

# ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЩЕНИЯ С ОЭЭО

*Т. С. Смирнова, к. т. н.,  
национальный эксперт ЮНИДО*



Электронные отходы – один из значимых источников загрязнения окружающей среды, но, с другой стороны, ОЭЭО также могут рассматриваться в качестве вторичного ресурса, так как они содержат ценные компоненты. Таким образом, переработка электронных отходов не только является важным элементом в общей структуре управления отходами, но и представляет интерес с точки зрения материального и ресурсного потенциала.

*(Продолжение.  
Начало – в ТБО № 7, 2015)*

## ОСОБЕННОСТИ РУЧНОГО ДЕМОНТАЖА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В НЕКОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ОЭЭО

В неконтролируемых процессах переработки демонтаж ОЭЭО чаще всего осуществляется либо с помощью таких инструментов, как молотки, зубила, отвертки, либо голыми руками. Так разделяются и направляются на дальнейшую переработку:

- материалы, содержащие медь (в том числе моторы, провода и кабели, хомуты ЭЛТ);
- сталь (в том числе внутренние компьютерные рамки, корпуса блоков питания, части принтеров и т. д.);
- пластики (в том числе корпуса компьютеров, принтеров, факсов, мониторов, клавиатур и т. д.);

- алюминий (части принтеров и т. д.);
- тонеры для принтеров (от израсходованных картриджей);
- печатные платы.

На этом этапе разборка и восстановление ценных компонентов из ЭЛТ и печатных плат имеют особое значение, так как свинец, содержащийся в ЭЛТ, при ее разрушении поступает в окружающую среду.

Разбитые части ЭЛТ после удаления медных хомутов часто сваливают на местности. В Индии ЭЛТ плавятся для восстановления стекла, но до восстановления они хранятся на открытых грунтовых площадках. Распространенным методом восстановления припоя и компонентов из печатных плат является нагревание до начала плавления припоя. Нагревание, как правило, осуществляется с помощью угольных грилей, пропановых факелов, керосиновых горелок или других простых устройств.

Расплавленный припой затем собирается, а отдельные компоненты, присоединенные к печатным платам, вручную удаляются с помощью плоскогубцев. Чипы и другие компоненты затем сортируются на ценные – для перепродажи – и те, которые будут направлены в ванны с раствором кислот для извлечения драгоценных металлов. Некоторые детали электронных отходов перепродаются для повторного использования.

Отходы печатных плат с удаленными микросхемами сжигаются или обрабатываются кислотами, для того чтобы восстановить оставшиеся металлы.

Процессы ручного демонтажа, используемые в развивающихся странах, во многом те же, что и на предприятиях развитых стран, но отличаются тем, что проводятся на открытых площадках, в амбарах, а не в специальных помещениях. К тому же работники не обеспечены средствами индивидуальной защиты, поэтому нахо-

дятся под воздействием больших количеств дыма и пыли, содержащих опасные вещества.

Например, во время демонтажа ЭЛТ рабочие подвергаются воздействию порошка люминофора, покрывающего внутреннюю поверхность передней панели ЭЛТ, оксида бария в электронной пушке и свинца, присутствующего в составе стекла. Разбитые части ЭЛТ часто сваливаются на землю, поэтому большое количество свинца, цинка и других соединений попадает в окружающую среду. Повышенные концентрации свинца, цинка и иттрия были обнаружены в почве в месте складирования ЭЛТ в Индии.

Нагревание печатных плат на открытом огне является другой распространенной операцией демонтажа электронных отходов в развивающихся странах, которая может привести к загрязнению окружающей среды. При нагревании с поверхности печатных плат испаряются пары металлов, в первую очередь свинца и олова, присутствующих в припое, и других опасных соединений, например бромированных антипиренов.

