

ZÍSKAVANIE MEDI Z ODPADOVÝCH DOSIEK PLOŠNÝCH SPOJOV

Vladimír PENCÁK¹ – Antero PEHKONEN² – Tomáš HAVLÍK¹ – Dušan ORÁČ¹

¹ Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko, e-mail: vpencak@gmail.com

² Aalto university School of Science and Technology, Faculty of Chemistry and Material Sciences, Department of Materials Science and Engineering, Vuorimiehentie 2, 02150 Espoo, Finland

ABSTRACT

(Pencák V., Pehkonen A., Havlík T., Oráč D.: Recovery of copper from waste printed circuit boards)

The treatment of electric and electronic waste is a world-wide problem. The progressive development in the electronic industry causes the permanent growth of this waste. Those parts of the electronic devices which contain toxic materials are very dangerous for the environment. The printed circuit boards represent one of these materials. The present work aims at hydrometallurgical processing of printed circuit boards. Circuit boards were crushed in the hammer crusher and separated into three fractions –8 +0 mm, –8 +3 mm and –3 +0 mm. These fractions were leached in 2 M HCl at 25 °C in a presence of ozone. During the experiments, the effect of grain size and the effect of liquid to solid ratio on copper extraction into solution were mainly investigated. Results of experiments showed that the best copper recovery rates were achieved using –8 +3 mm fraction and liquid to solid ratio 8 after three hours of leaching. 99.97 % of copper extraction was reached under these conditions.

Key words: Recycling, printed circuit boards, copper, hydrometallurgy, ozone

ÚVOD

V modernej spoločnosti sa každodenné používanie elektronických zariadení stalo bežné. Na výrobu týchto zariadení sú potrebné kovy, ktoré sa získavajú z prírodných surovín poväčšine rúd. Samozrejme tieto surovínové zdroje nie sú nevyčerpatelné. Počítače ako súčasť elektronických zariadení sa obmieňajú veľmi rýchlo, približne po dvoch rokoch používania. Dôvodom je neustály a rýchly vývoj v oblasti elektrotechnického priemyslu. Vzhľadom na tento pokrok a rýchlu obmenu elektronických zariadení dochádza k nárastu množstva nepotrebných zastaraných počítačov a tým v konečnom dôsledku k zvyšovaniu množstva odpadov.

Legislatíva Slovenskej Republiky v oblasti odpadov medzi ktoré patrí aj OEEZ prešla novelizáciou v podobe zákona 386/2009 z 8. septembra 2009, ktorým sa mení a dopĺňa zákon 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov [1]. Proble-

matike OEEZ je vyhradený aj samostatný zákon č. 733/2004 Z. z. [2]. Podľa platnej Slovenskej legislatívy sa OEEZ delí do desiatich kategórií.

Hlavným dôvodom prečo je nutné spracovávať odpad z elektrických a elektronických zariadení je jeho množstvo a nebezpečný charakter tohto odpadu. Na druhej strane vysoké obsahy neželezných a ušľachtilých kovov, ktoré sú sústredené najmä v doskách plošných spojov z vyradených počítačov, menia tento odpad na veľmi cennú druhotnú surovinu. Obsah kovov v doskách plošných spojov je približne 40 %, zvyšok tvorí keramika (30 %) a plasty (30 %) [3]. Z hľadiska spracovania dosiek plošných spojov sa využívajú mechanické, pyrometalurgické, hydrometalurgické procesy. Problém pri spracovaní dosiek plošných spojov predstavuje najmä vysoká heterogenita materiálu a prítomnosť plastov, medzi ktorými sú sústredené významné množstvá kovov najmä medi. Odstránenie plastov je pre efektívne získavanie neželezných a ušľachtilých kovov kľúčové. Pre tento účel je možné

použiť procesy pyrolýzy a spaľovania. Pri týchto procesoch sa však zvyšuje riziko tvorby nebezpečných plyných spodín, čo ich zaraďuje medzi environmentálne menej vhodné. Zároveň náklady na zachytávanie a čistenie spalín zvyšujú konečnú cenu procesu. Z tohto dôvodu je nutné hľadať nové spôsoby a environmentálne vhodnejšie procesy pre odstránenie plastov z dosiek plošných spojov. Hydrometalurgickému spracovaniu dosiek plošných spojov s využitím kyseliny chlorovodíkovej sa venovali autori [4]. Z výsledkov práce vyplýva, že samotná kyselina chlorovodíková nie je vhodná pre získavanie medi. Pre efektívne získavanie medi je nutné zabezpečiť oxidačné podmienky. Možným riešením je využitie ozónu v procese spracovania dosiek plošných spojov. V súčasnosti sa ozón používa najmä vo vodárenskom priemysle na dezinfekciu vody a v medicínskych aplikáciách. O využití ozónu v procese spracovania elektronického odpadu je publikovaných pomerne málo informácií. Využitie ozónu v procese lúhovania je v súčasnosti v štádiu laboratórnych experimentov. Autori v prácach [5-6] použili ozón na získavanie ušľachtilých kovov z elektronického odpadu v procese (metalozone).

