



## RECIKLAŽA ELEKTRONSKIH PROIZVODA \*)

## RECYCLING OF ELECTRONICS EQUIPMENT

dr Biljana Grujić<sup>1)</sup>, Milica Dostanić<sup>2)</sup>

**Rezime:** Intenzivan razvoj industrije elektronskih proizvoda prouzrokovao je generisanje velikih količina ovog specifičnog otpada. Reciklaža otpada elektronskih proizvoda (OEEP) je značajna, ne samo sa gledišta zaštite životne sredine, već i dobijanja neoštećenih elektronskih komponenti kao i skupih plemenitih metala koji ulaze u sastav štampanih ploča, kao osnovne komponente svih elektronskih proizvoda. U ovom radu su prikazane osnovne karakteristike štampanih ploča, tehnologije reciklaže i njihovi ekonomski efekti. Direktive EZ o OEEP koje će se primenjivati od 2006. god. će prisiliti proizvođače da preuzimaju svoje proizvode i recikliraju 65% njihove prosečne težine.

**Ključne reči :** reciklaža, štampane ploče, elektronska oprema

**Abstract:** Intensive development of the electronic equipment industry causes generation of high quantities of specific wastes. Recycling of waste from electronic equipment (WEEE) is an important subject not only from the point of view of environment protection, but also regarding the recovery of usable electronic components, precious metals built into the PCBs (Printed Circuit Boards) - the basic components of all electronic equipment. This study presents the basic characteristics of PCBs, recycling technologies, and their economic effects.

EU directives regarding WEEE will be implemented in 2006. with the aim to force manufacturers to reuse their own products and recycle 65% of their average weight.

**Keywords :** Recycling, printed circuit board (PCB), Electronic equipment

### 1. UVOD

Rastući trend odbačenih električnih i elektronskih uređaja predstavlja realnost u svetu i kod nas. Ovo izaziva opravdanu zabrinutost celokupne svetske javnosti (npr. samo u UK otpad štampanih ploča premašuje 50.000 t godišnje). Pri tome je poražavajuća činjenica da je procenat oporavljenih i recikliranih elektronskih komponenti vrlo nizak, tek negde oko 15%. Smatra se da preostalih 85% odbačenih elektronskih komponenti završi na deponijama smeća. Ograničenja raspoloživosti postojećih deponija i visoka cena formiranja novih je samo jedan aspekt problema. Drugi, mnogo značajniji, je prisustvo materija opasnih po životnu sredinu u elektronskom otpadu kao što su: Pb, Cd i njihova jedinjenja, Ba, Hg i As kao bioakumulativni otrovi, organski halogenidi i dr. (npr. 40% u zemlji uskladištenog Pb potiče iz elektronskog otpada).

Tretman odbačenih električnih i elektronskih uređaja mora stoga biti znatno ozbiljniji, i isti se

mora zakonski regulisati (propisati način za odlaganje i manipulaciju ovom vrstom otpada). Ovo je dovelo do usvajanja Direktiva EZ o OEEP-otpad električnih i elektronskih proizvoda, (WEEE, Waste from Electrical and Electronic Equipment) koje stupaju na snagu 2006. godine. Evropske direktive će prisiliti proizvođače da preuzimaju svoje proizvode i recikliraju 65% njihove prosečne težine.

Otpad električnih i elektronskih proizvoda je materijal kompleksnog sastava koji podrazumeva vrlo raznovrsnu opremu:

- uređaje bele tehnike i erkondišne,
- PLC - programibilne kontroler,
- telefonske centrale,
- personalne računare i prateću opremu,
- katodne cevi, monitore, televizore,
- audio i video uređaje,
- mobilne telefone, telefone,
- opremu za kablovsku televiziju,
- sve vrste štampanih ploča (printed circuit board – PCB)

1) Dr Biljana Grujić dipl.ing, Lola Institut, Kneza Visoslava 70A, 11000 Beograd  
grujic@lola-ins.co.yu;

2) Milica Dostanić dipl.ing, Lola Institut, Kneza Visoslava 70A, 11000 Beograd  
milicad@lola-ins.co.yu

\*) TR-6331A - Razvoj reaktora postrojenja za mehaničko-biološki tretman komunalnog otpada

- razvodne kablove, i dr
- Prema grupama zastupljenih materijala električni i elektronski otpad sadrži 6 velikih grupa i to:
1. gvožđe i čelike: Fe, Cr, Ni, ...
  2. obojene, plemenite i retke metale: Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Au, Pa, Al, Li, Ba, As,...
  3. plastike:
    - ABS – akrilonitril butadien stiren
    - PVC – polistiren
    - PSC – polistiren tvrdi
    - polikarbonati
    - PEHD – polietilen visoke gustine
    - PELD - polietilen niske gustine
  4. specijalno staklo (katodne cevi)
  5. štampane ploče,
  6. razno: baterije, kontaktori sa živom i dr.

