

**Sposób utylizacji złomu elektrotechnicznego i elektronicznego ZSEE  
w piecach obrotowo-wychylnych dla odzysku metali, głównie miedzi  
i metali szlachetnych.**

Przedmiotem wynalazku jest sposób utylizacji niektórych rodzajów zużytego sprzętu elektrotechnicznego i elektronicznego, stanowiącego złom ZSEE, dla realizowania procesów odzysku metali, głównie miedzi i metali szlachetnych, w którym procesy te są realizowane w piecach obrotowo-wychylnych.

Znane są sposoby utylizacji niektórych rodzajów złomu ZSEE polegające na ich wstępnym rozdrobnieniu i często stosowanym procesie przemielenia, celem usunięcia izolacji z kabli, pozostałości obwodów scalonych lub metali niskotopliwych - ołowiu lub cyny, a następnie ich segregowaniu pod względem zawartości podstawowych metali zawartych w złomie ZSEE, takich jak aluminium, miedź, cyna, srebro itp. Tak wstępnie przygotowany złom ZSEE jest najczęściej poddawany pirolizie lub też stanowi dodatek do procesów ekstrakcji różnych metali na drodze piro- lub hydrometalurgicznej.

Znany jest sposób ekstrakcji ołowiu, w którym faza metaliczna stopu ołowiowego pełni rolę kolektora dla metali szlachetnych, które w około 99 % rozpuszczają się w ciekłym ołowiu. Ich odzysk następuje na etapie rafinacji,

a w zasadzie na etapie przerobu jednego z ubocznych jej produktów, tzw. piany srebrzej. Wsadem do pieca obrotowo-wychylnego w tym znanym sposobie są materiały ołowionośne, w których ołów występuje w postaci  $PbO$ ,  $PbS$ ,  $PbSO_4$  lub innych związków takich jak między innymi krzemiany czy też węglany. Do wsadu są dodawane niewielkie ilości usuniętych w procesie rozdrabniania i oddzielone w procesie segregacji złomów ZSEE materiały, zawierające metale niskotopliwe. Jako dodatki do procesu ekstrakcji ołowiu stosuje się złom żelaza, koksik i sodę kalcynowaną  $Na_2CO_3$ . W razie konieczności korekty składu tworzącego się żużla do wsadu dodaje się krzemionkę. Po przygotowaniu odpowiednio dobranych pod względem składu chemicznego materiałów wsadowych następuje dozowanie wsadu do pieca. Po zamknięciu otworu załadowniczego uruchamia się ruch obrotowy pieca i załącza palnik gazowy. Ruch obrotowy powoduje dokładne wymieszanie się wsadu i pełniejszy kontakt pomiędzy jego składnikami. Po zakończeniu procesu przetapiania wsadu następuje wylanie stopu z pieca do kadzi pełniacej rolę odstożnika. W kadzi stop ulega rozdzieleniu na dwie nie mieszające się fazy - ciekły ołów i żużel. Powstały w tym procesie ołów kierowany jest do procesu rafinacji.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 162624 sposób odzysku złota z frakcji niemetalicznej złomu ZSEE, stanowiącego wybrane wstępnie elementy półprzewodnikowe takie jak zużyte lub wybrakowane diody, tranzystory lub układy scalone, zawierające elementy metaliczne zespolone z tworzywem niemetalicznym, polega na poddaniu wyselekcjonowanego złomu ZSEE wstępnej obróbce mechanicznej obejmującej jego rozdrobnienie i oddzielenie frakcji metalicznej zawierającej podstawową masę metali szlachetnych od frakcji niemetalicznej. Frakcja niemetaliczna, w wyniku niedoskonałych metod separacji oraz

specyfiki połączeń fazy niemetalicznej z fazą metaliczną, zawiera jeszcze pewną niewielką ilość metali szlachetnych. Następnie frakcję niemetaliczną złomu ZSEE w ilości 8% do 15% wagowych wraz z węglanem sodu w ilości 3% do 30% wagowych, miesza się ze szlamem anodowym z elektrorafinacji miedzi, po czym tak powstałą mieszaninę wprowadza się do pieca kupelacyjnego i stapia w temperaturze 1150 K do 1500 K, otrzymując stop Au Ag Pb.

