

WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

***WPLYW SPOSOBU WYSOKOTEMPERATUROWEGO
PRZETWORZENIA ODPADÓW ELEKTRONICZNYCH
NA EFEKTYWNOŚĆ ODZYSKU METALI***

MGR INŻ. AGNIESZKA GURGUL

PROMOTOR:

PROF. DR HAB. INŻ. WŁODZIMIERZ SZCZEPANIAK

PROMOTOR POMOCNICZY:

DR INŻ. MONIKA ZABŁOCKA-MALICKA

WROCŁAW, 2021

Podziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Panu prof. dr hab. inż. Włodzimierzowi Szczepaniakowi za nieocenioną pomoc udzieloną w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej, cierpliwość i wyrozumiałość oraz inspirację do zgłębiania zagadnień naukowych.

Chciałabym podziękować Pani dr inż. Monice Zabłockiej-Malickiej za inspirację do badań oraz niezastąpioną pomoc w planowaniu i przeprowadzeniu doświadczeń.

Chciałabym również podziękować rodzinie oraz przyjaciołom, za nieustanne wsparcie oraz motywację.

SPIS TREŚCI

1	WSTĘP	4
2	WPROWADZENIE	4
2.1	DEFINICJE I OBOWIĄZUJĄCE REGULACJE PRAWNE	5
2.2	OBWODY DRUKOWANE	8
2.2.1	<i>Laminaty</i>	9
2.2.2	<i>Wytwarzanie obwodów drukowanych</i>	10
2.3	WYBRANE METODY PRZETWARZANIA ODPADÓW ELEKTRONICZNYCH	11
2.3.1	<i>Metody mechaniczne i przetwarzanie wstępne</i>	13
2.3.2	<i>Metody hydrometalurgiczne</i>	13
2.3.3	<i>Metody biotechnologiczne</i>	16
2.3.4	<i>Metody pirometalurgiczne</i>	17
2.4	CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW WYSOKOTEMPERATUROWYCH	20
2.4.1	<i>Spopielanie</i>	21
2.4.2	<i>Piroliza</i>	21
2.4.3	<i>Zgazowanie</i>	24
3	CEL I ZAKRES PRACY	25
4	MATERIAŁ PODDAWANY BADANIOM	25
5	METODY BADAWCZE	26
5.1	METODY ANALITYCZNE	26
5.1.1	<i>Stężenia metali</i>	26
5.1.2	<i>Analizy GC/MS</i>	26
5.1.3	<i>Oznaczenie zawartości fluorowców</i>	26
5.2	UKŁADY EKSPERYMENTALNE	27
5.2.1	<i>Laboratoryjny układ eksperymentalny zastosowany w badaniu procesów termicznych</i> ..	27
5.2.2	<i>Procedura ługowania kwasem siarkowym (VI) w podwyższonej temperaturze</i>	28
5.2.3	<i>Procedura ługowania kwasem siarkowym (VI) z dodatkiem H₂O₂</i>	30
5.2.4	<i>Procedura przetapiania w atmosferze redukcyjnej i utleniającej</i>	30
6	PRZEBIEG EKSPERYMENTÓW	31
6.1	EKSPERYMENTY PROCESÓW TERMICZNYCH	31
6.1.1	<i>Piroliza</i>	31
6.1.2	<i>Zgazowanie</i>	33
6.1.3	<i>Spopielanie</i>	39
6.2	ŁUGOWANIE KWASEM SIARKOWYM (VI) W PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE	40
6.2.1	<i>Mineralizacja pozostałości stałej otrzymanej po ługowaniu</i>	41
6.3	ŁUGOWANIE KWASEM SIARKOWYM (VI) Z DODATKIEM H ₂ O ₂	42
6.4	PRZETAPIANIE PRODUKTÓW STAŁYCH OTRZYMANYCH PO PROCESACH TERMICZNYCH	46
6.4.1	<i>Przetapianie w atmosferze redukcyjnej</i>	48
6.4.2	<i>Przetapianie w atmosferze utleniającej</i>	52
7	WYNIKI	54
7.1	WYNIKI DLA KONDENSATÓW POWSTAŁYCH W PROCESACH TERMICZNYCH	54
7.2	WYNIKI ŁUGOWANIA KWASEM SIARKOWYM (VI) W PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE	62
7.2.1	<i>Wyniki mineralizacji pozostałości otrzymanej po ługowaniu</i>	64

7.3	ŁUGOWANIE KWASEM SIARKOWYM (VI) Z DODATKIEM H ₂ O ₂	64
7.4	WYNIKI EKSPERYMENTÓW PRZETAPIANIA	66
7.4.1	<i>Przetapianie w atmosferze redukcyjnej</i>	66
7.4.2	<i>Przetapianie w atmosferze utleniającej</i>	67
8	DYSKUSJA	69
8.1	PROCESY TERMICZNE	71
8.1.1	<i>Produkty stałe procesów termicznych</i>	71
8.1.2	<i>Produkty ciekłe procesów termicznych</i>	75
8.1.3	<i>Wpływ na środowisko eksperymentów procesów termicznych</i>	76
8.2	PROCESY ŁUGOWANIA.....	78
8.2.1	<i>Ługowanie kwasem siarkowym (VI) w podwyższonej temperaturze</i>	78
8.2.2	<i>Ługowanie kwasem siarkowym (VI) z dodatkiem H₂O₂</i>	94
8.2.3	<i>Porównanie eksperymentów ługowania</i>	106
8.3	PRZETAPIANIE.....	107
8.3.1	<i>Przetapianie w atmosferze redukcyjnej</i>	107
8.3.2	<i>Przetapianie w atmosferze utleniającej</i>	109
9	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	113
10	INDEKSY	118
11	LITERATURA	122

1 WSTĘP

W wyniku rewolucji technologii informatycznych na całym świecie obserwuje się ciągłe zwiększenie produkcji sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Ze względu na wzrost gospodarczy i innowacje technologiczne w sektorze urządzeń elektronicznych następuje znaczna intensyfikacja generowania odpadów zawierających elementy elektroniczne, co stanowi istotne wyzwanie dla ochrony środowiska. Jednocześnie, z uwagi na ograniczone zasoby naturalne, niezbędne okazuje się opracowanie wysoce wydajnych technologii odzysku surowców z tego strumienia odpadów.

Ważnymi elementami większości urządzeń elektrycznych i elektronicznych są płyty obwodów drukowanych (ang. PCB – Printed Circuit Board). Elementy te charakteryzują się heterogenicznością i różnorodnością budowy w zależności od potencjalnego zastosowania. Stanowią bogactwo zarówno cennych materiałów takich jak: metale, w szczególności miedź (Cu) oraz metale szlachetne (Au, Ag, Pd) czy materiały ceramiczne (włókno szklane, maty szklane), jak i niebezpiecznych, takich jak frakcje organiczne, zawierające brom i chlor. Zawartość metali (głównie Cu i metali szlachetnych) stanowi o wysokim potencjale ekonomicznym tego strumienia odpadów. Skład i budowa obwodów drukowanych zmieniają się dynamicznie wraz z rozwojem technologicznym, co sprawia, że opracowanie jednej uniwersalnej metody recyklingu tego typu odpadów jest dużym wyzwaniem.

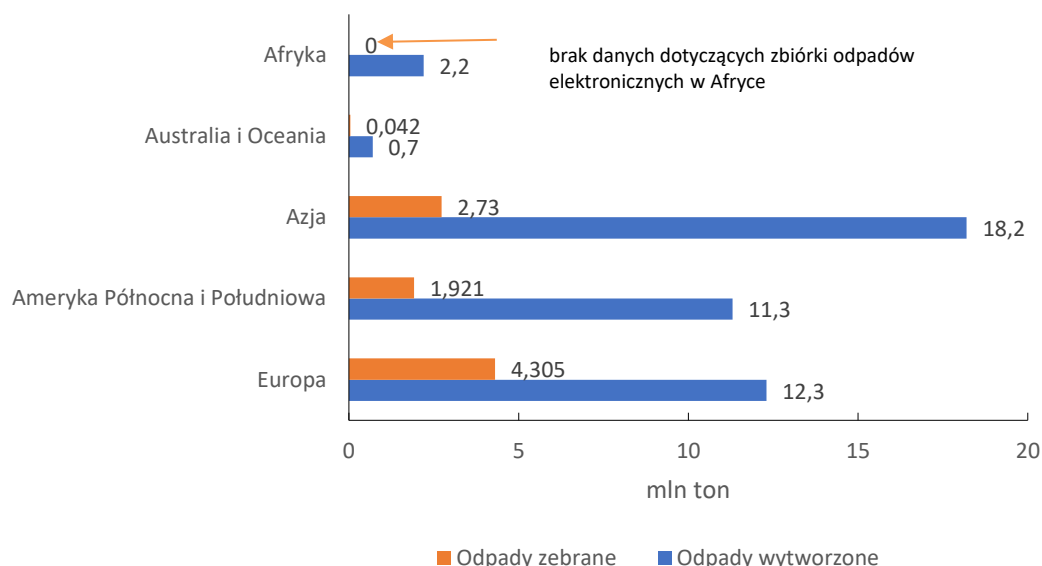
Niniejsza praca mierzy się z problemem przetwarzania złożonych odpadów elektronicznych w celu zaproponowania metody jak najbardziej efektywnego odzysku metali. W pracy zostało zawarte porównanie trzech sposobów wysokotemperaturowego przetwarzania PCB tj. pirolizy, spopielenia i zgazowania w parze wodnej oraz wpływu tych procesów na przetwarzanie frakcji metalicznej w kolejnych etapach tj. w ługowaniu i przetapianiu w atmosferze redukcyjnej i utleniającej. Celem pracy było zaproponowanie takiego połączenia procesu wstępnego przetwarzania termicznego z następującym po nim procesem ługowania/przetapiania, aby uzyskać najbardziej efektywny odzysk fazy metalicznej.

2 WPROWADZENIE

Odpady elektroniczne są jednym z najszybciej rosnących strumieni odpadów na świecie, a ich masa wzrasta rocznie o 3-5% [1]. W 2016 roku na świecie wygenerowano 44,7 mln ton odpadów elektronicznych, co daje 6,1 kg na osobę, natomiast w 2014 roku produkcja ta wynosiła 5,8 kg/os. Szacuje się, że w 2021 roku masa generowanych odpadów elektronicznych wzrośnie do 52,2 mln ton, co daje 6,8 kg na osobę. W 2016 jedynie 20% wygenerowanych odpadów elektronicznych zostało zebrane i poddane odpowiedniemu recyklingowi. Kolejne 4% zostało zmieszane z odpadami komunalnymi. Pozostałe 76% wygenerowanych odpadów elektronicznych nie zostało udokumentowane, więc można przypuszczać, że w 2016 roku 35,8 mln t tych odpadów zostało poddane przetwarzaniu w niekontrolowanych warunkach lub zdeponowane na nieprzystosowanych do tego składowiskach odpadów, co może się wiązać z potencjalnym negatywnym wpływem na środowisko i organizm ludzki [2].

Poszczególne kontynenty i kraje różnią się masą generowanych odpadów elektronicznych oraz stopniem ich recyklingu i odzysku. Ponadto obecnie statystyki dotyczące odpadów tego typu są prowadzone tylko w 41 krajach, co znacznie utrudnia śledzenie cyklu życia sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Na wykresie W_1 przedstawiono proporcje pomiędzy wytworzonymi odpadami elektronicznymi, a poziomem ich zbiórki dla poszczególnych kontynentów. W Europie poziom zbiórki odpadów elektronicznych jest najwyższy i wynosi 35%, co jest związane z podjętymi działaniami legislacyjnymi.

Odpowiednia gospodarka zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym jest istotna nie tylko ze względu na wpływ na środowisko, ale również ze względu na aspekt ekonomiczny. Oszacowano, że łączna wartość wszystkich surowców obecnych w e-odpadach w 2016 roku wyniosła 55 mld euro. Dlatego koncepcja Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (ang. Circular Economy) oraz rozwinięcie metod zbierania i recyklingu odpadów elektronicznych może przynieść wymierne korzyści środowiskowe i ekonomiczne.



W_1. Masa wytworzonych i zebranych odpadów sprzętu elektrycznego i elektronicznego w 2016 roku według kontynentów. Opracowanie własne na podstawie danych zawartych w Raporcie [2].

2.1 Definicje i obowiązujące regulacje prawne

Obowiązująca aktualnie w Polsce Ustawa o odpadach definiuje odpady jako „każdą substancję lub przedmiot, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć lub do których pozbycia się jest obowiązany” [3].

Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów [4] określa szczegółową klasyfikację dwudziestu grup odpadów w zależności od źródła ich powstawania. Odpady będące obiektem zainteresowania niniejszej pracy zostały sklasyfikowane w grupie 16 „Odpady nieujęte w innych grupach”.

T_1. Fragment katalogu odpadów dotyczący klasyfikacji odpadów zużytych urządzeń elektrycznych i elektronicznych [4].

Kod	Grupy, podgrupy i rodzaje odpadów
16	Odpady nieujęte w innych grupach
16 02	Odpady urządzeń elektrycznych i elektronicznych
16 02 09*	Transformatory i kondensatory zawierające PCB
16 02 10*	Zużyte urządzenia zawierające PCB albo nimi zanieczyszczone inne niż wymienione w 16 02 09

*) odpady sklasyfikowane jako niebezpieczne

W ujęciu polskiego prawa poprzez skrót PCB rozumie się polichlorowane bifenyly, polichlorowane trifenyly, monometylotetrachlorodifenylo-
metan, monometylodichlorodifenylo-
metan, monometylodibromodifenylo-
metan oraz mieszaniny zawierające jakakolwiek z tych substancji w ilości powyżej 0,005% wagowo łącznie [3].

Szczegóły dotyczące wytwarzania, gospodarowania i recyklingu zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego określa Ustawa z dnia 11.09.2015r. [5]. Według tej ustawy „sprzęt” definiuje się jako „urządzenie, którego prawidłowe działanie jest uzależnione od dopływu prądu elektrycznego lub od obecności pól elektromagnetycznych, oraz urządzenie mogące służyć do wytwarzania, przesyłu lub pomiaru prądu elektrycznego lub pól elektromagnetycznych, które są zaprojektowane do użytku przy napięciu elektrycznym nieprzekraczającym 1000 V dla prądu przemiennego oraz 1500 V dla prądu stałego”. Zużyty sprzęt w ujęciu obu ustaw [3, 5] to urządzenie wraz ze wszystkimi częściami składowymi i podzespołami, którego posiadacz zamierza się pozbyć lub jest do tego zobowiązany. Załącznik 1 do Ustawy [3] określa grupy i rodzaje sprzętów, których wybrane przykłady zostały przedstawione w tabeli T_2. Do końca 2017 roku obowiązywało 10 grup ZSEE (Zużytego Sprzętu Elektrycznego i Elektronicznego), natomiast od 2018 roku obowiązuje klasyfikacja obejmująca 6 grup.

T_2. Przykładowe rodzaje sprzętu elektrycznego i elektronicznego należące do poszczególnych grup [3].

Lp.	Grupa sprzętu	Przykładowe rodzaje sprzętu
1.	Sprzęt działający na zasadzie wymiany temperatury	Chłodziarki, zamrażalki, sprzęt klimatyzacyjny, pompy ciepła, sprzęt działający na zasadzie wymiany temperatury stosujący do celów wymiany temperatury płyny inne niż woda.
2.	Ekran, monitory i sprzęt zawierający ekrany o powierzchni większej niż 100 cm ²	Ekran, odbiorniki telewizyjne, cyfrowe ramki LCD do zdjęć, monitory, laptopy, notebooki.

3.	Lampy	Lampy fluorescencyjne, diody elektroluminescencyjne (LED), wysokoprężne lampy wyładowcze, w tym ciśnieniowe lampy sodowe i lampy metalohalogenkowe, niskoprężne lampy sodowe.
4.	Sprzęt wielkogabarytowy, którego którykolwiek z zewnętrznych wymiarów przekracza 50 cm	Pralki, zmywarki, kuchenki, piekarniki elektryczne, elektryczne płyty grzejne, komputery wielkogabarytowe, drukarki wielkogabarytowe, sprzęt kopiujący, panele fotowoltaiczne.
5.	Sprzęt małogabarytowy, którego żaden z zewnętrznych wymiarów nie przekracza 50 cm	Odkurzacze, kuchenki mikrofalowe, żelazka, tostery, czajniki elektryczne, zegary, odbiorniki radiowe, sprzęt video.
6.	Małogabarytowy sprzęt informatyczny i telekomunikacyjny, którego żaden z zewnętrznych wymiarów nie przekracza 50 cm	Telefony komórkowe, GPS, kalkulatory kieszonkowe, routery, komputery osobiste, drukarki, telefony.

W załączniku nr 5 Ustawy [3] wskazano jakie elementy należy usunąć ze zużytego sprzętu przed rozpoczęciem procesu recyklingu. Jednym z istotnych elementów, które muszą zostać wydzielone ze względu na zawarte substancje określone jako niebezpieczne są „płytki obwodów drukowanych do telefonów komórkowych oraz inne wyroby, jeżeli powierzchnia płytek obwodów drukowanych jest większa niż 10 cm²”, a więc są to elementy, które są przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej pracy. Takie materiały i części składowe ZSEE powinny być selektywnie przetwarzane w odpowiednich instalacjach.

Przepisy krajowe obowiązujące w Polsce są odzwierciedleniem dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady. Najważniejszymi dokumentami regulującymi kwestie gospodarki odpadami jest Dyrektywa (2008/98/EC) w sprawie odpadów [6] oraz Dyrektywa (2012/19/EU) w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego [7]. Przepisy regulują również dopuszczalną zawartość substancji, które mogą być zawarte w sprzęcie. Unijna Dyrektywa RoHS (2011/65/EU) [8] określa zasady dotyczące ograniczenia stosowania substancji uznanych za niebezpieczne w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym. Celem wprowadzenia dyrektywy jest zmniejszenie ilości substancji niebezpiecznych przenikających do środowiska z odpadów elektrycznych i elektronicznych. Substancje objęte ograniczeniem i maksymalne wartości ich stężenia określone wagowo w materiałach jednorodnych wnoszą: ołów (0,1 %), rtęć (0,1 %), kadm (0,01 %), sześciowartościowy chrom (0,1 %), polibromowane bifenylole (PBB) (0,1 %), polibromowane etery difenylole (PBDE) (0,1 %), DEHP (0,1 %), BBP (0,1 %), DBP (0,1 %) i DIBP (0,1 %). Niektóre z wymienionych substancji (np. PBB i PBDE) wchodzi w skład środków opóźniających palność w płytkach obwodów drukowanych. Wraz z rozwijającymi się badaniami naukowymi kolejne substancje są dodawane do wyżej wymienionej dyrektywy, co powoduje konieczność zastąpienia ich innymi związkami, co z kolei jest jednym z powodów ciągłej zmiany składu obwodów drukowanych. Z tego powodu trudno jest opracować jedną uniwersalną metodę recyklingu PCB, którą będzie można dostosować do ciągłego zmieniającego się składu obwodów drukowanych.

2.2 Obwody drukowane

Obwody drukowane stosowane są w większości urządzeń elektronicznych i stanowią 3-5% całkowitej masy odpadów elektrycznych i elektronicznych. Głównymi funkcjami obwodów drukowanych jest mechaniczne mocowanie elementów elektronicznych w określonym miejscu urządzenia oraz zapewnienie skutecznych połączeń elektrycznych pomiędzy wszystkimi elementami [9]. Obwody drukowane składają się z trzech podstawowych części:

- izolacyjnego podłoża lub laminatu;
- przewodzących połączeń (ścieżek) zbudowanych z Cu nadrukowanych na laminacie lub w jego wnętrzu;
- elementów nabudowanych na podłożu zbudowanych z różnych materiałów:
 - chipy (Ga, In, Ti, Si, Ge, As, Sb, Se, Te),
 - złącza (Au, Ag),
 - kondensatory (Ta, Al).

W zależności od struktury płyty obwodu drukowanego mogą one zostać sklasyfikowane jako: jednowarstwowe, dwuwarstwowe i wielowarstwowe. Obwody drukowane różnią składem laminatów i nabudowanymi na powierzchni elementami. Generalnie frakcja metaliczna obwodów drukowanych stanowi około 40% wagowych, a elementy ceramiczne (np. włókna szklane) oraz frakcja polimerowa mają po około 30% udziału w budowie tego typu materiałów, co zostało przedstawione w tabeli T_3 [10].

T_3. Skład obwodów drukowanych [10].

Metale (łącznie około 40%)		Ceramika (łącznie około 30 %)		Tworzywa sztuczne (łącznie około 30%)	
% / ppm		%		%	
Cu	6,0 – 27,0	SiO ₂	15 – 30	PE	10 – 16
Fe	1,2 – 8,0	Al ₂ O ₃	6,0 – 9,4	PP	4,8
Al	2,0 – 7,2	Alkalia i metale ziem alkalicznych (CaO)	6,0	PS	4,8
Sn	1,0 – 5,6	Tytaniumy, mika	3,0	Żywice epoksydowe	4,8
Pb	1,0 – 4,2			PVC	2,4
Ni	0,3 – 5,4			PTPE	2,4
Zn	0,2 – 2,2			Nylon	0,9
Sb	0,1– 0,4				
	ppm				
Au	250 – 2050				
Ag	110 – 4500				
Pd	50 – 4000				
Pt	5 – 30				
Co	1 – 4000				

2.2.1 Laminaty

Podstawą budowy obwodów drukowanych jest podłoże izolacyjne, czyli laminat o grubości 0,5 – 3 mm, który jest pokryty folią miedzianą (po jednej lub dwóch stronach izolatora) [11]. Laminat złożony jest z części włóknistej (osnowy) oraz materiału wiążącego (żywicy). Osnowę laminatu może stanowić: tkanina, papier lub mata z włókna szklanego, natomiast materiałem wiążącym mogą być żywice: epoksydowe, fenolowe, czy poliestrowe. Żywice różnią się parametrami, takimi jak: niepalność, absorpcja wody, odporność termiczna i ich wybór zależy od przeznaczenia obwodu drukowanego.

Popularnym materiałem, z którego zbudowane są laminaty, jest epoksydowy materiał kompozytowy (ang. composite epoxy material, CEM), który składa się z tkaniny szklanej oraz papieru połączonego żywicą epoksydową. Wyróżnia się kilka typów kompozytów CEM, np.

- CEM-1 zawiera jedną warstwę włókna szklanego;
- CEM-2 zawiera w środku papier, a na powierzchni tkaninę szklaną;
- CEM-3 charakteryzuje się zmniejszoną palnością.

W skład obwodów drukowanych stosowanych w urządzeniach takich jak komputery czy telefony komórkowe wchodzi często środki zmniejszające palność, w celu zapewnienia bezpieczeństwa użytkowania tych sprzętów. Materiały kompozytowe zawierające w swoim

składzie środki zmniejszające palność są oznaczane symbolem FR (ang. flame retardant). Przykładami tego typu laminatu są:

- FR-2 składający się z papieru nasączonego żywicą fenolową z domieszką związków ograniczających palność;
- FR-3 składający się z papieru nasączonego żywicą epoksydową z domieszką związków ograniczających palność;
- FR-4 zbudowany z twardej żywicy epoksydowej wzmocnionej prasowanymi włóknami szklanymi z domieszką związków ograniczających palność.

Substancje opóźniające palenie stosowane dotychczas w obwodach drukowanych należały w dużej mierze do grupy bromowanych związków uniepalniających (ang. brominated flame retardants – BFR). W przypadku laminatów FR-4, stosowanych na największą skalę w urządzeniach elektronicznych, reaktywnym środkiem zmniejszającym palność był w 90% przypadków TBBPA (tetrabromobisfenol A) stanowiący część polimerowego łańcucha żywicy [12]. Obowiązująca w Unii Europejskiej Dyrektywa UE RoHS nakazuje monitorowanie niektórych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym i zakazuje stosowania określonych substancji w produkcji tego typu sprzętu. Na liście tych substancji są m.in. halogeno-pochodne stosowane w sprzęcie elektronicznym jako środki zmniejszających palność (PBB i PBDE).

Wybór retardantów stosowanych w obwodach drukowanych zależy od kilku czynników: wpływu na zdrowie ludzkie i środowisko, efektywności, kosztów, właściwości mechanicznych. Do środków zmniejszających palność, które nie zawierają halogenopochodnych należą

- nieorganiczne wodorotlenki, np. glinu lub magnezu;
- organiczne i nieorganiczne związki fosforu;
- związki azotu (głównie melamina i jej sole);
- związki krzemu [13].

Substancjami szczególnie popularnymi na rynku bezhalogenowych retardantów palenia są związki fosforu i azotu, np. polifosforan amonu i sole melaminy (2,4,6-triamono-1,3,5-triazyny). Jako retardanty palenia stosuje się samą melaminę oraz jej sole, takie jak: cyjanuran, szczawian, ftalany, boran i przede wszystkim fosforany. Należy tu wymienić: ortofosforan, difosforan i polifosforan melaminy [14].

2.2.2 Wytwarzanie obwodów drukowanych

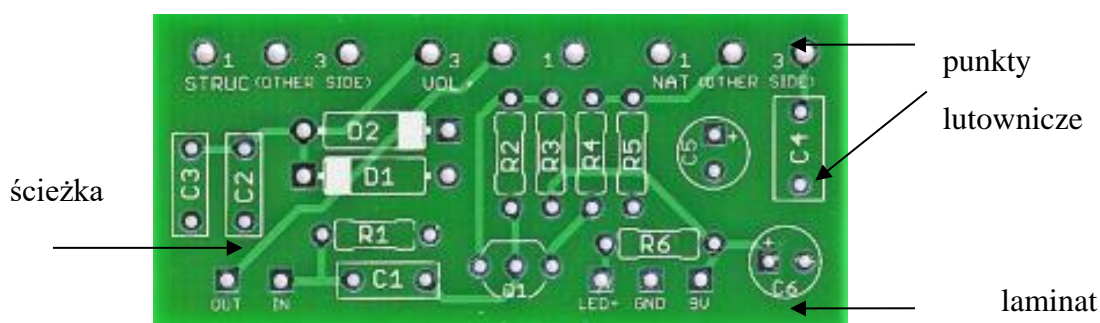
Płytki obwodów drukowanych można wytwarzać dwiema głównymi technologiami: substraktywną i addytywną. Na skalę przemysłową dominująca jest technologia substraktywna, która polega na selektywnym wytrawianiu tych obszarów miedzi, które nie stanowią połączeń i są zbędne, natomiast ścieżki połączeniowe oraz pola lutownicze są zabezpieczone przed trawieniem przez maskę nałożoną na laminat utworzoną z emulsji światłoczułej lub fotopolimeru stałego. Obecnie najczęściej stosowaną metodą do maskowania powierzchni

laminatu przed procesem trawienia jest metoda fotochemigraficzna wykorzystująca fotopolimery stałe oraz w mniejszym stopniu emulsje światłoczułe ciekłe [15].

Proces wytwarzania obwodów drukowanych jest skomplikowany i obejmuje szereg operacji, z których najważniejsze to:

- a) zaprojektowanie wzoru płytki PCB;
- b) przygotowanie płytek podłożowych – wydrukowanie projektu na laminacie;
- c) maskowanie powierzchni laminatu przed wytrawieniem;
- d) wytrawienie ścieżek połączeń;
- e) usunięcie warstwy maskującej;
- f) nakładanie maski ochronnej (światłoczułej lub fotopolimerowej);
- g) utwardzenie powłoki poprzez podgrzanie i ochłodzenie;
- h) powlekanie ścieżek miedzianych powłoką SnPb.

Ilustracja R_1 przedstawia prostą płytkę obwodu drukowanego wraz z zaznaczonymi podstawowymi elementami.



R_1. Płytkę obwodu drukowanego wraz z podstawowymi elementami [16].

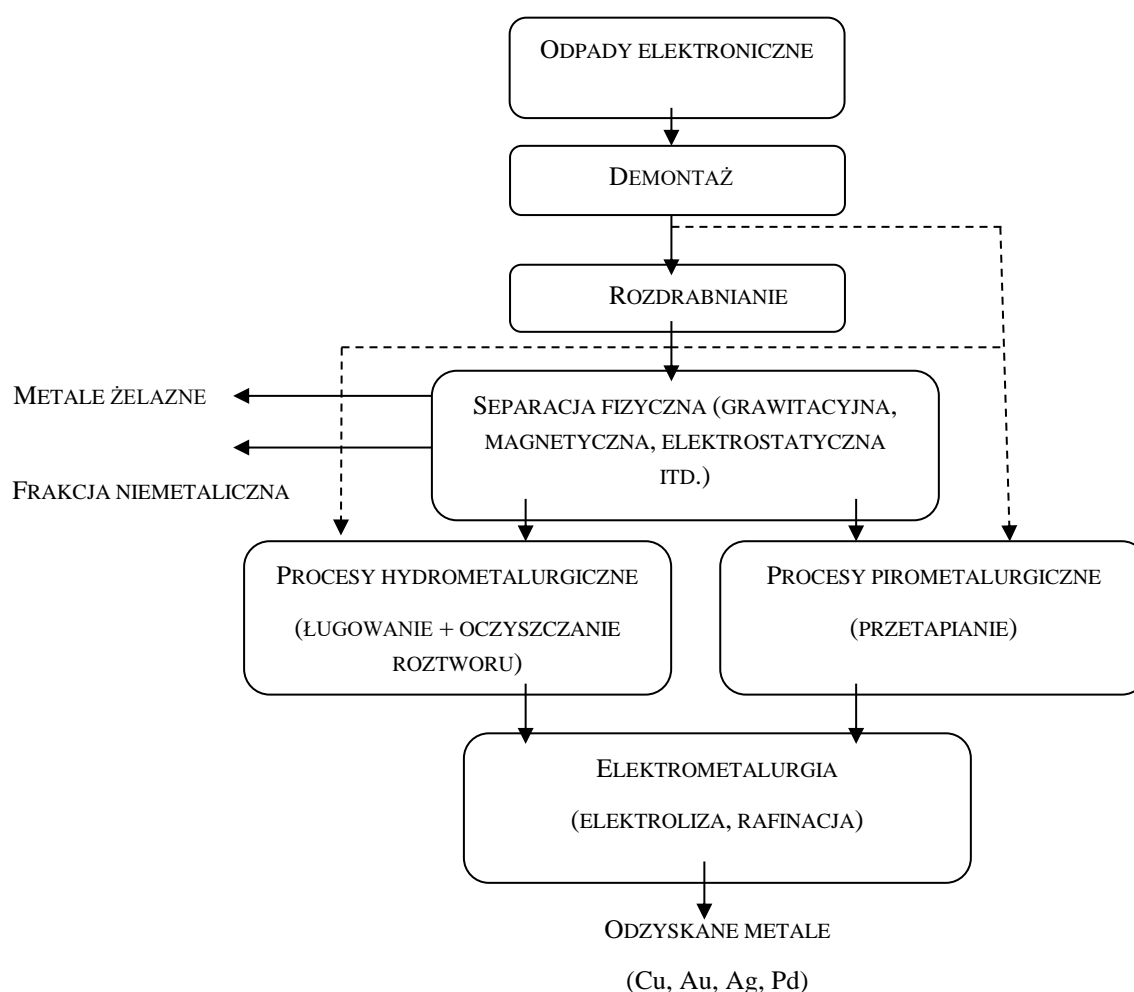
2.3 Wybrane metody przetwarzania odpadów elektronicznych

Ze względu na złożony i zmieniający się wraz z rozwojem technologii skład odpadów elektronicznych recykling tego strumienia odpadów stanowi wyzwanie. Odpady elektroniczne, w tym płytki obwodów drukowanych, są poddawane recyklingowi głównie w celu odzyskania frakcji metalicznej lub polimerowej. Najwyższą wartość ekonomiczną mają metale szlachetne wchodzące w skład obwodów drukowanych i wiele badań naukowych koncentruje się na odzysku tej frakcji materiałowej, zwłaszcza, że stężenia metali szlachetnych takich jak Au i Pd w odpadach PCB są wyższe niż w rudach naturalnych, co czyni ich recykling istotną kwestią z ekonomicznego i środowiskowego punktu widzenia. Oprócz metali o wysokiej wartości ekonomicznej, odpady te zawierają również metale ciężkie (rtęć, ołów,

kadm) [17] oraz substancje organiczne, które mogą wywoływać negatywny efekt na środowisko w przypadku nieprawidłowo przeprowadzonego recyklingu [18].

Na schemacie R_ 2 przedstawiono potencjalne opcje procesu odzyskiwania metali z odpadów elektronicznych. Proces recyklingu PCB w celu najwyższego odzysku frakcji metalicznej zazwyczaj obejmuje trzy etapy:

- przetwarzanie wstępne (np. ręczny/automatyczny/półautomatyczny demontaż części składowych odpadów sprzętu elektronicznego i elektrycznego oraz sortowanie);
- rozdrabnianie i rozdzielanie materiałów (np. kruszenie, proszkowanie, przesiewanie);
- procesy metalurgiczne (hydrometalurgiczne, biohydrometalurgiczne, pirometalurgiczne, rafinacja, oczyszczanie).



R_ 2. Schemat blokowy potencjalnych opcji przetwarzania odpadów elektronicznych z odzyskiem metali [19, 20].

2.3.1 Metody mechaniczne i przetwarzanie wstępne

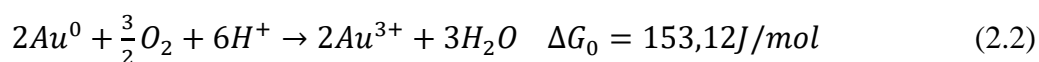
Przetwarzanie wstępne jest pierwszym etapem w recyklingu odpadów elektronicznych, który może wpłynąć na zwiększenie efektywności odzysku metali oraz zmniejszenie kosztów kolejnych etapów przetwarzania. Pierwszym etapem recyklingu złożonych odpadów elektronicznych jest demontaż poszczególnych budujących je elementów. Przykładowo laptop może być w procesie recyklingu rozdzielony na elementy takie jak: bateria, obudowa z tworzywa sztucznego, kable, szkło, elementy metalowe, obwody drukowane. Następnie, w kolejnym etapie, wydzielone elementy mogą być poddawane kolejnym procesom mechanicznym i fizycznym. Głównymi celami tego etapu jest rozdrobnienie oraz separacja materiałowa (np. oddzielenie frakcji ferro- i nieferromagnetycznej).

W przypadku obwodów drukowanych, na tym etapie możliwa jest również zmiana formy występowania metali w nich zawartych np. poprzez procesy utleniania i redukcji podczas wstępnego przetwarzania termicznego [21]. Obwody drukowane mogą być następnie poddawane procesom hydrometalurgicznym, biohydrometalurgicznym i pirometalurgicznym oraz procesom rafinacji w celu odzysku frakcji metalicznej.

2.3.2 Metody hydrometalurgiczne

Prowadzonych jest wiele badań nad procesami ługowania obwodów drukowanych w celu odzysku fazy metalicznej. Procesy te mogą różnić się między sobą parametrami, takimi jak: stosowany roztwór ługujący i jego stężenie, temperatura, pH, rozdrobnienie materiału, stosunek fazy stałej do cieczy, potencjał redoks. Główne etapy przeróbki hydrometalurgicznej obejmują procesy kwaśnego lub zasadowego ługowania materiału. Następnie roztwory poddaje się procesom rozdzielania i oczyszczania takim jak: wytrącanie zanieczyszczeń, ekstrakcja rozpuszczalnikami, adsorpcja, wymiana jonowa. Procesy te są stosowane w celu wyizolowania i zateżenia poszczególnych metali. Następnie roztwory są poddawane procesowi elektrorafinacji, redukcji chemicznej lub krystalizacji w celu odzyskania metalu.

Istotną cechą odpadów elektronicznych jest to, że zawarte metale występują w formie nieutlenionej lub w postaci stopów, dlatego wymagany jest proces ługowania utleniającego w celu odzysku poszczególnych metali (równania 2.1 i 2.2) [19].



Jako czynniki ługujące stosuje się roztwory kwasów nieorganicznych (np. H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) często z dodatkiem H_2O_2 jako czynnika utleniającego. Ługowanie cyjankami dominuje w przemyśle wydobywczym złota i jest również stosowane do ługowania tego metalu z obwodów drukowanych [22]. Obecnie dużą uwagę zwraca się również na ługowanie tiomocznikiem, tiosiarczanem sodu lub amonu oraz ługowanie halogenkami (bromem, chlorem, jodem).

Odzyskiwanie metali szlachetnych z odpadów elektronicznych (głównie z obwodów drukowanych) jest istotne głównie ze względu na ich wartość ekonomiczną i ograniczone surowce. Metody hydrometalurgiczne są wykorzystywane w procesach uzyskiwania tych metali z rud, jak również stosuje się je do odzysku tych metali z odpadów. Niektórzy autorzy wskazują na wyższość metod hydrometalurgicznych nad pirometalurgicznymi z powodu: niskiej emisji gazów odlotowych w porównaniu do procesu pirometalurgicznego, niższego zużycia energii oraz wysokiego stopnia odzysku metali [23, 24]. W tabeli T_4 zestawiono metody, które stosuje się najczęściej w ługowaniu metali szlachetnych z odpadów elektronicznych, natomiast w tabeli T_5 przedstawiono przykłady zastosowania różnych czynników ługujących w celu odzysku metali z odpadów obwodów drukowanych.

T_4. Przykładowe metody ługowania Au z obwodów drukowanych [23].

Czynniki ługujące	Reagenty	Reakcje	Parametry procesu
Cyjanki	CN ⁻ , O ₂	$4\text{Au} + 8\text{CN}^- \rightarrow 4\text{Au}(\text{CN})_2 + 4\text{e}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$	<p>pH > 10</p> <p>T: 25 °C</p>
Tiosiarczan	S ₂ O ₃ ²⁻ , NH ₃ , Cu ²⁺	$\text{Au} + 5\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightarrow [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + 4\text{NH}_3 + \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ $2\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-} + 8\text{NH}_3 + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{OH}^- + 6\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<p>pH > 8–11</p> <p>T: 25 °C</p>
Tiomocznik	((NH ₂) ₂ CS)	$\text{Au} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow 2\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+ + \text{e}^-$	<p>pH: 1–2</p> <p>T: 25 °C</p>
Halogenki	Cl ⁻ (Br ⁻ , I ⁻)	$2\text{Au} + 11\text{HCl} + 3\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HAuCl}_4 + 3\text{NOCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Au} + 1/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{AuCl}_4^{3-} + 1/2\text{SO}_4^{2-} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	

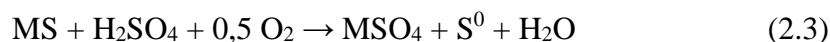
T_5. Przykłady metod ługowania metali z odpadów elektronicznych.

Warunki ługowania	Ługowane metale	Źródło
HCl + HNO ₃ (<i>aqua regia</i>)	Ag (98%)	[25]
	Pd (93%)	
	Au (97%)	
2 M H ₂ SO ₄ + 0,2 M H ₂ O ₂ T = 85 °C t = 12 h	Cu, Fe, Zn, Ni, Al (>95%)	[26]
0,2 M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ + 0,02M CuSO ₄ + 0,4 M NH ₄ OH T = 40 °C t = 48 h	Au (>95%) Ag (100 %)	
1M HNO ₃	Cu, Ni (>90 %)	[27]
HCl/NaCl+ HNO ₃ /H ₂ O ₂	Pd (93 – 95 %)	[28]
Tiomocznik	Au, Ag (>95 %)	
Tiomocznik + FeSO ₄	Au (69%)	[29]
	Ag (100%)	
	Cu (100%)	
HCl + HNO ₃ (<i>aqua regia</i>)	Au (100%)	[29]
	Ag (88%)	
	Cu (100%)	
H ₂ SO ₄	Au (6%)	[29]
	Ag (90%)	
	Cu (100%)	

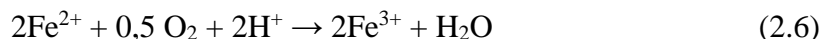
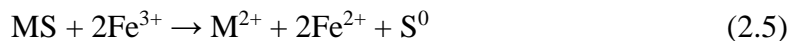
2.3.3 Metody biotechnologiczne

Metody biotechnologiczne są powszechnie wykorzystywane w odzyskiwaniu metali z rud. Prowadzone są również badania nad wykorzystaniem mikroorganizmów do odzysku metali z odpadów elektronicznych [30, 31] oraz w celu usunięcia frakcji polimerowych przed dalszym przetwarzaniem tego typu odpadów [32]. Procesy biotechnologiczne stosowane w celu odzysku metali z odpadów elektronicznych można podzielić na dwie kategorie: bioługowanie i biosorpcję.

Procesy bioługowania opierają się na wykorzystaniu naturalnych funkcji mikroorganizmów do przekształcania związków chemicznych. Bakterie chemoautotroficzne (np. *Acidithiobacillus ferrooxidans* i *Acidithiobacillus thiooxidans*), które wykorzystują CO₂ jako źródło węgla i związki nieorganiczne (Fe²⁺, S²⁻) jako źródło energii, są grupą mikroorganizmów najczęściej stosowaną w procesach bioługowania odpadów elektronicznych [33]. Istnieją dwa główne mechanizmy, w wyniku których mikroorganizmy umożliwiają wymywanie metali z rud (lub odpadów elektronicznych). Zgodnie z pierwszym mechanizmem mikroorganizmy bezpośrednio utleniają minerały i umożliwiają przechodzenie metali do roztworu, co w uproszczeniu można zapisać jako:



W mechanizmie niebezpośrednim jon Fe³⁺ jest czynnikiem utleniającym dla minerałów, a rolą mikroorganizmów jest regeneracja jonu Fe³⁺ z Fe²⁺, co można przedstawić jako [34]:



Oba mechanizmy mogą być wykorzystywane w celu wyługowania metali z odpadów obwodów drukowanych [35].

Proces biosorpcji jest pasywną interakcją fizyko-chemiczną pomiędzy powierzchnią (żywych lub obumarłych) mikroorganizmów, a jonami znajdującymi się w roztworze. W tym celu wykorzystywano szereg mikroorganizmów, takich jak: algi, bakterie, grzyby i pleśnie, które posiadają zdolność adsorpcji na ścianach komórkowych i akumulacji metali. Biosorpcja metali z roztworów może mieć charakter chemiczny (np. kompleksowanie, wymiana jonowa) lub fizyczny (np. działanie sił elektrostatycznych) [22]. Biosorpcję metali z roztworów można uprościć jako mechanizmy sorpcji chemicznej i fizycznej.

W celu zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko procesów odzysku metali z odpadów elektronicznych oraz zwiększenia ich efektywności, obecnie prowadzone są również badania nad metodami hybrydowymi, które łączą procesy chemiczne o wysokiej efektywności z procesami biologicznymi o mniejszym wpływie na środowisko [36]. W tabeli T_6 przedstawiono przykłady zastosowania procesów bioługowania w odzysku metali z odpadów elektronicznych.

T_6. Przykłady zastosowania bioługowania bakteryjnego w przetwarzaniu odpadów elektronicznych.

Wykorzystane mikroorganizmy	Wyługowane metale	Źródło
	Zn (80%)	
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans; Thermoplasma acidophilum</i>	Al (64%)	[37]
	Cu (86%)	
	Ni (74%)	[38]
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Cu (>99%)	
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	Ni (81%)	
	Cu (89%)	[39]
	Al (79%)	
	Zn (83%)	

2.3.4 Metody pirometalurgiczne

Obecnie metody pirometalurgiczne są stosowane na skalę przemysłową w celu przetwarzania odpadów elektronicznych i szacuje się, że około 70 % odpadów obwodów drukowanych jest przetwarzanych w ten sposób [40]. Techniki pirometalurgiczne obejmują przetapianie w piecach o zróżnicowanej konstrukcji, głównie w celu odzysku metali nieżelaznych.

W Szwecji przetwarzaniem odpadów elektronicznych zajmuje się firma Boliden Ltd. Podczas procesu stosowanego przez ten koncern odpady PCB są kierowane bezpośrednio do pieca Kaldo, w celu odzyskania Cu, Ag, Au, Pd, Ni Se i Zn, natomiast pył towarzyszący przetopowi zawierający Pb, Sb, In i Cd jest przetwarzany oddzielnie w celu odzysku tych metali [41].

W zakładach Umicore stosuje się technologię zintegrowanego przetapiania i rafinacji odpadów elektronicznych. W pierwszym etapie odpady są przetapiane w piecu IsaSmelt w atmosferze powietrza wzbogaconego w tlen oraz przy użyciu koksu jako czynnika redukującego metale. Tworzywa sztuczne zawarte w odpadach częściowo zastępują koks jako czynnik redukujący oraz paliwo jako źródło energii. W wyniku procesu przetapiania miedź oraz metale szlachetne wydzielane są w postaci surowego stopu metali, który następnie jest poddawany elektrorafinacji i ługowaniu. Na tym etapie możliwe jest odzyskanie: Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru i Ir. W procesie przetapiania powstaje również żużel, który jest kierowany do pieca ołowowego, a następnie uzyskany produkt poddawany jest rafinacji, co pozwala na odzyskanie: Pb, Sb, Sn, Bi, In, Se, Te [42].

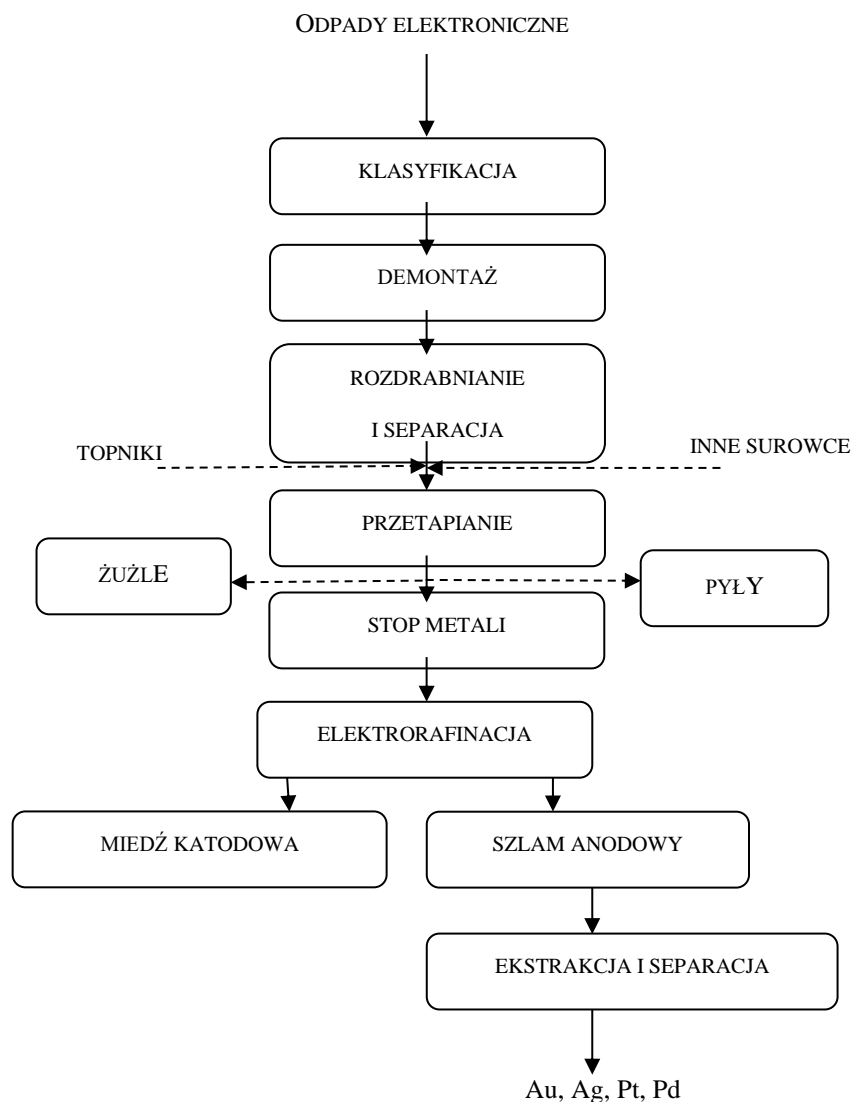
W procesie Noranda stosowanym przez kanadyjską firmę Xstrate wsad do pieca stanowi mieszankę odpadów elektronicznych i siarczkowych koncentratów miedziowych (10-14% PCB i 86-90% koncentratu Cu) przetwarzany w temperaturze około 1250 °C. Powietrze

wprowadzane do procesu jest wzbogacane w tlen, a stosowane paliwo jest częściowo zastępowane odpadami tworzyw sztucznych. Po procesie przetapiania następnym krokiem jest konwersja Cu w konwertorze poprzez nadmuch gorącego powietrza z dysz w celu uzyskania stopów (Cu – Fe – S) o zawartości 35 – 70 % Cu. W kolejnym etapie następuje utlenienie siarczku żelaza oraz przekształcenie siarczku miedzi w miedź metaliczną. Ostatnim etapem jest elektrolityczne otrzymywanie miedzi oraz odzyskiwanie metali szlachetnych ze szlamu anodowego [11].

