



**Politechnika Krakowska**  
**im. Tadeusza Kościuszki**  
**Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej**

**AMELIA WOYNAROWSKA**

Praca doktorska

**TERMICZNA UTYLIZACJA**  
**ODPADÓW ELEKTRONICZNYCH**  
**W REAKTORZE FLUIDYZACYJNYM**

Promotor:

**dr hab. inż. Witold Żukowski, prof. PK**

Promotor pomocniczy:

**dr inż. Sylwester Żelazny**

*Praca finansowana w ramach:*

*Projektu DOCTUS - Małopolski Fundusz Stypendialny dla doktorantów  
Grantu z NARODOWEGO CENTRUM NAUKI - program PRELUDIUM - na podstawie wydanej  
decyzji numer DEC-2011/03/N/ST8/06367*

- Kraków 2014 -



*Składam serdeczne podziękowania:  
Panu dr hab. inż. Witoldowi Żukowskiemu, prof. PK,  
Panu dr inż. Sylwestrowi Żelaznemu  
za opiekę merytoryczną, wszechstronną pomoc  
oraz motywację w przygotowaniu niniejszej pracy,  
a także za okazaną życzliwość i wsparcie.*

*Panu prof. dr hab. inż. Stanisławowi Kandeferowi,  
Panu dr inż. hab. Jerzemu Baronowi  
oraz całemu Zespołowi badawczemu  
za pomoc podczas realizacji prac eksperymentalnych  
oraz cenne wskazówki i dyskusje,  
a także miłą atmosferę.*

*Najbliższym  
za wsparcie, cierpliwość, motywację i zrozumienie.*

**SPIS TREŚCI**

WYKAZ OZNACZEŃ ŁACIŃSKICH I SKRÓTÓW .....	4
WYKAZ OZNACZEŃ GRECKICH .....	5
<b>I. WSTĘP .....</b>	<b>6</b>
<b>II. WPROWADZENIE.....</b>	<b>8</b>
1. ODPADY ELEKTRONICZNE.....	8
1.1. Obwody drukowane .....	11
1.1.1. Laminaty .....	16
1.1.2. Podzespoły elektroniczne.....	18
1.1.3. Wytwarzanie obwodów drukowanych .....	20
1.2. Regulacje prawne dot. gospodarki odpadami elektronicznymi w Polsce i Unii Europejskiej .....	24
2. UTYLIZACJA ODPADÓW ELEKTRONICZNYCH.....	29
2.1. Wybrane metody utylizacji odpadów elektronicznych .....	29
2.2. Utylizacja odpadów elektronicznych w praktyce .....	31
3. FLUIDYZACJA JAKO METODA TERMICZNEJ UTYLIZACJI ODPADÓW ...	34
3.1. Charakterystyka przepływu fluidalnego oraz procesu fluidyzacji.....	34
3.2. Materiał stały tworzący złożę - fazę rozproszoną.....	38
3.3. Zastosowanie procesu fluidyzacji .....	40
4. WYBRANE METODY OCZYSZCZANIA SPALIN .....	43
4.1. Metody redukcji dwutlenku siarki .....	45
4.1.1. Metody mokre .....	45
4.1.2. Metody suche .....	48
4.1.3. Metody półsuche .....	49
4.2. Metody redukcji tlenków azotu .....	50
4.3. Metody redukcji tlenku węgla (II) i lotnych związków organicznych.....	52
4.4. Metody redukcji dioksyn .....	53
<b>III. CEL I ZAKRES PRACY.....</b>	<b>56</b>
1. CEL PRACY .....	56
2. ZAKRES PRACY .....	57
<b>IV. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA .....</b>	<b>59</b>
1. STANOWISKA BADAWCZE I ZAŁOŻENIA EKSPRYMENTALNE .....	59
1.1. Termiczna utylizacja odpadów elektronicznych.....	59
1.1.1. Reaktor fluidyzacyjny.....	59

1.1.2. System kontrolno - pomiarowy .....	64
1.1.3. Sposób prowadzenia procesu i jego parametry .....	74
1.2. Metody odzysku wybranych pierwiastków ze stałych produktów termicznej utylizacji odpadów elektronicznych.....	77
1.3. Metody analityczne wykorzystane do badań materiałów przed i po procesie termicznej utylizacji odpadów elektronicznych w złożu fluidalnym.....	81
2. ANALIZA WYBRANYCH ODPADÓW ELEKTRONICZNYCH METODĄ LA-ICP-TOF-MS.....	84
3. PROCES TERMICZNEJ UTYLIZACJI ODPADÓW ELEKTRONICZNYCH W REAKTORZE FLUIDYZACYJNYM.....	97
3.1. Wstęp.....	97
3.2. Przebieg procesu termicznej utylizacji odpadów informatycznych oraz dyskusja wyników .....	99
3.2.1. Eksperyment I .....	99
3.2.1.1. Przebieg procesu oraz analiza temperatury i składu gazów w spalinach.....	99
3.2.1.2. Analiza produktów stałych.....	104
3.2.1.3. Wnioski szczegółowe .....	106
3.2.2. Eksperyment II.....	108
3.2.2.1. Przebieg procesu oraz analiza temperatury i składu gazów w spalinach.....	108
3.2.2.2. Analiza produktów stałych.....	111
3.2.2.3. Analiza efektów zachodzących w złożu fluidalnym .....	114
3.2.2.4. Wnioski szczegółowe .....	117
3.2.3. Eksperyment III.....	118
3.2.3.1. Przebieg procesu oraz analiza temperatury i składu gazów w spalinach.....	118
3.2.3.2. Analiza produktów stałych.....	133
3.2.3.3. Analiza efektów zachodzących w złożu fluidalnym .....	139
3.2.3.4. Wnioski szczegółowe .....	145
3.3. Przebieg procesu termicznej utylizacji odpadów telekomunikacyjnych oraz dyskusja wyników .....	147
3.3.1. Eksperyment IV.....	147

3.3.1.1. Przebieg procesu oraz analiza temperatury i składu gazów w spalinach.....	147
3.3.1.2. Analiza produktów stałych.....	161
3.3.1.3. Analiza efektów zachodzących w złożu fluidalnym .....	172
3.3.1.4. Wnioski szczegółowe .....	176
<b>4. CHEMICZNA EKSTRAKCJA PRODUKTÓW STAŁYCH OTRZYMANYCH PO PROCESIE TERMICZNEJ UTYLIZACJI ODPADÓW INFORMATYCZNYCH.....</b>	<b>179</b>
4.1. Chemiczna ekstrakcja w środowisku zasadowym i kwaśnym stałych produktów otrzymanych w wyniku eksperymentu I.....	179
4.1.1. Przebieg procesu oraz dyskusja wyników .....	179
4.1.2. Wnioski szczegółowe .....	182
4.2. Chemiczna ekstrakcja w środowisku kwaśnym stałych produktów otrzymanych w wyniku eksperymentu II .....	183
4.2.1. Przebieg procesu oraz dyskusja wyników .....	183
4.2.2. Wnioski szczegółowe .....	192
4.3. Chemiczna ekstrakcja w środowisku kwaśnym stałych produktów otrzymanych w wyniku eksperymentu III.....	193
4.3.1. Przebieg procesu oraz dyskusja wyników .....	193
4.3.2. Wnioski szczegółowe .....	217
<b>5. WZBOGACANIE MAGNETYCZNE PRODUKTÓW STAŁYCH OTRZYMANYCH PO PROCESIE TERMICZNEJ UTYLIZACJI ODPADÓW TELEKOMUNIKACYJNYCH W REAKTORZE FLUIDYZACYJNYM .....</b>	<b>218</b>
5.1. Przebieg procesu oraz dyskusja wyników .....	218
5.2. Wnioski szczegółowe.....	225
<b>V. WNIOSKI OGÓLNE .....</b>	<b>227</b>
<b>VI. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>229</b>
STRESZCZENIE .....	246
ABSTRACT.....	248
WYKAZ RYSUNKÓW .....	250
WYKAZ TABEL.....	254
ZAŁĄCZNIKI .....	257

## WYKAZ OZNACZEŃ ŁACIŃSKICH I SKRÓTÓW

CLA	- metoda analityczna wykorzystująca chemiluminescencje
d	- stała sieci krystalicznej wykorzystywana w metodzie rentgenografii proszkowej
$d_z$	- średnica ziarna, m
EC	- elektrochemiczna metoda detekcji
FID	- detekcja płomieniowo-jonizacyjna
$Fr_k$	- liczba Freuda
FTIR	- spektroskopia w podczerwieni wykorzystująca transformację Fouriera
g	- przyspieszenie ziemskie, $m/s^2$
$H_0$	- wysokość spoczynkowa złoża, m
$H_{mf}$	- wysokość złoża przy prędkości minimum fluidyzacji
ICP-MS	- spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej
IR	- metoda analityczna wykorzystująca promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie podczerwieni
LA	- ablacja laserowa; przystawka do ablacji laserowej
$L_f$	- liczba fluidyzacji
LZO	- lotne związki organiczne
NDIR	- niedyspersyjna metoda pomiaru absorpcji w podczerwieni
$\Delta p_f$	- spadek ciśnienia na złożu podczas procesu fluidyzacji, Pa
$\Delta p_{mf}$	- spadek ciśnienia na złożu przy prędkości minimum fluidyzacji, Pa
PBB	- polibromowane bifenyle
PBDE	- polibromowane etery difenyłowe
PCB	- polichlorowane bifenyle
Re	- liczba Reynoldsa
$Re_{mf}$	- liczba Reynoldsa dla początku fluidyzacji
$Re_w$	- liczba Reynoldsa dla prędkości swobodnego opadania
RGB	- model przestrzeni barw, który opisywany jest za pomocą trzech kolorów, czerwonego, zielonego i niebieskiego
SCR	- selektywna katalityczna redukcja
SNCR	- nieselektywna katalityczna redukcja
TOF	- analizator czasu przelotu
T	- temperatura, K lub °C

$T_{20}$	-	temperatura w złożu na wysokości 20 mm od dystrybutora, °C
$T_{50}$	-	temperatura w złożu na wysokości 50 mm od dystrybutora, °C
$u_{mf}$	-	prędkość minimum fluidyzacji, m/s
$u_w$	-	prędkość swobodnego opadania, m/s
XRD	-	metoda rentgenografii proszkowej
XRF	-	metoda rentgenografii fluorescencyjnej
ZSEE	-	zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny

### WYKAZ OZNACZEŃ GRECKICH

$\varepsilon_0$	-	porowatość spoczynkowa złoża, przed fluidyzacją
$\varepsilon_{mf}$	-	porowatość złoża przy prędkości minimum fluidyzacji
$\eta_g$	-	lepkość dynamiczna gazu, kg/ms
$\Theta$	-	kąt ugięcia promieni rentgenowskich
$\Lambda$	-	współczynnik oporu przy swobodnym opadaniu cząstki
$\lambda$	-	długość fali rentgenowskich
$\rho_g$	-	gęstość gazu, kg/m <sup>3</sup>
$\rho_z$	-	gęstość ciała stałego, kg/m <sup>3</sup>

## I. WSTĘP

Obecnie zarówno w Europie, jak i na Świecie odpady elektroniczne stanowią jedną z najszybciej ilościowo przyrastających grup odpadów. Ich właściwości oraz bardzo zróżnicowany skład spowodowały, iż tworzą one dużą część strumienia odpadów niebezpiecznych, co sprawia, że mogą stanowić poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego.

Sprzęty elektroniczne stały się nieodłącznym atrybutem rozwoju cywilizacji, są wykorzystywane zarówno w domu, jak i w pracy, znajdują zastosowanie w każdym momencie życia codziennego, a ich stosowanie znacznie ułatwia funkcjonowanie we współczesnym świecie.

Produkcja urządzeń elektrycznych i elektronicznych jest najszybciej rozwijającą się gałęzią gospodarki na Świecie, do której zalicza się również przemysł informatyczny. Spowodowane jest to gwałtownym rozwojem innowacyjnych technologii i produktów, ciągłym wzrostem gospodarczym, coraz krótszym czasem żywotności tych sprzętów oraz chęcią posiadania nowych, lepszych urządzeń. Każdy sprzęt po okresie używalności może stanowić surowiec wtórny, składający się z metali i niemetali, ale posiadający często składniki szkodliwe dla środowiska naturalnego. Dotyczy to przede wszystkim sprzętu komputerowego, mikroprocesorowych urządzeń przetwarzających dane, sprzętów gospodarstwa domowego, które coraz częściej mają charakter urządzeń cyfrowych, urządzeń radiowych i telewizyjnych, wyposażenia biur itp. [1].

Z uwagi na coraz bardziej złożony charakter tych urządzeń, praktycznie każde z nich zawiera co najmniej jeden obwód drukowany z podzespołami elektronicznymi, które po czasie użytkowania stanowią z jednej strony niebezpieczny odpad ze względu na zawartość toksycznych składników, takich jak metale ciężkie, polimery, różnorodne związki organiczne, m.in. zawierające brom i chlor. Natomiast z drugiej strony tego typu odpady mogą być niezwykle cennym źródłem licznych pierwiastków, takich jak miedź, cynk, cyna, nikiel, żelazo itp. Zintegrowane płyty elektroniki mają charakter kompozytowy, a wszystkie elementy składowe są ściśle ze sobą zespolone, co skutkuje brakiem możliwości oddzielania i odzysku poszczególnych elementów mogących być wtórnie wykorzystanym na drodze prostej, mechanicznej separacji.

Wiele niesprawnych lub przestarzałych urządzeń jest wyrzucanych do śmieci, a stamtąd na składowisko odpadów, bez żadnej segregacji wstępnej. Występowanie różnego rodzaju wieloskładnikowych materiałów w urządzeniach elektronicznych sprawia,



że złomowanie niesprawnych urządzeń powoduje powstawanie odpadów trudnych do całkowitego recyklingu [2].

Duża zawartość stopów żelaza, metali nieżelaznych oraz konieczność ograniczenia ich negatywnego oddziaływania na środowisko powoduje, że obok uregulowań prawnych, organizacyjnych (tworzenia systemu zbiórki) i finansowych, bardzo ważna jest strona techniczna recyklingu odpadów elektronicznych. Konieczne jest opracowanie takiej technologii ich przerobu i utylizacji, która gwarantowałaby wyeliminowanie zagrożeń dla środowiska, a także pozwoliłaby na odzysk metali do ponownego wykorzystania jako surowce wtórne [3].

Pamiętać należy, że gospodarka odpadami musi odbywać się w oparciu o przepisy prawa, ale również w oparciu o rachunek ekonomiczny. Wdrażane obecnie pojęcie Najlepszej Dostępnej Techniki wskazuje na drogę określoną doбором możliwie najlepszych sposobów zagospodarowania odpadów, ale z uwzględnieniem rachunku ekonomicznego i dbałości o środowisko naturalne [4].

W prezentowanej pracy przedstawiony i zbadany eksperymentalnie zostanie proces termicznej utylizacji wybranych odpadów elektronicznych, takich jak telefony komórkowe oraz obwody drukowane z podzespołami elektronicznymi, pochodzące z komputerów stacjonarnych, routerów, projektorów, itp. Proces ten zostanie przeprowadzony oraz zbadany w reaktorze fluidyzacyjnym ze stacjonarnym, pęcherzowym, złożem fluidalnym. Złoże to zbudowane jest z inertnego chemicznie i odpornego termicznie materiału, jakim jest piasek kwarcowy. Następnie produkty stałe uzyskane po procesie termicznej utylizacji zostaną poddane obróbce mechanicznej (telefony komórkowe), wykorzystując separatory magnetyczne oraz obróbce chemicznej (obwody drukowane, pochodzące ze sprzętu informatycznego), w celu zbadania możliwości odzysku wybranych pierwiastków.

Badania mają na celu opracowanie technologii unieszkodliwiania wybranych odpadów elektronicznych, co powinno skutkować ograniczeniem ich objętości oraz usunięciem z nich składników, zanieczyszczających środowisko naturalne (związki organiczne), a także odzysku wybranych pierwiastków, co spowodowałoby znaczne oszczędności głównie w gospodarce naturalnymi surowcami metalonośnymi.

## II. WPROWADZENIE

### 1. ODPADY ELEKTRONICZNE

Zbudowanie pierwszego obwodu drukowanego przez Paula Eislera w 1936r. oraz wynalezienie pierwszego działającego układu scalonego przez Jack'a Kilby w 1958r., a następnie wprowadzenie na szeroką skalę cyfrowych układów scalonych spowodowało gwałtowny rozwój technologii je wykorzystujących oraz lawinowy wzrost produkcji i sprzedaży sprzętu elektrycznego i elektronicznego wyposażonego w zaawansowane obwody elektroniczne. Ze względu na ciągły wzrost gospodarczy, powstawanie innowacyjnych technologii i produktów, rozwój rynku urządzeń elektrycznych i elektronicznych oraz coraz krótszy czas żywotności tych sprzętów występuje znaczny i ciągły wzrost ilości odpadów elektrycznych i elektronicznych, co stanowi nowe wyzwanie w kontekście realizacji postulatów zrównoważonego rozwoju i dbałości o środowisko naturalne [5,6].

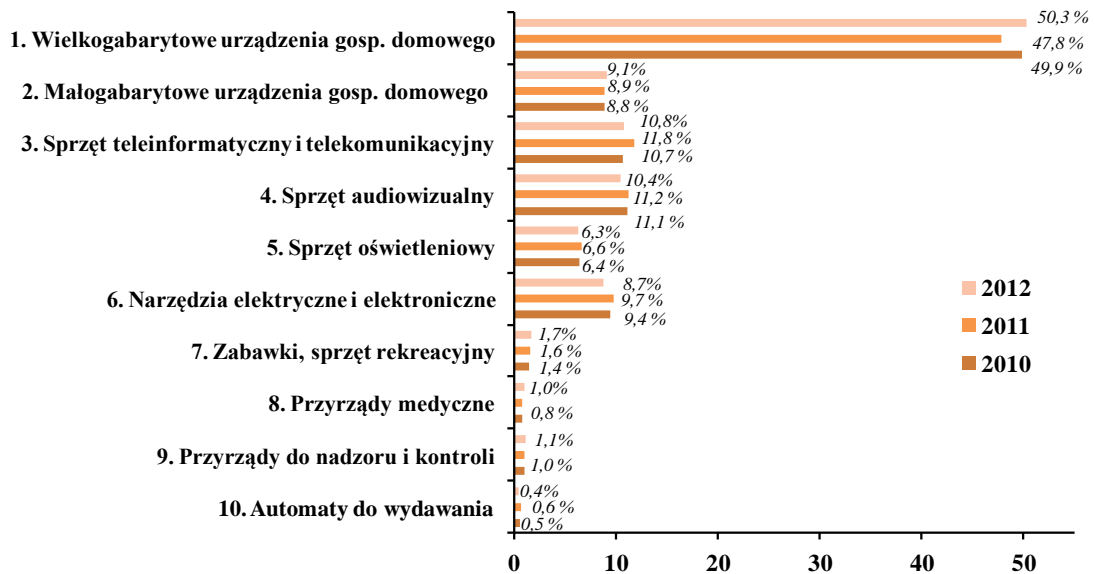
Określa się, że w 2011r. w Europie powstało ok. 8 mln Mg zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego, podczas gdy na całym Świecie zdeponowano na składowiskach ok. 41,5 mln Mg tych odpadów. Ponadto roczny wzrost ilości odpadów elektronicznych w stosunku do ogólnej ilości odpadów wynosi 3-5%. Szacuje się, że w 2016r. ilość odpadów elektronicznych zdeponowanych na składowiskach osiągnie wartość 93,5 mln Mg [7-9].

Obecnie na rynek państw Unii Europejskiej wprowadzanych jest rocznie nowych sprzętów elektrycznych i elektronicznych ok. 10,3 mln Mg. Przewiduje się, że na terenie Unii Europejskiej do 2020r. łączna ilość odpadów, powstających ze zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (ZSEE) osiągnie wartość ok. 12,3 mln Mg [10,11].

W 2012r. w Polsce wprowadzono na rynek łącznie ok. 581 tys. Mg nowego sprzętu elektrycznego i elektronicznego, z czego największą jego masę stanowiły wielkogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego (50,3%), a także sprzęt teleinformatyczny i telekomunikacyjny (10,8%) oraz sprzęt audiowizualny (10,4%) (Rys. II-1). W tym samym roku łącznie zebrano 157,2 tys. Mg ZSEE, z czego największą masę stanowił wielkogabarytowy sprzęt gospodarstwa domowego (47,4%), a także sprzęt teleinformatyczny i telekomunikacyjny (15,7%) oraz sprzęt audiowizualny (14,9%) (Rys. II-2) [12].

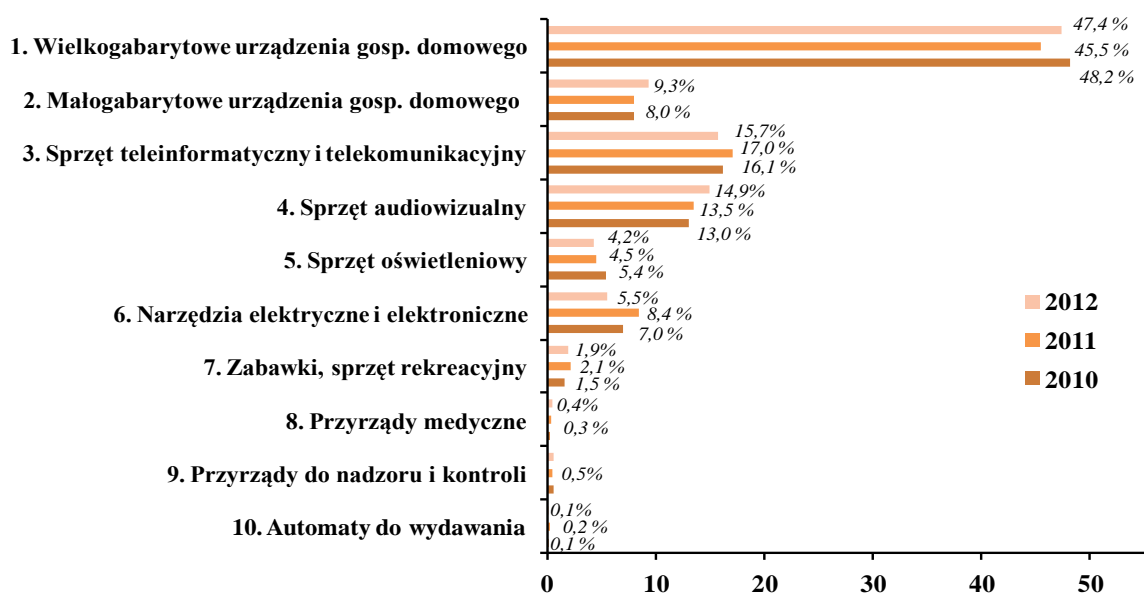
Największą tendencję wzrostową masy wśród odpadów elektronicznych wykazują zużyte urządzenia teleinformatyczne i telekomunikacyjne, takie jak telefony komórkowe

i komputery osobiste, ze względu na coraz krótszą ich żywotność. Tego typu sprzęty są wymieniane średnio co 2-5 lat, obecnie szacuje się, iż rocznie wymienianych jest 17 mln komputerów oraz 400 mln telefonów komórkowych z powodu nieprawidłowego działania, przestarzałej technologii lub też chęci posiadania urządzeń bardziej funkcjonalnych [15-17]. W 2012r. wprowadzono ok. 52 tys. Mg nowych sprzętów teleinformatycznych i telekomunikacyjnych na rynek Polski, a zebrano odpadów z tej grupy ok. 25 tys. Mg [12].



Rysu

*nek II-1. Poziom poszczególnych grup sprzętu elektrycznego i elektronicznego wprowadzonego na rynek w Polsce w latach 2010-2012 [12-14].*



*Rysunek II-2. Poziom poszczególnych grup zużytego sprzętu elektrycznego.*

*i elektronicznego zebranego w Polsce w latach 2010-2012 [12-14].*

Do produkcji urządzeń elektronicznych stosuje się ok. 80 rodzajów tworzyw sztucznych. Poza tym, w takich sprzętach występuje szereg metali, szkło, drewno, papier oraz różnorodne komponenty tych materiałów. Natomiast ilości materiałów w poszczególnych rodzajach urządzeń są bardzo zróżnicowane. Skład materiałowy przykładowego zestawu komputerowego wskazuje na dominującą zawartość metali żelaznych i nieżelaznych oraz tworzyw sztucznych (Tab. II-1) [18].

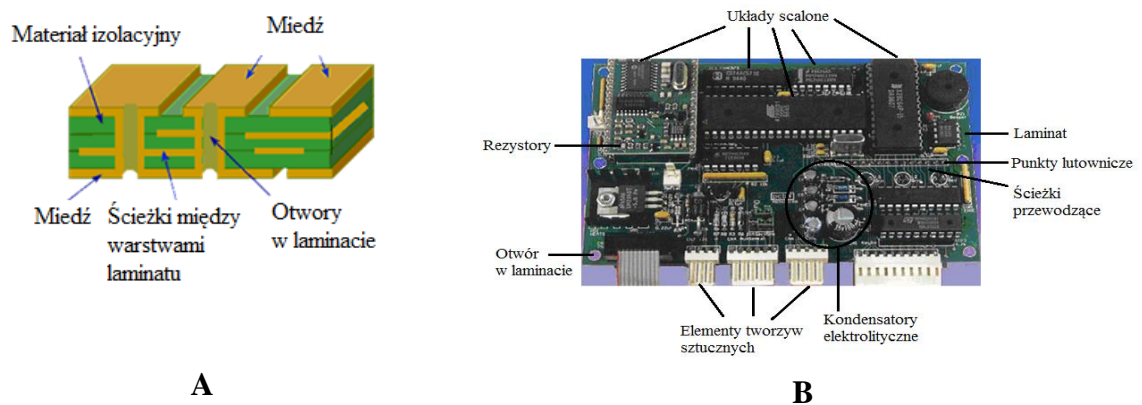
**Tabela II-1. Skład materiałowy przykładowego zestawu komputerowego [18].**

<b>Rodzaj materiału</b>	<b>Zawartość [kg]</b>	<b>Zawartość [%]</b>
<b>Złom żelazny</b>	9,3	65,96
<b>Tworzywa sztuczne</b>	1,3	9,22
<b>Metale nieżelazne w okablowaniu</b>	1,1	7,80
<b>Kineskop</b>	1	7,09
<b>Aluminium</b>	0,6	4,25
<b>Płyty drukowane z elementami</b>	0,5	3,55
<b>Części do ponownego użytku</b>	0,3	2,13

Według przykładowych danych, zaczerpniętych z literatury, w jednej tonie komputerów osobistych (PC) znajduje się 272 kg tworzyw sztucznych, 130 kg miedzi, 41 kg żelaza, 29 kg ołowiu, 20 kg cyny, 18 kg Ni, 10 kg antymonu, 10 kg innych metali szlachetnych (Ag, Pd, Pt, itp.) [19]. Ponadto ze względu na zawartość składników toksycznych, takich jak ołów, rtęć, beryl, antymon, kadm, polibromowane bifenole (PBB), polibromowane etery difenyłowe (PBDE) i polichlorowane bifenole (PCB), zostały one zaklasyfikowane jako jedna z grup odpadów niebezpiecznych. Dlatego też odpady elektroniczne nieprzetworzone mogą stanowić realne zagrożenie dla ludzkiego zdrowia oraz środowiska naturalnego m.in. poprzez doprowadzenie do skażenia wód, gleby i w konsekwencji produktów produkcji rolnej. Z powodu zawartości w swoim składzie tych toksycznych składników mogą stanowić trwałe zanieczyszczenia środowiska. Ze względu na tak niebezpieczny charakter tych odpadów oraz ciągle wzrastającą ich ilość niezbędne jest selektywne zbieranie oraz odpowiednie unieszkodliwianie tego typu odpadów z możliwie jak największym odzyskiem składników mogących mieć gospodarcze zastosowanie [20-22].

## 1.1. Obwody drukowane

Złożone obwody drukowane z podzespołami elektronicznymi, zbudowane z wielu materiałów o różnym charakterze fizycznym i chemicznym, są ważnym elementem rozwoju współczesnego przemysłu, gdzie elementy elektroniczne stanowią podstawę funkcjonowania wielu urządzeń i są ważnymi, często niezbędnymi składnikami dóbr konsumpcyjnych.



**Rysunek II-3.** Przekrój wielowarstwowego obwodu drukowanego (A) oraz zintegrowana płyta elektroniki pochodząca z komputera (B)[23].

Obecnie, z uwagi na coraz bardziej złożony charakter urządzeń, obwody drukowane stosuje się powszechnie praktycznie we wszystkich urządzeniach elektronicznych. Szczególnie dotyczy to urządzeń gospodarstwa domowego (AGD, RTV), które mają w coraz większym stopniu charakter urządzeń cyfrowych oraz komputerów, stacjonarnych i przenośnych, a także mikroprocesorowych urządzeń przetwarzających dane (telefony komórkowe, tablety, odtwarzacze mp3 i mp4, GPS-y, konsole gier, itp.).

Korzyści, wynikające z wprowadzania ich jako podstawy konstrukcji obwodów elektronicznych, są bezsporne. Wśród wielu zalet najważniejsze to mniejszy ciężar wyrobu, zorganizowane wykorzystanie miejsca, niezawodność ze względu na prostą, jednolitą strukturę, miniaturyzację połączeń oraz zautomatyzowany proces produkcji laminatów, materiałów technologicznych i samych płytek drukowanych, a także mniejsze koszty przez standaryzację i zmechanizowany proces produkcji. Natomiast do nielicznych wad można zaliczyć utrudniony proces naprawy oraz utrudniona lub niemożliwa zmiana układu połączeń elektrycznych.

Konkurencja na rynku powoduje, że ciągle wzrastają wymagania dotyczące produktu końcowego - obwodu drukowanego, dąży się do minimalizacji wymiarów i masy, przy większej niezawodności i mniejszych kosztach produkcji. Najlepiej jest to widoczne jeśli przeanalizuje się postęp, jaki dokonuje się w produkcji telefonów komórkowych. Decydujący wpływ na niezawodność urządzeń elektronicznych mają m.in. ścieżki łączące, ich rezystancja, pojemność i inne parametry, ale również rodzaje tworzyw, stanowiących bazę konstrukcyjną obwodów elektronicznych, oraz jakość czynnych i biernych składników obwodów elektronicznych.

Zintegrowane płyty elektroniki, które mają charakter kompozytowy, posiadają wszystkie elementy składowe ściśle ze sobą zespolone, co jest gwarantem ich niezawodnego funkcjonowania. Demontaż poszczególnych elementów z takich płyt jest energochłonny (odlutowywanie) oraz pracochłonny i nie prowadzi do pozyskania elementów, mogących być ponownie użytymi. Sam obwód drukowany zwany laminatem to płytka z materiału izolacyjnego (zbudowana z tworzyw sztucznych zespolonych z wypełnieniem o charakterze nieorganicznym), zawierająca połączenia elektryczne (tzw. ścieżki) oraz punkty lutownicze (tzw. pady), przeznaczone do montażu podzespołów elektronicznych.

Obwód drukowany z podzespołami elektronicznymi, z jednej strony stanowi niebezpieczny odpad ze względu na zawartość składników toksycznych [24-30], a z drugiej strony są źródłem wielu cennych pierwiastków, w tym metali szlachetnych (Au, Ag, Pt, Cu), kolorowych (Sn, Ni, Cr, Zn, Sb, In, Ge, Pb), a także żelaza i krzemu [31,32]. Przykładowo cienkie warstwy cyny lub srebra używane są w płytach drukowanych w celu ochrony przed utleniaczami, natomiast metale nieszlachetne stosowane są przede wszystkim ze względu na ich właściwości przewodzące lub konstrukcyjne. Metale, występujące w obwodach drukowanych i podzespołach elektronicznych, są ściśle połączone z polimerami. Natomiast polimery, w celu wzmocnienia mechanicznego i poprawy innych własności, są wypełniane materiałami mineralnymi, tj. włókno szklane, mączka kwarcowa lub diatomitowa. Materiały stosowane do produkcji obwodów drukowanych to laminaty szklano-epoksydowe lub materiały kompozytowe, zawierające dodatkowo warstwę papieru, albo filcu szklanego [33,34].

Stosuje się trzy rodzaje obwodów drukowanych: jednowarstwowe, dwuwarstwowe i wielowarstwowe (do 12 warstw). Jeżeli jest taka możliwość to ze względu na wymagania elektryczne oraz konstrukcyjne i technologiczne stosowane są jednowarstwowe płyty drukowane. Obwody drukowane dwuwarstwowe stwarzają problemy w trakcie

projektowania i wytwarzania, które zazwyczaj zmniejszają niezawodność konstrukcji drukowanych. Jednak ze względu na gęstość upakowania połączeń (ścieżek), płytki dwuwarstwowa z otworami metalizowanymi do połączeń międzywarstwowych i z polami stykowymi do połączeń zewnętrznych należy do najczęściej stosowanych rozwiązań konstrukcyjnych obwodów drukowanych. Natomiast wielowarstwowe płytki, szczególnie te o największej gęstości upakowania, są jedną z najdoskonalszych form łączenia podzespołów elektronicznych w zespoły funkcjonalne, przeznaczone do pracy w zakresie dużych częstotliwości [35].

Przykładowy skład chemiczny obwodu drukowanego wraz z elementami elektroniki, pochodzący z komputera wskazuje na to, że 90% wag. płyty elektroniki stanowią włókna szklane, żywice oraz miedź, których stosunek wagowy wynosi w przybliżeniu jak 1:1:1 (Tab. II-2) [36]. Skład ten sugeruje unieszkodliwienie tego typu odpadów poprzez termiczną obróbkę, pozwalającą na odzyskanie części energii chemicznej zawartej głównie w polimerze oraz odzyskanie metali, przede wszystkim miedzi, z produktów termicznej utylizacji. Pozostałość, po procesach obróbki termicznej i ekstrakcji metali, powinna być materiałem stałym o niewielkiej szkodliwości, składającym się głównie z mineralnych wypełnień takich jak krzemionka.

Ponadto składy pierwiastkowe płyt elektroniki według różnych autorów wskazują na zróżnicowane zawartości poszczególnych metali. Jednak dominującą ilość wykazuje miedź, której zawartość wynosi od 16,0% wag. do 26,8% wag. Pozostałe pierwiastki o znaczącej ilości w takich materiałach to żelazo (3,0-8,0% wag.), glin (4,7-5,0% wag.), cyna (1,0-4,0% wag.), cynk (0,75-1,5% wag.) (Tab. II-3, Tab. II-4).

Porównanie zawartości wybranych pierwiastków w płytach elektroniki, pochodzących z komputera oraz telefonu komórkowego, wskazuje na większą zawartość miedzi nawet do 34,49% wag. oraz żelaza do 10,57% wag. w przypadku tych drugich (Tab. II-5).

*Tabela II-2. Skład chemiczny płyty elektronicznej, pochodzącej z komputera [36].*

<b>Material</b>	<b>Średnia Zawartość</b>	<b>Zawartość</b>
<b>Cu</b>	<b>Metale</b> 40% wag.	10 – 27% wag.
<b>Al</b>		1,3 – 4,8% wag.
<b>Pb</b>		1,0 – 4,2% wag.
<b>Zn</b>		0,2 – 2,2% wag.
<b>Ni</b>		0,3 – 2,4% wag.
<b>Fe</b>		1,2 – 8,0% wag.
<b>Sn</b>		1,0 – 5,3% wag.
<b>Sb</b>		0,06 – 0,4% wag.
<b>Au</b>		80 – 1000 ppm
<b>Pt</b>		4,6 – 30 ppm
<b>Ag</b>		110 – 3300 ppm
<b>Pd</b>		10 – 290 ppm
<b>SiO<sub>2</sub></b>		<b>Włókna szklane</b> 30% wag.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6 – 7% wag.	
<b>CaO</b>	6 – 7% wag.	
<b>Tytaniany itp.</b>	3% wag.	
<b>Polietylen</b>	<b>Żywice</b> 30% wag.	10 – 16% wag.
<b>Polipropylen / Poliestry / Epoksydy</b>		4,8 / 4,8 / 4,8% wag.
<b>Polichlorek winylu / Politetrafluoroetylen</b>		2,4 / 2,4% wag.
<b>Nylon</b>		0,9% wag.



*Tabela II-3. Skład pierwiastkowy płyty drukowanej komputera [19].*

<b>Składnik</b>	<b>Zawartość [%]</b>	<b>Składnik</b>	<b>Zawartość [%]</b>
<b>Cu</b>	23,73	Au	0,083
<b>Fe</b>	7,47	Cd	0,066
<b>Br</b>	4,65	Ta	0,032
<b>Pb</b>	4,48	Pd	0,021
<b>Sn</b>	3,06	Be	0,015
<b>Ni</b>	3,32	Sc	0,014
<b>Sb</b>	1,82	Ce	0,008
<b>Zn</b>	0,75	Pt	0,006
<b>Ag</b>	0,083	La	0,005

*Tabela II-4. Porównanie składu wybranych pierwiastków dla płyt elektroniki według różnych autorów [37-39].*

<b>% wag.</b>	<b>Park (2009)</b>	<b>Guo (2009)</b>	<b>Sum (2005)</b>
<b>Ag</b>	0,1	-	0,2
<b>Al</b>	5,0	4,7	-
<b>Au</b>	0,025	-	0,1
<b>Cu</b>	16,0	26,8	20,0
<b>Fe</b>	5,0	5,3	8,0
<b>Ni</b>	1,0	0,47	2,0
<b>Pb</b>	2,0	-	2,0
<b>Sn</b>	3,0	1,0	4,0
<b>Zn</b>	1,0	1,5	1,0

*Tabela II-5. Porównanie składu wybranych pierwiastków dla obwodów drukowanych, pochodzących z komputera oraz telefonu komórkowego [40].*

<b>% wag.</b>	<b>Ag</b>	<b>Al</b>	<b>Au</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sn</b>	<b>Zn</b>
O.D. - Telefon komórkowy	0,21	0,26	0,00	34,49	10,57	2,63	1,87	3,39	5,92
O.D. - Komputer	0,16	5,7	0,13	20,19	7,33	0,43	5,53	8,83	4,48

O.D. - obwód drukowany

### 1.1.1. Laminaty

Laminat jest materiałem izolacyjnym, będący kompozytem warstwowym, który otrzymuje się przez prasowanie (laminowanie) wypełniaczy włóknistych (papier, tkanina lub mata szklana), nasyconych materiałem wiążącym - żywicą (fenolową, epoksydową lub inną). Początkowo następuje impregnacja materiału włóknistego poprzez zanurzenie go w płynnej żywicy. Następnie materiał ten jest przeciskany pomiędzy rolkami w celu usunięcia nadmiernej ilości żywicy i poddawany procesowi suszenia w piecu do postaci półutwardzonego preimpregnatu, przystosowanego do laminowania. Laminaty mogą być foliowane miedzią (o czystości materiału powyżej 99,5%), jedno- lub dwustronnie, o kilku standardowych grubościach 17,5; 35; 70; 105  $\mu\text{m}$ .

Folia miedziana wytwarzana jest w procesie elektrochemicznej metalizacji warstwy miedzi w dużym, stalowym bębnie. Podczas obracania się bębna następuje odrywanie osadzonej warstwy miedzi, która w ten sposób formuje arkusz folii zwijanej w rolkę. Folia ta jest utleniana powierzchniowo w celu zwiększenia przyczepności do materiału podstawowego. Następnym etapem jest laminowanie, polegające na ułożeniu, między dwiema płytami stalowymi, folii miedzianej oraz kolejnych warstw preimpregnatu i umieszczeniu w podgrzanej parą prasie hydraulicznej, w której następuje sprasowanie i utwardzenie do końcowej postaci laminatu foliowanego miedzią. Ze względu na utlenianie folii miedzianej podczas utwardzania, istnieje konieczność jej późniejszego oczyszczania za pomocą szczotek obrotowych lub wstępnego trawienia.

Do produkcji laminatów stosuje się zarówno polimery termoutwardzalne (płytki drukowane sztywne i giętkie), jak i termoplastyczne (płytki drukowane formowane). Żywice dobiera się w zależności od potrzeb, określonych końcowymi właściwościami laminatu. Brane są zwłaszcza pod uwagę takie czynniki jak stała dielektryczna, oporność powierzchniowa i objętościowa, niepalność (samogaśnięcie), odporność na wyładowania łukowe, absorpcję wilgoci, warunki środowiskowe, wysoką temperaturę i podatność na rozwarstwianie [35,41].

Tabela II-6 przedstawia laminaty według specyfikacji NEMA (National Electrical Manufacturers Association) stosowane do produkcji obwodów drukowanych. Najczęściej (90%) stosuje się żywice fenolowe i epoksydowe. Laminaty oparte na żywicy epoksydowej charakteryzuje dobra przyczepność do miedzi, duża odporność na wilgoć i chemikalia, dobra rezystywność powierzchniowa i objętościowa, oraz duża odporność na działanie łuku elektrycznego. Do celów specjalnych stosuje się też żywice triazynowe,

poliimidowe czy poliestrowe, które mają właściwości odmienne od laminatów epoksydowych [42].

Obecnie do produkcji obwodów drukowanych najpowszechniej stosuje się laminat typu FR-4, który jest wykonywany z włókna szklanego spojonego żywicą epoksydową, ze względu na bardzo dobre własności wytrzymałościowe, właściwości ogniotrwałe (w tym celu zawiera Br, Cl) i samogasnące, znakomite własności izolacyjne zarówno w warunkach suchych, jak i wilgotnych. Ponadto materiał ten jest wszechstronnym, termoutwardzalnym tworzywem sztucznym wysokiej jakości, który jest stosowany do szerokiej gamy zastosowań w urządzeniach elektronicznych, elektrycznych i mechanicznych. Laminat typu FR-4, którego skład pierwiastkowy przedstawiono w tabeli II-7, najczęściej stosowany jest do produkcji obwodów drukowanych sprzętu gospodarstwa domowego np. komputery, telewizory, radioodbiorniki [43,44].

**Tabela II-6.** Materiały stosowane do produkcji laminatów standardowych [35].

Oznaczenie laminatu	Żywica	Wypełniacz	Cechy szczególne
FR-2, XXXPC, XXXP	fenolowa	papier (arkusze)	FR-2 – trudnopalny (samogasnący), XXXP – najlepsze własności mechaniczne z grupy laminatów fenolowo-papierowych
G-3		szkło (tkanina)	Duża wytrzymałość na zginanie
FR-3	epoksydowa	papier (arkusze)	Dobre własności elektryczne i mechaniczne, trudnopalny
CEM-1		papier + szkło	Lepsza wersja FR-3
FR-4, FR-5, G-10, G-11		szkło (tkanina)	Bardzo dobre własności elektryczne, duża wytrzymałość mechaniczna, mała chłonność wody, FR-4, FR-5 – trudnopalne (samogasnące)
GI-250	poliimidowa	szkło (tkanina)	Trudnopalny, bardzo mała rozszerzalność cieplna, bardzo dobre własności mechaniczne i elektryczne
GPO-1, GPO-2	poliesterowa	szkło (filc)	Poprawne własności elektryczne i mechaniczne, GPO-2 – mniejsza palność
-	triazynowa	szkło	Bardzo dobre własności elektryczne w bardzo wysokich temperaturach i przy dużej wilgotności, duża odporność chemiczna i cieplna, bardzo duża wytrzymałość mechaniczna

*Tabela II-7. Skład pierwiastkowy laminatu typu FR-4 [44].*

<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość [% wag.]</b>	<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość [% wag.]</b>
<b>Cu</b>	26,30	<b>Al</b>	2,88
<b>C</b>	24,80	<b>H</b>	1,94
<b>O</b>	24,16	<b>N</b>	0,48
<b>Si</b>	14,76	<b>S</b>	0,28
<b>Br</b>	4,30	<b>Ba</b>	0,12

Natomiast najczęściej stosowanym laminatem z żywicą fenolową jest FR-2, który wykorzystywany jest do produkcji obwodów drukowanych małych urządzeń (np. telefony komórkowe). Obwód drukowany typu FR-2 to pojedyncza warstwa zbudowana z włókna szklanego lub papieru (celulozy), zespolonego żywicą fenolową, która w porównaniu z żywicą epoksydową (stosowaną w FR-4) posiada dużo mniejszą wytrzymałość i odporność termiczną, stąd też zastosowanie tego typu laminatu jedynie w niewielkich urządzeniach [45].

### 1.1.2. Podzespoły elektroniczne

W procesie przygotowania obwodu drukowanego kluczowym etapem jest montaż na powierzchni odpowiednio przygotowanej płytki laminatu elementów elektronicznych, o charakterze biernym oraz czynnym. Są to proste i złożone układy półprzewodnikowe, dawniej tranzystory, a obecnie głównie układy scalone, rezystory, cewki indukcyjne czy kondensatory elektrolityczne, oraz różnego rodzaju złącza i elementy peryferyjne, styki klawiatur, wyświetlacze. Odpowiedni dobór elementów elektronicznych stanowi o właściwościach i zastosowaniu danego obwodu elektronicznego i całego urządzenia w skład, którego on wchodzi.

Układ scalony jest to zminiaturyzowany układ elektroniczny, zawierający w swoim wnętrzu od kilku do setek milionów podstawowych elementów elektronicznych, tj. tranzystory, diody, rezystory, kondensatory. Produkcja układów scalonych jest wieloetapowa. Podstawowym surowcem jest krzem, który oczyszczany jest z niepożądanych domieszek, aby ostatecznie uzyskać materiał o jakości nadającej się do wykorzystania w produkcji półprzewodników. Materiał ten może zawierać zaledwie 1 atom zanieczyszczeń na każdy miliard atomów krzemu.

Produkcję układu scalonego rozpoczyna pocięcie monokryształów na cienkie plastry, które są polerowane dopóki nie uzyskają niemal idealnie płaskiej i gładkiej jak lustro powierzchni. Kolejno nakładana jest warstwa materiału światłoczułego oraz naświetlanie promieniowaniem ultrafioletowym, podczas którego wykorzystywane są maski, umożliwiające odwzorowanie na powierzchni plastra odpowiedniej struktury zaprojektowanych wcześniej obwodów. Następnie materiał (plaster) poddawany jest procesowi chemicznego trawienia i w rezultacie uzyskuje się kształt zaprojektowanego układu. Powierzchnia plastra jest ponownie pokrywana materiałem światłoczułym, który ma chronić przed implantacją jonów, będącą kolejnym elementem procesu produkcyjnego. Jest to proces domieszkowania, który polega na bombardowaniu krzemu przez jony innych pierwiastków lub związków chemicznych. Odpowiednie jony zostają wprowadzone w obszary krzemu, które nie są osłonięte pozostałymi na jego powierzchni elementami warstwy światłoczułej. Ostatnim etapem jest galwanizacja, poprzez zanurzenie plastrów w roztworze siarczanu miedzi. Podczas tego procesu atomy miedzi tworzą na powierzchni plastra cienką warstwę materiału przewodzącego [46].

Kondensatory są układami co najmniej dwóch elektrod wykonanych z materiału przewodzącego (metal) oddzielonych od siebie dielektrykiem. W obwodach drukowanych najczęściej stosowane są kondensatory elektrolityczne, pełniące funkcję filtrujące i gromadzące energię. Kondensatory te mają elektrody wykonane ze zwiniętych taśm aluminiowych. Jedna taśma stanowi anodę, natomiast druga jest doprowadzeniem prądu do płynnej katody, której rolę pełni elektrolit. Papier, znajdujący się między taśmami folii aluminiowej, jest nasączony elektrolitem. Papier pełni funkcję zbiornika ciepłego elektrolitu oraz zabezpiecza przed bezpośrednim zetknięciem obu metalowych elektrod, co mogłoby spowodować uszkodzenie delikatnej warstwy tlenku i zwarcie.

Aluminium w obecności tlenu bardzo szybko pokrywa się cienką warstwą nieprzewodzącego tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o grubości mniejszej od  $1 \mu\text{m}$ . Tlenek glinu jest znakomitym izolatorem i ma dużą wartość stałej dielektrycznej, dzięki czemu pełni funkcję dielektryka w kondensatorach elektrolitycznych. Warstwa tlenku glinu powstaje w procesie elektrochemicznym, polegającym na podłączeniu źródła stałego napięcia, w wyniku tego jony elektrolitu poruszają się i tworzą na powierzchni aluminium (anody) cienką warstwę tlenku. Powstająca stopniowo, coraz grubsza warstwa izolującego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zmniejsza wartość płynącego prądu, a po pewnym czasie prąd stabilizuje się na nieznacznej wartości i proces tworzenia tlenku ustaje [47].

### 1.1.3. Wytwarzanie obwodów drukowanych

Produkcja obwodów drukowanych jest procesem złożonym, składającym się z wielu etapów (Rys. II-4). Podstawowym etapem wytwarzania płyt elektroniki jest fotograficzne przeniesienie obrazu połączeń drukowanych na powierzchnię laminatu pokrytego miedzią. Proces ten związany jest z koniecznością uczulenia płytki na działanie światła, co jest realizowane za pomocą światłoczułych emulsji ochronnych. Skład chemiczny tych emulsji jest najczęściej zastrzeżony przez firmy, jednak można określić ich charakter organiczny (kopolimery cynamonianu winylu, benzylidenoacetofenony, acetofenony z cynamonianami, polimery azydowe). Stosowana emulsja powinna zapewniać szybkie naświetlanie, odporność na chemikalia, niezawodny system obróbki chemicznej oraz w późniejszym etapie trawienie precyzyjnych wąskich ścieżek.

Na płytkę z emulsją nakłada się matrycę fotograficzną i naświetla się, w wyniku czego światło przedostaje się przez przezroczystą część powierzchni matrycy i powoduje polimeryzację emulsji, podczas gdy zasłonięta jej część pozostaje bez zmian. Następnie usuwana jest niespolimeryzowana część emulsji, pozostawiając obraz połączeń drukowanych odpornych na działanie kąpeli metalizujących czy też czynników trawiących.

Po wywierceniu otworów w obwodzie drukowanym prowadzone są takie procesy jak metalizacja: chemiczna i elektrochemiczna miedzią oraz metalizacja elektrochemiczna ochronna przed trawieniem miedzią. Miedź, ze względu na doskonałą przewodność elektryczną, łatwość metalizowania i niski koszt, jest podstawowym metalem przewodzącym, powszechnie stosowanym w procesie produkcji obwodów drukowanych [35].

Stosowana jest kompleksowa lub selektywna metalizacja chemiczna. Podczas metalizacji kompleksowej cała powierzchnia folii miedzianej laminatu oraz ścianki nawierconych otworków są pokrywane cienką, przewodzącą warstwą miedzi. Natomiast w przypadku metalizacji selektywnej tylko sieć połączeń drukowanych po obu stronach i otwory są pokrywane miedzią. Powierzchnie nieprzewodzące mogą być metalizowane w kąpielach chemicznych, ponieważ zawierają one źródła elektronów, którymi są substancje chemiczne o własnościach redukcyjnych. Redukcja jonów miedzi (II) do postaci metalicznej następuje w wyniku oddziaływania aldehydu mrówkowego w mocno zasadowym środowisku, co przedstawia następująca reakcja:



W tym procesie najważniejszą funkcję pełnią jony hydroksylowe  $\text{OH}^-$ , które zapewniają zasadowe środowisko kąpeli do metalizacji (pH~12). Stosuje się dwa rodzaje kąpeli, w pierwszym przypadku jest to mieszanina siarczanu miedzi, glikonianu sodu (czynnik chelatujący), wodorotlenku sodu i aldehydu mrówkowego (37%). Natomiast w drugim przypadku jako czynnik chelatujący stosuje się winian sodowo-potasowy i wersenian dwusodowy, a pozostałe składniki to aldehyd mrówkowy (37%), wodorotlenek sodu, węglan sodu i siarczan miedzi (II). Środki chelatujące decydują o szybkości metalizacji, a także mają istotny wpływ na stabilność kąpeli i własności powłoki.

Reakcja redukcji miedzi (II) na nieprzewodzącej powierzchni płytki drukowanej jest inicjowana za pośrednictwem palladu, który pełni rolę katalizatora procesu metalizacji chemicznej. Większość metali szlachetnych mogłaby spełniać tę samą rolę, jednak ze względu na łatwość przystosowania palladu do różnych systemów katalizujących jest on najczęściej stosowany. Proces aktywowania powierzchni nieprzewodzącej prowadzony jest w dwóch roztworach. Początkowo płytka jest zanurzana na ok. 2-5 min w środku uczulającym, zawierającym chlorek cyny (II) i kwas solny, a następnie wprowadza się płytkę na ok. 1 min do aktywatora, zawierającego chlorek palladu i kwas solny. W pierwszym etapie jony cyny (II) są adsorbowane na powierzchni, podlegającej katalizie, a w drugim etapie jony  $\text{Sn}^{+2}$  redukują jony  $\text{Pd}^{+2}$  do stanu metalicznego, w celu zainicjowania reakcji miedziowania chemicznego.

Elektrochemiczna metalizacja miedzią polega na nakładaniu przyczepnej powłoki metalicznej na powierzchni ujemnie naładowanej elektrody w wyniku przepływu prądu elektrycznego. Przepływ prądu następuje w środowisku przewodzącym, którym są zazwyczaj wodne roztwory soli. Celem procesu metalizacji elektrochemicznej jest osiągnięcie pokrycia metalicznego o własnościach, wymiarach i kształcie różniących się od analogicznych cech materiału (metal) podstawowego. W procesie miedziowania otworów płytki drukowane są zanurzane w kąpeli elektrolitycznej, po zamocowaniu na metalowych wieszakach, zapewniających kontakt z folią miedzianą płytki. Natomiast wieszaki są zawieszane na szynach połączonych ze źródłem prądu. Elektrody z miedzi elektrolitycznej są umieszczone po obu stronach płytek drukowanych i połączonych z dodatnim biegunem źródła prądu. Do miedziowania elektrochemicznego stosuje się najczęściej trzy rodzaje kąpeli: pirofosforanowa, siarczanowa oraz fluoroboranowa (Tab. II-8) [35].

Po procesie metalizacji miedzią obwodów drukowanych, a zwłaszcza ich otworów, następuje nałożenie ochronnej powłoki cynowo-ołowiowej w procesie metalizacji

elektrochemicznej. Powłoka Sn-Pb (Sn 60%, Pb 40%) stanowi selektywne zabezpieczenie miedzianych ścieżek drukowanych, pól lutowniczych oraz otworów, metalizowanych w procesie trawienia zbędnych obszarów folii miedzianej, a także charakteryzuje się dużą lutownością, mimo nieznacznego utlenienia powierzchniowego. Przetopienie jej natychmiast po nałożeniu prowadzi do uzyskania powłoki o własnościach typowych dla stopowych pokryć metalicznych. Kąpiel cynowo-ołowiowa składa się z fluoroboranów cyny i ołowiu, kwasu fluoroborowego i dodatków (peptony, które zapewniają gładkość drobnoziarnistość powłoki). Obecność cyny w metalicznej powłoce jest bardzo istotnym elementem, decydującym o jej własnościach użytkowych, której zawartość powinna utrzymywać się w zakresie 50-70%. Również możliwe jest stosowanie powłok cynowo-niklowych (Sn 65%, Ni 35%), jednak nadal preferowane są powłoki Sn-Pb ze względu na łatwość w określeniu ich składu metodami nieniszczącymi, a także niższą temperaturę topnienia stopu lutowniczego.

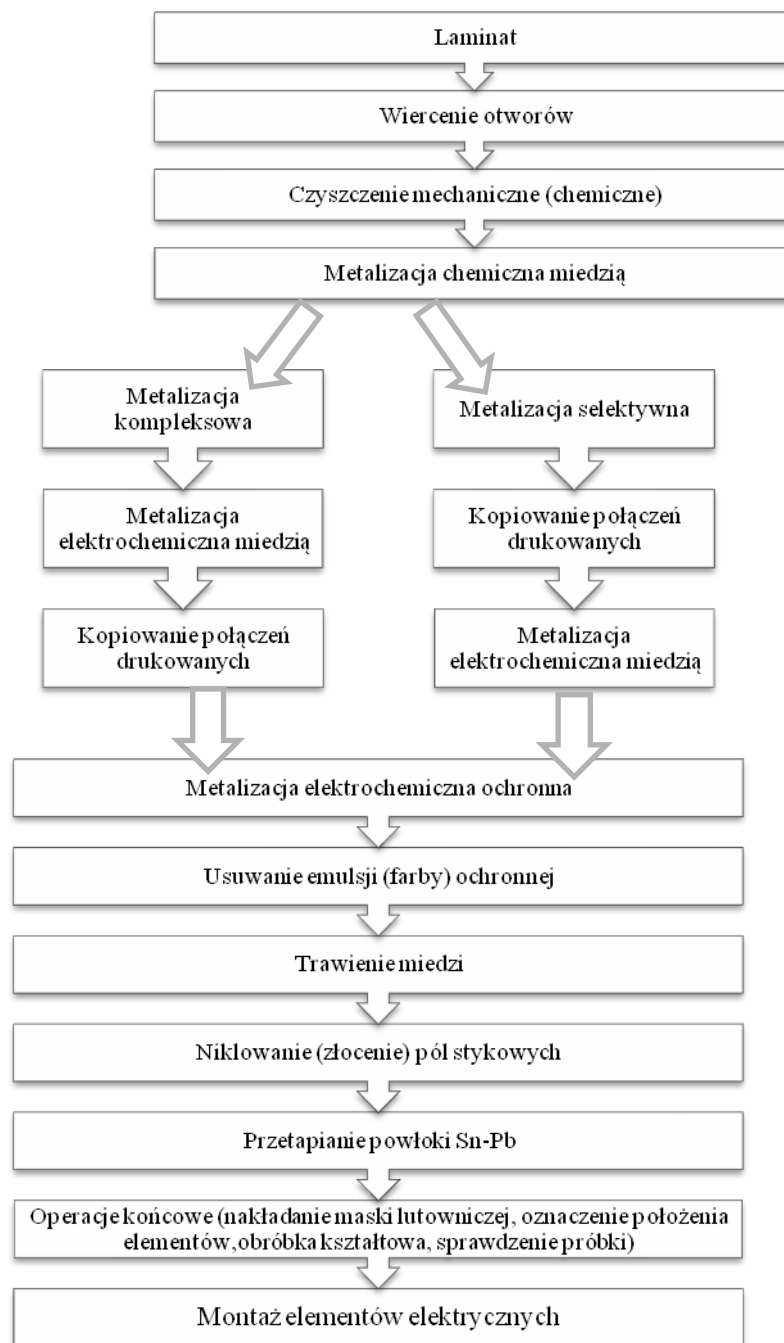
*Tabela II-8. Kąpiele stosowane do procesu elektrochemicznego miedziowania obwodów drukowanych [35].*

Rodzaj kąpeli	Składniki	Rodzaj kąpeli	Składniki	Rodzaj kąpeli	Składniki
Pirofosforanowa	$\text{Cu}^{+2}$	Siarczanowa	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Fluoroboranowa	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$
	$\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$		$\text{Cu}^{+2}$		$\text{Cu}^{+2}$
	$\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$		$\text{H}_2\text{SO}_4$		$\text{HBF}_4$
	$\text{NO}_3^{-2}$		$\text{Cl}^-$		$\text{H}_3\text{BO}_3$
	$\text{NH}_3$		Dodatki (np. tiomocznik, peptony, rezorcyna, guma arabska)		Dodatki (np. tiomocznik, peptony, rezorcyna, guma arabska)
	$\text{HPO}_4^{-2}$				

Po etapach metalizacji miedzią oraz nałożeniu powłoki ochronnej, następuje proces trawienia. Zadaniem czynnika trawiącego miedź jest odpowiednio kontrolowane rozpuszczanie tego metalu. Proces trawienia powinien odbywać się z minimalnym oddziaływaniem na te obszary metalu, które stanowią właściwą sieć połączeń drukowanych, określoną nałożonym materiałem ochronnym, zabezpieczającym przed trawieniem. Jako czynnik trawiący metal stosuje się nadsiarczan amonu  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ , amoniakalny chlorek miedzi  $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)$ , chlorek miedzi  $(\text{CuCl}_2)$  oraz chlorek żelaza  $(\text{FeCl}_3)$ . Najczęściej do trawienia miedzi na obwodach drukowanych stosuje się ostatni z wymienionych czynników. Zaletą tej metody jest czystość i szybkość trawienia, nienaruszanie emulsji ochronnej, a także dostępność chlorku żelaza (III) [35].



Końcowym etapem jest złączenie na podkładzie niklowym powierzchni pól stykowych złącza krawędziowego oraz obróbka mechaniczna, zapewniająca ostateczny kształt płytki. Ponadto obwód drukowany może być zabezpieczony selektywnie nałożoną maską lutowniczą, która najczęściej jest stosowana w postaci organicznej powłoki epoksydowej, odpornej na działanie wysokiej temperatury lutowania. Maskę lutowniczą nałożoną metodą sitodruku i utwardzoną w podwyższonej temperaturze zabezpiecza powierzchnię płytki drukowanej z wyjątkiem pól lutowniczych [35].



**Rysunek II-4.** Schemat wytwarzania obwodów drukowanych dwuwarstwowych [35].

## 1.2. Regulacje prawne dot. gospodarki odpadami elektronicznymi w Polsce i Unii Europejskiej

Unia Europejska w odpowiedzi na problem wzrastającej ilości wyrzucanej przez konsumentów przestarzałych, niemodnych lub zużytych urządzeń elektrycznych i elektronicznych wprowadziła dwie dyrektywy, które do tej pory ulegały kilkukrotnie nowelizacji, co miało na celu poprawę w odpowiednim zarządzaniu gospodarką tymi odpadami. Podstawowym aktem Unii Europejskiej regulującym system zarządzania użytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym (ZSEE) jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/19/UE z dnia 04 lipca 2012r. Poprzednią była Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2002/96/WE z dnia 27 stycznia 2003 r., która wprowadziła ograniczenia substancji niebezpiecznych w nowych sprzętach elektrycznych i elektronicznych. Jednak problemem nadal jest to, że substancje niebezpieczne, takie jak tworzywa sztuczne, związki organiczne i metale będą w dalszym ciągu obecne przez wiele lat w ZSEE. Zawartość tych niebezpiecznych części składowych w odpadach jest głównym problemem podczas gospodarowania odpadami, a recykling ZSEE jest realizowany w niewystarczającym zakresie, co powoduje utratę cennych zasobów i jest wielką szkodą dla gospodarki [48,49]. Dyrektywa ta stawia sobie za cel ograniczenie liczby zużytych urządzeń elektrycznych i elektronicznych (ZSEE), a ponadto ich ponowne użycie, recykling oraz inne formy odzysku.

Na państwa członkowskie nałożono szereg obowiązków, jednym z najważniejszych jest zminimalizowanie utylizacji ZSEE jako nieposortowanych odpadów komunalnych, co ma na celu zapewnienie odpowiedniego przetwarzania tych niebezpiecznych odpadów oraz osiągnięcie wysokiego, pożądanego poziomu selektywnej zbiórki ZSEE. Do końca 2015r., zgodnie z dyrektywą pierwotną, wymagany jest poziom zbiórki selektywnej wynoszącej 4 kg ZSEE, pochodzących z gospodarstw domowych na mieszkańca w skali roku. Jednak od 2016r., po nowelizacji dyrektywy, minimalny poziom zbierania będzie wynosił 45% średniej masy sprzętu elektrycznego i elektronicznego wprowadzonego do obrotu w czasie ostatnich 3 lat. Natomiast od 2019r. minimalny roczny poziom zbiórki do osiągnięcia będzie wynosił 65% średniej masy sprzętu elektrycznego i elektronicznego wprowadzonego do obrotu w czasie ostatnich 3 lat lub 85% masy wytworzonego zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Jednak w Polsce oraz kilku innych państwach (Bułgaria, Republika Czeska, Łotwa, Litwa, Węgry, Malta, Rumunia, Słowenia, Słowacja) na zasadzie odstępstwa ze względu na niedobory niezbędnej infrastruktury oraz niski poziom zużycia sprzętu elektrycznego i elektronicznego obowiązywać będą nieco niższe

poziomy zbierania - od 14 sierpnia 2016r. minimum 40% średniej masy sprzętu elektrycznego i elektronicznego wprowadzonego do obrotu w poprzednich 3 latach, a poziom zbiórki obowiązujący w pozostałych państwach Unii Europejskiej od 2019r. (65% lub 85%), w Polsce będzie musiał być uzyskany najpóźniej do 14 sierpnia 2021r. Głównym celem selektywnego zbierania jest umożliwienie odpowiedniego przetwarzania tych niebezpiecznych odpadów.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2002/96/WE z dnia 27 stycznia 2003r. dokonała podziału zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego na 10 kategorii: wielkogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego (1), małowabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego (2), sprzęt IT i telekomunikacyjny (3), urządzenia konsumenckie (4), sprzęt oświetleniowy (5), przyrządy elektryczne i elektroniczne (6), zabawki, sprzęt rekreacyjny i sportowy (7), wyroby medyczne (8), przyrządy do nadzoru i kontroli (9) oraz automaty (10). Taki podział obowiązuje w Unii Europejskiej do 14.08.2018r., do kiedy będzie trwał tzw. okres przejściowy. Natomiast po tym czasie, czyli od 15.08.2018r. będzie obowiązywał nowy podział zużytych sprzętów elektrycznych i elektronicznych, zgodny z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/19/UE z dnia 04 lipca 2012r., na 6 kategorii:

1. Sprzęt działający na zasadzie wymiany temperatury.
2. Ekrany, monitory i sprzęt, zawierający ekrany o powierzchni większej niż 100 cm<sup>2</sup>.
3. Lamy.
4. Sprzęt wielkogabarytowy, czyli taki którego chociaż jeden z zewnętrznych wymiarów przekracza 50 cm.
5. Sprzęt małowabarytowy, czyli taki którego żaden z zewnętrznych wymiarów nie przekracza 50 cm.
6. Małowabarytowy sprzęt informatyczny i telekomunikacyjny.

Na państwa członkowskie Unii Europejskiej nałożono również obowiązek osiągnięcia wymaganych minimalnych poziomów odzysku oraz ponownego użycia i recyklingu. Dla grupy 1 i 10 docelowy wskaźnik odzysku ustalono na poziomie co najmniej 80% średniej wagi urządzenia oraz wskaźnik ponownego użycia i recyklingu części składowych, materiałów i substancji na poziomie 75% średniej wagi urządzenia. Dla ZSEE ujętych w kategorii 3 i 4 ustalono wskaźniki odpowiednio w wysokości 75% i 65% średniej wagi urządzenia, a dla ZSEE ujętych w kategoriach 2, 5, 6, 7, 9 - odpowiednio 70 i 50%. Przedstawione poszczególne wymagane poziomy odzysku i recyklingu obowiązują do 14.08.2015r. Natomiast do 15.08.2018r. dla wszystkich kategorii zużytego sprzętu

elektrycznego i elektronicznego zostają podniesione obowiązkowe poziomy odzysku i recyklingu o 5%. Po czasie przejściowym, czyli od 15.08.2018r. wymagane minimalne poziomy odzysku i recyklingu będą następujące:

- a) Sprzęt, działający na zasadzie wymiany i temperatury oraz sprzęt wielkogabarytowy - 80% recykling, 85% odzysk.
- b) Ekran, monitory i sprzęt, zawierający ekrany o powierzchni większej niż 100 cm<sup>2</sup> - 70% recykling, 80% odzysk.
- c) Sprzęt małogabarytowy oraz małogabarytowy sprzęt informatyczny i telekomunikacyjny - 55% recykling, 75% odzysk.
- d) Lampy - 80% recykling [49].

Na państwa Unii Europejskiej został nałożony także obowiązek projektowania i produkcji urządzeń elektrycznych i elektronicznych w sposób umożliwiający ich demontaż oraz odzysk. Działania te zostały również wsparte wytycznymi Dyrektywy 2002/95/WE z dnia 27 stycznia 2003r. oraz po nowelizacji Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2011/65/UE z dnia 08 czerwca 2011r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym. Na mocy ostatniej Dyrektywy państwa członkowskie Unii Europejskiej zostały zobligowane do wprowadzania do obrotu sprzętu elektrycznego i elektronicznego niezawierającego, takich substancji jak: ołów, rtęć, kadm, sześciowartościowy chrom, polibromowane bifenylole (PBB) oraz polibromowane etery difenylole (PBDE). Natomiast w przypadku materiałów jednorodnych zgodnie z dyrektywą dopuszcza się 0,1% jako maksymalną wartość koncentracji wymienionych substancji. Pod pojęciem jednorodny materiał rozumie się "jeden materiał o jednolitym składzie, albo materiał będący połączeniem materiałów, którego nie można mechanicznie rozłączyć lub rozdzielić na poszczególne materiały składowe poprzez działanie mechaniczne typu odkręcanie, przecięcie, kruszenie, mielenie i ścieranie" [50,51].

Na podstawie Dyrektyw Unijnych państwa członkowskie wprowadzają odpowiednie ustawy, które mają na celu stopniowe egzekwowanie wymagań stawianych przez Unię Europejską. W Polsce obowiązuje obecnie Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001r. oraz Ustawa o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym z dnia 21 listopada 2008r. Jednak w związku z niedawną nowelizacją Dyrektywy należy oczekiwać w niedalekiej przyszłości nowelizacji Ustawy o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym.

W 2012r. osiągnięto w Polsce poziom zbierania zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego w wysokości 32,66%, w tym poziom zbierania sprzętu z gospodarstw

domowych wynosił 30,70%. W przeliczeniu na jednego mieszkańca zebrano 3,88 kg ZSEE. Dla porównania w poprzednich latach poziom zbierania zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego w przeliczeniu na mieszkańca kształtował się w następujący sposób: 2011r. - 3,55 kg, 2010r. - 2,80 kg, 2009r. - 2,70 kg, 2008r. - 1,48 kg, 2007r. - 0,71 kg, 2006r. - 0,13 kg.

Obowiązek zbierania 4 kg na osobę ZSEE w skali roku powinien być zrealizowany w 2008r., jednak Polsce do obecnej chwili nie udało się z tego wywiązać, choć z roku na rok widoczna jest tendencja wzrostowa [12-14]. Dla porównania w wielu państwach Europy cel ten został osiągnięty już w 2008r. Największy wskaźnik dotyczący zbiórki osiągnięto w Szwecji (14,8 kg), Danii (13,9 kg), Irlandii i Austrii (9 kg) [52].

W 2012r. w Polsce przetworzono łącznie ok. 159 tys. Mg zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego, z czego największą wagę stanowiły wielkogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego (51,98%). Całkowita masa odpadów powstałych ze zużytego sprzętu poddanego procesowi recyklingu wyniosła ok. 134 tys. Mg. W największym stopniu procesowi recyklingu poddano masę odpadów powstałych ze zużytych wielkogabarytowych urządzeń gospodarstwa domowego (54,54%). Natomiast całkowita masa odpadów powstałych ze zużytego sprzętu poddanych procesowi odzysku innego niż recykling wyniosła ok. 1,03 tys. Mg, przy czym największą część stanowiły odpady powstałe ze zużytego sprzętu wielkogabarytowego gospodarstwa domowego (41,21%). W 2012r. w Polsce zostały osiągnięte wymagane poziomy odzysku i recyklingu (Tab. II-9). Natomiast masa zużytego sprzętu przekazanego do ponownego użycia wyniosła ok. 786 Mg, z czego największą masę sprzętu przeznaczonego do ponownego użycia stanowił sprzęt teleinformatyczny i telekomunikacyjny (73,24%).

**Tabela II-9.** Uzyskane poziomy odzysku i recyklingu zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego w Polsce w 2012r. [12].

<b>Grupa zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego</b>	<b>Osiągnięty poziom odzysku [%]</b>	<b>Osiągnięty poziom recyklingu [%]</b>
<b>Wielkogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego</b>	91,59	91,06
<b>Małogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego</b>	85,07	83,81
<b>Sprzęt teleinformatyczny i telekomunikacyjny</b>	87,47	86,66
<b>Sprzęt konsumencki</b>	88,28	87,40
<b>Sprzęt oświetleniowy</b>	89,11	88,03
<b>Narzędzia elektryczne i elektroniczne</b>	84,33	84,20
<b>Zabawki, sprzęt rekreacyjny i sportowy</b>	84,79	84,63
<b>Przyrządy medyczne</b>	87,22	85,92
<b>Przyrządy do nadzoru i kontroli</b>	83,88	83,48
<b>Automaty do wydawania</b>	84,31	83,74

## 2. UTYLIZACJA ODPADÓW ELEKTRONICZNYCH

### 2.1. Wybrane metody utylizacji odpadów elektronicznych

Z powodu złożonego i różnorodnego, pod względem materiałowym, składu odpadów elektronicznych bardzo ważny, ale zarazem trudny, jest dobór odpowiedniej metody przetwarzania tych odpadów. Zawartość poszczególnych składników może być istotnie zmienna nawet w tej samej grupie odpadów, dlatego też mieszanie odpadów elektronicznych z różnych kategorii może doprowadzić np. do utrudniającego skutecznego odzysku zmniejszenia udziału cennych metali. Recykling pozwala na zminimalizowanie ilości tych odpadów, co jest szczególnie ważne z punktu widzenia ich toksyczności, a efektem jest ograniczanie zanieczyszczenia gleby, wód gruntowych i powietrza. Dodatkowo odzysk metali oraz innych składników z odpadów elektronicznych pozwala na uzyskanie znacznych korzyści gospodarczych poprzez oszczędności naturalnych surowców metalonośnych.

Wydaje się, że najlepszym rozwiązaniem byłoby unieszkodliwienie odpadów elektronicznych połączone z odzyskiem energii oraz pełnym odzyskiem surowców zastępujących te, które wciąż musimy pozyskiwać ze środowiska naturalnego.

Dostępna literatura wskazuje, iż najczęściej stosowane są metody obróbki mechanicznej oraz separacji fizycznej, ponieważ są to metody proste, stosowane urządzenia do tego typu separacji są dość rozpowszechnione, i ekonomicznie opłacalne oraz powodują niską szkodliwość dla środowiska [34,53-61]. Również przez badaczy analizowane są metody pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne [6,62-78], a także metody zgazowania, pirolizy i spalania [44,70,79-81]. Metody te jednak cechuje większy koszt inwestycyjny oraz niebezpieczeństwo powstawania związków toksycznych, stanowiących odpady stałe, ciekłe i gazowe, które będzie trzeba oczyścić, co stwarza dodatkowe koszty związane z aparaturą. Jednak stosując jedynie pojedyncze wymienione metody niemożliwe jest pełne wykorzystanie potencjału surowcowego i energetycznego zawartego w odpadach elektronicznych, dlatego też badane są procesy technologiczne, których składowe procesy stanowią kombinację ww. metod [6,70,82,83].

Często analizowany proces technologiczny składa się z dwóch etapów, pierwszym z nich jest zastosowanie metod mechanicznych, a w drugiej kolejności uzyskana frakcja metaliczna poddawana jest procesom pirometalurgicznym i hydrometalurgicznym w celu odzysku poszczególnych metali. Wstępnym etapem jednak jest selektywny demontaż poszczególnych urządzeń i podzielenie poszczególnych elementów na frakcje, takie jak metale (Fe, Cu, Al, itd.), tworzywa sztuczne, ceramika, papier, drewno oraz elementy

o charakterze toksycznym, takie jak kondensatory, kompresory, baterie, monitory, obwody drukowane. Te składniki mogą być ponownie wykorzystane lub kierowane do procesu recyklingu. Po usunięciu i posortowaniu elementów, składniki zawierające metale, takie jak obwody drukowane poddane są rozdrobieniu przy użyciu strzępiarki lub młyna młotkowego. Odpowiednie rozdrobienie konieczne jest do dalszej obróbki fizycznej i procesów hydrometalurgicznych. Badania wykazały, że w celu udostępnienia całkowitej zawartości miedzi w obwodach drukowanych konieczne jest rozdrobienie materiału do uziarnienia poniżej 2 mm [57].

Do przetwarzania odpadów metodami fizycznymi najczęściej stosowane są separacje magnetyczne [34,53,57], grawitacyjne [56,58], elektrostatyczne [34,54,55,59,60] i prądowo-wirowe [53,61], w wyniku których otrzymuje się żelazo, frakcję nieżelazną (metaliczną) i frakcję niemetaliczną. Następnie uzyskana frakcja metaliczna przetwarzana jest metodą pirometalurgiczną i hydrometalurgiczną w celu odzysku poszczególnych metali, w tym szlachetnych. W porównaniu z metodą pirometalurgiczną, proces hydrometalurgiczny wymaga stosunkowo niewielkich kosztów inwestycyjnych oraz powoduje mniejsze zagrożenie dla środowiska (nie powstają gazy ani pyły zanieczyszczające powietrze) oraz pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia odzysku [6]. Dotychczas najczęściej stosowane w badaniach czynniki ługujące w procesie hydrometalurgicznym to amoniak, woda królewska, cyjanek, halogenki, tiomocznik oraz tiosiarczany [62-68]. Ponadto ekstrakcja z zastosowaniem kwasu jest najczęściej stosowana jako pierwszy etap ekstrakcji dla otrzymania w szczególności miedzi, a także metali nieszlachetnych. Ługowanie w środowisku kwaśnym zostało zbadane przy użyciu kwasów, tj. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> [69-72]. Uzyskane poszczególne wyniki badaczy świadczą o dużej efektywności przy zastosowaniu wody królewskiej, a także kwasu azotowego, gdzie uzyskano stopień ekstrakcji powyżej 95% [37,66,69,73].

Przeprowadzono również próbę ługowania w środowisku nadtlenu wodoru (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a uzyskane wyniki pozwoliły na wywnioskowanie, iż stężenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i temperatura mają największy wpływ na odzysk metali [65,74]. Również zaproponowano zastosowanie ekstrakcji w środowisku kwasu siarkowego w obecności nadtlenu wodoru, w wyniku którego uzyskano wysoki stopień ekstrakcji dla miedzi, żelaza, cynku niklu i glinu, powyżej 95% [75,76]. Jednak przeszkodą w stosowaniu nadtlenu wodoru jest stosunkowo wysoki koszt oraz wysokie zużycie, co niekorzystnie wpływa na aspekt ekonomiczny procesu [77].



Ostatnim etapem jest elektrometalurgia, która polega na otrzymaniu oraz oczyszczeniu metali przy użyciu prądu elektrycznego. W wyniku tego procesu otrzymuje się takie metale jak miedź, glin, srebro czy pallad [78].

Drugą badaną ścieżką technologiczną jest zastosowanie we wstępnym etapie procesu termicznego, tj. pirolizy, zgazowania lub spalania [43,70,79-81]. Proces ten pozwala na usunięcie części organicznej z odpadowych obwodów drukowanych, a także wydzielenie frakcji metalicznej, która w kolejnych etapach poddawana jest procesom mechanicznym, hydrometalurgicznym i pirometalurgicznym. Autorzy badali proces pirolizy próżniowej oraz w atmosferze pary wodnej, a także proces zgazowania obwodów drukowanych, co umożliwiło konwersję złożonych związków organicznych do prostszych form [43,80,81]. Jednak ze względu na to, iż w procesach pirolizy i zgazowania powstają dodatkowe substancje palne, tj. gazy, oleje, które następnie ulegają najczęściej procesowi spalania, wydaje się być najkorzystniejsze zastosowanie wprost procesu termicznego rozkładu w warunkach nadmiaru utleniacza (procesu spalania) [79].

## 2.2. Utylizacja odpadów elektronicznych w praktyce

W Polsce, jak i Unii Europejskiej najczęściej stosowane są metody demontażu mechanicznego oraz separacji fizycznej w celu przetwarzania odpadów elektronicznych. W Polsce w okresie do 31 grudnia 2012r. następująca liczba przedsiębiorców prowadziła działalność w zakresie:

- wprowadzania nowego sprzętu elektrycznego i elektronicznego - 5160,
- selektywnego zbierania - 11494,
- przetwarzania - 172,
- recyklingu - 110,
- innym niż recykling procesów odzysku - 13,
- odzysku sprzętu elektrycznego i elektronicznego - 9.

Przedsiębiorcy, prowadzący zakłady przetwarzania osiągnęli łączną zdolność przetwórczą, wynoszącą ok. 612 tys. Mg/rok, natomiast przedsiębiorcy, prowadzący działalność w zakresie recyklingu oraz innym niż recykling procesów odzysku uzyskali zdolność przetwórczą w wysokości ok. 6,1 mln Mg/rok.

Z spośród 5160 zarejestrowanych przedsiębiorców, prowadzących działalność w zakresie wprowadzania nowego sprzętu elektrycznego i elektronicznego pod koniec 2012r. jedynie 1012 samodzielnie realizowało obowiązki związane

z gospodarowaniem odpadami zużytego sprzętu, natomiast pozostałe przedsiębiorstwa korzystały ze współpracy na podstawie zawartych umów z organizacjami odzysku sprzętu elektrycznego i elektronicznego, takich zakładów jak, Biosystem Elektrorecykling (1154 umów), Auraeko (951 umów), CCR RELECTRA (829 umów), TOM (363 umów), Electro-System (311 umów), ElektroEco (211 umów), Europejska Platforma Recyklingu Polska (165 umów), Drop (162 umowy), TERRA (2 umowy) [12].

Electro-System S.A. należy do renomowanej Grupy REMONDIS działającej od lat w wielu krajach Europy i całego Świata w zakresie kompleksowej gospodarki odpadami, łącznie Grupa ta posiada pracujących 500 instalacji. Celem działania Electro-System jest organizacja kompleksowych działań związanych ze zbieraniem, przetwarzaniem, recyklingiem, odzyskiem oraz unieszkodliwianiem zużytego sprzętu elektronicznego. W skład zakładu wchodzi cztery instalacje, tj. demontażu monitorów i telewizorów, przetwarzania sprzętu chłodniczego, przetwarzania małogabarytowego sprzętu elektronicznego oraz przetwarzania zużytych źródeł światła. W każdej z tych instalacji wykorzystuje się metody mechanicznego przetwarzania. Pierwszym krokiem w odzysku małogabarytowych urządzeń elektronicznych jest usunięcie niebezpiecznych substancji w sposób bezpieczny dla środowiska. Następnie ręcznie usuwane są pozostałe substancje niebezpieczne oraz niektóre rodzaje materiałów nadających się do recyklingu. Kolejny etap obejmuje dalsze rozdrabnianie urządzeń, w taki sposób, aby możliwe było oddzielenie od siebie różnych typów surowców. Z takiego małogabarytowego sprzętu elektronicznego odzyskuje się metale (Fe, Al, Cu, itp.), tworzywa sztuczne (ABS, PS, PP itp.), obwody elektroniczne, kondensatory oraz baterie stosowane do wtórnego zastosowania [84,85].

Ponadto oprócz tych największych zakładów, zajmujących się recyklingiem i odzyskiem ZSEE, w wielu miastach Polski pracują lokalne niewielkie przedsiębiorstwa zajmujące się utylizacją i wtórnym użyciem odpadów elektronicznych.

Przykładowo w Wielkiej Brytanii w st. Helen's w 2010r. powstał zakład, zajmujący się przetwórstwem odpadów elektronicznych, do którego przewożone są materiały ze szkół, szpitali oraz różnego rodzaju przedsiębiorstw, posiadających zużyty sprzęt elektroniczny. Zakład ten jest zdolny do przerobu 120 lodówek, 60 telewizorów i 6 Mg innych drobnych materiałów elektronicznych na godzinę. Posiada nowoczesne urządzenia zdolne do przerobu sprzętu, który do tej pory trafiał na składowiska z powodu braku aparatury do jego demontażu. Firma ma taką koncepcję budowy zakładów, aby zajmować jak najmniej przestrzeni, być jak najmniej uciążliwym dla środowiska i pochłaniać jak

najmniej energii oraz być zdolnym do szybkiego demontażu zakładu i przeniesienia go w inne miejsce [86].

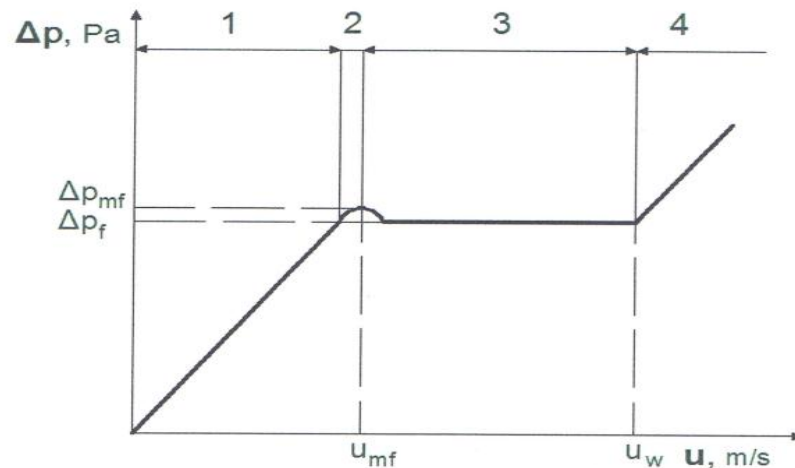
Rzadko stosowaną w praktyce utylizacji odpadów w Polsce jest metoda spalania. Obecnie w Polsce zaplanowane jest wybudowanie 12 nowoczesnych instalacji, odzyskujących energię na drodze spalania, przede wszystkim odpadów komunalnych. Dotychczas nie ma w planach, aby podjąć kroki, pozwalające na utylizację odpadów elektronicznych metodą termicznej utylizacji. Obecnie w Unii Europejskiej pracuje ok. 370 instalacji spalania różnych odpadów, w tym również niebezpiecznych. Dla porównania w Polsce istnieje jedna spalarnia odpadów komunalnych o wydajności 40 tys. Mg/rok, stanowiąca obok sortowni i kompostowni jedną z instalacji przeróbki odpadów Warszawskiego Zakładu Unieszkodliwiania Stałych Odpadów Komunalnych, pracująca od 2001r. Ponadto w Polsce pracują niewielkie, lokalne spalarnie, które służą utylizacji powstałych na miejscu odpadów, np. przyszpitalnych. W Województwie Małopolskim pracuje pięć tego typu instalacji, tj. Zakłady Sanitarne w Krakowie Sp. z o. o. Spalarnia odpadów medycznych, Spalarnia odpadów medycznych przy Szpitalu Specjalistycznym w Nowym Sączu, Stacja termicznej utylizacji osadów na terenie Oczyszczalni Ścieków Płaszów II w Krakowie, Instalacja do termicznego przekształcania osadów ściekowych Miejski Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp.z o. o. w Nowym Targu, Instalacja do termicznej obróbki odpadów przy Fabryce Osłonek Białkowych „FABIOS” w Makowie Podhalańskim. Wymienione spalarnie osiągają przepustowość poniżej 2 Mg/h, z wyjątkiem Stacji termicznej utylizacji osadów na terenie Oczyszczalni Ścieków Płaszów II w Krakowie, gdzie osiągnięta przepustowość wynosi powyżej 2 Mg/h [86].

### 3. FLUIDYZACJA JAKO METODA TERMICZNEJ UTYLIZACJI ODPADÓW

#### 3.1. Charakterystyka przepływu fluidalnego oraz procesu fluidyzacji

Fluidyzacja jest to proces dwufazowy, który polega na tym, że warstwa materiału sypkiego ułożonego na ruszcie jest doprowadzana od dołu, za pomocą strugi płynu tłoczonego, do stanu pseudo-płynnego. Tak utworzona warstwa fluidalna (pseudo-płynna) znajduje się w stanie quasi-stabilnym tylko w pewnym przedziale prędkości przepływu gazu (lub cieczy), który zależy od rozmiarów cząstek i stosunku gęstości obu faz [87-89]. Podczas przepływu cieczy lub gazu przez taki rozdrobniony materiał stały, mamy do czynienia z występowaniem dwóch faz. Pierwszą z nich jest faza rozproszona, którą stanowi określona ilość materiału stałego, natomiast druga to faza ciągła będąca gazem lub cieczą. W procesach termicznej utylizacji fazą ciągłą jest zawsze faza gazowa, przeważnie jest to powietrze, rzadziej (ze względów ekonomicznych) bywa nią czysty tlen. W tym przypadku faza ciągła (gaz) jest równocześnie źródłem jednego substratu - utleniacza, dlatego też w niniejszym rozdziale omawiany będzie przypadek fluidyzacji z zastosowaniem gazu.

Fluidyzacja, jak wspomniano wyżej, występuje tylko w pewnym zakresie prędkości liniowej fazy ciągłej. Dolnym ograniczeniem tego zakresu jest prędkość minimum fluidyzacji, natomiast górne ograniczenie to prędkość równa prędkości swobodnego opadania cząsteczek w gazie nieruchomym - będąca prędkością wywiewania. Fluidyzacja prowadzona jest zwykle w aparacie o konstrukcji pionowej, tak aby istniała możliwość przepływu czynnika fluidyzującego (gazu) od dołu do góry. Warstwa ciała stałego, która stanowi fazę rozproszoną, występuje na pewnym odcinku elementu przepływowego (rurociągu), a jej obszar od dołu wyznaczony jest położeniem dystrybutora gazu. Natomiast górna granica nie jest ściśle określona, a jej położenie zależy od ilości materiału, tworzącego warstwę fluidalną i średniej porowatości tej warstwy, która jest zależna od warunków fluidyzacji. Na odcinku elementu przepływowego, gdzie występuje złożo fluidalne, ma miejsce spadek ciśnienia związany z oporem jaki wywiera faza rozproszona na przepływający czynnik fluidyzujący (gaz). Zależność spadku ciśnienia od prędkości przepływu gazu ma charakterystyczny przebieg i może być wykorzystywany do określenia granicznych prędkości (czy skrajnych wartości przepływu) tzw. prędkości minimum fluidyzacji -  $u_{mf}$  oraz prędkości swobodnego opadania -  $u_w$  (Rys. II-5) [87,90].



