

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ ИМПУЛЬСНО-ДЕТОНАЦИОННЫМИ ВОЛНАМИ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ФРАКЦИЙ

С. М. Фролов¹, В. А. Сметанюк², А. С. Силантьев³, И. А. Садыков⁴, Ф. С. Фролов⁵,
Я. К. Хасяк⁶, А. А. Ширяев⁷, В. Е. Ситников⁸

Аннотация: Демонстрируется новый метод переработки отходов печатных плат (ОПП), который называется высокотемпературной термомеханической газификацией (ВТМГ) ОПП с помощью газифицирующего агента (ГА) в виде смеси H_2O и CO_2 , нагретой до температуры выше 2000°C . Газифицирующий агент производится в импульсно-детонационной пушке (ИДП), работающей на смеси метана с кислородом, по составу близкой к стехиометрической. Импульсно-детонационная пушка работает в импульсном режиме, создавая импульсные сверхзвуковые струи ГА и импульсные ударные волны (УВ), обладающие огромной разрушительной силой. При присоединении ИДП к компактному проточному реактору, заполненному порцией ОПП, отходы подвергаются интенсивному термомеханическому воздействию как сильных УВ, так и высокотемпературных сверхзвуковых струй ГА в мощных вихревых структурах, образующихся в проточном реакторе. Ударные волны дробят ОПП на мелкие частицы, которые подвергаются многократному вовлечению в высокотемпературные вихревые структуры ГА и газифицируются. Демонстрационные эксперименты показывают полную (более 98%) газификацию органической составляющей ОПП при времени работы установки с порцией ОПП массой 1 кг, меньшем 240 с. Газообразные продукты газификации ОПП в основном состоят из CO_2 , CO , H_2 , N_2 и CH_4 , причем доля горючих газов достигает 45% (об.). Твердые остатки состоят из металлических включений разных размеров и тонкодисперсного зольного порошка и содержат Sn, Pb, Cu, Ni, Fe, In, Cd, Zn, Ca, Si, Al, Ti, Ni и Cl. Среди этих веществ в максимальных количествах обнаруживаются Sn (10%–20%), Pb (5%–10%) и Cu (до 1,5%). В порошках, представленных на анализ, благородные металлы Ag, Au и Pt не обнаружены. Частицы зольного порошка имеют размеры менее 300–400 мкм, включая большую фракцию частиц размером менее 100 мкм. Часть твердых остатков газификации (около 20% ОПП) уносится из проточного реактора с отходящими газами и частично (около 10% ОПП) улавливается системой очистки отходящих газов. Степень газификации выносимого с газами твердого остатка составляет от 76% до 91%, т.е. выносимый твердый остаток газифицируется лишь частично. Эту проблему планируется устранить в дальнейшей работе.

Ключевые слова: печатные платы; драгоценные металлы; удаление органической фракции; высокотемпературная газификация $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$; импульсно-детонационная пушка; синтез-газ; частицы твердого остатка

DOI: 10.30826/CE23160406

EDN: GKDOLR

Литература

1. Cui J., Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review // *J. Hazard. Mater.*, 2003. Vol. 99. No. 3. P. 243–63.
2. Mir S., Dhawan N. A comprehensive review on the recycling of discarded printed circuit boards for resource recovery // *Resour. Conserv. Recy.*, 2022. Vol. 178. P. 106027. doi: 10.1016/j.resconrec.2021.106027.
3. Huang K., Guo J., Xu Z. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China // *J. Hazard. Mater.*, 2009. Vol. 164. No. 2-3. P. 399–406.
4. Tian S., He H., Yu P., Zhou L., Luo Y., Jia D. Sustainable utilization of waste printed circuit boards powders in HDPE-wood composites: Synergistic effects of multi-components on structure and properties // *J. Clean. Prod.*, 2017. Vol. 164. P. 840–847.

