ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1987

Seria: ENERGETYKA z. 97 Nr kol. 1011

Bronisław MAŁECKI

Główny Instytut Górnictwa

w Katowicach

MOŻLIWOŚCI ODZYSKU METALI NIEŻELAZNYCH Z NIEKTÓRYCH ODPADÓW TWORZYW SZTUCZNYCH

Streszczenie. W różnych wyrobach tworzywowych występują jako komponenty lub elementy konstrukcyjne metale nieżelazne lub ich związki, jak np. lampy górnicze, laminaty filiowane miedzią, trudno palne taśmy przenośnikowe itd.
W miarę zużywania się tworzywa części metalu pozostają prawie niezmienione. Program badań obejmował opracowanie metody przerobu odpadów trudno palnych gumowych górniczych taśm przenośnikowych zawierających Sb_2O_3 oraz odpadów płyt warstwowych foliowanych miedzią, a stosowanych w przemyśle elektronicznym i elektrotechnicznym. Opracowano metodę pirolitycznego rozkładu substancji organicznej poszczególnych kompozytów tworzywowych, pozwalającą na uzyskanie koksu popirolitycznego o wysokiej zawartości antymonu /ok. 11 %/ i miedzi /15 - 62 %/. Uzyskane koksy popirolityczne nadają się do bezpośredniego dalszego przerobu w istniejących instalacjach przemysłowych dla uzyskania stopów antymono-ołowiowych lub miedzi. Metoda pirolitycznego przerobu przedstawionych odpadów jest gospodarczo uzasadniona.

1. WPROWADZENIE

W coraz szerszym zakresie w różnych wyrobach tworzywowych występują jako komponenty lub elementy konstrukcyjne metale nieżelazne lub ich związki.

Przykładem są wyroby przemysłu elektronicznego, elektrotechnicznego, lampy i akumulatory górnicze, trudno palne taśmy przenośnikowe itd.

W miarę zużywania się tworzywa ich części metalowe pozostają przeważnie niezmienione. Utylizacja takich właśnie odpadów jest często wyjątkowo trudna. W pracy niniejszej przedstawiono wyniki badań nad możliwością utylizacji tego rodzaju odpadów, w których zawarte metale stanowią najcenniejszy składnik.

Zasadniczym celem prowadzonych badań było opracowanie takich metod termicznych, które by umożliwiły odzysk tych metali przy jak najmniejszych stratach. Program badań obejmował odpady trudno palnych gumowych górniczych taśm przenośnikowych dla odzysku antymonu oraz odpady płyt warstwowych foliowanych miedzią, a stosowanych w przemyśle elektronicznym i elektrotechnicznym dla odzysku miedzi.

2. ODZYSK ANTYMONU Z ODPADOWYCH TAŚM GÓRNICZYCH

W kopalniach węgla kamiennego do transportu urobku węgla pod ziemię stosuje się wyłącznie gumowe trudno palne taśmy przenośnikowe. Zużyte taśmy w niewielkim stopniu są regenerowane względnie wykorzystane jako osłony i wykładziny. Również podczas produkcji taśm powstaje pewna ilość odpadów, która nie jest wykorzystywana.

Obecnie produkowane taśmy składają się z gumy przekładkowej /tzw. protektor/, gumy frykcyjnej oraz przekładek tkaninowych. Guma składa się w około 50% z kauczuków /głównie syntetycznych/, a resztę stanowi sadza, zmiękczacze parafinowe lub aromatyczne, PCW, stabilizatory, antyutleniacze, środki wulkanizujące, tlenek cynku, siarka, krzemionka, glinokrzemiany, kreda itd.

W kraju do produkcji trudno palnych gum stosuje się jako dodatki uniepalniające głównie Sb_2O_3 / w ilości 2 - 7 % wag/ oraz związki boru i fosforu [1].

Skład chemiczny poszczególnych typów taśm ulega wahaniom w szerokim zakresie w zależności od stosowanej technologii produkcji.

