

## Využití hydrometalurgických postupů pro získání vybraných kovů z elektroodpadu

### Utilization of Hydrometallurgical Processes for Obtaining Selected Metals from Electrical Waste

doc. Ing. Silvie Brožová, Ph.D.<sup>1</sup>; doc. Ing. Pavlína Pustějovská, Ph.D.<sup>2</sup>; Ing. Simona Jursová, Ph.D.<sup>3</sup>; Ing. Klára Beníčková<sup>1</sup>; dr. inž. Manuela Ingaldi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

<sup>2</sup> VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra metalurgie a slévárenství, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

<sup>3</sup> VŠB – Technická univerzita Ostrava, Centrum energetických jednotek pro využití netradičních zdrojů energie, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

<sup>4</sup> Czestochowa University of Technology, Faculty of Management, al. Armii Krajowej 19b p.309z, 42-201 Czestochowa, Poland, EU

*Tento článek je zaměřený na elektrotechnický a elektronický odpad, nakládání s ním a následnou recyklaci, především hydrometalurgickými metodami. Z důvodu neustálého narůstání množství elektroodpadu prostřednictvím vysloužilých elektrozařízení je důležité řešit otázku jeho recyklace v souvislosti s platnou legislativou. Recyklaci dojde z hlediska ekologického k poklesu množství tohoto odpadu na skládkách a tím snížení zátěže životního prostředí zabráněním jeho kontaminace. Po ekonomické stránce recyklace představuje úsporu nákladů vynaložených na těžbu a prvovýrobu, získáním opětovně použitelných druhotných surovin a energií. Experimentální část je věnována hydrometalurgickému zpracování vybraných druhů elektroodpadu s následným získáním zájmových produktů. Vybrané složky elektroodpadu byly louženy v kyselinách a získané výluhy dále analyzovány na zájmové kovy.*

**Klíčová slova:** recyklace; elektronický odpad; hydrometalurgické metody

*This paper is focused on an electrical and electronic waste and on related issues concerning its handling and recycling with the use of hydro-metallurgical methods. Consideration is given to valid legislation in relation to the electrical and electronic waste and methods used for processing this e-waste, namely to mechanical, pyrometallurgical and electro-metallurgical processes. Hydro-metallurgical methods exist, as well as ways for gaining metals from a solution, which are described in a separate chapter. The introduction deals with composition of electronic waste. It presents materials balance of personal computers with a focus on the content of plastics. Hydrometallurgical processes are one of the essential processes used for production of metals from waste. They are based on leaching of pre-treated concentrate, which is sulphides burnt most often to gain sulphates, which are well soluble in suitable leaching agents. Two following phases are the product - leaching substance – the solid residue – and leach containing metal of our special interest. Then we gain a metal from the leach through the number of processes. The most suitable for leaching is the use of autoclave due to the shorter time of leaching and possibly the highest yield of metals. The main part of the paper is focused on the experimental measurement of the selected components of the e-waste that were leaching under laboratory conditions in acids with subsequent analysis of leachates for metals of interest.*

**Key words:** recycling; electrical waste; hydro-metallurgical methods

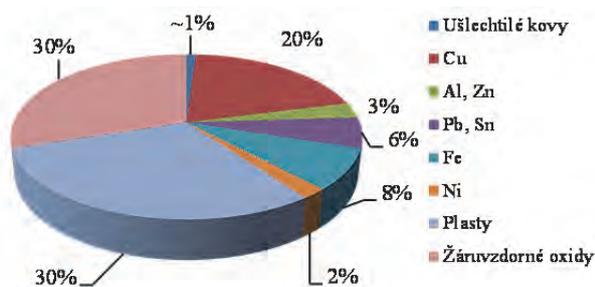
Díky rychlému rozvoji elektroniky se naprosto funkční zařízení již při uvedení do prodeje stávají zastaralými, a to nejen elektronické výrobky, ale i produkty například strojírenského průmyslu, zejména čerpadla s elektrickým pohonem, elektroinstalace osobních a nákladních automobilů, tramvají, letadel, telefonní a bankovní automaty a další zařízení [1]. Do skupiny elektroodpadu patří podle legislativy OEEZ vyřazené výrobky, jejich části a moduly obsahující elektronické součástky. Radíme

sem např. kancelářskou techniku, spotřební elektroniku pro volný čas, elektrická zařízení pro domácnost, malé domácí spotřebiče a další.

