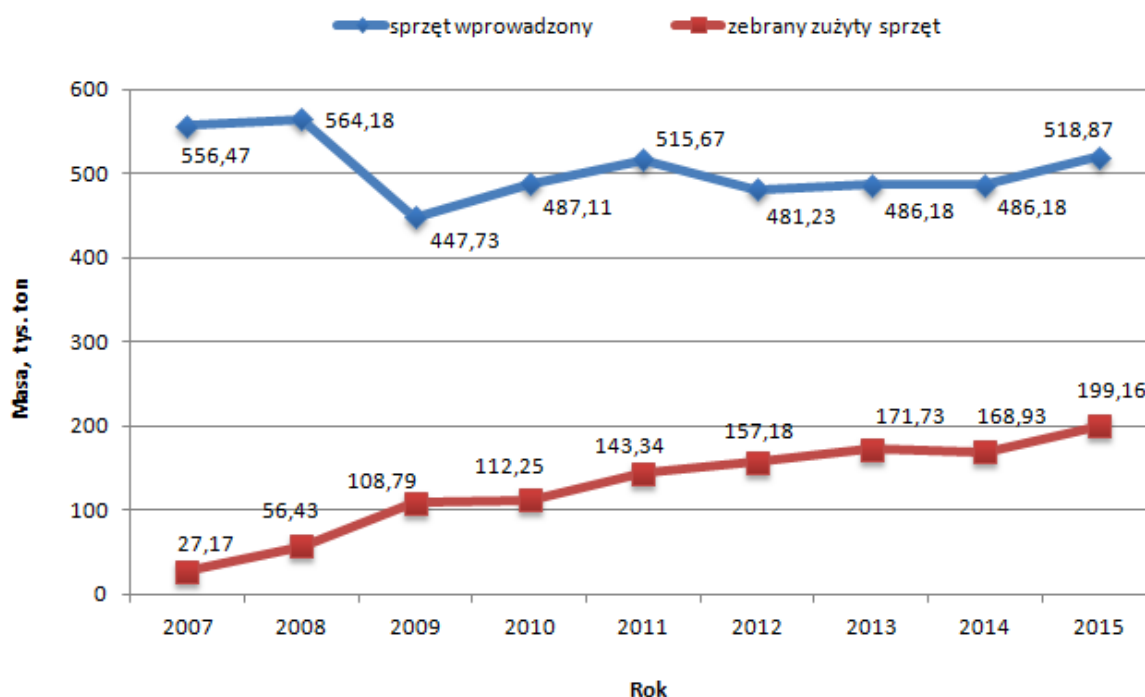


ODZYSK MIEDZI (Cu) I SREBRA (Ag) Z OBWODÓW DRUKOWANYCH (PCB) PO MECHANICZNEJ OBRÓBCE ZUŻYTEGO SPRZĘTU ELEKTRYCZNEGO I ELEKTRONICZNEGO (ZSEE)

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1. Analiza ilościowo-jakościowa zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego z szczególnym uwzględnieniem obwodów drukowanych.

Dla osiągnięcia celów założonych w polityce ochrony środowiska, zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju, w celu ograniczenia ilości odpadów powstałych ze sprzętu elektrycznego i elektronicznego oraz zapewnienia odpowiedniego poziomu ich zbierania, odzysku i recyklingu, obowiązuje w Polsce ustawa z dnia 11 września 2015 r. o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym [1]. Akt ten uchylił wcześniej obowiązującą ustawę z dnia 29 lipca 2005 r. implementującą regulacje zawarte w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/19/UE [2]. Zgodnie z art. 88 ust. 1 obowiązującej ustawy o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym, Główny Inspektor Ochrony Środowiska sporządza i przekazuje Ministrowi właściwemu do spraw środowiska roczny raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużytym sprzętem w poprzednim roku kalendarzowym [1]. Do tej pory sporządzono 9 raportów za lata 2007 do 2015 [3 - 11] zawierających, m.in.: informacje o masie sprzętu elektrycznego i elektronicznego wprowadzonego na rynek polski, masie zebranego zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego - Rysunek 1.

