

Politechnika Śląska w Gliwicach  
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów  
  
Dyscyplina Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

mgr Dariusz Lewandowski

**Określenie stopnia odzysku miedziowców z odpadu płyt obwodów  
drukowanych metodą mechaniczną i termiczną**

Determining the level of recovery of copper group metals from waste printed  
circuit boards using mechanical and thermal methods

Promotor pracy:  
prof. dr hab. inż. Jolanta Biegańska

Promotor pomocniczy:  
Dr inż. Waldemar Ścierański

Gliwice, 2023

Składam serdeczne podziękowania wszystkim, dzięki którym realizowanie badań wchodzących w skład niniejszej pracy doktorskiej było możliwe.

Szczególne Podziękowania składam:

mojemu Promotorowi – prof. dr hab. inż. Jolancie Biegańskiej , za pomoc merytoryczną podczas pisania pracy,

oraz mojemu Promotorowi Pomocniczemu – dr inż. Waldemarowi Ścierańskiemu, za cenne uwagi i konsultacje.

Podziękowania składam:

Dyrekcji i Kierownictwu Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych, za umożliwienie mi przeprowadzenia badań

Podziękowania kieruję również, do mojej żony Renaty i mamy Henryki za cierpliwość i wyrozumiałość

# Spis treści

<b>Streszczenie</b>	<b>5</b>
<b>Indeks skrótów</b>	<b>9</b>
<b>1. Wstęp</b>	<b>10</b>
<b>2. Płyty obwodów drukowanych</b>	<b>14</b>
2.1. Ustawa o ZSEE a odpadowe płyty obwodów drukowanych	15
2.2. Rodzaje płyt obwodów drukowanych	17
2.2.1. Budowa obwodów drukowanych	19
2.2.2. Wartość rynku nowych płyt obwodów drukowanych	26
<b>3. Miedziowce</b>	<b>28</b>
3.1. Złoto	29
3.2. Srebro	32
3.3. Miedź	34
3.4. Aktualne ceny miedziowców na świecie	35
<b>4. Wybrane metody przetwarzania odpadowych płyt obwodów drukowanych</b>	<b>36</b>
4.1. Metody mechaniczne	36
4.2. Metody pirometalurgiczne	37
4.3. Metody hydrometalurgiczne	38
<b>5. Cel i zakres pracy</b>	<b>40</b>
<b>6. Stanowiska badawcze</b>	<b>42</b>
6.1. Stanowisko urządzeń przygotowania próbek ogólnych WPCB	42
6.2. Stanowiska badań termicznych	49
6.2.1. Piec do pirolizy odpadów WPCB - DL1 z systemem kontrolno-pomiarowym	49
6.2.2. Termowizyjne badania szczelności termicznej pieca do pirolizy DL1	51
6.2.3. Piec DL2 do pomiaru ubytku masy w czasie	58
6.3. Stanowisko badań mechanicznych	59
6.3.1. Wodny stół koncentracyjny MW-1	59
<b>7. Materiał badawczy</b>	<b>61</b>
7.1. Opis materiału badawczego WPCB K1	61

7.2. Opis materiału badawczego WPCB T1	62
<b>8. Badania właściwości fizyko-chemicznych WPCB</b>	<b>64</b>
8.1. Badania wartości opałowej WPCB K1 i WPCB T1	64
8.2. Badania termogravimetryczne TG-DSC-próbek WPCB K1 i WPCB T1	66
8.3. Badania w zakresie ubytku masy na stanowisku DL 2	72
8.4. Badanie udarność w temperaturze otoczenia i temperaturach kriogenicznych WPCB	74
<b>8.5. Określenia metod analiz chemicznych WPCB</b>	<b>78</b>
8.5.1 Oznaczenia ilościowe metodą WD XRF (z dyspersją długości fali)	79
8.5.2. Oznaczenie miedzi metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS)	79
8.5.3. Oznaczenie miedzi metodą wolumetryczną	80
8.5.4. Oznaczenie srebra metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS)	81
8.5.5. Oznaczenie złota metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS)	82
8.5.6. Oznaczenie złota metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS)	83
<b>9. Przygotowanie próbek średnich do badań termicznych i mechanicznych</b>	<b>86</b>
9.1. Przygotowanie próbki średniej WPCB K1	86
9.2 Przygotowanie próbki średniej WPCB T1	94
9.3 Początkowa wartość miedziowców w próbkach średnich	101
<b>10. Proces termicznego rozkładu WPCB K1 i WPCB T1.</b>	<b>103</b>
10.1 Próby termicznej dekompozycji WPCB K1	103
10.2 Próby termicznej dekompozycji WPCB T1	107
<b>11. Procesy mechanicznego odzysku miedziowców na stole wodnym</b>	<b>114</b>
<b>12. Porównanie stopnia odzysku miedziowców metodą mechaniczną i termiczną</b>	<b>125</b>
<b>13. Podsumowanie i wnioski</b>	<b>128</b>
<b>14. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>131</b>
<b>Spis rysunków</b>	<b>141</b>
<b>Spis tabel</b>	<b>146</b>

## Streszczenie

Wraz ze wzrostem rozwoju technicznego społeczeństw, wzrasta ilość użytkowanych urządzeń zawierających w sobie elektroniczne obwody drukowane. Ich rosnąca podaż, coraz krótszy czas użytkowania prowadzi do powstawania rosnącej ilości odpadów zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (ZSEE). Odpady te, zgodnie z obowiązującym prawem, są odpadami niebezpiecznymi i muszą zostać selektywnie zebrane i przetwarzane. Odpady zużytego sprzętu elektronicznego i elektrycznego to problem globalny. Głównym jego powodem jest rosnąca z roku na rok ilość sprzedanych nowych urządzeń, które po zakończeniu ich użytkowania muszą zostać przetworzone. W przeciwnym wypadku będą mieć negatywny wpływ na środowisko naturalne, a zawarte w nich cenne surowce, jak metale szlachetne zostaną utracone. W pracy określono ilość powstających odpadów elektronicznych na świecie, Europie i Polsce ze szczególnym uwzględnieniem płyt obwodów drukowanych (ang. Waste Printed Circuit Boards- WPCB). Przybliżono problem budowy i specyfiki produkcji nowych płyt PCB. Zdefiniowano znaczenie miedziowców w złomie elektronicznym w tym w płytach WPCB, przedstawiono ich światowe zużycie do produkcji elektroniki. Wyznaczono wartość Au/Ag/Cu w [PLN] na dzień 03-04-2023 celem określenia ich wartości w odpadowych płytach obwodów drukowanych przygotowanych do badań. Scharakteryzowano procesy mechaniczne, pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne jako sposoby zagospodarowania WPCB w technologiach światowych. Do badań w zakresie realizacji pracy doktorskiej przygotowano trzy stanowiska badawcze:

- 1) Stanowisko urządzeń przygotowania próbek ogólnych WPCB – wszystkie urządzenia stanowiska są na wyposażeniu Pracowni Surowców Wtórnych – Zakładu Hutnictwa – Łukasiewicz IMN Gliwice.
- 2) Stanowisko badań termicznych – Instalacje procesu termicznego są na wyposażeniu Pracowni Surowców Wtórnych – Zakładu Hutnictwa Łukasiewicz IMN Gliwice.
- 3) Stanowisko badań mechanicznych – Stół wodny SwP 1-0,5 wykorzystany do prób jest własnością firmy Phoenix Surowce

W pracy przeprowadzono badania własności fizyko-chemicznych płyt obwodów drukowanych w szczególności wartość opałową, udarność ubytek masy w czasie dwoma metodami termograwimetryczną TG-DSC oraz z zastosowaniem prototypowego stanowiska DL2 do pomiaru ubytku masy. Określono w pracy metody analiz chemicznych jakie zostały zastosowane przy badaniach odpadowych płyt obwodów drukowanych.

Schematycznie przedstawiono zasady przygotowania próbek średnich do bezpośrednich prób termicznych i mechanicznych z materiałów WPCB K1 i WPCB T1. Podczas

przygotowywania prób średnich przeprowadzono badania gęstości nasypowej oraz analizę sitową materiałów badawczych. Przedstawiono skład chemiczny próbek średnich metodami WD XRF, wolumetria, FAAS oraz ICP-MS. W próbkach średnich WPCB K1 i WPCB T1 określono wartość w [PLN] Au/Ag/Cu. Przeprowadzono osiem prób pirolizy po cztery dla WPCB K1-T i WPCB T1-T w dwóch temperaturach nastawy komory pirolitycznej 450°C i 600°C. W tabelach po procesowych przedstawiono założone parametry procesu oraz wyniki masowe, zakresy temperaturowe i stężenia gazowe. Po procesie termicznym przeprowadzono analizy chemiczne i wyliczenia wartości [PLN] miedziowców w karbonizatach WPCB K1 i WPCB T1. W pracy przeprowadzono 16 prób procesu wzbogacania materiału z odpadowych płyt obwodów drukowanych na stole wodnym w zakresie klas ziarnowych < 2 mm i < 1 mm. Po osiem prób dla WPCB K1- M i WPCB T1-M przy różnych parametrach ustawienia stołu SwP 1-0,5. Określono wartość miedziowców [PLN] w poszczególnych frakcjach otrzymanych w procesie wzbogacania wodnego. Zestawiono wyniki wzbogacania materiałów WPCB K1 i WPCB T1 metodą pirolizy w urządzeniu DL1 i na stole wodnym SwP 1-0,5. Określono, które wyniki wykazują najwyższy poziom koncentracji miedziowców i generują najwyższy poziom odzysku. Wskazano w pracy możliwe dalsze kroki badawcze i komercyjne w zakresie zagospodarowania WPCB.

## Abstract

With the increasing technological development of societies, the number of devices containing electronic printed circuits boards is also increasing. The growing supply and shorter usage time of these devices lead to the generation of a growing amount of waste electrical and electronic equipment (WEEE). According to current law, such waste is classified as hazardous and must be selectively collected and processed. The issue of e-waste is a global problem, primarily caused by the increasing number of newly sold devices each year, which need to be processed after their use. Otherwise, they will have a negative impact on the natural environment, and valuable resources such as precious metals contained in them will be lost. This study focuses on determining the amount of electronic waste generated worldwide, in Europe, and in Poland, with particular emphasis on waste printed circuit boards (WPCB). The construction and production specifics of new PCBs are discussed, along with the significance of base metals in electronic scrap, including WPCBs, and their global consumption in electronics manufacturing. The value of Au/Ag/Cu in Polish zlotys [PLN] as of 03-04-2023 is determined to assess their worth in the waste printed circuit boards prepared for the research. Mechanical, pyrometallurgical, and hydrometallurgical processes are characterized as global technologies for managing WPCBs. Three research stations have been prepared for the doctoral research:

1. General WPCB sample preparation station - all equipment in the station is provided by the Secondary Raw Materials Laboratory at the Metallurgical Department of Łukasiewicz Research Network - Institute of Non-Ferrous Metals in Gliwice.
2. Thermal analysis station - Thermal process installations are available in the Secondary Raw Materials Laboratory at the Metallurgical Department of Łukasiewicz Research Network - Institute of Non-Ferrous Metals in Gliwice.
3. Mechanical analysis station - The water table SwP 1-0.5 used for testing is owned by Phoenix Surowce company.

The study focuses on investigating the physicochemical properties of printed circuit boards, particularly their calorific value and mass loss impact using two methods: thermogravimetric analysis coupled with differential scanning calorimetry (TG-DSC) and a prototype DL2 apparatus for mass loss measurement. The study describes the chemical analysis methods employed in examining waste printed circuit boards. The principles of preparing average samples for direct thermal and mechanical tests from WPCB materials K1 and WPCB T1 are schematically presented. During the preparation of average samples, tests for bulk density and sieve analysis of the research materials were conducted. The chemical composition of the average samples was determined using WD XRF, volumetry, FAAS, and ICP-MS methods.

The value of Au/Ag/Cu in Polish zlotys [PLN] was determined for the WPCB K1 and WPCB T1 average samples. Eight pyrolysis tests were performed, four for WPCB K1-T and WPCB T1-T each, at two set temperatures of the pyrolysis chamber: 450°C and 600°C. The process parameters, mass results, temperature ranges, and gas concentrations are presented in process tables. After the thermal process, chemical analyses were conducted, and the values of copper-based metals [PLN] in the carbonates of WPCB K1 and WPCB T1 were calculated.

The study also conducted 16 enrichment process tests for material from waste printed circuit boards on a water table within the particle size classes <2 mm and <1 mm. Eight tests were performed for WPCB K1-M and WPCB T1-M using different parameter settings on the SwP 1-0.5 table. The value of copper-based metals [PLN] in the individual fractions obtained during the water-based enrichment process was determined. The results of the enrichment of WPCB K1 and WPCB T1 materials using the pyrolysis method in the DL1 apparatus and the water table SwP 1-0.5 were compared. It was determined which results showed the highest concentration levels of copper-based metals and generated the highest level of recovery. Possible further research and commercial steps regarding the management of WPCBs were outlined in the study.



## **Indeks skrótów**

**UE** – Unia Europejska

**PCB** – Printed Circuit Boards (płyta obwodów drukowanych)

**WPCB** – Waste Printed Circuit Boards (odpadowa płyta obwodów drukowanych)

**LBMA** – London Bullion Market Association (Londyńskie Stowarzyszenie Rynku Kruszców)

**PGM** – Platinum Group Metals (Metale grupy platynowców)

**WEEE** – Waste of Electrical and Electronic Equipment (zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny)

**PLN**- Polski złoty nowy

**Kpm** – Kilopond metr

**LN<sub>2</sub>** – Liquid nitrogen (ciekły azot)

**GDMB** – Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik (*Towarzystwo górnictwa, hutnictwa, surowców i technologii ochrony środowiska*)

**CAGR** – (Compound Annual Growth Rate) Skumulowany roczny wskaźnik wzrostu

**ICP-OES** – Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

(Optyczna spektroskopia emisyjna z indukcyjnie sprzężoną plazmą)

**ICP-MS** – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

(Spektroskopia mas z indukcyjnie sprzężoną plazmą)

**WD XRF** - Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence

(Fluorescencyjna analiza rentgenowska z dyspersją długości fali)

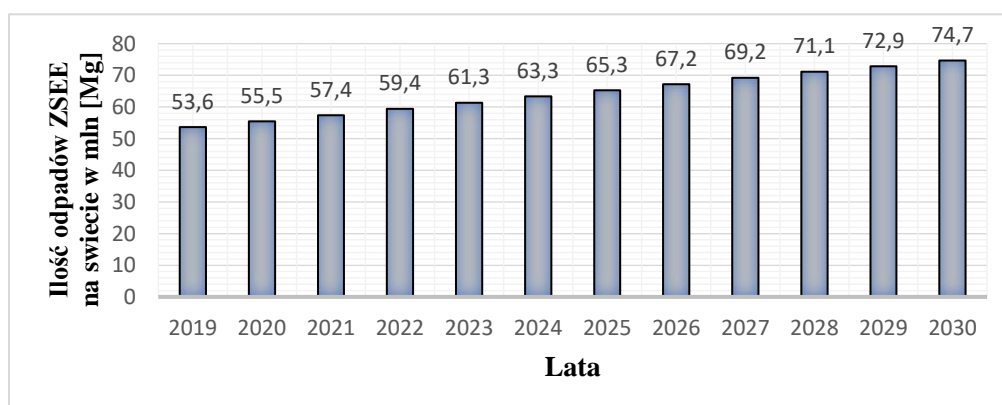
**FAAS** – Flame atomic absorption spectrometry

(Absorpcyjna spektroskopia atomowa z atomizacją w płomieniu)

## 1. Wstęp

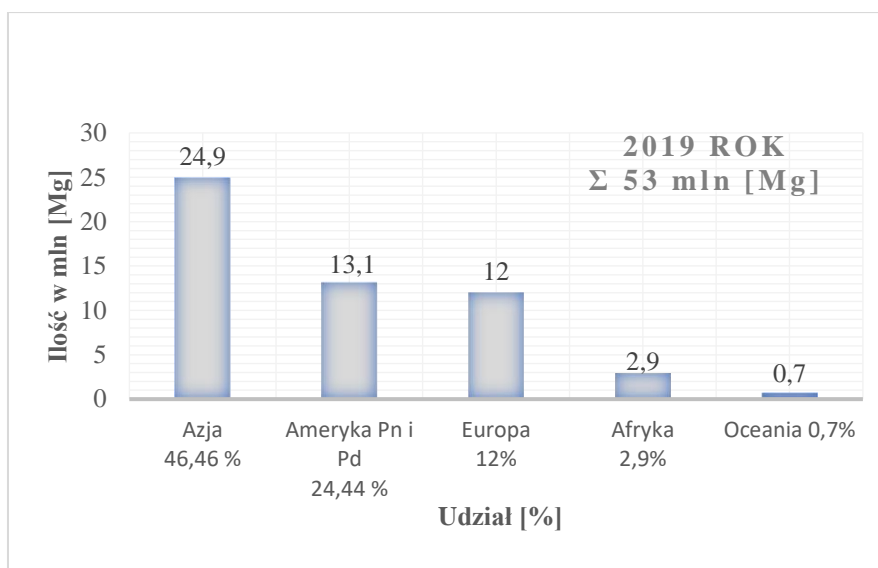
Sprzęt elektryczny i elektroniczny stanowi integralną część naszego życia – i to coraz bardziej niezależnie od szerokości geograficznej. Z jednej strony przyczynia się to do podnoszenia komfortu naszego życia, a postępująca cyfryzacja czy zwiększenie możliwości pojedynczych produktów (takich jak telefony komórkowe) może – jak wskazuje Program ONZ ds. Środowiska (UNEP) – zmniejszać zapotrzebowanie na kupno kilkunastu innych urządzeń, redukując tym samym ślad węglowy naszej konsumpcji. Zużyty sprzęt okazuje się kluczowym elementem tej cyrkularnej gospodarki – na tyle istotnym, że wzmianki na jego temat pojawiały się w trzech kolejnych, ONZ-owskich publikacjach z cyklu „*The Sustainable Development Goals Report*” za rok 2020, 2021 oraz 2022. Jest to o tyle zasadne, iż rosnący poziom generowanych elektroodpadów – w połączeniu z niewielką, globalną skalą ich recyklingu – poważnie utrudnia realizację związanych z tym celem zadań, takich jak zrównoważone zarządzanie i efektywne zużycie zasobów naturalnych [1].

W 2019 r. osiemdziesiąt dwa procent światowych zasobów WEEE (ang. Waste of Electrical and Electronic Equipment w polskim nazewnictwie ZSEE – Zużyty Sprzęt Elektryczny i Elektroniczny) nie zostały poddane recyklingowi. Opublikowany globalny raport *The Global E-waste Monitor 2020* opublikowany pod auspicjami ONZ na temat e-odpadów oszacował, że metale obecne w tych odpadach warte są 57 miliardów dolarów według wartości, takich metali jak: Au, Ag, Cu, Pt, Fe i Al. Wartość ta mogłyby być odzyskana tylko w idealnym scenariuszu, w którym wszystkie e-odpady generowane globalnie podlegają recyklingowi, a recykling wszystkich wybranych surowców jest ekonomicznie opłacalny i wykonalny. Globalnie generowanie e-odpadów stale rośnie od 2019 r.; przewiduje się, że do 2030 r. osiągnie 74 mln /Mg [2]. Dane z raportu przedstawiono na rysunku 1.1.



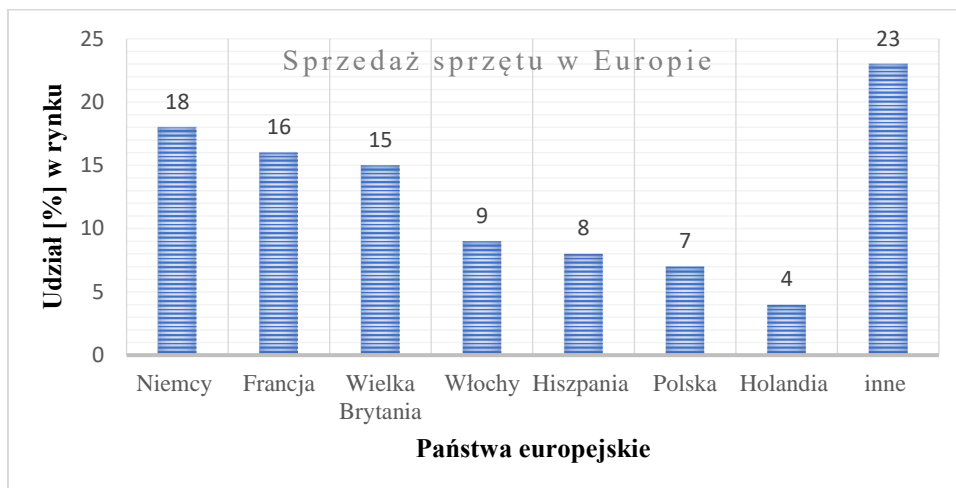
Rys. 1.1. Ilości odpadów ZSEE wygenerowana na świecie od roku 2019 w perspektywie do roku 2030 [2].

Na rysunku 1.2 przedstawiono ilość odpadów wygenerowanych w 2019 roku z podziałem na poszczególne kontynenty w mln [Mg] i w procentach.

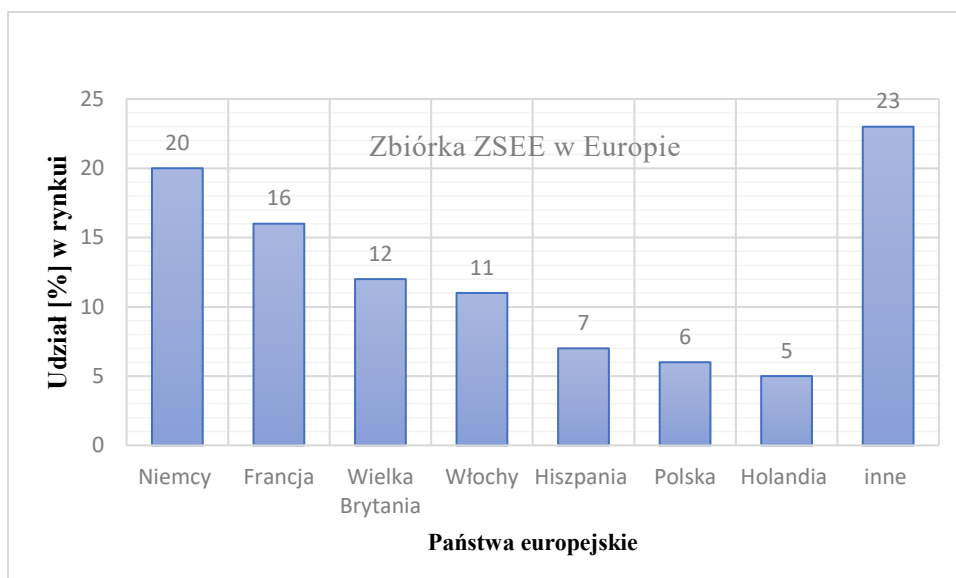


Rys. 1.2. Ilość odpadów wygenerowanych w 2019 roku z podziałem na poszczególne kontynenty w mln [Mg] i procentach [2].

