

Analiza postupanja plastikom iz tretmana električnog i elektronskog otpada u Republici Srbiji i ispitivanje reciklažnog potencijala nemetalične frakcije štampanih ploča

Aleksandra S. Vučinić¹, Željko J. Kamberović², Milisav B. Ranitović³, Tihomir M. Kovačević³, Irena D. Najčević⁴

¹Ministarstvo poljoprivrede i zaštite životne sredine Republike Srbije, Beograd

²Tehnološko–metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd

³Inovacioni centar Tehnološko–metalurškog fakulteta u Beogradu d.o.o, Beograd

⁴Anahem d.o.o., Beograd

Izvod

U ovom radu prikazana je analiza količina plastike i štampanih ploča iz električnog i elektronskog otpada (e-otpad) u Republici Srbiji, kao i predlog postupka reciklaže granulata nemetalične frakcije štampane ploče. Cilj rada je analiza reciklata štampanih ploča, kao i mogućnost primene. Podaci o količinama i načinu postupanja sa plastikom i štampanim pločama, dobijeni su putem upitnika koji su poslali operaterima koji tretiraju pomenuti otpad. Rezultati analize upitnika su pokazali da je u 2014. godini rasklapanjem e-otpada izdvojeno 1.870,95 t plastike i 499,85 t štampanih ploča. Za ispitivanje reciklažnog potencijala korišćen je granulata štampanih ploča dobijen nakon mehaničkog predtretmana i selektivnog izdvajanja metala hidrometalurškim postupcima. Karakterizacija granulata sprovedena je kroz ispitivanje granulometrijskog i hemijskog sastava predmetnog materijala za svaku izdvojenu frakciju. Potom je izvršena manuelna klasifikacija različitih tipova polimernih materijala sadržanih u granulatu, kao i određivanje prividne specifične težine i hemijskog sastava klasifikovanih tipova polimernih materijala. Hemijski sastav granulata određen je metodom fluorescencije X-zracima (XRF), dok je identifikacija zaostalih polimernih materijala određena FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) metodom. Na osnovu ovog istraživanja, može se zaključiti da nemetalična frakcija ima upotrebnu vrednost za dobijanje novih polimernih materijala za tehničku upotrebu, što je predmet mnogih istraživanja pomenutih i u ovom radu.

Ključne reči: e-otpad, reciklaža, plastika, štampana ploča, upravljanje otpadom.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Ubrzanim razvojem informacionih tehnologija, unapređenjem postojećih kao i svakodnevnom pojavom novih tipova električnih i elektronskih uređaja i opreme, njihov upotrebni vek se drastično skraćuje, što za posledicu ima da se ukupne količine ove vrste otpada uvećavaju sa godišnjom stopom rasta od 3–5%, a u proseku tri puta brže nego bilo koji drugi tok čvrstog otpada [1,2]. Sa aspekta materijalnog sastava, e-otpad predstavlja vrlo heterogen i kompleksan materijal koji sadrži preko 1000 različitih metalnih i nemetalnih materijala, što ovaj otpadni tok istovremeno čini izuzetno vrednom sirovinskom bazom, ali i velikim ekološkim problemom. Naime, posmatrajući generalni sastav e-otpada, preko 60% ukupne mase istog čine metali čija valorizacija i zbrinjavanje je uslovljena ekonomskim (Cu, Ag, Au i Pt) ili ekološkim (Pb, Cr i Hg) aspektima.

Prepiska: A.S. Vučinić, Rastka Petrovića 27, Beograd.

E-pošta: vucinic.alexandra@gmail.com;

aleksandra.vucinic@eko.minpolj.gov.rs

Rad primljen: 15. april, 2016

Rad prihvaćen: 7. septembar, 2016

<https://doi.org/10.2298/HEMIND160415037V>

STRUČNI RAD

UDK 628.4.043(497.11):66

Hem. Ind. 71 (3) 271–279 (2017)

Ostatak, koji čine materijali poput polimernih i staklokeramičkih materijala, iako po svojoj prirodi predstavljaju inertne materijale, usled prisustva raznih aditiva poput bromovanih inhibitora gorenja (Brominated Flame Retardants, BFR), zapravo predstavljaju toksične materijale, čije adekvatno zbrinjavanje predstavlja zadatak jednak onom koji se tiče valorizacije i zbrinjavanja metala sadržanih u e-otpadu.

Prema dostupnim podacima, u svetu je tokom 2014. godine generisano 41,8 miliona tona e-otpada [3], a samo na teritoriji najrazvijenijih zemalja sveta poput zemalja Evropske Unije, Sjedinjenih Američkih Država i Australije preko 25 miliona tona godišnje, pri čemu je sakupljeno tek 6,5 miliona tona [4,5]. Pored toga, nedostatak podataka iz nerazvijenih zemalja, kao i tehničko-tehnološko-ekonomski rast zemalja u razvoju, poput Kine, Indije, Turske ili Brazila, drastično utiču na pouzdanost ovih podataka [3].

Republika Srbija, kao zemlja u tranziciji, poseduje zakonsku regulativu koja reguliše oblast upravljanja e-otpadom, usklađenu sa prvobitnim direktivama Evropske Unije iz ove oblasti, WEEE i RoHS direktivama [6,7].