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, smfrol@chph.ras.ru

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, smetanuk@chph.ras.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, silantevu@mail.ru

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, ilsadykov@mail.ru

⁵Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, f.frolov@chph.ru

⁶ИНЭОС Российской академии наук, hasiak1996@gmail.com

⁷АО Южно-Уральский Специализированный центр утилизации, shiryayev@centrutil.ru

⁸АО Южно-Уральский Специализированный центр утилизации, sitnikov_ve@centrutil.ru

5. *Khanna R., Saini R., Park M., Ellamparathy G., Biswal S. K., Mukherjee P. S.* Factors influencing the release of potentially toxic elements (PTEs) during thermal processing of electronic waste // *Waste Manage.*, 2020. Vol. 105. P. 414–424. doi: 10.1016/j.wasman.2020.02.026.
6. *Alcántara-Concepción V., Gavilán-García A., Gavilán-García I. C.* Environmental impacts at the end of life of computers and their management alternatives in México // *J. Clean. Prod.*, 2016. Vol. 131. P. 615–628. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.04.125.
7. *Maric J., Berdugo Vilches T., Pissot S., Cañete Vela I., Gyllenhammar M., Seemann M.* Emissions of dioxins and furans during steam gasification of automotive shredder residue; experiences from the Chalmers 2–4-MW indirect gasifier // *Waste Manage.*, 2020. Vol. 102. P. 114–121.
8. *Dasgupta D., Debsarkar A., Hazra T., Bala B. K., Gangopadhyay A., Chatterjee D.* Scenario of future e-waste generation and recycle-reuse-landfill-based disposal pattern in India: A system dynamics approach // *Environ. Dev. Sustain.*, 2017. Vol. 19. No. 4. P. 1473–1487.
9. *Agrawal S. R., Mittal D.* Need of an online e-waste market in India // *Int. J. Environment Waste Management*, 2017. Vol. 19. No. 1. P. 21–41.
10. *Ghimire H., Ariya P. A.* e-Wastes: Bridging the knowledge gaps in global production budgets, composition, recycling and sustainability implications // *Sustainable Chemistry*, 2020. Vol. 1. No. 2. P. 154–182. doi: 10.3390/suschem1020012.
11. Printed circuit board recycling methods // *Workshop Materials on WEEE Management in Taiwan*, 2012. 10 p. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-05/documents/handout-10-circuitboards.pdf>.
12. *Mughees N.* PCB recycling processes: Challenges and prospects // *Electronics*, 2022. Vol. 360. <https://electronics360.globalspec.com/article/17705/pcb-recycling-processes-challenges-and-prospects>.
13. *Li J., Shrivastava P., Gao Z., Zhang H.* Printed circuit board recycling: A state-of-the-art survey // *IEEE T. Electron. Pa. M.*, 2004. Vol. 27. No. 1. P. 33–42.
14. *William J. H., Paul T. W.* Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards // *Resour. Conserv. Recy.*, 2007. Vol. 51. No. 3. P. 691–709.
15. *Vats M. C., Singh S. K.* Status of e-waste in India — a review // *Int. J. Innovative Research Science Engineering Technology*, 2014. Vol. 3. No. 10. P. 16917–16931. doi: 10.15680/IJIRSET.2014.0310071.
16. *Gollakota A. R. K., Gautam S., Shu C.-M.* Inconsistencies of e-waste management in developing nations — facts and plausible solutions // *J. Environ. Manage.*, 2020. Vol. 261. P. 110234. doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110234.