**Rysunek II-5.** Spadek ciśnienia na złożu fluidalnym w zależności od prędkości przepływającego przez niego czynnika fluidyzującego [87,90].

Podczas zwiększania prędkości gazu, przepływającego przez usypany na dystrybutorze materiał stały, dochodzi do charakterystycznych zmian zachowania się tej warstwy.

W obszarze 1 (Rys. II-5), warstwa mająca wysokość minimalną -  $H_0$  oraz porowatość minimalną -  $\epsilon_0$  początkowo znajduje się w stanie nieruchomym ( $u=\Delta p=0$ ), następnie stopniowe zwiększenie prędkości gazu powoduje powolne przechodzenie ziaren warstwy w stan ruchu i następuje coraz większy spadek ciśnienia na złożu, co jest spowodowane zwiększającymi się oporami panującymi na warstwie materiału stałego.

W obszarze 2 (Rys. II-5) występuje warstwa ruchoma. Odpowiada to takiej prędkości gazu, gdy jego nadciśnienie zrówna się z ciśnieniem wywieranym przez warstwę, co powoduje rozluźnienie warstwy. Poszczególne cząstki warstwy są nadal ze sobą w kontakcie, jednak poruszają się względem siebie i ścian reaktora nieustannie zmieniając położenie. W stanie początku fluidyzacji, podczas wzrostu prędkości gazu spadek ciśnienia na złożu -  $\Delta p_{mf}$  jest największy. Stan ten charakteryzują takie wielkości jak prędkość minimum fluidyzacji -  $u_{mf}$ , porowatość minimum fluidyzacji -  $\epsilon_{mf}$  i wysokość minimum fluidyzacji -  $H_{mf}$ .

W obszarze 3 (Rys. II-5) występuje warstwa fluidalna. Ten obszar charakteryzuje się występowaniem praktycznie stałego spadku ciśnienia na złożu, niezależnego od prędkości przepływu gazu. Spadek ciśnienia jest nieco większy podczas początku fluidyzacji niż w dalszym jej ciągu. To maksimum spadku ciśnienia wiąże się z występowaniem sił wiążących między cząsteczkami. Stały spadek ciśnienia podczas fluidyzacji złoża jest zachowany, ponieważ wraz ze zwiększaniem prędkości gazu warstwa fluidalna zwiększa

swoją wysokość. Porowatość w obszarze występowania ciała stałego nie jest stała, zwiększa się w górnej części złoża stopniowo, osiągając wartość 1.

W efekcie w górnej części reaktora obserwujemy fazę rzadką, a sam reaktor musi mieć odpowiednio dobraną wysokość do danej ilości fazy stałej, aby nie dochodziło do utraty materiału stałego w skutek jego wywiewania.

Warstwa fluidalna jest warstwą pseudo-płynną, ze względu na fakt, że wykazuje zachowania takie jak ciecz. Jest to brak sztywności postaciowej, po przechyleniu naczynia zajmuje położenie poziome, wypływa przez mały otwór, a po wrzuceniu do niej elementu o mniejszej gęstości „pływa” on po jej powierzchni oraz zmierzony spadek ciśnienia jest proporcjonalny do ciężaru słupa warstwy.

W ostatnim obszarze 4 (Rys. II-5) mamy do czynienia ze zmianą charakteru przepływu. W momencie, gdy prędkość gazu w procesie fluidyzacji zrówna się z prędkością swobodnego opadania cząsteczek materiału w gazie nieruchomym -  $u_w$ , następuje przejście stanu fluidyzacji do stanu transportu pneumatycznego. Dalsze zwiększanie prędkości gazu powoduje wywiewanie materiału złoża z reaktora. Ponownie mamy do czynienia ze wzrostem ciśnienia wraz ze wzrostem prędkości liniowej gazu, przepływającego przez reaktor [87,90,91].

Najważniejsze wielkości, charakteryzujące proces fluidyzacji to dwie wspomniane wyżej prędkości, które ograniczają obszar występowania tego rodzaju przepływu, tj. prędkość minimum fluidyzacji ( $u_{mf}$ ) oraz prędkość swobodnego opadania cząsteczek materiału stałego w gazie nieruchomym ( $u_w$ ).

Prędkość minimum fluidyzacji, to taka prędkość przepływu gazu, przy której nadciśnienie gazu ( $\Delta p_{mf}$ ) zrównuje się z ciśnieniem wywieranym przez warstwę fluidalną mającą wysokość  $H_{mf}$ . Ciśnienie wywierane przez cząstki na jednostkę wysokości warstwy fluidalnej wynosi [87]:

$$\frac{\Delta p_{mf}}{H_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot g \cdot (\rho_z - \rho_g) \quad (2)$$

gdzie:  $\varepsilon_{mf}$  i  $(1 - \varepsilon_{mf})$  - porowatość i stężenie cząstek w warstwie na początku fluidyzacji;  
 $(\rho_z - \rho_g)$  - różnica gęstości ciała stałego i gazu,  $kg/m^3$ ;  $g$  - przyspieszenie ziemskie,  $m/s^2$ .

Dane literaturowe wskazują na liczne korelacje empiryczne, które pozwalają na obliczenie tych prędkości. Ich wartości wynikają z możliwych do uzyskania bardzo różnorodnych warunków fluidyzacji. Wyniki obliczeń przy pomocy tych zależności różnią się niejednokrotnie nawet o kilkadziesiąt procent. Przyjmuje się, że w zależności od tego

czy mamy do czynienia z zakresem laminarnym ( $Re_{mf} < 20$ ) czy turbulentnym ( $Re_{mf} > 1000$ ) przepływu gazu, można użyć uproszczonych wzorów, pozwalających na obliczenie prędkości minimum fluidyzacji. Dla zakresu laminarnego przyjmuje się [90,92]:

$$u_{mf} = \frac{1}{150} \cdot \frac{\varepsilon_{mf}^3}{(1 - \varepsilon_{mf})} \cdot \frac{g \cdot (\rho_z - \rho_g) \cdot d_z^2}{\eta_g} \quad (3)$$

gdzie:  $d_z$  - średnica ziarna [m];  $\eta_g$  - lepkość dynamiczna gazu [kg/ms].

natomiast dla turbulentnego:

$$u_{mf} = \sqrt{\frac{1}{1,75} \cdot \varepsilon_{mf}^3 \cdot \frac{g \cdot (\rho_z - \rho_g) \cdot d_z}{\rho_g}} \quad (4)$$

Drugą wielkością, charakteryzującą proces fluidyzacji jest prędkość swobodnego opadania cząsteczek materiału stałego w gazie nieruchomym ( $u_w$ ), po której przekroczeniu nastąpi wywiewanie materiału złoża z reaktora. Wartość tą obliczamy ze wzoru [87]:

$$u_w = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{g \cdot (\rho_z - \rho_g) \cdot d_z}{\Lambda \cdot \rho_g}} \quad (5)$$

W zależności od zakresu ruchu w jakim się znajdujemy, który określa liczba Reynoldsa:

$$Re_w = \frac{u_w \cdot d_z \cdot \rho_g}{\eta_g} \quad (6)$$

współczynnik  $\Lambda$  (współczynnik oporu) przyjmuje różne wartości. Odpowiednio, gdy  $Re_w < 2$  - zakres Stockesa:

$$\Lambda = \frac{24}{Re_w} \quad (7)$$

gdzie  $2 < Re_w < 5 \cdot 10^2$  – zakres Allena:

$$\Lambda = \frac{18,5}{Re_w^{0,6}} \quad (8)$$

gdzie  $Re_w > 5 \cdot 10^2$  – zakres Newtona:

$$\Lambda = 0,44 \quad (9)$$

Ponadto bardzo ważną wielkością charakteryzującą proces fluidyzacji jest liczba fluidyzacji -  $L_f$ , określająca stopień rozwinięcia procesu. Liczba fluidyzacji wskazuje ile razy prędkość gazu, przepływającego przez warstwę ciała stałego przekracza prędkość minimum fluidyzacji [87]:

$$L_f = \frac{u}{u_{mf}} \quad (10)$$

Przepływ gazu przez warstwę fluidalną i rozkład jej porowatości mają złożony charakter. W praktyce rzadko mamy do czynienia z fluidyzacją jednorodną, praktycznie jedynie w przypadku warstwy jedno-frakcyjnej fluidyzowanej cieczą. Charakteryzuje się ona tym, że porowatość warstwy fluidalnej jest w przybliżeniu jednakowa we wszystkich miejscach złoża. Najczęściej jednak mamy do czynienia z fluidyzacją niejednorodną, gdzie występują złoża pęcherzowe, cyrkulacyjne lub fontannowe. Za kryterium jednorodności fluidyzacji przyjmuje się wartość liczby Freuda -  $Fr_k$ :

$$Fr_k = \frac{u_{mf}^2}{g \cdot d_z} \quad (11)$$

Gdy przyjmuje ona wartość mniejszą od 1,3 mamy do czynienia z fluidyzacją jednorodną, w pozostałych przypadkach mówimy o fluidyzacji niejednorodnej [90].

### 3.2. Materiał stały tworzący złożo - fazę rozproszoną

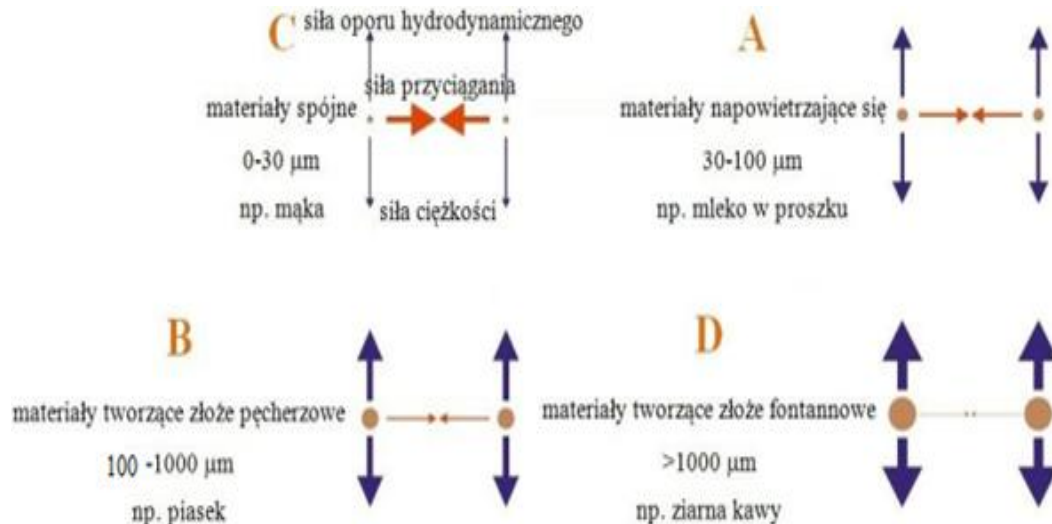
Jednym z najważniejszych zagadnień, podczas projektowania procesu fluidyzacji, jest odpowiedni dobór materiału budującego złożo fluidalne. Dobór ten jest przede wszystkim oparty o kryteria związane z charakterystyką przemiany, którą zamierza się realizować w złożu. Jako kryterium wyboru należy również uwzględnić oddziaływania wzajemne między ziarnami fazy rozproszonej oraz oddziaływania między tymi ziarnami, a fazą ciągłą (gazem) (Rys. II-6). Biorąc pod uwagę ostatnie kryterium profesor Derek Geldart stworzył klasyfikację materiałów sypkich, tzw. klasyfikację Geldarta (Rys. II-7) [93]. Faktem jest, że nie wszystkie materiały sypkie nadają się w takim samym stopniu do uzyskania stabilnego przepływu heterofazowego o charakterze fluidalnym. Stateczna warstwa fluidalna powstaje w skutek istnienia równowagi sił grawitacji (ciężkości) i oporu hydrodynamicznego, które działają w płaszczyźnie pionowej. Ponadto na ziarna działają również siły inaczej skierowane, np. siły działające w płaszczyźnie poziomej (Rys. II-6). Najważniejsza nie jest bezwzględna wielkość tych sił, a relacja między nimi. Oddziaływania wyrażone tymi siłami zmieniają zachowanie ziaren i mogą istotnie zmienić warunki i charakter przepływu.

Materiały sypkie wg Geldart'a zostały podzielone na 4 grupy (Rys. II-7). Na osi odciętych dana jest średnia średnica ziaren tworzących materiał, natomiast na osi rzędnych różnica pomiędzy gęstością ziarna tworzącego złożo i fluidyzującego go gazu.

Grupę A stanowią tzw. materiały napowietrzające się (Rys. II-7), które charakteryzują się stosunkowo małą średnicą cząstek (30-100  $\mu\text{m}$ ) i gęstością, a także



występowaniem dużej ekspansji przed rozpoczęciem przepływu pęcherzy. Występuje w nich także znaczna cyrkulacja materiału, nawet gdy pojawiają się w złożu tylko pojedyncze pęcherze gazu.



**Rysunek II-6.** Rozkład sił działających na ziarna materiału stałego podczas procesu jego fluidyzacji [90,94].

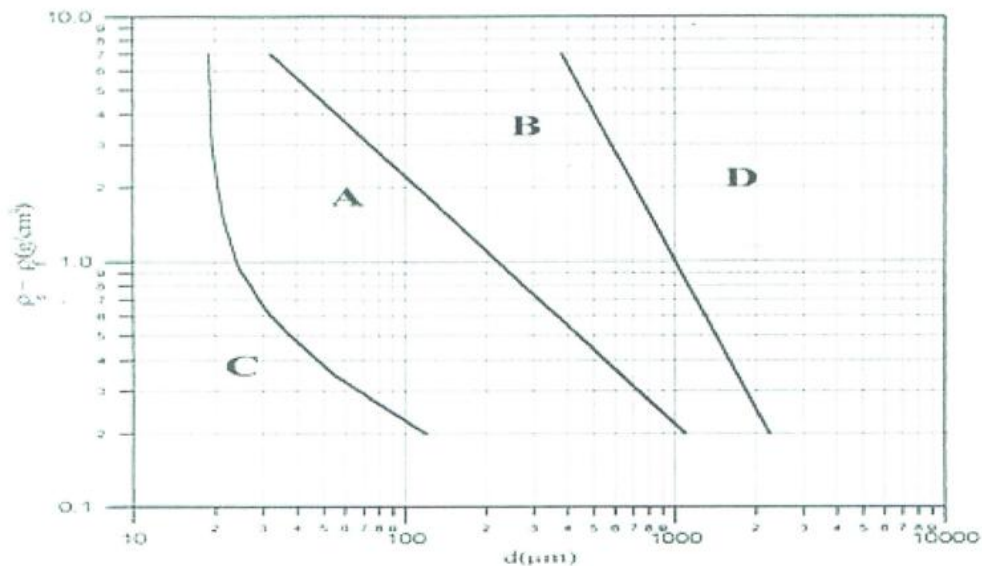
Grupę B stanowią materiały tworzące złożę pęcherzowe (Rys. II-7), które mają większą średnicę ziaren (100-1000  $\mu\text{m}$ ), przez co warstwa nie ekspanduje tak jak materiału kategorii A, lecz mimo to wykazuje intensywniejsze mieszanie. Charakteryzuje je bardzo podobna wartość prędkości minimum fluidyzacji i prędkości minimum pęcherzyzkowania. Średnica pęcherzy przechodzących przez takie złożo rośnie ze wzrostem odległości od złoża i zwiększaniem prędkości gazu.

Grupę C stanowią materiały spójne, tzw. kohezyjne (Rys. II-7), które tworzą warstwy pyłowe (średnica ziaren do 30  $\mu\text{m}$ ), mające skłonność do aglomeracji ze względu na fakt, że siły międzycząsteczkowe i elektrostatyczne przeważają nad siłami hydrodynamicznymi płynu. Dla tej grupy materiałów możliwa jest wspomagana fluidyzacja osiągnięta poprzez mechaniczną agitację, wibrację czy dodatek materiału łatwo fluidyzującego.

Z kolei grupę D stanowią materiały tworzące złożę fontannowe (Rys. II-7), które składają się z dużych cząstek o średnicy powyżej 1000  $\mu\text{m}$  i/lub dużej gęstości. Charakterystyczną cechą takiego materiału jest występowanie w nim tzw. wolnych pęcherzy, które poruszają się z prędkością mniejszą niż minimum fluidyzacji. Mają one

duże rozmiary, ze względu na to, że szybko łączą się ze sobą. Do fluidyzowania takiego złoża należy zastosować specjalne dystrybutory gazu.

Do uzyskania dobrych warunków fluidyzacji najlepszy wydaje się materiał sypki o gęstości mniejszej od  $5 \text{ g/cm}^3$  i o średnicy ziaren mieszczącej się w zakresie  $100\text{-}1000 \text{ }\mu\text{m}$  (grupa materiałów B).



*Rysunek II-7. Klasyfikacja materiałów wg Geldarta [87,93,95].*

### 3.3. Zastosowanie procesu fluidyzacji

Proces fluidyzacji znajduje liczne zastosowania w praktyce, ze względu na zalety, które wykazuje ten rodzaj przepływu angażujący w specyficzną formę ruchu stały materiał sypki, stanowiący warstwę złoża fluidalnego. Do jego zalet należy intensywne wymiana ciepła i masy pomiędzy złożem, a gazem i obiektami, znajdującymi się w nim, wyrównana temperatura w złożu, duża pojemność cieplna oraz ciągłość działania. Złoże fluidalne posiada również wady w postaci niejednorodności, jeśli mamy do czynienia, np. ze złożem pęcherzowym, ograniczenia wielkości cząstek mogące tworzyć złoże, ścierania się ziaren materiału, zużycia energii do podtrzymania procesu czy bardzo ważny, przy prowadzeniu procesu spalania w złożu fluidalnym, problem aglomeracji cząstek w wysokich temperaturach [87].

Jednak ze względu na niezaprzeczalne zalety proces fluidyzacji uzyskał szerokie zastosowanie w licznych gałęziach przemysłu, m.in. metalurgicznym, farmaceutycznym,

chemicznym, przetwórczym, oraz procesach technologicznych, takich jak suszarnictwo, odlewnictwo, mieszanie i granulowanie, transport, powlekanie, czyszczenie i inne [96].

Pierwsze zastosowania złoża fluidalnego sięgają lat 20-tych XX wieku, kiedy to Winkler zastosował proces fluidyzacji do zgazowania węgla. W 1940r. rozpoczęto prowadzenie krakingu katalitycznego w warunkach fluidalnych, po czym już w latach 60-tych wprowadzono produkcję akrylonitrylu tą metodą (proces SOHIO). Natomiast w latach 80-tych rozpoczęto prowadzenie procesów spalania z wykorzystaniem układów z cyrkulacyjnymi złożami fluidalnymi - CFB [97].

Innymi przykładami procesów powszechnie prowadzonych z wykorzystaniem reaktorów fluidyzacyjnych mogą być procesy katalizy i syntezy różnorodnych związków chemicznych, procesy krakingu, zgazowanie i odgazowanie paliw stałych, fluidalne prażenie pirytu czy redukcja rudy żelaza wodorem, kalcynacja wapna, sucha destylacja drewna, suszenie i segregacja materiałów, nagrzewanie dmuchu wielkopieczowego, powlekanie cieplne powierzchni metali, mieszanie oraz granulowanie materiałów sypkich [87]. Ważnym zastosowaniem złoża fluidalnego stanowi oczyszczanie oraz suszenie ścieków wodnych, a także powierzchni, zawierających substancje organiczne [98]. Złoże fluidalne jest również doskonałym środowiskiem dla procesu jednorodnego wymieszania i suszenia materiału ziarnistego, ale również może służyć do separacji ziaren [99].

Ze względu na obecny kierunek rozwoju procesu fluidyzacji bardzo ważne jest zastosowanie kotłów fluidalnych w procesach termicznej utylizacji różnorodnych odpadów ciekłych oraz stałych. W zależności od ciśnienia panującego w komorze spalania rozróżnia się kotły fluidalne atmosferyczne (AFBC - Atmospheric Fluidized Bed Combustion) i ciśnieniowe (PFBC - Pressurized Fluidized Bed Combustion), natomiast ze względu na stan złoża, wyróżnia się kotły fluidalne ze złożem pęcherzowym i cyrkulacyjnym.

W paleniskach fluidalnych o mocy do 25 MW powszechnie stosuje się złoża pęcherzowe (BFBC), natomiast w kotłach o wyższej mocy, do kilkuset MW, znalazły zastosowanie złoża cyrkulujące (CFBC). Ograniczeniem dla złoża pęcherzowego jest zawodność urządzeń dozujących paliwo. Tego problemu nie ma w przypadku złoża cyrkulującego, ponieważ w tym przypadku zasilanie paliwem może odbywać się w jednym lub dwóch punktach [100].

Do najważniejszych cech kotłów fluidalnych należy zmniejszona emisja tlenków azotu  $\text{NO}_x$ , co jest spowodowane wyrównanym profilem temperatury w złożu, możliwość skutecznej kontroli oraz ograniczania emisji zanieczyszczeń gazowych, tj.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ , dioksyn przez bezpośrednie podawanie sorbentów do złoża, duża pojemność cieplna złoża

umożliwiająca spalanie zawilgoconych paliw oraz uproszczony układ przygotowania paliwa. Kotły fluidalne cechują się również zwartą budową, krótkim czasem rozruchu, możliwością uzyskiwania dużych mocy oraz wysoką sprawnością spalania sięgającą 99%.

Z uwagi na fakt, że w procesie termicznej utylizacji, zwłaszcza tak złożonych materiałów stałych jak zintegrowane układy cyfrowe, istotne jest zapewnienie dobrego kontaktu ciała stałego z czynnikiem fluidyzacyjnym oraz utleniaczem, metoda wykorzystująca reaktor fluidyzacyjny jest szczególnie cenna [101].

Obecnie reaktory fluidyzacyjne wykorzystywane są do badań nad procesem termicznej utylizacji odpadów stałych, tj. tworzywa sztuczne (poliwęglany, polistyreny, polietyleny, poliamidy itp.) [102-107], biomasa [108-110], opakowania wielomateriałowe (tzw. tetrapaki) [111-113], odpady zwierzęce [114,115] czy osady ściekowe po procesie suszenia [116-118], a także złożone odpady elektroniki cyfrowej [119-121]. Wyselekcjonowane tworzywa sztuczne oraz wysuszone osady ściekowe posiadają wysoką kaloryczność, dzięki czemu możliwe jest nie tylko unieszkodliwienie tych odpadów, ale również odzysk energii w formie użytecznej. Natomiast w przypadku tetrapaków, odpadów zwierzęcych czy też odpadów elektroniki cyfrowej, oprócz osiągnięcia podstawowego celu, jakim jest utylizacja tych odpadów, możliwy jest odzysk różnych pierwiastków, co w przyszłości może być niezwykle korzystne z punktu widzenia oszczędności naturalnymi surowcami metalonośnymi.

#### 4. WYBRANE METODY OCZYSZCZANIA SPALIN

Powstające w procesie termicznej utylizacji odpadów elektronicznych zanieczyszczenia, takie jak tlenki azotu, tlenek siarki (IV), tlenki węgla, lotne związki organiczne, dioksyny, pochodne chloru i bromu, powinny być usunięte z gazów odlotowych lub ich stężenie powinno być zredukowane przed ich odprowadzeniem do atmosfery, ze względów zarówno ekologicznych, jak i prawnych.

Oczyszczanie spalin z ww. zanieczyszczeń jest szczególnie istotne w przypadku tak niebezpiecznych odpadów, jakimi są zintegrowane płyty elektroniki oraz pozostałe składowe zużytych sprzętów elektronicznych. W przypadku takich materiałów jest wysoce prawdopodobne, iż emisja niepożądanych gazów będzie na wysokim poziomie rzędu setek lub tysięcy ppm. Dlatego też w instalacjach, w których prowadzi się procesy termicznej utylizacji niezbędne jest zastosowanie systemu oczyszczania spalin, przede wszystkim z lotnych związków organicznych, oraz składników kwaśnych takich jak  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ , oraz związków organicznych z grupy polichlorowanych dibenzodioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów umownie i skrótowo określanych jako dioksyny. Tabela II-10 przedstawia normy dla poszczególnych zanieczyszczeń, które powinny być spełnione przy prowadzeniu procesu termicznej utylizacji odpadów na skalę przemysłową [122].

**Tabela II-10.** Standardy emisyjne z instalacji spalania i współspalania odpadów [122].

Standardy emisyjne w $\text{mg/m}^3$ (dla dioksyn i furanów $\text{ng/m}^3$ ), przy zawartości 11% tlenu w gazach odlotowych	
Nazwa substancji	Wartość średnia dobową
Pył	10
Substancje organiczne w postaci gazów i par wyrażone jako całkowity węgiel organiczny	10
Chlorowodór HCl	10
Dwutlenek siarki $\text{SO}_2$	50
Tlenek węgla CO	50
Tlenek węgla CO przy zastosowaniu technologii złoża fluidalnego	100 $\text{mg/m}^3$ -średnia wartość godzinowa
Tlenek azotu NO i dwutlenek azotu $\text{NO}_2$ w przeliczeniu na $\text{NO}_2$ z istniejących instalacji o zdolności przerobowej większej niż 6 Mg odpadów spalanych w ciągu godziny lub z nowych instalacji	200
Tlenek azotu NO i dwutlenek azotu $\text{NO}_2$ w przeliczeniu na $\text{NO}_2$ z istniejących instalacji o zdolności przerobowej do 6 Mg odpadów spalanych w ciągu godziny	400
Polichlorowane dibenzodioksyny i furany	Średnia z próby o czasie trwania od 6 do 8h 0,1
Metale ciężkie i ich związki wyrażone jako metal	Średnia z próby o czasie trwania od 30 min do 8h
kadm+tal	0,05
rtęć	0,05
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+W	0,5

#### 4.1. Metody redukcji dwutlenku siarki

Opracowano wiele metod ograniczania emisji dwutlenku siarki z gazów spalinowych, które opisano w literaturze, jednak nieliczne z nich znalazły zastosowanie w praktyce przemysłowej. Metody te polegają na przetwarzaniu siarki w siarczan (VI) wapnia, lub na wydzieleniu  $\text{SO}_2$  metodą chemiczną lub fizyczną. Następnie  $\text{SO}_2$  utlenia się do  $\text{SO}_3$  i przetwarza się w kwas siarkowy (VI) lub jego sole.

Najbardziej rozpowszechnionymi metodami oczyszczania spalin są metody wapieniowe, które polegają na trwałym związaniu dwutlenku siarki za pomocą związków wapnia. Ze względu na sposób podania sorbentu do komory spalania oraz odebrania produktu odsiarczania, wśród obecnych metod można wyróżnić suche (stosowane w kotłach pyłowych i fluidalnych), półsuche oraz mokre. Metody mokre wymagają wysokich nakładów inwestycyjnych gwarantując wysoką skuteczność odsiarczania spalin (powyżej 90%) i stabilny produkt po odsiarczeniu spalin w postaci gipsu. Metody półsuche charakteryzują się mniejszymi nakładami inwestycyjnymi, a także mniejszą skutecznością odsiarczania spalin w porównaniu z metodami mokrymi i co jest największą wadą, niestabilnym odpadem w postaci siarczanu (IV) wapnia. Natomiast metody suche wymagają najmniejszych nakładów inwestycyjnych pozwalając osiągać mniejszą, lecz zadawalającą skuteczność odsiarczania spalin dając jednocześnie stabilny produkt w postaci anhydrytu. Posiadają one wiele zalet, zwłaszcza w porównaniu do metod mokrych. Przede wszystkim nie jest wymagane chłodzenie dużych ilości gorących gazów spalinowych i następnie podgrzewania gazów odlotowych wprowadzanych do komina. Ponadto metody suche nie stwarzają problemów wynikających z operowaniem roztworami czy zarastaniem aparatury przez powstające osady. Metody suche są proste technologicznie i mniej energochłonne. Metody te preferowane są zwykle dla mniejszych źródeł emisji  $\text{SO}_2$ . Obecnie w przemyśle najczęściej stosuje się mokrą metodę wapienną, bo aż w 90% przypadków instalacji odsiarczania [123,124].

##### 4.1.1. Metody mokre

Metody mokre polegają na bezpośrednim kontakcie w absorberze, wcześniej odpylonych spalin, z roztworem sorbentu. Zostało opracowanych wiele metod mokrych, takich jak metoda dwualkaliczna, magnezowa, absorpcji katalitycznej czy amoniakalna, jednak najczęściej ze względu na złożone technologie, energochłonność oraz wysokie koszty inwestycyjne są stosowane incydentalnie w przemyśle [124,125].

Metoda dwualkaliczna to proces wieloetapowy, w którym jako sorbent  $\text{SO}_2$  stosuje się roztwór węgla sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lub zasady sodowej  $\text{NaOH}$ . Natomiast w celu regeneracji roztworu poabsorpcyjnego dodaje się do niego zawiesinę  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  lub  $\text{CaCO}_3$ , w wyniku czego wytrącają się nierozpuszczalne, uwodnione siarczany (IV) i (VI) wapnia ( $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Absorbent poddawany jest zmiękczeniu (regeneracji) poprzez uzupełnienie strat sodu oraz wytrącenie nadmiaru wapnia. W metodzie tej uzyskuje się sprawność odsiarczania w granicach 90-95% przy odpowiednich warunkach prowadzenia procesu. Istotnym problemem jest ilość powstających odpadów, ok. 3-4 kg/kg  $\text{SO}_2$ , oraz obecność rozpuszczalnych soli sodu w odpadzie, co powoduje problemy ze składowaniem [123,124,126].

Metoda magnezowa polega na absorpcji dwutlenku siarki w wodnej zawieszynie tlenku magnezu  $\text{MgO}$  i wodorotlenku magnezu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Zawiesina poreakcyjna poddawana jest procesowi separacji i otrzymuje się uwodnione siarczany (IV) i (VI) magnezu oraz tlenek magnezu. Następnie prowadzony jest proces kalcynacji, w wyniku którego otrzymane suche gazy zawierające 5-15% obj.  $\text{SO}_2$  są surowcami do produkcji kwasu siarkowego (VI) lub siarki elementarnej. Natomiast zregenerowany tlenek magnezu po uzupełnieniu strat (ok. 5%) wraca do obiegu absorpcyjnego. Metoda magnezowa może być stosowana nie tylko do absorpcji  $\text{SO}_2$ , ale również częściowo tlenków azotu  $\text{NO}_x$  oraz  $\text{HCl}$ . W tej metodzie skuteczność odsiarczania może osiągnąć nawet 99%. Jednak najistotniejszą wadą tej metody jest złożona jej technologia oraz duża energochłonność [125-128].

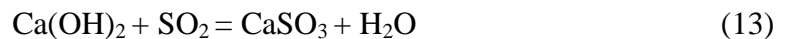
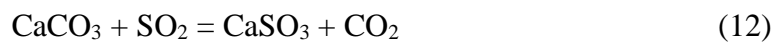
Metoda absorpcji katalitycznej polega na absorpcji  $\text{SO}_2$  w rozcieńczonym roztworze kwasu siarkowego i równoczesnym utlenieniu powstających jonów siarczanu (VI) do kwasu siarkowego. Proces utleniania prowadzi się powietrzem w obecności jonów żelaza lub manganu jako katalizatorów. W wyniku procesu uzyskuje się gips, a roztwór jest zwracany do absorpcji. Stosując tą metodę można osiągnąć 85-95% odsiarczenia gazów, natomiast wadą są wysokie koszty związane z zastosowaniem katalizatorów [124].

Metody amoniakalne polegają na absorpcji  $\text{SO}_2$  w wodzie amoniakalnej, w wyniku czego uzyskiwany jest niestabilny siarczan (IV) amonu, który następnie jest rozkładany przy użyciu kwasu siarkowego, azotowego lub fosforowego otrzymując odpowiednie sole o wartości nawozowej oraz  $\text{SO}_2$ . Rozkład  $(\text{NH}_4)\text{SO}_3$  można również prowadzić pod ciśnieniem w autoklawie, bądź też w piecu Clausa, w efekcie których otrzymuje się siarkę elementarną. Skuteczność tej metody wynosi ok. 90-95%, jednak ze względu na wysokie koszty inwestycyjne, takie jak elementy konstrukcyjne wykonane ze specjalnej stali,



zapobiegające korozji, czy absorbent (amoniak), sprawia, że metoda amoniakalna jest nieopłacalna [124-127,129].

Pośród metod mokrych istnieje wiele metod oraz ich modyfikacji, jednak najpowszechniej stosowaną jest metoda wapienna ze względu na dużą wydajność procesu odsiarczania (powyżej 90%), dużą skuteczność odpylania (~60%) oraz prostotę urządzeń i instalacji, stosunkowo niskie koszty oraz uzyskiwany produkt finalny posiadający wartość handlową. Otrzymywany wysokiej czystości gips syntetyczny stosowany jest do produkcji płyt kartonowych i innych wyrobów gipsowych. Metoda wapienna wykorzystuje w charakterze absorbentu wodną zawiesinę węglanu wapnia  $\text{CaCO}_3$  (wapniaka) lub zasady wapiennej  $\text{Ca(OH)}_2$  o stężeniu ~15% i  $\text{pH}=5,0-6,7$ . Zaadsorbowany w roztworze wodnym  $\text{SO}_2$  tworzy jony siarczanu (IV)  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ , które reagują z jonami wapnia  $\text{Ca}^{2+}$ , a także z rozpuszczonym tlenem dając nierozpuszczalne siarczany (IV) i (VI) wapnia. Proces ten przedstawiają poniższe reakcje:



W roztworze wytrącają się nierozpuszczalne, uwodnione sole  $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Produktem końcowym jest szlam zawierający siarczany (IV) i (VI) wapnia oraz nieprzereagowany sorbent. Szlam ten w większości przypadków tworzy odpad (ok. 3 kg szlamu na 1 kg  $\text{SO}_2$ ), który jest odprowadzany na składowiska. Ponadto z zastosowaniem węglanu wapnia można usuwać tlenki azotu, z wyjątkiem  $\text{NO}$ , a także  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  czy  $\text{HF}$ . Problemem związanym z tlenkami azotu jednak jest fakt, iż głównym produktem utleniania azotu jest  $\text{NO}$ , który słabo rozpuszcza się w wodzie. Dlatego też skuteczność tej metody do usuwania tlenków azotu jest niewielka [124,130].

Ze względu na duże ilości powstających odpadów stosuje się dodatkowe utlenienie szlamu reakcyjnego powietrzem, co przedstawia reakcja:



Proces zachodzi w środowisku kwasu siarkowego ( $\text{pH}=4,6-6,0$ ), w obecności katalizatorów, którymi są jony metali o zmiennej wartościowości:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , i in. Proces utleniania zachodzi w temperaturze  $40-60^\circ\text{C}$  i w czasie ok. 3h osiąga się stopień utlenienia 80-90%. W wyniku tego dodatkowego procesu otrzymuje się ok. 3 kg gipsu na 1 kg  $\text{SO}_2$  [124,127,130].

#### 4.1.2. Metody suche

Wspólną cechą metod suchych jest to, że procesy wiązania chemicznego SO<sub>2</sub> przebiegają w stanie suchym w układzie gaz-ciało stałe, a produkty odsiarczania również otrzymuje się w stanie suchym.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą suchą odsiarczania spalin również w technice fluidalnej jest metoda FSI (Furnance Sorbent Injection), która polega na wdmuchiowaniu sorbentu do komory spalania. Taki sorbent może być podawany za pomocą transportu pneumatycznego ze zbiorników, przy użyciu dmuchaw transportowych bądź też wraz z paliwem po wcześniejszym zmieszaniu go z tym surowcem. Jako sorbent w suchej metodzie FSI może być stosowany zmielony kamień wapienny, tlenek wapnia, wapno hydratyzowane, dolomity lub inne związki alkaliczne. W warunkach spalania reakcja ta nie przebiega stechiometrycznie, a stopień wykorzystania wapnia w sorbencie nie przekracza 30%. Aby osiągnąć ponad 80% skuteczności odsiarczania spalin istnieje konieczność zużycia nadmiarowej ilości sorbentu, zwykle w stosunku molowym Ca/S=3/2 [124,130,131]. Węglan wapnia wprowadzony do komory rozpada się na tlenek wapnia i dwutlenek węgla. CaO ulega reakcji z SO<sub>2</sub>, tworząc najpierw siarczan (IV) wapnia, a następnie po utlenieniu siarczan (VI) wapnia.



W wyniku krótkiego czasu przebywania ziaren sorbentu w komorze spalania, tylko część tlenku wapnia ma czas przereagować z dwutlenkiem siarki w temperaturze optymalnej dla zachodzenia reakcji, chcąc uzyskiwać wysokie skuteczności odsiarczania spalin, należy używać bardzo reaktywnych wapieni, które w krótkim czasie są w stanie związać jak największe ilości dwutlenku siarki [132-134]. Jednak w ostatnich latach największe znaczenie zyskały sorbenty węglowe. Są to różnego rodzaju węgle aktywne oraz koksiki aktywowane.

Przykładem tej metody jest proces Bergbau-Forschung, który polega na absorpcji SO<sub>2</sub> ze spalin na specjalnym koksie aktywnym otrzymanym z węgla kamiennego. W koksie zachodzi utlenianie SO<sub>2</sub> do SO<sub>3</sub> tlenem zawartym w spalinach, a następnie kondensacja z parą wodną do kwasu siarkowego, który jest zatrzymywany w porach sorbentu. Regeneracja sorbentu przeprowadzana jest w desorberze, w którym mieszany jest z piaskiem w temperaturze ok. 750°C. Koncentracja wydzielonego SO<sub>2</sub> w gazach odlotowych z absorbera wynosi 20-30%, taka ilość może być wykorzystana do produkcji kwasu siarkowego, siarki elementarnej. Proces ten może być również połączony

z usuwaniem  $\text{NO}_x$ , poprzez dodatek do gazów amoniaku, zachodzi wtedy redukcja  $\text{NO}_x$  do  $\text{N}_2$ . Stosując sorbenty węglowe możliwe jest również usuwanie innych składników kwaśnych, takich jak  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ , a także lotnych związków organicznych, tlenku węgla (II) oraz dioksyn [124,127,135,136].

#### 4.1.3. Metody półsuche

Ostatnią grupą sposobów odsiarczania są metody półsuche, których charakterystyczną cechą jest stosowanie mokrego sorbentu, natomiast produkt odbierany jest w postaci suchej.

Przykładowa metoda to odsiarczanie w procesie suszenia rozpyłowego, w czasie którego zachodzi jednocześnie absorpcja  $\text{SO}_2$  w kroplach rozpylonego roztworu alkalicznego i odparowanie wody. Roztwór alkaliczny stanowią roztwory sody  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lub  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  i zawiesiny  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Chociaż roztwory sody dają większą skuteczność odsiarczania, to zwykle stosuje się zawiesinę  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o zawartości 15-25% mleka wapiennego, która jest tańsza i lepiej rozpuszczalna w wodzie. Otrzymuje się produkt stały w postaci sproszkowanej, zawierający produkty odsiarczania, nieprzereagowane reagenty oraz popiół lotny, które są unoszone strumieniem wilgotnego odsiarczonego gazu i wychwytywane w filtrze tkaninowym lub elektrofiltrze. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymuje się proszek  $\text{CaSO}_3$  i  $\text{CaSO}_4$  [123,124,126].

Metoda półsucha stosowana w technice fluidalnej to metoda FOOG. Polega ona na fluidalnym odsiarczaniu połączonym z odpylaniem spalin i granulowaniu wydzielonego pyłu. Proces odsiarczania inicjuje natrysk na złożę wolnego roztworu alkalicznego  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Krople i warstewki tego roztworu reagują w całej objętości złoża z  $\text{SO}_2$  ze spalin, gdzie jednocześnie ulegają suszeniu i tworzą powierzchnie wydzielonych cząstek aerozolowych. Skuteczność odsiarczania metodą FOOG kształtuje się na poziomie 40-80% [123,125-127,131].

#### 4.2. Metody redukcji tlenków azotu

Metody ograniczenia emisji tlenków azotu najczęściej stosowane w przemyśle, w warunkach procesowych, w których strefie spalania stosuje się nadmiar utleniacza, dzieli się na pierwotne i wtórne.

Metody pierwotne prowadzone są w taki sposób, że proces redukcji odbywa się w reaktorze, w którym zachodzi spalanie. W praktyce przemysłowej najczęściej stosowane są dwie metody, selektywna redukcja niekatalityczna - SNCR oraz reburning.

Metoda SNCR polega na podawaniu w odpowiednio dobranych ilościach amoniaku lub mocznika w obszar gazów odlotowych. Substancje te przekształcają się w rodniki  $\text{NH}_3$ , które z kolei reagują z tlenkiem azotu (II), czego efektem jest redukcja do  $\text{N}_2$ . Proces z zastosowaniem amoniaku prowadzi się w zakresie temperatur 770-1000°C, natomiast w przypadku mocznika pierwszy etap procesu (rozkład mocznika) przebiega w zakresie temperatur 300-620°C. W metodzie tej ważne jest zachowanie odpowiedniej temperatury, ponieważ powyżej 1100°C sporej szybkości nabiera utlenianie amoniaku, w wyniku którego powstawać mogą znaczące ilości NO, co opisuje reakcja sumaryczna:



Dobierając w procesie odpowiednią ilość dodawanego amoniaku oraz zakres temperatury, w którym jest on prowadzony, możliwe jest osiągnięcie redukcji NO nawet do ok. 70% [137,138]. Przy użyciu metody SNCR w praktyce, częściej stosuje się mocznik jako źródło rodników  $\text{NH}_3$  niż amoniak. Takie postępowanie wynika z trudności technicznych oraz ryzyka przechowywania znacznych ilości amoniaku, który w przypadku przedostania się do atmosfery tworzy mieszkę wybuchową.

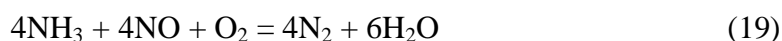
Technologia reburning'u polega na wprowadzaniu paliwa węglowodorowego w obszar, w którym przebywają spaliny, co wiąże się z utworzeniem tam dodatkowej strefy, gdzie przebiegają reakcje pomiędzy wprowadzonym paliwem reburning'owym, a tlenkami azotu [139]. Paliwami reburning'owymi stosowanymi powszechnie są paliwa gazowe tj. propan, butan czy gaz ziemny [140-143]. Znajdują one duże zastosowanie w tym procesie, ponieważ można je w sposób prosty wprowadzać do strefy reburning'u. Kiedy jako paliwo wtórne stosuje się propan, proces można przedstawić za pomocą ogólnego równania reakcji chemicznej:



Koniecznym warunkiem dla przeprowadzenia reburning'u jest zachowanie warunków stechiometrycznych lub redukcyjnych, tak aby jej obszar był bogaty w paliwo

wtórne. Współczynnik nadmiaru powietrza w strefie reburning'u powinien być mniejszy od 1, a najlepiej aby mieścił się w zakresie 0,7-0,9. Jednak w przypadku niedoboru tlenu w strefie redukcji tlenków azotu, powstają znaczne ilości tlenku węgla (II) i lotnych związków organicznych, które nie ulegają dalszemu utlenieniu. Dlatego też stosuje się trzecią strefę, ponad strefą reburning'u, gdzie wprowadzane jest dodatkowe powietrze w ilości pozwalającej na dopalenie tych związków. Temperatura w strefie reburning'u zazwyczaj utrzymywana jest na poziomie 940-1380°C. Ponadto istotnym parametrem wpływającym na przebieg procesu jest czas przebywania reagentów w strefie redukcyjnej potrzebny do zajścia procesu, który wynosi 1-2 s [144,145]. Wykorzystanie reburning'u do obniżenia emisji tlenków azotu, wydaje się być w porównaniu do metody SCR technicznie prostsze, bezpieczniejsze oraz bardziej ekonomiczne, ponieważ nie ma tu potrzeby stosowania drogich reagentów. Natomiast stopień redukcji stężenia tlenków azotu w zależności od zastosowanych parametrów wynosi od 50% do 80% [146,147].

Metody wtórne to natomiast takie, w których redukcję tlenków azotu prowadzi się w oddzielnych reaktorach (instalacjach). Najczęściej stosowana w praktyce jest selektywna katalityczna redukcja - SCR, którą prowadzi się za komorą spalania. Proces redukcji tlenku azotu (II) NO do N<sub>2</sub> przeprowadza się podobnie jak w technologii SNCR, poprzez wprowadzenie do strefy gazów odlotowych dobranych ilości amoniaku lub mocznika. Dodatkowo w przypadku metody SCR proces prowadzony jest na katalizatorze, co ma na celu zmniejszenie energii aktywacji reakcji prowadzących do N<sub>2</sub>. Katalizatory stosowane w technologii SCR to: platynowe, wolframowo-wanadowe, osadzone na nośnikach którymi są: TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz zeolity [148,149]. W szczególności, gdy proces redukcji zachodzi na katalizatorze platynowym, przedstawiają go reakcje:



W przypadku tej metody stopień redukcji tlenków azotu wynosi ok. 90%, i zależy od aktywności i rodzaju katalizatora oraz temperatury procesu. Największą wadą tej metody są koszty inwestycyjne, ze względu na stosowanie oraz zużywanie się katalizatorów [150].

### 4.3. Metody redukcji tlenu węgla (II) i lotnych związków organicznych

Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenu węgla (II) oraz lotnych związków organicznych prowadzi się metodami adsorpcji i absorpcji opisanymi w rozdziale II - 4.1. Jednak w tych metodach zdolność do oczyszczania gazów maleje ze wzrostem temperatury, a spore trudności sprawiają gazy zapyłone oraz stanowiące mieszaninę różnych zanieczyszczeń o złożonym składzie. Jeżeli stężenia gazów są małe (poniżej 0,3% obj.) i odzysk ich jest ekonomicznie nieopłacalny, lecz toksyczność jest na tyle duża, że oczyszczenie jest konieczne to zastosowanie znajdują metody płomieniowego lub katalitycznego spalania (dopalenia) w dodatkowej komorze dopalającej.

Celem procesu spalania organicznych zanieczyszczeń gazowych jest przekształcanie ich, w możliwie jak najwyższym stopniu, w substancje obojętne lub mniej toksyczne niż pierwotnie, czyli utlenienie do dwutlenku węgla  $\text{CO}_2$ . Spalanie w odpowiednio dobranych warunkach pozwala również na redukcję dioksyn, cyjanowodoru HCN, tlenków azotu  $\text{NO}_x$  oraz związków siarki  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{SO}_2$  [123].

Spalanie w płomieniu może być realizowane bezpośrednio lub na drodze spalania termicznego. Pierwszy sposób stosuje się w przypadku, gdy stężenie zanieczyszczeń palnych jest wystarczająco duże, a kaloryczność gazów jest nie mniejsza niż  $3800 \text{ kJ/m}^3$ . Jednak przy małych stężeniach metoda ta jest nieopłacalna ekonomicznie oraz stwarza szereg niebezpieczeństw związanych z możliwością eksplozji w komorze spalania i przedostawaniem się zanieczyszczeń do środowiska. Dlatego w celu neutralizacji zanieczyszczeń o małym stężeniu stosuje się spalanie termiczne, które prowadzone jest dla gazów o kaloryczności mniejszej niż  $2000 \text{ kJ/m}^3$ . Metoda ta wymaga doprowadzenia dodatkowego paliwa gazowego lub ciekłego, co powoduje zwiększenie kosztów spalania. Jeżeli jednak kaloryczność gazów odlotowych mieści się w granicach  $2000\text{-}3800 \text{ kJ/m}^3$ , to dodaje się niewielkie ilości paliwa.

Proces spalania zanieczyszczeń prowadzi się w temperaturze nie niższej niż  $1000^\circ\text{C}$  i przy odpowiednim nadmiarze powietrza, wówczas większość składników organicznych ulega rozkładowi i utlenieniu. Skuteczność redukcji gazów organicznych zależy od warunków występujących w komorze spalania, na przykład od stosowanych palników. W komorze powinno następować dokładne wymieszanie paliwa, powietrza oraz gazów oczyszczanych. W ten sposób uzyskuje się równomierny rozkład temperatury i duży stopień przemiany rozkładanych gazów. Dzięki temu można równocześnie ograniczać emisję tlenków azotu powstających w płomieniu [123,130,151].

Często stosowaną metodą jest dopalanie katalityczne, dzięki której można osiągnąć duży stopień redukcji składników znajdujących się w gazach odlotowych w znacznie niższej temperaturze niż przy spalaniu płomieniowym. Istotną cechą w wyborze dobrego katalizatora jest jego aktywność oraz stabilność w warunkach procesu, a także odporność na zatrucie substancjami występującymi w gazach odlotowych. W wielu instalacjach stosuje się katalizatory, których aktywnym składnikiem jest platyna, w postaci drobnokrystalicznej, osadzona na nośnikach o dużej powierzchni właściwej. Katalizatory te są aktywne w stosunkowo niskiej temperaturze, od 300°C do 600°C. Katalizatory zawierające metale szlachetne (platyna, rod) powszechnie katalizują wiele reakcji zachodzących w spalinach, takich jak utlenianie tlenku węgla (II) i lotnych związków organicznych, a także redukcję oraz rozkład tlenku azotu (II) i dioksyn. Jednak ze względu za wysoką cenę metali szlachetnych stosuje się także tańsze, choć mniej aktywne, katalizatory zawierające tlenki różnych metali, takich jak miedzi, niklu, chromu, wanadu, cynku i innych [130].

Metoda spalania katalitycznego polega na tym, że gazy odlotowe przepuszczane są przez reaktor ze złożem katalitycznym, w którym w odpowiedniej temperaturze następuje utlenienie substancji (CO, LZO). Tak oczyszczone gazy odlotowe odprowadzane są z aparatu. W rzeczywistości ze względów technologicznych, konstrukcyjnych i eksploatacyjnych urządzenia takie są znacznie bardziej skomplikowane [151].

#### **4.4. Metody redukcji dioksyn**

W dostępnej obecnie literaturze naukowej dużą uwagę przywiązuje się do procesów kontrolowanego spalania odpadów, stanowiących podstawowe źródło polichlorowanych dibenzodioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów w środowisku naturalnym [152-156], którym przypisuje się rakotwórcze i mutagenne działanie [157-161].

Nowoczesne systemy oczyszczania gazów odlotowych z dioksyn oparte są przede wszystkim na katalitycznych procesach utleniania związków organicznych oraz na katalitycznym odchlorowaniu związków organicznych. Metody usuwania zanieczyszczeń poprzez proces spalania płomieniowego lub katalitycznego zostały przedstawione w rozdziale II - 4.3.

Sam proces spalania gazów odlotowych w komorze dopalającej ma na celu rozkład znajdujących się w nich dioksyn oraz ich prekursorów. Istnieje uzasadnione niebezpieczeństwo ponownego tworzenia się dioksyn w niższych temperaturach, dlatego też aby takiej sytuacji uniknąć konieczne jest szybkie chłodzenie gazów oraz krótki czas

ich przebywania (poniżej 2 s) w zakresie temperatury od 600°C do 200°C. Najlepszym sposobem jest zastosowanie komory natryskowej, w której mieszanina wody i powietrza w przeciwnym kierunku zrasza strumień gazów odlotowych. Stosowanie takich technologii w obecnie budowanych spalarniach skutkuje emisją dioksyn  $< 0,1 \text{ ng/m}^3$  gazów spalinowych (w odniesieniu do tzw. współczynnika toksyczności), co spełnia bardzo wygórowane wymagania niskiego poziomu emisji dioksyn [162,163].

Ze względu na to, że emisja dioksyn jest związana z wysoką emisją pyłów, niezbędne jest zastosowanie instalacji odpylającej. Odpylenie gazów odlotowych jest konieczne również ze względu na stosowanie metod odsiarczania, które wymagają wcześniejszego usunięcia pyłów z tych gazów. W celu odpylania gazów odlotowych stosowanych jest kilka metod, w których różnego rodzaju siły i pola działają na cząstki ciała stałego powodując ich ruch oraz wydzielenie ze strumienia gazu. Odpylaczymi najczęściej stosowanymi, ze względu na dużą skuteczność oraz prostotę konstrukcji, są cyklony, elektrofiltry oraz odpylacze tkaninowe.

Cyklony to odpylacze, w których do wytrącenia pyłu wykorzystuje się siłę odśrodkową, jaką nadaje jej wirujący strumień gazu. Zapyłony gaz jest doprowadzany do cyklonu stycznie do obwodu urządzenia, co powoduje powstanie wewnątrz wiru i działanie siły odśrodkowej. Pod działaniem tej siły cząstki pyłu uderzają o ścianę cyklonu i tracą dużą część energii kinetycznej, co w efekcie powoduje ich wytrącenie ze strumienia gazu. Tak wydzielone pyły opadają po ściankach odpylacza i gromadzą się w jego dolnej części, skąd są usuwane na zewnątrz za pomocą odpowiedniego systemu odbieralników. Tą metodą najłatwiejsze jest wydzielenie pyłów o dużych rozmiarach. Natomiast uzyskiwana sprawność odpylenia wynosi 75-90%. Dodatkowo można zwiększyć skuteczność odpylania poprzez zastosowanie tzw. multicyklonów, czyli szeregu cyklonów połączonych w system w jednym urządzeniu.

Elektrofiltry to odpylacze elektrostatyczne, których działanie polega na naładowaniu cząstki pyłu ładunkiem elektrostatycznym, następnie skierowaniu cząstki za pomocą pola elektrostatycznego do elektrody zbiorczej i usunięciu cząstki. Zapyłony gaz odlotowy przepływa przez elektrofiltr pomiędzy elektrodą dodatnią i ujemną. Wytworzone pole elektryczne powoduje jonizację płynącego gazu oraz cząstek pyłu. W ten sposób naładowane cząstki pyłu spływają w kierunku jednej z elektrod, tzw. osadczej, na której ładunek ulega zubożeniu. W skutek czego wydzielone na elektrodzie cząstki pyłu opadają na dno leja osadczego i są usuwane z urządzenia.



Elektrofiltry umożliwiają usuwanie cząstek o szerokim zakresie średnic, dużą skuteczność uzyskuje się nawet w przypadku bardzo małych cząstek poniżej 1  $\mu\text{m}$ . Uzyskiwana sprawność odpylania jest bardzo wysoka, sięga nawet powyżej 99,5%.

Działanie odpylaczy filtracyjnych polega na przepuszczaniu gazu przez przegrodę filtracyjną, na której osadzają się pyły. W miarę upływu czasu na przegrodzie gromadzi się coraz więcej cząstek pyłu, tworząc warstwę filtracyjną. Grubość tej warstwy stopniowo wzrasta, a wraz z nią rosną opory przepływu gazu przez filtr. Dlatego też kiedy spadek ciśnienia na filtrze osiągnie dużą wartość, warstewka pyłu zgromadzona na jej powierzchni musi zostać usunięta. W tym przypadku proces odpylania ma więc charakter okresowy, cykle odpylania i regeneracji przegrody filtracyjnej muszą być powtarzane. Najczęściej spośród odpylaczy filtracyjnych stosowane są filtry tkaninowe, gdzie jako przegroda filtracyjna stosowane są tkaniny bawełniane, wełniane, elanowe i stylonowe. Filtry tkaninowe należą do najbardziej skutecznych odpylaczy. Pozwalają one na usuwanie cząstek pyłu o bardzo małych średnicach, nawet poniżej 0,5  $\mu\text{m}$ .

Często stosowanym odpylaczem jest również komora osadcza (odpylacz grawitacyjny), która stosowana jest do usuwania ze strumienia gazów cząstek pyłu o największych średnicach w ramach procesu wstępnego odpylania, a następnie gazy kierowane są do cyklonów i elektrofiltrów. Zmniejsza się w ten sposób obciążenie kolejnych systemów odpylania i poprawia ogólną sprawność całego układu odpylającego. Skuteczność odpylania komór osadczych i innych odpylaczy grawitacyjnych jest niewielka, wynosi zaledwie 40-70% [127,151].

W celu usuwania i niszczenia dioksyn wymagane są systemy katalitycznego utleniania i odchlorowania lub w ostateczności wielostopniowe filtry adsorpcyjne w połączeniu z bardzo sprawnie działającymi urządzeniami odpylającymi [163].

### III. CEL I ZAKRES PRACY

#### 1. CEL PRACY

Celem badań w prezentowanej rozprawie jest opracowanie technologii termicznej utylizacji wybranych odpadów elektronicznych w reaktorze ze stacjonarnym złożem fluidalnym oraz odzysk wytypowanych metali.

Do celów badawczych zostaną zastosowane dwa rodzaje odpadów elektronicznych, tj. zintegrowane płyty elektroniki, pochodzące ze zużytego sprzętu informatycznego (komputery osobiste, routery, projektory) oraz zużyty sprzęt telekomunikacyjny (telefony komórkowe). Obwody drukowane z podzespołami elektronicznymi, ze względu na ciągły rozwój technologii, są obecnie powszechnie stosowane praktycznie w każdym urządzeniu. Zużyte płyty elektroniki ze względu na ich skład chemiczny stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego i ludzkiego zdrowia, a przez dużą zawartość metali, np. miedzi stanowią cenny materiał do odzysku metali. Ponadto coraz krótszy okres żywotności, takich sprzętów jak komputery osobiste czy telefony komórkowe powoduje, że ilość tego rodzaju odpadów elektronicznych będzie coraz szybciej przyrastała. Analiza literatury wskazuje, iż w obecnej chwili nie ma w Polsce wdrożonych odpowiednich instalacji ani technologii pozwalających na termiczne unieszkodliwianie odpadów elektronicznych przy jednoczesnej możliwości odzysku metali. Dotychczas również nie podjęto badań nad procesem termicznej utylizacji tak złożonych materiałów, jakimi są odpady elektroniczne, w urządzeniu ze złożem fluidalnym.

W proponowanych w niniejszej pracy rozwiązaniach technologicznych wspólnym, pierwszym etapem jest proces termicznej utylizacji w reaktorze fluidyzacyjnym. Natomiast w celu odzysku wybranych metali z odpadów elektronicznych, jako drugi etap proponuje się metody separacji fizycznej, w przypadku telefonów komórkowych oraz proces ekstrakcji w środowisku zasadowym i kwaśnym, w przypadku zintegrowanych płyt elektroniki, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego.

## 2. ZAKRES PRACY

Badania przeprowadzone w ramach przedstawianej pracy podzielono na cztery etapy.

Pierwszym z nich jest odpowiednie przygotowanie dwóch rodzajów odpadów elektronicznych, tj. zużytych obwodów drukowanych z podzespołami elektronicznymi, pochodzących ze sprzętu informatycznego oraz telefonów komórkowych, poprzez ich demontaż mechaniczny oraz pocięcie materiałów na odpowiednio niewielkie próbki. Następnie, w celu zweryfikowania danych literaturowych oraz określenia składu wybranych obwodów drukowanych przeprowadzi się analizy metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z analizatorem czasu przelotu i przystawką do ablacji laserowej (LA-ICP-TOF-MS).

Docelowym krokiem pierwszego etapu jest przeprowadzenie procesu termicznej utylizacji wcześniej przygotowanych odpadów elektronicznych w reaktorze ze stacjonarnym złożem fluidalnym. Skład chemiczny odpadów elektronicznych oraz charakter ich termicznej obróbki, a także interakcje pomiędzy różnymi składnikami spalin, jak również cząsteczkami złoża i odpadami stałymi powodują, że proces ten charakteryzuje się dużą złożonością. Podstawowym zamierzonym celem termicznej utylizacji płytek elektroniki jest usunięcie części organicznej (polimerowej), przez co udostępnienie części niepalnej (metalicznej) do dalszego odzysku.

Podczas procesu termicznej utylizacji odpadów elektronicznych będą prowadzone analizy składu gazowych produktów w spalinach odlotowych za pomocą systemu analizatorów (pięć urządzeń analitycznych) oraz będzie rejestrowany obraz za pomocą kamery wideo, dzięki czemu możliwa będzie analiza efektów dynamicznych, zachodzących w złożu fluidalnym.

W drugim etapie uzyskane dane, dotyczące składu gazów w spalinach oraz zarejestrowany film wideo, zostaną odpowiednio przetworzone, poddane obróbce w celu określenia charakterystyki oraz dynamiki tego procesu. Ponadto otrzymany materiał stały po procesie termicznej utylizacji w reaktorze fluidyzacyjnym zostanie poddany procesowi homogenizacji oraz analizie w celu określenia jego składu chemicznego. Zamierza się zastosować dwie metody analityczne, pierwszą z nich będzie rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (XRF), która pozwoli na określenie składu jakościowego materiału oraz wytypowanie metali do dalszej analizy. Natomiast drugą metodą będzie spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS), pozwalająca na analizę ilościową wybranych

metali. Ponadto, w celu określenia faz krystalicznych w sposób jakościowy i ilościowy w materiałach stałych zamierza się zastosować metodę rentgenografii proszkowej (XRD).

W trzecim etapie materiał stały, uzyskany po procesie termicznej utylizacji zintegrowanych płyt elektroniki, pochodzących z odpadów informatycznych, zostanie poddany procesowi odzysku wybranych metali za pomocą metod chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem minimalizacji czynników szkodliwych dla środowiska. Podczas procesu ekstrakcji w środowisku kwasu siarkowego (VI) zostanie wyznaczona kinetyka w celu określenia charakterystyki tego procesu.

Natomiast w czwartym etapie otrzymane produkty stałe, po procesie termicznej obróbki telefonów komórkowych w złożu fluidalnym, zostaną poddane procesowi odzysku metali z zastosowaniem metod mechanicznych. Zamierza się wykonać separację magnetyczną, w celu określenia wydajności zastosowanej metody oraz wyznaczenia odpowiedniego uziarnienia koniecznego do skutecznego przeprowadzenia procesu. Do odzysku metali metodami mechanicznymi zamierza się wykorzystać trzy separatory magnetyczne, tj. separator neodymowy, trójfazowy oraz taśmowy (talerzowy).

## IV. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 1. STANOWISKA BADAWCZE I ZAŁOŻENIA EKSPRYMENTALNE

#### 1.1. Termiczna utylizacja odpadów elektronicznych

##### 1.1.1. Reaktor fluidyzacyjny

Prace eksperymentalne, dotyczące procesu termicznej utylizacji wybranych odpadów elektronicznych, zostały przeprowadzone w instalacji laboratoryjnej, znajdującej się na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Stanowisko przedstawione na rysunku IV-I zastosowano do badań, z wykorzystaniem technologii fluidalnej, wybranych aspektów spalania paliw, tj. różnych odmian węgla kamiennego [164-169], węglowodorów ciekłych [170-174] i gazowych [175-179], oraz ekologicznych aspektów spalania odpadów [102-107,109-121].

Omawiana instalacja (Rys. IV-1), osiągająca moc do ok. 10 kW, złożona jest z laboratoryjnego reaktora fluidyzacyjnego, którego pobocznice stanowi kwarcowa rura w kształcie walca o średnicy zewnętrznej 100 mm, wysokości 500 mm i grubości ścianki 2-3 mm (w zależności od użytej rury). Zastosowanie transparentnej rury jest celowym zabiegiem technicznym, który umożliwia obserwację efektów procesów, zachodzących podczas termicznej obróbki w złożu fluidalnym. Dzięki temu istnieje możliwość dokładnego poznania procesu, zachodzącego w reaktorze (Rys. IV-2B).

Rura kwarcowa umieszczona jest na perforowanej płycie wykonanej ze stali chromowo-niklowej o grubości 1 mm, z równomiernie rozmieszczonymi w niej otworami o średnicy 0,6 mm, których powierzchnia stanowi 1,8% całkowitej powierzchni dystrybutora. Płyta ta stanowi dystrybutor, przez który doprowadzany jest do reaktora czynnik fluidyzujący, tj. powietrze z wstępnie wymieszany paliwem gazowym propan-butan (LPG).

Jednorodność składu czynnika gazowego, przechodzącego przez dystrybutor jest zapewniona poprzez mieszanie, które zachodzi w komorze podsitowej w czasie przepływu gazów (Rys. IV-3A). Komora podsitowa (mieszania), w której następuje mieszanie powietrza z gazem palnym (LPG), wypełniona jest elementami metalowymi (tj. nakrętki i podkładki stalowe), których zadaniem jest zwiększenie turbulencji w tej przestrzeni, a także zmniejszenie jej objętości. Mniejsza objętość komory podsitowej ma szczególnie istotne znaczenie w przypadku przedostania się płomienia pod dystrybutor, powodując ograniczony wzrost ciśnienia, który może się tam pojawić. Komora mieszania wraz

z dystrybutorem, pompą perystaltyczną, zestawem rurociągów, rotametrów i zaworów stanowi system doprowadzania paliw gazowych do reaktora.

Reaktor wyposażony jest również w system regulacji temperatury złożony z ruchomej osłony termicznej oraz dmuchawy zimnego powietrza z regulacją nadmuchu (Rys. IV-1, Rys. IV-2A). Pozwala to na prowadzenie procesów w reaktorze z zachowaniem ich autotermiczności w zakresie temperatury 700-950°C, przy ustalonych przepływach utleniacza oraz paliwa gazowego LPG.

Badane procesy w reaktorze fluidyzacyjnym mogą zachodzić na całej długości rury kwarcowej, zarówno w jej dolnej części, wypełnionej materiałem stałym o odpowiednim uziarnieniu, utrzymywanym w stanie fluidyzacji, jak też w części środkowej i górnej. Przebieg tych procesów zależy jednak od sposobu doprowadzenia reagentów i rozkładu temperatury w reaktorze. Podczas procesu jednostrefowego paliwo gazowe i utleniacz wprowadzane są wyłącznie do złoża fluidalnego. Wówczas przez przestrzeń nadzłożową przepływają gazowe produkty reakcji, zachodzących w złożu fluidalnym.

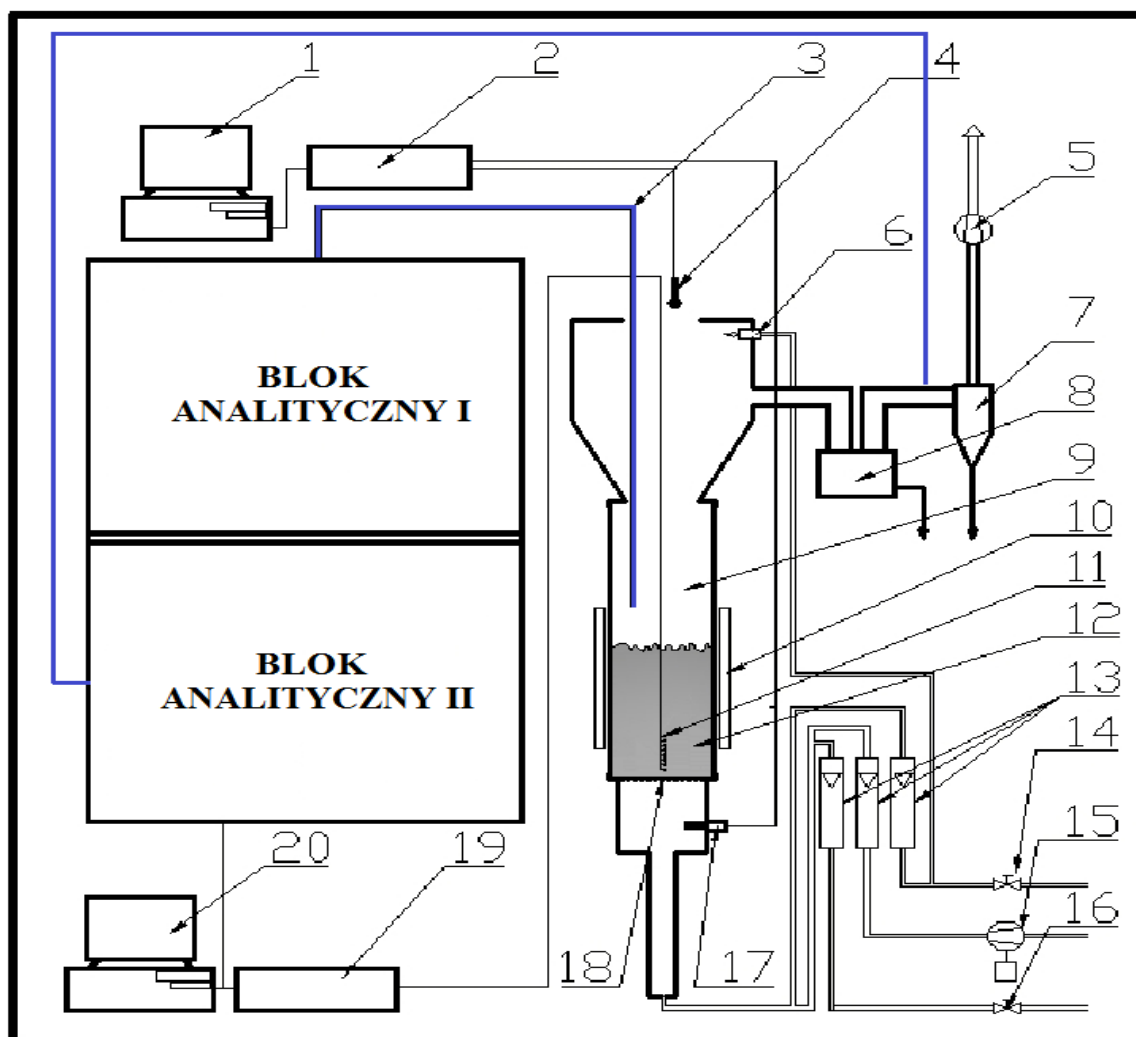
W przestrzeni tej mogą być obecne cząstki ciał stałych, które czasowo przebywają w tej strefie, w wyniku wyrzucania ich z warstwy fluidalnej. Cząstki te w zależności od swojej masy mogą wracać do złoża fluidalnego lub być transportowane do odcinka wylotowego instalacji. Dlatego też obszar nad pęcherzowym złożem fluidalnym nazywa się strefą rzadką.

Reaktor fluidyzacyjny zastosowany w badaniach pracuje przy ciśnieniu bliskim atmosferycznemu. Ma on konstrukcję otwartą od góry (Rys. IV-1, Rys. IV-2), dzięki czemu możliwa jest obserwacja górnej powierzchni złoża fluidalnego oraz procesów tam zachodzących, a także umieszczanie na różnych wysokościach względem dna sitowego: sond pomiarowych, elementów służących do poboru próbek gazów oraz elementów, pozwalających na wprowadzanie paliw stałych do złoża. Aby gazy z reaktora nie przedostawały się w sposób niekontrolowany do otoczenia, w jego górnej części utrzymywane jest podciśnienie. Uzyskiwane jest ono w wyniku połączenia kaptura reaktora z wentylatorem wyciągowym. Na drodze tego połączenia następuje wymieszanie gazów z powietrzem, znaczne ich ochłodzenie oraz usunięcie większości pyłów, dzięki zamontowanym na drodze spalin: komórce osadczącej i cyklonowi (Rys. IV-1, Rys. IV-2).

Przystosowanie reaktora fluidyzacyjnego do procesu termicznej utylizacji fragmentów odpadów elektronicznych wymagało zaopatrzenia go w system doprowadzania do złoża paliw stałych oraz usuwania z niego niepalnych pozostałości.

W tym celu został skonstruowany dodatkowy element stanowiska badawczego, tj. kosz zbudowany z siatki żaroodpornej, okresowo zanurzany w złożu fluidalnym (Rys. IV-2A, Rys. IV-3B).

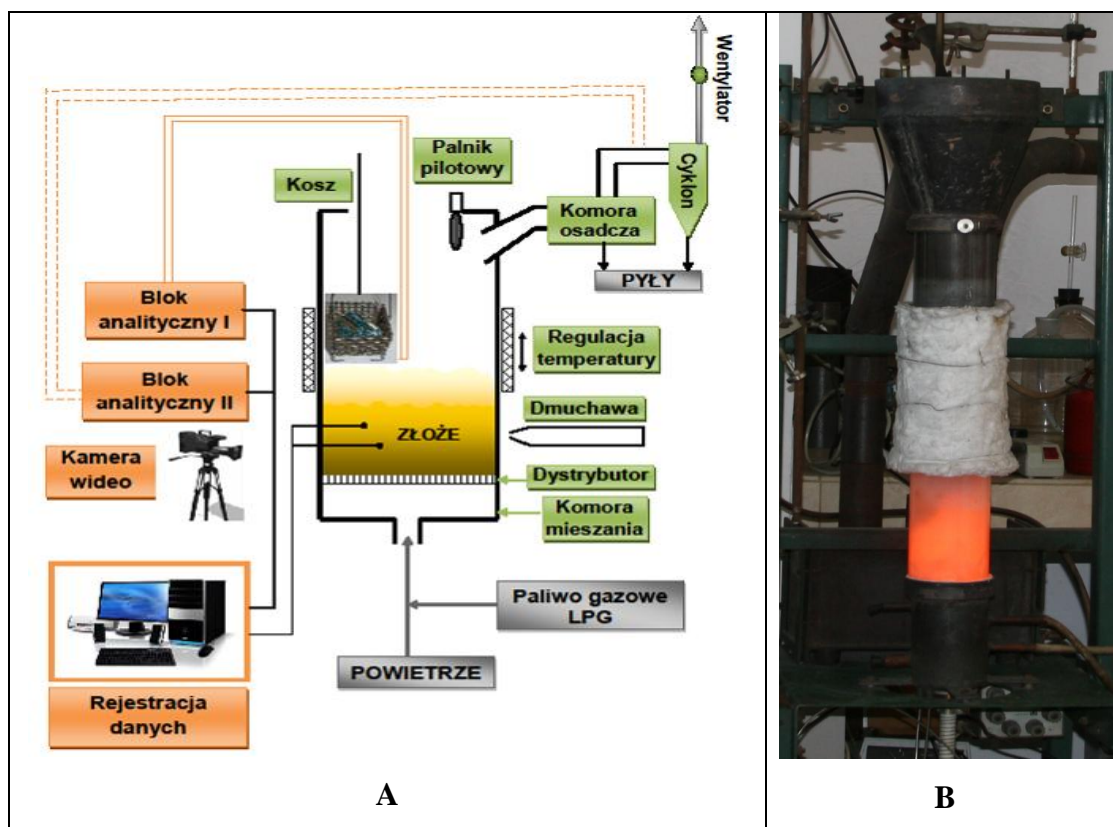
Proces termicznej utylizacji odpadów elektronicznych prowadzono w złożu fluidalnym, który stanowił piasek rzeczny. Złoże to stanowiło środowisko charakteryzujące się jednorodną, wysoką temperaturą oraz znaczną turbulencją fazy stałej i fazy gazowej, zapewniającą stały dostęp utleniacza koniecznego dla właściwego przebiegu procesu usuwania składników palnych (głównie polimerów) z odpadów elektronicznych.



**Rysunek IV-1.** Schemat laboratoryjnego reaktora fluidyzacyjnego.

- 1 - komputer rejestrujący dane akustyczne i ciśnieniowe, 2 - A/D przetwornik sygnałów akustycznych,  
3 - ogrzewana sonda do próbkowania gazów odlotowych, 4 - mikrofon, 5 - wentylator wylotowy, 6 - pilot płomienia, 7 - cyklon, 8 - łapacz popiołu dla gruboziarnistych cząstek, 9 - przestrzeń nadłożowa,  
10 - ruchoma osłona promieniowania, 11 - zestaw 8 termopar osadzonych pionowo, 12 - złożo fluidalne,  
13 - rotametry, 14 - zawór zasilający paliwa, 15 - dmuchawa dla powietrza fluidyzacyjnego, 16 - zawór zasilający, 17 - sensor różnicy ciśnień, 18 - dystrybutor, 19 - A/D przetwornik dla sygnału z termopar;  
20 - komputer rejestrujący wyniki chemicznej analizy spalin i pomiary temperatury.





*Rysunek IV-2. Schemat stanowiska badawczego zastosowanego do procesu termicznej utylizacji odpadów elektronicznych (A) oraz fotografia reaktora fluidyzacyjnego (B).*



*Rysunek IV-3. System doprowadzania paliw gazowych i pomiaru temperatury (A) oraz kosz żaroodporny (B).*

### 1.1.2. System kontrolno - pomiarowy

Podczas prowadzonych badań nad procesem termicznej utylizacji odpadów elektronicznych dokonywana była charakterystyka tego procesu z zastosowaniem systemu kontrolno-pomiarowego, który miał realizować trzy typy zadań:

1. Przetwarzanie i rejestrację sygnałów analogowych, pochodzących z termoelementów.
2. Pobór, przygotowanie i analizę składu gazów spalinowych, wraz z komputerową rejestracją wyników.
3. Rejestrację i przetwarzanie obrazu do postaci cyfrowej w celu charakterystyki procesów, zachodzących w złożu fluidalnym.

Urządzenia mierzące temperaturę i skład gazów w spalinach na bieżąco przekazywały wyniki analiz, które zapisywane były do plików danych. Dzięki ciągłej rejestracji tych danych operator instalacji miał możliwość w odpowiedni sposób sterować prowadzonym procesem.

Stanowisko badawcze laboratoryjnego reaktora fluidyzacyjnego zostało wyposażone w system pomiaru temperatury, który umożliwia analizę zarówno w złożu, jak i w obszarze nad złożem fluidalnym (Rys. IV-1). Dwie termopary płaszczone umieszczone na stałe w warstwie fluidalnej, są stosowane w celu pomiaru temperatury wewnątrz złoża, natomiast w obszarze nadzłożowym możliwe jest użycie zestawu ośmiu termoelementów ruchomych. Zestaw ten podczas prowadzenia wcześniejszych badań służył do pomiarów profili temperatury w złożu fluidalnym [180,181].

Ze względu na fakt, że w prowadzonych eksperymentach do złoża okresowo wprowadzane są paliwa stałe w specjalnym koszu, niemożliwe jest równoczesne umieszczenie w warstwie fluidalnej zestawu ruchomych termoelementów, ponieważ istnieje duże prawdopodobieństwo, iż mogłoby dojść do uszkodzenia termopar. Dlatego też w przypadku procesu termicznej utylizacji odpadów elektronicznych do pomiaru temperatury zastosowano jedynie dwie termopary płaszczone, których pomiary są wystarczające, z powodu zachodzącego intensywnego mieszania w złożu, wynikiem czego jest stosunkowo mały gradient temperatury w tym obszarze. Zastosowane termopary płaszczone są termoelementami typu NiCr-Ni w płaszczu metalowym wykonanym ze stopu tytanowego - inconel, zamontowane na stałe w reaktorze, których złącza termoparowe zlokalizowane są na wysokości 20 i 50 mm nad dnem sitowym dystrybutora (Rys. IV-3A).

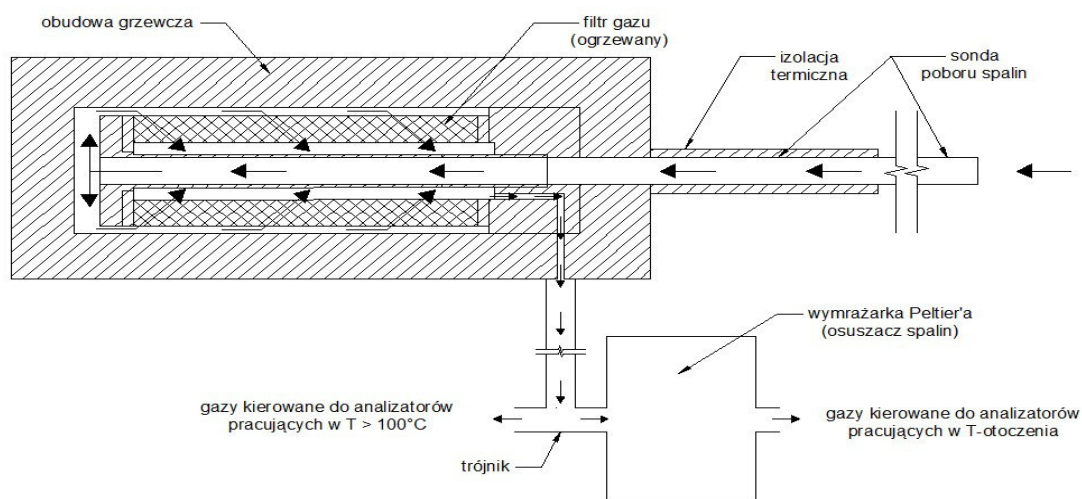
Uzyskiwane sygnały pomiarowe, pochodzące z termopar mają charakter analogowy. Są to różnice potencjałów elektrycznych o wartościach rzędu kilku do kilkudziesięciu miliwoltów. Do przetwarzania sygnałów, pochodzących z termopar, znajdujących się w reaktorze wykorzystano wielokanałowy przetwornik analogowo-cyfrowy DaqBook/2000 series (16 Bit/200 KHz), z wyspecjalizowaną kartą rozszerzenia DBK19, umożliwiającą odpowiednie kondycjonowanie i wzmocnienie sygnałów napięciowych, pochodzących z termopar. Karta rozszerzenia umożliwia również pomiar temperatury zimnego końca termopar, co jest niezbędne do określenia bezwzględnej wartości mierzonej temperatury. Przetwornik DaqBook współpracuje z komputerem, na którym zainstalowane jest oprogramowanie DaqView v. 7.12.33. Umożliwia ono skonfigurowanie urządzenia do wykonania określonego typu pomiarów, wyświetlanie na bieżąco wartości mierzonych na ekranie komputera oraz rejestrację wyników w plikach danych. Jako częstotliwość próbkowania sygnałów pomiarowych ustalono 1 Hz. Taka częstość zapisu danych pomiarowych jest zgodna z tą zastosowaną w większości urządzeń analizujących skład gazów w spalinach.

Pomiary składu spalin dokonuje się za pomocą systemu analizatorów, który składa się z pięciu urządzeń analitycznych. Jednak przed przeprowadzeniem pomiarów przez poszczególne analizatory, spaliny są odpowiednio kondycjonowane, co ma charakter wieloetapowy. Pierwszym etapem jest pobór gazów za pomocą sondy, której dolna - niezaisolowana część znajduje się w reaktorze, natomiast górna, wychodząca ponad reaktor posiada izolację termiczną. Zadaniem tej izolacji jest utrzymanie temperatury spalin na poziomie 130°C, co jest konieczne z powodu dużej zawartości wody w spalinach. W przypadku spadku ich temperatury poniżej 100°C istnieje niebezpieczeństwo wykroplenia się wody w przewodach, co mogłoby doprowadzić do znacznych strat mierzonych składników, tj. NO<sub>x</sub> czy SO<sub>2</sub>, na skutek ich rozpuszczania się w wodzie. Dodatkowo mogłoby dojść do osiadania pyłów na mokrej powierzchni, a nawet zamknięcie światła przewodu.

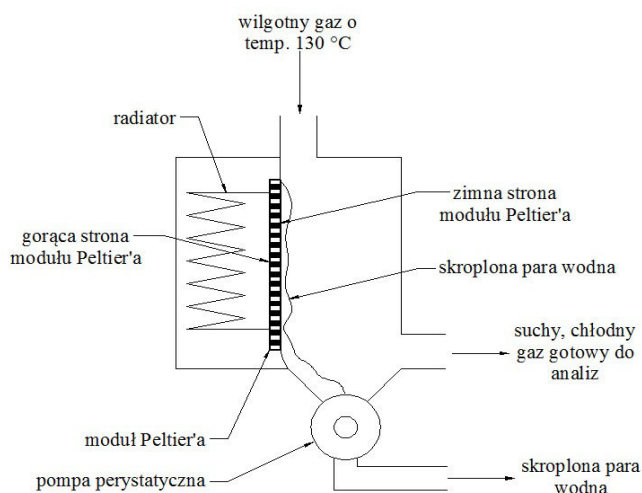
Następnie gazy przechodzą przez ogrzewany filtr gazu, w którym utrzymywana jest nadal temperatura 130°C. Przechodząc przez ten filtr spaliny są oczyszczane z zanieczyszczeń stałych, tj. pyły czy sadze. Tak uzyskane czyste gazy są kierowane ogrzewanym przewodem, który jest zakończony trójnikiem. Tutaj gazy, które są nadal gorące, dzielone są na dwa strumienie. Jedna część gazów kierowana jest do analizatorów, które mogą pracować w temperaturze powyżej 100°C. Natomiast druga część gazów

przechodzi przez wymrażarkę Peltier'a, która ma za zadanie schłodzenie tych gazów do temperatury 20°C (Rys. IV-4).

Osuszacz spalin to urządzenie, które wykorzystuje efekt Peltier'a, polegający na ochładzaniu się jednego, a ogrzewaniu drugiego ze styków obwodu wykonanego z dwóch różnych metali (miedzianego i bizmutowego), gdy przez obwód ten płynie prąd elektryczny [182,183]. Wilgotny gaz o wysokiej temperaturze, wpływając do wymrażarki jest kierowany na zimną stronę modułu Peltier'a, gdzie w temperaturze ok. 5°C para wodna kondensuje i zostaje odprowadzona poza układ. Suchy, ochłodzony gaz zostaje natomiast skierowany do analizatorów pracujących w temperaturze otoczenia (Rys. IV-5).



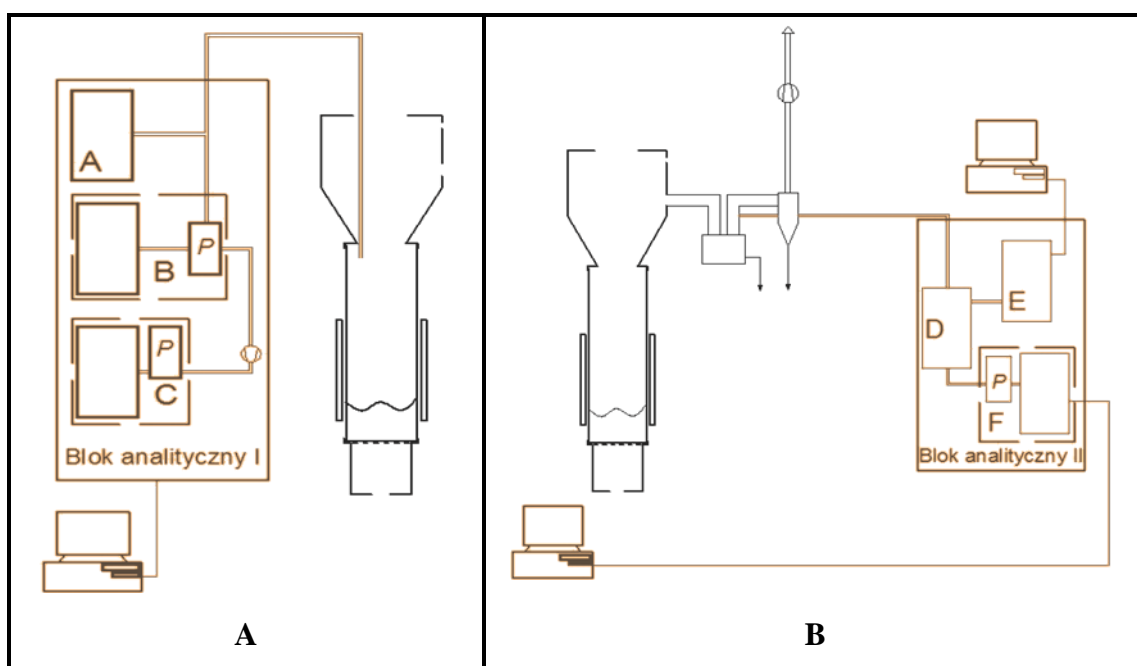
**Rysunek IV-4.** Schemat poboru i kondycjonowania próbki gazowej.



**Rysunek IV-5.** Schemat wymrażarki Peltier'a.

Ze względu na konieczność dopasowania czułości jednego z analizatorów, Gasetm DX-4000 - FTIR, do spodziewanego zakresu stężeń analizowanych składników, urządzenia zastosowane do oznaczania gazów w spalinach podzielono na dwa niezależne od siebie bloki analityczne (Rys. IV-6).

W urządzeniach zastosowanych do pomiaru składu spalin wykorzystano standardowe metody analityczne, tj. metoda elektrochemiczna (EC), niedispersyjna metoda pomiaru w podczerwieni (NDIR), metoda chemiluminescencyjna (CLA), detekcja płomieniowo - jonizacyjna (FID), oraz metoda spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), które pozwalają na bezpośrednie przetwarzanie mierzonych wielkości fizycznych na sygnały elektryczne. W stosunku do części składników zastosowano dublujące się pomiary, oparte o odmienne fizyczne właściwości mierzonych składników, dzięki czemu możliwe jest dokonanie analizy jakości uzyskanych wyników oraz ich właściwej weryfikacji.