После хищнического извлечения ценных компонентов печатные платы отправляются на свалки, где происходит выщелачивание из них вредных соединений, загрязняющих окружающую среду. При разборке картриджей и извлечении из них тонеров рабочие постоянно окружены облаком черного красителя, при этом они не используют средства защиты органов дыхания. И хотя пыль не содержит токсичных веществ, кроме черного углерода (который является канцерогеном), она оказывает раздражающее действие на дыхательные пути за счет своей дисперсности.

Образцы пыли, собранной с пола рабочих помещений в Китае и Индии, где проводились работы по извлечению тонера, содержали повышенные концентрации различных металлов, в основном свинца и олова, меди, сурьмы, а в некоторых случаях кадмия и ртути. Концентрации свинца в сотни раз превышали фоновые уровни в аналогичных помещениях в других странах. Образец пыли из Китая содержал 29 % (по весу) олова, 7,6 % свинца и 1,1 % меди. Образец из мастерской по демонтажу батарей в Ин-

дии – 8,8 % (по весу) свинца и 20 % кадмия. Последнее значение почти в 40 тыс. раз выше фоновой концентрации. Полихлорированные бензолы и полибромированные дибензоэфиры также были обнаружены в некоторых образцах пыли. Даже в домах рабочих, занятых в этих процессах, уровни некоторых металлов, найденных в пыли (меди, свинца, олова и сурьмы), были повышены по сравнению с домами работников других специальностей, что, по-видимому, связано с тем, что пыль в процессе работы осаждается на одежде и работники впоследствии приносят ее домой. Аналогичные данные были получены по результатам анализа образцов пыли мастерских по переработке печатных плат и проб почв с близлежащих дорог в населенном пункте Guiyu в Китае. Например, концентрации металлов в пыли превышали пороговые уровни в 43–389 раз для свинца, 6–188 раз для меди и 1,4–14 раз для цинка. Кроме того, были обнаружены высокие уровни содержания некоторых тяжелых металлов в продуктах

местного продовольственного рынка и в пыли школьного двора в населенном пункте. И свинец, и медь представляют серьезную опасность для здоровья рабочих, занятых в операциях по переработке электронных отходов, и местных жителей Guiyu, особенно детей.

Картриджи обычно вскрываются отвертками, для того чтобы удалить из них остаток тонера. Тонер собирают в ведра с помощью кисти, а затем выбрасывают прямо на землю. К концу рабочего дня окрашенными становятся кожа и одежда рабочих.

Паспорта безопасности продукции (MSDS – Material Safety Data Sheet), предоставленные компаниями Xerox и Canon, показывают, что хотя сажа и другие ингредиенты черных картриджей не являются токсичными сами по себе, их регулярное вдыхание может привести к раздражению дыхательных путей. Согласно другой документации, сажа является канцерогеном для человека. Сведения о том, какие именно химические вещества присутствуют в цветных тонерах, отсутствуют.