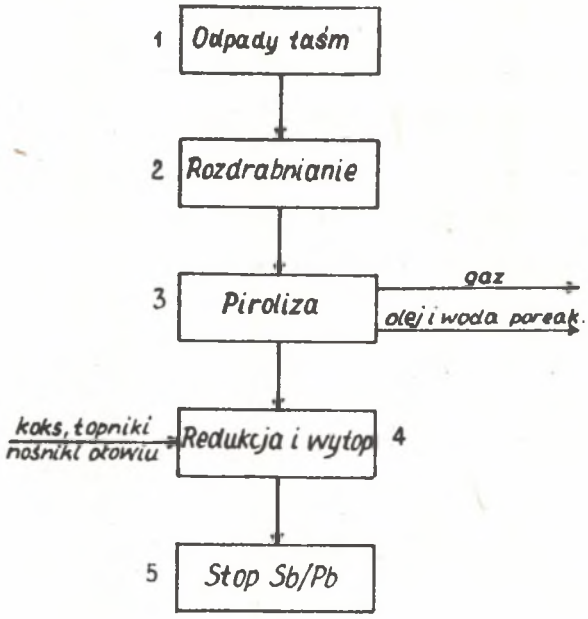
Odpady poprodukcyjne występują jako skrawki, nadlewy, ścinki itd., o zawartości antymonu 6 - 10 % wag, natomiast zużyte taśmy przenośnikowe zawierają 2 - 6% antymonu. Są to ilości antymonu znacznie przekraczające minimalną opłacalną zawartość antymonu w rudzie ocenianej na ok. 1 %.

Odzysk antymonu z odpadów, który znajduje się w postaci rozprowadzonego drobnego Sb_2O_3 w gumie, jest możliwy jedynie przy skomplikowanych operacjach technologicznych.

Wydaje się, że najprostsza jest właśnie metoda pirolitycznego przerobu. Opracowaną w GIG-u technologię przerobu przedstawiono na rys. 1.

Najtrudniejszymi do realizacji są etapy rozdrobnienia i pirolizy. Na podstawie przeprowadzonych prób laboratoryjnych skonstruowano w GIG-u oryginalne urządzenie do rozdrabniania taśm, pracuje na zasadzi cięcia taśm nożami krążkowymi na kawałki o wymiarach 40 x 40 mm i o wydajności 1 Mg/h /Patent PRL nr 122739/.

Badania laboratoryjne prowadzono w aparaturze o pojemności retory 2 dm^3 i 100 dm^3 ogrzewanej elektrycznie. Próby na skalę przemysłową przeprowadzono w piecach poziomych w gazowni w Namysłowie [2].



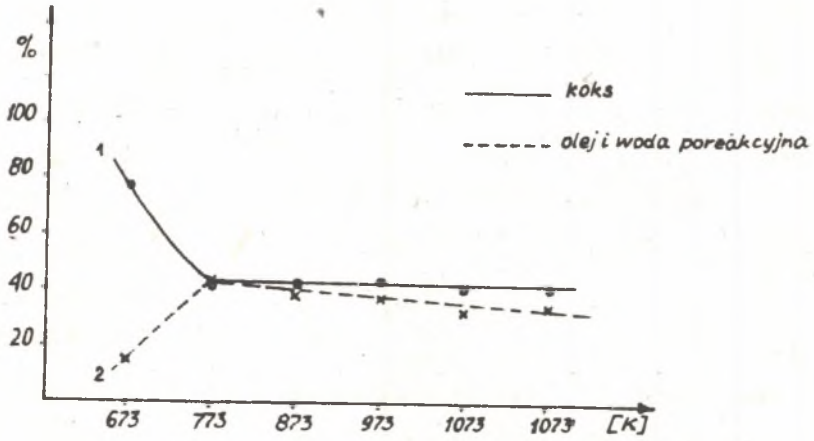
Rys.1. Schemat technologiczny odzysku antymonu

Fig.1. Flowsheet of antimony recovery
1 - bett wastes
2 - crushing
3 - pyrolysis, gas, post -reaction oil and water
4 - coke, fluxes, lead-carriers
5 - Sb/Pb alloy

W procesie pirolizy otrzymuje się koks popirolityczny, gaz, oleje i wodę poreakcyjną. Wydajność i jakość otrzymywanych produktów zależy głównie od rodzaju surowca, a szczególnie temperatury procesu.

Na rys. 2 przedstawiono kształtowanie się uzysku koksu popirolitycznego i oleju, a na rys. 3 zawartości antymonu w koksie w zależności od temperatury procesu. Zawartość antymonu w koksie popirolitycznym powyżej temperatury 1073°C gwałtownie spada, co należy tłumaczyć przebiegiem endotermicznych reakcji antymonu z chlorem i tlenem. Występujące właśnie w tym obszarze temperatur reakcje utrudniają proces palenia się taśm, ale są niekorzystne ze względu na odzysk antymonu 1 .

