DEVELOPMENT OF AN INTEGRATED TECHNOLOGY FOR METAL RECOVERY AND GENERATION OF VALUABLE PRODUCTS FROM E-WASTE

PRASHANT RAM JADHAO

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

OCTOBER 2022

© Indian Institute of Technology Delhi (IITD), New Delhi, 2022

DEVELOPMENT OF AN INTEGRATED TECHNOLOGY FOR METAL RECOVERY AND GENERATION OF VALUABLE PRODUCTS FROM E-WASTE

by

PRASHANT RAM JADHAO

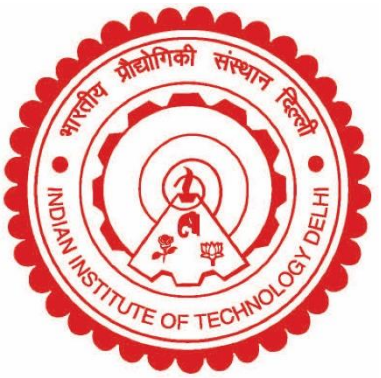
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

Submitted

In fulfilment of the requirements of the degree of

DOCTOR OF PHILOSOPHY

TO THE



INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

OCTOBER 2022

Certificate

This is to certify that the thesis entitled "**Development of an Integrated Technology for Metal Recovery and Generation of Valuable Products from E-waste**" submitted by **Mr. Prashant Ram Jadhao** to the Indian Institute of Technology Delhi, for the award of the degree of **Doctor of Philosophy**, is a record of the original bonafide research work carried out by him. He has worked under my supervision and has fulfilled the requirements, which to my knowledge, has reached the requisite standard for the submission of this thesis. The results contained in this thesis have not been submitted in part or full to any University or Institute for the award of any degree or diploma.

Prof. K. K. Pant
Supervisor
Department of Chemical Engineering
Indian Institute of Technology Delhi

Prof. K. D. P. Nigam
Co-supervisor
Department of Chemical Engineering
Indian Institute of Technology Delhi

Acknowledgements

This gives me immense pleasure to express my heartiest gratitude and a deep sense of respect to **Prof. K. K. Pant** and **Prof. K. D. P. Nigam** under whose able guidance I ventured to undertake this effort. I am grateful to them for their invaluable guidance, valuable suggestions, constructive criticism, constant encouragement, and moral support, without which it had not been possible for me to reach this level of achievement in this work.

I am also thankful to the Head of the Department of Chemical Engineering Indian Institute of Technology, Delhi for providing the necessary facilities and support to carry out research. I would like to extend my sincere gratitude to my research committee members Prof. Shantanu Roy, Prof. Anil Verma, and Prof. S. N. Naik for their valuable suggestions and critical review of my work. I am also thankful to all the members of the Central Research Facility (CRF) for providing me with the facilities to carry out my research work.

I express my special thanks to my senior lab members Dr. Garima Chauhan, Dr. Dinesh Kumar, Dr. Tarak Mondal, Dr. Samuel Kassaye, Dr. Sonal, Dr. Rohit Kumar, Dr. Sonit Balyan, Dr. Ejaz Ahmad, Dr. Ashish Pandey, Dr. Kaushal Parmar, Dr. Sourabh Mishra, Dr. Sonal Asthana, Dr. Arun, Dr. Arindam Modak, Dr. Ashish Bohre, and Dr. Kunwar Pal for their time-to-time outstanding scientific guidance and for making research work more cordial. I would like to thank my lab members Dr. Shireen Qureshi, Mr. Akshay Mankar, Mrs. Uma Dwivedi, Mr. Ramdayal Panda, Mr. Rajan Singh, Ms. Komal Tripathi, Mr. Sagar Dhanushkar, Ms. Snigdha Mishra, Mr. Vaibhav Pandey, Ms. Shreya Singh, Ms. Akshata Ramteke, Ms. Amrita Preetam, Mr. Venkanna, Mr. Pranit, Mr. Avijit, Mr. Marut Jain, Mr. Abhisek Sahoo, Ms. Shally Gupta, Ms. Nidhi, Ms. Aisha, Ms. Neethu, and all other research scholars from Catalytic Reaction Engineering Laboratory for their support, time to time help and encouragement during my research work. I am grateful to my friends and colleagues of