17. *Cesaro A., Belgiorio V., Gorrasi G., Viscusi G., Vaccari M., Vinti G., Jandric A., Dias M. I., Hursthouse A., Salhofer S.* A relative risk assessment of the open burning of WEEE // *Environ. Sci. Pollut. R.*, 2019. Vol. 26. No. 11. P. 11042–11052. doi: 10.1007/s11356-019-04282-3.
18. *Ye F., Liu Z., Xia L.* Materials and energy balance of E-waste smelting — an industrial case study in China // *Metals*, 2021. Vol. 11. P. 1814. doi: 10.3390/met1111814.
19. *Ravindra K., Mor S.* E-waste generation and management practices in Chandigarh, India and economic evaluation for sustainable recycling // *J. Clean. Prod.*, 2019. Vol. 221. P. 286–294. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.02.158.
20. *Evangelopoulos P., Kantarelis E., Yang W.* Waste electric and electronic equipment: Current legislations, waste management, and recycling of energy, materials, and feedstocks // *Sustainable resource recovery and zero waste approaches* / Eds. M. J. Taherzadeh, K. Bolton, J. Wong, A. Pandey. — Elsevier, 2019. P. 239–266. doi: 10.1016/B978-0-444-64200-4.00017-7.
21. *William J. H., Paul T. W.* Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical and electronic equipment // *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2007. Vol. 79. No. 1–2. P. 375–386.
22. *Li J., Duan H., Yu K., Liu L., Wang S.* Characteristic of low temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere // *Resour. Conserv. Recy.*, 2010. Vol. 54. P. 810–815.
23. *Zhang S., Yoshikawa K., Nakagome H., Kamo T.* Kinetics of the steam gasification of a phenolic circuit board in the presence of carbonates // *Appl. Energ.*, 2013. Vol. 101. P. 815–821. doi: 10.1016/j.apenergy.2012.08.030.
24. *Salbidegoitia J. A., Fuentes-Ordóñez E. G., González-Marcos M. P., González-Velasco J. R., Bhaskar T., Kamo T.* Steam gasification of printed circuit board from e-waste: Effect of coexisting nickel to hydrogen production // *Fuel Process. Technol.*, 2015. Vol. 133. P. 69–74. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.01.006.
25. *Sakhija D., Ghai H., Bhatia R. K., Bhatt A. K.* Management of e-Waste: Technological challenges and opportunities // *Handbook of solid waste management* / Eds. C. Baskar, S. Ramakrishna, S. Baskar, R. Sharma, A. Chinnappan, R. Sehrawat. — Singapore: Springer, 2021. P. 1–35. doi: 10.1007/978-981-15-7525-9_69-1.
26. *Roman P., Melchiorre E., Vegliò F.* ASPEN PLUS predictive simulation of printed circuit boards pyrolysis and steam gasification for organic fraction valorization // *Waste*, 2023. Vol. 1. P. 281–292. doi: 10.3390/waste1010018.
27. *Sethurajan M., van Hullebusch E. D., Fontana D., Akcil A., Deveci H., Batinic B., Leal J. P., Gasche T. A., Ali Kucuker M., Kuchta K., Neto I. F. F., Soares H. M. V. M., Chmielarz A.* Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes — a review // *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 2019. Vol. 49. P. 212–275. doi: 10.1080/10643389.2018.1540760.
28. *Tabelin C. B., Park I., Phengsaart T., et al.* Copper and critical metals production from porphyry ores and E-wastes: A review of resource availability, processing/recycling challenges, socio-environmental aspects, and sustainability issues // *Resour. Conserv. Recy.*, 2021. Vol. 170. P. 105610. doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105610.
29. *Wang H., Zhang S., Li B., Pan D., Wu Y., Zuo T.* Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review // *Resour. Conserv. Recy.*, 2017. Vol. 126. P. 209–218. doi: 10.1016/j.resconrec.2017.08.001.