## 2. RECIKLAŽA ŠTAMPANIH PLOČA

Obzirom na značajnu količinu štampanih ploča koje su zastupljene u najvećem broju elektronskih uređaja (oko 20%) u ovom radu smo se prevashodno bazirali na problematici reciklaže i oporavljanja različitih tipova štampanih ploča.

Sa stanovišta reciklaže iskorišćene štampane ploče mogu se svrstati u tri kategorije prevashodno po otpadnoj vrednosti (sadržaju implementiranih plemenitih metala). To su otpadne štampane ploče sa oznakama H (visok nivo), M (srednji nivo) i L (nizak nivo) iskoristivosti:

- Štampane ploče niske iskoristivosti sadrže štampane ploče iz TV i ploče iz jedinica napajanja koje sadrže teške gvozdene ili feritne transformatore i velike aluminijumske hladnjake; laminat se takođe uvršćuje u ovu kategoriju.
- Štampane ploče srednje iskoristivosti uključuju visokopouzdanu opremu sa dragocnim metalima koji se nalaze na pinovima i edge konektorima, kao i na elektronskim kondenzatorima kao što su aluminijumski kondenzatori i sl.
- Štampane ploče visoke iskoristivosti sadrže diskretne integralne komponente, integrisana kola sa sadržajem zlata (IC), optoelektronske komponente, i štampane ploče kompletno ili delimično prevučene zlatom.

Ova podela u osnovi predstavlja sadržaj plemenitih metala, pa čak i štampane ploče niske iskoristivosti sadrže veoma mali procenat plemenitih metala. Recimo feritni materijali i aluminijumske komponente selektivnim ručnim odvajanjem mogu dati određenu količinu plemenitih dragocenih metala.

Složenost štampanih ploča čini njihovu reciklažu komplikovanom. Prvi korak u njihovoj reciklaži predstavlja vizuelni pregled koji treba da nas uputi na prisustvo toksičnih elemenata pre

svega kondenzatora i baterija koji se moraju ukloniti sa štampanih ploča. Oni se skidaju i usmeravaju u specijalizovane firme na dalji tretman.

Asemblirane (napakovane) štampane ploče iz elektronskih uređaja obično imaju prosečnu zastupljenost različitih materijala:

▪ nemetale tj. polimer očvrstnut staklenim vlaknom	70%
▪ bakar	16%
▪ lem	4%
▪ gvožđe, ferit	3%
▪ nikl	2%
▪ srebro	0,05%
▪ zlato	0,03%
▪ paladijum	0,01%
▪ ostali (bizmut, antimon, tantal i dr.)	< 0,01%

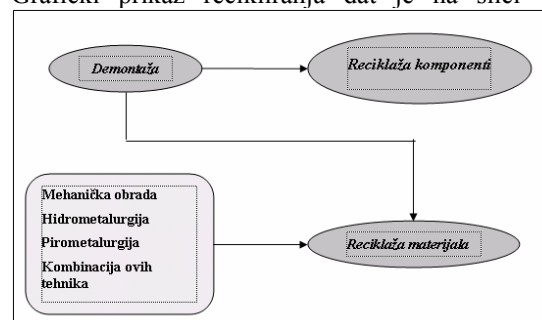
Generalno, recikliranje štampanih ploča obuhvata:

- Recikliranje komponenti demontažom,
- Recikliranje materijala mehaničkim procesima, hidrometalurgijom, pirometalurgijom ili kombinacijom ovih tehnika.

Recikliranje komponenti demontažom podrazumeva obradu asemblirane (napakovane) štampane ploče sa montiranim elektronskim komponentama čiji broj varira u zavisnosti od složenosti ploče.

Prvi korak u reciklaži predstavlja bezbedno odstranjivanje komponenti. Veliki broj različitih tipova komponenti diktira i metode uklanjanja. Svaku od metoda karakterišu oblast primene, cena, pouzdanost odstranjenih komponenti, laboratorijski zahtevi i način zagrevanja.

Grafički prikaz recikliranja dat je na slici 1.



**Slika 1 – Grafički prikaz recikliranja**

Generalno, svi postupci demontaže se svrstavaju u manuelne i automatske.

### 2.1. Manuelni (ručni) postupci :

- *Pištalj za lemljenje*

Većina uređaja ove vrste se koristi za reparaciju neispravnih ploča, ali i za proces reciklaže štampanih ploča. Zagrejani vrh alata je

namenjena direktnom lokalnom zagrevanju spojeva komponenti i primenjuje se za veoma skupe komponente. Ova metoda zahteva dobru kontrolu i laboratorijsku podršku. Takođe je neophodno obezbediti vrhunski kvalitet vrha alata, kao i kontrolu zagađenosti, što dodatno povećava cenu ove metode.

- *Specijalizovani vakuumski alati sa strujanjem toplog vazduha*

Ova metoda podrazumeva korišćenje alata za vakuumsko strujanje oko odgovarajuće komponente. Oko zidova alata dovodi se vruć vazduh pod pritiskom koji topi ograničene zalemljene spojeve. Istopljeni lem omogućava odvajanje komponenti sa osnovne ploče odgovarajućim hvataljkama. Ova metoda ne zahteva veliko iskustvo operatera i mala je verovatnoća pregrevanja, ali je neophodna izmena postolja za svaki različiti element. Treba naglasiti da cena komponente diktira korišćenje ove metode.

- *Lemna kupatila*

Najčešći način lemljenja je direktni kontakt istopljenog lema (eutektička smeša kalaja i olova) sa štampanom pločom. U proizvodnji, talasno lemljenje omogućuje direktan kontakt štampane ploče sa istopljenim lemom (solderom). Pri recikliranju, koriste se mala lemna kupatila za obezbeđivanje fokusiranog kontakta direktno ispod komponente koju treba ukloniti. Ova metoda zahteva veću veštinu od rukovaoca zbog pregrevanja komponenti.

- *Infracrveno zagrevanje*

Infracrveno zagrevanje se koristi kao druga forma nekontaktnog zagrevanja. Kvarc halogena lampa može biti odgovarajući izvor svetlosti pri čijem izlaganju lem relativno brzo dostiže temperaturu tačke topljenja od 183 °C. Međutim, ova temperatura nije specifična samo za olovne strukture, pa je neophodno utvrditi količinu i brzinu zagrevanja zbog razlike u adsorpciji pojedinih komponenti. Dakle, ova metoda zahteva veliko iskustvo operatora, ali njena prednost je svakako u brzini. Takođe, ova metoda ne koristi opasne materijale i ne zahteva specifične alate. Troškovi održavanja su veoma niski.

- *Struja usmerenog vrelog vazduha*

Struja usmerenog vrelog vazduha se koristi slično podešenom IR zagrevanju. Pištolj za zagrevanje radi na principu pištolja za skidanje boja i lakova. Prednost postupka je mobilnost i lakoća rukovanja, odnosno optimizacija zagrevanja spojeva. Prenošenje toplote je sporije nego kod IR zagrevanja, pa se smanjuje mogućnost pregrevanja. Struja usmerenog vrelog vazduha se najčešće koristi u recikliranju jer predstavlja jednostavan proces koji zahteva minimum

investicionog održavanja i potpuno je bezbedan sa stanovišta očuvanja životne okoline.

Osim gore navedenih tehnika demontaže elektronskih komponenti termičkim putem moguće je njihovo odstranjivanje i pomoću selektivnih rastvarača. Za razliku od termičkog tretmana ova tehnika je pouzdanija sa aspekta očuvanja performansi pojedinačnih komponenti, a dodatno omogućuje izdvajanje toksičnih metala kao što su olovo i cink na primer. Jedan od ovih selektivnih rastvarača je hloroborna kiselina sa sadržajem titanijuma kao redox kompleksa koja rastvara olovo i cink ne oštećujući bakar i ostale plemenite metale.

## 2.2. Automatizovani procesi

Automatizacija procesa demontaže štampanih ploča zahteva prethodnu veoma strogu kategorizaciju ploča zbog njihove specifičnosti u pogledu gabarita, tipa smole, debljine, strukture provodnih linija i konačno gustine pakovanja. Razlika u veličini i geometriji ploča zahteva manuelno razdvajanje. Raspored elektronskih komponenti diktira područje fokusiranja zagrevanja. Dalje, vrsta smole, uobičajeno staklo-epoksi FR 4, drastično utiče na prenos toplote kroz ploču. Ukoliko se radi o višeslojnim pločama, svaki od slojeva predstavlja odvojeno štampano kolo sa bakarnim vodovima što dodatno menja toplotni kapacitet, a samim tim i vreme zagrevanja. Na različit transfer toplote utiče i broj i raspored prolaznih metalizovanih otvora (*via*), tako da sa jedne strane ploče temperatura može prevazići sigurnosnu vrednost od 258°C, dok druga strana ploče ne dostigne temperaturu topljenja lema od 183°C.