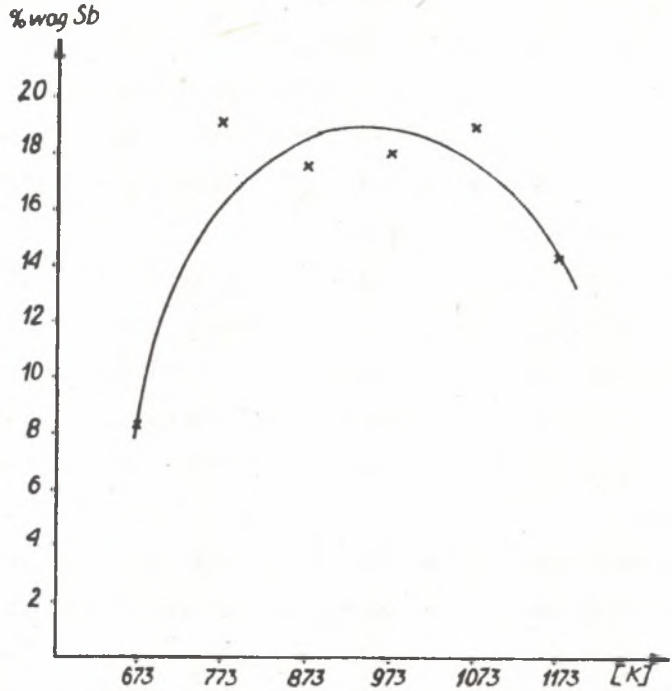
Dlatego m.in. wskazany jest dodatek związków alkalicznych w trakcie procesu pirolizy /Patent PRL nr 102887/ [1].



Rys. 2. Uzysk koksu i oleju w zależności od temperatury procesu

Fig. 2. Yield of coke and oil as a function of process temperature

1 - coke
2 - post-reaction oil and water



Rys. 3. Zawartość Sb w koksie w zależności od temperatury procesu

Fig. 3. Contents of Sb in coke as a function of process temperature

Uzyskany koks popirolityczny ma wygląd srebrzystych blaszek. Otrzymane oleje popirolityczne mają budowę pierścieniową, a udział struktur aromatycznych do alifatycznych wynosi przeciętnie jak 1 : 1, 2 [3].

Gaz popirolityczny jest palny o przeciętnej wartości opałowej 12000 kJ/m^3. Koks popirolityczny zawiera znaczne ilości antymonu od 7 do 15% wag. Poniżej podano przykładową analizę otrzymanego koksu z próby przemysłowej:

Wilgoć	- 2,61 % wag
Popiół	-42,94 % -"-
Sb	-11,40 % -"-
Cl	- 1,44 % -"-
S	- 1,82 % -"-
części lotne	- 6,83 % -"-

Pracownicy GIG-u i HMN Szopienice opracowali oryginalną metodę odzysku antymonu /Patent PRL 102887/, która polega m.in. na redukcji w piecu

hutniczym koksu popirolitycznego w obecności ołowiu, topników i koksu w temperaturze 1270 - 1770 K. Za pomocą koksu popirolitycznego uzyskanego z prób przemysłowych przeprowadzono w HMN Szopienice próby na skalę techniczną redukcji i wytopu stopu antymonowo-ołowiowego. Ogółem uzyskano 19 Mg stopu o zawartości antymonu 10,3 %.

Przeprowadzono również analizę opłacalności całego procesu technologicznego. Zakładając średnią zawartość Sb w odpadach na poziomie 5% to wartość możliwych do odzyskania surowców wynosi 150 dol. US na 1 tonę taśmy odpadowej /wg cen z 1983/. Natomiast w strukturze wartości produktów możliwych do uzyskania to antymon stanowi aż 94 % wartości, a resztę oleje i gaz.

Niewątpliwie proces odzysku antymonu z odpadów gumowych jest gospodarczo i ekonomicznie uzasadniony. Antymon jest obecnie w całości importowany głównie dla przemysłu gumowego i akumulatorowego, a jego powtórny odzysk z odpadów mógłby znacznie obniżyć import.