Wadą znanych sposobów utylizacji niektórych rodzajów złomu ZSEE są wysokie koszty ponoszone na wstępne przygotowanie tego złomu do dalszego przerobu. Wadą jest również konieczność wstępnej segregacji tego złomu oraz konieczność jego kosztownego rozdrabniania i powtórnej segregacji asortymentowej pod względem wielkości i udziałów występujących w złomie metali nieżelaznych.

Utylizacja złomu ZSEE, stawia przed firmami zajmującymi się recyklingiem tych odpadów konieczność przetwarzania coraz większych mas powstających odpadów w wyniku rosnącego postępu technicznego, a tym samym coraz częstszej wymiany przez użytkowników telewizorów, komputerów, telefonów komórkowych, odbiorników radiowych itp. stanowiących złomy ZSEE, na modele nowszej generacji. Złomem ZSEE są również złomy elektrotechniczne takie jak między innymi zużyte transformatory z rdzeniem i bez rdzenia, czy cewki.

Złomy ZSEE zawierają około 34% wagowych pierwiastków metalicznych oraz około 66% wagowych innych odpadów ulegających szybkiemu spalaniu, najczęściej w postaci tworzyw sztucznych. Udział wagowy pierwiastków metalicznych w złomach ZSEE podlegających odzyskowi wynosi średnio 5,8% Al.; 9,7% Cu; 9,2% Fe; 0,69% Ni; 2,24% Pb; 2,15% Sn; 1,16% Zn; 0,06% Ag; 0,0009% Hg; 0,023% Au; 0,003% Be; 0,04% Cd; 0,052% Cr; 0,01% Pd; 0,35% Sb. Udział wagowy

pierwiastków metalicznych w złomach ZSEE będących odpadami zużytych transformatorów i cewek podlegających odzyskowi wynosi średnio 30 do 93% materiału miedzionośnego oraz 35 do 82% materiału żelazonośnego.

Sposób utylizacji złomu ZSEE dla odzysku metali, głównie miedzi i metali szlachetnych według wynalazku, jest realizowany w piecach obrotowo wychylnych i ma na celu otrzymanie miedzi lub jej stopów, a także jest realizowany w procesie ekstrakcji ołowiu. Sposób polega na podaniu bez procesu rozdrabniania złomu ZSEE zawierającego miedź w ilości 1 do 95% wagowych bezpośrednio do przetopu w piecach obrotowo wychylnych.

Jedynym kryterium wielkości ziaren wprowadzanego złomu ZSEE do procesów wysokotemperaturowych jest wielkość otworu zasypowego pieca obrotowo wychylnego.

Ilość wprowadzanego złomu ZSEE do procesów prowadzonych w piecach obrotowo wychylnych wynosi 0,1 do 90% masy wsadu do tych pieców. Ilość ta jest zmienna w szerokim zakresie. Wynika ona z szeregu czynników a głównie ze znacznego zróżnicowania składu złomów ZSEE, w którym występują zarówno tworzywa sztuczne w postaci izolacji przewodów, obudów, płyt obwodów drukowanych, jak i frakcja metaliczna w postaci przewodów elektrycznych, elementów silników, transformatorów, elektroniki, a także zmienna ilość frakcji żużlotwórczej, jak przykładowo kineskopy CRT, monitory LCD, elementy elektroniczne na bazie spineli i ferrytów, itp.

Utylizacja złomu ZSEE w trakcie procesu wytopu miedzi metalicznej w piecu obrotowo wychylnym polega na dozowaniu do wygrzanego pieca złomu miedzi i/lub stopów miedzi. W procesie ekstrakcji ołowiu prowadzonym w piecu obrotowo wychylnym do pieca są dozowane materiały ołowionośne oraz złomy ZSEE.

Do nagrzanego do temperatury około 800 K pieca obrotowo wychylnego wprowadza się nośnik miedzi w ilości do 60% masy wsadu i o zawartości 10 do 50% wagowych Cu, topniki w ilości do 18% masy wsadu i koksik w ilości do 5% masy wsadu, po czym piec się zamyka i uruchamia układ obracający piec wokół jego osi. Następnie całość wsadu jest podgrzewana do temperatury około 1550 K do uzyskania płynnego stopu. Następnie do płynnego stopu jest dozowany nieprzetworzony złom ZSEE w ilości od 0,1 do 90% wagowych wsadu. Po dodaniu do płynnego stopu złomu ZSEE następuje proces intensywnego spalania zawartych w złomie odpadów palnych, co podwyższa temperaturę ciekłego stopu i ułatwia homogenizację frakcji metalicznej oraz jej separację grawitacyjną od frakcji żuźlowej w piecu.