**Rysunek IV-6.** Schemat bloku analitycznego I (A) i bloku analitycznego II (B).

A - JUM model 3-200 analizator sumy związków organicznych (LZO), B - ECOM SG PLUS analizator  $O_2$ , CO, NO,  $NO_2$ ,  $SO_2$ , C - HORIBA PG 250 analizator  $O_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $N_2O$ , D - Przenośny system kondycjonowania analizatora Gasetm DX-4000, E - Gasetm DX-4000 analizator HCl, HBr, związki organiczne, F - MRU VARIO PLUS analizator  $O_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $SO_2$ , NO,  $NO_2$ , NO,  $CH_4$ , P - wymrażarka Petlier'a.

Do pierwszego bloku analitycznego gazy spalinowe były pobierane bezpośrednio ze strefy nadzłożowej za pomocą sondy umieszczonej na wysokości 495 mm nad dnem sitowym. Analizatory zastosowane w tej grupie analitycznej wykorzystują następujące z wyżej wymienionych metod detekcji związków chemicznych:

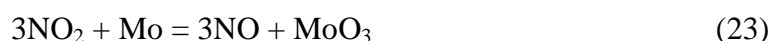
1. Analizator lotnych związków organicznych (LZO) firmy JUM Engenering GmbH Model 3-200 dokonuje pomiarów z wykorzystaniem detektora płomieniowo - jonizacyjnego (FID), który pracuje w temperaturze powyżej 100°C.
2. Analizator firmy ECOM SG Plus mierzący stężenia: O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, wykorzystuje do pomiarów stężeń poszczególnych gazów sensory elektrochemiczne (EC), które pracują w temperaturze otoczenia.
3. Analizator firmy Horiba PG-250 składa się z trzech rodzajów sensorów. Stężenie O<sub>2</sub> mierzone jest przy pomocy sensora elektrochemicznego (EC). Do oznaczenia ilości gazów takich jak CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> używane są w tym analizatorze detektory IR (niedyspersyjna metoda pomiaru w podczerwieni NDIR). Natomiast stężenie tlenków azotu (II) i (IV) - NO<sub>x</sub> mierzone jest przy wykorzystaniu techniki chemiluminescencji (CLA). Analizy gazów prowadzone są w temperaturze otoczenia.

W przypadku analizatora firmy JUM, mierzącego lotne związki organiczne w próbce gazowej, wykorzystuje się detekcję płomieniowo-jonizacyjną (FID). Działanie detektora opiera się na wykorzystaniu procesu spalania węglowodorów i ich pochodnych w płomieniu uzyskanym po zmieszaniu wodoru i powietrza. Podczas tego procesu wytwarzane są rodniki CH<sub>i</sub>, w wyniku czego dochodzi do uwolnienia elektronów, które są gromadzone na elektrodzie kolektorowej, po czym są rejestrowane. Otrzymywany w ten sposób sygnał niesie informację o ilości składników w analizowanej próbce. Do przeprowadzenia reakcji spalania niezbędne jest doprowadzenie do układu wodoru oraz oczyszczonego ze związków organicznych powietrza. Detektor płomieniowo-jonizacyjny pracuje w zakresie temperatur 250-300°C i musi ona być utrzymywana powyżej 100°C, aby zapobiec kondensacji wody formowanej podczas procesu spalania w detektorze FID. Kondensacja skutkuje korozją oraz utratą czułości, zwłaszcza, gdy w analizowanej próbce gazu znajdują się związki chloru. Detektor płomieniowo-jonizacyjny jest przetwornikiem stężenia lotnych związków organicznych, który pozwala na podanie ich sumarycznej ilości [184].

Chemiluminescencja stosowana jest jako metoda detekcji do pomiaru stężenia tlenków azotu (NO<sub>x</sub>) w analizatorze firmy Horiba PG-250. Jest to szczególnie czuła

i selektywna metoda pomiaru stężenia tlenu azotu (II), ale jest nieczuła w stosunku do tlenu azotu (IV), który także może być obecny w spalinach. Metoda chemiluminescencji w przypadku NO jest bardziej selektywna niż metoda elektrochemiczna, czy też spektrometria IR, w tym Fourier'owska w podczerwieni (FTIR). Technika ta bazuje na pomiarze emisji promieniowania elektromagnetycznego o długości fali 600-3000 nm, która towarzyszy reakcją chemicznym niektórych gazów. Podstawą tej metody jest reakcja między tlenkiem azotu (II), a ozonem, efektem czego jest powstanie NO<sub>2</sub> w stanie wzbudzonym oraz wyemitowanie kwantu energii promienistej w zakresie podczerwieni (600-3000 nm) [185].

Jednak, aby oznaczyć sumę tlenków azotu konieczne jest uzupełnienie urządzenia pomiarowego o konwerter, przez który przechodzą gazy spalinowe przed wprowadzeniem do komory reakcyjnej, w którym zachodzi redukcja NO<sub>2</sub> do NO. Taka konwersja realizowana jest przy użyciu gąbczastego molibdenu i zachodzi zgodnie z reakcją [186]:



Konwerter poprzedzony jest odpowiednim zaworem przełączającym tak, aby możliwy był wybór między oznaczaniem samego NO lub sumy NO<sub>x</sub>.

Pomiar chemiluminescencji wykonywany jest w komorze reakcyjnej analizatora, gdzie wprowadzane jest powietrze po wcześniejszym przejściu przez generator ozonu. Częściowe przekształcenie tlenu w ozon uzyskiwane jest przez wyładowania elektryczne lub napromieniowanie ultrafioletem. Stały strumień analizowanego gazu wprowadzony jest do komory przez dyszę i miesza się z powietrzem wzbogaconym w ozon. Promieniowanie, które powstaje w wyniku reakcji, pada na fotopowielacz i następnie mierzone jest jego natężenie [185].

Metoda elektrochemiczna stosowana jest w trzech użytych analizatorach, za pomocą której analizowane są w próbce gazowej takie składniki jak O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>. Metoda ta polega na procesie utleniania-redukcji analizowanego składnika w ogniwie galwanicznym. Przepływ prądu elektrycznego jest sygnałem przetwornika, który odpowiada wielkości mierzonej. Dla większości analizowanych gazów reagentem niezbędnym do przebiegu reakcji utleniania-redukcji jest powietrze. Wyjątkiem jest pomiar stężenia O<sub>2</sub>, którego procesy chemiczne przebiegają z udziałem stałego reagenta.

Wewnątrz czujnika do pomiaru O<sub>2</sub> znajduje się elektroda detekcyjna oraz anoda ołowiana, w której w czasie kontaktu z powietrzem lub spalinami stopniowo następuje utlenienie ołowiu do tlenku ołowiu (II) PbO, co ogranicza jego czas życia [187].

Na elektrodzie detekcyjnej, której potencjał jest zależny od temperatury i stężenia tlenu, zachodzi następująca reakcja:



Natomiast na anodzie, której potencjał jest stały, zachodzi reakcja:



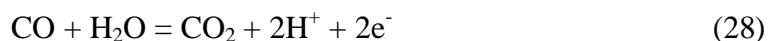
czyli sumarycznie:



Sensory elektrochemiczne do pomiaru pozostałych gazów różnią się w budowie od czujnika pomiaru  $\text{O}_2$ . Czujniki te są zbudowane z dwóch elektrod. Na elektrodzie odniesienia zachodzi reakcja chemiczna:



Natomiast na elektrodzie detekcyjnej, której potencjał jest stały, zachodzi reakcja:



W czujnikach elektrochemicznych występuje tzw. efekt skrośny. Polega on na tym, że, np. czujnik CO wykazuje pewną czułość również w stosunku do innych niż mierzone gazy, efektem czego może być uzyskanie nieprawidłowego wyniku stężenia tlenku węgla (II) w spalinach. Dzieje się tak, gdy w analizowanej próbce gazu obecne są związki chemiczne, które podobnie jak tlenek węgla (II) ulegają reakcji redoks na elektrodach wewnątrz czujnika CO, generując przepływ prądu, a przez to fałszywą informację o stężeniu identyfikowanego gazu. Przykładowo czujnik CO jest 3,5 razy bardziej czuły na  $\text{H}_2\text{S}$  niż na tlenek węgla (II), dlatego obecność siarkowodoru w analizowanej próbce gazu spowoduje uzyskanie zawyżonej ilości CO w spalinach. Przeciwdziałanie temu efektowi jest możliwe tylko częściowo, poprzez odpowiednią konstrukcję modułu czujników elektrochemicznych w analizatorze spalin oraz poprzez odpowiednią obróbkę danych pomiarowych. Dlatego też jest niezbędne weryfikowanie uzyskanych wyników za pomocą innych metod [188].

Metoda spektroskopii w podczerwieni (IR) opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania podczerwonego przez wszystkie cząstki wieloatomowe znajdujące się w gazach spalinowych. Poszczególne substancje absorbują promieniowanie IR o różnej długości fali, a stopień absorpcji przy stałej długości fali promieniowania podczerwonego zależy ściśle od stężenia czynnika absorbującego [189]. Jedynie gazy atomowe (gazy szlachetne) oraz gazy występujące w postaci cząsteczki dwuatomowej - homojądrowej



(N<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>) nie absorbują promieniowania, w wykorzystywanym w tej metodzie zakresie podczerwieni (400 cm<sup>-1</sup> – 4000 cm<sup>-1</sup>).

Metody pomiaru absorpcji promieniowania IR dzielą się w zależności od sposobu ich wykonywania. W metodzie spektrometrii dyspersyjnej w podczerwieni, światło przed wejściem do komory z próbką przechodzi przez siatkę dyfrakcyjną, która ma za zadanie wydzielenie z całego pasma podczerwieni długość fali, która jest następnie kierowana na próbkę [190]. Jednak spektrometry tego typu stanowią złożone urządzenia, które często wykorzystywane są w warunkach laboratoryjnych, ale w warunkach przemysłowych lub w czasie transportu mogą łatwo ulec rozkalibrowaniu. Powoduje to, że nie nadają się one do zastosowania w urządzeniach przeznaczonych do działania w terenie, gdy niezbędny jest ich transport czy przenoszenie.

Pomiary emisji prowadzi się najczęściej w trudnych warunkach terenowych takich jak spalarnie, cementownie itp., a stężenie niektórych związków chemicznych powinny lub muszą być mierzone z użyciem spektrometrii w podczerwieni. Spowodowało to, że powstały urządzenia działające w technice spektrometrii niedispersyjnej w podczerwieni NDIR [189,191]. W urządzeniach tych nie występuje siatka dyfrakcyjna lub pryzmat. Są one w związku z tym trwalsze, mniejsze i tańsze, a co najważniejsze da się takie detektory zastosować w urządzeniach przenośnych. W metodzie tej funkcję siatki dyfrakcyjnej przejmuje filtr pasmowo – przepustowy, który jest dobierany odpowiednio do każdego mierzonego związku chemicznego. Przykładowo dla CO należy dobrać filtr o zakresie długości fali około 4,63 μm, a dla CO<sub>2</sub> filtr 4,25 μm [191]. Aby lepiej wykorzystać objętość komory pomiarowej, promień światła przechodzi przez nią wielokrotnie. Aby osiągnąć ten cel stosuje się lustro o odpowiedniej geometrii [189]. Analizatory wykorzystujące do pomiaru technikę NDIR zawsze analizują z góry określoną listę składników, co w przypadku procesów spalania nie jest wadą.

Natomiast do drugiego bloku analitycznego gazy spalinowe pobierane były za pomocą drugiej sondy umieszczonej za komorą osadczą. Ta część spalin była szybko schładzana i mieszana z powietrzem wtórnym w stosunku około 1:3. Następnie po częściowym odpyleniu w komorze osadczej strumień gazów kierowany był do drugiego bloku analitycznego, który składał się z dwóch urządzeń analitycznych:

1. Analizator GASMET firmy DX-4000 wraz z systemem kondycjonowania próbki.

Analizator ten wykorzystuje metodę spektroskopii w podczerwieni z transformacją

Fourier'a (FTIR) jako metodę detekcji i określania stężeń szerokiej gamy związków organicznych jak i nieorganicznych.

2. Analizator VARIO PLUS firmy MRU GmbH mierzy stężenia: O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> z wykorzystaniem sensorów elektrochemicznych (EC). CO<sub>2</sub> i lotne związki organiczne (oznaczane w przypadku tego analizatora jako C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) mierzone są natomiast przy użyciu detekcji IR (niedyspersyjna metoda pomiaru w podczerwieni NDIR).

Konieczność podzielenia urządzeń analitycznych na dwa bloki analityczne była spowodowana czułością analizatora Gasetm firmy DX-4000. Analizator ten wymagał dostarczenia spalin rozcieńczonych, a w celu weryfikacji uzyskanych danych zastosowano drugi analizator: Vario Plus firmy MRU. Pozwoliło to na zdublowanie pomiarów CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, oraz na pomiar O<sub>2</sub> w tym punkcie pomiarowym. Dane uzyskiwane z drugiego bloku analitycznego były przeliczane na wartości przed rozcieńczeniem. Dokładny stopień rozcieńczenia spalin między pierwszym, a drugim blokiem analitycznym, konieczny do tego przeliczenia, określono na podstawie bilansu masowego składników CO<sub>2</sub> i CO, zakładając, że powietrze rozcieńczające jest praktycznie wolne od tych składników (w stężeniach porównywalnych ze stężeniami w spalinach).

Metoda spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fourier'a (FTIR) wykorzystuje zjawisko absorpcji promieniowania podczerwonego przez analizowane składniki. Analizator wykorzystujący tą metodę jest urządzeniem optycznym wyposażonym w interferometr Michelsona. Dlatego też metoda ta nie generuje spektrum absorpcji w podczerwieni (jak w metodzie dyspersyjnej), ani wartości absorbancji dla wybranej długości fali (jak w przypadku spektroskopii niedyspersyjnej w podczerwieni), natomiast uzyskiwana jest złożona odpowiedź w postaci zależności położenia luster w interferometrze, a wielkością sygnału mierzonego - zależność ta nazywana jest interferogramem.

Podczas, gdy strumień światła z interferometru przechodzi dodatkowo przez kuetę gazową z próbką analizowanych gazów, to interferogram zawiera w postaci uwikłanej informacji o absorbancji analizowanych gazów w całym zakresie długości fali promieniowania elektromagnetycznego, pochodzącego ze źródła. Rozwikłanie tej zależności następuje po wykonaniu transformacji Fourier'a na danych, tworzących interferogram [192].

Przewaga spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fourier'a nad innymi metodami wykorzystującymi absorbancję promieniowania podczerwonego polega na tym,

że jako dane pomiarowe uzyskuje się widmo absorpcji próbki w szerokim zakresie długości fali promieniowania podczerwonego, a nie dla jego wąskiego przedziału lub w punkcie. Dzięki temu na podstawie jednego pomiaru, uzyskanego z udziałem jednej komory gazowej, możliwe jest otrzymanie informacji o stężeniach wielu składników. Ilość składników oraz ich rodzaj nie jest z góry narzucony. Natomiast wartość poszczególnych stężeń dobiera się porównując spektrum próbki z referencyjnymi widmami dla spodziewanych w próbce składników.

Wartości stężeń składników mieszaniny uzyskuje się z zastosowaniem metody minimalizacji sumy kwadratów różnic między widmem próbki, a widmem otrzymanym przez zesumowanie widm odniesienia poszczególnych składników, które wcześniej zostały przemnożone przez współczynniki proporcjonalne do ich spodziewanych stężeń. Zastosowanie tej metody pozwala na oznaczenie nawet takich składników, których widma częściowo nakładają się na widma innych składników gazowych, np. HCl.

Producent analizatora DX-4000 ustalił standardową metodę obliczeniową uwzględniającą następujące związki chemiczne: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, HCN oraz C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CHO. W wyniku przeprowadzonych prób dla procesu termicznej utylizacji odpadów elektronicznych listę tę uzupełniono o składniki, których obecności w spalinach oczekiwano, tj. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, COCl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, CH<sub>4</sub>O, HBr. Baza danych ze znanymi widmami podczerwieni każdorazowo dobierana jest w oparciu o spodziewane związki chemiczne w analizowanych gazach. Odpowiednie dobranie listy widm składników jest bardzo ważne. Jeśli lista związków będzie za krótka, to w widmie resztkowym pozostaną sygnały pochodzące od nieuwzględnionych w analizie substancji, a dokładność oznaczenia stężeń przyjętych do analizy związków będzie mała. Natomiast zbyt długa lista związków prowadzi do błędów numerycznych, które obniżają dokładność obliczeń. Analiza metodą FTIR pozwala na oznaczenie w składzie spalin wielu składników, zwłaszcza chlorowodoru i bromowodoru, a także szeregu związków organicznych, których zawartość była niemożliwa do poznania przy użyciu pozostałych analizatorów.

Ostatnim zadaniem systemu kontrolno - pomiarowego jest dokonanie charakterystyki procesów, zachodzących w złożu fluidalnym podczas termicznej utylizacji odpadów elektronicznych. Zadanie to było realizowane za pomocą kamery wideo umieszczonej prostopadle do osi reaktora, która rejestrowała obraz podczas eksperymentów. Uzyskane

filmy wideo przetworzono do postaci cyfrowej i wyodrębniono ich poszczególne klatki, dzięki czemu możliwa była dokładna analiza przebiegu procesu w złożu fluidalnym. W celu rejestracji obrazu wykorzystano kamerę wideo firmy Canon model HV20 z szybkością 25 fps (klatek na sekundę).

### **1.1.3. Sposób prowadzenia procesu i jego parametry**

Przeprowadzenie badań o charakterze eksperymentalnym wymaga przyjęcia na początku pewnych założeń. Dotyczą one tego, jaki będzie przebieg w czasie danego eksperymentu oraz jakie wartości będą miały parametry istotne dla jego przebiegu. W przypadku badań prowadzonych w układzie przepływowym, czas eksperymentu zależy od ilości danych jakie zamierza się zebrać i od szybkości z jaką ustala się wartość odpowiedzi układu (wszystkie mierzone wielkości) na zadany zespół parametrów procesowych.

W przypadku przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej badań, procesu termicznej utylizacji odpadów elektronicznych w złożu fluidalnym, przyjęto prowadzenie eksperymentów w taki sposób, w którym uzyskuje się skokowe zmiany parametrów procesowych. Założenie to spowodowane jest charakterem oraz wielkością materiałów poddanych procesowi termicznej obróbki. W momencie każdorazowego wprowadzenia paliwa stałego do złoża następują chwilowe, skokowe zmiany parametrów procesowych. Po określonym czasie, który szacuje się na ok. 3 min, kiedy część palna zawarta w materiale stałym zostanie usunięta, parametry procesowe powracają do wartości bliskim początkowym. W celu zapobiegania nakładania się pików, które obrazują zmiany skokowe poszczególnych parametrów, stosuje się odpowiedni odstęp czasowy między wyciągnięciem wcześniejszej próbki ze złoża, a wprowadzeniem do niego kolejnej.

Zastosowany system pomiarowy umożliwia rejestrację danych ze stosunkowo dużą częstotliwością, wynoszącą zarówno w przypadku danych chemicznych, jak i odczytów temperatury 1 Hz. Ponieważ liniowa prędkość przepływu gazu przez reaktor wynosi ok. 1 m/s, a długość reaktora to 500 mm, wynika z tego że w trakcie jednej sekundy zachodzi praktycznie całkowita wymiana gazów w reaktorze. Dlatego każdy kolejny pomiar odpowiada niezależnemu stanowi w reaktorze.

Bardzo ważny parametr procesu stanowi wydatek objętościowy składników gazowych. Powietrze jest źródłem utleniacza, który dostarczany jest do strefy reakcji za pomocą dmuchawy. W efekcie wcześniejszych badań nad procesem spalania

jednostrefowego stwierdzono, że dla większości prób wydatek objętościowy powietrza wynosił  $1,66 \text{ dm}^3/\text{s}$  [193].

Przy tak dobranym przepływie powietrza nagrzanie reaktora wraz ze złożem fluidalnym, od temperatury otoczenia do temperatury ok.  $900^\circ\text{C}$ , następuje maksymalnie w ciągu kilkunastu minut. Dodatkowo założono, że wydatek objętościowy paliwa propanbutan (LPG) powinien być utrzymywany na poziomie ok.  $0,030 \text{ dm}^3/\text{s}$ , który umożliwia zachowanie wartości współczynnika nadmiaru powietrza w granicy ok. 1,4. Dzięki temu nadmiarowi powietrza w stosunku do gazu wspomagającego (LPG) możliwa jest termiczna utylizacja odpadów elektronicznych, zawierających znaczną część organiczną (palną), a ilość ciepła wydzielająca się w złożu fluidalnym pozwala na utrzymanie warunków autotermiczności procesu, w zakresie temperatury złoża mieszczącej się w granicach  $700\text{-}1000^\circ\text{C}$ .

Drugim bardzo istotnym parametrem jest charakter materiału budującego warstwę fluidalną, który w przeprowadzonych eksperymentach stanowi piasek rzeczny. Wybór takiego materiału podyktowany był licznymi zaletami, które wynikają z jego właściwości. Wcześniej przeprowadzone badania wykazały, że piasek rzeczny praktycznie nie ulega zużyciu podczas trwania procesu, stąd też nie musi być uzupełniany, ponieważ jego masa pozostawała taka sama (maksymalnie stwierdzano 1-2% zbadanego ubytku masy po zakończeniu procesu, co mogło być skutkiem strat podczas opróżniania reaktora). Ponadto wykazuje on odpowiednią wytrzymałość mechaniczną, nie ulega erozji, co może mieć miejsce w przypadku innych materiałów pracujących w środowisku fluidalnym. Jest to materiał inertny chemicznie. Dodatkowo piasek kwarcowy charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia (powyżej  $1300^\circ\text{C}$ ), dzięki czemu nie następuje jego stapianie w całym zakresie stosowanej w badaniach temperatury złoża fluidalnego.

Uziarnienie materiału złoża zostało dobrane tak, aby fluidyzował on w szerokim zakresie temperatury. Przyjęto, że stan fluidalny powinien występować w reaktorze przy zadanym, stałym wydatku objętościowym powietrza -  $1,66 \text{ dm}^3/\text{s}$  nie tylko w docelowych warunkach, w których prowadzono badania, ale również w czasie rozpalania i stopniowego rozgrzewania złoża począwszy od temperatury otoczenia. Właśnie w okresie rozpalania i podgrzewania złoża od temperatury otoczenia, stan fluidalny, w którym się ono znajduje umożliwia transport ciepła ze strefy spalania paliwa gazowego, pełniąc wtedy funkcję paliwa rozruchowego, w dół w stronę dna sitowego, czyli przeciwnie do kierunku przepływu gazu. Gdy temperatura złoża wynosi poniżej  $500^\circ\text{C}$  strefa spalania paliwa

gazowego znajduje się na powierzchni warstwy ciała stałego i bez wprowadzenia jego cząstek w ruch, jego stopniowe rozgrzewanie nie jest wystarczająco efektywne. Obliczeniowo sprawdzono, że przy zastosowaniu frakcji ziaren o zakresie średnicy 0,3-0,5 mm, w całym przedziale rozpatrywanej w trakcie trwania procesu temperatury występowała fluidyzacja. Liczba fluidyzacji, która jest stosunkiem rzeczywistej prędkości przepływu gazu liczonej na pusty przekrój aparatu do prędkości minimum fluidyzacji, jest większa od 1 już w temperaturze pokojowej. Spełniony jest równocześnie drugi warunek konieczny prowadzenia fluidyzacji, nie następuje wywiewanie materiału - transport pneumatyczny, nawet przy temperaturze przekraczającej 1000°C.

Masę piasku jaką należało użyć podczas prowadzenia badań dobrano eksperymentalnie, zgodnie z założeniem podziału objętości reaktora na przestrzeń zajmowaną przez warstwę pęcherzową złoża i fazę rzadką. Założono, że przy wysokości całkowitej reaktora wynoszącej 500 mm, warstwa pęcherzowa złoża w stanie rozwiniętej fluidyzacji będzie zajmowała ok. 20% wysokości reaktora - czyli 100 mm, natomiast 400 mm będzie przeznaczone na przestrzeń do realizacji dodatkowych przemian chemicznych. Eksperymentalnie określono, że taką wysokość złoża uzyskuje się w temperaturze 900°C, gdy masa użytego piasku, tworzącego warstwę fluidalną, wynosi ok. 300-400 g.

## 1.2. Metody odzysku wybranych pierwiastków ze stałych produktów termicznej utylizacji odpadów elektronicznych

W wyniku przeprowadzenia procesu termicznej utylizacji odpadów elektronicznych w reaktorze fluidyzacyjnym każdorazowo uzyskiwano, oprócz produktów gazowych, również produkty stałe. Takie materiały następnie poddawano obróbce chemicznej lub mechanicznej w celu odzysku wybranych pierwiastków.

Materiały stałe, otrzymane w efekcie termicznej obróbki obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego, poddane zostały procesom ekstrakcji w środowisku zasadowym oraz kwaśnym. Wstępne próby prowadzone były w odpowiednio dobranych warunkach oraz przy użyciu mieszadła magnetycznego. Jednak w przypadku badań, mających na celu wyznaczenie kinetyki procesu ekstrakcji w środowisku kwaśnym przeprowadzono w zamkniętym aparacie firmy INFORS HT MULTITRON II, gdzie możliwe było ustawienie odpowiednich warunków, takich jak temperatura, mieszanie oraz czas. Dzięki temu uzyskano pewność, iż każda ekstrakcja każdej z próbek przebiegała w zaplanowanych warunkach (Rys. IV-7).



*Rysunek IV-7. Aparat próżniowy do prowadzenia procesu ekstrakcji firmy INFORS HT MULTITRON.*

Natomiast produkty stałe uzyskane po procesie termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych poddane zostały kilkietapowemu procesowi wzbogacania magnetycznego. W tym celu otrzymany materiał rozdrobniono za pomocą kruszarki, a także młyna kulowego. Na odpowiednio rozdrobnionym materiale przeprowadzono proces separacji magnetycznej z wykorzystaniem separatora neodymowego, separatora

trójfazowego (pływowego) oraz separatora talerzowego (taśmowego). Zastosowane urządzenia miały charakter laboratoryjny.

Separator neodymowy z przyczyn technicznych został wykorzystany do separacji materiałów o uziarnieniu powyżej 1 mm. Natomiast pozostałe dwa separatory zastosowano do materiału właściwego o uziarnieniu ok. 1 mm i poniżej 1 mm.

Separator płytowy z biegnącym polem magnetycznym zbudowany jest z płaskiej płyty wykonanej z dwóch blach transformatorowych. W rowkach płyty znajdują się uzwojenia podłączone do prądu trójfazowego wytwarzające trzy niezależne strumienie magnetyczne (podobnie jak w stojanie silnika trójfazowego). Strumień wypadkowy przypomina więc zmienne pole magnetyczne silnika trójfazowego. Pole magnetyczne, które zmienia się w czasie i przestrzeni ma charakter falowy i porusza się wzdłuż płyty z określoną prędkością. Materiał wprowadzany jest na separator za pomocą podajnika, następnie na skutek działania pola magnetycznego w trakcie ruchu z materiału wydzielają się ziarna niemagnetyczne oraz magnetyczne (Rys. IV-8, Rys. IV-9) [194,195].

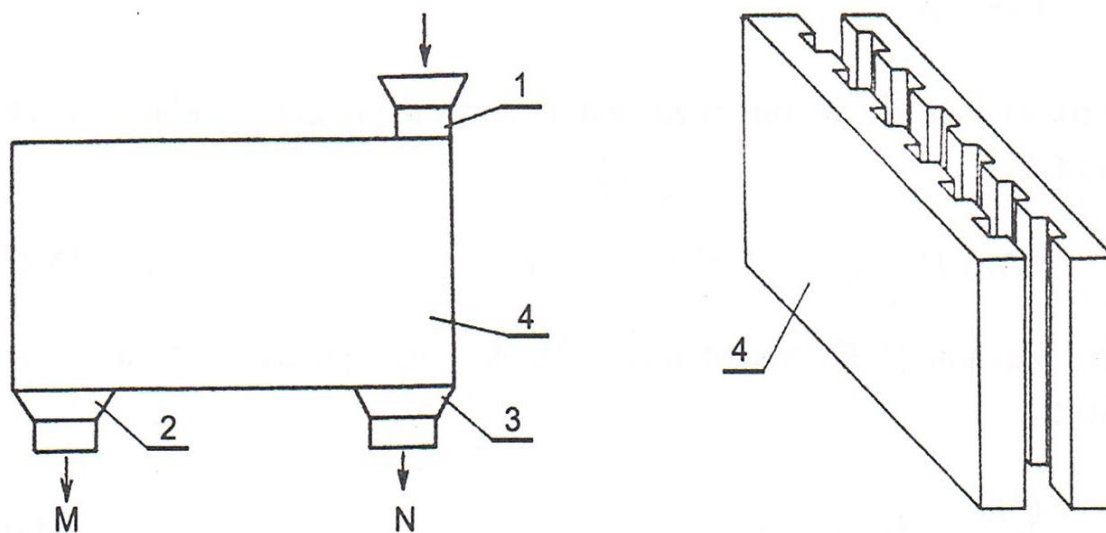
Zaletą tego separatora jest możliwość wydzielania ziaren o silnych właściwościach magnetycznych na sucho ze względu na generowane w separatorze zmienne pole magnetyczne. Badania były wykonywane przy natężeniu pola magnetycznego płynącego przez uzwojenia równemu 80 A/m. Zgodnie z danymi literaturowymi separator tego typu pozwala skutecznie oddzielić frakcję najbardziej magnetyczną od niemagnetycznej [196].

Separator talerzowy (taśmowy), do którego nadawa podawana jest przez zbiornik zasypowy na taśmę nawiniętą na bęben, doprowadza materiał w szczelinę pod obracający się talerz. Składnik magnetyczny wychwytywany jest przez obracający się talerz i odprowadzany poza obszar działania pola magnetycznego, gdzie odpada na zaostrej krawędzi noża przyłożonego do talerza. Składnik niemagnetyczny przechodzi pod powierzchnią talerza i jest odprowadzany na przesuwającej się taśmie do zbiornika produktu niemagnetycznego. Szczelina robocza separatora stanowi układ magnetyczny klin-płaszczyzna. Wewnątrz talerza zamontowane są nabiegunniki magnetyczne wytwarzające pole magnetyczne. Siła magnetyczna indukowana w przestrzeni roboczej tego separatora jest zwrócona do nabiegunnika i jest wprost proporcjonalna do kwadratu natężenia pola magnetycznego i odwrotnie proporcjonalna do wielkości szczeliny między talerzem i taśmą [197]. Rozdział odpadów był wykonany przy natężeniu pola prądu 2 A i szczelinie roboczej 2 mm (Rys. IV-10, Rys. IV-11) [196].





*Rysunek IV-8. Laboratoryjny separator płytowy z biegnącym polem magnetycznym (trójfazowy).*

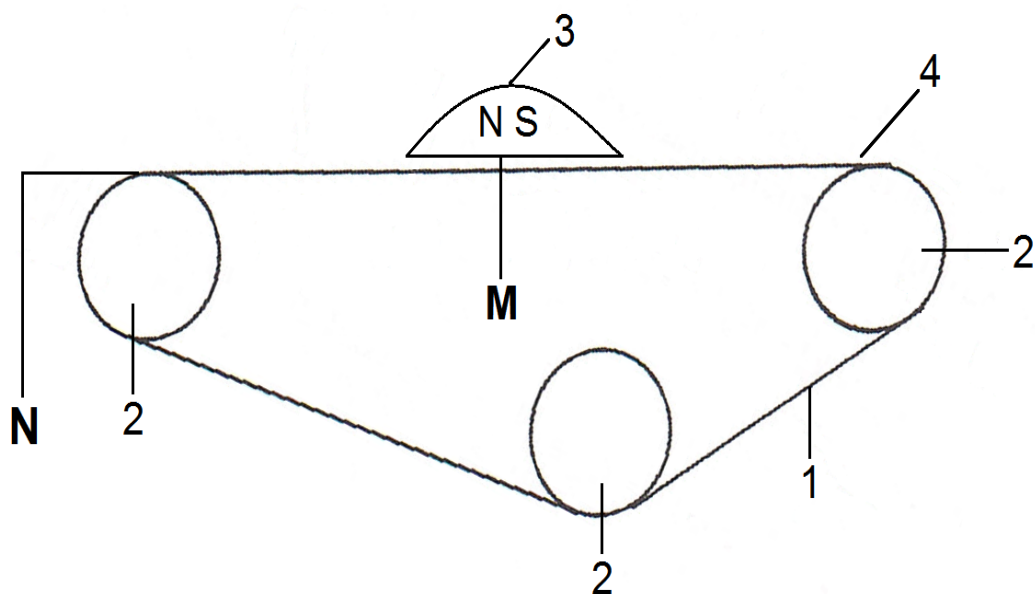


*Rysunek IV-9. Schemat separatora płytowego [196].*

*1 - podajnik nadawy, 2 - odbiornik frakcji magnetycznej, 3 - odbiornik frakcji niemagnetycznej, 4 - układ płyt rowkowanych.*



*Rysunek IV-10. Laboratoryjny separator talerzy (taśmowy).*



*Rysunek IV-11. Schemat separatora taśmowego [196].*

1 - taśma, 2 - bębny, 3 - talerz zbudowany z nabiegunników magnetycznych, 4 - miejsce podawania nadawy, N - odbiór produktu niemagnetycznego, M - odbiór produktu magnetycznego.

### 1.3. Metody analityczne wykorzystane do badań materiałów przed i po procesie termicznej utylizacji odpadów elektronicznych w złożu fluidalnym

Materiały stałe uzyskane po procesie termicznej utylizacji odpadów elektronicznych w złożu fluidalnym oraz produkty poszczególnych etapów obróbki chemicznej (ciała stałe i roztwory) i mechanicznej (ciała stałe), były poddawane analizie na zawartość metali z zastosowaniem trzech metod analitycznych: rentgenografii proszkowej (XRD) z wykorzystaniem Dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro firmy PANalytical w celu określenia faz krystalicznych w materiale, rentgenografii fluorescencyjnej (XRF) z wykorzystaniem Spektrometru PW 4025/00 MiniPal do jakościowej identyfikacji pierwiastków, oraz spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej - ICP-MS z wykorzystaniem aparatu ELAN 6100 firmy Perkin Elmer do ilościowych oznaczeń wytypowanych metali.

Metoda XRD dostarcza informacji o strukturze krystalicznej i składzie fazowym badanych materiałów. Technika ta oparta jest na zjawisku uginania fal elektromagnetycznych na kryształach. Zjawisko dyfrakcji w kryształach opisuje prawo Bragga, wiążące kąt ugięcia promieni rentgenowskich  $\Theta$  ze stałą sieci krystalicznej  $d$  oraz długością fali rentgenowskiej  $\lambda$  zależnością:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (29)$$

W dyfraktometrze proszkowym źródłem promieniowania jest lampa rentgenowska o liniowym ognisku i anodzie Cu. Wiązka promieniowania jest monochromatyzowana zwierciadłem płaskim. Linia wiązki rozproszonej wyposażona jest w dwa detektory: detektor półprzewodnikowy (paskowy) oraz licznik proporcjonalny. Wiązka promieniowania monochromatycznego pada na nieruchomą próbkę proszkową i ulega dyfrakcji na losowo zorientowanych osiach krystalicznych. Obraz dyfrakcyjny w postaci koncentrycznych kręgów powstaje wskutek nałożenia odbić dla wszystkich możliwych orientacji kryształu. Analiza rentgenografii proszkowej wymaga odpowiedniego przygotowania próbki. W materiale przygotowanym do analizy należy zapewnić całkowicie losowy rozkład mikrokryształitów, dlatego też rozmiar ziaren proszku powinien wynosić w granicach 35-45  $\mu\text{m}$  do badań jakościowych, natomiast do badań ilościowych ich rozmiar musi być mniejszy niż 10  $\mu\text{m}$ . Przygotowana próbka powinna mieć płaską i gładką powierzchnię. Technika formowania polega na napełnianiu sproszkowaną próbką okienka w aluminiowym uchwycie i delikatnym nacisku na wyrównaniu powierzchni

preparatu szklaną płytką. Grubość próbki wynosi zwykle 1-1,5 mm, natomiast jej ilość nie przekracza 1 mg [198].

Metoda rentgenografii fluorescencyjnej (XRF) polega na wtórnej emisji promieniowania rentgenowskiego (fluorescencji) z materii, która została wzbudzona za pomocą bombardowania wysokoenergetycznym promieniowaniem rentgenowskim [199]. Aparat XRF wyposażony jest w lampę rentgenowską, która stanowi źródło emitujące pierwotne promieniowanie rentgenowskie w postaci fotonów o wysokiej energii, którymi bombardowana jest próbka. Fotony pierwotne posiadają na tyle wysoką energię, że po uderzeniu w próbkę wybijają z powłok K i L elektrony. Powstałe z bombardowanych atomów jony, mają niską stabilność, w wyniku czego, elektrony z zewnętrznych orbitali kierują się w kierunku powstałej luki na orbitalu wewnętrznym. Występują zatem przejścia elektronu z poziomu L na poziom K ( $K_{\alpha}$ ) oraz z poziomu M na poziom K ( $K_{\beta}$ ). Przeskokowi elektronów z orbitali zewnętrznych na wewnętrzne towarzyszy emisja energii w postaci fotonu wtórnego promieniowania rentgenowskiego, co określane jest fluorescencją. Wielkość kwantu emitowanej energii (długość fali emitowanego światła) jest charakterystyczna dla każdego pierwiastka. Do najważniejszych zalet techniki XRF należy sposób przygotowania próbki, który jest bardzo prosty i szybki, oraz możliwość dokonania analiz zarówno ciał stałych, jak i roztworów metodą nieinwazyjną, nieniszczącą próbki, a dającą możliwość uzyskania informacji o szerokim spektrum pierwiastków. Metoda ta charakteryzuje się wysoką dokładnością, jednak posiada niską czułość zwłaszcza dla pierwiastków o niskiej masie atomowej [200,201].

Metoda ICP-MS jest techniką spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej, której zasada działania polega na pomiarze intensywności strumienia jonów powstałych w plazmie. Jony są wytwarzane w plazmie sprzężonej indukcyjnie, a następnie rozdzielane z wykorzystaniem analizatora mas, w którym rozdzielenie jest uzyskiwane ze względu na wartość stosunku masy do ładunku.

Próbki są analizowane w postaci ciekłej za pomocą systemu wprowadzającego, który składa się z rozpylacza i komory mgielnej. Natomiast próbki stałe analizowane są po wcześniejszym ich rozтворzeniu z użyciem mieszaniny kwasów w układzie zamkniętym, w mineralizatorze mikrofalowym.

Podstawowymi zaletami metody ICP-MS są bardzo niskie granice wykrywalności (poniżej 0,01 mg/l, w przypadku roztworu), uzyskiwane dzięki prawie 100% wydajności jonizacji

w plazmie ICP, duża selektywność oraz czułość, które umożliwiają oznaczenie szeregu pierwiastków w jednej analizie [202].

Ponadto w celu określenia składu materiału wyjściowego, tj. obwodów drukowanych, przeprowadzono analizy tych próbek z zastosowaniem metody spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie z analizatorem czasu przelotu i przystawką do ablacji laserowej (LA-ICP-TOF-MS), z wykorzystaniem Spektrometru ICP-TOF-MS OPTIMASS 9500 firmy GBC oraz lasera UP-266 firmy MACRO. Technika ta polega na oddziaływaniu wysokoenergetycznej wiązki lasera na próbkę stałą, czego efektem jest odparowanie materiału w postaci neutralnych atomów i molekuł oraz dodatnich i ujemnych jonów z wystawionej na to promieniowanie powierzchni ciała stałego. Do badań użyto laser neodymowy Nd:YAG (UP-266 firmy MACRO), którego długość wiązki laserowej wynosi 266 nm. Dużą zaletą tego lasera jest możliwość wprowadzania analizowanej próbki bezpośrednio do stanu plazmy. Może być on stosowany do analizy różnych materiałów stałych, o różnej wielkości i kształcie, gdzie wiązka lasera z wyjątkowo dokładną lokalizacją może być zogniskowana na bardzo małej powierzchni próbki. Tak odparowany materiał w fazie gazowej przenoszony jest za pomocą strumienia argonu do spektrometru, gdzie następuje jego natychmiastowa analiza [203,204]. Zastosowanie dodatkowo analizatora czasu przelotu TOF pozwala na jednoczesne wykrycie wszystkich pierwiastków zawartych w danej próbce. Obecnie metoda ta znajduje coraz szersze zastosowanie w analizie różnego rodzaju próbek, między innymi geologicznych, środowiskowych, kryminalistycznych, tekstylnych oraz w analizach dzieł sztuki, ponieważ umożliwia uzyskanie maksymalnej ilości informacji przy znikomym uszkodzeniu próbki [205-207].

## 2. ANALIZA WYBRANYCH ODPADÓW ELEKTRONICZNYCH METODĄ LA-ICP-TOF-MS

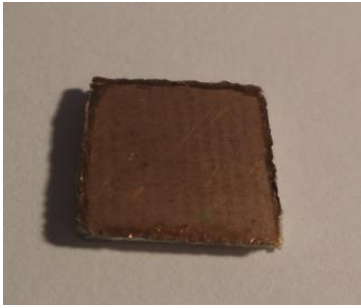

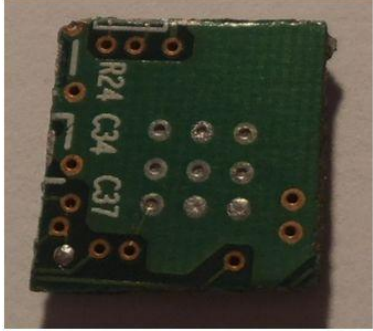
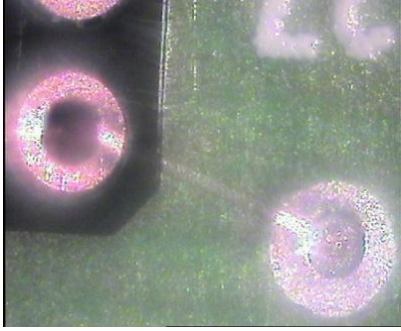
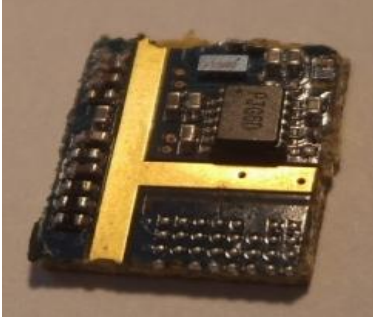

Przeprowadzone analizy LA-ICP-TOF-MS dla dziesięciu wybranych fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących z telefonów komórkowych oraz komputerów, a także laminatu epoksydowego, miały na celu weryfikację danych literaturowych oraz potwierdzenie składu materiałów użytych na potrzeby badań zamieszczonych w niniejszej pracy doktorskiej. Metoda ablacji laserowej pozwala jedynie na zbadanie tak złożonych materiałów w sposób jakościowy, uzyskując jako daną sygnał analityczny w postaci zliczeń, pochodzących od jonów o różnych masach. Oznaczane są pierwiastki (ich izotopy) oraz jony na podstawie masy atomowej. Jest to jedyna metoda, która umożliwiła weryfikację uzyskanych danych literaturowych dotyczących składu materiałów wyjściowych, nie niszcząc materiału. Na rysunku IV-12 przedstawiono trzy próbki, dwa fragmenty obwodu drukowanego pochodzący z komputera i telefonu komórkowego oraz fragment laminatu epoksydowego, które zostały poddane analizie oraz wskazano dokładne miejsce działania lasera i poboru próbki do analizy. Laser odparował materiał do analizy na długości 2 mm, natomiast głębokość szacowana jest na 1 mm. Na długości 2 mm analizę prowadzono punktowo w pięciu miejscach, z których przedstawiono wynik średni w postaci widma (Rys. IV-13, Rys. IV-17, Rys. IV-21). Ze względu na bardzo duży sygnał analityczny baru oraz argonu konieczne było przedstawienie poszczególnych fragmentów widm osobno. Uzyskiwany spory pik argonu w przypadku każdej z próbek, był spowodowany zastosowaniem go jako gazu nośnego w analizie. W metodzie ablacji laserowej jako szum określa się sygnał analityczny poniżej 10 000 zliczeń, dlatego też nie były one charakteryzowane.

Przeprowadzona analiza widma (Rys. IV-13 - Rys. IV-16) otrzymanego po ablacji laserowej laminatu epoksydowego, wskazuje na największy sygnał analityczny, takich pierwiastków jak krzem, chrom, żelazo, glin, brom, węgiel. Ponadto wykazano obecność takich pierwiastków jak nikiel, miedź, cynk, stront oraz german. Nie wykazano jednak obecności metali ciężkich takich jak np. ołów. Porównując uzyskane wyniki do danych literaturowych dotyczące składu laminatu typu FR-4 (Tab. II-7) okazuje się, że za pomocą ablacji laserowej wykazano dodatkowo obecność takich pierwiastków jak Sr, Ge, Ni, Ti, Cr, Fe, których obecności wcześniej autorzy nie wykazali.

Natomiast analiza widma (Rys. IV-17 - Rys. IV-20) uzyskanego po przeprowadzeniu ablacji laserowej dla fragmentu obwodu drukowanego, pochodzącego z komputera,

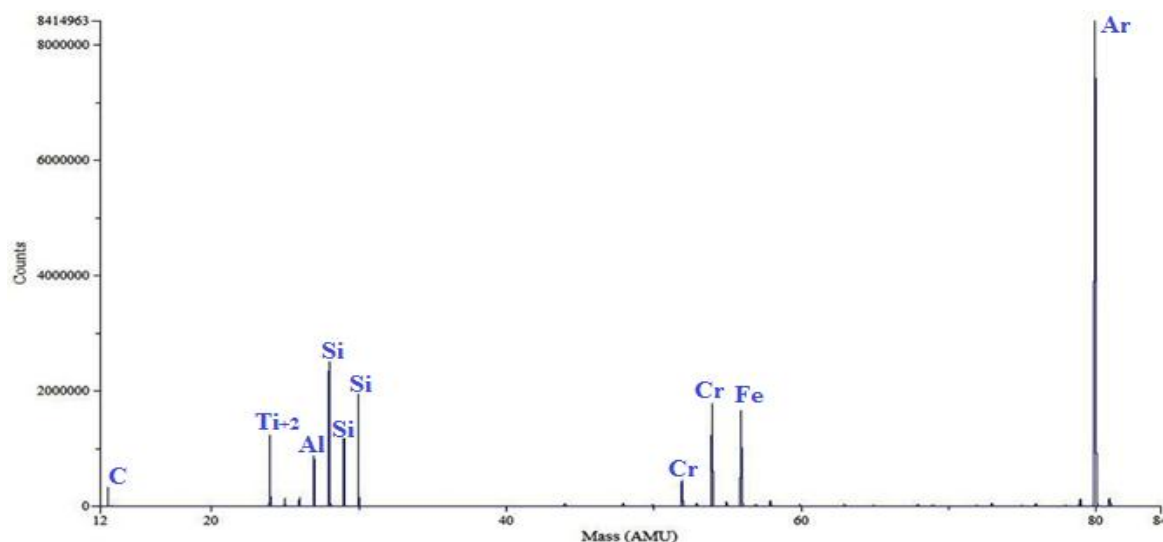
wskazuje na największy sygnał analityczny dla baru, a także dla krzemu. Ponadto wykazano obecność takich pierwiastków jak miedź, żelazo, chrom, stront, węgiel, glin, tytan, mangan, nikiel, cynk, cyna, german oraz brom, a także śladowe ilości ołowiu. Analiza ablacji laserowej nie wykazała obecności metali ciężkich, takich jak rtęć czy kadm, a także metali szlachetnych, takich jak złoto, srebro czy platyna.

Analiza ostatniego widma (Rys. IV-21 - Rys. IV-25) otrzymanego po ablacji laserowej fragmentu obwodu drukowanego, pochodzącego z telefonu komórkowego, wykazała podobnie jak w przypadku poprzedniej próbki największy sygnał analityczny dla baru oraz krzemu, dodatkowo uzyskano znaczące piki dla wielu izotopów cyny. Tak jak dla fragmentu, pochodzącego z komputera, otrzymano znaczące sygnały analityczne dla takich pierwiastków jak C, Ti, Cr, Al, Sr, Fe, Mn, Ni, Cu i Ge. Dodatkowo wykazano obecność metali szlachetnych, takich jak złoto i srebro, a także nieznaczący sygnał analityczny dla ołowiu oraz bizmutu. Warto zauważyć, iż żadna z analiz nie wykazała obecności, takich metali ciężkich jak kadm, czy rtęć. Również należy zauważyć, iż uzyskane dane jakościowe za pomocą analizy ablacji laserowej są wynikiem badań danego obszaru próbki, a nie wynikiem średnim całej próbki.

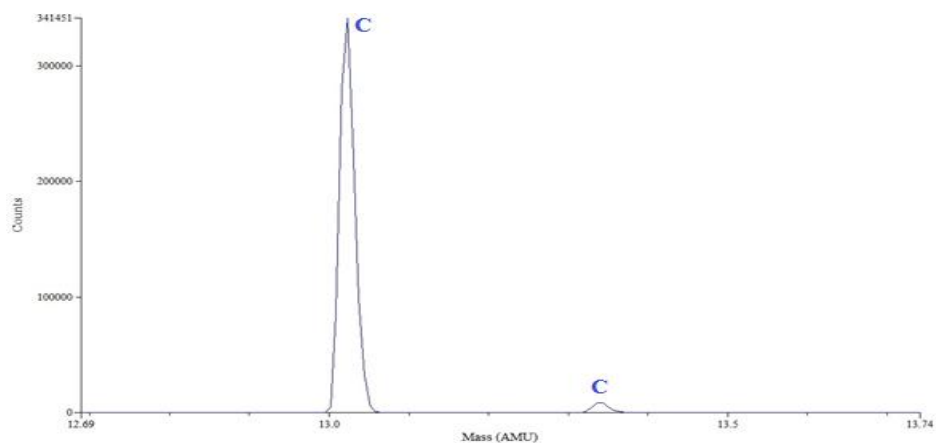
Próbka	Dokładne miejsce analizy
	
<b>Laminat epoksydowy</b>	
	
<b>Fragment obwodu drukowanego, pochodzący z komputera</b>	
	
<b>Fragment obwodu drukowanego, pochodzący z telefonu komórkowego</b>	

*Rysunek IV-12. Próbki poddane analizie jakościowej za pomocą LA-ICP-TOF-MS.*

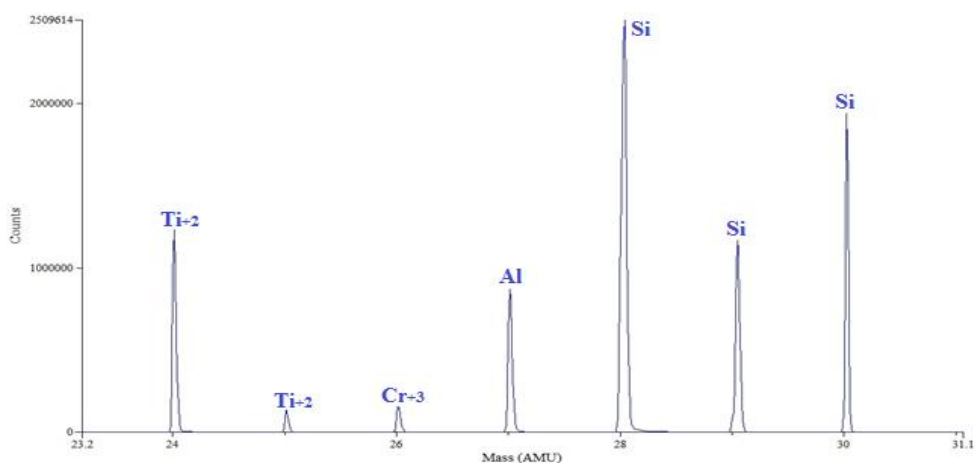




*Rysunek IV-13. Widmo otrzymane po analizie LA-ICP-TOF-MS fragmentu laminatu epoksydowego.*

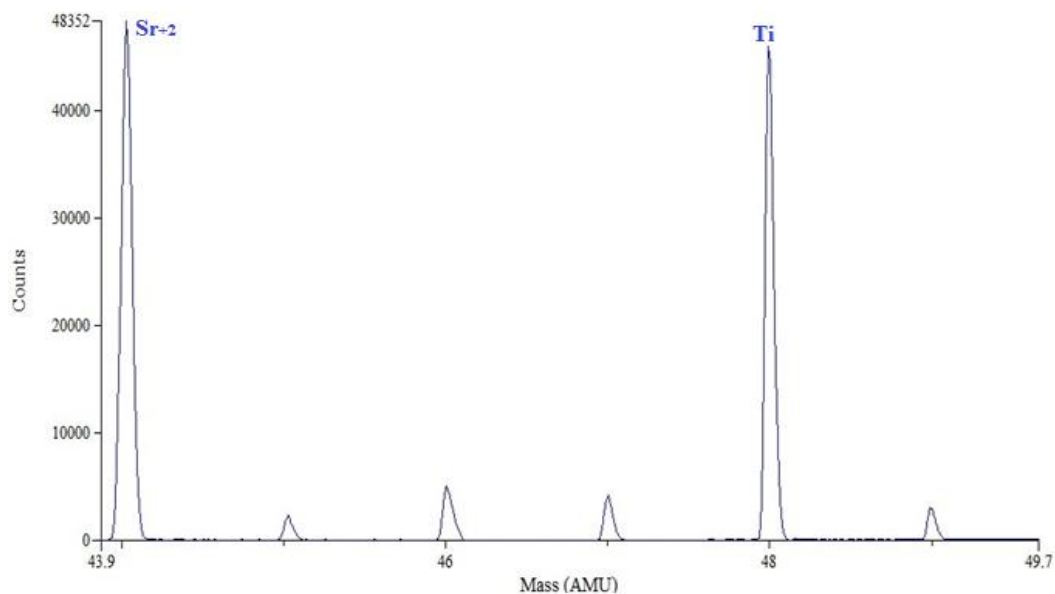


**Fragment widma dla masy atomowej od 12,69 do 13,74.**

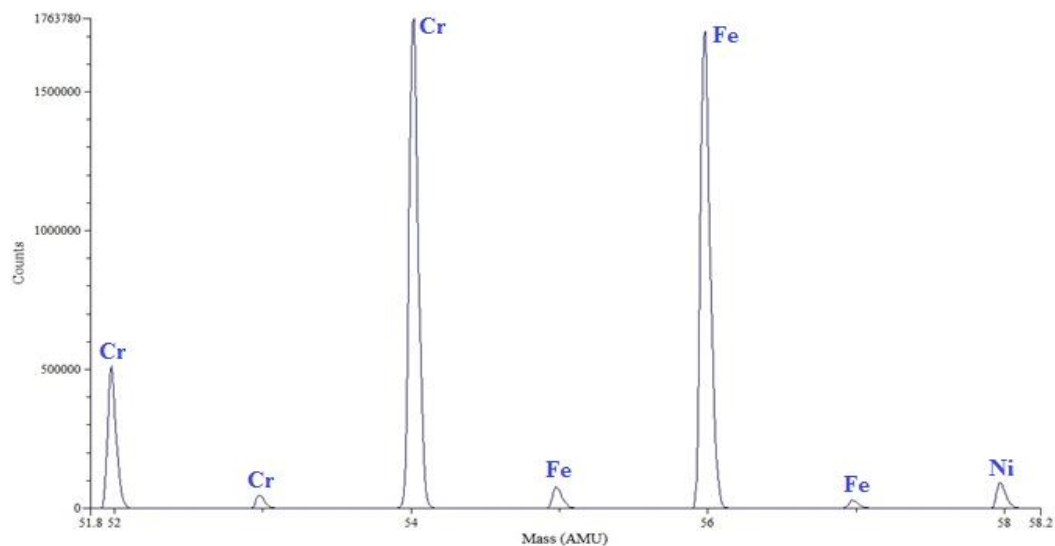


**Fragment widma dla masy atomowej od 23,2 do 31,1.**

*Rysunek IV-14. Fragmenty widma dla masy atomowej od 12,69 do 31,1 otrzymane po analizie laminatu epoksydowego metodą LA-ICP-TOF-MS.*

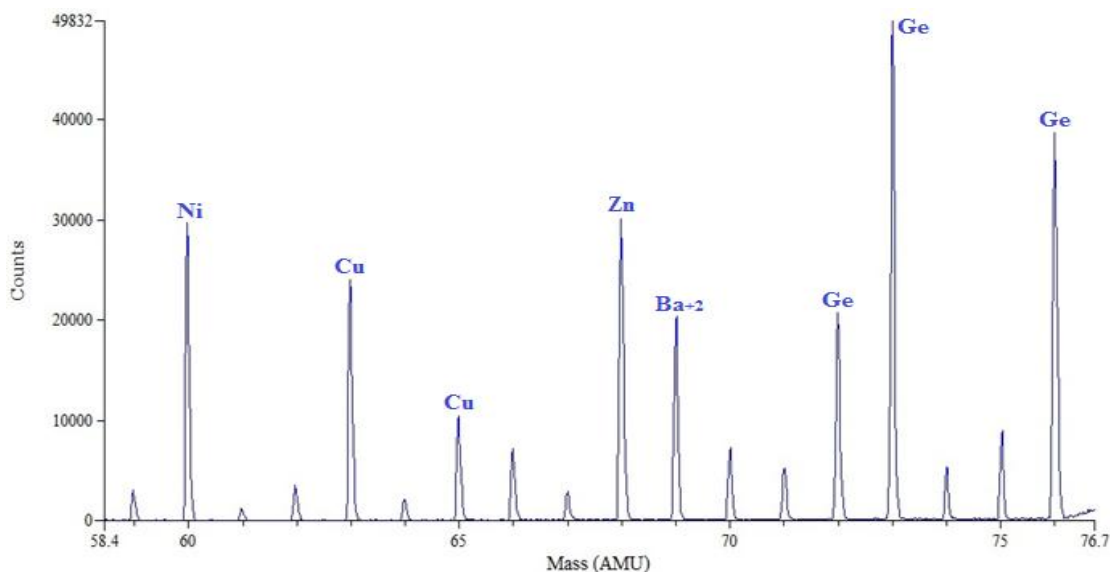


**Fragment widma dla masy atomowej od 43,9 do 49,7.**

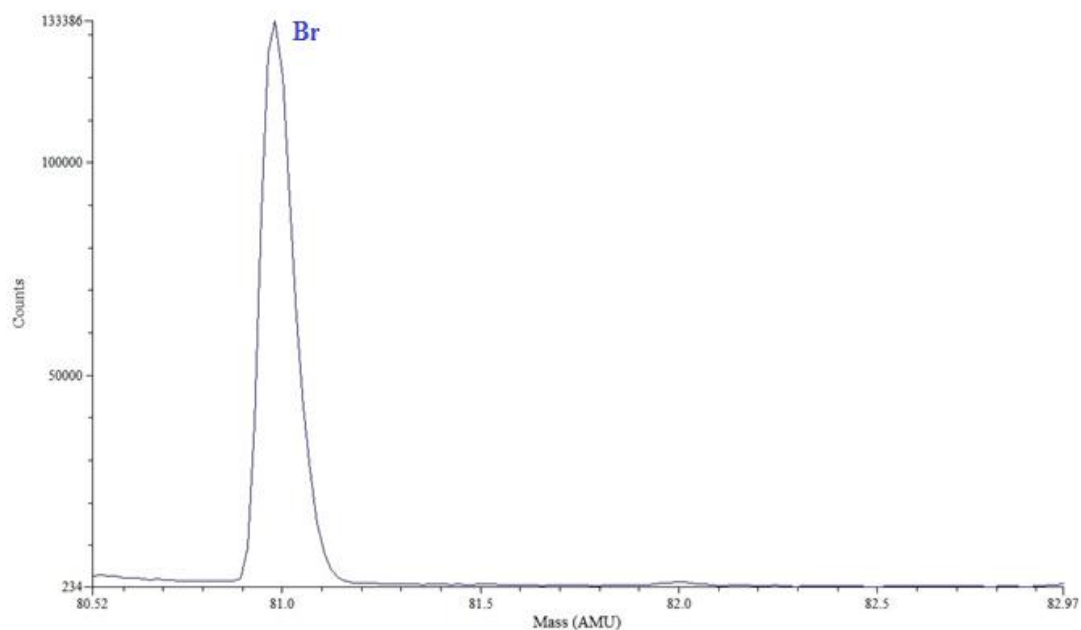


**Fragment widma dla masy atomowej od 58,8 do 58,2.**

*Rysunek IV-15. Fragmenty widma dla masy atomowej od 43,9 do 58,2 otrzymane po analizie laminatu epoksydowego metodą LA-ICP-TOF-MS.*

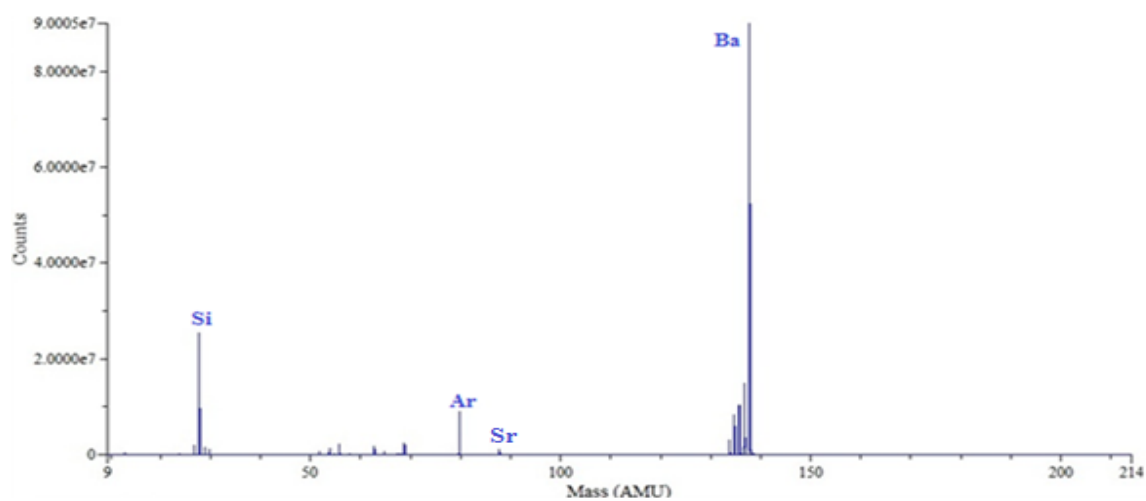


**Fragment widma dla masy atomowej od 58,4 do 76,7.**

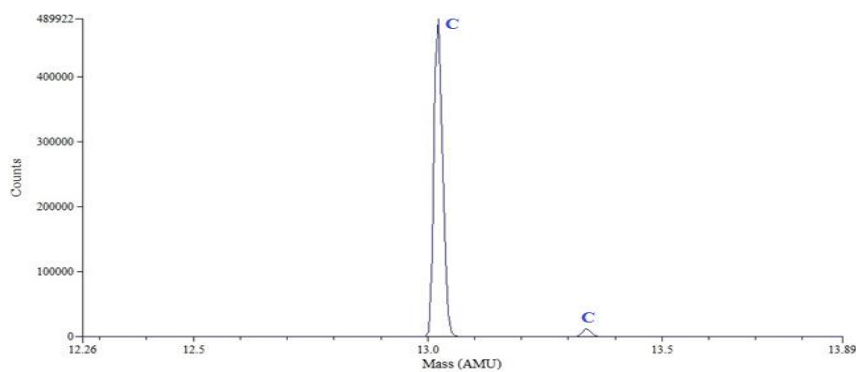


**Fragment widma dla masy atomowej od 80,52 do 82,97.**

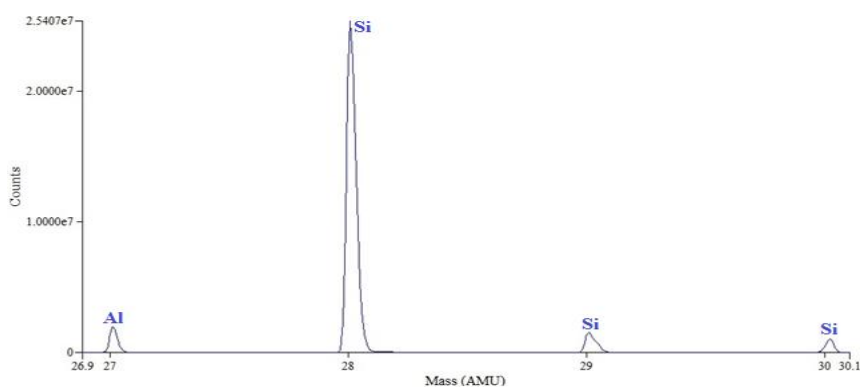
**Rysunek IV-16.** Fragmenty widma dla masy atomowej od 58,4 do 82,97 otrzymane po analizie laminatu epoksydowego metodą LA-ICP-TOF-MS.



**Rysunek IV-17.** Widmo otrzymane po analizie LA-ICP-TOF-MS fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego z komputera.

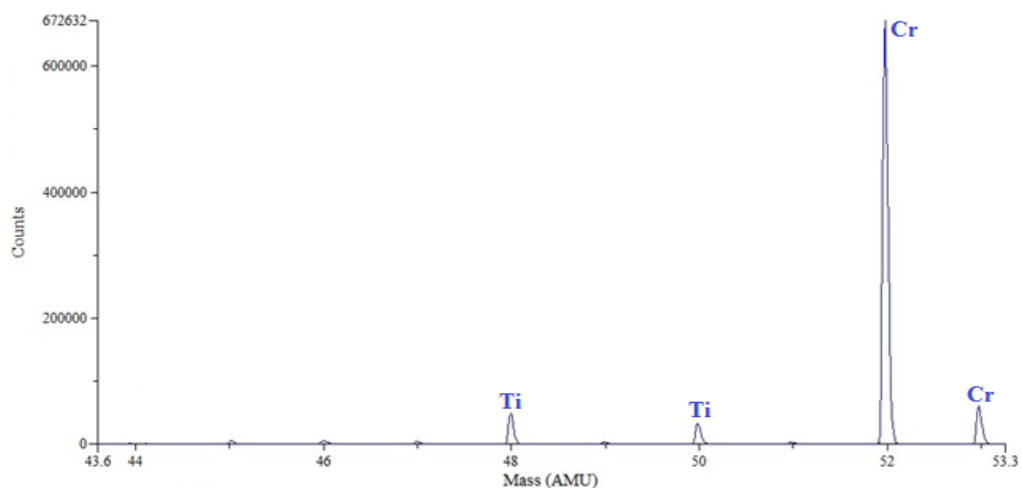


**Fragment widma dla masy atomowej od 12,26 do 13,89.**

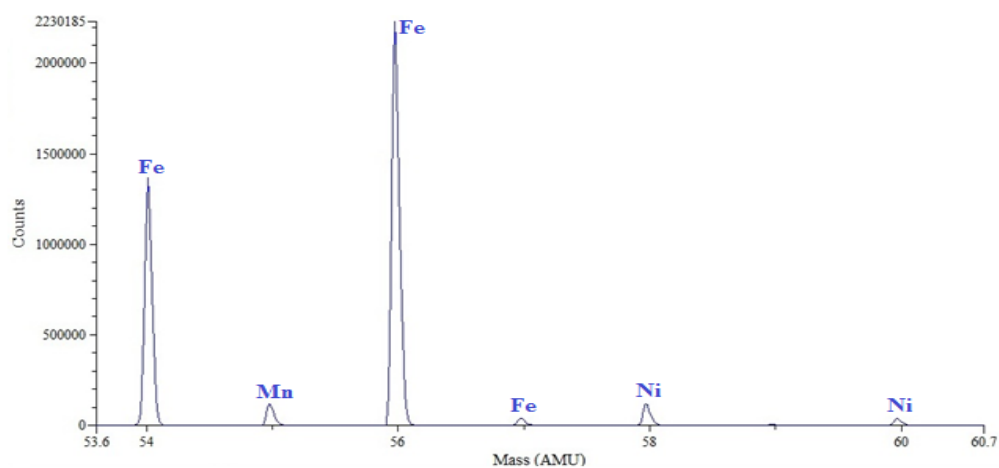


**Fragment widma dla masy atomowej od 26,9 do 30,1.**

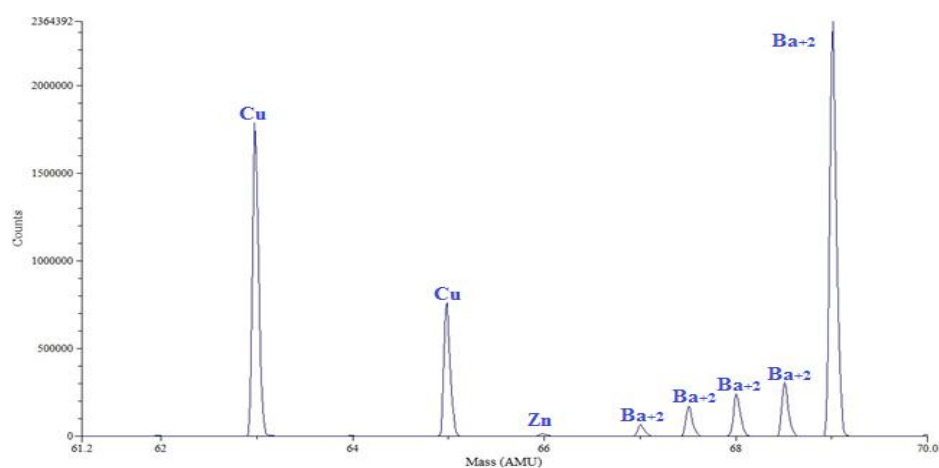
**Rysunek IV-18.** Fragmenty widma dla masy atomowej od 12,26 do 30,1 otrzymane po analizie fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego z komputera metodą LA-ICP-TOF-MS.



**Fragment widma dla masy atomowej od 43,6 do 53,3.**

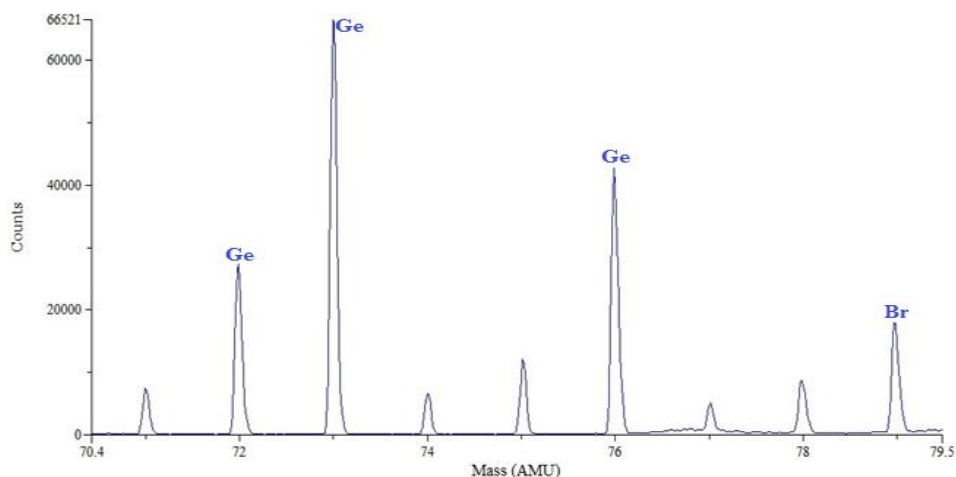


**Fragment widma dla masy atomowej od 53,6 do 60,7.**

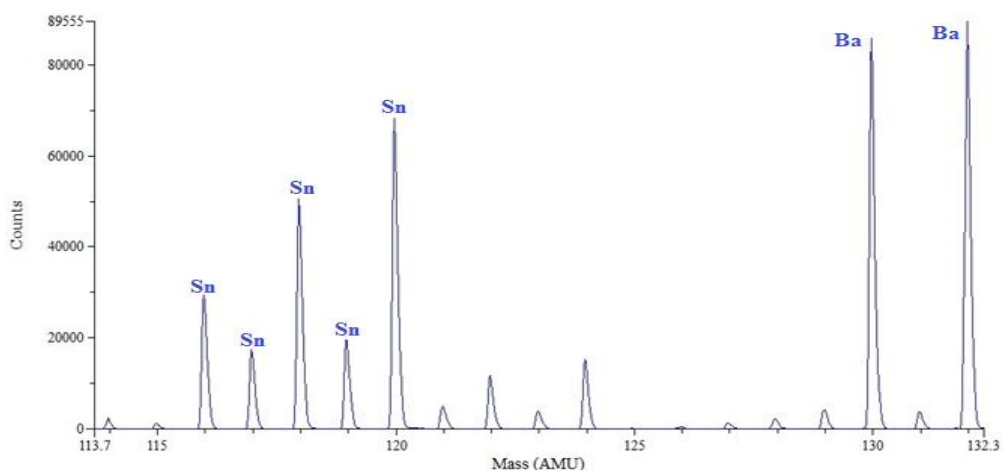


**Fragment widma dla masy atomowej od 61,2 do 70,0.**

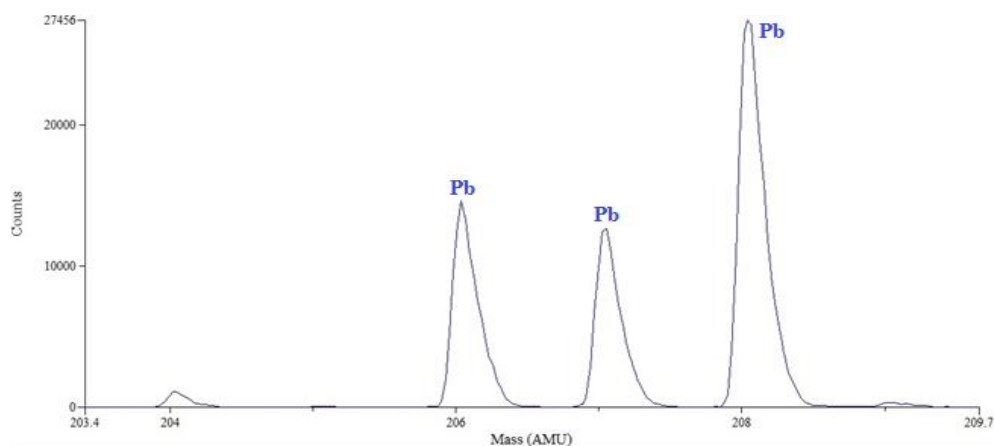
**Rysunek IV-19.** Fragmenty widma dla masy atomowej od 43,6 do 70,0 otrzymane po analizie fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego z komputera metodą LA-ICP-TOF-MS.



**Fragment widma dla masy atomowej od 70,4 do 79,5.**

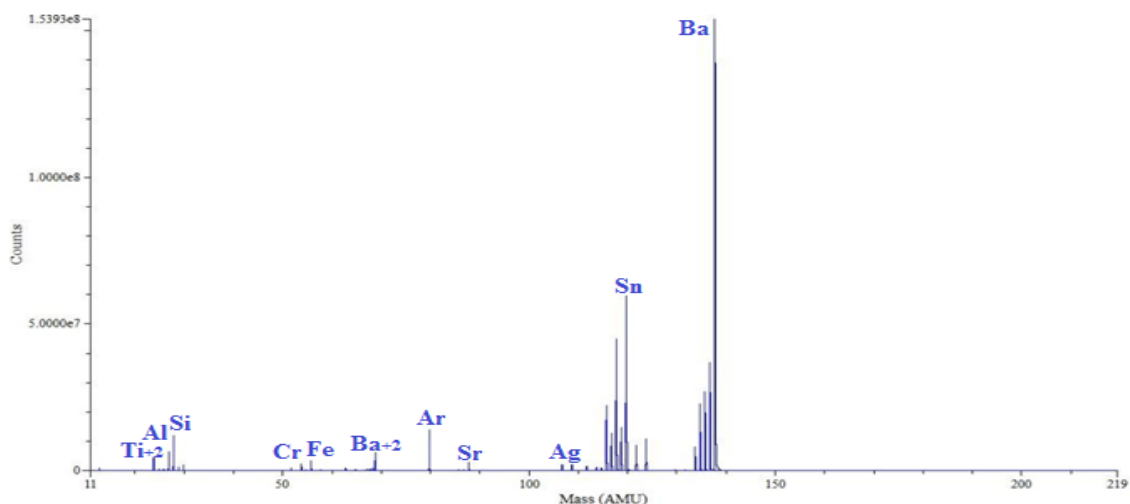


**Fragment widma dla masy atomowej od 113,7 do 132,3.**

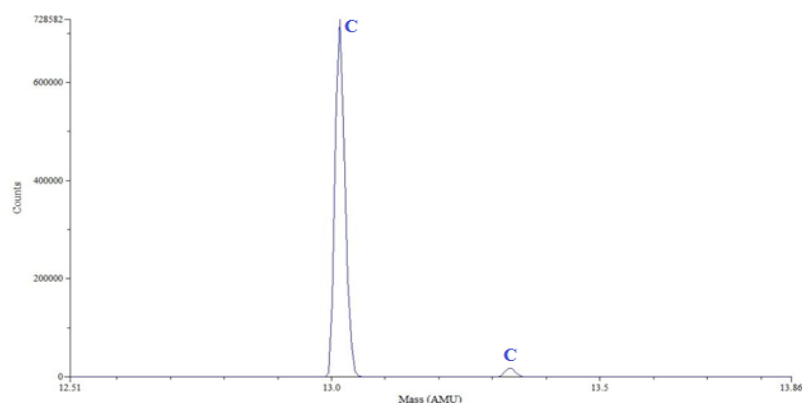


**Fragment widma dla masy atomowej od 203,4 do 209,7.**

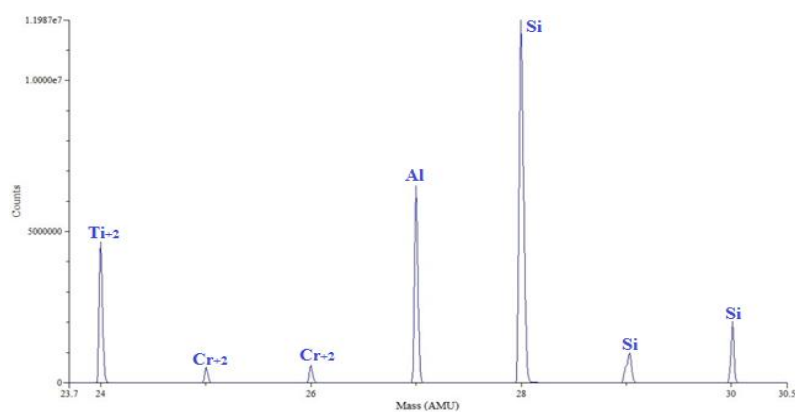
**Rysunek IV-20.** Fragmenty widma dla masy atomowej od 70,4 do 209,7 otrzymane po analizie fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego z komputera metodą LA-ICP-TOF-MS.



*Rysunek IV-21. Widmo otrzymane po analizie LA-ICP-TOF-MS fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego z telefonu komórkowego.*

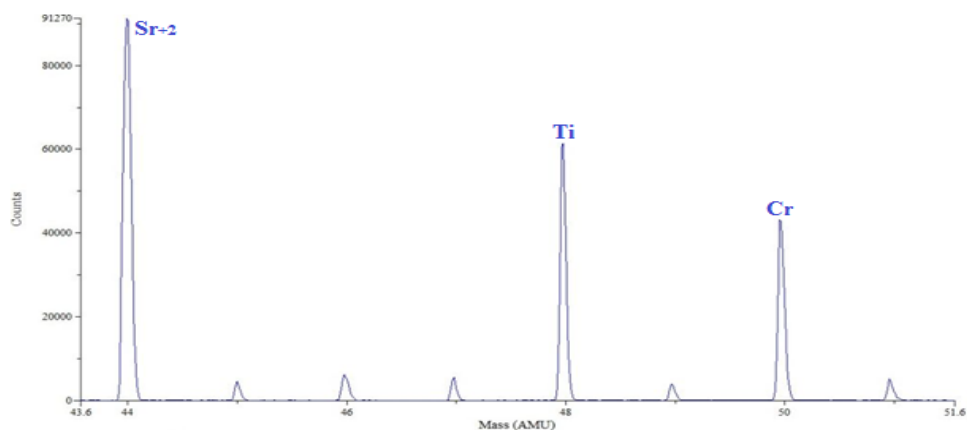


**Fragment widma dla masy atomowej od 12,51 do 13,86.**

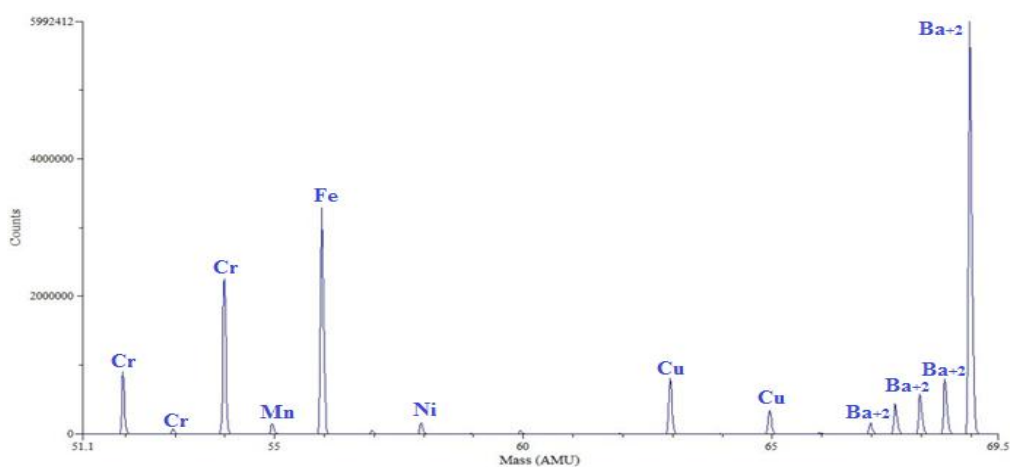


**Fragment widma dla masy atomowej od 23,7 do 30,5.**

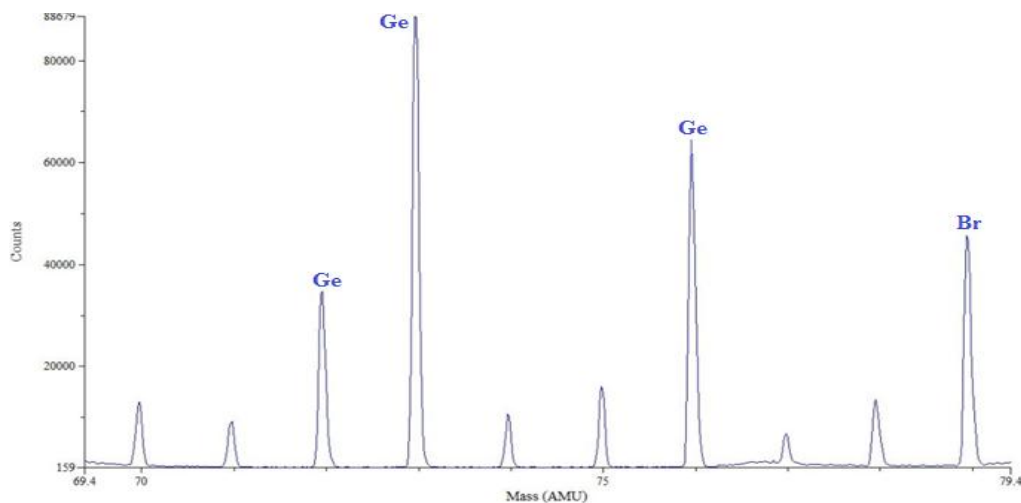
*Rysunek IV-22. Fragmenty widma dla masy atomowej od 12,51 do 30,5 otrzymane po analizie fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego z telefonu komórkowego metodą LA-ICP-TOF-MS.*



**Fragment widma dla masy atomowej od 43,6 do 51,6.**



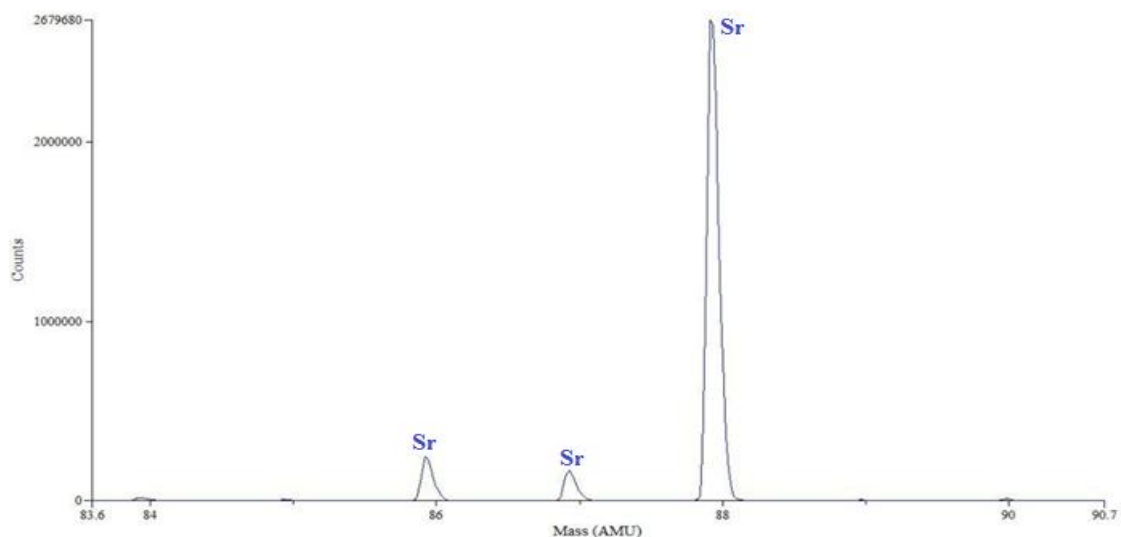
**Fragment widma dla masy atomowej od 51,1 do 69,5.**



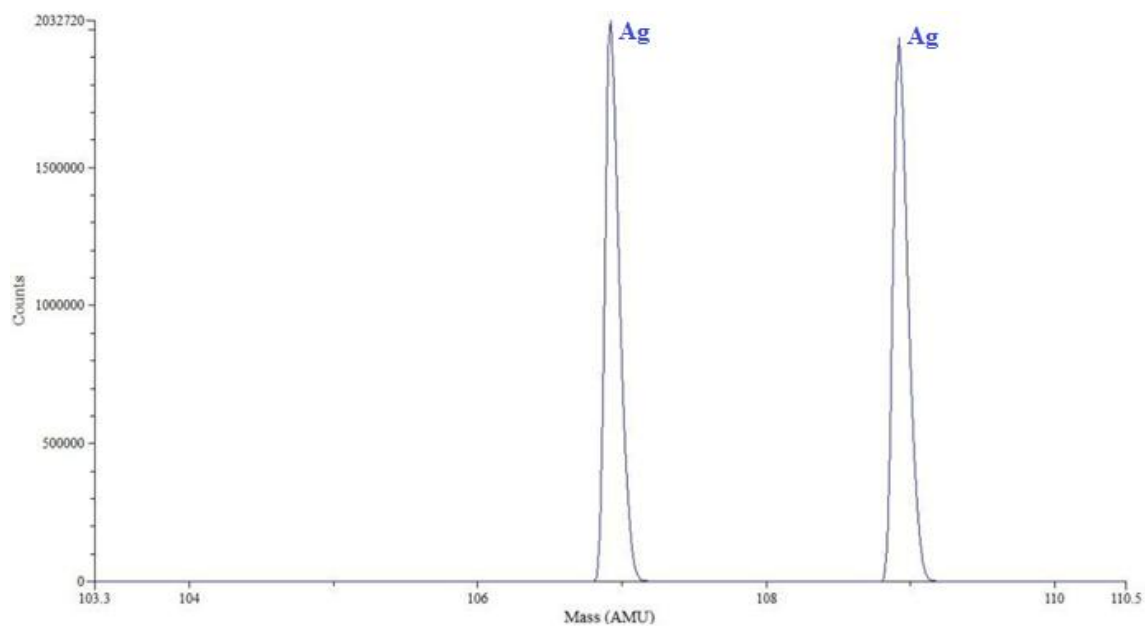
**Fragment widma dla masy atomowej od 69,4 do 79,4.**

*Rysunek IV-23. Fragmenty widma dla masy atomowej od 43,6 do 79,4 otrzymane po analizie fragmentu obwołu drukowanego, pochodzącego z telefonu komórkowego metodą LA-ICP-TOF-MS.*



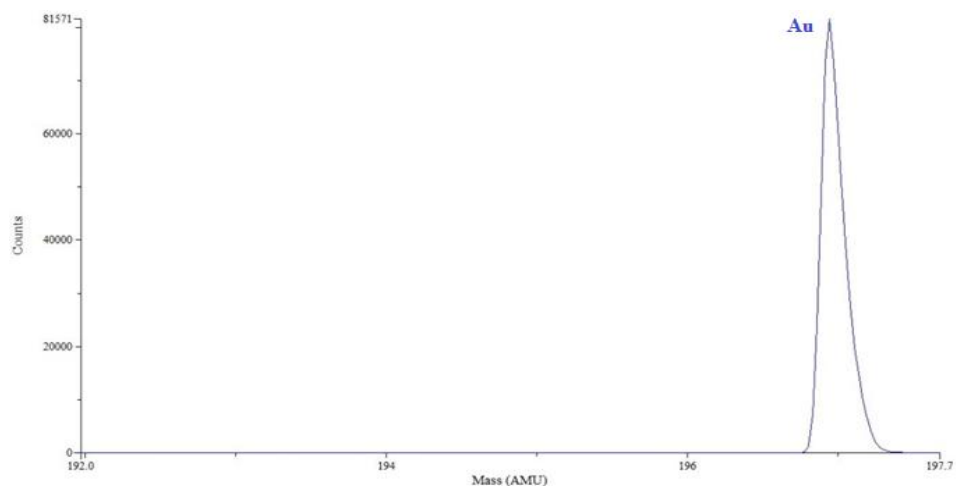


**Fragment widma dla masy atomowej od 83,6 do 90,7.**

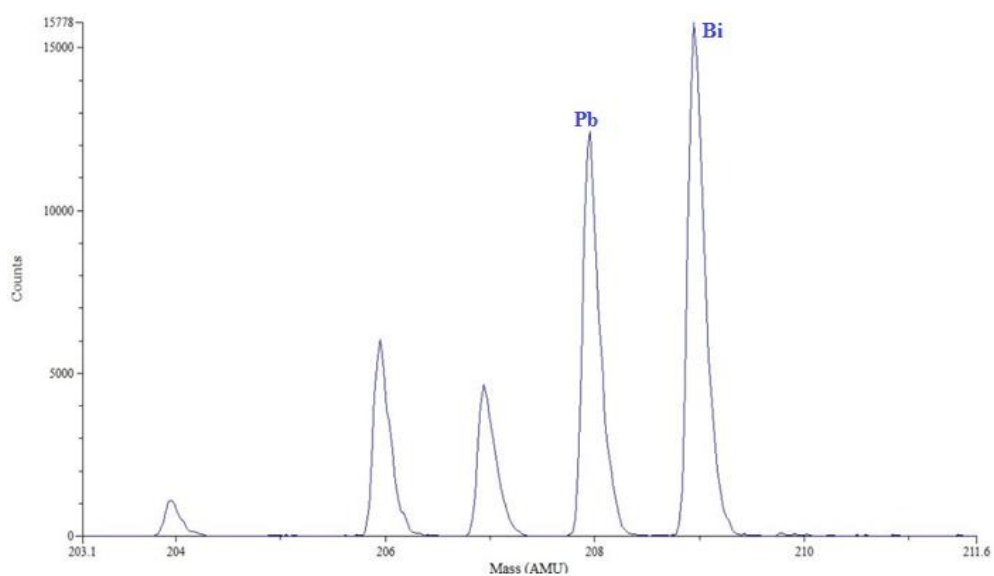


**Fragment widma dla masy atomowej od 103,3 do 110,5.**

**Rysunek IV-24.** Fragmenty widma dla masy atomowej od 83,6 do 110,5 otrzymane po analizie fragmentu obwołu drukowanego, pochodzącego z telefonu komórkowego metodą LA-ICP-TOF-MS.