IIT Delhi Dr. Aditya Singh, Mr. Mohit Tiwari, Dr. Bhawan Singh, Mr. Amrish Kumar, Ms. Farah Naaz, and Mr. Aniket Ambekar for their help and support during my research work. I would like to extend my thanks to Mr. Vishesh Kumar, Mr. Krishna Kumar, Mr. Suchit Kumar, and Mr. Vijay Pal for their constant help in every possible way to carry forward my research.

I would like to thank my friends who became family Ms. Vallari Chourasia, Mr. Khushraj Meena, Mr. Navneet Yadav, Mrs. Ankita, Mrs. Isha Garg, Mrs. Neha Kumari, Ms. Charu Rawat, Mr. Puneet Jha, and Mr. Snehil Pandey for always being there for me and supporting me through tough times. Finally and most importantly, it is my pleasure to express my heartiest appreciation to my beloved family. My abilities and positive attitude towards life are all because of my family. I am thankful to my parents Mr. Ram Ganpat Jadhao, Mrs. Jyoti Ram Jadhao, and sister Ms. Kiran Jadhao for their blessings, constant support, motivation, and being my side throughout my life and career. Their blessings and love always provided me strength and enthusiasm to do something with more perfection. I can't thank them enough for their sacrifices during my research work.

I also want to express my sincere thanks to all those who were directly or indirectly helped me at various stages of this work thereby making it a total success.

At last thanks to the almighty God for his blessing and giving me patience, strength, and peace throughout the journey of life.

Prashant Ram Jadhao

ABSTRACT

Electronic waste (e-waste) is one of the fastest-growing waste streams with an annual growth rate of 3-5%. India is the 3rd largest producer of e-waste and produced around 3.23 million metric tonnes of e-waste in 2019. The huge generation of e-waste, presence of toxic materials, and lack of infrastructure to manage e-waste pose a serious threat to the environment as well as to human health. On the other hand, e-waste is termed as "urban mines" as it contains valuable materials such as metals and plastic which account for 75 wt.% of the total mass. Thus, e-waste recycling provides an opportunity for resource recovery and its simultaneous conservation.

In the present study, attempts have been made to develop an integrated technology for metal recovery and the generation of valuable products from e-waste. Waste printed circuit boards (WPCB) were collected from the local area and were used as a source of e-waste. The pyrolysis of e-waste was performed at lab scale as well as pilot-scale and an experimental setup with a capacity to pyrolyze 10 kg/h of e-waste was used for the pilot-scale study. Initially, the metallic fraction was recovered from WPCB using pyrolysis and chemical-free green ultrasonication technology at the lab scale. Under optimum operating pyrolysis conditions i.e. 400 °C temperature and 20 minutes of pyrolysis time, 60 wt.% solid product was obtained. The solid product was further subjected to a novel ultrasonication process which resulted in 90 wt.% metallic fraction recovery within 30 minutes. Moreover, the transfer of precious metals (Au, Ag, Pd, and Pt) was nearly 100% to the metallic fraction. Furthermore, at the pilot scale study, the yield of solid, liquid, and gaseous products was approximately 75 wt.%, 5 wt.%, and 20 wt.% respectively at the optimized conditions of 500 °C temperature, 10 kg/h feed rate, and 20 min of residence time. The gaseous product mainly consisted of H_2, CH_4, CO, and CO_2, having a heating value of 28 MJ/kg. The liquid product

obtained is majorly comprised of phenol and benzene derivative compounds. The heating value of the liquid product is around 32 MJ/kg which can be used for the generation of energy or as feedstock for the recovery of chemicals. Moreover, the present study has successfully demonstrated the removal of bromine from the liquid product by adding polypropylene during the pyrolysis process.