3. ODZYSK MIEDZI Z ODPADÓW PŁYT WARSTWOWYCH

W elektronice i elektrotechnice stosuje się obwody drukowane otrzymywane na bazie cienkich folii miedzianych przyklejonych do płyt warstwowych. W zależności od przeznaczenia i warunków pracy do produkcji laminatów foliowanych miedzią stosuje się podłoża papierowe lub z tkaniny szklanej oraz żywice fenolowe lub epoksydowe [4]. Jako folia jest stosowana wyłącznie miedź elektrolityczna o czystości nie mniejszej niż 99,5 %.

W procesie produkcji płyt o wytwórcy oraz u użytkownika powstają odpady w postaci wybrakowanych elementów, ścinków, obrzeży itd., które nie nadają się do powtórnego użycia, a stanowią źródło dodatkowego odzysku miedzi [5].

Poniżej przedstawiono wyniki badań nad tym zagadnieniem, wykonane w GIG-u. Obróbki do badań pobrano z Zakładów Tworzyw Sztucznych ERG w Gliwicach oraz z Zakładów Elektroniki Górniczej w Tychach.

Jako optymalną temperaturę pirolizy przyjęto 873 K. Temperatura ta jest wystarczająca dla termicznego rozkładu tworzywa organicznego. Badania prowadzono w specjalnej aparaturze o pojemności retorty 2 dm^3, a ogrzewanej elektrycznie z możliwością odbioru produktów ciekłych i gazowych.

Uzyskane bilanse materiałowe procesu pirolizy wraz z charakterystyką koksu dla poszczególnych rodzajów odpadów przedstawiono poniżej. Podane wyniki stanowią średnie z co najmniejniej trzech prób.

- Odpady poprodukcyjne obwodów drukowanych na laminatach epoksydowych zbrojonych włóknem szklanym

bilans procesu: koks popirolityczny - 76,5 % wag
olej i woda poreakcyjna - 15,0 -"-
gaz i straty - 8,5 -"-

analiza koksu: Cu - 15,8 % wag
Sn - 0,4 -"-
Pb - 0,3 -"-
Cl - 0,5 -"-
S - nie stwierdzono

- Odpady folii miedzianej na laminatach epoksydowych zbrojonych włóknem szklanym /głównie obrzeże płyt/

bilans procesu: koks popirolityczny - 64,2 % wag
olej i woda poreakcyjna - 28,1 -"-
gaz i straty - 7,7 -"-

analiza koksu: Cu - 62,2 % wag
Sn - nie stwierdzono
Pb - nie stwierdzono
S - nie stwierdzono
Cl - 0,1 % wag

- Odpady folii miedzianej na laminatach papierowo-fenolowych

bilans procesu: koks popirolityczny - 48,1 % wag

olej i woda poreakcyjna - 40,2 % wag

gaz i straty - 11,7 % wag

analiza koksu: Cu - 23,1 % wag

Sn - nie stwierdzono

Pb - nie stwierdzono

S - nie stwierdzono

Cl - 0,2 % wag.

We wszystkich olejach popirolitycznych znajduje się woda poreakcyjna w ilości 15 - 49 % tworząc trudno rozdzielające się emulsje. Uzyskane oleje ze względu na swoje właściwości - szczególnie skład chemiczny - są podobne do niektórych smół wytlewnych. Zawartość siarki całkowitej w niektórych olejach dochodzi aż do 3 % wag [5].

W zależności od rodzaju odpadów i temperatury pirolizy skład otrzymanego gazu może się wahać w szerokich granicach. Gazy popirolityczne zawierają głównie H_2, CH_4, CO, CO_2, N_2, są palne i mogą być używane jako gaz opałowy.

Proces pirolizy odpadowych laminatów pokrytych folią miedzianą przebiega bez zakłóceń. Uzysk koksu popirolitycznego wynosi od 48 do 76 % wsadu, a zawartość miedzi w koksie od 15,8 do 62,2 %. Uzyskany koks popirolityczny nadaje się jako surowiec do dalszego przerobu w istniejących instalacjach hutniczych dla produkcji miedzi. Przerób pirolityczny odpadowych folii na płytach warstwowych daje możliwość uzyskania dodatkowych ilości miedzi z bezużytecznych, a kłopotliwych do zagospodarowania odpadów.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W wyniku przeprowadzonych w GIG-u badań stwierdzono możliwość odzysku antymonu i miedzi z dotychczas bezużytecznych odpadów trudno palnych gum oraz foliowanych miedzią płyt warstwowych.