**Fragment widma dla masy atomowej od 69,4 do 79,4.**



**Fragment widma dla masy atomowej od 203,1 do 211,6.**

*Rysunek IV-25. Fragmenty widma dla masy atomowej od 192,0 do 211,6 otrzymane po analizie fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego z telefonu komórkowego metodą LA-ICP-TOF-MS.*

### 3. PROCES TERMICZNEJ UTYLIZACJI ODPADÓW ELEKTRONICZNYCH W REAKTORZE FLUIDYZACYJNYM

#### 3.1. Wstęp

Termiczna utylizacja odpadów elektronicznych w złożu fluidalnym jest procesem skomplikowanym, co spowodowane jest czynnikami natury chemicznej (skład chemiczny i elementarny odpadów) oraz fizycznej, związane z organizacją tego procesu.

Odpady elektroniczne, zwłaszcza obwody drukowane z podzespołami elektronicznymi charakteryzują się złożonym składem chemicznym, oprócz głównych pierwiastków, występujących również w paliwach gazowych, tj. C, H, O, mamy do czynienia również z licznymi metalami oraz niemetalami, tj. Cu, Zn, Sn, Fe, Si, N, Cl, Br itp. (rozdział II - 1.1).

Fizyczna postać odpadów elektronicznych, które zawsze występują jako mniejsze lub większe fragmenty ciała stałego, powoduje efekt periodyczności procesu termicznej utylizacji, a więc problem mniejszej jego stabilności w porównaniu do utleniania paliwa gazowego. Spowodowane jest to faktem, iż sam proces dozowania materiału stałego do reaktora, w którym zachodzi przemiana termiczna, charakteryzuje się większą zmiennością niż w przypadku substratu gazowego.

Ponadto złożoność tego procesu wynika z interakcji, występujących pomiędzy różnymi składnikami spalin, jak również cząsteczkami złoża, paliw gazowych i stałych oraz ze względu na procesy transportu, które mają wpływ na przebieg i efekty końcowe procesu.

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono łącznie pięć testów procesu termicznej utylizacji odpadów elektronicznych w reaktorze fluidyzacyjnym. Pierwsze trzy eksperymenty dotyczyły obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego, tj. komputer (płyta główna, karta pamięci, karta graficzna), projektor, router. Eksperyment I i II przeprowadzono w celu rozpoznawczym, dzięki czemu uzyskano ważne informacje dotyczące tego procesu, na przykład pozwalające na dobór masy odpadu dozowanego do reaktora.

Natomiast eksperyment III był prowadzony na podstawie uzyskanych informacji we wcześniejszych próbach, co pozwoliło na dokładne zbadanie procesu termicznej utylizacji tego rodzaju odpadów oraz zweryfikowanie uzyskanych wyników. Z każdej z trzech prób otrzymane produkty stałe poddane były procesom chemicznym w celu odzysku wybranych metali.

Kolejne dwa eksperymenty dotyczyły zużytego sprzętu telekomunikacyjnego, tj. utylizacji telefonów komórkowych. W eksperymencie IV, oprócz fragmentów telefonów komórkowych (obwody drukowane, wyświetlacze, obudowy, klawiatury), procesowi termicznej utylizacji poddano pojedyncze próbki, będące elementami obwodów drukowanych, pochodzących z układu sterującego do baterii litowo-jonowych, zasilacza impulsowego, czystego laminatu epoksydowego (jednostronnego), oraz CD-ROM.

Natomiast ze względu na to, że istniała potrzeba uzyskania większej ilości produktów stałych z procesu termicznej utylizacji telefonów komórkowych, przeprowadzono eksperyment V, podczas którego analizowano jedynie takie parametry jak temperatura i lotne związki organiczne. Dlatego też przedstawione zostaną wyniki analiz składu gazów odlotowych jedynie do eksperymentu IV, podczas którego prowadzono dokładne analizy składu spalin oraz efektów zachodzących w złożu fluidalnym. Natomiast produkty stałe otrzymane w eksperymencie V poddano procesom mechanicznym w celu odzysku wybranych metali.

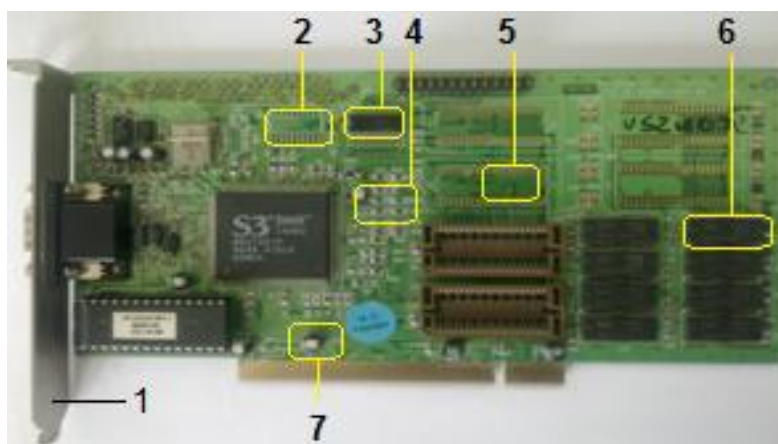
### 3.2. Przebieg procesu termicznej utylizacji odpadów informatycznych oraz dyskusja wyników

#### 3.2.1. Eksperyment I

##### 3.2.1.1. Przebieg procesu oraz analiza temperatury i składu gazów w spalinach

Przeprowadzenie wstępnych badań, w ramach eksperymentu I, dotyczących procesu termicznej utylizacji zużytych obwodów drukowanych w reaktorze fluidyzacyjnym miało na celu sprawdzenie możliwości przeprowadzenia założonego procesu oraz ustalenie jego podstawowych parametrów.

Do badań zastosowano zużyty obwód drukowany z podzespołami elektronicznymi, pochodzący z komputera (Rys. IV-26). Ze względu na laboratoryjny charakter reaktora fluidyzacyjnego każdy z eksperymentów wymaga odpowiedniego przygotowania próbek poddanych procesowi termicznej obróbki. Przygotowanie odpadu elektronicznego polegało na demontażu na drodze mechanicznej, mający na celu usunięcie elementów metalowych, a następnie pocięciu za pomocą gilotyny na mniejsze elementy.



**Rysunek IV-26.** Zużyty obwód drukowany z podzespołami elektronicznymi zastosowany do badań w eksperymencie I.

- 1 - Element metalowy, który został usunięty podczas demontażu mechanicznego,  
2 - 7 - przykładowe próbki odpadu poddane procesowi termicznej obróbki.

Podczas eksperymentu I procesowi termicznej utylizacji poddano 14 wcześniej przygotowanych próbek, pochodzących z odpadowego obwodu drukowanego o łącznej masie 52,18 g. Zawartość elementów elektronicznych w poszczególnych próbkach była różna, natomiast ich masa mieściła się w zakresie od 0,466 g do 10,78 g.

Proces prowadzono w gorącym, piaskowym złożu fluidalnym o masie 300 g i uziarnieniu 0,300-0,385 mm. Złoże fluidyzowano powietrzem, w którym spalano dodatkowo propanbutan, jako paliwo umożliwiające utrzymanie stałej temperatury procesu oraz stałych warunków termicznej obróbki.

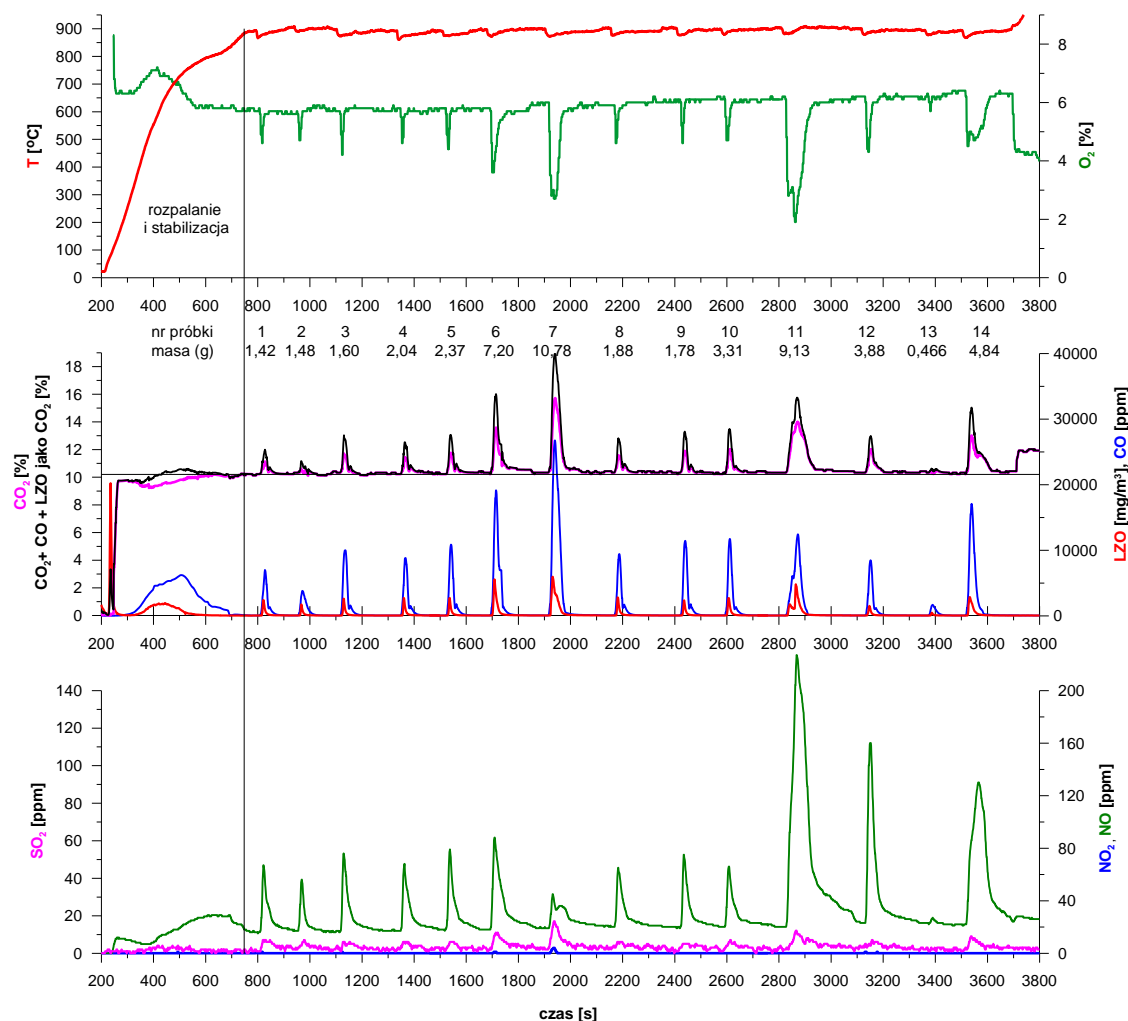
Podczas procesu termicznej utylizacji prowadzono ciągły pomiar stężeń poszczególnych związków chemicznych w gazach spalinowych z częstością  $1s^{-1}$ , oraz temperatury w złożu fluidalnym. W celu analizy poszczególnych gazów w spalinach wykorzystano dwa urządzenia analityczne, tj. analizator VARIO PLUS firmy MRU GmbH (mierzy stężenia:  $O_2$ , CO, NO,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  i LZO) oraz analizator lotnych związków organicznych (LZO) firmy JUM Engineering GmbH Model 3-200, ze względu na charakter rozpoznawczy tego eksperymentu. Dwa wymienione analizatory stanowiły blok analityczny I, do którego spaliny były pobierane za pomocą podgrzewanej sondy umieszczonej na wysokości ok. 495 mm nad dystrybutorem. Zarejestrowane zmiany temperatury oraz stężeń  $O_2$ , CO,  $CO_2$ , LZO, NO,  $NO_2$ ,  $SO_2$  w gazach spalinowych podczas eksperymentu I przedstawiono na rysunku IV-27.

Początkowa faza eksperymentu składała się z takich etapów jak fluidyzacja złoża na zimno, rozpalenie i rozgrzanie reaktora do temperatury ok.  $850-950^{\circ}C$  mieszkanką LPG ( $0,030\text{ dm}^3/s$ ) z powietrzem ( $1,66\text{ dm}^3/s$ ) oraz stabilizacja warunków pracy reaktora. Doprowadziło to do ustalenia się następujących warunków początkowych: temperatury warstwy fluidalnej ( $850-900^{\circ}C$ ), poziomu tlenu (6%), oraz zawartości związków węgla (jako suma  $CO_2$ , CO i LZO) ok. 10% i NO ok. 20 ppm.

Następnie do złoża fluidalnego wprowadzano kolejno 14 próbek odpadu elektronicznego w koszu żaroodpornym. Każda z próbek pozostawała w złożu, aż do momentu usunięcia z nich składników palnych, czyli do osiągnięcia stężeń CO i LZO bliskim wartościom początkowym. Po tym czasie niepalna pozostałość była wyciągana ze złoża. Wprowadzana za każdym razem próbka do reaktora powodowała zmiany w składzie spalin, które miały charakter przejściowy, wynikający z okresowego charakteru termicznej obróbki tych odpadów.

Chwilowy spadek stężenia  $O_2$  oraz wzrost stężeń pozostałych gazów w spalinach na wprowadzenie fragmentu odpadu elektronicznego był uzależniony od masy wprowadzonej próbki. Przykładowo dla najmniejszej próbki o masie 0,466 g (próbka 13) właściwie nie zaobserwowano zmiany stężenia  $O_2$ , CO i NO oraz zawartości związków węgla (jako suma  $CO_2$ , CO i LZO). Natomiast dla próbki o największej masie równej 10,78 g

(próbka 7) nastąpił znaczny chwilowy spadek zawartości  $O_2$  w spalinach do ok. 2% i chwilowy wzrost w spalinach zawartości związków węgla (jako suma  $CO_2$ ,  $CO$  i  $LZO$ ) do 18%,  $CO$  do 25 000 ppm oraz  $NO$  do 40 ppm. Masa ta stanowiła w przybliżeniu górne ograniczenie masy odpadu, jaki można było jednorazowo wprowadzić do reaktora. Przy większej ilości wprowadzonego odpadu mogłoby nastąpić chwilowe, całkowite wyczerpania utleniacza i powstanie znacznej ilości zanieczyszczeń.



**Rysunek IV-27.** Zmiany temperatury oraz stężeń  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $LZO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$  w gazach spalinowych podczas eksperymentu I.

Chwilowe zmiany stężeń poszczególnych gazów w spalinach na wprowadzenie odpadu każdorazowo różniła się od siebie nie tylko ze względu na różne masy próbek, ale również z uwagi na zróżnicowany ich skład chemiczny. Przykładowo zaobserwowano

największy chwilowy spadek O<sub>2</sub> oraz wzrost NO dla próbki nieco mniejszej, o masie 9,13 g (próbka 11). Również znaczny wzrost NO w spalinach zanotowano dla próbek o masie 3,88 g oraz 4,84 g (próbki 12 i 14). Można stwierdzić zatem, iż zmiany zawartości gazów mogą być różne w zależności od konkretnej części obwodu drukowanego, jaki ulega procesowi termicznej obróbki.

Scałkowanie zaobserwowanych zmian stężeń mierzonych składników w spalinach, w całym okresie termicznej obróbki danej próbki odpadu, pozwoliło na określenie ilości materiału palnego w każdej próbce oraz ilości zanieczyszczeń, które powstają w złożu i podlegają unosowi do strefy nadłożowej.

W tabelach IV-1 i IV-2 przedstawiono charakterystyczne wartości zmiennych, związanych ze składem spalin w odniesieniu do całkowitej masy odpadu (Tab. IV-1) oraz w przeliczeniu na zawartość węgla w odpadzie (Tab. IV-2). Można zauważyć, iż otrzymana średnia zawartość węgla w odpadach elektronicznych, która wynosi 26,8% jest zgodna z danymi literaturowymi dotyczącymi zawartość składników organicznych w odpadach tego typu.

*Tabela IV-1. Charakterystyczne wartości zmiennych związanych ze składem spalin.*

Nr próbki	masa próbki	C	CO	NO	SO <sub>2</sub>	LZO
	[g]	[%]	[mg/g]			
1	1,42	23,5	182	2,1	1,3	29
2	1,48	20,3	123	1,2	1,0	19
3	1,60	43,2	249	2,5	1,3	28
4	2,04	24,8	165	1,6	0,8	21
5	2,37	25,1	171	1,6	0,7	18
6	7,20	21,3	118	0,8	0,5	17
7	10,78	24,0	145	0,3	0,3	20
8	1,88	28,1	191	1,6	1,5	28
9	1,78	34,9	245	1,9	1,4	24
10	3,31	22,4	133	1,0	0,9	16
11	9,13	27,3	90	3,6	0,6	21
12	3,88	14,9	84	2,5	0,7	8
13	0,466	32,5	159	0,6	1,1	18
14	4,84	33,0	167	3,2	0,6	18

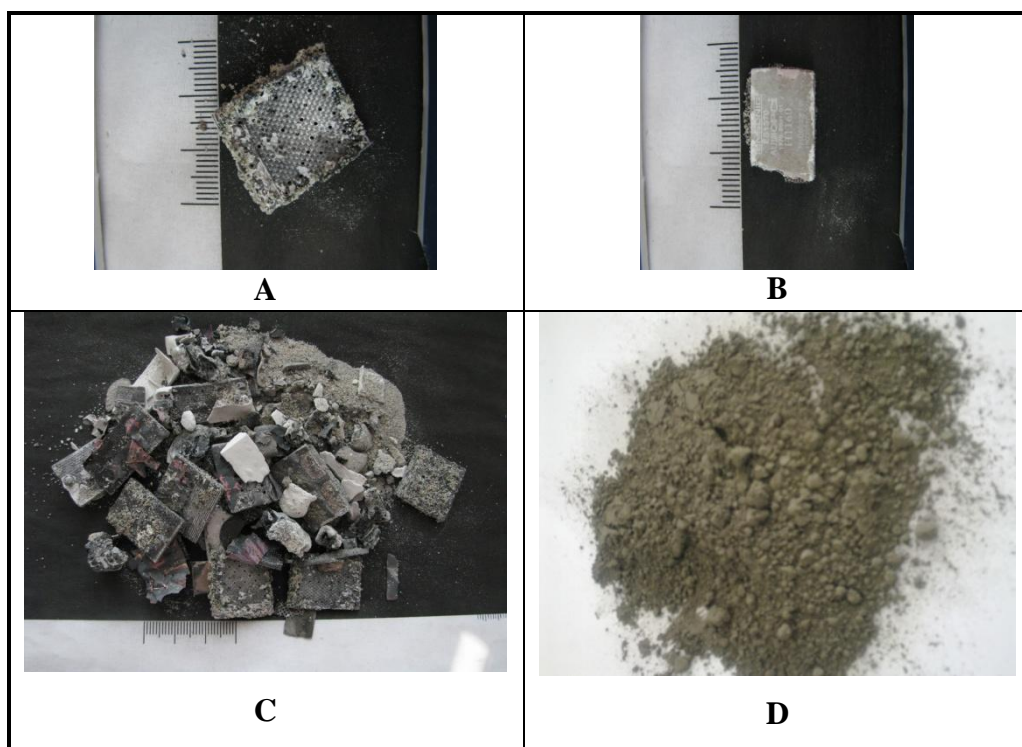


*Tabela IV-2. Charakterystyczne wartości zmiennych związanych ze składem spalin  
w przeliczeniu na zawartość węgla.*

Nr próbki	masa próbki	C	CO	NO	SO <sub>2</sub>	LZO
	[g]	[%]	[mg/gC]			
1	1,42	23,5	777	8,8	5,6	125
2	1,48	20,3	605	6,0	5,0	94
3	1,60	43,2	577	5,7	2,9	64
4	2,04	24,8	667	6,5	3,4	84
5	2,37	25,1	683	6,4	2,7	72
6	7,20	21,3	556	4,0	2,3	81
7	10,78	24,0	602	1,3	1,3	81
8	1,88	28,1	678	5,8	5,3	99
9	1,78	34,9	703	5,6	4,1	69
10	3,31	22,4	592	4,4	3,9	73
11	9,13	27,3	329	13,2	2,2	77
12	3,88	14,9	560	16,5	4,8	56
13	0,466	32,5	488	1,7	3,4	54
14	4,84	33,0	505	9,7	1,7	54
<b>średnia</b>	<b>3,73</b>	<b>26,8</b>	<b>595</b>	<b>6,8</b>	<b>3,5</b>	<b>77</b>
<b>odchylenie standardowe</b>	<b>3,16</b>	<b>7,2</b>	<b>110</b>	<b>4,1</b>	<b>1,4</b>	<b>19</b>
<b>względne odchylenie standardowe</b>	<b>85%</b>	<b>27%</b>	<b>19%</b>	<b>60%</b>	<b>39%</b>	<b>25%</b>

### 3.2.1.2. Analiza produktów stałych

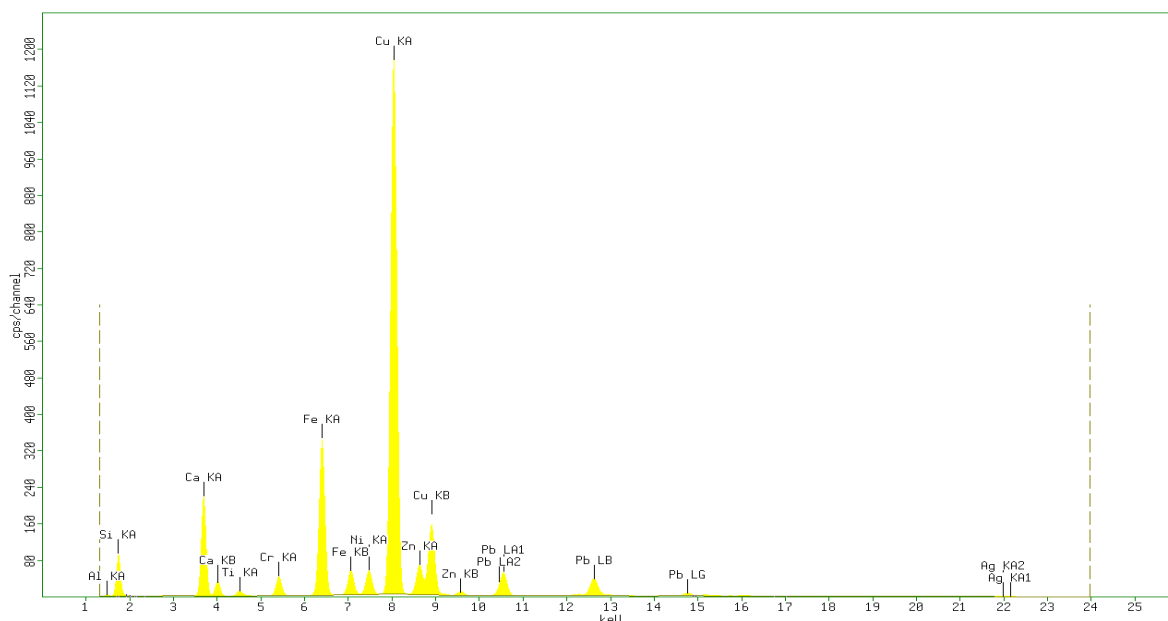
W efekcie przeprowadzonego procesu termicznej utylizacji fragmentów zużytego obwodu drukowanego w reaktorze fluidyzacyjnym otrzymano produkty stałe o łącznej masie 32,84 g, które okazały się być materiałami bardzo kruchymi, co pozwala na ich prostą homogenizację w młynie pierścieniowym (Rys. IV-28).



**Rysunek IV-28.** Produkty stałe otrzymane w wyniku przeprowadzenia eksperymentu I.  
A, B - przykładowe próbki po procesie termicznej utylizacji,  
C - materiał stały uzyskany po procesie termicznej utylizacji, przed homogenizacją,  
D - materiał stały uzyskany po procesie termicznej utylizacji, po homogenizacji.

Materiał stały, po procesie homogenizacji, o uziarnieniu poniżej 0,2 mm poddano analizie metodą rentgenografii fluorescencyjnej (XRF) w celu określenia jednorodności materiału, a także uzyskania jego składu jakościowego. W efekcie zastosowania tej metody uzyskano widma energii wtórnych fotonów (Rys. IV-29) oraz wyniki zliczeń (Tab. IV-3). W celu określenia jednorodności materiału podzielono go na sześć próbek, które poddano osobnym analizom na XRF. Uzyskana ilość zliczeń dla danego pierwiastka oraz na ich podstawie obliczone względne odchylenie standardowe oscyluje dla większości pierwiastków w granicach 2,21-5,35%, co wskazuje na dość dużą jednorodność materiału

uzyskanego po procesie termicznej utylizacji odpadów elektronicznych. Jednak wysoka wartość względnego odchylenia standardowego dla srebra (12,51%), świadczą o jego nierównomiernym rozmieszczeniu w materiale, co związane jest ze śladową obecnością w materiale. Zliczenia dla próbek stałych wskazują ponadto na największą zawartość Cu, Fe, Zn, Si, Pb, Ni, Cr, nieznaczne ilości Al i Ti oraz śladowe ilości Ag.



**Rysunek IV-29.** Widmo energii wtórnych fotonów, uzyskanych metodą XRF wybranej próbki produktów stałych otrzymanych po eksperymencie I.

Następnie produkty stałe poddano analizie ilościowej metodą spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) na zawartość metali Ag, Al, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Zn, których wyniki przedstawiono w tabeli IV-4.

Analiza ta wykazała, że łączna zawartość wybranych metali w produktach stałych otrzymanych po eksperymencie I wynosi 28,88%, z czego 14,37% stanowi Fe, 10,61% Cu i 1,37% Pb. Pozostała część próbki to metale o zawartości poniżej 1%. Przykładowo Sn i Sb stanowią odpowiednio 0,0049% i 0,0032% w próbce, dlatego też nie zostały zidentyfikowane metodą XRF ze względu na ich niską zawartość.

*Tabela IV-3. Wyniki zliczeń po oznaczeniu jakościowym na XRF produktów stałych otrzymanych po eksperymencie I.*

P.	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Pr. 5	Pr. 6	Średnia	O.S.	W.O.S.
<b>zliczenia</b>									<b>%</b>
<b>Cu</b>	21126	21880	21328	20706	22195	21853	21515	557	2,58
<b>Fe</b>	5579	5805	5735	5876	5859	6077	5822	165	2,83
<b>Zn</b>	1243	1325	1211	1200	1290	1286	1259	49,14	3,93
<b>Si</b>	1107	1176	1098	1076	1171	1151	1130	41,92	3,71
<b>Pb</b>	1071	1193	1041	1037	1114	1113	1095	58,57	5,35
<b>Ni</b>	923	971	931	950	976	959	952	21,04	2,21
<b>Cr</b>	667	714	685	673	690	707	689	18,49	2,68
<b>Ti</b>	169	168	168	169	177	177	172	5,07	2,94
<b>Al</b>	41,4	43,7	41,9	40,2	45,7	44,5	42,9	2,08	4,85
<b>Ag</b>	7,23	9,24	7,50	6,44	7,31	8,19	7,65	0,957	12,51

*P. - pierwiastek, Pr. - próbka, O.S. - odchylenie standardowe, W.O.S. - względne odchylenie standardowe.*

*Tabela IV-4. Wyniki oznaczenia ilościowego produktów stałych otrzymanych po eksperymencie I na ICP-MS.*

<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość Pierwiastka [%]</b>	<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość Pierwiastka [%]</b>
<b>Fe</b>	14,37	<b>Cr</b>	0,54
<b>Cu</b>	10,61	<b>Ag</b>	0,030
<b>Pb</b>	1,37	<b>Ti</b>	0,0095
<b>Al</b>	0,77	<b>Sn</b>	0,0049
<b>Zn</b>	0,61	<b>Sb</b>	0,0032
<b>Ni</b>	0,57	<b>SUMA</b>	<b>28,88</b>

### 3.2.1.3. Wnioski szczegółowe

Badania wstępne w ramach eksperymentu I wskazują, że możliwe jest przeprowadzenie procesu termicznej utylizacji fragmentów obwodu drukowanego, pochodzącego z komputera w reaktorze fluidyzacyjnym. Proces ten pozwala na usunięcie

części organicznej (polimerowej) oraz oddzielenie części niepalnej, którą stanowią metale, ich tlenki, oraz inne nieorganiczne wypełniacze laminatu oraz elementów elektronicznych.

Prowadzona ciągła analiza zawartości poszczególnych gazów w spalinach pozwala stwierdzić, iż ich skład był zróżnicowany i ściśle zależny od masy danej próbki oraz od jej składu chemicznego.

Uzyskana podczas procesu termicznej utylizacji, emisja poszczególnych gazów, wskazuje na konieczność oczyszczania spalin, przede wszystkim z CO i LZO, poprzez dłuższe przetrzymanie w podwyższonej temperaturze lub dopalenie np. katalityczne, a także ich odpylenie.

W rezultacie przeprowadzonego eksperymentu I uzyskano średni ubytek masy wynoszący 37,0%, a otrzymane produkty stałe po procesie termicznej utylizacji okazały się być materiałami bardzo kruchymi, które ulegały w sposób prosty procesowi homogenizacji.

Przeprowadzone analizy zhomogenizowanego materiału wykazały najwyższą zawartość żelaza (14,37%), miedzi (10,61%) i ołowiu (1,37%), natomiast dla pozostałych badanych pierwiastków ich zawartość była poniżej 1% (Al, Zn, Cr, Ni, Sn, Ti, Ag, Sb). Ponadto, po zbadaniu jednorodności otrzymanego materiału, można stwierdzić jego ujednorodnienie dla większości pierwiastków (Cu, Fe, Zn, Si, Pb, Ni, Cr, Ti, Al). Jednak dla pierwiastków występujących w śladowych ilościach należy oczekiwać, iż nie będzie występował ich jednorodny rozkład w otrzymanym materiale, tak jak w przypadku Ag.

Ponadto przeprowadzenie eksperymentu I pozwala na określenie górnej granicy masy jednorazowo wprowadzanego odpadu do reaktora, którą szacuje się poniżej 10 g. Natomiast najbardziej odpowiednia masa odpadu wynosi w granicach 7-8 g. Masa ta została dopasowana do wielkości reaktora laboratoryjnego i strumienia powietrza tak, aby w momencie wprowadzania materiału nie następowało chwilowe, całkowite wyczerpanie tlenu (utleniacza), co mogłoby spowodować powstanie znacznej ilości zanieczyszczeń. Dzięki temu proces może przebiegać w warunkach (licząc globalnie) utleniających. Dodatkowo ustalonym parametrem jest zastosowanie nadmiaru powietrza w wysokości ok. 1,4 w stosunku do gazu propan-butan (LPG).

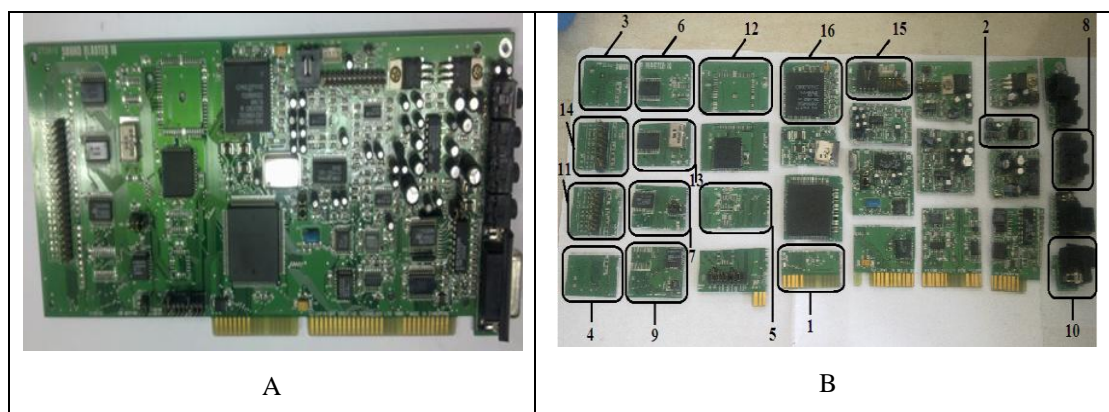
Z przeprowadzonych obserwacji można wywnioskować, iż wystarczającym czasem do usunięcia części palnych z próbki są 3 min, natomiast aby uniknąć nakładania się wykresów powinno się zastosować przerwę między wyciągnięciem jednej i wprowadzeniem drugiej próbki, który wynosi 2 min.

### 3.2.2. Eksperyment II

#### 3.2.2.1. Przebieg procesu oraz analiza temperatury i składu gazów w spalinach

Przeprowadzenie eksperymentu II miało na celu potwierdzenie uzyskanych w poprzednim eksperymencie danych oraz zdobycie szerszej wiedzy na temat procesu termicznej utylizacji obwodów drukowanych w złożu fluidalnym.

Materiałem zastosowanym do badań był obwód drukowany, pochodzący z komputera, który przedstawiono na rysunku IV-30A. Analogicznie jak w przypadku eksperymentu I płyta elektroniki została poddana demontażowi na drodze mechanicznej, polegającej na odjęciu w całości metalowego wspornika, a następnie pocięciu na mniejsze elementy. Na rysunku IV-30B przedstawiono obwód drukowany po mechanicznej obróbce, z zaznaczeniem poszczególnych elementów wykorzystanych w badaniach.



*Rysunek IV-30. Obwód drukowany przed i po demontażu mechanicznym z zaznaczeniem próbek poddanych procesowi termicznej utylizacji.*

*A - Obwód drukowany przed demontażem, B - Obwód drukowany po demontażu mechanicznym i pocięciu na elementy, 1-16 - próbki poddane termicznej obróbce.*

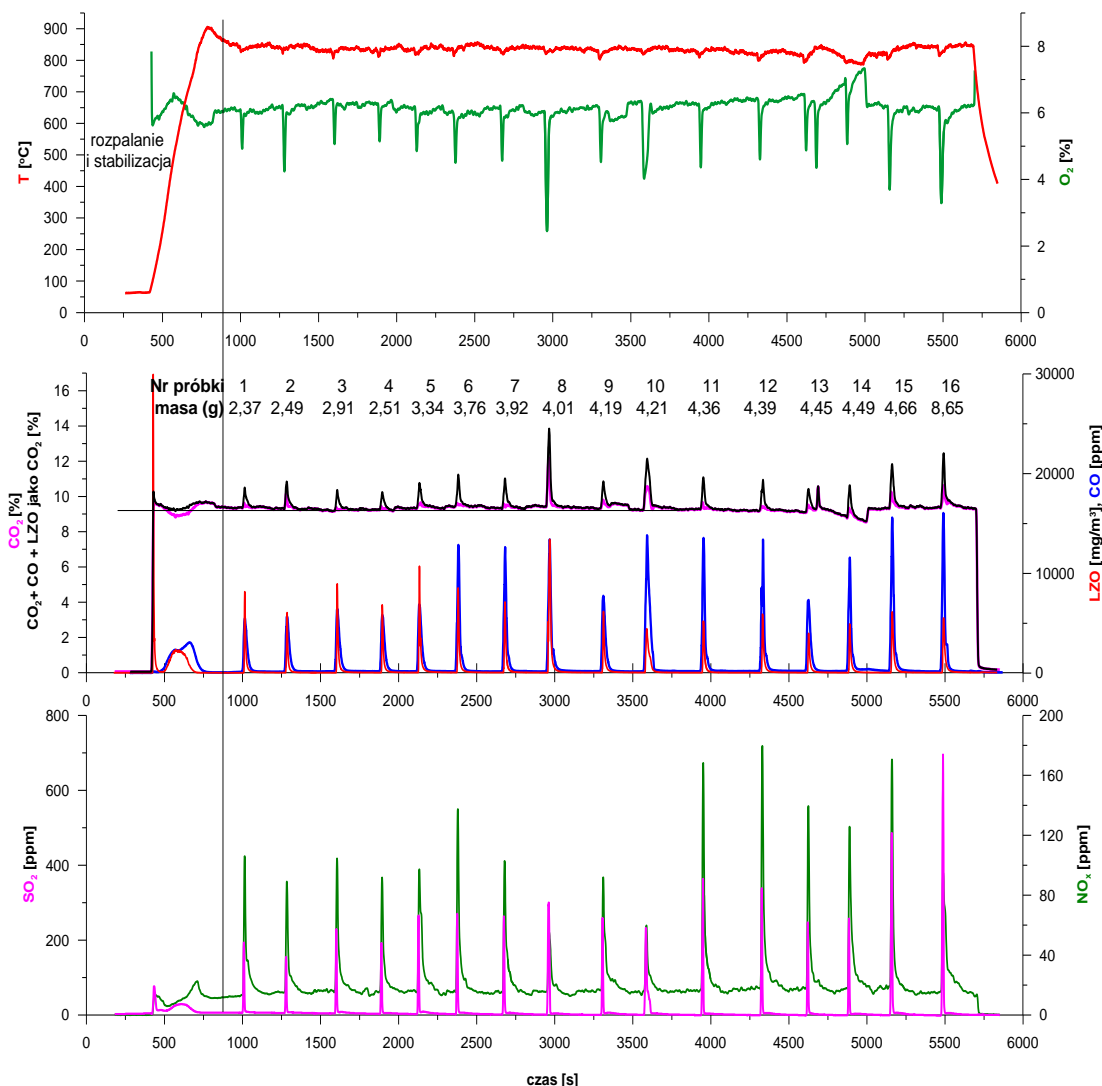
Procesowi termicznej utylizacji w reaktorze fluidyzacyjnym poddano 16 wcześniej przygotowanych fragmentów obwodu drukowanego o łącznej masie 64,74 g. Poszczególne próbki dobrano w ten sposób, aby różniły się zarówno masą, jak i zawartością elementów elektronicznych. Masy próbek mieściły się w przedziale od 2,37 g do 8,65 g, natomiast poszczególne elementy zawierały m.in. układy scalone, kondensatory elektrolityczne, części tworzyw sztucznych. Górną granicę masy próbek, tj. poniżej 10 g, określono we wcześniejszym eksperymencie.

Proces termicznej obróbki przeprowadzono w złożu piaskowym o uziarnieniu 0,430-0,500 mm i masie 400 g. Podczas procesu termicznej utylizacji prowadzono ciągły pomiar stężeń poszczególnych związków chemicznych w gazach spalinowych z częstością  $1\text{s}^{-1}$ , oraz temperatury w złożu fluidalnym. W celu analizy poszczególnych gazów w spalinach wykorzystano cztery urządzenia analityczne, tj. analizator VARIO PLUS firmy MRU GmbH (mierzy stężenia:  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  i LZO), analizator lotnych związków organicznych (LZO) firmy JUM Engenering GmbH Model 3-200, analizator SG Plus firmy ECOM (mierzy stężenia:  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) oraz analizator PG250 firmy Horiba (mierzy stężenia:  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ).

Cztery wymienione analizatory stanowiły blok analityczny I, do którego spaliny były pobierane za pomocą podgrzewanej sondy umieszczonej na wysokości ok. 495 mm nad dystrybutorem. Zarejestrowane zmiany temperatury oraz stężeń  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , LZO,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  w gazach spalinowych podczas eksperymentu II przedstawiono na rysunku IV-31.

Wstępnym etapem, przed właściwym procesem termicznej utylizacji fragmentów obwodu drukowanego, było rozpalanie reaktora fluidyzacyjnego mieszanką LPG ( $0,030\text{ dm}^3/\text{s}$ ) z powietrzem ( $1,66\text{ dm}^3/\text{s}$ ) i stabilizacja parametrów jego pracy, takich jak temperatura warstwy fluidalnej na wysokości 50 mm od dystrybutora ( $840\text{-}870^\circ\text{C}$ ), stężenie tlenu (6%), zawartość związków węgla jako suma  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , LZO (ok. 9%) i tlenki azotu (ok. 20 ppm).

Następnie rozpoczęto proces termicznej obróbki 16 elementów odpadu, którą prowadzono w zakresie temperatur  $800\text{-}850^\circ\text{C}$ . Zgodnie z uzyskanymi informacjami z poprzedniego eksperymentu, każda próbka wprowadzana była do złoża fluidalnego w koszu żaroodpornym na okres 3 min, po czym wyciągano pozostałość ze złoża. Za każdym razem wprowadzenie próbki powodowało przejściowe zmiany stężeń poszczególnych składników spalin. Po usunięciu składników palnych zawartych w danej próbce skład spalin wracał do wartości bliskim początkowym.



**Rysunek IV-31.** Zmiany temperatury oraz stężeń  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $LZO$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$  w gazach spalinowych podczas eksperymentu II.

Zmiany poszczególnych parametrów na wprowadzenie paliwa zawartego w odpadzie była uzależniona zarówno od masy wprowadzonej próbki, jak i od zawartości elementów elektronicznych lub tworzyw sztucznych, w poszczególnych fragmentach obwodu drukowanego. Przykładowo dla próbki 2 o masie 2,91 g (czysty laminat bez dodatkowych elementów) zaobserwowano w spalinach niewielki chwilowy spadek stężenia  $O_2$  do ok. 5,3%, nieznaczny chwilowy wzrost sumy stężeń substancji zawierających węgiel (liczonej jako suma stężeń  $CO_2$ ,  $CO$  i  $LZO$ ) do ok. 10%,  $LZO$  do  $10000 \text{ mg/m}^3$ ,  $CO$  do 5000 ppm,  $SO_2$  do 200 ppm oraz  $NO_x$  do 120 ppm. Natomiast przy wprowadzaniu do reaktora próbki 1 o masie 2,49 g, zawierającej kondensatory elektrolityczne, obserwuje się chwilowy spadek stężenia  $O_2$  w spalinach do ok. 4,5%, co może być spowodowane



większą zawartością części palnych zawartych w tych elementach elektronicznych. Ponadto obserwuje się w spalinach nieznaczny chwilowy wzrost sumy stężeń substancji, zawierających węgiel do ok. 10,5%, SO<sub>2</sub> do 130 ppm oraz NO<sub>x</sub> do 100 ppm.

Z kolei w przypadku największej próbki 16, o masie 8,65 g (zawierającej duży układ scalony), obserwuje się znaczny chwilowy spadek stężenia O<sub>2</sub> w spalinach do ok. 3,3%, a także chwilowy wzrost w spalinach sumy stężeń substancji, zawierających węgiel do ok. 12%, LZO do 6000 mg/m<sup>3</sup>, SO<sub>2</sub> do 90 ppm oraz największy wzrost CO do 16000 ppm i NO<sub>x</sub> do 700 ppm. W przypadku tej próbki znaczny wpływ na wzrost stężenia np. NO<sub>x</sub> w spalinach może mieć skład chemiczny próbki (np. obudowa układu scalonego wykonana z tworzywa zawierającego azot).

Elementem dającym największą zmianę poszczególnych parametrów była próbka 4 o masie 4,01 g, zawierająca duży fragment wykonany z tworzywa sztucznego. Po wprowadzeniu tej próbki do złoża fluidalnego zaobserwowano największy chwilowy spadek stężenia O<sub>2</sub> w spalinach do ok. 2,5% oraz największy chwilowy wzrost w spalinach sumy stężeń substancji, zawierających węgiel do ok. 14% oraz LZO do 14000 mg/m<sup>3</sup>. Jednocześnie zaobserwowano niskie, wynoszące ok. 60 ppm chwilowe stężenie NO<sub>x</sub> w spalinach.

### 3.2.2.2. Analiza produktów stałych

W rezultacie przeprowadzenia eksperymentu II otrzymano stałe produkty termicznej utylizacji fragmentów obwodu drukowanego w reaktorze fluidyzacyjnym o łącznej masie 44,04 g. Materiał ten charakteryzował się dużą kruchością, który poddano procesowi homogenizacji w młynie pierścieniowym. W efekcie czego otrzymano materiał stały o wielkości ziaren poniżej 0,2 mm (Rys. IV-32).

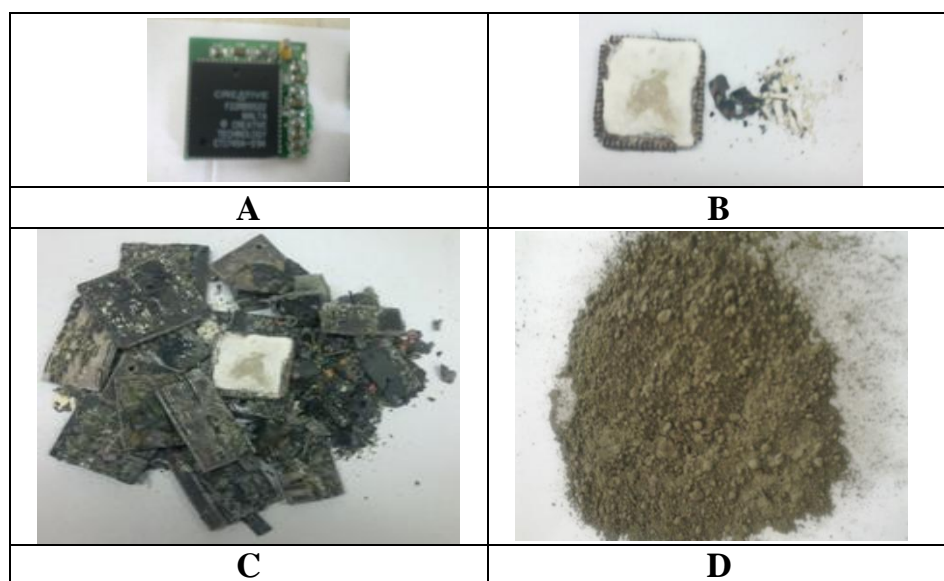
Analogicznie jak w przypadku poprzedniego eksperymentu zhomogenizowany materiał poddano analizom rentgenografii fluorescencyjnej (XRF) oraz spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). W efekcie zastosowania rentgenografii fluorescencyjnej uzyskano widma energii wtórnych fotonów (Rys. IV-33) oraz wyniki zliczeń (Tab. IV-5).

Określenie jednorodności otrzymanego materiału polegało na zbadaniu ich sześciu próbek za pomocą XRF. Uzyskana ilość zliczeń dla danego pierwiastka oraz na ich podstawie obliczone względne odchylenie standardowe oscyluje dla większości

pierwiastków w granicach 0,35-3,11%, co wskazuje na jednorodność materiału uzyskanego po procesie termicznej utylizacji odpadów elektronicznych.

Zliczenia dla próbek stałych wskazują ponadto na największą zawartość Cu, Fe, Si, Zn. Pozostałe przedstawione pierwiastki stanowią ilość nieznaczną w materiale. Analiza ICP-MS wykazała, że łączna zawartość wybranych metali w produktach stałych, otrzymanych po eksperymencie II, wynosi 38,46%, z czego 28,34% stanowi Cu, 4,14% Zn, 1,97% Pb i 1,95 Fe. Pozostała część próbki to metale o zawartości poniżej 1% (Tab. IV-6).

Porównanie wyników uzyskanych metodą XRF i ICP-MS pozwala stwierdzić, iż przy tak złożonych materiałach, jakimi są produkty stałe otrzymane po procesie termicznej utylizacji obwodów drukowanych, analiza rentgenografii fluorescencyjnej może znaleźć jedynie zastosowanie do pomiaru jakościowego i ewentualnego ograniczenia pola dalszych analiz. Dzięki zastosowaniu tej metody możliwe jest wytypowanie najistotniejszych pierwiastków występujących w materiale.



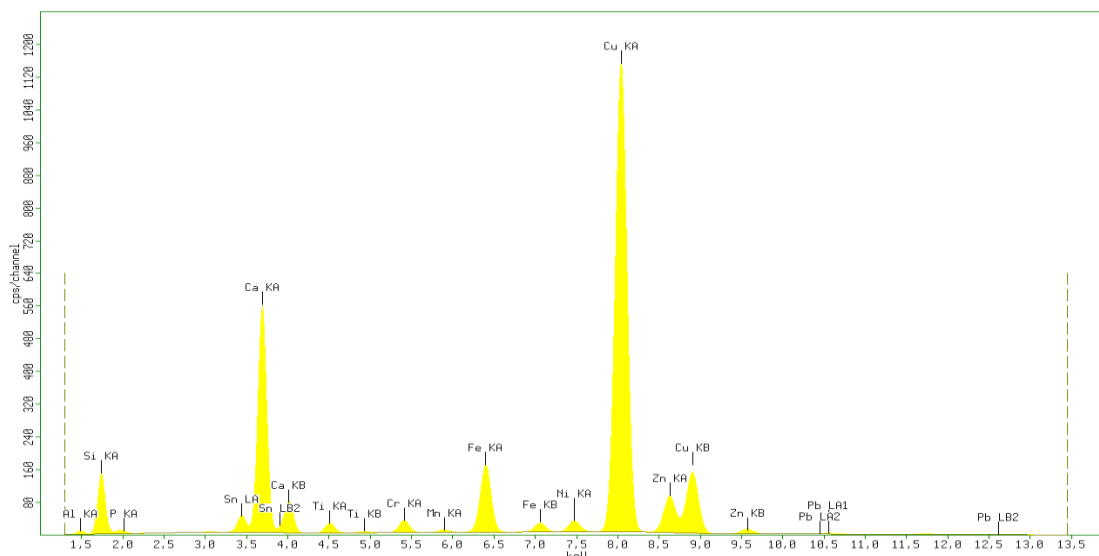
**Rysunek IV-32.** Produkty stałe otrzymane w wyniku przeprowadzenia eksperymentu II.

*A - próbka 16 przed procesem termicznej utylizacji,*

*B - próbka 16 po procesie termicznej utylizacji,*

*C - materiał stały uzyskany po procesie termicznej utylizacji, przed homogenizacją,*

*D - materiał stały uzyskany po procesie termicznej utylizacji, po homogenizacji.*



**Rysunek IV-33.** Widmo energii wtórnych fotonów, uzyskanych metodą XRF wybranej próbki produktów stałych otrzymanych po eksperymencie II.

**Tabela IV-5.** Wyniki zliczeń po oznaczeniu jakościowym na XRF produktów stałych otrzymanych po eksperymencie II.

P.	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Pr. 5	Pr. 6	Średnia	O.S.	W.O.S.
<b>zliczenia</b>									<b>%</b>
<b>Cu</b>	20548	20539	20503	20419	20635	20632	20546	81,74	0,40
<b>Ca</b>	7501	7517	7552	7530	7569	7561	7538	26,61	0,35
<b>Fe</b>	2578	2584	2715	2679	2587	2547	2615	66,13	2,53
<b>Si</b>	1648	1676	1683	1673	1703	1712	1683	22,78	1,35
<b>Zn</b>	1643	1654	1629	1632	1627	1652	1639	11,96	0,73
<b>Sn</b>	549	548	548	548	554	554	550	2,89	0,53
<b>Ni</b>	451	422	462	455	441	424	443	16,47	3,72
<b>Cr</b>	444	433	446	456	451	448	446	7,89	1,77
<b>Ti</b>	362	365	364	360	363	361	363	1,58	0,44
<b>Al</b>	93,7	95,7	94,7	94,6	98,6	98,6	96,0	2,14	2,32
<b>Mn</b>	90,8	95,3	92,2	95,0	94,5	91,8	93,3	1,90	2,04
<b>Pb</b>	42,3	43,3	45,6	42,0	44,4	43,7	43,5	1,35	3,11

*P.* - pierwiastek, *Pr.* - próbka, *O.S.* - odchylenie standardowe, *W.O.S.* - względne odchylenie standardowe.

**Tabela IV-6.** Wyniki oznaczenia ilościowego produktów stałych otrzymanych po eksperymencie II na ICP-MS.





Pierwiastek	Zawartość [%]	Pierwiastek	Zawartość [%]
<b>Cu</b>	28,34	<b>Ni</b>	0,66
<b>Zn</b>	4,14	<b>Cr</b>	0,35
<b>Pb</b>	1,97	<b>Ti</b>	0,054
<b>Fe</b>	1,95	<b>Mn</b>	0,023
<b>Al</b>	0,95	<b>Sn</b>	0,013
		<b>SUMA</b>	38,46

### 3.2.2.3. Analiza efektów zachodzących w złożu fluidalnym

Podczas procesu termicznej utylizacji fragmentów obwodu drukowanego, pochodzącego z komputera w reaktorze fluidyzacyjnym, oprócz badań produktów gazowych i stałych, przeprowadzono analizę efektów zachodzących w złożu fluidalnym podczas tego procesu. Było to możliwe ze względu na zastosowanie kwarcowej, transparentnej rury reaktora oraz kamery wideo firmy Canon.

Do charakterystyki procesu termicznej utylizacji wybrano, z pośród 16 próbek, cztery próbki różniące się przede wszystkim masą i zawartością części elektronicznych (Tab. IV-7).

**Tabela IV-7.** Właściwości fizyczne wybranych fragmentów obwodu drukowanego.

	Próbka 2	Próbka 3	Próbka 8	Próbka 16
				
<b>Zawartość płytek</b>	Kondensatory elektrolityczne	Laminat (bez części elektronicznej)	Duża powierzchnia tworzywa sztucznego	Układ scalony
<b>Masa [g]</b>	2,49	2,91	4,01	8,65
<b>Gęstość powierzchniowa [g/cm<sup>2</sup>]</b>	0,67	0,38	1,15	0,80

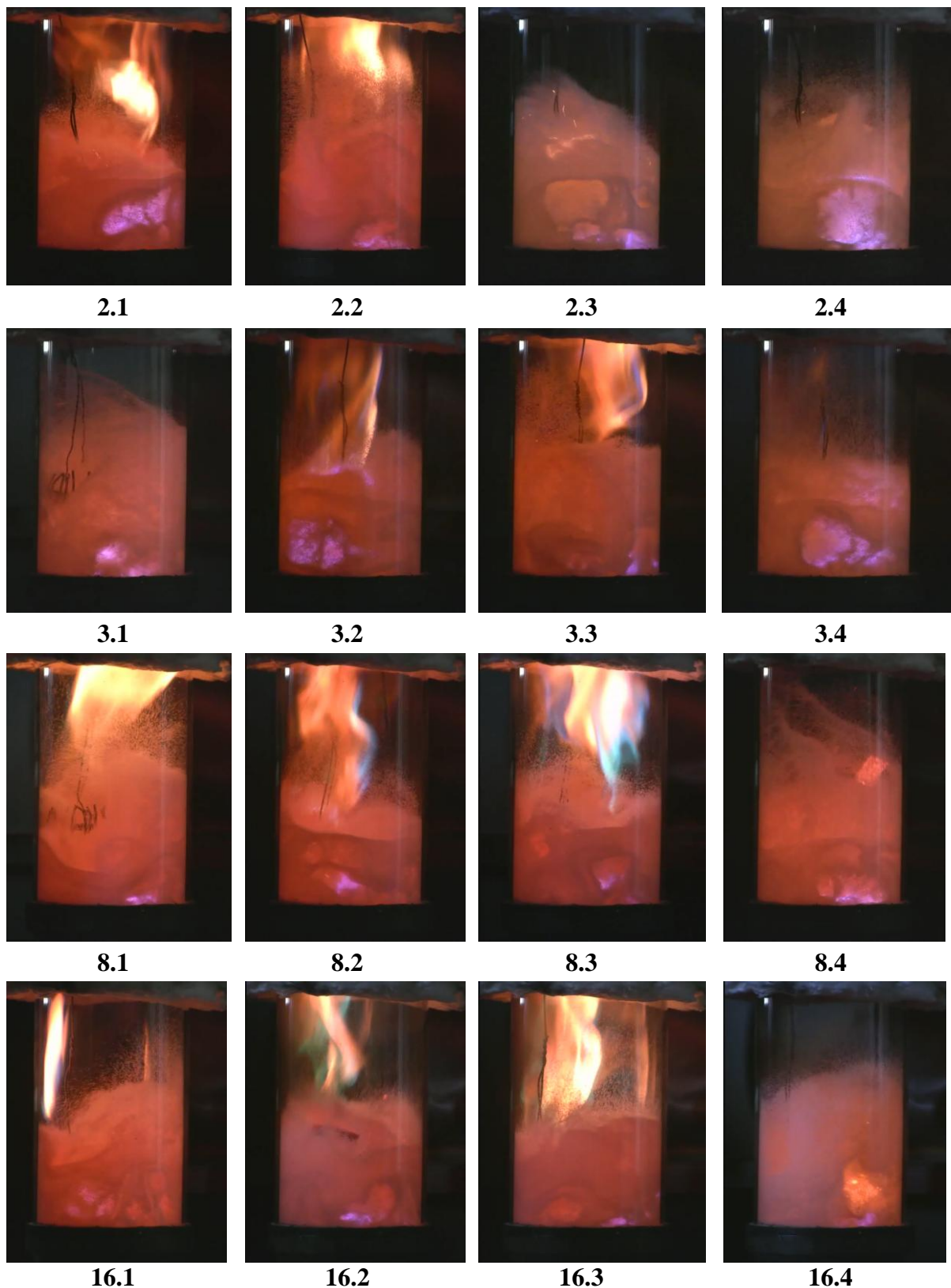
Na rysunku IV-34 przedstawiono dynamikę procesu termicznej utylizacji zachodzącego w złożu fluidalnym dla każdego z czterech wybranych fragmentów obwodu drukowanego. Obraz zarejestrowano kamerą wideo Canon z szybkością 25 fps (klatek na sekundę), którą umieszczono prostopadle do osi reaktora, co pozwoliło na uzyskanie informacji o przebiegu tego procesu dla danej próbki. Uzyskany film wideo przetworzono do postaci cyfrowej i wyodrębniono jego poszczególne klatki.

Dla każdej próbki przedstawiono cztery fotografie, obrazujące przebieg ich termicznej obróbki. Największą dynamikę, zachodzących efektów w złożu fluidalnym, zaobserwowano dla próbki, zawierającej dużą ilość tworzyw sztucznych (próbka 8) oraz układ scalony (próbka 16). Natomiast najmniejszą dynamikę wykazała próbka laminatu, niezawierająca części elektronicznych (próbka 3).

W czasie procesu termicznej obróbki każdej z próbek można było zaobserwować wewnątrz warstwy fluidalnej duże, wybuchające pęcherze, w których dochodziło do zapłonu palnej mieszaniny gazowej. Wobec tej obserwacji można wywnioskować, że spalanie nie zachodziło w sposób ciągły, lecz obecne były odrębne porcje gazu, w których dochodziło do wybuchów. Znaczna dynamika spalania, zachodzącego w dużych pęcherzach oraz w znacznych płomieniach bezpośrednio nad złożem, zapewnia utrzymanie temperatury złoża na poziomie ustalonym w czasie rozruchu oraz intensywne mieszanie, co prowadzi do dobrej wymiany ciepła i masy. Intensyfikacja procesu w przypadku próbek z układem scalonym oraz częścią tworzywa sztucznego (próbki 8 i 16) była tak duża, że chwilowo dochodziło do wyrzucenia płytki elektroniki do górnej części złoża lub nawet nad złożem (fotografia 8.4 i 16.2).

Podczas termicznej utylizacji wszystkich fragmentów elektroniki można zaobserwować również nadłożową rzadką fazę rozproszoną. Największy obszar zajmowany przez tę fazę można zauważyć w przypadku próbki z fragmentami tworzyw sztucznych, gdzie w momencie wkładania próbki do reaktora zaobserwowano nie tylko wybuch pęcherza i powstanie płomienia, a także unoszenie ziaren złoża do fazy rzadkiej (fotografia 8.1).

W przypadku próbki zawierającej kondensatory elektrolityczne (próbka 2) proces termicznej obróbki przebiegał również dość dynamicznie, jednak ze względu na to, że był to najmniejszy fragment obwodu elektronicznego, intensywność procesu była krótkotrwała.



*Rysunek IV-34. Dynamika procesu termicznej utylizacji dla wybranych fragmentów obwodu drukowanego, pochodzącego z komputera.*

Ponadto odrębne filmy, przedstawiające termiczną utylizację każdej z 16 próbek zamieszczono na nośniku CD-ROM, dołączonej jako Załącznik 1 do niniejszej pracy doktorskiej.

#### **3.2.2.4. Wnioski szczegółowe**

Przeprowadzenie eksperymentu II potwierdziło możliwość termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących z komputera, w reaktorze fluidyzacyjnym.

Wprowadzane próbki do reaktora powodowały w różnym stopniu zmianę zawartości poszczególnych gazów w spalinach, która zależała od masy odpadu oraz od zawartości części elektronicznych i tworzyw sztucznych. Największe zmiany parametrów zaobserwowano przy próbce zawierającej znaczny udział tworzyw sztucznych oraz przy próbce o największej masie wynoszącej 8,65 g. Najmniejsze zmiany zaobserwowano w przypadku termicznej obróbki czystego laminatu. Ponadto potwierdzono, iż powstające, podczas procesu termicznej utylizacji obwodów drukowanych w złożu fluidalnym, gazy wymagają dopalenia w komorze dopalającej, termicznej lub katalitycznej. Termiczna utylizacja fragmentów obwodu drukowanego w złożu fluidalnym spowodowała ubytek ok. 32% masy wprowadzonych odpadów, a otrzymane produkty stałe okazały się materiałem kruchym, który może być łatwo homogenizowany poprzez mielenie.

Przeprowadzona analiza efektów, zachodzących w złożu fluidalnym podczas procesu termicznej utylizacji odpadów elektronicznych pozwala stwierdzić, iż przebiega on w sposób okresowy w warunkach dobrej wymiany ciepła i masy. Dynamika procesu termicznej obróbki poszczególnych fragmentów płytek była różna w zależności od jej masy oraz zawartości części elektronicznych. Największą intensywność procesu zaobserwowano dla próbki, zawierającej znaczną część tworzyw sztucznych, a także dla próbki, zawierającej układ scalony i jednocześnie, wykazującej największą masę. Natomiast najmniejszą dynamikę wykazała próbka niezawierająca części elektronicznych.

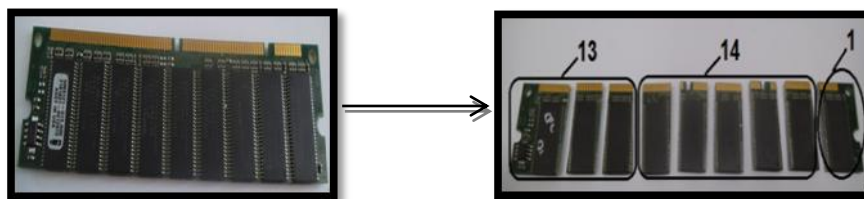
### **3.2.3. Eksperyment III**

#### **3.2.3.1. Przebieg procesu oraz analiza temperatury i składu gazów w spalinach**

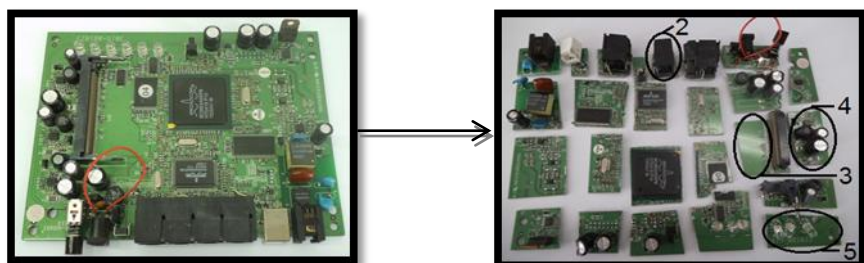
Przeprowadzenie eksperymentu III miało na celu określenie dokładnej charakterystyki procesu termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego, w reaktorze fluidyzacyjnym. Przeprowadzono również próby intensyfikacji procesu poprzez utylizację równocześnie kilku fragmentów obwodów elektronicznych. Materiał zastosowany do badań stanowił pięć obwodów drukowanych, pochodzących z komputera (pamięć SD-RAM, karta graficzna), routera bezprzewodowego D-LINK oraz projektora Sanyo. Każdy z obwodów poddano demontażowi mechanicznemu oraz pocięciu na mniejsze elementy (Rys. IV-35).

Procesowi termicznej utylizacji w reaktorze ze złożem fluidalnym poddano 22 próbki o łącznej masie 246,5 g. W pierwszej części eksperymentu poddano termicznej obróbce kolejno dwanaście pojedynczych fragmentów obwodów drukowanych o wadze od 2,59 g do 7,66 g. Natomiast w drugiej części eksperymentu do złoża wprowadzano jednorazowo 2 do 5 fragmentów, których łączna masa mieściła się od 7,64 g do 28,33 g (próbki 13-22). Poszczególne próbki były zróżnicowane zarówno pod względem masy, jak i zawartości elementów elektronicznych. Fragmenty obwodów drukowanych zawierały podzespoły elektroniczne, takie jak układy scalone, kondensatory elektrolityczne, diody, a także części tworzyw sztucznych.

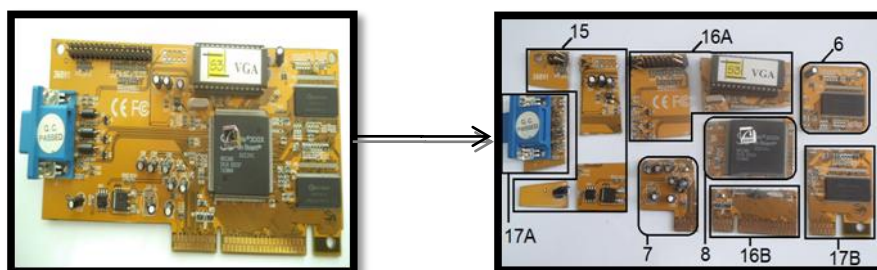




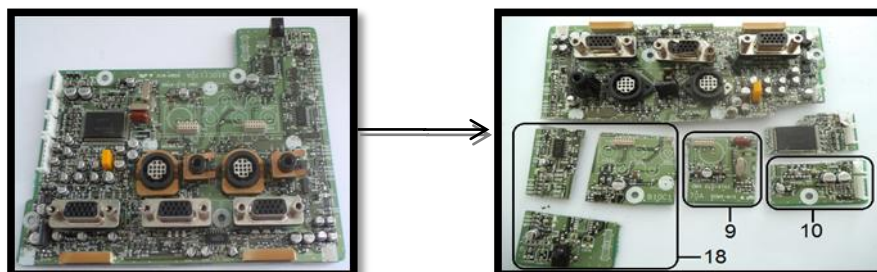
**Pamięć SD-RAM (komputer)**



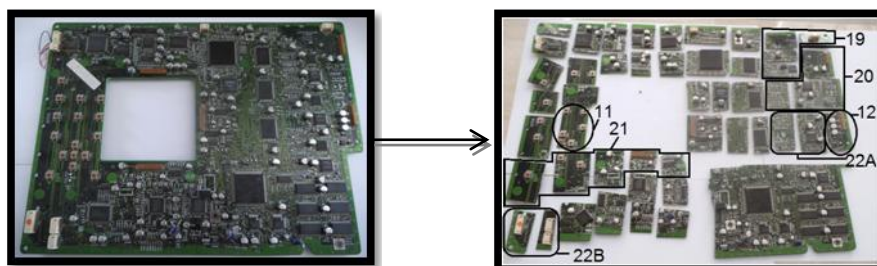
**Obwód drukowany (router bezprzewodowy D'LINK)**



**Karta graficzna (komputer)**



**Obwód drukowany (projektor Sanyo)**



**Płyta główna (projektor Sanyo)**

*Rysunek IV-35. Zużyte obwody drukowane zastosowane do eksperymentu III przed i po demontażu mechanicznym z zaznaczeniem próbek poddanych procesowi termicznej utylizacji w złożu fluidalnym.*

Proces termicznej utylizacji prowadzono w piaskowym złożu o masie 400 g i uziarnieniu 0,385-0,430 mm. Złoże fluidyzowano strumieniem powietrza, wynoszącym ok. 1,66 dm<sup>3</sup>/s, do którego dodawano 0,030 dm<sup>3</sup>/s LPG, jako paliwa umożliwiającego utrzymanie stałej temperatury procesu oraz stałych warunków termicznej obróbki i zachowanie stałej wartości współczynnika nadmiaru powietrza, wynoszącego ok. 1,4.

W celu analizy składu gazów w spalinach, pomiary prowadzono za pomocą systemu analizatorów, który składał się z pięciu urządzeń analitycznych, podzielonych na dwa bloki analityczne (Rozdział IV - 1.1, Rys. IV-1, Rys. IV-6). Do pierwszego z nich gazy spalinowe były dostarczane za pomocą ogrzewanej sondy bezpośrednio ze strefy nadzłożowej. Do tej grupy analizatorów należą: Total Hydrocarbon Analyser Model 3-200 firmy J.U.M. Engenering GmbH (całkowita zawartość lekkich związków organicznych), SG Plus firmy ECOM (O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>), i PG250 firmy Horiba (NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub>). Natomiast do drugiego bloku analitycznego pobierano gazy spalinowe dodatkowo rozcieńczone powietrzem wtórnym za pomocą sondy, umieszczonej przed cyklonem odpylającym. W tym bloku pomiary stężeń substancji w gazach spalinowych prowadzono za pomocą analizatora Vario Plus firmy MRU GmbH (O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>), analizatora DX-4000 firmy Gaset (substancje nieorganiczne oraz szeroka gama związków organicznych).

Wstępny etap testu, przed właściwym procesem termicznej obróbki elementów obwodów drukowanych, polegał na rozpaleniu reaktora fluidyzacyjnego i stabilizacji parametrów jego pracy. W ten sposób ustalono początkowe warunki: temperatura warstwy fluidalnej na wysokości 50 mm od dystrybutora (840-850°C), stężenie tlenu (6,2%), zawartość związków węgla (jako suma CO<sub>2</sub>, CO i LZO) ok. 9%, NO<sub>x</sub> ok. 25 ppm. Na etapie rozruchu nie stwierdzono obecności w spalinach: SO<sub>2</sub>, CO, LZO, NH<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, a także HCl, HBr i fenolu. Na tym etapie prowadzono spalanie gazu propan-butan wstępnie zmieszanego z powietrzem.

Następnie, kolejno wprowadzano 22 próbki odpadu do złoża o temperaturze mieszczącej się w zakresie 760-850°C. Każda próbka wprowadzana była do reaktora w koszu żaroodpornym na okres 3 min, po czym wyciągano niespaloną pozostałość. Za każdym razem wprowadzenie próbki powodowało przejściowe zmiany stężeń poszczególnych składników spalin. Po usunięciu składników palnych zawartych w danej próbce skład spalin wracał do wartości bliskim początkowym.

Na rysunkach IV-36 i IV-37 przedstawiono wykresy, obrazujące zmiany temperatury oraz stężeń  $O_2$ , CO, LZO,  $CO_2$ , węglowodorów alifatycznych i aromatycznych ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_{10}H_8$ ), HBr, HCl,  $SO_2$ ,  $NO_x$ , HCN,  $NH_3$ ,  $C_6H_6O$ , a także  $COCl_2$  i HF w spalinach, zachodzące podczas termicznej utylizacji każdej z próbek.

W zależności od masy, kompozycji chemicznej oraz zawartości części palnej w próbce, zaobserwowano różne zużycie tlenu na samym początku termicznej obróbki próbki (ok. 2,5-5,0%), a także różny chwilowy wzrost stężeń poszczególnych gazów w spalinach:  $CO_2$  ok. 11-21%, CO ok. 5000-50000 ppm, LZO ok. 1000-12000  $mg/m^3$ , oraz  $NO_x$  ok. 80-225 ppm. Natomiast w przypadku tlenku siarki (IV), maksymalne jego chwilowe stężenie mieści się w zakresie od 10 do 50 ppm, przy czym najwyższe wartości uzyskują jedynie próbki o największych masach (próbki 20, 21).

W trakcie termicznej utylizacji najlżejszej próbki 1 o masie 2,59 g, zawierającej na swojej całej powierzchni układ scalony, stwierdzono w spalinach niewielki chwilowy spadek stężenia  $O_2$  do ok. 4,7%, nieznaczny chwilowy wzrost sumy stężeń substancji zawierających węgiel (liczonej jako suma stężeń  $CO_2$ , CO i LZO) do ok. 11,5%, LZO do 2000  $mg/m^3$ , CO do 5000 ppm oraz  $NO_x$  do ok. 100 ppm. Próbki 8, 13 i 14 również zawierały układ scalony, jednak były znacznie cięższe (masa próbek mieściła się w zakresie od 7,64 g do 11,38 g). Termiczna obróbka wymienionych próbek spowodowała chwilowy spadek stężenia  $O_2$  do 3,9%, oraz znaczny chwilowy wzrost sumy stężeń, zawierających węgiel do 16,7%, LZO do 5500  $mg/m^3$ , CO do 23000 ppm i  $NO_x$  do ok. 200 ppm. Natomiast w przypadku próbki, zawierającej siedem małych kondensatorów elektrolitycznych o masie 7,62g (próbka 4) obserwowano chwilowy spadek stężenia  $O_2$  do ok. 4,1%, a także chwilowy wzrost sumy stężeń substancji, zawierających węgiel do ok. 16%, CO do 17000 ppm, LZO do 4000  $mg/m^3$  i  $NO_x$  do ok. 140 ppm. Dla porównania termiczna utylizacja próbki 7, która zawiera w swoim składzie trzy duże kondensatory elektrolityczne i wykazuje mniejszą masę od poprzedniej próbki ( $m=4,45$  g), generuje zbliżony do próbki 4 chwilowy wzrost stężenia LZO i  $NO_x$ , natomiast obserwuje się znacznie mniejszy chwilowy wzrost dla sumy stężeń substancji, zawierających węgiel (ok. 13%) oraz CO (ok. 9000 ppm). Z kolei w przypadku najcięższej próbki 21 o masie 28,33 g, która składa się z pięciu fragmentów obwodu drukowanego, zawierających niewielki układ scalony oraz element tworzyw sztucznych, a także małe kondensatory elektrolityczne, obserwuje się znaczny chwilowy spadek stężenia  $O_2$  w spalinach do ok. 2,5% oraz największy chwilowy wzrost dla sumy stężeń substancji, zawierających

węgiel do ok. 27% oraz CO do ok. 52000 ppm. Ponadto chwilowy wzrost stężenia dla LZO to ok. 5000 mg/m<sup>3</sup> i NO<sub>x</sub> ok. 130 ppm.

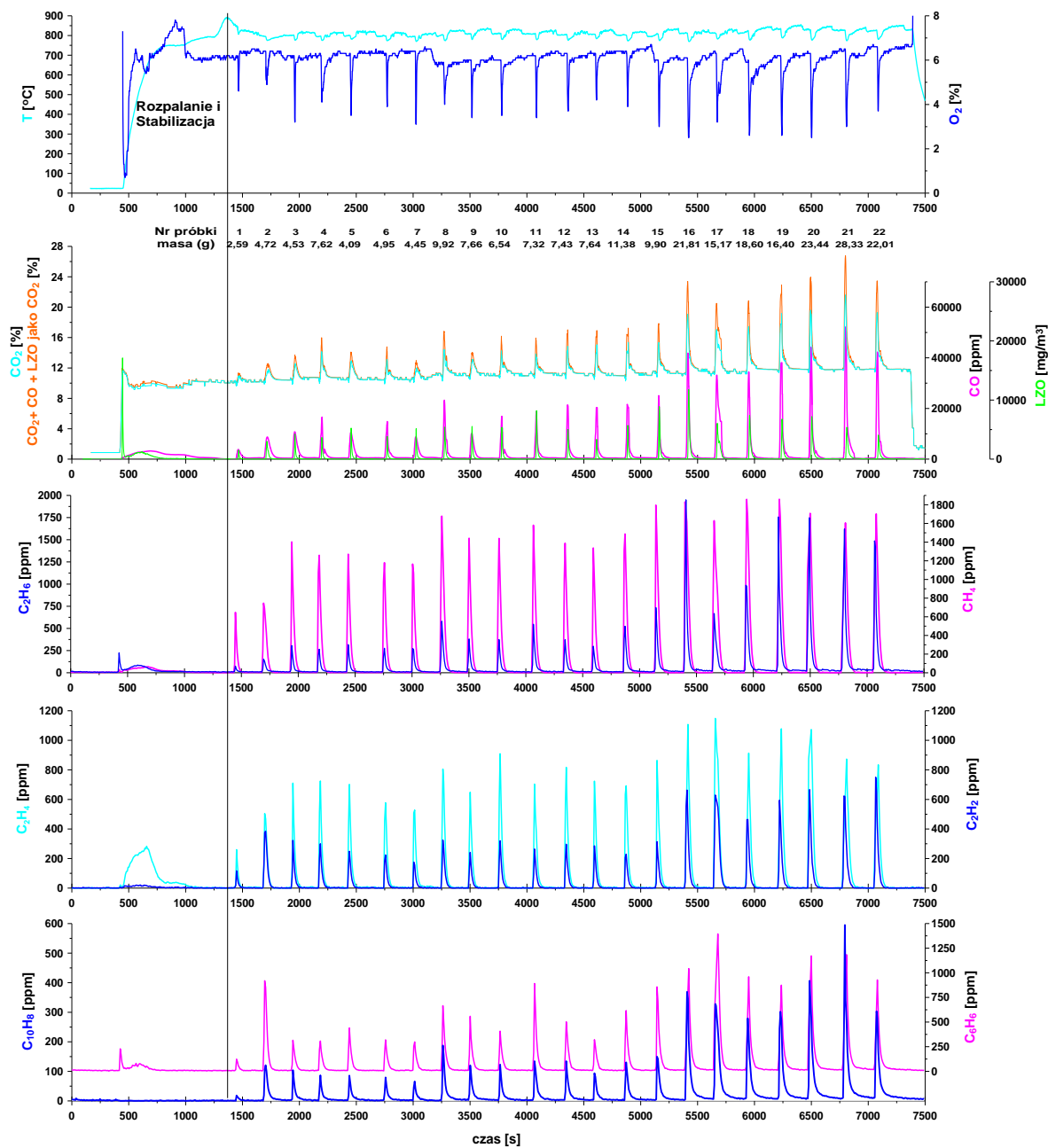
Rozważając skład węglowodorów alifatycznych i aromatycznych w spalinach stwierdzono, że najmniejszy wzrost ich chwilowych stężeń uzyskano dla najbliższego fragmentu elektroniki (próbka 1), wynoszące odpowiednio dla metanu ok. 640 ppm, etanu i acetylenu ok. 100 ppm, etylenu ok. 280 ppm, benzenu ok. 125 ppm oraz naftalenu ok. 20 ppm. Z kolei podczas termicznej utylizacji poszczególnych fragmentów elektroniki największy chwilowy wzrost stężeń większości węglowodorów zaobserwowano dla próbki 16 (m=21,81 g), który wyniósł dla metanu ok. 1800 ppm, etanu ok. 1900 ppm, etylenu i benzenu ok. 1150 ppm, acetylenu ok. 650 ppm oraz naftalenu ok. 370 ppm. Również podobny skład węglowodorów w spalinach otrzymano dla próbki 17 (m=15,17 g). Można przypuszczać, iż największa zawartość węglowodorów w przypadku tych dwóch próbek była spowodowana obecnością w ich składzie dużego fragmentu tworzywa sztucznego oraz dużej masy, choć nie były to próbki najcięższe. Ponadto okazuje się, że termiczna obróbka fragmentów elektroniki powoduje największą emisję etanu, wśród wszystkich analizowanych węglowodorów, dla którego maksymalny chwilowy wzrost stężenia w przypadku większości próbek mieścił się w zakresie ok. 1400-1850 ppm. Emisja pozostałych węglowodorów była uzależniona przede wszystkim od składu chemicznego danej próbki. Maksymalne chwilowe stężenie uzyskane dla etanu wyniosło ok. 1800-1900 ppm (próbki 16, 19, 20), etylenu ok. 1100-1150 ppm (próbki 16, 17, 19, 20), acetylenu ok. 600-650 ppm (próbki 16, 17, 19, 20, 21), benzenu ok. 1150 ppm (próbki 16, 20, 21) oraz naftalenu ok. 600 ppm (próbka 19). W spalinach nie stwierdzono obecności węglowodorów o łańcuchach, zawierających więcej niż trzy atomy węgla.

Analiza chemiczna spalin uwzględniała również takie związki jak amoniak, cyjanowodór, chlorowodór oraz bromowodór. Zaobserwowano, że maksymalne, chwilowe stężenia chlorowodoru są niezbyt wysokie, nie stwierdzono jego obecności dla pierwszej próbki, a w przypadku większości elementów poddanych procesowi termicznej obróbki wartości mieściły się w granicy od ok. 60 ppm do 200 ppm. Największe chwilowe stężenia dla chlorowodoru wyniosło od ok. 360 ppm (próbki 7, 15) do ok. 470 ppm (próbka 4). Emisja bromowodoru w spalinach okazała się niska. Stwierdzono, że w przypadku większości próbek jego maksymalne chwilowe stężenie nie przekracza 200 ppm, a dla wielu z nich wartości te są znacznie niższe, poniżej 20 ppm. Jednak dla próbek o dużych masach zaobserwowano większy wzrost chwilowego stężenia chlorowodoru w spalinach,

od ok. 1100 ppm (próbki 16, 18, 19, 22), ok. 1400 ppm (próbka 20), do ok. 1700 ppm (próbka 21).

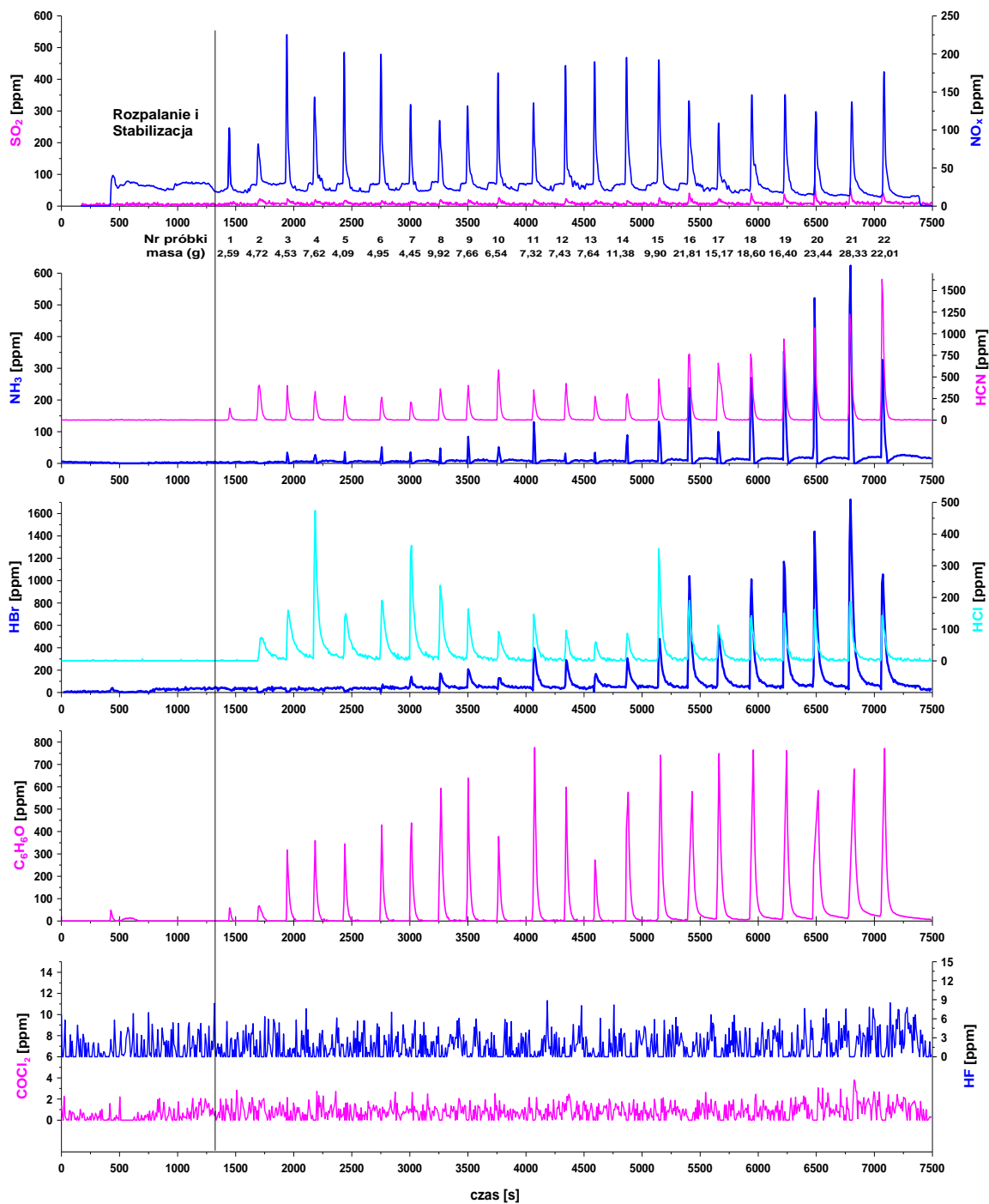
Analizując wyniki dotyczące emisji amoniaku, można zauważyć, iż dla pierwszych dwóch próbek nie stwierdzono obecności  $\text{NH}_3$ , a dla większości próbek chwilowy wzrost jego stężenia wyniósł zaledwie ok. 25-50 ppm (próbki 3-8, 10, 12, 13). Największy chwilowy wzrost zawartości amoniaku w spalinach zanotowano dla próbek 20 i 21, który wyniósł ok. 550-600 ppm. Natomiast w przypadku cyjanowodoru najmniejszy jego chwilowy wzrost w spalinach zaobserwowano dla próbek 1 i 7, odpowiednio ok. 120 ppm i 200 ppm, a maksymalna jego wartość wyniosła ok. 1600 ppm dla próbki 22. Z kolei podczas termicznej utylizacji elementów elektroniki uzyskano najmniejsze chwilowe stężenie dla fenolu w przypadku próbki 1 i 2 (ok. 60 ppm), a największą jego wartość otrzymano dla próbki 11, 15, 17, 18, 19 i 22 (ok. 750 - 780 ppm).