Zvýšenou pozornost požadují obzvláště kondenzátory s obsahem PCB, baterie a desky s plošnými spoji. Množství tohoto odpadu ročně stoupá. V EU vyprodukuje obyvatelé okolo 8 mil. t elektroodpadu ročně [3]. Před dvěma lety svět statisticky vyprodukoval takřka

42 mil. t elektroodpadu. Největší část představovaly ledničky, pračky a jiné. Minoritní část byla zastoupena telefony, kalkulačkami, počítači a dalšími.

U elektroodpadu je mnohdy obtížné určit složení, z důvodů převratné změny jak v technologiích, tak i ve volbě materiálu v tomto výrobním odvětví. Elektronický odpad se skládá především z kovů, žáruvzdorných oxidů a plastů. Plastová složka elektroodpadu je vyrobena z velké části polymery, mezi které zahrnujeme polyvinylchlorid, polyetylen, polypropylen, polyester a jiné. Tyto plasty jsou obvykle modifikovány přísadami zpomalující hoření. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a oxidy alkalických zemin jsou významnou složkou žáruvzdorných materiálů. Kovy obsažené v tomto odpadu dělíme na základní a ušlechtilé kovy. Mezi základní kovy, představující 39 % odpadu, řadíme Cu (20 %), Fe (8 %), Ni (2 %), Sn (4 %), Pb (2 %), Al (2 %) a Zn (1 %). Ušlechtilé kovy zastupuje Au (0,1 %), Ag (0,2 %), a Pd (0,005 %). Na obr. 1 je graficky zobrazeno procentuální složení elektroodpadu. [1]



Obr. 1 Složení elektroodpadu [1]

Fig. 1 Composition of the electrical waste [1]

Podle faktorů, které ovlivňují materiálové složení elektroodpadu, lze odpadům přiřadit druh výrobků, zemi původu, výrobce, velikost zařízení, rok výroby a rovněž použité analytické metody.

Stále více je věnována pozornost složkám elektroodpadu obsahujícím vysoce rizikové kovy a jejich sloučeniny, jako je olovo, kadmium a rtuť a také ostatní kovy a jejich sloučeniny, které ohrožují životní prostředí, např. antimon, arzen, berylium, selen a chrom. [3 – 11]

## Experimentální část

Vlastní experimenty byly věnovány hydrometalurgickému zpracování vybraných druhů elektroodpadu (mobilní telefony, počítače) s následným získáním zájmových produktů. Všechny laboratorní úlohy byly prováděny v laboratoři Katedry neželezných kovů, rafinace a recyklace na VŠB – TU Ostrava.

Pro vstupní materiál ke zpracování byly zvoleny nefunkční mobilní telefony různých značek, především jejich kovové části, bez akumulátoru a části z vyřazených počítačů (desky plošných spojů). Mobilní telefony a části z počítačů byly podrobeny po ruční demontáži mletí ve střížném mlýnu SM 2000 RETSCH na požadovanou velikost – 2 mm a následnému loužení v příslušné kyselině. Mletí probíhalo za standardních podmínek několikastupňově. Podrobnější informace jsou uvedeny v literatuře [2]. V Tab. 1 je uvedena vstupní okamžitá relativní analýza použitého materiálu. Hrubý podíl představuje velikost částic nad 2 mm a jemný podíl pod tuto hranici. Ta byla provedena pomocí ručního (mobilního) rentgenového spektrometru DELTA PROFESSIONAL Dynamic XRF, který je nakalibrován dle standardních podmínek.

Tab. 1 Vstupní chemická analýza naměřená ručním rentgenovým spektrometrem

Tab. 1 Input chemical analysis measured by manual X-ray fluorescence spectrometer

Vstupní materiál	Prvek (hm. %)											
	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Sb	Au	Pb
Hrubý podíl	5,49	0,04	0,03	0,32	0,1	13,83	0,14	0,06	0,41	0,25	0,24	0,07
Jemný podíl	5,94	0,09	0,06	0,63	0,26	9,9	0,38	0,21	1,11	0,21	0,22	0,63

K loužení elektroodpadu byl použit v první sadě pokusů 10% roztok kyseliny sírové. Doba loužení byla stanovena na 3 a 6 hodin, teplota loužení 30 a 60 °C, rychlost otáček při loužení byla 200 otáček/min. Vstupní materiál o hmotnosti 12,5 g byl loužen v objemu 250 ml 10% kyseliny sírové. Poměr P:K byl 1:20. Loužení probíhalo na magnetických míchadlech a po ukončení byl mechanicky oddělen výluh od loužence (podrobný postup je uveden v literatuře [2]), který byl vysušen a podroben orientační analýze na obsahy kovů. Výluh se upravil a dále analyzoval metodou AAS v Centru nanotechnologií na VŠB – TU Ostrava.

V druhé sadě experimentů byla použita jako loužící činidlo 10% kyselina dusičná. Teplota loužení byla opět

30 a 60 °C, doba 3 a 6 hodin, hmotnost vzorku byla vyšší – 25 g a objem roztoku 10% kyseliny dusičné byl 200 ml z důvodu upravení poměru P:K na 1:8 (podrobné informace jsou v literatuře [2]). Postup loužení probíhal stejně jako u experimentů s kyselinou sírovou. Po ukončení loužení se oddělil výluh od loužence, který byl po vysušení také podroben analýze. Toto měření ukázalo, že většina ušlechtilých kovů zůstala v louženci, což potvrzuje teoretické předpoklady.

Následovalo provedení analýz kapalně části produktu na vybrané zájmové kovy: např. Cu, Zn, Pb, Fe, Ni. Analýzy výluhů byly také provedeny v Centru nanotechnologií VŠB – TU Ostrava.

## Diskuse výsledků

V následující části byly zhodnoceny výsledky provedených experimentálních měření. K posouzení jsou v Tab. 2 a Tab. 3 vyjádřeny obsahy vybraných kovů v analyzovaných výluzích (jemný podíl) za zvolených podmínek. [2]

Tab. 2 Obsahy vybraných kovů v analyzovaných výluzích kyseliny sírové za zvolených podmínek

Tab. 2 Contents of the selected metals in the analyzed extracts of sulfuric acid under the selected conditions

Teplota loužení (°C)	Doba loužení (h)	Cu	Zn	Fe	Pb	Ni
		(mg·l <sup>-1</sup> )				
30	3	5,15	30	100	3,64	8,32
60	3	5,24	37	163	3,79	6,37
30	6	3,61	36	127	3,25	6,97
60	6	3,67	37	280	2,82	15,63

Tab. 3 Obsahy vybraných kovů v analyzovaných výluzích kyseliny dusičné za zvolených podmínek

Tab. 3 Contents of the selected metals in the analyzed extracts of nitric acid under the selected conditions

Teplota loužení (°C)	Čas loužení (h)	Cu	Zn	Fe	Pb	Ni
		(g·l <sup>-1</sup> )				
30	3	22,0	1,2	2,3	1,7	1,5
60	3	28,6	1,9	4,0	2,9	3,1
30	6	25,3	1,8	3,3	2,1	2,1
60	6	36,9	2,0	3,2	3,3	3,1

Z výše uvedených výsledků analýz lze usoudit, že loužení elektroodpadu ovlivňuje mnoho parametrů. Je to převážně teplota, doba loužení a volba loužicích činidel. Důležitým parametrem loužení je i poměr P:K, z důvodu co nejvyššího převedení kovu do roztoku. Tento poměr byl u zvolených kyselin rozdílný. U H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byl zvolen 1:20 a u HNO<sub>3</sub> 1:8. [2]

Loužení v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ukazuje, že s vyšší teplotou dochází k lepšímu převedení kovu do roztoku. Výjimku tvoří ve dvou vzniklých situacích Pb a Ni. Doba loužení měla za vzniklých okolností značný vliv na vyluhování Fe a Ni, kdy při narůstající teplotě (60 °C) a delší době loužení (6 h) došlo k výraznému zvýšení koncentrací těchto kovů. [2]

U loužení v HNO<sub>3</sub> bylo zjištěno obdobně jako u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, že s vyšší teplotou dochází k vyššímu množství převedeného kovu do roztoku, avšak mimo Fe, kdy se u něj v jednom případě prokázal opak. Doba loužení měla za vzniklých okolností také podstatný vliv na koncentraci Cu, Pb a Ni, kdy při narůstající teplotě (60 °C) a delší době loužení (6 h) došlo ke značnému zvýšení koncentrací těchto kovů. U Cu, Fe, Pb a Ni došlo rovněž ke značnému zvýšení koncentrací v roztocích i při kratší době loužení (3 h) a vyšší teplotě (60 °C).