Europa jest kontynentem najbardziej świadomym wyzwań związanych z elektroodpadami; wzorem, jeśli chodzi o rozwijanie przepisów w tym zakresie. Wprowadzane do przepisów wspólnotowych Unii Europejskiej zasady „zanieczyszczający płaci”, hierarchii postępowania z odpadami, rozszerzonej o odpowiedzialność producenta, a także ich implementacja do prawodawstwa krajowego sprawiły, że w całej Europie zbiera się i poddaje recyklingowi ok. 6 milionów ton ZSEE rocznie. Na rysunku 1.3. przedstawiono udziały procentowe poszczególnych państw europejskich w sprzedaży nowego sprzętu, a na rysunku 1.4 udziały procentowe państw europejskich w zbiorce ZSEE. Jest to ponad połowa wszystkich zebranych zużytych sprzętów na świecie. UE jest wyjątkiem, a największym wyzwaniem w globalnym recyklingu elektrośmieci jest Azja, gdzie żyje 60% światowej populacji. Kontynent ten odpowiada za zakupy 55% nowych urządzeń elektrycznych. Pomimo, iż wytwarza się tu blisko połowę wszystkich elektroodpadów, do profesjonalnego przetworzenia trafia zaledwie 3 miliony Mg [3].



Rys. 1.3. Udział państw europejskich w sprzedaży sprzętu elektrycznego i elektronicznego w 2019 roku w [%] [3].

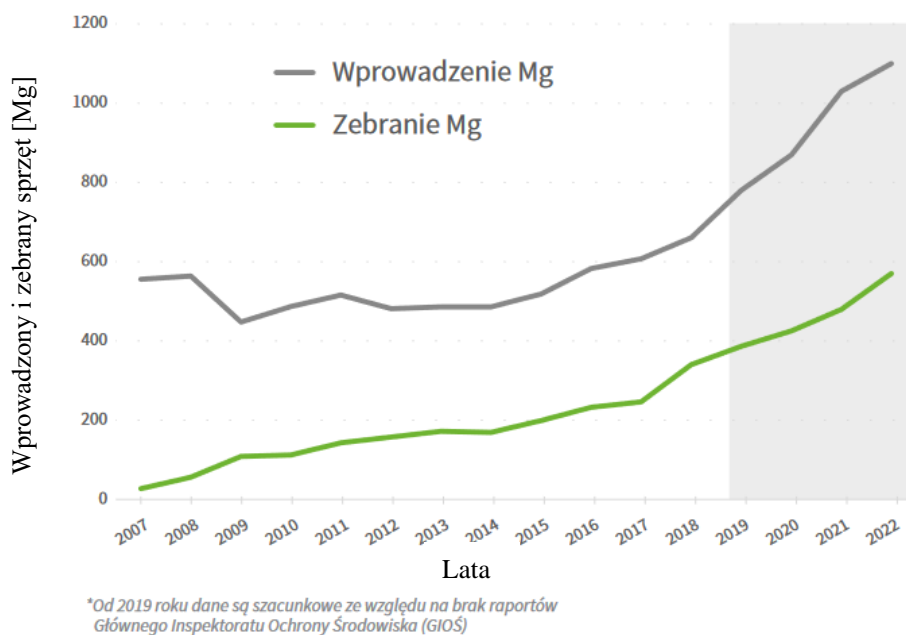


Rys. 1.4. Udział państw europejskich w zbiorce ZSEE w 2019 roku w [%] [3].

Rozwój rynku zużytego sprzętu w Polsce w latach 2006 – 2022 charakteryzował się bardzo dynamicznym wzrostem. Masa zebranego sprzętu przekroczyła 3,5 mln Mg. Wprowadzający sprzęt na rynek przeznaczili ponad 1,7 miliardów złotych na realizację ciężących na nich obowiązkach wynikających z ustawy o ZSEE, a wartość rynku w 2022 roku znacząco przekroczyła pół miliarda złotych. Wartość inwestycji w nowe technologie przetwarzania zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (ZSEE), magazyny, hale produkcyjne,

środki transportu, infrastrukturę zbierania przekroczyła 400 milionów złotych. Branża zatrudnia już ponad 2,5 tysiąca pracowników [4].

Na rysunku 1.5 przedstawiono ilość wprowadzonego nowego sprzętu i zebranego ZSEE w Polsce na przestrzeni lat 2007 – 2022.

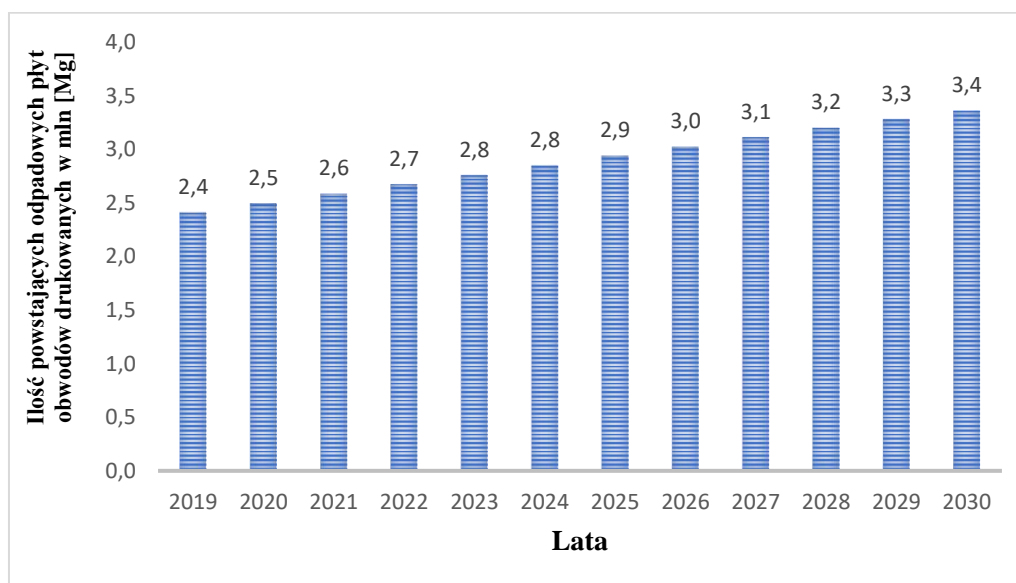


Rys. 1.5. Ilość wprowadzanego nowego sprzętu i zebranego ZSEE w Polsce na przestrzeni lat 2007 – 2022 [4].

## 2. Płyty obwodów drukowanych

Rozwój techniczny i technologiczny na świecie na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat spowodował lawinowy wzrost strumienia nowego rodzaju odpadu o nowej charakterystyce fizyko-chemicznej, dla którego nie były dostosowane istniejące technologie przetwarzania. Odpad zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego stał się jedną z najszybciej rosnących grup odpadowych współczesnego świata. ZSEE obejmuje zużyte urządzenia elektryczne i elektroniczne powszechnego użytku; posiadają one budowę wielomateriałową (metale, tworzywa sztuczne, ceramika, kompozyty) [5]. Integralną częścią prawie każdego ZSEE jest odpadowa płyta obwodów drukowanych. Ilość odpadowych płytek obwodów drukowanych w zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym oceniana jest na poziomie 3 – 6% [6, 7].

Jeżeli przyjmiemy wartość średnią 4,5% zawartości PCB w zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym to na świecie w 2022 roku powstało około 2 mln 700 tys. [Mg] odpadowej płyty obwodów drukowanych (ang. WPCB-Waste Printed Circuit Boards) – rysunek 2.1.



Rys. 2.1. Ilość powstających WPCB na świecie od roku 2019 w perspektywie do roku 2030.

Wyliczenia i opracowanie własne na podstawie [2].

Obecnie trudno sobie wyobrazić urządzenie elektroniczne, w skład którego nie wchodzi płyty obwodów drukowanych (ang. PCB – Printed Circuit Boards). Przed wynalezieniem płytki drukowanej, każde urządzenie elektroniczne zawierało wiele przewodów, które nie tylko plątały się, zajmowały dużo miejsca, ale także dochodziło do zwarć, co było poważnym mankamentem urządzeń. Ciągły rozwój technologii oraz silna konkurencja rynkowa sprawiają, że producenci urządzeń, w celu zwiększenia ich funkcjonalności wymuszają daleko idące zmiany w obszarze budowy płytek.

Najczęstszymi zmianami jest większa liczba specjalistycznych oraz zintegrowanych układów mikroprocesorowych oraz miniaturyzacja obwodów pozwalająca na dalsze zmniejszanie wymiarów urządzeń i kosztów ich produkcji, przy jednoczesnym zwiększeniu ich wydajności i poprawie walorów użytkowych [8].

## 2.1. Ustawa o ZSEE a odpadowe płyty obwodów drukowanych

Na podstawie Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/19/UE w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE) [9], wprowadzono do polskiego systemu prawnego ustawę o ZSEE. Od 1 stycznia 2016 r. zasady postępowania ze zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym określa ustawa z 11 września 2015 r. o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym [10].

W art. 1 ustawa określa środki służące ochronie środowiska i zdrowia ludzi przez zapobieganie niekorzystnym skutkom wytwarzania zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego zwanego dalej „zużytym sprzętem”, i gospodarowania nim lub przez ograniczanie tych skutków oraz ogólnych skutków wykorzystania zasobów i poprawę efektywności ich wykorzystania. W art. 5 ustawy, wskazano załącznik nr 1 jako załącznik określający grupy sprzętu oraz przykładowe ich rodzaje. W tabeli 2.1 przedstawiono przykładowe rodzaje sprzętu przypisane poszczególnym grupom sprzętowym.

Tabela 2.1. Nazwy grup sprzętu i przykładowy sprzęt zgodnie art. 5 i załącznikiem do ustawy o ZSEE

Lp.	Nazwa grupy sprzętu	Przykładowe rodzaje sprzętu
1	Sprzęt działający na zasadzie wymiany temperatury	Chłodziarki, zamrażarki, sprzęt klimatyzacyjny, sprzęt do osuszania, pompy ciepła, grzejniki zawierające olej
2	Ekrany, monitory i sprzęt zawierający ekrany o powierzchni większej niż 100 cm <sup>2</sup>	Ekrany, odbiorniki telewizyjne, cyfrowe ramki LCD do zdjęć, monitory, laptopy, notebooki
3	Lampy	Proste lampy fluorescencyjne, kompaktowe lampy fluorescencyjne
4	Sprzęt wielkogabarytowy, którego którykolwiek z zewnętrznych wymiarów przekracza 50 cm	Pralki, suszarki do odzieży, zmywarki, kuchenki, piekarniki elektryczne, elektryczne płyty grzejne, oprawy oświetleniowe
5	Sprzęt małogabarytowy, którego żaden z zewnętrznych wymiarów nie przekracza 50 cm	Odkurzacze, urządzenia do szycia, oprawy oświetleniowe, kuchenki mikrofalowe, sprzęt wentylujący, żelazka, tostery, noże elektryczne, czajniki elektryczne, zegary i zegarki itp.
6	Małogabarytowy sprzęt informatyczny i telekomunikacyjny, którego żaden z zewnętrznych wymiarów nie przekracza 50 cm	Telefony komórkowe, GPS, kalkulatory kieszonkowe, routery, komputery osobiste, drukarki, telefony

Ustawa o ZSEE o płycie obwodów drukowanych wspomina w aspekcie przetwarzania materiałów i części składowych zużytego sprzętu (recyklingu) – załącznik 5 poz.1. Ze zużytego sprzętu należy w pierwszej kolejności usunąć następujące niebezpieczne: substancje, mieszaniny oraz części składowe: pkt 4 *płytki obwodów drukowanych do telefonów komórkowych oraz inne wyroby, jeżeli powierzchnia płytek obwodów drukowanych jest większa niż 10 cm<sup>2</sup>*. W sposób pośredni do płyt obwodów drukowanych ustawa odnosi się w art. 52:

1. Odpady powstałe po demontażu zużytego sprzętu przekazuje się prowadzącemu działalność w zakresie recyklingu lub prowadzącemu działalność w zakresie innych niż recykling procesów odzysku wpisanym do rejestru.

2. Odpady powstałe po demontażu zużytego sprzętu, które nie zostały przekazane do recyklingu lub innych niż recykling procesów odzysku, przekazuje się prowadzącemu działalność w zakresie unieszkodliwiania odpadów.

3. Prowadzący zakład przetwarzania może dokonać wywozu odpadów powstałych po demontażu zużytego sprzętu w celu poddania ich recyklingowi, innym niż recykling procesom odzysku lub unieszkodliwianiu z terytorium kraju na terytorium:

- 1) innego niż Rzeczpospolita Polska państwa członkowskiego,
- 2) państwa niebędącego państwem członkowskim do instalacji spełniających wymagania nie niższe niż określone dla instalacji eksploatowanych na terytorium kraju.

Art.52 ustawy o ZSEE wskazuje sposób zagospodarowania odpadu (płyt obwodów drukowanych) poprzez przekazanie ich:

- a) zakładowi recyklingu,
- b) prowadzącemu działalność w zakresie innych niż recykling procesów odzysku wpisanym do rejestru,
- c) prowadzącemu działalność w zakresie unieszkodliwiania odpadów lub
- d) wywóz.

W Polsce przedsiębiorcy zajmujący się demontażem odpadowych płyt obwodów drukowanych korzystają z czwartej drogi czyli wywożą odpad poza terytorium kraju. Głównie do instalacji pirometalurgicznych europejskich, ale również japońskich. Wynika to z braku krajowego zakładu recyklingu.

Wywóz odbywa się na podstawie kodu odpadu 19 12 03 (metale nieżelazne) płytki obwodów drukowanych **niezmielone** i 16 02 16 (Elementy usunięte ze zużytych urządzeń inne niż wymienione w 16 02 15) **zmielone** [11].



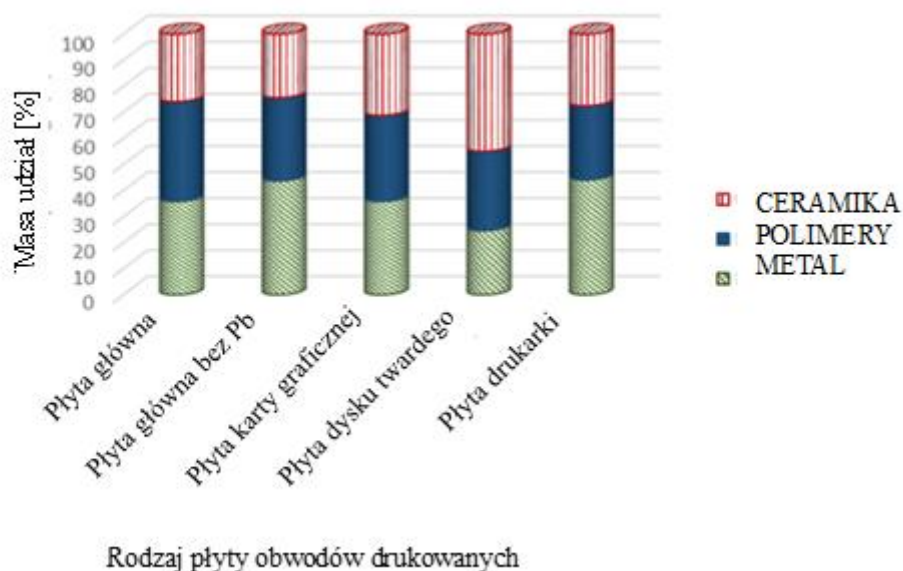
## 2.2. Rodzaje płyt obwodów drukowanych

Płyta obwodów drukowanych ma dwa „stadia życia” pierwsze stadium – jako nowy produkt do zastosowań w bieżącej produkcji elektroniki użytkowej i drugie stadium jako odpadowa płyta obwodów drukowanych materiał do recyklingu.

**Nowa płyta obwodów drukowanych** zbudowana jest z materiału izolacyjnego (głównie laminatu szklano-epoksydowego np. FR4, aluminium MCPCB (Metal Core PCB), teflonowego (PTFE – politetrafluoroetyleny), ceramicznego lub kompozytowego), pokrytego cienką warstwą folii miedzianej, na którą nadrukowywany jest wzór ścieżek, stanowiących połączenia elektryczne. Na ich powierzchni znajdują się również elementy przewodzące wykonane z niklu, srebra, złota i cyny.

Na tak zbudowanej płycie montowane są wszystkie niezbędne podzespoły elektroniczne (rezystor, izolator, kondensator, procesory, gniazda wtykowe, transformatory, inne płyty PCB itp.) [12-14].

**Odpadowa płyta obwodów drukowanych** to podzespół, który został zdemontowany z urządzenia; zawiera podłoże z laminatu i miedzi, może zawierać elementy zabudowy i chłodzenia z Fe i Al oraz zamontowane podzespoły elektroniczne. W procesie zagospodarowania WPCB pierwszym krokiem jest odseparowanie elementów z Fe i Al, następnie demontowane są z niej podzespoły mogące stanowić wartość dodaną w szczególności procesory i dodatkowe płyty (karty pamięci itp.). W większości przypadków wartość WPCB zależna jest od rodzaju i typu podzespołów elektronicznych na niej zamontowanych oraz okresu w którym powstała. W zależności od rodzaju płyty, stosunek procentowy poszczególnych komponentów jest zmienny – średnie proporcje to 30% polimery, 30% ceramika i 40% metale [15, 16]. Udział poszczególnych materiałów dla różnych odpadowych płyt obwodów drukowanych przedstawiono na rys. 2.2.



Rys. 2.2. Udział poszczególnych składników (ceramika, polimery i metal) w różnych odpadowych płytach obwodów drukowanych [16].

W tabeli 2.2 przedstawiono szacunkowe ilości pierwiastków metalicznych, ceramiki i tworzyw sztucznych w odpadowych płytach obwodów drukowanych według [17-28].

Tabela 2.2. Pierwiastki metaliczne, ceramika i tworzywa sztuczne zawarte w odpadowych płytach obwodów drukowanych

Rodzaj materiału		Zawartość minimalna [%] wag.	Zawartość maksymalna [%] wag.	Średnia zawartość [%] wag.
Metale	Cu	10	26,8	18,4
	Al	1,33	7	4,165
	Pb	0,60	4,2	2,4
	Zn	0,16	2,17	1,165
	Ni	0,11	2,35	1,23
	Fe	0,22	8	4,11
	Sn	1	6,48	3,74
	Sb	0,06	1,97	1,015
	Ag	0,011	0,363	0,187
	Sr	0,65	0,65	0,65
Ta	0,07	0,07	0,07	

	Au	0,0076	0,1	0,0538
	Ca	9,96	9,96	9,96
	Fe	2,08	2,08	2,08
	Cr	0,003	0,356	0,1795
	Mo	0,016	0,016	0,016
	Mn	0,05	0,05	0,05
	Pd	0,001	0,0294	0,0152
	Br	4,94	6,5	5,72
Ceramika	SiO <sub>2</sub>	11,3	41,86	26,58
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	9,35	7,675
	CaO	1,9	6,7	4,3
	MgO	0,081	0,22	0,1505
	BaO	0,0022	0,16	0,0811
Tworzywa		30	32,14	31,07

### 2.2.1. Budowa obwodów drukowanych

Wszystkie płytki obwodów drukowanych mają podobną budowę. W przekroju pionowym muszą zawierać co najmniej dwie warstwy: dielektryczny substrat oraz przewodząca warstwa ścieżek miedzianych. Warstwy te są ze sobą łączone, a w kolejnym etapie są wytrawiane ścieżki. Do projektowania przebiegu ścieżek stosuje się oprogramowanie komputerowe np. Eagle, Easy EDA, Altium Designer Tiny CAD itp. Niektóre programy pozwalają już na tym etapie na określenie i dobór niezbędnych elementów elektronicznych do zamontowania na płycie oraz analizę kompatybilności elektromagnetycznej projektowanej płytki, symulację rozkładu temperatury na niej w zależności od przewidywanej obciążalności elementów układu. Przed wykonaniem elektronicznego urządzenia zawsze konieczne jest zaprojektowanie całego obwodu. Taka czynność wymusza ustalenie kryteriów, które urządzenie ma spełniać.

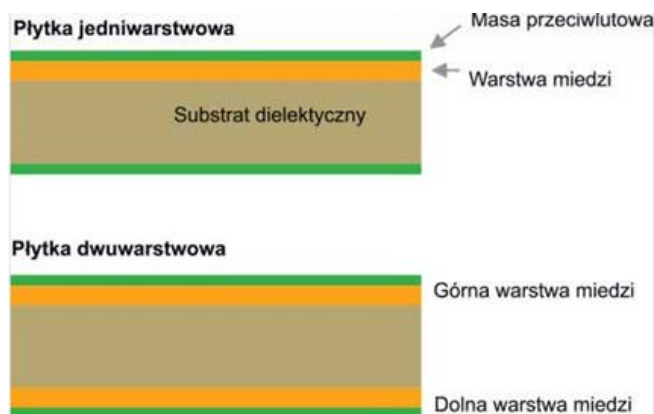
Niezbędne są również informacje dotyczące parametrów i szczegółowych wymiarów elementów elektronicznych, które zostaną użyte w projekcie [29, 30].

Płytki obwodów drukowanych możemy podzielić ze względu na :

- Ilość warstw (jedno, dwu i wielowarstwowe).
- Cechy fizyczne (sztywne, elastyczne (flexible PCB i sztywno-elastyczne rigid-flexible PCB).
- Rodzaj materiału z którego wykonany jest laminat.

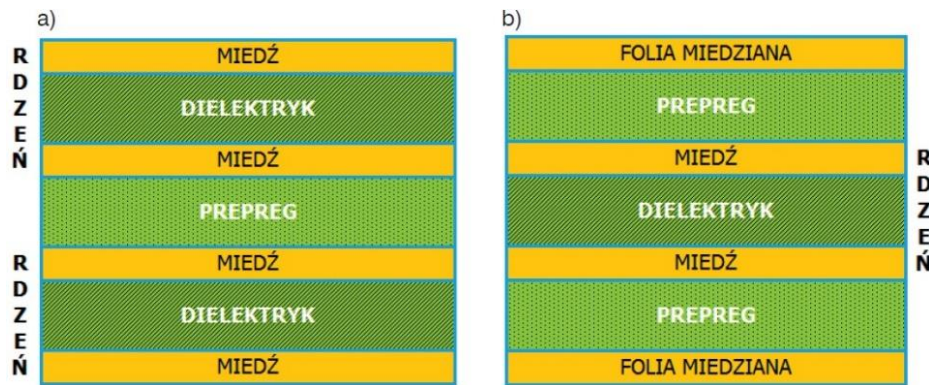
**Obwody jednowarstwowe** – na jednej warstwie rozmieszczone są pola lutowicze oraz inne elementy, które tworzą obwód drukowany – rys 2.1.