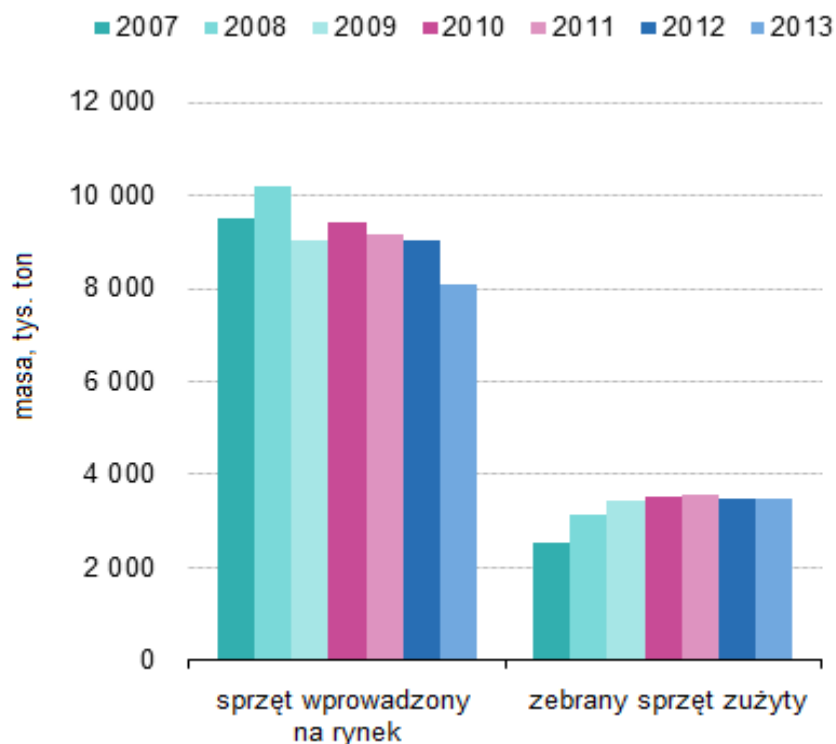


Rysunek 1. Całkowita masa sprzętu elektrycznego i elektronicznego wprowadzonego na polski rynek w latach 2007 – 2015 oraz całkowita masa zebranego zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego w Polsce w latach 2007 – 2015, opracowane na podstawie [3 - 11].

Z udostępnionych danych wynika, że od 2012 roku odnotowuje się znaczny przyrost masy wprowadzonego sprzętu elektrycznego i elektronicznego na polski rynek, co może być uwarunkowane stale rosnącym zapotrzebowaniem konsumentów oraz coraz bardziej dynamicznym rozwojem technologii wytwarzania produktów elektrycznych i elektronicznych. Ze względu na wcześniej panujący kryzys gospodarczy i gorszą koniunkturę na rynku, w latach 2007 – 2011 zaobserwowano