Na ostatnim wykresie przedstawiono zmiany stężeń dla fosgeny i fluorowodoru, które wskazują na ich nieobecność w spalinach, a uzyskany sygnał analityczny nie przekraczał poziomu szumu.



*Rysunek IV-36. Zmiany stężeń węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, LZO w gazach spalinowych uzyskanych podczas eksperymentu III.*

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA  
Termiczna utylizacja odpadów informatycznych



**Rysunek IV-37.** Zmiany stężeń  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $HCN$ ,  $NH_3$ ,  $HBr$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $C_6H_6O$  oraz  $COCl_2$  w gazach spalinowych uzyskane podczas eksperymentu III.

Na podstawie uzyskanych wyników analiz obliczono średnie wartości stężeń CO, LZO, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), HBr, HCl, NO<sub>x</sub>, HCN, NH<sub>3</sub> oraz C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O w spalinach, a także obliczono wskaźniki emisji tych gazów dla badanych próbek, co zostało przedstawione w tabelach IV-8, IV-9 i IV-10. Analizując uzyskane wyniki można zauważyć, iż najwyższy średni wskaźnik, określający stosunek masy danego zanieczyszczenia do masy wprowadzonego do reaktora odpadu, otrzymano dla tlenku węgla (111 mg/g) oraz sumarycznej ilości lotnych związków organicznych (11 mg/g). Wśród pozostałych składników zawierających węgiel, tj. węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz fenol, największą średnią wartość wskaźnika uzyskano dla benzenu (2,05 mg/g) oraz fenolu (2,26 mg/g). Natomiast pośród pozostałych węglowodorów wskaźnik ten okazał się najmniejszy dla acetylenu (0,23 mg/g), etanu (0,46 mg/g), a największą jego wartość w wysokości 0,94 mg/g uzyskał metan.

Drugą grupę składników, dla których analizowano uzyskane ilościowe wskaźniki, stanowiły związki zawierające azot, tj. tlenki azotu, cyjanowodór i amoniak, a także związki posiadające w swojej budowie takie pierwiastki jak brom czy chlor, tj. bromowodór i chlorowodór. Okazuje się, że w przypadku tych pierwszych największy wskaźnik uzyskano dla NO<sub>x</sub> o średniej wartości 3,06 mg/g. Natomiast dla HCN i NH<sub>3</sub> otrzymano średnie stężenia znacznie mniejsze, odpowiednio 0,33 mg/g oraz 0,043 mg/g. Wśród bromowodoru i chlorowodoru zaobserwowano znacznie wyższy średni wskaźnik dla tego pierwszego o wartości 1,31 mg/g, natomiast dla HCl jego średnie stężenie wyniosło 0,22 mg/g.



**Tabela IV-8.** Emisja CO, LZO, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz fenolu w gazach spalinowych uzyskana podczas eksperymentu III.

Lp	[g]	Emisja [mg]								
	Masa	CO	LZO	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
1	2,59	315	21,4	2,28	0,88	0,66	1,94	0,36	0,56	1,31
2	4,72	804	85	20,6	2,35	5,44	3,96	1,24	3,06	4,16
3	4,53	878	68	6,20	6,37	2,96	5,20	1,60	1,62	4,06
4	7,62	766	62	6,78	7,63	2,74	5,55	1,75	1,82	4,89
5	4,09	841	83	8,35	6,66	2,68	5,21	1,92	1,55	4,72
6	4,95	721	63	6,80	8,35	2,45	5,03	1,79	1,39	4,15
7	4,45	663	81	6,60	9,96	2,32	4,81	2,00	1,06	3,89
8	9,92	1091	107	13,6	17,9	6,37	8,01	4,02	2,08	6,12
9	7,67	717	95	10,1	12,0	4,09	5,99	2,28	1,39	4,38
10	6,54	777	94	8,00	7,27	3,87	6,14	2,24	1,88	6,16
11	7,32	829	151	16,2	21,1	4,92	6,67	3,46	1,53	4,95
12	7,43	966	105	10,4	12,2	4,35	6,12	2,59	1,85	5,72
13	7,64	992	64	6,59	5,80	3,04	5,23	1,76	1,55	4,59
14	11,38	1132	100	12,5	19,5	4,74	6,82	3,74	1,51	5,37
15	9,90	1022	163	16,6	32,0	5,77	7,64	4,78	1,72	5,83
16	21,81	1967	303	60	0,22	15,6	19,4	10,8	4,39	12,7
17	15,17	2479	239	57	23,2	17,8	10,0	5,52	7,38	12,9
18	18,60	1611	194	35,9	54,2	11,2	11,0	8,10	3,25	10,7
19	16,40	1974	166	39,3	58,1	12,8	17,2	9,71	3,68	13,6
20	23,44	2103	190	54	79,3	16,3	28,1	14,5	4,29	14,6
21	28,33	2647	175	72	122	20,0	34,9	18,1	4,69	16,4
22	22,01	2055	99	36	48,7	12,8	21,0	9,84	4,83	16,1
<b>Σ</b>	<b>246,5</b>	<b>27350</b>	<b>2708</b>	<b>506</b>	<b>556</b>	<b>163</b>	<b>226</b>	<b>112</b>	<b>57</b>	<b>167</b>

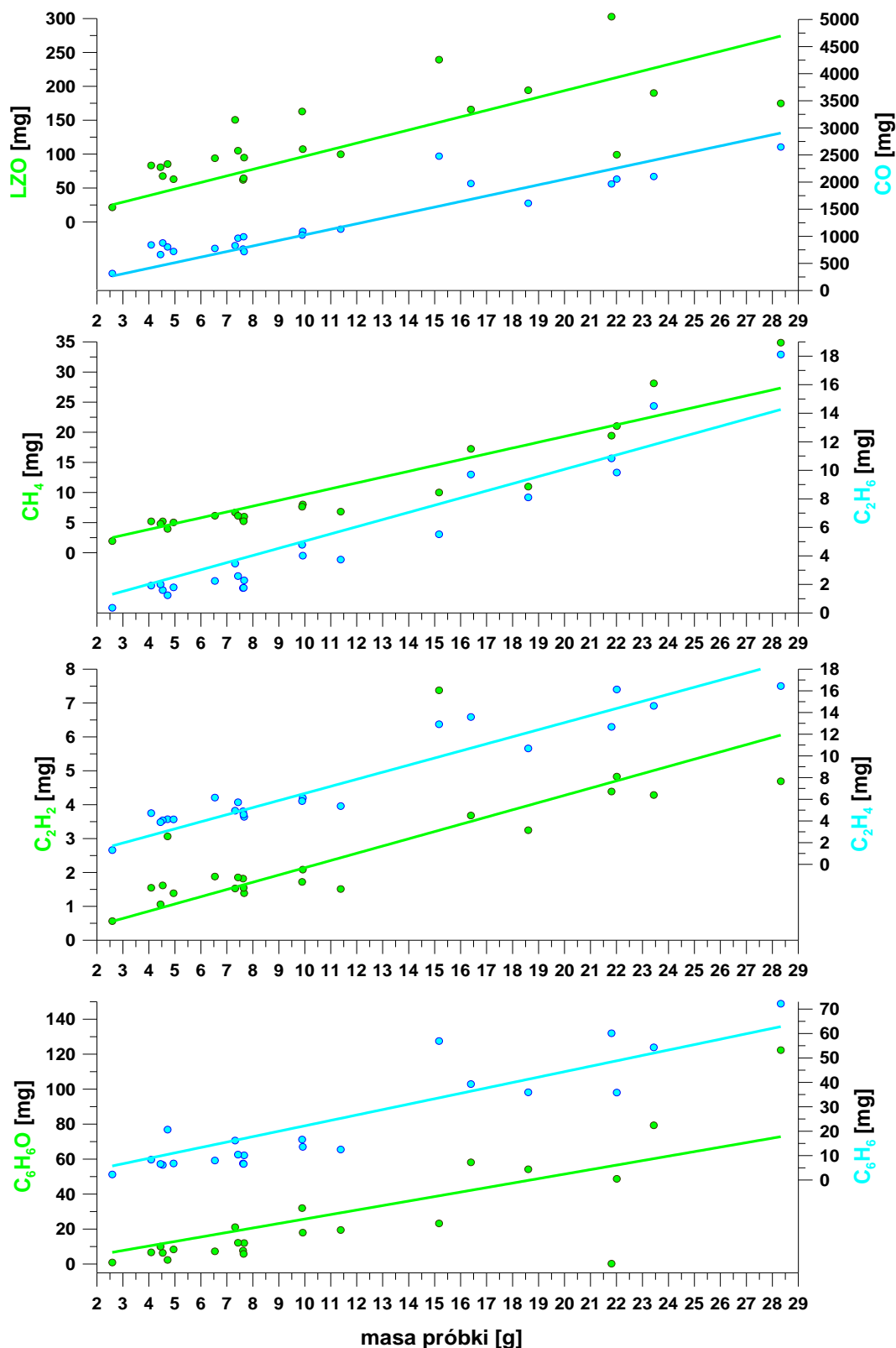
*Tabela IV-9. Wskaźniki emisji dla CO, LZO, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz fenolu uzyskane podczas eksperymentu III.*

Lp	[g]	Wskaźnik emisji [mg/g]								
	Masa	CO	LZO	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
1	2,59	122	8,3	0,88	0,34	0,25	0,75	0,14	0,22	0,51
2	4,72	170	18,1	4,38	0,50	1,15	0,84	0,26	0,65	0,88
3	4,53	194	14,9	1,37	1,41	0,65	1,15	0,35	0,36	0,90
4	7,62	100	8,1	0,89	1,00	0,36	0,73	0,23	0,24	0,64
5	4,09	206	20,4	2,04	1,63	0,66	1,27	0,47	0,38	1,16
6	4,95	146	12,7	1,37	1,69	0,49	1,02	0,36	0,28	0,84
7	4,45	149	18,1	1,48	2,24	0,52	1,08	0,45	0,24	0,87
8	9,92	110	10,8	1,37	1,81	0,64	0,81	0,40	0,21	0,62
9	7,67	94	12,4	1,32	1,57	0,53	0,78	0,30	0,18	0,57
10	6,54	119	14,4	1,22	1,11	0,59	0,94	0,34	0,29	0,94
11	7,32	113	20,6	2,21	2,88	0,67	0,91	0,47	0,21	0,68
12	7,43	130	14,1	1,40	1,64	0,59	0,82	0,35	0,25	0,77
13	7,64	130	8,4	0,86	0,76	0,40	0,68	0,23	0,20	0,60
14	11,38	99	8,8	1,10	1,71	0,42	0,60	0,33	0,13	0,47
15	9,90	103	16,5	1,68	3,23	0,58	0,77	0,48	0,17	0,59
16	21,81	90	13,9	2,76	0,01	0,72	0,89	0,50	0,20	0,58
17	15,17	163	15,8	3,75	1,53	1,17	0,66	0,36	0,49	0,85
18	18,60	87	10,4	1,93	2,91	0,60	0,59	0,44	0,17	0,57
19	16,40	120	10,1	2,40	3,55	0,78	1,05	0,59	0,22	0,83
20	23,44	90	8,1	2,32	3,38	0,69	1,20	0,62	0,18	0,62
21	28,33	93	6,2	2,55	4,32	0,71	1,23	0,64	0,17	0,58
22	22,01	93	4,5	1,63	2,21	0,58	0,96	0,45	0,22	0,73
<b>Średnia</b>		<b>111</b>	<b>11</b>	<b>2,05</b>	<b>2,26</b>	<b>0,66</b>	<b>0,94</b>	<b>0,46</b>	<b>0,23</b>	<b>0,68</b>

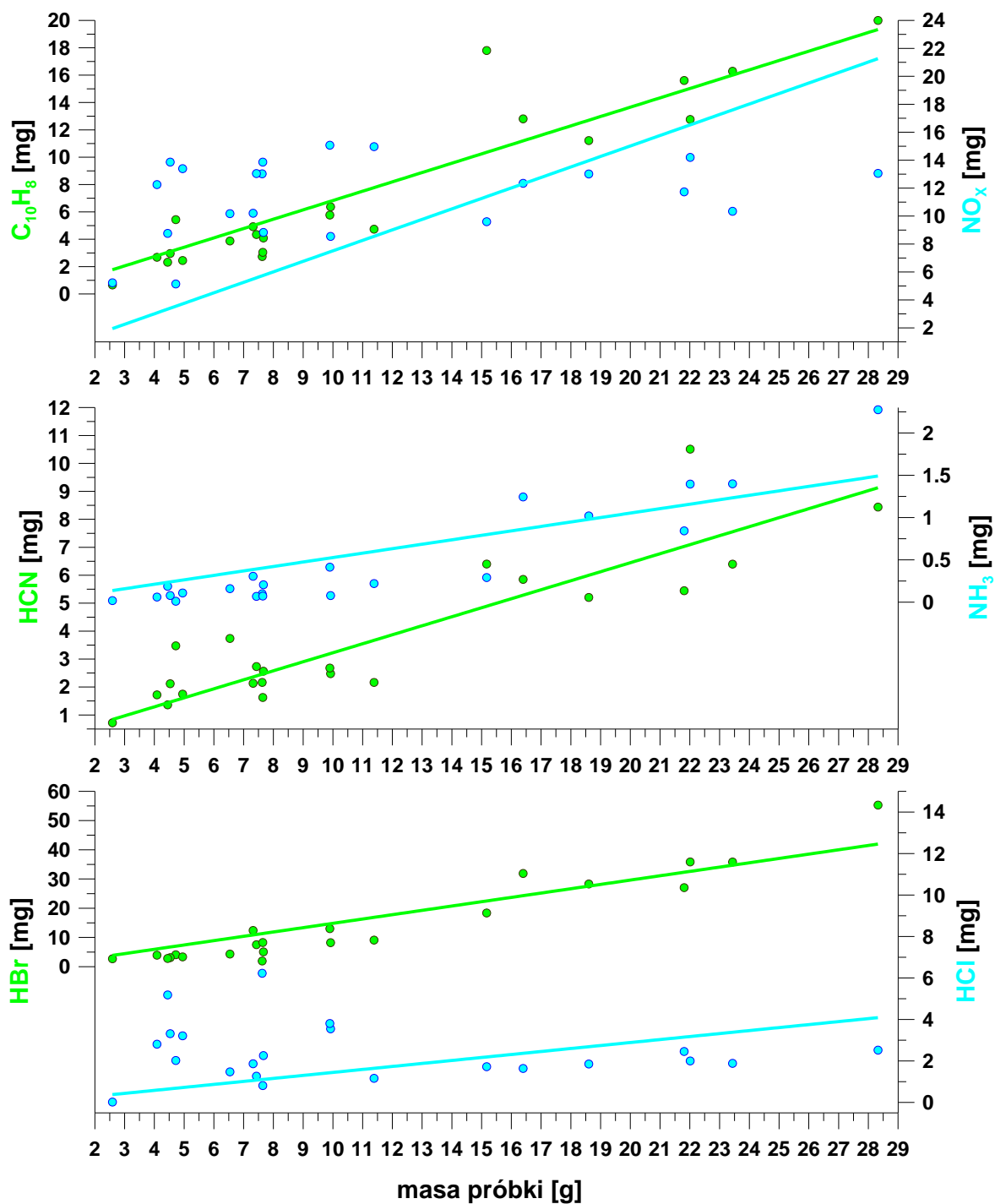
**Tabela IV-10.** Emisja oraz wskaźniki emisji  $NO_x$ , HCN,  $NH_3$ , HBr i HCl w gazach spalinowych uzyskane podczas eksperymentu III.

Lp	[g]	Emisja [mg]					Wskaźnik emisji [mg/g]				
	Masa	$NO_x$	HCN	$NH_3$	HBr	HCl	$NO_x$	HCN	$NH_3$	HBr	HCl
1	2,59	5,2	0,72	0,02	2,69	0,02	2,02	0,28	0,007	1,04	0,01
2	4,72	5,1	3,47	0,01	4,08	2,02	1,09	0,74	0,002	0,86	0,43
3	4,53	13,9	2,12	0,08	3,09	3,31	3,06	0,47	0,017	0,68	0,73
4	7,62	13,0	2,16	0,10	1,93	6,23	1,71	0,28	0,013	0,25	0,82
5	4,09	12,3	1,72	0,06	3,92	2,81	3,00	0,42	0,015	0,96	0,69
6	4,95	13,4	1,75	0,11	3,35	3,21	2,71	0,35	0,022	0,68	0,65
7	4,45	8,8	1,36	0,19	2,81	5,18	1,97	0,31	0,042	0,63	1,17
8	9,92	8,5	2,48	0,08	8,21	3,55	0,86	0,25	0,008	0,83	0,36
9	7,67	8,8	2,57	0,21	5,06	2,26	1,15	0,33	0,027	0,66	0,29
10	6,54	10,2	3,74	0,16	4,32	1,47	1,56	0,57	0,024	0,66	0,23
11	7,32	10,2	2,13	0,31	12,4	1,86	1,39	0,29	0,042	1,69	0,25
12	7,43	13,0	2,73	0,07	7,52	1,26	1,76	0,37	0,009	1,01	0,17
13	7,64	13,9	1,63	0,07	8,26	0,81	1,81	0,21	0,009	1,08	0,11
14	11,38	15,0	2,16	0,22	9,09	1,16	1,31	0,19	0,019	0,80	0,10
15	9,90	15,1	2,68	0,41	13,0	3,81	1,52	0,27	0,042	1,31	0,38
16	21,81	11,7	5,45	0,84	27	2,46	0,54	0,25	0,039	1,24	0,11
17	15,17	9,6	6,40	0,29	18,4	1,72	0,63	0,42	0,019	1,21	0,11
18	18,60	13,0	5,20	1,02	28,3	1,85	0,70	0,28	0,055	1,52	0,10
19	16,40	12,3	5,85	1,24	32	1,64	0,75	0,36	0,076	1,95	0,10
20	23,44	10,3	6,40	1,40	35,8	1,88	0,44	0,27	0,060	1,53	0,08
21	28,33	13,1	8,44	2,27	55	2,52	0,46	0,30	0,080	1,95	0,09
22	22,01	14,2	10,5	1,40	36	2,00	0,65	0,48	0,063	1,63	0,09
<b>Σ</b>	<b>246,5</b>	<b>251</b>	<b>82</b>	<b>10,5</b>	<b>322</b>	<b>53</b>					
<b>Średnia</b>							<b>1,02</b>	<b>0,33</b>	<b>0,043</b>	<b>1,31</b>	<b>0,22</b>

Wartości stężeń poszczególnych gazów w spalinach przedstawiono na rysunkach IV-38 i IV-39 w postaci wykresów jako zależność emisji tych gazów od masy danej próbki obwodu drukowanego wprowadzonego do reaktora. Dla większości związków organicznych oraz bromowodoru można zaobserwować tendencję liniowego wzrostu wraz z masą odpadu poddawanego termicznej obróbce. Jednak w przypadku wielu próbek obserwuje się odchylenie od wyznaczonej linii, co jest spowodowane składem danego fragmentu elektroniki. Natomiast najbardziej zauważalną zależność emisji danego gazu od kompozycji chemicznej próbki obrazują wykresy dla sumarycznych tlenków azotu oraz chlorowodoru.



*Rysunek IV-38. Zależność emisji węglowodorów alifatycznych, CO, LZO oraz fenolu w spalinach od masy fragmentu zużytego obwodu drukowanego, pochodzącego ze sprzętu informatycznego.*



Rysunek IV-39. Zależność emisji HBr, HCl, HCN,  $NH_3$ ,  $NO_x$  oraz  $C_{10}H_8$  w spalinach od masy fragmentu obwodu drukowanego, pochodzącego ze zużytego sprzętu informatycznego.

### 3.2.3.2. Analiza produktów stałych

W rezultacie przeprowadzenia eksperymentu III otrzymano stałe produkty termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego w reaktorze fluidyzacyjnym o łącznej masie 195 g, które zostały przedstawione w tabelach IV-11 i IV-12 oraz porównane z próbkami wyjściowymi, a na podstawie uzyskanych wyników obliczono ich ubytki masy. Porównując łączną masę 22 próbek przed i po termicznej obróbce okazuje się, że ubytek masy wyniósł 51,5 g, a średni ubytek masy jaki uzyskano jest równy 21,88%. W przypadku próbek z pierwszej części eksperymentu (próbki 1-12), czyli pojedynczych elementów obwodów drukowanych, najmniejszy ubytek masy, bo jedyne 2,98% uzyskano dla próbki 11, co świadczy o nieznacznej zawartości części palnej w tym laminacie, natomiast największy ubytek masy zaobserwowano dla fragmentów zawierających w swoim składzie liczne kondensatory elektrolityczne, tj. 39,93% (próbka 4) i 45,88% (próbka 7). Również w dużym stopniu uległa termicznemu rozkładowi próbka 5 zawierająca diody, stwierdzony ubytek masy wyniósł 34,23%. Natomiast w przypadku elementów zawierających układ scalony ubytek masy jaki otrzymano to 20,04% (próbka 1) i 20,46% (próbka 8), a dla próbki 6 posiadającej nie tylko układ scalony, ale i również niewielki kondensator elektrolityczny uzyskany ubytek masy był nieco większy, równy 25,02%. W przypadku próbek z drugiej części eksperymentu (próbki 13-22), czyli kilku elementów obwodu drukowanego rozumianych jako jedna próbka, najmniejszy ubytek masy uzyskano dla próbki 19 (8,28%) i 18 (12,06%). Natomiast największy ubytek masy, wynoszący 26,52% uzyskano dla próbki 20 oraz 26,46% dla próbki 17.





*Tabela IV-11. Próbki z pierwszej części eksperymentu III przed i po procesie termicznej utylizacji w złożu fluidalnym oraz ich ubytki masy.*

Lp	Próbka przed termiczną utylizacją	$m_0$ [g]	Próbka po termicznej utylizacji	$m_1$ [g]	Ubytek masy[%]
1		2,59		2,07	20,04
2		4,72		4,24	10,15
3		4,53		3,39	25,20
4		7,62		4,58	39,93
5		4,09		2,69	34,23
6		4,95		3,71	25,02
7		4,45		2,41	45,88
8		9,92		7,89	20,46
9		7,66		5,97	22,09
10		6,54		5,76	11,88
11		7,32		7,10	2,98
12		7,43		5,43	26,94

$m_0$  - masa próbki przed procesem termicznej utylizacji;  $m_1$  - masa próbki po procesie termicznej utylizacji.



*Tabela IV-12. Próbki z drugiej części eksperymentu III przed i po procesie termicznej utylizacji w złożu fluidalnym oraz ich ubytki masy.*

Lp	Próbka przed termiczną utylizacją	$m_0$ [g]	Próbka po termicznej utylizacji	$m_1$ [g]	Ubytek masy[%]
13		7,64		6,19	18,97
14		11,38		9,16	19,49
15		9,90		7,64	22,84
16		21,81		18,77	13,93
17		15,17		11,16	26,46
18		18,60		16,36	12,06
19		16,40		15,04	8,28
20		23,44		17,22	26,52
21		28,33		21,46	24,23
22		22,01		16,78	23,78

$m_0$  - masa próbki przed procesem termicznej utylizacji;  $m_1$  - masa próbki po procesie termicznej utylizacji.

Otrzymane produkty stałe charakteryzowały się dużą kruchością, które poddano procesowi homogenizacji w młynie pierścieniowym. W efekcie czego otrzymano materiał stały o wielkości ziaren poniżej 0,2 mm, który poddano analizom rentgenografii proszkowej (XRD) oraz spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS).

Metoda XRD pozwoliła na zidentyfikowanie siedmiu faz krystalicznych, występujących w zhomogenizowanym materiale. Dominującą ilość wykazał kwarc  $\text{SiO}_2$  oraz kupryt  $\text{Cu}_2\text{O}$ , których łączna zawartość wyniosła niespełna 90%. Natomiast pozostałe 10% stanowiły takie fazy jak metaliczna Cu, kasyteryt  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , Ge oraz tlenek cynku (II)  $\text{ZnO}$ , których zawartość mieści się w granicach 0,31-5,0%. Obecność fazy krystalicznej w postaci węglanu świadczy o tym, iż podczas procesu termicznej utylizacji nie usunięto w całkowitym stopniu związków zawierających węgiel, a otrzymane produkty stałe charakteryzują się pewnym stopniem niedopalenia (Tab. IV-13).

**Tabela IV-13.** Skład faz krystalicznych zidentyfikowanych za pomocą rentgenografii proszkowej (XRD).

Faza krystaliczna	Zawartość [%]
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	60,7
<b><math>\text{Cu}_2\text{O}</math></b>	28,5
<b>Cu</b>	5,0
<b><math>\text{SnO}_2</math></b>	3,3
<b><math>\text{CaCO}_3</math></b>	1,3
<b>Ge</b>	0,87
<b><math>\text{ZnO}</math></b>	0,31

Ponadto w celu dokładnego określenia stopnia jednorodności otrzymanych produktów stałych przeprowadzono dla jego czterech próbek osobne analizy metodą ICP-MS. Analizy przeprowadzono dla sześciu wybranych pierwiastków, które charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością w tego typu materiałach. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono względne odchylenie standardowe, które wskazuje, że im wyższa zawartość danego pierwiastka w materiale tym jego jednorodność jest większa. Natomiast pierwiastki występujące w śladowych ilościach w stałych produktach, tj. Ag, wykazują znaczną niejednorodność w materiale (Tab. IV-14).

*Tabela IV-14. Określenie ilościowe jednorodności produktów stałych otrzymanych po przeprowadzeniu eksperymentu III za pomocą analizy ICP-MS.*

Pierwiastek	Pr. 1	Pr. 2	Pr. 3	Pr. 4	Średnia	O.S.	W.O.S
	Zawartość [%]						
<b>Cu</b>	19,5	19,6	18,8	18,8	19,2	0,395	2,06
<b>Fe</b>	0,791	0,878	0,839	0,804	0,828	0,034	4,09
<b>Zn</b>	0,493	0,488	0,407	0,349	0,434	0,060	13,79
<b>Ni</b>	0,160	0,202	0,104	0,106	0,143	0,041	28,54
<b>Sn</b>	0,024	0,051	0,099	0,182	0,089	0,060	67,42
<b>Ag</b>	0,0021	0,0014	0,0035	0,093	0,025	0,039	156,92

*Pr. - próbka, O.S. - Odchylenie standardowe, W.O.S. - względne odchylenie standardowe.*

Metodę ICP-MS zastosowano również do szczegółowego określenia składu pierwiastkowego otrzymanych materiałów stałych. W tym celu przeprowadzono analizę ilościową dla 60 pierwiastków, w tym metali, metali szlachetnych, pierwiastków ziem rzadkich. Otrzymane wyniki zostały przeliczone na zawartość masową odnosząc się do masy produktów stałych (Tab. IV-15, Tab. IV-16).

Należy stwierdzić, że z uzyskanego materiału stałego o masie 195 g zawartość 60 pierwiastków stanowi 31,66%, co odpowiada wadze 61,75 g. Dominującą zawartość wykazuje miedź 18,78%, a także dużą ilość wykazują takie pierwiastki jak wapń i glin. Pozostałe analizowane pierwiastki wykazały zawartość poniżej 1%, a obecności licznych pierwiastków ziem rzadkich oraz metali szlachetnych nie wykryto lub wykazano ich śladowe ilości, nie przekraczające kilkudziesięciu ppm. Ze względu na wcześniejsze stwierdzenie dominującej obecności krzemu w postaci kwarcu za pomocą rentgenografii proszkowej, oraz braku możliwości oznaczenia tego pierwiastka metodą ICP-MS, można przypuszczać, iż krzem stanowi znaczący pierwiastek w tym materiale. Również należy przypuszczać, że pewną zawartość wykaże nieoznaczony metodą ICP-MS węgiel, ze względu na stwierdzone niedopalenie materiału.

*Tabela IV-15. Szczegółowy skład pierwiastkowy produktów stałych otrzymanych po przeprowadzeniu eksperymentu III.*

<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość [ppm]</b>	<b>Zawartość [%]</b>	<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość [ppm]</b>	<b>Zawartość [%]</b>
<b>Cu</b>	187823	18,78	<b>Au</b>	64,46	0,0064
<b>Ca</b>	59229	5,92	<b>Ga</b>	34,23	0,0034
<b>Al</b>	26749	2,67	<b>Li</b>	18,44	0,0018
<b>Pb</b>	8938	0,894	<b>As</b>	16,28	0,0016
<b>Fe</b>	8041	0,804	<b>V</b>	12,05	0,0012
<b>B</b>	7991	0,799	<b>Co</b>	11,13	0,0011
<b>Ba</b>	4123	0,412	<b>Nd</b>	10,05	0,0010
<b>Zn</b>	3489	0,349	<b>Se</b>	7,64	0,00076
<b>S</b>	2152	0,215	<b>Mo</b>	6,89	0,00069
<b>Sn</b>	1820	0,182	<b>Th</b>	5,98	0,00060
<b>Ni</b>	1063	0,106	<b>Ce</b>	4,15	0,00042
<b>Na</b>	957,8	0,096	<b>La</b>	3,24	0,00032
<b>Ag</b>	932,1	0,093	<b>Sc</b>	2,91	0,00029
<b>Mg</b>	926,2	0,093	<b>Y</b>	2,08	0,00021
<b>Sr</b>	904,6	0,090	<b>Rb</b>	1,16	0,00012
<b>K</b>	432,0	0,043	<b>Hg</b>	0,91	-
<b>Cr</b>	412,9	0,041	<b>Er</b>	0,66	-
<b>Ti</b>	288,2	0,029	<b>Te</b>	0,42	-
<b>Mn</b>	215,6	0,022	<b>SUMA</b>	<b>316690</b>	<b>31,66</b>

*Przeprowadzono również analizę takich pierwiastków jak: Dy, Cd, U, Eu, Gd, Ho, Lu, Pr, Sm, Tm, Yb, Ge, Ir, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Tl, Tb, jednak ich nie wykryto.*

*Tabela IV-16. Szczegółowy skład masowy pierwiastków w produktach stałych otrzymanych po przeprowadzeniu eksperymentu III.*

Pierwiastek	Zawartość [mg]	Zawartość [mg/g]	Pierwiastek	Zawartość [mg]	Zawartość [mg/g]
<b>Cu</b>	36625	187,8	<b>Au</b>	12,57	0,064
<b>Ca</b>	11550	59,23	<b>Ga</b>	6,67	0,034
<b>Al</b>	5216	26,75	<b>Li</b>	3,60	0,018
<b>Pb</b>	1743	8,94	<b>As</b>	3,17	0,016
<b>Fe</b>	1568	8,04	<b>V</b>	2,35	0,012
<b>B</b>	1558	7,99	<b>Co</b>	2,17	0,011
<b>Ba</b>	803,9	4,12	<b>Nd</b>	1,96	0,010
<b>Zn</b>	680,3	3,49	<b>Se</b>	1,49	0,0076
<b>S</b>	419,5	2,15	<b>Mo</b>	1,34	0,0069
<b>Sn</b>	354,9	1,82	<b>Th</b>	1,17	0,0060
<b>Ni</b>	207,3	1,06	<b>Ce</b>	0,810	0,0042
<b>Na</b>	186,8	0,958	<b>La</b>	0,632	0,0032
<b>Ag</b>	181,8	0,932	<b>Sc</b>	0,567	0,0029
<b>Mg</b>	180,6	0,926	<b>Y</b>	0,405	0,0021
<b>Sr</b>	176,4	0,905	<b>Rb</b>	0,227	0,0012
<b>K</b>	84,23	0,432	<b>Hg</b>	0,178	0,00091
<b>Cr</b>	80,51	0,413	<b>Er</b>	0,130	0,00066
<b>Ti</b>	56,19	0,288	<b>Te</b>	0,081	0,00042
<b>Mn</b>	42,04	0,216	<b>SUMA</b>	61754	

### 3.2.3.3. Analiza efektów zachodzących w złożu fluidalnym

Podczas procesu termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytych sprzętów informatycznych w reaktorze fluidyzacyjnym prowadzono obserwację przebiegu procesów zachodzących w złożu podczas przebywania w nim każdej z próbek. W tym celu wykorzystano kamerę wideo firmy Canon z szybkością 25 fps. Kamera podczas eksperymentu była umieszczona prostopadle do osi reaktora. Uzyskane filmy wideo przetworzono do postaci cyfrowej i wyodrębniono ich poszczególne klatki w celu dokładnej analizy efektów zachodzących w złożu.

Na rysunku IV-40 przedstawiono po pięć fotografii dla czterech charakterystycznych próbek, które obrazują dynamikę zjawisk, zachodzących podczas procesu ich termicznej utylizacji w złożu fluidalnym. Największą dynamikę efektów, zachodzących w złożu fluidalnym zaobserwowano dla próbki, zawierającej dużą ilość plastiku (próbka 2), diody (próbka 5) oraz kondensatory elektrolityczne (próbka 7). W przypadku próbki,

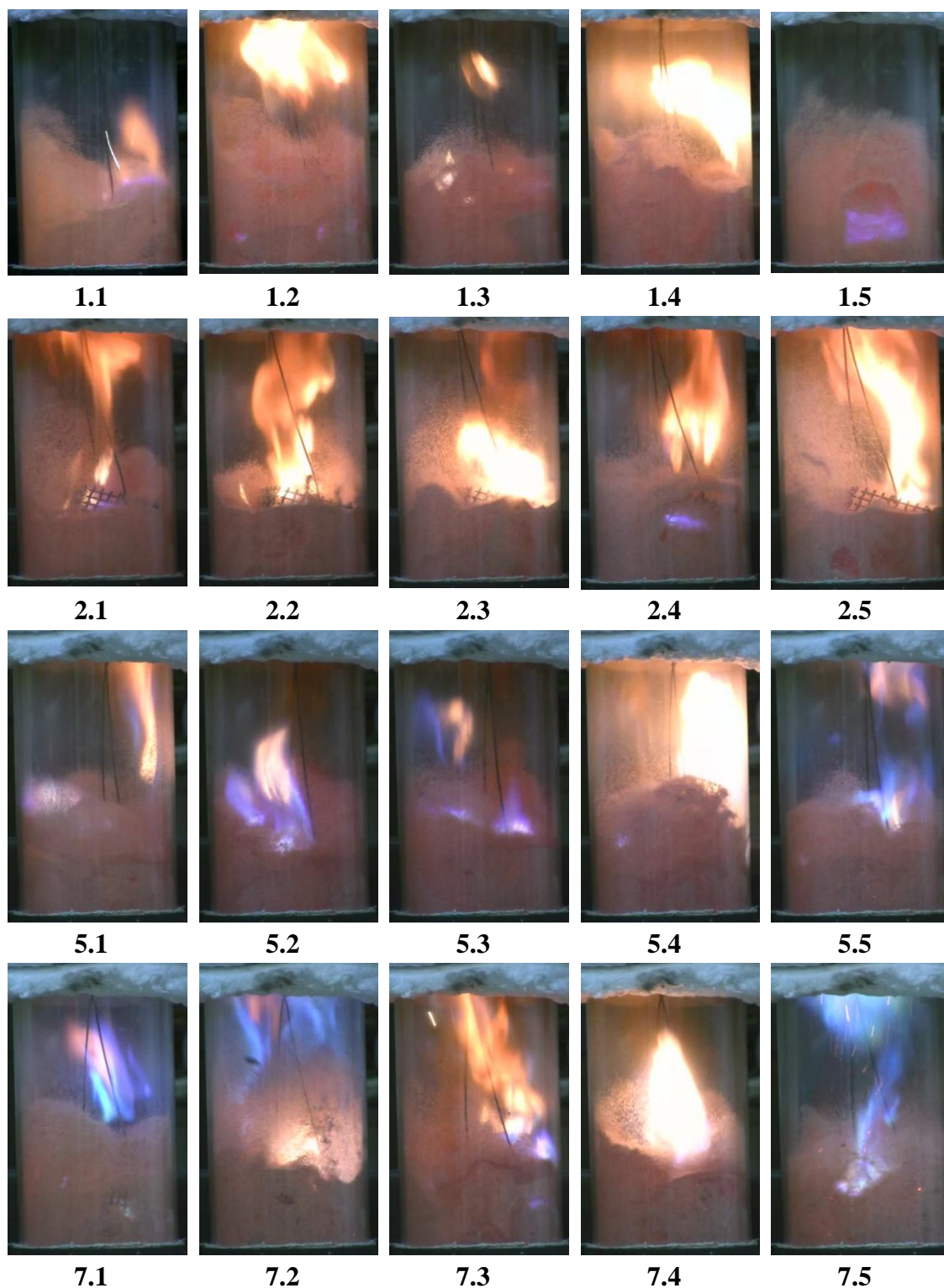
zawierającej układ scalony (próbka 1) proces termicznej obróbki przebiegał również dość dynamicznie, jednak ze względu na to, że był to najmniejszy fragment, intensywność procesu, zwłaszcza płomieniowego, była krótkotrwała.

Ponadto w czasie procesu termicznej utylizacji każdej z próbek można było zaobserwować wewnątrz warstwy fluidalnej duże, wybuchające pęcherze, w których dochodziło do zapłonu palnej mieszaniny gazowej, co oznacza, że spalanie nie zachodziło w sposób ciągły, lecz obecne były odrębne porcje gazu, w których dochodziło do wybuchów. Powstawanie dużych pęcherzy oraz znacznych płomieni o różnorodnych barwach zapewnia utrzymanie temperatury złoża na wysokim poziomie, ustalonym w czasie rozruchu, a także bardzo dobrą wymianę ciepła i masy.

Podczas termicznej obróbki każdej z próbek w złożu fluidalnym zaobserwowano powstające płomienie o różnych barwach. Efektem pojawiania się płomieni jest złożony proces, zachodzący w złożu fluidalnym w czasie przebywania w nim danej próbki. Wprowadzany materiał ulega początkowo procesowi zgazowania, a następnie otrzymane w wyniku tego produkty gazowe mieszają się z występującym w ich otoczeniu, celowo doprowadzonym w nadmiarze tlenem, efektem czego obserwowane są płomienie.

Płomienie w kolorze żółto-pomarańczowym pojawiały się przy każdej próbce, natomiast najintensywniej zaobserwowano je dla próbki 2, co było wynikiem obecności dodatkowej części tworzyw sztucznych. Natomiast w przypadku próbek 5 i 7 pojawiały się intensywne płomienie o barwie niebieskiej, świadczące o obecności metali w tych fragmentach, które w pewnym stopniu ulegają utlenieniu. Dodatkowo podczas termicznej utylizacji próbki 5 zaobserwowano płomienie w kolorze fioletowym, które były spowodowane zawartością w tym fragmencie licznych diod. Intensyfikacja procesu w przypadku próbki z kilkoma kondensatorami elektrolitycznymi (próbka 7) była tak duża, że chwilowo dochodziło do wyrzucenia fragmentu do górnej części złoża lub nawet nad złożo (fotografia 7.2).

Podczas termicznej utylizacji wszystkich fragmentów elektroniki można zaobserwować również nadzłożową rzadką fazę rozproszoną. Największy obszar tej fazy można zauważyć w przypadku próbki z częścią tworzywa sztucznego (próbka 2) oraz zawierającej kondensatory elektrolityczne (próbka 7), gdzie w momencie wkładania próbki do reaktora zaobserwowano nie tylko wybuch pęcherza i powstanie płomienia, a także unoszenie ziaren złoża do fazy rzadkiej (fotografie 2.1,2.2, 7.2, 7.3).



*Rysunek IV-40. Dynamika procesu termicznej utylizacji dla wybranych fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego .*

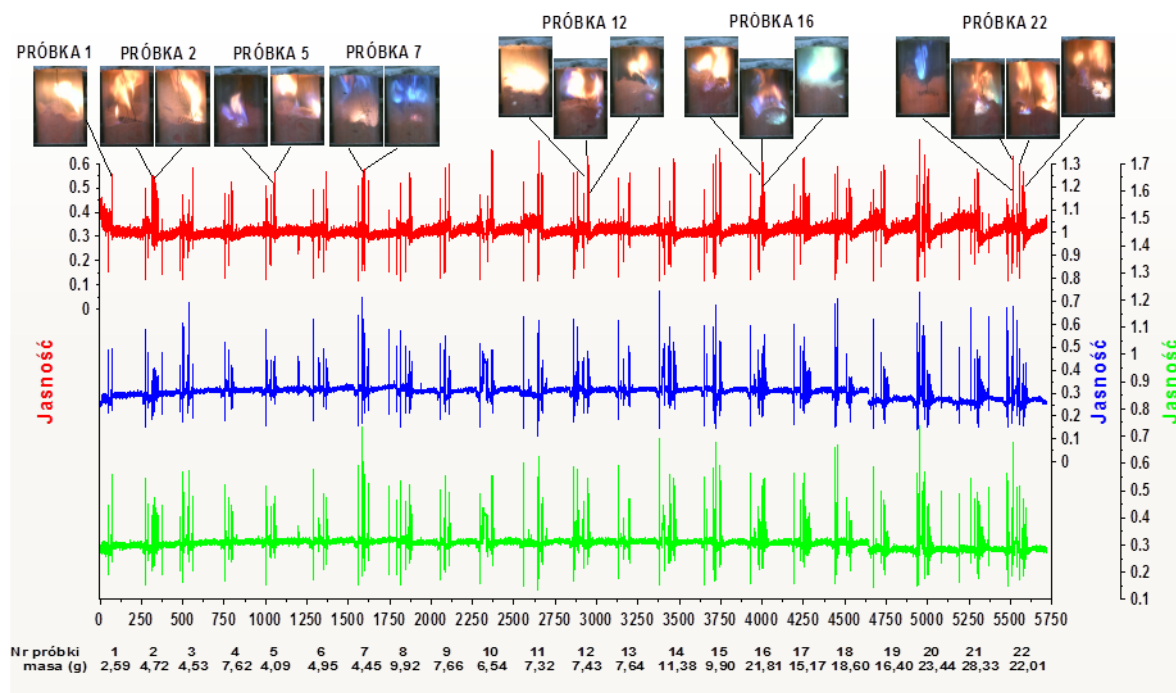
Ponadto przeprowadzono analizę otrzymanego obrazu cyfrowego metodą RGB. Jest to model przestrzeni barw, który opisywany jest za pomocą trzech kolorów R (red) - czerwonego, G (green) - zielonego, B (blue) - niebieskiego. Zastosowano 24-bitowy zapis kolorów, z czego przypisanych jest 8 bitów na każdą z barw składowych.

Każdy otrzymany obraz (fotografia) zapisany jako plik jpeg, po wcześniejszym przetworzeniu filmu wideo, posiada wymiary 590 pikseli (wysokość) i 396 pikseli (szerokość). Każdy z tych pikseli zapisany jest przy pomocy trzech składowych barw (R – czerwony, G – zielony, B – niebieski), które przyjmują zakres jasności od 0 (oznacza brak sygnału o danej barwie) do 255 (co oznacza sygnał o wartości maksymalnej).

Obrazy zapisane w formacie jpeg są konwertowane w celu ich udostępnienia dla programu Mathcad, w którym przeliczane były jako trzy macierze liczbowe składające się z 590 wierszy i 396 kolumn. Wynikiem czego było utworzenie wykresu, przedstawiającego dla trzech barw (czerwonej, zielonej i niebieskiej) zmiany jasności obrazu podczas prowadzenia procesu termicznej utylizacji 22 fragmentów obwodów drukowanych. Dodatkowo w przypadku siedmiu próbek przedstawiono fotografie, obrazujące wzrost świecenia (jasności), pojawiającego się na wykresie (Rys. IV-41).

Na podstawie uzyskanych danych i wykresu jasności, a także na podstawie emisji CO, LZO obliczono i porównano czas termicznej utylizacji każdej z 22 próbek. W przypadku wszystkich próbek najkrótszy czas potrzebny był na usunięcie lotnych związków organicznych, który mieści się w zakresie od 50 s (próbka 1, najlżejsza) do 109 s (próbka 17). Jednak dla większości próbek, zwłaszcza o masie do 10 g, czas ten wynosił od 1,0 do 1,5 min. Obliczony czas pojawiającego się świecenia w trzech barwach podczas utylizacji odpadów obrazuje, jak długo występowały efekty świetlne w złożu fluidalnym. Okazało się, że czas pojawiających się zmian świecenia był zbliżony lub w niektórych przypadkach nieco wyższy od czasu niezbędnego do zaniku tlenku węgla (II) pojawiającego się w czasie termicznej obróbki danej próbki. Czas ten mieścił się w zakresie 51-191 s (Tab. IV-17).





*Rysunek IV-41. Zmiana dynamiki świecenia podczas termicznego utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego w złożu fluidalnym.*

*Tabela IV-17. Porównanie czasu niezbędnego do przeprowadzenia procesu termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego w reaktorze fluidyzacyjnym.*

<b>Nr próbki</b>	<b>Masa próbki [g]</b>	<b>Jasność [s]</b>	<b>CO [s]</b>	<b>LZO [s]</b>
1	2,59	51	83	50
2	4,72	137	138	75
3	4,53	112	131	60
4	7,62	97	125	65
5	4,09	92	126	61
6	4,95	125	123	60
7	4,45	123	124	62
8	9,92	173	119	74
9	7,66	117	111	64
10	6,54	130	115	75
11	7,32	191	125	83
12	7,43	155	126	72
13	7,64	122	111	60
14	11,38	151	114	69
15	9,90	153	119	77
16	21,81	146	138	106
17	15,17	143	137	109
18	18,60	161	133	98
19	16,40	143	140	102
20	23,44	145	163	94
21	28,33	133	128	98
22	22,01	150	129	89

#### 3.2.3.4. Wnioski szczegółowe

Proces termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego w reaktorze fluidyzacyjnym przebiegał w sposób okresowy w warunkach dobrej wymiany ciepła i masy. Poprzez spalanie gazu propanbutan w powietrzu możliwe było przeprowadzenie tego procesu w sposób autotermiczny.

Przeprowadzona analiza efektów, zachodzących podczas procesu termicznej utylizacji w złożu fluidalnym wskazuje na różną intensywność, periodyczny charakter, oraz czas trwania efektów, który zależy od składu chemicznego oraz masy danej próbki. Czas ten waha się od 51 s do 191 s, co świadczy o tym, iż przetrzymywanie każdej z próbek w złożu fluidalnym przez okres 3 min jest wystarczający.

Wprowadzanie próbki do złoża fluidalnego generowało różną ilość gazów spalinowych w zależności od składu chemicznego oraz zawartości części palnej w próbce (podzespołów elektronicznych, fragmentów tworzyw sztucznych), a dopiero w drugiej kolejności od jej masy. W wielu przypadkach uzyskano wysokie stężenia CO, do 206 mg/g oraz lotnych związków organicznych, do 20,6 mg/g. Spowodowane to było przede wszystkim małą skalą instalacji i wymiarami reaktora, co skutkowało brakiem technicznej możliwości osiągnięcia minimalnego, wymaganego czasu przebywania spalin w strefie nadłożowej (2 s). Można przypuszczać, iż zwiększenie wymiarów liniowych reaktora oraz odpowiednie dopalenie gazów w komorze dopalającej, termicznej lub katalitycznej pozwoli znacznie obniżyć stężenie CO oraz LZO w spalinach.

Podczas termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych zaobserwowano, że wśród związków organicznych największą emisję w spalinach osiągnął benzen (do 4,38 mg/g dla próbki 2) oraz fenol (do 4,32 mg/g dla próbki 21), co można powiązać z chemicznym charakterem żywic stosowanych w laminatach, będących podstawą tego typu odpadów. W przypadku pozostałych związków organicznych w spalinach emisje miały znacznie mniejsze wartości, tj. dla metanu do 1,27 mg/g, naftalenu do 1,17 mg/g, etylenu do 1,16 mg/g, acetyleny do 0,65 mg/g oraz etanu do 0,64 mg/g. Uzyskane wyniki emisji poszczególnych związków organicznych w spalinach świadczą o znacznym niedopaleniu otrzymanych gazów, stąd też potwierdzono konieczność dopalania tych gazów w odpowiedniej komorze dopalającej w przypadku prowadzenia tego procesu na szerszą skalę przemysłową.

Zaobserwowano, że największe wskaźniki emisji dla HBr i HCl wynoszą odpowiednio 1,95 mg/g i 1,17 mg/g. Jednak uzyskane stężenia tych gazów w spalinach dla

22 próbek świadczą o tym, że emisja bromowodoru w dużym stopniu zależy od masy odpadu poddanego termicznej obróbce, natomiast chlorowodoru jest zależna przede wszystkim od kompozycji chemicznej próbki. Można zatem wywnioskować, że związki bromu znajdują się we wszystkich obwodach drukowanych poddanych procesowi termicznej utylizacji, natomiast umiejscowienie związków chloru jest bardziej niejednorodne. Ponadto analogicznie do chlorowodoru, zawartość tlenków azotu w spalinach jest spowodowana występowaniem związków azotu w danej próbce. Uzyskane wskaźniki emisji poszczególnych zanieczyszczeń, stanowią dane przydatne przy projektowaniu urządzeń termicznej utylizacji badanego typu materiałów odpadowych.

Proces termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych w złożu fluidalnym spowodował ubytek masy, w porównaniu z próbkami wyjściowymi, średnio ok. 22% masy wprowadzonych odpadów, a otrzymana pozostałość niepalna ponownie okazała się materiałem bardzo kruchym. Najniższy średni ubytek masy z pośród trzech przeprowadzonych eksperymentów był spowodowany niedopaleniem odpadów, co zostało potwierdzone przez analizę XRD. Przyczyną tego był utrudniony dostęp utleniacza w drugiej części eksperymentu, kiedy to jednorazowo do złoża wprowadzano od 2 do 5 fragmentów obwodów drukowanych.

Najmniejszy ubytek masy uzyskano o wartości 2,98% dla próbki 11 oraz 8,24% dla próbki 19, czego powodem była niewielka w nich zawartość części palnych. Natomiast największy ubytek masy osiągnięto dla próbek, zawierających w swoim składzie takie podzespoły elektroniczne jak: kondensatory elektrolityczne (45,88%, 39,93%), diody (34,23%), a także układy scalone (25,02%, 20,46%, 20,04%).

Otrzymane produkty stałe o łącznej masie 195 g wykazały udział masowy 60 przeanalizowanych pierwiastków w wysokości 31,66%, co odpowiada masie 61,75 g. Dominującą zawartość wykazuje miedź 18,78%, a także dużą ilość wykazują takie pierwiastki jak wapń i glin. Pozostałe analizowane pierwiastki wykazały zawartość poniżej 1%. Natomiast dodatkowo przeprowadzona analiza XRD dowiodła, iż największą zawartość w otrzymanym materiale stanowi kwarc SiO<sub>2</sub>, jednak brak możliwości analizy krzemu metodą ICP-MS nie pozwala na określenie jego dokładnej zawartości.

### **3.3. Przebieg procesu termicznej utylizacji odpadów telekomunikacyjnych oraz dyskusja wyników**

#### **3.3.1. Eksperyment IV**

##### **3.3.1.1. Przebieg procesu oraz analiza temperatury i składu gazów w spalinach**

Przeprowadzenie eksperymentu IV miało na celu dokonanie charakterystyki procesu termicznej utylizacji fragmentów odpadów telekomunikacyjnych, tj. telefony komórkowe, w reaktorze fluidyzacyjnym. Materiał zastosowany do badań stanowiły trzy zużyte telefony komórkowe firmy Nokia, Samsung i Motorola, a także pojedyncze elementy z laminatu epoksydowego, obwodów drukowanych, pochodzących z CD-ROM, układu sterującego do baterii litowo-jonowych oraz zasilacza impulsowego. Początkowo przeprowadzono demontaż mechaniczny telefonów, oddzielono baterie. Następnie wszystkie otrzymane materiały podzielono na mniejsze fragmenty za pomocą gilotyny.

Procesowi termicznej utylizacji poddano 26 próbek o łącznej masie 103,09 g, z czego 20 próbek pochodziło z telefonów komórkowych o różnym składzie i morfologii, tj. obudowa, wyświetlacz, klawiatura oraz obwód drukowany. Ich masa mieściła się w zakresie od 0,96 g do 6,00 g, łącznie wynosiła 61,96 g. Natomiast pozostałe 6 próbek stanowiły fragmenty obwodów drukowanych o pochodzeniu innym niż telefony komórkowe, których masa była w zakresie od 2,24 g do 14,96 g, a ich łączna masa wynosiła 41,13 g (Tab. IV-18).

*Tabela IV-18. Materiały wyjściowe, po demontażu mechanicznym oraz poszczególne próbki zastosowane w eksperymencie IV.*

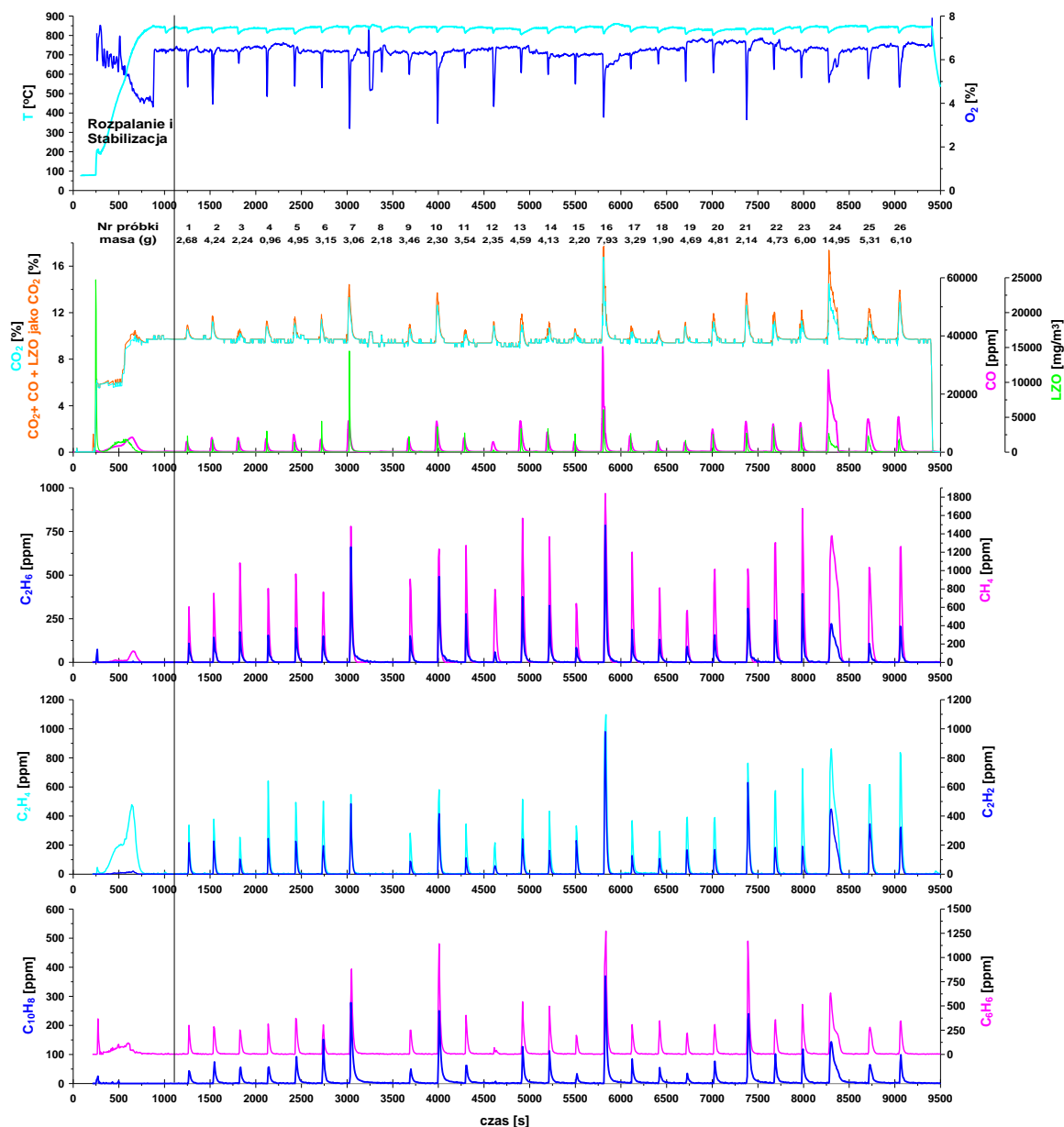
Materiał wyjściowy	Materiał po demontażu mechanicznym	Próbki
		
<b>Telefon Samsung</b>		
		
<b>Telefon Nokia</b>		
		
<b>Telefon Motorola</b>		
		
<b>Laminat epoksydowy</b>		
		
<b>Obwód drukowany pochodzący z napędu CD-ROM</b>		
		
<b>Obwód drukowany z zasilacza impulsowego</b>		
		
<b>Obwód drukowany z układu sterującego do baterii litowo-jonowych</b>		

Proces termicznej utylizacji prowadzono w piaskowym złożu o masie 413,6 g i uziarnieniu 0,300-0,385 mm. Złoże fluidyzowano strumieniem powietrza, wynoszącym ok. 1,66 dm<sup>3</sup>/s, do którego dodawano 0,030 dm<sup>3</sup>/s propanu-butanu, jako paliwa umożliwiającego utrzymanie stałej temperatury procesu oraz stałych warunków termicznej obróbki i zachowanie stałej wartości współczynnika nadmiaru powietrza wynoszącego ok. 1,4. W celu dokładnej analizy składu gazów w spalinach, pomiary prowadzono za pomocą systemu analizatorów, który składał się z pięciu urządzeń analitycznych, podzielonych na dwa bloki analityczne (Rozdział IV - 1.1, Rys. IV-1, Rys. IV-6). Do pierwszego z nich gazy spalinowe były dostarczane za pomocą ogrzewanej sondy bezpośrednio ze strefy nadzłożowej. Do tej grupy analizatorów należą: Total Hydrocarbon Analyser Model 3-200, SG Plus, i PG250. Natomiast do drugiego bloku analitycznego pobierano gazy spalinowe dodatkowo rozcieńczone powietrzem wtórnym za pomocą sondy, umieszczonej przed cyklonem odpylającym. W tym bloku pomiary stężeń substancji w gazach spalinowych prowadzono za pomocą analizatora Vario Plus, analizatora DX-4000.

Wstępnym etapem eksperymentu, który poprzedzał termiczną utylizację fragmentów odpadów elektronicznych, było rozpalanie reaktora fluidyzacyjnego i stabilizacja warunków jego pracy. W ten sposób ustalono początkowe warunki: temperatury warstwy fluidalnej na wysokości 50 mm od dystrybutora (840-860°C), stężenia tlenu (6,5%), zawartość CO<sub>2</sub> oraz związków węgla (liczonej jako suma CO<sub>2</sub>, CO i LZO) ok. 10%, zawartości CO<sub>2</sub> ok. 10% i NO<sub>x</sub> ok. 20 ppm. Na etapie rozruchu nie stwierdzono obecności w spalinach: SO<sub>2</sub>, CO, LZO, NH<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, a także HCl, HBr i fenolu. Na tym etapie prowadzono spalanie gazu propan-butan wstępnie zmieszanego z powietrzem.

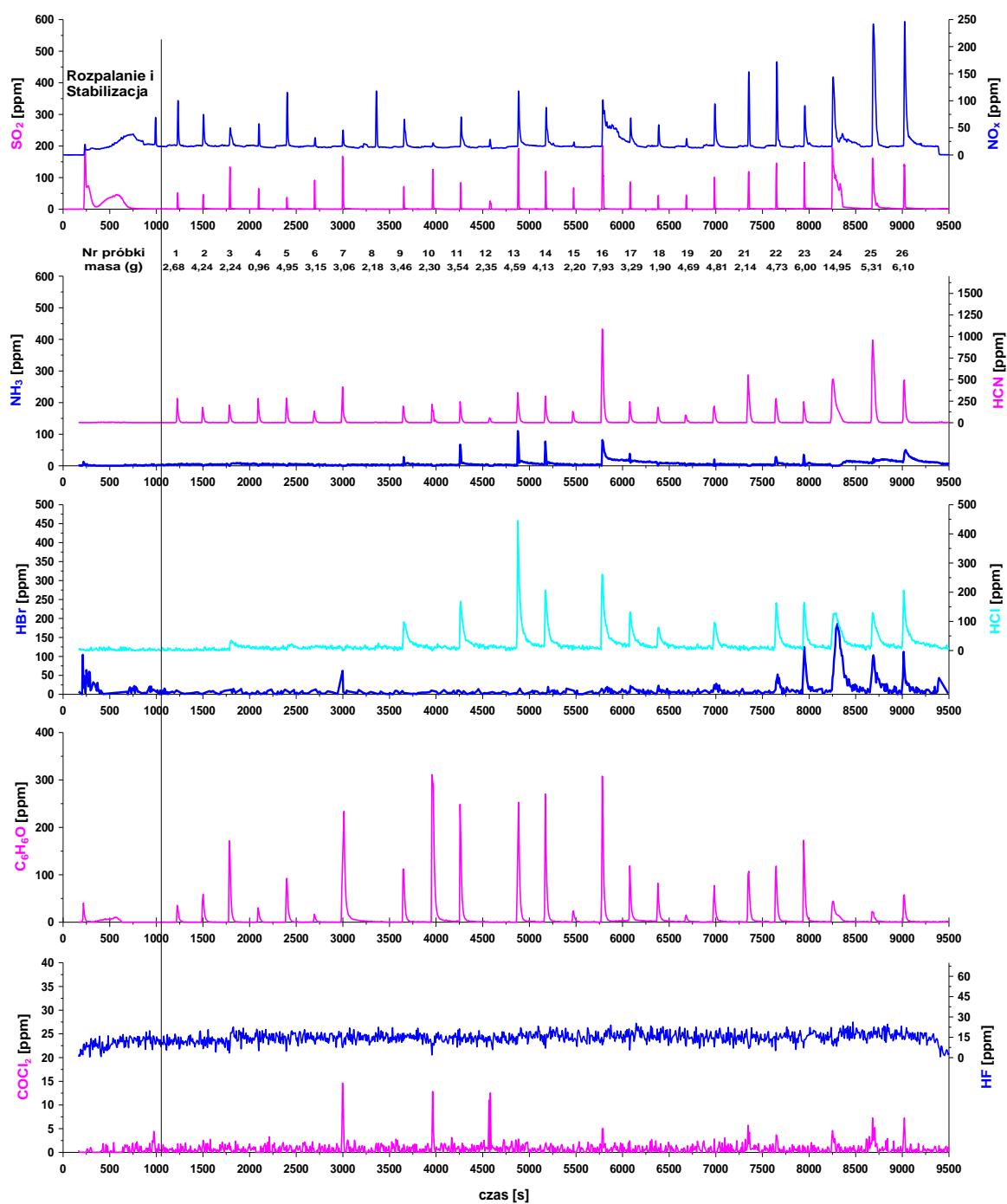
Następnie, kolejno wprowadzano 26 próbek odpadu do złoża o temperaturze znajdującej się w zakresie 800-850°C. Każda próbka wprowadzana była do reaktora w koszu żaroodpornym na okres 3 min, po czym wyciągano niespaloną pozostałość. Za każdym razem wprowadzenie próbki powodowało przejściowe zmiany stężeń poszczególnych składników spalin. Po usunięciu składników palnych zawartych w danej próbce skład spalin wracał do wartości bliskim początkowym. Na rysunkach IV-42 i IV-43 przedstawiono wykresy, obrazujące zmiany temperatury oraz stężeń O<sub>2</sub>, CO, LZO, CO<sub>2</sub>, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>),

HBr, HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCN, NH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O, a także COCl<sub>2</sub> i HF w spalinach, zachodzące podczas termicznej utylizacji każdej z próbek.



**Rysunek IV-42.** Zmiany stężeń węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, LZO w gazach spalinowych uzyskane podczas eksperymentu IV.





**Rysunek IV-43.** Zmiany stężeń  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $HCN$ ,  $NH_3$ ,  $HBr$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $C_6H_6O$  oraz  $COCl_2$  w gazach spalinowych uzyskane podczas eksperymentu IV.

W zależności od masy, rodzaju odpadu, jego kompozycji chemicznej oraz zawartości części palnej, zaobserwowano różne zużycie tlenu na samym początku termicznej obróbki próbki (ok. 2,7-5,9%), a także różny chwilowy wzrost stężeń poszczególnych gazów w spalinach: sumy substancji, zawierających węgiel (liczonej jako suma CO<sub>2</sub>, CO i LZO) ok. 10,5-17,5%, CO ok. 3000-38000 ppm, LZO ok. 400-14000 mg/m<sup>3</sup>, NO<sub>x</sub> ok. 25-240 ppm, oraz SO<sub>2</sub> ok. 30-200 ppm.

Największy spadek zawartości O<sub>2</sub> oraz największą emisję LZO obserwuje się podczas termicznej obróbki obudowy każdego z aparatów. Przykładowo po wprowadzeniu do złoża fragmentu obudowy Samsunga (próbka 7) następuje chwilowe obniżenie O<sub>2</sub> do 2,7% oraz największy chwilowy wzrost w spalinach LZO do ok. 14000 mg/m<sup>3</sup> i CO do ok. 11000 ppm, a także nieznaczny wzrost sumy substancji, zawierających węgiel (liczonej jako suma CO<sub>2</sub>, CO i LZO) (13%), NO<sub>x</sub> (50 ppm) i SO<sub>2</sub> (120 ppm).

Porównując termiczną utylizację fragmentów klawiatur, pochodzących z dwóch aparatów (próbka 4 i 12) można zauważyć mniejszą emisję LZO w przypadku firmy Nokia (400 mg/m<sup>3</sup>) niż Samsunga (3000 mg/m<sup>3</sup>), co z pewnością spowodowane jest różnicami w składzie, a nie masy poszczególnych próbek. Zawartości pozostałych gazów w spalinach są podobne, jednak dla aparatu Nokia są nieznacznie mniejsze i wynoszą dla CO ok. 3700 ppm, sumy substancji zawierających węgiel (liczonej jako suma CO<sub>2</sub>, CO i LZO) ok. 11%, NO<sub>x</sub> ok. 25 ppm oraz SO<sub>2</sub> ok. 20 ppm.

Podczas termicznej obróbki trzech wyświetlaczy (próbka 6, 15, 19) obserwuje się zbliżone wartości stężeń badanych gazów w spalinach, jedynie w przypadku aparatu Samsunga (próbka 6) można zauważyć wyższe stężenie LZO ok. 4000 mg/m<sup>3</sup>, natomiast pozostałe próbki (15 i 19) generują LZO o wartości do ok. 2000 mg/m<sup>3</sup>. Stężenia pozostałych gazów są na podobnym poziomie: O<sub>2</sub> ok. 5%, sumy substancji, zawierających węgiel (liczonej jako suma CO<sub>2</sub>, CO i LZO) ok. 11%, NO<sub>x</sub> ok. 25 - 30 ppm oraz SO<sub>2</sub> ok. 15 - 35 ppm.

Wyjątkowym fragmentem, pochodzącym z telefonu komórkowego była próbka 8, którą stanowił fragment głośnika. Wprowadzenie jej do złoża fluidalnego spowodowało nieznaczny chwilowy spadek zawartości O<sub>2</sub> w spalinach do ok. 4,5% oraz nieznaczny wzrost stężeń sumy substancji zawierających węgiel (liczonej jako suma CO<sub>2</sub>, CO i LZO) do ok. 10,5% oraz wzrost chwilowy NO<sub>x</sub> do ok. 120 ppm. Natomiast nie zaobserwowano zmiany chwilowych stężeń dla pozostałych analizowanych gazów

W przypadku elementów obwodów drukowanych, pochodzących z telefonów komórkowych obserwuje się stosunkowo mały chwilowy spadek stężenia  $O_2$ , który osiąga jako wartość minimalną 5,0-5,8%. Wyjątek stanowi fragment (próbka 2), zawierający część z tworzywa sztucznego, który powoduje obniżenie zawartości  $O_2$  do ok. 4,0%. Maksymalne stężenia pozostałych gazów generowanych podczas obróbki termicznej obwodów drukowanych, pochodzących z telefonów komórkowych wyniosły dla LZO od 1800 mg/m<sup>3</sup> (próbka 2, 5, 18) do 3800 mg/m<sup>3</sup> (próbka 22, 23), CO od 3800 ppm (próbka 1) do 10000 ppm (próbka 22, 23), sumy substancji zawierających węgiel (liczonej jako suma  $CO_2$ , CO i LZO) ok. 10-11%,  $NO_x$  ok. 50-100 ppm oraz  $SO_2$  ok. 20-90 ppm.

Procesowi termicznej utylizacji poddano również fragmenty laminatu epoksydowego oraz obwodów drukowanych o pochodzeniu innym niż z telefonów komórkowych. Fragmenty laminatu epoksydowego (próbka 3 i 13) powodowały nieznaczny chwilowy spadek zawartości  $O_2$  (ok. 5,5-5,9%), a także generowały chwilowy wzrost sumy substancji, zawierających węgiel (liczonej jako suma  $CO_2$ , CO i LZO) ok. 10,5-12,0%, CO ok. 5000-1000 ppm, LZO ok. 1000-2500 mg/m<sup>3</sup>,  $SO_2$  ok. 130-180 ppm oraz  $NO_x$  ok. 50-120 ppm.

Natomiast elementy obwodów drukowanych, pochodzących z napędu CD-ROM (próbka 16), układu sterującego do baterii litowo-jonowych (próbka 25) oraz zasilacza impulsowego (próbka 24 i 26) powodowały chwilowy spadek stężenia  $O_2$  ok. 3,2-5,0%, a także chwilowy wzrost stężenia LZO ok. 2000-6000 mg/m<sup>3</sup>, CO ok. 12000-36500 ppm, suma ok. 17,5-12,5%,  $SO_2$  ok. 150-200 ppm,  $NO_x$  ok. 100-250 ppm.

Wśród 26 próbek odpadów elektronicznych poddanych procesowi termicznej utylizacji, największy chwilowy wzrost stężeń związków węgla (liczonych jako suma  $CO+CO_2+LZO$ ), CO oraz  $SO_2$  wykazały próbki 16 i 24, fragmenty obwodów drukowanych, pochodzących ze sprzętów innych niż telefony komórkowe. Natomiast największy chwilowy wzrost stężenia tlenków azotu wykazały próbki 25 i 26. Ponadto można zauważyć, iż fragmenty obwodów drukowanych, pochodzących z telefonów komórkowych generują mniejszy chwilowy wzrost zawartości poszczególnych gazów w spalinach niż w przypadku obwodów drukowanych, pochodzących z innych sprzętów.

Rozważając skład węglowodorów alifatycznych i aromatycznych w spalinach stwierdzono, że największy wzrost chwilowych stężeń wszystkich składników uzyskano dla próbki 16 (fragment obwodu drukowanego, pochodzący z napędu CD-ROM), wynoszące odpowiednio dla metanu ok. 1800 ppm, etanu ok. 750, acetylenu ok. 980 ppm,

etylenu ok. 1100 ppm, benzenu ok. 1250 ppm oraz naftalenu ok. 370 ppm. Można przypuszczać, iż największa zawartość węglowodorów w przypadku tej próbki była spowodowana obecnością w ich składzie fragmentu tworzywa sztucznego oraz dużej masy, choć nie była to próbka najcięższa. Analizując skład węglowodorów w poszczególnych fragmentach telefonów komórkowych okazuje się, że w wyniku termicznej obróbki obwodów drukowanych uzyskano chwilowe stężenia wynoszą odpowiednio dla metanu ok. 600-1650 ppm, etan ok. 100-400 ppm, acetylen ok. 100-500 ppm, etylen ok. 200-700 ppm, naftalen ok. 50-100 ppm (wyjątek stanowi próbka 20, 700 ppm) oraz benzen ok. 200-500 ppm. W przypadku termicznej obróbki wyświetlaczy i klawiatur uzyskano mniejszy chwilowy wzrost stężeń, w porównaniu do fragmentów obwodów drukowanych, wynoszący dla metanu ok. 550-800 ppm, etan ok. 60-130 ppm, acetylen ok. 60-230 ppm, etylen ok. 60-230 ppm, naftalen ok. 5-50 ppm (wyjątek stanowi próbka 6, wyświetlacz Samsung, chwilowa zawartość wzrasta do 500 ppm) oraz benzen ok. 60-300 ppm. Natomiast w wyniku termicznej utylizacji fragmentów obudów uzyskano dla większości składników najwyższy wzrost chwilowych stężeń, które wynoszą dla metanu ok. 1000-1500 ppm, etan ok. 360-640 ppm, acetylen ok. 400-650 ppm, etylen ok. 550-750 ppm, naftalen ok. 240-280 ppm oraz benzen ok. 860-1200 ppm.

Ponadto okazuje się, że podczas eksperymentu uzyskano dla wszystkich próbek największą emisję metanu, wśród wszystkich analizowanych węglowodorów, dla którego maksymalny chwilowy wzrost stężenia w przypadku większości próbek mieścił się w zakresie ok. 900-1850 ppm. Emisja pozostałych węglowodorów była uzależniona przede wszystkim od składu chemicznego danej próbki. W spalinach nie stwierdzono obecności węglowodorów o łańcuchach zawierających więcej niż trzy atomy węgla.

Analizie poddano również takie związki jak amoniak, cyjanowodór, chlorowodór oraz bromowodór. Zaobserwowano, że w przypadku większości próbek poddanych procesowi termicznej utylizacji nie stwierdzono w spalinach obecności bromowodoru (próbki 1-6, 8-21), a dla chlorowodoru nie zauważono wzrostu stężenia dla 12 próbek (próbki 1, 2, 4-8, 10, 12, 15, 19, 21). Analizując obróbkę termiczną fragmentów, pochodzących z telefonów komórkowych okazuje się, iż bromowodór w spalinach nie występuje w przypadku aparatu firmy Nokia, natomiast uzyskano nieznaczny chwilowy wzrost stężenia bromowodoru wynoszący ok. 50-125 ppm dla dwóch fragmentów obwodu drukowanego, pochodzącego z telefonu firmy Motorola (próbka 22 i 23) oraz dla

fragmentu obudowy aparatu firmy Samsung, wynoszący ok. 70 ppm (próbka 7). Z kolei wzrost chwilowego stężenia chlorowodoru zaobserwowano w spalinach jedynie w przypadku fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących z aparatu firmy Nokia (próbki 9, 11, 14, 17) i Motorola (próbki 18, 20, 22, 23), który mieścił się w zakresie 80-200 ppm. Ponadto najwyższy chwilowy wzrost stężeń bromowodoru zaobserwowano dla próbki 24, wynoszący ok. 150 ppm, natomiast w przypadku chlorowodoru wynosił ok. 450 ppm dla próbki 13.

Analizując wyniki dotyczące emisji cyjanowodoru okazuje się, że w przypadku wszystkich próbek, z wyjątkiem fragmentu głośnika z telefonu komórkowego (próbka 8), uzyskiwany jest chwilowy wzrost jego stężenia w zakresie 50-1050 ppm. Jednak większość próbek poddanych procesowi termicznej utylizacji wykazuje wzrost stężenia cyjanowodoru nieprzekraczający ok. 250 ppm. Natomiast podczas termicznej obróbki jedynie 10 próbek wykazuje wzrost stężenia amoniaku w spalinach w zakresie od 20 ppm do 100 ppm.

Z kolei uzyskana emisja fenolu wykazuje, że największe jego chwilowe stężenie wzrosło do ok. 500-750 ppm (próbka 7 i 10, obudowa telefonu firmy Samsung i Nokia). Natomiast w przypadku większości próbek wzrost jego stężenia nie przekraczał 150 ppm.

Na ostatnim wykresie przedstawiono zmiany stężeń dla fosgenu i fluorowodoru. Wyniki te wskazują na nieobecność fluorowodoru w spalinach, a uzyskany sygnał analityczny nie przekraczał poziomu szumu. Natomiast w przypadku fosgenu dla próbek 7, 10 i 12 (obudowa firmy Samsung oraz obudowa i klawiatura firmy Nokia) uzyskano nieznaczny wzrost jego stężenia do ok. 15 ppm, natomiast dla większości próbek otrzymany sygnał analityczny nie przekraczał poziomu szumu.

Na podstawie uzyskanych wyników analiz obliczono średnie wartości stężeń CO, LZO, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), HBr, HCl, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCN, NH<sub>3</sub> oraz C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O w spalinach, a także obliczono wskaźniki emisji tych gazów dla badanych próbek, co zostało przedstawione w tabelach IV-19 - IV-22.

Analizując uzyskane wyniki można zauważyć, iż najwyższy średni wskaźnik, określający stosunek masy danego zanieczyszczenia do masy wprowadzonego do reaktora odpadu, otrzymano dla tlenku węgla (150 mg/g) oraz sumarycznej ilości lotnych związków organicznych (15,3 mg/g). Wśród pozostałych składników, zawierających węgiel, tj. węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz fenol, największą średnią wartość wskaźnika

uzyskano dla benzenu (2,63 mg/g), naftalenu (1,15 mg/g) oraz metanu (1,11 mg/g). Natomiast spośród pozostałych węglowodorów wskaźnik ten okazał się mniejszy od 1mg/g, tj. dla etylenu (0,87 mg/g), fenolu (0,86 mg/g), etanu (0,45 mg/g) acetylenu (0,40 mg/g).

Drugą grupę składników, dla których analizowano uzyskane ilościowe wskaźniki, stanowiły związki zawierające siarkę i azot, tj. tlenek siarki (IV), tlenki azotu, cyjanowodór i amoniak, a także związki, posiadające w swojej budowie takie pierwiastki jak brom czy chlor, tj. bromowodór i chlorowodór. Okazuje się, że w przypadku tych pierwszych największy średni wskaźnik uzyskano dla  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$  odpowiednio 1,24 mg/g i 1,35 mg/g. Natomiast dla HCN i  $\text{NH}_3$  otrzymano średnie stężenia znacznie mniejsze, odpowiednio 0,48 mg/g oraz 0,02 mg/g. Wśród bromowodoru i chlorowodoru zaobserwowano podobny średni wskaźnik, dla tego pierwszego o wartości 0,20 mg/g, natomiast dla HCl jego średnie stężenie wyniosło 0,36 mg/g.

*Tabela IV-19. Emisja CO, LZO, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz fenolu w gazach spalinowych uzyskana podczas eksperymentu IV.*

Lp	[g]	Emisja [mg]								
	Masa	CO	LZO	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
1	2,68	235	29,1	4,54	0,69	1,54	1,61	0,62	0,87	1,59
2	4,24	317	23,6	5,71	1,25	2,49	2,31	0,99	1,02	1,99
3	2,25	333	27,3	4,96	3,34	2,06	3,42	1,05	0,46	1,28
4	0,96	307	38,0	4,95	0,57	2,19	2,30	0,88	1,08	2,92
5	4,95	397	20,0	7,30	2,04	3,25	3,09	1,32	1,13	2,60
6	3,16	290	51,3	5,26	0,27	4,07	2,52	1,00	1,01	2,81
7	3,06	724	258	23,5	13,4	10,4	5,05	4,40	2,22	3,00
8	2,18	14,0	0,52	0,32	0,10	0,17	0,05	0,00	0,00	0,04
9	3,46	309	29,4	5,35	2,42	2,00	3,11	1,06	0,47	1,50
10	2,30	711	70,5	20,3	10,6	9,67	4,75	3,44	2,21	3,65
11	3,54	327	36,1	6,70	4,48	2,32	3,84	1,57	0,45	1,66
12	2,35	255	6,16	1,41	0,03	0,25	3,52	0,32	0,36	1,15
13	4,59	798	65,2	9,37	7,22	4,10	5,72	2,29	1,22	2,96
14	4,13	463	48,5	8,13	4,65	3,20	4,34	1,85	0,70	2,29
15	2,21	240	29,5	3,59	0,53	1,13	2,16	0,54	1,11	1,89
16	7,93	1807	125	32,8	5,43	13,0	8,41	4,99	5,58	10,4
17	3,29	374	34,3	5,30	2,11	2,46	3,63	1,09	0,53	1,94
18	1,90	242	19,9	5,98	1,54	1,83	2,62	0,85	0,51	1,65
19	4,69	232	18,5	3,82	0,32	1,02	2,11	0,67	0,94	2,46
20	4,81	534	36,9	5,91	1,62	2,53	3,81	1,09	0,88	2,50
21	2,14	750	56,3	20,6	2,60	10,4	3,79	2,32	3,26	4,55
22	4,73	682	50,7	7,31	2,61	3,23	5,29	1,71	1,04	3,76
23	6,00	692	48,8	9,55	3,34	4,41	5,85	2,21	0,94	3,95
24	14,95	3631	207	30,0	2,20	12,1	19,3	4,54	8,02	16,4
25	5,31	1223	97,5	8,27	0,72	3,55	5,28	0,82	2,69	5,71
26	6,10	917	43,3	7,82	1,31	3,28	5,45	1,50	1,99	5,67
<b>Σ</b>	<b>108</b>	<b>16803</b>	<b>1473</b>	<b>249</b>	<b>75,4</b>	<b>107</b>	<b>113</b>	<b>43,1</b>	<b>40,7</b>	<b>90,3</b>

*Tabela IV-20. Wskaźniki emisji dla CO, LZO, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz fenolu uzyskane podczas eksperymentu IV.*

Lp	[g]	Wskaźnik emisji [mg/g]								
	Masa	CO	LZO	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
1	2,68	87,9	10,9	1,70	0,26	0,58	0,60	0,23	0,32	0,60
2	4,24	74,8	5,6	1,35	0,29	0,59	0,55	0,23	0,24	0,47
3	2,25	148	12,2	2,21	1,49	0,92	1,52	0,47	0,20	0,57
4	0,96	319	39,6	5,15	0,60	2,28	2,39	0,91	1,13	3,03
5	4,95	80,2	4,04	1,48	0,41	0,66	0,63	0,27	0,23	0,53
6	3,16	91,9	16,3	1,67	0,09	1,29	0,80	0,32	0,32	0,89
7	3,06	236	84,4	7,68	4,39	3,40	1,65	1,44	0,72	0,98
8	2,18	6,41	0,24	0,15	0,05	0,08	0,02	0,00	0,00	0,02
9	3,46	89,2	8,49	1,54	0,70	0,58	0,90	0,31	0,14	0,43
10	2,30	309	30,7	8,82	4,60	4,20	2,07	1,49	0,96	1,59
11	3,54	92,3	10,2	1,89	1,26	0,65	1,09	0,44	0,13	0,47
12	2,35	109	2,63	0,60	0,00	0,11	1,50	0,14	0,15	0,49
13	4,59	174	14,2	2,04	1,57	0,89	1,25	0,50	0,27	0,64
14	4,13	112	11,7	1,97	1,12	0,77	1,05	0,45	0,17	0,55
15	2,21	109	13,4	1,63	0,24	0,51	0,98	0,24	0,50	0,86
16	7,93	228	15,8	4,13	0,68	1,64	1,06	0,63	0,70	1,31
17	3,29	114	10,4	1,61	0,64	0,75	1,11	0,33	0,16	0,59
18	1,90	127	10,5	3,14	0,81	0,96	1,38	0,45	0,27	0,87
19	4,69	49,4	3,95	0,81	0,07	0,22	0,45	0,14	0,20	0,53
20	4,81	111	7,67	1,23	0,34	0,53	0,79	0,23	0,18	0,52
21	2,14	351	26,3	9,64	1,22	4,85	1,77	1,08	1,52	2,13
22	4,73	144	10,7	1,55	0,55	0,68	1,12	0,36	0,22	0,79
23	6,00	115	8,14	1,59	0,56	0,73	0,97	0,37	0,16	0,66
24	14,95	243	13,9	2,00	0,15	0,81	1,29	0,30	0,54	1,09
25	5,31	230	18,4	1,56	0,14	0,67	0,99	0,15	0,51	1,08
26	6,10	150	7,10	1,28	0,21	0,54	0,89	0,25	0,33	0,93
<b>Średnia</b>		<b>150</b>	<b>15,3</b>	<b>2,63</b>	<b>0,86</b>	<b>1,15</b>	<b>1,11</b>	<b>0,45</b>	<b>0,40</b>	<b>0,87</b>



*Tabela IV-21. Emisja SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCN, NH<sub>3</sub>, HBr i HCl w gazach spalinowych uzyskana podczas eksperymentu IV.*

Lp	[g]	Emisja [mg]					
	Masa	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	HBr	HCl
1	2,68	2,06	3,39	1,15	0,00	0,00	0,00
2	4,24	1,82	3,20	0,84	0,00	0,00	0,00
3	2,25	4,92	2,77	0,98	0,00	0,00	1,06
4	0,96	2,41	1,64	1,16	0,00	0,00	0,00
5	4,95	1,44	3,91	1,36	0,00	0,00	0,00
6	3,16	3,31	0,74	0,70	0,00	0,00	0,00
7	3,06	3,03	1,25	1,83	0,00	2,39	0,00
8	2,18	0,07	4,67	0,00	0,00	0,00	0,00
9	3,46	2,92	3,45	1,02	0,12	0,00	2,58
10	2,30	4,95	0,42	1,16	0,00	0,00	0,00
11	3,54	3,10	3,73	0,98	0,24	0,00	3,45
12	2,35	0,02	0,02	0,34	0,00	0,00	0,00
13	4,59	5,04	6,31	1,86	0,45	0,00	5,79
14	4,13	4,59	4,90	1,42	0,25	0,00	3,33
15	2,21	2,46	0,46	0,65	0,00	0,00	0,00
16	7,93	9,06	28,3	6,49	0,90	0,00	5,12
17	3,29	3,12	4,09	1,15	0,13	0,00	2,03
18	1,90	1,47	1,96	0,86	0,00	0,00	1,27
19	4,69	1,61	0,62	0,54	0,00	0,00	0,00
20	4,81	3,81	4,91	1,19	0,08	0,00	1,86
21	2,14	6,00	6,13	3,41	0,00	0,00	0,00
22	4,73	5,60	7,73	1,72	0,18	2,62	2,80
23	6,00	5,51	5,13	1,21	0,14	4,43	2,46
24	14,95	48,8	21,1	7,50	0,00	17,6	4,99
25	5,31	16,3	23,9	8,43	0,00	7,53	3,71
26	6,10	8,59	19,7	3,19	0,55	3,90	4,32
<b>Σ</b>	<b>108</b>	<b>152</b>	<b>164</b>	<b>51,1</b>	<b>3,04</b>	<b>38,5</b>	<b>44,8</b>

*Tabela IV-22. Wskaźniki emisji SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCN, NH<sub>3</sub>, HBr i HCl w gazach spalinowych uzyskane podczas eksperymentu IV.*

Lp	[g]	Wskaźnik [mg/g]					
	Masa	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	HCN	NH <sub>3</sub>	HBr	HCl
1	2,68	0,77	1,27	0,43	0,00	0,00	0,00
2	4,24	0,43	0,76	0,20	0,00	0,00	0,00
3	2,25	2,19	1,23	0,43	0,00	0,00	0,47
4	0,96	2,51	1,71	1,21	0,00	0,00	0,00
5	4,95	0,29	0,79	0,28	0,00	0,00	0,00
6	3,16	1,05	0,23	0,22	0,00	0,00	0,00
7	3,06	0,99	0,41	0,60	0,00	0,78	0,00
8	2,18	0,03	2,14	0,00	0,00	0,00	0,00
9	3,46	0,84	1,00	0,29	0,04	0,00	0,74
10	2,30	2,15	0,18	0,50	0,00	0,00	0,00
11	3,54	0,88	1,05	0,28	0,07	0,00	0,97
12	2,35	0,01	0,01	0,14	0,00	0,00	0,00
13	4,59	1,10	1,38	0,41	0,10	0,00	1,26
14	4,13	1,11	1,19	0,34	0,06	0,00	0,81
15	2,21	1,12	0,21	0,29	0,00	0,00	0,00
16	7,93	1,14	3,57	0,82	0,11	0,00	0,65
17	3,29	0,95	1,24	0,35	0,04	0,00	0,62
18	1,90	0,77	1,03	0,45	0,00	0,00	0,67
19	4,69	0,34	0,13	0,12	0,00	0,00	0,00
20	4,81	0,79	1,02	0,25	0,02	0,00	0,39
21	2,14	2,81	2,87	1,59	0,00	0,00	0,00
22	4,73	1,18	1,63	0,36	0,04	0,55	0,59
23	6,00	0,92	0,85	0,20	0,02	0,74	0,41
24	14,95	3,26	1,41	0,50	0,00	1,18	0,33
25	5,31	3,07	4,51	1,59	0,00	1,42	0,70
26	6,10	1,41	3,23	0,52	0,09	0,64	0,71
<b>Średnia</b>		<b>1,24</b>	<b>1,35</b>	<b>0,48</b>	<b>0,02</b>	<b>0,20</b>	<b>0,36</b>

### 3.3.1.2. Analiza produktów stałych

W rezultacie przeprowadzenia eksperymentu IV otrzymano stałe produkty termicznej utylizacji fragmentów odpadów elektronicznych, pochodzących ze zużytych telefonów komórkowych, a także laminatu epoksydowego oraz obwodów drukowanych innego pochodzenia w reaktorze fluidyzacyjnym o łącznej masie 64,4 g, które zostały przedstawione w tabelach IV-23 i IV-24 oraz porównane z próbkami wyjściowymi, a na podstawie uzyskanych wyników obliczono ich ubytki masy.

W wyniku przeprowadzenia procesu termicznej utylizacji 26 próbek uzyskano ubytek masy, wynoszący 43,6 g, a średni ubytek masy wyniósł 43,07%. Jednak poszczególne ubytki mas próbek były bardzo zróżnicowane, od 6,76% (próbka 20, obwód drukowany, pochodzący z telefonu komórkowego), poprzez ok. 20-40% (próbki 9, 11, 13, 14, 17, 20, obwody drukowane, pochodzące z telefonów komórkowych), ok. 60% (próbki 16 i 26, obwody drukowane, pochodzące z napędu CD-ROM oraz zasilacza impulsowego), aż do 100% dla fragmentów obudów (próbka 7, 10 i 21). Porównanie ubytku masy zwłaszcza dla próbek, pochodzących z różnych obwodów drukowanych, świadczy o tym, że płyty elektroniki z telefonów komórkowych zawierają znacznie mniejszą zawartość części palnej niż obwody drukowane innego pochodzenia.

























Po termicznej obróbce na przykład fragmentu laminatu epoksydowego otrzymano materiał całkowicie rozłożony, co spowodowane jest brakiem elementów wzmacniających próbkę wyjściową. Natomiast w przypadku fragmentów obwodów drukowanych obserwuje się uzyskanie płytki po obróbce termicznej bez jej fragmentacji (co spowodowane jest licznymi lutowaniami oraz wzmocnieniami w laminacie) oraz oddzielone pozostałości niepalne takich elementów jak układy scalone, rezystory, kondensatory. Termiczna obróbka silikonowej klawiatury aparatu Nokia doprowadziło do uzyskania krzemionki, natomiast z wyświetlacza Samsunga otrzymano wysokotopliwe szkło, które jako jedyne nie było materiałem kruchym.

*Tabela IV-23. Próbki od 1 do 13 z eksperymentu IV przed i po procesie termicznej utylizacji w złożu fluidalnym oraz ich ubytki masy.*

Lp	Próbka przed termiczną obróbką	$m_0$ [g]	Próbka po termicznej obróbce	$m_1$ [g]	Ubytek masy [%]
1		2,68		1,86	30,60
2		4,24		2,82	33,50
3		2,24		1,38	38,40
4		0,96		0,30	68,75
5		4,95		3,24	34,54
6		3,15		2,39	24,13
7		3,06	-	-	100
8		2,18		1,95	10,55
9		3,46		2,13	38,44
10		2,30	-	-	100
11		3,54		2,72	23,16
12		2,35		0,64	72,77
13		4,59		3,20	30,28

$m_0$  - masa próbki przed termiczną obróbką,  $m_1$  - masa próbki po termicznej obróbce.

*Tabela IV-24. Próbki od 14 do 26 z eksperymentu IV przed i po procesie termicznej utylizacji w złożu fluidalnym oraz ich ubytki masy.*

Lp	Próbka przed termiczną obróbką	$m_0$ [g]	Próbka po termicznej obróbce	$m_1$ [g]	Ubytek masy [%]
14		4,13		2,78	32,69
15		2,20		0,58	73,63
16		7,93		3,21	59,52
17		3,29		2,38	27,66
18		1,90		1,71	10,00
19		4,69		3,54	24,52
20		4,81		3,40	29,31
21		2,14	-	-	100
22		4,73		4,41	6,76
23		6,00		4,84	19,33
24		14,95		8,72	41,67
25		5,31		3,70	30,32
26		6,10		2,48	59,34

*$m_0$  - masa próbki przed termiczną obróbką,  $m_1$  - masa próbki po termicznej obróbce.*

Na podstawie ilości uzyskanych produktów stałych obliczono dla każdego telefonu komórkowego średni ubytek masy (Tab. IV-25). Porównując ubytek masy wyświetlaczy można zauważyć, znaczny spadek masy dla aparatu Nokia (73,60%), natomiast w pozostałych telefonach ubytek masy był znacznie mniejszy, ok. 24,5%. Po termicznej obróbce klawiatury Samsunga i Nokia uzyskano ubytek masy na zbliżonym poziomie 68,47-72,72%. Natomiast porównując obwody drukowane okazuje się, że podobny ubytek masy uzyskano dla aparatu Nokia (30,5%) i Samsunga (32,83%), a w przypadku płyt elektroniki Motoroli otrzymano znacznie mniejszy spadek masy (16,36%). Uzyskane wyniki wskazują na największy ubytek masy dla elementów, pochodzących z aparatu Nokia (52,62%), a także Samsunga (48,56%), natomiast najmniejszy ubytek masy otrzymano dla elementów, pochodzących z telefonu Motoroli (31,65%).

**Tabela IV-25.** Ubytek masy dla fragmentów zużytych telefonów komórkowych firmy Samsung, Nokia i Motorola uzyskanych po procesie termicznej utylizacji w reaktorze fluidyzacyjnym.

Nr próbki	Próbka	m <sub>0</sub> [g]	m <sub>1</sub> [g]	Ubytek masy [%]	Nr próbki	Próbka	m <sub>0</sub> [g]	m <sub>1</sub> [g]	Ubytek masy [%]
1	S.O.D	2,68	1,86	30,46	10	N.Ob.	2,30	-	100
2	S.O.D	4,24	2,82	33,47	15	N.W.	2,20	0,58	73,60
5	S.O.D	4,95	3,24	34,56	12	N.K.	2,35	0,64	72,72
<i>Średni ubytek masy dla S.O.D.</i> <b>32,83%</b>					<i>Średni ubytek masy Nokia</i> <b>52,62%</b>				
7	S.Ob.	3,06	-	100	18	M.O.D.	1,90	1,71	9,88
6	S.W.	3,16	2,39	24,40	20	M.O.D.	4,81	3,40	29,32
12	S.K.	0,96	0,30	68,47	23	M.O.D.	6,00	4,84	19,42
<i>Średni ubytek masy Samsung</i> <b>48,56%</b>					22	M.O.D.	4,73	4,41	6,81
9	N.O.D.	3,46	2,13	38,43	<i>Średni ubytek masy dla M.O.D.</i> <b>16,36%</b>				
11	N.O.D.	3,54	2,72	23,26	21	M.Ob.	2,14	-	100
14	N.O.D.	4,13	2,78	32,68	19	M.W.	4,69	3,54	24,50
17	N.O.D.	3,29	2,38	27,66	<i>Średni ubytek masy Motorola</i> <b>31,65%</b>				
<i>Średni ubytek masy dla N.O.D.</i> <b>30,5%</b>									

S - telefon komórkowy firmy Samsung; N - telefon komórkowy firmy Nokia; M - telefon komórkowy firmy Motorola; O.D. - Obwód drukowany; Ob. - Obudowa;  
W - Wyświetlacz; K - Klawiatura; m<sub>0</sub> - masa próbki przed termiczną utylizacją;  
m<sub>1</sub> - masa próbki po termicznej utylizacji.

Otrzymane produkty stałe podzielono na frakcje zgodnie z pochodzeniem materiałów wyjściowych. Każdy z tych materiałów charakteryzował się dużą kruchością, wyjątek stanowiło szkło wysokotopliwe otrzymane po procesie termicznej obróbki wyświetlaczy. Tak uzyskane trzy frakcje produktów stałych otrzymanych po procesie termicznej utylizacji, tj. obwody drukowane, pochodzące ze zużytych telefonów komórkowych, obwody drukowane, pochodzące z innego zużytego sprzętu niż telefony oraz szkło. Frakcje te poddano osobnemu procesowi homogenizacji w młynie pierścieniowym. W efekcie czego otrzymano trzy materiały stałe o wielkości ziaren poniżej 0,2 mm, które poddano analizom rentgenografii proszkowej (XRD) oraz spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Dodatkowo analizie na zawartość metali metodą ICP-MS poddano uzyskane popioły po przeprowadzeniu eksperymentu IV.

Metoda XRD pozwoliła na zidentyfikowanie faz krystalicznych, występujących w trzech rodzajach zhomogenizowanego materiału. Otrzymany skład faz krystalicznych dla produktów stałych po procesie termicznej obróbki obwodów drukowanych różnego pochodzenia, przedstawia w obu przypadkach zawartość kwarcu  $\text{SiO}_2$  (36,6% - 58,1%), dodatkowo w produktach stałych I (obwody drukowane z telefonów) obecny jest krzem Si (5,0%). Ponadto w obu materiałach zidentyfikowano dwie fazy tlenków miedzi, tj. kupryt  $\text{Cu}_2\text{O}$  (20,2-39,0%) i tenoryt  $\text{CuO}$  (2,5-2,6%), także kasyteryt  $\text{SnO}_2$  (1,8-2,4%). W przypadku produktów stałych I (obwody drukowane z telefonów) dodatkowo stwierdzono obecność metalicznej miedzi Cu (14%) oraz ulwospinelu  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  (0,6%). Natomiast dla produktów stałych II (obwody drukowane z innych sprzętów niż telefony) dodatkowo zidentyfikowanymi fazami była mieszanina tlenków żelaza, cynku, miedzi, manganu i niklu  $\text{Fe}_{17}\text{O}_{32}\text{Zn}_5\text{Mn}_2\text{Ni}$  (13,9%) oraz  $\text{GdNi}_5$  (3,0%). Z kolei wysokotopliwe szkło wykazało dominującą zawartość kwarcu  $\text{SiO}_2$  (55,1%), a także obecność dwóch faz  $\text{CuFe}$  (18,2%) oraz  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (26,7%) (Tab. IV-26).

**Tabela IV-26.** Fazy krystaliczne w poszczególnych produktach stałych otrzymanych po eksperymencie IV.

Material	Zidentyfikowane fazy krystaliczne				
	Si	Cu	Fe	Sn	Inne
<b>Produkty stałe I</b>	SiO <sub>2</sub> - 36,6% Si - 5,0%	Cu <sub>2</sub> O - 39,0% Cu - 14,0% CuO - 2,6%	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> 0,6%	SnO <sub>2</sub> 1,8%	-
<b>Produkty stałe II</b>	SiO <sub>2</sub> - 58,1%	Cu <sub>2</sub> O - 20,2% CuO - 2,5%	Fe <sub>17</sub> O <sub>32</sub> Zn <sub>5</sub> Mn <sub>2</sub> Ni 13,9%	SnO <sub>2</sub> 2,4%	GdNi <sub>5</sub> 3,0%
<b>Szkło</b>	SiO <sub>2</sub> - 55,1%	CuFe - 18,2%	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - 26,7%	-	-

*Produkty stałe I - materiał otrzymany po procesie termicznej utylizacji obwodów drukowanych z telefonów komórkowych, Produkty stałe II - materiały otrzymane po procesie termicznej obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu innego niż telefony komórkowe, Szkło - wysokotopliwe szkło otrzymane po procesie termicznej utylizacji wyświetlaczy z telefonów komórkowych.*

Metodę ICP-MS zastosowano do szczegółowego określenia składu pierwiastkowego otrzymanych materiałów stałych oraz popiołów. W tym celu przeprowadzono analizę ilościową wielopierwiastkową, w tym metali, metali szlachetnych, pierwiastków ziem rzadkich. Otrzymane wyniki zostały przedstawione w tabelach IV-27 - IV-30.

Można zaobserwować znaczącą różnicę zawartości analizowanych pierwiastków w stałych produktach I i II. Okazuje się, że w materiale uzyskanym z obwodów drukowanych, pochodzących z telefonów komórkowych (produkty stałe I) zawartość pierwiastków wynosi 64,07%, natomiast w przypadku produktów stałych z obwodów drukowanych, pochodzących z innych sprzętów niż telefony (produkty stałe II) zawartość ta wynosi 41,04%.

W produktach stałych I i II wykazano dominującą zawartość miedzi, wynoszącą odpowiednio 39,01% i 15,57%. Ponadto w obydwu przypadkach występują w znaczącej ilości takie metale jak żelazo, (1,59-11,49%), glin (3,11-3,82%), cynk (0,328-1,66%), ołów (0,997-1,22%), nikiel (0,202-0,861%), cyna (0,024-0,203%). W obydwu materiałach można zauważyć również znaczącą obecność wapnia, którego zawartość wynosi w zakresie 2,52-16,59%. Ponadto wykazano, że w produktach stałych I znajduje się metal ferromagnetyczny - neodym, którego zawartość wynosi 402 ppm, podczas gdy w produktach stałych II nie został wykryty. Wykazano również w produktach stałych I obecność metali szlachetnych, takich jak srebro (16,8 ppm), złoto (1881 ppm), czy platyna



(26,6 ppm), natomiast w produktach stałych II wymienionych metali nie wykryto lub ich zawartość była kilkukrotnie mniejsza.

W przypadku materiału, stanowiącego zhomogenizowane wysokotopliwe szkło analiza ICP-MS wykazała zawartość dominującą trzech metali, tj. żelaza (4,01%), glinu (1,37%) oraz strontu (1,02%). Ostatnim analizowanym materiałem był popiół otrzymany po przeprowadzeniu eksperymentu IV, który wykazał łączną zawartość pierwiastków, wynoszącą 21,62%. Dominującymi metalami było żelazo (14,93%), glin (1,53%) oraz miedź (1,14%).

*Tabela IV-27. Szczegółowy skład pierwiastkowy produktów stałych I otrzymanych po procesie termicznej utylizacji obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym, analizowany metodą ICP-MS.*

Pierwiastek	Zawartość [ppm]	Zawartość [%]	Pierwiastek	Zawartość [ppm]	Zawartość [%]
<b>Cu</b>	390071	39,01	<b>As</b>	80,9	0,0081
<b>Ca</b>	165911	16,59	<b>Pd</b>	55,8	0,0056
<b>Al</b>	30139	3,01	<b>Mo</b>	44,5	0,0044
<b>Fe</b>	15939	1,59	<b>Pr</b>	39,0	0,0039
<b>Pb</b>	9766	0,977	<b>Co</b>	38,4	0,0038
<b>Ba</b>	8868	0,887	<b>Pt</b>	26,6	0,0027
<b>Ni</b>	8613	0,861	<b>Li</b>	20,9	0,0021
<b>S</b>	4695	0,469	<b>Th</b>	20,2	0,0020
<b>Zn</b>	3282	0,328	<b>Ag</b>	16,8	0,0017
<b>Sn</b>	2033	0,203	<b>Ge</b>	11,9	0,0012
<b>B</b>	1979	0,198	<b>Sm</b>	11,8	0,0012
<b>Cr</b>	1933	0,193	<b>V</b>	11,7	0,0012
<b>Au</b>	1881	0,188	<b>Ho</b>	10,6	0,0011
<b>Mg</b>	1229	0,123	<b>Y</b>	9,48	0,0009
<b>Ir</b>	1080	0,108	<b>Sc</b>	6,68	0,0007
<b>Na</b>	738	0,074	<b>Se</b>	2,90	0,0003
<b>La</b>	447	0,045	<b>Hg</b>	2,32	0,0002
<b>Nd</b>	402	0,040	<b>Cd</b>	1,30	0,0001
<b>Ti</b>	325	0,033	<b>Dy</b>	1,18	0,0001
<b>K</b>	281	0,028	<b>Eu</b>	0,918	0,0001
<b>Mn</b>	245	0,025	<b>Rb</b>	0,580	0,0001
<b>Sr</b>	163	0,016	<b>Lu</b>	0,552	0,0001
<b>Ru</b>	113	0,011	<b>Yb</b>	0,377	-
<b>Ga</b>	88,4	0,0088	<b>SUMA</b>	<b>650634</b>	<b>64,07</b>

*Przeprowadzono również analizę takich pierwiastków jak: Tb, Te, Re, Gd, Tm, Ce, Os, U, Er, Rh, Tl, jednak ich nie wykryto.*

*Tabela IV-28. Szczegółowy skład pierwiastkowy produktów stałych II, otrzymanych po procesie termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących z innych zużytych sprzętów niż telefony komórkowe w złożu fluidalnym, metodą ICP-MS.*

<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość [ppm]</b>	<b>Zawartość [%]</b>	<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość [ppm]</b>	<b>Zawartość [%]</b>
<b>Cu</b>	155716	15,57	<b>Ti</b>	56,6	0,0057
<b>Fe</b>	114860	11,49	<b>Th</b>	28,2	0,0028
<b>Al</b>	38213	3,82	<b>Ga</b>	28,2	0,0028
<b>Mn</b>	35934	3,59	<b>V</b>	17,1	0,0017
<b>Ca</b>	25219	2,52	<b>Li</b>	13,4	0,0013
<b>Zn</b>	16629	1,66	<b>Au</b>	13,0	0,0013
<b>Pb</b>	12224	1,22	<b>Co</b>	12,6	0,0013
<b>B</b>	3260	0,326	<b>La</b>	8,06	0,0008
<b>Ni</b>	2021	0,202	<b>Ce</b>	7,40	0,0007
<b>Mg</b>	1132	0,113	<b>Sc</b>	2,74	0,0003
<b>Ru</b>	925	0,092	<b>Se</b>	2,20	0,0002
<b>Ba</b>	879	0,088	<b>Y</b>	2,09	0,0002
<b>Cr</b>	851	0,085	<b>Lu</b>	1,76	0,0002
<b>Na</b>	825	0,082	<b>Mo</b>	1,21	0,0001
<b>S</b>	485	0,048	<b>Tb</b>	1,16	0,0001
<b>Sn</b>	244	0,024	<b>Eu</b>	0,797	0,0001
<b>K</b>	222	0,022	<b>Rb</b>	0,771	0,0001
<b>Sr</b>	217	0,022	<b>Cd</b>	0,551	0,0001
<b>Pd</b>	203	0,020	<b>U</b>	0,551	0,0001
<b>Ir</b>	99,0	0,010	<b>Yb</b>	0,520	0,0001
			<b>SUMA</b>	<b>410356</b>	<b>41,04</b>

*Przeprowadzono również analizę takich pierwiastków jak: Nd, Pr, Pt, Ge, Sm, Ho, Dy, Te, Re, Gd, Tm, Os, Er, Rh, Hg, Tl, Ag, As, jednak ich nie wykryto.*

*Tabela IV-29. Szczegółowy skład pierwiastkowy wysokotopliwego szkła otrzymanego po procesie termicznej utylizacji wyświetlaczy, pochodzących z telefonów komórkowych, metodą ICP-MS.*

<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość [ppm]</b>	<b>Zawartość [%]</b>	<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość [ppm]</b>	<b>Zawartość [%]</b>
<b>Fe</b>	40127	4,01	<b>S</b>	348	0,035
<b>Al</b>	13666	1,37	<b>Pr</b>	311	0,031
<b>Sr</b>	10241	1,02	<b>Ru</b>	311	0,031
<b>Ca</b>	8972	0,897	<b>Mn</b>	278	0,028
<b>B</b>	7988	0,799	<b>Ga</b>	271	0,027
<b>Ni</b>	7167	0,717	<b>Pb</b>	259	0,026
<b>Nd</b>	4744	0,474	<b>Co</b>	214	0,021
<b>Cu</b>	3844	0,384	<b>Mo</b>	157	0,016
<b>Ba</b>	3826	0,383	<b>Sn</b>	148	0,015
<b>Cr</b>	3276	0,328	<b>Sm</b>	122	0,012
<b>Mg</b>	2557	0,256	<b>Pd</b>	50,6	0,0051
<b>Zn</b>	2035	0,203	<b>Y</b>	41,3	0,0041
<b>Na</b>	1251	0,125	<b>Au</b>	26,3	0,0026
<b>K</b>	883	0,088	<b>Tb</b>	19,8	0,0020
<b>Ir</b>	816	0,082	<b>Th</b>	18,1	0,0018
<b>Dy</b>	478	0,048	<b>Pt</b>	8,70	0,0009
<b>As</b>	426	0,043	<b>V</b>	6,71	0,0007
<b>Ti</b>	371	0,037	<b>Cd</b>	6,58	0,0007
			<b>SUMA</b>	<b>115266</b>	<b>11,53</b>

*Tabela IV-30. Szczegółowy skład pierwiastkowy popiołów otrzymanych po przeprowadzeniu eksperymentu IV, metodą ICP-MS.*

<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość [ppm]</b>	<b>Zawartość [%]</b>	<b>Pierwiastek</b>	<b>Zawartość [ppm]</b>	<b>Zawartość [%]</b>
<b>Fe</b>	149326	14,93	<b>Ag</b>	73,1	0,0073
<b>Al</b>	15318	1,53	<b>Li</b>	62,8	0,0063
<b>Cu</b>	11423	1,14	<b>Th</b>	60,0	0,0060
<b>S</b>	10871	1,09	<b>Mo</b>	29,0	0,0029
<b>Ca</b>	10416	1,04	<b>Ga</b>	28,1	0,0028
<b>Ba</b>	6466	0,647	<b>V</b>	20,7	0,0021
<b>Mn</b>	1943	0,194	<b>Co</b>	14,9	0,0015
<b>Zn</b>	1902	0,190	<b>Ce</b>	7,01	0,0007
<b>Ni</b>	1751	0,175	<b>Nd</b>	5,09	0,0005
<b>Mg</b>	1442	0,144	<b>Cd</b>	4,73	0,0005
<b>Ru</b>	1268	0,127	<b>La</b>	4,54	0,0005
<b>Pb</b>	1077	0,108	<b>Pt</b>	3,92	0,0004
<b>K</b>	932	0,093	<b>Y</b>	3,86	0,0004
<b>Na</b>	488	0,049	<b>Lu</b>	2,59	0,0003
<b>Cr</b>	368	0,037	<b>Se</b>	1,75	0,0002
<b>Ir</b>	281	0,028	<b>Rb</b>	1,75	0,0002
<b>Sn</b>	208	0,021	<b>Hg</b>	1,23	0,0001
<b>Pd</b>	158	0,016	<b>B</b>	0,875	0,0001
<b>Au</b>	101	0,010	<b>Eu</b>	0,850	0,0001
<b>Ti</b>	86,6	0,0087	<b>Yb</b>	0,562	0,0001
<b>Sr</b>	83,0	0,0083	<b>Re</b>	0,503	0,0001
			<b>SUMA</b>	<b>216237</b>	<b>21,62</b>

*Przeprowadzono również analizę takich pierwiastków jak: Pr, Ge, Sm, Ho, Sc, Dy, Tb, Te, Gd, Tm, Os, Er, Rh, U, As, Tl, jednak ich nie wykryto.*

### 3.3.1.3. Analiza efektów zachodzących w złożu fluidalnym

Podczas procesu termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytych telefonów komórkowych oraz fragmentów obwodów drukowanych innego pochodzenia w reaktorze fluidyzacyjnym prowadzono obserwację przebiegu procesów, zachodzących w złożu podczas przebywania w nim każdej z próbek. W tym celu wykorzystano kamerę wideo firmy Canon z szybkością 25 fps. Kamera podczas eksperymentu były umieszczone prostopadle do osi reaktora. Uzyskane filmy wideo przetworzono do postaci cyfrowej i wyodrębniono ich poszczególne klatki w celu dokładnej analizy efektów zachodzących w złożu.

Na rysunkach IV-44 i IV-45 przedstawiono dla ośmiu próbek po cztery fotografie, obrazujące zjawiska, zachodzące w złożu fluidalnym podczas termicznej utylizacji fragmentów telefonów komórkowych, tj. obwody drukowane, obudowy, klawiatury, wyświetlacze, a także laminatu epoksydowego oraz fragmentów obwodów drukowanych innego pochodzenia.

Z pośród przeanalizowanych próbek najmniejszą dynamikę procesu termicznej obróbki zaobserwowano w przypadku próbek, które były fragmentem wyświetlacza (próbka 6) oraz klawiatury (próbka 12), a także dla fragmentu laminatu epoksydowego (próbka 13), gdzie jedynie na początku zaobserwowano kilka nieznacznych żółtych płomieni (6.2, 6.3, 12.3, 12.4, 13.2-13.4). Taka nieznaczna dynamika efektów zachodzących w złożu fluidalnym w przypadku tych próbek była spowodowana niewielką zawartością części palnych, a także małą masą, znajdującą się w zakresie 2,35-4,59 g.

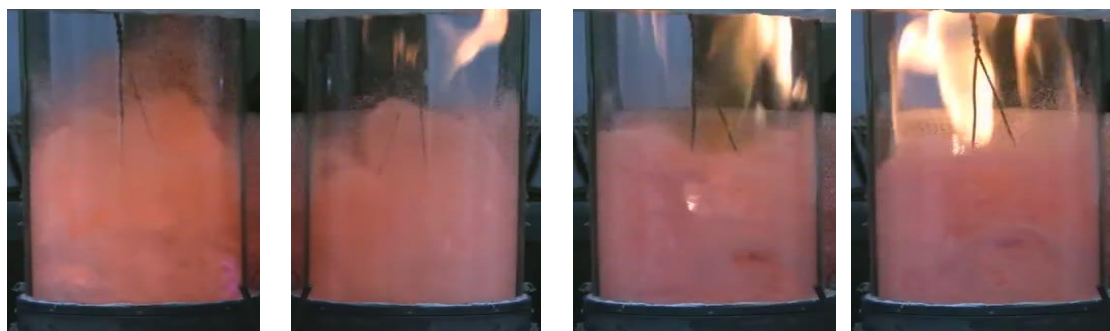
Najintensywniejszy przebieg termicznej degradacji w złożu fluidalnym zaobserwowano dla obudowy (próbka 7) oraz fragmentów obwodów drukowanych (próbki 2, 14, 6, 24). Podczas termicznej obróbki obudowy obserwowano liczne i długotrwałe płomienie o barwie żółtej, ale także pojawiający się czarny dym (7.2-7.4), co jest związane z zawartością części palnych w tej próbce.

Natomiast w przypadku obwodów drukowanych, pochodzących z telefonów komórkowych (próbka 2 i 14), posiadających zbliżoną wagę, zjawiska zachodzące w złożu fluidalnym były związane z zawartością badanego fragmentu obwodu. Podczas termicznej obróbki próbki 2, zawierającej duży plastikowy element, zaobserwowano płomienie o barwie żółtej (2.2-2.4), z kolei w przypadku próbki 14 pojawiały się intensywne płomienie o barwie niebieskiej (14.2-14.4), co świadczyło o dużej zawartości metali w tej próbce, zwłaszcza miedzi. Pozostałe przeanalizowane procesy termicznej utylizacji

fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących z napędu CD-ROM (próbka 16) oraz zasilacza impulsowego (próbka 24) wykazały obecność długotrwałych płomieni o barwie żółto-pomarańczowej oraz niebieskiej-zielonej (16.2-16.4, 24.1-24.4).

Ponadto w czasie procesu termicznej utylizacji każdej z próbek można było zaobserwować wewnątrz warstwy fluidalnej duże, wybuchające pęcherze, w których dochodziło do zapłonu palnej mieszaniny gazowej. Stąd można potwierdzić obserwację z poprzednich eksperymentów, że spalanie nie zachodziło w sposób ciągły, lecz obecne były odrębne porcje gazu, w których dochodziło do wybuchów. Powstawanie dużych pęcherzy oraz znacznych płomieni o różnorodnych barwach zapewnia utrzymanie temperatury złoża na wysokim poziomie, ustalonym w czasie rozruchu, a także bardzo dobrą wymianę ciepła i masy.

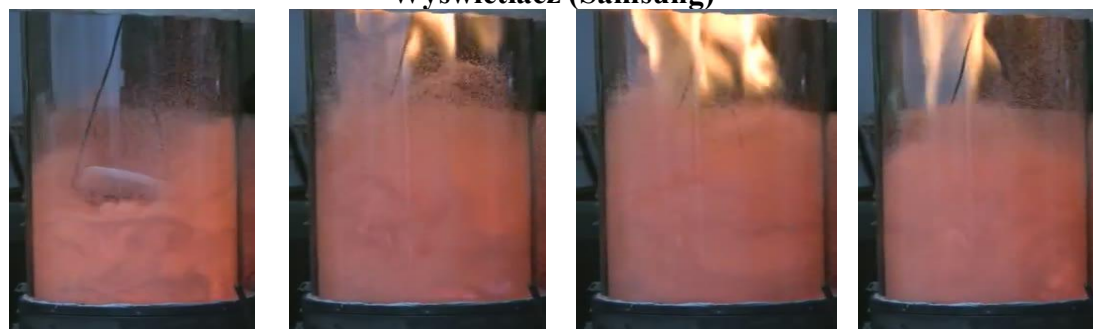
Podczas termicznej utylizacji wszystkich próbek można zaobserwować również nadzłożową rzadką fazę rozproszoną. Największy obszar tej fazy można zauważyć w przypadku próbki, stanowiącej fragment obudowy (próbka 7), a także w przypadku próbek 2, 12 i 16, gdzie w momencie wkładania próbki do reaktora zaobserwowano nie tylko wybuch pęcherza i powstanie płomienia, a także unoszenie ziaren złoża do fazy rzadkiej (fotografie 2.1, 7.1, 7.2, 12.1, 12.4, 16.1).



2.1 2.2 2.3 2.4  
**Obwód drukowany, pochodzący z telefonu komórkowego (Samsung)**



6.1 6.2 6.3 6.4  
**Wyświetlacz (Samsung)**



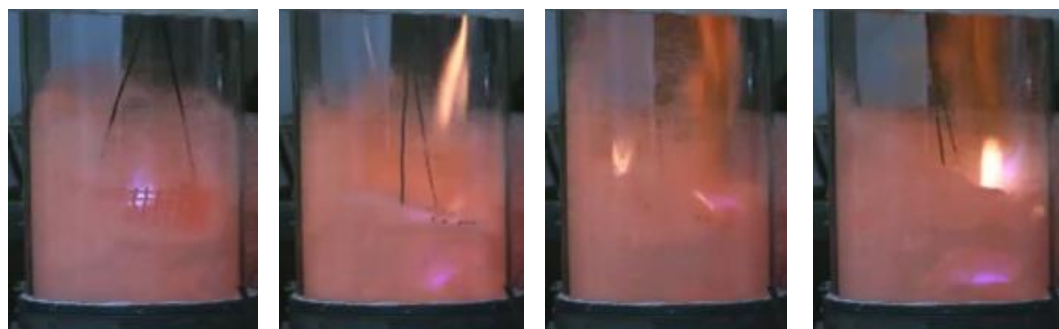
7.1 7.2 7.3 7.4  
**Obudowa (Samsung)**



12.1 12.2 12.3 12.4  
**Klawiatura (Nokia)**

*Rysunek IV-44. Dynamika procesu termicznej utylizacji wybranych fragmentów, pochodzących z telefonów komórkowych.*





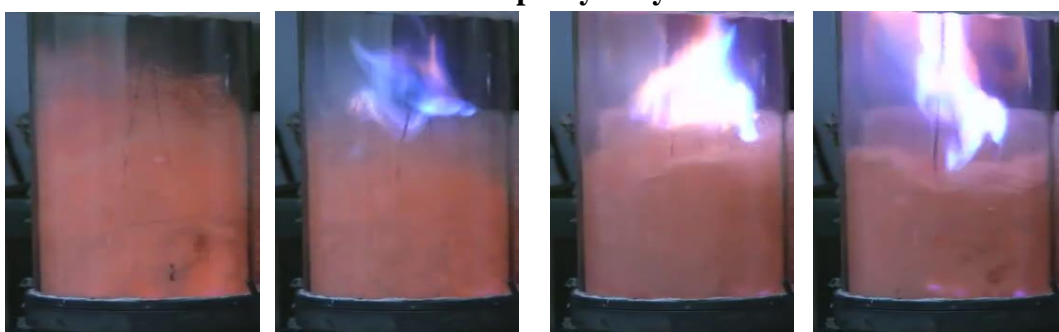
13.1

13.2

13.3

13.4

**Laminat epoksydowy**



14.1

14.2

14.3

14.4

**Obwód drukowany, pochodzący z telefonu komórkowego (Nokia)**



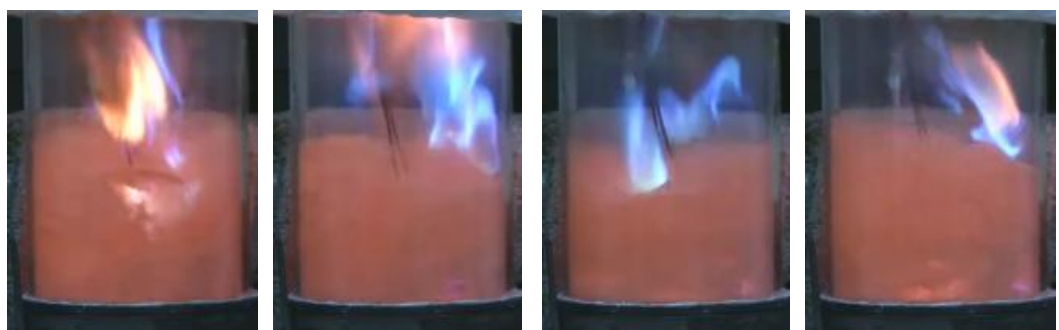
16.1

16.2

16.3

16.4

**Obwód drukowany, pochodzący z napędu CD-ROM**



24.1

24.2

24.3

24.4

**Obwód drukowany, pochodzący z zasilacza impulsowego**

*Rysunek IV-45. Dynamika procesu termicznej utylizacji wybranych fragmentów obwodów drukowanych z telefonów komórkowych oraz innego pochodzenia.*

#### 3.3.1.4. Wnioski szczegółowe

Proces termicznej utylizacji fragmentów telefonów komórkowych oraz obwodów drukowanych innego pochodzenia (laminat epoksydowy, napęd CD-ROM, zasilacz impulsowy oraz system sterujący do baterii litowo-jonowych) w reaktorze fluidyzacyjnym przebiegał w sposób okresowy w warunkach dobrej wymiany ciepła i masy. Poprzez spalanie gazu propan-butan w powietrzu możliwe było przeprowadzenie tego procesu w sposób autotermiczny.

Przeprowadzona analiza efektów, zachodzących podczas procesu termicznej utylizacji poszczególnych próbek w złożu fluidalnym wskazuje na różny stopień oraz długotrwałość intensyfikacji efektów. Nieznaczne oraz krótkotrwałe zjawiska zaobserwowano dla klawiatur oraz wyświetlaczy z telefonów komórkowych, a także laminatu epoksydowego, co związane jest z ich składem, stanowiącym niewielką część palną. Natomiast największą intensyfikację procesu termicznej utylizacji zauważono dla obudów oraz fragmentów obwodów drukowanych.

Podczas proces termicznej utylizacji fragmentów telefonów komórkowych oraz obwodów drukowanych innego pochodzenia, zachodzącego w złożu fluidalnym w warunkach utleniających generowana jest różna ilość gazów spalinowych w zależności od składu chemicznego oraz zawartości części palnych w danym fragmencie odpadu (obudowa, wyświetlacz, klawiatura, obwód drukowany).

Największy chwilowy wzrost stężeń CO i LZO zaobserwowano dla fragmentów obudów aparatów oraz fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących z napędu CD-ROM i zasilacza impulsowego, co związane było z zawartością tworzywa sztucznego oraz podzespołów elektronicznych. Ze względu na otrzymane wyniki można wywnioskować, że fragmenty obwodów drukowanych, pochodzących z telefonów komórkowych generują mniejszy chwilowy wzrost zawartości poszczególnych gazów w spalinach niż w przypadku obwodów drukowanych, pochodzących z innych sprzętów, co spowodowane jest budową samego laminatu oraz mniejszym upakowaniem różnego rodzaju elementów będących palnymi.

Ponadto wysokie chwilowe stężenia CO i LZO uzyskano podczas termicznej utylizacji obudów, co związane jest z tym, iż składają się one prawie wyłącznie z materiału palnego, ponadto, brak niepalnych składników powoduje, iż podczas procesu termicznej obróbki nie napotykając oporu przebiega szybciej, w porównaniu do próbek, które były

fragmentami obwodów drukowanych. Natomiast najmniejsze emisje gazów generowała termiczna obróbka wyświetlaczy i klawiatur.

W wielu przypadkach uzyskano wysokie stężenia CO, do 243 mg/g oraz lotnych związków organicznych, do 84,4 mg/g. Spowodowane to było przede wszystkim małą skalą instalacji i wymiarami reaktora, co skutkowało brakiem technicznej możliwości osiągnięcia minimalnego, wymaganego czasu przebywania spalin w strefie nadłożowej (2 s). Można przypuszczać, iż zwiększenie wymiarów liniowych reaktora oraz odpowiednie dopalenie gazów w komorze dopalającej, termicznej lub katalitycznej pozwoli znacznie obniżyć stężenie CO oraz LZO w spalinach. Ponadto zaobserwowano, że wśród związków organicznych największą emisję w spalinach osiągnął benzen (9,64 mg/g dla próbki 21 oraz 7,68 mg/g dla próbki 7), fenol (do 4,39 mg/g dla próbki 7) oraz naftalen (4,60 mg/g dla próbki 10 oraz 4,39 dla próbki 7), co można powiązać z chemicznym charakterem obudów stanowiące wymienione próbki. W przypadku pozostałych związków organicznych w spalinach emisje miały znacznie mniejsze wartości, tj. dla etylenu do 3,03 mg/g, metanu do 2,39 mg/g, acetyleny do 1,52 mg/g oraz etanu do 1,49 mg/g. Uzyskane wyniki emisji poszczególnych związków organicznych w spalinach świadczą o znacznym niedopaleniu otrzymanych gazów, stąd też potwierdzono konieczność dopalania tych gazów w odpowiedniej komorze dopalającej w przypadku prowadzenia tego procesu na szerszą skalę przemysłową. Ponadto największy średni wskaźniki emisji wśród składników kwaśnych zaobserwowano dla NO<sub>x</sub> (1,35 mg/g) oraz SO<sub>2</sub> (1,24 mg/g), dla HBr i HCl wyniósł odpowiednio 0,20 mg/g i 0,36 mg/g. Uzyskane wskaźniki emisji poszczególnych zanieczyszczeń, stanowią dane przydatne przy projektowaniu urządzeń termicznej utylizacji badanego typu materiałów odpadowych.

Proces termicznej utylizacji fragmentów telefonów komórkowych oraz obwodów drukowanych innego pochodzenia w złożu fluidalnym spowodował ubytek masy, w porównaniu z próbkami wyjściowymi, średnio ok. 43,07% masy wprowadzonych odpadów, a otrzymana pozostałość niepalna okazała się materiałem bardzo kruchym, z wyjątkiem wysokotopliwego szkła uzyskanego po termicznej obróbce wyświetlaczy. Jednak poszczególne ubytki mas próbek były bardzo zróżnicowane, od 6,76% (próbka 20, obwód drukowany, pochodzący z telefonu komórkowego) do 100% dla fragmentów obudów (próbka 7, 10 i 21). Porównanie ubytku masy zwłaszcza dla próbek, pochodzących z różnych obwodów drukowanych, świadczy o tym, że płyty elektroniki z telefonów komórkowych zawierają znacznie mniejszą zawartość części palnej niż

obwody drukowane innego pochodzenia. Ponadto największy ubytek masy wśród telefonów komórkowych uzyskano dla elementów, pochodzących z aparatu Nokia (52,62%), a także Samsunga (48,56%), natomiast najmniejszy ubytek masy otrzymano dla elementów, pochodzących z telefonu Motoroli (31,65%).

Przeprowadzone analizy otrzymanych produktów stałych pozwalają stwierdzić, iż materiały uzyskane z obwodów drukowanych, pochodzących z telefonów komórkowych zawierają znacznie większą ilość metaliczną (64,07%) niż materiały otrzymane z obwodów drukowanych, pochodzących z innych sprzętów niż telefony (41,04%). Można zatem wywnioskować, iż obwody drukowane z telefonów komórkowych zawierają niewielką ilość części palnych, natomiast dużą ilość części niepalnych - metalicznych, dzięki czemu stanowi niezwykle cenny surowiec do odzysku metali.

Ponadto wykazano dominującą zawartość miedzi w obydwu materiałach, jednak w przypadku produktów stałych otrzymanych z obwodów drukowanych, pochodzących z telefonów uzyskano kilkukrotnie większą zawartość tego metalu, niż dla materiałów otrzymanych z obwodów drukowanych, pochodzących z innych sprzętów niż telefony.

W obydwu przypadkach wykazano również obecność w znaczącej ilości, takich metali jak żelazo, (1,59-11,49%), glin (3,11-3,82%), cynk (0,328-1,66%), ołów (0,997-1,22%), nikiel (0,202-0,861%) i cyna (0,024-0,203%). Wykazano również, że w produktach stałych otrzymanych z obwodów drukowanych, pochodzących z telefonów znajduje się neodym, (402 ppm), a także metale szlachetne, takie jak srebro (16,8 ppm), złoto (1881 ppm), czy platyna (26,6 ppm), podczas gdy w produktach stałych otrzymanych z obwodów drukowanych, pochodzących z innych sprzętów niż telefony wymienione pierwiastki nie zostały wykryte lub wykazują kilkakrotnie mniejszą zawartość.

W przypadku materiału, stanowiącego wysokotopliwe szkło wykazano zawartość dominującą trzech metali, tj. żelaza (4,01%), glinu (1,37%) oraz strontu (1,02%). Natomiast popiół otrzymany po przeprowadzeniu eksperymentu IV wykazał łączną zawartość pierwiastków, wynoszącą 21,62%. Dominującymi metalami było żelazo (14,93%), glin (1,53%) oraz miedź (1,14%).

#### **4. CHEMICZNA EKSTRAKCJA PRODUKTÓW STAŁYCH OTRZYMANYCH PO PROCESIE TERMICZNEJ UTYLIZACJI ODPADÓW INFORMATYCZNYCH**

##### **4.1. Chemiczna ekstrakcja w środowisku zasadowym i kwaśnym stałych produktów otrzymanych w wyniku eksperymentu I**

###### **4.1.1. Przebieg procesu oraz dyskusja wyników**

Proces ekstrakcji produktów stałych, otrzymanych po termicznej utylizacji fragmentów obwodu drukowanego, pochodzącego z komputera (eksperyment I), przeprowadzono w celu sprawdzenia możliwości stosowania metod obróbki chemicznej. W tym celu zbadano możliwości ekstrakcji w dwóch środowiskach, kwaśnym i zasadowym, co pozwala na zdecydowanie o dalszej drodze badawczej nad tego typu odpadami.

Materiał wykorzystany do badań został scharakteryzowany IV - 3.2.1.2. Produkty stałe, po procesie homogenizacji, o uziarnieniu poniżej 0,2 mm, poddano trzyetapowej ekstrakcji w środowisku zasadowym (KOH) oraz kwaśnym ( $H_2SO_4$ ).

Próbkę najpierw poddano dwukrotnie ługowaniu roztworem wodorotlenku potasu o stężeniu 30%, a następnie roztworzeniu przy użyciu kwasu siarkowego o stężeniu 95%. Każdy etap prowadzony był przy użyciu mieszadła magnetycznego z czujnikiem temperatury, dzięki czemu możliwa była kontrola takich parametrów jak temperatura i szybkość mieszania. Ponadto każdy z etapów trwał 60 min, szybkość mieszania wynosiła 250 obrotów na minutę, natomiast zakres temperatur w jakich prowadzono ekstrakcję to 50-90°C, etap zasadowy  $T=90^\circ C$ , a etap kwaśny  $T=50-70^\circ C$ .

Po każdym etapie ługowania próbki poddane były odsączeniu (na lejku Buchnera lub na lejku kwasoodpornym), wysuszeniu i ważeniu, a otrzymane ubytki masy dla każdego etapu przedstawiono w tabeli IV-31. Z uzyskanych danych i dokonanych obliczeń wynika, że ubytki masy w stosunku do masy początkowej, wynosiły odpowiednio dla dwóch etapów zasadowych łącznie 17,09%, a dla etapu w środowisku kwaśnym 56,18%.

*Tabela IV-31. Zestawienie wagowe próbek przed i po każdym etapie ekstrakcji oraz ich ubytki masy.*

<b>Etap ekstrakcji</b>	<b>Masa przed ekstrakcją [g]</b>	<b>Masa po ekstrakcji [g]</b>	<b>Ubytek masy [g]</b>	<b>Ubytek masy [%]</b>
<b>I KOH</b>	10,20	9,07	1,13	11,08
<b>II KOH</b>	7,32	6,88	0,44	6,01
<b>III H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	5,50	2,41	3,09	56,18
$\Sigma$			<b>4,66</b>	<b>73,27</b>

Próbki stałe przed i po każdym procesie ekstrakcji analizowano metodą rentgenografii fluorescencyjnej, w wyniku czego otrzymano wyniki zliczeń, które przedstawiono w tabeli IV-32. W rozdziale IV - 3.2.1.2 zbadano jednorodność otrzymanego materiału wyjściowego do procesu ekstrakcji, dlatego zamieszczono wartość średnią dla tego materiału.

*Tabela IV-32. Wyniki zliczeń po oznaczeniu jakościowy XRF, próbek stałych przed i po każdym etapie ekstrakcji.*

<b>Metal</b>	<b>Próbka wyjściowa</b>	<b>I KOH</b>	<b>II KOH</b>	<b>III H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
<b>Cu</b>	21514	20000	19970	504
<b>Fe</b>	5822	4710	4354	1797
<b>Zn</b>	1259	896	586	37,0
<b>Si</b>	1129	936	659	4771
<b>Pb</b>	1094	395	228	1848
<b>Ni</b>	951	879	807	-
<b>Cr</b>	689	570	493	-
<b>Ti</b>	172	172	160	271
<b>Al</b>	43,0	28,7	37,7	51,0

Z uzyskanych zliczeń można zaobserwować niewielkie obniżenie zawartości metali w próbce po ługowaniu wodorotlenkiem potasu o stężeniu 30%, natomiast znaczące wylugowanie uzyskano przy pomocy kwasu siarkowego o stężeniu 95%.

W przypadku żelaza ubytek tego metalu w próbce po procesach ługowania po części był spowodowany działaniem mechanicznych (trudności w oddzieleniu żelaza od mieszała magnetycznego).

Następnie próbki przed i po każdym etapie ekstrakcji poddano analizie ilościowej za pomocą ICP-MS na zawartość metali Ag, Al, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Zn. W tabeli IV-33 zostały przedstawione wyniki analiz, natomiast w tabeli IV-34 zamieszczono bilans masowy obliczony na podstawie uzyskanych wyników z analizy ilościowej. Uzyskane wyniki wskazują na dość niską skuteczność ekstrakcji w środowisku zasadowym, ponieważ ich łączny stopień wyługowania z dwóch etapów dla poszczególnych metali mieści się w zakresie 9-92%. Natomiast ekstrakcja w środowisku kwaśnym okazała się znacznie skuteczniejsza, a całkowity stopień wyługowania uzyskano na poziomie 97,0-99,97%. W przypadku glinu i tytanu otrzymane zawartości w próbkach po ekstrakcjach zasadowych okazały się większe w porównaniu z materiałem wyjściowym, co mogło być związane z nierównomiernym ich rozmieszczeniem w materiale. Dlatego też dla tych dwóch metali nie było możliwości obliczenia stopnia wyługowania na etapie zasadowym.

*Tabela IV-33. Wyniki oznaczenia ilościowego próbek stałych przed i po każdym etapie ekstrakcji metodą ICP-MS.*

Pierwiastek	Próbka wyjściowa	I KOH	II KOH	III H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Ag</b>	0,0306	0,0326	0,0332	0,0024
<b>Al</b>	0,7672	0,8476	1,6386	0,0119
<b>Cu</b>	10,61	12,72	11,01	0,0144
<b>Cr</b>	0,5356	0,5003	0,3923	0,0041
<b>Fe</b>	14,37	4,53	3,54	0,0420
<b>Ni</b>	0,0569	0,5308	0,4754	0,0006
<b>Pb</b>	1,3707	0,5334	0,2972	0,0669
<b>Sb</b>	0,0032	0,0024	0,0018	0,0002
<b>Sn</b>	0,0049	0,00076	0,00046	0,00013
<b>Ti</b>	0,0095	0,0262	0,0211	0,0023
<b>Zn</b>	0,6080	0,4944	0,2455	0,0004
<b>Σ</b>	<b>28,88</b>	<b>20,22</b>	<b>17,66</b>	<b>0,145</b>

*Tabela IV-34. Bilans masowy próbek stałych przed i po ekstrakcji.*

Metal	Próbka wyjściowa	Próbka I KOH	Próbka II KOH	Próbka III H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C.S.W.	S.W.E.Z.
	<b>Zawartość metalu [mg]</b>				<b>[%]</b>	
<b>Ag</b>	3,12	2,96	2,83	0,094	97,00	9,00
<b>Al</b>	78,25	76,88	139,69	0,471	99,40	*
<b>Cu</b>	1081,87	1153,69	938,96	0,573	99,95	13,00
<b>Cr</b>	54,63	45,38	33,45	1,163	99,70	39,00
<b>Fe</b>	1465,92	410,98	301,77	1,670	99,89	79,00
<b>Ni</b>	58,07	48,14	40,53	0,024	99,96	30,00
<b>Pb</b>	139,81	48,38	25,33	2,660	98,10	82,00
<b>Sb</b>	0,33	0,21	0,15	0,007	97,74	54,00
<b>Sn</b>	0,50	0,07	0,04	0,005	98,99	92,00
<b>Ti</b>	0,97	2,38	1,80	0,092	90,56	*
<b>Zn</b>	62,01	44,84	20,93	0,016	99,97	66,00
<b>Suma</b>	<b>2945,49</b>	<b>1833,90</b>	<b>1505,47</b>	<b>5,77</b>		

*Próbka I KOH - próbka stała po pierwszym etapie ekstrakcji w środowisku zasadowym, Próbka II KOH - próbka stała po drugim etapie ekstrakcji w środowisku zasadowym, Próbka III H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - próbka stała po trzecim etapie ekstrakcji w środowisku kwaśnym, C.S.W. - całkowity stopień wylugowania, S.W.E.Z. - stopień wylugowania na etapie zasadowym (I i II etap ekstrakcji KOH).*

#### 4.1.2. Wnioski szczegółowe

Przeprowadzona próba ekstrakcji w środowisku zasadowym i kwaśnym, produktów stałych, otrzymanych po procesie termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących z komputera w złożu fluidalnym, pozwala stwierdzić, iż tego typu materiały można w sposób prosty i skuteczny ługować w środowisku zasadowym oraz kwaśnym, a otrzymany roztwór metali może być bezpośrednim surowcem dla hydrometalurgicznych technologii ich rozdziału.

Uzyskane stopnie wylugowania wskazują również, iż korzystniejszym do obróbki chemicznej tych materiałów jest środowisko kwaśne. Z punktu widzenia technologicznego stosowanie tak stężonych kwasów nie jest korzystne ze względu na problemy techniczne. Dlatego też dalsze badania nad obróbką chemiczną będą prowadzone z zastosowaniem kwasu siarkowego (VI) z dostosowaniem jego stężenia oraz pozostałych parametrów procesu.



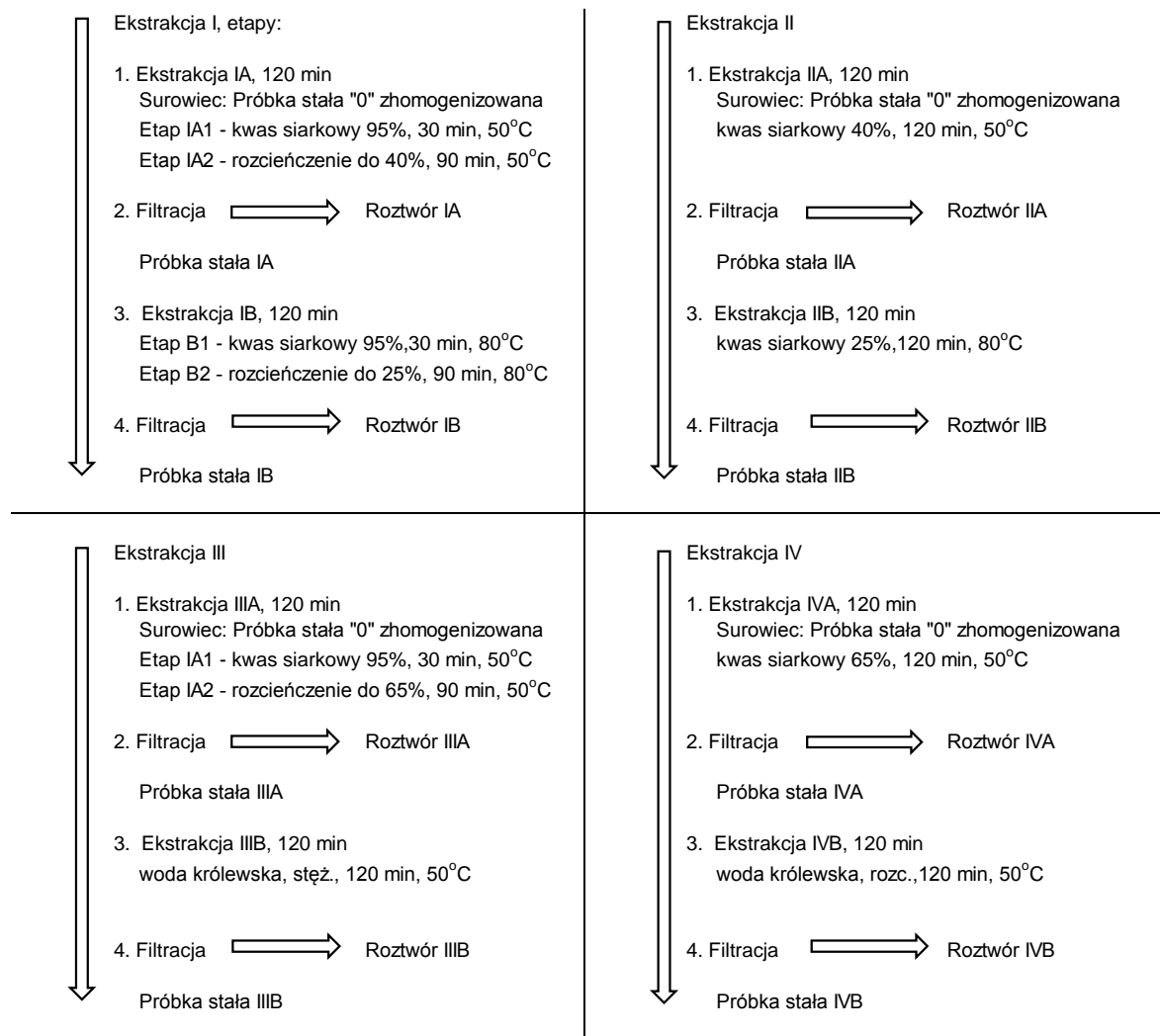
## **4.2. Chemiczna ekstrakcja w środowisku kwaśnym stałych produktów otrzymanych w wyniku eksperymentu II**

### **4.2.1. Przebieg procesu oraz dyskusja wyników**

Proces ekstrakcji produktów stałych, otrzymanych po termicznej utylizacji obwodu drukowanego, pochodzącego z komputera (eksperyment II) przeprowadzono w celu zbadania możliwości zastosowania środowiska kwaśnego w różnych warunkach jako metoda skutecznego odzysku metali.

Materiał wykorzystany do badań został scharakteryzowany w rozdziale IV - 3.2.2.2. Produkty stałe, po procesie homogenizacji, o uziarnieniu poniżej 0,2 mm i masie 44,04 g podzielono na cztery próbki o zbliżonej masie. Tak otrzymane próbki poddano w różnych warunkach dwuetapowemu procesowi ekstrakcji w środowisku kwaśnym, z zastosowaniem jako czynników ługujących kwasu siarkowego oraz wody królewskiej. Szczegółowo proces ługowania został przedstawiony na rysunku IV-46.

Ługowanie prowadzono w naczyniu zamkniętym chłodnicą zwrotną, intensywnie mieszając pulpę reakcyjną z użyciem mieszadła magnetycznego. W przypadku próbki I i III pierwszy etap procesu ługowania przebiegał przez pierwsze 30 min w wodnym roztworze kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 95% i dopiero po upływie tego czasu rozcieńczano kwas do stężenia odpowiednio 40% oraz 65%, w którym prowadzono przez 90 min dalsze ługowanie. Drugi etap ługowania próbki I przebiegał jak pierwszy z tym, że stężenie rozcieńczonego kwasu siarkowego (VI) zmniejszono do 25%, a ługowanie próbki III zamiast w  $H_2SO_4$  prowadzono w wodzie królewskiej otrzymanej ze stężonych roztworów wodnych HCl (36%) oraz  $HNO_3$  (65%) w stosunku objętościowym 3:1. Próbki II i IV ługowano roztworami o ustalonych dla każdego etapu stężeniach. Drugi etap ługowania próbki IV przeprowadzono tak jak próbki III z tym, że do otrzymania wody królewskiej rozcieńczono stężone roztwory wodne HCl i  $HNO_3$  do stężenia 25% i zmieszano w stosunku objętościowym 3:1. W tabelach IV-35 i IV-36 przedstawiono warunki prowadzenia procesów ekstrakcji dla każdej próbki oraz ogólne wyniki ekstrakcji.



*Rysunek IV-46. Schemat dwuetapowych ekstrakcji materiałów stałych otrzymanych po przeprowadzeniu eksperymentu II.*

*Tabela IV-35. Warunki i efekty prowadzenia procesów ekstrakcji dla próby I i II.*

Nr próby	I		II	
Etap ekstrakcji	A	B	A	B
Surowiec	Próbka wyjściowa	Próbka stała IA	Próbka wyjściowa	Próbka stała IA
Masa przed ekstrakcją [g]	10,01	5,00	10,01	5,00
Czynnik ługujący	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Stężenie [%]	Zmienne od 95 do 40	Zmienne od 95 do 25	Zmienne od 95 do 40	Zmienne od 95 do 25
Temperatura [°C]	50		80	
Czas ekstrakcji [h]	2			
Produkt ciekły	Roztwór IA	Roztwór IB	Roztwór IIA	Roztwór IIB
Produkt stały	Próbka stała IA	Próbka stała IB	Próbka stała IIA	Próbka stała IIB
Masa po ekstrakcji [g]	6,52	4,20	8,39	4,91
Ubytek masy [g]	3,48	0,81	1,61	1,46
Ubytek masy [%]	34,82	16,20	16,12	23,00
Ubytek metali [g]	3,45	0,26	1,55	1,06

*A – pierwszy etap ekstrakcji, B – drugi etap ekstrakcji.*

*Tabela IV-36. Warunki i efekty prowadzenia procesów ekstrakcji dla próby III i IV.*

Nr próby	III		IV	
	A	B	A	B
<b>Etap ekstrakcji</b>	A	B	A	B
<b>Surowiec</b>	Próbka wyjściowa	Próbka stała IIIA	Próbka wyjściowa	Próbka stała IVA
<b>Masa przed ekstrakcją [g]</b>	10,01	6,00	10,00	6,06
<b>Czynnik ługujący</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl + HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl + HNO <sub>3</sub>
<b>Stężenie [%]</b>	Zmienne od 95 do 65	HCl – 36 HNO <sub>3</sub> – 65	65	25
<b>Temperatura [°C]</b>	50		50	
<b>Czas ekstrakcji [h]</b>	2			
<b>Produkt ciekły</b>	Roztwór IIIA	Roztwór IIIB	Roztwór IVA	Roztwór IVB
<b>Produkt stały</b>	Próbka stała IIIA	Próbka stała IIIB	Próbka stała IVA	Próbka stała IVB
<b>Masa po ekstrakcji [g]</b>	7,97	4,12	8,06	3,71
<b>Ubytek masy [g]</b>	2,04	1,88	1,92	2,35
<b>Ubytek masy [%]</b>	20,36	37,52	19,27	38,77
<b>Ubytek metali [g]</b>	1,87	1,87	1,87	1,94

*A – pierwszy etap ekstrakcji, B – drugi etap ekstrakcji.*

Po każdym etapie ługowania oddzielano pozostałość stałą od roztworu, suszono ją oraz ważono. Otrzymane roztwory i osady najpierw poddawano analizie jakościowej XRF, a następnie analizie ilościowej ICP-MS na zawartość wybranych metali: Cu, Fe, Zn, Sn, Ni, Cr, Ti, Mn, Pb. Uzyskane wyniki analiz pozwoliły na obliczenie stopnia wyługowania metali po pierwszym etapie oraz całkowitego stopnia wyługowania.

Po ekstrakcji wodą królewską stężoną i rozcieńczoną stwierdzono, że ubytki masy próbek III i IV w stosunku do masy początkowej były największe i wynosiły odpowiednio

37,52% oraz 38,77%. Porównywalny ubytek masy, wynoszący 34,82% uzyskano w pierwszym etapie ługowania próbki I. W pozostałych przypadkach stwierdzono ubytek masy próbek stałych zawarty w przedziale 16,12-23,00%. Na podstawie wyników analiz obliczono ubytek masy metali w poszczególnych etapach ekstrakcji, co pozwoliło na porównanie z całkowitymi ubytkami masy, których wartości okazały się zbliżone. Oznacza to, iż metale w czasie przebywania w reaktorze fluidyzacyjnym nie uległy utlenieniu w istotnym stopniu.

W tabeli IV-37 zestawiono masy wybranych metali, znajdujących się w próbce I przed ługowaniem oraz po pierwszym i drugim etapie ługowania, a także stopnie wyługowania tych metali. Próbkę I po wstępnej 30-minutowej ekstrakcji w stężonym 95%  $H_2SO_4$ , ługowano kwasem siarkowym o stężeniu 40% (I etap) i 25% (II etap). Uzyskane wyniki - z wyjątkiem tych, które dotyczą ołowiu - wskazują na praktycznie całkowite wyługowanie tych metali. Całkowity stopień wyługowania jest w tej grupie nie mniejszy niż 96,5%. Kluczowym dla przebiegu procesu jest pierwszy etap ługowania. W jego trakcie z próbki stałej wyługowano nie mniej niż 80,80% tych metali. Całkowity stopień wyługowania ołowiu nie przekroczył 3% w stosunku do próbki wyjściowej, co wynika ze słabej rozpuszczalności  $PbSO_4$  w wodzie oraz w roztworach kwasu siarkowego.

**Tabela IV-37.** Zawartość wybranych metali w produktach stałych otrzymanych po eksperymencie II oraz w odpadach stałych i ciekłych po każdym etapie dwuetapowego ługowania próbki I.

Metal	Próbka wyjściowa	Próbka stała IA	Roztwór IA	Próbka stała IB	Roztwór IB	S.W. IA	C.S.W
	Zawartość [mg]					[%]	
<b>Cu</b>	2836,92	169,31	2361,50	1,32	174,69	93,30	99,95
<b>Fe</b>	195,52	15,84	161,75	1,11	135,51	91,10	99,63
<b>Zn</b>	414,59	8,26	349,75	0,23	8,11	97,70	99,94
<b>Sn</b>	1,32	1,38	28,63	0,72	11,39	95,40	98,24
<b>Ni</b>	65,72	6,97	43,80	0,04	7,04	86,30	99,91
<b>Cr</b>	35,34	4,24	23,55	0,22	4,59	84,70	99,23
<b>Ti</b>	5,38	1,26	8,02	0,36	1,84	86,50	96,50
<b>Mn</b>	2,30	0,30	1,25	0,04	0,28	80,80	97,42
<b>Pb</b>	197,34	160,39	1,68	117,79	1,46	1,00	2,60

S.W. IA - stopień wyługowania na etapie pierwszym, C.S.W. - całkowity stopień wyługowania.

W tabeli IV-38 zestawiono zawartości wybranych metali w próbce II, przed ługowaniem oraz po ługowaniu kwasem siarkowym (VI) o stężeniu 40% (próbka IIA) i 25% (próbka IIB). W odróżnieniu od próby I proces ługowania prowadzono w rozcieńczonym kwasie. Uzyskano zdecydowanie niższe stopnie wyługowania większości metali w porównaniu z próby I. Tylko w przypadku cyny uzyskano stopień wyługowania zbliżony do uzyskanego w poprzedniej próbce. Całkowite stopnie wyługowania zawarte są w przedziale od 98,62% (Sn) do 30,34% (Cr), natomiast stopień wyługowania w pierwszym etapie ekstrakcji zmienia się w zakresie od 96,42% (Sn) do 17,18% (Cr). Podobnie jak w przypadku próby I stopień wyługowania ołowiu po dwóch etapach wynosi jedynie 1,91%. Szczególnie wart uwagi jest niski stopień rozтворzenia miedzi, równy jedynie 50,97%. Jest to spowodowane przez słabsze właściwości utleniające rozcieńczonego kwasu siarkowego.

*Tabela IV-38. Zawartość wybranych metali w produktach stałych, otrzymanych po eksperymencie II oraz w odpadach stałych i ciekłych po każdym etapie dwuetapowego ługowania próbki II.*

Metal	Próbka wyjściowa	Próbka stała IIA	Roztwór IIA	Próbka stała IIB	Roztwór IIB	S.W. IIA	C.S.W
	Zawartość [mg]					[%]	
<b>Cu</b>	2836,92	1864,00	561,50	954,33	430,68	23,15	50,97
<b>Fe</b>	195,52	80,16	92,00	52,31	10,60	53,44	66,23
<b>Zn</b>	414,59	72,99	267,25	28,78	23,35	78,55	90,99
<b>Sn</b>	1,32	0,48	12,99	0,25	5,04	96,42	98,62
<b>Ni</b>	65,72	29,46	9,18	21,79	6,37	23,76	41,66
<b>Cr</b>	35,34	19,98	4,15	14,32	2,09	17,18	30,34
<b>Ti</b>	5,38	2,95	2,30	0,65	3,20	43,77	89,42
<b>Mn</b>	2,30	1,29	0,58	0,92	0,17	30,87	44,89
<b>Pb</b>	197,34	183,23	1,15	158,15	1,94	0,62	1,91

*S.W. IIA - stopień wylugowania na etapie pierwszym, C.S.W. - całkowity stopień wylugowania.*

W tabeli IV-39 przedstawiono zmiany zawartości wybranych metali w próbce III, którą po wstępnej, 30-minutowej ekstrakcji w stężonym 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ługowano kwasem siarkowym o stężeniu 65%. Drugi etap ługowania próbki III przeprowadzono stężoną wodą królewską. Uzyskano wyższy stopień wylugowania ołowiu, który po pierwszym etapie wyniósł 11,17%, a po dwóch etapach 94,06%. Pozostałe metale w pierwszym etapie zostały wylugowane w granicach od 48,04% (Cu) do 79,28% (Sn). Całkowity stopień wylugowania zmieniał się w zakresie od 66,81% (Ti) do 99,88% (Sn). Miedź została usunięta z próbki III w pierwszym etapie ługowania w słabym stopniu, jednak zbliżonym do próby II. Woda królewska, zarówno w przypadku miedzi jak i pozostałych metali, okazała się bardzo dobrym czynnikiem ługującym.

*Tabela IV-39. Zawartość wybranych metali w produktach stałych otrzymanych po eksperymencie II oraz w odpadach stałych i ciekłych po każdym etapie dwuetapowego ługowania próbki III.*

Metal	Próbka wyjściowa	Próbka stała IIIA	Roztwór IIIA	Próbka stała IIIB	Roztwór IIIB	S.W. IIIA	C.S.W
	Zawartość [mg]					[%]	
<b>Cu</b>	2836,92	1474,05	608,00	5,19	1506,53	48,04	99,76
<b>Fe</b>	195,52	43,25	77,25	4,69	49,85	77,88	96,44
<b>Zn</b>	414,59	163,78	118,00	1,78	161,52	60,50	99,37
<b>Sn</b>	1,32	0,27	32,75	0,06	18,34	79,28	99,88
<b>Ni</b>	65,72	24,26	11,52	0,51	30,85	63,09	98,82
<b>Cr</b>	35,34	10,99	8,70	0,84	10,62	68,90	95,85
<b>Ti</b>	5,38	1,44	3,25	1,88	0,54	73,24	66,81
<b>Mn</b>	2,30	0,74	0,79	0,08	0,68	67,62	94,89
<b>Pb</b>	197,34	175,30	1,06	10,72	168,83	11,17	94,06

*S.W. IIIA - stopień wylugowania na etapie pierwszym, C.S.W. - całkowity stopień wylugowania.*

W tabeli IV-40 przedstawiono masy oraz stopnie wylugowania wybranych metali w próbce IV, którą w pierwszym etapie ługowano roztworem kwasu siarkowego o stężeniu 65%, a w drugim rozcieńczoną wodą królewską. Stopień wylugowania ołowiu w pierwszym etapie był równy 12,64%, a w drugim 97,30%. W przypadku pozostałych metali osiągnięto po pierwszym etapie roztwarzania stopień wylugowania od 40,15% (Ti) do 86,84% (Sn). Wyniki te są porównywalne do otrzymanych przy ekstrakcji kwasem siarkowym próbki III. W drugim etapie roztwarzania uzyskano praktycznie całkowite wyekstrahowanie, a stopień wylugowania był w przedziale od 97,38% (Cr) do 99,94% (Cu, Mn), z wyjątkiem tytanu, w którego przypadku osiągnął wartość 71,43%.



**Tabela IV-40.** Zawartość wybranych metali w produktach stałych otrzymanych po eksperymencie II oraz w odpadach stałych i ciekłych po każdym etapie dwuetapowego ługowania próbki IV.

Metal	Próbka wyjściowa	Próbka stała IVA	Roztwór IVA	Próbka stała IVB	Roztwór IVB	S.W. IVA	C.S.W
	Zawartość [mg]					[%]	
<b>Cu</b>	2836,92	1476,35	708,50	1,29	1291,11	47,85	99,94
<b>Fe</b>	195,52	50,11	73,28	1,39	51,36	74,32	98,90
<b>Zn</b>	414,59	130,58	182,68	0,52	119,46	68,44	99,83
<b>Sn</b>	1,32	0,17	50,05	0,08	14,85	86,84	99,87
<b>Ni</b>	65,72	26,63	5,89	0,23	29,18	59,40	99,34
<b>Cr</b>	35,34	12,52	2,28	0,41	12,82	64,50	97,38
<b>Ti</b>	5,38	3,21	2,23	1,79	2,32	40,15	71,73
<b>Mn</b>	2,30	0,85	44,48	0,03	1,22	62,85	99,94
<b>Pb</b>	197,34	172,02	0,98	3,78	134,97	12,64	97,30

S.W. IVA - stopień wylugowania na etapie pierwszym, C.S.W. - całkowity stopień wylugowania.

#### 4.2.2. Wnioski szczegółowe

Przeprowadzone próby ekstrakcji produktów stałych otrzymanych po procesie termicznej utylizacji obwodów drukowanych, pochodzących z komputera w reaktorze fluidyzacyjnym (eksperyment II), oraz uzyskane wyniki pozwoliły na potwierdzenie, iż materiały te można w sposób prosty i skuteczny roztwarzać w środowisku kwaśnym. Natomiast uzyskane roztwory mogą w dalszej kolejności być źródłem przede wszystkim miedzi i cynku, jak również, cyny, niklu, manganu, chromu, tytanu.

Dwuetapowe procesy ekstrakcji w środowisku kwaśnym przebiegały z różną skutecznością w zależności od zastosowanych warunków tych procesów. Najkorzystniejsze wyniki roztworzenia metali uzyskano z użyciem wody królewskiej, zarówno rozcieńczonej jak i stężonej, oraz kwasu siarkowego o stężeniu 40% z zastosowaniem rozcieńczenia tego kwasu po wstępnej 30-minutowej ekstrakcji w stężonym 95%  $H_2SO_4$ . Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż ekstrakcja dwustopniowa w 40% i 25% (metodą późniejszego rozcieńczenia) kwasie siarkowym (VI) daje równie dobry stopień wylugowania wytypowanych metali jak woda królewska. Działanie kwasów rozcieńczonych przy docelowym stężeniu 25% i 65% okazało się mniej skuteczne. Można przypuszczać, że najkorzystniejsze warunki roztwarzania w kwasie siarkowym (VI), wykorzystującym metodę późniejszego rozcieńczania występują przy stężeniu tego kwasu mieszczącym się w granicach 40-50%. Uzyskane wyniki wskazują, iż zastosowanie w pierwszym etapie jako czynnika ługującego kwasu siarkowego o stężeniu 25%, 40% i 65% nie przynosi pożądanych efektów. Można zatem stwierdzić, że kwas siarkowy (VI) w odpowiednich warunkach może być równie dobrym czynnikiem ługującym jak woda królewska, co z punktu widzenia ekologii i ekonomii jest korzystne.

### **4.3. Chemiczna ekstrakcja w środowisku kwaśnym stałych produktów otrzymanych w wyniku eksperymentu III**

#### **4.3.1. Przebieg procesu oraz dyskusja wyników**

Ekstrakcję produktów stałych, otrzymanych po termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego (eksperyment III) przeprowadzono w celu zbadania kinetyki procesu ekstrakcji w środowisku kwaśnym oraz określenia najkorzystniejszych warunków do odzysku wybranych metali.

Materiał wykorzystany do badań został scharakteryzowany w rozdziale IV - 3.2.3.2. Jako próbki wyjściowe wykorzystano materiał zhomogenizowany, a waga każdej z 28 próbek wynosiła 3,00 g. Przeprowadzono siedem prób procesu ekstrakcji w środowisku kwaśnym w różnych warunkach. Każdy stopień ekstrakcji danej próby był prowadzony z użyciem osobnej próbki wyjściowej, dlatego do jednej próby stosowano cztery próbki wyjściowe o jednakowej masie. Jako czynnik ługujący wykorzystano kwas siarkowy (VI) o stężeniu 95%, który był rozcieńczany do 30%, 40% oraz 50%. Natomiast zakres temperatur wynosił od 25°C do 65°C. Sposób prowadzenia procesu ekstrakcji każdej z prób polegał na metodzie późniejszego rozcieńczenia. Wstępny etap ługowania prowadzono przez 40 min w wodnym roztworze kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 95% i dopiero po upływie tego czasu rozcieńczano go do odpowiedniego stężenia, tj. do 30%, 40% lub 50%. Całkowity czas ekstrakcji dla każdej próby wynosił 55 min, 130 min, 220 min, 24h (Tab. IV-41).

Proces ekstrakcji prowadzony był w zamkniętym aparacie firmy INFORS HT MULTITRON II, gdzie możliwe było ustawienie odpowiednich warunków, takich jak temperatura, mieszanie oraz czas. Dzięki temu uzyskano pewność, iż każda ekstrakcja każdej z próbek przebiegała w zaplanowanych warunkach (Rys. IV-7).

W efekcie przeprowadzonych siedmiu prób czteroetapowych ekstrakcji, po każdym z nich otrzymano próbki stałe o odpowiednich masach, które porównano z masą próbki wyjściowej i obliczono dla nich ubytki masy, co zostało przedstawione w tabeli IV-42. Uzyskane wyniki wskazują, że największą redukcję masy wyjściowej uzyskano w przypadku dwóch prób, gdzie zastosowano do procesu ekstrakcji kwas siarkowy (VI) o stężeniu 40% i 50% (po wstępnej ekstrakcji w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95%) w temperaturze 65°C (próba V i VII). A otrzymany całkowity ubytek masy dla próby V wyniósł 31,33%, natomiast dla próby VII był równy 31,00%. Natomiast dla pozostałych prób całkowity ubytek masy

mieścił się w zakresie od 20,33% (próba VI, 50%, 40°C) do 27,00% (próba II, 30%, 40°C). Ponadto w przypadku trzech prób zaobserwowano, iż ubytek masy po 220 min (40 min w 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 180 min w rozcieńczonym do odpowiedniego stężenia kwasie) był większy niż po 24h, co może być spowodowane efektem aglomeracji i wytrącaniem poszczególnych metali z roztworu po tak długim procesie ługowania. Zauważono to dla dwóch prób przeprowadzonych przy użyciu kwasu siarkowego (VI) rozcieńczonego do 30% i 40% w temperaturze 25°C (próba I i III), a także dla próby IV (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40%, 40°C).

*Tabela IV-41. Warunki prowadzenia procesów ekstrakcji dla prób I-VII.*

Nr próby	I-VII			
Etap ekstrakcji	A	B	C	D
<b>Masa przed ekstrakcją [g]</b>	3,00			
<b>Czynnik ługujący</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
<b>Stężenie [%]</b>	Zmienne od 95 do 30 (próba I, II)  Zmienne od 95 do 40 (próba III - V) Zmienne od 95 do 50 (próba VI, VII)			
<b>Temperatura [°C]</b>	25 (próba I, III) 40 (próba II, IV, VI) 65 (próba V, VII)			
<b>Czas ekstrakcji [min]</b>	55	130	220	24h
<b>Produkt ciekły</b>	Roztwór I - VIIA	Roztwór I - VIIB	Roztwór I - VIIA	Roztwór I - VIIB
<b>Produkt stały</b>	Pr. stała I - VIIA	Pr. stała I - VIIB	Pr. stała I - VIIA	Pr. stała I - VIIB

*Tabela IV-42. Ubytki masy otrzymane po przeprowadzeniu procesów ekstrakcji dla prób I-VII.*

Nr próby etap ekstrakcji	Warunki	m <sub>0</sub> [g]	m <sub>1</sub> [g]	Ubytek masy [g]	Ubytek masy [%]
IA	30% 25°C	3,00	2,34	0,66	22,00
IB			2,34	0,66	22,00
IC			2,30	0,70	23,33
ID			2,33	0,67	22,33
IIA	30% 40°C	3,00	2,37	0,63	21,00
IIB			2,28	0,72	24,00
IIC			2,26	0,74	24,66
IID			2,19	0,81	27,00
IIIA	40% 25°C	3,00	2,40	0,60	20,00
IIIB			2,34	0,66	22,00
IIIC			2,24	0,76	25,33
IIID			2,33	0,67	22,33
IVA	40% 40°C	3,00	2,42	0,58	19,33
IVB			2,35	0,65	21,66
IVC			2,35	0,65	21,66
IVD			2,30	0,70	23,33
VA	40% 65°C	3,00	2,20	0,80	26,66
VB			2,16	0,84	28,00
VC			2,12	0,86	28,66
VD			2,06	0,94	31,33
VIA	50% 40°C	3,00	2,36	0,64	21,33
VIB			2,34	0,66	22,00
VIC			2,32	0,68	22,66
VID			2,39	0,61	20,33
VIIA	50% 65°C	3,00	2,22	0,78	26,00
VIIIB			2,20	0,80	26,66
VIIIC			2,11	0,89	29,66
VIIID			2,07	0,93	31,00

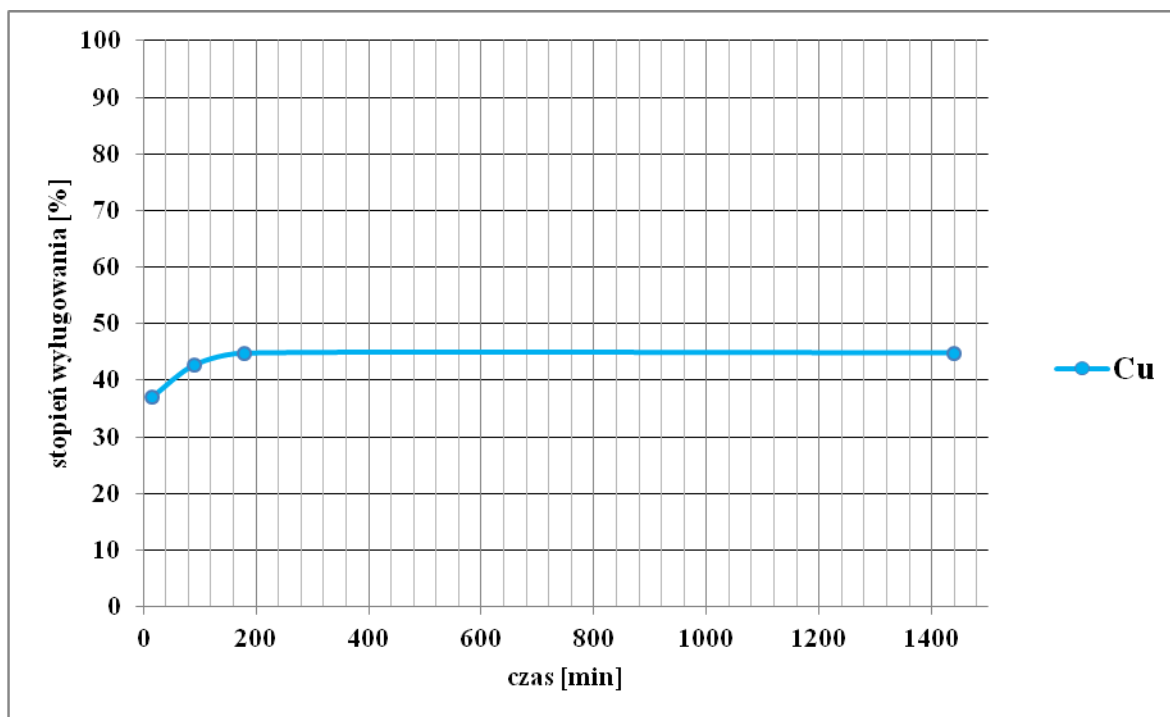
Po każdym etapie ekstrakcji analizowano roztwory na zawartość wybranych czterech pierwiastków, Cu, Fe, Zn, Sn, a także próbki stałe po ostatnim procesie ługowania w danej próbce (po 24h). Uzyskane zawartości tych pierwiastków w roztworach porównano z materiałem przed procesem ługowania i obliczono poszczególne stopnie wyługowania oraz całkowity stopień wyługowania dla danych warunków, co zostało przedstawione w tabelach IV-43 - IV-49. Ponadto na podstawie uzyskanych danych, dotyczących stopnia

wyługowania dla poszczególnych etapów ekstrakcji danej próby, sporządzono wykresy zależności stopnia ekstrakcji od czasu w danych warunkach dla miedzi, żelaza, cynki i cyny. Każdy wykres został sporządzony z czterech wyników, stanowiących stopnie wyługowania dla danego pierwiastka w danym czasie, poprzez ich połączenie za pomocą linii (Rys. IV-47 - Rys. IV-74).

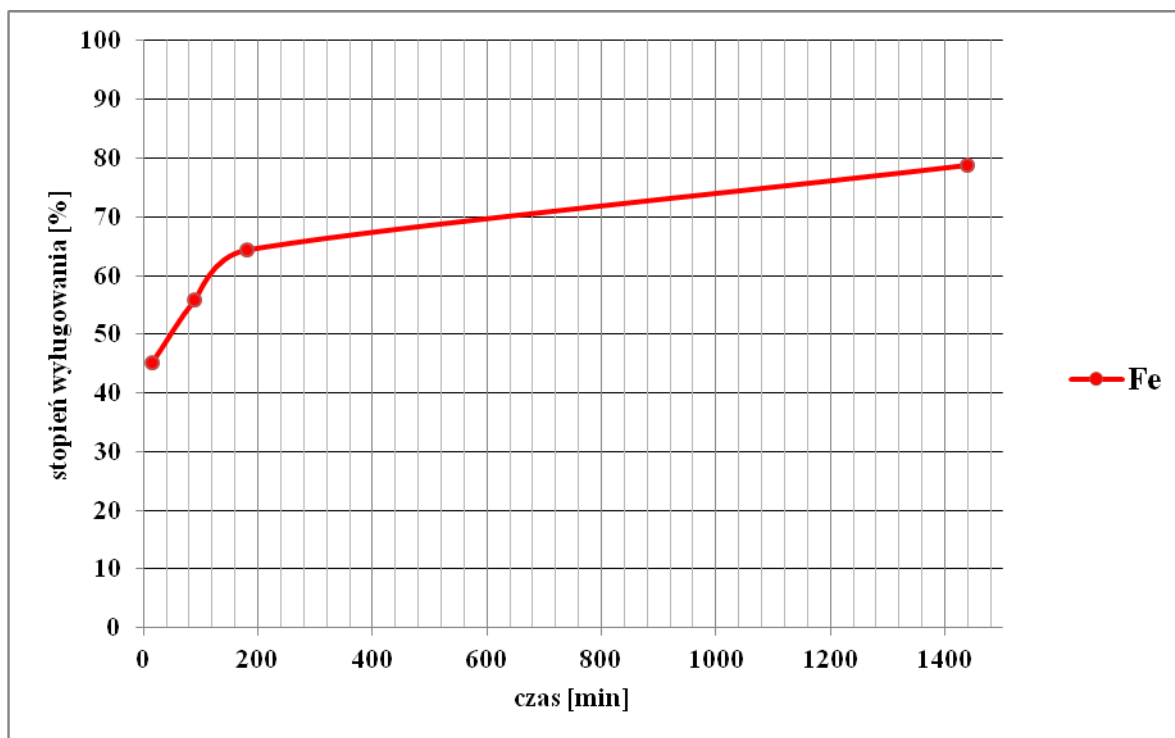
W przypadku próby I (Tab. IV-43, Rys. IV-47 - Rys. IV-50), gdzie zastosowano jako docelowe stężenie kwasu siarkowego (VI) 30% oraz temperaturę 25°C, dla wszystkich pierwiastków zaobserwowano stopniowy wzrost ich wyługowania w czasie do 220 min. Na tym etapie (IC) uzyskano w próbie I najwyższe stopnie wyługowania dla poszczególnych metali, tj. 44,75% dla Cu, 64,38% dla Fe, 66,93% dla Zn oraz 69,40% dla Sn. Natomiast stopień ekstrakcji otrzymany po 24h dla każdego z metalu wykazał ich mniejsze wyługowanie niż po 220 min, co potwierdzają również analizy próbek stałych oraz obliczone dla poszczególnych etapów ekstrakcji ubytki masy. Taką sytuację należy wytłumaczyć zjawiskiem aglomeracji i wytrącania poszczególnych metali z roztworu po zbyt długim procesie ekstrakcji. Stąd można wywnioskować, iż w niektórych warunkach zbyt długie prowadzenie procesu ekstrakcji powoduje pojawianie się niekorzystnych efektów, w wyniku czego uzyskuje się mniejszy stopień ekstrakcji.

**Tabela IV-43.** Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wyługowania dla próby I (30%, 25°C).

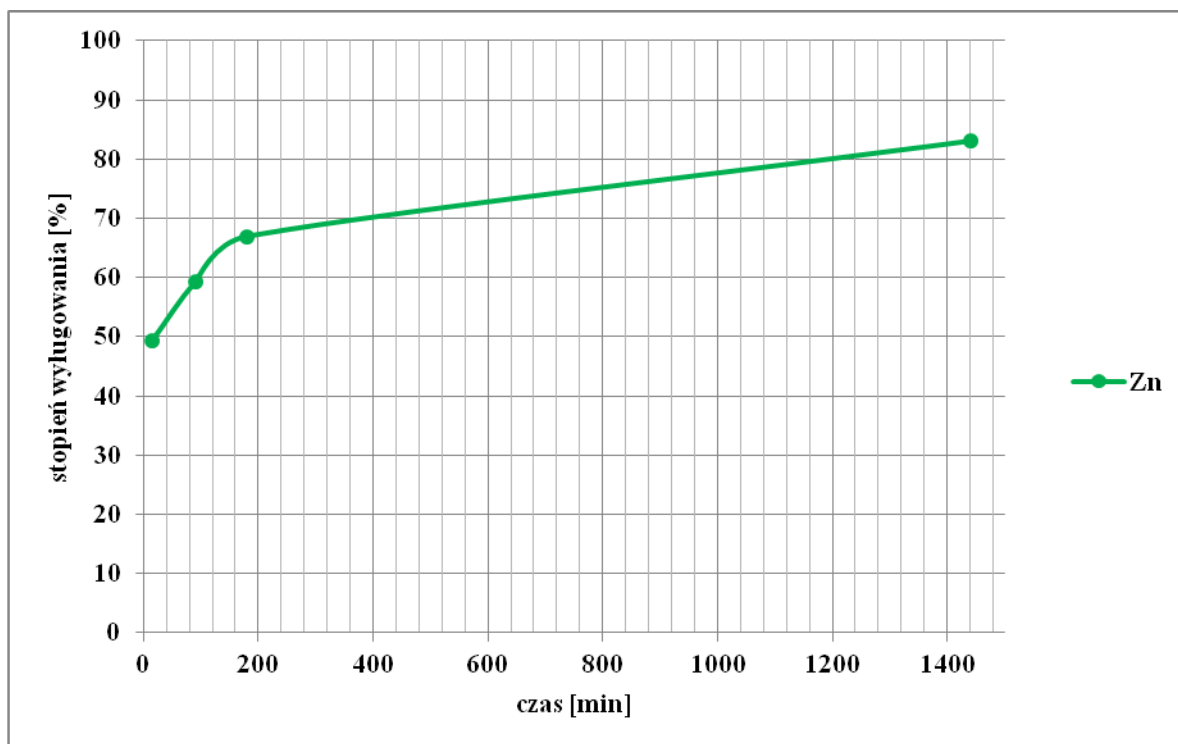
Metal		Cu	Fe	Zn	Sn
<b>Próbka wyjściowa</b>	Zawartość [mg]	599	23,13	11,44	9,23
<b>Roztwór IA</b>		222	10,44	5,64	3,50
<b>Roztwór IB</b>		256	12,93	6,77	5,19
<b>Roztwór IC</b>		268	14,89	7,66	6,41
<b>Roztwór ID</b>		268	18,24	9,51	8,18
<b>Próbka stała ID</b>		331	8,24	3,78	2,82
<b>IA</b>	Stopień wyługowania [%]	37,12	45,14	49,26	37,86
<b>IB</b>		42,68	55,91	59,22	56,25
<b>IC</b>		44,75	64,38	66,93	69,40
<b>ID</b>		37,12	45,14	49,26	37,86



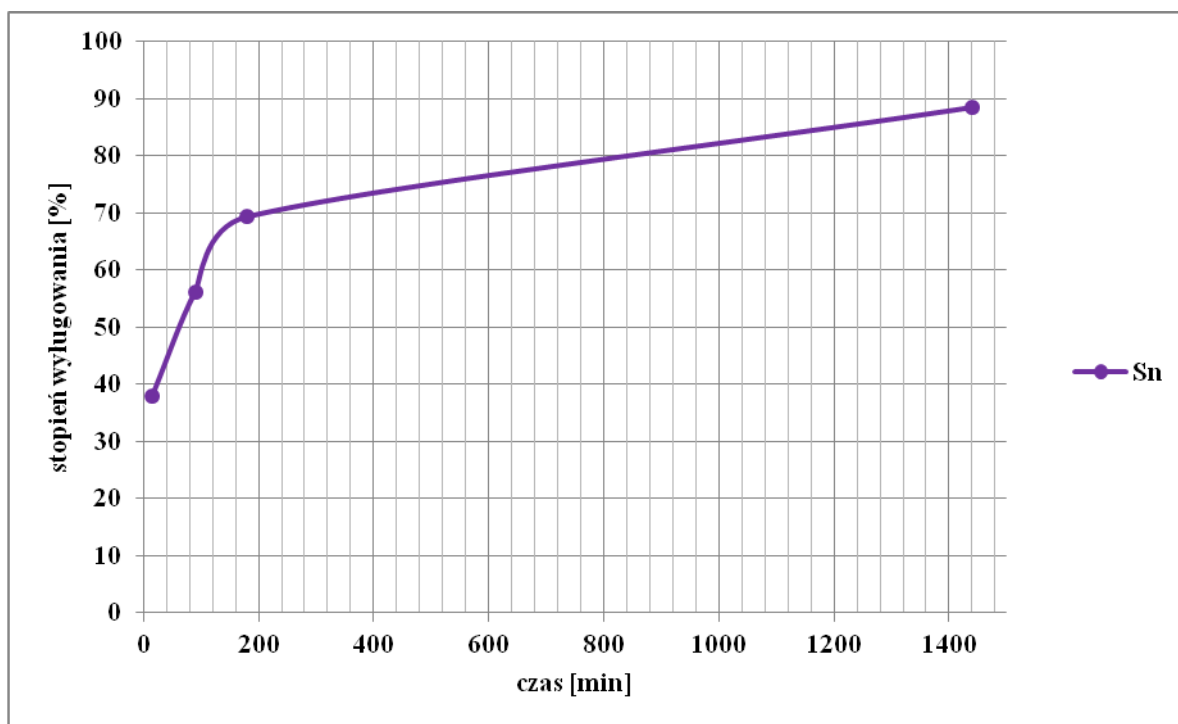
Rysunek IV-47. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby I (30%, 25°C).



Rysunek IV-48. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby I (30%, 25°C).



*Rysunek IV-49. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby I (30%, 25°C).*



*Rysunek IV-50. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby I (30%, 25°C).*

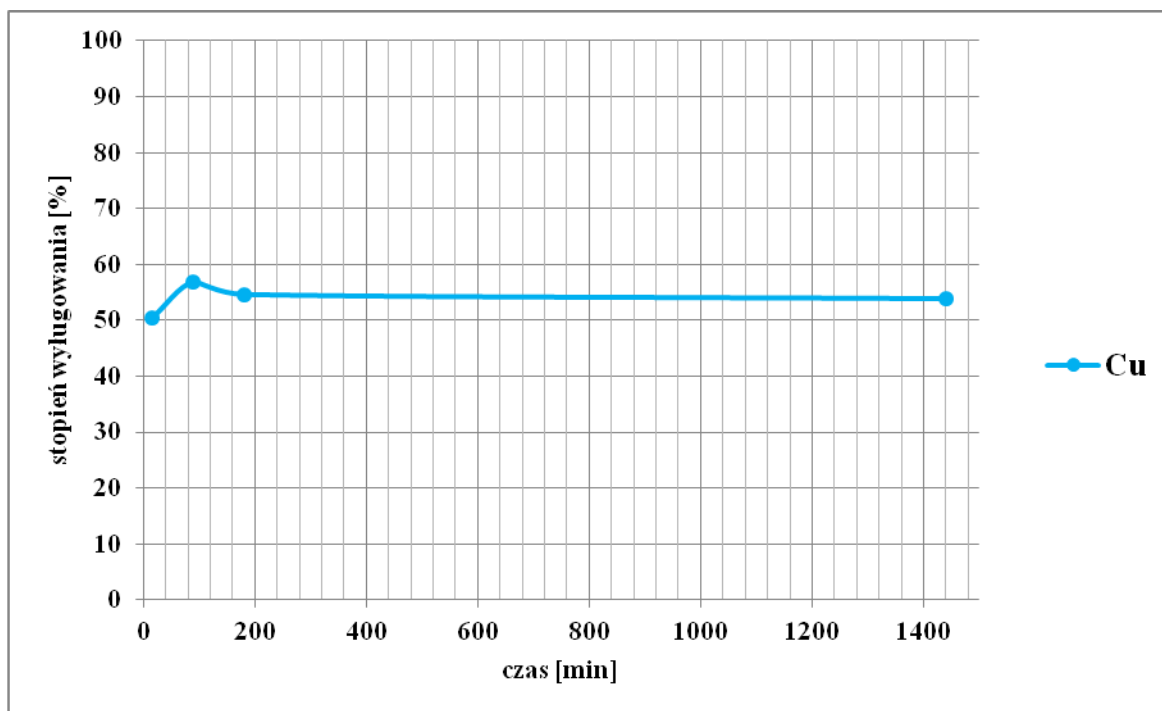


W przypadku próby II (Tab. IV-44, Rys. IV-51 - Rys. IV-54), gdzie zastosowano jako docelowe stężenie kwasu siarkowego (VI) 30% oraz temperaturę 40°C, dla żelaza i cyny zaobserwowano stopniowy wzrost ich wylugowania, uzyskując najwyższy stopień wylugowania po 24h, wynoszący 72,96% dla Fe i 89,24% dla Sn. Dla miedzi otrzymane stopnie ekstrakcji po poszczególnych czasach są zbliżone do siebie. Po 55 min otrzymano stopień wylugowania wynoszący 50,43% dla Cu, natomiast w pozostałych etapach stopień jego wylugowania mieścił się w zakresie od 53,87% do 56,92%. Dlatego w przypadku miedzi w zastosowanych warunkach dalsza ekstrakcja po 55 min nie przynosi znaczących korzyści i mogłaby być zaprzestana na tym etapie. Natomiast w przypadku cynku znaczący wzrost stopnia jego wylugowania obserwuje się po 24h, gdzie wyniósł 93,57%. Jednak na etapie 130 min i 220 min (IIB i IIC) uzyskano stopnie wylugowania o wartościach zbliżonych.

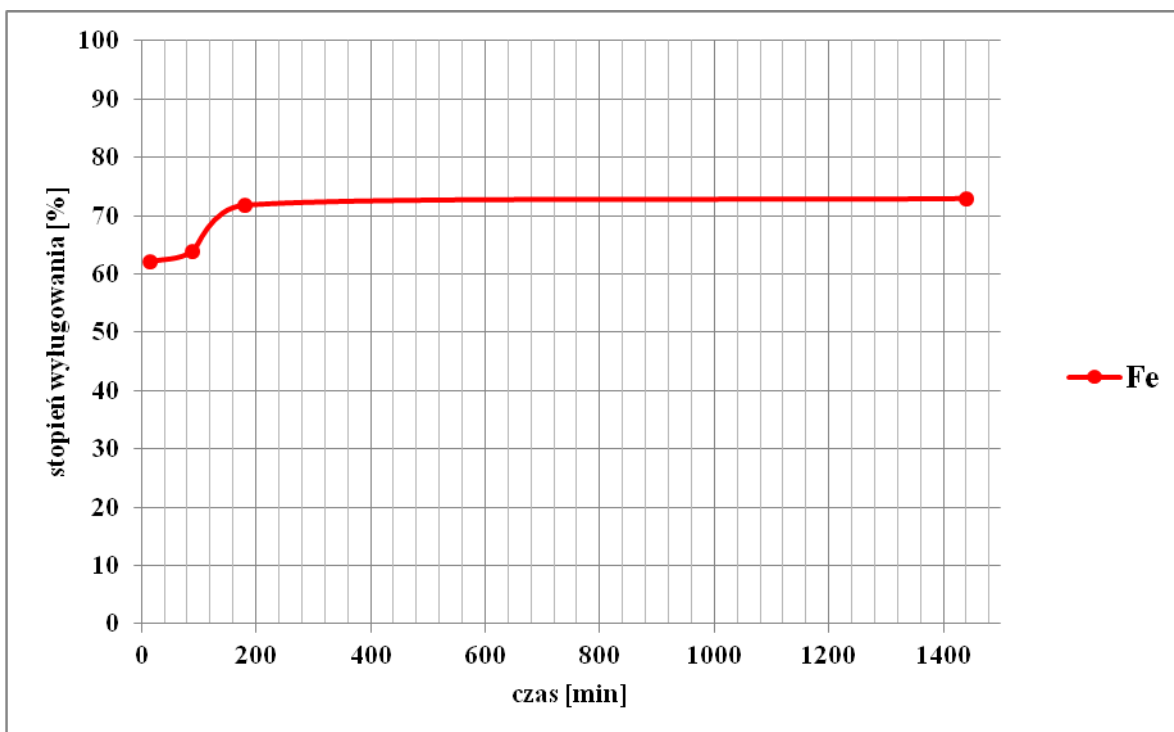
Okazuje się, że zastosowanie wyższej temperatury w wysokości 40°C przy stężeniu kwasu siarkowego (VI) 30% nie poprawia w znaczącym stopniu wylugowania miedzi, natomiast zwłaszcza w przypadku cynku i cyny otrzymano ich stopnie ekstrakcji wyższe. Dodatkowo stosując te warunki nie zaobserwowano zjawiska aglomeracji metali oraz ich wytrącanie z roztworu po 24h.

*Tabela IV-44. Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby II (30%, 40°C).*

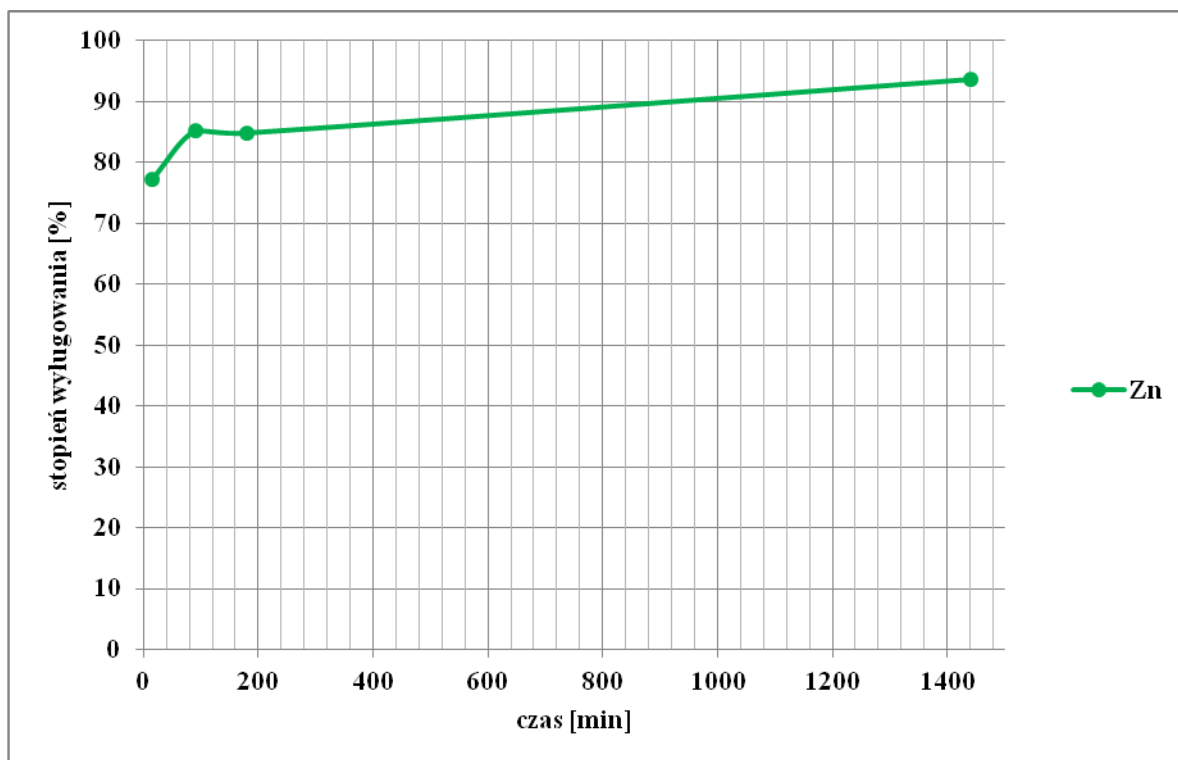
Metal		Cu	Fe	Zn	Sn
<b>Próbka wyjściowa</b>	<b>Zawartość [mg]</b>	547	25,53	10,52	9,29
<b>Roztwór IIA</b>		276	15,86	8,12	5,74
<b>Roztwór IIB</b>		311	16,32	8,96	6,99
<b>Roztwór IIC</b>		299	18,34	8,92	7,28
<b>Roztwór IID</b>		295	18,63	9,84	8,29
<b>Próbka stała IID</b>		248	7,19	1,60	2,01
<b>IIA</b>	<b>Stopień wylugowania [%]</b>	50,43	62,11	77,17	61,78
<b>IIB</b>		56,92	63,93	85,16	75,16
<b>IIC</b>		54,63	71,83	84,79	78,36
<b>IID</b>		53,87	72,96	93,57	89,24



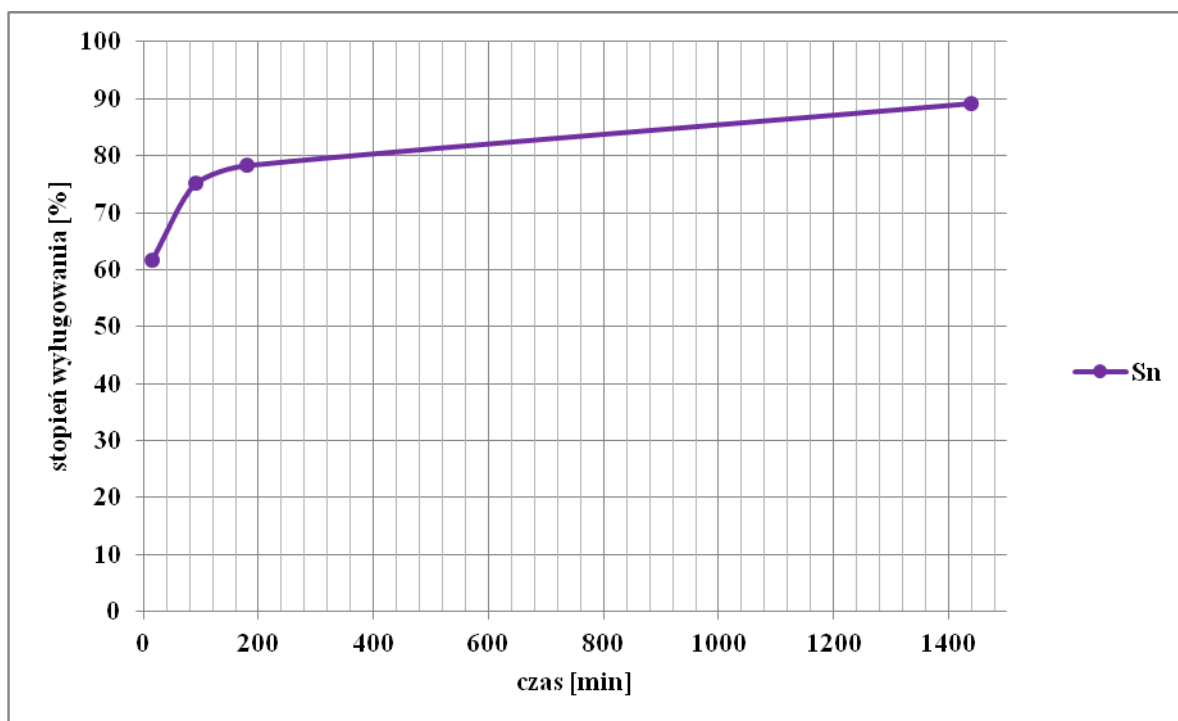
*Rysunek IV-51. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby II (30%, 40°C).*



*Rysunek IV-52. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby II (30%, 40°C).*



*Rysunek IV-53. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby II (30%, 40°C).*



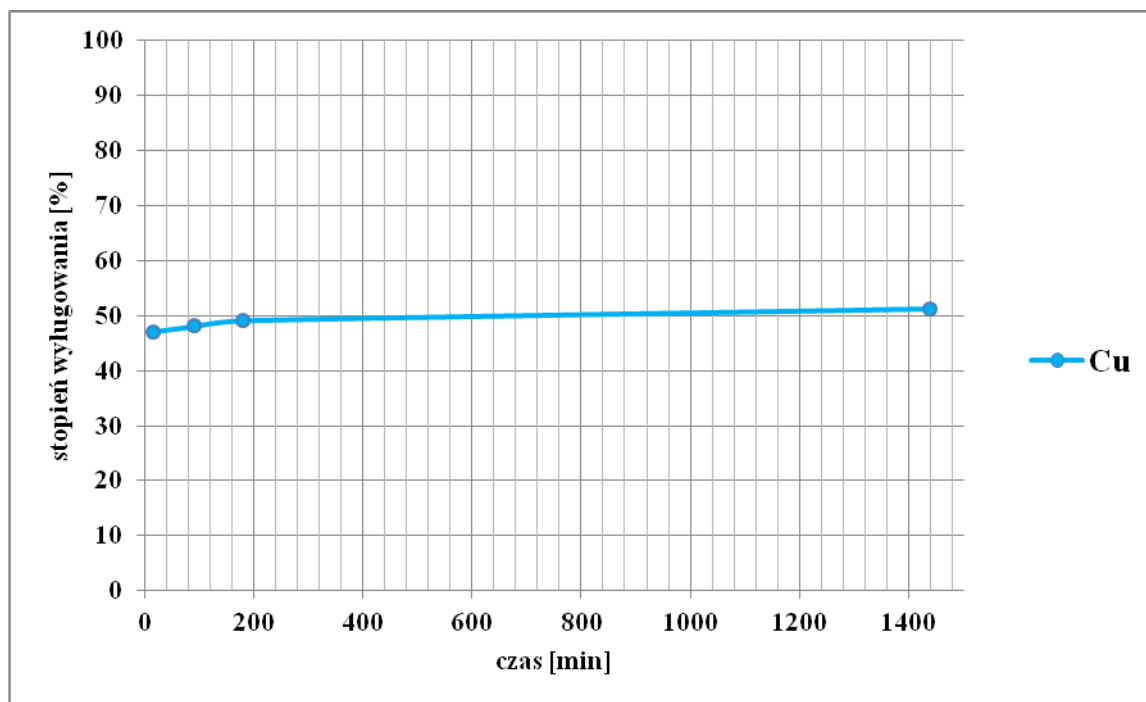
*Rysunek IV-54. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby II (30%, 40°C).*

W przypadku próby III (Tab. IV-45, Rys. IV-55 - Rys. IV-58), gdzie zastosowano jako docelowe stężenie kwasu siarkowego (VI) 40% oraz temperaturę 25°C, dla miedzi, żelaza i cynku zaobserwowano stopniowy wzrost stopnia wyługowania w czasie, gdzie najwyższe ich wartości otrzymano dla ostatniego etapu (IIID) po 24h, wynoszące 51,18% dla Cu, 60,85% dla Fe oraz 77,51% dla Zn. Dla miedzi uzyskane stopnie ekstrakcji na każdym etapie były zbliżone i mieściły się w zakresie 47,16-51,18%, dlatego dalsze prowadzenie procesu ługowania po 55 min w tych warunkach dla miedzi nie przynosi znaczących korzyści. Natomiast dla żelaza i cynku obserwuje się dość powolny wzrost stopnia wyługowania do 220 min, a po 24 następuje znaczący wzrost ich wartości. Ponadto w przypadku cyny występuje podobnie jak dla Fe i Zn nieznaczny wzrost stopnia ekstrakcji do trzeciego etapu (220 min), jednak po 24h uzyskano jego wartość, wynoszącą 98,79%, co stanowi wzrost o ok. 20% w porównaniu z krótszymi czasami ekstrakcji.

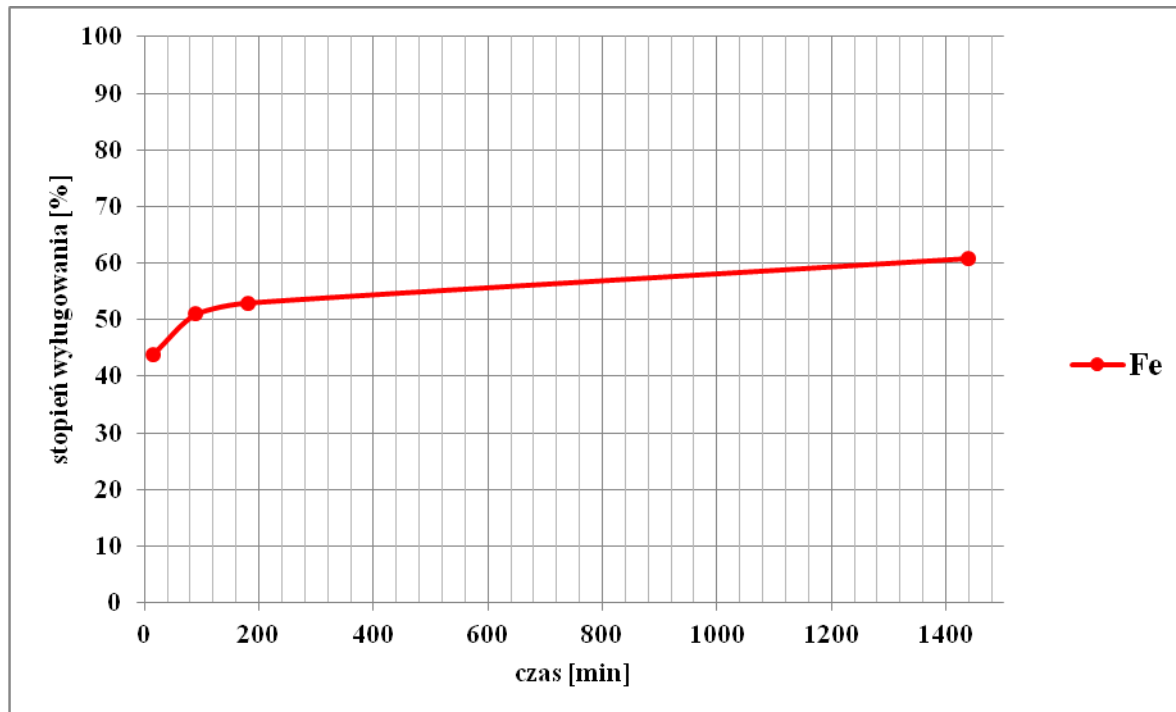
Ponadto uzyskane ubytki masy wskazują na zjawisko aglomeracji i wytrącania niektórych metali po 24h, jednak nie dotyczy to analizowanych pierwiastków, tj. miedzi, żelaza, cynku i cyny.

**Tabela IV-45.** Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wyługowania dla próby III (40%, 25°C).

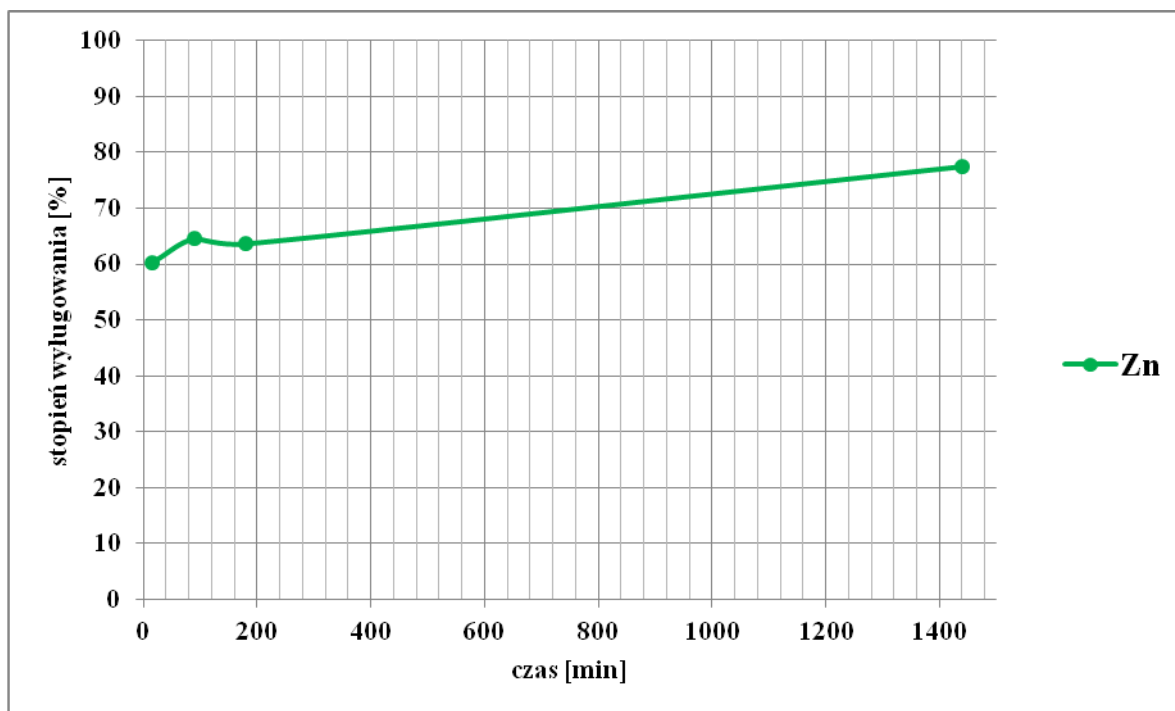
Metal		Cu	Fe	Zn	Sn
<b>Próbka wyjściowa</b>	Zawartość [mg]	574	35,37	13,24	7,75
<b>Roztwór IIIA</b>		271	15,49	7,97	5,68
<b>Roztwór IIIB</b>		276	18,03	8,55	5,64
<b>Roztwór IIIC</b>		282	18,73	8,42	5,99
<b>Roztwór IIID</b>		294	21,53	10,26	7,65
<b>Próbka stała IIID</b>		280	13,85	2,98	0,094
<b>IIIA</b>	Stopień wyługowania [%]	47,16	43,79	60,22	73,34
<b>IIIB</b>		48,10	50,97	64,58	72,84
<b>IIIC</b>		49,12	52,95	63,61	77,29
<b>IIID</b>		51,18	60,85	77,51	98,79



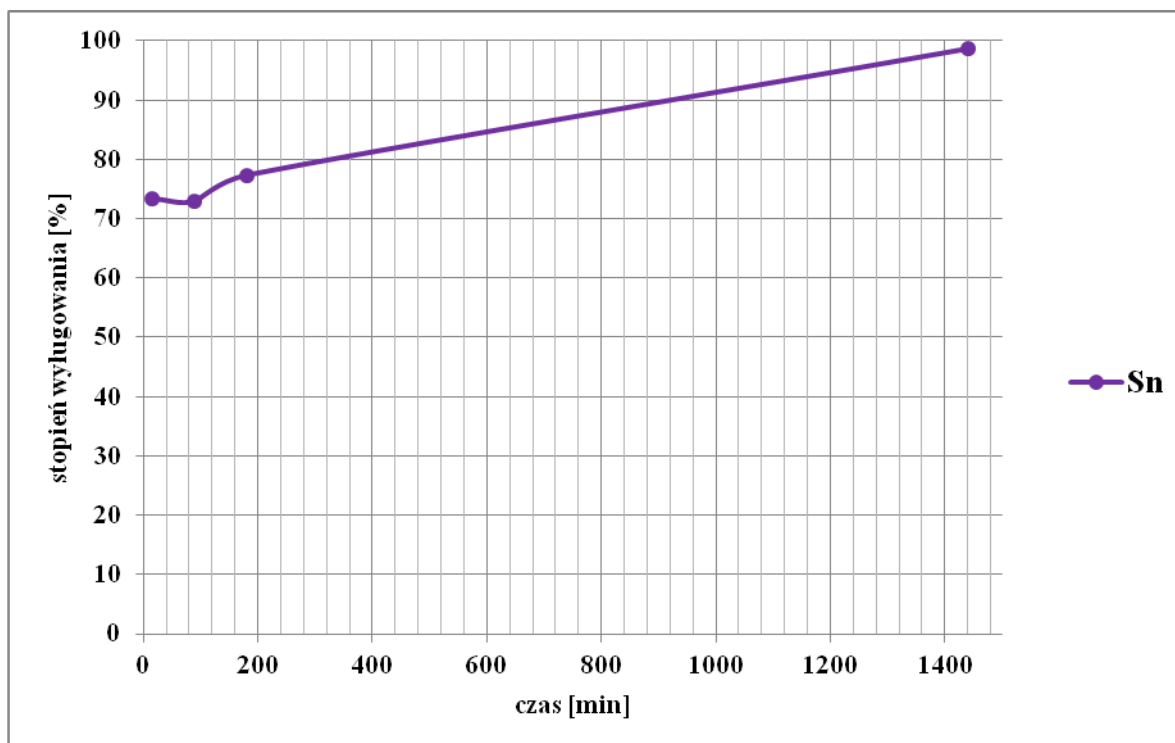
Rysunek IV-55. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby III (40%, 25°C).



Rysunek IV-56. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby III (40%, 25°C).



*Rysunek IV-57. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby III (40%, 25°C).*



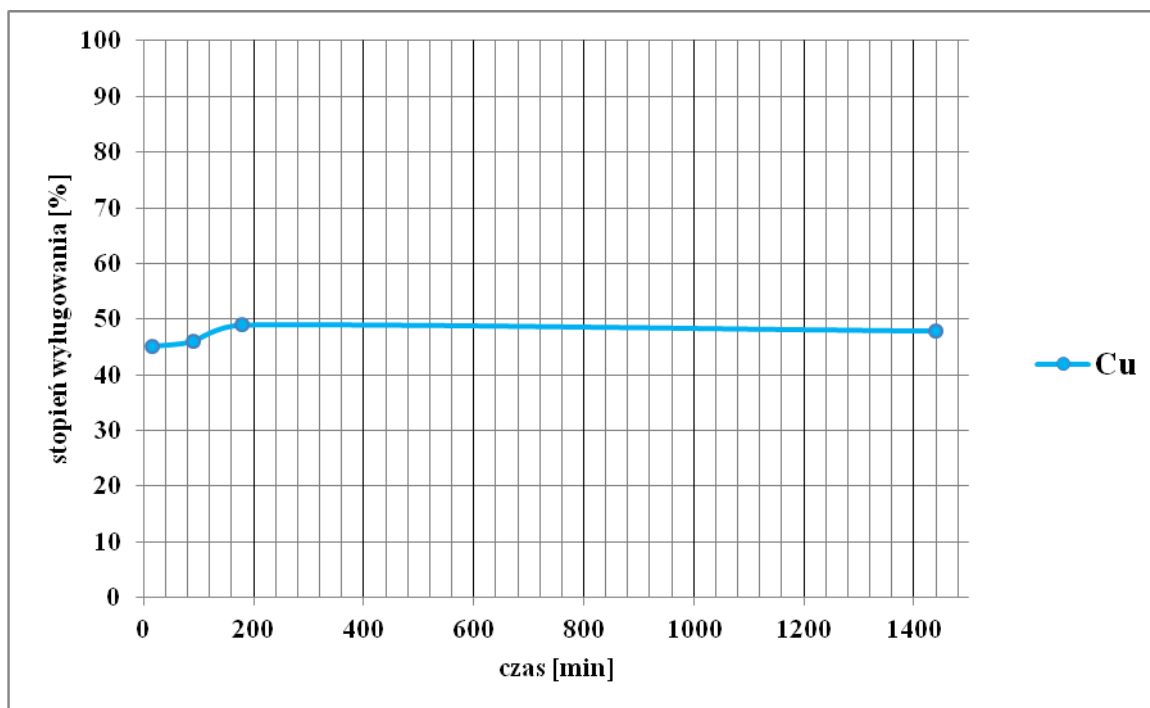
*Rysunek IV-58. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby III (40%, 25°C).*

W przypadku próby IV (Tab. IV-46, Rys. IV-59 - Rys. IV-62), gdzie zastosowano jako docelowe stężenie kwasu siarkowego (VI) 40% oraz temperaturę 40°C, dla żelaza, cynku i cyny zaobserwowano stopniowy wzrost ich wylugowania, gdzie ich wartości po 24h wyniosły 76,61% dla Fe, 70,69% dla Zn oraz 98,47% dla Sn. Można zauważyć, iż największy wzrost stopnia ekstrakcji wystąpił dla cyny na ostatnim etapie w porównaniu do krótszego czasu prowadzenia procesu. Natomiast dla miedzi uzyskano na każdym etapie lugowania podobny stopień ekstrakcji w zakresie od 45,10% do 49,03%. Ponadto na ostatnim etapie (IVD) otrzymano nieco niższy stopień wylugowania (o ok. 1%) w porównaniu z etapem poprzednim, co można uzasadnić błędem analitycznym, bądź nierównomiernością próbki wyjściowej. Uzyskane wyniki dla miedzi świadczą, podobnie jak w poprzednich próbach, że dalszy proces ekstrakcji dla miedzi po 55 min w tych warunkach nie przynosi znaczących korzyści.

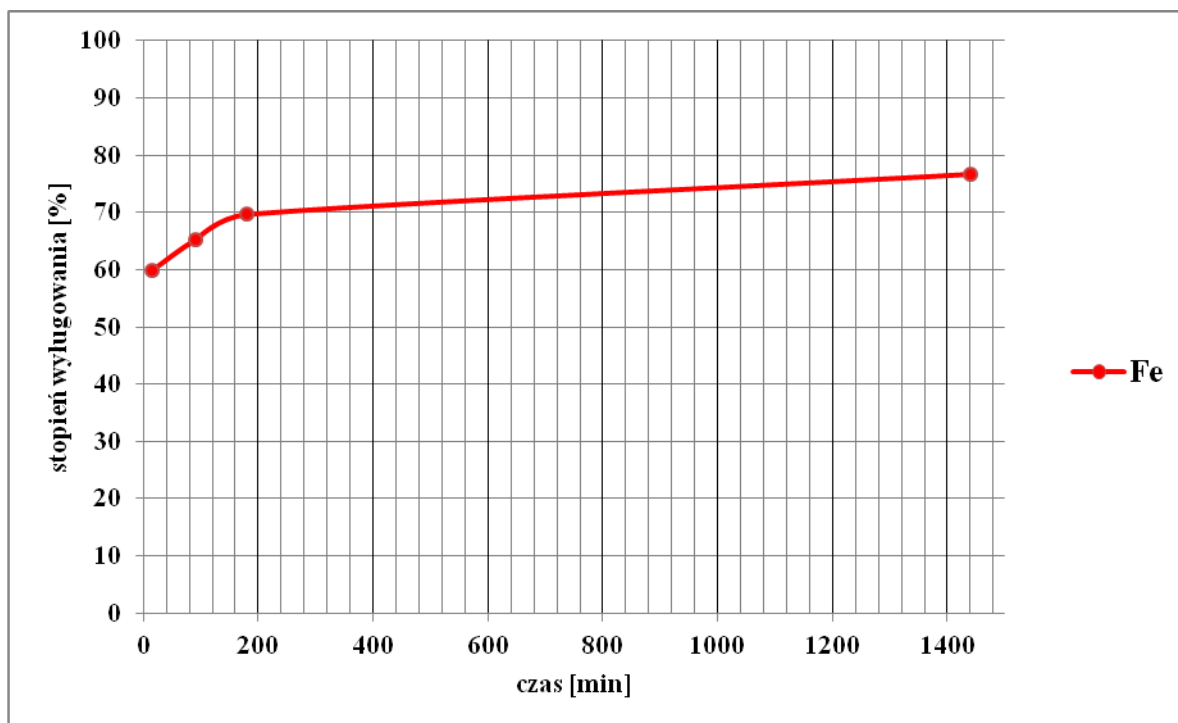
Ponadto okazuje się, że zastosowanie wyższej temperatury w wysokości 40°C przy stężeniu kwasu siarkowego (VI) 40%, w porównaniu do temperatury 25°C nie poprawia w znaczącym stopniu wylugowania miedzi, żelaza oraz cyny. Jedynie w przypadku cynku obserwuje się wzrost stopnia wylugowania o ok. 15% w porównaniu z zastosowaną niższą temperaturą.

**Tabela IV-46.** Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby IV (40%, 40°C).

Metal		Cu	Fe	Zn	Sn
Próbka wyjściowa	Zawartość [mg]	612	25,96	13,41	7,46
Roztwór IVA		275	15,57	7,81	5,47
Roztwór IVB		281	16,94	8,29	6,10
Roztwór IVC		300	18,08	8,67	6,45
Roztwór IVD		293	19,89	9,48	7,35
Próbka stała IVD		312	6,07	3,93	0,11
IVA	Stopień wylugowania [%]	45,10	59,97	58,21	73,28
IVB		46,02	65,25	61,84	81,75
IVC		49,03	69,64	64,63	86,48
IVD		47,92	76,61	70,69	98,47

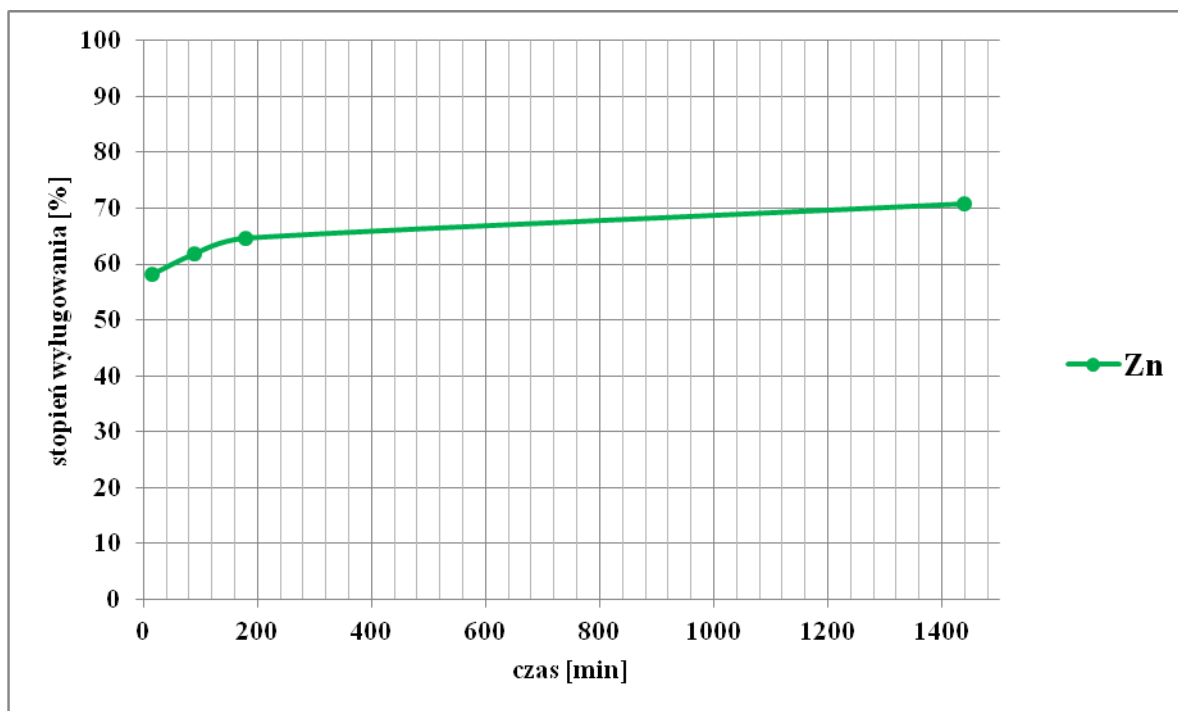


*Rysunek IV-59. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby IV (40%, 40°C).*

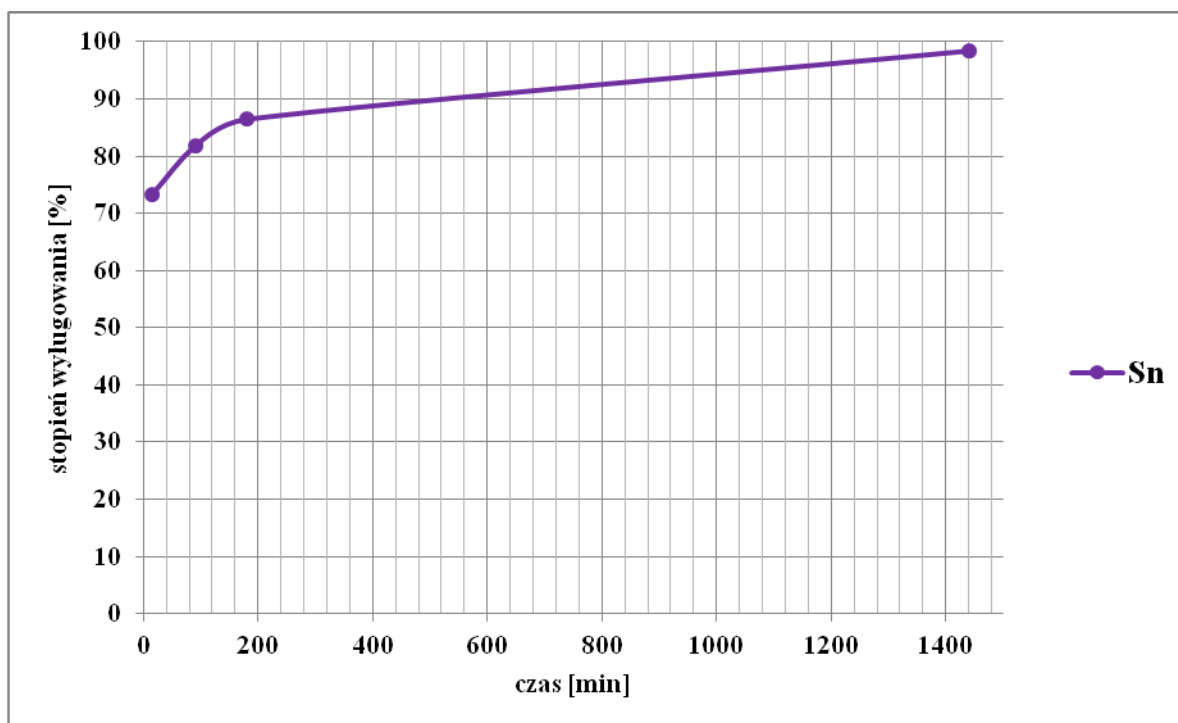


*Rysunek IV-60. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby IV (40%, 40°C).*





*Rysunek IV-61. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby IV (40%, 40°C).*



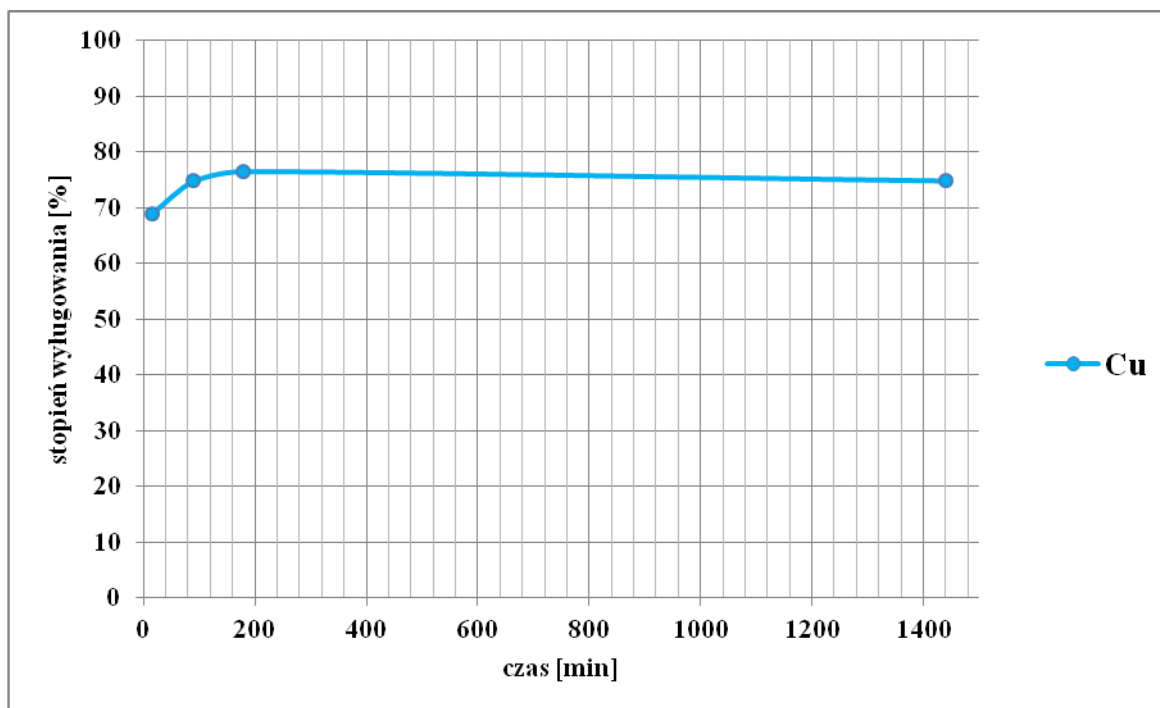
*Rysunek IV-62. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby IV (40%, 40°C).*

W przypadku próby V (Tab. IV-47, Rys. IV-63 - Rys. IV-66), gdzie zastosowano jako docelowe stężenie kwasu siarkowego (VI) 40% oraz temperaturę 65°C, dla wszystkich analizowanych pierwiastków zaobserwowano stopniowy wzrost w czasie ich stopni wylugowania uzyskując najwyższe wartości, wynoszące 76,59% dla Cu, 71,61% dla Fe, 91,89% dla Zn oraz 97,40 dla Sn. Jednak w przypadku miedzi oraz cynku otrzymane stopnie ekstrakcji na ostatnim etapie (VD) były nieco niższe w porównaniu z poprzednim etapem (o ok. 1,5-4%) , co można uzasadnić błędem analitycznym lub nierównomiernością próbki wyjściowej. Porównanie dwóch ostatnich etapów ekstrakcji wskazuje, iż zbędne jest prowadzenie tego procesu przez 24h, gdyż lugowanie po 220 min nie przynosi znaczących korzyści.

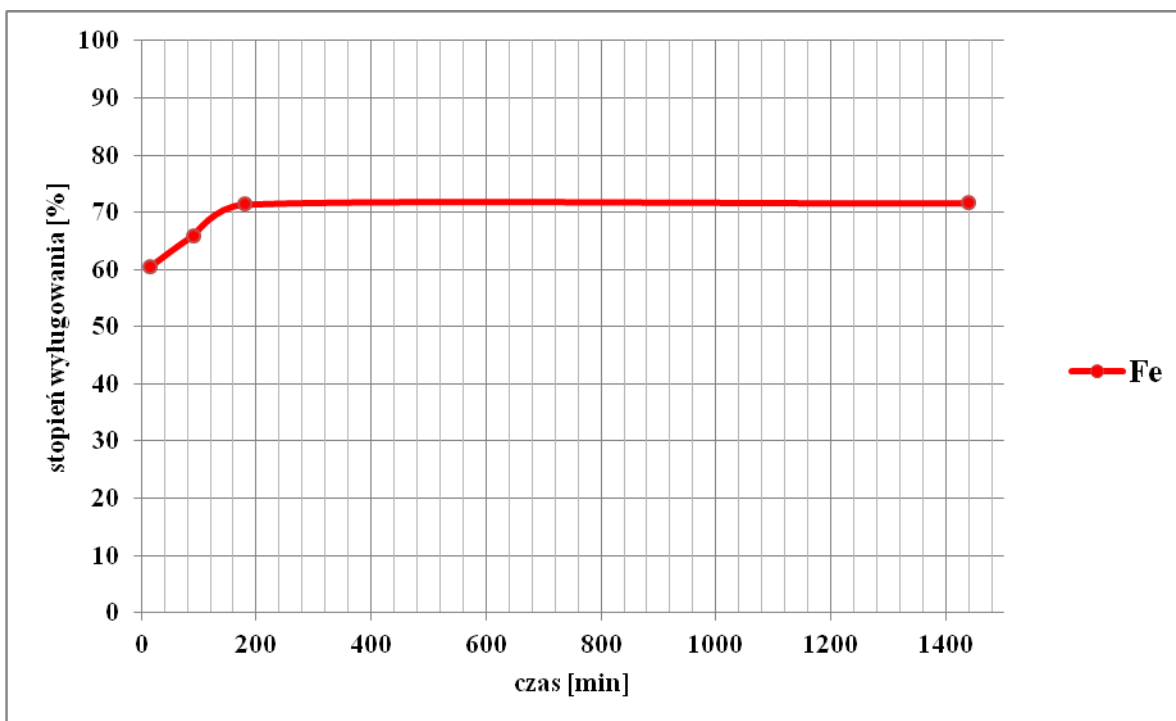
Ponadto okazuje się, że zastosowanie wyższej temperatury w wysokości 65°C przy stężeniu kwasu siarkowego (VI) 40%, w porównaniu do temperatury 25°C i 40°C, powoduje znaczny wzrost stopnia wylugowania dla miedzi oraz cynku, natomiast dla cyny temperatura nie jest szczególnie istotna. Z kolei w przypadku żelaza najkorzystniejsza okazała się temperatura 40°C, jednak w temperaturze 65°C uzyskano jego stopień wylugowania niższy o ok. 5%. Jednak patrząc globalnie warunki zastosowane w próbie V okazały się najkorzystniejsze z pośród dotychczas przeprowadzonych.

**Tabela IV-47.** Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby V (40%, 65°C).

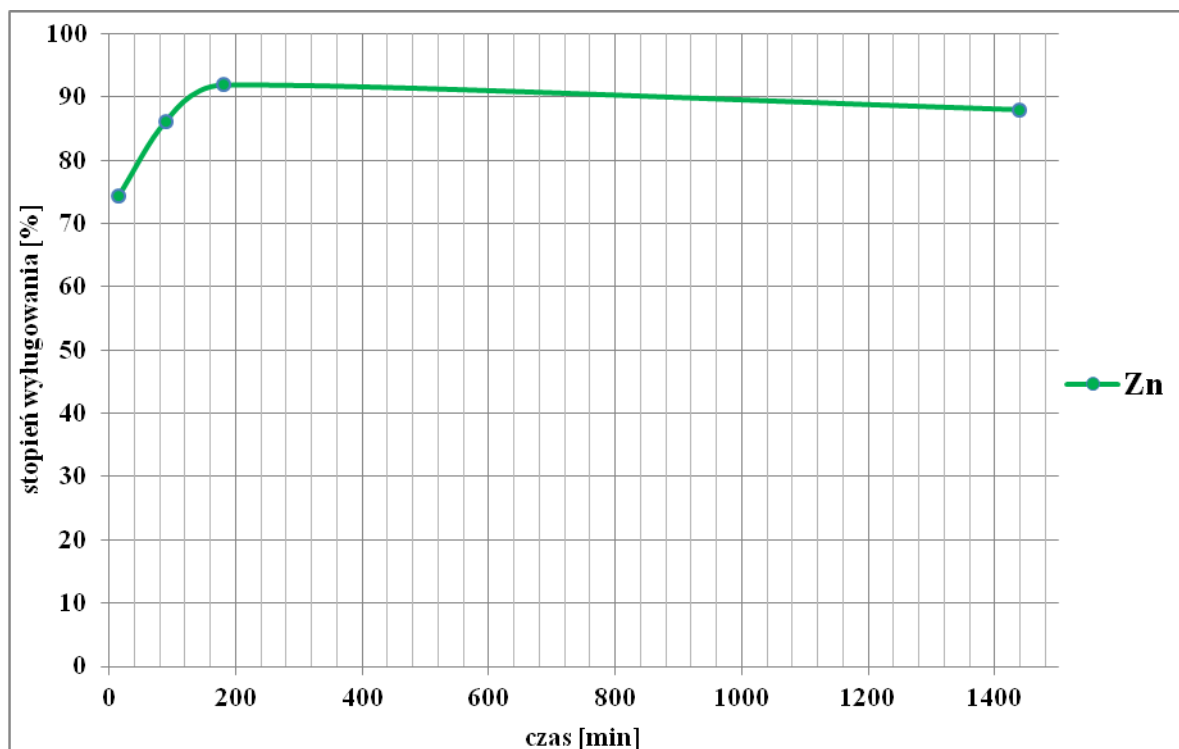
Metal		Cu	Fe	Zn	Sn
<b>Próbka wyjściowa</b>	<b>Zawartość [mg]</b>	565	29,82	12,83	11,45
<b>Roztwór VA</b>		390	18,02	9,53	8,29
<b>Roztwór VB</b>		423	19,66	11,05	9,70
<b>Roztwór VC</b>		433	21,30	11,79	11,05
<b>Roztwór VD</b>		424	21,37	11,29	11,15
<b>Próbka stała VD</b>		142	8,45	1,54	0,30
<b>VA</b>	<b>Stopień wylugowania [%]</b>	69,02	60,43	74,29	72,44
<b>VB</b>		74,88	65,93	86,12	84,74
<b>VC</b>		76,59	71,43	91,89	96,53
<b>VD</b>		74,91	71,67	88,00	97,40



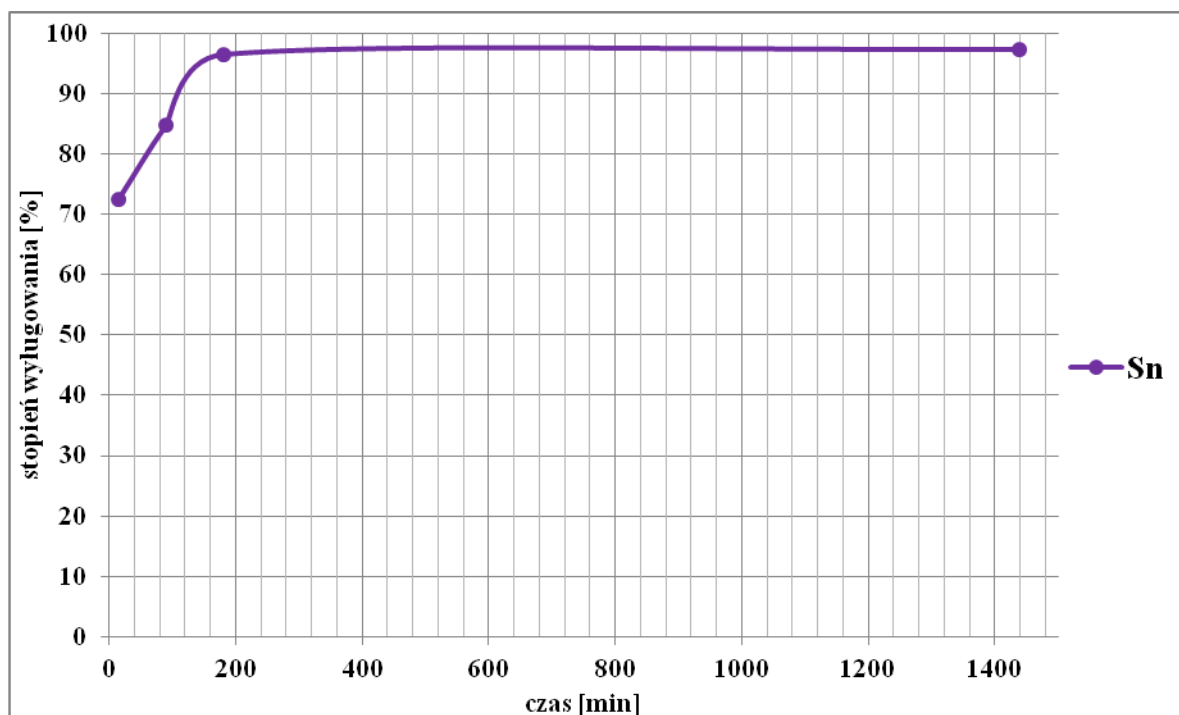
*Rysunek IV-63. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby V (40%, 65°C).*



*Rysunek IV-64. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby V (40%, 65°C).*



*Rysunek IV-65. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby V (40%, 65°C).*



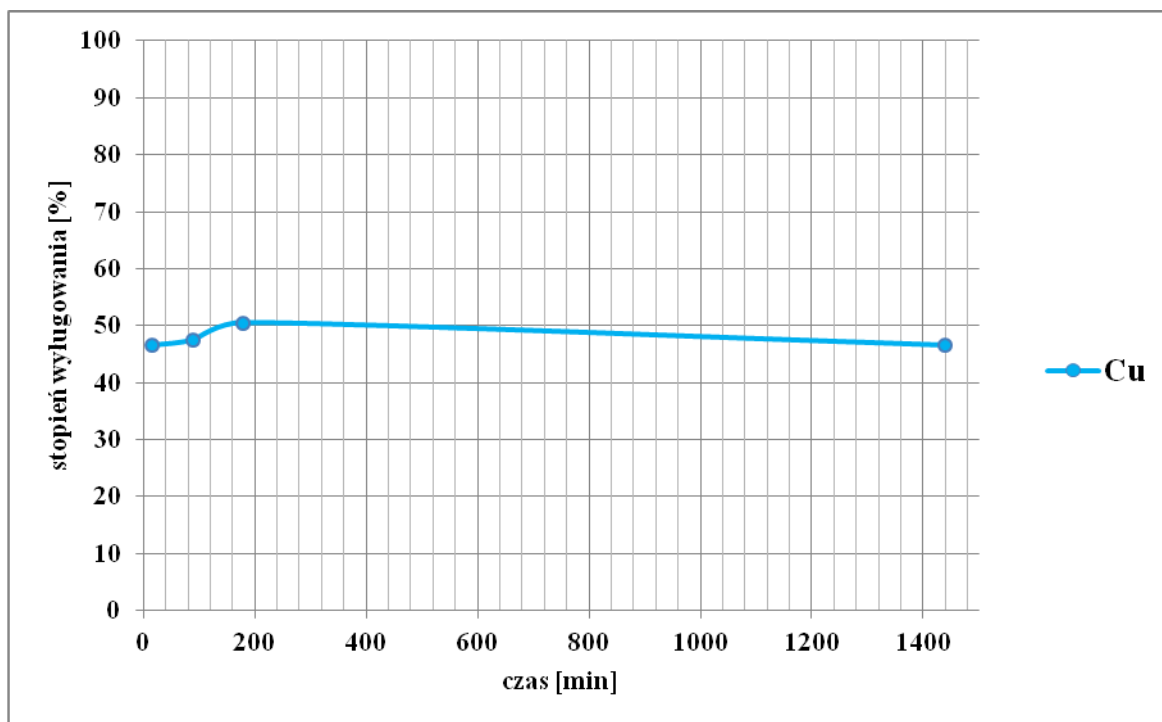
*Rysunek IV-66. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby V (40%, 65°C).*

W przypadku próby VI (Tab. IV-48, Rys. IV-67 - Rys. IV-70), gdzie zastosowano jako docelowe stężenie kwasu siarkowego (VI) 50% oraz temperaturę 40°C, dla żelaza, cynku i cyny zaobserwowano stopniowy wzrost ich stopnia wylugowania w czasie, gdzie najwyższe ich wartości wynosiły 81,85% dla Fe, 81,41% dla Zn oraz 55,87% dla Sn. Porównanie dwóch ostatnich etapów ekstrakcji (VIC i VID) wskazuje na najwyższy wzrost stopnia wylugowania dla żelaza o ok. 15%, a w przypadku cynku i cyny wzrost ten był w granicy kilku procent (ok. 6-8%). Natomiast stopnie wylugowania dla miedzi wzrastały nieznacznie w czasie od 46,53% (VIA) do 50,52% (VIC), a po 24h otrzymano nieco niższy stopień wylugowania, wynoszący 46,57%. Sytuacja taka mogła zaistnieć na skutek efektu aglomeracji i wytrącania wybranych metali na skutek długiej ekstrakcji, co potwierdzają również uzyskane ubytki masy po poszczególnych etapach procesu lugowania.

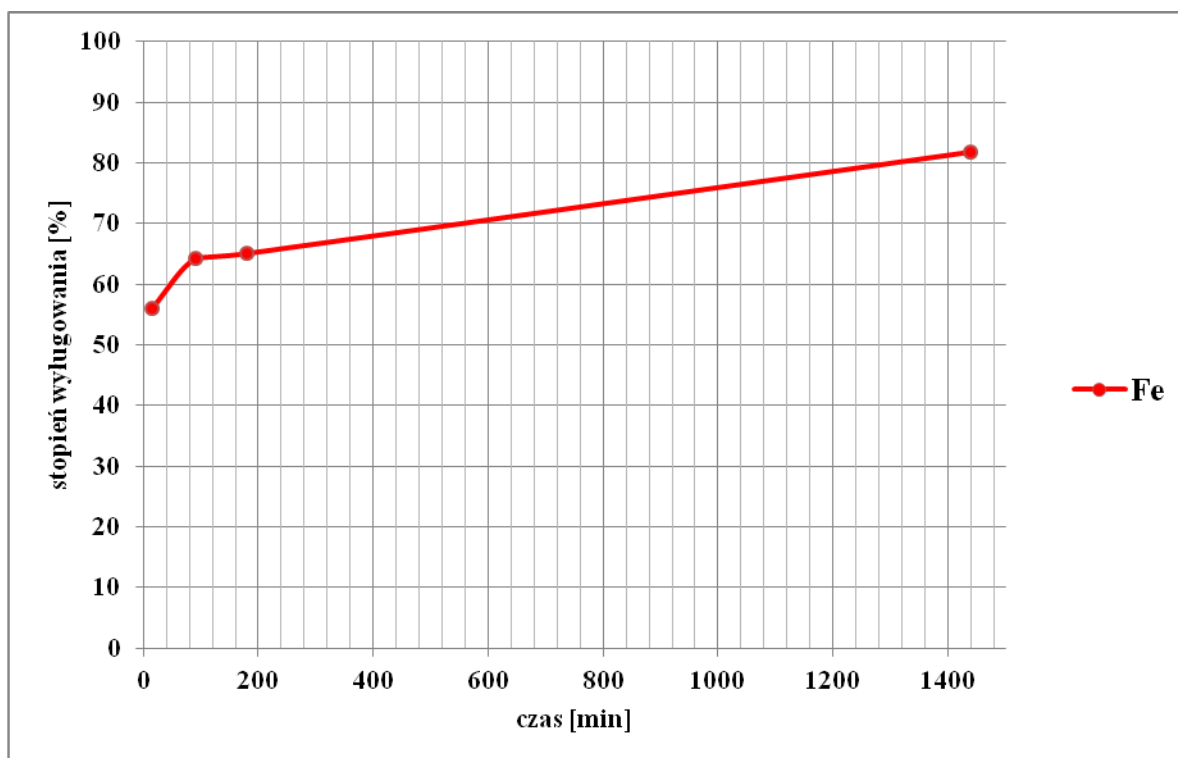
Porównując zastosowanie kwasu siarkowego (VI) 40% i 50% w jednakowej temperaturze 40°C okazuje się, że uzyskane stopnie wylugowania dla miedzi i żelaza są na podobnym poziomie, dla miedzi na ok. 50% oraz dla żelaza na ok. 77-80%. W przypadku cynku obserwuje się wzrost stopnia wylugowania o ok. 10% w próbie VI (50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Z kolei dla cyny podwyższenie docelowego stężenia kwasu siarkowego (VI) do 50% powoduje znaczne obniżenie jego stopnia wylugowania, o ok. 40%.

*Tabela IV-48. Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby VI (50%, 40°C).*

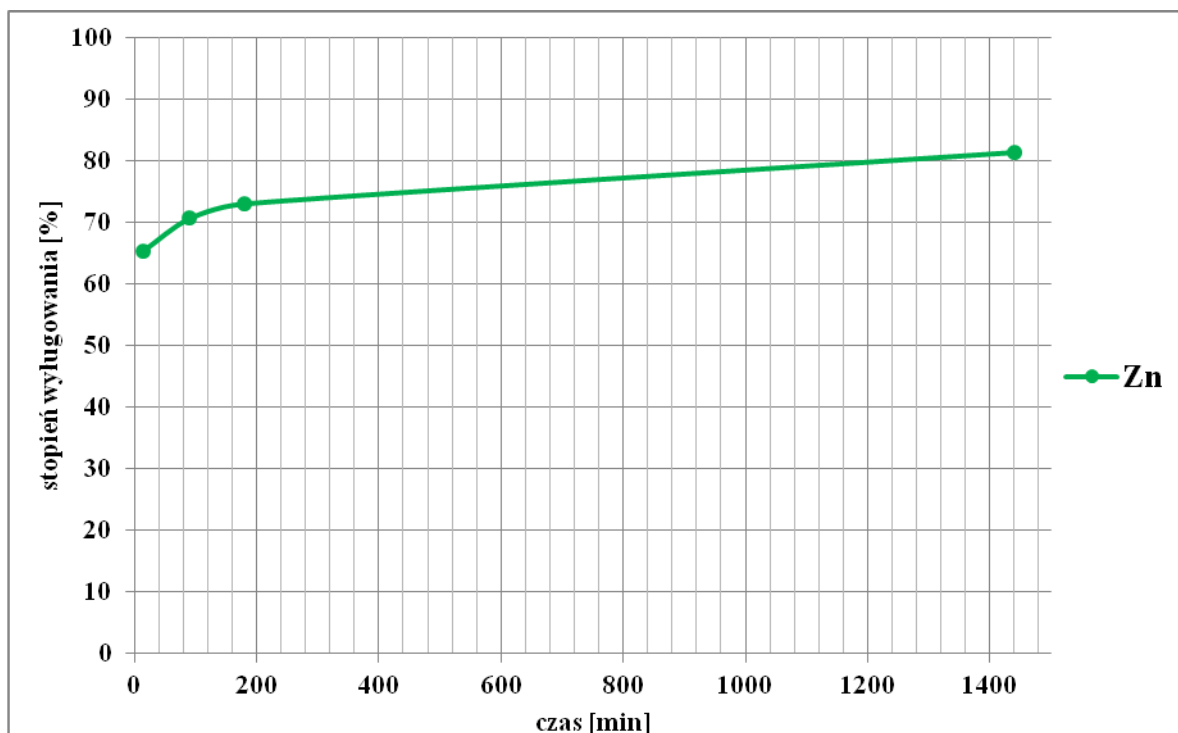
Metal		Cu	Fe	Zn	Sn
<b>Próbka wyjściowa</b>	Zawartość [mg]	585	26,49	11,75	14,39
<b>Roztwór VIA</b>		272	14,85	7,68	5,77
<b>Roztwór VIB</b>		278	17,02	8,30	6,31
<b>Roztwór VIC</b>		295	17,25	8,58	7,105
<b>Roztwór VID</b>		272	21,68	9,56	8,04
<b>Próbka stała VID</b>		289	9,24	3,16	7,29
<b>VIA</b>	Stopień wylugowania [%]	46,53	56,06	65,40	40,06
<b>VIB</b>		47,51	64,25	70,64	43,85
<b>VIC</b>		50,52	65,12	73,07	49,36
<b>VID</b>		46,57	81,85	81,41	55,87



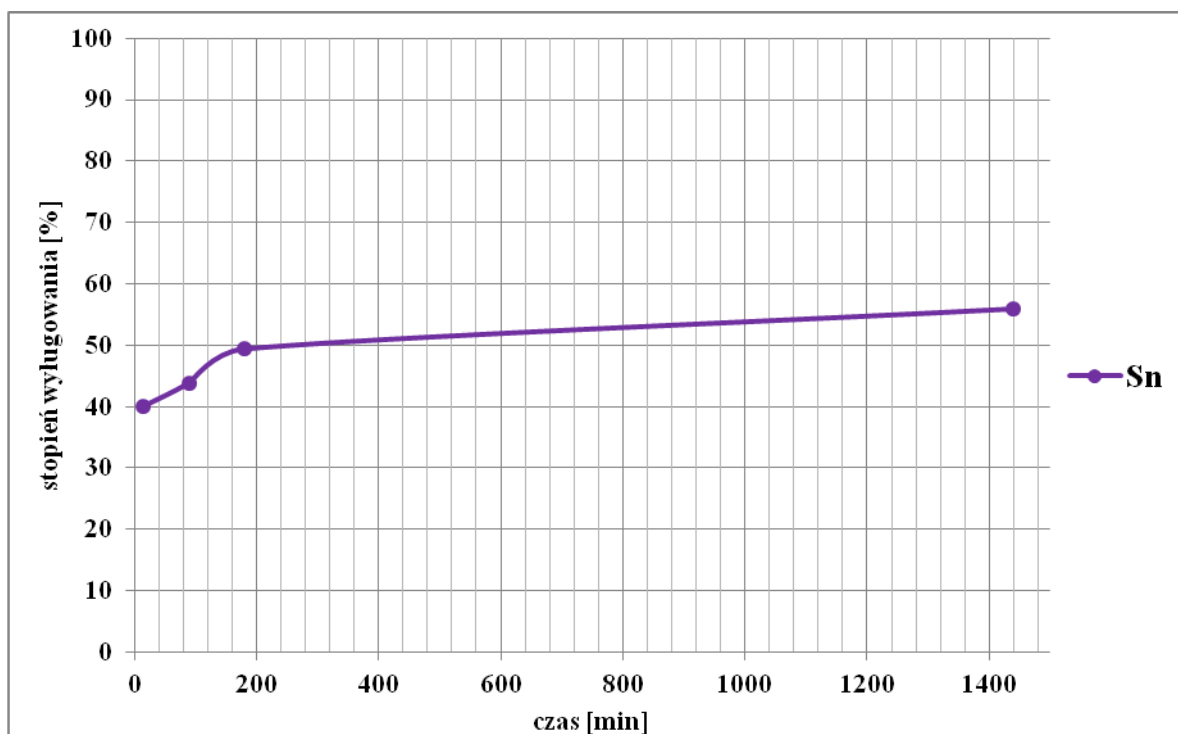
*Rysunek IV-67. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby VI (50%, 40°C).*



*Rysunek IV-68. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby VI (50%, 40°C).*



*Rysunek IV-69. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby VI (50%, 40°C).*



*Rysunek IV-70. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby VI (50%, 40°C).*

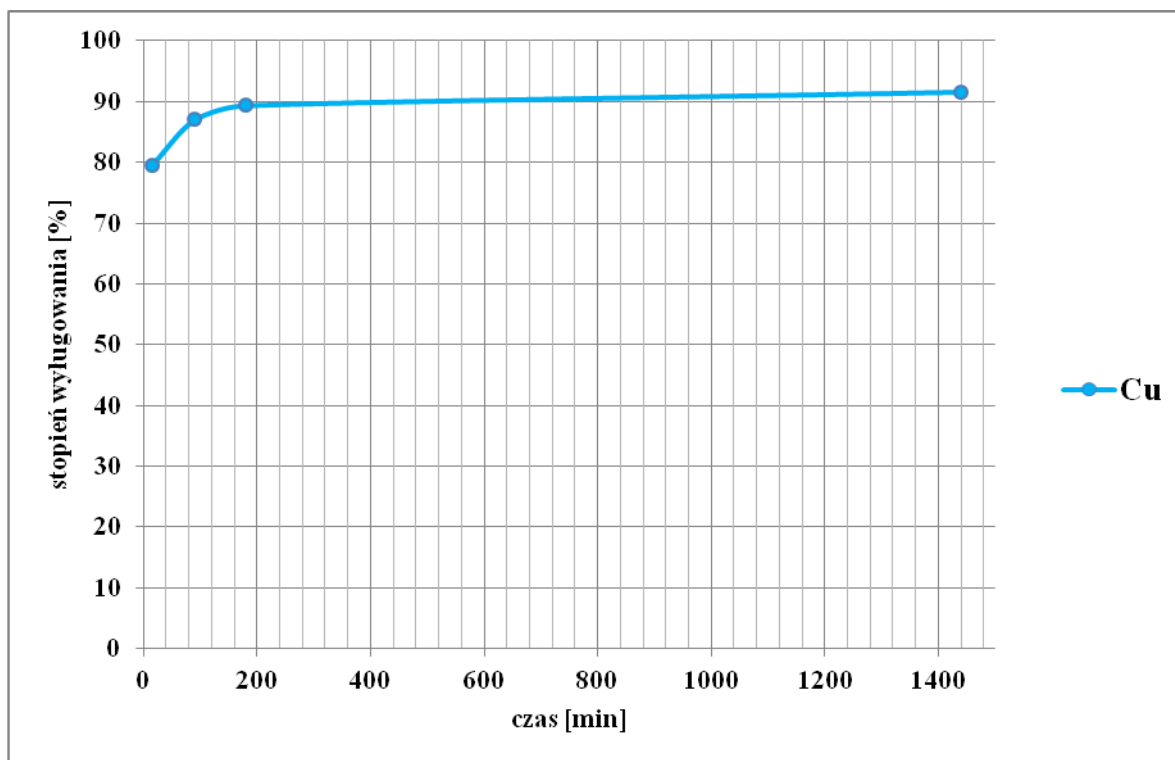
W przypadku próby VII (Tab. IV-49, Rys. IV-71 - Rys. IV-74), gdzie zastosowano jako docelowe stężenie kwasu siarkowego (VI) 50% oraz temperaturę 65°C, dla miedzi zaobserwowano stopniowy wzrost jego wylugowania w czasie, aż do osiągnięcia wartości 91,61% po 24h (VIID). Jednak dalsze prowadzenie procesu ekstrakcji po 130 min (VIIB) nie przynosi znaczącego wzrostu stopnia wylugowania dla miedzi, po 24h następuje wzrost o ok. 4%. Natomiast w przypadku żelaza, cynku i cyny następuje stopniowy wzrost ich wylugowania do 220 min, gdzie uzyskano najwyższe wartości, wynoszące 77,23% dla Fe, 92,64% dla Zn oraz 80,92% dla Sn. Jednak po 24h otrzymano niższe stopnie ekstrakcji, w porównaniu do etapu po 220 min, dla żelaza i cyny o ok. 4%, co może świadczyć o błędzie analitycznym lub nierównomierności próbki wyjściowej. Natomiast w przypadku cynku uzyskano po 24h stopień wylugowania niższy o ok. 8%, co było spowodowane efektem aglomeracji i wytracania tego metali z roztworu.

Uzyskane wyniki potwierdzają, iż prowadzenie procesu przez 24h nie przynoszą znaczących korzyści, a wystarczającą efektywność procesu uzyskuje się po 220 min, a w przypadku miedzi i żelaza można zaprzestać proces po 130 min (VIIB). Ponadto okazuje się, że zastosowanie wyższej temperatury w wysokości 65°C przy stężeniu kwasu siarkowego (VI) 50%, w porównaniu do temperatury 40°C, powoduje znaczący wzrost stopnia wylugowania dla miedzi (o ok. 40%), cyny (o ok. 25%) oraz cynku (o ok. 10%). Natomiast otrzymane stopnie ekstrakcji dla żelaza w obydwu temperaturach były podobne.

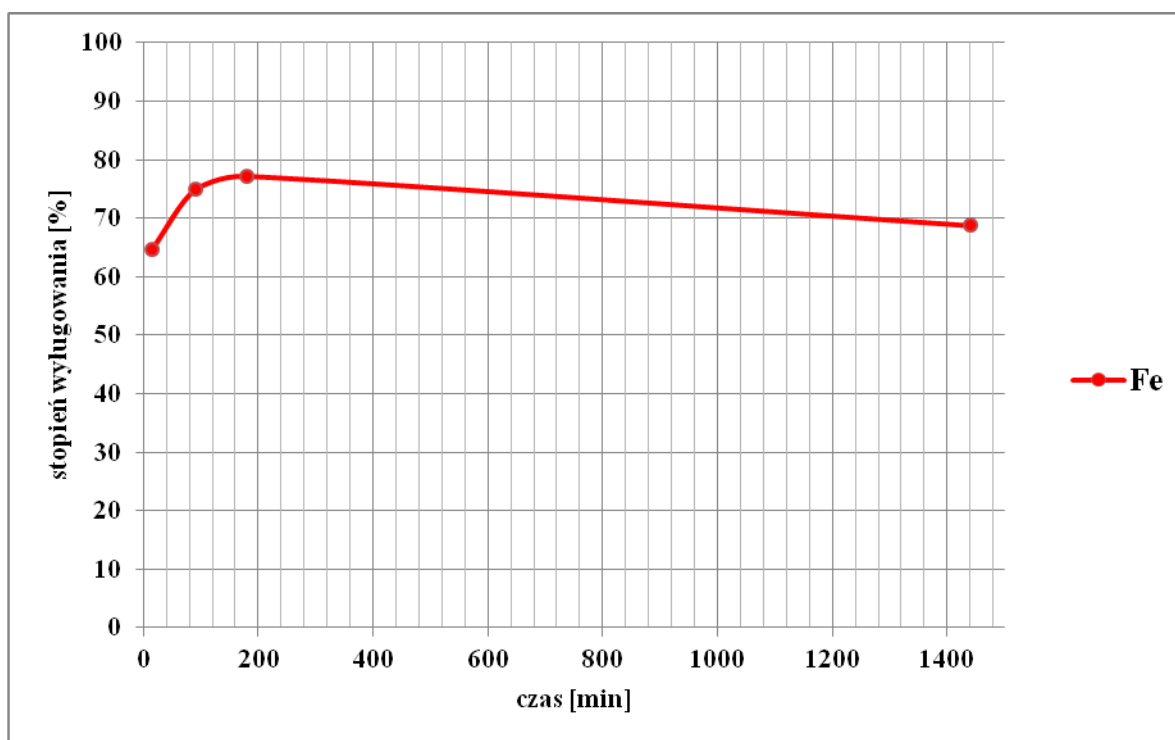
*Tabela IV-49. Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby VII (50%, 65°C).*

Metal		Cu	Fe	Zn	Sn
<b>Próbka wyjściowa</b>	<b>Zawartość [mg]</b>	499	27,79	13,27	13,46
<b>Roztwór VIIA</b>		397	18,00	9,33	7,49
<b>Roztwór VIIB</b>		434	20,82	10,98	9,41
<b>Roztwór VIIC</b>		446	21,46	12,29	10,89
<b>Roztwór VIID</b>		457	19,12	10,7	10,28
<b>Próbka stała VIID</b>		52,94	6,33	0,98	2,57
<b>VIIA</b>	<b>Stopień wylugowania [%]</b>	79,57	64,78	70,31	55,68
<b>VIIB</b>		87,03	74,92	82,74	69,91
<b>VIIC</b>		89,39	77,23	92,64	80,92
<b>VIID</b>		91,61	68,81	80,66	76,39

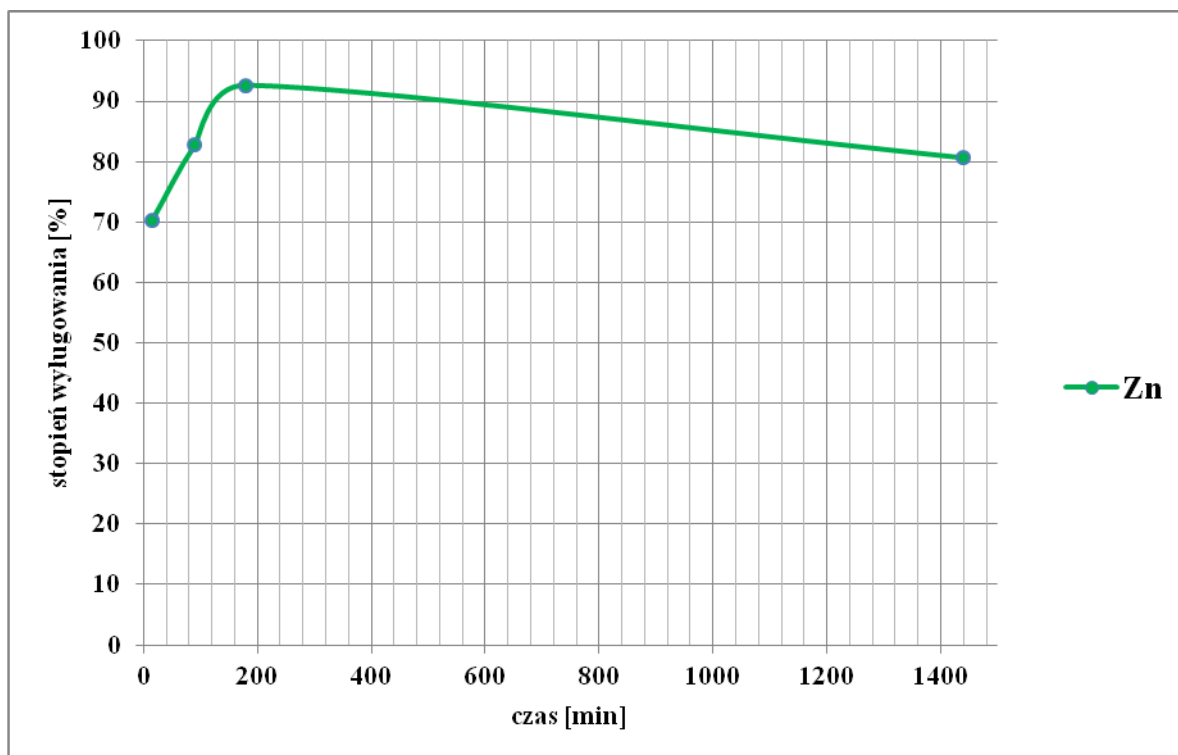




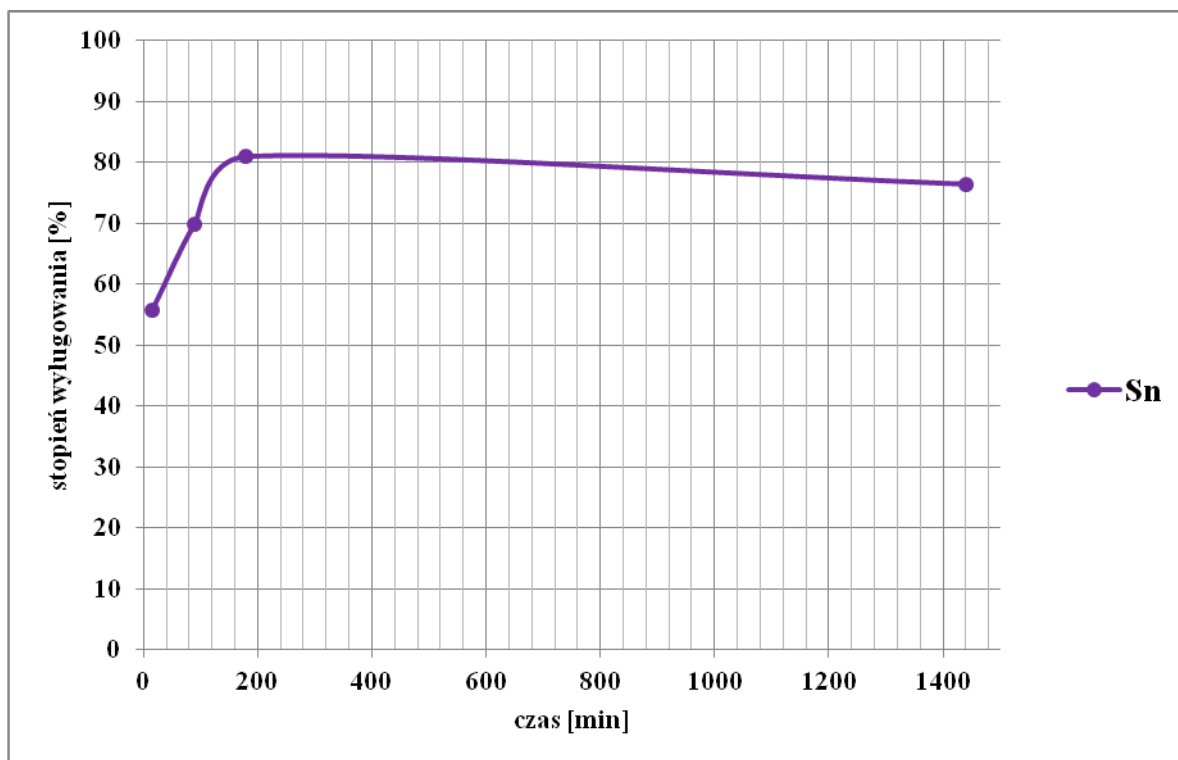
*Rysunek IV-71. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby VII (50%, 65°C).*



*Rysunek IV-72. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby VII (50%, 65°C).*



*Rysunek IV-73. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby VII (50%, 65°C).*



*Rysunek IV-74. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby VII (50%, 65°C).*

#### 4.3.2. Wnioski szczegółowe

Przeprowadzone siedem prób czteroetapowych ekstrakcji, materiału stałego otrzymanego w wyniku eksperymentu III, z zastosowaniem kwasu siarkowego (VI) w różnych warunkach pozwoliło na uzyskanie zróżnicowanych stopni wyługowania, niższych w porównaniu do wcześniejszych wyników prezentowanych w rozdziale IV - 4.2 niniejszej pracy doktorskiej. Spowodowane to było faktem, iż otrzymany materiał stały zawierał części niedopalone w procesie termicznej utylizacji, co potwierdziła przeprowadzona analiza XRD. Zatem należy wywnioskować, iż sposób prowadzenia termicznej utylizacji obwodów drukowanych ma znaczący wpływ na późniejszą efektywność procesów ekstrakcji.

W większości przeprowadzonych prób ekstrakcji prowadzenie tego procesu przez 24h jest zbędne, ponieważ zazwyczaj tak długi czas ługowania nie poprawia znacząco otrzymanych wyników, a także w niektórych przypadkach powoduje efekt aglomeracji i wytrącania wybranych metali z roztworu. Dlatego też w pełni wystarczającym czasem prowadzenia ekstrakcji okazało się 220 min, tj. ługowanie przez 40 min w stężonym 95% roztworze kwasu siarkowego (VI) oraz 180 min po rozcieńczeniu kwasu do zakładanego stężenia.

Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla metody późniejszego rozcieńczania z zastosowaniem kwasu siarkowego (VI) o stężeniu docelowym 40% w warunkach temperaturowych 65°C, gdzie stopnie wyługowania wyniosły dla miedzi 76,56%, żelaza 71,67%, cynku 91,89% oraz cyny 97,40%. W porównaniu z zastosowanymi niższymi temperaturami i stężeniami H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w pozostałych próbach ekstrakcji (próby I-IV), zauważono iż w przypadku warunków zastosowanych w próbie V uzyskano najwyższy stopień wyługowania dla miedzi, większy o ok. 20%.

Zastosowanie stężenia kwasu siarkowego (VI) wynoszącego 50% i temperatury 65°C pozwoliło na otrzymanie najwyższego wśród przeprowadzonych prób stopnia wyługowania dla miedzi, wynoszącego 91,61%, jednak dla pozostałych analizowanych metali wyługowanie było znacznie niższe niż w próbie V (40%, 65°C).

## **5. WZBOGACANIE MAGNETYCZNE PRODUKTÓW STAŁYCH OTRZYMANÝCH PO PROCESIE TERMICZNEJ UTYLIZACJI ODPADÓW TELEKOMUNIKACYJNYCH W REAKTORZE FLUIDYZACYJNYM**

### **5.1. Przebieg procesu oraz dyskusja wyników**

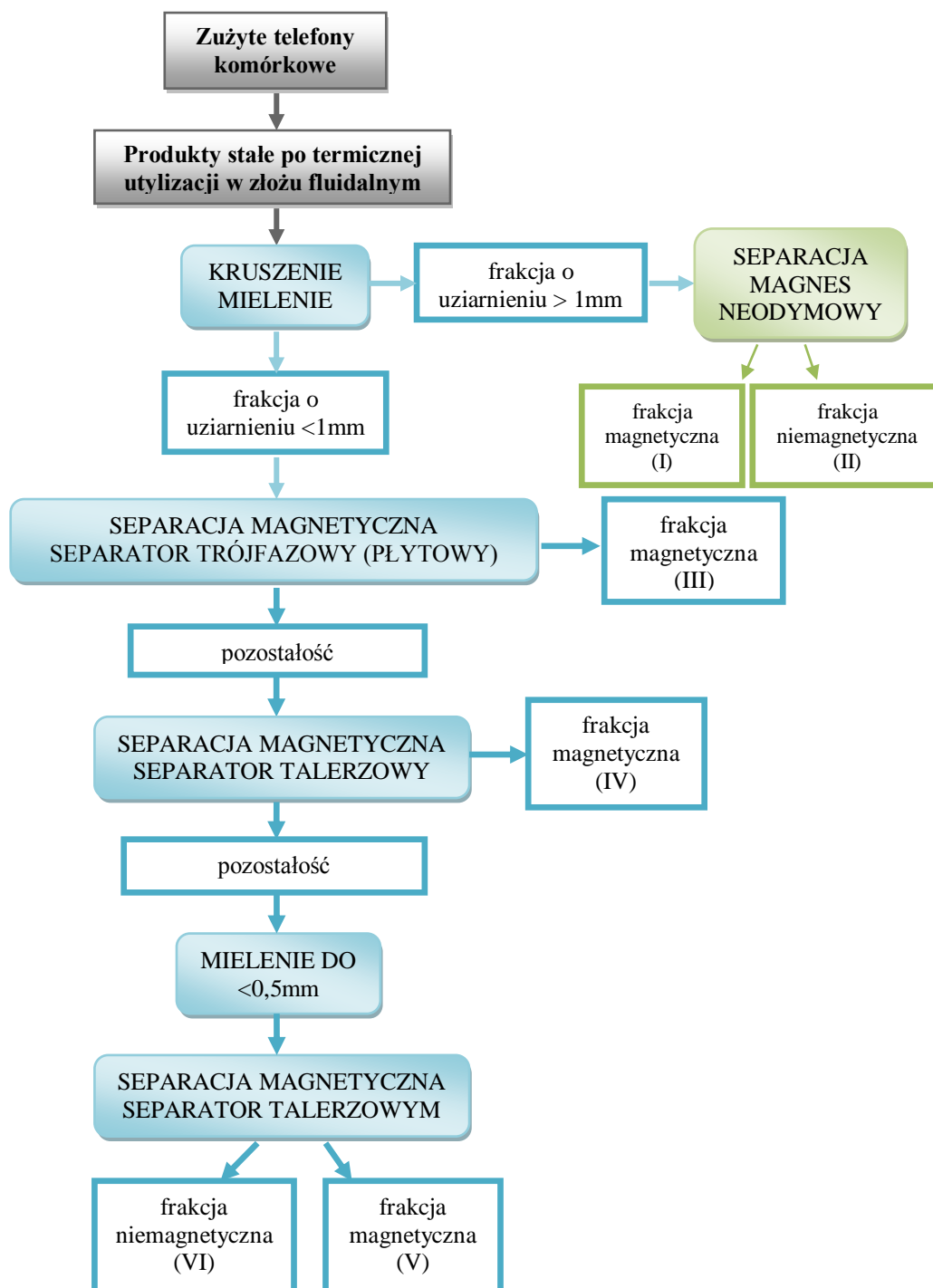
Przeprowadzenie badań nad metodami mechanicznymi, tj. magnetycznymi, odzysku wybranych metali miało na celu sprawdzenie sposobu najczęściej stosowanego w przemyśle i prezentowanego w dostępnej literaturze naukowej. Metody mechaniczne są dotychczas stosowane jako podstawowa metoda obróbki odpadów elektronicznych. Jednak w prezentowanej pracy wzbogacanie magnetyczne zostało zastosowane do rozdziału materiałów kruchych, uzyskanych po procesie termicznej utylizacji zużytych sprzętów telekomunikacyjnych, tj. telefony komórkowe, w reaktorze fluidyzacyjnym.

Materiał wyjściowy stanowiło 10 zużytych telefonów komórkowych. Początkowo przeprowadzono demontaż mechaniczny telefonów, oddzielono baterie oraz podzielono uzyskany materiał na mniejsze fragmenty za pomocą gilotyny, a następnie przeprowadzono proces termicznej utylizacji w reaktorze fluidyzacyjnym (analogicznie jak eksperyment IV), w wyniku którego uzyskano kruche produkty stałe, stanowiące materiał badań separacji magnetycznej.

Produkty stałe po termicznej obróbce w złożu fluidalnym poddano procesowi kruszenia oraz mielenia, w wyniku czego otrzymano dwa materiały o uziarnieniu poniżej 1 mm oraz powyżej 1 mm. Następnie obydwie materiały poddano procesom separacji, próbkę powyżej 1 mm rozdzielano za pomocą magnesu neodymowego, natomiast próbkę poniżej 1 mm poddano dwustopniowej separacji za pomocą separatora trójfazowego (płytkowego) oraz separatora talerzowego (taśmowego). Po procesach rozdziału materiału o uziarnieniu poniżej 1 mm uzyskano dwie frakcje magnetyczne oraz frakcję niemagnetyczną. Tę ostatnią zmielono do poniżej 0,5 mm, a następnie poddano procesowi rozdziału na separatorze talerzowym. Schemat przeprowadzonych badań przedstawiono na rysunku IV-75.





Kilkuetapowy proces wzbogacania magnetycznego pozwolił na uzyskanie poszczególnych frakcji o różnych masach, co zostało przedstawione w tabeli IV-50. Z materiału o uziarnieniu poniżej 1 mm po przeprowadzeniu rozdzielania na separatorze płytkowym oraz talerzowym otrzymano trzy frakcje magnetyczne o łącznej masie 44,9 g i frakcję niemagnetyczną o masie 207,7 g. Ponadto mimo wielokrotnie przeprowadzonych procesów kruszenia i mielenia z pierwotnego materiału uzyskano również frakcję

o uziarnieniu powyżej 1 mm, której masa wyniosła 70,4 g. Po przeprowadzeniu procesu separacji za pomocą magnesu neodymowego uzyskano z frakcji materiał magnetyczny o masie 27,2 g oraz niemagnetyczny o masie 43,2 g.



*Rysunek IV-75. Schemat procesu wzbogacania magnetycznego stałych produktów po procesie termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym.*

*Tabela IV-50. Frakcje uzyskane po procesach wzbogacania magnetycznego produktów stałych otrzymanych po procesie termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym.*

L.p.	Separacja	Frakcja	Uziarnienie [mm]	Masa [g]	Zdjęcie
<b>1</b>	Próbka po kruszeniu i rozdzieleniu na sitach		powyżej 1	70,4	
<b>1a</b>	Magnes neodymowy	Magnetyczna (I)		27,2	
<b>1b</b>		Niemagnetyczna (II)		43,2	
<b>2</b>	Próbka po kruszeniu i rozdzieleniu na sitach		poniżej 1	263,2	
<b>2a</b>	Trójfazowa	Magnetyczna (III)		2,5	
<b>2b</b>	Talerzowa	Magnetyczna (IV)		19,8	
<b>2c</b>	Talerzowa	Magnetyczna (V)	poniżej 0,5	22,6	
		Niemagnetyczna (VI)		207,7	

Następnie w celu określenia składu chemicznego i elementarnego oraz stopnia separacji wybranych pierwiastków dla każdej z frakcji przeprowadzono analizy metodą spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP) oraz rentgenografii proszkowej (XRD), których wyniki zostały przedstawione w tabelach IV-51 - IV-53.

Analiza elementarna wykazała, że największa ilość pierwiastków ferromagnetycznych znajdowała się w materiale o uziarnieniu powyżej 1 mm. We frakcji magnetycznej (I) uzyskanej po wzbogaceniu magnezem neodymowym stopień separacji był równy 85,7% dla żelaza, 70,7% dla kobaltu, a także 89,5% dla manganu (parramagnetyk), 21,3% dla tytanu oraz 21,0% dla molibdenu. Natomiast we frakcji niemagnetycznej (II) stopień separacji wyniósł 94,9% dla strontu, 72,6% dla cynku, 62,5% dla molibdenu, 54,1% dla chromu, 40,7% dla miedzi oraz 39,0% dla cyny.

Uzyskane wyniki wykazały, że separacja płytowa (trójfazowa) najefektywniej wydzieliła bardzo cenny pierwiastek ziem rzadkich, jakim jest neodym, którego stopień separacji był równy 66,6%. W tej frakcji magnetycznej (III) uzyskano również stopień separacji równy 8,27% dla kobaltu oraz 5,23% dla żelaza.

W efekcie drugiego etapu wzbogacania magnetycznego na separatorze talerzowym otrzymano stopień separacji we frakcji dla neodymu 31,3%. Łączny stopień cztero-etapowego wzbogacania magnetycznego próbki o uziarnieniu poniżej 1 mm i powyżej 1 mm wynosi 81,9% dla Co, 96,6% dla Fe oraz 99,2% Nd. Dodatkowo analizy rentgenografii proszkowej (XRD) wykazały całkowite wydzielenie neodymu w postaci stopu  $Fe_{14}Nd_2B$ , którego zawartość we frakcji magnetycznej po separacji płytowej wyniosła 31,4%, a także żelaza w postaci Fe - 57,3% (frakcja magnetyczna I),  $Fe_3O_4$  - 25,7% (frakcja magnetyczna III) i CuFe - 3% (frakcja magnetyczna IV).

Natomiast frakcja niemagnetyczna uzyskana po czteroetapowym wzbogacaniu magnetycznym wykazała najwyższe stopnie separacji dla cyny 90,8%, złota 86,9%, miedzi 88,2%, srebra 81,4%, glinu 72,07% oraz ołowiu 78,0%.

Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, iż wystarczająca jest separacja tego typu materiałów o uziarnieniu poniżej 1 mm, a dodatkowe rozdrobnienie do poniżej 0,5mm nie jest konieczne.

*Tabela IV-51. Zawartość wybranych pierwiastków (ICP-MS) w poszczególnych frakcjach po procesie wzbogacania magnetycznego produktów stałych otrzymanych po termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym.*

Pierwiastek	Zawartość pierwiastka we frakcji [mg]						
	0	I	II	III	IV	V	VI
<b>Cu</b>	79462	2258	32358	77,6	3010	4048	37710
<b>P</b>	16766	230	3513	18,1	851	1146	11008
<b>Fe</b>	27247	23344	764	1425	1416	135	164
<b>Ni</b>	5306	1460	1631	285	992	179	759
<b>Ba</b>	2022	0,37	1,21	75,7	1025	173	747
<b>Al</b>	1805	18,3	68,1	0,001	230	256	1233
<b>Pb</b>	1192	0,023	1,53	6,96	115	139	929
<b>Sn</b>	1620	113	631	3,23	32,2	1,18	839
<b>Zn</b>	3123	169	2268	74,0	134	84,2	394
<b>Nd</b>	508	1,58	0,079	338	159	5,22	3,99
<b>B</b>	344	0,052	0,093	13,0	25,1	41,8	264
<b>Au</b>	197	2,32	6,47	0,876	15,3	7,19	164
<b>Sr</b>	10370	448	9840	3,63	35,9	6,28	36,6
<b>Cr</b>	249	33,0	135	20,9	49,1	3,25	8,09
<b>Mn</b>	2127	1903	156	4,19	51,8	4,45	7,05
<b>Ti</b>	60,0	12,8	1,70	7,94	8,15	3,82	25,8
<b>Co</b>	205	145	33,2	16,9	4,71	1,29	3,80
<b>Ag</b>	12,0	0,026	0,056	0,18	1,51	0,47	9,47
<b>As</b>	14,0	0,92	5,68	0,001	1,17	0,35	5,85
<b>Mo</b>	19,0	3,89	11,6	0,46	0,31	0,14	2,15

0 - materiał wyjściowy uzyskany po termicznej obróbce telefonów komórkowych w złożu fluidalnym; I - frakcja magnetyczna (>1 mm), po separacji magnezem neodymowym; II - frakcja niemagnetyczna (>1 mm), po separacji magnezem neodymowym; III - frakcja magnetyczna (<1mm), po wzbogaceniu na separatorze trójfazowym; IV, V - frakcja magnetyczna <1mm (IV), <0,5mm (V), po wzbogaceniu na separatorze talerzowym, VI - frakcja niemagnetyczna (<0,5mm), po wzbogaceniu na separatorze talerzowym.



**Tabela IV-52.** *Stopień separacji wybranych pierwiastków w poszczególnych frakcjach po procesie wzbogacania magnetycznego produktów stałych otrzymanych po termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym.*

Pierwiastek	Stopień separacji we frakcji [%]					
	I	II	III	IV	V	VI
<b>Cu</b>	2,84	40,7	0,10	3,79	5,09	47,5
<b>P</b>	1,37	21,0	0,11	5,07	6,83	65,7
<b>Fe</b>	85,7	2,80	5,23	5,20	0,49	0,60
<b>Ni</b>	27,5	30,7	5,37	18,7	14,3	3,38
<b>Ba</b>	0,02	0,06	3,74	50,7	8,54	36,9
<b>Al</b>	1,02	3,77	0,00	12,7	14,2	68,3
<b>Pb</b>	0,002	0,13	0,58	9,69	11,7	77,9
<b>Sn</b>	6,97	39,0	0,20	1,99	0,07	51,8
<b>Zn</b>	5,41	72,6	2,37	4,28	2,70	12,6
<b>Nd</b>	0,31	0,02	66,6	31,3	1,03	0,79
<b>B</b>	0,02	0,03	3,78	7,29	12,2	76,7
<b>Au</b>	1,18	3,29	0,45	7,80	3,66	83,6
<b>Sr</b>	4,32	94,9	0,04	0,35	0,06	0,35
<b>Cr</b>	13,2	54,1	8,39	19,7	1,30	3,24
<b>Mn</b>	89,5	7,34	0,20	2,43	0,21	0,33
<b>Ti</b>	21,3	2,82	13,2	13,5	6,35	42,8
<b>Co</b>	70,7	16,2	8,27	2,30	0,63	1,86
<b>Ag</b>	0,22	0,48	1,53	12,9	4,01	80,9
<b>As</b>	6,56	40,7	0,005	8,39	2,49	41,9
<b>Mo</b>	21,0	62,5	2,47	1,66	0,77	11,6

*I - frakcja magnetyczna (>1 mm), po separacji magnezem neodymowym; II - frakcja niemagnetyczna (>1 mm), po separacji magnezem neodymowym; III - frakcja magnetyczna (<1mm), po wzbogaceniu na separatorze trójfazowym; IV, V - frakcja magnetyczna <1mm (IV), <0,5mm (V), po wzbogaceniu na separatorze talerzowym, VI - frakcja niemagnetyczna (<0,5mm), po wzbogaceniu na separatorze talerzowym.*

*Tabela IV-53. Zidentyfikowane fazy krystaliczne (XRD) w poszczególnych frakcjach po wzbogacaniu magnetycznym produktów stałych otrzymanych po procesie termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym.*

Frakcja	Zidentyfikowane fazy krystaliczne				
	Si	Cu	Fe	Sn	Inne
<b>I</b> Magnetyczna >1mm Separator neodymowy	-	Cu - 42,2%	Fe - 57,3%	-	W - 0,5%
<b>II</b> Niemagnetyczna >1mm Separator neodymowy	Si 1,1%	Cu - 46,5% Cu (Zn) - 23,9% Cu (Pb, Sn, Zn) 11,3%	-	-	Al - 13,6% C - 3,6%
<b>III</b> Magnetyczna <1mm Separator płytkowy	-	-	Fe <sub>14</sub> Nd <sub>2</sub> B 31,4% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 25,7%	SnO <sub>2</sub> 5,7%	Ni - 37,2%
<b>IV</b> Magnetyczna <1mm Separator taśmowy	SiO <sub>2</sub> 62,3%	Cu <sub>2</sub> O - 8,9% CuO - 4,8% Cu - 5,6%	CuFe 3,0%	SnO <sub>3</sub> Sr 2,7% SnO <sub>2</sub> 2,2%	BaTiO <sub>3</sub> 10,6%
<b>V</b> Magnetyczna <0,5mm Separator taśmowy	SiO <sub>2</sub> 61,0%	Cu <sub>2</sub> O - 25,3% Tl <sub>0,01</sub> Cu <sub>3,99</sub> 6,7% CuO - 3,6% CuGaTe <sub>2</sub> 1,4%	-	SnO <sub>2</sub> 2,2%	-
<b>VI</b> Niemagnetyczna <0,5mm Separator taśmowy	SiO <sub>2</sub> 59,8%	Cu <sub>2</sub> O - 29,4% Tl <sub>0,01</sub> Cu <sub>3,99</sub> 5,1% CuO - 2,1%	-	SnO <sub>2</sub> 3,5%	-

Uzyskane fazy krystaliczne metodą rentgenografii proszkowej (XRD) wskazują na obecność w każdej frakcji o uziarnieniu  $<1$  mm kasyterytu  $\text{SnO}_2$ , której zawartość mieści się w zakresie od 2,2% (frakcje magnetyczne po separatorze talerzowym) do 5,7% (frakcja magnetyczna po separatorze płytowym). Również w każdej frakcji ( $<1$  mm), z wyjątkiem magnetycznej po separatorze płytowym, wykazana została obecność kwarcu  $\text{SiO}_2$  w zakresie od 59,8% do 62,3%. Natomiast miedź jaką zidentyfikowano w uzyskanych frakcjach występowała w postaci metalicznej Cu (5,6% we frakcji IV), Cu (46,5%, we frakcji II), Cu z domieszką Zn (23,9%, we frakcji II), Cu z domieszką Pb, Sn, Zn (11,3%, we frakcji II), tlenkowej (kupryt  $\text{Cu}_2\text{O}$  od 8,9% we frakcji IV do 29,4% we frakcji VI, tenoryt  $\text{CuO}$  od 2,1% we frakcji VI do 4,8% we frakcji IV),  $\text{Tl}_{0,01}\text{Cu}_{3,99}$  w zakresie od 5,1% (frakcja VI) do 6,7% (frakcja V) oraz  $\text{CuGaTe}_2$  we frakcji magnetycznej V (1,4%).

## 5.2. Wnioski szczegółowe

Przeprowadzony proces termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych w reaktorze fluidyzacyjnym pozwolił na uzyskanie wyjściowego materiału do wzbogacania magnetycznego, który okazał się być materiałem kruchym, dzięki czemu możliwe było jego zmielenie do zamierzonego uziarnienia. Jednak ok. 21% materiału poddanego rozdrobnieniu nie udało się zmielić do oczekiwanego rozmiaru, co było spowodowane występowaniem w materiale litych fragmentów metalicznych, pochodzących z obudów telefonów komórkowych.

Wzbogacanie magnetyczne materiału o uziarnieniu powyżej 1 mm i poniżej 1 mm z wykorzystaniem magnezu neodymowego ( $>1$  mm) oraz separatora płytowego (trójfazowego) i taśmowego ( $<1$  mm) pozwoliło na uzyskanie we frakcjach magnetycznych łącznego stopnia separacji 81,9% dla kobaltu, 96,6% dla żelaza i 99,2% dla neodymu. Stąd można wywnioskować, iż do przeprowadzenia efektywnego wzbogacania magnetycznego tego typu materiałów wystarczające uziarnienie wynosi poniżej 1 mm. W wyniku separacji płytowej uzyskano neodym w postaci stopu  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  (31,4%), który stanowi jeden z najlepszych materiałów stosowanych do wytwarzania magnesów trwałych.

Frakcja niemagnetyczna, uzyskana w wyniku przeprowadzenia wzbogacania magnetycznego, zawiera ilości porównywalne do materiału wyjściowego dla cyny (90,8%), złota (86,9%), miedzi (88,2%), srebra (81,4%).

Separacja magnetyczna za pomocą magnesu neodymowego, separatora płytowego (trójfazowego) oraz talerzowego pozwoliła na efektywne rozdzielanie składników ferromagnetycznych (Co, Fe, Nd) od niemagnetycznych (Cu, Sn, Au, Ag).

## V. WNIOSKI OGÓLNE

Przeprowadzone badania procesu termicznej utylizacji wybranych odpadów elektronicznych, tj. zużyte obwody drukowane, pochodzące ze sprzętu informatycznego oraz sprzęt telekomunikacyjny, wykazały, że proces ten może być prowadzony w reaktorze ze stacjonarnym, pęcherzowym złożem fluidalnym w sposób autotermiczny, mający charakter periodyczny.

Proces ten umożliwia usunięcie części palnej (organicznej) z odpadów elektronicznych oraz wydzielenie części niepalnej, którą stanowią metale, ich tlenki oraz inne nieorganiczne wypełniacze laminatów oraz elementów elektronicznych.

Przeprowadzone badania wykazały, iż najkorzystniejsze warunki termicznej obróbki to: temperatura w zakresie 750-950°C, nadmiar powietrza w stosunku do gazu LPG, wynoszący ok. 1,4, masa pojedynczego odpadu elektronicznego, wynosząca poniżej 10 g, czas przebywania pojedynczego odpadu w złożu, wynoszący 3 min.

Analizy składu gazów w spalinach pozwalają stwierdzić, iż termiczna utylizacja odpadów elektronicznych w złożu fluidalnym generuje wysokie stężenie CO (do 243 mg/g) oraz LZO (do 84,4 mg/g), a także znaczącą ilość składników kwaśnych, tj. HCl, HBr, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>. Dlatego w przypadku prowadzenia procesu na szerszą skalę przemysłową konieczne będzie zastosowanie systemu odpylającego spaliny oraz oczyszczającego ze składników kwaśnych, a także dopalenie gazów w komorze dopalającej, termicznej lub katalitycznej w celu obniżenia zawartości związków organicznych w spalinach.

W efekcie przeprowadzonych procesów termicznej utylizacji wybranych odpadów elektronicznych uzyskano średni ubytek masy w zakresie ok. 22-43%. Otrzymane produkty stałe okazały się być materiałami bardzo kruchymi, których proces homogenizacji z zastosowaniem młyna był prosty w realizacji.

Analizy otrzymanych produktów stałych pozwalają stwierdzić, iż materiały uzyskane ze zużytych obwodów drukowanych, pochodzących z telefonów komórkowych, wykazują znacznie większą zawartość metaliczną (64,07%) niż materiały otrzymane ze zużytych obwodów drukowanych, pochodzących ze sprzętu informatycznego (31,66-41,04%). Ponadto wykazano zawartość dominującą miedzi, której ilość jest kilkukrotnie wyższa w materiale po termicznej obróbce zużytych obwodów drukowanych z telefonów komórkowych, niż pochodzących ze sprzętu informatycznego. Określono również, iż produkty stałe zawierają znaczące ilości takich pierwiastków jak Al, Fe, Pb, Zn, Sn, Ni, których zawartości mieściły się w zakresie od 0,106% do 3,01%.

Przeprowadzone badania procesu ekstrakcji w środowisku kwaśnym i zasadowym, produktów stałych otrzymanych po procesie termicznej utylizacji zużytych obwodów drukowanych, pochodzących ze sprzętu informatycznego, pozwala stwierdzić, iż tego typu materiały można w sposób prosty i skuteczny ługować, a otrzymany roztwór metali (Cu, Zn, Sn, Ni, Fe, Cr, Ti) może być bezpośrednim surowcem dla hydrometalurgicznych technologii ich rozdziału.

Można stwierdzić, iż najkorzystniejsze warunki roztwarzania w kwasie siarkowym (VI), wykorzystującym metodę późniejszego rozcieńczania występują przy stężeniu tego kwasu mieszczącym się w granicach 40-50%, przy zastosowaniu czasu ekstrakcji ok. 3h i zakresie temperatury 60-80°C. Wykazano, że stosując tą metodę uzyskuje się równie dobry stopień wyługowania dla metali Cu, Fe, Zn, Sn, Ni, Cr, Ti, Mn, jak w przypadku wody królewskiej, co w aspekcie ekologii i ekonomii jest niezwykle korzystne.

Jednak niezbędnym czynnikiem jest wcześniejsze skuteczne usunięcie części organicznych z materiałów poprzez proces termicznej utylizacji, ponieważ pozostałość organiczna w materiale poddawany procesowi chemicznej obróbki ma niekorzystny wpływ na uzyskiwany odzysk metali.

Przeprowadzone badania procesu wzbogacania magnetycznego, produktów stałych otrzymanych po procesie termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych, pozwala stwierdzić, iż jest to metoda prosta i skuteczna w zastosowaniu do separacji tego typu materiałów.

Wykazano, iż do przeprowadzenia efektywnego wzbogacania magnetycznego tego typu materiałów wystarczające uziarnienie wynosi poniżej 1 mm. Separacja magnetyczna za pomocą magnesu neodymowego, separatora płytowego (trójfazowego) oraz talerzowego pozwoliła na efektywne rozdzielenie składników ferromagnetycznych (Co, Fe, Nd) od niemagnetycznych (Cu, Sn, Au, Ag). Ponadto w wyniku separacji płytowej uzyskano neodym w postaci stopu  $Fe_{14}Nd_2B$  (31,4%), który stanowi jeden z najlepszych materiałów stosowanych do wytwarzania magnesów trwałych.

## VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] Pikoń K., *The future of electronic waste management in Poland*. Archives of Waste Management and Environmental Protection., 10, 27-42, 2008.
- [2] Kozłowski J., Czyżyk H., *Odzysk metali ze złomu elektronicznego i elektrotechnicznego na urządzeniach strzępiących i separujących*. Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Teoretyczne i Praktyczne Problemy Zagospodarowania Odpadów Hutniczych”, AGH, Zakopane 20-22 czerwca 2002r.
- [3] Kozłowski J., Czyżyk H., *Przerób złomu elektronicznego i elektrotechnicznego metoda granulacji i separacji powietrzno-sitowej*. Materiały konferencyjne XI Seminarium Naukowego „Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej”, Katowice 16 maja 2003 r.
- [4] Pikoń K., *Najlepsza Dostępna Technika (BAT ), a polityka zrównoważonego rozwoju*. Archives of Waste Management and Environmental Protection, 3, 37-44, 2006.
- [5] Khatriwal D. S., Kraeuchi P., Widmer R., *Producer responsibility for e-waste management: key issues for consideration e learning from the Swiss experience*. Journal of Environmental Management, 90, 153-165, 2009.
- [6] Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E.Y., Devenci H., *Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling*. Minerals Engineering, 25, 28-37, 2012.
- [7] Divom V. , *Zarządzanie elektroodpadami w Bułgarii*. Recykling, 97/1, 25, 2009.
- [8] Petranikova M., *Treatment of End of Life Computers*. Diploma work, Technical University of Kosice, Slovakia, 2008.
- [9] <http://www.thehindu.com/sci-tech/technology/europes-electronic-waste-has-become-africas-burden/article5038691.ece> - strona internetowa  
dostęp dnia 19.08.2013r.
- [10] *Funkcjonowanie i nieprawidłowości w systemie zarządzania użytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym (ZSEE) w Polsce*. Instytut Badań Nad Gospodarką Rynkową, Warszawa, Marzec 2010.
- [11] Drechsel C.H., *Mechanical Processes for Recycling Waste Electric and Electronic Equipment with the Rotor shredder and Rotor Impact Mill*. Aufbereitungs Technik, 47, 3-13, 2006.
- [12] Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki użytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym w 2012 roku. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2013.

- [13] Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym w 2011 roku. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2012.
- [14] Raport o funkcjonowaniu systemu gospodarki zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym w 2010 roku. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2011.
- [15] Rao S.R., *Recycling Metal*. Waste Management Series, vol. 7- Resources Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes, Elsevier Science (Chapter 7), 2006.
- [16] UNEP, E-waste Volume I: Inventory Assessment Manual, International Environmental Technology Centre, Copyright © United Nations Environment Programme, 2007,  
[http://www.unep.org/ietc/Portals/136/Publications/Waste%20Management/EWasteManual\\_Vol1.pdf](http://www.unep.org/ietc/Portals/136/Publications/Waste%20Management/EWasteManual_Vol1.pdf)
- [17] Cui J., Forssberg E., *Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review*. Journal of Hazardous Materials, 99/3, 243-263, 2003.
- [18] Tyszkiewicz J., *Recykling złomowanych urządzeń elektronicznych powszechnego użytku*. Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej „Ekologia w Elektronice”, Warszawa 2000.
- [19] Sun J., Wan W., Ma C., Dong Y., *Study on pyrolysis characteristics of electronic waste*. Proceedings of the 2009 International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering. Shandong University Janin, PR China, 2009.
- [20] Zhao G., Wang Z., Dong M.H., Rao K., Luo J.P., Wang D., *PBBs, PBDEs and PCBs levels in hair of residents around e-waste disassembly sites in Zhejiang Province, China and their potential sources*. Science of Total Environment. Science of Total Environment, 397, 46-57, 2008.
- [21] Babu B.R., Parande A.K., Basha C.A., *Electrical and electronic waste: a global environmental problem*. Waste Management and Research, 25, 307-318, 2007.
- [22] Guimarães Araújo M., Magrini A., Mahler C.F., Bilitewski B., *A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil*. Waste Management, 32, 335-342, 2012.
- [23] [http://www.ami.ac.uk/courses/ami4809\\_pcd/unit\\_01/](http://www.ami.ac.uk/courses/ami4809_pcd/unit_01/) - strona internetowa dostęp z dnia 06.01.2014r.
- [24] Kiddee P., Naidu R., Wong M.H., *Electronic waste management approaches: An overview*. Waste Management, 33, 1237-1250, 2013.
- [25] Robinson B.H., *E-waste: an assessment of global production and environmental impacts*. Science of the Total Environment, 408, 183-191, 2009



- [26] Williams E., Kahhat R., Allenby B., Kavazajian E., Kim J., Xu M., *Environmental, social and economic implications of global reuse and recycling of personal computers*. Environmental Science and Technology, 42, 6446-6454, 2008.
- [27] Muenhor D., Harrad S., Ali N., Covaci A., *Brominated flame retardants (BFRs) in air and dust from electronic waste storage facilities in Thailand*. Environment International, 36, 690-698, 2010.
- [28] Watanabe M., Kajiwara N., Takigami H., Noma Y., Kida A., *Formation and degradation behaviors of brominated organic compounds and PCDD/Fs during thermal treatment of waste printed circuit boards*. Organohalogen Compounds, 70, 78-81, 2008.
- [29] Sepúlveda A., Schluep M., Renaud F.G., Streicher M., Kuehr R., Hagelüken C., Gerecke A.C., *A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India*. Environmental Impact Assessment Review, 30, 28-41, 2010.
- [30] Tsydenova O., Bengtsson M., *Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment*. Waste Management, 31, 45-58, 2011.
- [31] Gramatyka P., Nowosielski R., Sakiewicz P., *Recycling of waste electric and electronic equipment*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 20, 1-2, 2007.
- [32] Menad N., van Houwelingen J.A., *Identification and recovery of rare metals in electrical and electronic scrap*. In: Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula (Cagliari), Sardinia, Italy, 2011.
- [33] Murugan R.V., Bharat S., Deshpande A.P., Varughese S., Haridoss P., *Milling and separation of the multi-component printed circuit board materials and the analysis of elutriation based on a single particle model*. Powder Technology, 183, 169-176, 2008.
- [34] Veit H.M., Diehl T.R., Salami A.P., Rodrigues J.S., Bernardes A.M., Tenório J.A.S., *Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap* Waste Management, 25, 67-74, 2005.
- [35] Mika M., *Obwody drukowane*. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, ISBN 83-206-0345-5, 1983.
- [36] Williams P.T., *Valorization of Printed Circuit Boards from Waste Electrical and Electronic Equipment by Pyrolysis*. Waste Biomass Valor, 1, 107-120, 2010.

- [37] Park Y.J., Fray D.J., *Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards*. Journal of Hazardous Materials, 164, 1152-1158, 2009.
- [38] Guo J., Xu Z., *Recycling of non-metallic fractions from waste printed boards: a review*. Journal of Hazardous Materials 168 (2-3), 567-590, 2009.
- [39] Sum E.Y.L., *The recovery of metals from electronic scrap*. JOM, 43, 53-61, 2005.
- [40] Yamane L.H., Tavares de Moraes V., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S., *Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers*. Waste Management, 31, 2553-2558, 2011.
- [41] Hu G., Goh Kim Y., Judy L., *Micromechanical analysis of copper trace in printed circuit boards*. Microelectronics Reliability, 51/2, 416-424, 2011.
- [42] Castonguay R., *Resin System for High Performance Laminates*. Electronic Packing and Production, 160-161, 1976.
- [43] Mońka P., Szczepaniak W., Zablocka-Malicka M., *Gasification of ram memory waste*. Czasopismo techniczne, seria Chemia, 1-Ch/2011, 8, 119-126, 2011.
- [44] Jinhui L., Huabo D., Keli Y., Lili L., Siting W., *Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere*. Resources, Conservation and Recycling, 54, 810-815, 2010.
- [45] Ladou J., *Printed circuit board industry*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 209, 211-219, 2006.
- [46] <http://www.procesor.com.pl> - strona internetowa  
dostęp z dnia 07.01.2014r.
- [47] [http://www.elementy\\_elektroniczne.republika.pl](http://www.elementy_elektroniczne.republika.pl) - strona internetowa  
dostęp z dnia 07.01.2014r.
- [48] Dyrektywa nr 2002/96/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE).
- [49] Dyrektywa nr 2012/19/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 04 lipca 2012r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE) - po nowelizacji.
- [50] Dyrektywa nr 2002/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 stycznia 2003r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym.
- [51] Dyrektywa nr 2011/65/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 08 czerwca 2011r. w sprawie ograniczenia stosowania niektórych niebezpiecznych substancji w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym - po nowelizacji.

- [52] Konecki W., *Unijne porządki w e-odpadach*. *Recykling*, 4/124, 16, 2011.
- [53] Mend N., Guignot S., van Houwelingen J.A., *New characterisation method of electrical and electronic equipment wastes (WEEE)*. *Waste Management*, 33, 706-713, 2013.
- [54] Jiang W., Jia L., Zhen-ming X., *A new two-roll electrostatic separator for recycling of metals and nonmetals from waste printed circuit board*. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 257-262, 2009.
- [55] Huang K., Guo J., Xu Z., *Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China*. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 399-408, 2009.
- [56] Das A., Vidyadhar A., Mehrotra S.P., *A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards*. *Resources, Conservation and Recycling*, 53, 464-469, 2009.
- [57] Zhang S., Forssberg E., *Mechanical recycling of electronics scrap - the current status and prospects*. *Waste Management and Research*, 16/2, 119-128, 1998.
- [58] Galbraith P., Devereux J.L., *Beneficiation of printed wiring boards with gravity concentration*. In: *IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, 6-9 May, 242-248, 2002.
- [59] Zhao Y., Wen X., Li B., Tao D., *Recovery of copper from printed circuit boards*. *Minerals and Metallurgical Processing*, 21/2, 99-102, 2004.
- [60] Li J., Lu H., Guo J., Xu Z., Zhou Y., *Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards*. *Environmental Science and Technology*, 41, 1995-2000, 2007.
- [61] Li J., Shrivastava P., Gao Z., Zhang H.C., *Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey*. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 27/1, 33-42, 2004.
- [62] Koyama K., Tanaka M., Lee J.C., *Copper leaching behavior from waste printed circuit board in ammoniacal alkaline solution*. *Materials Transactions*, 47/7, 1788-1792, 2006.
- [63] Kołodziej B., Adamski Z., *Ferric chloride hydrometallurgical process for recovery of silver from electronic scrap materials*. *Hydrometallurgy*, 12, 117-127, 1984.
- [64] Chmielewski A.G., Urbański T.S., Migdał W., *Separation technologies for metals recovery from industrial wastes*. *Hydrometallurgy*, 45, 333-344, 1997.

- [65] Quinet P., Proost J., Van Lierde A., *Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes*. Minerals Metallurgical Process, 22, 17-22, 2005.
- [66] Sheng P.P., Etsell T.H., *Recovery of gold from computer circuit board scrap using aquaregia*. Waste Management and Research, 25, 380-383, 2007.
- [67] Lee C.H., Tang L.W., Popuri S.R., *A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching*. Waste Management and Research, 27, 1-9, 2010.
- [68] Yazici E.Y., Deveci H., *Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in  $H_2SO_4$ - $CuSO_4$ - $NaCl$  solutions*. Hydrometallurgy, 139, 30-38, 2013.
- [69] Mecucci A., Scott K., *Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, 449-457, 2002.
- [70] Havlik T., Orac D., Petranikova M., Miskufova A., Kukurugya F., Takacova Z., *Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment*. Journal of Hazardous Materials, 183, 866-873, 2010.
- [71] Castro L.A., Martins A.H., *Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 26/4, 649-657, 2009.
- [72] Kinoshita T., Akita S., Kobayashi N., Nii S., Kawaizumi F., Takahashi K., *Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing*. Hydrometallurgy, 69, 73-79, 2003.
- [73] Luyima A., Shi H., Zhang L., *Leaching studies for metals recovery from waste printed wiring boards*. JOM, 63, 38-41, 2011.
- [74] Deveci H., Yazıcı E.Y., Aydın U., Akçıl A.U., *Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidizing conditions*. Paper No.: 045. Going Green-CARE INNOVATION, Vienna, Austria, 2010.
- [75] Oh C.J., Lee S.O., Yang H.S., Ha T.J., Kim M.J., *Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards*. Air and Waste Management Association, 53, 897-902, 2003.
- [76] Birloaga I., De Michelis I., Ferella F., Buzatu M., Vegliò F., *Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery*. Waste Management, 33, 935-941, 2013.

- [77] Yazıcı, E.Y., Deveci, H., *Factors affecting decomposition of hydrogen peroxide*. In: Gülsoy, Ö.Y., Ergün, Ş.L., Can, N.M., Çelik, İ.B. (Eds.), XII. Int. Mineral Processing Symposium (IMPS 2010), Cappadocia, Turkey, 609-616, 2010.
- [78] Yazıcı E.Y., Deveci H., *Recovery of metals from E-wastes*. The Journal of the Chamber of Mining Engineers of Turkey, 48/3, 3-18, 2009.
- [79] Hall W.J., Miskolczi N., Onwudili J., Williams P.T., *Thermal processing of toxic flame-retarded polymers using a waste fluidized catalytic cracker (FCC) catalyst*. Energy and Fuels, 22, 1691-1697, 2008.
- [80] Molto J., Font R., Ivez A.G., Conesa J.A., *Pyrolysis and combustion of electronic wastes*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 84, 68-78, 2009.
- [81] Guo Q., Yue X., Wang M., Liu Y., *Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed*. Powder Technology, 198, 422-428, 2010.
- [82] Bigum M., Brogaard L., *Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment*. Journal of Hazardous Materials 207-208, 8-14, 2012.
- [83] Veit H.M., Bernardes A.M., Ferreira J.Z., Soares Ten'orio J.A., de Fraga Malfatti C., *Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy*. Journal of Hazardous Materials, B137, 1704-1709, 2006.
- [84] <http://www.remondis-electrorecycling.de/pl/er/spektrum3/anlagentechnik/>  
dostęp z dnia 05.01.2014
- [85] <http://www.electro-system.pl/>  
dostęp z dnia 05.01.2014.
- [86] Pająk T., *Stan zaawansowania oraz ocena projektów*, Przegląd Komunalny 1, dodatek specjalny, 2009.
- [87] Orzechowski Z., *Przepływy dwufazowe, jednowymiarowe, ustalone, adiabatyczne*. PWN, Warszawa, 1990.
- [88] Kunii D., Levenspiel O., *Fluidization Engineering*. Wiley, INC, New York, 1969.
- [89] Yates J.G., *Fundamentals of Fluidized-bed Chemical Processes*. Butterworths, London 1983.
- [90] Kowarska B., *Spalanie paliw alternatywnych w reaktorze fluidyzacyjnym z obniżeniem emisji tlenków azotu*, Politechnika Krakowska, 2013.
- [91] Żukowski W., *Badanie procesu spalania paliw gazowych w reaktorze z inertnym złożem fluidalnym*. Monografia, Politechnika Krakowska, 2004.
- [92] Wandrasz J., Zieliński J. *Procesy fluidalne utylizacji odpadów, część I: podstawy teoretyczne*. Ossolineum, Wrocław, 1984.

- [93] Geldart, D. *Gas Fluidization Technology*. John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [94] Van Ommen R., Elli N., *Fluidization*. JMBC/OSPT course Particle Technology 2010.  
[http://www2.msm.ctw.utwente.nl/sluding/TEACHING/ParticleTechnology/vanOmmen\\_Fluidization.pdf](http://www2.msm.ctw.utwente.nl/sluding/TEACHING/ParticleTechnology/vanOmmen_Fluidization.pdf); dostęp z dnia 17.05.13r.
- [95] Tannous K., De Souza Silva F., Brant Rocha A., *Fluidization technology* - strona internetowa. <http://www.fluidizacao.com.br/ing/home.php?pgi=classificacao.php>; dostęp z dnia 17.05.13r.
- [96] Dyjakon A., Dyjakon J., *Zastosowanie złoża fluidalnego w technice*. Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja, 5, 40-42, 2004.
- [97] Pugsley T., Mahinpey M., *A review of fluidized bed gasification technology*. 4th International Freiburg Conference on IGCC&XtL Technologies. Drezno Niemcy, 2-6 maja, 2010.  
<http://ebookbrowse.com/06-2-pugsley-mahinpey-pdf-d404276376>;  
dostęp z dnia 17.05.13r.
- [98] Kaczmarek Ł., *Suszarki fluidalne do osadów ściekowych firmy Klimapol*. Sympozjum Suszarnictwa, Łódź, 17-19 września, 2003.
- [99] Fan M., *Magnetically stabilized beds for fine coal separation*. Powder Technology, 123, 208-211, 2002.
- [100] Pilawska M., *Spalanie paliw gazowych w złożu fluidalnym*. Monografia, Politechnika Krakowska, 1998.
- [101] Kruczek S., *Kotły*. Oficyna Wydawnicza PWr., 2001.
- [102] Jankowski D., Żukowski W., *The influence of process parameters on combustion of plastic waste in the fluidized bed reactor*. Polish Journal of Chemical Technology, 15/4, 1-15, 2013.
- [103] Jankowski D., Baron J., Żukowski W., *Dynamika spalania polimerowych tworzyw sztucznych w reaktorze z pęcherzowym, inertnym złożem fluidalnym*. Przemysł Chemiczny, 91/5, 772-778, 2012.
- [104] Jankowski D., Baron J., Zabagło J., Żukowski W., Woynarowska A., *Spalanie odpadów polimerowych tworzyw sztucznych w złożu fluidalnym*. Przemysł Chemiczny, 90/7, 1340-1345, 2011.
- [105] Połomska J., Żukowski W., Baron J., *Polycarbonate Combustion in a Fluidised Bed Reactor*. Proceedings of ECOpole, 5/1, 87-96, 2011.

- [106] Połomska J., Żukowski W., Zabagło J., *Combustion of Polymers in a Fluidised Bed Reactor*. Archivum Combustions, 30/4, 399-408, 2010.
- [107] Baron J., Bulewicz E.M., Kandefer S., Polawska M., Żukowski W., Hayhurst A.N., *The combustion of polymer pellets in a bubbling fluidised bed*. Fuel, 85, 2494-2508, 2006.
- [108] Mayerhofer M., Fendt S., Spliethoff H., Gaderer M., *Fluidized bed gasification of biomass - In bed investigation of gas and tar formation*. Fuel, 117, 1248-1255, 2014.
- [109] Jankowski D., Baron J., Żukowski W., Kandefer S., *Termiczny rozkład odpadów z tworzyw sztucznych i biomasy w reaktorze fluidalnym*. Przemysł Chemiczny, 92/5, 772-779, 2013.
- [110] Baron J., Bulewicz E.M., Kandefer S., Pilawska M., Żukowski W., *Environmentally-friendly use of waste biomass in protected areas*. Environment Protection Engineering, 32/1, 35-40, 2006.
- [111] Zabagło J., Żukowski W., *Termiczne przetwarzanie opakowań aseptycznych w reaktorze fluidyzacyjnym*. Przemysł Chemiczny, 91/5, 1091-1095, 2012.
- [112] Zabagło J., Baron J., Kowarska B., Olek M., Żukowski W., *Recykling surowcowy glinu z opakowań wielomaterialowych*. Przemysł Chemiczny, 90/5, 1080-1082, 2011.
- [113] Żukowski W., Baron J., Zabagło J., Kandefer S., Olek M., *Recovery of aluminum from multi-component packaging using a fluidised bed reactor*. Polish Journal of Chemical Technology, 10/4, 40-44, 2008.
- [114] Olek M., Baron J., Żukowski W., *Mineralizacja odpadów kostnych w reaktorze fluidyzacyjnym*. Przemysł Chemiczny, 92/6, 991-996, 2013.
- [115] Pilawska M., Baron J., Żukowski W., Kandefer S., *The use of AB FBC for the utilisation of raw animal wastes*. Transactions Hong Kong Institution of Engineers, 12/3, 37-40, 2005.
- [116] Kowarska B., Baron J., Kandefer S., Żukowski W., *Spalanie komunalnego osadu ściekowego w reaktorze fluidyzacyjnym*. Przemysł Chemiczny, 91/5, 816-822, 2012.
- [117] Kowarska B., Baron J., Kandefer S., Żukowski W., *Spalanie komunalnego osadu ściekowego w reaktorze fluidyzacyjnym*. Przemysł chemiczny, 91/5, 816-822, 2012.
- [118] Kandefer S., Olek M., Zabagło J., *Instalacja do spalania osadów ściekowych w małych oczyszczalniach ścieków*, Ciepłownictwo-Ogrzewnictwo-Wentylacja, 42/5, 174-176, 2011.

- [119] Woynarowska A., Baron J., Kandefer S., Żukowski S., *Charakterystyka procesu spalania odpadów elektronicznych w reaktorze z pęcherzowym złożem fluidalnym*. Przemysł Chemiczny, 92/6, 997-1005, 2013.
- [120] Woynarowska A., Zabagło J., Baron J., Żelazny S., Żukowski W., *Spalanie odpadów elektronicznych w reaktorze z pęcherzowym złożem fluidalnym oraz proces ekstrakcji produktów w środowisku kwaśnym*. Przemysł Chemiczny, 91/5, 1083-1090, 2012.
- [121] Woynarowska A., Kandefer S., Olek M., Żelazny S., Żukowski W., *Termiczna dekompozycja odpadów elektronicznych z wykorzystaniem reaktora fluidyzacyjnego*. Przemysł Chemiczny, 90/7, 1412-1418, 2011.
- [122] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji.
- [123] Warych J., *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*. Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa, 1994.
- [124] Szarawara J., *Metody i szanse usuwania dwutlenku siarki z gazów spalinowych*. Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, 42, 76-85, 1995.
- [125] Juszczak A., *Porównanie wybranych metod usuwania SO<sub>2</sub> z gazów spalinowych w elektrowniach i elektrociepłowniach*. Praca magisterska, Politechnika Krakowska, 2002.
- [126] Kraciuk T., *Krytyczny przegląd przemysłowych metod odsiarczania gazów spalinowych*. Praca magisterska, Politechnika Krakowska, 2002.
- [127] Kucowski J., Kludyn D., Przekwas M., *Energetyka, a Ochrona Środowiska*. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1997.
- [128] Urbanek A., Kumanowski K., *Metoda mokra magnezowa odsiarczania spalin*. Sympozjum Techniczne: Odsiarczanie spalin w Elektrowni Dolna Odra, Międzyzdroje 1996.
- [129] Koniecznyński J., *Oczyszczanie gazów odlotowych*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993.
- [130] Schmidt-Szałowski K., Szafran M., Bobryk E., Sentek J., *Technologia Nieorganiczna - Przemysł Nieorganiczny*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.
- [131] Bulewicz E.M., Dudek K., Góra D., *Własności popiołów z palenisk fluidalnych - wpływ prehydratacji*. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 33/4, 148-153, 1999.



- [132] Szymanek A., *Kamień wapienny jako sorbent SO<sub>2</sub>, cz. I. Wiek geologiczny warunkujący własności sorpcyjne*. Ochrona powietrza i problemy odpadów, 39/1, 7-11, 2005.
- [133] Szymanek A., *Kamień wapienny jako sorbent SO<sub>2</sub>, cz. II. Skład chemiczny warunkujący własności sorpcyjne*. Ochrona powietrza i problemy odpadów, 39, 117-122, 2005.
- [134] Szymanek A., *Badanie modyfikowanych sorbentów wapniowych do odsiarczania spalin*. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2000.
- [135] Jastrząb K., Szarawara J., Anioł S., *Badania procesu redukcji tlenków azotu gazowym amoniakiem na sorbentach węglowych*. Przemysł Chemiczny, 73/2, 66-68, 1994.
- [136] Szarawara J., Anioł S., Jastrząb K., *Badania desorpcji dwutlenku siarki z sorbentów węglowych w procesie odsiarczania spalin*. Przemysł Chemiczny, 71/8, 321-323, 1992.
- [137] Aleksik A., Miller R., *SNCR: Zasada działania, wyniki badań, perspektywy zastosowania*. Mat. Konf.: Niskoemisyjne techniki spalania'97, PKP, 113, Ustroń-Zawodzie 20-22.03.1997.
- [138] Aleksik A., *Redukcja tlenków azotu w przemysłowym spalaniu odpadów*. Praca Doktorska, ITCiMP, Politechnika Wrocławska, 1997.
- [139] The U.S. Department of Energy, The Babcock & Wilcox Company, Energy and Environmental Research Corporation, New York State Electric & Gas Corporation: *Topical Report Number 14 Clean Coal Technology*. May 1999.
- [140] Casaca C., Costa M., *Detailed measurements in a laboratory furnace with reburning*. Fuel, 90, 1090, 2011.
- [141] Jiang D., Wang T., Hu X., Zhang H., Liu J., Yang Y., *Reburning characteristics research of combustible gas in CFB - (Conference Paper)*. Applied Mechanics and Materials: 170-173, 2625, 2012.
- [142] Kim H.Y., Baek S.W., Kim S.W., *Investigation of fuel lean reburning process in a 1.5 MW boiler*. Applied energy, 89, 183, 2012.
- [143] Gimenez-Lopez J., Aranda V., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U., *An experimental parametric study of gas reburning under conditions of interest for oxy-fuel combustion*. Fuel Processing Technology, 92, 582, 2011.

- [144] Wilk R., Zajdel A., Szlęk A., Sikora J., Zieliński Z., *Badania wpływu rodzaju paliwa gazowego na emisje szkodliwych substancji*. Praca BK-60/RIE-6/94. Politechnika Śląska, Gliwice, 1994.
- [145] Spliethoff K.G., Hein K.G.G., *Fundamentals and applications of staged combustion for low NO<sub>x</sub> emission*. PKBP, Konferencja nt.: Niskoemisyjne Techniki spalania'97, Materiały konferencyjne: 34, Ustroń-Zawodzie, 20-22 marca, 1997.
- [146] Su Y., Gathitu B.B., Chen W.Y., *Efficient and cost effective reburning using common wastes as fuel and additives*. Fuel, 89, 2569, 2010
- [147] Lu P., Wang Y., Huang Z., Lu F., Liu Y., *Study on NO reduction and its heterogeneous mechanism through biomass reburning in an entrained flow reactor*. Conference Paper. Energy and Fuels, 25, 2956, 2011.
- [148] Heck R. M., Farrauto R. J., *Catalytic Air Pollution Control*. J. Wiley & Sons Inc.: New York, 1995.
- [149] Centi G., Perathoner S., Shioya Y., Anpo M., *Role of the Nature of Copper Sites in the Activity of Copper-Based Catalysts for NO Conversion*. Research on Chemical Intermediates, 17, 125, 1992.
- [150] Wilgucka M., *Ocena wybranych metod ograniczania emisji tlenków azotu do atmosfery, ze szczególnym uwzględnieniem metod stosowanych w Zakładach Azotowych w Tarnowie*. Praca Inżynierska, Politechnika Krakowska, Kraków 2012.
- [151] Zarzycki R., Imbierowicz M., Stelmachowski M., *Wprowadzenie do inżynierii i ochrony środowiska - ochrona środowiska naturalnego*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa 2007.
- [152] Grochowalski A., *PCDD and PCDF concentration in combustion gases and bottom ash from incineration of hospital wastes in Poland*. Chemosphere, 37/9-12, 2279-2291, 1998.
- [153] Grochowalski A., *PCDD/F Mass Concentration in Residues from Incineration of Medical Wastes in Poland*. Organohalogen Compounds, 27, 42-46, 1996.
- [154] Grochowalski A., Wybraniec S., *Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in flue gas and fly ash from coal combustion in a power plant*. Chemistry Analytical, 41, 27-34, 1996.
- [155] Stieglitz L., Bautz H., Zwick G., Will R., Schild D, Roemer J., *On the dual role of metal catalysts in de-novo-synthesis of organochlorine compounds on fly ash from municipal waste incineration*. Organohalogen Compounds, 27, 5-10, 1996.

- [156] Wikström E., *The role of Chlorine during Waste Combustion*. Umeå, ISBN 91-7191-714-4, 1999.
- [157] Żukiewicz-Sobczak W., Chmielewska-Badora J., Krasowska E., Wojtyła A., Piątek J., *Wpływ dioksyn na środowisko i organizm człowieka*. *Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu*, 18/1, 59-63, 2012.
- [158] Słowińska M., Koter-Michalak M., Bukowska B., *Wpływ dioksyn na organizm człowieka - badania epidemiologiczne*. *Medycyna Pracy*, 62/6, 643-652, 2011.
- [159] Schecter A., Birnbaum L., Ryan J.J., Constable J.D., *Dioxins: An overview*. *Environmental Research*, 101, 419-428, 2006.
- [160] Dudzińska M.R., Kozak Z., *Polichlorowane dibenzo(p) dioksyne i dibenzofurany - właściwości i oddziaływanie na środowisko*. Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin, 2001.
- [161] Makles Z., Świątkowski A., Grybowska S., *Niebezpieczne dioksyne*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 39-41, 2001.
- [162] *Raport możliwości ograniczania emisji dioksyn w sektorze metalurgicznym w Polsce*. Raport Duńskiej Agencja Ochrony Środowiska, Ministerstwa Środowiska i Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 2005.
- [163] Wielgosiński G., Grochowalski A., Machej T., Pająk T., Cwiakalski W., *Badania nad katalitycznym rozkładem dioksyn w spalinach ze spalarni odpadów*. Rozdział w książce „Problemy Ochrony Powietrza w Aglomeracjach Miejsko-Przemysłowych” Polska Akademia Nauk Oddział w Łodzi, ISBN: 86-86492-16-3, 305-310, 2003.
- [164] Bulewicz E.M., Janicka E., Wieczorek-Ciurowa K., Juryś C., Kandefer S., *Desulphurization during the fluidized combustion of coal using limestone-based sorbent*. VIth International Symposium on Combustion Processes, 153, Karpacz, August 1979.
- [165] Bulewicz E.M., Janicka E., Juryś C., Wieczorek-Ciurowa K., Kandefer S., *Fluidized combustion as a means of reducing pollution resulting from the burning of coal*. A European Conference of the Federation of European Chemical Societies, Chemical Pathways in the Environment, 65, France, September 1980.
- [166] Bulewicz E.M., Wieczorek-Ciurowa K., Janicka E., Kandefer S., Juryś C., *Fluidalne spalanie węgla jako sposób zmniejszenia zanieczyszczeń atmosfery*. *Nauka i technika dla ochrony środowiska*, Materiały sympozjum, Sekcja Ochrony Atmosfery, 8, Katowice, wrzesień 1981.

- [167] Bulewicz E.M., Wieczorek-Ciurowa K., Janicka E., Kandefer S., Juryś C., *Fluidalne spalanie węgla kamiennego jako sposób ograniczający emisję  $SO_2$  i  $NO_x$  do atmosfery*. Zjazd naukowy PTChem i SITPChem, Materiały zjazdowe, 631, Lublin, wrzesień 1982.
- [168] Bulewicz E.M., Juryś C., Kandefer S., *Fluidalne dopalanie drobnych żużli z EC "Łęg"*. II Konferencja naukowo-techniczna nt.: Zagospodarowanie odpadów z rejonu Krakowa, Materiały konferencyjne, 121, Paszówka k. Krakowa, październik, 1986.
- [169] Bulewicz E.M., Juryś C., Kandefer S., *Fuel losses from fluidized beds - behaviour of different coals and the effect of pressure*. International Symposium on Coal Combustion, Tsinghua University, II-32, Beijing, China, September 1987.
- [170] Bulewicz E.M., Kandefer S., *Incineration of Oily Wastes in Small Fluidized Bed Combustion*. International Conference - Analysis and Utilisation of Oily Wastes, AUZO'96, vol. I, 236, Gdańsk, September 1996.
- [171] Baron J., Żukowski W., *Możliwości zastosowania reaktora fluidyzacyjnego do destrukcji związków aromatycznych w warunkach podwyższonej temperatury*. Materiały konferencyjne XVI Ogólnopolskiej Konferencji Inżynierii Chemicznej i Procesowej, PAN, Krakow-Muszyna, 275, Polska, 1998.
- [172] Baron J., Żukowski W., Kandefer S., *Non-Catalytic thermal Degradation of Organic solvent Vapours in a Fluidized Bed*. 17th International Symposium on Combustion Processes, 206, 24, Poznań, Poland, September 2001.
- [173] Baron J., Pilawska M., Żukowski W., Kandefer S., *Utylization of Gaseous and Liquid Combustible wastes: Aromatics and Esters in a Bubbling Fluidised bed of Inert Particles*. XVIII International Symposium on Combustion Processes, 23, Ustroń, Poland, 2-5 September 2003.
- [174] Baron, J., Żukowski W., *Termiczna degradacja niskowrzących substancji organicznych w reaktorze fluidyzacyjnym - ocena toksyczności spalin*. Ecological Chemistry and Engineering (Chemia i Inżynieria Ekologiczna), 11, 165, 2004.
- [175] Pilawska M., Kandefer S., *The combustion of natural gas in a small bubbling fluidized bed at atmospheric pressure*. 14th International Symposium on Combustion Processes, The Combustion Section of the Thermodynamics and Combustion Committee of the Polish Academy of Science, 62, Częstochowa, 26-29 September 1995.

- [176] Kandefer S., Pilawska M., *Fluidized-bed combustion of gaseous fuels*. Third International Conference on Combustion Technologies for a Clean Environment, vol. II, 22, Lisbon, Portugal, 3-6 July 1995.
- [177] Bulewicz E.M., Baron J., Żukowski W., Kandefer S., Pilawska M., *Combustion of Gases and Vapours in Small Bubbling Fluidized Beds*. The 4th Japan-Central Europe Joint Workshop on Energy and Information in Nonlinear Systems, 67, Brno, Czech Republic, 10-12 November 2000.
- [178] Baron J., Bulewicz E.M., Kandefer S., Pilawska M., Żukowski W., Hayhurst A.N., *Combustion of hydrogen in a bubbling fluidized bed*, *Combustion and Flame*, 156, 975, 2009.
- [179] Bulewicz E., M., Żukowski W., Kandefer S., Pilawska M. *Flame flashes when bubbles explode during the combustion of gaseous mixtures in a bubbling fluidized bed*. *Combustion and Flame*, 132, 319, 2003.
- [180] Żukowski W., *A simple model for explosive combustion of premixed natural gas with air in a bubbling fluidized bed of inert Sand*. *Combustion and Flame*, 134, 399-409, 2003.
- [181] Baron J., Bulewicz E.M., Zabagło J., Żukowski W., *Propagation of reaction between bubbles with a gas burning in a fluidized Bed*. *Flow Turbulence and Combustion*, 88/4, 479, 2012.
- [182] *Encyklopedia fizyki*. Praca zbiorowa, tom 3, PWN 1973.
- [183] <http://www.peltier.pl/efekt-peltiera.html>; dostęp z dnia 26.02.2014r.
- [184] Hierasimczyk K., Wardencki W., Namieśnik J., *Chemia analityczna - Chromatografia*. Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej 2002.  
[http://www.pg.gda.pl/chem/Katedry/Analityczna/images/stories/dydaktyka/Chromatografia%20gazowa/Podstawy%20chromatografi%20gazowej%20Cz\\_VI\\_A\\_Detektorzy.pdf](http://www.pg.gda.pl/chem/Katedry/Analityczna/images/stories/dydaktyka/Chromatografia%20gazowa/Podstawy%20chromatografi%20gazowej%20Cz_VI_A_Detektorzy.pdf); dostęp z dnia 03.03.14r.
- [185] Jernigan J.R., *Chemiluminescence NO<sub>x</sub> and GFC NDIR CO Analyzers For Low Level Source Monitoring*, Franklin Massachusetts U.S.  
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.148.1975>; dostęp z dnia 03.03.14r.

- [186] Jernigan J.R., Grassi J., Kirleis E., *Optimizing chemiluminescence NO<sub>x</sub> and GFC NDIR CO analyzers for single digit ppm monitoring from combustion sources*. Chicago Illinois U.S. 2002.  
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.148.3240>;  
dostęp z dnia 03.03.14r.
- [187] Dokumentacja dotycząca produktów firmy City Technology.  
<http://www.citytech.com>; dostęp z dnia 03.03.14r.
- [188] Carbon monoxide CiTiceLR Specification firmy City Technology.  
<http://www.citytech.com/PDF-Datasheets/3eu.pdf>; dostęp z dnia 03.03.14r.
- [189] Crawley L.H., *Application of Non-Dispensive Infrared (NDIR) Spectroscopy to the Measurement of Atmospheric Trace Gases*, Master's Thesis, University of Carterbury, New Zealand 2008.
- [190] Dokumentacja dotycząca produktów firmy RAE Systems Inc.  
[http://www.resporaesystems.com/respo\\_rae\\_doc/App\\_Tech\\_Notes/Tech\\_Notes/TN1\\_69\\_NDIR\\_CO2\\_Theory.pdf](http://www.resporaesystems.com/respo_rae_doc/App_Tech_Notes/Tech_Notes/TN1_69_NDIR_CO2_Theory.pdf); dostęp z dnia 03.03.14r.
- [191] Dokumentacja dotycząca produktów firmy International Light Technologies.  
<http://www.intl-lighttech.com/applications/light-source-apps/ndir-gassensor/ndir-gas-sensor.pdf>; dostęp z dnia 03.03.14r.
- [192] Dokumentacja dotycząca produktów firmy Gasmel Technologies Inc., Finlandia 2006.
- [193] Kandefer S., *Spalanie fluidalne odpadów i paliw niskogatunkowych*. Monografia, 79, Politechnika Krakowska, Kraków 1989.
- [194] Brożek M., *The physical model of magnetic separation in a plate separator*. Magnetic and Electrical Separation, 9, 149-167, 1999.
- [195] Pilch W., Topolnicka B., Separator elektromagnetyczny z podwójnym (wirującym) polem magnetycznym. Zeszyty Naukowe AGH, nr 381, Górnictwo, z. 39, 159-171, 1972.
- [196] Brożek M., *Analiza procesu rozdziału w separatorach magnetycznych na podstawie heurystycznego modelu rozdziału*. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2005.
- [197] Brożek M., Siwiec A., *Fizyczne metody wzbogacania. Część I: Wzbogacanie magnetyczne*. Skrypt uczelniany nr 977. Wydawnictwa AGH, 1985.
- [198] Dane dotyczące aparatu X'Pert Pro firmy PANalytical.  
<http://kckizw.ceramika.agh.edu.pl/Tresc/Uslugi/XRD.html>;

- dostęp z dnia 07.03.2014r.
- [199] Rentgenografia fluorescencyjna.  
<http://www.staff.amu.edu.pl/~wlodgal/X-ray4w.pdf>; dostęp z dnia 07.03.2014r.
- [200] Janssens K., *X-ray based methods of analysis*.  
[http://webhost.ua.ac.be/mitac4/ndbook\\_ch4.pdf](http://webhost.ua.ac.be/mitac4/ndbook_ch4.pdf); dostęp z dnia 07.03.2014r.
- [201] Gosseau D., *The X-ray corner about XRF spectrometry*.  
[http://users.skynet.be/xray\\_corner/xtb/chap011.html](http://users.skynet.be/xray_corner/xtb/chap011.html); dostęp z dnia 07.03.2014r.
- [202] Spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie.  
<http://www.ftj.agh.edu.pl/~Rozanski/ICP-MS.pdf>; dostęp z dnia 07.03.2014r.
- [203] Dokumentacja spektrometru Optimass 9500 firmy GBC.  
<http://www.instrument-solutions.com/PDF/OptiMass9500Brochure.pdf>;  
data dostępu z dnia 07.03.2014r.
- [204] Dokumentacja produktu UP-266 firmy MACRO.  
[http://www.teledyneleemanlabs.com/resources/literature/icp/large\\_beam\\_laser\\_ablation\\_system\\_flyer.pdf](http://www.teledyneleemanlabs.com/resources/literature/icp/large_beam_laser_ablation_system_flyer.pdf); data dostępu z dnia 07.03.2014r.
- [205] Szynkowska M.I., Czernski K., Paryjczak T., Rybicki E., Włochowicz A., *Testing textiles using the LA-ICP-TOF-MS method*. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, vol. 14, 58/4, 87, 2006.
- [206] Szynkowska M.I., Flynn Saint A., *Potencjalne możliwości zastosowania metod TOF-SIMS i LA-ICP-TOF-MS w badaniach dzieł sztuki*. V Konferencja Analiza chemiczna w ochronie zabytków, Warszawa, grudzień 2005.
- [207] Szynkowska M.I., Pustelnik A., Czernski K., Kunicki M., Paryjczak T., Parczewski A., *Różnicowanie materiałów pisarskich w oparciu o metodę LA-ICP-TOF-MS*. Materiały Konferencyjne z XII Konferencja pt. Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej, 39, ISBN 978-83-924591-3-2, 2007.

**STRESZCZENIE**

Rozprawa doktorska dotyczy opracowania technologii utylizacji wybranych odpadów elektronicznych. Zarówno w Polsce, jak i na całym Świecie, w lawinowym tempie wzrasta ilość zużytych sprzętów elektrycznych i elektronicznych, a obecnie nie ma kompleksowej technologii zagospodarowującej tego typu odpady. Odpady elektroniczne z jednej strony należą do grupy odpadów niebezpiecznych, a z drugiej strony stanowią niezwykle cenne źródło licznych metali. Dlatego niezbędne jest opracowanie technologii, obejmującej dwa aspekty, tj. unieszkodliwienie odpadów poprzez termiczną utylizację oraz odzysk poszczególnych metali.

Do celów badawczych zastosowano dwa rodzaje odpadów elektronicznych, tj. zużyte obwody drukowane, pochodzące ze sprzętu informatycznego oraz zużyte telefony komórkowe.

Pierwszym etapem jest przeprowadzenie procesu termicznej utylizacji wybranych odpadów elektronicznych w laboratoryjnym reaktorze fluidyzacyjnym. Proces ten pozwala na usunięcie związków organicznych z odpadów elektronicznych oraz otrzymanie produktów stałych, które stanowią źródło cennych metali. Podczas procesu termicznej utylizacji prowadzone są ciągle analizy zawartości poszczególnych gazów w spalinach, tj. CO, CO<sub>2</sub>, LZO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, HBr za pomocą systemu analizatorów.

W drugim etapie przeprowadzono proces odzysku wybranych metali z otrzymanych produktów stałych po termicznej utylizacji w reaktorze fluidyzacyjnym za pomocą metod chemicznych i mechanicznych.

Produkty stałe otrzymane po procesie termicznej utylizacji zużytych obwodów drukowanych, pochodzących ze sprzętu informatycznego poddano procesom ekstrakcji w środowisku zasadowym i kwaśnym. Zastosowano jako czynnik ługujący KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz wodę królewską. Zbadano również kinetykę procesu ekstrakcji używając kwas siarkowy (VI) z zastosowaniem metody późniejszego rozcieńczenia.

Natomiast produkty stałe otrzymane po procesie termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych poddano wzbogacaniu magnetycznemu. W tym celu zastosowano trzy separatory, neodymowy, talerzowy i płytowy.

Wyniki badań wykazały możliwość przeprowadzenia procesu termicznej utylizacji wybranych odpadów elektronicznych w reaktorze fluidyzacyjnym. Jednak powstające produkty gazowe wymagają oczyszczenia ze składników kwaśnych (HCl, HBr) oraz dopalenia w komorze dopalającej w celu obniżenia wysokiej emisji CO i LZO.



Zastosowanie metody chemicznej pozwala na odzysk wybranych metali (Cu, Zn, Sn, Fe, Ni itp.), dla których stopień ekstrakcji wyniósł 96,50-99,95%. Natomiast metody mechaniczne pozwalają na efektywne rozdzielanie składników ferromagnetycznych (Co, Fe, Nd) od niemagnetycznych (Cu, Sn, Au, Ag).

**ABSTRACT**

The doctoral Dissertation concerns the development recycling technologies of selected electronic waste. As in Poland as in the whole world, the amount of waste electrical and electronic equipments increases in the quickly way, and currently there is not a comprehensive processing technology to utilize of this type waste. On the one side the electronic waste belongs to the group of hazardous waste, but on the other hand there are a very valuable sources of plenty metals. Therefore, that is necessary to develop a technology including two aspects, i.e. disposal of waste through by thermal utilization and recovery of individual metals.

For the purposes of the researches there are used two types of electronic waste, i.e. printed circuit boards waste coming from information technology equipment and mobile phones used.

The first stage is to conduct the thermal utilization of selected electronic waste in a laboratory fluidized bed reactor. This process allows to remove of organic compounds from electronic waste and receiving solid products, which are a source of valuable metals. During the thermal utilization process there are conducted continuous analyze the contents of individual gases in the exhaust gas, i.e. CO, CO<sub>2</sub>, VOC, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, HBr, with using of analyzer systems.

In the second stage, the recovery process of selected metals is carried out with solid products received after the thermal utilization in a fluidized bed reactor with using of chemical and mechanical methods.

Solid products received after the thermal utilization process of printed circuit boards waste from information technology equipment subjected to extraction processes in alkaline and acidic conditions. As a leaching agent were used KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and water king.

Also, that was researched the kinetics of the extraction process using sulfuric acid (VI) with a subsequent of dilution method.

While, the received solid products after the thermal utilization process of mobile phones waste were subjected to magnetic enrichment. For this purpose were used three separators, i.e. neodymium, disk and plate separator.

The results showed the possibility of conducting the thermal utilization process of selected electronic waste in a laboratory fluidized bed reactor. However, the generated gaseous combustion products must be cleaned with acidic components (HCl, HBr) and secondary combustion with used the combustion chamber in order to reduce the high emissions of CO and VOC. The use of chemical methods allows for the recovery of

selected metals (Cu, Zn, Sn, Fe, Ni, etc.), for which the degree of extraction was 96,50-99,95%. Whereas the use of mechanical methods allows for efficient separation the ferromagnetic elements (Co, Fe, Nd) from non-magnetic elements (Cu, Sn, Au, Ag).

## WYKAZ RYSUNKÓW

Rys. II-1. Poziom poszczególnych grup sprzętu elektrycznego i elektronicznego wprowadzonego na rynek w Polsce w latach 2010-2012 [12-14].	9
Rys. II-2. Poziom poszczególnych grup zużytego sprzętu elektrycznego	9
Rys. II-3. Przekrój wielowarstwowego obwodu drukowanego (A) oraz zintegrowana płyta elektroniki, pochodząca z komputera (B)[23].	11
Rys. II-4. Schemat wytwarzania obwodów drukowanych dwuwarstwowych [35].	23
Rys. II-5. Spadek ciśnienia na złożu fluidalnym w zależności od prędkości	35
Rys. II-6. Rozkład sił działających na ziarna materiału stałego podczas procesu	39
Rys. II-7. Klasyfikacja materiałów wg Geldart'a [87,93,95].	40
Rys. IV-1. Schemat laboratoryjnego reaktora fluidyzacyjnego.	62
Rys. IV-2. Schemat stanowiska badawczego zastosowanego do procesu termicznej utylizacji odpadów elektronicznych (A) oraz fotografia reaktora fluidyzacyjnego (B).	63
Rys. IV-3. System doprowadzania paliw gazowych i pomiar temperatury (A) oraz kosz żaroodporny (B)...	63
Rys. IV-4. Schemat poboru i kondycjonowania próbki gazowej.	66
Rys. IV-5. Schemat wymrażarki Peltier'a.	66
Rys. IV-6. Schemat bloku analitycznego I (A) i bloku analitycznego II (B).	67
Rys. IV-7. Aparat próżniowy do prowadzenia procesu ekstrakcji firmy INFORS HT MULTITRON.	77
Rys. IV-8. Laboratoryjny separator płytowy z biegnącym polem magnetycznym (trójfazowy).	79
Rys. IV-9. Schemat separatora płytowego [196].	79
Rys. IV-10. Laboratoryjny separator talerzowy (taśmowy).	80
Rys. IV-11. Schemat separatora taśmowego [196].	80
Rys. IV-12. Próbkę poddane analizie jakościowej za pomocą LA-ICP-TOF-MS.	86
Rys. IV-13. Widmo otrzymane po analizie LA-ICP-TOF-MS fragmentu laminatu epoksydowego.	87
Rys. IV-14. Fragmenty widma dla masy atomowej od 12,69 do 31,1 otrzymane po analizie laminatu epoksydowego metodą LA-ICP-TOF-MS.	87
Rys. IV-15. Fragmenty widma dla masy atomowej od 43,9 do 58,2 otrzymane po analizie laminatu epoksydowego metodą LA-ICP-TOF-MS.	88
Rys. IV-16. Fragmenty widma dla masy atomowej od 58,4 do 82,97 otrzymane po analizie laminatu epoksydowego metodą LA-ICP-TOF-MS.	89
Rys. IV-17. Widmo otrzymane po analizie LA-ICP-TOF-MS fragmentu obwodu drukowanego, pochodzącego z komputera.	90
Rys. IV-18. Fragmenty widma dla masy atomowej od 12,26 do 30,1 otrzymane po analizie fragmentu obwodu drukowanego, pochodzącego z komputera	90
Rys. IV-19. Fragmenty widma dla masy atomowej od 43,6 do 70,0 otrzymane po analizie fragmentu obwodu drukowanego, pochodzącego z komputera	91
Rys. IV-20. Fragmenty widma dla masy atomowej od 70,4 do 209,7 otrzymane po analizie fragmentu obwodu drukowanego, pochodzącego z komputera	92
Rys. IV-21. Widmo otrzymane po analizie LA-ICP-TOF-MS fragmentu obwodu drukowanego, pochodzącego z telefonu komórkowego.	93

Rys. IV-22. Fragmenty widma dla masy atomowej od 12,51 do 30,5 otrzymane po analizie fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego z telefonu komórkowego .....	93
Rys. IV-23. Fragmenty widma dla masy atomowej od 43,6 do 79,4 otrzymane po analizie fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego z telefonu komórkowego .....	94
Rys. IV-24. Fragmenty widma dla masy atomowej od 83,6 do 110,5 otrzymane po analizie fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego z telefonu komórkowego .....	95
Rys. IV-25. Fragmenty widma dla masy atomowej od 192,0 do 211,6 otrzymane po analizie fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego z telefonu komórkowego .....	96
Rys. IV-26. Zużyty obwód drukowany z podzespołami elektronicznymi zastosowany do badań w eksperymencie I.....	99
Rys. IV-27. Zmiany temperatury oraz stężeń O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , LZO, NO, NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> w gazach spalinowych podczas eksperymentu I.....	101
Rys. IV-28. Produkty stałe otrzymane w wyniku przeprowadzenia eksperymentu I. ....	104
Rys. IV-29. Widmo energii wtórnych fotonów, uzyskanych metodą XRF wybranej próbki produktów stałych otrzymanych po eksperymencie I. ....	105
Rys. IV-30. Obwód drukowany przed i po demontażu mechanicznym z zaznaczeniem próbek poddanych procesowi termicznej utylizacji. ....	108
Rys. IV-31. Zmiany temperatury oraz stężeń O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , LZO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> w gazach spalinowych podczas eksperymentu II. ....	110
Rys. IV-32. Produkty stałe otrzymane w wyniku przeprowadzenia eksperymentu II. ....	112
Rys. IV-33. Widmo energii wtórnych fotonów, uzyskanych metodą XRF wybranej próbki produktów stałych otrzymanych po eksperymencie II. ....	113
Rys. IV-34. Dynamika procesu termicznej utylizacji dla wybranych fragmentów obowodu drukowanego, pochodzącego z komputera. ....	116
Rys. IV-35. Zużyte obwody drukowane zastosowane do eksperymentu III przed i po demontażu mechanicznym, z zaznaczeniem próbek poddanych procesowi termicznej utylizacji w złożu fluidalnym.....	119
Rys. IV-36. Zmiany stężeń węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , LZO w gazach spalinowych uzyskanych podczas eksperymentu III. ....	124
Rys. IV-37. Zmiany stężeń NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , HCN, NH <sub>3</sub> , HBr, HCl, HF, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O oraz COCl <sub>2</sub> w gazach spalinowych uzyskane podczas eksperymentu III.....	125
Rys. IV-38. Zależność emisji węglowodorów alifatycznych, CO, LZO oraz fenolu w spalinach od masy fragmentu zużytego obowodu drukowanego, pochodzącego ze sprzętu informatycznego. ....	131
Rys. IV-39. Zależność emisji HBr, HCl, HCN, NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> oraz C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> w spalinach od masy fragmentu obowodu drukowanego, pochodzącego ze zużytego sprzętu informatycznego. ....	132
Rys. IV-40. Dynamika procesu termicznej utylizacji dla wybranych fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego .....	141
Rys. IV-41. Zmiana dynamiki świecenia podczas termicznego utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego w złożu fluidalnym. ....	143

Rys. IV-42. Zmiany stężeń węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , LZO w gazach spalinowych uzyskane podczas eksperymentu IV.....	150
Rys. IV-43. Zmiany stężeń NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , HCN, NH <sub>3</sub> , HBr, HCl, HF, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O oraz COCl <sub>2</sub> w gazach spalinowych uzyskane podczas eksperymentu IV.....	151
Rys. IV-44. Dynamika procesu termicznej utylizacji wybranych fragmentów, pochodzących z telefonów komórkowych.	174
Rys. IV-45. Dynamika procesu termicznej utylizacji wybranych fragmentów obwodów drukowanych z telefonów komórkowych oraz innego pochodzenia.....	175
Rys. IV-46. Schemat dwuetapowych ekstrakcji materiałów stałych otrzymanych po przeprowadzeniu eksperymentu II. ....	184
Rys. IV-47. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby I (30%, 25°C). ....	197
Rys. IV-48. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby I (30%, 25°C). ....	197
Rys. IV-49. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby I (30%, 25°C). ....	198
Rys. IV-50. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby I (30%, 25°C). ....	198
Rys. IV-51. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby II (30%, 40°C). ....	200
Rys. IV-52. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby II (30%, 40°C). ....	200
Rys. IV-53. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby II (30%, 40°C). ....	201
Rys. IV-54. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby II (30%, 40°C). ....	201
Rys. IV-55. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby III (40%, 25°C). ....	203
Rys. IV-56. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby III (40%, 25°C). ....	203
Rys. IV-57. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby III (40%, 25°C). ....	204
Rys. IV-58. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby III (40%, 25°C). ....	204
Rys. IV-59. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby IV (40%, 40°C). ....	206
Rys. IV-60. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby IV (40%, 40°C). ....	206
Rys. IV-61. Wykres zależności stopnia wylugowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby IV (40%, 40°C). ....	207

Rys. IV-62. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby IV (40%, 40°C).....	207
Rys. IV-63. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby V (40%, 65°C).....	209
Rys. IV-64. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby V (40%, 65°C).....	209
Rys. IV-65. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby V (40%, 65°C).....	210
Rys. IV-66. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby V (40%, 65°C).....	210
Rys. IV-67. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby VI (50%, 40°C).....	212
Rys. IV-68. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby VI (50%, 40°C).....	212
Rys. IV-69. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby VI (50%, 40°C).....	213
Rys. IV-70. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby VI (50%, 40°C).....	213
Rys. IV-71. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla miedzi, po przeprowadzeniu próby VII (50%, 65°C).....	215
Rys. IV-72. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla żelaza, po przeprowadzeniu próby VII (50%, 65°C).....	215
Rys. IV-73. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cynku, po przeprowadzeniu próby VII (50%, 65°C).....	216
Rys. IV-74. Wykres zależności stopnia wyługowania w czasie dla cyny, po przeprowadzeniu próby VII (50%, 65°C).....	216
Rys. IV-75. Schemat procesu wzbogacania magnetycznego stałych produktów po procesie termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym. ....	219

**WYKAZ TABEL**

Tab. II-1. Skład materiałowy przykładowego zestawu komputerowego [18].	10
Tab. II-2. Skład chemiczny płyty elektroniki, pochodzącej z komputera [36].	14
Tab. II-3. Skład pierwiastkowy płyty drukowanej komputera [19].	15
Tab. II-4. Porównanie składu wybranych pierwiastków.	15
Tab. II-5. Porównanie składu wybranych pierwiastków dla obwodów drukowanych, pochodzących z komputera oraz telefonu komórkowego [40].	15
Tab. II-6. Materiały stosowane do produkcji laminatów standardowych [35].	17
Tab. II-7. Skład pierwiastkowy laminatu typu FR-4 [44].	18
Tab. II-8. Kąpiele stosowane do procesu elektrochemicznego miedziowania obwodów drukowanych [35].	23
Tab. II-9. Uzyskane poziomy odzysku i recyklingu zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego w Polsce w 2012r. [12].	28
Tab. II-10. Standardy emisyjne z instalacji spalania i współspalania odpadów [122].	44
Tab. IV-1. Charakterystyczne wartości zmiennych związanych ze składem spalin.	102
Tab. IV-2. Charakterystyczne wartości zmiennych związanych ze składem spalin w przeliczeniu na zawartość węgla.	103
Tab. IV-3. Wyniki zliczeń po oznaczeniu jakościowym na XRF produktów stałych otrzymanych po eksperymencie I.	106
Tab. IV-4. Wyniki oznaczenia ilościowego produktów stałych otrzymanych po Eksperymencie I na ICP-MS.	106
Tab. IV-5. Wyniki zliczeń po oznaczeniu jakościowym na XRF produktów stałych otrzymanych po eksperymencie II.	113
Tab. IV-6. Wyniki oznaczenia ilościowego produktów stałych otrzymanych po eksperymencie II na ICP-MS.	114
Tab. IV-7. Właściwości fizyczne wybranych fragmentów obwodu drukowanego.	114
Tab. IV-8. Emisja CO, LZO, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz fenolu w gazach spalinowych uzyskana podczas eksperymentu III.	127
Tab. IV-9. Wskaźniki emisji dla CO, LZO, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz fenolu uzyskane podczas eksperymentu III.	128
Tab. IV-10. Emisja oraz wskaźniki emisji NO <sub>x</sub> , HCN, NH <sub>3</sub> , HBr i HCl w gazach spalinowych uzyskane podczas eksperymentu III.	129
Tab. IV-11. Próbkę z pierwszej części eksperymentu III przed i po procesie termicznej utylizacji w złożu fluidalnym oraz ich ubytki masy.	134
Tab. IV-12. Próbkę z drugiej części eksperymentu III przed i po procesie termicznej utylizacji w złożu fluidalnym oraz ich ubytki masy.	135
Tab. IV-13. Skład faz krystalicznych zidentyfikowanych za pomocą rentgenografii proszkowej (XRD).	136
Tab. IV-14. Określenie ilościowe jednorodności produktów stałych, otrzymanych po przeprowadzeniu eksperymentu III, za pomocą analizy ICP-MS.	137



Tab. IV-15. Szczegółowy skład pierwiastkowy produktów stałych, otrzymanych po przeprowadzeniu eksperymentu III. ....	138
Tab. IV-16. Szczegółowy skład masowy pierwiastków w produktach stałych otrzymanych po przeprowadzeniu eksperymentu III. ....	139
Tab. IV-17. Porównanie czasu niezbędnego do przeprowadzenia procesu termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytego sprzętu informatycznego w reaktorze fluidyzacyjnym. ....	144
Tab. IV-18. Materiały wyjściowe, po demontażu mechanicznym oraz poszczególne próbki zastosowane w eksperymencie IV. ....	148
Tab. IV-19. Emisja CO, LZO, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz fenolu w gazach spalinowych uzyskana podczas eksperymentu IV. ....	157
Tab. IV-20. Wskaźniki emisji dla CO, LZO, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz fenolu uzyskane podczas eksperymentu IV. ....	158
Tab. IV-21. Emisja SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , HCN, NH <sub>3</sub> , HBr i HCl w gazach spalinowych uzyskana podczas eksperymentu IV. ....	159
Tab. IV-22. Wskaźniki emisji SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , HCN, NH <sub>3</sub> , HBr i HCl w gazach spalinowych uzyskane podczas eksperymentu IV. ....	160
Tab. IV-23. Próbkę od 1 do 13 z eksperymentu IV przed i po procesie termicznej utylizacji w złożu fluidalnym oraz ich ubytki masy. ....	162
Tab. IV-24. Próbkę od 14 do 26 z eksperymentu IV przed i po procesie termicznej utylizacji w złożu fluidalnym oraz ich ubytki masy. ....	163
Tab. IV-25. Ubytek masy fragmentów zużytych telefonów komórkowych firmy Samsung, Nokia i Motorola po procesie termicznej utylizacji w reaktorze fluidyzacyjnym. ....	164
Tab. IV-26. Fazy krystaliczne w poszczególnych produktach stałych, otrzymanych po eksperymencie IV. ....	166
Tab. IV-27. Szczegółowy skład pierwiastkowy produktów stałych I, otrzymanych po procesie termicznej utylizacji obwodów drukowanych, pochodzących ze zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym, analizowany metodą ICP-MS. ....	168
Tab. IV-28. Szczegółowy skład pierwiastkowy produktów stałych II, otrzymanych po procesie termicznej utylizacji fragmentów obwodów drukowanych, pochodzących z innych zużytych sprzętów niż telefony komórkowe w złożu fluidalnym, metodą ICP-MS. ....	169
Tab. IV-29. Szczegółowy skład pierwiastkowy wysokotopliwego szkła, otrzymanego po procesie termicznej utylizacji wyświetlaczy, pochodzących z telefonów komórkowych, metodą ICP-MS. ....	170
Tab. IV-30. Szczegółowy skład pierwiastkowy popiołów, otrzymanych po przeprowadzeniu eksperymentu IV, metodą ICP-MS. ....	171
Tab. IV-31. Zestawienie wagowe próbek przed i po każdym etapie ekstrakcji oraz ich ubytki masy. ....	180
Tab. IV-32. Wyniki zliczeń po oznaczeniu jakościowy XRF, próbek stałych przed i po każdym etapie ekstrakcji. ....	180
Tab. IV-33. Wyniki oznaczenia ilościowego próbek stałych przed i po każdym etapie ekstrakcji, metodą ICP-MS. ....	181

Tab. IV-34. Bilans masowy próbek stałych przed i po ekstrakcji. ....	182
Tab. IV-35. Warunki i efekty prowadzenia procesów ekstrakcji dla próby I i II. ....	185
Tab. IV-36. Warunki i efekty prowadzenia procesów ekstrakcji dla próby III i IV. ....	186
Tab. IV-37. Zawartość wybranych metali w produktach stałych, otrzymanych po eksperymencie II oraz w odpadach stałych i ciekłych po każdym etapie dwuetapowego ługowania próbki I. ....	188
Tab. IV-38. Zawartość wybranych metali w produktach stałych, otrzymanych po eksperymencie II oraz w odpadach stałych i ciekłych po każdym etapie dwuetapowego ługowania próbki II. ....	189
Tab. IV-39. Zawartość wybranych metali w produktach stałych, otrzymanych po eksperymencie II oraz w odpadach stałych i ciekłych po każdym etapie dwuetapowego ługowania próbki III. ....	190
Tab. IV-40. Zawartość wybranych metali w produktach stałych, otrzymanych po eksperymencie II oraz w odpadach stałych i ciekłych po każdym etapie dwuetapowego ługowania próbki IV. ....	191
Tab. IV-41. Warunki prowadzenia procesów ekstrakcji dla prób I-VII. ....	194
Tab. IV-42. Ubytki masy otrzymane po przeprowadzeniu procesów ekstrakcji dla ....	195
Tab. IV-43. Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby I (30%, 25°C). ....	196
Tab. IV-44. Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby II (30%, 40°C). ....	199
Tab. IV-45. Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby III (40%, 25°C). ....	202
Tab. IV-46. Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby IV (40%, 40°C). ....	205
Tab. IV-47. Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby V (40%, 65°C). ....	208
Tab. IV-48. Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby VI (50%, 40°C). ....	211
Tab. IV-49. Zawartość w próbce wyjściowej oraz odpadowych cieczach i końcowej próbce stałej, a także stopnie wylugowania dla próby VII (50%, 65°C). ....	214
Tab. IV-50. Frakcje uzyskane po procesach wzbogacania magnetycznego produktów stałych otrzymanych po procesie termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym. ....	220
Tab. IV-51. Zawartość wybranych pierwiastków (ICP-MS) w poszczególnych frakcjach po procesie wzbogacania magnetycznego produktów stałych otrzymanych po termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym. ....	222
Tab. IV-52. Stopień separacji wybranych pierwiastków w poszczególnych frakcjach po procesie wzbogacania magnetycznego produktów stałych otrzymanych po termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym. ....	223
Tab. IV-53. Zidentyfikowane fazy krystaliczne (XRD) w poszczególnych frakcjach po wzbogacaniu magnetycznym produktów stałych otrzymanych po procesie termicznej utylizacji zużytych telefonów komórkowych w złożu fluidalnym. ....	224

**ZAŁĄCZNIKI**

1. Film wideo z eksperymentu II - termiczna utylizacja odpadów elektronicznych w reaktorze fluidyzacyjnym