30. Otsuki A., Mensbrughe L. D. L., King A., Serranti S., Fiore L., Bonifazi G. Nondestructive characterization of mechanically processed waste printed circuit boards — particle liberation analysis // *Waste Manage.*, 2020. Vol. 102. P. 510–519. doi: 10.1016/j.wasman.2019.11.006.
31. Touze S., Guignot S., Hubau A., Devau N., Chapron S. Sampling waste printed circuit boards: achieving the right combination between particle size and sample mass to measure metal content // *Waste Manage.*, 2020. Vol. 118. P. 380–390. doi: 10.1016/j.wasman.2020.08.054.
32. Liu Ya, Zhang L., Song Q., Xu Z. Recovery of palladium and silver from waste multilayer ceramic capacitors by eutectic capture process of copper and mechanism analysis // *J. Hazard. Mater.*, 2020. Vol. 388. P. 122008. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.122008.
33. Vidyadhar A., Das A. Enrichment implication of froth flotation kinetics in the separation and recovery of metal values from printed circuit boards // *Sep. Purif. Technol.*, 2013. Vol. 118. P. 305–312. doi: 10.1016/j.seppur.2013.07.027.
34. Tiwary C. S., Kishore S., Vasireddi R., Mahapatra D. R., Ajayan P. M., Chattopadhyay K. Electronic waste recycling via cryo-milling and nanoparticle beneficiation // *Mater. Today*, 2017. Vol. 20. P. 67–73. doi: 10.1016/j.mattod.2017.01.015.
35. Fontana D., Pietrantonio M., Pucciarmati S., Rao C., Forte F. A comprehensive characterization of end-of-life mobile phones for secondary material resources identification // *Waste Manage.*, 2019. Vol. 99. P. 22–30. doi: 10.1016/j.wasman.2019.08.011.
36. Huang Y. F., Lo S. L. Energy recovery from waste printed circuit boards using microwave pyrolysis: Product characteristics, reaction kinetics, and benefits // *Environ. Sci. Pollut. R.*, 2020. Vol. 27. P. 43274–43282. doi: 10.1007/s11356-020-10304-2.
37. Frolov S. M. Organic waste gasification by ultra-superheated steam // *Energies*, 2023. Vol. 16. P. 219. doi: 10.3390/en16010219.
38. Фролов С. М., Сметанюк В. А., Набатников С. А. Способ газификации угля в сильно перегретом водяном паре и устройство для его осуществления. Патент Российской Федерации на изобретение № 2683751 от 01.04.2019. Приоритет от 24.05.2018.
39. Frolov, S. M. 2021. Organic waste gasification: A selective review. *Fuels* 2:556–651. doi: 10.3390/fuels2040033.
40. Фролов С. М. Газификация органических отходов ультраперегретым водяным паром и диоксидом углерода // *Горение и взрыв*, 2021. Т. 14. № 3. С. 74–97. doi: 10.30826/CE21140308. EDN: KVBHSH.
41. Frolov S. M., Smetanyuk V. A., Sadykov I. A., Silantiev A. S., Shamshin I. O., Aksenov V. S., Avdeev K. A., Frolov F. S. Natural gas conversion and liquid/solid organic waste gasification by ultra-superheated steam // *Energies*, 2022. Vol. 15. P. 3616. doi: 10.3390/en15103616.
42. Фролов С. М., Сметанюк В. А., Садыков И. А., Силантьев А. С., Аксёнов В. С., Шамшин И. О., Авдеев К. А., Фролов Ф. С. Автотермическая конверсия природного газа и аллотермическая газификация жидких и твердых органических отходов ультраперегретым водяным паром // *Горение и взрыв*, 2022. Т. 15. № 2. С. 75–87. doi: 10.30826/CE22150207. EDN: KVBHSH.
43. Frolov S. M., Smetanyuk V. A., Sadykov I. A., Silantiev A. S., Shamshin I. O., Aksenov V. S., Avdeev K. A., Frolov F. S. Natural gas conversion and organic waste gasification by detonation-born ultra-superheated steam: Effect of reactor volume // *Fuels*, 2022. Vol. 3. No. 3. P. 375–391. doi: 10.3390/fuels3030024.
44. Фролов С. М., Сметанюк В. А., Садыков И. А., Силантьев А. С., Шамшин И. О., Аксёнов В. С., Авдеев К. А., Фролов Ф. С. Влияние объема реактора на автотермическую конверсию природного газа и аллотермическую газификацию органических отходов ультраперегретым паром // *Горение и взрыв*, 2022. Т. 15. № 3. С. 71–87. doi: 10.30826/CE22150308. EDN: JMZBKV.
45. Frolov S. M., Silantiev A. S., Sadykov I. A., Smetanyuk V. A., Frolov F. S., Hasiak J. K., Vorob'ev A. B., Inozemtsev A. V., Inozemtsev J. O. Gasification of waste machine oil by the ultra-superheated mixture of steam and carbon dioxide // *Waste*, 2023. Vol. 1. P. 515–531.
46. Силантьев А. С., Садыков И. А., Сметанюк В. А., Фролов Ф. С., Фролов С. М., Хасяк Я. К., Воробьёв А. Б., Иноземцев А. В., Иноземцев Я. О. Влияние расхода ультраперегретого водяного пара на паровую газификацию органических отходов // *Горение и взрыв*, 2023. Т. 16. № 1. С. 38–54. doi: 10.30826/CE23160105. EDN: XMZHZU.
47. Frolov S. M., Silantiev A. S., Sadykov I. A., et al. Composition and textural characteristics of char powders produced by thermomechanical processing of sunflower seed husks // *Powders*, 2023. Vol. 2. P. 624–638. doi: 10.3390/powders2030039.

Поступила в редакцию 04.10.2023