Ipak, problem sa prikupljanjem kvalitetnih i validnih podataka, kao i nedovoljno efikasan svetski trend reciklaže e-otpada evidentan je i u Republici Srbiji. Prema podacima Agencije za zaštitu životne sredine, tokom 2014. godine, na tržište naše zemlje stavljeno je ukupno 14.695.909 komada i 6.969,96 t električnih i elektronskih proizvoda, iz svih 10 kategorija ovih proizvoda [8]. Međutim, kompleksnost zvaničnih (nacionalnih) podataka, manifestovana u činjenici da su isti bazirani na izveštajima proizvođača i uvoznika koji za neke kategorije električnih i elektronskih proizvoda daju podatke o količini u komadima, a za neke kategorije količinu u tonama, ostavljaju prostor slobodnoj proceni ukupnih količina e-otpada koji se može očekivati nakon prestanka upotrebe istih. Naime, preko 75% uređaja brojčano iskazanih u izveštaju Agencije se odnosi na male kućne aparate i IT opremu i uređaje, a čija prosečna masa iznosi 3–5 kg, čime se može izvesti zaključak da ukupna masa električnih i elektronskih uređaja uvezenih u 2014. godini iznosi između 50.000–80.000 t. Sa druge strane, u istom periodu, u postrojenjima operatera koji se bave tretmanom e-otpada prerađeno je 20.972,37 t, odloženo je 0,1 t, izvezeno na dalji tretman ili zbrinjavanje 239,7 t, a generisano iz same delatnosti operatera 1.108,97 t, što ukupno iznosi 22.321,14 t [8]. Iako poređenjem ovih podataka, efikasnost reciklaže e-otpada u Republici Srbiji se može smatrati Evropskim prosekom koji iznosi oko 30%, uzimajući u obzir istorijski otpad, odnosno, ogromne količine zastarelih uređaja koji postaju ili tek treba da postanu otpadni tok, utiču da je ova brojka značajno manja.

Reciklaža e-otpada se uopšteno svodi na razdvajanje nemetalnih i metalnih frakcija materijala koje se može izvršiti primenom različitih separacionih postupaka poput pneumatske, magnetne, elektrostatičke i gravitacione separacije ili postupcima flotacije, u ranim fazama mehaničkog tretmana e-otpada [9,10].

Međutim, u odnosu na sve izdvojene frakcije materijala, usled izuzetno kompleksnog sastava, reciklaža otpadnih štampanih ploča danas predstavlja najveći izazov i prioritetan zadatak u čitavom procesu reciklaže e-otpada. Naime, štampane ploče koje predstavljaju neizostavnu komponentu svakog modernog elektronskog i električnog uređaja, iako predstavljaju tek nešto manje od 3% ukupne mase, istovremeno predstavljaju suštinsku vrednost e-otpada, a što je uzrokovano visokim sadržajem plemenitih metala [11]. Pored metala, štampane ploče sadrže i oko 70% nemetalne frakcije koju dominantno čine staklo-keramički (30%) i polimerni materijali (40%) [12].

Uopšteno, postupci reciklaže otpadnih štampanih ploča mogu se podeliti na mehaničke, pirometalurške i hidrometalurške metode [13]. Međutim, svi ovi procesi u najvećoj meri fokusirani su na valorizaciju vrednih metalnih materijala, dok je postupanje sa krajnjim frak-

cijama nemetalnih materijala tema vrlo malog broja istraživanja, i u najvećoj meri podrazumeva odlaganje na deponije ili pirolizu, što se zbog sadržaja opasnih organskih materija poput BFR ne može smatrati adekvatnim tretmanom ove vrste otpadnog materijala. U cilju definisanja svih aspekata upravljanja e-otpadom, kao i zabrane korišćenja tzv. dugotrajnih organskih zagađujućih supstanci u novim električnim i elektronskim proizvodima, u Republici Srbiji postoji pravni okvir koji je usklađen sa propisima EU [14,15].

Radi pronalazjenja što adekvatnije opcije tretmana, razvijeni su različiti hemijski i fizički postupci reciklaže plastike iz otpadnih štampanih ploča. Hemijski postupci, osim navedene pirolize su: depolimerizacija upotrebom natkritičnih fluida, gasifikacija ili hidrolitička degradacija [16]. Fizički postupci podrazumevaju upotrebu nemetalne frakcije kao punila u nezasićenim poliestarskim smolama [17], u fenolnim smolama kao zamena za drvo brašno [18] ili za poboljšanje mehaničkih svojstava polipropilenskih (PP) kompozita [19]. Ipak, većina ovih postupaka i dalje je na nivou laboratorijskih ili pilot istraživanja.

U ovom radu, prikazani su rezultati analize količina plastike i štampanih ploča nastalih iz mehaničkog tretmana e-otpada u Republici Srbiji, kao i predlog načina postupanja sa nemetalnom frakcijom štampanih ploča personalnih računara dobijene nakon hidrometalurške valorizacije metala. Cilj rada je analiza i preporuka za moguće primene reciklata dobijenih reciklažom štampanih ploča, u cilju zaštite životne sredine.

EKSPERIMENTALNI DEO

Kada je u pitanju tehnološki aspekt reciklaže e-otpada, u Srbiji se ovaj otpad tretira isključivo primenom mehaničkih operacija koje se izvode manuelnim ili mašinskim putem, a koje kao krajnje produkte tretmana, daju odvojene frakcije materijala poput metala, plastike, stakla (opasnog i neopasnog), štampane ploče, baterija, kondenzatora, provodnika, itd.

U cilju prikupljanja informacija u vezi ukupnih količina tretiranog e-otpada, vrsta i količina pojedinačnih frakcija koje se dobijaju rasklapanjem, kao i načina daljeg postupanja sa istim, poslat je upitnik na adrese četiri operatera koji se bave tretmanom e-otpada u Srbiji i imaju dozvolu nadležnog organa za obavljanje ove delatnosti. Rezultati dobijeni analizom upitnika daju presek stanja upravljanja e-otpadom u Republici Srbiji, pogotovo kada su u pitanju pojedinačne frakcije e-otpada.

Upitnik koji je bio poslat operaterima se sastojao iz četiri celine:

1. Deo I se odnosio na opšte informacije (naziv operatera, adresa, godina osnivanja, broj dozvole za tretman otpada, ukupne količine svih vrsta otpadnih

električnih i elektronskih uređaja koji su se tretirali na godišnjem nivou);

2. Deo II se odnosio na podatke o vrstama i količinama tretiranih otpadnih električnih i elektronskih proizvoda u 2012, 2013. i 2014. godini (10 kategorija koje su podeljene na potkategorije prema Pravilniku [14]);

3. Deo III se odnosio na informacije o procesu reciklaže (opis glavnih koraka reciklaže, ispitivanje otpada);

4. Deo IV se odnosio na podatke o uticaju tretmana e-otpada na životnu sredinu i sistemima za smanjenje zagađenja (sa posebnim osvrtom na potencijalna zagađenja vazduha, voda i zemljišta) i podacima o izlaznim frakcijama materijala, dobijenim produktima i nus-produktima.