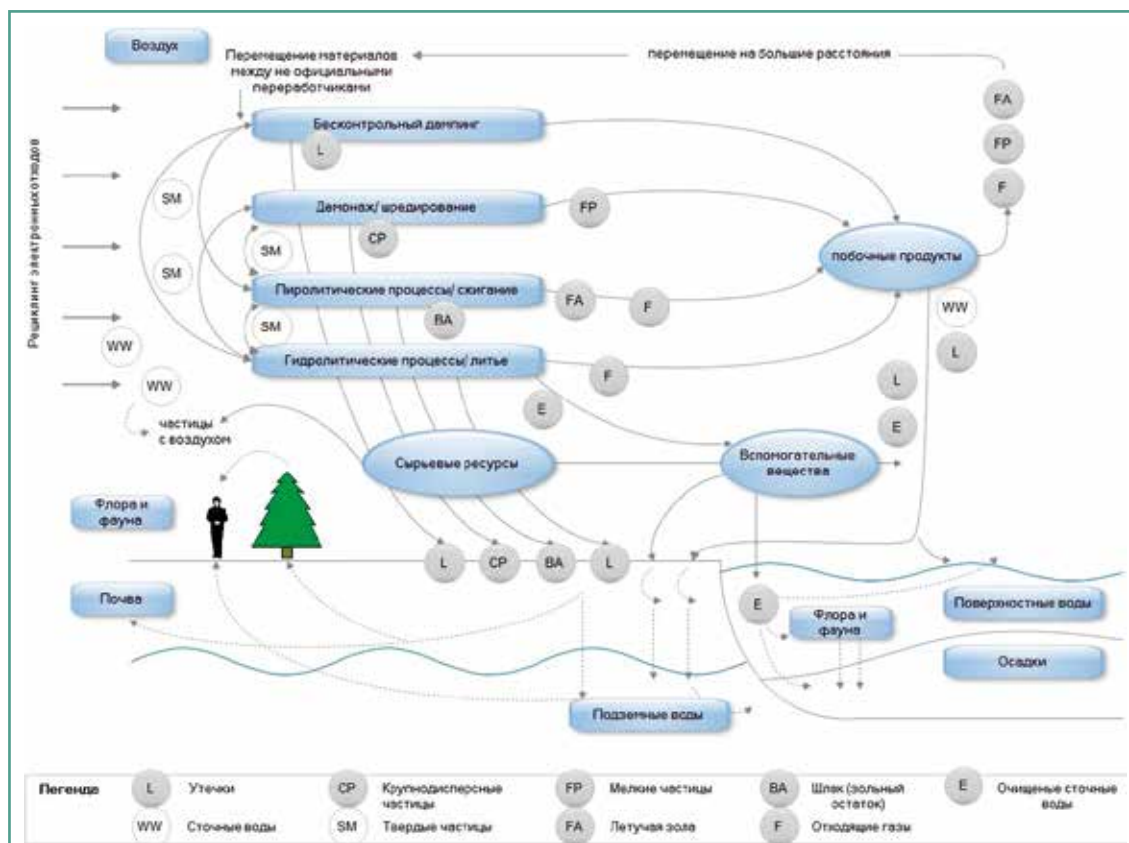


Рис. 2. Эмиссия выбросов и пути переноса загрязняющих веществ, образующихся в результате небезопасной переработки электронных отходов

## РИСКИ, СВЯЗАННЫЕ С ПИРО- И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ УСЛОВИЯХ

Для восстановления металлов из ОЭО применяются металлургические процессы. Пирометаллургические процессы, в которых металлы расплавляют, и гидрометаллургические процессы, в которых металлы растворяют, зачастую используются в комбинации. Пирометаллургическая обработка в медеплавильных печах с последующим электролитическим рафинированием является одним из основных методов восстановления цветных металлов, в том числе драгоценных металлов из электронных отходов. В пирометаллургическом процессе измельченные отходы сжигают в печи или в расплавленной ванне для удаления пластмасс. В то же время металлы, такие как железо, свинец и цинк, переводятся в оксидные формы, которые остаются в шлаке. Расплав, содержащий в основном медь, а также серебро, золото, палладий, никель, селен, теллур и цинк, в дальнейшем перерабатывается в реакторе-конвертере и анодной печи, где его отливают в анодные формы с содержанием меди, превышающим 99 %. Остальные 0,9 % содержат другие восстанавливаемые металлы, в том числе и драгоценные. Металлы из анодных форм затем, как правило, рафинируют и восстанавливают путем электролиза в кислом растворе.

Металлургические процессы могут выполняться на предприятиях металлургической промышленности в процессе извлечения металлов из руд.

Электронный лом в таком случае представляет собой лишь небольшую часть сырья для этих производств. Есть и крупные металлургические предприятия, занимающиеся обработкой больших количеств электронных отходов.

Таковыми интегрированными заводами, на которых перерабатываются различные виды содержащих медь материалов, являются, например, Boliden в Швеции, UMICORE в Бельгии, Noranda в Канаде, Norddeutsche Affinerie AG в Германии и Dowa Eco-System в Японии. Термин «интегрированный» применяется к заводам, на которых используется сложная комбинация нескольких взаимосвязанных металлургических и химических операций.