Porovnání analýz výluhů ukazuje, že pro získání vyšších koncentrací zájmových kovů z elektroodpadu je vhodnější loužení v HNO<sub>3</sub>. Další možné metody pro získání

kovů z výluhu budou předmětem následujících experimentů. [2]

## Závěr

Článek se zabývá problematikou související s elektro-technickým a elektronickým odpadem, vyřazenými mobilními i telefony a částmi PC a metodami používanými k jeho zpracování.

Cílem práce bylo zaměřit se na hydrometalurgické metody používané ke zpracování elektroodpadu a na způsob získávání kovů z výluhů cementací.

K často používaným metodám zpracování elektroodpadu patří hydrometalurgické postupy. Mezi přednostmi využití těchto metod patří efektivní výtěžek kovů a další možnost zpracování odpadního louže pro získání druhotných surovin. Účinná kontrola kontaminace životního prostředí a vhodnější pracovní podmínky (nízká prašnost, nízké teploty) jsou také důležitým aspektem těchto způsobů zpracování. Výhodné použití těchto metod je rovněž spojené s ekonomickou účinností v rámci používání sorpčních a extrakčních metod.

V experimentální části se zhodnotila metoda loužení vybraných druhů elektroodpadu v loužicích činidlech. Získané produkty byly dále podrobeny analýze atomovou absorpční spektrometrií s cílem stanovení koncentrace zájmových kovů. Výsledky práce by měly být předmětem dalších zkoumání.

## Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a projektu SP2016/132.

## Literatura

- [1] KRIŠTOFOVÁ, D. *Recyklace ušlechtilých kovů*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2001. ISBN 80-7078-939-5.
- [2] BENÍČKOVÁ, K. *Hydrometalurgické zpracování vybraných druhů elektroodpadu*. Diplomová práce. VŠB-TU Ostrava, 2016. 86 s.
- [3] BROŽOVÁ, S., KONSTANCIÁK, A., VÁŇOVÁ, P., JURSOVÁ, S. PUSTĚJOVSKÁ, P., INGALDI, M., KARDAS, E. *Možnosti recyklace vybraných materiálů/Možliwosć recyklingu wybranych materialów*. Monografie. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014, 100 s. ISBN 978-80-7204-880-9.
- [4] HAVLÍK, T. *Hydrometalurgia*. Košice: Emilena Košice, 2005. ISBN 80-8073-337-6.
- [5] PUSTĚJOVSKÁ P., BROŽOVÁ S., JURSOVÁ, S. Environmental Benefits of Coke Consumption Decrease. In *Metal 2010, 19<sup>th</sup> International Conference on Metallurgy and Materials*, Rožnov pod Radhoštěm, 18.-20.5.2010, Tanger, spol. s r. o., Ostrava, s. 79–83, ISBN 978-80-87294-17-8.
- [6] KARDAS, E. The analysis of quality of ferrous burden materials and its effect on the parameters of blast furnace process. *Metallurgy*, 52 (2013) 2, 149–152.
- [7] SAFINA a.s. Recyklace. [Online] PORING s.r.o., RedWeb s.r.o., 2016. [cit: 9.3.2016] <http://www.safina.cz/vykup-recyklace-drahych-kovu>
- [8] RUMPOLD s.r.o. *Elektroodpady*. [Online] Impressum, 2016. [Citace: 21. Březen 2016.] <http://www.rumpold.cz/cs/sluzby/#elektro>