Pored ovog upitnika, operaterima je bio poslat i podupitnik sa detaljnijim pitanjima u vezi količina nastalih frakcija nakon tretmana, kao što su: obojeni metali, železo i legure železa, plastika, staklo, drvo, štampane ploče, keramika, provodnici i frakcije opasnog otpada (kondenzatori, luminiscentni prah, otpadni azbest, otpadni freoni i dr.). Podaci dobijeni iz upitnika i podupitnika su omogućili da se sagleda sistem upravljanja e-otpadom u Srbiji, načini tretmana, kao i potencijalni uticaj tretmana e-otpada na životnu sredinu.

S obzirom na to da se frakcija štampanih ploča kao takva izvozi, radi što boljeg razumevanja prirode nemetalne frakcije štampanih ploča, urađena je fizičko–hemijska karakterizacija materijala dobijenog nakon izdvajanja metala hidrometalurškim postupkom, a u cilju sagledavanja njene upotrebne vrednosti i načina postupanja sa krajnjim ostacima nakon tretmana.

Materijal korišćen u ispitivanjima predstavlja granulatu dobijenu nakon mehaničkog predtretmana otpadnih štampanih ploča i selektivnog izdvajanja metala hidrometalurškim postupcima opisanim u prethodnim istraživanjima autora [20,21]. Tehnološki postupak mehaničkog predtretmana otpadnih štampanih ploča započinje njihovom manuelnom ekstrakcijom iz odbačenih personalnih računara i uklanjanja specifičnih komponenti poput baterija i kondenzatora. Tako pripremljene štampane ploče primarno se usitnjavaju u mlinu sa lancima (Mewa QZ-decomposer) opremljenom uređajem za magnetnu separaciju koji automatski vrši odvajanje fero-magnetičnih materijala, dok se krupni delovi i/ili sklopovi čiju osnovu čine Al i Cu manuelno uklanjaju sa trake za sortiranje. Ostatak materijala sekundarno se usitnjava u šrederu sa rotirajućim noževima (Meccano Plastica) na finalnu frakciju <5 mm. Ova frakcija materijala nije naknadno tretirana magnetnom separacijom. Uklanjanje metala iz tako dobijenog granulata otpadnih štampanih ploča, izvršeno je dvostepenim luženjem, gde je u prvom koraku izvršeno izdvajanje osnovnih metala (Cu, Zn, Fe, Ni i Co) upotrebom

rastvora sumporne kiseline uz dodatak vodonik-peroksida kao oksidacionog sredstva, dok je izdvajanje plementih metala (Ag i Au) izvršeno upotrebom rastvora tiouree uz dodatak sumporne kiseline i feri-sulfata.

Karakterizacija granulata nakon hidrometalurškog tretmana sprovedena je kroz dva koraka. U prvom koraku, ispitivan je granulometrijski sastav predmetnog materijala, nakon čega je izvršena analiza hemijskog sastava za svaku izdvojenu frakciju. U drugom koraku, izvršena je manuelna klasifikacija po boji i morfologiji različitih tipova polimernih materijala sadržanih u granulatu, nakon čega je izvršeno određivanje prividne specifične težine i hemijskog sastava klasifikovanih tipova nemetalnih materijala. Granulometrijski sastav, odnosno, raspodela veličine čestica, određena je u automatskom uređaju za sitovnu analizu Retsch vibratory sieve shaker AS 200, Retsch, Nemačka, opremljenim setom standardnih sita veličine otvora od –36 do +4 mm. Prividna specifična težina u ovom radu je merena piknometrom, staklenim laboratorijskim posuđem malih zapremina sa ubrušenim grlom i čepom od brušenog stakla kroz koji prolazi kapilara. Merenje zavisi od gustine tečnosti kojom se određuje prividna specifična težina, ali i od apsolutne temperature prostora u kom se merenje obavlja. Hemijski sastav granulata određen je metodom Fluorescencije X zracima (XRF) na uređaju Thermo Scientific Niton XL 3t, dok je identifikacija zaostalih polimernih materijala određena FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) na uređaju Bomen MB 100 u oblasti $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

REZULTATI I DISKUSIJA

Upitnici popunjeni od strane operatera su obrađeni, a rezultati su pokazali da se u 2014. godini u ovim postrojenjima tretiralo 19.272,6 t e-otpada, koji potiče od svih 10 kategorija otpadnih električnih i elektronskih proizvoda. Od toga, količina generisane otpadne plastike je bila 1.870,95 t što iznosi 9,7% od ukupne količine tretiranog e-otpada, dok je količina odvojenih štampanih ploča bila 499,85 t ili 2,59% od ukupne količine tretiranog otpada, što je manje od literaturnih podataka koji navode da oko 3% e-otpada čine štampane ploče. Razlika u odnosu na literaturne podatke možda može da sugeriše da se štampane ploče kao vredna komponenta e-otpada, izdvajaju već u fazi sakupljanja i prevoza do postrojenja za tretman. U tabeli 1 prikazani su odgovori na pitanja iz upitnika i podupitnika relevantni za ovaj rad.