Metals are the most valuable components of e-waste and for metal recovery, ammonia-ammonium sulfate and methanesulfonic acid (MSA) leaching were used. In the case of ammonia-ammonium sulfate leaching, the maximum recovery of Cu, Ni and Zn was around 100%, 90%, and 75% respectively under the optimized conditions of 90 g/L ammonia, 180 g/L ammonium sulfate, 0.4 M H_2O_2, 4 h of reaction time, L/S ratio of 20 mL/g, 80 °C temperature and agitation speed of 700 rpm. Moreover, electrowinning was employed for the selective Cu recovery which results in the recovery of Cu with nearly 98% purity. In the case of MSA leaching, almost complete extraction of Cu and Zn was achieved whereas 90% Ni was extracted under the optimized process condition of 1 M MSA, 0.6 M H_2O_2, 2 h of reaction time, L/S ratio of 20 mL/g, 50 °C temperature and 500 rpm stirring speed. In addition, the recovery of Cu and Zn was performed using the combination of cementation and electrowinning which resulted in the recovery of Cu and Zn with 99.9% purity. The kinetic study revealed that metal extraction is a diffusion-controlled process.

The comparative analysis between ammonia-ammonium sulfate leaching and MSA leaching at optimized conditions revealed that the reaction time, temperature, and stirring speed are significantly lower in the case of MSA leaching which makes it a more efficient and economical process. Furthermore, the MSA is contemplated as a biodegradable green solvent and an aqueous solution of MSA does not evolve any toxic compounds under normal conditions. These properties make MSA more suitable to develop an environmentally benign

process for the recovery of metals from WPCB. Therefore, MSA leaching is recommended for the recovery of metals from WPCB over ammonia-ammonium sulfate leaching.

Overall, based on the investigations in the present study an integrated approach consisting of pyrolysis and MSA leaching is recommended for e-waste recycling. The proposed approach can efficiently reduce the problem of e-waste disposal along with the generation of valuable products, energy, and recovery of metals. The economic analysis of the integrated process was carried out for 1 TPD e-waste recycling plant. Based on the economic analysis the payback period for the 1 TPD e-waste recycling plant is around 3.05 years and IRR was calculated as 30.45%. Both processes i.e. pyrolysis and MSA leaching processes are eco-friendly and therefore, the proposed integrated approach will provide a sustainable solution for e-waste management along with metal recovery and generation of valuable liquid and gaseous products.

सारांश

इलेक्ट्रॉनिक कचरा (ई-कचरा) 3-5% की वार्षिक वृद्धि दर के साथ सबसे तेजी से बढ़ने वाले अपशिष्ट पदार्थों में से एक है. पूरी दुनिया में भारत ई-कचरे का तीसरा सबसे बड़ा उत्पादक है और 2019 में भारत ने लगभग 3.23 मिलियन मीट्रिक टन ई-कचरे का उत्पादन किया. ई-कचरे कि बड़े पैमाने पर उत्पादकता, जहरीले पदार्थों की उपस्थिति, और ई-कचरे के प्रबंधन के लिए बुनियादी ढांचे की कमी पर्यावरण के साथ-साथ मानव स्वास्थ्य के लिए भी बेहद हानिकारक है. दूसरी ओर, ई-कचरे को "शहरी खदानें" कहा जाता है क्योंकि इसमें धातु और प्लास्टिक जैसी मूल्यवान सामग्री होती है जो कुल द्रव्यमान का 75 wt.% होती है. इस प्रकार, ई-अपशिष्ट पदार्थों के पुनर्चक्रण से न केवल संसाधन पुन प्राप्ति होती है वरन इसके संरक्षण का कार्य भी पूर्ण होता है.

