

**Politechnika Śląska**  
**Wydział Inżynierii Materiałowej**

**mgr inż. Magdalena Lisińska**

**Badanie procesu odzysku metali z drukowanych płytek  
obwodowych na drodze dwustopniowego ługowania z użyciem  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HNO}_3$**

**Praca doktorska**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Mariola Saternus**

**Promotor pomocniczy: dr inż. Joanna Willner**

**Katowice 2022**

## Streszczenie

W pracy w ramach dokonanego przeglądu literaturowego opisano politykę recyklingu i regulacje prawne dotyczące gospodarki zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym w Polsce, Unii Europejskiej i na świecie. Przetawiono charakterystykę złomu elektronicznego, w szczególności telefonów komórkowych i zawartych w nich drukowanych płytek obwodowych (PCB), które są nośnikami wielu metali. Następnie dokonano przeglądu dostępnych metod recyklingu PCB (metod pirometalurgicznych, metod hydrometalurgicznych i metod biohydrometalurgicznych). Szczegółowo omówiono techniki hydrometalurgiczne wraz z analizą przeprowadzonych w tym zakresie badań eksperymentalnych publikowanych w wielu artykułach naukowych. Drukowane płytki obwodowe PCB to materiał heterogeniczny, w skład którego wchodzi wiele metali. W pracy skoncentrowano się na odzysku żelaza, miedzi, cyny, cynku, niklu i ołowiu ze względu na ich dużą koncentrację w płytkach oraz coraz większy nacisk środowiskowy i ekonomiczny do odzyskiwania tych metali. Analizę zawartości metali prowadzono za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Przeprowadzone badania wstępne ługowania rozdrobnionej frakcji PCB o wielkości ziarna 4-0,045 mm w roztworach  $H_2SO_4$  o stężeniach: 2M i 5M w zakresie temperatur: 313 K, 333 K, 353 K wykazały, że proces ługowania kwasami nieorganicznymi należy prowadzić dwustopniowo i aby móc pominąć etap separacji magnetycznej najpierw należy usunąć żelazo. Wykazano, że wzrost stężenia czynnika ługującego powoduje zwiększenie poziomu wyługowania Fe i Ni. Zwiększenie zastosowanej w badaniach temperatury powoduje wzrost stężenia Fe, Ni i Sn w roztworze.

Wybór 2M  $H_2SO_4$  potwierdzają badania szybkości procesu w oparciu o modele kinetyczne: kontrola na bazie powierzchniowej reakcji chemicznej lub kontrola na bazie dyfuzji. Dla Cu, Fe, Sn, Zn, Ni i Pb wyniki badań wykazały kontrolę procesu na bazie powierzchniowej reakcji chemicznej. Wyznaczono również doświadczalne stałe początkowej szybkości reakcji  $k_a$  oraz wielkości energii aktywacji  $E_a$ . W przypadku 5M  $H_2SO_4$  wyniki badań wykazały niestabilność procesu (brak powtarzalności wyników), co ostatecznie zdecydowało o wyborze 2M  $H_2SO_4$  jak głównego czynnika ługującego w 1 etapie ługowania.

Badania główne składały się z 2 etapów (1 etap – zastosowanie 2M  $H_2SO_4$  i 2 etap – zastosowanie 2M  $HNO_3$  oraz utleniaczy takich jak:  $H_2O_2$  i  $O_3$  o różnym stężeniu).

W pierwszym etapie badań głównych wykonano pięć identycznych prób ługowania z wykorzystaniem 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperatura procesu wynosiła 353 K, S/L=1/10, mieszanie układu 400 obr./min, monitorowanie oraz pobieranie próbek do analizy miało miejsce przez 300 minut. Stopień wyługowania Fe wynosił 98,2%, ponadto wyługowano pozostałe metale na poziomie: Sn – 100%, Zn – 48,6%, Ni – 19,9%. Praktycznie nie zaobserwowano wyługowania Cu (0,35%) i Pb (0,71%). Dla Cu i Fe przeprowadzono ponadto analizę statystyczną wyników, która wykazała nieznaczną różnicę występującą pomiędzy otrzymanymi wynikami badań ługowania Fe i Cu w roztworze H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Wobec tego można przyjąć, iż procesy te są powtarzalne. Ze względu na zastosowanie stałej temperatury w badaniach głównych pierwszego etapu możliwe było jedynie wyliczenie stałej szybkości reakcji oraz zależności zmiany stałej szybkości reakcji w czasie przy jednej temperaturze). Dlatego też obliczono błąd bezwzględny wyługowania dla wszystkich prób (poniżej 5% dla wszystkich wyników), co pozwoliło stwierdzić, że proces jest stabilny i da się go odtwarzać z tym samym rezultatem przy zastosowaniu 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. W przypadku zastosowania 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wykazano, że proces jest niestabilny, co potwierdziło słuszność wyboru 2M kwasu do badań głównych.

W drugim etapie badań wykorzystano pozostałość ługowanego materiału drukowanych płytek obwodowych z etapu pierwszego. Pięć prób z pierwszego etapu ługowano z wykorzystaniem 2M HNO<sub>3</sub> oraz utleniaczy: 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50% O<sub>3</sub> oraz 100% O<sub>3</sub>. Ozon w tego typu badaniach zastosowano po raz pierwszy. Temperatura procesu wynosiła 298 K, S/L=1/10, mieszanie układu 400 obr./min. Monitorowanie oraz pobieranie próbek do analizy następowało przez 300 min. Stwierdzono, że wyraźna intensyfikacja procesu ługowania metali występuje przy zastosowaniu ozonu. Zwiększenie stężenia O<sub>3</sub> do 100% powoduje wzrost stopnia wyługowania Pb, natomiast obniżenie do 50% zwiększa stopień wyługowania Cu. Pozostałe metale (Fe, Sn, Zn, Ni) zarówno bez, jak i z dodatkiem utleniaczy utrzymują się na stałym poziomie wyługowania (100%). Najbardziej optymalnym wariantem ługowania jest zatem zastosowanie w pierwszym etapie 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w temperaturze 353 K, natomiast w drugim etapie ługowania 2M HNO<sub>3</sub> z dodatkiem 50% O<sub>3</sub> w temperaturze otoczenia, co pozwoliło na odzysk Fe, Cu, Sn, Zn, Ni w 100% i Pb w 88,9%.