Na základe týchto skutočností sa práca zameriava na hydrometalurgické spracovanie dosiek plošných spojov s využitím ozónu v procese lúhovania s cieľom previesť med' do roztoku.

MATERIÁL A METÓDY

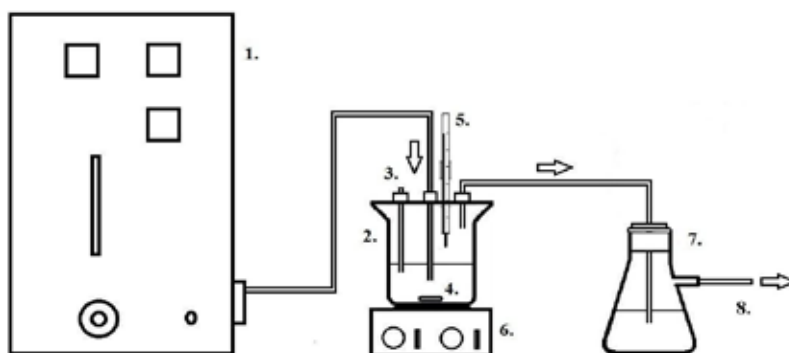
Pre experimenty sa vybralo 260 kusov dosiek plošných spojov z odpadových počítačov a rozo-

bralo. Nebezpečné časti, ako kapacity, batérie a ďalšie sa oddelili počas demontáže. Získalo sa 52 kg základného materiálu. Materiál sa podrivil na kladivovom drviči ŠK 600 a rozšitoval sa na veľkokapacitnom sitovacom zariadení s veľkosťou sít 8 a 3 mm. Touto predúpravou vznikli tri frakcie $-8 + 0$ mm, $-8 + 3$ mm a $-3 + 0$ mm. Vstupná chemická analýza metódou AAS pre všetky frakcie je zobrazená v tabuľke 1.

Tab. 1 Chemická analýza dosiek plošných spojov
Table 1 Chemical analysis of printed circuit boards

Kovy		Sn [%]	Cu [%]
Frakcie	$-8 + 0$ mm	5,94	21,3
	$-8 + 3$ mm	1,32	8,62
	$-3 + 0$ mm	4,0	14,41

Experimenty sa uskutočnili v aparátúre, ktorá pozostávala z uzavretého skleneného reaktora. Objem lúhovacieho média v reaktore bol 400 ml. Vzorka dosiek plošných spojov sa vsypala otvorom vo veku reaktora, ktorý bol následne hermeticky uzatvorený. Miešanie zabezpečovalo magnetické miešadlo. V priebehu experimentu sa merala teplota lúhovacieho média. Lúhovanie prebiehalo pri troch rôznych navážkach vzorky 10 g (K : P = 40), 30 g (K : P = 13) a 50 g (K : P = 8). Pre tvorbu ozónu sa použil laboratórny generátor ozónu GEV 5L 220. Ozón vstupoval do reaktora cez sklenenú trubičku a prebytočný ozón sa absorboval v roztoku KI. Experimenty sa uskutočnili pri teplote 25 °C v 2 M HCl. Vzorky na analýzu metódou AAS sa odoberali v časových intervaloch 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120,



1. Generátor ozónu GEV 5 2. Lúhovací reaktor (sklenená nádoba) 3. Odber vzorky 4. Magnetické miešadlo 5. Teplomér 6. Zariadenie na magnetické miešanie 7. Roztok KI 8. Odťah ventilácie

Obr. 1 Schéma lúhovacej aparátúry
Fig. 1 Schematic of leaching apparatus

150, 180 min experimentu. Objem odobratej vzorky predstavoval 10 ml. Množstvo produkovaného ozónu sa stanovilo titráciou s použitím $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Stanovené množstvo produkovaného ozónu bolo 2.1 g/h O_3 , čo bola maximálna kapacita zariadenia. Schéma lúhovacej aparatury je zobrazená na obrázku 1. Počas experimentov bol generátor ozónu nastavený na konštantný prietok kyslíka 30 l/h, tlak 45 kPa a napätie 1 A. Počas experimentov sa sledoval vplyv navážky a vplyv zrnitosti na výťažnosť medi do roztoku.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