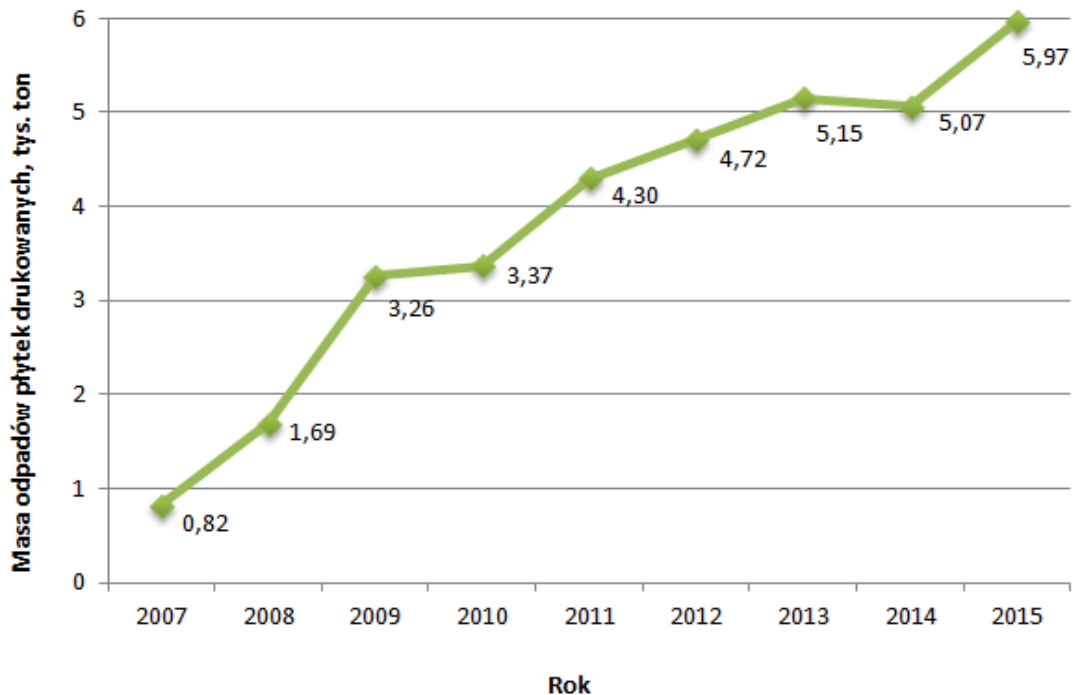
występowanie wahań masy wprowadzonego sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Ponadto od 2007 r. obserwuje się stały wzrost masy zbieranych zużytych sprzętów, co w głównej mierze wynika z obostrzeń dotyczących minimalnych poziomów zbierania odpadowego sprzętu określonych w Dyrektywie [2].

W celach porównawczych, dane zbierane corocznie w Polsce znajdują odzwierciedlenie w statystykach dotyczących krajów Unii Europejskiej sporządzanych przez Eurostat – Rysunek 2.



Rysunek 2. Całkowita masa sprzętu elektrycznego i elektronicznego wprowadzonego na rynek europejski w latach 2007 – 2013 oraz całkowita masa zebranego zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego w Europie w latach 2007 – 2013, opracowane na podstawie [12].

Podstawowym elementem wykorzystywanym przy produkcji różnego rodzaju układów elektrycznych i elektronicznych są obwody drukowane (ang. *Printed Circuit Board*, **PCB**). Rosnąca ilość sprzętu elektrycznego i elektronicznego wprowadzanego na polski rynek determinuje wzrost ilości płytek PCB, a co za tym idzie również ich odpadów. Według doniesień literaturowych [13 - 14] szacuje się, że obwody drukowane stanowią około 3,0 % masy odpadów zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Szacunkowe masy omawianych odpadów przedstawiono na rysunku 3, jednakże należy zaznaczyć, że w ostatnich latach coraz więcej sprzętów wprowadzanych na rynek zawiera wiele takich płytek, a więc masa ich odpadów może być wyższa niż na przedstawionym poniżej zestawieniu.



Rysunek 3. Masa odpadów płytek drukowanych w Polsce w latach 2007 – 2015, opracowane na podstawie [3 - 11].

1.2. Charakterystyka materiałowa obwodów drukowanych.

Obwód drukowany – płytka z materiału izolacyjnego z połączeniami elektrycznymi (tzw. ścieżkami przewodzącymi) i punktami lutowniczymi, przeznaczona do montażu podzespołów elektronicznych. Płytki obwodów drukowanych projektowane są pod kątem budowanego układu elektronicznego i wykonywane są techniką trawienia. Obecnie do projektowania wykorzystuje się komputery i odpowiednie oprogramowanie typu CAD (np. OrCAD, Protel, Eagle, P-CAD, Autotrax, Easytrax) [15]. Obwód drukowany może być jednowarstwowy, dwuwarstwowy lub wielowarstwowy (z warstwami wewnętrznymi). Podzespoły elektroniczne na płytce montowane mogą być w sposób:

- przewlekany - montaż przewlekany (ang. *Through-Hole Technology*, **THT**) polega na wprowadzeniu elektrycznych elementów poprzez przewlekanie ich wąsów przez przygotowane otwory płytki i lutowanie z przeciwnej strony płytki niż ta na której znajduje się detal;
- powierzchniowy - montaż powierzchniowy (ang. *Surface Mount Technology*, **SMT**) polega na lutowaniu podzespołów elektronicznych z tej strony płytki z której się znajduje detal.

1.3. Skład materiałowy odpadowych obwodów drukowanych.

Obwody PCB składają się z trzech głównych surowców:

1. metali – tantalu i galu (pierwiastki ziem rzadkich); złota, srebra, platyny (metale szlachetne); miedzi (metal półszlachetny); chromu, ołowiu, rtęci, berylu, kadmu, cynku, niklu (metale niebezpieczne);
2. materiałów organicznych - tworzyw sztucznych z domieszką związków zmniejszających polarność, papieru, polimerów z/lub bez domieszki chloru oraz bromu, nylonu i poliuretanu;
3. materiałów ceramicznych (ceramiki) – nieorganicznych związków tlenu z krzemem, aluminium czy berylem, mikię oraz tytanek baru [16].

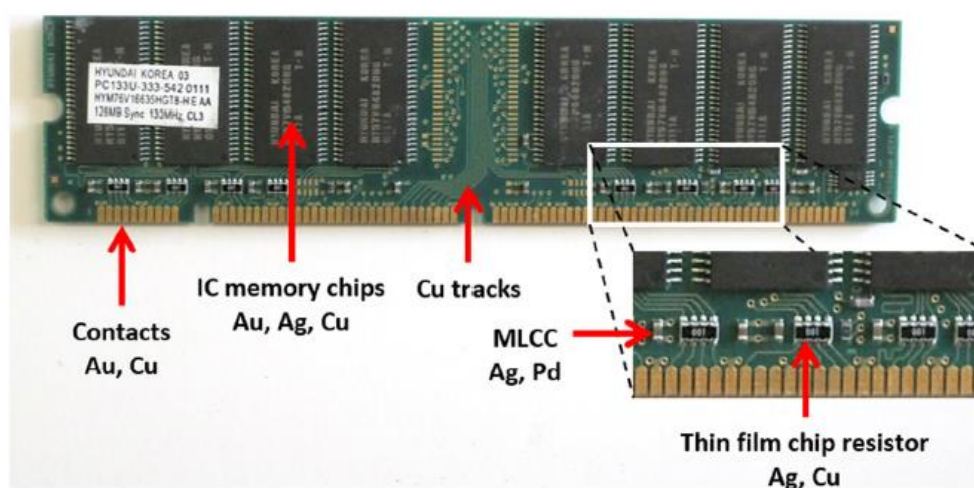
Przy wytwarzaniu obwodów drukowanych PCB stosuje się kilka rodzajów materiałów izolujących (laminatów). Często ich podłożem jest żywica epoksydowa wzmocniona włóknami szklanymi lub papier nasączony żywicą fenolową – Tabela 1. Laminaty te zawierają domieszkę związków organicznych zawierających chlor lub brom ograniczających palność – retardanty, inhibitory spalania (ang. *flame retardant*, **FR**) na przykład pentabromofenolu (C_6Br_5OH).

Tabela 1. Przykładowe materiały izolacyjne (laminaty) stosowane do produkcji PCB, za [17 - 18].

Typ laminatu	Materiał izolacyjny	Maksymalna temperatura pracy
FR-2	papier, żywica fenolowa	105 °C
FR-3	tkanina szklana, żywica epoksydowa	105 °C
FR-4	tkanina szklana, żywica epoksydowa	130 °C
CEM-1	papier, tkanina szklana, żywica epoksydowa	130 °C
CEM-2	filc szklany, tkanina szklana, żywica epoksydowa	130 °C
RCC	miedziana folia, żywica epoksydowa	130 °C
PD	poliamid, włókno aramidowe	260 °C

Ścieżki przewodzące wykonane są najczęściej z miedzi (Cu). Na powierzchni płytek nakłada się także przewodzące elementy z niklu (Ni), srebra (Ag), złota (Au), cyny (Sn) czy stopu cynkowo-ołowiowego (Zn-Pb). Również zamontowane elementy elektroniczne złożone są z wielu metali i związków chemicznych, np. : kondensatory elektroniczne zawierają tantal (Ta), układy scalone to mieszanina galu (Ga), indu (In), talu (Ti), krzemu (Si), germanu (Ge), arsenu (As), antymonu (Sb), selenu (Se) oraz telluru (Te) a obwody złącz i elementy ceramiczne to przede wszystkim tlenek glinu(III) (Al_2O_3), tlenek berylu(II) (BeO) i szkło.

Na rysunku 4 zaprezentowano moduł pamięci PC DRAM z lokalizacją miedzi (Cu) i innych cennych metali tj. złota (Au), srebra (Ag), palladu (Pd) [19]. Natomiast w tabeli 2 zostały zaprezentowane zawartości w/w metali w różnych modelach modułów pamięci DRAM kilku producentów [19].



Rysunek 4. Budowa modułu pamięci PC DRAM z lokalizacją metali w niej zawartych , za pracą [19].
(tłumaczenie: *contacts* – kontakty, *IC memory chips* – kości pamięci IC, *tracks* – ścieżki przewodzące, *MLCC* – kondensatory wielowarstwowe, *Thin film chip resistor* – opornik cienkowarstwowy).

Tabela 2. Zawartości złota (Au), pallandu (Pd), srebra (Ag) oraz miedzi (Cu) w różnych modelach modułów pamięci PC DRAM kilku producentów, wyniki eksperymentalne za pracą [19].

Producent PC DRAM	Rodzaj kontaktu	Zawartość metali			
		Au, mg	Pd, mg	Ag, mg	Cu, g
Samsung KMM5361000G-7	złoto	20,8	3,43	133	3,80
Micron Technology MEMSIM016AAWW	cyna	7,20	3,20	62,0	4,80
Discovery DISCOVERY S/N 1212772	złoto	10,5	1,49	7,4	2,67
Hyundai HYM76V16635HGT8-H E AA	złoto	26,8	2,10	25,0	2,36
Infineon HYS64V16300GU-7.5-C2	złoto	17,5	1,60	13,5	2,13

1.4. Przetwarzanie odpadowych obwodów drukowanych.

Przetwarzanie odpadowych obwodów drukowanych ze względu na złożoną budowę, bardzo zróżnicowany skład materiałowy oraz brak standardów stanowi duże wyzwanie inżynierskie. Obecnie stosowane technologie recyklingu PCB ukierunkowane są na odzysk metali, które stanowią 28 % wagowych obwodów drukowanych, pozostała część odpadu tworzywa sztuczne i ceramika (72 % wag.) nie podlega recyklingowi i trafiają na składowisko odpadów [16].

Kompleksowy proces recyklingu obwodów drukowanych PCB powinien obejmować co najmniej trzy etapy:

- obróbkę wstępną – obejmującą analizę składu materiałowego, która pozwala na dobór odpowiedniej metody recyklingu jak również dokonania analizy efektywności ekonomicznej wybranej metody. Demontaż, którego celem jest oddzielenie części nadającej się do ponownego wykorzystania od części niebezpiecznych oraz zdemontowanie urządzeń na drobniejsze elementy składowe, nadające się do dalszego przetwarzania;
- obróbkę mechaniczną – obejmującą w pierwszym etapie jednostkowe operacje separacyjne z wykorzystaniem różnicy wymiarów, ciężaru właściwego czy właściwości magnetycznych odpadów. W drugim etapie obróbki mechanicznej zużyte PCB powinny być rozdrobnione do frakcji drobnych (granulatów) z których metodami fizyko-chemicznymi odzyskiwane są cenne materiały;
- odzysk materiałowy – obejmujący metody metalurgii chemicznej pirometalurgicznej i/lub hydrometalurgicznej, których produktami są materiały do ponownego wykorzystania technologicznego [16].

2. CZĘŚĆ BADAWCZA

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest kwaśne ługowanie odpadowych obwodów drukowanych w celu odzysku metali miedzi (Cu) i srebra (Ag) z roztworu po etapie roztwarzania.

Część badawcza została opracowana na podstawie publikacji I. Birloaga, F. Vegliò, *Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards* opublikowanej w 2016 roku w czasopiśmie Journal of Environmental Chemical Engineering [20].

Wykonanie ćwiczenia

Zadanie_1.

Kwaśne ługowanie obwodów drukowanych po mechanicznej rozbiórce zużytych urządzeń elektrycznych i elektronicznych w celu przeprowadzenia do roztworu metali miedzi (Cu) i srebra (Ag).

Badaną płytkę drukowaną zważyć na wadze analitycznej. Następnie do zlewki o pojemności około 400 cm³ wlać 300 cm³ roztworu ługującego (roztwór ślinie żrący!). W zlewce umieścić mieszadło magnetyczne i badany obwód drukowany, tak aby jej metalowa część opierała się o brzeg zlewki. Proces ługowania prowadzić za pomocą mieszadła magnetycznego przy ciągłym umiarkowanym mieszaniu (100 - 500 obr/min) przez 30 lub 45 minut. Po zakończeniu procesu należy wyciągnąć badany obwód PCB, obmyć wodą destylowaną, wysuszyć i zważyć ponownie na wadze analitycznej. W uzyskanym roztworze oznaczyć zawartość miedzi (Cu) i srebro (Ag).

Zadanie_2

Oznaczanie zawartości miedzi (Cu) metoda jodometryczną w roztworze po kwaśnym ługowaniu obwodów drukowanych.

Do kolbki stożkowej o pojemności 250 cm³ wlać cylindrem miarowym 50 cm³ badanego roztworu uzyskanego po kwaśnym ługowaniu obwodu drukowanego PCB. Następnie dodać 8,0 cm³ kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄) o stężeniu 1,0 M oraz 1,5 – 2,0 g jodku potasu (KI). Kolbkę zatkać korkiem. Po dokładnym wymieszaniu wydzielony jod (I₂) od miareczkować tiosiarczanem sodu (Na₂S₂O₃) o stężeniu 0,1 M. Pod koniec miareczkowania (roztwór w kolbce bladeżółty) dodać 2,0 – 4,0 cm³ roztworu skrobi o stężeniu 0,5 %. Kontynuować miareczkowanie do momentu odbarwienia próby.

Obliczenia zadanie 2

Zawartość miedzi w roztworze po ługowaniu obliczyć według wzoru:

$$C = \frac{(a \cdot C \cdot M) \cdot 1000}{V} \text{ [mg Cu/dm}^3\text{]}$$

W którym:

- a – ilość mianowanego tiosiarczanu sodu (Na₂S₂O₃) w cm³,
- C – stężenie molowe mianowanego tiosiarczanu sodu (Na₂S₂O₃) w mol/dm³,
- M – masa molowa miedzi (Cu) w g/mol,
- V – objętość roztworu wzięta do analizy.

Wynik zawartości miedzi przedstawić jako ułamek procentowy w odniesieniu do początkowej wagi badanego obwodu drukowanego.

Zadanie 3

Oznaczenie zawartości srebra (Ag) metodą kolorymetryczną w roztworze po kwaśnym ługowaniu obwodów drukowanych.

Przygotowanie roztworu do analizy

Do cylindra miarowego o pojemności 100 cm³ wlać 50 cm³ badanego roztworu uzyskanego po kwaśnym ługowaniu obwodu drukowanego PCB. Następnie dodać 2,0 cm³ roztwór winianu sodowo potasowego (KNaC₄H₄O₆ * 4 H₂O) o stężeniu 10 % oraz 1,0 cm³ roztworu żelatyny o stężeniu 1,0 %.

Po dokładnym wymieszaniu dodać 0,5 cm³ roztworu rodaniny o stężeniu 0,03 % i ponownie wymieszać. Po upływie 5 minut zmierzyć stężenie srebra (Ag) w badanym roztworze przy pomocy spektrofotometru, przy długości fali 495 nm. Równolegle przygotować w analogiczny sposób „próbę zerową”.

Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie srebra (Ag) z wykorzystaniem spektrofotometru SpectroDirect, metodą numer 850. Zakres oznaczalności metody: 0,0005– 0,1 mg Ag/dm³.

Czynności analityczne:

1. do kuwety pomiarowej o wymiarach 1 mm dodaj 1 cm³ „próbę zerowej”;
2. kuwetę z badaną próbą zerową wstawić do komory pomiarowej;
3. nacisnąć przycisk ZERO (spektrofotometr automatycznie wyzeruje się);
4. wyciągnąć kuwetę z komory pomiarowej i wyłączyć „próbę zerową”;
5. następnie do kuwety pomiarowej dodać 1 cm³ przygotowanego badanego roztworu uzyskanego po kwaśnym ługowaniu obwodów drukowanych;
6. kuwetę z badaną próbą wstawić do komory pomiarowej;
7. nacisnąć przycisk TEST.

Wynik stężenia jonów metali srebra pojawi się automatycznie w jednostce mg Ag/dm³.

Wynik zawartości srebra przedstawić jako ułamek procentowy w odniesieniu do początkowej wagi badanego obwodu drukowanego.

3. SPRAWOZDANIE KOŃCOWE

Sprawozdanie końcowe powinno zostać zawarte na **trzech stronach A4 drukowanych dwustronnie**. Powinno zawierać krótki wstęp teoretyczny, krytyczną analizę wyników oraz **samodzielne** wnioski z uzyskanych badań. Dodatkowo należy przygotować kompleksową propozycję sposobu przetwarzania odpadów obwodów drukowanych. Zaproponowane rozwiązanie powinno opierać się na obecnie dostępnych/stosowanych technologiach oraz wnioskach własnych autorów badań.

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] Ustawa z dnia 11 września 2015 r. o zużytych sprzęcie elektrycznym i elektronicznym, Dz. U. 2015 poz. 1688.
- [2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/19/UE z dnia 4 lipca 2012r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE).
- [3] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużyтым sprzętem elektrycznym i elektronicznym za 2007 rok.
- [4] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużyтым sprzętem elektrycznym i elektronicznym za 2008 rok.
- [5] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużyтым sprzętem elektrycznym i elektronicznym za 2009 rok.
- [6] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużyтым sprzętem elektrycznym i elektronicznym za 2010 rok.
- [7] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużyтым sprzętem elektrycznym i elektronicznym za 2011 rok.
- [8] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużyтым sprzętem elektrycznym i elektronicznym za 2012 rok.
- [9] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużyтым

sprzętem elektrycznym i elektronicznym za 2013 rok.

[10] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym za 2014 rok.

[11] Główny Inspektor Ochrony Środowiska, Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym za 2015 rok.

[12] Eurostat, *Waste statistics – electrical and electronic equipment*, (stan na dzień: 10.01.2017)

[13] Kornacki W., *Recykling płytek drukowanych*, 2004, Recykling, 2.

[14] Lu Y., Xu Z., *Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective*, 2016, Resources, Conservation and Recycling, 13, 28-39.

[15] www.elseko.pl, (dostęp 10.01.2017).

[16] Kornacki W., *Recykling płytek drukowanych*, II Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „EKOLOGIA W ELEKTRONICE”, Przemysłowy Instytut Elektroniki, Warszawa, 5-6 grudnia 2002.

[17] www.pcb-technoservice.eu, (dostęp 10.01.2017).

[18] www.nanotech-elektronik.pl, (dostęp 10.01.2017).

[19] Charles R.G., Douglas P., Hallin I.L., Matthew I., Liversage G., *An investigation of trends in precious metal and copper content of RAM modules in WEEE: Implications for long term recycling potential*, Waste Management (2016), ARTICLE IN PRESS.

[20] Birloaga I., Vegliò F., *Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards*, 2016, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 20-29.