Гидрометаллургические процессы, как правило, применяются для окончательной очистки металлов после пирометаллургических процессов, но они могут быть использованы и в качестве альтернативы последним. И, хотя пока широкого применения они не находят, гидрометаллургические процессы имеют некоторые преимущества по сравнению с пирометаллургическими, к примеру, являются менее энергоемкими, более эффективными с точки зрения разделения и легче контролируемы.

Основные стадии гидрометаллургической переработки электронных отходов включают серию кислотного и щелочного выщелачиваний из небольших по размеру металлических гранул.

В качестве растворителей, как правило, выступают цианиды, тиомочевина, тиосульфат, гидроксид натрия и кислоты, такие как царская водка, серная, азотная и соляная кислоты. Из растворов металлы, представляющие экономический интерес, выделяют и концентрируют с помощью таких процессов, как экстракция растворителем, осаждение, цементация, адсорбция, ионный обмен, фильтрация и дистилляция.

Выбросы от пирометаллургических процессов имеют много общего с выбросами от процессов сжигания. Широкий спектр опасных соединений, в том числе органических соединений и металлов, может поступать в окружающую среду в процессе терми-

ческой обработки. Особую опасность представляют выбросы свинца, кадмия, ртути и бериллия, а также бромированных антипиренов, бромированных и хлорированных диоксинов. Органические соединения образуются из-за присутствия в составе металлического скрапа значительного количества пластика. Они также появляются в отходящих газах вследствие высокотемпературной термической обработки многокомпонентных отходов. Это особенно справедливо для процессов, которые реализуются на стандартных медеплавильных заводах, предназначенных для переработки горных концентратов и простого медного лома, в то время как на новых интегрированных металлургических заводах, предназначенных для переработки электронных отходов, используются более совершенные технологии с температурным режимом горения 1 200–1 300 °С, системой быстрого охлаждения отходящих газов и эффективной системой очистки дымовых выбросов.

Исследования эмиссии соединений металлов были проведены на медеплавильном заводе Noranda Inc. (Квебек, Канада), где в качестве одного из компонентов сырья используются электронные отходы. При проведении мониторинга содержания 35 различных элементов в снегу в радиусе 50 км вокруг завода было обнаружено, что концентрации многих элементов превышали фоновые уровни даже на наиболее удаленных от завода участках.

Самые высокие концентрации загрязнителей были обнаружены в непосредственной близости к плавильной печи, где уровни меди, свинца и цинка были выше в 500, 200 и 100 раз соответственно, чем значения фоновых концентраций этих металлов для региона. При анализе элементного состава твердых частиц в воздухе и снегу около завода было обнаружено, что 58 % частиц в шлейфе отходящих газов плавильной печи содержали металлы, среди них доминирующими компонентами оказались сульфиды цинка, железа и меди. Свинец обнаруживался в очищенном воздухе даже на расстоянии более 60 км от завода.

Что касается органических соединений, в научной литературе недоста-



точно данных о выбросах для пирометаллургических объектов переработки, которые используют электронные отходы в качестве одного из видов сырья. Тем не менее, по данным исследования одного китайского предприятия, анализ золы из электродуговой печи показал, что выбросы полихлорированных и полибромированных дибензодиоксинов довольно значительны (1,6 и 0,29 нг ТЕQ (эквивалент токсичности)/г золы-уноса соответственно).

В исследовании ученых из Тайваня было показано, что атмосферные концентрации полихлорированных и полибромированных дибензодиоксинов были выше в промышленной зоне, в которой расположено несколько предприятий металлургической промышленности, по сравнению с концентрациями этих соединений в городских районах в целом, а также в сельской местности.

При осуществлении гидрометаллургических процессов образуются пары кислот, отходы жидких кислот и другие токсичные водные растворы (например, цианиды). Кислотные пары являются опасными для здоровья человека, так как они раздражают верхние дыхательные пути и могут привести к повреждению легочной ткани и легких. Жидкие отходы зачастую являются причиной коррозии, а также могут вызвать значительное загрязнение окружающей среды металлами, если их утилизировать небезопасным образом.

### КИСЛОТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ В НЕКОНТРОЛИРУЕМЫХ УСЛОВИЯХ

В хищнических процессах извлечения металлов из электронных отходов используются примитивные гидрометаллургические процессы. Печатные платы и другие компоненты, растворенные в сильных кислотах, нагреваются на открытом пламени. Рабочие перемешивают расплавленную смесь в течение нескольких часов, прежде чем ценные металлы можно будет осадить и извлечь из раствора. Наиболее распространенными кислотами, используемыми для этих целей, являются концентрированные азотная и соляная кислоты –

либо по отдельности для извлечения меди и других металлов, либо в растворе в соотношении 1:3 (царская водка) для извлечения золота. Отходы кислот – смолистые вещества, образующиеся при проведении процессов экстракции, – часто сбрасывают на открытый грунт или в водоемы, вдоль которых эти объекты располагаются.

Во время проведения работ в воздухе образуются облака кислых паров, которые выглядят как смог даже на очень больших расстояниях. В почвах территорий, прилегающих к месту проведения операций, показатель pH имеет чрезвычайно низкие значения.

Ежедневное вдыхание свинцовых паров и паров кислот может привести к серьезным заболеваниям химической этиологии. Единственным защитным средством, которое используют при этом рабочие, являются резиновые сапоги и перчатки.

Результаты анализа проб воды в реке Lianjiang в районе Гуйи, где печатные платы обрабатывались кислотой, показали высокое содержание тяжелых металлов, которые содержатся в различных частях компьютеров.

Концентрации свинца в 2 400 раз превышали критерии, установленные Всемирной организацией здравоохранения для питьевой воды (ВОЗ).

Высокие концентрации тяжелых металлов были обнаружены и в донных отложениях.

Содержание бария было почти в десять раз выше, чем пороговые значения для определения экологического риска в почве, установленные Американским агентством по защите окружающей среды (EPA). По олову были обнаружены загрязнения на уровне 152-кратного превышения пороговых значений EPA. В одном из образцов содержание хрома в 1 338 раз превышало пороговые значения EPA. Наблюдалось также превышение пороговых значений и для других тяжелых металлов.

Последствия загрязнения окружающей среды от операций выщелачивания описаны в ряде работ. Образцы твердых отходов от кислотной обработки электронных отходов, сброшенные в открытые карьеры в селе Longmen в Китае, содержали высокие



www.bazel.info

концентрации ряда тяжелых металлов (свинца, олова, меди, сурьмы и никеля). Уровни меди, свинца и олова более чем в сто раз превышали фоновые значения для незагрязненных почв и донных отложений.

В некоторых донных отложениях были обнаружены остатки полихлорированных бензолов, полибромированных дибензоэфиров и эфиров фталевой кислоты. Кроме того, в кислых сточных водах из того же источника, что и донные отложения, было обнаружено содержание фталатов сложных эфиров, производных трифенилфосфата и высокие уровни нескольких металлов. В речной воде вниз по течению было также установлено повышенное содержание тяжелых металлов (сурьмы, ртути и никеля) и органических загрязнителей. Повышенные уровни загрязнения также были обнаружены в речных отложениях в местах размещения объектов кислотного выщелачивания в Китае. Концентрации металлов достигали стократного превышения фоновых уровней незагрязненных рек в регионе.

Аналогичная картина загрязнения была обнаружена на месте расположения объекта кислотного выщелачивания в промышленной зоне Mandoli (Нью-Дели, Индия). При исследовании почвы на месте кислотной обработки электронных отходов было установлено, что она в значительной степени загрязнена полибромированными дибензоэфирами и полихлорированными диоксинами. Уровни загрязнения в 1 000 раз превышали фоновые. ♻️

(Окончание – в следующем номере)