W tabeli T_7 zestawiono główne technologie stosowane w przetapianiu odpadów elektronicznych w celu odzysku metali, natomiast na schemacie R_3 przedstawiono ogólny przebieg recyklingu odpadów elektronicznych w procesie pirometalurgicznym z ukierunkowaniem na odzysk miedzi i metali szlachetnych.

T_7. Główne technologie wykorzystujące przetapianie w celu recyklingu odpadów elektronicznych.

Firma, kraj	Odzyskiwane metale	Główne procesy	Wydajność	Źródło
Boliden, Szwecja	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn, Pb	<ul style="list-style-type: none"> ○ Przetapianie w piecu Kaldo ○ Rafinacja w celu odzysku metali szlachetnych. 	Brak danych.	[41]
Umicore, Belgia	Pb, Cu, Ni, Sb, Sn, Bi, Se, In, Te, As, Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru	<ul style="list-style-type: none"> ○ Przetapianie w piecu IsaSmelt; ługowanie miedzi i elektorafinacja; rafinacja metali szlachetnych. ○ Częściowe zastosowanie tworzyw sztucznych jako czynnika redukującego i paliwa. 	Rocznie przetwarza się około 250 000 ton odpadów, z czego 10% stanowią odpady elektroniczne.	[42]
Noranda, Kanada	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Ni	<ul style="list-style-type: none"> ○ Przetapianie odpadów elektronicznych i koncentratów miedzio-wych. ○ Elektorafinacja w celu odzysku metali. 	Rocznie przetwarza się około 715 000 ton odpadów, z czego 14% stanowią odpady elektroniczne (100 000 t).	[11]
Aurubis, Niemcy	Cu, Pb, Zn, Sn, Au, Ag, Pd, Pt	<ul style="list-style-type: none"> ○ Przetapianie odpadów elektronicznych razem ze złomem miedzianym. ○ Elektorafinacja. 	Brak danych.	[11]
DOWA, Japonia	Cu, Au, Ag	<ul style="list-style-type: none"> ○ Przetapianie odpadów elektronicznych razem ze złomem miedzianym. 	Brak danych.	[11]



R_3. Ogólny schemat recyklingu miedzi i metali szlachetnych z odpadów elektronicznych w tradycyjnym procesie wytapiania. Opracowanie na podstawie [43, 22]

2.4 Charakterystyka procesów wysokotemperaturowych

Zastosowanie procesów wysokotemperaturowych jest szeroko omawiane w literaturze w odniesieniu do różnego rodzaju odpadów. Procesy tego typu mogą być również stosowane jako jeden z etapów przetwarzania odpadów elektronicznych, co jest przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej rozprawie. Procesy wysokotemperaturowe badane w tej pracy obejmują: spoielanie, pirolizę i zgazowanie w atmosferze pary wodnej. Celem przemian termochemicznych może być otrzymanie ciepła lub paliwa w innej postaci, natomiast w obecnej pracy procesy termiczne przeprowadzono w celu usunięcia frakcji organicznych z odpadów PCB oraz wstępnego przygotowania prób do odzysku metali w dalszych etapach badań.

2.4.1 Spopielenie

Spalanie jest to zespół szybko przebiegających reakcji utleniania, którym towarzyszy wydzielenie energii cieplnej. Substratami jest paliwo oraz tlen zawarty w powietrzu. Produktami są spaliny zawierające gazy takie jak CO_2 , H_2O , SO_2 - w zależności od rodzaju paliwa. W wyniku spalania powstaje również pozostałość stała (popiół), która składa się z substancji mineralnych oraz sadza, która powstaje z węglowodorów w wyniku ich niepełnego spalania przy niedoborze tlenu. Technologia spalania jest wykorzystywana w wielu krajach dla odpadów komunalnych w tzw. zakładach termicznego przekształcania odpadów, jednak z punktu widzenia hierarchii postępowania z odpadami ta metoda jest jedną z najmniej korzystnych (szczególnie jeśli przebiega bez odzysku energii). Spalanie odpadów elektronicznych wiąże się również z emisjami do atmosfery m.in. metali (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), pyłów lotnych, polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn, polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD/Fs) oraz polibromowanych dibenzo-p-dioksyn i dibenzofuranów (PBDD/Fs) [44].

W niniejszej pracy stosuje się termin „spopielenie” zamiast „spalanie”, ponieważ założono, że termin „spalanie” odnosi się do sytuacji, gdy celem prowadzenia procesu jest uzyskanie efektu energetycznego / cieplnego, natomiast w prowadzonych badaniach głównym produktem jest spopieleną pozostałość stała, dlatego przyjęto termin „spopielenie”.

W przeciwieństwie do omawianego w poprzednim rozdziale przetapiania, w procesie spopielenia unika się powstawania ciekłych stopów oraz żużli, natomiast głównym celem tego procesu, stosowanego dla odpadów elektronicznych, jest redukcja ich masy i, ewentualnie, odzysk ciepła. Spopielać odpadowe PCB można uzyskać około 70% redukcję frakcji niemetalicznej [45]. W warunkach laboratoryjnych badania nad spopieleniem PCB były m.in. prowadzone w reaktorze ze złożem fluidalnym [46]. Przeprowadzono również badania nad ługowaniem metali z obwodów drukowanych, które zostały uprzednio poddane procesowi spopielenia w celu usunięcia frakcji organicznej. Próby zostały poddane procesowi spopielenia w zakresie temperatur 300 – 900 °C w czasie od 15 do 60 min. Ługowanie prowadzono w temperaturze 80 °C, a czynnikiem ługującym był 1 M HCl. Ługowanie przeprowadzono również na próbkach nie poddanych wcześniejszemu spopieleniu. Według badań wstępne termiczne przetwarzanie pozwoliło na zwiększenie stopnia wyługowania Cu do 98%, w porównaniu do osiągniętego stopnia wyługowania na poziomie 6% dla PCB nie poddanego wcześniejszemu przetwarzaniu termicznemu [47].

2.4.2 Piroliza

Piroliza jest procesem rozkładu materiału organicznego w wysokiej temperaturze w atmosferze beztlenowej. Produktami pirolizy są: karbonizat, frakcja ciekła i gazowa. Karbonizat składa się głównie z węgla oraz części mineralnej. Frakcję ciekłą stanowią substancje organiczne o złożonym składzie chemicznym oraz część wodna zawierająca m.in. kwas octowy, czy metanol. Frakcja gazowa stanowi mieszaninę CO_2 , CO, H_2 oraz węglowodorów (głównie CH_4). Proporcje uzyskanej fazy ciekłej, gazowej i stałej zależą od składu materiału poddawane go pirolizie oraz warunków procesu.

Piroliza jest szeroko omawiana w literaturze jako proces znajdujący zastosowanie w przetwarzaniu odpadów elektronicznych. W procesie pirolizy materiał organiczny, który

jest częścią odpadów elektronicznych, ulega rozkładowi do produktów, które mogą być użyte np. jako paliwo, a pozostała część mineralna może być przetwarzana w kolejnych procesach. Obwód drukowany po procesie pirolizy jest zazwyczaj węglową, kruchą pozostałością stałą, z której łatwo można wydzielić elementy metaliczne i włókno szklane. W literaturze przedstawianych jest wiele eksperymentów pirolizy obwodów drukowanych, a prace podejmują również kwestie wpływu warunków procesu (czasu, temperatury, szybkości ogrzewania) na efektywność odzysku materiałowego z odpadów.

Przykładowo, przeprowadzono pirolizę obwodu drukowanego typu FR-4 w temperaturze 500 °C [48]. Próby nie były poddawane wcześniejszemu rozdrabnianiu, jak w wielu innych badaniach, ponieważ starano się jak najbardziej obniżyć energochłonność procesu. Szczegółowe warunki procesu i proporcje otrzymanych produktów przedstawiono w tabeli T_8. W skład otrzymanego gazu wchodziły głównie: CO, CO₂, C₃H₆ i C₂H₅Br, co odpowiada innym danym literaturowym, według których głównymi produktami gazowymi pirolizy odpadów elektronicznych są CO, CO₂ oraz alkeny, alkeny i bromo-alkeny C1-C4. Produkt stały opisywanego eksperymentu składał się z metali, włókna szklanego oraz karbonizatu. Poszczególne elementy obwodu drukowanego można było z łatwością oddzielić od siebie, ponieważ zachowały one swoją pierwotną strukturę, jednak były pozbawione organicznej części spajającej, co może mieć istotne znaczenie dla dalszego przetwarzania tego typu odpadów.

Kolejnym przykładem eksperymentu jest piroliza obwodów drukowanych w temperaturze 800 °C [49]. Wyższa temperatura tego procesu została zastosowana w celu całkowitego usunięcia frakcji organicznej z odpadów PCB. W eksperymencie zastosowano różne typy obwodów drukowanych pochodzące z komputerów, telewizorów oraz telefonów komórkowych. Próby odpadów były utrzymywane w reaktorze w 800 °C przez 135 min, a otrzymane udziały poszczególnych frakcji zestawiono w tabeli T_8. W porównaniu z poprzednim eksperymentem, można zaobserwować wzrost udziału pozostałości stałej w bilansie masowym produktów. Z pozostałości stałej można było łatwo wydzielić część metaliczną oraz włókno szklane. W części metalicznej dominowały Cu, Ca, Fe, Ni, Zn, Al, Ag. W tym eksperymencie we frakcji gazowej również dominowały CO, CO oraz węglowodory C1-C4. Podobne wyniki dla frakcji gazowej otrzymano podczas pirolizy zmieszanych odpadów PCB w temperaturze 700 °C [50]. Produkt stały był kruchy i miał czarną barwę ze względu na pozostałość węglową na jego powierzchni. Pozostałość stała składała się w 67% z części mineralnej, w 28% z części metalicznej i w 5% z pozostałości węglowej. Część metaliczna w tym wypadku zawierała głównie Cu i autorzy rekomendowali dalsze przetwarzanie tej frakcji w procesie przetapiania. Zakres tego eksperymentu poszerzono o odzysk części powstających produktów tj. podjęto próbę przekształcenia oleju pirolitycznego do żywicy fenolowej oraz dokonano recyklingu włókien szklanych poprzez ich mechaniczne wydzielenie i usunięcie z nich pozostałości węglowej. Według autorów oczyszczone włókna szklane mogą zostać zmieszane z surowcami do produkcji szkła i wypełniaczy.

Większość prac dotyczących pirolizy odpadów elektronicznych koncentruje się na składzie chemicznym pozostałości ciekłej i powstającego gazu oraz na właściwościach frakcji stałej, natomiast niewiele jest badań, które kontynuowałyby eksperymenty dotyczące

odzyskiwania metali z pozostałości stałej. Jednak cytowane już badania [47] dla spoielania i pirolizy objęły swoim zakresem również ługowanie pozostałości stałej po przetwarzaniu termicznym. W większości przytoczonych powyżej prac autorzy wskazują, że piroliza może być stosowana jako wstępny proces obróbki PCB przed procesami odzyskiwania metali. W ten sposób można osiągnąć: redukcję kosztów energii podczas fazy rozdrabniania i mielenia, poprawę wydajności roztwarzania (w roztworach ługujących), redukcję fazy niemetalicznej i odzysk bromu. Produktami powstałymi po procesie pirolizy jest energia (uzyskana np. z frakcji ciekłej) oraz oczyszczona z frakcji organicznej pozostałość stała, w której zachowane zostały metale.

T_8. Porównanie wybranych eksperymentów pirolizy odpadów elektronicznych.

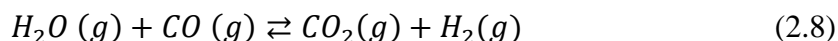
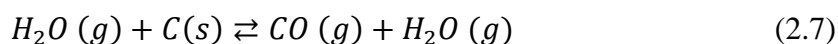
Typ odpadów	Warunki procesu			Udział produktów, %			Dalsze przetwarzanie	Źródło
	T, °C	Czas, min	Szybkość ogrzewania, °C/min	Pozostałość stała	Frakcja ciekła	Frakcja gazowa		
PCB typu FR-4 o wielkości 16-20 cm ² nie poddawane mieleniu	500	60	10	71,60	18,23	10,17	Brak	[48]
Mieszanina PCB pochodzących z telefonów komórkowych, komputerów i telewizorów	800	135	10	82,2	15,2	2,3	Brak	[49]
PCB zmieszane	700	-	10	76,8	17,8	5,4	<ul style="list-style-type: none"> Przekształcanie oleju pirolitycznego do żywicy fenolowej. Odzysk włókna szklanego. Wydzielenie frakcji metalicznej oraz sugerowanie skierowania jej do przetapiania w celu odzysku Cu. 	[50]
Mieszanina PCB pochodzących z procesorów i pamięci RAM	600	30	10	81,76	8,58	9,66	Brak	[51]
PCB	500	30	-	76,5	16,2	7,3	Brak	[52]
PCB zmieszane pochodzące z komputerów PC	300	30	10	84,94	5,21	9,85	Brak	[53]
	400	30	10	80,90	6,90	13,56		
	500	30	10	78,00	9,06	12,93		
	600	30	10	77,69	9,13	13,18		
	700	30	10	77,23	8,87	13,90		

2.4.3 Zgazowanie

Zgazowanie jest konwersją paliwa stałego lub płynnego w gazowe pod wpływem działania wysokiej temperatury i czynnika zgazowującego. Najczęściej stosowanymi czynnikami zgazowującymi są powietrze, czysty tlen, para wodna oraz mieszanina pary wodnej i tlenu. Podczas zgazowania paliwo częściowo zostaje utlenione, co odróżnia ten proces od spalania, w którym paliwo jest utleniane całkowicie.

Wykorzystanie procesu zgazowania w celu przetwarzania odpadów elektronicznych nie jest koncepcją szeroko omawianą w literaturze i często jest utożsamiane ze stosowaniem pirolizy. Jednocześnie metoda ta została opisana i zaakceptowana w odniesieniu do odpadów komunalnych [54]. Badania wykorzystujące proces zgazowania prowadzone na skalę laboratoryjną koncentrują się m.in. na przetwarzaniu tworzyw sztucznych zawartych w obwodach drukowanych do gazu bogatego w wodór [55, 56]. Analizując ilość wytwarzanych odpadów elektronicznych oraz ich skład materiałowy wydaje się jednak, że zagadnieniem priorytetowym w recyklingu tych odpadów nie jest produkcja gazu, ale odzyskiwanie surowców metalicznych. Proces zgazowania pozwala na całkowite usunięcie z odpadów elektronicznych frakcji organicznych z jednoczesnym pozostawieniem w układzie pozostałości stałej, która składa się głównie z metali, włókien szklanych oraz części mineralnej.

W niniejszej pracy rozważano zgazowanie parą wodną, które można rozumieć jako przeprowadzenie w wysokich temperaturach węgla z fazy stałej do gazowej z wykorzystaniem pary wodnej. Wprowadzenie do układu pary wodnej odpowiada wzbogaceniu układu w tlen i wodór bez dodania azotu. W podwyższonej temperaturze węgiel przeprowadzany jest do fazy gazowej w miarę dodawania do układu pary wodnej (równania 2.7 i 2.8) [57].



W literaturze omawiane są badania zgazowania w parze wodnej odpadów elektronicznych w wykorzystaniem węglanów w roli katalizatora [58, 59]. W cytowanych eksperymentach jako katalizator wykorzystywano mieszaninę Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , a procesy prowadzono w temperaturze 600 – 700 °C. Głównymi produktami gazowymi był H_2 oraz CO_2 , a w mniejszych ilościach wykryto również CO i CH_4 . Podobne wyniki uzyskano stosując jako katalizator sproszkowany nikiel (również pochodzący z odpadów elektronicznych). Zgazowanie w parze wodnej jest zatem obiecującą technologią, która może być stosowana w przetwarzaniu złożonych odpadów elektronicznych do gazu bogatego w wodór oraz metalicznej pozostałości stałej pozbawionej substancji organicznych.

3 CEL I ZAKRES PRACY

Głównym celem badań przedstawionych w niniejszej rozprawie jest określenie korelacji pomiędzy sposobem termicznego przetworzenia odpadów elektronicznych, to jest pirolizą, zgazowaniem w atmosferze pary wodnej i spopieleniem, a efektywnością odzysku zawartych w nich metali w kolejnych etapach przetwarzania.

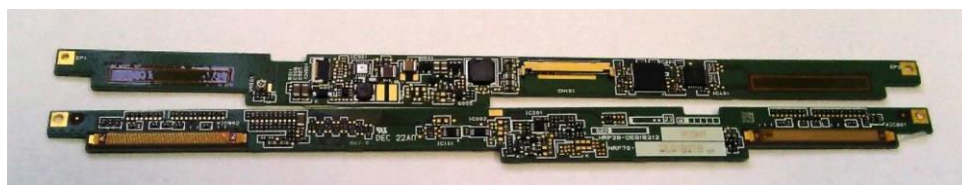
Założono, że procesy termiczne (piroliza, zgazowanie, spopielenie) mogą być alternatywnymi rozwiązaniami dla przetwarzania złożonych odpadów elektronicznych. Celem termicznego przetwarzania odpadów elektronicznych jest eliminacja składników organicznych (np. tworzyw sztucznych i żywic, które spajają ich strukturę), pozostawiając nielotne fazy mineralne i metaliczne, które można odzyskać.

W drugim etapie wykonano eksperymenty mające na celu pozyskanie metali. Przeprowadzono eksperymenty ługowania oraz przetapiania w atmosferze utleniającej i redukcyjnej. Otrzymane wyniki w każdym z eksperymentów skorelowano z poprzedzającym go procesem termicznym, aby określić który z tych procesów wydaje się być bardziej efektywnym w odzysku metali.

4 MATERIAŁ PODDAWANY BADANIOM

Materiałem poddawany badaniom były inwertery matrycy ekranów LCD. Inwertery działają jako przetwornica napięcia wytwarzając napięcie znacznie wyższe od napięcia zasilania. Są stosowane w podświetlaniu wysokonapięciowych lamp fluorescencyjnych w ekranach LCD. Jako obiekt badań wybrano inwertery, ponieważ charakteryzują się typową dla odpadów elektronicznych scaloną budową obwodu drukowanego oraz były dostępne w dużej ilości w identycznej formie.

Użyte w badaniach inwertery były wielowarstwowymi obwodami drukowanymi o charakterystycznej dla tego typu odpadów scalonej budowie. Warstwowy obwód drukowany spojony jest żywicami, których usunięcie warunkuje penetrację przetworzonego odpadu przez roztwory ługujące. Wybrany typ odpadów charakteryzował się również niewielką ilością elementów nabudowanych. W badaniach wykorzystano inwertery o oznaczeniu NRP-25-DEQ18213, o całkowitej masie 228,25 g, przy czym masa pojedynczego inwertera to około 5,85g. Wygląd inwerterów z obu stron przedstawiono na poniższej fotografii F_1.



F_1. Inwertery przed procesami termicznymi.

5 METODY BADAWCZE

5.1 Metody analityczne

5.1.1 Stężenia metali

W roztworach otrzymywanych w procesach ługowania do oznaczenia stężeń Cu, Fe, Zn, Sb, Ni, Pb i Ag zastosowano spektrometr absorpcyjny Varian SpectrAA 20Plus, natomiast Au, Pd i Sn oznaczono za pomocą optycznego spektrometra emisyjnego - Jobin Von, model 38S.

5.1.2 Analizy GC/MS

Kondensaty otrzymane w wyniku procesów termicznych poddawano ekstrakcji eterem dietylowym (POCh, CZDA). Do cylindra dodawano porcję kondensatu oraz porcję eteru (maksymalnie 50 cm³). Po wytrząsaniu zbierano frakcję eterową z powierzchni cieczy i umieszczano w kolbie miarowej. Ekstrakcję prowadzono do całkowitego odbarwienia kondensatu, jednocześnie nie używając więcej niż 50 cm³ eteru na jeden kondensat. Ekstrakty zbierano w szklanych kolbach, a pozostałą fazę wodną w plastikowych pojemnikach, z których następnie faza ta była pobierana do oznaczania chlorowców metodą Mohra. Kolby po kondensatach przemyto dodatkowo acetonem (POCh, CZDA), a następnie otrzymane roztwory przeniesiono do próbek, również w celu oznaczenia zawartości substancji organicznych.

Ekstrakty analizowano za pomocą chromatografu gazowego HP6890, wyposażonego w detektor masowy HP5973, kolumnę kapilarną HP1701 (30 m x 0,25 mm z 14%-cyano-propylphenyl-86%-dimethyl-siloxanowym polimerem o grubości 0,25 μm). Gazem nośnym był wysokiej czystości hel.

5.1.3 Oznaczenie zawartości fluorowców

Fazy wodne pozostałe po ekstrakcji eterowej poddano oznaczeniu zawartości chlorowców metodą Mohra (titrant - 0,1 M AgNO₃, wskaźnik - 10% K₂CrO₄, pH neutralne). Próby, które były mętne, dodatkowo sączono przed oznaczeniem. Do kolb stożkowych dodawano 5 lub 10 cm³ kondensatu i rozcieńczono wodą destylowaną do objętości około 100 cm³. Wskaźnikiem był 1 cm³ 10% K₂CrO₄. Miareczkowanie prowadzono 1 M roztworem AgNO₃ do wystąpienia czerwono-brunatnego zabarwienia nie znikającego przez około 20 sekund. Zawartość chlorków (m_{Cl}) obliczono ze wzoru:

$$m_{Cl} = C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3} \cdot M_{Cl} [g]$$

gdzie:

C_{AgNO_3} – stężenie mianowanego roztworu AgNO₃ (mol/dm³)

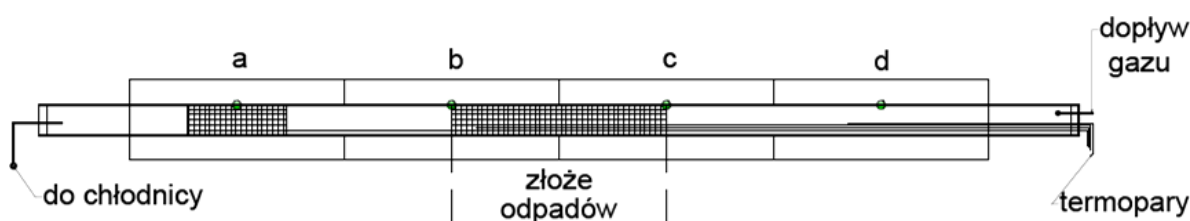
V_{AgNO_3} – objętość AgNO₃ użyta do miareczkowania (dm³)

M_{Cl} – 35,45 g/mol

5.2 Układy eksperymentalne

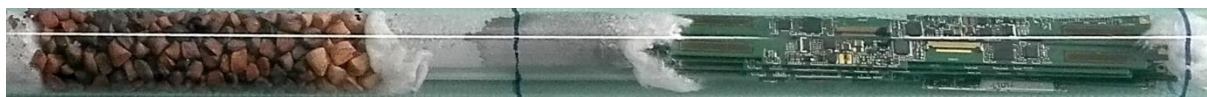
5.2.1 Laboratoryjny układ eksperymentalny zastosowany w badaniu procesów termicznych

Procesy pirolizy, zgazowania i spopielenia prowadzono w reaktorze przedstawionym na rysunku schematycznym R_4. Stanowiła go rura kwarcowa o średnicy zewnętrznej 36 mm i długości 126 cm. W reaktorze umieszczono kwarcową osłonkę dla termopar rejestrujących temperatury w czterech punktach: w odległości 28 cm, 64 cm, 82,5 cm oraz 99 cm licząc od początku reaktora tj. miejsca wlotu gazu nośnego. Do zapisu temperatur wykorzystano rejestrator wielokanałowy APAR AR 206/8 połączony z termoparami. Piecami sterowano niezależnie przy pomocy regulatorów temperatury RE31 i RE15 z jednostkami sterującymi SSR (LUMEL S.A.). Jako sterujących użyto czterech termopar typu K, umieszczonych pomiędzy reaktorem i ścianami wewnętrznymi pieców (w połowie ich długości). Cztery piece rurowe ogrzewały odpowiednio: doprowadzany gaz / wodę, początek złoża próby odpadów, zakończenie złoża próby odpadów oraz strefę konwersji gazów procesowych.



R_4. Reaktor użyty w procesie zgazowania – rura kwarcowa o średnicy wewnętrznej 36 mm; a, b, c, d - piece rurowe ogrzewające odpowiednio: strefę konwersji gazów procesowych, strefy złoża odpadów i strefę dopływu gazu nośnego.

Próbę odpadów elektronicznych poddawaną procesowi termicznemu umieszczono w reaktorze kwarcowym, rozdzielając materiał i wypełnienie strefy konwersji kwarcową rurką dystansową i osłaniając obustronnie materiał przegrodami z ogniotrwałej maty mineralnej. Końce rury kwarcowej zamknięto za pomocą wysokotemperaturowej masy silikonowej (Soudal Ltd.), w której umieszczono wąską rurkę kwarcową doprowadzającą gazy do reaktora oraz rurkę kwarcową zakończoną szlifem do chłodnicy Liebiga na wylocie z reaktora. Przygotowany do eksperymentu reaktor przedstawiono na fotografii F_2.



F_2. Przygotowany do zgazowania materiał odpadów elektronicznych w reaktorze kwarcowym.

Układ eksperymentalny we wszystkich procesach termicznych był taki sam, jedyną różnicę stanowił gaz nośny doprowadzany do układu. W procesie pirolizy zastosowanym gazem nośnym był argon (AirProducts, czystość 99,999%), który był dozowany do układu w ilości 0,26 dm³/min (szybkość mierzono przepływomierzem TEST-THERM, TSI 4000/4000). W procesie spopielenia do układu doprowadzano powietrze (Air Products, 20%

O₂ + N₂) z prędkością przepływu 2,78 dm³/min. Przepływ argonu oraz powietrza był mierzony rotametrem i regulowany zaworem na butli zasilającej. W procesie zgazowania do układu dozowano wodę destylowaną, która podczas ogrzewania zamieniała się w parę wodną w strefie dogrzewania gazu nośnego. Wodę podawano w ilości 2,23 g/min, a całkowita masa podanej wody wyniosła 968,25 g. Wodę do wytwarzania pary podawano za pomocą pompy perystaltycznej (201.SMA.150.050, Williamson Manufacturing Company Ltd.). Fazę gazową z procesów termicznych kierowano do chłodnicy Liebiga. Kondensat powstający w procesie zgazowania gromadzono w wymienialnych kolbach miarowych, natomiast ochłodzone gazy kierowano do płuczki zawierającej roztwór 0,10 M NaOH (POCH, CZDA) wypełnionej drobnymi pierścieniami polietylenowymi. Za płuczką znajdowała się kolba okrągłodenna, która stanowiła bufor gazowy. Połączenia pomiędzy elementami układu - chłodnicą, płuczką i kolbą okrągłodenną - zostały wykonane z przezroczystego węża z polichlorku winylu. Linię gazową zakończono szklaną rurką do spalania gazu. W trakcie trwania procesów sprawdzono palność powstającego gazu, a jego nadmiar wyprowadzano z układu na zewnątrz pomieszczenia laboratoryjnego (budynku).

Wypełniony reaktor wygrzewano przez dobę przed planowanymi eksperymentami w temperaturze około 100 °C. Po dobowym wygrzaniu eksperymenty rozpoczynano od włączenia pieców odpowiadających za ogrzewanie strefy wprowadzania gazu i strefy złoża katalitycznego, oba z szybkością przyrostu temperatury 20 °C/min. Gdy temperatura pieców wynosiła około 500 °C rozpoczynano wprowadzanie czynnika nośnego do układu (argonu, powietrza lub wody). Następnie włączano ogrzewanie złoża odpadów z szybkością 3 °C/min. Po osiągnięciu temperatury 850 °C we wnętrzu pieców ogrzewających złożę inwerterów temperatura ta była utrzymywana przez 2 godziny. Po zakończeniu procesu piece chłodzono z szybkością 20 °C/min do osiągnięcia temperatury około 100 °C, (pod koniec chłodzenia miało ono swobodny charakter ze względu na bezwładność termiczną układu). Następnie od układu odłączono chłodnicę Liebiga oraz zasilanie w gazy i rozpoczynano demontaż. W trakcie demontażu i opróżniania reaktor ochładzał się do temperatury pokojowej. Produkty otrzymane ze zdemontowanego układu umieszczano w odpowiednio oznakowanych pojemnikach oraz zważono.

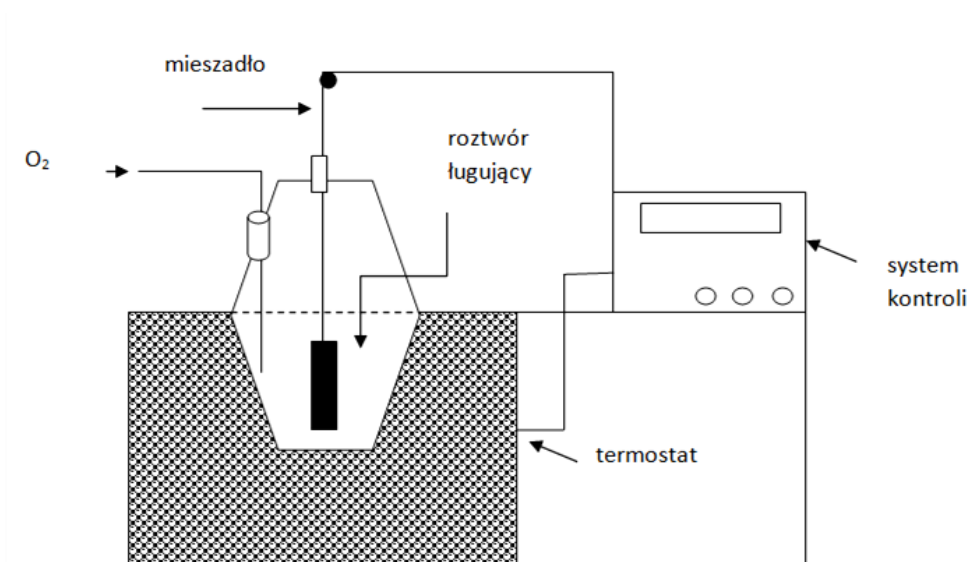
5.2.2 Procedura ługowania kwasem siarkowym (VI) w podwyższonej temperaturze

W procesach ługowania zastosowano układ przedstawiony na fotografii F_3. Układ składał się ze szklanego reaktora umieszczonego w termostacie. W reaktorze znajdowało się sterowane automatycznie mieszadło oraz przewód doprowadzający tlen. Czynnikiem ługującym był 2M H₂SO₄ o objętości 800 cm³. Ługowanie pozostałości stałej prowadzono w temperaturze 90 °C i przy dopływie tlenu 50 dm³/h. Podczas procesu ługowania zapewnione było ciągle mieszanie cieczy ługującej mieszadłem w szybkością 200 obrotów na minutę. Schemat R_ 5 przedstawia przekrój przez układ zastosowany w eksperymentach ługowania.



F_3. Układ zastosowany w procesach ługowania w podwyższonej temperaturze.

Próby roztworu ługującego pobierano w równych odstępach czasowych od chwili rozpoczęcia procesu, odpowiednio po: 15 i 30 minutach, następnie po 1, 2, 3, 4, 5 i 6 godzinach oraz następnego dnia po około 12 godzinach. W każdej z prób oznaczano stężenia metali. Zawiesiny pozostałe w reaktorze sączone grawitacyjnie, następnie sączki suszono w 105 °C i ważono. Pozostałość stałą poddano procesowi mineralizacji w *aqua regia* (mieszanie stężonego kwasu solnego i azotowego w stosunku objętościowym 3:1) i oznaczano stężenia metali w analogiczny sposób.



R_5. Schemat układu zastosowanego w ługowaniu w podwyższonej temperaturze.

5.2.3 Procedura ługowania kwasem siarkowym (VI) z dodatkiem H₂O₂

Czynnikiem ługującym zastosowanym w eksperymentach był 2M H₂SO₄ o objętości 50 cm³ z dodatkiem 12 cm³ 30% roztworu H₂O₂.

Eksperyment rozpoczęto od wiania do kolby roztworu ługującego, a następnie umieszczano w nim próbę inwertera. Dla każdej próby inwertera zostały przeprowadzone 4 kolejne ługowania, z których każdy prowadzony był przez 3 h w temperaturze pokojowej z ciągłym mieszaniem 200 rpm (mieszadło magnetyczne, Wigo ES 21). Po każdym ługowaniu roztwór ługujący przesączano przez sączek twardy kilkakrotnie przemywając kolbę i przenosząc cały pozostały osad na sączek, a następnie roztwór rozcieńczano do 100 cm³ wodą destylowaną. Osad zgromadzony na sączku przemywano acetonem i suszono w temperaturze 50 °C przez 18 h. Po wysuszeniu osad przenoszono na szkiełko zegarkowe, ważono i poddawano kolejnemu ługowaniu w takich samych warunkach. W otrzymanych roztworach ługujących po każdym z etapów ługowania oznaczono stężenia metali.

5.2.4 Procedura przetapiania w atmosferze redukcyjnej i utleniającej

Eksperymenty przetapiania przeprowadzono w piecu komorowym (Nebetherm N150, Nebetherm GmbH).

Podczas przetapiania w warunkach redukcyjnych materiały stałe po procesach termicznych umieszczono w tyglach korundowych (o średnicy 2 cm i wysokości 8 cm), przesypano topnikiem, a na powierzchni umieszczono fragmenty cienkich prętów grafitowych (do krawędzi tygla). Następnie tygle przykryto warstwą ognioodpornej maty ceramicznej, umieszczono w większych tyglach korundowych (o średnicy 8 cm i wysokości 13 cm) i wypełniono węglem drzewnym. Całość przykryto kolejną warstwą maty ceramicznej i umieszczono w piecu.

W przypadku przetapiania w atmosferze utleniającej procedura eksperymentu była analogiczna do przedstawionej powyżej, jedyną różnicą był brak węgla wypełniającego tygla, co pozwoliło na swobodny dopływ powietrza do przetapianych prób.

Wszystkie próby ogrzewano w czasie 3 godzin do 1250 °C, utrzymywano w tej temperaturze przez kolejne 3 godziny, a następnie przez kilkanaście godzin swobodnie ochłodzono do temperatury otoczenia.

Fracje metaliczne (ferro- i nieferromagnetyczną), uzyskane w procesie redukcyjnego przetapiania, poddano roztwarzaniu w *aqua regia* w celu określenia ich składu. Do zlewek z poszczególnymi frakcjami ferromagnetycznymi dodano po 5 cm³ *aqua regia*, zlewki przykryto szkiełkami zegarkowymi i pozostawiono na 24 h. Po 24 h frakcja ferromagnetyczna po zgazowaniu oraz nieferromagnetyczna po spopielaniu nie uległy całkowitemu roztworzeniu, więc dodano do nich jeszcze po 5 cm³ wody królewskiej oraz ogrzewano do całkowitego roztworzenia. Wszystkie próby sączono przez sączki twarde i rozcieńczono do 100 cm³. Otrzymane roztwory poddano analizie stężenia metali.

6 PRZEBIEG EKSPERYMENTÓW

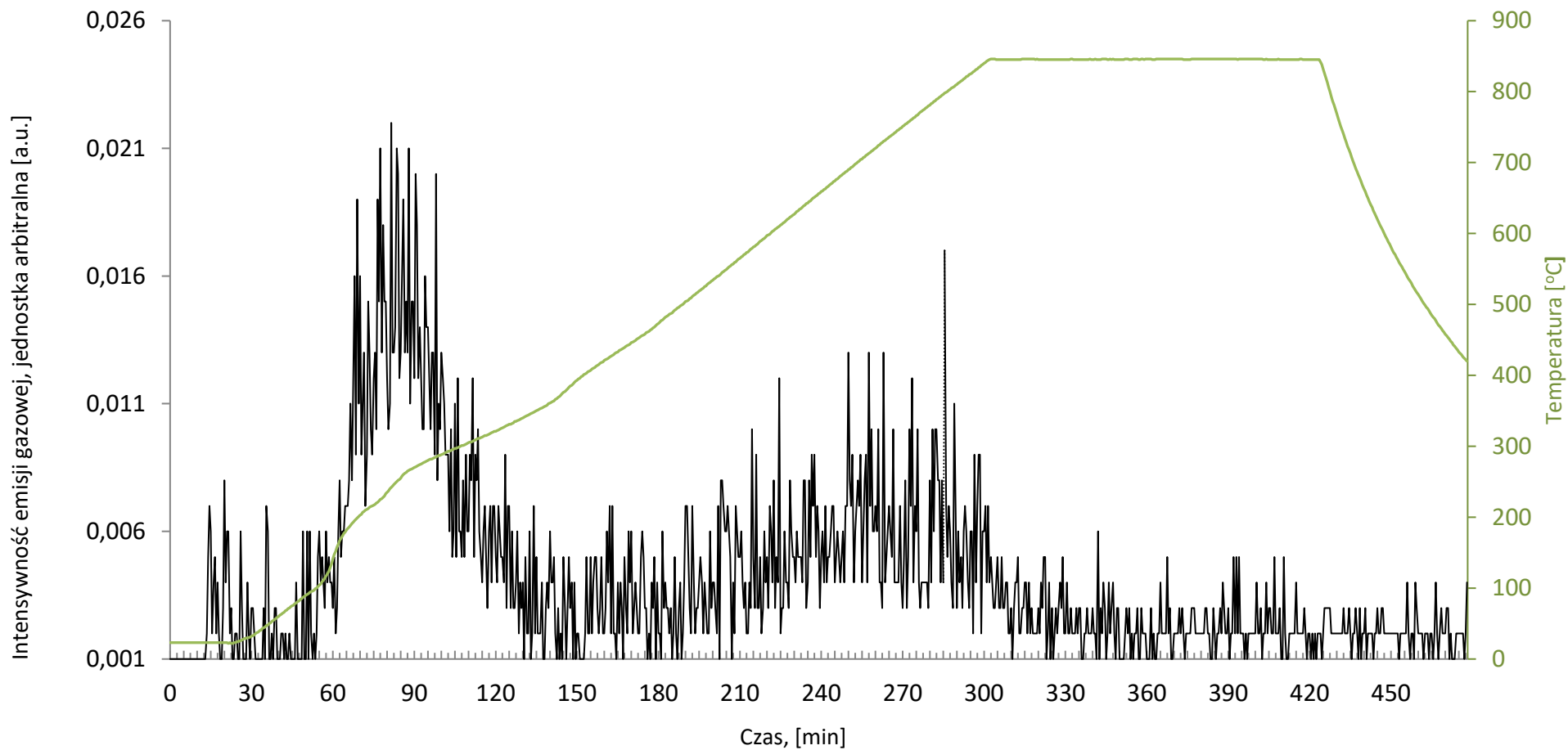
6.1 Eksperymenty procesów termicznych

6.1.1 Piroliza

Pirolizie poddano 13 inwerterów o łącznej masie 76,11 g. Proces pirolizy prowadzono według procedury analogicznej dla wszystkich procesów termicznych (przedstawionej w rozdziale 5.2.1). Zmiany temperatury wewnątrz reaktora oraz intensywność emisji gazowej podczas eksperymentu zostały przedstawione na wykresie W_2.

Skalibrowanie przepływomierza było niemożliwe, dlatego intensywność emisji gazowej podana jest w jednostkach arbitralnych. Jednak na wykresie wyraźnie widoczne są zmiany intensywności emisji gazowej w zależności od temperatury pirolizy oraz można zauważyć piki, gdzie emisja gazowa była nasiloną. Według badań [60] rozkład żywic epoksydowych zawartych w PCB zależy bezpośrednio od temperatury procesu. Rozkład substancji organicznych wchodzących w skład laminatów powoduje emisję gazów pirolitycznych składających się głównie z CO, CO₂, CH₄, H₂, C1-C4 [61]. Na wykresie W_2 widoczne jest największe nasilenie emisji gazowej w temperaturze 200 – 300 °C, a największa emisja miała miejsce w temperaturze 240 °C. W literaturze przedstawiono wiele badań termogravimetrycznych pirolizy PCB, w których autorzy stwierdzili, że żywice obecne w tych materiałach najintensywniej rozkładają się w zakresie temperatur 300 – 400 °C [62, 63, 64]. W przypadku próbki PCB inwertera badanej w tej pracy intensywny wzrost przepływu gazu, który może być związany z rozkładem żywic, rozpoczął się w niższej temperaturze (około 200 °C), a emisja gazu zakończyła się w przybliżeniu w zakresie 360 – 370 °C. Różnica między danymi literaturowymi, a przedstawionymi tutaj wynikami może wynikać ze znacznie wolniejszego ogrzewania próby (3 °C/min vs. 10–30 °C/min w literaturze) oraz, przede wszystkim, z właściwości badanej próby. W prezentowanych badaniach zaobserwowano również drugi pik emisji gazu, w zakresie temperatur 600 – 750 °C, którego szczyt przypada w temperaturze 720 °C. Pozostałość węglowa, która była obecna w produkcie stałym po pirolizie PCB, może działać jako reduktor zgodnie z reakcją Boudouarda (6.1), w której powstaje tlenek węgla - reduktor dla potencjalnie obecnych tlenków metali (6.2). W rezultacie mieszanina mono- i dwutlenku węgla może zwiększyć emisję gazu, która jest obserwowana w drugim pik.





W_2. Profil temperatury wewnątrz złoża odpadów podczas procesu pirolizy inwerterów (prawa oś pionowa) oraz intensywność emisji gazowej (lewa oś pionowa) w funkcji czasu.

Gaz powstający w procesie był początkowo bez zapachu, a następnie ostry i duszący oraz palił się kopcącym płomieniem. Podczas eksperymentu na ścianach reaktora (na wylocie z pieca) pojawił się ciemny osad. Reaktor był w tym miejscu początkowo chłodny i na ścianach skraplała się przezroczysta ciecz. W kolbie, w której zbierano smołową frakcję ciekłą, obserwowano pojawienie się zadymienia, które początkowo miało białe zabarwienie i stopniowo stawało się ciemne (fotografia F_4a). Po godzinie od rozpoczęcia eksperymentu do kolby zaczęła wydzielać się czarna, gęsta ciecz. Masa kondensatu otrzymanego w procesie pirolizy wyniosła 1 g (fotografia F_4b). Miał on smołową konsystencję oraz ostry, organiczny zapach. Otrzymany kondensat poddano badaniu GC/MS w celu scharakteryzowania zawartości substancji organicznych.

Podczas demontażu układu osady z chłodnicy usunięto watą, którą następnie poddano ekstrakcji eterowej i w powstałym ekstrakcie również oznaczono zawartość substancji organicznych.

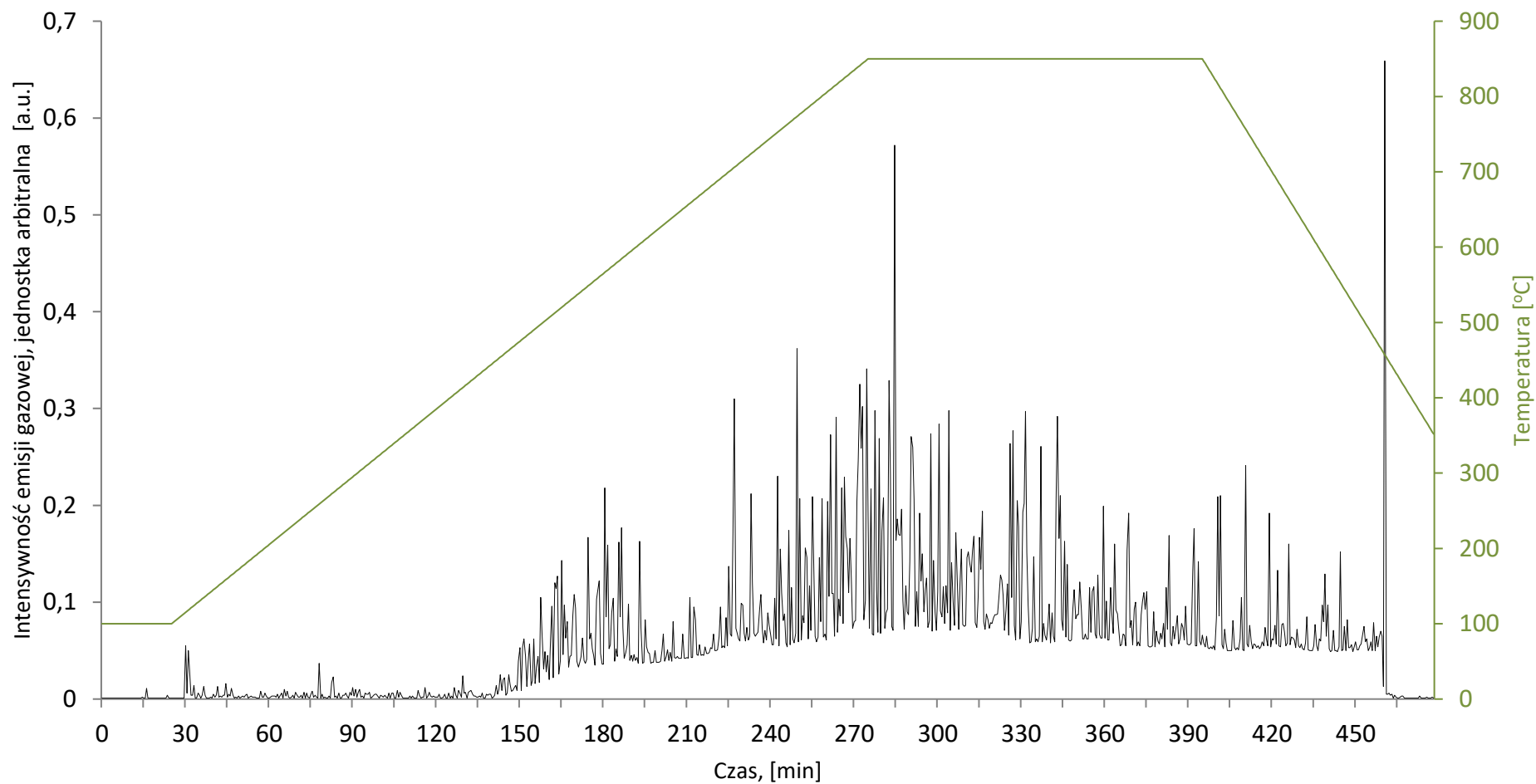


F_4. Kolba z frakcją ciekłą powstającą w procesie pirolizy. a) zadymienie w kolbie podczas procesu, b) kondensat po procesie.