वर्तमान अध्ययन में, ई-कचरे से धातुओं तथा अन्य मूल्यवान पदार्थों के उत्पादन के लिए एकीकृत प्रौद्योगिकी विकसित करने का प्रयास किया गया है. अपशिष्ट मुद्रित सर्किट बोर्ड (डब्ल्यूपीसीबी) पास के स्थानीय क्षेत्र से एकत्र किए गए और ई-कचरे के स्रोत के रूप में उपयोग किए गए थे. ई-कचरे का पायरोलिसिस, प्रयोगशाला के साथ-साथ पायलट स्तर पर किया गया था और पायलट स्तर के अध्ययन के लिए 10 किलो प्रति घंटा ई-कचरे को पायरोलाइज करने की क्षमता वाला एक प्रायोगिक संयंत्र प्रयोग किया गया था. प्रारंभ में, प्रयोगशाला स्तर पर पायरोलिसिस और रासायन रहित तथा पर्यावरण अनुकूल अल्ट्रासोनिकेशन तकनीक का उपयोग करके डब्ल्यूपीसीबी से धातु प्राप्त की गई. इष्टतम ऑपरेटिंग पायरोलिसिस स्थितियों यानी 400 °C तापमान और 20 मिनट के पायरोलिसिस समय के तहत, 60 wt.% ठोस उत्पाद प्राप्त किया गया था. ठोस उत्पाद को आगे अल्ट्रासोनिकेशन प्रक्रिया के अधीन किया गया, जिसके परिणामस्वरूप 30 मिनट के भीतर 90 wt.% धातु अंश की प्राप्ति हुई. इसके अलावा, कीमती धातुओं (Au, Ag, Pd, और Pt) का स्थानांतरण धातु अंश में लगभग 100% था. इसके अलावा, 500 °C तापमान, 20 मिनट समय, तथा फ़ीड दर 10 किलोग्राम प्रति घंटा की अनुकूलित परिस्थितियों में,

प्रायोगिक पैमाने के अध्ययन में, ठोस, तरल और गैसीय उत्पादों की उपज क्रमशः लगभग 75 wt.%, 5 wt.%, और 20 wt.% थी. गैसीय उत्पाद में मुख्य रूप से H_2, CH_4, CO, और CO_2 होते हैं, जिनका उष्णता मान 28 मेगाजूल प्रति किलोग्राम होता है. प्राप्त तरल उत्पाद में मुख्य रूप से फिनोल और बेंजीन व्युत्पन्न यौगिक शामिल होते हैं. तरल उत्पाद का उष्णता मान लगभग 32 मेगाजूल प्रति किलोग्राम है जिसका उपयोग ऊर्जा उत्पादन के लिए या रसायनों की प्राप्ति के लिए फीडस्टॉक के रूप में किया जा सकता है. इसके अलावा, वर्तमान अध्ययन में पायरोलिसिस प्रक्रिया के दौरान पॉलीप्रोपाइलीन जोड़कर तरल उत्पाद से ब्रोमीन को हटाने का सफलतापूर्वक प्रदर्शन किया है.