W innym procesie prowadzenia topienia miedzi metalicznej w piecu obrotowo wychylnym, do nagrzanego do temperatury około 800 K pieca wprowadza się nośnik miedzi w postaci złomów miedzi oraz jej stopów, topniki oraz wysoko miedziowe złomy ZSEE. W wyniku przeprowadzonego procesu utylizacji złomów ZSEE w procesie wytapiania wsadu w piecu obrotowo wychylnym otrzymuje się miedź metaliczną o zawartości 98% Cu, odpadowy żużel, gazy podlegające procesowi dopalania i oczyszczania oraz pyły podlegające dalszemu procesowi odzysku innych metali. Piec obrotowo wychylny opalany jest gazem ziemnym i mieszaniną powietrza i tlenu. Palniki dozujące mieszaninę powietrza i tlenu pozwalają na realizację procesu wytapiania miedzi w atmosferze wzbogaconej w tlen nawet do 70%.

Ilość złomów ZSEE dozowana do pieca obrotowo wychylnego jest zmienna w zakresie od 0.1 do 90 % masy wsadu. Po stopieniu całości wsadu następuje etap pracy w atmosferze silnie utleniającej, gdzie celem jest dopalenie tworzyw sztucznych i utlenienie metalicznych

składników nieszlachetnych. Po tym etapie następuje spust żużła. Jeżeli zachodzi potrzeba, dokonuje się ewentualnej korekty składu żużła z zastosowaniem albo krzemionki albo kamienia wapiennego lub sody. Po zlaniu żużła dokonuje się kontroli składu chemicznego fazy metalicznej pozostałej w piecu. W zależności od uzyskanego wyniku i oczekiwanego rezultatu następuje albo odlew metalu albo jego świeżenie, realizowane przez opalenie pieca przy wysokim współczynniku nadmiaru tlenu „λ” wynoszącym więcej niż 2.

Dla niektórych rodzajów materiałów wsadowych proces może być realizowany odmiennie. W przypadku topienie złomów niektórych stopów miedzi takich jak brazy o wysokiej zawartości cyny w połączeniu ze złomem ZSEE, prowadzenie procesu topienia zapewnia wyprowadzenie cyny w postaci tlenku SnO do pyłów. Tlenek ten jest lotny w przeciwieństwie do tworzącego się na etapie świeżenia tlenku SnO<sub>2</sub>. Odpowiedni efekt osiąga się poprzez wprowadzenie do pieca, na warstwę żużła po etapie świeżenia, koksiku w ilości około 2 do 5 % masy wsadu w piecu.

Z uwagi na fakt, iż w piecu obrotowo wychylnym są realizowane również redukcyjne procesy topienia, korzystnym jest utylizować w takim procesie topienia zużyte katalizatory samochodowe, z przemysłu chemicznego i petrochemicznego, które w swoim składzie zawierają znaczne ilości tlenków miedzi, niklu i innych metali nieżelaznych. Utylizacja tych odpadów jest prowadzona w osobnych wytopach. Do tak prowadzonego procesu wytopu dodaje się niektóre rodzaje złomów ZSEE, takie jak płyty główne, drobna elektronika, niektóre rodzaje baterii i inne.

Takie wytopy przebiegają według schematu:

**Topienie → redukcja gazem lub/i koksikiem → zlewanie żuźla →  
→ kontrola składu frakcji metalicznej → świeżenie → odlew**