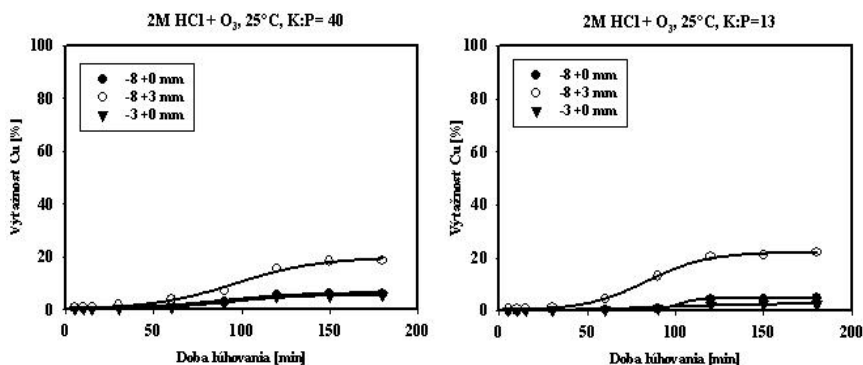
Vplyv zrnitosti na výťažnosť medi

Kinetické krivky vplyvu zrnitosti na lúhovanie medi sú zobrazené na obrázkoch 2 – 3. Sledovaním

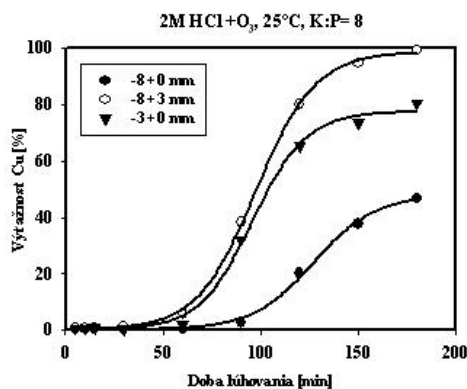
vplyvu zrnitosti na výťažnosť medi sa zistilo, že pri použití pomeru $K : P = 40$ a $K : P = 13$ (pomer kvapalnej ku pevnej fáze) u frakcií $-3 + 0$ mm a $-8 + 0$ mm dosiahli nízke výťažnosti medi do roztoku (5 %). Najlepšia výťažnosť medi do roztoku sa dosiahla použitím frakcie $-8 + 3$ mm a pomeru $K : P = 8$. Výťažnosť medi do roztoku pri týchto podmienkach dosiahla 99,97 %.

Vplyv pomeru $K : P$ (navážky) na výťažnosť medi

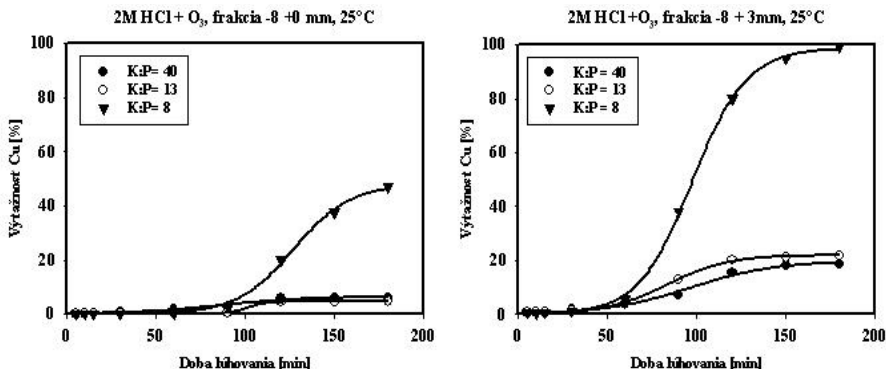
Kinetické krivky lúhovania medi pri rôznych pomeroch $K : P$ pre sledované frakcie sú zobrazené na obrázkoch 4 – 5. Sledovaním vplyvu navážky (pomeru $K : P$) na výťažnosť medi do roztoku sa zistilo, že najlepšie výťažnosti medi sa dosiahli použitím 50 g navážky, čo predstavovalo pomer



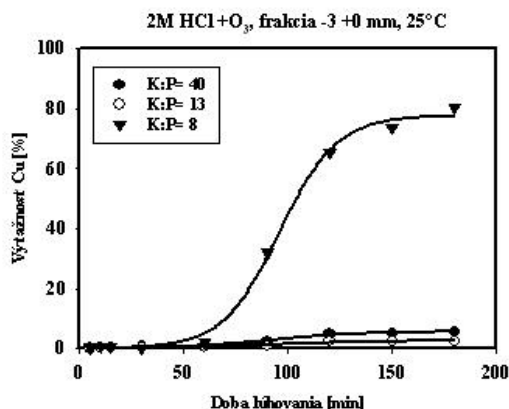
Obr. 2 Vplyv zrnitosti na výťažnosť Cu pre $K : P = 40$ a $K : P = 13$
Fig. 2 Effect of grain size on copper extraction for $L : S = 40$ a $L : S = 13$



Obr. 3 Vplyv zrnitosti na výťažnosť Cu pre $K : P = 8$
Fig. 3 Effect of grain size on copper extraction for $L : S = 8$



Obr. 4 Vplyv pomeru K : P na výtaznosť Cu pre frakcie -8 +0 mm a -8 +3 mm
 Fig. 4 Effect of L : S ratio on copper extraction for fraction -8 +0 mm and -8 +3 mm



Obr. 5 Vplyv pomeru K : P na výtaznosť Cu pre frakciu -3 +0 mm.
 Fig. 5 Effect of L : S ratio on copper extraction for fraction -3 +0 mm.

K : P = 8. Výtaznosti medi boli podstatne vyššie u všetkých troch sledovaných frakciách. Najvyššia výtaznosť sa dosiahla použitím frakcie -8 +3 mm.

Štúdiom vplyvu zrnitosti a vplyvu navážky (pomeru K:P) na výtaznosť medi do roztoku sa stanovili optimálne podmienky pre lúhovanie medi. Ako vyplýva z kinetických kriviek lúhovania medi s využitím ozónu (obrázky 2 – 5) použitím 2M HCl a navážky 50 g (pomer K : P = 8) sa dosiahla 99.97 % výtaznosť medi pre frakciu -8 +3 mm. Z hľadiska vplyvu zrnitosti sa práve u frakcie -8 +3 mm dosahovali podstatne vyššie výtaznosti ako u ostatných dvoch sledovaných frakcií.

ZÁVER

Odpadové dosky plošných spojov sú veľmi heterogénny materiál, ktorý však obsahuje množstvo využiteľných kovov napr. meď, cín, zinok, nikel a iné. Z dôvodu prítomnosti nebezpečných zložiek je nutné dosky plošných spojov spracovávať environmentálne vhodnými metódami. Cieľom práce bolo experimentálne overiť možnosť získavania medi z dosiek plošných spojov hydrometalurgickou cestou s využitím ozónu ako oxidačného činidla. Počas experimentov sa sledoval vplyv zrnitosti a vplyv navážky (pomeru K : P) na výtaznosť medi do roztoku. Všetky experimenty sa uskutočnili pri

teplote 25 °C, pretože zvyšovaním teploty dochádza k znižovaniu rozpustnosti ozónu, čo nepriaznivo ovplyvňuje proces lúhovania. Z výsledkov vyplynulo, že zvyšovaním navážky sa zvyšovala aj výťažnosť medi do roztoku. Štúdiom vplyvu zrnitosti sa zistilo, že pri použití pomeru $K : P = 40$ a $K : P = 13$ u frakcií $-3 + 0$ mm a $-8 + 0$ mm dosiahli nízke výťažnosti medi do roztoku (5 %), čo mohlo byť spôsobené prítomnosťou drobných častíc sklolaminátu v týchto frakciách, čo bránilo kontaktu materiálu s lúhovacím činidlom a ozónom. Optimálne podmienky pre lúhovanie medi sa dosiahli použitím 2M HCl pri teplote 25 °C a navážke 50 g ($K : P = 8$) pre frakciu $-8 + 3$ mm. Experimenty ukázali, že využitie ozónu bolo veľmi efektívne pri lúhovaní dosiek plošných spojov, pričom najvhodnejšia sa javí frakcia $-8 + 3$ mm pretože v tejto frakcii neboli prítomné drobné častice sklolaminátu a zároveň sa pri tejto zrnitosti dosiahli vysoké výťažnosti medi za relatívne priaznivých podmienok pri teplote 25 °C a nízkom pomere $K : P = 8$ (navážka 50 g).

PodĎakovanie

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0087/08 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] Zákon č. 386/2009 Z. z. ktorým sa mení a dopĺňa zákon 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov. [online]. [cit. 2008-04-11]. Dostupné na internete: <www.censo.sk>
- [2] Zákon č. 733/2004 Z. z. ktorým sa mení a dopĺňa zákon 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov. [online]. [cit. 2008-04-11]. Dostupné na internete: <www.censo.sk>
- [3] KRYŠTOFOVÁ, D. 2001. Recyklace ušlechtilých kovů. Ostrava: 2001. 100 s. ISBN – 80-7078-939-5.
- [4] ORÁČ, D. et al. 2007. Hydrometalurgické spracovanie dosiek plošných spojov vyradených osobných počítačov. [online]. [cit. 2008-04-12]. Dostupné na internete: <www.censo.sk>
- [5] VINALS, J. et al. 2005. Leaching of metallic silver with aqueous ozone. In Hydrometallurgy. 2005, vol. 76 str. 225 – 232.
- [6] VINALS, J. et al. 2006. Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media. In Hydrometallurgy. [online]. 2006, vol. 81 str. 142 – 151.