धातु ई-कचरे के सबसे मूल्यवान घटक हैं और धातु की प्राप्ति के लिए, अमोनिया-अमोनियम सल्फेट और मीथेनसल्फोनिक एसिड (एमएसए) लीचिंग का उपयोग किया गया था. अमोनिया-अमोनियम सल्फेट लीचिंग के प्रयोग में, 90 ग्राम प्रति लीटर अमोनिया, 180 ग्राम प्रति लीटर अमोनियम सल्फेट, 0.4 मोलर हाइड्रोजन परॉक्साइड, प्रतिक्रिया समय 4 घंटे, एल/एस अनुपात 20 मिलीलीटर प्रति ग्राम, 80 °C तापमान और 700 आरपीएम की आलोड़न गति की अनुकूलित स्थितियों के तहत Cu, Ni और Zn की अधिकतम प्राप्ति क्रमशः लगभग 100%, 90% और 75% थी. इसके अलावा, इलेक्ट्रोविनिंग को चयनात्मक Cu पुनर्प्राप्ति के लिए नियोजित किया गया था जिसके परिणामस्वरूप Cu की लगभग 98% शुद्धता के साथ प्राप्ति हुई. एमएसए लीचिंग के प्रयोग में, 1 मोलर एमएसए, 0.6 मोलर हाइड्रोजन परॉक्साइड, प्रतिक्रिया समय 2 घंटे, एल/एस अनुपात 20 मिलीलीटर प्रति ग्राम, 50 °C तापमान और 500 आरपीएम आलोड़न गति की अनुकूलित स्थितियों के तहत Cu और Zn का लगभग पूर्ण निष्कर्षण हासिल किया गया था, जबकि Ni को 90% प्राप्त किया गया. इसके अलावा, सीमेंटेशन और इलेक्ट्रोविनिंग के संयोजन का उपयोग करके Cu और Zn की रिकवरी की गई, जिसके परिणामस्वरूप Cu और Zn की 99.9% शुद्धता के साथ रिकवरी हुई. गतिज अध्ययन से पता चला कि धातु निष्कर्षण एक प्रसार-नियंत्रित प्रक्रिया है.

अनुकूलित परिस्थितियों में अमोनिया-अमोनियम सल्फेट लीचिंग और एमएसए लीचिंग के बीच तुलनात्मक विश्लेषण से पता चला है कि एमएसए लीचिंग के मामले में प्रतिक्रिया समय, तापमान और आलोड़न की गति काफी कम है जो इसे अधिक कुशल और किफायती प्रक्रिया बनाती है. इसके अलावा, एमएसए को एक बायोडिग्रेडेबल ग्रीन सॉल्वेंट के रूप में माना जाता है और एमएसए का जलीय घोल सामान्य परिस्थितियों में किसी भी जहरीले यौगिक को विकसित नहीं करता है. ये गुण एमएसए को डब्ल्यूपीसीबी से धातुओं की प्राप्ति के लिए पर्यावरण की दृष्टि से अनुकूल प्रक्रिया विकसित करने के लिए अधिक उपयुक्त बनाते हैं. इसलिए, अमोनिया-अमोनियम सल्फेट लीचिंग की तुलना में डब्ल्यूपीसीबी से धातुओं की प्राप्ति के लिए एमएसए लीचिंग प्रभावी साबित हुई है.

कुल मिलाकर, वर्तमान अध्ययन में जांच के आधार पर ई-अपशिष्ट पुनर्चक्रण के लिए पायरोलिसिस और एमएसए लीचिंग से युक्त एकीकृत दृष्टिकोण उचित माना गया है. प्रस्तावित तकनीक मूल्यवान उत्पादों, ऊर्जा और धातुओं की प्राप्ति के साथ-साथ ई-कचरे के निपटान की समस्या को कुशलता से कम कर सकता है. 1 टीपीडी ई-अपशिष्ट पुनर्चक्रण संयंत्र के लिए एकीकृत प्रक्रिया का आर्थिक विश्लेषण किया गया. आर्थिक विश्लेषण के आधार पर 1 टीपीडी ई-अपशिष्ट पुनर्चक्रण संयंत्र के लिए प्रत्यावर्तन अवधि समय लगभग 3.05 वर्ष है और आईआरआर की गणना 30.45 प्रतिशत के रूप में की गई थी. दोनों प्रक्रियाएं यानी पायरोलिसिस और एमएसए लीचिंग पर्यावरण के अनुकूल हैं और इसलिए, प्रस्तावित एकीकृत तकनीक धातु की प्राप्ति और मूल्यवान तरल और गैसीय उत्पादों के उत्पादन के साथ-साथ ई-कचरा प्रबंधन के लिए एक स्थायी समाधान प्रदान करेगा.

TABLE OF CONTENT

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES