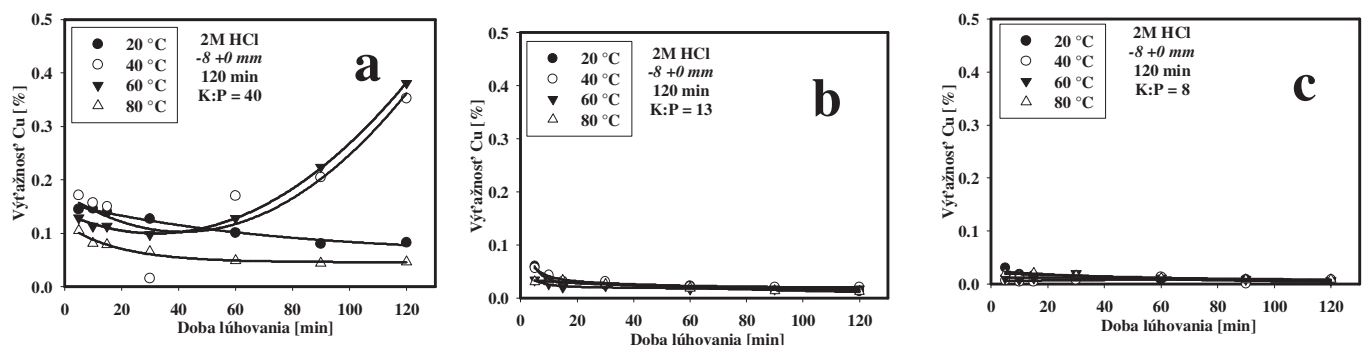
Meď sa počas lúhovania dosiek plošných spojov správala odlišne ako cín. Zatiaľ čo na prevod cínu významne vplyva teplota, pri lúhovaní medi zvyšovanie teploty nemalo významný vplyv a výťažnosti medi sú veľmi nízke a pohybujú sa po 0,5%. Je to dané tým, že meď sa lúhuje len za oxidačných podmienok, pričom cín nevyžaduje oxidačné podmienky, tak ako to ukazujú hodnoty zmeny Gibbsovej štandardnej energie pre nasledujúce reakcie lúhovania cínu a medi:



Nárast vo výťažnosti medi pri pomere K:P = 40 (Obr. 8 a) môže byť spôsobený prítomnosťou vzdušného kyslíka z atmosféry a ten potom pôsobí oxidačne podľa:



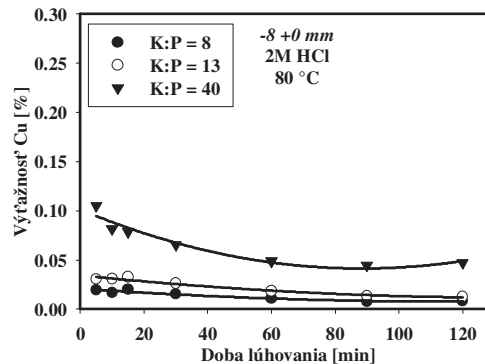
Dosky plošných spojov predstavujú svojou konštrukciou kompozitný materiál, kde sú medené pláty zaliate v sklolamináte. Drvením nedošlo k uvoľneniu medi z DPS a aj preto sa nedosiahli vyššie výťažnosti medi.



Obrázok 8 a-c. Kinetické krivky lúhovania medi z DPS v 2M HCl, pri rôznych teplotách a pomeroch K:P

• **Vplyv pomeru kvapalnej ku pevnej fáze (K:P)**

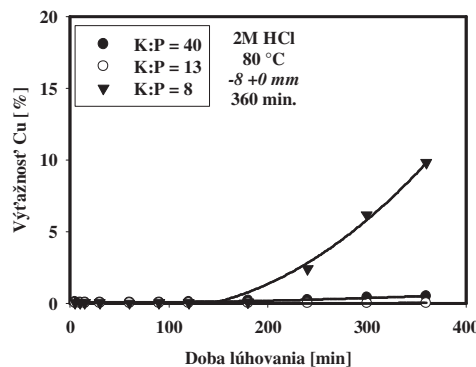
Na Obr. 9 sú znázornené kinetické krivky lúhovania medi z DPS v 2M HCl, pri teplote 80 °C, pre frakciu -8 +0 mm a rôzne pomery K:P. Pri rôznych pomeroch K:P sú výťažnosti medi nízke a pohybujú sa pod 0.15%.



Obrázok 9. Krivky lúhovania medi z DPS v 2M HCl, pri teplote 80 °C a rôznych pomeroch K:P

• **Vplyv doby lúhovania**

Obr. 10 znázorňuje kinetické krivky lúhovania medi po dobu 360 minút v 2M HCl, teplote 80 °C, pre rôzne pomery K:P a frakciu -8 +0 mm. Predĺženie doby lúhovania malo vplyv na prevod medi do roztoku len pri pomere K:P = 8. Výťažnosti medi sa pri ostatných pomeroch K:P pohybovali pod 0,5%.



Obrázok 10. Kinetické krivky lúhovania medi z DPS v 2M HCl, pri teplote 80 °C, po dobu 360 minút, pre frakciu -8 +0 mm a rôznych pomeroch K:P

Záver

Z výsledkov lúhovania dosiek plošných spojov vyplýva, že zvyšovanie teploty, koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej pozitívne vplyva na lúhovanie cínu. Najvyššie výťažnosti sa dosiahli pri teplote 80 °C a 2M HCl. Tvar kinetických kriviek naznačoval, že predĺženie doby lúhovania by malo napomôcť k zvýšeniu výťažnosti cínu. Tento predpoklad sa aj potvrdil, keď sa dosiahlo zvýšenie výťažností cínu pri pomeroch K:P = 13 resp. 8 a úplné vylúhovanie cínu pri K:P = 40 po 360 min. lúhovania.

Správanie sa medi v procese lúhovania bolo odlišné od cínu. V prípade medi platilo, že zmena teploty a koncentrácie kyseliny nemala významný vplyv na prevod medi do roztoku.

Z výsledkov lúhovania možno teda konštatovať, že za určitých podmienok je možné úplné vylúhovanie cínu a navyše je možné vylúhovať cín bez toho aby sa lúhovala meď.

Pod'akovanie

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0123/11 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

Literatúra

1. Drechse, Ch.: *Mechanical Processes for Recycling Waste Electric and Electronic Equipment with the Rotorshredder and Rotor Impact Mill*, *Aufbereitungs Technik*, 47, 2006, Nr. 3
2. Burke, M.: *The gadget scrap heap*, *ChemWorld UK* 4, 2007, p. 45 – 4
3. *Computer and Electronic Scrap Recycling* [citované 07.06. 2008] Dostupné na <<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1767>>
4. Li, La kol.: *Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards*, *Environmental Science and Technology*, 2007, 41 (6), p 1995–20002.
5. Berglund, C.: *End of life treatment requirements of materials content for electronics* [citované 08. 02. 2008] Dostupné na <http://www3.ima.kth.se/lmaExt/Upload/Dokument/STINA_BERGLUND_RAPPORT.PDF>
6. *Register autorizovaných zariadení na spracovanie odpadu z elektrických a elektronických zariadení* [citované 28. 04. 2010] Dostupné na <http://www.enviro.gov.sk/servlets/page/868?c_id=2789>
7. Tin, [citované 28. 10. 2009] Dostupné na <<http://www.docstoc.com/docs/6257025/Tin>>

The leaching of tin and copper from printed circuit boards in hydrochloric acid

Dušan Oráč, František Kukurugya, Zita Takáčová, Tomáš Havlík

Technical University of Kosice, Faculty of Metallurgy, Department of Non – ferrous Metals and Waste Treatment, Centre of Waste Processing, Letna 9, 04200 Kosice, Slovakia
e-mail: dusan.orac@tuke.sk

Summary

This paper deals with leaching of printed circuit boards from used computers with the aim to obtain metals such as copper and tin into the solution. Crushed printed circuit boards obtained by dismantling from scrap computers were used for experiments. During the leaching the influence of factors such as leaching temperature, leaching reagent, concentration, S:L ratio and leaching duration on copper and tin extraction were observed. Experiments were carried out at the temperatures 20, 40, 60 a 80 °C in water solution of hydrochloric acid with concentration 0.25M, 0.5M, 1M a 2M. Granularity of PCBs used for experiments was -8 +0 mm with the weight 10 g (S:L = 40), 30 g (S:L = 13) and 50 g (S:L = 8). Duration of leaching experiment was 120 minutes. In chosen experiments the duration was 360 minutes in order to observe the influence of duration on metals extraction. The results show that increasing the temperature and hydrochloric acid concentration has positive effect on tin extraction, as tin was leached practically completely. In case of copper the chosen conditions did not influence passing copper into the solution and copper extractions were about 0.5 %.

Keywords: *recycling, printed circuit boards, leaching, hydrochloric acid, tin, copper*