Metoda termicznego rozkładu substancji organicznej poszczególnych kompozytów tworzywowych pozwala na uzyskanie koksu popirolitycznego o wysokiej zawartości metali znacznie przewyższającej opłacalną zawartość w rudach. Otrzymane koksy popirolityczne nadają się do bezpośredniego zużycia jako surowiec w istniejących instalacjach uzyskiwania stopów antymonowo-ołowiowych lub piecach hutniczych dla produkcji miedzi. Oleje popirolityczne oraz gazy nadają się jako paliwo, natomiast wody poreakcyjne muszą być oczyszczone przed spuszczeniem do kanalizacji.
Wszystkie rodzaje odpadów muszą być przed pirolizą rozdrobnione na specjalnych urządzeniach.
Sam proces pirolizy można prowadzić w sposób ciągły lub periodyczny.
W kraju możliwym tym sposobem do odzysku ilość antymonu ocenia się na 300 - 500 t/rok, a miedzi powyżej 200 t/rok.

Niewątpliwie metoda pirolitycznego rozkładu przedstawionych rodzaji odpadów, a następnie dalszego przerobu otrzymanych produktów jest gospodarczo uzasadniona i powinna być wdrożona na skalę przemysłową.

LITERATURA

1. Małecki B., Rytych B., Pampuch-Karska K.: Wybrane zagadnienia zachowania się związków antymonu w procesie pirolizy trudnopalnych wyrobów gumowych. Przemysł Chemiczny nr 7, 1980.
2. Małecki B.: Przeróbka odpadowych górniczych taśm trudno palnych dla odzysku antymonu. Sympozjum Naukowe - Aktualne badania i osiągnięcia w górnictwie, 1985.
3. Małecki B., Rytych B.,: Właściwości olejów otrzymywanych w procesie pirolizy taśm gumowych. Koks, Smoła, Gaz nr 10/11 1980.
4. Pietrasek A., Skoczeń J.: Materiały elektroizolacyjne z tworzyw sztucznych. Biuro Wydawnicze "Chemia" ,Warszawa 1977.

5. Dokumentacja GIG, symbol 706.138.360.169, 1980 - Wstępne badania nad pirolizą obwodów drukowanych będących odpadem produkcyjnym przemysłu elektronicznego.

Wpłynęło do Redakcji: grudzień 1986 r.

Recenzent

Doc.dr hab. inż. Stefan Postrzednik

POSSIBILITIES OF RECOVERING NON-FERROUS METALS FROM SAME PLASTICE WASTES

S u m m a r y

Different plastic products incorporate non-ferrous metals or their components or construction elements, e.g. mine lamps, copper filmed laminates, fire resistant conveyor belts, etc. The elements made of metal or its compounds remain practically unchanged along with the plastics wear. The research programme covered developing a processing method for wastes from fire resistant conveyor belts, containing Sb_2O_3, and from copper filmed plates used in the electronic industry and in electrical engineering. A method was developed for the pyrolitic decomposition of organic substance of particular plastics; it allows obtaining pyrolitic coke of high stibium /approx. 11 %/ and copper /15-62 %/ content. The obtained pyrolitic coke may be directly processed in the existing industrial plants to produce stibium-lead or copper alloys.

The presented method of pyrolitic processing of waste materials is economically justified.

ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗВРАТА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕКОТОРЫХ ОТХОДОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Резюме

В разных пластмассовых изделиях выступают в качестве компонентов или конструктивных элементов цветные металлы и их соединения, как например, в рудничных лампах, в слоистых пластиках разлистованных медью, в трудногорючих конвейерных лентах и т.д. По мере того, как израсходуются пластмассы, металлические части или их соединения остаются почти неизменёнными. Программа исследований охватывала разработку метода переработки отходов трудногорючих резиновых горных конвейерных лент, заключающих Sb_2O_3 а также отходов слоистых плит разлистованных медью, употребляемых в электронной и электротехнической промышленностях. Был разработан метод пиролитичного разложения органических веществ отдельных пластмассовых композитов, представляющий возможность получить послепиролитичный кокс с высоким содержанием сурьмы (ок. II %) и меди (I5 - 62 %). Полученные послепиролитические коксы являются подходящими для непосредственной дальнейшей переработки в существующих промышленных установках с целью извлечения свинцово-сурьмянистых сплавов или сплавов меди. Метод пиролитичной переработки указанных отходов является хозяйственно обоснованным.