Sposobem według wynalazku jest realizowany również proces przetwarzania złomów ZSEE w piecu obrotowo-wychylnym przy ekstrakcji ołowiu. Taki proces realizowany jest dla odpadów ubogich w miedź tzn. zawierających nie więcej niż 20 % wagowych Cu w dodawanym złomie ZSEE. Dodatek złomów ZSEE wynosi od 0.1 do 35 % masy wsadu ołowionośnego. Złom ZSEE jest dodawany do ołowionośnej mieszanki wsadowej. Korzystnym jest dla procesu ekstrakcji ołowiu, aby złom ZSEE zawierał nie mniej niż 50 % wagowych Fe w stosunku do masy złomu. Zawartość Fe w złomie ZSEE zmniejsza dodatek żelazonośnego wsadu do pieca. Zawarte w złomie ZSEE tworzywa sztuczne zmniejszają dodatek koksiku do wsadu. Powstały z dekompozycji tworzyw sztucznych węgiel stanowi aktywny reduktor w procesie ekstrakcji ołowiu. W przypadku prowadzenia procesu ekstrakcji ołowiu w piecu obrotowo-wychylnym, do pieca obrotowo-wychylnego wprowadza się nośnik ołowiu, koksik i inne dodatki technologiczne takie jak między innymi soda kalcynowana czy złom żelaza oraz złom ZSEE w ilości 0.1 do 35% masy wsadu. Sam proces topienia wsadu w piecu obrotowo-wychylnym polega na przygotowaniu odpowiednio dobranych pod względem składu chemicznego materiałów wsadowych wraz ze złomami ZSEE, po czym następuje dozowanie wsadu ze złomem ZSEE do pieca i po zamknięciu otworu załadowniczego uruchamia ruch obrotowy pieca i załącza palnik gazowy. Ruch obrotowy powoduje dokładne wymieszanie się wsadu i pełniejszy kontakt pomiędzy jego składnikami. Już w zakresie niskich temperatur wynoszących 750 K do 1100 K zaczynają przebiegać reakcje, w wyniku których pojawia się metaliczny, ciekły

ołów. Przy dalszym wzroście temperatury do około 1350 K rośnie intensywność przebiegu procesu, przy czym wszystkie składniki wsadu ulegają upłynnieniu. Po zakończeniu procesu przetapiania wsadu następuje wylanie topu z pieca do kadzi, pełniącej rolę odstoju. W kadzi top ulega rozdzieleniu na dwie nie mieszające się fazy - ciekły ołów i żużel. Powstały w tym procesie ołów kierowany jest do procesu rafinacji. Podstawowe składniki złomu ZSEE takie jak około 90% żelaza, metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych Na, K, Ca, Mg przejdą do żużla. Przy wysokiej zawartości siarki siarczkowej we wsadzie żużel ten będzie stanowić tak zwany żużło-kamień. Cynk, cyna, antymon, bizmut, nikiel, metale szlachetne takie jak między innymi Ag, Au, Pt, Pd przejdą do ołowiu. Niewielka część metali przejdzie do pyłów, nie zmieniając istotnie ich składu chemicznego. Uzyskanie „roztworu” głównie metali szlachetnych w przetopionym ołowiu pozwoli na ich prawie pełny odzysk na etapie rafinacji ołowiu. Istotą realizacji sposobu dla prowadzenia procesu ekstrakcji ołowiu sposobem według wynalazku jest fakt, że do fazy metalicznej stopu ołowiowego, pełniącej rolę kolektora, przechodzą wszystkie metale szlachetne zawarte w dodawanych do procesu topienia złomach ZSEE, które w około 99 % rozpuszczają się w ciekłym ołowiu. Ich odzysk następuje na etapie rafinacji a w zasadzie na etapie przerobu jednego z ubocznych jej produktów, tzw. piany srebrzej.

Zaletą sposobu utylizacji złomu ZSEE dla odzysku metali, głównie miedzi i metali szlachetnych według wynalazku jest całkowita utylizacja tego złomu z odzyskiem niemal 100% zawartych w złomie ZSEE miedzi i metali szlachetnych oraz innych metali do ich wtórnego wykorzystania w dalszych procesach technologicznych. Proces



wykorzystania w dalszych procesach technologicznych. Proces utylizacji sposobem według wynalazku jest prowadzony z wykorzystaniem istniejących urządzeń. Charakteryzuje się brakiem wstępnych operacji przygotowania złomu ZSEE przed procesem jego utylizacji, takich jak kruszenie, rozdrabnianie, suszenie i inne. Przetop złomu w piecu obrotowo wychylnym charakteryzuje się dużą elastycznością ilości i rodzaju utylizowanych odpadów, wysoką wydajnością oraz prostotą podawania odpadów do pieca. Przetop złomu w piecu obrotowo wychylnym pozwala na stałą kontrolę potencjału tlenowego w piecu i większości parametrów procesu. Zaletą są również niewielkie nakłady inwestycyjne, wysoki stopień automatyzacji, a zawarte w złomach ZSEE materiały organiczne pełnią w procesie ich utylizacji rolę substytutu używanych do procesu paliw pierwotnych.

Sposób utylizacji złomów ZSEE jest przedstawiony w przykładzie realizacji:

Przykład.

Do pieca obrotowo wychylnego zasypano:

100 kg odpadu ZSEE o zawartości 35,0 kg Cu, 10,0 kg Sn, 9,0  
9,0 kg Fe, 1,0 kg Ni, 6,0 kg Pb i 7,0 kg Zn  
- pozostałe składniki to różnego rodzaju  
niemetaliczne odpady oraz łatwopalne surowce  
i tworzywa,  
15 kg piasku,  
10 kg koksiku.

Ogółem do procesu wprowadzono 125,0 kg wsadu.

W wyniku prowadzenia procesu topienia wsadu w temperaturze 1550 K, po zakończeniu tego procesu otrzymano:

stop miedziowy w ilości 33,0 kg

o zawartości: 31,50 kg Cu co stanowi 95,60% Cu,  
0,50 kg Sn co stanowi 1,52% Sn,  
0,30 kg Ni co stanowi 0,91% Ni,  
0,30 kg Pb co stanowi 0,91% Pb,  
0,35 kg Zn co stanowi 1,06% Zn,

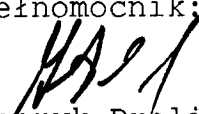
żużel w ilości 30,30 kg

o zawartości: 1,75 kg Cu co stanowi 5,78% Cu  
4,50 kg Sn co stanowi 14,85% Sn,  
8,10 kg Fe co stanowi 26,27% Fe  
0,60 kg Ni co stanowi 1,98% Ni,  
4,20 kg Pb co stanowi 13,86% Pb,  
1,05 kg Zn co stanowi 3,47% Zn,

pyły w ilości 18,6 kg

o zawartości: 1,75 kg Cu co stanowi 9,43% Cu  
5,00 kg Sn co stanowi 26,94% Sn,  
0,90 kg Fe co stanowi 4,85% Fe  
0,10 kg Ni co stanowi 0,54% Ni,  
1,50 kg Pb co stanowi 8,08% Pb,  
5,60 kg Zn co stanowi 30,17% Zn,

Pełnomocnik:

  
Henryk Drelichowski


## Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób utylizacji złomu elektrotechnicznego i elektronicznego złomu ZSEE w piecach obrotowo wychylnych dla odzysku metali, głównie miedzi i metali szlachetnych polegający na wstępnym sortowaniu tego złomu, rozdrobnieniu złomu elektrotechnicznego i oddzieleniu frakcji niemetalicznej od frakcji metalicznej, a następnie topieniu w piecu hutniczym w temperaturze 1150 - 1500 K, znamienne tym, że proces utylizacji złomu w postaci jego nieprzetworzonego odpadu jest prowadzony w piecu obrotowo wychylnym, w którym to procesie złom ZSEE stanowi surowiec lub dodatek do procesu wytwarzania stopów miedziowych i polega na wprowadzeniu do nagrzanego do temperatury około 800 K pieca obrotowo wychylnego nośnika miedzi lub nośnika stopów miedzi w ilości do 60% wagowych, topników w ilości do 18% wagowych oraz koksiku w ilości od 2 do 5% wagowych, po czym następuje podgrzanie wprowadzonego do pieca obrotowo wychylnego wsadu miedziowego do temperatury około 1450 K do uzyskania płynnej miedzi, lub wsadu stopów miedziowych do temperatury około 1300 K do uzyskania płynnego stopu, po czym następuje dozowanie do procesu wytopu miedzi nieprzetworzonego złomu ZSEE, natomiast w procesie ekstrakcji ołowiu do pieca

wprowadza się nośnik ołowiu w ilości od 25 do 80% wagowych masy wsadu, koksik w ilości 2 do 10% wagowych masy wsadu, następnie podgrzewa się wsad ołowionośny do temperatury około 1200 K do uzyskania ołowiu surowego, do którego jest dozowany nieprzetworzony złom ZSEE, po czym całość wsadu zarówno w procesie wytwarzania stopów miedziowych jak i w procesie ekstrakcji ołowiu jest podgrzewana ponownie do temperatury utrzymującej przetopione produkty w stanie płynnym w wyniku procesu intensywnego spalania zawartych w złomie ZSEE odpadów palnych.

2.Sposób według zastrz.1, znamienny tym, że do powstałej w piecu obrotowo wychylnym ciekłej miedzi jest wprowadzany złom ZSEE w ilości 0,1 do 90% wagowych masy ciekłej miedzi, natomiast do powstałego ciekłego ołowiu surowego jest wprowadzony złom ZSEE w ilości 0,1 do 35% wagowych masy ciekłego ołowiu.

Pełnomocnik:



Henryk Drelichowski