**Obwody dwuwarstwowe** – posiadają szereg warstw przewodzących, które rozdzielone są warstwami izolacyjnymi. Na zewnętrznych warstwach rozmieszcza się zwykle pola lutowicze, a na wewnętrznych – ścieżki, warstwy zasilania i uziemienia, a także pola technologiczne – rys 2.3.

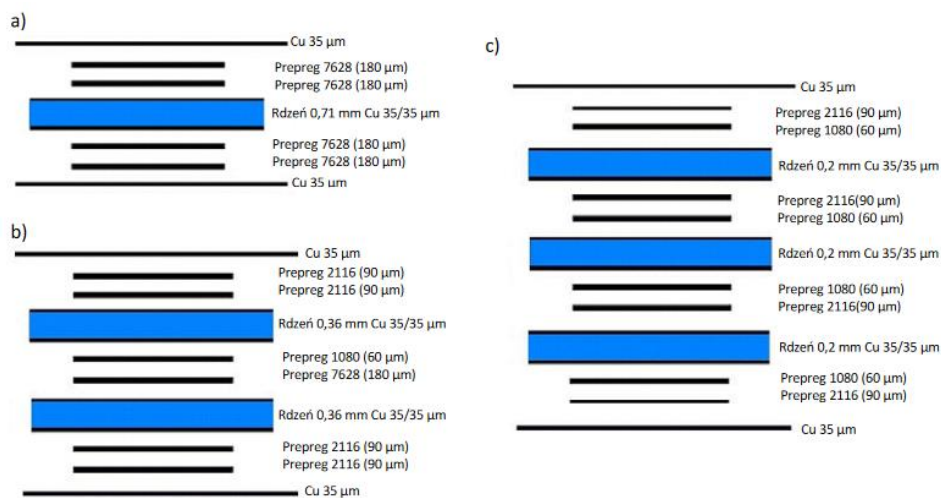


Rys. 2.3. Budowa typowej płytki drukowanej jedno- (u góry) i dwuwarstwowej (na dole) [30].

W **obwodach wielowarstwowych** można rozmieścić bardzo gęstą sieć połączeń, ekranować część układu oraz prowadzić ścieżki o właściwościach tzw. linii paskowych i ścieżki o minimalnej rezystancji i indukcyjności, które przydatne są do montażu szybkich i miniaturowych obwodów. Gęstość połączeń uzyskiwana w tego typu obwodach jest 4 do 20 razy większa niż dla obwodów jednowarstwowych. W przeciwieństwie do dwuwarstwowych płytek drukowanych, struktura laminatów wielowarstwowych jest bardziej złożona. Posiada wiele różnych warstw, pełniących różne role, które na ogół są rozmieszczone symetrycznie wokół jej środka. W przekroju omawianych laminatów występują trzy komponenty: folie miedziane, rdzenie i tzw. prepregi (wykonane głównie z laminatu typu FR4). Prepreg jest jednym z głównych materiałów do produkcji płytek wielowarstwowych. Składa się głównie z żywicy i materiałów wzmacniających. Materiały wzmacniające dzieli się na kilka rodzajów, takich jak tkanina z włókna szklanego, baza papierowa, materiały kompozytowe. Rdzenie obwodów drukowanych to wstępnie sprasowane warstwy folii miedzianej z dielektrykiem pomiędzy nimi. Dielektrykiem jest najczęściej laminat szklano-epoksydowy typu FR4 – rys. 2.4 i 2.5 [30, 31].



Rys.2.4. Czterowarstwowa płytka drukowana w przekroju: a) Typ 3, b) Typ 4, zgodnie z IPC 222 [32].

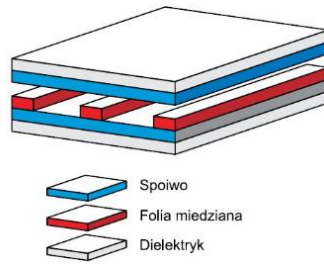


Rys. 2.5. Budowa obwodów 4- (a), 6- (b) i 8-warstwowych (c).

Przedstawione zostały przekroje warstw, parametry przykładowych rdzeni oraz prepregów, a także przykładowe grubości folii miedzianych poszczególnych warstw przewodzących [33].

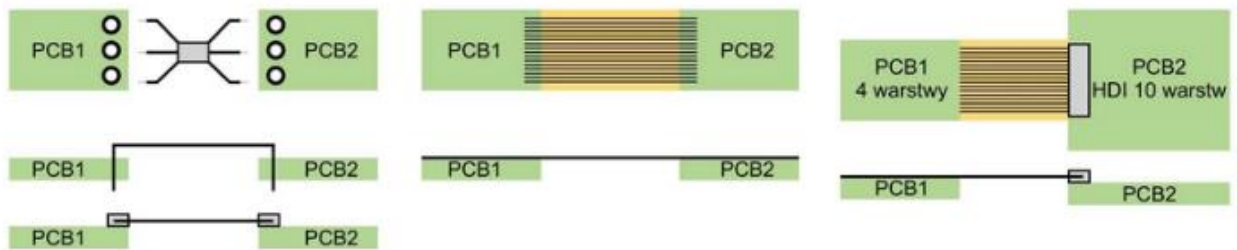
Kolejnym podziałem wśród obwodów drukowanych jest podział ze względu na cechy fizyczne materiału podbudowy. Najczęściej spotykanymi płytkami drukowanymi są **płytki sztywne** wykonane z materiałów CEM i FR (tabela 2.2).

**Elastyczne płytki drukowane** (flexible PCB) są wykonywane przez naniesienie ścieżek przewodzących na podłoże dielektryczne. Do zalet giętkich płytek drukowanych zalicza się mniejsze wymiary, szczególnie grubość oraz mniejszą masę w porównaniu do tradycyjnych płyt, łatwość dostosowania płytki do kształtu jej obudowy, co z kolei pozwala efektywniej wykorzystać dostępną przestrzeń w jej wnętrzu, oraz szybszy montaż rys. 2.6. [34].



Rys. 2.6. Główne warstwy elastycznej PCB [34].

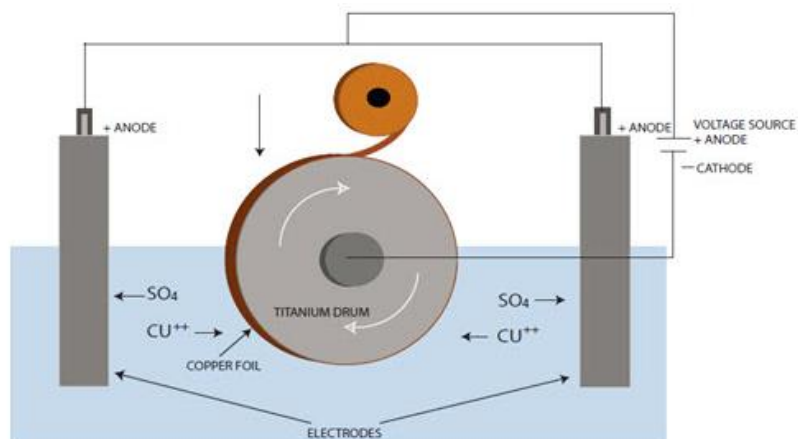
Kolejnym rodzajem płyt ze względu na cechy fizyczne obwodu są  **płytki sztywno-giętkie PCB (Rigid-Flex PCB)**. Tego typu rozwiązania stanowią hybrydę płytki elastycznej oraz klasycznych sztywnych PCB, połączonych ze sobą. Z praktycznego punktu widzenia płytki sztywno-giętkie nie muszą zostać połączone już na etapie laminacji, zamiast tego można wykorzystać w tym celu złącza oraz proces lutowania. Trzy możliwe sposoby łączenia płytek sztywno giętkich przedstawiono na rys. 2.7 [35].



Rys. 2.7. Różne rodzaje płytek sztywno-giętkich.

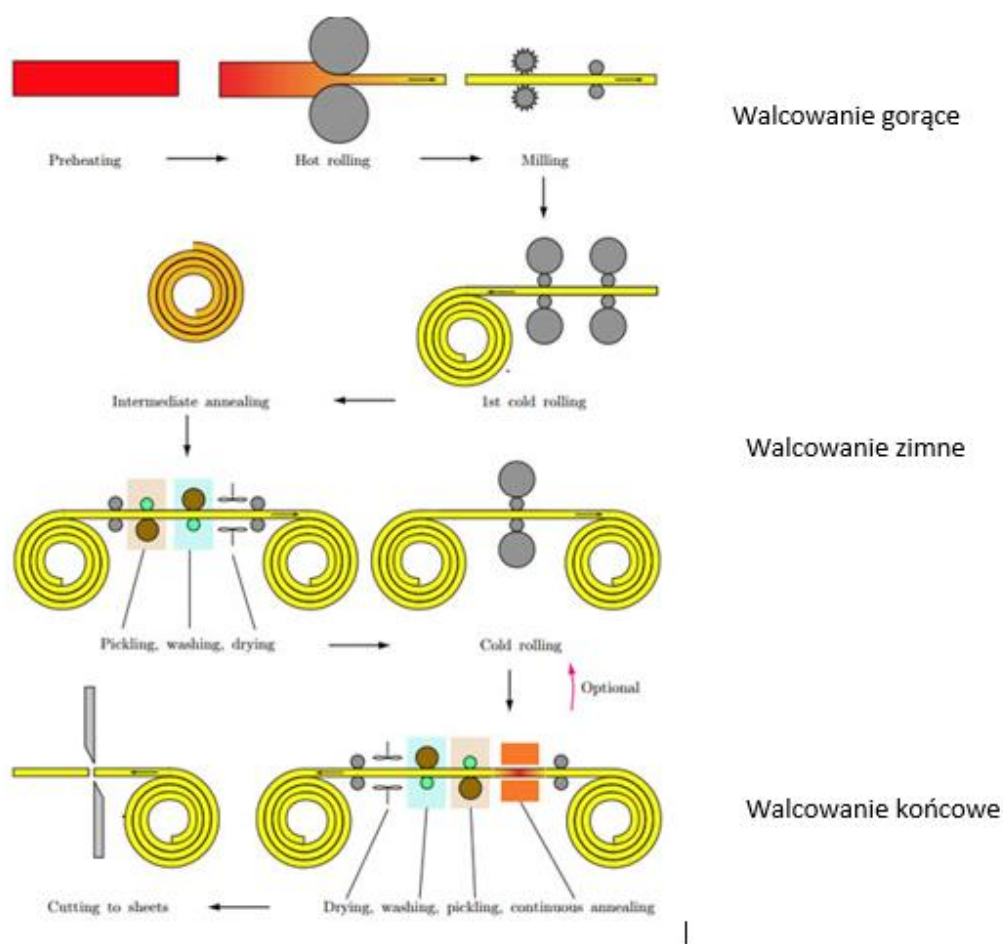
Po lewej stronie przedstawiono dwie sztywne płytki połączone z obszarem elastycznym za pomocą połączenia lutowanego. Środkowy obrazek przedstawia te same płytki umieszczone na jednym stosie warstw i laminowane razem już na etapie produkcji. Ilustracja po prawej pokazuje połączenie części elastycznej z jedną ze sztywnych płytek za pomocą złącza [35].

Ścieżki na płytkach elastycznych wykonuje się przeważnie z folii miedzianych. Rozróżnia się dwa rodzaje folii: produkowaną w procesie elektrotechnicznym (electrodeposited) oraz wytwarzaną w procesie walcowania (rolled) [36]. Folia Cu w procesie elektrochemicznym (electrodeposited) powstaje poprzez przyciąganie do powierzchni tytanowego bębna cząsteczek miedzi z roztworu elektrolitu – rys. 2.8.



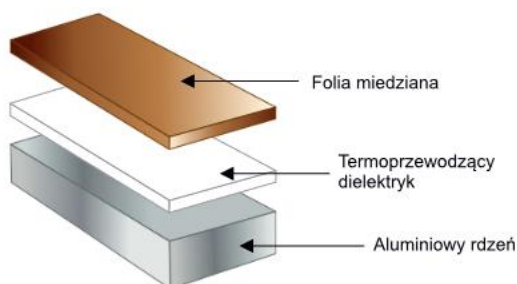
Rys. 2.8. Schemat produkcji folii Cu w procesie elektrochemicznym (electrodeposited) [37].

Folia Cu w procesie walcowania (rolled) produkowana jest w trzech etapach – I etap walcowanie gorące 750°C, II walcowanie zimne i III etap walcowanie końcowe folii (rys. 2.9.).



Rys. 2.9. Schemat etapowego procesu produkcji folii Cu (rolled) [37].

Do produkcji płyt obwodów drukowanych obok folii miedzianej stosowane są różne rodzaje laminatów, w niektórych przypadkach dodatkowo łączone z innymi materiałami. Wiele aplikacji w systemach mocy wymaga wydajnego chłodzenia elementów elektronicznych, znajdujących się na płycie drukowanej. Nie zawsze istnieje możliwość zastosowania radiatora, zamontowanego na takim elemencie i wtedy trzeba stosować inne rozwiązania. Jednym z nich są płytki drukowane o zwiększonej przewodności cieplnej (rys. 2.10.) [16].



Rys. 2.10. Schematyczna budowa laminatu z metalowym rdzeniem. Płytki drukowane dla diod LED z rdzeniem aluminiowym [16].

W tabeli 2.3. przedstawiono najczęściej występujące rodzaje laminatów z oznaczeniami temperatury zeszklenia i stałej dielektrycznej.



Tabela 2.3. Podstawowe rodzaje i parametry materiałów stosowanych do produkcji laminatów obwodów drukowanych [38]

Material	Rodzaj laminatu	Opis	Temperatura zeszklenia $T_g$ [°C]	Stała dielektryczna $D_k$
CEM-1	papier celulozowy/włókno szklane pojedyncze	CEM (ang Composite Epoxy Material). Takie materiały kompozytowe, produkowane są z podstawy fenolowo-papierowej, zazwyczaj w kolorze mleczno-białym lub mleczno-żółtym. Niekompatybilne z procesem metalizacji przelotek, dlatego stosuje się je tylko do produkcji jednostronnych płytek drukowanych	100 – 130	< 5
CEM-3	wiele warstw włókna szklanego/żywica epoksydowa	Materiał kompozytowy na podłożu z włókna szklanego epoksydowego, zazwyczaj w kolorze mleczno-białym lub przezroczystym. Jest często używany do produkcji dwustronnych płytek drukowanych. Pod względem swoich właściwości bardzo zbliżony do FR-4	130	< 5
FR1/FR2	papier/żywica fenolowa	Materiały kompozytowe produkowane z podstawy fenolowo-papierowej i stosuje się tylko do produkcji jednostronnych płytek drukowanych. FR-1 i FR-2 mają podobne parametry; FR-1 różni się od FR-2 wyłącznie wyższą temperaturą zeszklenia	< 130	4,5
FR4	włókno szklane/żywica epoksydowa	Skrót FR pochodzi od Fire Retardant. Laminat wykonany jest z włókna szklanego z żywicą epoksydową. Jest to najczęściej używany materiał do produkcji PCB	135	3,8 – 4,7
FR4 bezhalogenowy	włókno szklane/żywica epoksydowa	Ten rodzaj laminatu nie zawiera halogenu, antymonu, fosforu, itp., nie wydziela szkodliwych substancji podczas spalania	140	4,5 – 4,9
RCC	Cu/żywica epoksydowa	RCC to jest miedziana folia pokryta żywicą epoksydową.	130	4
PD	poliamid/aramid	Materiał z polimidu na podstawie z włókien aramidowych	260	4,4
Do wysokiej częstotliwości (z PTFE)	teflon	Laminaty dla obwodów drukowanych do zakresu bardzo wysokiej częstotliwości, gdy wymagane są niski współczynnik strat dielektrycznych ( $D_f$ ) oraz bardzo stabilna stała dielektryczna ( $D_k$ )	240 – 280	2,2 – 10,2
Poliamid	poliamid	Materiał do produkcji elastycznych i sztywno-elastycznych obwodów drukowanych	195 – 220	3,4

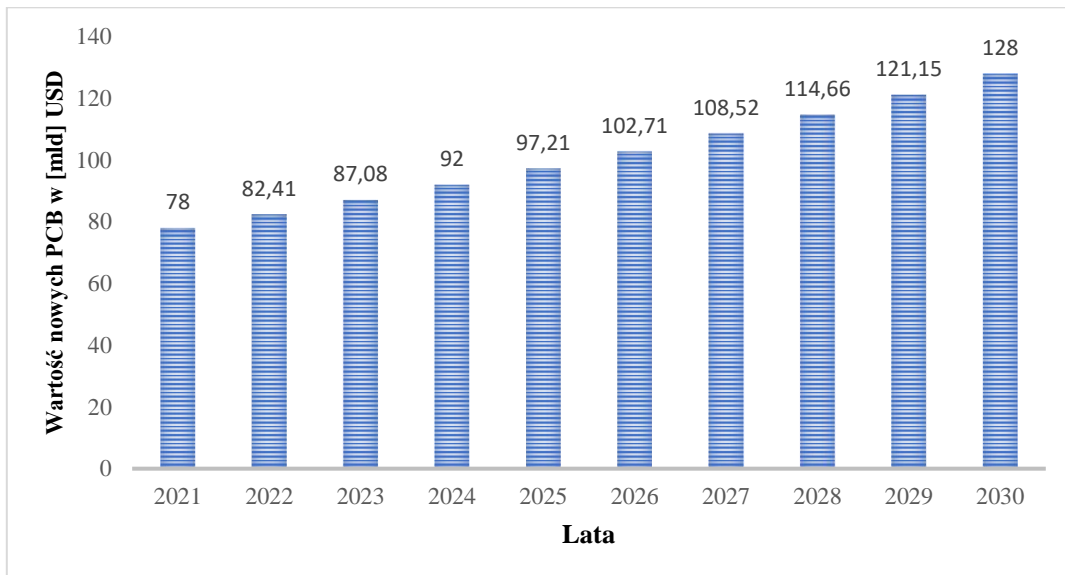
### 2.2.2. Wartość rynku nowych płyt obwodów drukowanych

Według danych opublikowanych przez dr Hayao Nakaharę pod koniec lipca 2021 r., łączna wartość produkcji płyt obwodów drukowanych 127 przedsiębiorstw wyniosła 68,672 mld USD w 2020 r., co stanowi wzrost o 8,9% w porównaniu z 63,044 mld USD w 2019 r. W pierwszej setce na liście znajdują się przedsiębiorstwa produkujące PCB o wartości wyjściowej przekraczającej 100 mln USD. Dziesięć największych przedsiębiorstw produkujących PCB na świecie to: ZDT (Tajwan), Unimicron/umtc (Tajwan), DSBJ (krajowe), Nippon Mektron (Japonia), TTM (USA), Compeq (Tajwan), Tripod (Tajwan), Shennan Circuit (SCC, kraj), Ibiden (Japonia) i HannStar (Tajwan). Najwięksi europejscy producenci PCB to Grupa Cire, AT&S, Eurotech, Maktec, Wurth Eelectronics.

Według podziału na kraje – Szwajcaria, Austria i Niemcy odpowiadają za 61% całkowitego udziału w produkcji PCB w Europie. Za nimi plasują się Włochy z 11%, Francja z 8,5% i Wielka Brytania z 8,2% [39, 40]. W 1991 roku europejski rynek stanowił ponad 40 procent światowego rynku produkcji PCB, w roku 2021 stanowił tylko 2,5 procent. Obecnie Chiny produkują ponad połowę wszystkich obwodów drukowanych [41]. Odwrócenie tej tendencji wydaje się już niemożliwe o ile nie zmieni się w sposób radykalny procesu produkcji (np. druk 3D) i materiałów (biodegradowalne PCB).

Głównym czynnikiem napędzającym rozwój światowego rynku nowych płytek obwodów drukowanych jest rosnące zapotrzebowanie na urządzenia elektroniczne, takie jak smartfony, laptopy, inteligentne telewizory i inną coraz bardziej zaawansowaną elektronikę. Przewiduje się wzrost zapotrzebowania na PCB do zaawansowanych urządzeń elektronicznych: w sektorach motoryzacyjnym, wojskowym i obronnym. Ponadto na wzrost rynku PCB będzie miał wpływ postęp technologiczny w automatyce przemysłowej, urządzeniach medycznych i druku 3D [41].

Wielkość globalnego rynku płytek drukowanych została wyceniona na 78 miliardów dolarów w 2021 roku i oczekuje się, że osiągnie 128 miliardów dolarów do 2030 roku, rejestrując CAGR (ang. Compound Annual Growth Rate – skumulowany roczny wskaźnik wzrostu) na poziomie 5,66% w okresie prognozy 2022 – 2030 (rys. 2.11).



Rys. 2.11. Wartość rynku nowych płyt PCB w mld dolarów na przestrzeni lat 2021 – 2030 [41].

### 3. Miedziowce

Miedziowce (tabela 3.1) wykazują zbliżone do siebie temperatury topnienia. Miedź ma barwę czerwono-brązową, srebro – białą a złoto – żółtą. Wszystkie trzy metale, a szczególnie srebro i złoto, wykazują dobrą ciągliwość i kowalność. Srebro i złoto można rozwałcowywać w folie o grubości tysięcznych części milimetra. Miedziowce są bardzo dobrymi przewodnikami ciepła i elektryczności. Srebro, a następnie miedź, zajmują pierwsze miejsca pod tym względem wśród wszystkich metali. Miedź jest doskonałym przewodnikiem elektryczności, lecz do celów elektrotechnicznych nadaje się miedź tylko bardzo czysta. W atmosferze powietrza powierzchnia miedzi pokrywa się cienką warstwą  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nadającą jej charakterystyczną czerwoną barwę. W trakcie ogrzewania  $\text{Cu}_2\text{O}$  utlenia się do czarnego  $\text{CuO}$ . W obecności wilgoci i  $\text{CO}_2$  tworzy się na miedzi zielona powłoka zasadowych węglanów, patyna, dobrze chroniąca metal przed dalszym działaniem czynników atmosferycznych. Srebro nie ulega działaniu tlenu atmosferycznego, utlenia je natomiast ozon. Złoto nie ulega żadnym zmianom w atmosferze powietrza w temperaturze pokojowej ani też w temperaturach podwyższonych.