Pozostałość stałą po procesie pirolizy o masie 70,09 g podzielono na 13 równych części i przygotowano do dalszych badań. W każdej próbie znajdowała się jedna płytka inwertera oraz równa część frakcji sypkiej powstałej podczas samoistnego kruszenia się inwerterów w trakcie procesu.

6.1.2 Zgazowanie

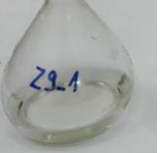
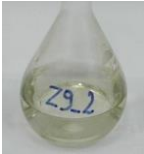

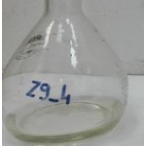
Zgazowaniu poddano 13 inwerterów o łącznej masie 75,71 g. Proces zgazowania prowadzono według procedury analogicznej dla wszystkich procesów termicznych, a zarejestrowane temperatury wewnątrz reaktora zostały przedstawione na wykresie W_3.






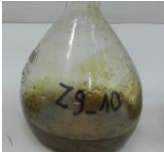
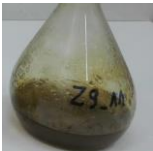




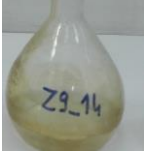
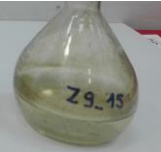


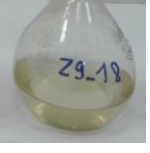

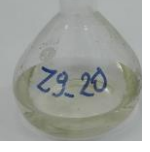
W_3. Modelowy profil temperatury wewnątrz złoża odpadów podczas procesu zgazowania inwerterów (prawa oś pionowa) oraz zarejestrowana intensywność emisji gazowej (lewa oś pionowa) w funkcji czasu.

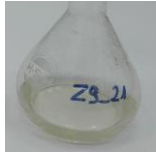
Podawanie wody do układu rozpoczęto, gdy temperatura wewnątrz zgazowywanego złoża osiągnęła 100 °C. Kondensaty wodne powstające po skropleniu nadmiaru pary wodnej w chłodnicy Liebiga zbierano w kolbach miarowych. Podczas procesu zgazowania odebrano 21 kolb zawierających kondensaty. Kondensaty różniły się w zależności od fazy procesu: początkowo były bezbarwne i klarowne, a następnie stawały się żółte oraz brunatne i były mętne. Zapach kondensatów był zmienny, jednak przez cały czas intensywny, ostry, przypominający zapach naftaliny, a pod koniec procesu przypominający zapach siarkowodoru. Odczyn kondensatów był w większości lekko zasadowy, a odczyn tych odbieranych na początku i na końcu procesu był lekko kwasowy. Obserwacje poczynione w trakcie eksperymentu wraz charakterystyką kondensatów przedstawiono w tabeli T_9.

T_9. Kondensaty wodne zebrane podczas zgazowania próbki inwerterów.

Numer kondensatu	Czas od rozpoczęcia eksperymentu,	Temperatura w złożu odpadów,	Masa kondensatu,	pH	Wygląd kondensatów
	min	°C	g		
1	15	150	28,72	3,01	
2	31	154	73,16	3,72	
3	42	200	22,69	5,56	
4	48	250	14,87	6,52	

5	57	300	19,73	7,93	
6	74	350	39,57	8,32	
7	98	400	47,11	8,8	
8	103	450	17,94	8,55	
9	114	500	26,36	8,53	
10	118	550	28,03	8,58	
11	143	600	32,45	8,44	
12	176	650	77,06	8,54	

13	186	700	24,03	8,22	
14	202	750	34,97	8,19	
15	226	800	48,82	8,36	
16	272	669	103,51	8,44	
17	308	-	74,47	7,44	
18	338	-	66,92	4,49	
19	368	-	58,33	3,59	
20	398	-	65,15	3,37	

21	1440	-	31,62	3,64	
----	------	---	-------	------	---

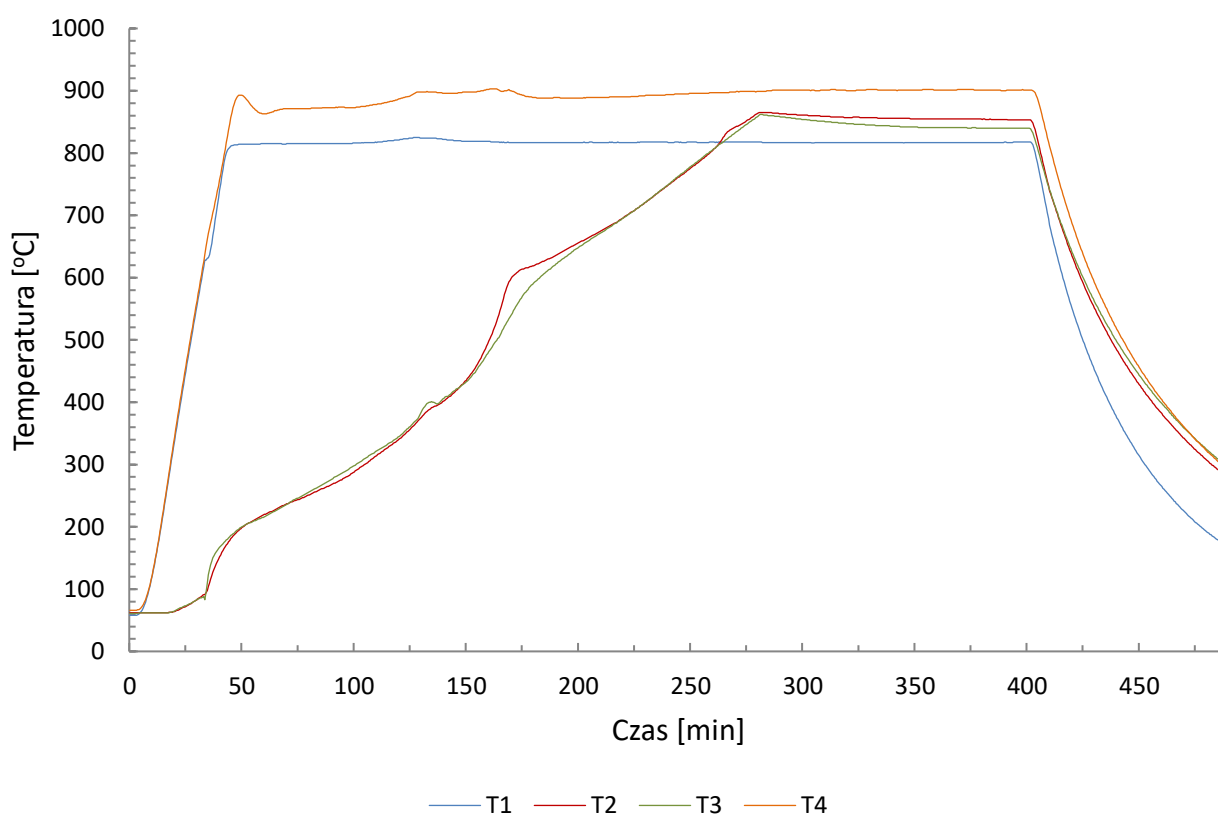
Bezbarwny gaz wydzielał się przez cały czas trwania eksperymentu z różną intensywnością. W początkowej fazie eksperymentu nie stwierdzono jego palności, natomiast po dwóch godzinach od rozpoczęcia eksperymentu aż do jego zakończenia, wydzielający się gaz był palny i palił się jasnym płomieniem. Jego zapach zmieniał się od bezwonnego do zapachu zbliżonego do benzyny. Obecne w gazach substancje smoliste kondensowały na ściankach reaktora, łączniku reaktora z chłodnicą i w samej chłodnicy. Po demontażu układu eksperymentalnego osady te usunięto za pomocą kawałków waty bawełnianej. Roztwór z płuczki zawierającej 0,1 M NaOH był koloru lekko żółtego i jego pH wynosiło około 8. Granule materiału katalitycznego po procesie zgazowania zmieniły kolor z brunatnego na czarny i ich ubytek masy wyniósł 0,98 g.

Pozostałość stałą po procesie zgazowania przygotowano do dalszych badań poprzez podzielenie próby na 13 równych części o masie 4,78g. W każdej próbce znajdowała się jedna płytką inwertera oraz równa część frakcji sypkiej.

Roztwory kondensatów wodnych powstałych w trakcie procesu zgazowania (tabela T_9) poddano ekstrakcji eterowej i badaniu na zawartość substancji organicznych oraz wykonano oznaczenie zawartości fluorowców (bromków/chlorków) metodą Mohra.

6.1.3 Spopielenie

Spopieleniu poddano 13 inwerterów o łącznej masie 75,92 g. Szybkość podawania powietrza do układu była stała, zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 5.2.1. Podczas eksperymentu spopielenia nie mierzono emisji gazowej, dlatego ten parametr nie jest uwzględniony na wykresie W_4, natomiast w tym przypadku przedstawiono wszystkie temperatury zarejestrowane wewnątrz reaktora, które nie zostały przedstawione na wykresach dla pirolizy i zgazowania dla ich większej czytelności.



W_4. Profile temperaturowe zarejestrowane podczas procesu spopielenia inwerterów. T₁ -strefa wprowadzania powietrza, T₂ - początek złoża odpadów, T₃ - zakończenie złoża odpadów, T₄ - strefa konwersji gazów.

Podczas trwania procesu na ścianach reaktora u wylotu z pieca pojawił się osad - początkowo biały, a następnie żółty. Wydzielający się gaz miał początkowo zapach lekko octowy, a następnie zapach węglowy/koksowy. W trakcie procesu nie pojawił się, w odbieralniku podłączonym do chłodnicy Liebiga, kondensat wodny.

6.2 Ługowanie kwasem siarkowym (VI) w podwyższonej temperaturze

Do eksperymentu ługowania wybrano pozostałości stałe po procesach termicznych o zbliżonych masach - tabela T_10. W każdej próbie znajdował się pojedynczy inwerter oraz frakcja sypka zawierająca elementy odłączone od płytki PCB.

T_10. Próby materiałów stałych przeznaczone do ługowania.

Pozostałość stała	Masa, g
Spopielanie	5,6074
Piroliza	5,4065
Zgazowanie	4,9055

Ługowanie prowadzono według procedury przedstawionej w rozdziale 5.2.2 w identycznych warunkach dla produktów stałych po wszystkich procesach termicznych. W określonych odstępach czasu pobierano z reaktora 15 cm³ roztworu, w którym oznaczono stężenie metali. Podczas ługowania pozostałości stałej po procesie spopielania pierwsza próba pobrana po 15 min od rozpoczęcia ługowania miała kolor lekko niebieski. Kolejne próby miały intensywniejszy, zbliżony do siebie, niebieski kolor. Zabarwienie roztworu ługującego na niebiesko już w pierwszej próbie oznaczało, że proces ługowania metali rozpoczął się od razu po umieszczeniu próby w reaktorze. Próby pobierane podczas ługowania pozostałości po zgazowaniu i pirolizie charakteryzowały się mniejszą intensywnością barwy niebieskiej niż w przypadku ługowania pozostałości po spopielaniu. Początkowo pobierane roztwory były bezbarwne, co oznacza, że ługowanie metali występowało z mniejszą efektywnością niż dla pozostałości po spopielaniu. W przypadku ługowania pozostałości po pirolizie niebieskie zabarwienie roztworu ługującego pojawiło się po 5 godzinach, a w przypadku pozostałości po zgazowaniu, po 3 godzinach.

6.2.1 Mineralizacja pozostałości stałej otrzymanej po ługowaniu

Mineralizacja została wykonana dla pozostałości stałej po procesie ługowania przedstawionym w poprzednim rozdziale dla prób po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu. Najpierw próbki rozdrobiono ręcznie najdrobniej jak to możliwe z użyciem nożyczek, a następnie próbę ucierano w moździerzu agatowym w celu homogenizacji (fotografia F_5).



F_5. Przykładowy przebieg procesu rozdrabniania pozostałości stałej po zgazowaniu do procesu mineralizacji.

Mineralizację prowadzono *aqua regia*, którą przygotowano bezpośrednio przed eksperymentem. W tym celu do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ dodano stężonych kwasów: 25cm³ HCl i 75cm³ HNO₃ (POCH CZDA).

Rozdrobnione próby zwilżono wodą destylowaną, aby nie pyliły. Przygotowano również próbę zerową (bez odpadu), do której dodano jedynie taką samą ilość wody destylowanej. Następnie do każdej z prób dodano po 20 cm³ *aqua regia* i pozostawiono na 24 h (fotografia F_6). W próbie z pozostałością po spopieleniu, bezpośrednio po dodaniu *aqua regia*, nie zaobserwowano objawów zachodzących reakcji, próba miała zabarwienie zielono-żółte. Po dodaniu *aqua regia* do próby z pozostałością po zgazowaniu zaobserwowano natomiast intensywne wydzielanie gazu i syczenie. Pojawiły się pęcherzyki gazu na powierzchni próby, a jej zabarwienie było brązowo-zielone. Podobne obserwacje zanotowano dla próby z pozostałością po pirolizie – mieszanina spieniła się, a barwa była również brązowo-zielona. W przypadku próby zerowej nie zaobserwowano wydzielania gazu, a roztwór był klarowny i jasnopomarańczowy.



F_6. Próby z rozdrobionymi pozostałościami stałymi podczas mineralizacji *aqua regia*.

Przygotowane próby pozostawiono na 24h, a po upływie tego czasu ogrzewano je powoli do prawie całkowitego odparowania, nie doprowadzając przy tym do zestalenia próbek, po czym dodano kolejną porcję *aqua regia* i procedurę powtórzono. Po zakończeniu dwóch sekwencji mineralizacji osady ze zlewek przeniesiono ilościowo do kolb miarowych i uzupełniono wodą destylowaną do 100 cm³. Następnie zawiesiny były sączone przez twardy sączek jakościowy do plastikowych pojemników. Wygląd otrzymanych roztworów przedstawiono na fotografii F_7.



F_7. Roztwory po mineralizacji pozostałości po ługowaniu. S, P, Z, Ś.P. oznaczają odpowiednio pozostałość po: spopielaniu, pirolizie, zgazowaniu oraz próbę zerową.

W tabeli T_11 przedstawiono masy osadów przed i po mineralizacji oraz procentowy ubytek masy podczas tego procesu.

T_11. Zmiany mas osadów podczas mineralizacji.

Próba	Masa osadu		Ubytek %
	przed mineralizacją, g	po mineralizacji, g	
Spopielanie	1,2870	0,6832	46,9
Piroliza	3,9074	1,2969	66,8
Zgazowanie	3,2021	1,0779	66,3

6.3 Ługowanie kwasem siarkowym (VI) z dodatkiem H₂O₂

Eksperymenty kwaśnego ługowania pozostałości stałych po procesach termicznych z użyciem 2M H₂SO₄ oraz z dodatkiem 30% roztworu H₂O₂ przeprowadzono według procedury zaczerpniętej z publikacji [65] oraz opisanej w rozdziale 5.2.3.

W każdej próbie znajdował się pojedynczy inwerter przetworzony termicznie oraz frakcja sypka zawierająca elementy odłączone od płytki PCB o masach przedstawionych w tabeli T_12.

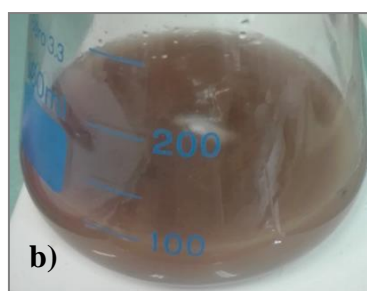
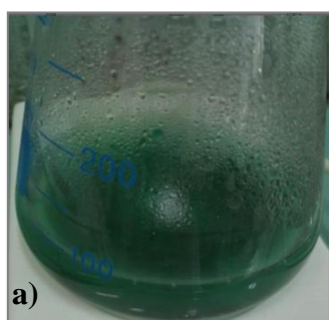
T_12. Masy prób poddanych ługowaniu w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂.

Pozostałość stała	Masa, g
Spopielanie	5,2887
Zgazowanie	4,8347
Piroliza	4,7264

Każdą z powyższych prób ługowano czterokrotnie po trzy godziny. Podczas prowadzenia eksperymentów mierzono temperaturę w odstępach 15-minutowych oraz obserwowano zmiany zachodzące w roztworach. Masy prób po każdym ługowaniu oraz ubytki masy po każdym z etapów przedstawiono w tabeli T_13.

T_13. Masy prób oraz procentowe ubytki mas po każdym z etapów ługowania.

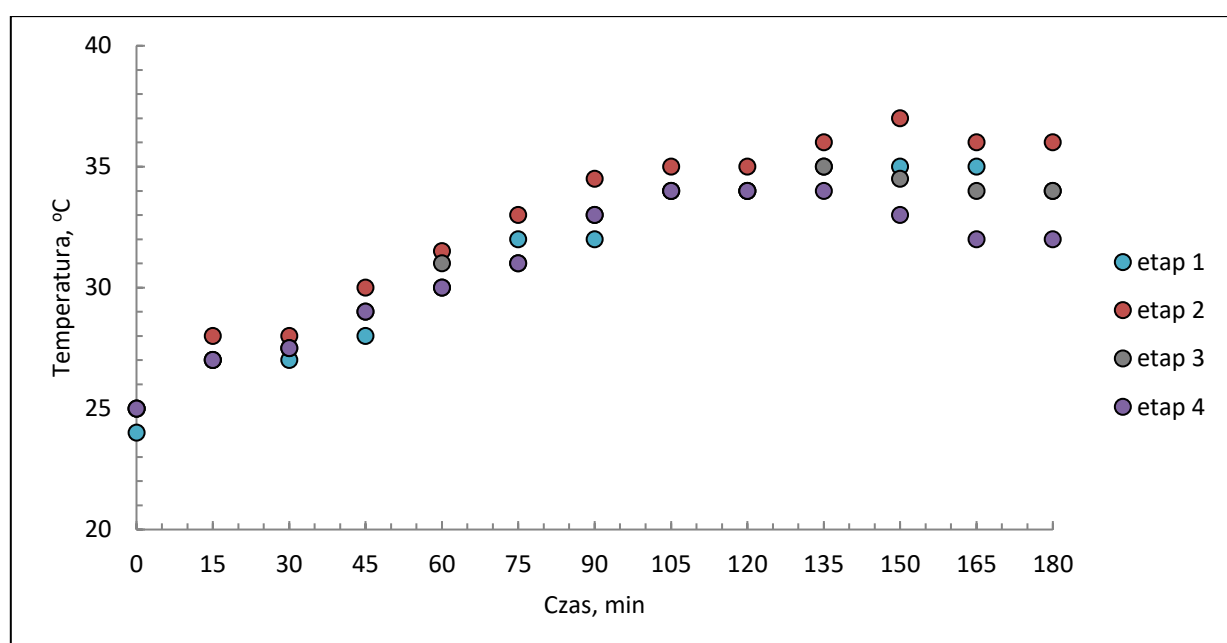
Próba	Masa wyjściowa	Masa po ługowaniu, g				Całkowity ubytek masy, %
		1 etap	2 etap	3 etap	4 etap	
Spopielanie	5,2887	2,6378	1,4788	1,2309	1,0748	79,67%
	Ubytek masy po danym etapie, %	50,12%	21,91%	4,69%	2,95%	
Zgazowanie	4,8347	2,0565	1,6651	1,5366	1,3743	71,58%
	Ubytek masy po danym etapie, %	57,46%	8,10%	2,66%	3,36%	
Piroliza	4,7264	2,2512	1,5504	1,4145	1,3194	72,09%
	Ubytek masy po danym etapie, %	52,37%	14,83%	2,88%	2,01%	



F_8. Przykład roztworów ługujących pozostałość po spopielaniu, a) pierwszy etap, b) drugi etap.

Podczas ługowania inwertera po spopielaniu roztwór ługujący po 10 minutach od rozpoczęcia eksperymentu zaczął przybierać barwę zielono-niebieską, która powoli stawała się bardziej intensywna, a pod koniec eksperymentu miała odcień brunatno-zielony. Podczas

ługowania z powierzchni elementów inwertera unosiły się pęcherzyki gazu ze średnią intensywnością. Podczas następnych etapów ługowania tej próby roztwór ługujący był brunatny oraz mętny od rozproszonego osadu i trudno było zaobserwować wydzielające się pęcherzyki gazu (fotografia F_8). Zmiany temperatury odnotowane podczas prowadzenia czterech etapów ługowania próby po spopielaniu przedstawiono na wykresie W_5. W każdym z etapów ługowania obserwowano systematyczny wzrost temperatury od wartości temperatury pokojowej do 34-36 °C. Powolny wzrost temperatury i brak gwałtownych objawów zachodzenia reakcji świadczy o tym, że metale znajdujące się w próbce stopniowo przechodziły do roztworów ługujących. Roztwór miał najbardziej intensywną zieloną barwę podczas pierwszego etapu ługowania, co koreluje z największym ubytkiem masy próby po tym etapie (tabela T_13).



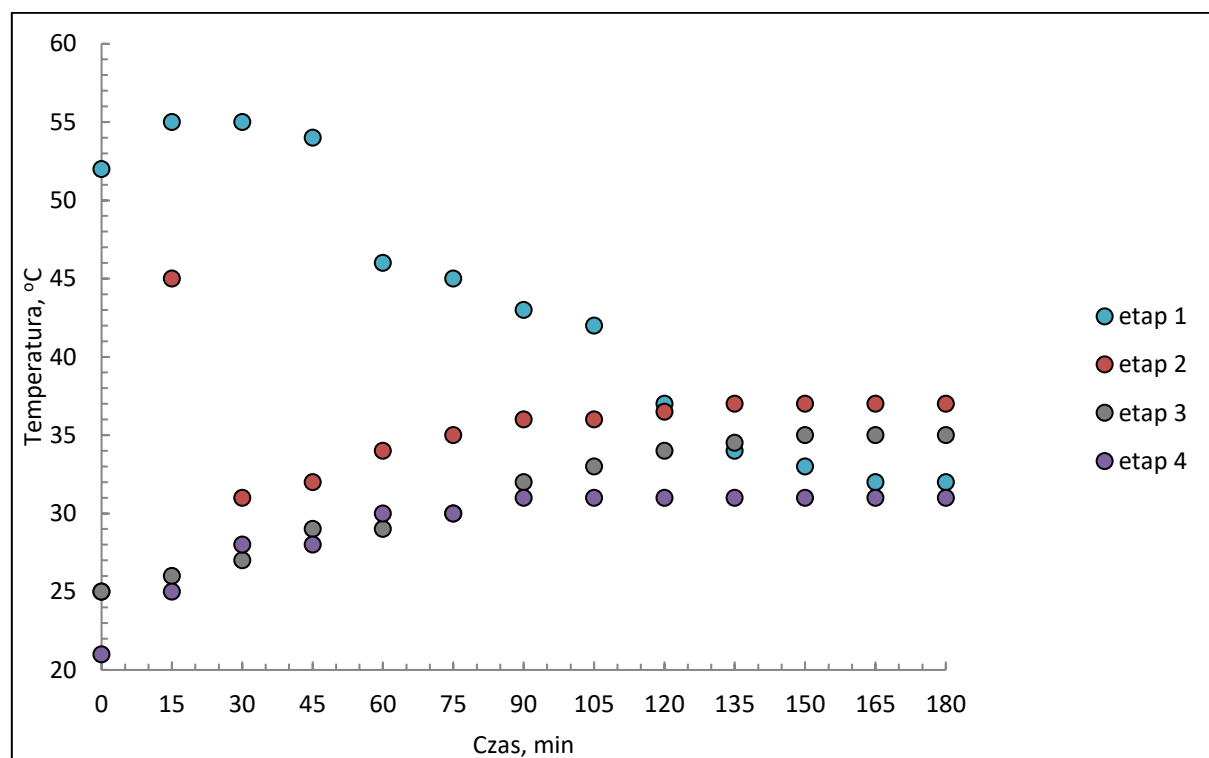
W_5. Zmiany temperatur roztworów ługujących próbkę inwertera po spopielaniu podczas czterech etapów eksperymentu.

Ługowanie próby po zgazowaniu przebiegało w inny sposób niż dla próby po spopielaniu. Podczas pierwszego etapu zaobserwowano gwałtowny wzrost temperatury roztworu do 55 °C. Bezpośrednio po dodaniu próby do roztworu ługującego zaczął on się pieniać i przybrał barwę intensywnie zielono-niebieską (fotografia F_9). Obserwowano intensywnie unoszące się pęcherzyki gazu z powierzchni inwertera. Z kolby, w której było prowadzone ługowanie, unosiły się opary, które barwiły papierek wskaźnikowy na czerwono. Po upływie godziny ługowanie przebiegało już mniej gwałtownie, a roztwór zaczął się ochładzać. W przypadku drugiego etapu ługowania zaobserwowano początkowy gwałtowny



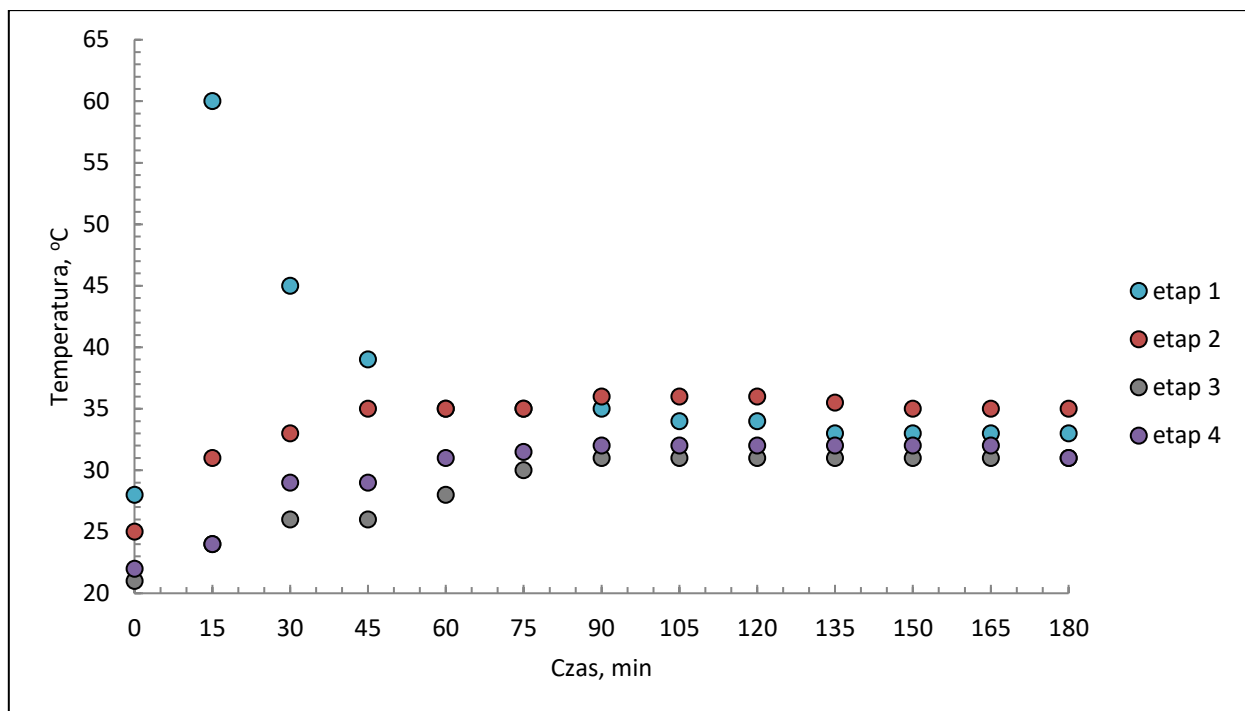
F_9. Intensywny przebieg pierwszego etapu ługowania pozostałości po zgazowaniu - widoczne pieniecie roztworu.

wzrost temperatury do poziomu 45 °C, a następnie, pół godziny od rozpoczęcia eksperymentu, jej szybki spadek do poziomu 30 °C (wykres W_6). Po pierwszym etapie ługowania próba inwertera została rozdrobniona na mniejsze elementy i pył węglowy, dlatego podczas kolejnych etapów roztwory miały barwę czarną i były mętne. Kolejne etapy przebiegały bez widocznych gwałtownych efektów. Zaobserwowana intensywność zachodzenia procesu ługowania na każdym z etapów koreluje z ubytkami masy ługowanej próby - w etapie 1, gdy ługowanie przebiegało najbardziej gwałtownie masa próby zmniejszyła się o ponad 57 %, podczas gdy w kolejnych etapach te wartości były znacznie niższe.



W_6. Zmiany temperatur roztworów ługujących próbę inwertera po zgazowaniu podczas czterech etapów eksperymentu.

Podczas ługowania próby po pirolizie, podobnie jak w przypadku próby po zgazowaniu, bezpośrednio po dodaniu materiału do roztworu ługującego jego temperatura gwałtownie wzrosła do poziomu 60 °C. Jednocześnie roztwór zmienił barwę na ciemnoniebieską i intensywnie się pieniał. Po upływie godziny temperatura ustabilizowała się na poziomie 35 °C i do zakończenia eksperymentu nie zaobserwowano już znaczących zmian. Kolejne etapy ługowania próby po pirolizie przebiegały bez widocznych burzliwych efektów, a temperatura kształtowała się na poziomie 35 °C (W_7). Roztwory ługujące na kolejnych etapach miały barwę czarną i były mętne, co było wynikiem rozdrobnienia próby po pierwszym etapie i obecnością frakcji węglowej. W tym przypadku również obserwuje się korelację pomiędzy gwałtownością przebiegu ługowania i intensywnością barwy roztworów, a ubytkiem mas na poszczególnych etapach eksperymentu.

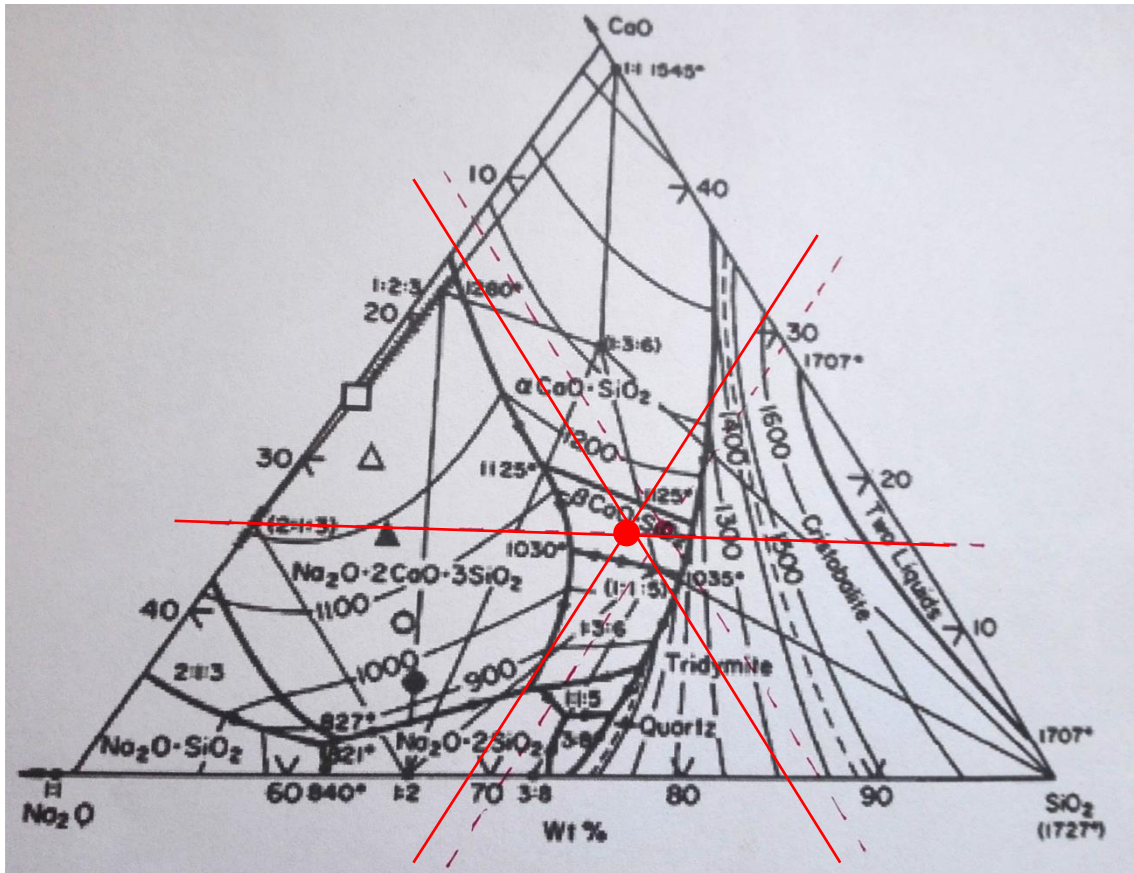


W_7. Zmiany temperatur roztworów ługujących próbę inwertera po pirolizie podczas czterech etapów eksperymentu.

6.4 Przetapianie produktów stałych otrzymanych po procesach termicznych

Niniejszą pracę poszerzono o eksperymenty przetapiania w celu porównania wpływu sposobu termicznego przetworzenia odpadów elektronicznych na efektywność odzysku metali w procesach pirometalurgicznych. Pierwszy eksperyment przetapiania przeprowadzono w atmosferze redukcyjnej, natomiast drugi w atmosferze utleniającej ze swobodnym dostępem powietrza. W obu eksperymentach jako topnik zastosowano granulację stłuczki szklanej uzyskanej z odpadowego szkła opakowaniowego.

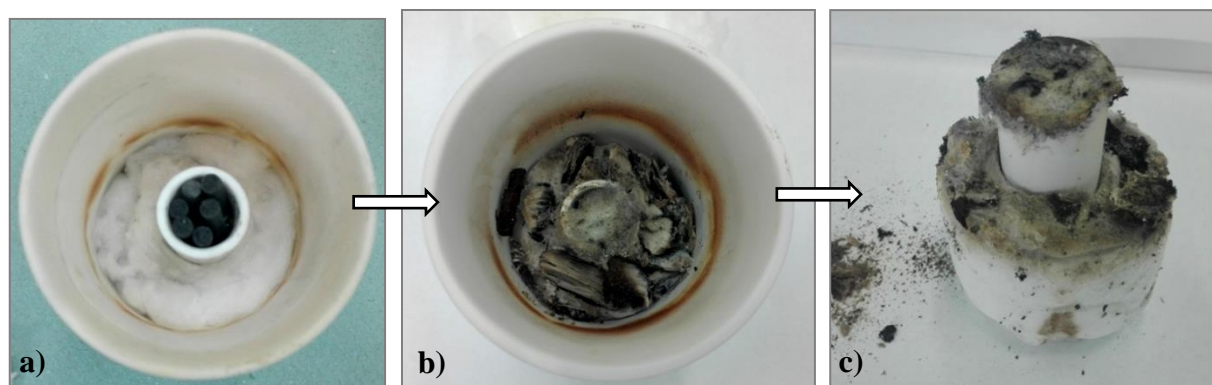
Na podstawie danych literaturowych dotyczących szkła odpadowego przyjęto przybliżony skład stłuczki szklanej: 71% SiO₂, 13% Na₂O, 16% CaO (w % wagowych) [66]. Skład ten zaznaczono na diagramie fazowym – rysunek R_6. Źródłem materiału topnika było białe szkło butelkowe, które rozdrobniono, a następnie przesiano przez sita w celu wyodrębnienia frakcji o granulacji 1,16 < x < 3,15 mm, którą użyto w eksperymentach przetapiania.



R_6. Wykres równowag fazowych układu Na₂O-SiO₂-CaO. Na wykresie zaznaczono typowy skład bezbarwnego szkła opakowaniowego (główne składniki w % wagowych) [66].

6.4.1 Przetapianie w atmosferze redukcyjnej

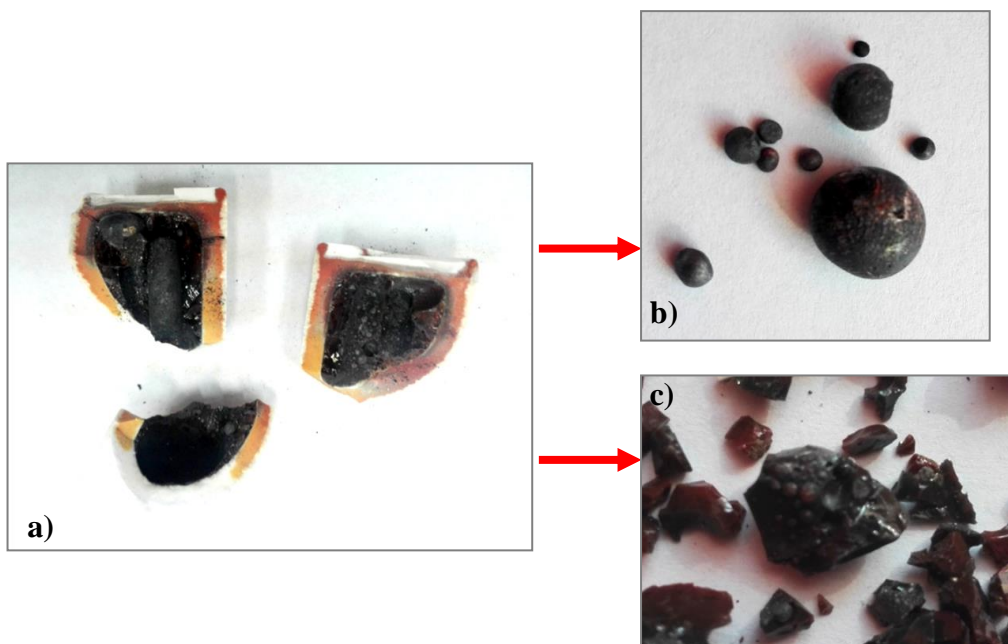
Po przetopieniu prób (według procedury opisanej w rozdziale 5.2.4) i ochłodzeniu do temperatury pokojowej stłuczono tygle i rozdzielono mechanicznie przetopiony materiał na frakcje wyodrębniając metaliczne wlewki (krople) oraz, w miarę możliwości, wizualnie szklisty żużel. Zaobserwowano istotne różnice w wyglądzie poszczególnych faz w zależności od procesu termicznego, któremu poddany był materiał przed przetapianiem. Wygląd tygla przygotowanego do eksperymentu oraz wyjętego z pieca przestawiono na fotografiach F_10a,b,c.



F_10. Tygle zawierające materiał poddawany przetopieniu: a) przed procesem (widok z góry); b) po procesie (widok z góry); c) po procesie (materiał wydobyty w większego tygla).

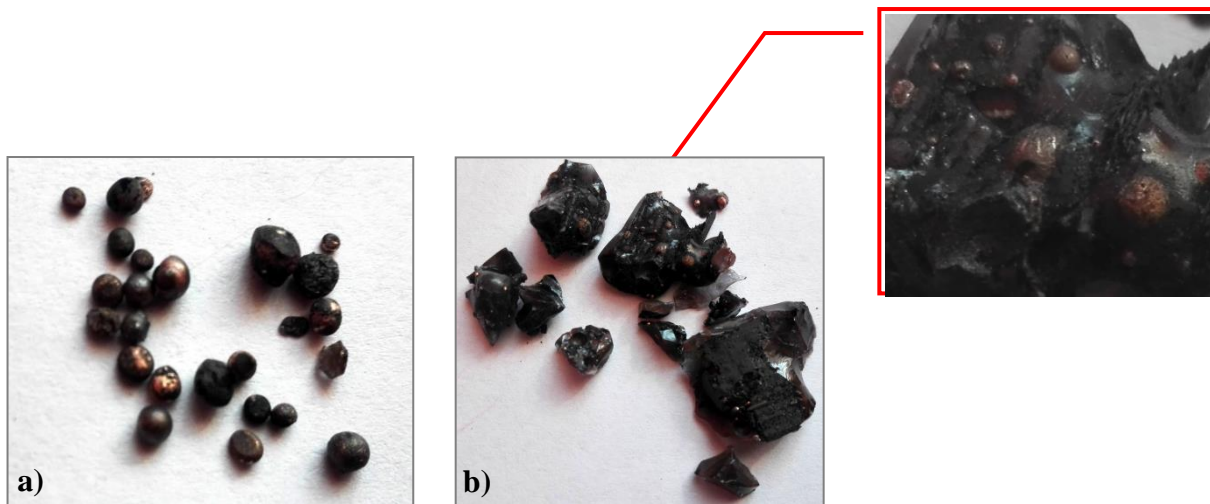
Masy fazy żużlowej po przetopieniu nie określano, ze względu na jej zespolenie z materiałem tygla korundowego. Metal w postaci większych kropel oddzielono od żużla, drobne kropelki metalu, zawieszane w żużlu w wysokiej temperaturze, pozostały niewyodrębnione.

Po rozbiciu tygla korundowego po eksperymencie redukcyjnego przetapiania pozostałości po spopieleniu zaobserwowano zmianę zabarwienia ścian tygla z białego na pomarańczowoczerwony (fotografia F_11a). Może to świadczyć o tym, że po procesie spopielenia miedź występowała w znacznej części w formie utlenionej, przez co możliwa stała się penetracja metalu w głąb ścian tygla korundowego. Żużel po przetopieniu miał kolor ciemno-brunatny, co również może świadczyć o obecności miedzi w formie utlenionej w tej frakcji i jej niecałkowitej redukcji w trakcie topienia. W żużlu zaobserwowano również niewielkie drobiny metaliczne.



F_11. Produkty przetapiania redukcyjnego pozostałości po spopielaniu; a) tygiel korundowy z widoczną zmianą barwy ścianek, b) oddzielony metal, c) oddzielony żużel z widocznymi zawieszonymi drobinami metalicznymi.

W odróżnieniu od pozostałości po spopielaniu, w przypadku redukcyjnego przetapiania produktów pirolizy nie było większego wlewka metalu. W materiale żużla, który miał kolor ciemnoszary i czarny, można było również zaobserwować liczne zawieszone krople metalu, które nie uległy oddzieleniu od tej fazy (F_12b).



F_12. Produkty redukcyjnego przetapiania pozostałości po pirolizie; a) metaliczne wlewki, b) oddzielony żużel z widocznymi w powiększeniu zawieszonymi kroplami metalu.

Z pozostałości po przetapianiu materiału po pirolizie wydzielono również frakcję nieprzetopionego materiału (fotografia F_13). We frakcji tej znajdowały się kawałki płytek inwertera oraz pozostałość węgla.



F_13. Materiał po pirolizie, który nie został całkowicie przetopiony podczas przetapiania redukcyjnego.

W przypadku przetapiania pozostałości po zgazowaniu można było wyróżnić jedną większą kroplę metalu oraz kilka mniejszych (fotografia F_14a). Kolor powstałego żużla był czarny i lekko zielonkawy (fotografia F_14b). W jego strukturze zaobserwowano zawieszane krople metalu, ale w mniejszej ilości niż dla pozostałych eksperymentów. Kolor tygla, tak jak w przypadku pozostałości po pirolizie, nie uległ zmianie w trakcie przetapiania.



F_14. Produkty redukcyjnego przetapiania pozostałości po zgazowaniu; a) metaliczny wlewek; b) oddzielona faza żużlowa.

Część kropli wytopionego metalu z pozostałości po pirolizie, zgazowaniu i spopieleniu wykazywała właściwości ferromagnetyczne, co mogło świadczyć o tym, że podczas przetapiania w fazie metalicznej oprócz miedzi znalazło się również m.in. żelazo i nikiel. Aby określić jakie metale zostały wytopione w zależności od procesu termicznego poprzedzającego przetapianie, wykonano roztwarzanie kropeł fazy metalicznej w *aqua regia* według procedury opisanej w rozdziale 5.2.4. Fotografia F_15 przedstawia wydzielenie magnesem frakcji ferromagnetycznej.



F_15. Rozdział metalicznych produktów przetapiania z użyciem magnezu.

6.4.2 Przetapianie w atmosferze utleniającej

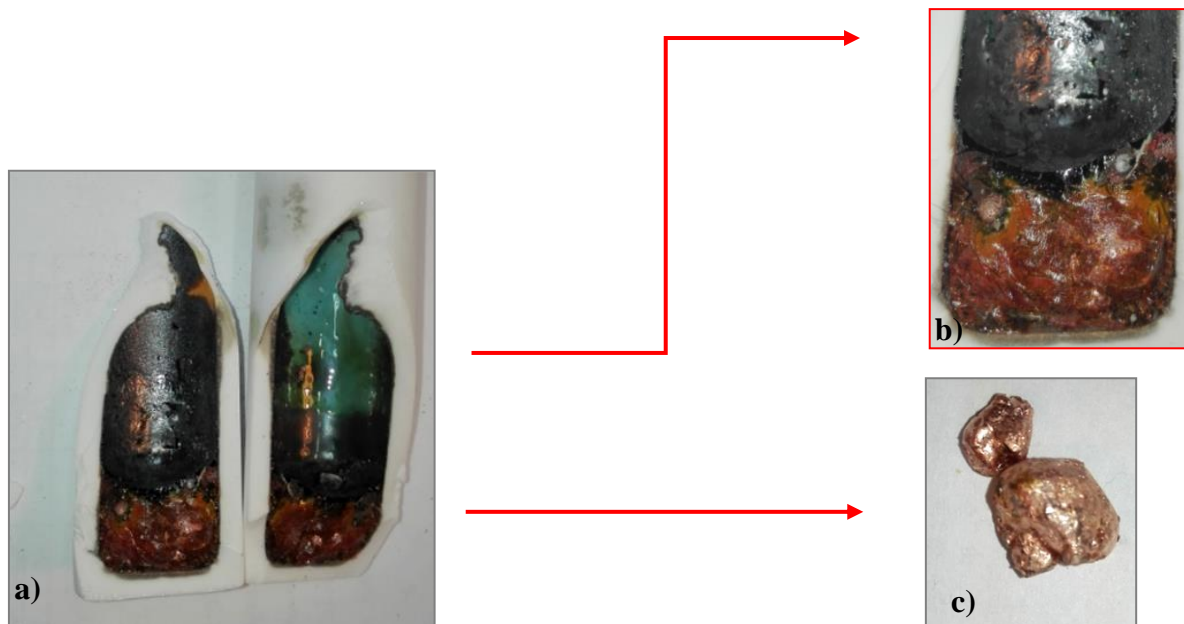
Przeprowadzono eksperyment przetapiania pozostałości po procesach termicznych w warunkach utleniających według procedury opisanej w rozdziale 5.2.4. Podobnie, jak przy przetapianiu w atmosferze redukcyjnej, zaobserwowano istotne różnice w wyglądzie poszczególnych faz w zależności od procesu termicznego, któremu poddany był materiał przed przetapianiem.