Različiti tipovi lemljenja komponenti takođe mogu značajno uticati na način i pouzdanost uklanjanja komponenti.

Ovi procesi bi imali svoju ekonomsku opravdanost isključivo nakon demontaže visoko vrednih elektronskih komponenti.

Komponente koje su na ovaj način odvojene iz napakovanih štampanih ploča se testiraju i ukoliko su ispravne se ugrađuju u uređaje smanjene pouzdanosti (igračke na primer). Neispravne komponente se nakon razlemljivanja mehanički usitnjavaju i hidrometalurškim procesima u kiseloj sredini se izdvajaju soli metala (srebra, paladijuma, nikla, zlata i dr.).

## 2.3. Mehanički tretman

Mehanički i fiziko-mehanički tretman otpadnih štampanih ploča može se automatizovati i generalno se sastoji iz sledećih faza:

- Primarna redukcija zapremine korišćenjem multitrotacionih noževa;
- Separacija krupnih feritnih sastojaka korišćenjem magneta na bazi retkih zemalja postavljenih iznad osciljućeg kaiša koji omogućuje veoma efikasno razdvajanje po veličini čestica;
- Usitnjavanje pomoću udarnih mlinova ;
- Klasifikacija čestica pomoću sita sa odgovarajućim otvorima;
- Elektrostatička separacija koja omogućuje kompletnu separaciju metalne frakcije;
- Dodatna redukcija veličine, sekundarno usitnjavanje

#### 2.4. Hidro i pirometalurški procesi

Mehanička i hidrometalurška reciklaža otpadnih štampanih ploča zasniva se na fizičkim i hemijskim razlikama sastavnih materijala kao što su gustina, magnetna i električna provodljivost, kao i hemijska reaktivnost.

Sa aspekta obrade štampanih ploča ovim procesima najznačajnije su štampane ploče visoke iskoristljivosti, odnosno ploče sa relativno visokim sadržajem plemenitih metala, prvenstveno zlata. 90% suštine vrednosti štampanih ploča potiče od sadržaja zlata i paladijuma. Zato je u nastavku rada obrađena problematika dobijanja zlata iz otpadnih štampanih ploča.

U štampanim pločama i elektronskim komponentama zlato se koristi za metalizaciju konektora i kontakta zato što ima odličnu otpornost na koroziju i visoku električnu provodljivost. Takođe se koristi i za hibridne veze. Dakle, glavni ekonomski motiv za recikliranje elektronskog otpada, a posebno, štampanih ploča je izdvajanje plemenitih metala, posebno zlata.

Štampane ploče sa pozlatom se takođe mehanički tretiraju, a zatim hemijski obrađuju.

Odstranjivanje zlata se obavlja pomoću rastvora soli kalijum hlorida obogaćene cijanidima. Nakon tretmana određene količine ovakvih štampanih ploča, tj. nakon zasićenja rastvor ide na preradu tokom koje se izdvaja zlato, dok podloga sadrži samo epokside i prevlaku bakra.

Ekstrakcija cijanidom nije nov postupak, primenjuje se više od 100 godina u rudarskoj industriji. Minerali iz kojih se dobijaju većina plemenitih metala su sve siromašniji, tako da rastvor za ekstrakciju u ovim procesima sadrži znatne količine srebra i bakra zajedno sa zlatom. U većini slučajeva koncentracija bakarnih jona je više od 100 puta veća od druga dva metala. Rastvaranje zlata u cijanidnom rastvoru je u suštini elektrohemijski process. Izuzetan uspeh cijanida kao ekstraktora za zlato je usled velike stabilnosti diizoauratnog jona. Ovo dopušta efikasnu ekstrakciju zlata pri vrlo niskim koncentracijama cijanida ( $<0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ ), a diizoauratni kompleks ostaje u alkalnom rastvoru čak i kada koncentracija slobodnog cijanida padne na nulu. Ovo doprinosi selektivnosti procesa. Još jedna prednost cijanida je to što se reakcija odvija u alkalnoj sredini. Rastvaranje zlata zahteva da cijanid bude rastvoren u obliku slobodnog cijanid jona ( $\text{CN}^-$ ). Razume se da visoka pH vrednost od oko 10 smanjuje mogućnost povratne reakcije dovodeći do veće koncentracije jona cijanida u sistemu. Važna osobina ekstrakcije u alkalnim uslovima je da se rastvaranje baznih metala znatno smanjuje, što daje čistije otpadne vode nego što bi bilo da je sredina kisela. Nekorozivna priroda alkalnog cijanidnog rastvora takođe znači da se mogu koristiti jeftiniji materijali za izradu pogona za izdvajanje (reciklažu) zlata. Treba napomenuti da je elektroliza najjača u koncentrovanim rastvorima sa ravnim elektrodama.