Prema dostavljenim odgovorima, plastika se odvaja vizuelno (3 operatera) ili XRF aparatom (1 operater), na različite vrste i u skladu sa tim se dalje postupa: sva količina (1 operater) ili neki deo se predaje lokalnim operaterima na reciklažu, deo se izvozi (najčešće u Kinu), a deo se predaje cementarama na spaljivanje (CRH, Srbija) uz dobijanje energije, što je bolja opcija od

Tabela 1. Podaci iz upitnika i podupitnika u vezi količina tretiranog e-otpada i nastalih frakcija plastike i štampanih ploča (u tinama)
Table 1. Data from the questionnaire and subquestionare related to quantity of the treated E-waste and generated fractions of plastics and printed circuit boards (in tons)

Otpad	Operater			
	1	2	3	4
Masa svih vrsta e-otpada tretiranih u 2014. god.	7.395,6	9.212,0	2.129,8	535,6
Količina dobijene frakcije: plastike	671,0	908,7	214,08	77,17
Količina dobijene frakcije: štampane ploče	148,3	155,1	77,24	119,2 ^a

^aOperater je pod ovim prijavio masu štampanih ploča, elektronskih sklopova i elektronske otpatke

odlaganja na deponije. Štampane ploče se kao cele, spakovane u odgovarajuću ambalažu, šalju na dalji tretman u druge zemlje (Singapur, Belgija, Slovačka, itd.), gde se različitim tretmanima (pirometalurškim, hidrometalurškim i dr.) iz njih izdvajaju bakar, plemeniti metali i ostalo. Pored ovih vrednih komponenti izvoze se i frakcije sa opasnim karakteristikama (olovno staklo CRT monitora, luminiscentni prah, otpadni freoni, itd), dobijene nakon mehaničkog tretmana e-otpada, radi konačnog zbrinjavanja. Prema podacima iz upitnika, jedan deo neopasnog otpada završava i na deponijama (npr. neopasno staklo), što predstavlja najlošiju opciju u hijerarhiji upravljanja otpadom. Ova vrsta otpada može da se u skladu sa svojim karakteristikama, podvrgne operacijama ponovnog iskorišćenja, tako da se u poslednje vreme neopasno staklo koristi kao sirovinsko brašno za cement i supstituent za deo peska. Takođe, neke frakcije (drvo, karton i dr.) se mogu koristiti i u cilju dobijanja energije.

Kada je u pitanju uticaj na životnu sredinu, prema odgovorima operatera, i s obzirom na to da u pomenutim postrojenjima nema pravog tretmana otpada koji podrazumeva fizičko–hemijske, hidrometalurške, pirolitičke procese ili neke druge tretmane, već se primenjuje neka vrsta pred-tretmana, nema značajnog uticaja na životnu sredinu, odnosno nema emisija zagađujućih materija u medijume životne sredine, vazduh, vodu i zemljište.

Valorizacija vrednih metalnih i nemetalnih materijala iz otpadnih štampanih ploča u odnosu na takav materijal iz drugih delova e-opreme, zbog kompleksnosti strukture istih, predstavlja pravi tehnološki izazov.

U tom smislu, u drugom delu ovog rada izvršena je karakterizacija polimernih materijala sadržanih u štampanim pločama, dobijenih u formi ostataka nakon hidrometalurške valorizacije metala.

Kao što je prikazano u tabeli 2, ispitivanjem raspodele veličina čestica granulata štampanih ploča pre i nakon hidrometalurškog tretmana, ustanovljeno je da u pogledu granulometrijskog sastava, dolazi do značajne promene materijala, gde je u odnosu na početni granulometrijski sastav, koji je utvrđen granulometrijskom analizom pre luženja, uočeno značajno povećanje finih frakcija materijala (<0,2 mm).

Tabela 2. Granulometrijski sastav nemetalne frakcije štampanih ploča pre i nakon luženja
Table 2. Granulometric composition of printed circuit boards granulates before and after metals leaching

Frakcija, mm	Ude _{O_{PRE}} , mas. %	Ude _{O_{NAKON}} , mas. %
>2,0	15,72	1,97
1,0–2,0	57,81	9,61
0,8–1,0	5,97	5,54
0,63–0,8	4,83	5,30
0,5–0,63	2,12	2,65
0,2–0,5	6,54	17,95
<0,2	6,97	56,94

Ispitivanjem hemijskog sastava (XRF metoda – plastic mode), tabela 3, ustanovljeno je da osnovu frakcija nastalih nakon luženja metala čine materijali poput Si i Al, koji su u ovim frakcijama prisutni kao konstituenti staklo–keramičkih materijala (SiO₂ i Al₂O₃) i plastika.

Tabela 3. Hemijski sastav frakcija (mas.%) nakon granulometrijske analize, određen XRF metodom
Table 3. Chemical composition of the fractions (mass%) obtained after size granulometry analysis















Frakcija, mm	Sb	Sn	Pb	Ba	Ti	Al ^a	Si ^b	Br	Plastika
>2,0	0,67	6,14	3,89	1,41	0,17	6,47	21,57	1,54	58,14
1,0–2,0	0,54	5,87	4,51	1,12	0,41	6,87	20,54	2,24	57,9
0,8–1,0	0,84	3,13	6,16	2,77	0,83	8,92	17,85	2,34	57,16
0,63–0,8	1,25	6,95	6,74	2,08	0,64	5,21	16,07	2,53	58,53
0,5–0,63	1,62	5,73	5,99	0,63	0,12	5,68	18,02	1,87	60,34
0,2–0,5	2,67	9,97	7,59	1,58	0,16	6,14	18,99	5,11	47,79
<0,2	2,24	8,37	6,41	2,14	0,81	6,08	20,39	4,39	49,08

^aKao Al₂O₃; ^bkao SiO₂

Udeo plastike je određen računskim putem, upotpunjavanjem materijalnog bilansa do 100%. Pored navedenih materijala, u frakcijama je određen i sadržaj neizluženih metala poput olova (Pb) i kalaja (Sn) čija valorizacija nije bila predmet hidrometalurških testova, dok su ostali metali detektovani na nivou primesa. U svim frakcijama granulata određen je sadržaj Br kao i Sb koji deluje u sinergiji sa Br, kao katalizator u reakciji gde olakšava razlaganja BFR na slobodne radikale.

U cilju definisanja mogućnosti separacije polimernih materijala sadržanih u granulatu nakon hidrometalurškog tretmana, izvršena je manuelna klasifikacija po boji i morfologiji različitih tipova polimernih materijala i određivanje prividne specifične težine i hemijskog sastava. Izdvojene frakcije polimernih materijala kao i rezultati ispitivanja prividne specifične težine i hemijskog sastava izdvojenih frakcija, prikazani su u tabelama 4 i 5.