Materiał otrzymany po przetapianiu próby spopielaanej miał czarny kolor i był jednolity w swojej strukturze - nie można było oddzielić fazy żuźlowej od metalicznej (fotografia F_16). Materiał po przetapianiu tej próby był kruchy i zgromadził się głównie w dolnej części tygla, a jego niewielka ilość pozostała na ściankach.



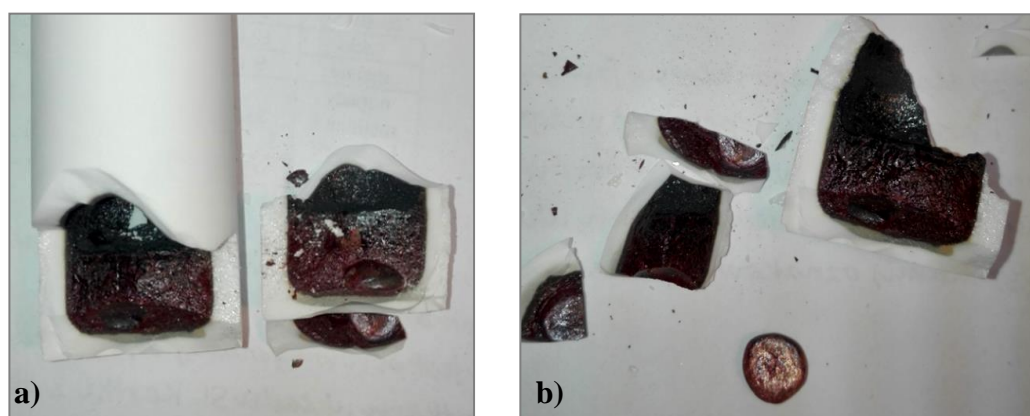
F_16. Produkty przetapiania w warunkach utleniających pozostałości po spopieleniu (wygląd wnętrza tygla).

W przypadku materiału po pirolizie otrzymany produkt miał strukturę szklanego żuźła, w którym zawieszane były krople wytopionego metalu (fotografie F_17a, b). Na ściankach tygla można było zaobserwować szklaną powłokę w kolorze niebiesko-zielonym (fotografia F_17a).



F_17. Produkty przetapiania w warunkach utleniających pozostałości po pirolizie; a) wygląd wnętrza tygla, b) faza żużlowa z zawieszoną fazą metaliczną, c) odżykana faza metaliczna.

Masa wydzielonej fazy metalicznej miała postać dwóch większych kropli metalu, które oddzieliły się od fazy metalicznej (fotografia F_17c). W strukturze szklistego żużla pozostało zawieszonych kilka mniejszych kropli metalu, których masy nie określano (fotografia F_17b). Materiał otrzymany po przetapianiu próbki zgazowanej miał formę brunatno - czarnego szklistego żużla. Otrzymano również wytopioną kroplę metalu o masie 0,9446 g (fotografie F_18a, b).



F_18. Produkty przetapiania w warunkach utleniających pozostałości po zgazowaniu; a) wygląd wnętrza tygla po jego rozbiciu, b) widoczna faza żużlowa i wydzielony metaliczny wlewek.

Fazy metaliczne odzyskane dla prób po zgazowaniu i pirolizie roztworzono w *aqua regia* według procedury opisanej w rozdziale 5.2.4. Roztworzano jedynie próby po zgazowaniu i pirolizie, ponieważ w przypadku pozostałości po spopieleniu produktem nie była faza metaliczna, a jednolity żużel.

7 WYNIKI

7.1 Wyniki dla kondensatów powstałych w procesach termicznych

W trakcie prowadzenia procesów termicznych (pirolizy i zgazowania) jednym z produktów były ciekłe kondensaty. W przypadku zgazowania były to kondensaty wodne zestawione w tabeli T_9. Kondensat powstały w procesie pirolizy miał gęstą konsystencję i został opisany w rozdziale 6.1.1. Produkty ciekłe powstałe w obu procesach poddano analizie w celu określenia zawartości substancji organicznych (procedura opisana rozdziale 5.1.2 Analizy GC/MS). W tabeli T_14 przedstawiono zawartość poszczególnych substancji organicznych powstałych w procesie pirolizy. W tabeli przedstawiono masy tych substancji w uzyskanym kondensacie oraz w osadach z linii chłodniczej aparatury eksperymentalnej.

T_14. Wyniki analiz GC/MS kondensatu i osadów powstałych podczas pirolizy inwerterów.

Nr	Czas retencji (RT) min	Nazwa związku	Nr CAS	Kondensat	Osady
				Masa całkowita	
				mg	mg
3	3,76	3-Penten-2-one, 4-methyl-	000141-79-7		0,01
9	4,64	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	000123-42-2		0,05
10	4,78	Pyrazine, 2,6-dimethyl-	000123-32-0		0,01
14	5,53	Benzofuran	000271-89-6	0,01	0,01
15	5,83	Indene	000095-13-6		
16	5,87	Benzonitrile	000100-47-0	0,01	0,01
20	6,35	Phenol	000108-95-2	0,49	1,18
23	6,66	Phenol,2-methyl-	000095-48-7	0,13	0,33
24	6,75	Azulene	000275-51-4		0,02
25	6,78	Phenol, 2,6-dimethyl-	000576-26-1	0,01	0,03
26	6,88	Phenol,3-methyl-	000108-39-4	0,10	0,29
27	6,94	Naphthalene	002471-84-3	0,13	0,58
28	7,12	Phenol, 2-ethyl-	000090-00-6	0,01	0,02
29	7,17	Phenol,3,5-dimethyl-	000108-68-9	0,04	0,09
31	7,31	Phenol,2,4,6-trimethyl-	000527-60-6		0,01
33	7,39	Phenol,3,5-dimethyl-	000108-68-9		0,01
35	7,51	Isoquinoline	000119-65-3		0,01

36	7,57	Naphthalene,1-methyl-	000090-12-0		0,01
37	7,65	Phenol, 2-(1-methylethyl)-	000088-69-7		0,01
38	7,71	Naphthalene,2-methyl-	000091-57-6		0,01
41	8,04	Naphthalene,2-ethenyl-	000827-54-3	0,02	0,09
42	8,62	Acenaphthylene	000208-96-8	0,02	0,08
52	8,89	Dibenzofuran	000132-64-9	0,27	1,36
53	9,10	o-Hydroxybiphenyl	000090-43-7	0,06	0,11
55	9,24	Fluorene	000086-73-7	0,03	0,08
74	10,29	Phenanthrene	000085-01-8	0,03	0,17
75	10,33	Anthracene	000120-12-7		0,02
76	11,95	Fluoranthene	000206-44-0		0,02
SUMA, mg			-	1,37	4,62

W tabeli T_15 przedstawiono wyniki analiz GC/MS dla kondensatów wodnych powstałych w procesie zgazowania inwerterów. Liczby od 1 do 21 oznaczają numery kondensatów, analogicznie do danych z tabeli T_9 z rozdziału 6.1.2. Gdy w wynikach nie przedstawiono któregoś z numerów kondensatów oznacza to, że nie wykryto w nim substancji organicznych. Fazy wodne poddano również badaniu zawartości chlorowców metodą Mohra (według procedury przedstawionej w rozdziale 5.1.3). W tabeli T_16 przedstawiono wyniki otrzymane podczas miareczkowania kondensatów AgNO₃.

T_15. Wyniki analizy chromatograficznej GC/MS kondensatów wodnych powstałych podczas zgazowania inwerterów.

Lp.	RT, min	Nazwa związku	Nr CAS	Nr kondensatu																	
				Osady chłod- nicze	1	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	SUMA
				mg	mg		mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	
1	2,3	Benzene	000071-43-2				0,01	0,21	0,16	0,32		0,4	1,18						0,02	2,3	
2	3,13	Toluene	000108-88-3				0,02	0,11	0,09	0,23	0,23	0,84	2,59							4,11	
3	3,35	Tetrachloroethylene	000127-18-4	1,14		0,12	0,09	0,1	0,19	0,08		0,07	0,55	0,63		0,06	0,02			3,05	
4	3,93	2-Methylpyridine	000109-06-8					0,03			0,11		0,05	0,06	0,04	0,16				0,45	
5	4,09	1,4-Dimethylbenzene	000106-42-3					0,03			0,16	0,06	0,35	0,01						0,61	
6	4,39	Phenylacetylene	000536-74-3				0,01	0,13	0,02	0,38		0,23	0,45							1,22	
7	4,44	Ethenylbenzene	000100-42-5				0,01	0,25	0,07	0,02	0,13	0,48	0,82							1,78	
8	4,6	3-Methylpyridine	000108-99-6	0,01		0,06	0,07	0,1	0,04	0,06	0,07	0,05	0,04	0,14	0,05	0,04				0,73	
9	4,96	1,3,5-Trimethylbenzene	000108-67-8									0,04	0,19							0,23	
10	5,17	.alpha.-Methylstyrene	000098-83-9							0,01		0,02	0,04							0,07	
11	5,21	1,2,3-Trimethylbenzene	000526-73-8							0,09	0,02		0,09							0,2	
12	5,32	Methylstyrene	025013-15-4					0,03	0,03			0,17	0,38							0,61	
13	5,51	Benzofuran	000271-89-6				0,03	0,34	0,25	0,59	0,21	0,79	1,2							3,41	
14	5,83	Indene	000095-13-6				0,06	0,6	0,26	1,19	0,38	1,91	3,31	0,02						7,73	
15	6,18	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	000095-93-2							0,15		0,22	0,44							0,81	
16	6,23	7-Methylbenzofuran	017059-52-8					0,05	0,07	0,18	0,05	0,24	0,01							0,6	
17	6,35	Phenol	000108-95-2				0,25	2,67	2,15	3,03	0,51	4,61	10,08	0,06	0,07	0,03	0,05			23,51	
18	6,46	not determined						0,06	0,04	0,1	0,25	0,19	0,13							0,77	
19	6,56	1-Phenyl-1-butyne	000622-76-4					0,04	0,03	0,07		0,07	0,15							0,36	
20	6,66	o-Cresol	000095-48-7				0,01	0,17	0,19	0,34	0,05	0,81	2,07							3,64	
21	6,77	Azulene	000275-51-4					0,06	0,05	0,1	0,06	0,16	0,36							0,79	
22	6,88	m-Cresol	000108-39-4					0,21	0,23	0,44	0,07	0,88	2,37							4,2	

23	6,96	Naphthalene	000091-20-3			0,03	0,03	1,11	1,19	2,65	0,87	3,05	4,94	0,09	0,06								14,02
24	7,01	4,7-Dimethylbenzofuran	028715-26-6					0,05	0,05	0,13	0,03	0,14	0,47										0,87
25	7,22	2-Naphthol	000135-19-3					0,03	0,06	0,08	0,02	0,19	0,52										0,9
26	7,31	2,4,6-Trimethylphenol	000527-60-6					0,05	0,04	0,06		0,06	0,1										0,31
27	7,42	1-Ethylidene-1H-indene	002471-83-2			0,02	0,17	0,06	0,02			0,04	0,07										0,38
28	7,52	1-Methylnaphthalene	000090-12-0						0,08	0,36	0,13	0,53	1,67										2,77
29	7,72	2-Methylnaphthalene	000091-57-6			0,03	0,22	0,24	0,62	0,19	0,96	2,03											4,29
30	7,87	1-Indanone	000083-33-0			0,02	0,06	0,03	0,07			0,06	0,19										0,43
31	8,06	2-Vinylnaphthalene	000827-54-3			0,01	0,43	0,52	1,49	0,46	2,57	6,02	0,05	0,07									11,62
32	8,13	7-methylisoquinoline	054004-38-5				0,02		0,04			0,06	0,06										0,18
33	8,19	2,6-Dimethylnaphthalene	000581-42-0						0,05			0,09	0,17										0,31
34	8,41	1-Vinylnaphthalene	000826-74-4				0,16	0,14	0,27	0,06	0,35	0,58											1,56
35	8,59	Diphenylmethane	000101-81-5			0,01	0,06	0,07	0,2	0,07	0,42	0,92											1,75
36	8,64	Biphenylene	000259-79-0			0,04	0,83	0,83	1,63	0,48	2,17	3,61		0,02									9,61
37	8,71	Acenaphthene	000083-32-9						0,05			0,09	0,18										0,32
38	8,96	Dibenzofuran	000132-64-9	0,16		0,04	0,2	3,02	3,53	10,99	2,99	17,46	36,72	0,5	0,77	0,13	0,2	0,03	0,05				76,79
39	9,15	o-Hydroxybiphenyl	000090-43-7	0,02			0,05	0,41	0,39	1,39	0,58	2,66	9,17	0,07	0,08	0,03	0,06						14,91
40	9,21	1H-Phenylene	000203-80-5					0,06	0,05	0,13	0,04	0,24	0,55										1,07
41	9,28	Fluorene	000086-73-7	0,05	0,03		0,02	0,43	0,48	1,3	0,36	2,57	7,02	0,06	0,1	0,02	0,03						12,47
42	9,47	4-Methyl-dibenzo[b,d]furan	007320-53-8	0,07	0,03		0,01	0,4	0,35	1	0,42	2,04	6,12		0,02								10,46
43	9,53	1-Naphthol	000090-15-3					0,12	0,13	0,31	0,07	0,55	1,36										2,54
44	9,56	9H-Xanthene	000092-83-1					0,33	0,2	0,39	0,1	0,48	0,89										2,39
45	9,6	2-Fluorenamine	000153-78-6	0,04			0,04	0,09	0,07	0,15		0,24	0,44										1,07
46	9,66	N-Benzylideneaniline	000538-51-2					0,12	0,08	0,21	0,06	0,29											0,76
47	9,71	5H-Indeno[1,2-b]pyridine	000244-99-5					0,08	0,05	0,1		0,16	0,34										0,73
48	9,77	1-Methylfluorene	001730-37-6							0,14	0,05	0,29	0,8										1,28
49	9,87	trans-4-Stilbenamine	004309-66-4	0,02			0,01	0,16	0,13	0,37	0,12	0,65	1,67										3,13

50	9,98	9-Phenanthrenol	000484-17-3					0,06	0,03	0,11		0,19	0,46							0,85	
51	10,14	9-Acridinamine	000090-45-9	0,03				0,14	0,11	0,06		0,11	0,19							0,64	
52	10,28	9H-Fluoren-9-one	000486-25-9					0,06	0,45	0,32	0,62	0,2	0,77	1,62	0,03	0,07		0,01		4,15	
53	10,33	Phenanthrene	000085-01-8	0,04				0,06	0,5	0,48	1,26	0,39	1,71	3,62	0,04	0,1	0,02	0,02		8,24	
54	10,37	Anthracene	000120-12-7	0,02					0,13	0,11	0,36	0,08	0,65	2,34	0,02	0,07	0,01	0,02		3,81	
55	10,45	p-Hydroxybiphenyl	000092-69-3	0,01		0,01		0,01	0,1	0,06	0,17	0,06	0,28	0,67						1,37	
56	10,5	Benzo[h]quinoline	000230-27-3								0,05		0,08	0,2						0,33	
57	10,57	2-Acetylfluorene	000781-73-7								0,06		0,06	0,18						0,3	
58	10,59	3-Methylphenanthrene	000832-71-3										0,05	0,1						0,15	
59	10,85	Xanthone	000090-47-1	0,01				0,03	0,16	0,09	0,18	0,05	0,24	0,65		0,03		0,01		1,45	
60	10,92	9-Methylphenanthrene	000883-20-5	0,01		0,04				0,01	0,07	0,04	0,17	0,62	0,02	0,04				1,02	
61	10,99	1-Methylanthracene	000610-48-0	0,03				0,01	0,08	0,07	0,18	0,06	0,33	0,92		0,04		0,02		1,74	
62	11,17	2-Phenylnaphthalene	035465-71-5		0,01				0,05	0,07	0,14	0,04	0,28	0,86		0,04		0,02		1,51	
63	11,43	Benzo[c]cinnoline	000230-17-1	0,01					0,03		0,04		0,1	0,27						0,45	
64	11,55	9,10-Anthracenedione	000084-65-1	0,04					0,06	0,06	0,1	0,03	0,2	0,65		0,05	0,02	0,06	0,01	1,28	
65	12,1	p-Terphenyl	000092-94-4								0,03		0,06	0,16		0,03		0,02		0,3	
66	12,19	Fluoranthene	000206-44-0	0,11					0,18	0,17	0,41	0,14	0,57	1,34	0,08	0,08	0,02	0,06		3,16	
67	12,43	Pyrene	000129-00-0	0,06	0,11				0,05	0,05	0,12	0,04	0,17	0,41		0,04		0,03		1,08	
68	12,58	1-Benzylnaphtalene	000611-45-0	0,04	0,01	0,02					0,04		0,16	0,24						0,51	
69	12,74	Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan	000243-42-5	0,1					0,04	0,04	0,15	0,03	0,25	0,66		0,03		0,02		1,32	
70	13,09	1,2-Benzofluorene	000238-84-6	0,1							0,08		0,15	0,41				0,03		0,77	
71	13,24	2,3-Benzofluorene	000243-17-4	0,14	0,11						0,09		0,23	0,58						1,15	
72	13,46	(2H)Phenanthro[9,10-b]pyran	000000-00-0								0,02		0,09	0,13	0,07					0,31	
73	13,63	2-Methylpyrene	003442-78-2	0,04	0,06	0,02							0,04	0,19						0,35	
74	16,15	Benz[a]anthracene	000056-55-3	0,04							0,07		0,1	0,22						0,43	
75	16,3	Triphenylene	000217-59-4	0,16							0,12		0,14	0,29						0,71	
SUMA, mg				2,5	0,33	0,26	0,27	1,26	15,66	14,22	36,31	10,4	58,64	131,29	1,2	2,07	0,3	0,66	0,04	0,07	275,48

T_ 16. Wyniki oznaczeń stężenia jonów Cl⁻ w kondensatach wodnych otrzymanych w procesie zgazowania.

Numer kondensatu	V _{p1} [cm ³]	V _{p2} [cm ³]	V K ₂ CrO ₄ [cm ³]	VAgNO ₃ (1) [cm ³]	VAgNO ₃ (2) [cm ³]	mCl ⁻ (1) [g]	mCl ⁻ (2) [g]	mCl ⁻ (śr) [g]
1	5	5	0,1	0,3	0,25	0,0031	0,0025	0,0028
2	10	10	0,2	0,35	0,3	0,0045	0,0039	0,0042
3	5	5	0,1	0,45	0,45	0,0036	0,0036	0,0036
4	5	5	0,1	0,65	0,55	0,0034	0,0029	0,0032
5	5	5	0,1	0,5	0,5	0,0035	0,0035	0,0035
6	10	10	0,2	0,3	0,4	0,0021	0,0028	0,0025
7	10	10	0,2	0,85	0,9	0,0071	0,0075	0,0073
8	5	5	0,1	0,35	0,5	0,0022	0,0032	0,0027
9	5	5	0,1	0,4	0,45	0,0037	0,0042	0,0040
10	5	5	0,1	0,35	0,5	0,0035	0,0050	0,0042
11	10	10	0,2	0,85	0,75	0,0049	0,0043	0,0046
12	10	10	0,2	0,5	0,65	0,0068	0,0089	0,0079
13	10	10	0,2	0,55	0,45	0,0023	0,0019	0,0021
14	10	10	0,2	0,95	1,05	0,0059	0,0065	0,0062
15	10	10	0,2	1,25	1,15	0,0108	0,0100	0,0104
16	10	10	0,2	0,6	0,5	0,0110	0,0092	0,0101
17	10	10	0,2	0,4	0,6	0,0053	0,0079	0,0066
18	10	10	0,2	0,7	0,9	0,0083	0,0107	0,0095
19	10	10	0,2	0,55	0,7	0,0057	0,0072	0,0065
20	10	10	0,2	0,45	0,45	0,0052	0,0052	0,0052
21	10	10	0,2	0,55	0,6	0,0031	0,0034	0,0032
SUMA								0,1102

7.2 Wyniki ługowania kwasem siarkowym (VI) w podwyższonej temperaturze

Roztwory otrzymane podczas ługowania pozostałości stałej w 2M kwasie siarkowym (VI) w podwyższonej temperaturze (rozdział 6.2) poddano analizie stężenia metali według procedury opisanej w rozdziale 5.1.1. Zestawienie stężeń poszczególnych metali w każdej z pobieranych prób roztworu ługującego przedstawiono w tabelach T_17, T_18 i T_19.

T_17. Stężenia metali w roztworze ługującym pozostałość po spopielaniu w zależności od czasu.

Próbka	Czas, min	Cu	Zn	Ni	Fe	Pb	Ag	Au	Pd	Sb	Sn
mg/dm ³											
S1	15	2055	3,76	2,95	2,57	3,21	0,189	0,0040	0,1858	0,207	1,30
S2	30	3075	2,77	5,92	4,70	4,51	0,242	0,0024	0,3328	0,266	2,83
S3	60	3126	3,60	10,3	7,00	5,00	0,304	0,0060	0,3454	0,282	5,61
S4	120	3222	4,39	18,7	10,7	5,39	0,169	0,0062	0,3423	0,316	10,00
S5	180	3232	4,70	25,0	12,0	5,50	0,259	0,0051	0,3407	0,361	16,80
S6	240	3199	5,10	29,5	12,9	5,57	0,165	0,0046	0,3501	0,362	20,30
S7	300	3259	6,40	33,5	14,0	6,66	0,086	0,0042	0,3423	0,390	22,40
S8	360	3327	6,83	38,1	15,1	5,59	0,289	0,0033	0,3861	0,413	26,40
S9	1440	3326	7,04	40,6	15,0	5,71	0,145	0,0010	0,3892	0,419	26,30

T_18. Stężenia metali w roztworze ługującym pozostałość po pirolizie w zależności od czasu.

Próbka	Czas, min	Cu	Zn	Ni	Fe	Pb	Ag	Au	Pd	Sb	Sn
mg/dm³											
P1	15	14,27	5,48	12,7	97,1	1,61	0,0047	0,0187	<0,0015*	0,089	1,43
P2	30	44,58	6,23	24,1	147	1,55	0,0062	0,0592	<0,0015*	0,227	3,16
P3	60	89,45	7,55	31,6	173	1,59	0,0172	0,0341	<0,0015*	0,404	14,2
P4	120	253,0	7,82	43,2	173	1,76	0,0202	0,0425	0,0109	0,577	44,9
P5	180	464,7	7,37	56,3	171	1,80	0,0267	0,0444	0,0177	0,739	63,3
P6	240	702,5	9,58	63,8	173	1,86	0,2340	0,0220	0,0263	0,886	83,3
P7	300	900,5	10,5	71,1	173	1,87	0,2180	0,0346	0,0311	0,971	84,7
P8	360	1152	12,4	78,1	173	1,97	0,0863	0,0339	0,0488	1,080	77,3
P9	1440	1208	13,2	84,5	174	2,03	0,1460	0,0268	0,0477	1,110	76,6

*Stężenie metalu poniżej 0,0015 mg/L, tj. poniżej progu detekcji.

T_19. Stężenia metali w roztworze ługującym pozostałość po zgazowaniu w zależności od czasu.

Próbka	Czas, min	Cu	Zn	Ni	Fe	Pb	Ag	Au	Pd	Sb	Sn
mg/dm³											
Z1	15	10,76	4,49	8,95	25,1	1,60	0,0077	0,00401	0,00200	0,089	1,43
Z2	30	61,48	8,31	14,6	45,8	1,79	0,0398	0,0125	0,00338	0,227	3,16
Z3	60	146,7	10,1	24,6	61,7	1,61	0,1830	0,0165	0,00545	0,404	14,2
Z4	120	370,8	14,7	37,5	86,5	1,82	0,1450	0,0463	0,0136	0,577	44,9
Z5	180	594,7	18,9	49,1	106	1,65	0,2360	0,0238	0,0261	0,739	63,3
Z6	240	901,0	21,9	59,5	121	1,81	0,0982	0,0223	0,0292	0,886	83,3
Z7	300	1185	23,8	68,65	126	1,71	0,2760	0,0266	0,0386	0,971	84,7
Z8	360	1452	25,4	77,80	131	1,74	0,1710	0,0189	0,0418	1,080	77,3
Z9	1440	1525	25,4	79,44	134	1,72	0,1300	0,0213	0,0440	1,110	76,6

*Stężenie metalu poniżej 0,0015 mg/dm³, tj. poniżej progu detekcji

7.2.1 Wyniki mineralizacji pozostałości otrzymanej po ługowaniu

Procedura przeprowadzenia mineralizacji w *aqua regia* pozostałości stałych otrzymanych po ługowaniu została przedstawiona w rozdziale 6.2.1. W roztworach otrzymanych w procesie mineralizacji oznaczono stężenia metali według procedury opisanej w rozdziale 5.1.1. W tabeli T_20 przedstawiono wyniki stężeń poszczególnych metali w każdej z prób.

T_20. Stężenia metali w roztworze po mineralizacji pozostałości po ługowaniu.

Próba	Cu	Ni	Zn	Fe	Pb	Sb	Sn	Ag	Au	Pd
	mg/dm ³									
Ś.P.	0,147	0	0,0647	0,281	0,07	0,00048	0,203	0,0383	0,00749	<0,0015
S	1051	627,6	134,8	314,3	35,7	<0,003	62,1	0,531	53,4	3,42
P	16025	937,3	165,9	313,2	6,99	2,57	425,0	59,5	39,4	4,91
Z	14820	593,6	74,7	344,8	3,54	0,982	69,1	4,16	53,6	7,88

Ś.P. – ślepa próba; S – spielanie, P – piroliza, Z – zgazowanie

7.3 Ługowanie kwasem siarkowym (VI) z dodatkiem H₂O₂

Procedura ługowania 2M kwasem siarkowym (VI) z dodatkiem roztworu H₂O₂ została przedstawiona w rozdziale 5.2.3, a przebieg eksperymentów opisano w rozdziale 6.3. Każdą próbkę (po spielaniu, zgazowaniu i pirolizie) poddano czterokrotnemu ługowaniu, a roztwory otrzymane po każdym etapie poddano analizom stężeń metali, których wyniki zestawiono w tabeli T_21.

T_21. Stężenia metali w roztworach ługujących pozostałości stałe po procesach termicznych (ługowanie H₂SO₄ z dodatkiem roztworu H₂O₂).

Próbka	Czas ługowania, h	Cu	Zn	Ni	Fe	Pb	Au	Ag	Pd	Sn	Sb
mg/dm ³											
Spoielanie	3	15748	28,72	54,31	4,21	2,31	0,011	20,84	3,3	3,42	0,749
	6	5698	0,535	21,93	2,86	1,95	0,003	6,9	1,52	14,41	0,197
	9	259,6	0,385	19,07	3,47	1,58	0,007	0,844	0,075	11,56	0,144
	12	22,18	0,644	8,70	5,27	1,62	0,003	0,885	0,023	10,47	0,046
Piroliza	3	17532	61,86	204,7	196,3	1,77	0,015	0,018	3,42	12,38	2,02
	6	5204	19,87	49,89	1,64	1,57	<0,0015*	0,136	1,29	39,11	1,14
	9	26,77	0,563	5,77	1,06	1,55	0,002	0,128	<0,0015*	24,91	0,275
	12	7,34	0,412	2,51	0,552	1,58	<0,0015*	0,167	<0,0015*	20,05	0,072
Zgazowanie	3	21580	45,58	230,7	128,7	1,99	0,008	0,018	3,96	4,58	3,81
	6	5331	47,30	20,76	7,43	1,71	0,014	0,232	0,326	38,74	1,68
	9	30	1,33	27,40	7,43	1,57	0,004	0,673	0,004	30,78	0,561
	12	8,65	1,87	11,02	3,18	1,61	<0,0015*	1,18	<0,0015*	16,22	0,160

*Stężenie metalu poniżej 0,0015 mg/dm³, poniżej progu detekcji.

7.4 Wyniki eksperymentów przetapiania

Eksperymenty przetapiania przeprowadzono zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 5.2.4, a ich przebieg i otrzymane produkty opisano w rozdziale 6.4. Przedstawione w tym rozdziale wyniki pozwolą na określenie efektywności odzysku metali z poszczególnych próbek inwerterów, przedstawioną dalej w rozdziale 8.3.

7.4.1 Przetapianie w atmosferze redukcyjnej

W tabeli T_22 przedstawiono bilans masowy eksperymentu przetapiania w atmosferze redukcyjnej, natomiast masy poszczególnych frakcji wykazujących oddziaływanie z magne- sem oraz nie wykazujących takiego oddziaływania przedstawiono w tabeli T_ 23.

T_22. Bilans masowy przetapiania w atmosferze redukcyjnej.

		Materiał po spo- pielaniu	Materiał po piroliz- zie	Materiał po zgazo- waniu
Masa próby, g		5,3733	5,6167	4,6431
Masa topnika, g		4,1827	4,1462	4,1542
Odzyskana faza meta- liczna	Masa, g	2,0075	0,5259	1,3405
	% masy próby wejściowej	37,36	9,36	28,87

T_ 23. Podział frakcji metalicznych po przetapianiu redukcyjnym.

Proces	Masa frakcji	Masa frakcji
	nieferromagnetycznej, g	ferromagnetycznej, g
Spopielanie	2,0046	0,0610
Zgazowanie	0,2790	1,0651
Piroliza	0,4714	0,0551

W tabeli T_24 przedstawiono wyniki analizy stężeń metali dla frakcji ferro- i nieferro- magnetycznej otrzymanych w eksperymencie przetapiania w atmosferze redukcyjnej.

T_24. Zestawienie stężeń metali we frakcjach (F) ferro - i (NF) nie-ferromagnetycznych.

Stężenie metali mg/dm ³	SPOPIELANIE		ZGAZOWANIE		PIROLIZA	
	F	NF	F	NF	F	NF
	Cu	0,088	17575	8594	2837	223
Zn	0,3	1,06	63,9	2,22	0,049	1,15
Ni	18,7	301	347	3,39	26,82	57,9
Fe	236	0,605	382	14,7	137,3	1,65
Pb	0,36	1,37	3,97	1,11	0,23	1,81
Au	1,59	44,2	7,58	0,858	0,35	1,34
Ag	0,268	1,36	1,39	0,463	0,402	1,36
Pd	<0,0015*	5,62	2,27	0,701	0,074	1,19
Sn	38,8	1,27	277	46,6	57,4	55,7
Sb	0,725	0,173	1,76	1,38	0,062	0,246

*Stężenie metalu poniżej 0,0015 mg/dm³, poniżej progu detekcji

7.4.2 Przetapianie w atmosferze utleniającej

W tabeli T_25 przedstawiono bilans masowy eksperymentu przetapiania w atmosferze utleniającej. W przypadku pozostałości po spopieleniu produktem przetapiania był jednolity stop żuźla i metalu, z tego względu niemożliwe było ustalenie masy odzyskanej fazy metalicznej. Największy stopień odzysku fazy metalicznej uzyskano dla materiału poddanego pirolizie, a dwukrotnie mniejszy dla materiału po zgazowaniu. W tabeli T_26 zestawiono wyniki stężeń metali w produktach otrzymanych w wyniku tego eksperymentu.

T_25. Bilans masowy przetapiania utleniającego.

		Materiał po spopiela- niu	Materiał po pirolizie	Materiał po zgazowaniu
Masa próby, g		5,3519	4,9254	4,6598
Masa topnika, g		4,1784	4,4087	3,4584
Odzyskana faza metaliczna od- zysku	Masa, g	0	2,1231	0,9446
	% masy próby wyjściowej	0	43,10	20,27

T_26. Zestawienie stężeń metali w produktach po przetapianiu w atmosferze utleniającej.

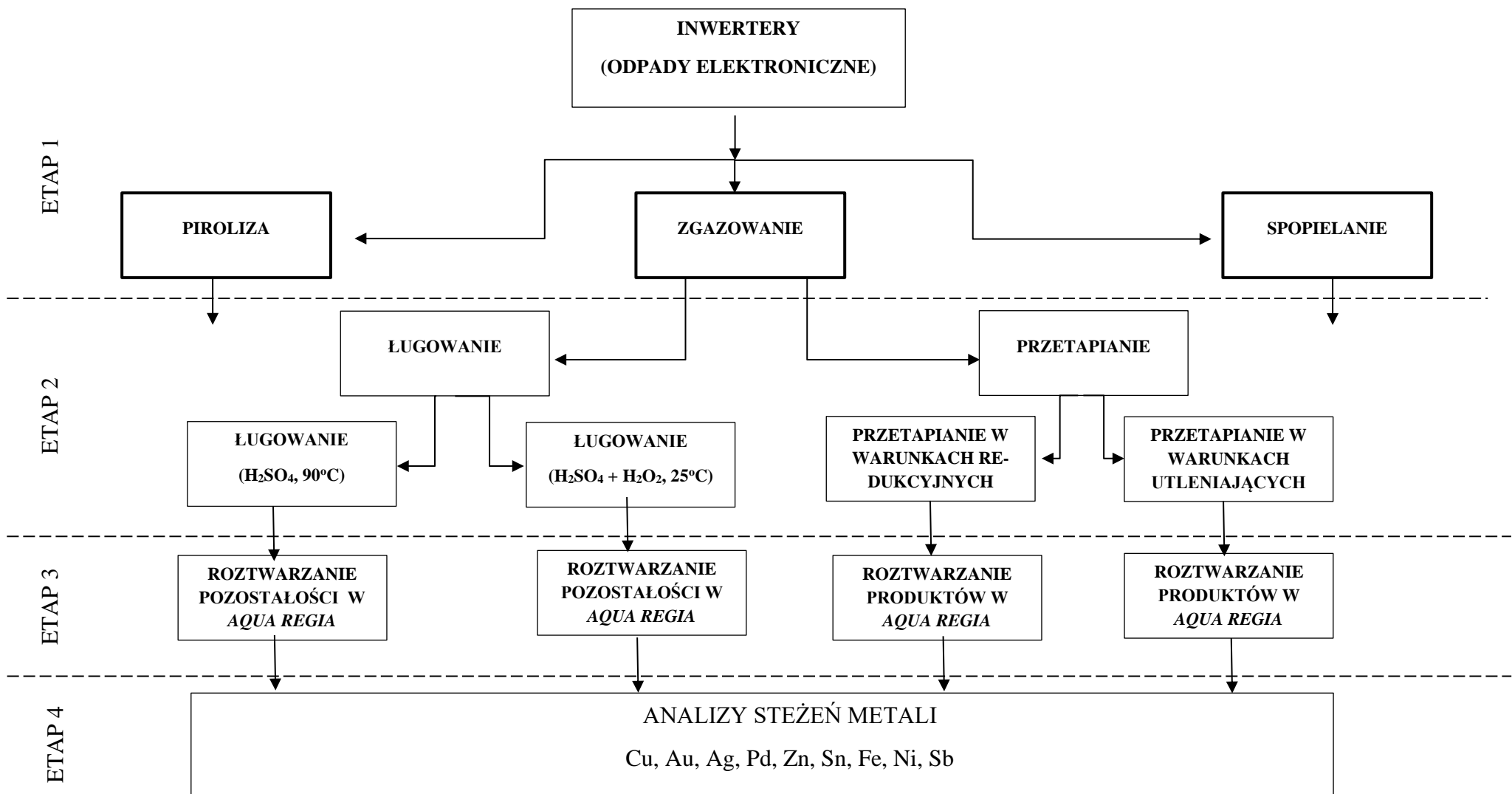
Metal	Zgazowanie	Piroliza
	mg/dm ³	mg/dm ³
Cu	9347	21577
Zn	11,76	25,60
Ni	12,71	87,30
Fe	0,388	0,317
Pb	0,351	1,12
Au	23,79	30,98
Ag	0,676	1,24
Pd	3,427	8,47
Sn	0,941	0,816
Sb	0,244	2,74

8 DYSKUSJA

Mnogość typów płyt obwodów drukowanych i ich budowy powoduje, że bardzo liczne badania procesów ich przetwarzania wydają się prawie zawsze niepełne i wyrywkowe, tym bardziej że często są bezpośrednio ukierunkowane na odzysk cennych składników (miedź i metale szlachetne) lub specyficzne, wtórne wykorzystanie materiałowe, np. frakcji niemetalicznych. Głównym celem niniejszej pracy było określenie korelacji pomiędzy sposobem termicznego przetworzenia odpadów elektronicznych – to jest pirolizą, zgazowaniem w atmosferze pary wodnej i spopieleniem, a efektywnością odzysku zawartych w nich metali w kolejnych etapach przetwarzania. W niniejszej rozprawie doktorskiej zmierzono się z problemem odzysku surowców z odpadów elektronicznych w sposób systematyczny i znormalizowany. Przede wszystkim obiekt badawczy był taki sam dla wszystkich procesów – próbka laminowanych płytek drukowanych (inwerterów matrycy). Inwertery pochodziły od jednego producenta, a zatem ich skład materiałowy był identyczny. Po drugie, przeprowadzone badania obejmowały porównanie trzech procesów termicznych: pirolizy, zgazowania w atmosferze pary wodnej i spopielenia, podczas gdy eksperymenty, które można znaleźć w literaturze, koncentrują się głównie na jednym z tych procesów bez ich porównywania. Po trzecie, skuteczność odzyskiwania metali została zbadana wybranymi metodami hydrometalurgicznymi i pirometalurgicznymi, które zostały przeprowadzone według takich samych procedur dla pozostałości stałych po wszystkich procesach termicznych. Taka sekwencja procesów pozwoliła na określenie korelacji pomiędzy metodą termicznego przetwarzania wybranych odpadów elektronicznych, a skutecznością odzyskiwania metali w nich zawartych.

W rozdziale 6 opisano przebieg przeprowadzonych eksperymentów, natomiast w rozdziale 7 zawarto wszystkie otrzymane wyniki. Na schemacie F_ 19 przedstawiono przebieg eksperymentów, dla większej czytelności na rysunku wyszczególniono wszystkie etapy tylko dla próbki poddanej zgazowaniu, natomiast przeprowadzone eksperymenty były takie same również dla próbek po pirolizie i spopieleniu.

W niniejszym rozdziale przedstawiono dyskusję otrzymanych wyników oraz ich porównanie z danymi literaturowymi.



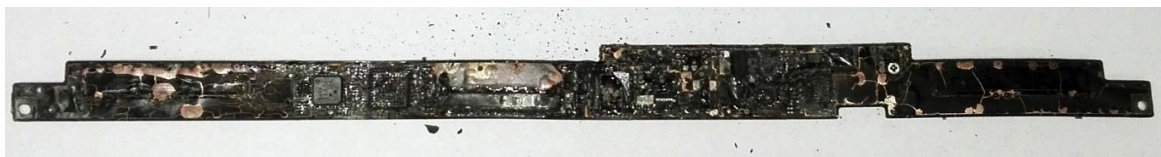
F_ 19. Schemat przeprowadzonych eksperymentów.

8.1 Procesy termiczne

8.1.1 Produkty stałe procesów termicznych

Pierwszym etapem przeprowadzonych eksperymentów były procesy termiczne (schemat F_19). W niniejszym rozdziale omówiono ich wyniki, szczególnie koncentrując się na otrzymanych produktach i ich właściwościach.

Pozostałość w fazie stałej po procesie pirolizy zachowała strukturę elementu wyjściowego. Poszczególne przekształcone inwertery były kruche i łatwo ulegały złamaniom na mniejsze części. Elementy nabudowane na powierzchni inwerterów w większości odłączyły się od płytek i stanowiły frakcję sypką. Powierzchnia inwerterów miała czarny, szklisty nalot – fotografia F_20. Masa inwerterów po procesie wynosiła 70,09 g, co odpowiada ubytkowi masy na poziomie 7,91 %.



F_20. Płytki inwertera po procesie pirolizy.

Pozostałość w fazie stałej otrzymaną w wyniku procesu zgazowania można było wizualnie określić jako składającą się głównie z części metalicznej, o zachowanej strukturze materiału wyjściowego. Pozostałość ta była pozbawiona części spajającej (żywic), co jest widoczne na fotografii F_21. Masa materiału po procesie wynosiła 61,97 g, co odpowiada ubytkowi masy na poziomie 18,15%. Pojedyncze inwertery stały się kruche, a nabudowane na nich elementy w większości odłączyły się od płytki i występowały jako frakcja sypka.



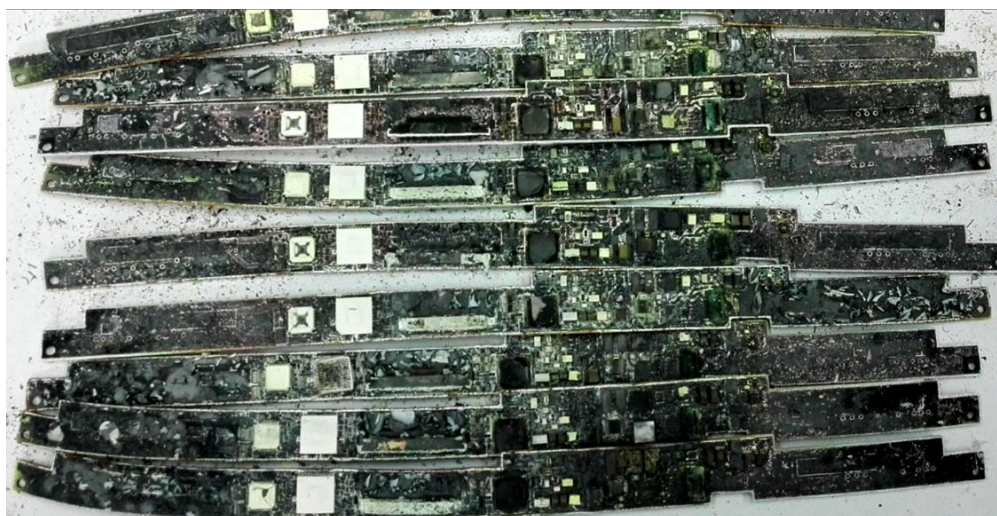
F_21. Materiał (inwertery) po procesie zgazowania.

Wraz z usunięciem organicznych substancji spajających PCB (głównie żywic), struktura obwodu drukowanego otworzyła się i możliwe było zaobserwowanie poszczególnych warstw, z których zbudowany był pojedynczy inwerter, co zostało przedstawione na fotografii F_22.



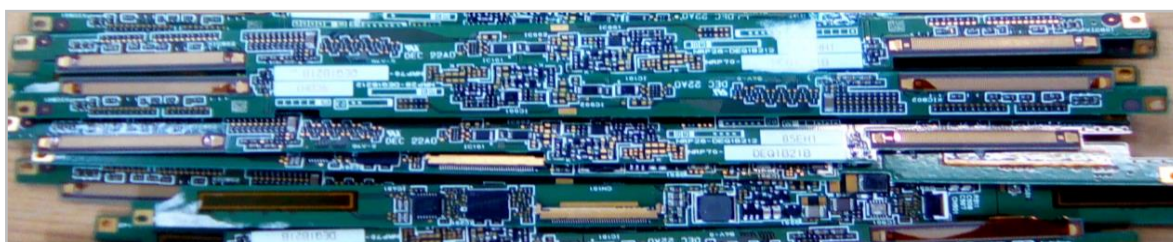
F_22. Otwarta struktura obwodu drukowanego po procesie zgazowania.

Łączna masa 13 inwerterów po procesie spopielenia wynosiła 70,31 g, co odpowiada ubytkowi na poziomie 7,39 %. Materiał w fazie stałej zachował swoją strukturę wyjściową oraz pierwotny kolor (zielony z czarnym nalotem), co jest widoczne na fotografii F_23. Powierzchnia inwerterów zachowała częściowo swój pierwotny kolor. Nalot miał szklistą połyskującą powierzchnię. Większość płytek zachowała również swoją pierwotną formę z nabudowanymi elementami na powierzchni (tylko niektóre elementy oddzieliły się od płytek).



F_23. Materiał (inwertery) po procesie spopielenia.

Procesy pirolizy, zgazowania i spopielenia prowadzone były w takim samym układzie eksperymentalnym z zachowaniem identycznych warunków. Procesy różniły się dostarczanym do układu gazem reakcyjnym. Podczas pirolizy stosowano argon, w procesie spopielenia - powietrze, a w procesie zgazowania - parę wodną. Produkty stałe we wszystkich procesach zachowały swoją pierwotną strukturę, a różniły się stopniem oddzielenia od płytek nabudowanych elementów oraz kolorem i nalotem na powierzchni inwerterów - fotografia F_24.



Piroliza
92,09 %



Zgazowanie
81,85 %



Spopielanie
92,61 %

F_24. Zestawienie produktów procesów termicznych. Na fotografiach zaznaczono % masy pozostałej po danym procesie w stosunku do masy wyjściowej prób inwerterów.

Powstałe produkty stałe różniły się między sobą procentowym ubytkiem masy, który był największy w przypadku eksperymentu zgazowania. Barwa pozostałości stałych także różniła się w zależności od procesu: próba poddana spopielaniu była ciemnoszara, poddana pirolizie czarna i lekko czerwona, a próba po zgazowaniu miała barwę jasnoszarą i pomarańczową. Można zauważyć korelację pomiędzy ubytkiem masy danej próby, a jej zabarwieniem. Czarna barwa materiału po pirolizie może wskazywać na obecność na powierzchni pozostałości węglowej, co jest jednocześnie przyczyną niewielkiego ubytku masy w tym procesie. Zabarwienie prób może również wskazywać na różne stopnie utlenienia metali w produktach po poszczególnych utleniających procesach termicznych, a w szczególności miedzi, której udział

we frakcji metalicznej był dominujący. Przykładowo, kolor spopieleranej próby może wskazywać na obecność tlenku (II) miedzi, a kolor próby po zgazowaniu na obecność Cu w tlenku miedzi (I). Podsumowując, ubytek masy jest związany nie tylko z ubytkiem masy organicznej podczas procesów wysokotemperaturowych, ale również ma związek ze stopniem utlenienia metali w pozostałości stałej oraz obecnością pozostałości węglowej.

Zestawienie charakterystycznych cech i parametrów badanych procesów termicznych przedstawiono w tabeli T_27.

T_27. Zestawienie parametrów i obserwacji ogólnych termicznego przekształcania inwerterów.

	Piroliza	Zgazowanie	Spopieleranie
Masa początkowa próby odpadów, g	76,11	75,71	75,92
Ubytek masy po procesie, %	7,91	18,15	7,39
Zastosowany gaz reakcyjny	Argon	Para wodna	Powietrze
Przepływ gazu reakcyjnego	0,26 dm ³ /min	2,23 g/min (2,78dm ³ /min)	2,78 dm ³ /min
Produkty stałe	Zachowana struktura wyjściowa, ale elementy nabudowane odłączyły się od inwerterów. Poszczególne elementy bardzo kruche. Powierzchnia płytek pokryta ciemnym, szklistym nalotem.	Zachowana struktura wyjściowa. Nabudowane elementy odłączyły się od płytek i stały się frakcją sypką. Struktura inwerterów otworzyła się i możliwe było zaobserwowanie poszczególnych warstw.	Zachowana struktura wyjściowa z nabudowanymi elementami. Kolor zielony (wyjściowy) z czarnym nalotem. Nalot miał szklistą połyskującą powierzchnię.
Produkt gazowy	Gaz początkowo bez zapachu, a następnie o zapachu ostrym i duszącym. Palił się jasnym kopczącym płomieniem.	Gaz początkowo bez zapachu, a następnie o zapachu zbliżonym do benzyny. Palił się jasnym płomieniem.	Gaz miał początkowo zapach lekko octowy, a następnie węglowy/koksowy.
Kondensaty	Frakcja ciekła o masie 1g o brunatnym kolorze i ostrym organicznym zapachu.	Powstające kondensaty o łącznej masie 935,31 g w zależności od fazy procesu różniły się barwą i klarownością. Zapach kondensatów był zmienny, jednak przez cały czas zapach był intensywny, ostry, przypominający naftalinę, a pod koniec procesu zapach siarkowodoru.	Brak kondensatu

8.1.2 Produkty ciekłe procesów termicznych

Piroliza

W kondensacie po procesie pirolizy wśród substancji organicznych dominował fenol (prawie 28% masy wszystkich wykrytych związków organicznych) oraz dibenzofuran (ponad 27%), a następnie naftalen (prawie 12%). W tabeli T_28 zestawiono 10 substancji o największym udziale masowym w produktach ciekłych otrzymanych podczas pirolizy. Oznaczone substancje należą do policyklicznych węglowodorów. Sumaryczna zawartość wszystkich wykrytych substancji organicznych wyniosła 5,99 mg.

T_28. Substancje organiczne o największym udziale masowym w kondensacie otrzymanym w procesie pirolizy.

Nazwa związku	Masa, mg	Udział, %
Fenol	1,67	27,88%
Dibenzofuran	1,63	27,21%
Naftalen	0,71	11,85%
1,2-dimetylofenol	0,46	7,68%
1,3-dimetylofenol	0,39	6,51%
Fenantren	0,20	3,34%
o-Hydroxybiphenyl	0,17	2,84%
3,5-dimetylofenol	0,13	2,17%
2-Winylnaftalen	0,11	1,84%
Fluoren	0,11	1,84%

Zgazowanie

Z danych przedstawionych w tabeli T_15 wynika, że początkowo w kondensatach wykryto stosunkowo niewiele substancji organicznych lub nie wykryto ich wcale (kondensaty od 1 do 6), następnie obserwowano stopniowe zwiększanie zawartości substancji organicznych (kondensaty od 7 do 12), a w kolejnych kondensatach nastąpił gwałtowny spadek zawartości tych substancji. Największą zawartość związków organicznych oznaczono w kondensacie nr 12. Otrzymane wyniki korelują z danymi przedstawionymi w tabeli T_9, szczególnie dotyczy to wyglądu kondensatów i określonej zawartości substancji organicznych – w kondensatach o najciemniejszym zabarwieniu oznaczono najwięcej tych związków. Najwięcej związków organicznych zostało uwolnionych i zgromadzonych w kondensatach w zakresie temperatur od 400 do 650 °C. Można zatem stwierdzić, że w tym zakresie następował najbardziej intensywny rozkład żywic spajających strukturę inwerterów. Dziesięć związków, które występowały w największym udziale masowym w kondensatach przedstawiono w tabeli

T_29. Przedstawione substancje należą do policyklicznych węglowodorów. Sumaryczna zawartość substancji organicznych wyniosła 275,25 mg.

T_29. Substancje organiczne o największym udziale masowym w kondensatach wodnych otrzymanych w procesie zgazowania.

Nazwa związku	Masa, mg	Udział, %
Dibenzofuran	74,78	27,78%
Fenol	23,46	8,71%
o-Hydroxybifenol	14,91	5,54%
Naftalen	13,38	4,97%
Fluoren	12,31	4,57%
2-Winylnaftalen	11,44	4,25%
4-Metyldi-benzo[b,d]furan	10,47	3,89%
Bifenylen	9,53	3,54%
Fenantren	8,24	3,06%
Inden	7,44	2,76%

Porównując substancje organiczne oznaczone w kondensatach po procesie pirolizy i zgazowania można zauważyć, że w obu przypadkach dominują te same substancje (fenol, dibenzenofuran), jednak ich zawartości znacznie się różnią. Masa związków organicznych oznaczonych w kondensacie otrzymanym podczas zgazowania jest ponad 45-krotnie większa niż ich masa we frakcji ciekłej otrzymanej podczas pirolizy.

Oznaczenie zawartości chlorowców metodą Mohra wykazało, że w kondensacie z procesu zgazowania zawartość jonów Cl⁻ wynosi 0,1102 g, co jest wartością znikomą i można wnioskować, że w badanym materiale żywice spajające strukturę inwertera w zasadzie nie zawierały w swojej budowie związków halogenopochodnych.

8.1.3 Wpływ na środowisko eksperymentów procesów termicznych

Przedstawione procesy przemian termochemicznych różnią się warunkami prowadzenia oraz otrzymywanymi produktami, co bezpośrednio wiąże się z wpływem na środowisko każdego z procesów. W kolejnej tabeli rozważono główne aspekty oddziaływania spopielenia, pirolizy i zgazowania na środowisko.

T_30. Opisowe porównanie wpływu na środowisko spielania, pirolizy i zgazowania w parze wodnej odpadów elektronicznych.

Aspekt	Spielanie	Piroliza	Zgazowanie parą wodną
Emisja do atmosfery i produkty gazowe	Powietrze (z zawartością 21% O ₂) bierze udział w reakcjach chemicznych zachodzących podczas procesu. Proces wymaga zastosowania systemu oczyszczającego gazy odlotowe oraz eliminującego związki halogenowe. Proces ma charakter otwartego dla przepływu strumienia gazowego, w przeciwieństwie do obu pozostałych. To wiąże się z potencjalnym wyprowadzeniem produktów gazowych do atmosfery.	Gazy powstające w wyniku wysokotemperaturowego rozkładu zawierają węglowodory i kondensują podczas ochładzania do smoły i olejów. Gaz zawierający niekondensujące związki (również halogenowe) wymaga oczyszczenia, a następnie może być wykorzystany do odzysku energii.	Para wodna jest jedynym reagentem dostarczanym do układu. Ilość kondensujących związków jest minimalizowana przy założeniu nadmiaru pary wodnej. Ponadto, kondensacja pary wodnej oczyszcza gazy odlotowe (również ze związków halogenowych).
Ścieki	W zależności od stosowanej technologii ścieki mogą pojawić się głównie w procesie oczyszczania gazów odlotowych.	Ścieki powstają na etapie oczyszczania gazów oraz kondensaty wodne powstają podczas ochładzania gazu.	Możliwe jest zastosowanie cyrkulacji powstających kondensatów, które powinny być ponownie wprowadzone do układu, co ogranicza zużycie wody i potencjalnie eliminuje powstawanie ścieków.
Odpady i pozostałość stała	Powstały produkt jest pozbawiony frakcji węglowej i utleniony oraz przygotowany do dalszego odzysku, np. w procesie ługowania za pomocą H ₂ SO ₄ w celu odzysku Cu. W wyniku oczyszczania gazów uzyskuje się mieszaninę substancji mineralnych oraz lotnych metali.	Uzyskany produkt stały zawiera frakcję węglową, co może obniżyć efektywność ługowania metali w kolejnym etapie. Odpady z oczyszczania gazów odlotowych zawierają substancje mineralne, lotne formy metali oraz nielotne i małolotne węglowodory.	Produkt stały jest pozbawiony frakcji węglowej, częściowo utleniony i przygotowany do dalszego odzysku. Ilość odpadów powinna być niewielka i może być recykulowana do procesu. Ewentualne odpady faz organicznych oddzielone od kondensatu mogą być zawrócone do procesu, w efekcie proces zgazowania jest zasadniczo bezodpadowy [67]
Energia	Energia odbierana jest z gazów odlotowych.	Wymaga nakładu energii. Energia chemiczna faz organicznych pozostaje w karbonizacie oraz smolistych i olejowych fazach organicznych.	Wymaga nakładu energii, także dodatkowego ze względu na reakcje pary wodnej. Praktycznie całość energii chemicznej i dodatkowej ze względu na reakcje pary wodnej zostaje przeniesiona do gazu procesowego.

Porównując parametry przedstawione w tabeli T_30 można wywnioskować, że proces zgazowania parą wodną jest najbardziej korzystnym procesem z punktu wpływu na środowisko. Najważniejszą zaletą tego procesu jest możliwość uzyskania obiegu zamkniętego, w którym kondensaty mogą być zawracane do reaktora jako czynnik zgazowujący, a otrzymany gaz może być wykorzystany energetycznie. Otrzymany produkt stały jest pozbawiony frakcji organicznej i węglowej, co ułatwia dalsze jego przetwarzanie.

8.2 Procesy ługowania

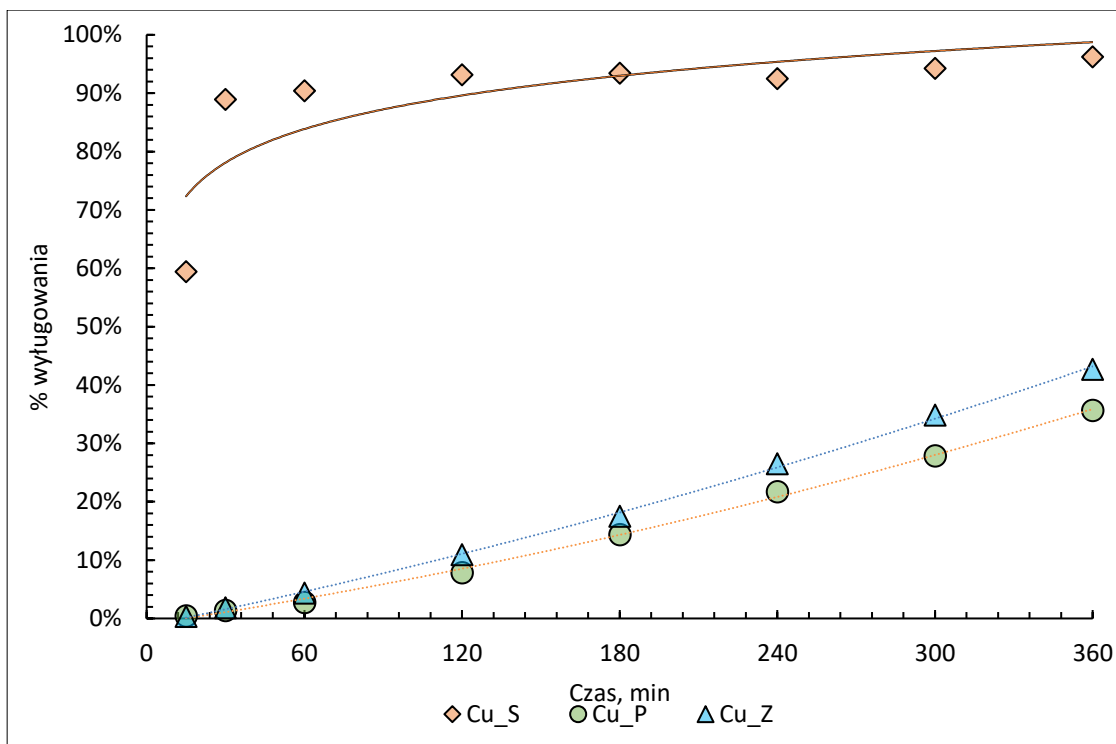
8.2.1 Ługowanie kwasem siarkowym (VI) w podwyższonej temperaturze

W rozdziale 6.2 przedstawiono przebieg eksperymentów ługowania w 2M H₂SO₄ w temperaturze 95°C. Ługowanie w analogicznych warunkach przeprowadzono dla produktów stałych po pirolizie, zgazowaniu i spopieleniu, według procedury opisanej w rozdziale 5.2.2. Zestawienie wyników ługowania znajduje się w rozdziale 7.2, natomiast w niniejszym rozdziale wyniki te zostały omówione i porównane.

Ługowanie Cu i metali szlachetnych (Pd, Au, Ag)

Na podstawie danych dotyczących ługowania oraz mineralizacji w *aqua regia* pozostałości po ługowaniu dla każdego metalu określono stopień wyługowania. Stopień wyługowania zdefiniowano jako stosunek zawartości metalu w danej próbie pobranego roztworu ługującego do całkowitej masy metalu w materiale stałym poddanym ługowaniu. Założono, że mineralizacja pozostałości w *aqua regia* pozwoliła na całkowite wyługowanie metali. Oznaczenie pozwoliło na określenie dynamiki ługowania poszczególnych metali z materiałów po procesach termicznych.

Na wykresie W_8 przedstawiono zależność pomiędzy stopniem wyługowania Cu z materiału po trzech procesach termicznych (pirolizie, spopieleniu i zgazowaniu) od czasu ługowania.



W_8. Stopień wyługowania Cu z pozostałości stałej po spopieleniu (Cu_S), pirolizie (Cu_P) i zgazowaniu (Cu_Z) w zależności od czasu ługowania.

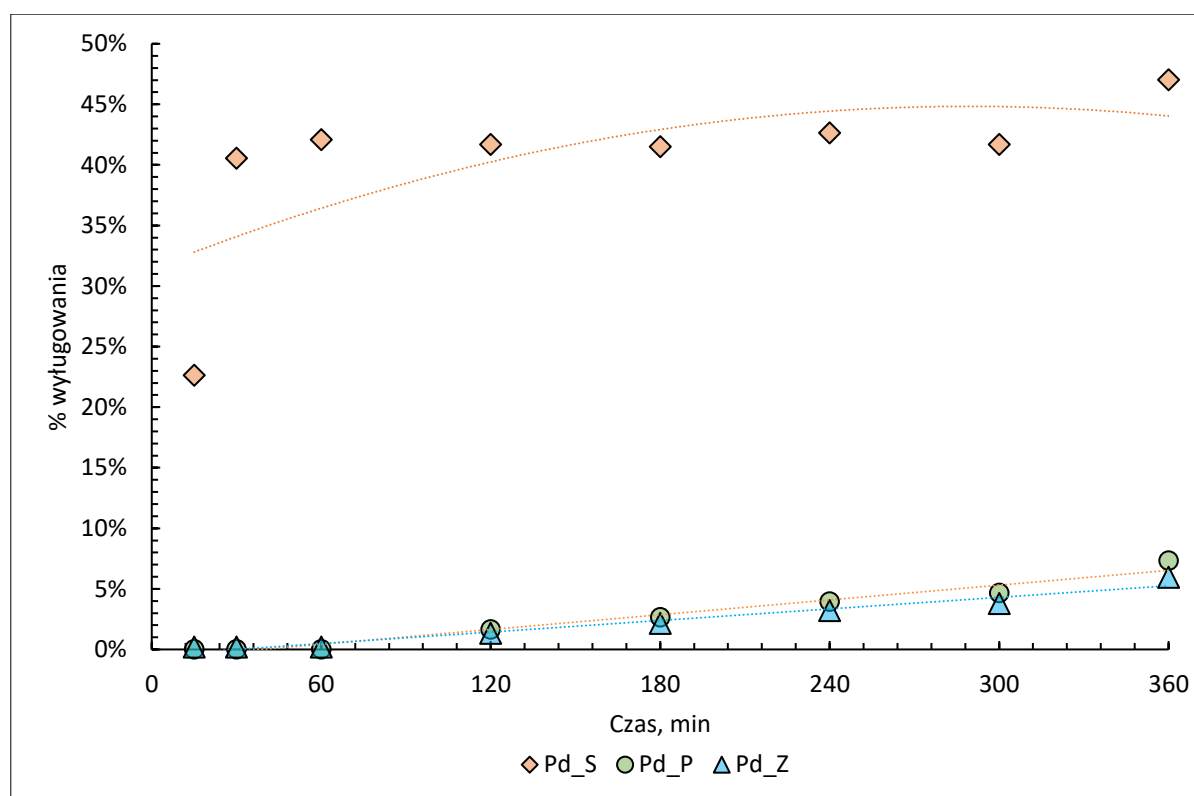
Proces ługowania Cu z materiału po spopieleniu był dynamiczny i można go opisać funkcją $y = 9,36 \cdot (1 - e^{7,24x})$, podczas gdy ługowania prób po zgazowaniu i pirolizie miały charakter zbliżony do liniowego. Po 360 minutach maksymalny stopień wyługowania Cu dla pozostałości po spopieleniu wyniósł 96,21%, a dla pozostałości po zgazowaniu i pirolizie odpowiednio 42,68 % i 35,64 %.

Pomiędzy ługowaniem poszczególnych materiałów można zaobserwować różnice w początkowej fazie procesów. W przypadku próby po spopieleniu po 15 min od rozpoczęcia procesu osiągnięto stopień wyługowania ponad 59 %, gdy po tym samym czasie dla pozostałości po zgazowaniu i pirolizie stopień wyługowania wyniósł odpowiednio 0,32 % i 0,44%. Z zaobserwowanych różnic wynika, że Cu po procesie spopielenia występowała w formie utlenionej i łatwo dostępnej dla roztworu ługującego. Natomiast w pozostałych dwóch procesach Cu ługowała się wolniej, co oznacza, że w trakcie ługowania stopniowo przechodziła ona w formę utlenioną (równania 8.1 i 8.2).



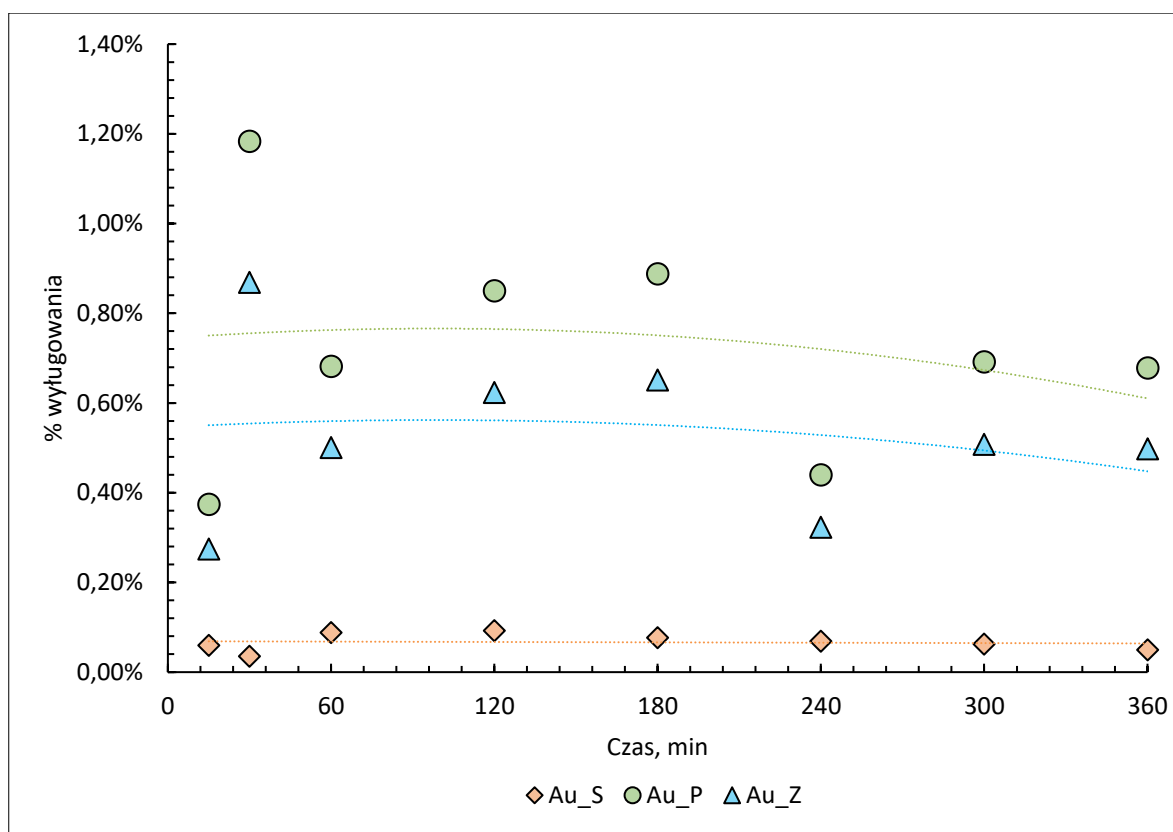
Można zaobserwować podobieństwa w ługowaniu Cu i Pd (wykres W_9). W przypadku Pd największy stopień wyługowania osiągnięto, tak jak w przypadku Cu, dla pozostałości po spopieleniu – ponad 47%, natomiast dla pozostałości po zgazowaniu i pirolizie maksymalne stopnie wyługowania wyniosły odpowiednio 5,94 % i 7,31 %. Również w początkowa faza procesu wykazuje podobieństwa do ługowania Cu. Dla pozostałości po spopieleniu już

po 15 min ługowania osiągnięto stopień wyługowania 23 %, a następnie zaobserwowano powolny wzrost do wartości maksymalnej 47 %. Dla dwóch pozostałych procesów stopień wyługowania po 15 min był znacznie niższy, odpowiednio 0,18 % i 0,00 % dla pozostałości po zgazowaniu i pirolizie. Dla tych dwóch procesów wzrost stopnia wyługowania był niewielki w czasie 360 min i również zbliżony do zależności liniowej. Maksymalny stopień wyługowania dla pozostałości po zgazowaniu wyniósł 5,94 % , a dla pozostałości po pirolizie 7,31 % . Podobnie jak w przypadku ługowania Cu w przypadku Pd można zaobserwować, że po procesie spopielenia metal ten znajdował się w formie, która jest łatwo dostępna dla roztworu ługującego, a w przypadku pozostałości po pirolizie i zgazowaniu Pd stopniowo przechodził w formę dostępną dla roztworów ługujących.



W_9. Stopień wyługowania Pd z pozostałości stałej po spopieleniu (Pd_S), pirolizie (Pd_P) i zgazowaniu (Pd_Z) w zależności od czasu ługowania.

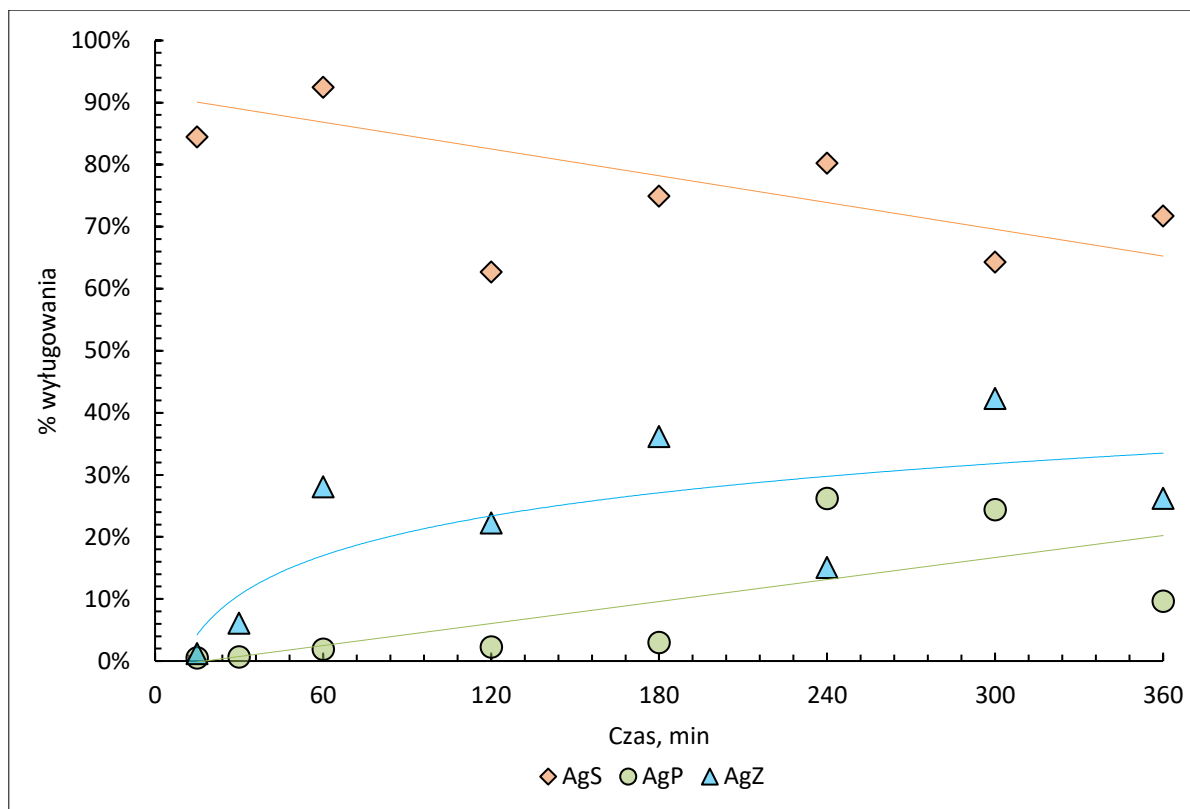
Określono również dynamikę procesu ługowania Au i Ag. Na wykresie W_10 przedstawiono zależność pomiędzy stopniem wyługowania Au z materiału i czasem ługowania, a wykres W_11 odnosi się do ługowania Ag.



W_10. Stopień wyługowania Au z pozostałości stałej po spopieleniu (Au_S), pirolizie (Au_P) i zgazowaniu (Au_Z) w zależności od czasu ługowania.

Wyniki dla ługowania Au są rozbieżne i trudniej niż w pozostałych przypadkach zauważyć wyraźną korelację pomiędzy stopniem wyługowania. Rozbieżności w wynikach mogą być spowodowane znacznie mniejszym udziałem procentowym tego metalu w badanej próbie oraz wynikającymi z tego stratami m.in. podczas sączenia próby do oznaczenia i adsorpcji na sączku, co mogło spowodować błędy analityczne.

W przypadku Au maksymalne stopnie wyługowania dla prób po pirolizie, zgazowaniu i spopieleniu osiągnęły odpowiednio: 0,68 %, 0,50 % i 0,05 %. Tak niskie stopnie wyługowania pozwalają stwierdzić, że Au nie ługuje się w H_2SO_4 w temperaturze $95^{\circ}C$ i metal ten jest zachowany w pozostałości po ługowaniu, dlatego należałoby przeprowadzić kolejny eksperyment pozwalający na odzyskanie tego metalu z prób.



W_11. Stopień wyługowania Ag z materiału po spopielaniu (Ag_S), pirolizie (Ag_P) i zgazowaniu (Ag_Z) w zależności od czasu ługowania.

Różnice występują również w przypadku ługowania Ag (szczególnie w przypadku pozostałości po spopielaniu). Wartości stężenia Ag w roztworze ługującym są zmienne i spadają z czasem, co prawdopodobnie jest spowodowane niską (śladową) zawartością tego metalu w próbce oraz sorpcją na elementach reaktora i cząstkach osadu.

Największy stopień wyługowania Ag, rzędu 90%, osiągnięto dla pozostałości po spopielaniu. Dla pozostałości po zgazowaniu i pirolizie osiągnięto niższe stopnie wyługowania Ag - odpowiednio 42% i 26%. Warto zwrócić uwagę na bardzo dużą różnicę w maksymalnych stopniach wyługowania metali przedstawioną w tabeli T_31.

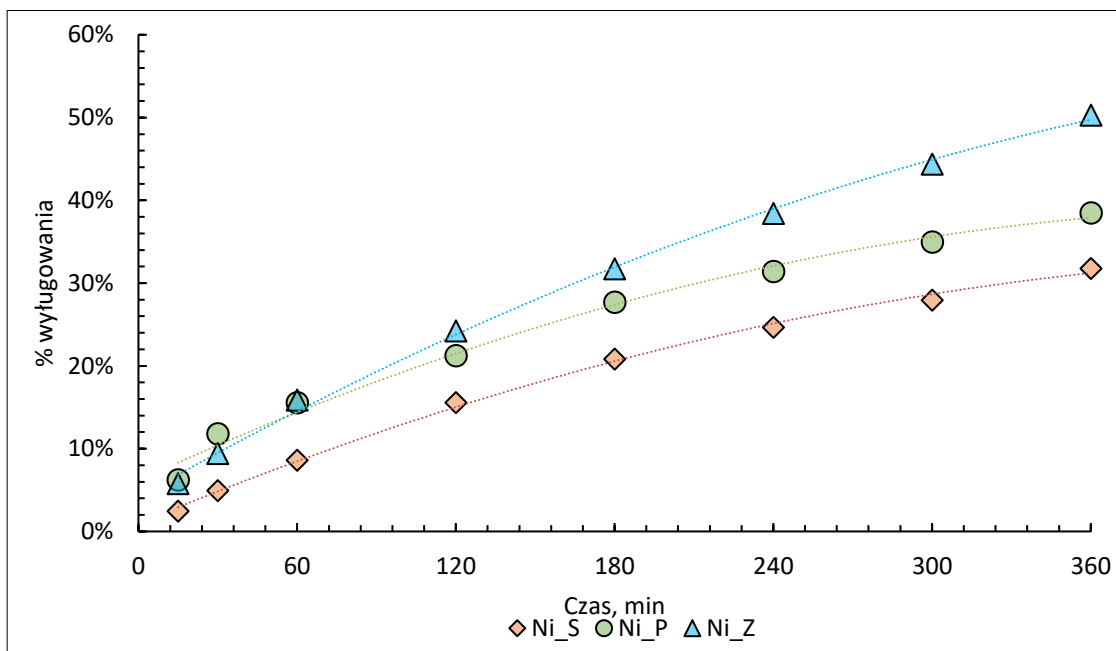
T_31. Maksymalne stopnie wyługowania Cu, Pd, Au i Ag z materiałów po procesach termicznych.

	Cu	Pd	Au	Ag
	% wyługowania			
Spopielanie	96,21	47,68	0,09	92,43→ 67,00*
Zgazowanie	44,81	5,94	0,87	42,32
Piroliza	37,39	7,31	1,18	26,22

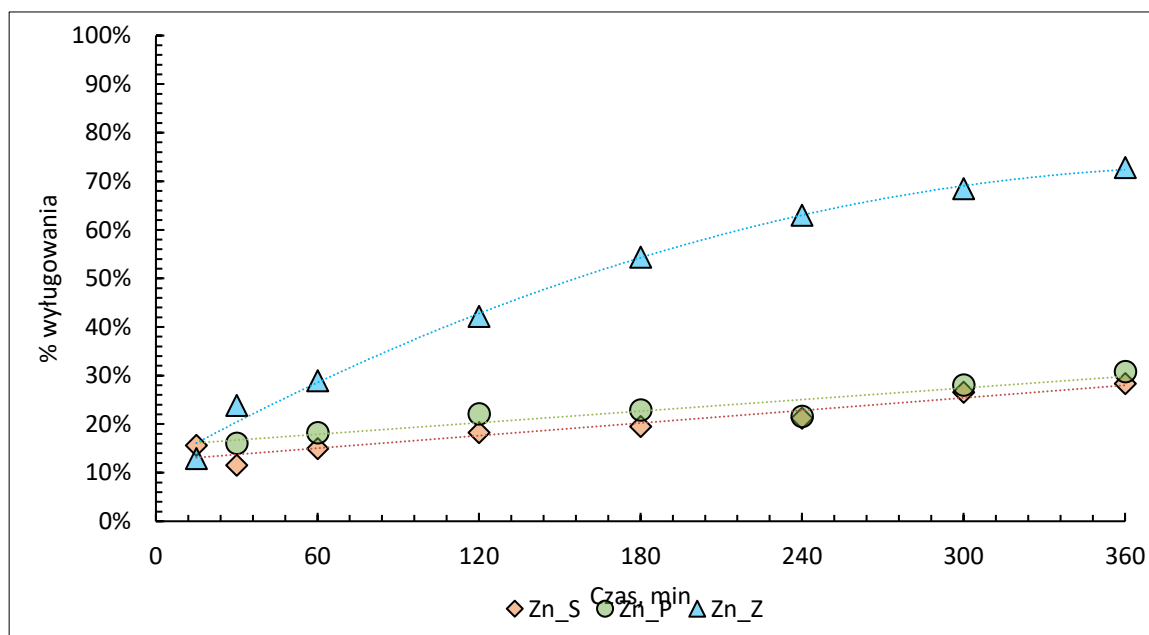
*stopień wyługowania maleje w czasie

Ługowanie Ni, Zn i Fe

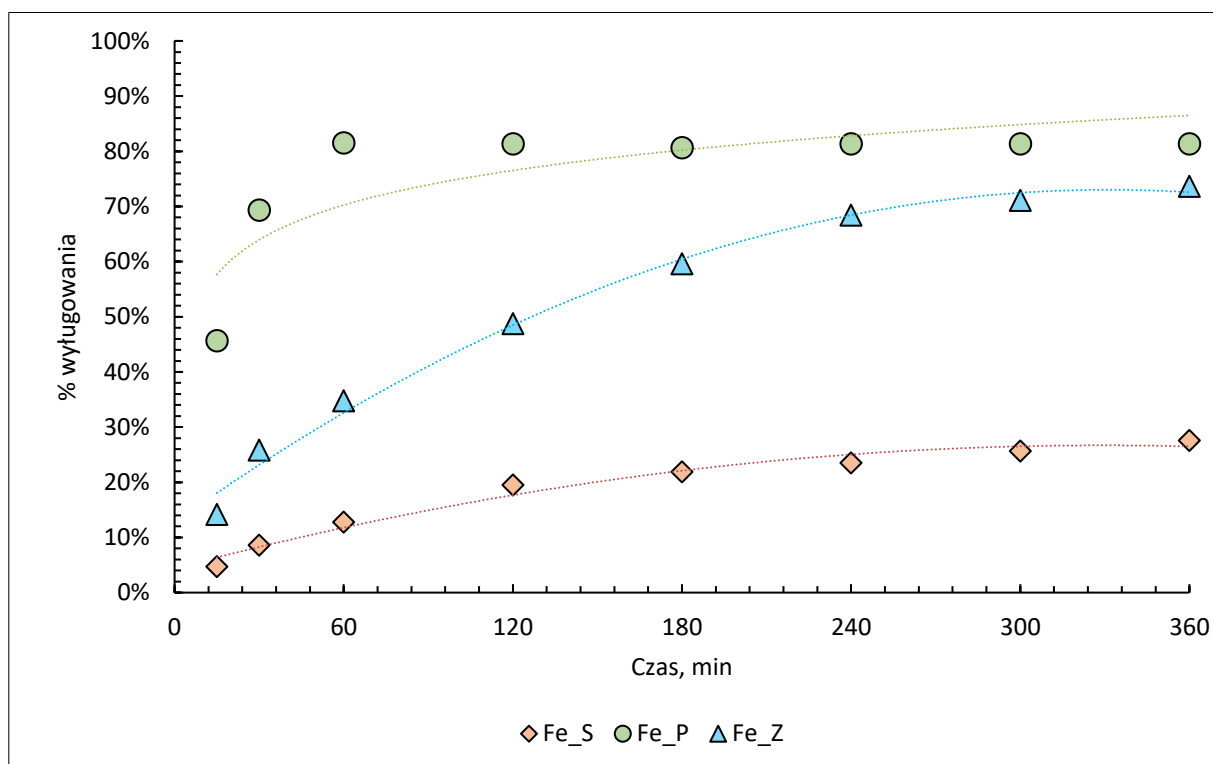
W próbkach pobranych podczas ługowania pozostałości stałej oznaczono również metale: Ni, Zn i Fe. Dane dotyczące ługowania tych metali zebrano w jednym rozdziale ze względu na ich podobną dynamikę ługowania. Wykresy W_12, W_13 i W_14 przedstawiają zmiany stopni wyługowania dla Ni, Zn i Fe.



W_12. Stopień wyługowania Ni z materiału po spopieleniu (Ni_S), pirolizie (Ni_P) i zgazowaniu (Ni_Z) w zależności od czasu ługowania.



W_13. Stopień wyługowania Zn z materiału po spopieleniu (Zn_S), pirolizie (Zn_P) i zgazowaniu (Zn_Z) w zależności od czasu ługowania.



W_14. Stopień wylugowania Fe z materialu po spielaniu (Fe_S), pirolizie (Fe_P) i zgazowaniu (Fe_Z) w zaleznosci od czasu lugowania.

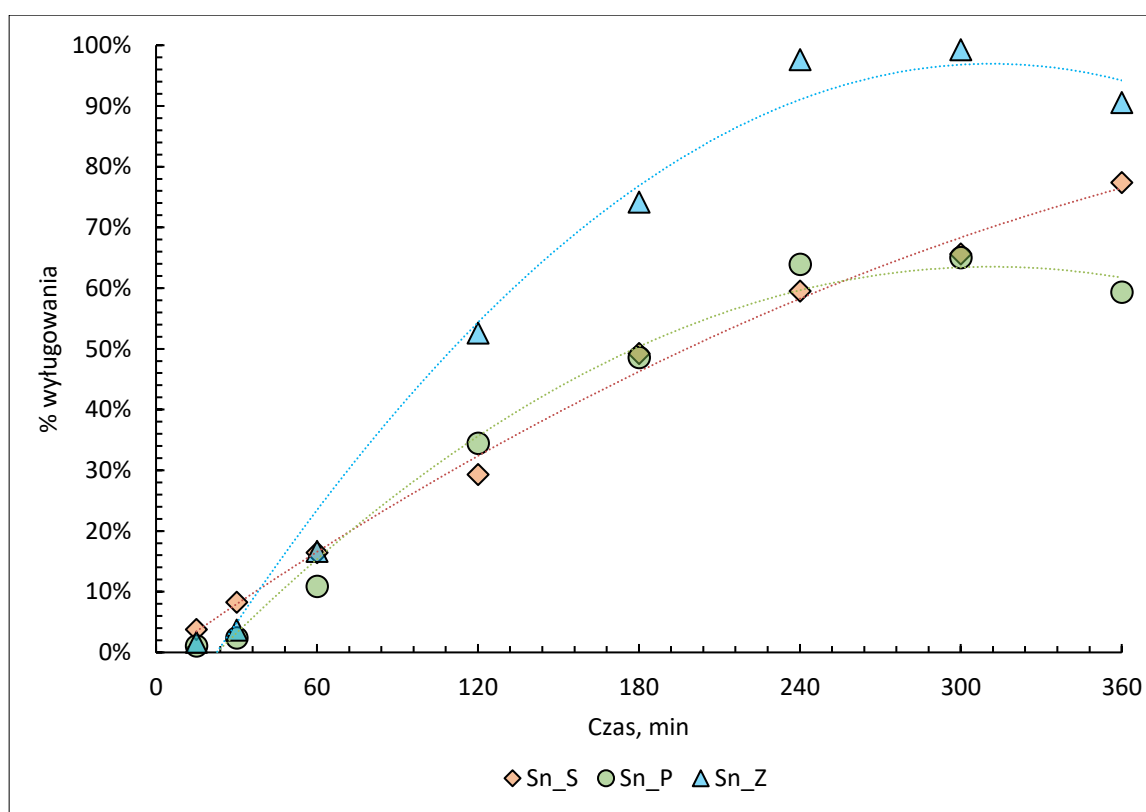
W lugowaniu Ni i Zn mozna zauwazyć kilka podobienstw. W przypadku obu metali wartosci poczatkowe stopnia wylugowania dla wszystkich trzech procesow byly niske i zblizone do siebie, a dopiero w trakcie trwania lugowania wartosci stopniowo wzrastaly. Zarowno dla Ni jak i Zn najwyzszy stopien wylugowania osiagnieto dla pozostalosci po zgazowaniu - na poziomie 50 % dla Ni, a dla Zn na poziomie 70 %. Dla pozostalosci po spielaniu i pirolizie osiagnieto nizsze poziomy wylugowania metali, przy czym dla Ni roznica miedzy tymi dwoma procesami jest wieksza, a dla Zn wartosci sa do siebie bardziej zblizone. W przypadku Fe procesem termicznym, dla ktorego osiagnieto najwyzszy stopien wylugowania byla piroliza. W pozostalosci stalej po tym procesie osiagnieto stopien wylugowania na poziomie 80 %, podczas gdy dla zgazowania i spielania osiagnieto odpowiednio poziomy 70 % i 27 %.

T_32. Maksymalne stopnie wylugowania Ni, Zn, Fe materialow po procesach termicznych.

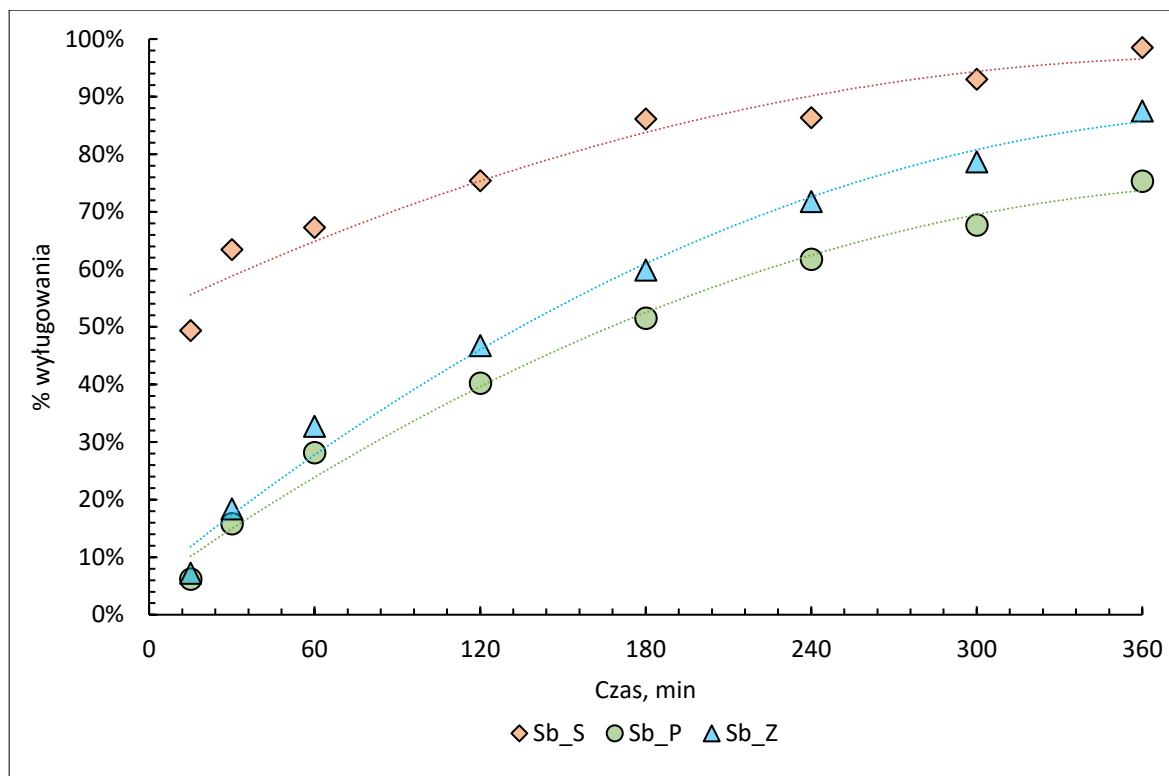
	Ni	Zn	Fe
	% wylugowania		
Spielanie	33,87	29,26	27,58
Zgazowanie	51,37	72,83	75,39
Piroliza	41,66	38,64	82,07

Ługowanie Sn, Sb, Pb

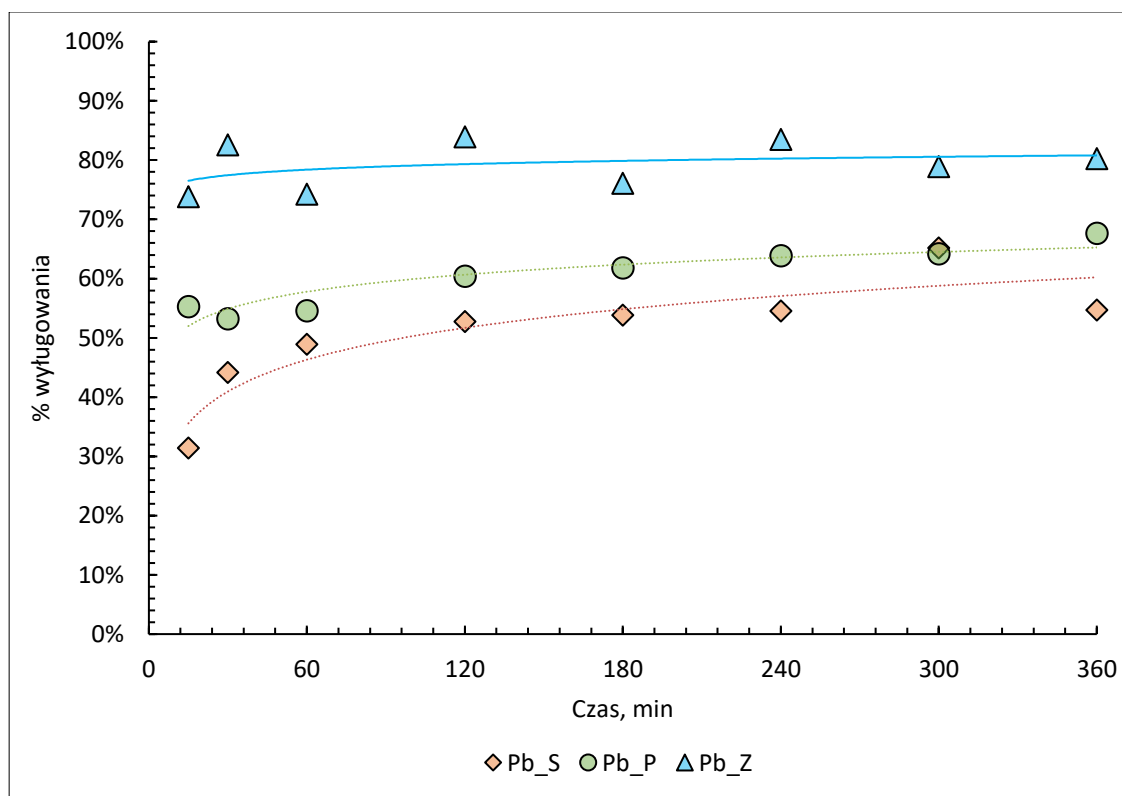
Kolejne oznaczane metale (Sn, Sb i Pb) zgrupowano w jednym rozdziale, ponieważ należą one do kategorii metali nieżelaznych i można zauważyć podobieństwa w przebiegu ich ługowania. Po 15 minutach procesu stopnie wyługowania Sn z pozostałości stałych są bliskie 0, ale wraz z trwaniem procesów ługowania następuje znaczny wzrost tych wartości. Najwyższy stopień wyługowania osiągnięto dla pozostałości po zgazowaniu - ponad 90 %. Po procesie spopielenia Sb został wyługowany z największą efektywnością sięgającą 98 %, jednak już na początku ługowania - po 15 minutach - jego stopień wyługowania był wysoki i wyniósł około 50 %. W przypadku pozostałości po pirolizie i zgazowaniu stopnie wyługowania na początku procesu były niższe, odpowiednio na poziomie 6 % i 7 %, a w trakcie procesu ługowania nastąpił systematyczny wzrost odpowiednio do wartości około 75 % i 88 %.



W_15. Stopień wyługowania Sn z materiału po spopieleniu (Sn_S), pirolizie (Sn_P) i zgazowaniu (Sn_Z) w zależności od czasu ługowania.



W_16. Stopień wylugowania Sb z materialu po spicelaniu (Sb_S), pirolizie (Sb_P) i zgazowaniu (Sb_Z) w zaleznosci od czasu luginania.



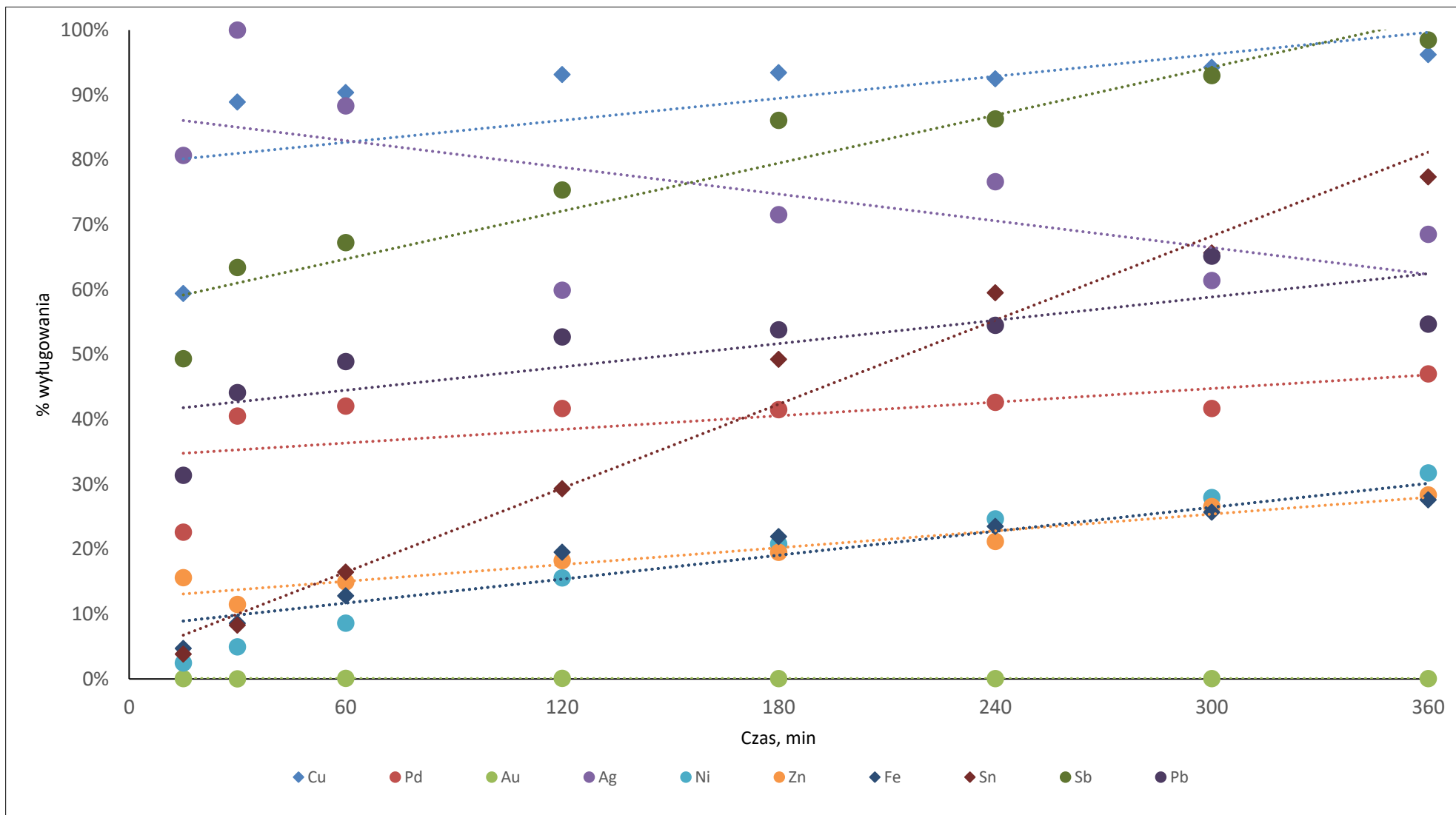
W_17. Stopien wyluginania Pb z materialu po spicelaniu (Pb_S), pirolizie (Pb_P) i zgazowaniu (Pb_Z) w zaleznosci od czasu luginania.

W przypadku ługowania Pb stopień wyługowania po 15 min był już wysoki we wszystkich przypadkach- od 31 % dla spopielania, 55 % dla pirolizy, do 73 % dla zgazowania. W trakcie 360 min trwania procesu ługowania wartości te zmieniały się powoli. Może to świadczyć o tym, że proces utleniania w trakcie ługowania nie ma większego wpływu na zmianę formy występowania tego pierwiastka i jego dostępność dla roztworu ługującego. Maksymalne stopnie wyługowania osiągnięte dla Sn, Sb, Pb zestawiono w tabeli T_33.

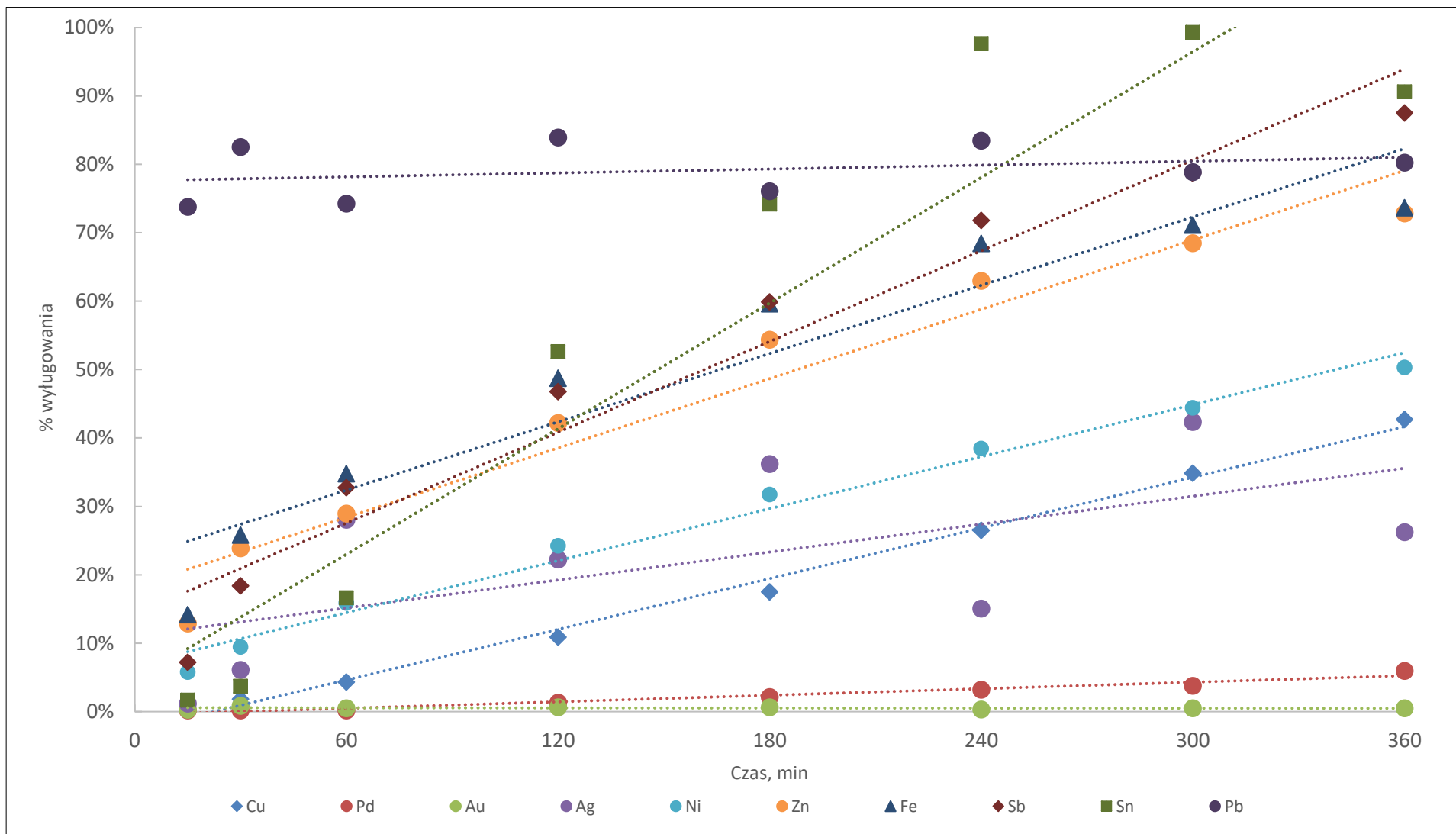
T_33. Maksymalne stopnie wyługowania Sn, Sb, Pb z materiałów po procesach termicznych.

	Sn	Sb	Pb
	% wyługowania		
Spopielanie	77,37	99,92	55,87
Zgazowanie	90,59	89,93	80,24
Piroliza	65,03	77,38	69,70

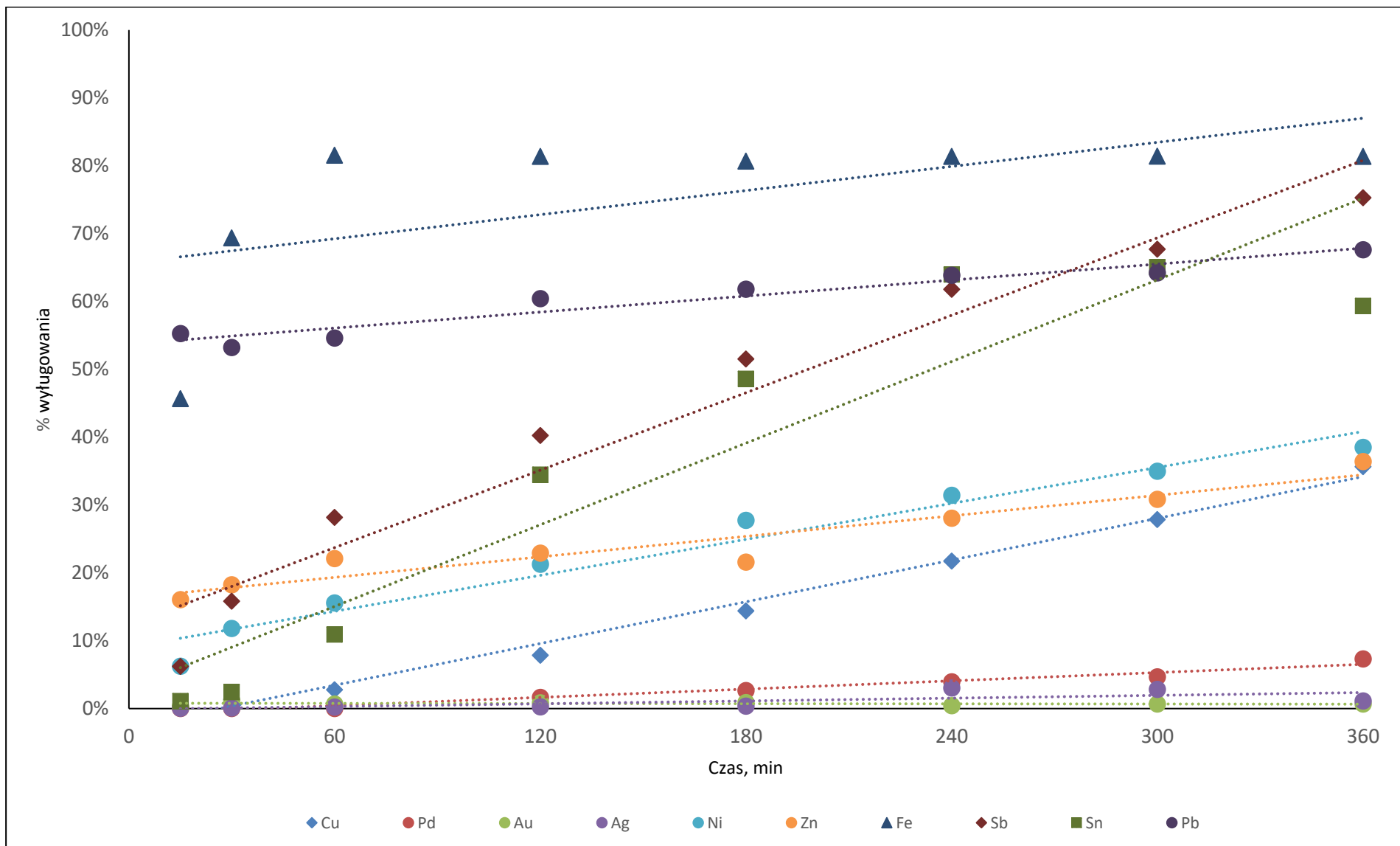
Na kolejnych wykresach przedstawiono przebieg ługowania wszystkich badanych metali z podziałem na poszczególne procesy termochemiczne, co wyraźnie pokazuje wpływ każdego z procesów na dynamikę ługowania.



W_18. Podsumowanie ługowania metali dla materiału po spopielaniu.



W_19. Podsumowanie ługowania metali dla materiału po zgazowaniu.

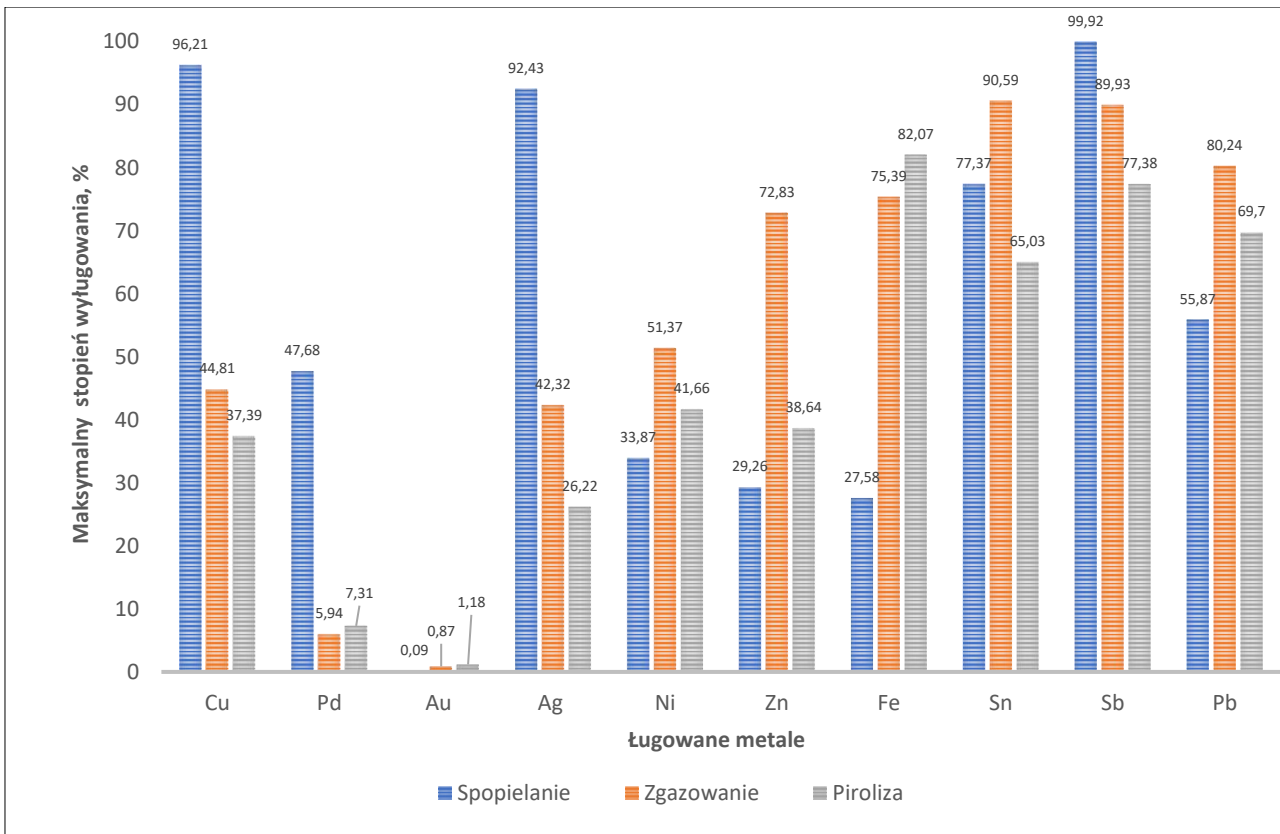


W_20. Podsumowanie lugowania metali dla materiału po pirolizie.

Na powyższych wykresach (W_18, W_19 i W_20) widać, że stopień wyługowania danego metalu zależał od procesu termicznego, który poprzedzał ługowanie próby. Na wykresie W_21 przedstawiono maksymalne osiągnięte stopnie wyługowania dla każdego z badanych metali z wyszczególnieniem procesu termicznego, który poprzedzał ługowanie. Metale, dla których najwyższy stopień wyługowania osiągnięto dla materiału po spopieleniu to: Cu, Ag, Pd i Sb. Szczególnie dla miedzi, srebra i palladu osiągnięte stopnie wyługowania są znacznie wyższe niż dla prób poddanych pirolizie lub zgazowaniu, natomiast dla antymonu ta różnica jest niewielka. Dla metali z tej grupy utlenienie w procesie spopielenia było kluczowe i ułatwiło im przejście do roztworu ługującego. Na wykresie W_18 widoczny jest podział metali na grupy: metale, których początkowy stopień wyługowania jest niski i wzrasta systematycznie w czasie (Au, Ni, Fe, Zn); metale, które były częściowo utlenione i ich stopień wyługowania zwiększał się wraz z trwaniem ługowania (Pd, Pb); oraz metale, których stopień wyługowania w początkowej fazie procesu był już wysoki (powyżej 50%), a następnie tylko nieznacznie wzrastał (Cu, Ag, Sb).

Metale, dla których proces zgazowania okazał się najbardziej korzystnym sposobem wstępnego przetwarzania dla następującego po nim ługowania to: Ni, Zn, Sn i Pb. Na wykresie W_19 można zauważyć, że dla większości metali stopień wyługowania jest niski na początku procesu i systematycznie wzrasta z czasem, wraz z utlenianiem metali. Jedynym wyjątkiem jest Pb, którego stopień wyługowania osiągnął wysoką wartość (w okolicach 80 %) po pierwszych 15 min ługowania, a następnie tylko nieznacznie wzrastał.

Proces pirolizy w pierwszym etapie przetwarzania okazał się najbardziej korzystny jedynie dla ługowania Fe. Może to wynikać z faktu, że materiał po pirolizie pokryty był karbonizatem węglowym, który utrudniał penetrację roztworu ługującego w głąb próby. W przypadku ługowania materiału po pirolizie można zauważyć (wykres W_20), że większość metali (oprócz Fe i Pb) zwiększała swój stopień wyługowania w czasie według zależności zbliżonej do liniowej. Oznacza to znaczący wpływ utleniania metali, w trakcie ługowania, na ich intensywność przechodzenia do roztworu ługującego.



W_21. Podsumowanie maksymalnych stopni wyługowania poszczególnych metali dla materiałów po pirolizie, zgazowaniu i spopielaniu.

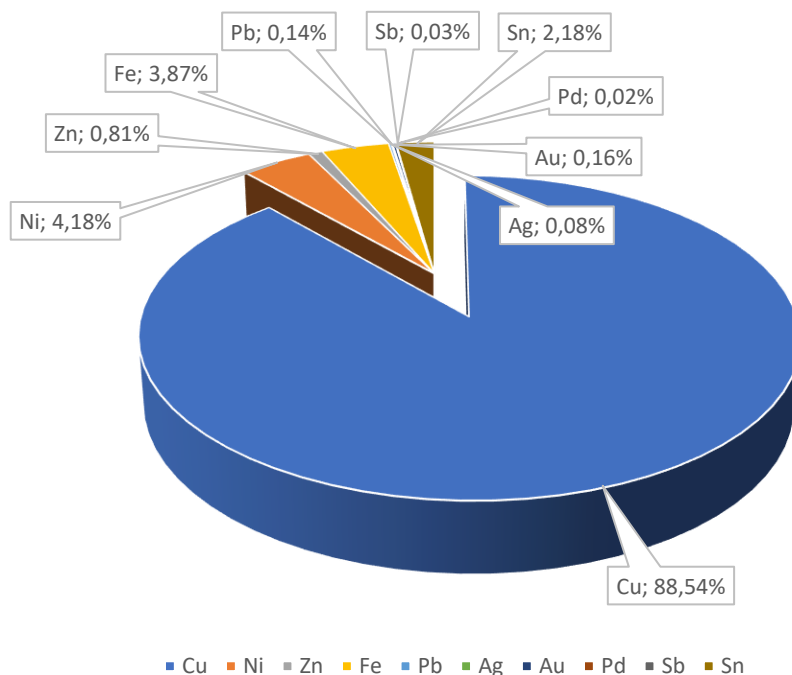
8.2.1.1 Określenie zawartości metali w badanych odpadach inwerterów

Przebieg eksperymentu mineralizacji w *aqua regia* przedstawiono w rozdziale 6.2.1, natomiast jego wyniki znajdują się w rozdziale 7.2.1. Wyniki otrzymane dla ługowania w H_2SO_4 w podwyższonej temperaturze oraz dla mineralizacji w *aqua regia* pozwoliły na określenie średniego składu inwertera po procesach termicznych (tabela T_34).

T_34. Średni skład inwertera po procesach termicznych.

Element	Średnia masa w inwerterze, g
Cu	2,5172
Ni	0,1181
Fe	0,1100
Zn	0,0232
Sn	0,0614
Au	0,0047
Pb	0,0038
Ag	0,0020
Sb	0,0008
Pd	0,0006
Frakcja mineralna	2,1082
Suma	4,9499

Na wykresie W_22 przedstawiono skład frakcji ługowanych metali w badanym inwerterze. Aby wykres był bardziej czytelny, nie uwzględniono na nim zawartości frakcji mineralnej. W składzie inwertera dominowała Cu, której zawartość wynosiła prawie 90 %. Kolejnymi metalami o największym udziale były kolejno: Ni, Fe i Sn o zawartości na poziomie 2 – 4%, natomiast pozostałe metale miały udział na poziomie dziesiątych i setnych części %.



W_22. Średni skład frakcji metalicznej badanego inwertera (bez uwzględnienia frakcji mineralnej).

8.2.2 Ługowanie kwasem siarkowym (VI) z dodatkiem H_2O_2

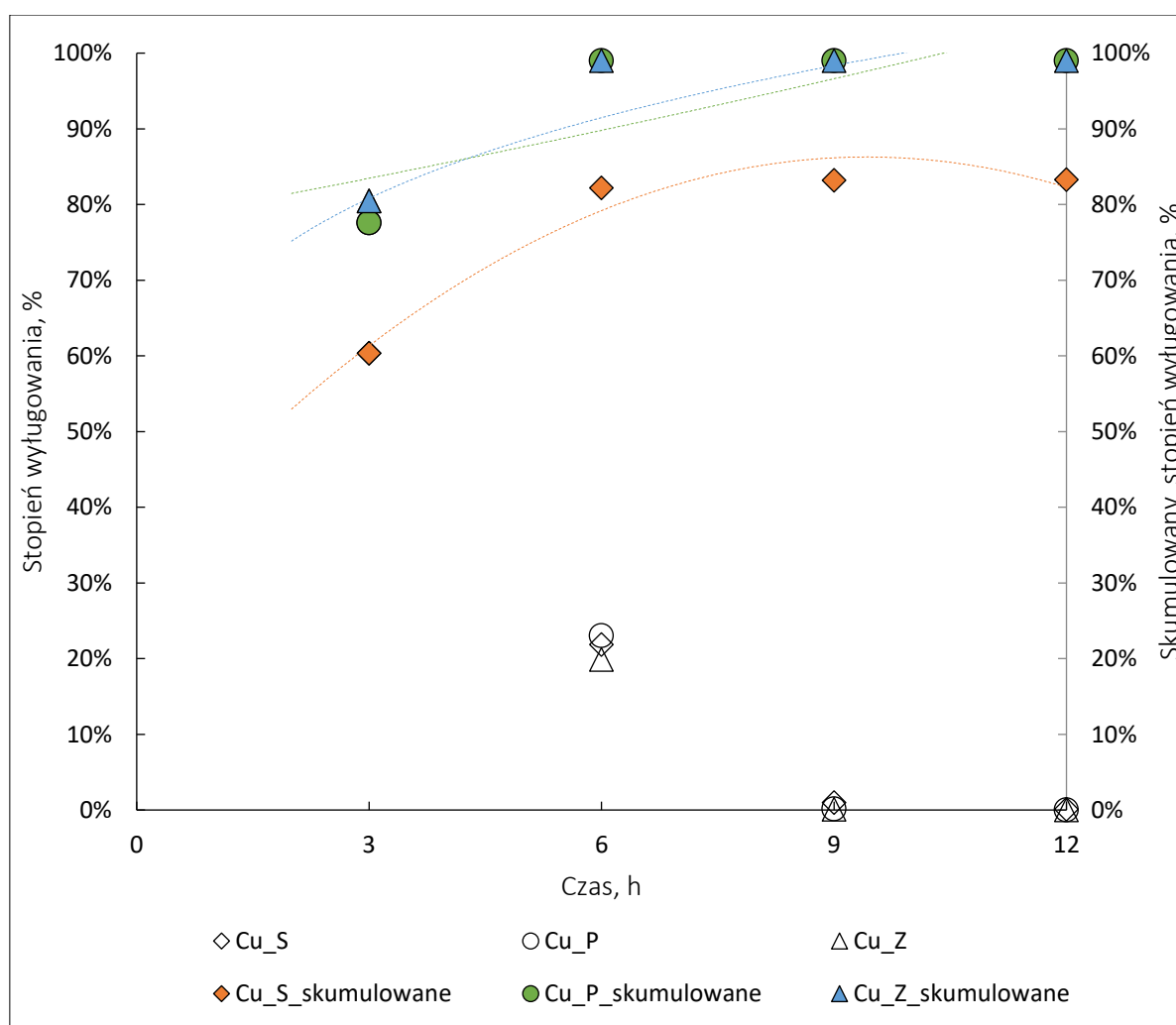
Znając zawartości metali w badanych inwerterach przedstawione w poprzednim rozdziale (tabela T_34) określić można dynamikę ługowania H_2SO_4 w obecności jako utleniacza H_2O_2 . Procedura przeprowadzenia eksperymentu została przedstawiona w rozdziale 5.2.3, przebieg eksperymentu w rozdziale 6.3, a jego wyniki w rozdziale 7.3. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono stopnie wyługowania poszczególnych metali na każdym z etapów ługowania - odpowiednio po 3, 6, 9 i 12 godzinach trwania eksperymentów. Na każdym wykresie przedstawiono stopień wyługowania danego metalu w każdym z etapów (lewa oś pionowa) oraz skumulowany stopień wyługowania w poprzednich i obecnym etapie (prawa oś pionowa). Stopień wyługowania metalu oraz stopień skumulowany dla pierwszego etapu (po 3h) w każdym przypadku pokrywa się na wykresie.

Ługowanie Cu i metali szlachetnych (Pd, Au, Ag)

W obecnie omawianym eksperymencie stopień wyługowania Cu z materiału po spopieleniu zmieniał się w podobny sposób jak podczas ługowania w H_2SO_4 w podwyższonej temperaturze (rozdział 8.2.1). Ługowanie Cu z prób inwerterów przebiegało najbardziej dynamicznie w pierwszej fazie ługowania. Po 3 godzinach trwania pierwszego eksperymentu ponad 80% Cu zawartej w próbce po zgazowaniu została wyługowana, co jest wartością najwyższą dla badanych prób. Niewiele niższy

stopień wyługowania (ponad 77%) osiągnięto dla próby po pirolizie, z najniższy dla próby po spopielaniu (ponad 60%). W kolejnych etapach zaobserwowano znacznie niższe stopnie wyługowania Cu dla wszystkich prób. W drugim etapie stopnie wyługowania pozostałej w Cu próby były zbliżone do siebie: 23 %, 21 %, 19 %, odpowiednio dla prób po: pirolizie, spopielaniu i zgazowaniu. W trzecim i czwartym etapie Cu została wyługowana w niewielkim stopniu ze wszystkich prób, osiągnięto wartości rzędu 0,1 % dla trzeciego etapu oraz 0,01 % dla czwartego etapu.

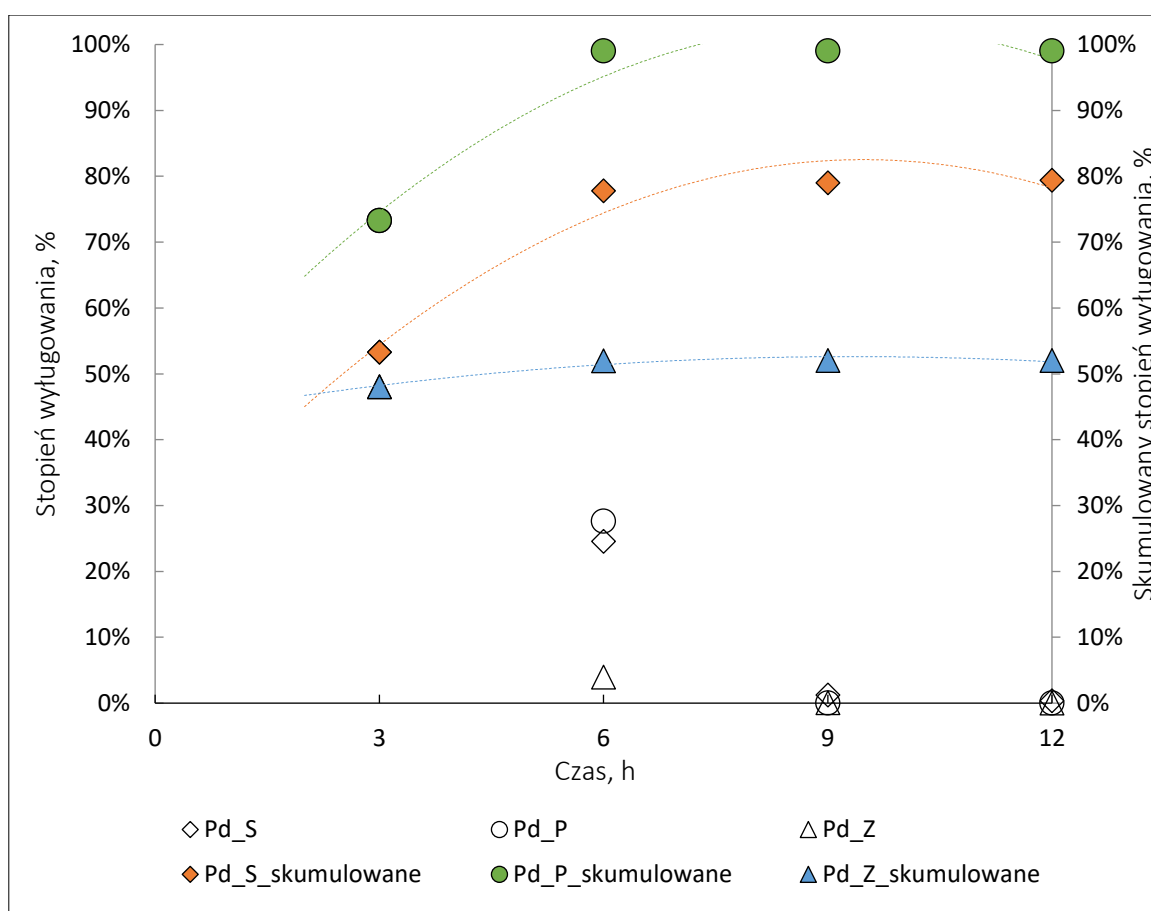
W obecnym eksperymencie to spopielanie okazało się najmniej korzystnym procesem poprzedzającym ługowanie, ponieważ stopień wyługowania Cu z tej próby jest na poziomie 83 %. Największy stopień wyługowania po czterech etapach eksperymentów osiągnięto dla pozostałości po pirolizie i spopielaniu. Dla tych prób obliczony skumulowany procent wyługowania był na poziomie 100 %, co pozwala stwierdzić, że Cu została z tych prób wyługowana całkowicie.



W_23. Stopień wyługowania Cu z materiału stałego po spopielaniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów ługowania w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 po 3, 6, 9 i 12h (lewa oś pionowa) oraz skumulowany procent wyługowania Cu z pozostałości (prawa oś pionowa).

Również i w tej procedurze można zauważyć znaczne podobieństwa w ługowaniu Cu oraz Pd. W pierwszym etapie osiągnięto wysokie stopnie wyługowania Pd dla wszystkich trzech prób ponad: 73 %, 53 %, 48 %, odpowiednio dla prób po pirolizie, spopieleniu i zgazowaniu, a drugim i kolejnych etapach przyrost stopnia wyługowania był niewielki.

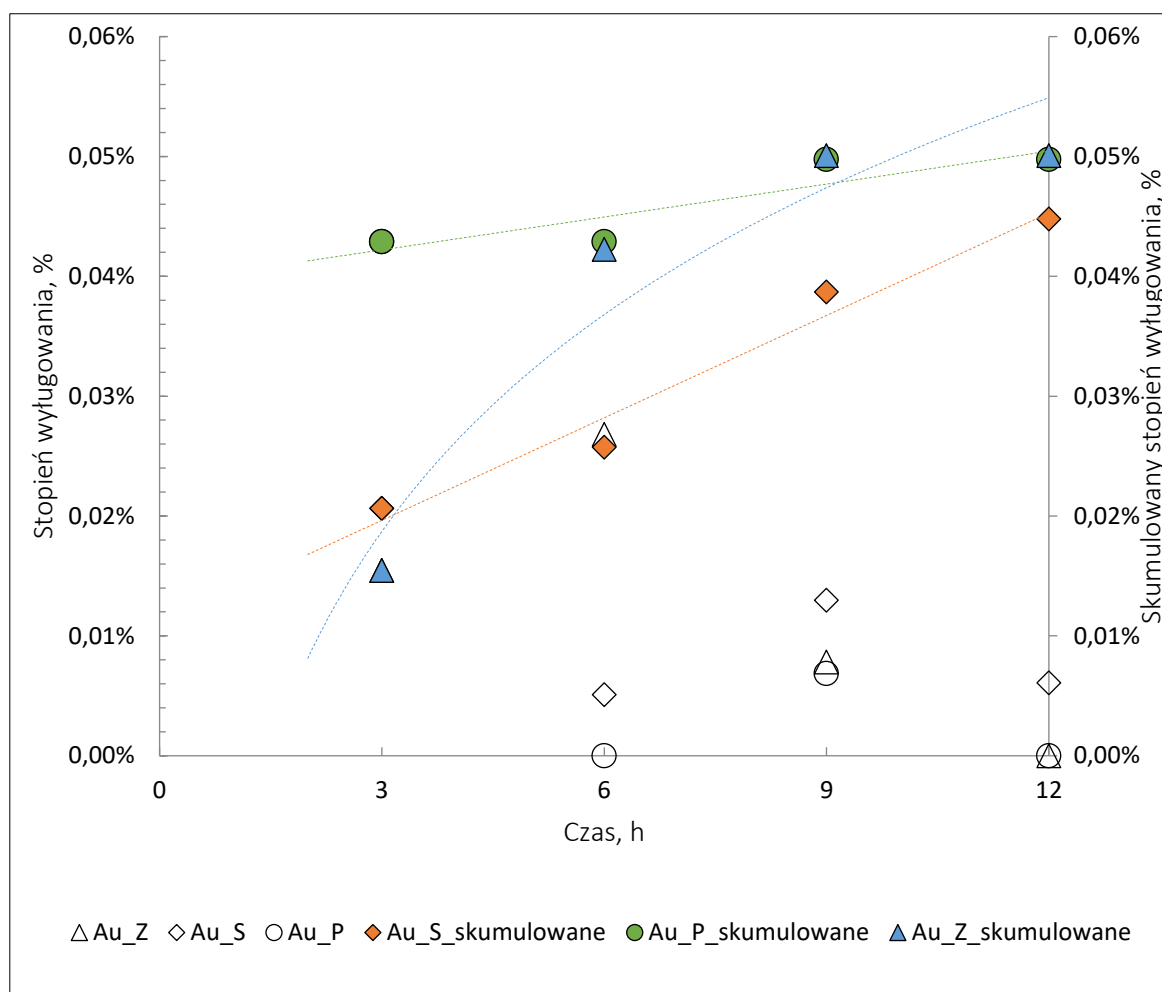
Ługowanie Pd było bardziej efektywne, gdy jako utleniacz zastosowano H_2O_2 niż gdy zastosowano O_2 . Podobnie jak w przypadku Cu najwyższy stopień wyługowania tego metalu osiągnął 100 % dla próby po pirolizie, co pozwala stwierdzić, że metal ten został z tej próby wyługowany całkowicie. Niższe stopnie wyługowania osiągnięto dla próby po spopieleniu - ponad 79 % i zgazowaniu - ponad 52 %. W przypadku kwaśnego ługowania z O_2 otrzymane stopnie wyługowania Pd były niższe. Dla próby po spopieleniu otrzymano wynik na poziomie 48 %, dla pirolizy i zgazowania znacznie niższe wyniki - odpowiednio na poziomie 7 % i 6 %.



W_24. Stopień wyługowania Pd z materiału stałego po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów ługowania w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).

Stopnie wyługowania Au podczas kwaśnego ługowania z H_2O_2 były niskie i nie przekroczyły 0,04 % (dla próby po pirolizie w pierwszym etapie). W drugim etapie dla próby po pirolizie stężenie Au miało wartość niższą niż próg detekcji aparatu pomiarowego, podobnie dla prób po pirolizie i zgazowaniu w czwartym etapie ługowania. Dla próby po zgazowaniu największy stopień wyługowania osiągnięto w drugim etapie (0,03 %), a dla próby po spopieleniu w pierwszym etapie (0,02 %).

W przypadku Au nie zaobserwowano wyraźnej tendencji ługowania dla prób po wszystkich procesach termicznych, co może być to związane z tym, że stężenie Au w badanych roztworach było niskie, co mogło spowodować błędy pomiarowe aparatury. Maksymalne stopnie wyługowania Au z badanych prób są na poziomie 0,05 %, co jest wartością niską i porównywalną do wyników dla próby po spielaniu podczas ługowania z dopływem O₂ (wykres W_10). W poprzednich eksperymentach dla prób po pirolizie i zgazowaniu osiągnięto wyniki 10-krotnie wyższe niż w obecnie przedstawianym eksperymencie.

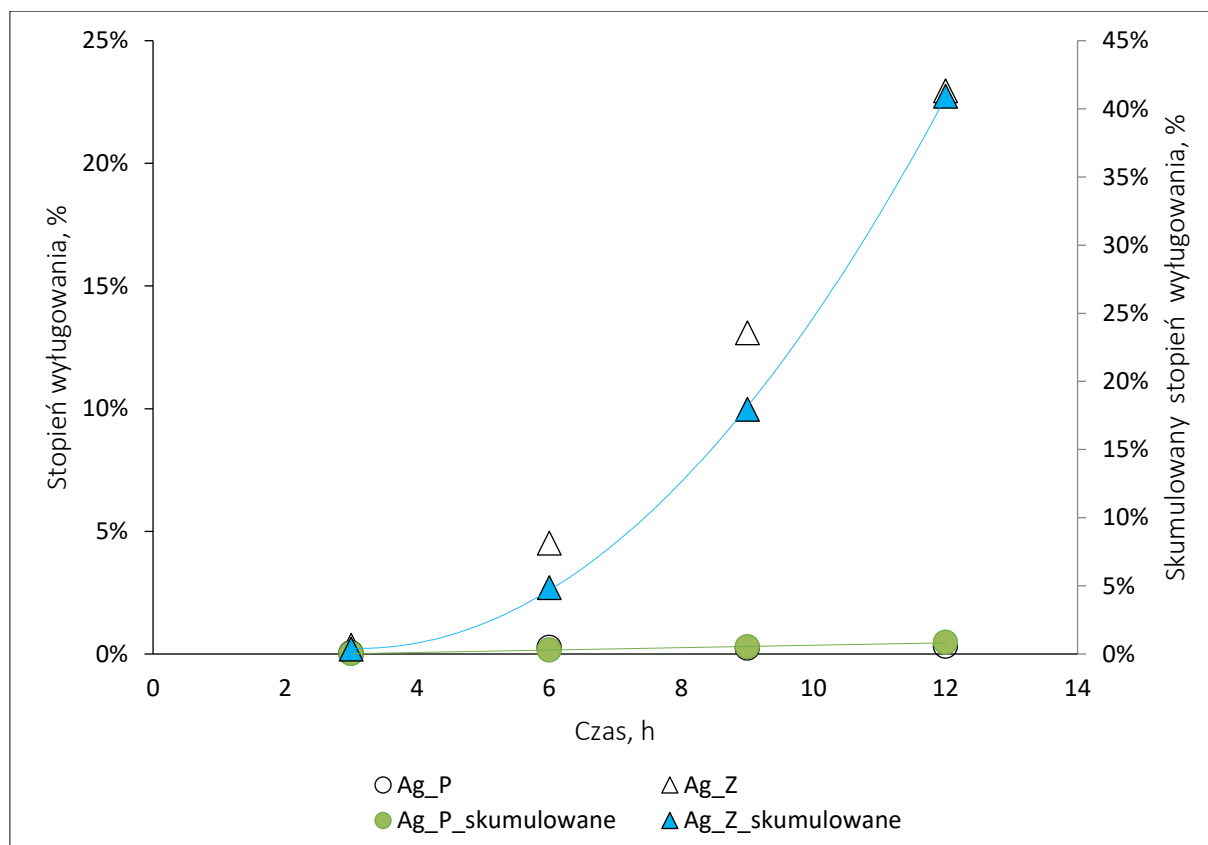


W_25. Stopień wyługowania Au z materiału stałego po spielaniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów ługowania w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).

Przebieg ługowania Ag był odmienny niż dla pozostałych metali szlachetnych. W przypadku próby po zgazowaniu w każdym etapie ługowania obserwujemy zwiększenie stopnia wyługowania aż do wartości prawie 23 % osiągniętej w czwartym etapie. Stężenie Ag podczas ługowania próby po pirolizie przedstawia się w sposób zbliżony do liniowego, osiągając w pierwszym etapie wartość 0,03 %, a w kolejnych etapach wartości rzędu 0,3 %, co pozwala stwierdzić, że Ag nie ługowało się z tej próby.

Obliczony stopień wyługowania dla materiału po spopieleniu osiągnął poziom 1332%, co uznano za błąd pomiarowy i odrzucono ten wynik (wartość nie została uwzględniona na wykresie W_26). Jedną z przyczyn otrzymania takiego wyniku może być niecałkowita homogeniczność prób wziętych do badań, co spowodowało rozbieżność w stężeniu Ag podczas dwóch różnych eksperymentów ługowania. Inwertery zawierają nabudowane elementy, w których koncentracja jednego z metali (w tym przypadku Ag) mogła być znacznie wyższa. Aby ustalić dokładne stężenie metali w próbce inwertera konieczne byłoby wykonanie analizy elementarnej, która nie była możliwa na obecnym etapie badań.

W obecnym eksperymencie uzyskano znacznie niższe stopnie wyługowania Ag dla próbek po pirolizie i zgazowaniu (w porównaniu z eksperymentem ługowania w H_2SO_4 w podwyższonej temperaturze). Maksymalne stopnie wyługowania Ag z pozostałości po pirolizie i zgazowaniu wyniosły odpowiednio 0,84 % i 0,05 %, w poprzednim eksperymencie wartości te wynosiły odpowiednio – 26 % i 42 %.



W_26. Stopień wyługowania Ag z materiału stałego po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów ługowania w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).

W tabeli T_35 zestawiono stopnie wyługowania Cu, Pd, Au i Ag na każdym z czterech etapów ługowania prób po pirolizie (P), zgazowaniu (Z) i spopieleniu (S) w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂.

T_35. Stopnie wyługowanie Cu, Pd, Au i Ag w każdym z czterech etapów ługowania w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂.

Etap	Cu			Pd			Au			Ag		
	P	Z	S	P	Z	S	P	Z	S	P	Z	S
Stopień wyługowania metalu w danym etapie, %												
1	78,0	80,0	60,0	73,0	48,0	53,0	0,04	0,02	0,02	0,03	0,35	-*
2	23,0	20,0	22,0	28,0	4,00	25,0	0,00	0,03	0,01	0,25	5,00	-*
3	0,12	0,11	0,99	0,00	0,05	1,20	0,01	0,01	0,01	0,24	13,0	-*
4	0,03	0,03	0,09	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	0,01	0,31	23,0	-*

*wyniki odrzucono

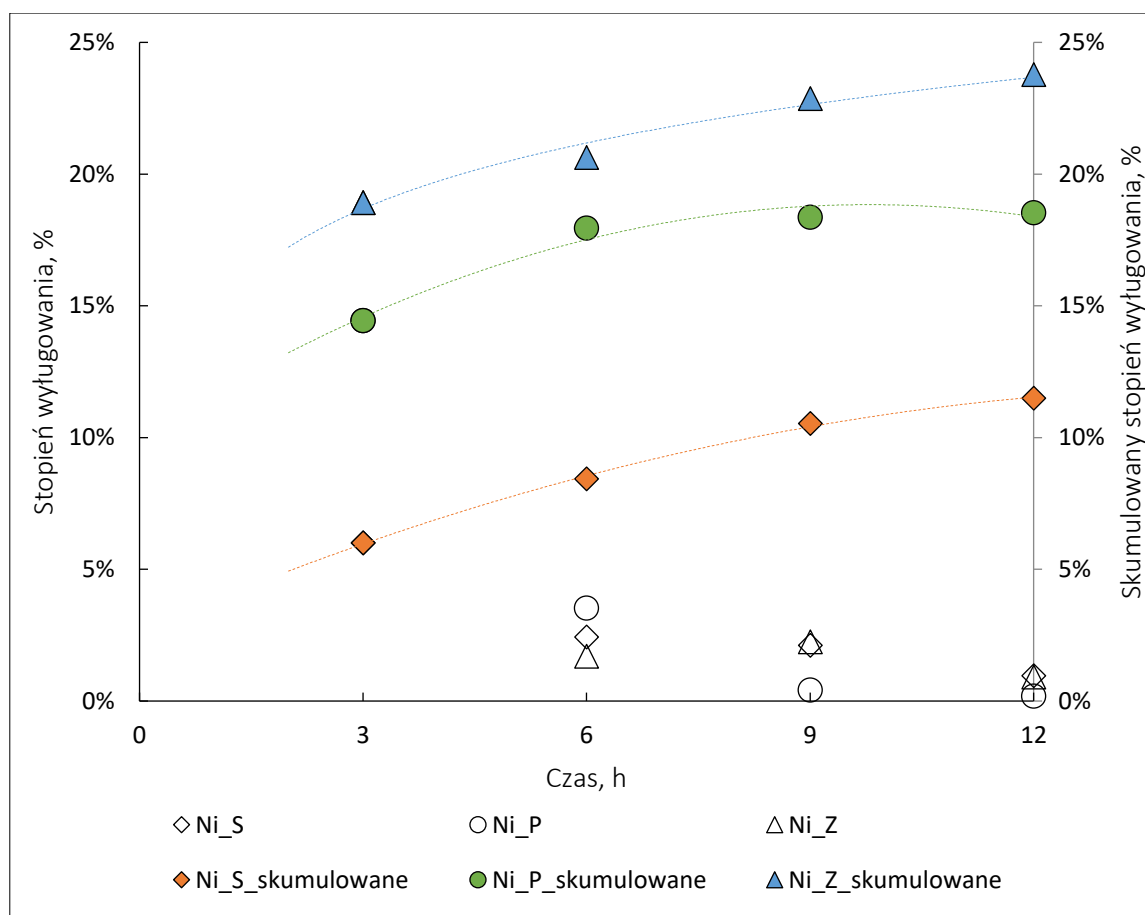
Można zauważyć, że w przypadku wszystkich metali przedstawionych w tabeli T_35. Stopnie wyługowanie Cu, Pd, Au i Ag w każdym z czterech etapów ługowania w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂. największy stopień wyługowania osiągnięto w pierwszym etapie (po 3h ługowania), a w kolejnych etapach ten przyrost był znacznie niższy. Proces ługowania w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂ był prowadzony przy nadmiarze reagentów, jednak mimo tego, w kolejnych etapach obserwowano nadal wyługowanie metali. Oznacza to, że bieg procesu ograniczony jest szybkością reakcji (kinetyką) lub jej mechanizmem (np. ograniczeniem związanym z transportem masy – dyfuzją do/od granicy faz).

Ługowanie Ni, Zn i Fe

W pierwszych etapach eksperymentów Ni został wyługowany z największą efektywnością. Najwyższy stopień wyługowania w pierwszym etapie osiągnięto dla próby po zgazowaniu (prawie 19%), dla prób po pirolizie i spopieleniu wartości te wyniosły odpowiednio ponad: 14 % i 6 %. W następnych etapach stopnie wyługowania pozostałego Ni były znacznie niższe dla wszystkich prób. Można zauważyć, że przebieg ługowania tego metalu ze wszystkich badanych prób ma podobny charakter.

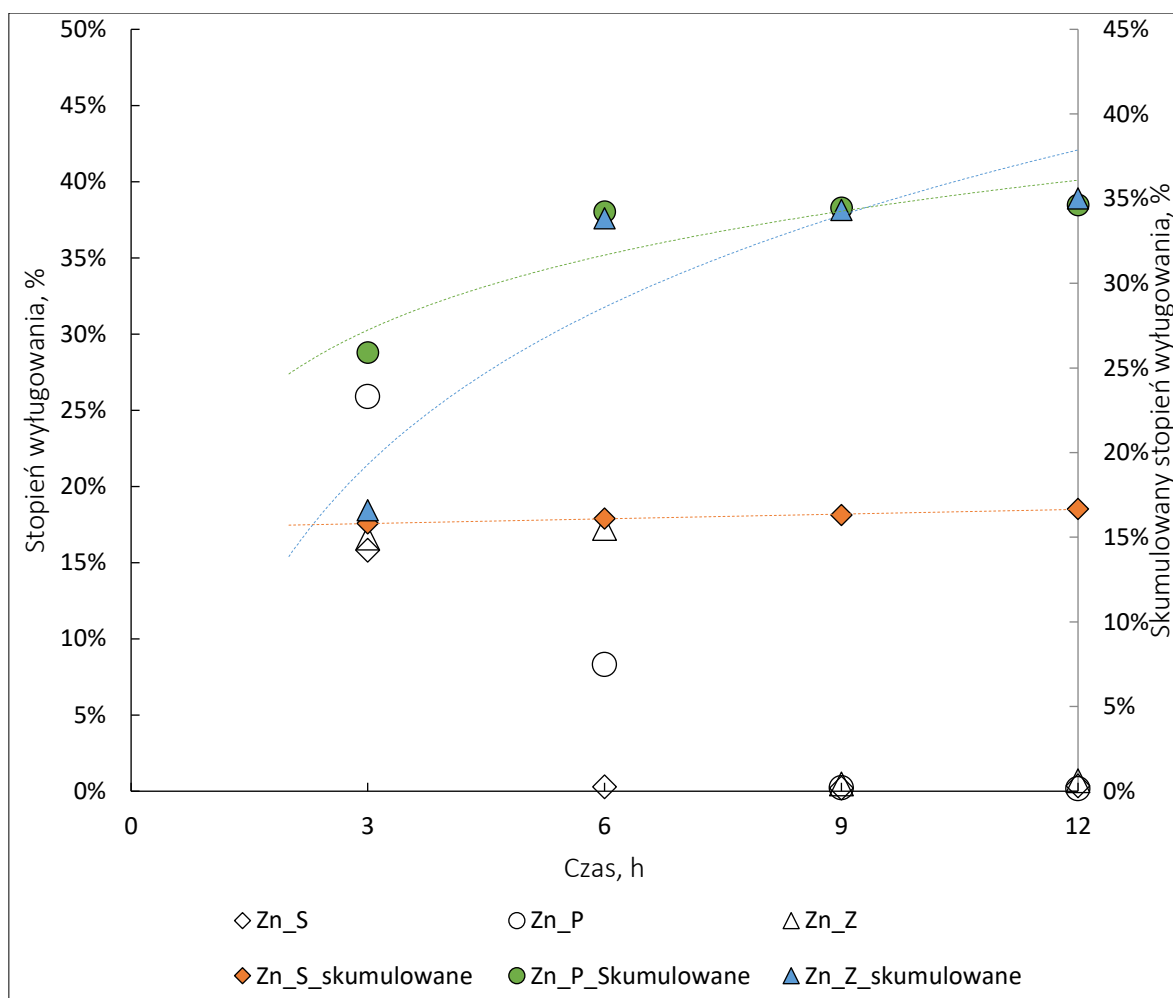
Podobnie jak w poprzednim eksperymencie (rozdział 8.2.1), również podczas kwaśnego ługowania Ni z dodatkiem H₂O₂ najwyższy stopień wyługowania otrzymano dla próby po zgazowaniu (24 %), a najniższy dla próby po spopieleniu (12 %). Jednak wyniki te i tak są dwukrotnie niższe niż stopnie wyługowania Ni osiągnięte podczas kwaśnego ługowania z dopływem O₂ w podwyższonej temperaturze. Oznacza to, że utleniacz w formie O₂ wpłynął korzystniej na przechodzenie Ni do

roztworu, lub prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze (95 °C) okazało się bardziej korzystne dla ługowania tego metalu.



W_27. Stopień wyługowania Ni z materiału stałego po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów ługowania w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).

W przypadku Zn najwięcej tego metalu wyługowano w pierwszym etapie ługowania pozostałości po pirolizie i zgazowaniu, odpowiednio: 26 % i 17 %. Dla próby po zgazowaniu stopnie wyługowania Zn w pierwszym i drugim etapie były zbliżone i wyniosły odpowiednio 16 % i 17 %, po czym gwałtownie spadły. W przypadku próby po spopieleniu gwałtowny spadek wyługowanego Zn obserwujemy już w drugim etapie do wartości bliskiej 0,3 %. Wydłużanie eksperymentu o kolejne dwie serie ługowania nie wpływa znacząco na ilość wyługowanego Zn. Podczas kwaśnego ługowania w podwyższonej temperaturze z dopływem O₂ najwyższy osiągnięty stopień wyługowania był na poziomie 73 % (do pozostałości po zgazowaniu). Dla pozostałości pirolizie i spopieleniu uzyskano niższe wyniki odpowiednio - 39 % i 29 %. W przypadku Zn, podobnie jak dla Ni, korzystniejsze okazało się dostarczanie utleniacza w postaci O₂ w podwyższonej temperaturze.

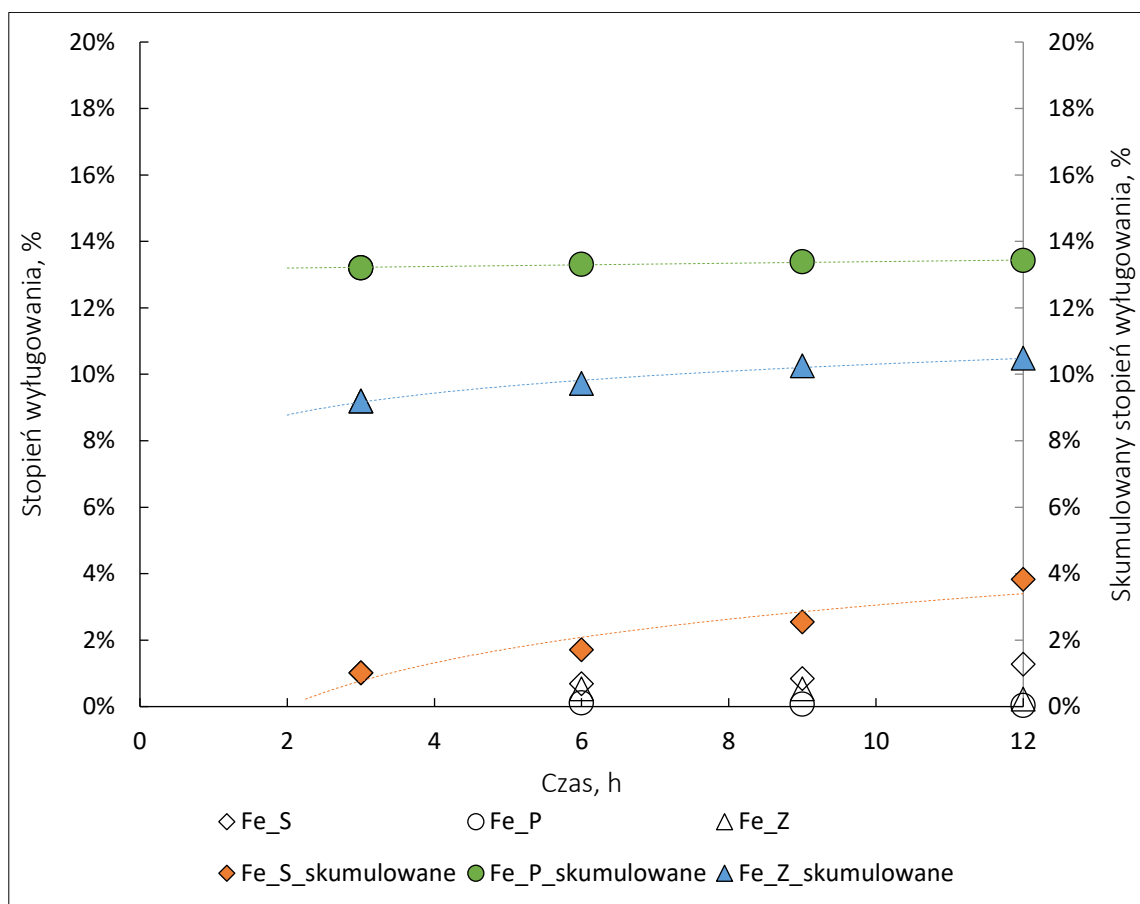


W_28. Stopień wyługowania Zn z materiału stałego po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów ługowania w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).

Dla próby po zgazowaniu i pirolizie przebieg ługowania Fe ma zbliżony charakter – stopień wyługowania osiąga maksymalną wartość po pierwszym etapie, a jego zmiana w kolejnych etapach jest niewielka. Ługowanie Fe z próby po spopieleniu inwertera przebiega w inny sposób. Osiągnięte wartości są znacznie niższe niż dla pozostałych prób i kształtują się na poziomie 0,7 - 1,3 %, przy czym najwyższy stopień wyługowania osiągnięto w czwartym etapie.

Pomimo rozbieżności w wartościach maksymalnych stopni wyługowania, należy zwrócić uwagę na podobieństwo wzrostu stopni wyługowania w zależności od czasu (wykresy W_14 oraz W_29). W obu przypadkach najwyższy stopień wyługowania osiągnięto dla próby po pirolizie, niewiele niższy dla próby po zgazowaniu i około dwukrotnie niższy dla próby po spopieleniu. W obu przypadkach dla prób po pirolizie i zgazowaniu obserwujemy początkowo gwałtowny wzrost stopnia wyługowania, a następnie wzrost ten jest bardzo powolny, natomiast w obu eksperymentach dla prób po spopieleniu wzrost ma charakter zbliżony do liniowego.

Podobnie jak w przypadku Ni i Zn, prowadzenie kwaśnego łągowania w podwyższonej temperaturze z dopływem O₂ pozwoliło na efektywniejsze wylugowanie Fe z materialów po wszystkich trzech procesach termicznych.



W_29. Stopień wylugowania Fe z materialu stalego po spicelaniu, pirolizie i zgazowaniu na kazdym z etapow łągowania w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).

W tabeli T_36 zestawiono stopnie wylugowania Ni, Zn i Fe na kazdym z czterech etapow łągowania prob po pirolizie (P), zgazowaniu (Z) i spicelaniu (S) w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂.

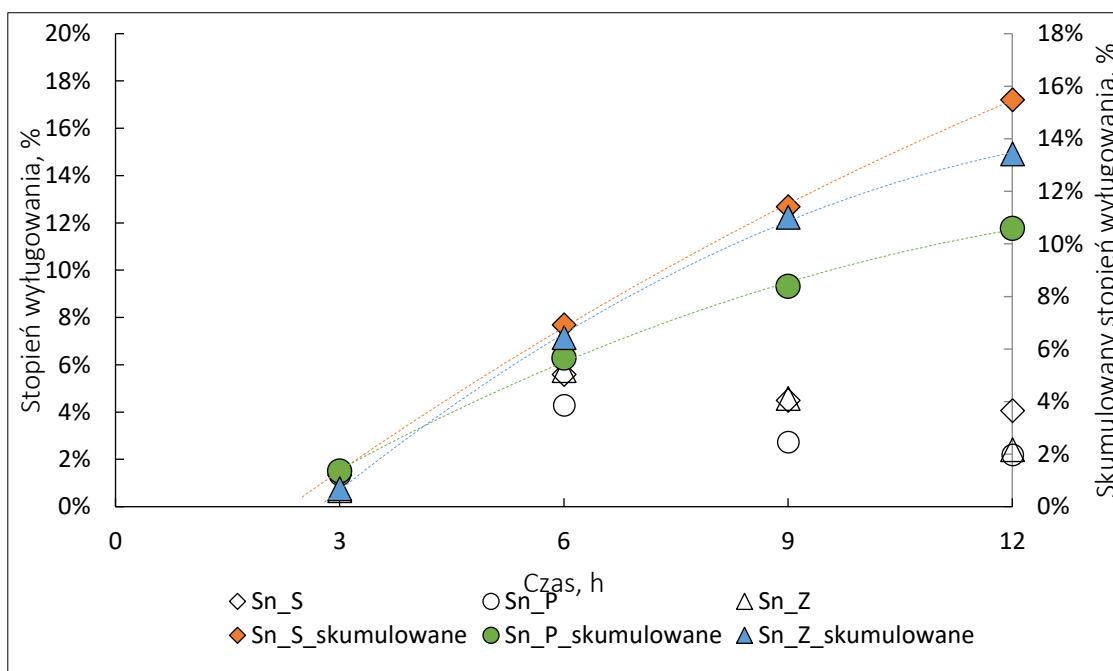
T_36. Stopnie wyługowanie Ni, Zn, Fe na każdym z czterech etapów ługowania w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂.

Etap	Ni			Zn			Fe		
	P	Z	S	P	Z	S	P	Z	S
Stopień wyługowania metalu w danym etapie, %									
1	14,0	19,0	6,00	26,0	17,0	16,0	13,0	9,2	1,02
2	4,00	1,70	2,40	8,00	17,0	0,29	0,11	0,53	0,69
3	0,41	2,30	2,10	0,24	0,48	0,21	0,07	0,53	0,84
4	0,18	0,90	0,96	0,17	0,68	0,35	0,04	0,23	1,30

Ługowanie Sn, Sb, Pb

W odróżnieniu od dotychczas przedstawionych przebiegów ługowania metali, największy udział Sn został wyługowany w drugim etapie dla wszystkich trzech prób. W kolejnych etapach ługowania obserwujemy tendencję spadkową, która jednak jest nieznaczna. Uzyskane stopnie wyługowania w czwartym etapie w zakresie 2,20 - 4,07 % mogą wskazywać, że kolejne serie eksperymentów na pozostałym materiale pozwoliłyby na jeszcze wyższe stopnie wyługowania tego metalu.

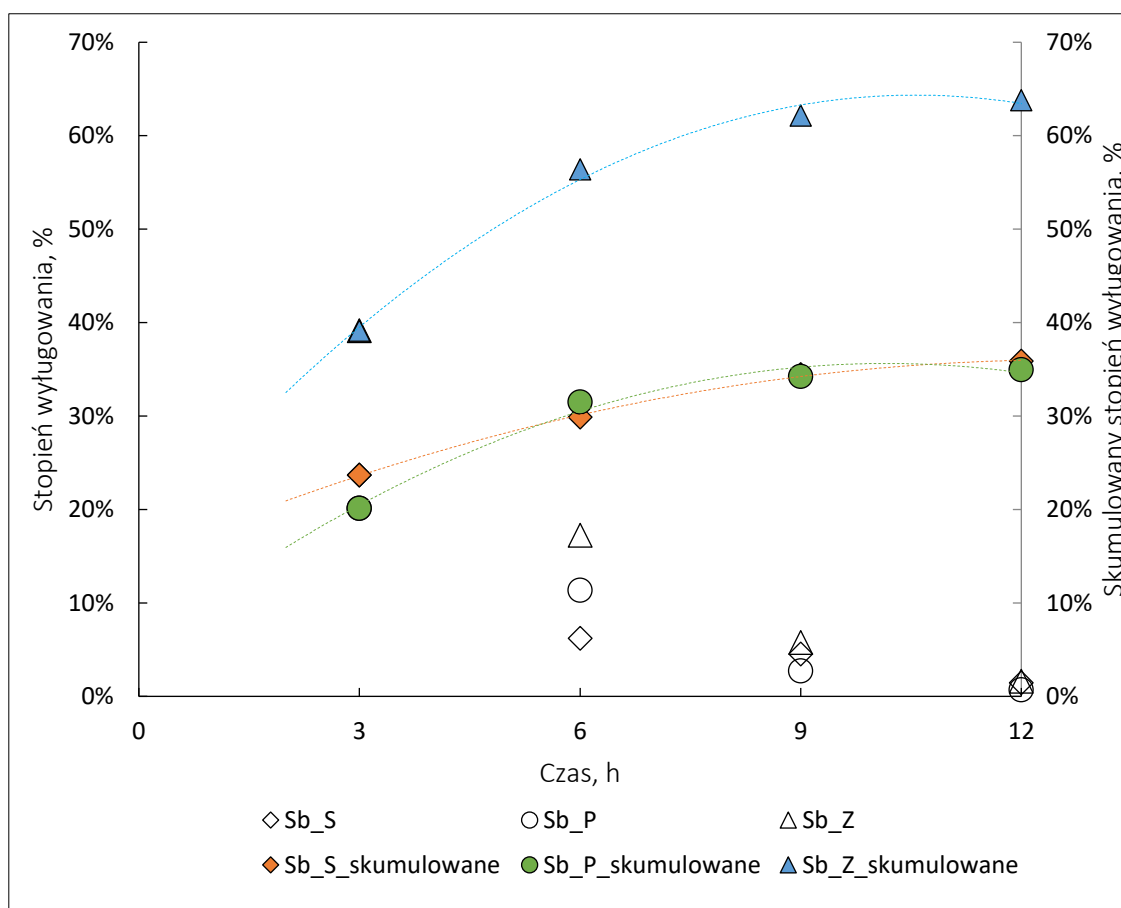
Przebieg ługowania Sn w obecnym eksperymencie jest podobny do poprzedniego ługowania przedstawionego na wykresie W_15. W obecnym eksperymencie uzyskane stopnie wyługowania są zbliżone i wynoszą od 11 % dla pozostałości po pirolizie do 15 % dla pozostałości po spopieleniu. W przypadku poprzedniego eksperymentu wartości te również były do siebie zbliżone, ale wynosiły od 65 % dla pozostałości po pirolizie do 91 % dla pozostałości po zgazowaniu.



W_30. Stopień wyługowania Sn z materiału stałego po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów ługowania w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).

Mechanizm ługowania Sb z trzech materiałów jest podobny, różnice występują natomiast w otrzymanych wartościach. Najwięcej Sb zostało wyługowane w pierwszym etapie ze wszystkich prób, osiągając wartości na poziomie 39 %, 24 % i 20 % odpowiednio dla prób po zgazowaniu, spopieleniu i pirolizie. Następnie można zaobserwować systematyczny spadek tych wartości, aż do poziomu 1 % w ostatnim etapie dla wszystkich prób.

Antymon został najefektywniej wyługowany z pozostałości po zgazowaniu – prawie na poziomie 64 %. Dla pozostałości po pirolizie i spopieleniu wartości te są zbliżone - na poziomie 35 %. Największe przyrosty stopnia wyługowania Sb nastąpiły po pierwszym i drugim etapie eksperymentów, a w kolejnych dwóch etapach wartości zmieniły się nieznacznie. Podobną tendencję zaobserwowano podczas ługowania Sb w poprzedniej serii eksperymentów (wykres W_16 w rozdziale 8.2.1). W przypadku poprzednich eksperymentów osiągnięto jednak wyższe stopnie wyługowania Sb - od 77 % dla pozostałości po pirolizie do 99 % dla pozostałości po spopieleniu.

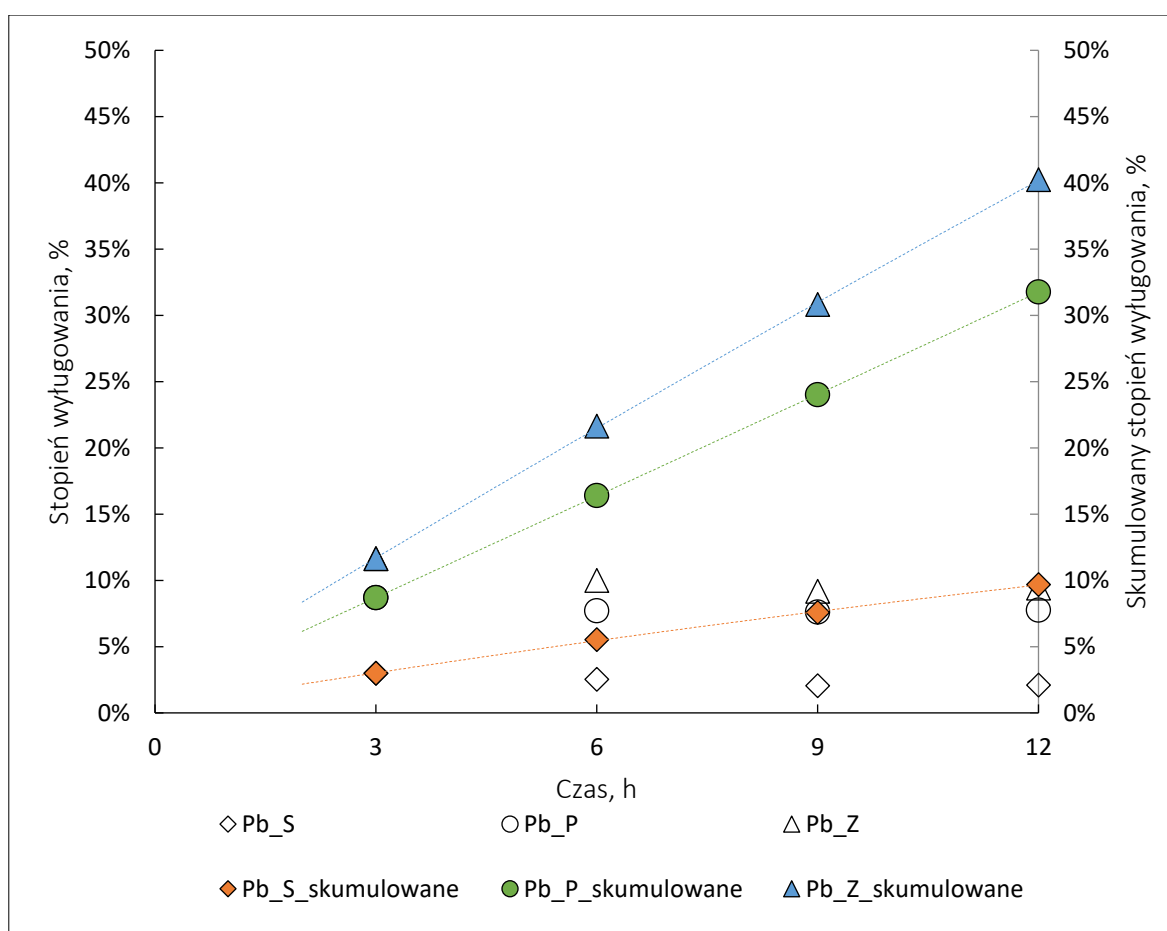


W_31. Stopień wyługowania Sb z materiału stałego po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów ługowania w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).

Sposób ługowania Pb jest podobny dla wszystkich trzech badanych prób, jednak różni się od ługowania pozostałych metali. W pierwszym etapie osiągnięto największe procentowe stopnie wyługowania na poziomie: 12 %, 9 % i 3 % odpowiednio dla prób po zgazowaniu, pirolizie i spopieleniu.

W drugim etapie stopnie wyługowania nieznacznie spadają, a następnie utrzymują się na niemal równym poziomie dla każdej z prób. W tym przypadku ługowanie zachodzi powoli i to czas odgrywa największą rolę w ługowaniu tego metalu, więc prawdopodobnie wydłużenie procesu mogłoby znacznie zwiększyć efektywność wyługowania tego metalu. Prawdopodobnie podczas procesu wytrąca się $PbSO_4$, który jest solą słabo rozpuszczalną.

W przypadku ługowania Pb obserwujemy niemal liniowy wzrost stopni wyługowania tego metalu ze wszystkich trzech próbach. Najwyższy stopień wyługowania osiągnięto dla próby po zgazowaniu - 40 %, następnie dla próby po pirolizie - 32 % i spopieleniu - 10 %. W takiej samej kolejności przedstawiają się stopnie wyługowania Pb w poprzednim eksperymencie. Jednak w przypadku kwaśnego ługowania w podwyższonej temperaturze uzyskano wyższe wartości: 80 %, 70 % i 56 % odpowiednio dla zgazowania, pirolizy i spopielenia.



W_32. Stopień wyługowania Pb z materiału stałego po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów ługowania w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).

W tabeli T_37 zestawiono osiągnięte stopnie wyługowania dla Sn, Sb i Pb na każdym z czterech etapów ługowania prób po pirolizie (P), zgazowaniu (Z) i spopieleniu (S) w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 .

T_37. Procentowe stopnie wyługowanie Sn, Sb, Pb w każdym z czterech etapów ługowania w H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂.

Etap	Sn			Sb			Pb		
	P	Z	S	P	Z	S	P	Z	S
Stopień wyługowania metalu w danym etapie, %									
1	1,40	0,68	1,30	20,0	39,0	24,0	8,70	11,60	3,00
2	4,30	5,80	5,60	11,0	17,0	6,20	7,70	10,00	2,50
3	2,70	4,60	4,50	2,70	5,80	4,60	7,60	9,20	2,05
4	2,20	2,40	4,07	0,72	1,60	1,50	7,70	9,40	2,10

8.2.3 Porównanie eksperymentów ługowania

W tabeli T_38 porównano maksymalne osiągnięte stopnie wyługowania w obu eksperymentach. Przyjęto następujące oznaczenia:

- Ł1 - Ługowanie w H₂SO₄ w temp. 95 °C i z dopływem O₂ (rozdział 8.2.1)
- Ł2 - Ługowanie w H₂SO₄ i dodatkiem H₂O₂ (rozdział 8.2.2)

T_38. Podsumowanie maksymalnych stopni wyługowania metali uzyskanych podczas ługowania dwiema metodami.

	SPOPIELANIE		ZGAZOWANIE		PIROLIZA	
	Ł1	Ł2	Ł1	Ł2	Ł1	Ł2
Maksymalny całkowity stopień wyługowania, %						
Cu	96,21	83,26	44,81	100,0	37,39	100,0
Au	0,09	0,04	0,87	0,05	1,18	0,05
Pd	47,68	79,36	5,94	52,02	7,31	100,
Ag	92,43	-*	42,32	40,91	26,22	0,84
Ni	33,87	11,50	51,37	23,77	41,66	18,53
Zn	29,26	16,67	72,83	35,01	38,64	34,64
Fe	27,58	3,83	75,39	10,48	82,07	13,42
Sn	77,37	15,49	90,59	13,43	65,03	10,59
Sb	99,92	35,89	89,93	63,82	77,38	34,96
Pb	55,87	9,67	80,24	40,24	69,70	31,76

*wynik odrzucono

Główną różnicą pomiędzy przedstawionymi eksperymentami była forma dostarczanego tlenu do roztworu ługującego. W pierwszym eksperymencie (według procedury opisanej w rozdziale 5.2.2) dostarczano O₂ w formie gazowej, natomiast w drugim eksperymencie (według procedury opisanej w rozdziale 5.2.3) źródłem tlenu był rozkład H₂O₂.

Porównując zmiany wartości stopni wyługowania od czasu można zauważyć, że dla większości metali stopnie wyługowania zmieniają się podobnie w czasie, a różnice występują jedynie w uzyskanych maksymalnych wartościach. W przypadku większości metali (oprócz Cu i Pd) większe stopnie wyługowania osiągnięto podczas eksperymentu ługowania prowadzonego w podwyższonej temperaturze. Pozwala przypuszczać, że temperatura ma znaczący wpływ na przechodzenie metali do roztworów ługujących. W przypadku Pd sytuacja jest odmienna – dla tego metalu we wszystkich próbach osiągnięto wyższe stopnie wyługowania, gdy utleniaczem był H_2O_2 . W przypadku Cu jedynie dla próby po spopieleniu ługowanie w podwyższonej temperaturze było bardziej korzystne, natomiast dla prób po zgazowaniu i pirolizie ługowanie z dodatkiem H_2O_2 zwiększyło efektywność ługowania Cu około dwukrotnie.

Mechanizm ługowania wszystkich badanych metali dwiema metodami wydaje się być złożony i zależny od ich powinowactwa do tlenu, bilansu zapotrzebowania na tlen oraz samych mechanizmów reakcji (zjawisk kinetycznych i transportu).

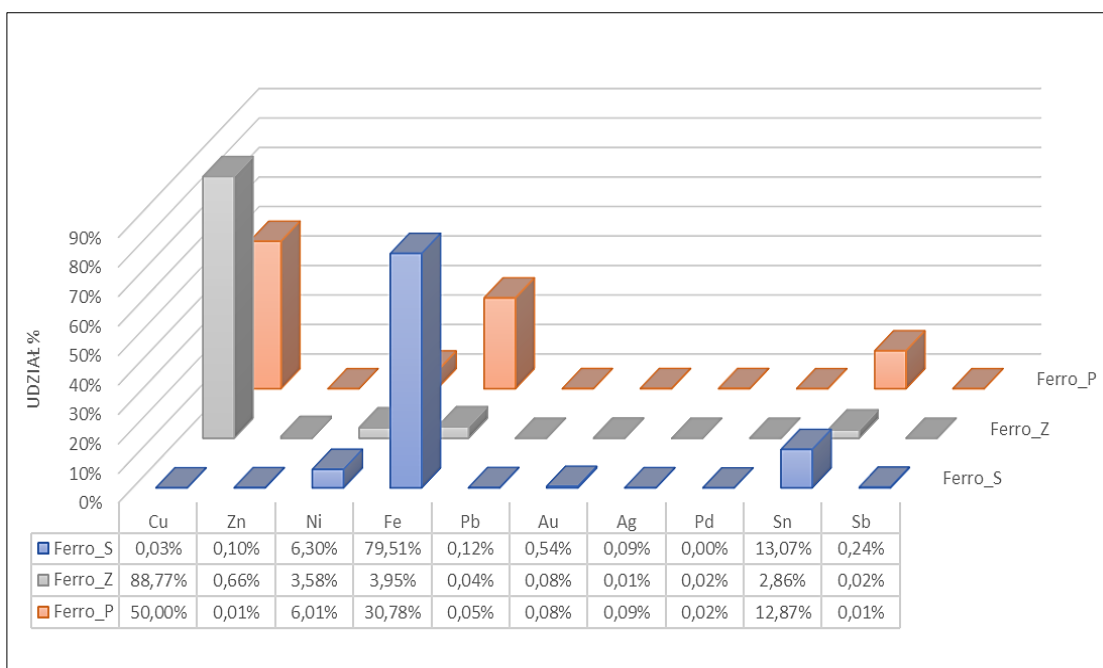
8.3 Przetapianie

Procedura eksperymentów przetapiania została opisana w rozdziale 5.2.4, a ich przebieg w rozdziale 6.4. Wyniki dotyczące odzyskanych metali zestawiono w rozdziale 7.4. Celem eksperymentów przetapiania było porównanie wpływu sposobu termicznego przetwarzania odpadów elektro- nicznych na efektywność odzysku metali w procesach pirometalurgicznych.

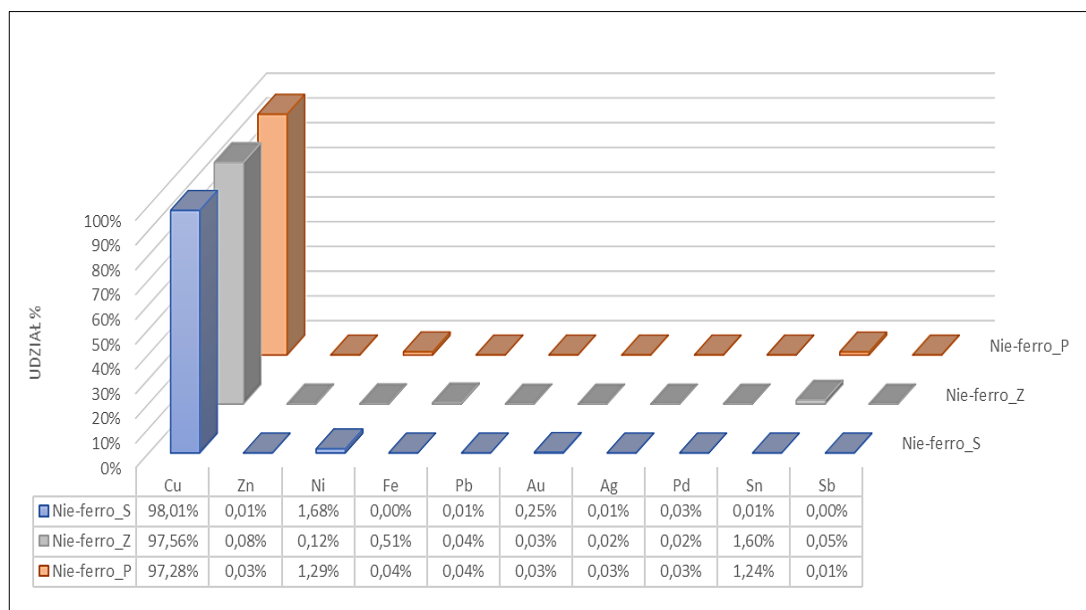
8.3.1 Przetapianie w atmosferze redukcyjnej

Produkty otrzymane w wyniku redukcyjnego przetapiania materiału po pirolizie, zgazowaniu i spopieleniu można podzielić na: wytopione krople metalu oraz szklisty żużel. Właściwości poszczególnych produktów były odmienne, w zależności jaki proces termiczny poprzedzał przetapianie. Po pierwsze różniły się one barwą. W przypadku próby po wcześniejszym spopieleniu ściany tygla korundowego oraz żużel były koloru pomarańczowo-brunatnego, co świadczy o występowaniu miedzi w formie utlenionej i jej niecałkowitej redukcji w trakcie przetapiania. Część fazy metalicznej pozostała zawieszona w żużlu. Po przetapianiu materiału po pirolizie, wytopione krople metalu były rozproszone w żużlu i nie zaobserwowano jednego większego wlewka. Produkt miał czarny kolor i zawierał fragmenty inwerterów, które nie zostały przetopione. Wskazuje to na bardzo ograniczoną zwilżalność przez ciekły żużel (lub jej brak) materiału płytek po pirolizie, ze względu na obecność substancji węglowych (karbonizatu). Produktem przetapiania redukcyjnego materiału po zgazowaniu był żużel o zielonkawym kolorze oraz duża, oddzielona od żużla, kropla metalu. Porównując produkty przetapiania w atmosferze redukcyjnej można stwierdzić, że materiał po spopieleniu znajdował się w formie, w której możliwe było najefektywniejsze oddzielenie fazy żużlowej i metalicznej, a odzyskana faza metaliczna stanowiła ponad 37 % masy próby wyjściowej. Dla zgazowania i pirolizy odpowiednio – ponad 29 % i 9 %.

Wytopione produkty metaliczne rozdzielono magnezem na frakcje ferro- i nieferromagnetyczne i oznaczono w nich zawartość wybranych metali. Na kolejnych wykresach przedstawiono składy obu frakcji, magnetycznej i niemagnetycznej, powstałych po przetapianiu każdego z materiałów (wykresy W_33 i W_34).



W_33. Skład frakcji ferromagnetycznych uzyskanych w przetapianiu redukcyjnym pozostałości po pirolizie, spoielaniu i zgazowaniu.



W_34. Skład frakcji nie-ferromagnetycznych uzyskanych w przetapianiu redukcyjnym pozostałości po pirolizie, spoielaniu i zgazowaniu.

W próbie po spoielaniu większość wytopionych metali znalazła się we frakcji nie wykazującej oddziaływania z magnelem, frakcja ta to 97,57 % całej odzyskanej części metalicznej, natomiast frakcja ferromagnetyczna stanowiła zaledwie 2,43 % uzyskanej próby. W składzie części metalicznej nie-oddziałującej z magnelem dominuje Cu (prawie 98 % masy tej frakcji), następnie Ni (1,68 %) oraz

pozostałe metale w stężeniach ułamek procenta. Ze względu na zdecydowaną przewagę udziału Cu w tej frakcji, nie wykazywała ona właściwości ferromagnetycznych. Natomiast w składzie frakcji ferromagnetycznej dominowało Fe (prawie 86 %), również ferromagnetyczny Ni stanowił 4,18 % tej frakcji. Razem metale te stanowiły niemal 90 % frakcji nadając jej właściwości ferromagnetyczne.

W przypadku próby po zgazowaniu, w odróżnieniu od spopielenia, większość wytopionej części metalicznej znajdowała się we frakcji magnetycznej (76,90 %), a frakcja niemagnetyczna stanowiła 23,10 %. We frakcji niemagnetycznej również dominowała Cu stanowiąc 97,55 % tej frakcji. W przypadku frakcji magnetycznej mamy do czynienia z ciekawym zjawiskiem. Frakcja ta wykazywała oddziaływanie z magnezem mimo że w jej składzie również dominowała Cu (88,77 %). Jednak metale ferromagnetyczne, czyli Fe i Ni, stanowiły odpowiednio aż 3,95 % oraz 3,58 %.

W próbie po pirolizie dominujący udział miała frakcja niemagnetyczna (93,71 %), a frakcja magnetyczna stanowiła jedynie 6,29 %. Podobnie jak w przypadku prób po spopieleniu i zgazowaniu, w tym przypadku również we frakcji niemagnetycznej dominowała Cu (95,08 %). Fe stanowiło 2,99 % tej próby, Sn 1,21%, a pozostałe metale miały znacznie mniejszy udział, więc dominujące stężenie Cu nadało tej frakcji charakter niemagnetyczny. Podobnie jak w przypadku zgazowania we frakcji ferromagnetycznej dominowała Cu stanowiąc 72,19 % tej frakcji, a Ni i Fe stanowiły odpowiednio 8,70 % i 0,07 %.

Oddziaływanie z magnezem frakcji ferromagnetycznych po zgazowaniu i pirolizie, w których dominowała Cu, można wytłumaczyć nierównomierną dystrybucją metali w próbce i pojawieniem się odrębnych faz zawierających metale ferromagnetyczne (w tych przypadkach głównie Ni i Fe) w wytopionych kroplach. Inną przyczyną tego zjawiska może być powstawanie w temperaturze do 1250 °C stopów, które wykazują właściwości ferromagnetyczne, mimo że ich składniki w czystej formie nie wykazują ferromagnetyzmu (tzw. stopy Heuslera). Przykładem takiego stopu może być CuOFe_2O_3 - stop zawierający Cu, który jednocześnie wykazuje właściwości ferromagnetyczne [68]. Określenie przyczyny występowania opisanego zjawiska wymagałoby dalszych badań otrzymanych faz metalicznych. bncf

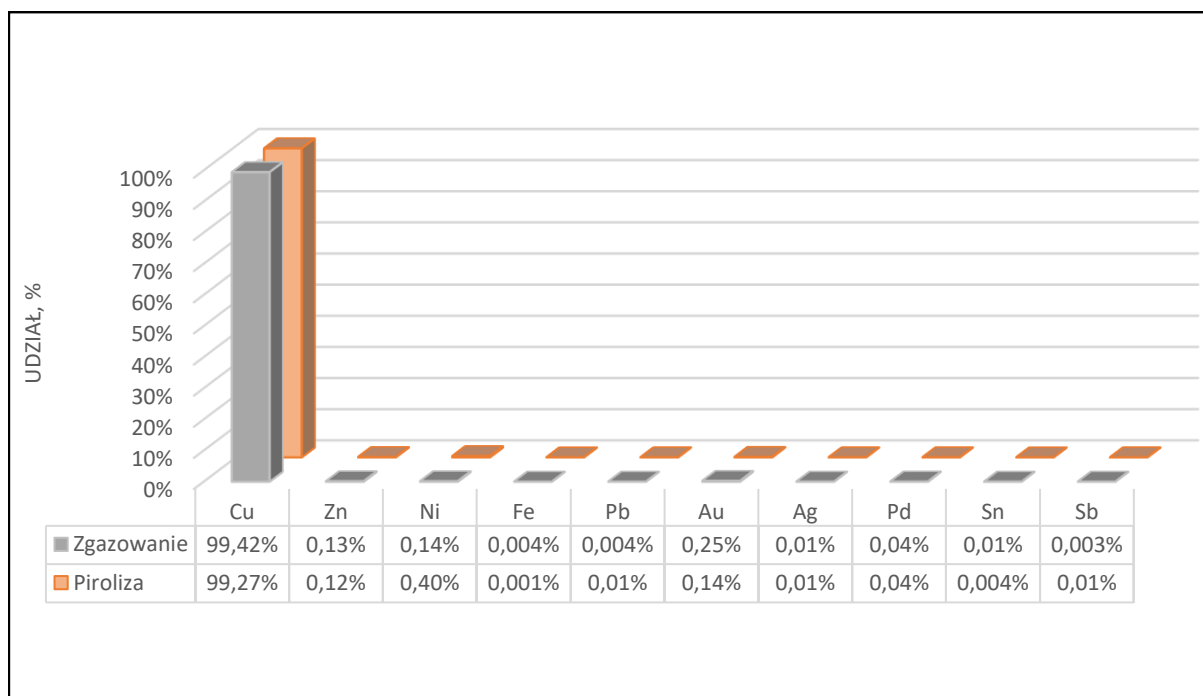
8.3.2 Przetapianie w atmosferze utleniającej

Produkty przetapiania utleniającego różniły się między sobą, w zależności od tego jakiemu procesowi termicznemu poddany był uprzednio materiał. Dla materiału po spopieleniu nie otrzymano frakcji metalicznej i żużlowej, a produkt o jednolitej strukturze i czarnej barwie. W przypadku materiału po pirolizie otrzymany produkt miał postać szklistego niebiesko-zielonego żużla, w którym zawieszono były krople metalu. Podobną postać miał materiał po wcześniejszym zgazowaniu, jednak jego kolor był czarny.

W przypadku przetapiania w atmosferze utleniającej frakcję metaliczną odzyskano z największą efektywnością z pozostałości po pirolizie (na poziomie 43 %). Poziom odzysku fazy metalicznej z materiału poddanego zgazowaniu to ponad 20%.

Nie zaobserwowano właściwości ferromagnetycznych wytopionych metali, dlatego powstałych produktów nie podzielono na dwie frakcje, jak w przypadku przetapiania w warunkach

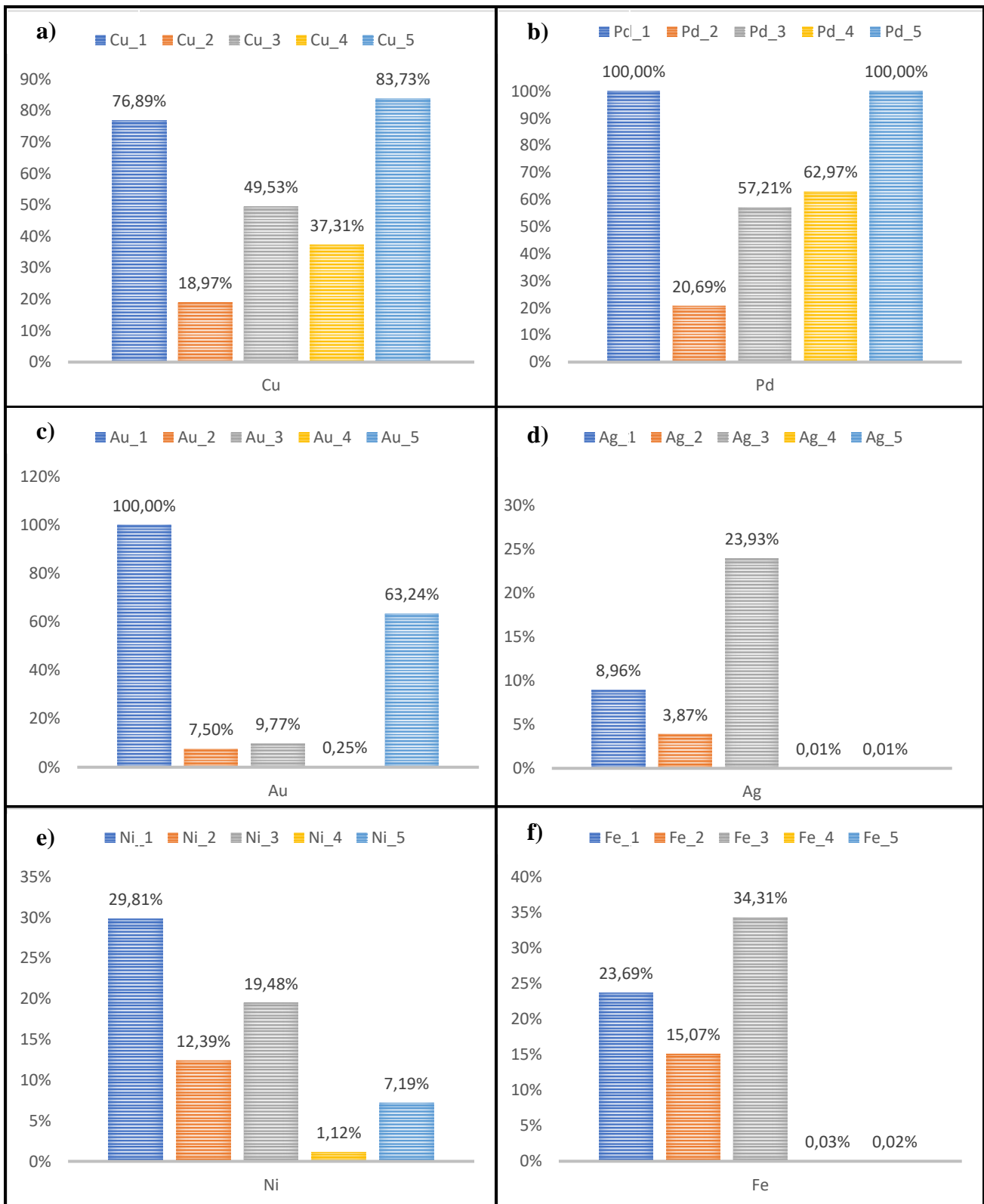
redukcyjnych. Zarówno w przypadku pozostałości po zgazowaniu jak i pirolizie w wytopionej frakcji metalicznej dominowała Cu, której udział był na poziomie 99%. Pozostały 1% stanowiły inne metale, z których największe udziały stanowiły Zn, Ni i Au (wykres W_35). W przypadku materiału po pirolizie sumaryczna ilość odzyskanych metali podczas przetapiania próby była ponad 2-krotnie większa niż w przypadku zgazowania (tabela T_26)

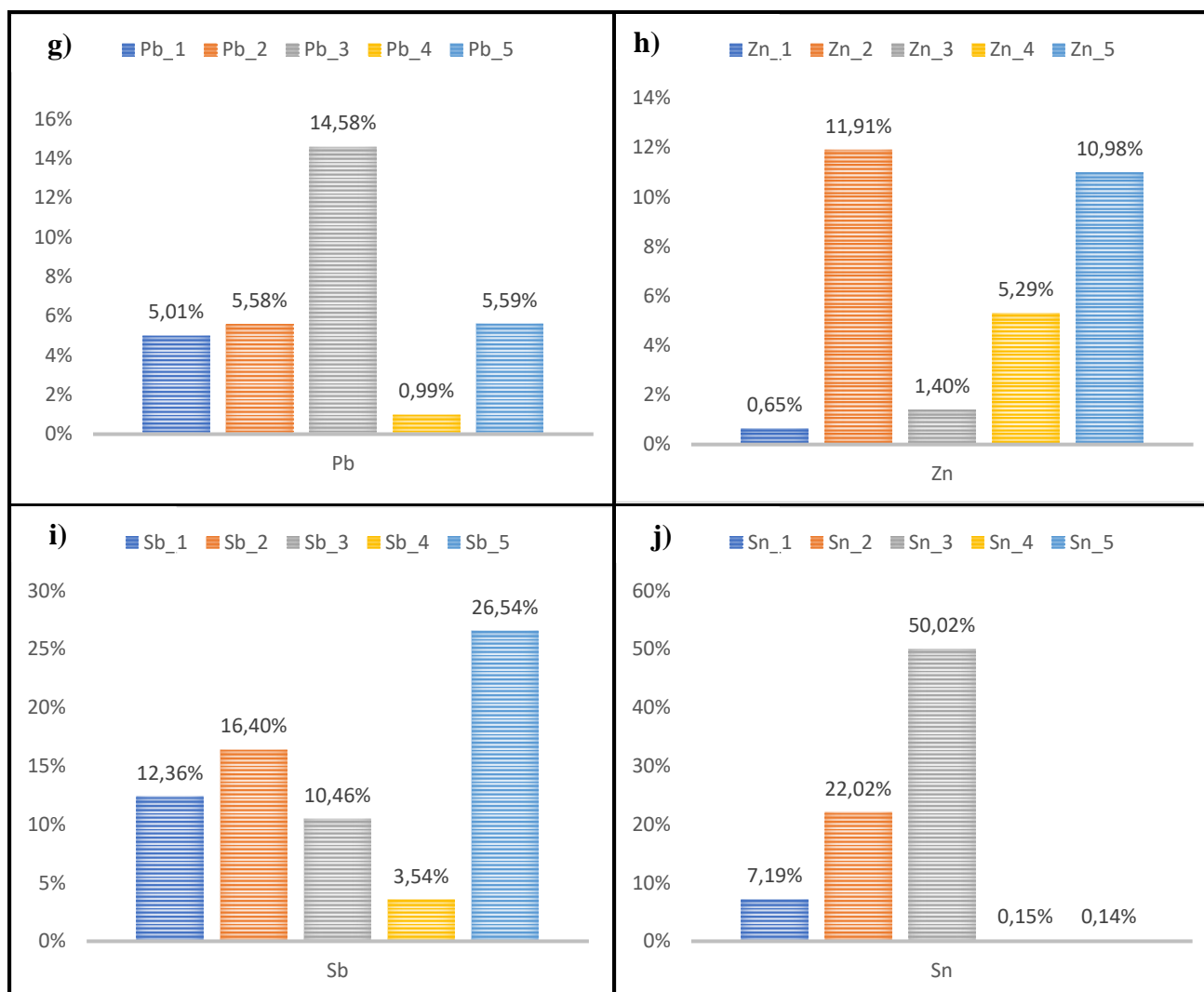


W_35. Skład frakcji metalicznych uzyskanych w wyniku przetapiania w atmosferze utleniającej pozostałości po pirolizie i zgazowaniu.

Porównując przetapianie zarówno w warunkach redukcyjnych, jak i utleniających, oraz odzysk fazy metalicznej można stwierdzić, że najbardziej efektywne jest połączenie pirolizy jako procesu wstępnego oraz przetapiania w atmosferze utleniającej. Podczas takiego ciągu procesowego uzyskano najwyższy poziom odzysku fazy metalicznej, na poziomie 43%. Dla przetapiania redukcyjnego najbardziej korzystnym poprzedzającym procesem było spopielenie i dla tej próby odzysk fazy metalicznej był na poziomie 37 %.

Stopień bezwzględnego odzysku każdego z badanych metali przedstawiono na kolejnym wykresie W_36.





W_36. Stopnie odzysku badanych metali w wyniku przetapiania: a) Cu, b) Pd, c) Au, d) Ag, e) Ni, f) Fe, g) Pb, h) Zn, i) Sb, j) Sn. Przyjęto następujące oznaczenia dla procesów: 1-przetapianie redukcyjne frakcji po spopieleniu; 2-przetapianie redukcyjne frakcji po zgazowaniu; 3-przetapianie redukcyjne frakcji po pirolizie; 4-przetapianie utleniające frakcji po zgazowaniu; 5-przetapianie utleniające frakcji po pirolizie.

Miedź (metal o największym udziale masowym w badanych odpadach) została odzyskana z największą efektywnością w procesie przetapiania utleniającego próby po pirolizie (niemal 84%) oraz w procesie redukcyjnego przetapiania frakcji po spopieleniu (niemal 77%). Odzysk Pd, podobnie jak dla Cu, był najwyższy w tych samych procesach. Dla Au najkorzystniejsze okazało się połączenie spopielenia i przetapiania redukcyjnego, a dla Ag pirolizy i przetapiania redukcyjnego.

Stopnie odzysku poszczególnych metali różnią się między sobą w zależności od zastosowanych procesów i nie jest możliwe wskazanie jednej uniwersalnej ścieżki przetwarzania odpadów elektronicznych (w przyjętych w badaniach warunkach). Odzysk metali zależy przede wszystkim od ich stopnia utleniania po procesach termicznych (pirolizie, zgazowaniu i spopieleniu) oraz od transportu metali poprzez granicę faz metal /żużel w procesie przetapiania.

9 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Celem eksperymentów przedstawionych w niniejszej rozprawie było określenie wpływu termicznego przetwarzania odpadów elektronicznych (pirolizy, zgazowania w parze wodnej i spopielenia) na efektywność odzysku metali w następujących po nich procesach ługowania lub przetapiania. Należy zaznaczyć, że celem nie było bezpośrednio odzyskanie metali, ale otrzymanie, w przypadku ługowania, roztworów, z których możliwy byłby ich odzysk np. poprzez elektrolizę (zatem efektywność odzysku metali określano na podstawie ich stężeń w roztworach). Na schemacie W_37 przedstawiono przebieg wszystkich przeprowadzonych eksperymentów oraz maksymalne stopnie odzysku metali w nich osiągnięte.

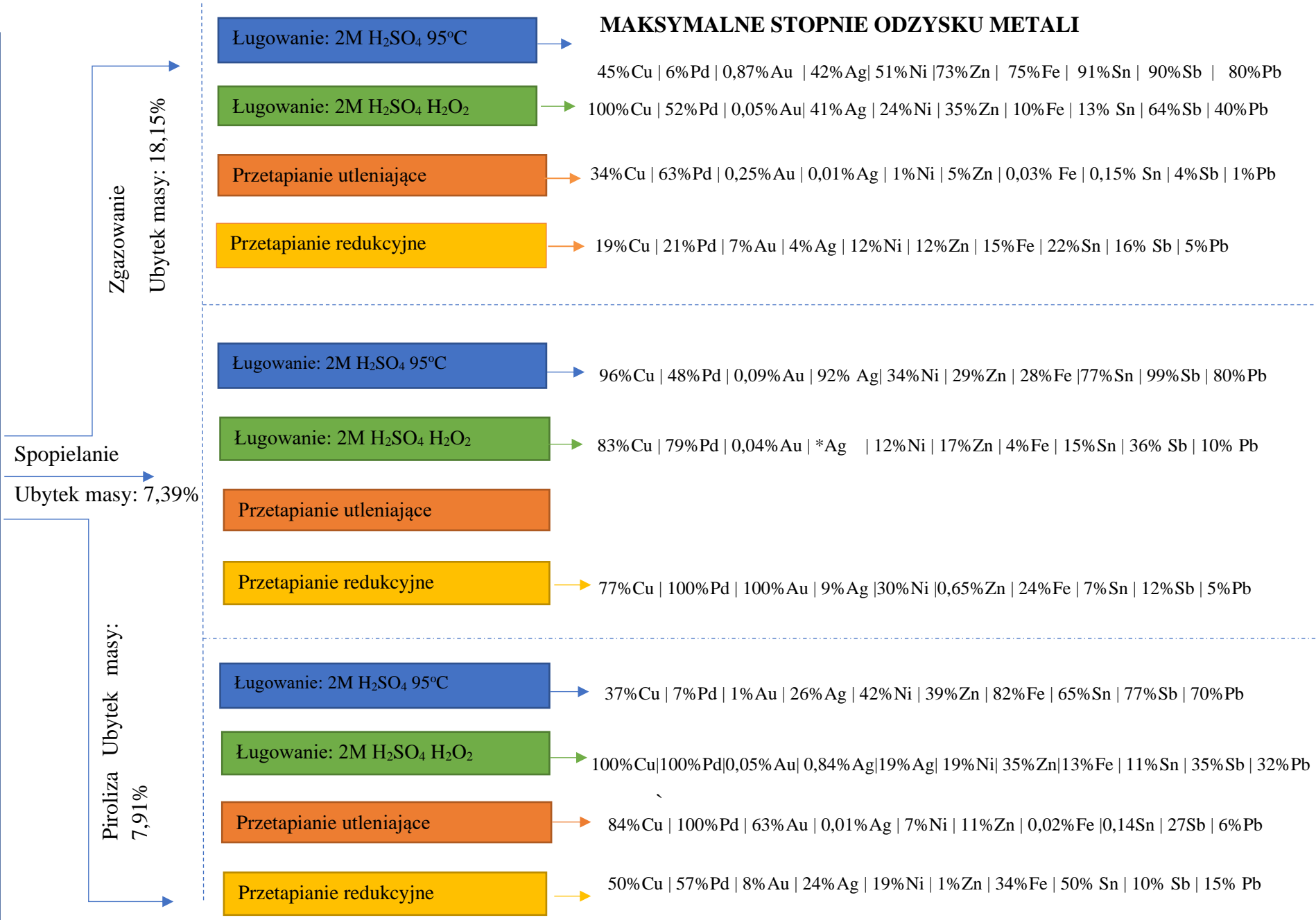
Na wykresach W_38 i W_39 porównano otrzymane wyniki. Na wykresie W_38 przedstawiono poziom odzysku frakcji metalicznej z inwerterów poddanych poszczególnym procesom. Na wykresie W_39 przedstawiono porównanie wartości ekonomicznej odzyskanych metali. W tym celu wykonano obliczenia, które uwzględniły cenę rynkową rozważanych metali [69] oraz ich masę, którą można odzyskać z pojedynczego inwertera. Na podstawie składu inwertera przedstawionego w tabeli T_34, obliczono, że wartość zawartych w nim metali wynosi 0,38\$, co daje 76918 \$ za tonę tego typu odpadów. Następnie, na podstawie uzyskanych efektywności odzysku metali w poszczególnych procesach, określono, który sposób przetwarzania odpadów umożliwił odzyskanie metali o największej wartości ekonomicznej. Można zauważyć, że największe stopnie odzysku frakcji metalicznej uzyskano kolejno dla materiałów po pirolizie i zgazowaniu poddanych następnie ługowaniu w H_2SO_4 z dodatkiem roztworu H_2O_2 . Nieznacznie niższy stopień uzyskano dla materiału spopielenego poddanego ługowaniu w H_2SO_4 w podwyższonej temperaturze z dopływem O_2 . Natomiast najwyższą wartość ekonomiczną odzyskano dla materiału po spopieleniu poddanemu przetapianiu redukcyjnemu oraz dla materiału po pirolizie poddanemu przetapianiu utleniającemu. Różnice przedstawione na wykresach W_38 i W_39 wynikają głównie z tego, że w procesach ługowania odzysk metali szlachetnych był na niskim poziomie, a metale te decydują głównie o wartości ekonomicznej przetwarzanego materiału.

ODPADY ELEKTRONICZNE (INWERTERY)

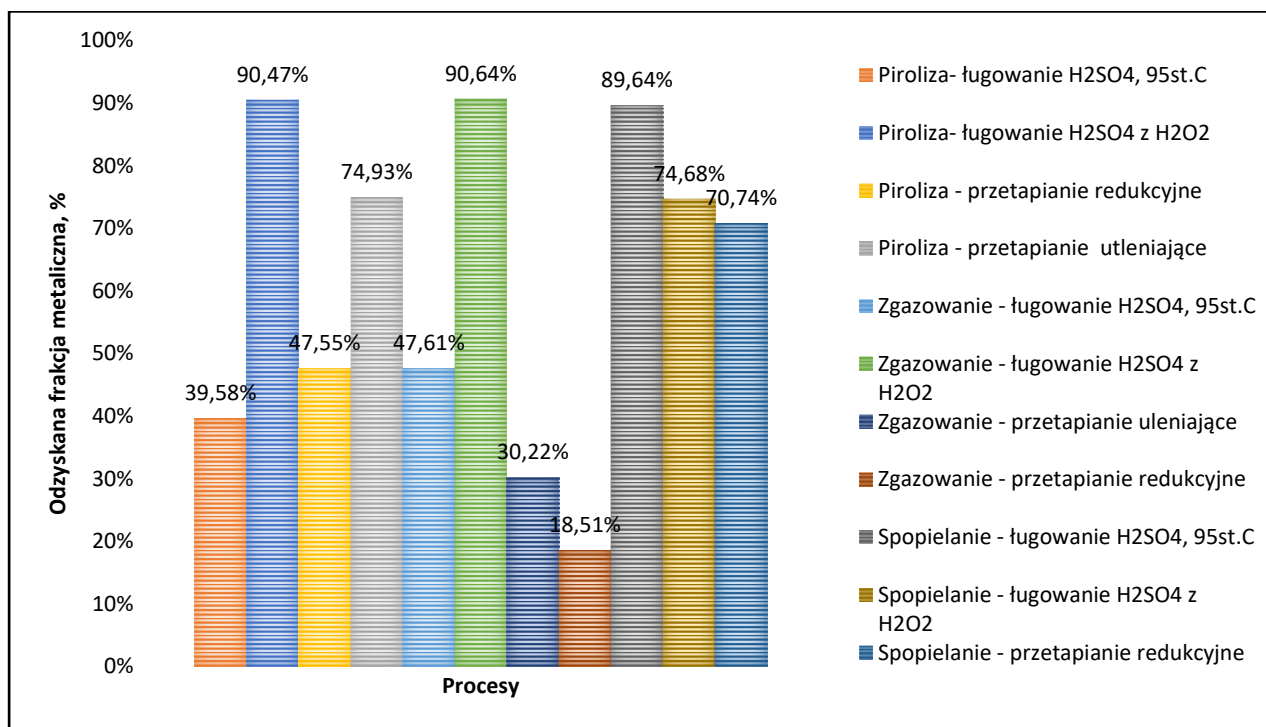
Masa inwertera po procesie termicznym:
4,9499g

Skład:

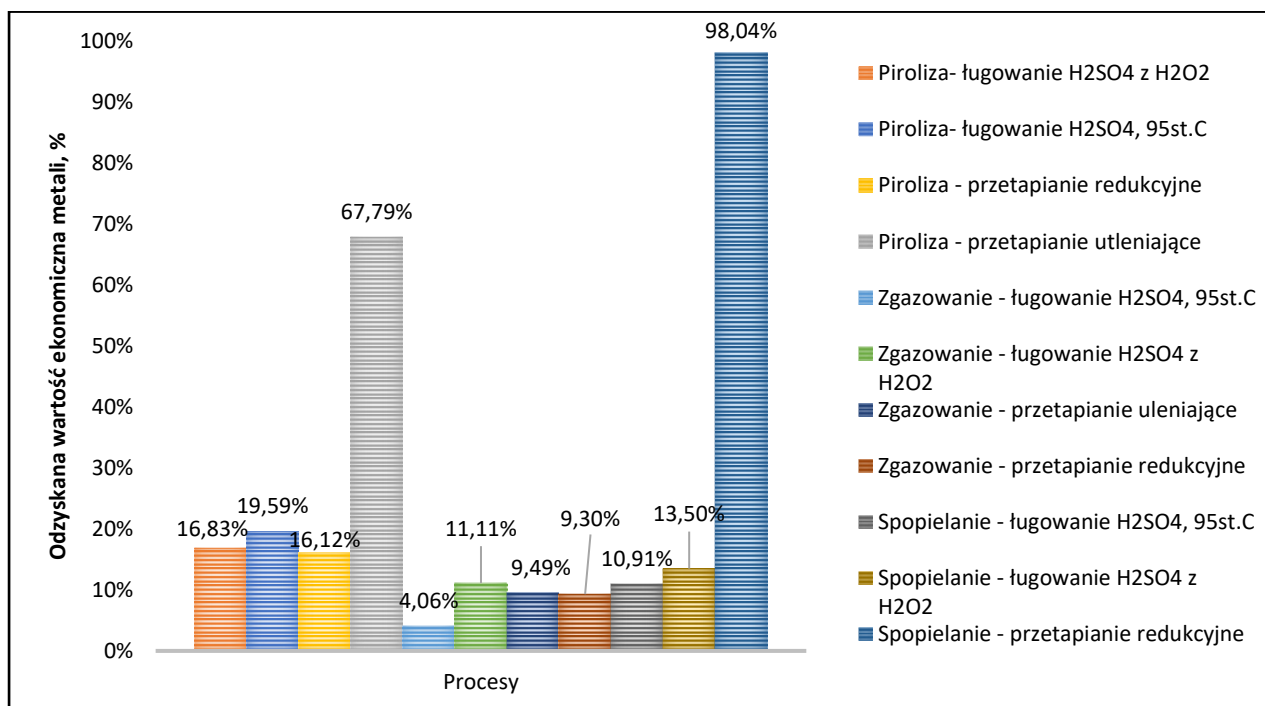
Cu – 2,5172 g
Pd – 0,0006g
Au – 0,0047g
Ag – 0,0020g
Ni – 0,1181g
Zn – 0,0232g
Fe – 0,1100g
Sn – 0,0614g
Sb – 0,0008g
Pb – 0,0038g



W_ 37. Schemat blokowy przeprowadzonych eksperymentów.



W_ 38. Odzyskana z inwerterów frakcja metaliczna (kolejne procesy w legendzie odpowiadają słupkom począwszy od lewej strony).



W_ 39. Odzyskana wartość ekonomiczna metali zawartych w inwerterach (kolejne procesy w legendzie odpowiadają słupkom począwszy od lewej strony).

Analizując przeprowadzone eksperymenty i ich wyniki można sformułować następujące wnioski:

- Odpady elektroniczne użyte w badaniach składały się w 57% z frakcji metalicznej, w której dominowała Cu (89% masy wszystkich metali), a następnie Ni (4%) oraz Fe (4%). Metale szlachetne (Au, Ag, Pd) stanowiły 0,20% analizowanych metali.
- Podczas procesów termicznych – spopielenia, pirolizy i zgazowania – uzyskano ubytki masy odpowiednio na poziomach 7,39%, 7,91%, i 18,15%. Ubytek masy odpadów elektronicznych związany był nie tylko z ubytkiem ich masy organicznej podczas procesów wysokotemperaturowych, ale miał również związek ze stopniem utlenienia metali oraz obecnością pozostałości węglowej.
- Związki organiczne dominujące we frakcjach ciekłych wydzielonych z gazów podczas procesów zgazowania i pirolizy należały do pierścieniowych węglowodorów aromatycznych. W obu przypadkach związkiem o największym udziale masowym był fenol.
- W eksperymentach ługowania w 2M H₂SO₄ w temperaturze 95°C w obecności gazowego tlenu najwyższy stopień odzysku Cu (metal o największym udziale masowym) uzyskano dla materiału poddanego uprzednio spopieleniu (ponad 96%). W przypadku ługowania w 2M H₂SO₄ z dodatkiem H₂O₂ Cu została wyługowana całkowicie z materiałów po zgazowaniu i pirolizie, natomiast z pozostałości po spopieleniu jej stopień wyługowania wyniósł około 83%. Mechanizm ługowania wszystkich badanych metali obiema metodami ługowania jest złożony i zależny tak od ich powinowactwa do tlenu jak mechanizmów reakcji – zjawisk kinetycznych i transportu.
- W eksperymencie przetapiania w atmosferze redukcyjnej materiał po wcześniejszym spopieleniu znajdował się w postaci, z której możliwe było najbardziej efektywne oddzielenie fazy żużlowej i metalicznej, a odzyskana faza metaliczna stanowiła 37% masy próby wyjściowej (dla materiału po zgazowaniu i pirolizie było to odpowiednio – ponad 29% i 9%).
- W przypadku przetapiania w atmosferze utleniającej frakcję metaliczną odzyskano z największą efektywnością z pozostałości po pirolizie (na poziomie 43%), natomiast dla materiału uprzednio zgazowanego ten odzysk wyniósł ponad 20%. Dla materiału spopielenego uzyskano tylko jednolity spiek wsadu, z którego niemożliwe było wyodrębnienie fazy metalicznej.

- Biorąc pod uwagę wpływ na środowisko, można wywnioskować, że proces zgazowania w parze wodnej byłby najbardziej korzystny. Najważniejszą zaletą tego procesu jest możliwość uzyskania obiegu zamkniętego, w którym kondensaty mogą być zwracane do reaktora jako czynnik zgazowujący. Produkt stały po procesie zgazowania pozbawiony jest frakcji organicznej oraz węglowej, a powstający gaz może być wykorzystany jako surowiec energetyczny.
- Z ekonomicznego punktu widzenia połączenie spopielenia z następującym po nim przetapianiem w atmosferze redukcyjnej umożliwia najwyższy odzysk metali – na poziomie 98% ich wartości rynkowej, ponieważ w wyniku tego procesu uzyskano największy odzysk metali szlachetnych. Natomiast biorąc pod uwagę odzysk całej frakcji metalicznej, ługowanie w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 materiału poddanego uprzednio pirolizie lub zgazowaniu pozwoliło na odzysk zawartych w inwerterze metali na poziomie ponad 90%.

10 INDEKSY

TABELE

T_1. Fragment katalogu odpadów dotyczący klasyfikacji odpadów zużytych urządzeń elektrycznych i elektronicznych [4].	6
T_2. Przykładowe rodzaje sprzętu elektrycznego i elektronicznego należące do poszczególnych grup [3].	6
T_3. Skład obwodów drukowanych [10].	9
T_4. Metody ługowania metali szlachetnych z obwodów drukowanych [23].	14
T_5. Przykłady metod ługowania metali z odpadów elektronicznych.	15
T_6. Przykłady zastosowania bioługowania w przetwarzaniu odpadów elektronicznych.	17
T_7. Główne technologie wykorzystujące przetapianie w celu recyklingu odpadów elektronicznych.	18
Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.	
T_8. Porównanie wybranych eksperymentów pirolizy odpadów elektronicznych.	23
T_9. Kondensaty wodne zebrane podczas zgazowania próbki inwerterów.	35
T_10. Próby pozostałości stałej przeznaczone do ługowania.	40
T_11. Masy osadów pozostałych po mineralizacji.	42
T_12. Masy prób poddanych ługowaniu w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 .	43
T_13. Masy prób oraz procentowe ubytki mas na każdym z etapów ługowania.	43
T_14. Podział frakcji metalicznych po przetapianiu redukcyjnym.	66
T_15. Wyniki analiz GC/MS kondensatu i osadów powstałych podczas pirolizy inwerterów.	54
T_16. Wyniki analizy chromatograficznej GC/MS ekstraktów eterowych przygotowanych z kondensatów wodnych powstałych podczas zgazowania inwerterów.	56
T_17. Wyniki analizy chromatograficznej GC/MS frakcji acetonowych otrzymanych w wyniku przemywania kolb po kondensatach wodnych powstałych podczas zgazowania inwerterów.	56
T_18. Wyniki analiz stężenia jonów Cl^- w kondensatach wodnych otrzymanych w procesie zgazowania.	59
T_19. Stężenia metali w roztworze ługującym pozostałość po spopieleniu w zależności od czasu.	62
T_20. Stężenia metali w roztworze ługującym pozostałość po pirolizie w zależności od czasu.	63
T_21. Stężenia metali w roztworze ługującym pozostałość po zgazowaniu w zależności od czasu.	63
T_22. Stężenia metali w roztworze po mineralizacji pozostałości po ługowaniu.	64
T_23. Stężenia metali w roztworach ługujących pozostałości stałe po procesach termicznych (ługowanie z dodatkiem H_2O_2).	65
T_24. Bilans masowy przetapiania w atmosferze redukcyjnej.	66
T_25. Zestawienie stężeń metali we frakcjach (F) ferro - i (NF) nie-ferromagnetycznych po przetapianiu.	67
T_26. Bilans masowy przetapiania utleniającego.	67
T_27. Zestawienie stężeń i udziałów procentowych metali w produktach po przetapianiu w atmosferze utleniającej.	68
T_28. Substancje organiczne o największym udziale masowym w kondensatach wodnych otrzymanych w procesie zgazowania.	76
T_29. Porównanie eksperymentów procesów termicznych inwerterów.	75
T_30. Opisowe porównanie wpływu na środowisko spopielenia, pirolizy i zgazowania w parze wodnej odpadów elektronicznych.	77
T_31. Maksymalne stopnie wylugowania Cu, Pd, Au i Ag z pozostałości po procesach termicznych.	82
T_32. Maksymalne stopnie wylugowania Ni, Zn, Fe z pozostałości po procesach termicznych.	84
T_33. Maksymalne stopnie wylugowania Sn, Sb, Pb z pozostałości po procesach termicznych.	87
T_34. Skład materiałowy prób poddanych ługowaniu.	87
T_35. Procentowe stopnie wylugowanie Cu, Pd, Au i Ag w każdym z czterech etapów ługowania w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 .	99
T_36. Procentowe stopnie wylugowanie Ni, Zn, Fe w każdym z czterech etapów ługowania w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 .	103
T_37. Procentowe stopnie wylugowanie Sn, Sb, Pb w każdym z czterech etapów ługowania w H_2SO_4 z dodatkiem H_2O_2 .	106
T_38. Podsumowanie maksymalnych stopni wylugowania metali uzyskanych podczas ługowania dwiema metodami (Ł1=Ługowanie w H_2SO_4 w temp. $96^\circ C$ i z dopływem O_2 ; Ł2=Ługowanie w H_2SO_4 i dodatkiem H_2O_2).	106

WYKRESY

<i>W_1. Masa wytworzonych i zebranych odpadów sprzętu elektrycznego i elektronicznego w 2016 roku według kontynentów. Opracowanie na podstawie danych zawartych w Raporcie [2].</i>	5
<i>W_2. Profil temperatury wewnątrz złoża odpadów podczas procesu pirolizy inwerterów (prawa oś pionowa) oraz intensywność emisji gazowej (lewa oś pionowa) w funkcji czasu.</i>	32
<i>W_3. Modelowy profil temperatury wewnątrz złoża odpadów podczas procesu zgazowania inwerterów (prawa oś pionowa) oraz zarejestrowana intensywność emisji gazowej (lewa oś pionowa) w funkcji czasu.</i>	34
<i>W_4. Profile temperaturowe zarejestrowane podczas procesu spopielenia inwerterów. T₁ -strefa wprowadzania powietrza, T₂ - początek złoża odpadów, T₃ - zakończenie złoża odpadów, T₄ - strefa konwersji gazów.</i>	39
<i>W_5. Zmiany temperatur roztworów ługujących próbę inwertera po spopieleniu podczas czterech etapów eksperymentu.</i>	44
<i>W_6. Zmiany temperatur roztworów ługujących próbę inwertera po zgazowaniu podczas czterech etapów eksperymentu.</i>	45
<i>W_7. Zmiany temperatur roztworów ługujących próbę inwertera po pirolizie podczas czterech etapów eksperymentu.</i>	46
<i>W_8. Stopień wylugowania Cu z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu w zależności od czasu ługowania.</i>	79
<i>W_9. Stopień wylugowania Pd z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu w zależności od czasu ługowania.</i>	80
<i>W_10. Stopień wylugowania Au z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu w zależności od czasu ługowania.</i>	81
<i>W_11. Stopień wylugowania Ag z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu w zależności od czasu ługowania.</i>	82
<i>W_12. Stopień wylugowania Ni z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu w zależności od czasu ługowania.</i>	83
<i>W_13. Stopień wylugowania Zn z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu w zależności od czasu ługowania.</i>	83
<i>W_14. Stopień wylugowania Fe z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu w zależności od czasu ługowania.</i>	84
<i>W_15. Stopień wylugowania Sn z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu w zależności od czasu ługowania.</i>	85
<i>W_16. Stopień wylugowania Sb z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu w zależności od czasu ługowania.</i>	86
<i>W_17. Stopień wylugowania Pb z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu w zależności od czasu ługowania.</i>	86
<i>W_18. Podsumowanie ługowania metali dla pozostałości po spopieleniu</i>	87
<i>W_19. Podsumowanie ługowania metali dla pozostałości po zgazowaniu.</i>	89
<i>W_20. Podsumowanie ługowania metali z pozostałości po pirolizie</i>	90
<i>W_21. Średni skład frakcji metalicznej badanego inwertera (bez uwzględnienia frakcji mineralnej).</i>	94
<i>W_22. Stopień wylugowania Cu z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów kwaśnego ługowania z dodatkiem H₂O₂ po 3, 6, 9 i 12h (lewa oś pionowa) oraz skumulowany procent wylugowania Cu z pozostałości (prawa oś pionowa).</i>	95
<i>W_23. Stopień wylugowania Pd z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów kwaśnego ługowania z dodatkiem H₂O₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).</i>	96
<i>W_24. Stopień wylugowania Au z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów kwaśnego ługowania z dodatkiem H₂O₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).</i>	97
<i>W_26. Stopień wylugowania Ni z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów kwaśnego ługowania z dodatkiem H₂O₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).</i>	100
<i>W_27. Stopień wylugowania Zn z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów kwaśnego ługowania z dodatkiem H₂O₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).</i>	101
<i>W_28. Stopień wylugowania Fe z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów kwaśnego ługowania z dodatkiem H₂O₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).</i>	102
<i>W_29. Stopień wylugowania Sn z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów kwaśnego ługowania z dodatkiem H₂O₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).</i>	103

W_30. Stopień wylugowania Sb z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów kwaśnego lugowania z dodatkiem H ₂ O ₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).....	104
W_31. Stopień wylugowania Pb z pozostałości stałej po spopieleniu, pirolizie i zgazowaniu na każdym z etapów kwaśnego lugowania z dodatkiem H ₂ O ₂ (odpowiednio po 3, 6, 9 i 12h).....	105
W_32. Skład frakcji ferromagnetycznych uzyskanych w przetapianiu redukcyjnym pozostałości po pirolizie, spopieleniu i zgazowaniu.	108
W_33. Skład frakcji nie-ferromagnetycznych uzyskanych w przetapianiu redukcyjnym pozostałości po pirolizie, spopieleniu i zgazowaniu.	108
W_34. Skład frakcji metalicznych uzyskanych w przetapianiu redukcyjnym pozostałości po pirolizie, spopieleniu i zgazowaniu (łącznie ferro- i nie-ferromagnetycznych).	108
W_35. Skład frakcji metalicznych uzyskanych w wyniku przetapiania w atmosferze utleniającej pozostałości po pirolizie i zgazowaniu.	110
W_40. Stopnie odzysku badanych metali w wyniku przetapiania:	112
W_41. Schemat blokowy przeprowadzonych eksperymentów.	114
W_38. Odzyskana z inwerterów frakcja metaliczna (kolejne procesy w legendzie odpowiadają słupkom począwszy od lewej strony).....	115
W_39. Odzyskana wartość ekonomiczna metali zawartych w inwerterach (kolejne procesy w legendzie odpowiadają słupkom począwszy od lewej strony).....	115

FOTOGRAFIE

F_1. Inwertery przed procesami termicznymi.	25
F_2. Przygotowany do zgazowania materiał odpadów elektronicznych.	27
F_3. Układ zastosowany w procesach lugowania.	29
F_4. Kolba z frakcją ciekłą powstającą w procesie pirolizy. a) zadymienie w kolbie podczas procesu, b) kondensat po procesie.	33
F_5. Przebieg procesu rozdrabniania pozostałości stałej do procesu mineralizacji.....	41
F_6. Próby z rozdrobnionymi pozostałościami stałymi po lugowaniu przygotowane do mineralizacji aqua regia.	41
F_7. Roztwory po mineralizacji pozostałości po lugowaniu. S, P, Z, Ś.P. oznaczają odpowiednio pozostałość po: spopieleniu, pirolizie, zgazowaniu oraz próbę zerową.	42
F_8. Roztwory lugujące pozostałość po spopieleniu, a) pierwszy etap, b) drugi etap.	43
F_9. Intensywny przebieg pierwszego etapu lugowania pozostałości po zgazowaniu - widoczne pienienie roztworu.	44
F_10. Tygły zawierające materiał poddawany przetopieniu: a) przed procesem (widok z góry); b) po procesie (widok z góry); c) po procesie (materiał wydobyty w większego tygła).....	48
F_11. Produkty przetapiania pozostałości po spopieleniu; a) tygiel korundowy z widoczną zmianą barwy ścianek, b) oddzielony metal, c) oddzielony żużel z widocznymi zawieszonymi drobinami metalicznymi.	49
F_12. Produkty przetapiania pozostałości po pirolizie; a) metaliczne wlewki, b) oddzielony żużel z widocznymi w powiększeniu zawieszonymi kropkami metalu.	50
F_13. Frakcja nieprzetopionego materiału z pozostałości po pirolizie.	50
F_14. Produkty przetapiania pozostałości po zgazowaniu; a) metaliczny wlewek; b) oddzielona faza żużłowa.	51
F_15. Rozdział metalicznych produktów przetapiania z użyciem magnezu.	51
F_16. Produkty przetapiania redukcyjnego pozostałości po spopieleniu (wygląd wnętrza tygła).	52
F_17. Produkty przetapiania redukcyjnego pozostałości po pirolizie; a) wygląd wnętrza tygła, b) faza żużłowa z zawieszoną fazą metaliczną, c) odzyskana faza metaliczna.	53
F_18. Produkty przetapiania redukcyjnego pozostałości po zgazowaniu; a) wygląd wnętrza tygła po jego rozbiciu, b) widoczna faza żużłowa i wydzielony metaliczny wlewek.	53
F_19. Płytki inwertera po procesie pirolizy.....	71
F_20. Pozostałość stała po procesie zgazowania.	71
F_21. Otwarta struktura obwodu drukowanego po procesie zgazowania.	72
F_22. Pozostałość stała po procesie spopielenia inwerterów.	72

F_23. Zestawienie produktów procesów termicznych. Na fotografiach zaznaczono % masy pozostałej po danym procesie w stosunku do masy wyjściowej prób inwerterów.73

RYSUNKI

R_1. Płytki obwodu drukowanego wraz z podstawowymi elementami [16].	11
R_2. Schemat blokowy potencjalnych opcji przetwarzanie odpadów elektronicznych z odzyskiem metali [19, 20].	12
R_3. Ogólny schemat recyklingu miedzi i metali szlachetnych z odpadów elektronicznych w tradycyjnym procesie wytopienia. Opracowanie na podstawie [43, 22]	20
R_4. Reaktor użyty w procesie zgazowania – rura kwarcowa o średnicy wewnętrznej 36 mm; a, b, c, d - piece rurowe ogrzewające odpowiednio: strefę konwersji gazów procesowych, strefy złoża odpadów i strefę dopływu gazu nośnego.....	27
R_5. Schemat układu zastosowanego w ługowaniu.	29
R_6. Wykres równowag fazowych układu Na_2O-SiO_2-CaO . Na wykresie zaznaczono typowy skład bezbarwnego szkła opakowaniowego (główne składniki w % wagowych) [66].	47

11 LITERATURA

- [1] „Eurostat,” [Online]. Available: <https://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/key-waste-streams/weee>. [Data uzyskania dostępu: 10 1 2019].
- [2] C. Baldé, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr i P. Stegmann, „The Global E-waste Monitor 2017,” United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna, 2017.
- [3] „Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21)”.
- [4] „Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 grudnia 2014r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923)”.
- [5] „Ustawa z dnia 11.09.2015r. o zużytych sprzęcie elektrycznym i elektronicznym (Dz.U. 2015 poz. 1688)”.
- [6] „Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 19 listopada 2008r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy (2008/98/EC)”.
- [7] „Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 4 lipca 2012 r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE) (2012/19/EU)”.
- [8] „Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 czerwca 2011r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym (2011/65/EU)”.
- [9] Z. Szczepański i S. Okoniewski, *Technologia i materiałoznawstwo dla elektroników*, ISBN 978-83-02-09879-6,, Warszawa: Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne Spółka Akcyjna, 2009.
- [10] H. Duan, K. Hou, J. Li i X. Zhu, „Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns,” *Journal of Environmental Management*, p. 392–399, 2011.
- [11] M. Kaya, „Electronic Waste and Printed Circuit Board Recycling Technologies,” *The Minerals, Metals & Materials Series*, 2019.
- [12] United States Environmental Protection Agency, „Flame retardants in Printed Circuit Boards,” 2014.
- [13] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. Lopez-Cuesta i P. Dubois, „New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, pp. 100-125, 2009.
- [14] B. Cichy, „Fosforany melaminy jako przyjazne ekologicznie, bezhalogenowe retardanty palenia materiałów polimerowych,” *CHEMIK*, pp. 214-219, 2013.
- [15] J. Michalski, *Technologia i montaż płytek drukowanych.*, Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, ISBN 83-204-1413-X, 1992.
- [16] „Ourpcb,” [Online]. Available: : <https://www.ourpcb.com/simple-pcb-board-design.html>. [Data uzyskania dostępu: 17 1 2019].

- [17] A. Khaliq, M. Rhamdhani, G. Brooks i S. Masood, „Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective,” *Resources*, pp. 152-179, 2014.
- [18] M. Kaya, „Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes,” *Waste Management*, pp. 64-90, 2016.
- [19] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E. Yazici i H. Deveci, „Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling,” *Minerals Engineering*, pp. 28-37, 2012.
- [20] M. Sahin, A. Akcil, C. Erust, S. Altynbek i C. Gahan, „A Potential Alternative for Precious Metal Recovery from E-waste: Iodine Leaching,” *Separation Science and Technology*, 2014.
- [21] M. Kaya, „Recovery of Metals and Nonmetals from Waste Printed Circuit Boards (PCBs) by Physical Recycling Techniques. In: Zhang L. et al. (eds),” w *Energy Technology 2017. The Minerals, Metals & Materials Series*, Springer, 2017.
- [22] J. Cui i L. Zhang, „Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review,” *Journal of Hazardous Materials*, pp. 228-256, 2008.
- [23] A. Akcil, C. Erust, C. Gahan, M. Ozgun, M. Sahin i A. Tuncuk, „Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants—a review,” *Waste Management*, pp. 258-271, 2015.
- [24] Y. Lu i Z. Xu, „Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective,” *Resources, Conservation and Recycling*, pp. 28-39, 2016.
- [25] Y. Jun, P. Derek i J. Fray, „Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards,” *Journal of Hazardous Materials*, pp. 1152-1158, 2009.
- [26] C. Jung Oh, S. Oh Lee, H. Sik Yang, T. Jun Ha i M. Jun Kim, „Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, pp. 897-90, 2003.
- [27] T. Kinoshita, S. Akita, N. Kobayashi, S. Nii, F. Kawaizumi i K. Takahashi, „Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing,” *Hydrometallurgy*, pp. 73-79, 2003.
- [28] P. Quinet, J. Proost i A. Van Lierde, „Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes,” *Minerals Metallurgical Process*, pp. 7-22, 2005.
- [29] C. Lee, L. Tang i S. Popuri, „A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching,” *Waste Management & Research*, pp. 1-9, 2010.
- [30] L. de Andrade, C. Rosario i M. de Carvalho, „Copper Recovery from Printed Circuit Boards from Smartphones Through Bioleaching,” *The Minerals, Metals & Materials Series*, 2019.
- [31] M. Díaz-Martínez, R. Argumedo-Delira, G. Sánchez-Viveros i A. Alarcón, „Microbial Bioleaching of Ag, Au and Cu from Printed Circuit Boards of Mobile Phones,” *Current Microbiology*, pp. 1-9, 2019.
- [32] M. Arshadi, S. Yaghmaei i S. Mousavi, „Study of plastics elimination in bioleaching of electronic waste using *Acidithiobacillus ferrooxidans*,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, p. 1–14, 2018.

- [33] H. Brandl, R. Bosshard i M. Wegmann, „Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi,” *Hydrometallurgy*, pp. 319-326, 2001.
- [34] I. Suzuki, „Microbial leaching of metals from sulfide minerals,” *Biotechnology Advances*, pp. 119-132, 2001.
- [35] M. Choi, K. Cho, D. Kim i D. Kim, „Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*,” *Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, pp. 2973-2982, 2004.
- [36] D. Pant, D. Joshi, M. Upreti i R. Kotnala, „Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology,” *Waste Management*, pp. 979-990, 2012.
- [37] S. Ilyas, C. Ruan, H. Bhatti, M. Ghauri i M. Anwar, „Column bioleaching of metals from electronic scrap,” *Hydrometallurgy*, pp. 135-140, 2010.
- [38] T. Yang, Z. Xu, J. Wen i L. Yang, „Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*,” *Hydrometallurgy*, pp. 29-32, 2009.
- [39] S. Ilyas, M. Anwar, S. Niazi i M. Ghauri, „Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria,” *Hydrometallurgy*, pp. 180-188, 2007.
- [40] M. Kaya, „Recovery of metals from electronic waste by physical and chemical recycling processes,” *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 2016.
- [41] L. Theo, „Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd. Ronnskar smelter, Electronics and the Environment,” *Proceedings of the 1998 IEEE International Symposium*, 1998.
- [42] C. Hagelüken, „Recycling of Electronic Scrap at Umicore. Precious Metals Refining,” *Conference: Acta Metall. Slovaca At: Strbske Pleso, Slovakia Volume: Waste - Secondary Raw Materials III*, 2006.
- [43] S. Shuey i P. Taylor, „Review of pyrometallurgical treatment of electronic scrap,” *Search Results*, pp. 67-70, 2005.
- [44] C. Ning, C. Sze Ki Lin, D. Chi Wai Hui i G. McKay, „Waste Printed Circuit Board (PCB) Recycling Techniques,” *Topics in Current Chemistry*, 2017.
- [45] J. Guo, J. Guo i Z. Xu, „Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: a review,” *Journal of Hazardous Materials*, p. 567–590, 2009.
- [46] A. Woynarowska, J. Baron, S. Kandefer i W. Żukowski, „Charakterystyka procesu spalania odpadów elektronicznych w reaktorze z pęcherzowym złożem fluidalnym,” *Przemysł Chemiczny*, 2013.
- [47] T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, F. Kukurugya i Z. Takacova, „Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment,” *Journal of Hazardous Materials*, pp. 866-873, 2010.
- [48] X. Guo, F. Qin, X. Yang i R. Jiang, „Study on low-temperature pyrolysis of large-size printed circuit boards,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 151-156, 2014.
- [49] W. Hall i P. Williams, „Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards,” *Resources, Conservation and Recycling*, pp. 691-709, 2007.

- [50] C. Quan, A. Li, N. Gao i Z. Dan, „Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 102-106, 2010.
- [51] G. Bidini, F. Fantozzi, P. Bartocci, B. Alessandro, M. Amico, P. Laranci, E. Scozza i M. Zagaroli, „Recovery of precious metals from scrap printed circuit boards through pyrolysis,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015.
- [52] I. de Marco, B. Caballero, M. Chomón, M. Laresgoiti, A. Torres, G. Fernández i S. Arnaiz, „Pyrolysis of electrical and electronic wastes,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 179-183, 2008.
- [53] G. Jie, L. Ying-Shun i L. Mai-Xi, „Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 185-189, 2008.
- [54] U. Arena, „Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review,” *Waste Management*, pp. 625-639, 2012.
- [55] J. Acomb, M. Nahil i P. Williams, „Thermal processing of plastics from waste electrical and electronic equipment for hydrogen production,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 320-327, 2013.
- [56] R. Wang i Z. Xu, „Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review,” *Waste Management*, pp. 1455-1469, 2014.
- [57] W. Szczepaniak, *Fracjonowanie metali w procesach termicznego przetwarzania biomasy i stałych odpadów komunalnych*, Wrocław: Zakład Narodowy im. Ossolińskich, 2005.
- [58] S. Zhang, K. Yoshikawa, H. Nakagome i T. Kamo, „Steam gasification of epoxy circuit board in the presence of carbonates,” *Journal of Material Cycles and Waste Management*, nr 14, pp. 294-300, 2012.
- [59] A. Salbidegoitia, E. Fuentes-Ordóñez, M. González-Marcos, J. González-Velasco, T. Bhaskar i T. Kamo, „Steam gasification of printed circuit board from e-waste: Effect of coexisting nickel to hydrogen production,” *Fuel Processing Technology*, pp. 69-74, 2015.
- [60] P. Evangelopoulos, E. Kantarelis i W. Yang, „Investigation of the thermal decomposition of printed circuit boards (PCBs) via thermogravimetric analysis (TGA) and analytical pyrolysis (Py-GC/MS),” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, p. 337-340, 2015.
- [61] G. Jie, L. Shun i L. Mai-Xi, „Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, p. 185-189, 2008.
- [62] J. Li, H. Duan, K. Yu, L. Liu i S. Wang, „Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, p. 810-815, 2010.
- [63] E. Kowalska, J. Radomska, P. Konarski, R. Diduszko, J. Oszczudowski, T. Opaliska, M. Więch i Z. Duszyc, „Thermogravimetric investigation of wastes from electrical and electronic equipment (WEEE),” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 137-140, 2006.
- [64] C. Quan, A. Li i N. Gao, „Research on pyrolysis of PCB waste with TG-FTIR and Py-GC/MS,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 1463-1470, 2012.
- [65] I. Birloaga, I. De Michelis, F. Ferella, M. Buzatu i F. Veglio, „Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery,” *Waste Management*, p. 935-941, 2013.

- [66] L. Federico i S. Chidiac, „Waste glass as a supplementary cementitious material in concrete – Critical review of treatment methods,” *Cement and Concrete Composites*, pp. 606-610, 2009.
- [67] M. Zabłocka-Malicka, P. Rutkowski i W. Szczepaniak, „Recovery of copper from PVC multiwire cable waste by steam gasification,” *Waste Management*, pp. 488-496, 2015.
- [68] W. Milligan i Y. Tamai, „Magnetic Properties of the Dual Oxide System CuO–Fe₂O₃,” *Journal of Applied Physics*, 1963.
- [69] „Investing,” [Online]. Available: <https://pl.investing.com/commodities/metals>. [Data uzyskania dostępu: 20.09.2020].