- [9] HAVLIK, T., ORAC, D., PETRANIKOVA, M., MISKUFOVA, A. Hydrometallurgical Treatment of Used Printed Circuit Boards after Thermal Treatment. *WASTE MANAGEMENT*, 31 (2011) 7, p. 1542–1546. ISSN 0956-053X
- [10] BILÍK, J., PUSTĚJOVSKÁ, P., BROŽOVÁ, S., JURSOVÁ, S. Efficiency of Hydrogen Utilization in Reduction Processes in Ferrous Metallurgy. *Scientia Iranica*, 20 (2012) 2, 337–342, DOI: 10.1016/j.scient.2012.12.028. ISSN 1026-3098.
- [11] HAVLIK, T., KUKURUGYA, F., MISKUFOVA, A., JASCIK, J. Kinetic Study and Optimization of EAF Dust Atmospheric Leaching in Sulphuric Acid Solution. In *METAL 2015: 24<sup>th</sup> International Conference on Metallurgy and Materials*, pp. 1197–1202, 3-5. June, 2015, Brno, ISBN 978-80-87294-62-8.
- [12] LNĚNÍČKOVÁ, L., PUČOVÁ, J., ŠVANDOVÁ, V. *Elektrolýza. Webchemie*. [Online] Creative Commons, 18. únor 2014. [cit. 4.2.2016.] <http://www.webchemie.cz/elektrolyza.html>

## Hasicí vozy v koksovně hutí ArcelorMittal Ostrava jezdí nově bez strojníků

Huť ArcelorMittal Ostrava dosáhla dalšího úspěchu na poli automatizace. Závod automatizace dokončil projekt bezobslužného provozu hasicích vozů na koksárenských bateriích 1 a 2, který byl zahájen počátkem loňského roku. V průběhu roku se provedly veškeré nutné úpravy a koncem roku proběhla zkušební fáze, kdy se bezobslužný provoz testoval ještě za přítomnosti strojníků. Nyní už jezdí hasicí vozy zcela samy.

„Strojníky, kteří v hasicích vozech dosud pracovali, můžeme nyní díky bezobslužnému provozu využít jako strojevodoucí, po nichž je v hutí vysoká poptávka,“ říká ředitel závodu automatizace Miroslav Hýbl.

Jak dnes vypadá rutinní jízda bezobslužného hasicího vozu? Hasicí vůz sám přijede dle plánu ke konkrétní komoře na koksovně, po vytlačení koksu do vozu se přesune pod hasicí věž, kde se hořící koks uhasí. Pak vůz přejezdí k rampě a uhašený hotový koks se z něj vysype. Celý tento proces se neustále opakuje. Ročně ostravská huť vyrobí přibližně 1,2 milionu tun koksu, který se ve vysokých pecích používá jako vsázka pro výrobu surového železa.

Bezobslužný provoz hasicích vozů ale není jediným úspěchem automatizace koksovny. K dalším patří například automatizace vybavení skladu benzolu, automatizace provozu biologické čistírny odpadních vod a vývoj informačního systému koksovny. „Dříve se o počítačové systémy koksovny starala externí firma. Ted' už běží celý závod na systému, který vyvíjíme sami,“ dodává Hýbl.



## Nový fluidní kotel K14 v ArcelorMittal

Ostravská energetická společnost TAMEH Czech, která je součástí společného podniku skupin ArcelorMittal a Tauron, uvedla v prosinci 2016 do provozu nový fluidní kotel K14 za 1,8 mld. korun, který nahrazuje čtyři nejstarší uhelné kotle. Technologii postavil finský dodavatel Valmet. Část oceli, z níž je kotel postaven, dodala huť ArcelorMittal Ostrava a její dceřiné společnosti.

Nový kotel K14 má vysokou garantovanou účinnost, která přesahuje 92 % při dosažení velmi nízkých emisí: emise oxidů síry snížil o 1 000 tun a emise dusíku o 700 tun ročně. Dokonalé odprašení spalin pak zajišťuje moderní tkaninový filtr.

Kotel je 54 metrů vysoký a je zavěšen na ocelové konstrukci o hmotnosti přes 1 200 tun. Tlakové části kotle jsou rovněž ocelové a váží dalších 1 000 tun. Kotel vyrábí z černého uhlí páru, která slouží k výrobě elektrické energie, tepla a stlačeného a dmýchaného vzduchu pro provoz ostravské hutí. Pro nájezd je vybaven čtyřmi plynovými hořáky s instalovaným výkonem 4 × 30 MW.



- bc -