Tabela 4. Izdvojene frakcije polimernih materijala
Table 4. Isolated fractions of polymer materials

Tip	Makrosnimak	Mikrosnimak
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		

Na osnovu dobijenih rezultata, uočljivo je da se polimerni materijali sadržani u frakciji nemetalnog ostatka veoma razlikuju po svojim prividnim specifičnim težinama, koja se kreće u granicama od 0,44 do 1,64

g/cm³, što generalno veoma povoljno utiče na implementaciju gravitacionih separacionih metoda upotrebom rastvora specifičnih gustina. Međutim, za razliku od prethodno određenog sadržaja Br i Sb u frakcijama granulata, koji je relativno uniforman i kreće se u granicama od 1,54 do 5,11 mas.%, ispitivanjem hemijskog sastava odvojenih tipova polimernih materijala, ustanovljeno je da u istim veće prividne specifične težine dolazi do koncentrisanja Br.

U tabeli 5, za uzorak Tip 6, primećuje se povećana zaostala koncentracija bakra nakon luženja u odnosu na ostale tipove polimernih materijala. Merenjem pH i Eh vrednosti rastvora nakon luženja i obradom rezultata u HSC 6 Chemistry programskom paketu, dobijen je Eh–pH dijagram (slika 1). Sa dijagrama se uočava da je u dobijenom opsegu pH i Eh (0,10 i 0,382 V) stabilno jedinjenje CuBr. Dobijeni rezultat predstavlja iznenađenje s obzirom na to da H₂SO₄ i H₂O₂, koji su korišćeni za luženje bakra, grade jako oksidaciono sredstvo, tzv. Karovu kiselinu čiji je oksidacioni potencijal 1,81 V. CuBr je nerastvoran u većini rastvarača zbog njegove polimerne strukture i ta činjenica bi mogla da objasni otežanu filtraciju rastvora uočenu tokom izvođenja testova hidrometalurškog tretmana, kao i smanjenje stepena izluženosti bakra kod razmatranog uzorka. Pored formiranja CuBr, problemi prilikom filtracije su se verovatno javili i zbog toga što je u nekoj meri došlo do denaturisanja strukture plastike i staklenih vlakana iz nemetalne frakcije usled dejstva agresivne kisele sredine što je imalo za posledicu stvaranje rastvora koloidne strukture.

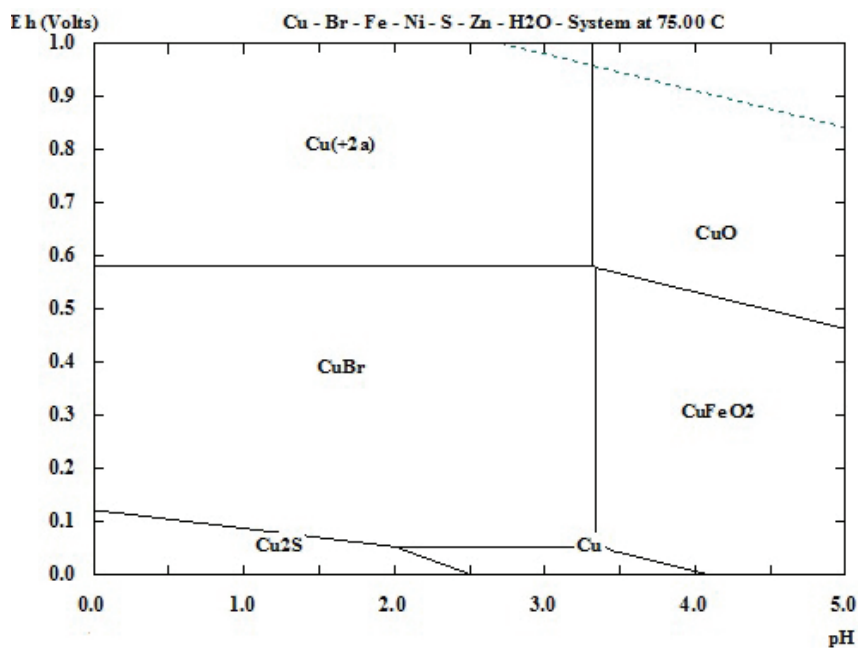
Radi identifikacije zaostalih polimernih materijala urađena je FTIR analiza, čiji rezultat je prikazan na slici 2.

Jaka, široka trakana oko 3416 cm⁻¹ potiče od vibracija istezanja hidroksilnih grupa. Vibracija istezanja metil grupe je primećena na oko 2960 cm⁻¹, dok je isti tip vibracija metilenskih (CH₂) grupa primećen na oko 2922 i 2853 cm⁻¹. Vibracije savijanja metil i metilenskih grupa su detektovane na 1384 i 1461 cm⁻¹, redom. Trake na oko 1609 i 1631 cm⁻¹ potiču od vibracija istezanja u aromatičnom benzenovom prstenu, dok traka na 1254 cm⁻¹ potiče od C–O–C vibracija istezanja u epoksi prstenu. Benzenov prsten je sastavni deo bisfenola A, dok epoksi prsten pripada epihlorhidrinu. Dve pomenute supstance predstavljaju glavne konstituente epoksi smole koja je u širokoj upotrebi u proizvodnji štampanih ploča. Pošto se u epoksi smoli nalazi brom, bisfenol A je pri sintezi smole, supstituisan tetrabrom-bisfenolom A (TBBP A), koji je najčešće upotrebljavan reaktivni BFR [22].

U cilju uklanjanja broma iz polimernih materijala, tim istraživača sa Fraunhofer IVV instituta [23] je razvio separacioni Creasolv proces ekstakcije istog upotrebom rastvarača visoke tačke ključanja. Glavne faze pomenutog procesa su: rastvaranje, filtracija, serija ekstrak-

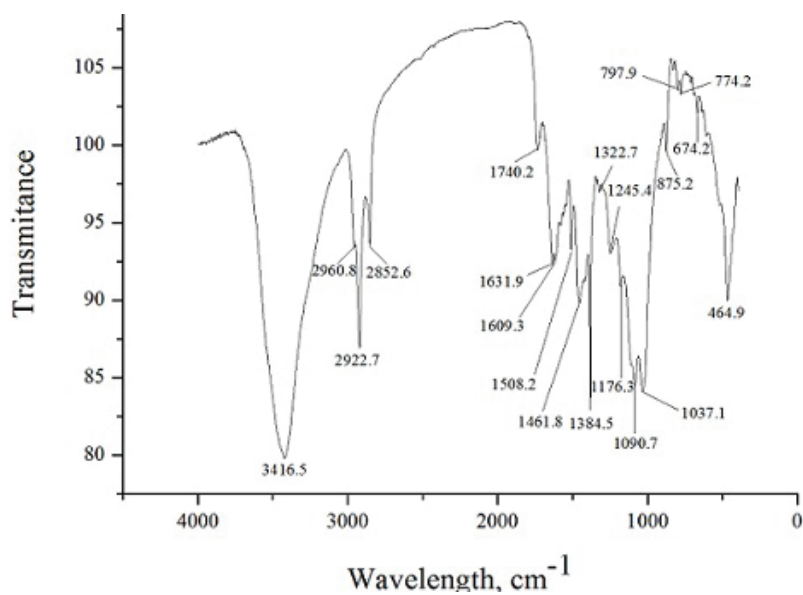
Tabela 5. Prividna specifična težina i hemijski sastav (mas.%) izdvojenih polimernih materijala
 Table 5. The apparent specific gravity and chemical composition (mass%) of selected polymers

Tip	Prividna specifična težina, g/cm ³	Sb	Sn	Pb	Zn	Cu	Fe	Ba	Br	As
1	0,44	2,34	0,06	0,09	0,09	0,07	0,03	0,05	1,24	0,01
2	0,71	2,87	0,02	0,02	0,14	0,01	0,04	0,17	7,63	0,02
3	0,98	1,02	0,04	0,08	0,05	0,06	0,11	0,14	5,60	0,02
4	1,11	6,50	0,06	0,02	0,03	0,03	0,14	0,12	8,89	0,04
5	1,30	2,95	0,06	0,03	0,05	0,01	0,02	0,20	9,43	0,01
6	1,50	5,53	0,08	0,04	0,07	2,01	0,09	0,34	12,72	0,03
7	1,64	6,01	0,03	0,01	0,01	0,07	0,05	0,11	11,52	0,04



Slika 1. Eh–pH dijagram rastvora nakon hidrometalurškog tretmana e-otpada.

Figure 1. Eh–pH diagram of solution obtained after the hydrometallurgical treatment of E-waste.



Slika 2. FTIR spektar polimera iz štampanih ploča.

Figure 2. FTIR spectra of the polymer from printed circuit boards.

cija i ekstruzija finalnog proizvoda u kome je sadržaj broma ispod 0,1 %.

Pored toga, neki istraživači tvrde da nemetalna frakcija štampanih ploča može da se, bez prethodnog uklanjanja broma, koristi kao punilo za proizvode od epoksi smola kao što su boje, lepkovi ili građevinski materijali. Polimerna frakcija može da se koristi i u fenolnim pločama kao punilo umesto piljevine. Ista može da se koristi i kao punilo kod polipropilena (PP), pri čemu se poboljšavaju mehanička svojstva pomenutog materijala [24].

U toku su istraživanja u vezi mogućnosti primene nemetalne frakcije kao sredstva za poboljšavanje dinamičko–mehaničkih i termičkih svojstava kompozita na bazi nezasićene poliestarske smole sintetisane iz otpadnog polietilen-tereftalata (PET). Cilj je dobiti materijal koji može da podnese statička i dinamička opterećenja i koji ima visoku otpornost na dejstvo toplote i otvorenog plamena, tj. iskoristiti svojstva staklenih vlakana i BFR koji se nalaze u pomenutom otpadu. Na taj način bi se dobio kompozitni materijal koji bi bio primenljiv za industrijsku upotrebu i u kome bi se ogledala sinergija otpada.

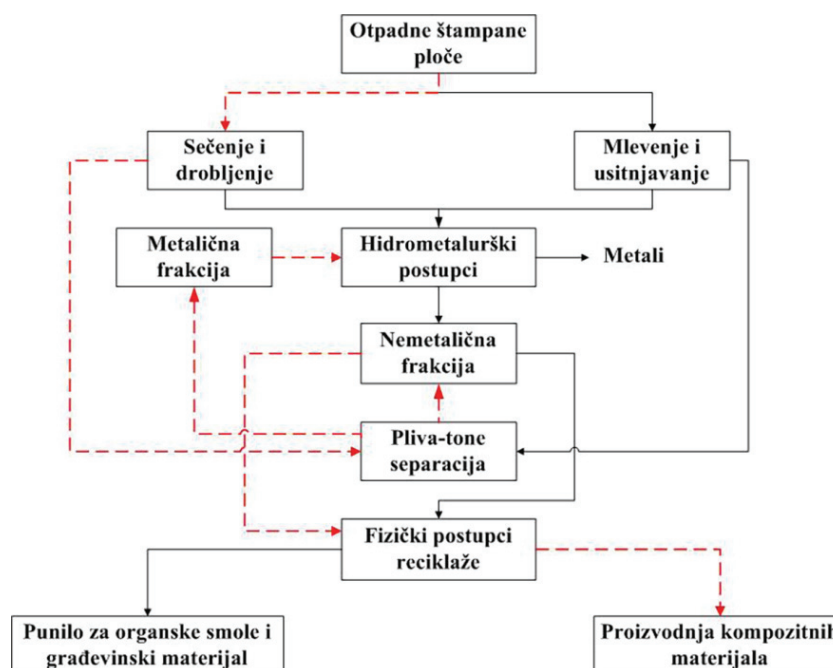
U ovom radu je na osnovu merenja prividne specifične težine pokazano da se različiti tipovi plastike bogate bromom mogu relativno uspešno odvojiti gravitacionom separacionom metodom pliva–tone od ostatka materijala, a zatim upotrebiti na gore naveden način. Nedostatak pliva–tone metode se ogleda u tome što dolazi do aglomeracije čestica ukoliko su dosta usitnjene u mehaničkom predtretmanu. Na taj način neka lakša komponenta biva zarobljena u unutrašnjosti

aglomerata pri čemu dolazi do njenog taloženja. Zbog toga je potrebno izabrati adekvatan način mehaničkog predtretmana štampanih ploča. Pored toga, problemi koji su se javili prilikom operacije filtriranja rastvora nakon hidrometalurškog tretmana ukazuju da je optimalnije prvo odvojiti nemetalnu frakciju, a zatim izvršiti selektivno luženje metala. Na osnovu istraživanja prikazanih u ovom radu, na slici 3 je prikazana blok šema predloga reciklaže otpadnih štampanih ploča gde isprekidana putanja pokazuje optimalan postupak.

ZAKLJUČAK

S obzirom da je e-otpad najbrže rastući tok otpada globalno, u svetu se dosta istraživača bavi ispitivanjem različitih vrsta tretmana e-otpada. Pravilan tretman e-otpada podrazumeva da se sve opasne komponente iz e-otpada odvoje i tretiraju na ekološki prihvatljiv način, da bi se sprečio negativan uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi, a da se sa druge strane izdvoje vredne komponente, pre svega metali, zbog kojih se ova vrsta otpada zove i „urbani rudnik“.

U Republici Srbiji, reciklaža e-otpada izvodi se isključivo primenom mehaničkih metoda, a koje se suštinski svode na primarno usitnjavanje i razdvajanje materijala koji imaju upotrebnu vrednosti i kao takvi predstavljaju sekundarne sirovine, od komponenti i materijala koji imaju svojstva opasnog otpada. U tom smislu, reciklaža štampanih ploča nekim od metalurških postupaka, sa ciljem izdvajanja bakra, plemenitih metala i nemetalne frakcije u potpunosti je odsutna, a iste se kao cele izvoze. Kao i u slučaju postupanja sa štampanim plo-



Slika 3. Blok šema reciklaže otpadnih štampanih ploča iz e-otpada.

Figure 3. Block diagram for recycling of waste printed circuit boards from E-waste.

čama deo plastike delimično izvozi, deo se tretira u Srbiji kroz reciklažu ili spaljivanjem u cementarama, što su svakako bolje opcije od odlaganja na deponije.

U ovom radu, prikazani su rezultati detaljne karakterizacije materijala dobijenog nakon hidrometalurškog tretmana otpadnih štampanih ploča u cilju definisanja adekvatnog tehnološkog postupka kojim je omogućeno razdvajanje i valorizacija polimernih materijala sa sadržajem BFR i inertnih keramičkih materijala.

Određen broj istraživača se bavio ispitivanjem mogućnosti iskorišćenja otpadnih štampanih ploča, razvojem procesa tretmana nemetalične frakcije, tako da je poznato da nemetalična frakcija koja ostaje ima neku upotrebnu vrednost i može se koristiti za razne načine, poput izrade novih kompozitnih materijala za tehničke namene. S obzirom na količinu štampanih ploča dobijenih rasklapanjem e-otpada (oko 500 t/god), kao i činjenicu da sa ekonomskog aspekta, hidrometalurške metode predstavljaju veoma pogodna tehnološka rešenja u slučaju manjih kapaciteta, potrebno je razmotriti mogućnost uspostavljanja kapaciteta u Republici Srbiji za hidrometalurški tretman kojim će se dobiti metali, ali i nemetalične frakcije, koje takođe imaju svoju vrednost.

Nedavna izmena zakonske regulative iz oblasti upravljanja otpadom [25], donela je mogućnost da se hidrometalurški tretman e-otpada odvija u mobilnom postrojenju, koje je u nekim evropskim zemljama prepoznato kao dobro rešenje.

Pored toga, dokazana tehno–ekonomska izvodljivost sa aspekta valorizacije metala, mora biti uslovljena adekvatnim tretmanom nemetaličnog ostatka. Radi postizanja sinergije primenjenih tehnoloških rešenja u cilju čistije proizvodnje i maksimalnog iskorišćenja celokupnog materijala iz e-otpada potrebno je razmotriti opciju uklanjanja plastike, stakla i keramike pre hidrometalurškog tretmana istog. Na taj način bi se eliminisali nedostaci uslovljeni odigravanjem specifične reakcije između Cu i Br i denaturisanjem strukture polimerne smole i staklenih vlakana.

LITERATURA

- [1] S.N.M. Menikpura, A. Santo, Y. Hotta, Assessing the climate co-benefits from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) recycling in Japan. *J. Clean. Prod.* **74** (2014) 183–190.
- [2] R. Afroz, M.M. Masud, R. Akhtar, J.B. Duasa, Survey and analysis of public knowledge, awareness and willingness to pay in Kuala Lumpur, Malaysia – a case study on household WEEE management. *J. Clean. Prod.* **52** (2013) 185–193.
- [3] C.P. Baldé, F. Wang, R. Kuehr, J. Huisman, The Global E-Waste Monitor, United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, 2014.
- [4] B.H. Robinson., E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Sci. Total Environ.* **408** (2009) 183–191.
- [5] S. Schwarzer, A. De Bono, G. Giuliani, S. Kluser, Peduzzi P, E-waste, the hidden side of IT equipment's manufacturing and use. *Environ. Alert Bull.* **1** (2005) 20–25.
- [6] European Parliament, Directive 2012/96/EC of the European Parliament and of the Council on waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Off. J. Eur. Union.* **197** (2012) 38–71.
- [7] European Parliament, Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). *Off. J. Eur. Union* **54** (2011) 88–110.
- [8] N. Misajlovski, Lj. Đorđević, M. Prentić, N. Redžić, Proizvodi koji posle upotrebe postaju posebni tokovi otpada u Republici Srbiji u 2015. godini, Agencija za zaštitu životne sredine, 2016, p. 1–27.
- [9] J. Cui, E.Forsberg, Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *J. Hazard. Mater.* **99** (2003) 243–263.
- [10] H. Cui, C.G. Anderson. Literature Review of Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs), *J. Adv. Chem. Eng.* **6** (2016) 1–11.
- [11] C. Hagelüken, C.W. Corti, Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through „Design for Recycling“, *Gold Bull.* **43** (2010) 209–220.
- [12] P.H. Myavagh, Recovery of Sorption Products from Processing Non-metallic Waste PCBs, Hong Kong University of Science and Technology, 2013.
- [13] J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *J. Hazard. Mater.* **158** (2008) 228–256.
- [14] Pravilnik o listi električnih i elektronskih proizvoda, merama zabrane i ograničenja korišćenja električne i elektronske opreme koja sadrži opasne materije, načinu i postupku upravljanja otpadom od električnih i elektronskih proizvoda. „Sl. glasnik RS“, br. 99/2010, 2010.
- [15] Pravilnik o ograničenjima i zabranama proizvodnje, stavljanja u promet i korišćenja hemikalija. „Sl. glasnik RS“, br. 90/13, 2/15 i 2/16; 2013.
- [16] J. Guo, J. Guo, Z. Xu, Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review, *J. Hazard. Mater.* **168** (2009) 567–590.
- [17] J. Guo, B. Cao, J. Guo, Z. Xu, A plate produced by nonmetallic materials of pulverized waste printed circuit boards. *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 5267–5271.
- [18] J. Guo, Y. Tang, Z. Xu. Wood plastic composite produced by nonmetals from pulverized waste printed circuit boards, *Env. Sci Technol.* **44** (2010) 463–468.
- [19] Y. Zheng, Z. Shen, C. Cai, S. Ma, Y. Xing, The reuse of nonmetals recycled from waste printed circuit boards as reinforcing fillers in the polypropylene composites. *J. Hazard. Mater.* **163** (2009) 600–606.
- [20] Ž. Kamberovic, M. Korać, D. Ivšić, V. Nikolić, M. Ranić, Hydrometallurgical Process for Extraction of metals from electronic waste – Part I: Material char-

- acterization and process option selection. *Metall. Mater. Eng.* **15** (2009) 231–243.
- [21] Ž. Kamberović, M. Korać, M. Ranitović, Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste – Part II: Development of the processes for the recovery of copper from printed circuit boards (PCB), *Metall. Mater. Eng.* **17** (2011) 139–149.
- [22] Most used flame retardant TBBPA approved by EU, EBFRIIP – Eur. Brominated Ind. Panel, 2008, p. 1.
- [23] M. Schlummer, A. Maurer, T. Leitner, W. Spruzina, Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE), *Res. Manag.* **24** (2006) 573–583.
- [24] A. Canal Marquez, J.-M. Carbera Marrero, Fraga Malfatti Celia, A review of the recycling of non-metallic fractions of printed circuit boards, *Springerplus* **52** (2013) 1–11.
- [25] Zakon o upravljanju otpadom, “Sl. glasnik RS”, br. 36/2009, 88/2010 i 14/16, 2009.

SUMMARY

ANALYSIS OF THE TREATMENT OF PLASTIC FROM ELECTRICAL AND ELECTRONIC WASTE IN THE REPUBLIC OF SERBIA AND THE TESTING OF THE RECYCLING POTENTIAL OF NON-METALLIC FRACTIONS OF PRINTED CIRCUIT BOARDS

Aleksandra S. Vucinic¹, Željko J. Kamberović², Milisav B. Ranitović³, Tihomir M. Kovačević³, Irena D. Najčević⁴

¹*Ministry of Agriculture and Environmental Protection of the Republic of Serbia, Belgrade, Serbia*

²*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*

³*Innovation Centre of Technology and Metallurgy in Belgrade, Belgrade, Serbia*

⁴*Anahem doo, Belgrade, Serbia*

(Professional paper)

This paper presents the analysis of the quantity of plastic and waste printed circuit boards obtained after the mechanical treatment of electrical and electronic waste (E-waste) in the Republic of Serbia, as well as the recycling of non-metallic fractions of waste printed circuit boards. The aim is to analyze the obtained recycled material and recommendation for possible application of recyclables. The data on the quantities and treatment of plastics and printed circuit boards obtained after the mechanical treatment of WEEE, were gained through questionnaires sent to the operators who treat this type of waste. The results of the questionnaire analysis showed that in 2014 the dismantling of E-waste isolated 1,870.95 t of plastic and 499.85 t of printed circuit boards. In the Republic of Serbia, E-waste recycling is performed exclusively by using mechanical methods. Mechanical methods consist of primary crushing and separation of the materials which have a utility value as secondary raw materials, from the components and materials that have hazardous properties. Respect to that, the recycling of printed circuit boards using some of the metallurgical processes with the aim of extracting copper, precious metals and non-metallic fraction is completely absent, and the circuit boards are exported as a whole. Given the number of printed circuit boards obtained by E-waste dismantling, and the fact that from an economic point of view, hydrometallurgical methods are very suitable technological solutions in the case of a smaller capacity, there is a possibility for establishing the facilities in the Republic of Serbia for the hydrometallurgical treatment that could be used for metals extraction, and non-metallic fractions, which also have their own value. Printed circuit boards granulate obtained after the mechanical pretreatment and the selective removal of metals by hydrometallurgical processes was used for the testing of the recycling potential. Granulometric analysis as well analysis of chemical composition of obtained fractions was performed. Subsequently, the manual classification of different types of polymeric material contained in the granulate was made, and both the apparent specific gravity and the chemical composition of the classified types of polymeric materials were determined. Chemical composition of granulate was determined by X-Ray Fluorescence (XRF) using Thermo Scientific Niton XL 3t, while the identification of residual polymers was determined by the FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) method on the Bomen MB 100 device in range 4000 to 400 cm⁻¹. Based on the results of this study, it can be concluded that after the hydrometallurgical treatment of printed circuit boards, and the separation of metals that have the highest value, the residual non-metallic fraction have the utility value and can be used for various purposes, such as developing new polymer materials for technical purposes that have been investigated by many researchers and mentioned in this article.

Keywords: E-waste recycling • Plastics • Printed circuit board • Waste management