Metale należące do grupy miedziowców mają dodatnie potencjały standardowe. Charakter metalu szlachetnego, odpornego na działanie różnorodnych czynników chemicznych, wzrasta wyraźnie w szeregu: Cu, Ag, Au. Na miedziowce nie działają kwasy nieutleniające. Miedź i srebro ulegają działaniu kwasu azotowego. Złoto ulega dopiero działaniu mieszaniny kwasu solnego i azotowego (woda królewska), która przeprowadza go w kwas tetrachlorozłotowy,  $\text{HAuCl}_4$  [42-44]. Miedziowce są diamagnetyczne [45].

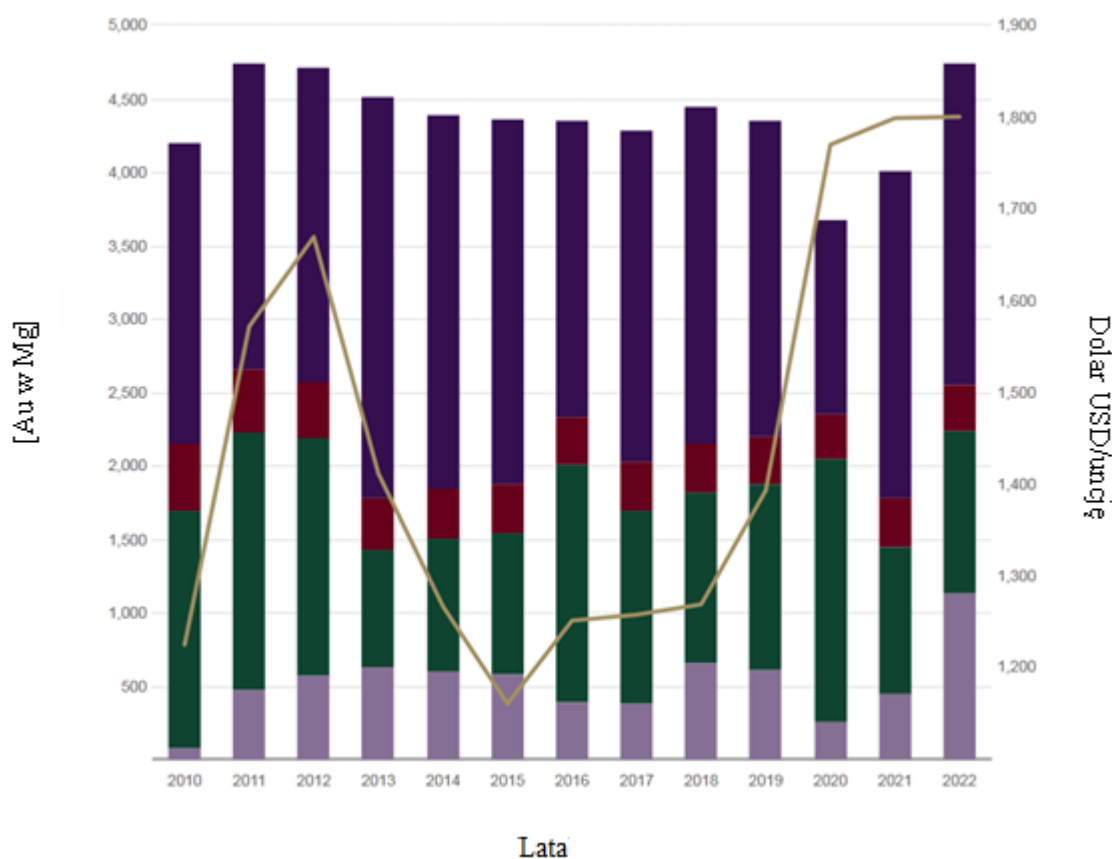
Tabela 3.1. Miedziowce [42-44, 46, 47]

<b>Pierwiastek</b>	<b>Miedź</b>	<b>Srebro</b>	<b>Złoto</b>
Symbol chemiczny	Cu	Ag	Au
Konfiguracja elektronowa	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Względna masa atomowa	63,546	107,8682	196,966569
Temperatura topnienia [°C]	1083	962	1063
Temperatura wrzenia [°C]	2560	2155	2856
Gęstość [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	8,92	10,49	19,32
Stopnie utlenienia	I, II	I, (II)	I, III
Elektroujemność (Allred-Rochow)	1,75	1,42	1,42

### 3.1. Złoto

Złoto jest dobrym przewodnikiem prądu i jest słabo reaktywne chemicznie. Istnieją metale, których zdolność przewodzenia jest lepsza. Należy do nich np. miedź, jednak jej trwałość chemiczna jest o wiele słabsza. Złoto, w odróżnieniu od metali nieszlachetnych (miedzi), nie pokrywa się z czasem warstwą tlenków. Ta odporność na utlenianie i korozję sprawia, że jego przewodnictwo nie słabnie z upływem czasu. Złoto w elektronice wykorzystywane jest w złączach elektronicznych, przełącznikach, przekaźnikach, punktach lutowniczych, przewodach i listwach połączeniowych, gniazdach stykowych, procesorach itp. [48-50]. Światowe wykorzystanie złota w [Mg] na przestrzeni lat 2010 – 2022 w czterech głównych dziedzinach obrazuje rysunek 3.1; zakupy złota przez banki centralne, inwestycje w złoto, technologie i przemysł jubilerski.

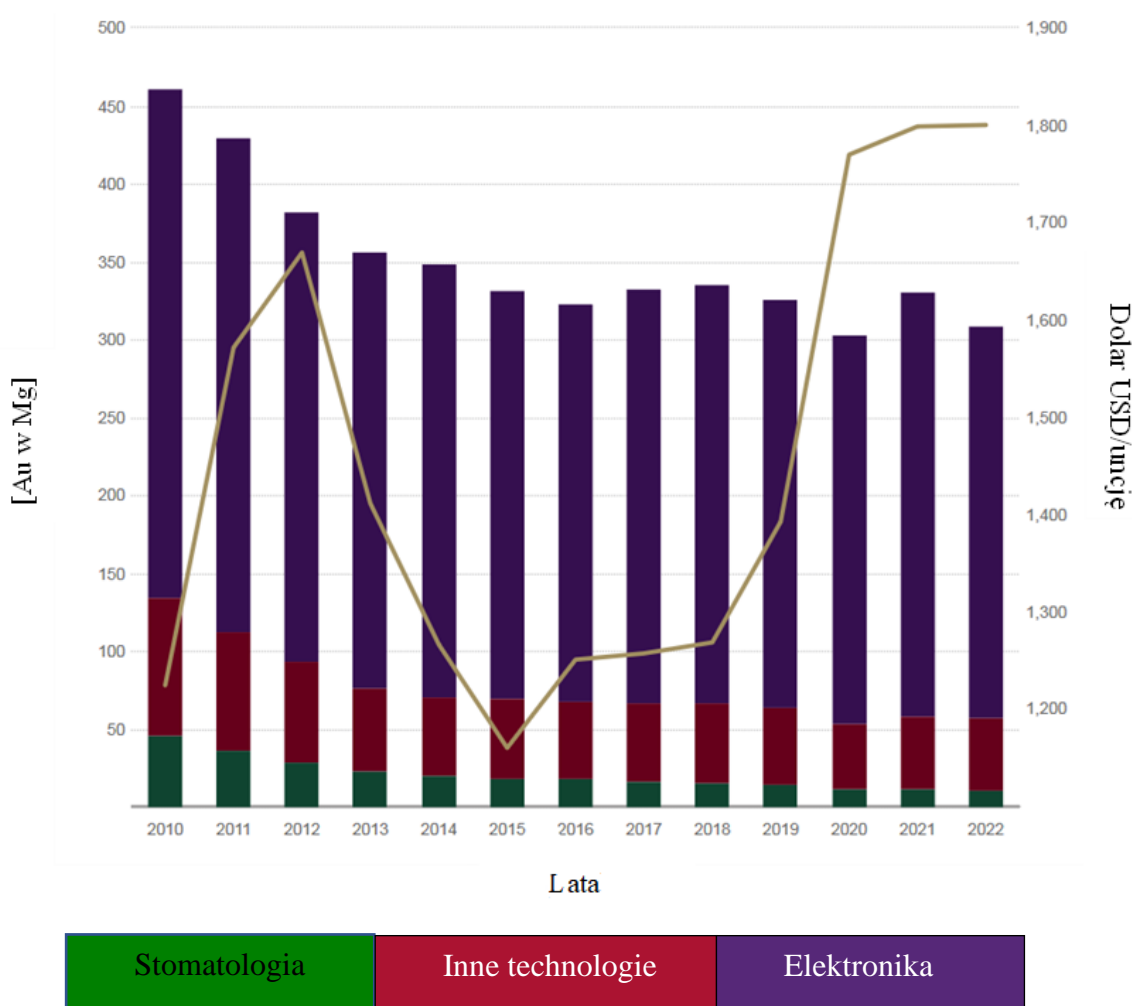
Kolorem złotym na wykresie zaznaczono cenę złota za uncję w dolarach amerykańskich na przestrzeni lat 2010 – 2022 [51].



Rys. 3.1. Wykres zużycia złota w czterech głównych dziedzinach w latach 2010 – 2022 [51].

Złotą linią zaznaczona cena złota na przestrzeni lat 2010 – 2022 wg LBMA-London Bullion Market Association w dolarach za uncję.

Na rysunku 3.2. przedstawiono rozdział złota w [Mg] do celów technologicznych z podziałem na: przemysł elektroniczny, inne technologie przemysłowe i stomatologię. Zużycie złota do celów technologicznych wahało się od 460 [Mg] w 2011 roku do 320 [Mg] w 2022 roku. Na przestrzeni lat 2015 – 2022 ilość złota wykorzystywana w przemyśle elektronicznym utrzymuje się na stabilnym poziomie ponad 300 Mg/rok. W tabeli 3.2 przedstawiono zużycie złota w [Mg] w różnych grupach technologicznych w latach 2021/2022. Złotą linią zaznaczona cena złota na przestrzeni lat 2010 – 2022 wg LBMA.



Rys. 3.2. Wykres zużycia złota do celów technologicznych w latach 2010 – 2022 [51, 52].

Złotą linią zaznaczona cena złota na przestrzeni lat 2010 – 2022 wg LBMA.

Tabela 3.2. Zużycie złota w [Mg] różnych grup technologicznych w latach 2021 – 2022 [51].

Dziedzina	Rok	
	2021 [Mg]	2022 [Mg]
<b>Technologie <math>\Sigma</math></b>	<b>330,2</b>	<b>308,2</b>
Przemysł elektroniczny	272,1	251,7
Inne technologie przemysłowe	46,8	46,6
Stomatologia	11,4	10,3

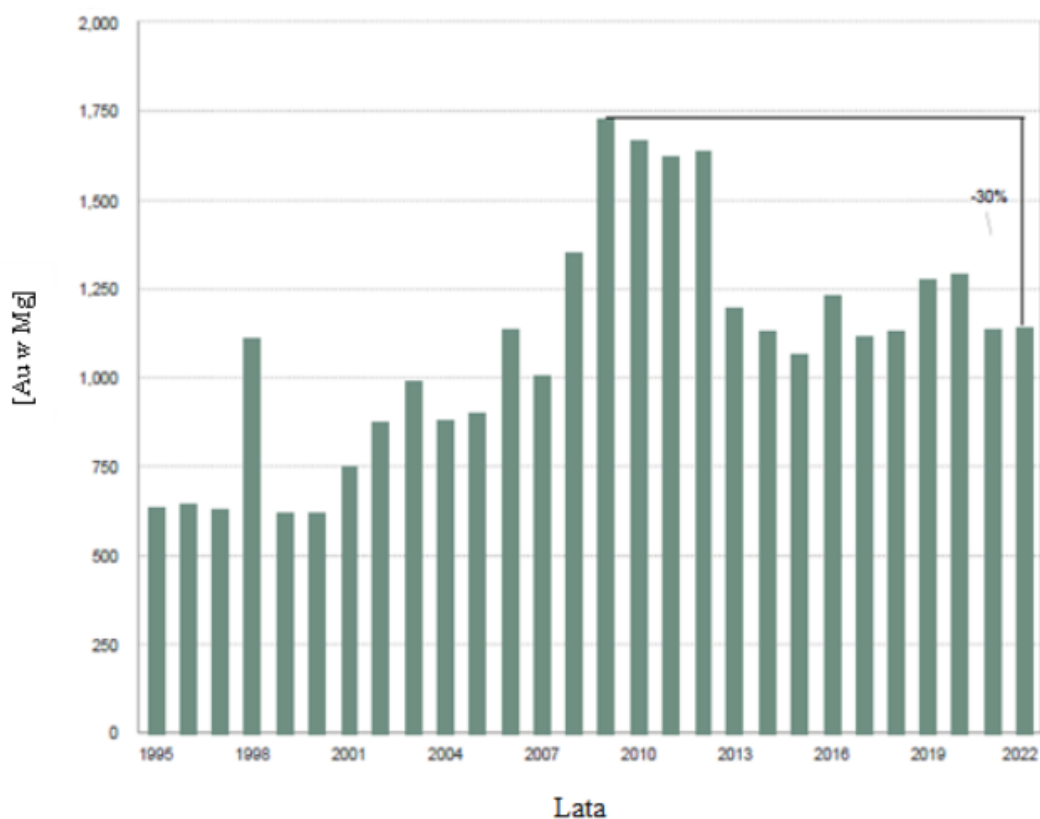
Szacuje się, że w całej historii wydobyto około 208 874 ton złota, z czego około dwie trzecie wydobyto od 1950 r., ponieważ złoto jest praktycznie niezniszczalne, oznacza to, że prawie całe teoretycznie jest dostępne. Jego znaczna część znajduje się w sprzęcie elektronicznym oznaczone w tabeli (dziedzina – Inne). Podział całkowitych zasobów złota przedstawiono w tabeli 3.3. W tabeli 3.4 przedstawiono podaż złota w latach 2021 i 2022. Rys. 3.3 przedstawia poziomy recyklingu złota w latach 1995 – 2022 w [Mg]. Na wykresie zaznaczono 30% spadek recyklingu między rokiem 2010, a rokiem 2022.

Tabela 3.3. Teoretyczny podział całego wydobytego złota na dziedziny [51]

Dziedzina	Ilość [Mg]
Bizuteria	95 547
Sztabki i monety (w tym fundusze ETF zabezpieczone złotem)	46 517
Banki centralne	35 715
Inne	31 096
Udowodnione rezerwy	52 000
<b>Suma</b>	<b>260 875</b>

Tabela 3.4. Podaż złota ze źródeł pierwotnych i wtórnych w latach 2021 i 2022 [51]

Podaż złota	Rok	
	2021 [Mg]	2022 [Mg]
Wydobycie ze źródeł pierwotnych Au	3568,9	3611,9
Recykling	1136,2	1144,1
<b>Całkowita podaż Au</b>	<b>4705,1</b>	<b>4756</b>



Rys. 3.3. Poziomy odzysku złota w ramach procesu recyklingu w latach 1995 – 2022 [51].

### 3.2. Srebro

Srebro ma najlepszą przewodność elektryczną i cieplną – znajduje się praktycznie w każdym urządzeniu elektronicznym. Doskonałe przewodnictwo elektryczne srebra sprawia, że jest to naturalny wybór do wszystkich urządzeń elektronicznych z płytkami PCB włącznie [53-55]. Innym nowoczesnym zastosowaniem srebra są przełączniki membranowe, które wymagają jedynie lekkiego dotknięcia; stosowane są w przyciskach w telewizorach, telefonach, kuchenkach mikrofalowych, zabawkach dla dzieci i klawiaturach komputerowych. Przełączniki te są wysoce niezawodne i wytrzymują miliony cykli włączania/wyłączania. W przypadku płytek obwodów drukowanych, używanych w produktach konsumenckich – telefonach komórkowych, komputerach, atramenty i folie na bazie srebra są nakładane na płytki kompozytowe w celu utworzenia ścieżek elektrycznych.

Zgodnie z danymi tabeli 3.5, zużycie srebra do celów technologicznych w latach 2013 – 2022 wzrasta, choć w roku 2018 nastąpiła nieznaczna korekta. Recykling srebra utrzymuje się na podobnym poziomie z nieznacznymi różnicami na przestrzeni lat 2013 – 2022.



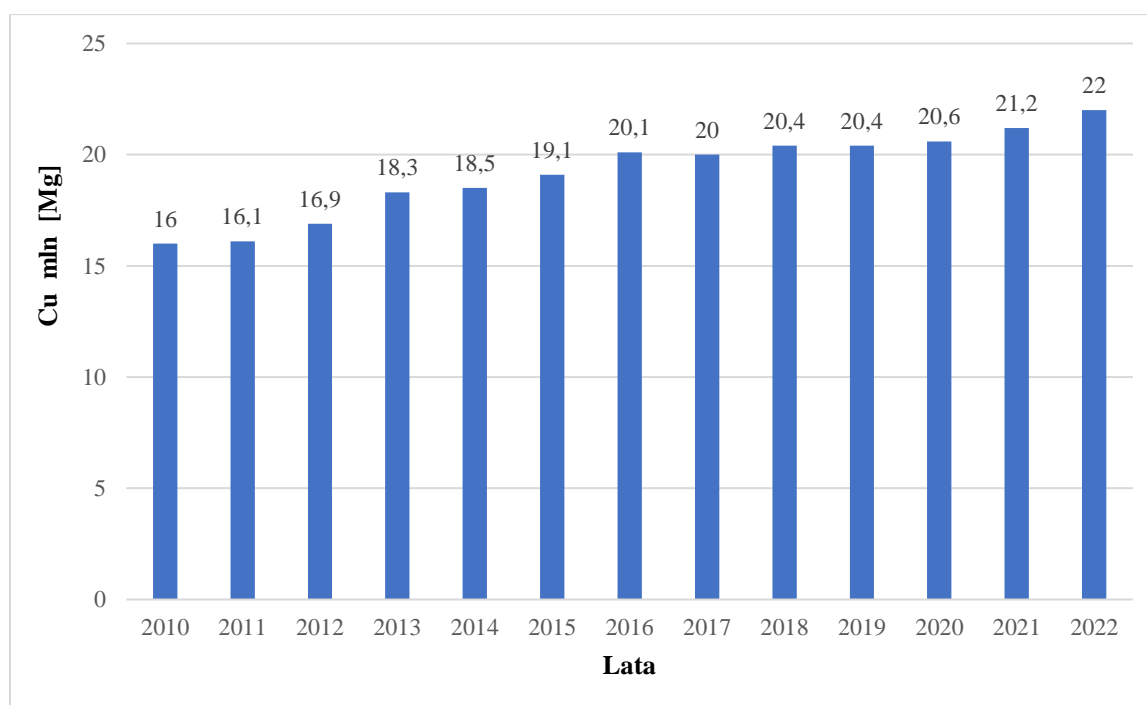
Tabela 3.5. Światowa podaż i popyt na srebro w latach 2013 – 2022 w milionach uncji [56]

Podaż Ag	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
	mln [uncji]									
Wydobycie	845,30	882,10	896,90	900,00	863,70	850,20	835,90	781,10	822,60	843,20
Recykling	180,30	161,30	147,30	145,90	147,20	148,60	147,70	162,10	173,00	180,50
Hedging netto	0,00	10,70	2,20	0,00	0,00	0,00	15,20	8,50	0,00	5,00
Sprzedaż netto sektora oficjalnego	1,70	1,20	1,10	1,10	1,00	1,20	1,00	1,20	1,50	1,50
<b>Podaż ogółem</b>	<b>1027,3</b>	<b>1055,3</b>	<b>1047,5</b>	<b>1047,0</b>	<b>1011,9</b>	<b>1000,0</b>	<b>999,8</b>	<b>952,9</b>	<b>997,1</b>	<b>1030,2</b>
<b>Popyt Ag</b>										
Przemysłowe	449,6	438,9	441,1	475,3	503,6	499,6	498,1	464,9	508,2	539,6
w tym fotowoltaika	50,5	48,4	54,1	93,7	101,8	92,5	98,7	101	113,7	127
Fotografia	45,8	43,6	41,2	37,8	35,1	33,8	32,7	27,8	28,7	28,4
Bizuteria	186,9	192,9	201,7	188,4	195,2	201,9	200,3	149,8	181,4	201,8
Srebro stołowe	46,5	53,6	57,9	53,9	59,6	67,6	62,1	32,4	42,7	52,7
Inwestycje w srebro	300,6	283,1	310,4	212	155,7	165,2	186,8	205	278,7	279,2
Hedging netto	29,3	0	0	12	2,1	7,7	0	0	9,4	0
<b>Popyt ogółem</b>	<b>1058,7</b>	<b>1012,1</b>	<b>1052,3</b>	<b>979,4</b>	<b>951,3</b>	<b>975,8</b>	<b>980</b>	<b>879,9</b>	<b>1049,1</b>	<b>1101,7</b>

[Wpisz tutaj]

### 3.3. Miedź

Miedź ze względu na swoją stosunkowo niską cenę w porównaniu do cen srebra i złota znalazła najszersze zastosowanie w rozwijających się technologiach elektronicznych współczesnego świata. Stosowana jest praktycznie we wszystkich technologiach w tym również w elektronice. Cu jest wysyłana do wytwórców głównie w postaci katod, walcówki, kęsów, płyt lub wlewków. Poprzez wytłaczanie, ciągnięcie, walcowanie, kucie, topienie, elektrolizę lub atomizację, wytwórcy formują drut, pręty, rury, arkusze, płyty, taśmy, odlewy, proszki i inne kształty [53, 57-59]. Jest również używana jako podstawowy pierwiastek do wytwarzania płyt obwodów drukowanych. W PCB zawartość Cu waha się od 10% do 25%. Rocznie na świecie zużywa się blisko 28 mln ton miedzi. Produkcja wtórnej miedzi rafinowanej (miedź z recyklingu) wyniosła szacunkowo 4,15 mln ton metrycznych na całym świecie w 2021 r., co stanowi niewielki wzrost w porównaniu z 3,83 milionami ton metrycznych w 2020 r. To prawie dwukrotnie więcej niż globalna ilość wtórnej miedzi wyprodukowanej w 2004 r. Większość miedzi produkowanej na całym świecie (70 procent) jest wykorzystywana do zastosowań związanych z przewodnictwem elektrycznym i cieplnym [60, 61]. Na Rys. 3.4 przedstawiono ilość wyprodukowanej miedzi pierwotnej w latach 2010 – 2022 [62].



Rys. 3.4. Produkcja miedzi w mln [Mg] na przestrzeni lat 2010 – 2022 [62]

### 3.4. Aktualne ceny miedziowców na świecie

W związku z tym, iż w pracy będą porównywane dwie metody odzysku miedziowców, mechaniczna i termiczna, wydaje się celowym nie tylko podanie zmian chemicznej zawartości miedziowców na poszczególnych etapach badań, ale również zmianę ich wartości w polskich złotych. Określona zostanie wartość początkowa WPCB przed rozpoczęciem badań uwzględniając zawartość miedziowców i ceny rynkowe tego typu płyt odpadowych. Notowania Au Ag i Cu do celów obliczeniowych, w niniejszej pracy, zamieszczono w tabelach 3.6 – 3.8.

Tabela 3.6. Cena złota w dolarach i uncjach w dniu 03-04-2023 [63]

Złoto	03-04-2023	<b>wartość w \$ USD</b>		
		1 [uncja]	1 [kg]	1 [g]
		1 979,09	63 627,74	63,63
		<b>wartość w zł</b>		
		1 [uncja]	1 [kg]	1 [g]
		8 510,09	273 599,30	273,60

Tabela 3.7. Cena srebra w dolarach i złotych w dniu 03-04-2023 [63]

Srebro	03-04-2023	<b>wartość w \$ USD</b>		
		1 [uncja]	1 [kg]	1 [g]
		23,95	769,99	0,77
		<b>wartość w zł</b>		
		1 [uncja]	1 [kg]	1 [g]
		102,99	3 310,97	3,31

Tabela 3.8. Cena miedzi w dolarach i złotych w dniu 03-04-2023 [64]

Miedź	03-04-2023	<b>wartość w \$ USD</b>	
		1 [Mg]	1 [kg]
		8 934,00	8,93
		<b>wartość w zł</b>	
		1 [Mg]	1 [kg]
		38 416,20	38,42

## **4. Wybrane metody przetwarzania odpadowych płyt obwodów drukowanych**

WPCB są jedną z najcenniejszych frakcji pośród materiałów ogólnie nazywanych odpadami WEEE. Głównym problemem w łatwym odzysku wartościowych surowców z WPCB jest znacząca zawartość tworzyw, ceramiki, stali i glinu, które integrują pozostałe materiały i uniemożliwiają ich łatwy odzysk. Dodatkowym utrudnieniem jest rozproszenie najcenniejszych składników. W związku z powyższymi trudnościami cały czas zespoły badawcze starają się wypracować optymalne sposoby zagospodarowania dla WPCB. Wypracowanymi schematami postępowania w zakresie zagospodarowania WPCB jest mechaniczna separacja, procesy pirometalurgiczne, hydrometalurgiczne lub łączenie tych metod [65-67].

### **4.1. Metody mechaniczne**

Wstępne przetwarzanie (pretreatment) płytek WPCB jest jednym z najważniejszych etapów w łańcuchu recyklingu tego typu odpadów. Występuje on prawie w każdej technologii przemysłowej ponieważ pomniejsza ilość wsadu i oddziela Fe i Al bez strat innych metali oraz jest kluczowym procesem dla dalszego procesu recyklingu (pirometalurgia, hydrometalurgia lub dalsze procesy mechaniczne lub termiczne celem przyszłej koncentracji metali). Firma Umicore w przypadku niektórych odpadowych materiałów elektronicznych pomija proces mechanicznego przygotowania i wykorzystuje cały materiał do stapiania jako dodatkowe paliwo (stapiane są całe telefony zamiast tylko WPCB z telefonów).

Najczęściej w warunkach przemysłowych po mechanicznym przetwarzaniu następuje końcowe pobranie próbek materiału z WPCB celem prawidłowego skalkulowania wartości dostarczonego materiału.

Obróbka mechaniczna jest integralną częścią etapu, w którym złom WPCB jest rozdrabniany za pomocą urządzeń rozdrabniających, aż do osiągnięcia granulatu o wielkości ziarna wymaganej dla zastosowanej technologii. Następnie zmieszane frakcje metali i niemetalii są separowane przy użyciu różnych metod wykorzystujących ich właściwości fizyczne. Najczęściej stosowane metody to przesiewanie, separacja magnetyczna, separacja z wykorzystaniem prądów wirowych czy separacja wykorzystująca różnicę w gęstościach materiałów [66, 68, 69].

## 4.2. Metody pirometalurgiczne

Pirometalurgia jest obecnie tradycyjnym i najczęstszym podejściem do odzyskiwania metali nieszlachetnych i metali szlachetnych z e-odpadów. Pirometalurgia wykorzystuje procesy wysokotemperaturowe w warunkach utleniających lub redukcyjnych w celu zabezpieczenia przemian fizycznych i chemicznych w surowcu, umożliwiając odzyskanie poszczególnych metali. Pirometalurgiczne przetwarzanie e-odpadów w tym płyt obwodów drukowanych zwykle obejmuje wytopianie w piecach w wysokich temperaturach, często ponad 1100°C. W tych procesach jednostkowych metale są oddzielane na podstawie ich właściwości chemicznych i metalurgicznych [70-73]. Huty Aurubis, Noranda, Boliden, Umicore, DOWA (tabela 4.1) to tylko niektóre z dostępnych na świecie zakładów metalurgicznych metali nieżelaznych przetwarzające odpady elektroniczne. Zakłady recyklingu odpadów elektronicznych (huty metali nieżelaznych) wykorzystują bezpośrednio WPCB do wytopiania, co ma wiele zalet, takich jak:

- częściowo zastępowany jest koks tworzywami sztucznymi z płyt i obudów urządzeń jako źródło energii podczas procesu wytopiania (Umicore),
- efektywne zarządzania zasobami poprzez całkowite zamknięcie obiegu metali,
- nie powstają odpady typu tworzywa i ceramika [74].

Procesy pirometalurgiczne mają też poważne wady w zakresie przetwarzania WPCB; należą do nich:

- nie wydzielone Fe i Al w fazie wstępnej jest trudne do odzyskania i zanieczyszcza proces, ponieważ trafia do fazy żuźlowej w postaci tlenków; występują niebezpieczne emisje substancji takich jak związki chloru i bromu powstające podczas wytopiania materiałów wsadowych zawierających środki zmniejszające palność. Dlatego wymagane są specjalne instalacje w celu zminimalizowania zanieczyszczenia środowiska,
- konieczne są duże inwestycje w instalację zintegrowanych zakładów recyklingu odpadów elektronicznych, które maksymalizują odzyskiwanie cennych metali, a także chronią środowisko poprzez kontrolę emisji niebezpiecznych gazów,
- natychmiastowe spalanie frakcji drobnego pyłu materiałów organicznych (np. niemetalicznych frakcji e-odpadów) może nastąpić przed dotarciem do kąpieli metalicznej. W takich przypadkach może być wymagana aglomeracja tych frakcji w celu skutecznego wykorzystania zawartości energii, a także zminimalizowania zagrożenia dla zdrowia stwarzanego przez drobne cząstki pyłu,

- składniki ceramiczne w materiałach wsadowych WPCB mogą zwiększać ilość i zmieniać parametry żużła, co może niekorzystnie odbijać się na wydajności procesu,
- otrzymany produkt /metal kolektor/ musi być poddawany kolejnym procesom hydrometalurgicznym i elektrochemicznym celem ekstrakcji do czystych metali,
- pirometalurgia ma wysokie wymagania energetyczne, tworzą się toksyczne substancje lotne. Procesom tym towarzyszy tworzenie się dużych ilości żużła co stanowi potencjalną utratę metali szlachetnych w nim zawartych,
- zawarte w złomach znaczne ilości związków organicznych ulegają zgazowaniu, wydatnie zwiększają ilość gazów do odebrania w czasie wsadowania WPCB. Jeśli wsadowanie odbywa się w krótkim odstępie czasu odbiór przez istniejące układy odciągowe gazów, może być niemożliwy i następuje wówczas emisja niezorganizowana. Zwykle istniejące układy odbioru i oczyszczania gazów nie są dostosowane do przyjmowania tak powiększonej ilości gazów wymagających specjalnej obróbki [75].

Tabela 4.1. Zestawienie wybranych pirometalurgicznych metod odzyskiwania metali z elektroodpadów w tym WPCB [71, 76]

Nazwa zakładu	Kraj	Odzyskiwane metale	Typ pieca
Umicore	Belgia	Au, Ag, Pd, Ir, Rn, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Sn	Isasmelt
Boliden	Szwecja	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn, Pb	Kaldo
Aurubis	Niemcy	Cu, Pb, Zn, Sn i metale szlachetne	Ausmelt TSL furnace
DOWA	Japonia	Cu, Au, Ag	Ausmelt TSL furnace
LS-Nikko	Korea	Au, Ag & PGM	Ausmelt TSL furnace
Noranda	Kanada	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Ni	Rafinacja w piecach konwertorowych, anodowych i elektrorafinacja

### 4.3. Metody hydrometalurgiczne

Przygotowanie wstępne (pretreatment) jest konieczne przed ługowaniem materiału z odpadów WPCB. Przewiduje ono metody mechaniczne fizyczne i chemiczne.

Fizyczna obróbka wstępna polega na mechanicznym rozdrabnianiu i kruszeniu WPCB po demontażu elementów elektronicznych (m.in. WPCB), a następnie wykorzystując różnice pomiędzy fizycznymi właściwościami metali i niemetali stosuje się jedną z metod takich jak:

- separacja pneumatyczna,
- separacja magnetyczna,
- separacja prądami wirowymi,
- separacja elektrostatyczna, w celu uzyskania rozdziału na frakcję metaliczną i niemetaliczną.

Hydrometalurgiczna obróbka wstępna polega na rozpuszczeniu metali nieszlachetnych, takich jak miedź, ołów i cyna w roztworze, zachowując metale szlachetne w pozostałościach. Powszechnie stosowaną chemiczną obróbką wstępną jest obróbka kwasem azotowym lub kwas siarkowym i nadtlenkiem wodoru. Metody te oparte są na hydrometalurgicznej technologii ekstrakcji metali z ich rud pierwotnych [77]. Podobne etapy ługowania kwasem stosuje się do selektywnego rozpuszczania cząstek stałych z odpadów elektronicznych. Roztwór po zakończeniu ługowania jest oddzielany i oczyszczany w celu wzbogacenia zawartości metalu, dzięki czemu zanieczyszczenia są usuwane jako materiały skały płonnej. Wydzielenie konkretnego metalu przeprowadza się poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikiem, adsorpcję i procesy wzbogacania jonowymiennego. Metale, są odzyskiwane z roztworu poprzez elektrorafinację lub procesy redukcji chemicznej. Istnieje pogląd, że procesy hydrometalurgiczne mają zalety (korzyści) w porównaniu z procesami pirometalurgicznymi: są bardziej dokładne, przewidywalne i łatwiejsze w kontrolowaniu [78-80].

Procesy hydrometalurgiczne są z powodzeniem wykorzystane do odzyskiwania cząstek stałych z PCB w warunkach laboratoryjnych lub w ograniczonej skali [81]. Zastosowanie tych procesów w skali przemysłowej wiąże się z pewnymi wadami, które ograniczają możliwość ich zastosowania, a w szczególności:

- Procesy hydrometalurgiczne są powolne i czasochłonne. Istnieją obawy dotyczące ekonomiczności procesów hydrometalurgicznych w porównaniu z procesami pirometalurgicznymi.
- Mechaniczne przetwarzanie WPCB do procesu hydro trwa dłużej, aby zmniejszyć rozmiar w celu skutecznego rozpuszczenia. Z analiz wynika, że nawet do 20% metali szlachetnych jest tracone przez kilkustopniowe wstępne procesy mechaniczne.
- Cyjanek jest substancją niebezpieczną i dlatego powinien być stosowany z zachowaniem wysokich norm bezpieczeństwa. Może powodować zanieczyszczenie rzek i wody morskiej, co stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia mieszkańców.
- Ługowanie halogenkowe jest trudne do wdrożenia ze względu na silne korozyjne kwasy i warunki utleniania. Niezbędny jest specjalistyczny sprzęt do ługowania złota przy użyciu środków halogenkowych z e-odpadów.
- Zużycie tiosiarczanu jest stosunkowo wyższe, a cały proces wolniejszy, co ogranicza jego zastosowanie do odzysku złota z rud, a także z odpadów elektronicznych.
- Istnieje ryzyko utraty cząstek stałych podczas rozpuszczania i kolejnych etapów, dlatego będzie to miało wpływ na ogólny odzysk metali.
- Wadami hydrometalurgii są toksyczność stosowanych chemikaliów, wysoka kwasowość i wysokie zużycie odczynników [71, 82-84].

## 5. Cel i zakres pracy

**Celem głównym pracy** jest porównanie skuteczności odzysku miedziowców metodą mechaniczną i termiczną z odpadowych płyt obwodów drukowanych klasy I (płyty z komputerów stacjonarnych) oznaczone **WPCB K1** i płyt z telefonów komórkowych oznaczone **WPCB T1**. W szczególności po przeprowadzeniu prób określono, która z metod jest, wydajniejsza, mniej energochłonna i bardziej opłacalna.

**Pierwszym celem** dodatkowym pracy były badania w zakresie określenia właściwości fizyko-chemicznych WPCB, które pozwoliłyby w sposób prawidłowy i skuteczny przeprowadzić badania w zakresie odzysku miedziowców.

Przeprowadzono badania w zakresie wartości opałowej, udarności w temperaturze otoczenia i temperaturach kriogenicznych, badania termogravimetryczne (TG/DSC) i utraty masy, określono jakość i ilość związków powstających podczas procesu termicznego – pirolizy.

**Drugim celem** dodatkowym w pracy było prawidłowe przygotowanie próbek reprezentatywnych do analiz i sama analityka chemiczna. Szczególny nacisk położono na reprezentatywne przygotowanie próbek ogólnych, średnich i analitycznych oraz prawidłową analitykę chemiczną w zakresie oznaczenia miedziowców. Dobór metod analitycznych dla poszczególnych analizowanych materiałów wynikał z bogatego doświadczenia w zakresie przetwarzania i analiz chemicznych materiału odpadowego WPCB w Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice [85-92].

*Zakres niniejszej rozprawy doktorskiej obejmuje następujące etapy:*

1. analizę rynkową w skali świata, Europy i Polski w zakresie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego oraz znaczenie WPCB w odpadach WEEE;
2. badania w zakresie określenia właściwości fizyko-chemicznych WPCB;
3. przygotowanie próbek średnich do poszczególnych eksperymentów badawczych i ich analizy chemiczne jako próbki wejściowe do badań;
4. eksperymenty termiczne pirolizy przeprowadzone w prototypowym urządzeniu pirolitycznym DL1 w temperaturach 450°C i 600°C;
5. eksperyment mechaniczny obejmujący mielenie WPCB do docelowej klasy ziarnowej dla procesu separacji na stole wodnym;
6. analitykę chemiczną produktów eksperymentów badawczych – termicznego i mechanicznego;
7. porównanie efektywności odzysku Au/Ag/Cu w procesie termicznym pirolizy z procesem mechanicznym separacji na stole wodnym.



Określono wartość początkową i końcową materiałów badawczych celem oznaczenia poziomów odzysku (koncentracji miedziowców).

W szczególności zestawiono jednostkowe koszty procesowe celem wyliczenia wstępnych danych do ewentualnego przeskalowania procesu.

Zestawiono potencjalne zyski/straty wynikające ze zmiany koncentracji miedziowców.

## 6. Stanowiska badawcze

Z uwagi na dużą niejednorodność odpadowych płyt obwodów drukowanych, zmienny udział zanieczyszczeń, różny skład fizyko-chemiczny, bardzo ważnym zagadnieniem do rozwiązania jest proces prawidłowego przygotowania próbek ogólnych, średnich i analitycznych[93].

Z przygotowanych próbek ogólnych wydzielono próbki średnie do procesów odzysku miedziowców z płyt obwodów drukowanych metodą mechaniczną i termiczną [94].

Celem stworzenia możliwości wyliczenia wydajności i zużycie energii poszczególnych urządzeń określono ich parametry techniczne w szczególności moc, ponadto podano parametry mające wpływ na wydajność – takie jak: prędkość, szerokość i długość podzespołów urządzenia.

Do badań w zakresie realizacji niniejszej pracy doktorskiej przygotowano trzy stanowiska badawcze:

- 1) *Stanowisko urządzeń przygotowania próbek ogólnych WPCB* – wszystkie urządzenia stanowiska są na wyposażeniu Pracowni Surowców Wtórnych – Zakładu Hutnictwa – Łukasiewicz IMN Gliwice.
- 2) *Stanowisko badan termicznych* – Instalacje procesu termicznego są na wyposażeniu Pracowni Surowców Wtórnych – Zakładu Hutnictwa Łukasiewicz IMN Gliwice.
- 3) *Stanowisko badan mechanicznych* – Stół wodny SwP 1-0,5 wykorzystany do prób jest własnością firmy Phoenix Surowce.

### 6.1. Stanowisko urządzeń przygotowania próbek ogólnych WPCB

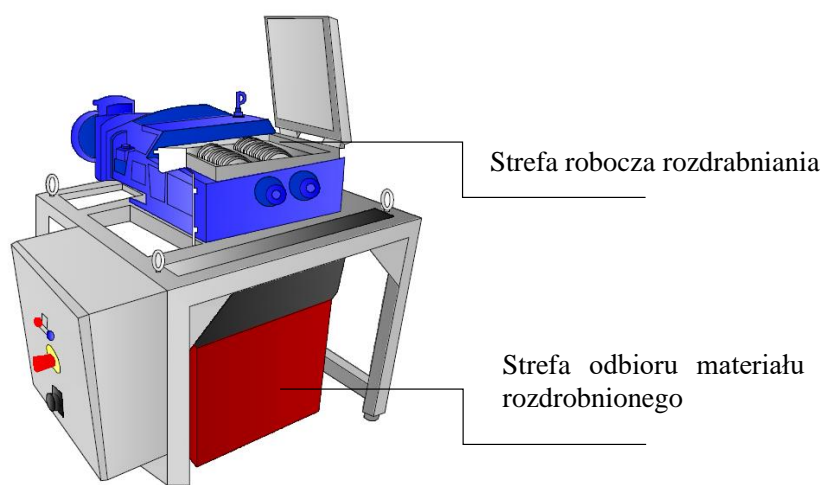
Stanowisko przygotowania próbek ogólnych zostało zbudowane z urządzeń rozdrabniających, przesiewających i kontrolno-analitycznych.

- 1) Gilotyna ręczna – cięcie płyt WPCB do rozmiarów okna załadunkowego rozdrabniacza Moco (rys. 6.1)



Rys. 6.1. Gilotyina ręczna

- 2) Rozdrabniacz nożowy wolnoobrotowy (36 obr./min) AZ 5 F Moco o mocy 3 kW firmy Wichary (rys. 6.2), zastosowany do redukcji frakcji WPCB



Rys. 6.2. Rozdrabniacz nożowy Moco AZ5F widok ogólny



Rys. 6.3. Rozdrabniacz nożowy Moco AZ5F widok z góry na noże tnące oraz od dołu na sito separujące

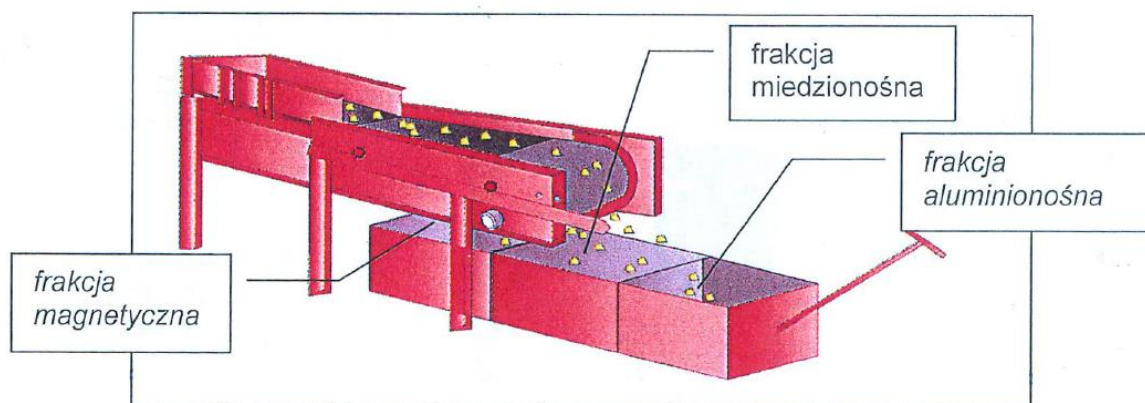
- 3) Separator elektrodynamiczny firmy Cogelme typ SNF-PF-55 – rys. 6.4 rozdziela materiał na frakcje magnetyczną i niemagnetyczną. Z frakcji niemagnetycznej na separatorze można wydzielić metale nieżelazne i inne materiały. Separator elektrodynamiczny wytwarza w metalach prądy wirowe (eddy current) przez obracający się z dużą prędkością rotor magnetyczny. Prądy te indukują w metalach nieżelaznych pole magnetyczne skierowane przeciwnie do pola magnetycznego rotora. Metal nieżelazny jest odpychany przez magnes i wyrzucany do przodu poza urządzenie (rys. 6.5). Metale żelazne zachowują się odmiennie – są przyciągane przez

rotor i odrywane przez taśmę spadają pod separatorem. Dane techniczne separatora SNF-PF-55:

Masa 680 kg, moc 5,5 kW, długość taśmy – 1800 mm, szerokość taśmy – 550 mm, maksymalna prędkość posuwu taśmy – 85m/min, wirnik magnetyczny średnica – 316 mm, wirnik magnetyczny szerokość – 550 mm.



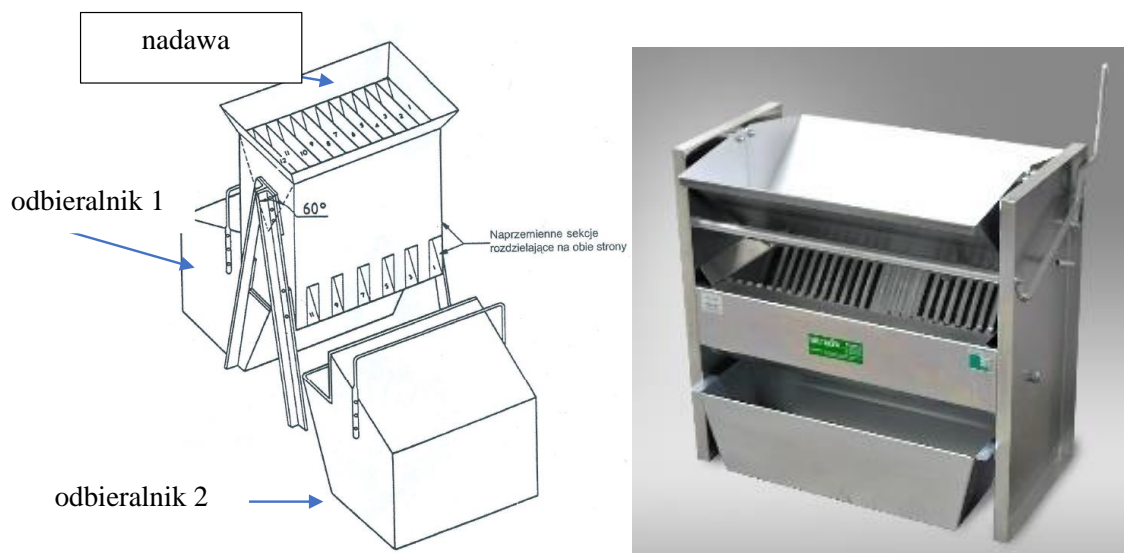
Rys 6.4. Separator elektrodynamiczny Cogelme



Rys 6.5. Schemat rozdziału frakcji separatora elektrodynamicznego Cogelme

- 4) Uniwersalny dzielnik próbek DP firmy Multiserw (rys 6.6) służy do rozdzielania porcji materiału na 2 próbki. Posiada regulowaną szczelinę, dzięki czemu pozwala na porcjowanie materiałów o różnorodnym uziarnieniu. Regulowana szczelina – zakresy: od 12 mm do 108 mm. Pojemność zbiornika 30 l. Uniwersalny dzielnik prób zawiera: podajnik kruszywa (otwierany za pomocą przekładni sprężynowej), regulowaną szczelinę oraz dwa pojemniki odbierające. Stosownie do potrzeb ustawiamy żądany wymiar szczeliny poprzez dzielenie lub łączenie w grupy przekładek żeberkowych.

Materiał, który ma być dzielony jest wsypywany do podajnika kruszywa. Zwalniając przekładnie sprężynową, kruszywo przedostaje się przez regulowane szczeliny i wpada do pojemników odbierających. Podział materiału odbywa się automatycznie, bez wykonywania dodatkowych manipulacji [94-96].



Rys. 6.6. Uniwersalny dzielnik próbek DP firmy Multiserw

- 5) Cylinder do pomiaru gęstości nasypowej i jamistości 1 dm<sup>3</sup> – rys. 6.7 wg PN-EN 1097-3 [97]. Cylinder wykorzystano do badań gęstości nasypowej WPCB na różnych etapach przetwarzania WPCB. Badane były próbki średnie i materiał końcowy WPCB.



Rys. 6.7. Cylinder 1 dm<sup>3</sup> do pomiaru gęstości nasypowej i jamistości.

- 6) Wstrząsarka laboratoryjna LPzE-2e do sit o średnicy  $\varnothing$  200 mm – rys. 6.8. Sita laboratoryjne z nierdzewnej siatki tkanej zgodne z ASTM E11 [98]. Średnica robocza

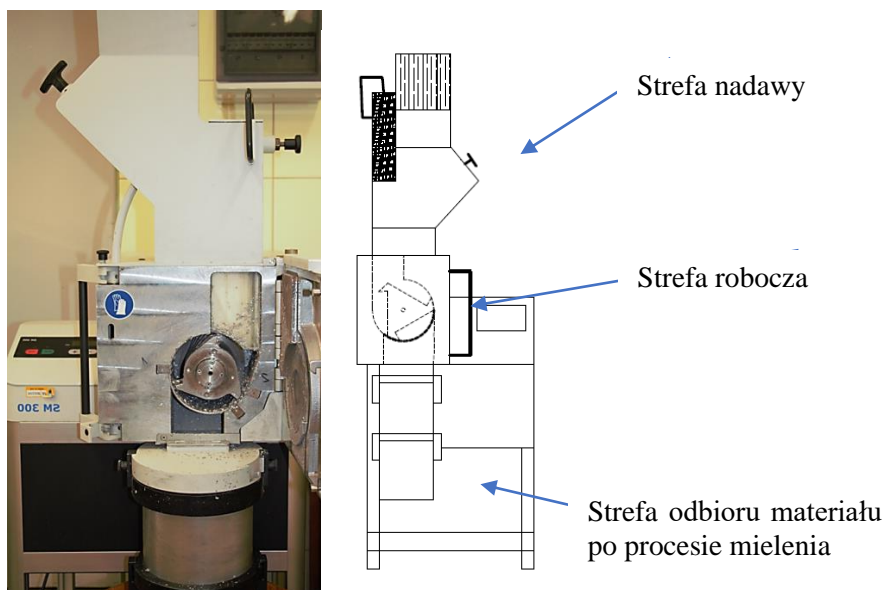
sita 193 mm. Wysokość robocza sita 25 mm, masa próbki 0 – 3000 g, amplituda (drgania pionowo-skrętne) 0 – 2,5 mm, częstotliwość drgań stała – 50 Hz, czas pracy – nastawny 0 – 60 min.



Rys. 6.8. Wstrząsarka laboratoryjna LPzE-2e

Urządzenie zastosowano do badań analizy sitowej próbek średnich i końcowych.

- 7) Młyn Retsch SM 300 – rys.6.9 (nożowy – 3 noże stałe i ruchomy rotor z płytkami wielostrzowymi) przeznaczony jest do mielenia miękkich, średnio twardych, twardych, elastycznych, włóknistych i niejednorodnych mieszanin materiałowych. Moc młyna 3 kW z wysokim momentem obrotowym i technologią RES (koło zamachowe). Regulowana prędkość w zakresie 100 – 3000 obr./min. Dostępne są sita o wielkości oczek od 0,25 mm do 20 mm, zapewniające uzyskanie próby o zdefiniowanym stopniu rozdrobnienia. Młyn został wykorzystany do domielania frakcji po procesie rozdrabniania WPCB oraz przygotowania próbek analitycznych



Rys. 6.9. Młyn Retsch SM 300

8) Młyn tarczowo-wibracyjny Fritsch pulverisette 9 (rys. 6.10) jest stosowany do szybkiego mielenia na sucho lub na mokro próbek materiałów od kruchych do bardzo twardych.

Zasada działania to uderzenie pierścieniami lub dyskami (rys. 6.11) o obudowę z hartowanej stali nierdzewnej: stal hartowana, stal narzędziowa bezchromowa, węgiel wolframu, agat, tlenek cyrkonu. Minimalna ilość próbki 10 – 20 ml. Maksymalna pojemność (w zależności od materiału) 250 ml.

Końcowe poziomy rozdrobnienia 10 – 20  $\mu\text{m}$ . Prędkość silnika 600 – 1500 obr./min. Parametry elektryczne 200-240 V/1~, 50-60 Hz 1470 W. Młyn wykorzystywany do przygotowania próbek analitycznych



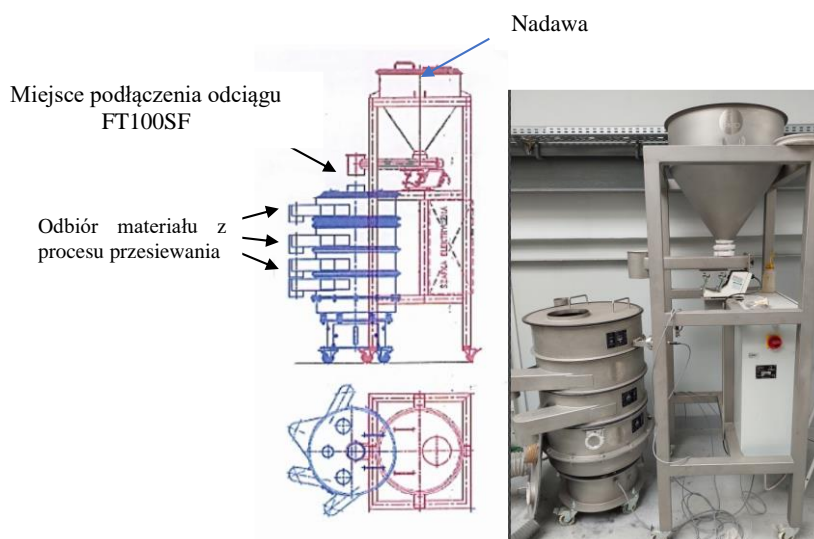
Rys. 6.10. Młyn tarczowo-wibracyjny Fritsch pulverisette 9 z zestawem dysków mielących



Rys. 6.11. Zestaw dysków mielących młyna tarczowo-wibracyjnego Fritsch pulverisette 9

9) Mobilna stacja przesiewania SP50 IPRO – rys. 6.12 W separatorze zastosowane zostały wyspy boczne dla frakcji nadsitowej. Stacja wyposażona jest w generator

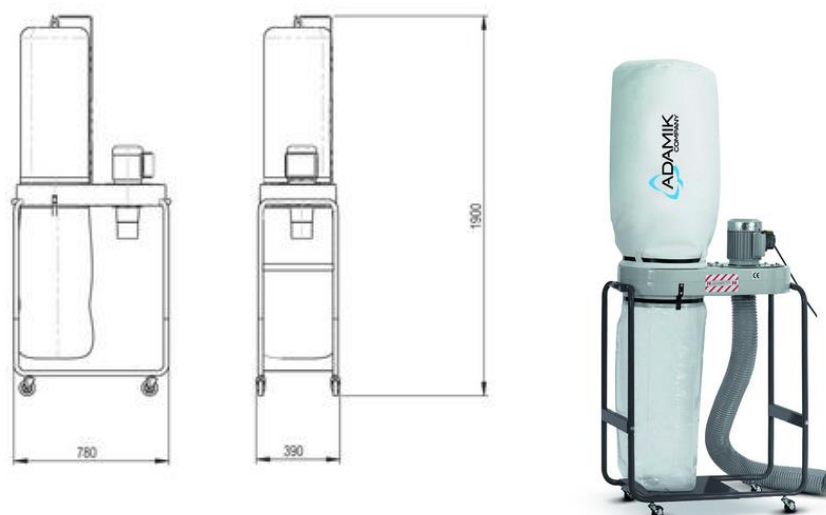
ultradźwięków DGS35 do oczyszczania sit o klasie ziarnowej 0,5 mm, 0,2 mm i 0,1 mm. Maksymalna moc fal generatora 50/100/200 W. Masa przesiewacza: 150 kg. Napęd przesiewacza: silnik trójfazowy BOMEK T3M/110/45 400 v, 50 Hz, 0,73 kW, 1,42 A 1500 obr./min. Stacja została zastosowana w procesie separacji frakcji średniej WPCB wykorzystanej w procesie mechanicznym (stół wodny).



Rys. 6.12. Mobilna stacja przesiewania SP50 IPRO – rzut z boku i z góry oraz widok ogólny na zespół nadawy i system separujący

10) Odciąg pyłów typ FT 100 SF – rys. 6.13. Wydajność odpylacza (maks.) – 1150 m<sup>3</sup>/h, podciśnienie (maks.) 1200 Pa. Powierzchnia filtracyjna – 1,1m<sup>2</sup>. Silnik 0,5 kW, poziom hałasu 74 dB, masa – 29 kg, wysokość 1 900 mm, szerokość 390 mm, długość 780 mm. System odciągowy zastosowano jako cyklon frakcji pylistej – mobilnej stacji przesiewania.





Rys. 6.13. Odciąg pyłów – typ FT 100 SF

## 6.2. Stanowiska badań termicznych

Celem realizacji badań do niniejszej pracy doktorskiej związanych z rozkładem materiałów niemetalicznych z odpadowych płyt obwodów drukowanych zrealizowano autorski projekt budowy pieca do pirolizy odpadów wielomateriałowych DL1 oraz stanowiska do pomiaru ubytku masy w czasie w atmosferze powietrza DL2.

### 6.2.1. Piec do pirolizy odpadów WPCB - DL1 z systemem kontrolno-pomiarowym

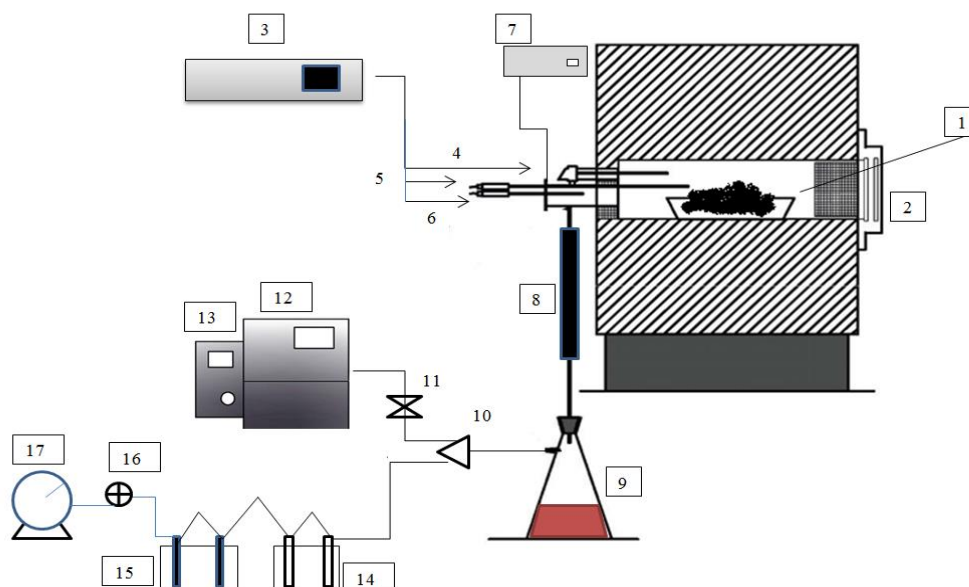
Komora pirolityczna pieca ma obj. 6,8 dm<sup>3</sup>, wymiary (540x140x90 mm). Maksymalna prędkość przyrostu temperatury 0,12°C/s. Przybliżony czas osiągnięcia temperatury 600°C to 1 h 23 min. Moc grzewcza pieca 2 kW.

W piecu pirolitycznym DL1 ze złożem stałym (rys. 6.15), odpadowe płyty obwodów drukowanych wyłożone są w komorze pieca w stalowych korytach. Komora pirolityczna jest uszczelniana silikonem wysokotemperaturowym i zamykana na 10 śrub M5. Posiada zamykany króciec do przedmuchiwania komory gazem inertnym (Ar). Rejestrator temperatur Metronic MPI-CL mierzy oraz rejestruje temperatury odpowiednio: nastawy pieca, złoża i gazów wylotowych. Z tyłu pieca wykonywany jest pomiar ciśnienia gazu w strefie odlotowej za pomocą U-rurki lub cyfrowym mikromanometrem różnicowym CMR-10. Gazy procesowe i frakcja ciekła pochodzące z komory pieca mogą być schłodzone wodą (wykroplenie smół pirolitycznych – kondensacji frakcji gazowej) lub podgrzewane elektrycznie celem zmniejszenia ilości wykroplin smół, a w konsekwencji zwiększenia ilość

frakcji gazowej. W przypadku prób realizowanych w pracy doktorskiej nie zastosowano schłodzenia/podgrzewania. Na końcu układu podgrzewania/chłodzenia zamontowana jest kolba filtracyjna, w której kondensuje olej pirolityczny. Gazy z kolby filtracyjnej przechodzą na rozdzielacz gazu (trójnik). Frakcja gazowa w sposób ciągły jest pobierana do analizatora Hartmann-Braun pomiar – CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> oraz analizatora Servomex model 5200 pomiar zawartości O<sub>2</sub> (analizatory połączone są szeregowo). Z rozdzielacza (trójnika) gaz procesowy może być absorbowany w płuczkach wodnych (badanie zawartości Cl, Br i F) i rurkach absorpcyjnych (badania chromatograficzne). Gaz zaciągany jest przez pompkę membranową, a ilość pobranego gazu mierzy się za pomocą gazomierza mokrego. W wyniku procesu termicznego pirolizy o ograniczonym dostępie tlenu, ze stałych odpadów w reaktorze pirolitycznym otrzymano: pozostałość stałą (karbonizat), produkty ciekłe (smoła, olej, alkohole) i produkty gazowe (gaz pirolityczny) – produkty procesu bilansowano dla poszczególnych prób i zestawiano w kolejnych tabelach.



Rys. 6.14. Ogólny widok pieca do pirolizy z systemem kontrolno- pomiarowym DL1  
(Zakład Hutnictwa Łukasiewicz – IMN).



Rys. 6.15. Schemat układu pomiarowo-kontrolnego pieca do pirolizy niskotemperaturowej DL1 (Zakład Hutnictwa Łukasiewicz – IMN).

1) komora pirolityczna uszczelniana silikonem wysokotemperaturowym i zamykana na 10 śrub M5, 2) strefa załadunku – materiał procesowy wyłożony jest w komorze pieca w korytach stalowych, 3) rejestrator temperatur Metronic MPI-CL rejestruje temperatury odpowiednio nastawy pieca, złoza i gazów wylotowych, 4), 5), 6) termopary typu K, 7) pomiar nadciśnienie gazów w komorze – cyfrowy mikromanometr różnicowy CMR-10 lub U-rurka, 8) chłodnica wodna/podgrzewanie, 9) kolba filtracyjna z odciekem oleju pirolitycznego, 10) rozdzielacz gazu, 11) płuczki filtracyjne, 12) frakcja gazowa mierzona w sposób ciągły przy nadciśnieniu w piecu (analyzer Hartmann-Braun / CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), 13) analizator Servomax model 5200 (O<sub>2</sub>), 14) płuczki wodne (badanie zawartości Cl, Br i F), 15) rurki absorpcyjne (badania chromatograficzne), 16) pompka membranowa, 17) gazomierz mokry.

### 6.2.2. Termowizyjne badania szczelności termicznej pieca do pirolizy DL1

Celem sprawdzenia szczelności termicznej (oznaczenia strat ciepła) prototypowego pieca do pirolizy przeprowadzono badania termowizyjne poszczególnych stref pieca. Kamery termowizyjną – ThermoCAM SC640 wykorzystano do określenia temperatur elementów zewnętrznych pieca pirolitycznego DL1. Badanie wykonano podczas procesu nagrzewania pieca do temperatury 430°C. Otrzymane wyniki miały umożliwić określenie miejsc strat ciepłych procesu.

W szczególności zbadano:

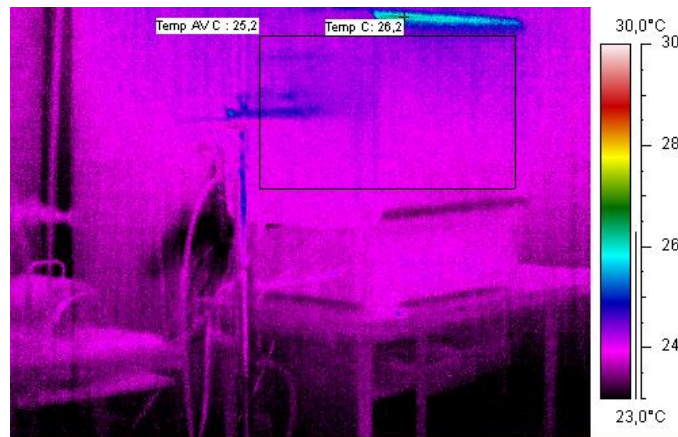
1. Temperatury początkowe elementów zewnętrznych pieca do pirolizy niskotemperaturowej – lewa ściana i tył pieca (rys. 6.16).
2. Temperatury elementów zewnętrznych pieca po 60 minutach pracy pieca – lewa ściana i tył pieca (rys. 6.17).

3. Temperaturę strefy odlotowej po 60 minutach od rozpoczęcia procesu pirolizy (rys. 6.18).
4. Temperaturę końcową elementów strefy załadowniczej pieca – (przód pieca rys. 6.19).
5. Temperaturę końcową prawej ściany pieca ( rys. 6.20).
6. Rozkład temperatur strefy odlotowej – po 120 minutach procesu (rys. 6.21).
7. Maksymalną temperaturę w zaznaczonym obszarze strefy odlotowej komory pirolitycznej – podczas całego procesu pirolizy (rys. 6.22).
8. Średnią temperaturę dla zaznaczonego obszaru ściany bocznej komory pirolitycznej – podczas całego procesu pirolizy (rys. 6.23).

W procesie pomiarowym zastosowano rozdzielczość 640 x 480 pikseli, która pozwala na uzyskanie termogramów bardzo wysokiej jakości. Zastosowany detektor piątej generacji wykrywa różnice temperatury nawet do 0,06°C. Możliwość szybkiego rejestrowania danych (do 30 klatek na sekundę) oraz cyfrowa obróbka obrazu powoduje, że kamera ta może służyć zarówno do celów diagnostycznych jak i badawczych. Kamera może pracować w trzech zakresach temperatury: od -40°C do 120°C, od 0°C do 500°C, od 300°C do 2000°C. W każdym z tych zakresów istnieje możliwość elektronicznego zawężenia badanego zakresu temperatury do 1°C, co ułatwia interpretację uzyskanych wyników. Częścią systemu termowizyjnego SC640 jest program Therma CAM Researcher. Celem porównania temperatur ścian pieca zestawiono wyniki w tabelach 6.1 i 6.2.

W tabeli 6.1 przedstawiono rozkład temperatur na najbardziej narażonej na straty strefie wylotowej gazów i smół pirolitycznych pieca. W tabeli 6.2 zapisano rozkład temperatur ściany bocznej lewej – w czasie 120 minut procesu; zapis co 4 minuty.

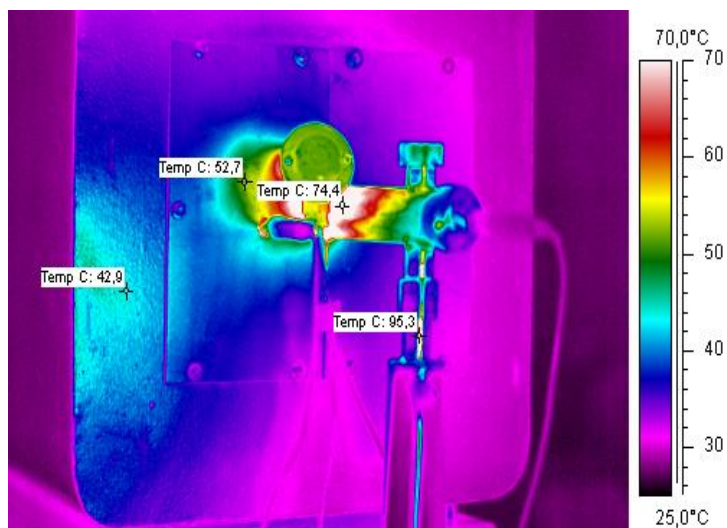
Maksymalna temperatura na ścianie strefy wylotowej osiągnięta po 120 min 133°C, natomiast maksymalna temperatura ściany bocznej lewej (została osiągnięta po 120 min) wynosiła 29,39°C. Badania wykazały że piec spełnia wymagania agregatu do prób pirolizy; jedyną strefą przekraczającą 40°C jest strefa odlotowa gazów ściany tylnej



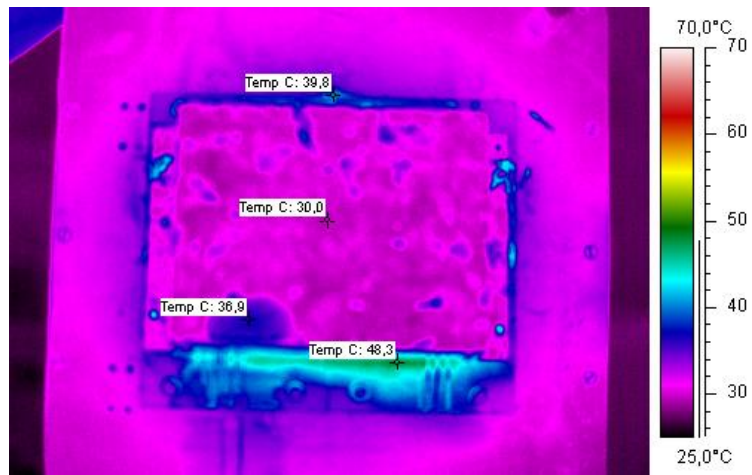
Rys. 6.16. Rozkład temperatur tył i lewa ściana pieca, początek procesu grzania



Rys. 6.17. Rozkład temperatur tył pieca i lewa ściana – piec po 60 minutach pracy.



Rys. 6.18. Rozkład temperatur tylnej ściany z układem odlotowym – po 60 minutach grzania (zbliżenie strefy).



Rys. 6.19. Rozkład temperatur przód pieca – strefa załadowcza po 120 minutach grzania.



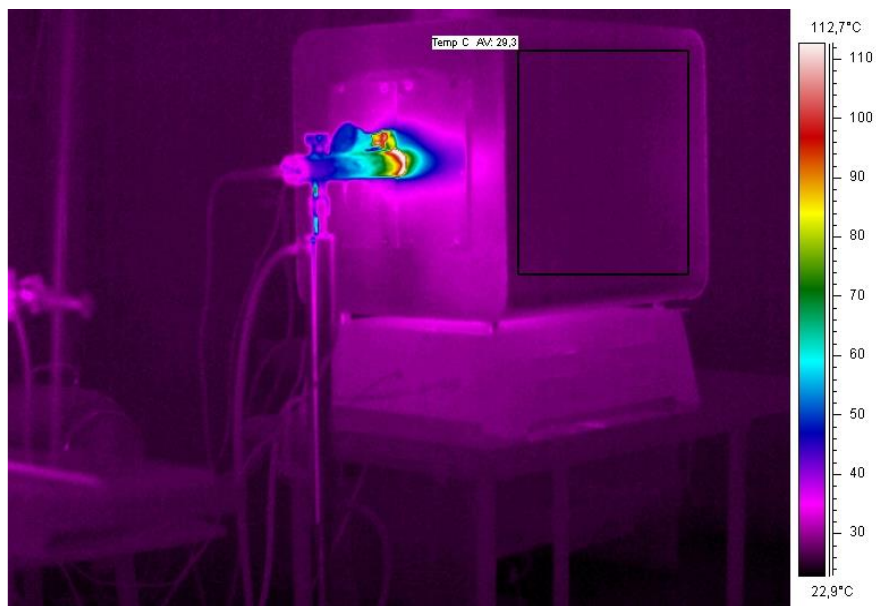
Rys.6.20. Temperatura prawej ściany – po 120 minutach.



Rys. 6.21. Rozkład temperatur tył pieca – po 120 minutach procesu.



Rys.6.22. Strefa odlotowa gazów pizolitycznych – pomiar ciągły 120 min.



Rys. 6.23. Ściana boczna lewa – pomiar ciągły 120 min.

Tabela 6.1. Rozkład temperatur tył pieca strefa odlotowa frakcji gazowej w czasie 120 minut procesu;  
zapis co 4 minuty.

<b>Lp.</b>	<b>Czas [min]</b>	<b>Temp [K]</b>	<b>Temp [°C]</b>
1	1	298,989	25,829
2	4	299,059	25,899
3	8	299,191	26,031
4	12	300,803	27,643
5	16	302,977	29,817
6	20	305,921	32,761
7	24	309,387	36,227
8	28	313,235	40,075
9	32	317,209	44,049
10	36	321,377	48,217
11	40	325,41	52,25
12	44	329,282	56,122
13	48	333,844	60,684
14	52	338,159	64,999
15	56	342,615	69,455
16	60	346,531	73,371
17	64	350,664	77,504
18	68	354,75	81,59
19	72	358,708	85,548
20	76	362,742	89,582
21	80	366,467	93,307
22	84	370,892	97,732
23	88	374,791	101,631
24	92	378,751	105,591
25	96	382,711	109,551
26	100	386,671	113,511
27	104	390,631	117,471
28	108	394,591	121,431
29	112	398,551	125,391
30	116	402,511	129,351
31	120	406,471	133,311



Tabela 6.2. Rozkład temperatur ściana boczna lewa w czasie 120 minut procesu;  
zapis co 4 minuty.

<b>Lp.</b>	<b>Czas [min]</b>	<b>Temp [K]</b>	<b>Temp [°C]</b>
1	1	299,091	25,931
2	4	299,097	25,937
3	8	298,957	25,797
4	12	298,828	25,668
5	16	299,24	26,08
6	20	298,968	25,808
7	24	299,447	26,287
8	28	299,491	26,331
9	32	299,403	26,243
10	36	299,172	26,012
11	40	299,596	26,436
12	44	299,469	26,309
13	48	299,592	26,432
14	52	299,475	26,315
15	56	299,838	26,678
16	60	299,763	26,603
17	64	299,833	26,673
18	68	299,721	26,561
19	72	300,078	26,918
20	76	300,291	27,131
21	80	300,134	26,974
22	84	300,386	27,226
23	88	300,374	27,214
24	92	300,646	27,486
25	96	300,918	27,758
26	100	301,19	28,03
27	104	301,462	28,302
28	108	301,734	28,574
29	112	302,006	28,846
30	116	302,278	29,118
31	120	302,55	29,39

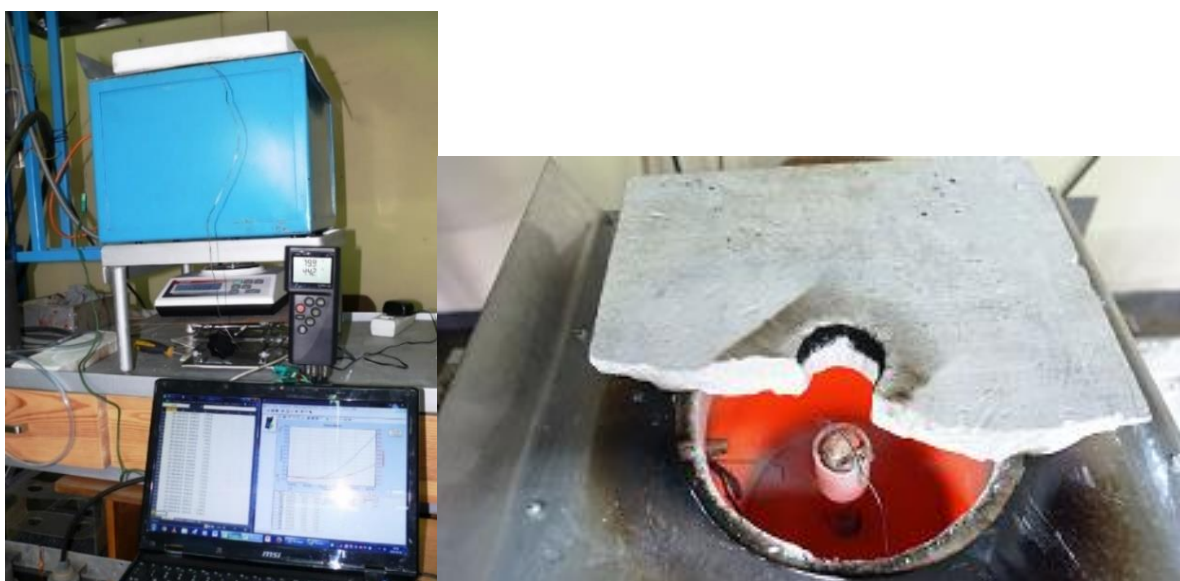
### 6.2.3. Piec DL2 do pomiaru ubytku masy w czasie

Do budowy stanowiska wykorzystano piec oporowy z dwiema niezależnymi spiralami grzejnymi o maksymalnej temperaturze 1000°C i mocy 2 kW, wagę Axis AD 600 (dopuszczalne obciążenie 600 g i dokładność 0,002 g) wraz z programem rejestrującym Procell (zapis masy co 1 s), rejestrator temperatury P755 Dostmann z dwiema termoparami typu K i programem rejestrującym De Graph (zapis temperatury co 1 s) rys. 6.24 i 6.25. Szybkość przyrostu temperatury w piecu oporowym wynosiła w zakresie do 600°C około 0,33°C/s.

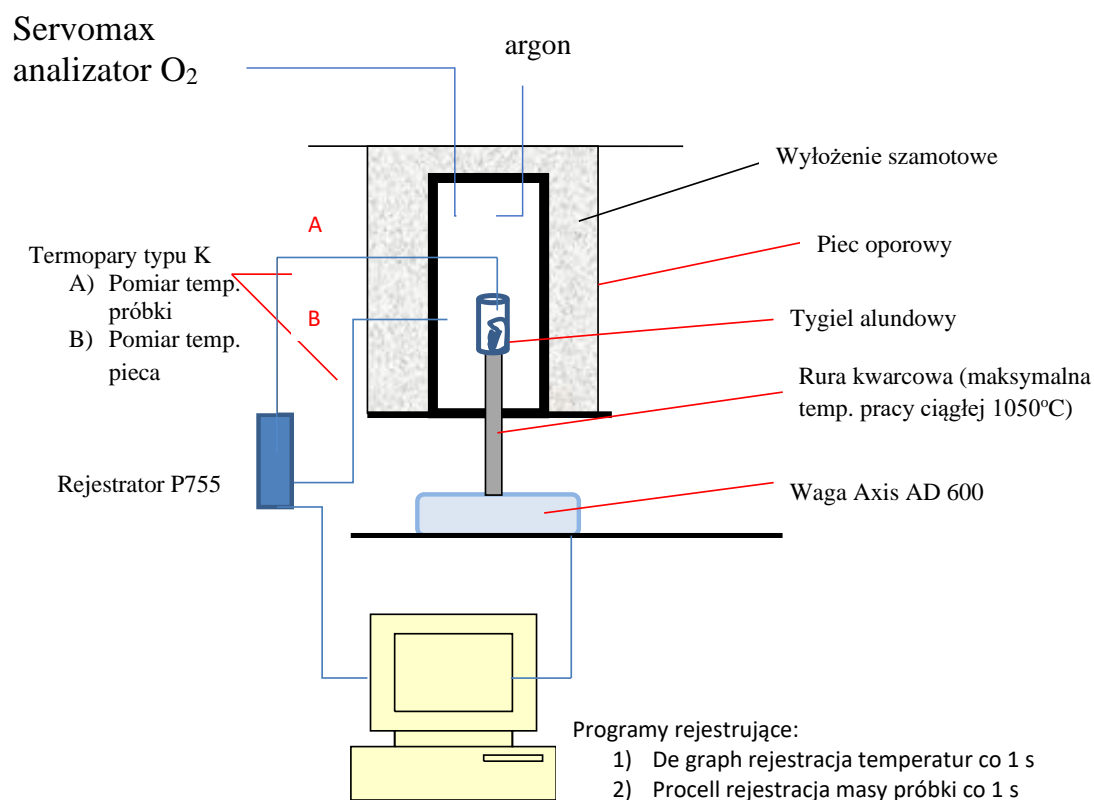
W prototypowym stanowisku DL2 masa tygła, rurki kwarcowej oraz badanej próbki nie może przekroczyć 600 g. Podczas procesu wyznaczana jest krzywa ubytku masy badanej próbki.

Badanie ubytku masy (dysocjacja termiczna) ciał stałych w czasie ich ogrzewania, stanowi jedną z podstawowych analiz termicznych. Tradycyjne urządzenia termogravimetryczne mogą badać próbki o masie nie przekraczającej 1 g w atmosferze powietrza lub argonu.

Autorowi wydaje się, że przeprowadzanie badań utraty masy w czasie, przy odpadach wielomateriałowych jakimi są WPCB, na próbce mniejszej niż 1g jest nie reprezentatywne. Celem porównania analiz TG/DSC wykonanych w tej pracy (atmosfera argonu) z analizami na stanowisku DL2, przeprowadzono dwie próby ubytku masy w czasie. Argon do strefy roboczej był podawany w ilości 300 ml/min. Przeprowadzono próby ubytku masy w czasie dla średniej próbki WPCB K1 i WPCB T1. Widok na układ kontrolno-pomiarowy i strefę roboczą pieca z próbką WPCB w tyglu alundowym rys. 6.24.



Rys. 6.24. Stanowisko badania ubytku masy w czasie DL2.



Rys. 6.25. Schemat stanowiska do analiz ubytku masy DL2 w Pracowni Surowców Wtórnych Zakładu Hutnictwa Łukasiewicz – IMN w Gliwicach

### 6.3. Stanowisko badań mechanicznych

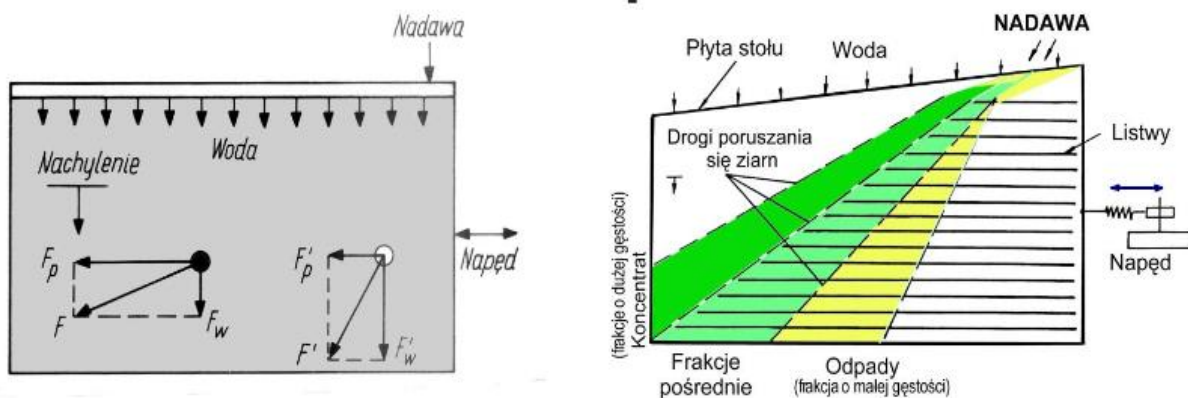
Materiał WPCB do badań mechanicznych (stół wodny) był odmiennie przygotowywany, niż w przypadku procesu termicznego. Podstawowym problemem w zakresie przygotowania do prób koncentracji miedziowców jest prawidłowe przygotowanie próbki średniej. Próbka musi zostać rozdrobniona do klasy ziarnowej poniżej 1 mm, w której uwolnione zostaną wszystkie metale znajdujące się w WPCB.

#### 6.3.1. Wodny stół koncentracyjny MW-1

Do badań koncentracji frakcji metalicznej z WPCB, w szczególności metali grupy miedziowców, wykorzystano wodny stół koncentracyjny SwP 1-0,5 należący do firmy Phoenix Surowce Sp. z o.o. (rys. 6.26). Parametry wodnego stołu koncentracyjnego. Zakres nachylenia 0-15° kątowych, powierzchnia stołu 1x0,5 m, silnik 0,3 kW, częstotliwość w zakresie 5-50 Hz.



Rys 6.26. Widok ogólny stołu wodnego SwP 1-0,5



Rys 6.27. Ruch cząstek separowanych na stole wodnym oraz wachlarzowy rozkład smug poszczególnych produktów procesu [99].

Stół koncentracyjny jest nachyloną, pod pewnym kątem, płytą poruszaną cyklicznie w kierunku poziomym z określoną częstotliwością i amplitudą.

Wzbogacanie na stołach koncentracyjnych stosowane jest do rozdzielania minerałów istotnie różniących się gęstością w płytkim laminarnym strumieniu wody, płynącym po nachylonej powierzchni płyty, prostopadle do kierunku jej poziomego ruchu posuwisto-zwrotnego. Różnica gęstości minerałów (materiałów z recyklingu np. WPCB) powoduje, że na rozdzielane ziarna działają siły ciężkości i bezwładności proporcjonalne do ich masy, siły naporu hydrodynamicznego, tarcia ziaren o płytę stołu oraz kąta nachylenia płaszczyzny stołu. W procesie separacji nadawa jest rozdzielana zależnie od bilansu sił działających na ziarna. Na ruch ziarna o większej gęstości istotny wpływ ma siła bezwładności (dynamika ruchu), zaś na ziarna o mniejszej gęstości siła grawitacyjna (prostopadła do sił bezwładności). W wyniku różnicy działania tych sił można otrzymać kilka produktów rozdziału o różnej koncentracji wyróżnionego materiału [100].

## 7. Materiał badawczy

Materiałem badawczym były dwa rodzaje odpadowych płyty obwodów drukowanych zakupione w firmie Geomar w Krakowie w roku 2017. Pierwszą grupą były płyty klasy I z komputerów stacjonarnych oznaczone w pracy **WPCB K1**, oraz płyty z telefonów komórkowych **WPCB T1**. Ważną kwestią jest fakt, że wszystkie firmy na świecie handlujące WPCB rozliczają się w zakresie zawartości czterech pierwiastków: Au/Ag/Cu i Pd. Trzy z tych pierwiastków to miedziowce. Pozostałe pierwiastki takie jak Sn, Pb, Ta, Nd i inne, również się odzyskuje ale stanowią one wartość dodaną przedsiębiorcy (recyklera) i nie wpływają na cenę WPCB.

### 7.1. Opis materiału badawczego WPCB K1

Fracja WPCB K1 charakteryzuje się tym, że są to płyty komputerowe wyprodukowane przed rokiem 2004 i przynajmniej teoretycznie powinny zawierać najwięcej cennych pierwiastków do odzysku (Cu, Ag, Au, Pd). Ważna uwaga – jeżeli płyta pozbawiana jest części i elementów złożonych (gniazda, złączki, mikroprocesory itp.) to podczas etapu ręcznego demontażu zawartość Au znacząco maleje. WPCB K1 to materiał z jednej grupy cenowej; płyty nie zawierały procesora, karty sieciowej, pamięci podręcznej ani innych podzespołów montowanych na płytach głównych.

Cena zakupu WPCB K1 w styczniu 2017 r. wynosiła brutto 33,91 zł/kg. Cena zakupu płyt tego typu w kwietniu 2023 roku wynosi około 43,00 zł/kg brutto. Firmy handlujące WPCB aktualnie skupują płyty tego rodzaju za cenę 21,50 – 22,00 zł/kg [101].

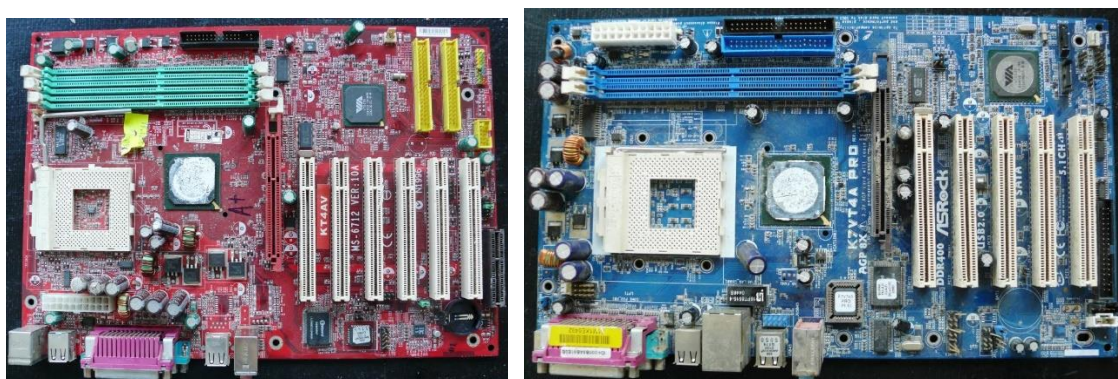
Marża w relacji {osoba fizyczna/prawna – skupujący (handlujący) WPCB – osoba prawna zakup do recyklingu} wynosi około 100% i więcej. Do niniejszych prób starano się wybrać kompletne płyty. Widok ogólny dostawy i przykładowe cztery płyty (dwie z roku 2002 i dwie z roku 2004) przedstawiono na rys. 7.1 – 7.3.



Rys. 7.1. Widok ogólny WPCB K 1.



Rys. 7.2. WPCB K1 z lewej Intel VA – 503A i FIC AM 35; rok produkcji płyt 2002.



Rys. 7.3. WPCB K1 z lewej MSI KT4AV-L i AsRock K7VT4A Pro; rok produkcji płyt 2004.

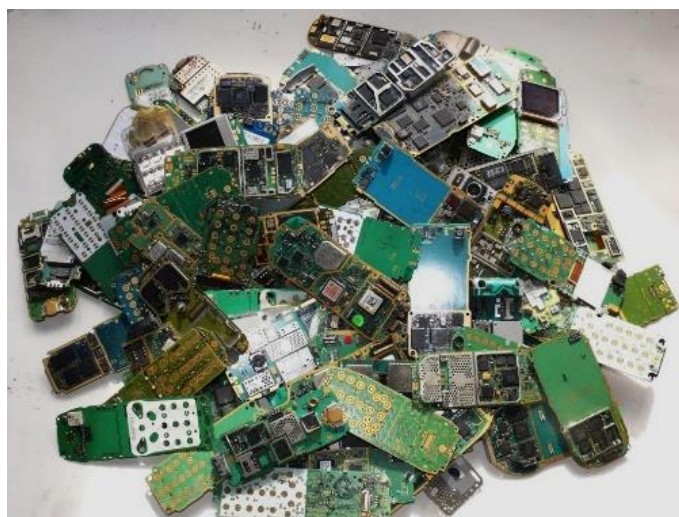
## 7.2. Opis materiału badawczego WPCB T1

Płytki obwodów drukowanych telefonów komórkowych tzw. „starych telefonów” (nie smartfonów) stanowią jeden z najcenniejszych materiałów odpadowych pochodzących ze ZSEE. Wynika to z faktu, że płytki tego typu zawierają dużą ilość metali szlachetnych. Cena zakupu WPCB T1 w styczniu 2017 roku wynosiła brutto 93,91 zł/kg. Kompletnie telefony z płytkami wg stanu na ten sam dzień miały wartość 27,00 zł/kg. Aktualnie firmy handlujące WPCB skupują stare płyty telefoniczne za około 60-65 zł [101]. Z badań własnych wynika, że w telefonach starego typu masa płytki w stosunku do masy całego telefonu jest bardzo zróżnicowana (tabela 7.1). Na rysunku 7.4 przedstawiono ogólny widok na materiał badawczy WPCB T1. W tabeli 7.2 określono wartości materiału badawczego wg cen skupu na

kwiecień 2023. Tabela 7.2 zawiera początkowe wartości niezbędne do wyliczenia efektywności ekonomicznej procesów odzysku miedziowców.