Komponenta	Težina	Vrednost	Spec.vrednost	Spec.vrednost	Procena procesa
	u %	po Kg	Funti po Kg	(%)	(%)
Zlato	0.025	6500	1.63	59.4	98
Paladijum	0.01	8000	0.8	29.2	92
Srebro	0.1	70	0.07		95
Bakar	16	0.8	0.13		96
Kalaj	3	3	0.01		
Olovo	2	0.3	0		
Nikal	1	5	0.05		
Aluminijum	5	0.9	0.05		
Gvožđe	5	0.1	0		
Zink	1	0.8	0		
Ukupno			2.74		

\*Vrednost metala bazirana je na Londonskoj berzi juna 2002.

Međutim u razblaženim rastvorima opada efikasnost pa se u tim slučajevima povećava površina elektroda. Pirometalurgija kao postupak koristi razlike u temperaturi topljenja različitih materijala i njihovo mehaničko odvajanje.

Na ovaj način se npr. reciklažom 1000 t štampanih ploča dobija: 130 t bakra, 1 t srebra, 0,55 t zlata i 0,27 t paladijuma.

### 3. EKONOMIČNOST RECIKLAŽE ŠTAMPANIH PLOČA

Odgovarajuća ekonomska procena recikliranja otpadnih štampanih ploča (PCB), može se prikazati tabelom aproksimativnih specifičnih vrednosti metalnih komponenti standardnog uzorka štampane ploče\*

Na osnovu gornje tabele može se zaključiti:

- Aproksimativno 90% specifične vrednosti otpadnih ploča čine zlato i paladijum
- Komercijalne vrednosti postupaka iskorišćenja iznose između 92%-98% za plemenite metale
- Komercijalni uređaji za topljenje troše od 400 do 1000 funti po toni uključujući troškove transporta.

Imajući u vidu navedene tabelarne rezultate može se zaključiti da otpadne PCB klasifikovane kao *low grade* nisu ekonomski pogodne za preradu.

### 4. ZAKLJUČAK

Oporavljanje i reciklaža se, nažalost, samo u malom procentu (oko 15%) primenjuju na štampanim pločama koje sadrže plemenite metale, prvenstveno zlato i paladijum. Značajno veća količina štampanih ploča završava na deponijama

smeća u originalnom stanju ili eventualno mehanički obrađena radi redukcije zapremine.

Sa stanovišta ekonomije izdvajanje plamenitih metala je od primarnog značaja. Međutim sa stanovišta ekologije uklanjanje zastarele elektronske opreme predstavlja vrlo značajan problem. Pored sadržaja plamenitih metala ne treba izgubiti iz vida ni štetne metale kao olovo koje učestvuje sa 2% u težini štampanih ploča. Takođe, otpadni rastvori i drugi otpad iz proizvodnih pogona se mora učiniti neškodljivim pre nego što dođe u kontakt sa okolinom.

### LITERATURA

- [1] Grosey M., Kellner R.: End-of-Life Printed Circuit Boards, A Scoping Study supported by Department of Trade and Industry, Shipley Europe Limited, august 2002.
- [2] Vujković I.: Reciklaža polimernog otpada, Ecologica, Beograd, 2004, 45-50.
- [3] Zhang S., Forssberg E., Intelligent liberation and classification of electronic scrap, Powder technology 105 (1999) 295-301
- [4] Cui J., Forssberg E., Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review, Journal of Hazardous Materials B99 (2003) 243-263
- [5] European Commission, Draft proposal for a European parliament and council directive on waste electric and electronic equipment, Brussels, 2000, Belgium, [http://www.eia.org/download/eic/21/www\\_Final\\_Proposal\\_June\\_2000.htm](http://www.eia.org/download/eic/21/www_Final_Proposal_June_2000.htm), 2000-07-31.
- [6] Matthew C. Frank: The Recycling of Computer Circuit Boards, (2005), 52-61.
- [7] Chi Jung Oh and Sung Oh Lee, Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards, Air and Waste Manage, July 2003, 897 -902.