Tabela 7.1. Udział masowy i procentowy WPCB T1 w telefonie

Lp.	Telefon	Masa WPCB w telefonie [g]	Udział WPCB w telefonie [%]	Masa średnia [g]	Udział średni [%]
1	Motorola Talkabout 2000	35	27,56	48,6	23,87
2	Ericcson GH688	64	28,57		
3	Ericcson S868	38	8,5		
4	Ericcson PH388	57	30,48		
5	Motorola V z roku 98r	49	24,26		



Rys. 7.4. Widok ogólny materiału badawczego WPCB T1.

Tabela 7.2. Określenie wartości materiału badawczego WPCB K1 i WPCB T1 wg cen skupu na kwiecień 2023

Lp.	Rodzaj	WPCB				
		Masa [kg]	Cena skupu [zł/kg]	Wartość [zł]	Cena sprzedaży [zł/kg]	Wartość [zł]
1	WPCB K1	20	22	440	43	860
2	WPCB T1	20	65	1300	120	2400

## 8. Badania właściwości fizyko-chemicznych WPCB

Badania właściwości fizyko-chemicznych WPCB K1 i WPCB T1 przeprowadzono w zakresie:

- 8.1 Wartości opałowej,
- 8.2 Termograwimetrii (TG/DSC),
- 8.3 Ubytku masy na stanowisku DL 2,
- 8.4 Udarności w temperaturze otoczenia i temperaturach kriogenicznych,
- 8.5 Określenia wstępnych metod analiz chemicznych.

### 8.1. Badania wartości opałowej WPCB K1 i WPCB T1

Próbki do badań wartości opałowej pobrano na etapie wygenerowania próbki średniej WPCB K1 i WPCB T1. W badanych odpadach WPCB K1 i WPCB T1 wyznaczono podstawowe właściwości paliwowe: zawartość pierwiastków palnych, wilgotność, zawartość popiołu, zawartość substancji lotnych oraz ciepło spalania i obliczono wartość opałową. Uzyskane rezultaty badań zestawiono w tabelach 8.1 dla **WPCB K1** i 8.2 dla **WPCB T1**.

Tabela 8.1. Charakterystyka podstawowych właściwości paliwowych **WPCB K1**

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Wartość	Metoda pomiarowa	Bibliografia
Węgiel	C	%	31,90	PN-EN ISO 21663: 2021-06	[102]
Wodór	H	%	2,10	PN-EN ISO 21663: 2021-06	
Tlen	O	%	6,28	obliczeniowa	
Siarka	S	%	0,71	PN-ISO 351: 1999	[103]
Chlor	Cl	%	1,59	PN-ISO 587: 2000	[104]
Popiół	A	%	55,03	PN-ISO 1171: 2002	[105]
Części palne		%	44,97	PN-ISO 1171: 2002	
Części lotne	V	%	37,89	PN-ISO562: 2000 - wycofana	[106]
Ciepło spalania	w <sub>g</sub>	kJ/kg	12422	PN-ISO 1928: 2020-05	[107]
Wartość opałowa	w <sub>d</sub>	kJ/kg	11988	PN-ISO 1928: 2020-05	
Wilgotność całkowita	W	%	0,15	PN-ISO 589: 2006	[108]
Wilgotność analityczna	w <sub>a</sub>	%	0,11	PN-ISO 11722: 2009	[109]



Tabela 8.2. Charakterystyka podstawowych właściwości paliwowych WPCB T1

Oznaczenie	Symbol	Jednostka	Wartość	Metoda pomiarowa	Bibliografia
Węgiel	C	%	28,22	PN-EN ISO 21663: 2021-06	[102]
Wodór	H	%	1,99	PN-EN ISO 21663: 2021-06	
Tlen	O	%	4,40	obliczeniowa	
Siarka	S	%	0,89	PN-ISO 351: 1999	[103]
Chlor	Cl	%	1,73	PN-ISO 587: 2000	[104]
Popiół	A	%	61,73	PN-ISO 1171: 2002	[105]
Części palne		%	38,27	PN-ISO 1171: 2002	
Części lotne	V	%	34,11	PN-ISO562: 2000- wycofana	[106]
Ciepło spalania	w <sub>g</sub>	kJ/kg	11572	PN-ISO 1928: 2020-05	[107]
Wartość opałowa	w <sub>d</sub>	kJ/kg	10322	PN-ISO 1928: 2020-05	
Wilgotność całkowita	W	%	0,35	PN-ISO 589: 2006	[108]
Wilgotność analityczna	w <sub>a</sub>	%	0,32	PN-ISO 11722: 2009	[109]

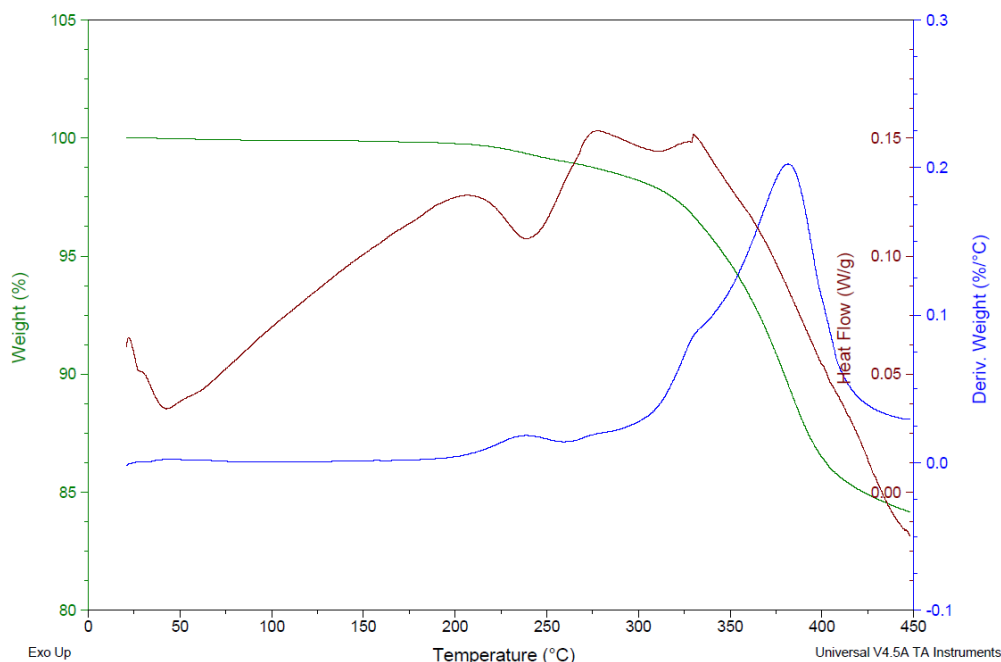
Podsumowując wyniki badań wartości opałowej można wskazać:

- 1 Duże podobieństwo wyników analiz WPCB K1 i WPCB T1.
- 2 Bardzo niską wilgotność właściwą próbek na poziomie poniżej 1% dla węgla kamiennego 5 – 30% do 60% dla węgla brunatnego [110].
- 3 Wysoką zawartość popiołu – wskazuje na zawartość metali w próbkach co znacząco wpływa na zmniejszenie potencjału WPCB jako paliwa.
- 4 Wartość opałową na poziomie około 11 MJ/kg; mieści się ona pomiędzy wartościami dla węgla brunatnego (około 8 MJ/kg) i drewna suchego (od 14 MJ/kg do 16 MJ/kg) [111].

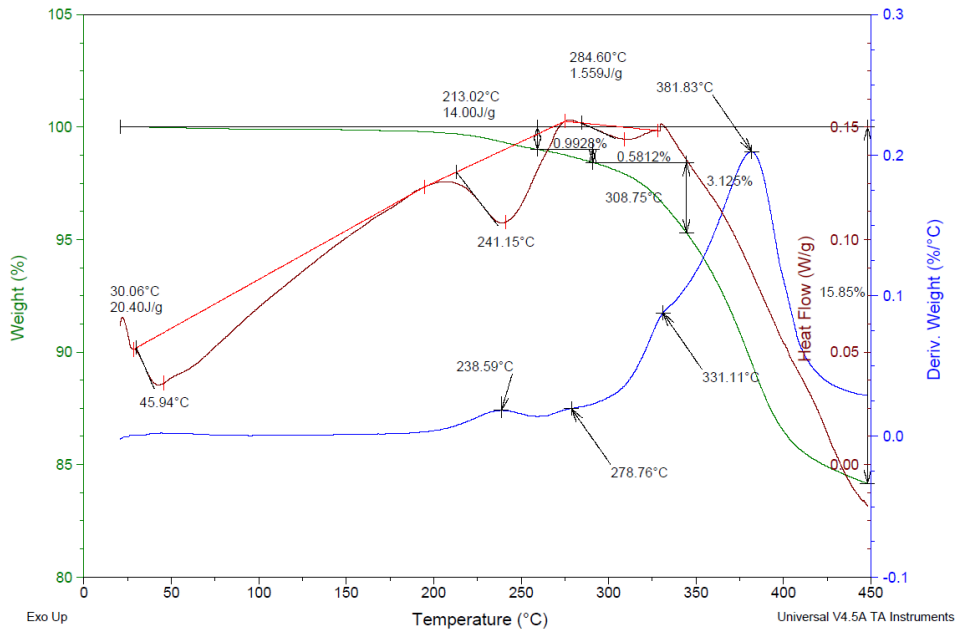
## 8.2. Badania termogravimetryczne TG-DSC-próbek WPCB K1 i WPCB T1

Podobnie jak w wypadku wartości opałowej próbki zostały pobrane na etapie wydzielenia próbki średniej. Przeprowadzono cztery próby TG-DSC – (analizy termogravimetryczne z różnicową kalorymetrią skaningową), dwie WPCB K1 i dwie dla WPCB T1.

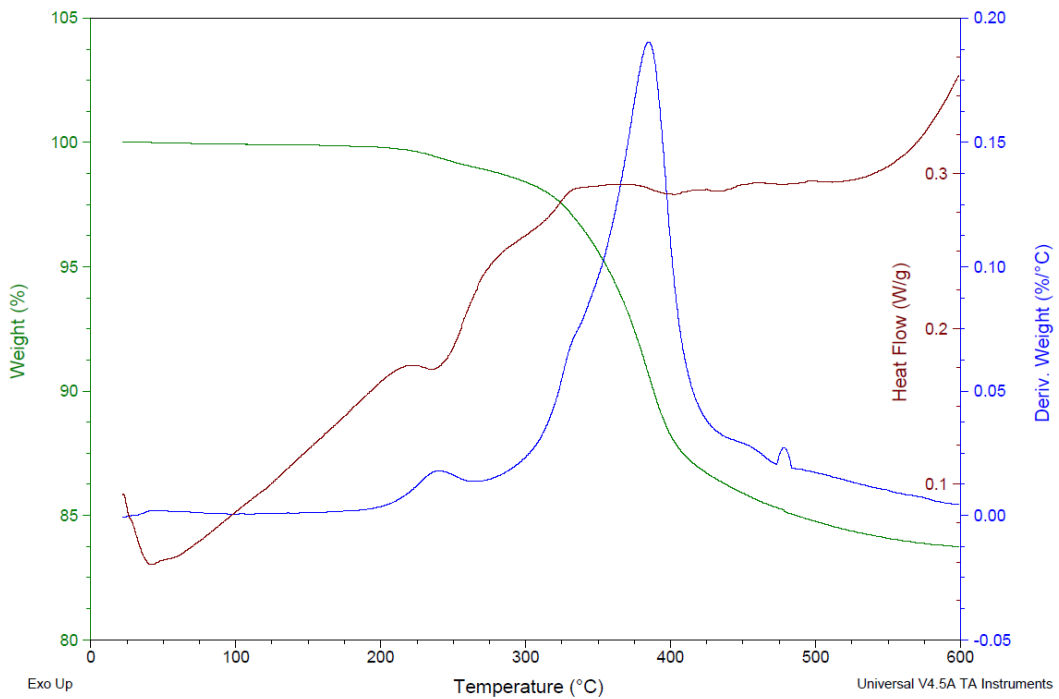
Urządzenie użyte do badań to Aparat SDT Q600 (TA Instruments). W badaniach różnicowa kalorymetria skaningowa DSC (ang. Differential Scanning Calorimetry) umożliwia badanie efektów cieplnych towarzyszących procesom zachodzącym podczas ogrzewania lub chłodzenia badanej substancji, a także efektów cieplnych zachodzących w określonym czasie w warunkach izotermicznych. Jest to metoda kalorymetryczna, polegająca na bezpośrednim pomiarze ciepła powstającego w wyniku reakcji chemicznych i różnych przemian fizycznych. Moduł DSC mierzy różnicę energii potrzebnej do uzyskania tej samej temperatury w próbce i naczyniu referencyjnym. Krzywa DSC pokazuje ilość dostarczonego ciepła w funkcji czasu lub temperatury [112]. Podobnie jak w wypadku wartości opałowej próbki zostały pobrane na etapie wytworzenia próbki średniej. Odpowiednio termogramy dla WPCB K1 rys. 8.1 i 8.2 (450°C), rys. 8.3 i 8.4 (600°C) oraz dla WPCB T1 rys. 8.5 i 8.6 (450°C), rys. 8.7 i 8.8 (600°C). W tabeli 8.3 przedstawiono podstawowe parametry procesów TG/DSC dla próbek WPCB K1 i WPCB T1.



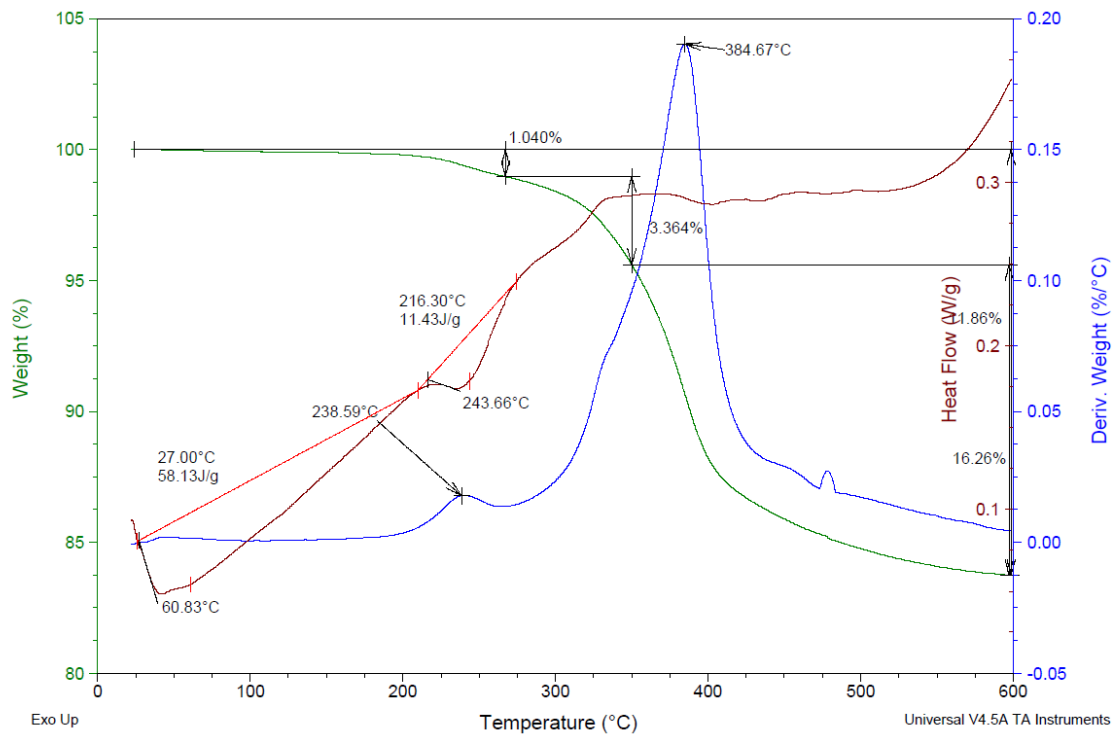
Rys. 8.1. Widok ogólny termogramu WPCB K1 (450°C).



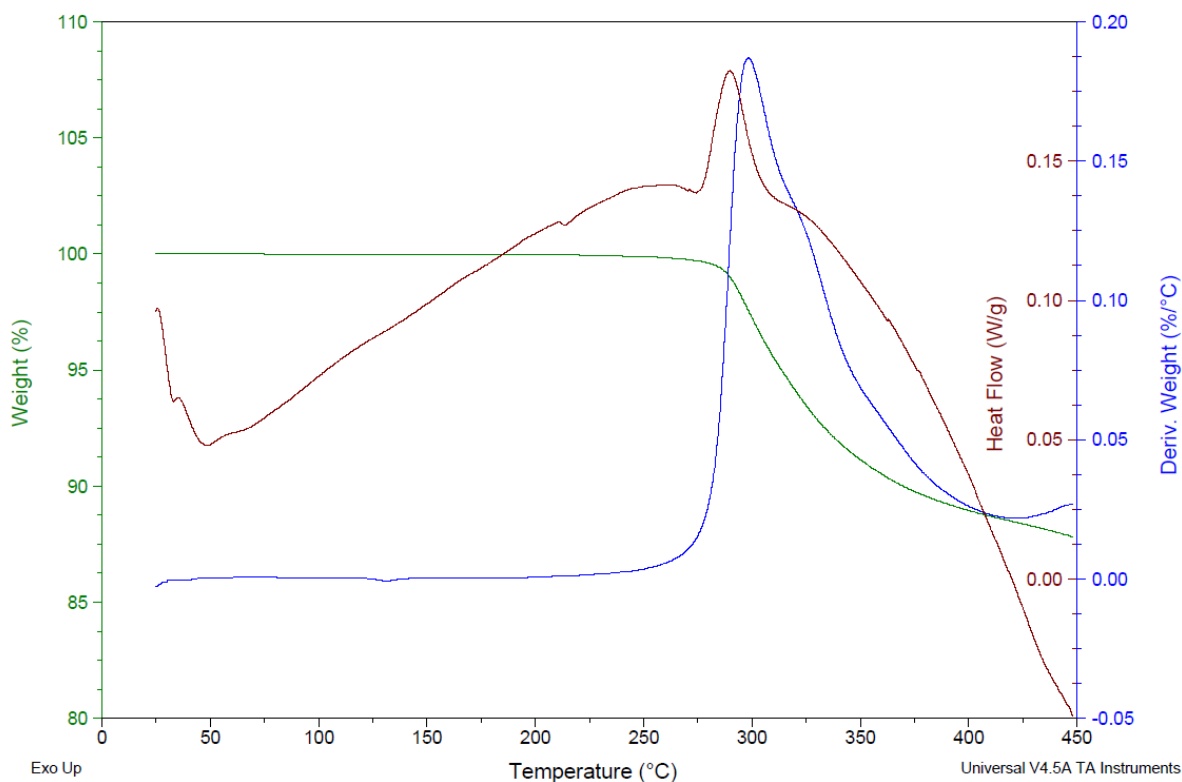
Rys. 8.2. Termogram WPCB K1 (450°C) z zaznaczonymi temperaturami maksimum pochodnych, spadków masy, wartości entalpii.



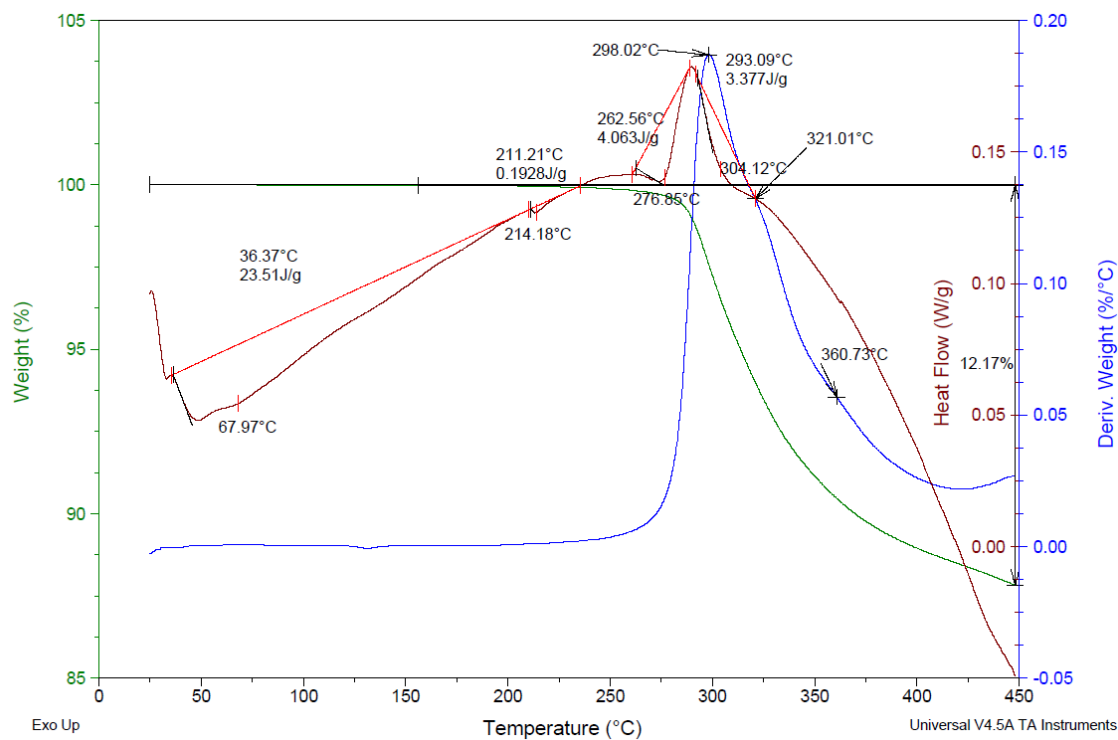
Rys. 8.3. Widok ogólny termogramu WPCB K1 (600°C).



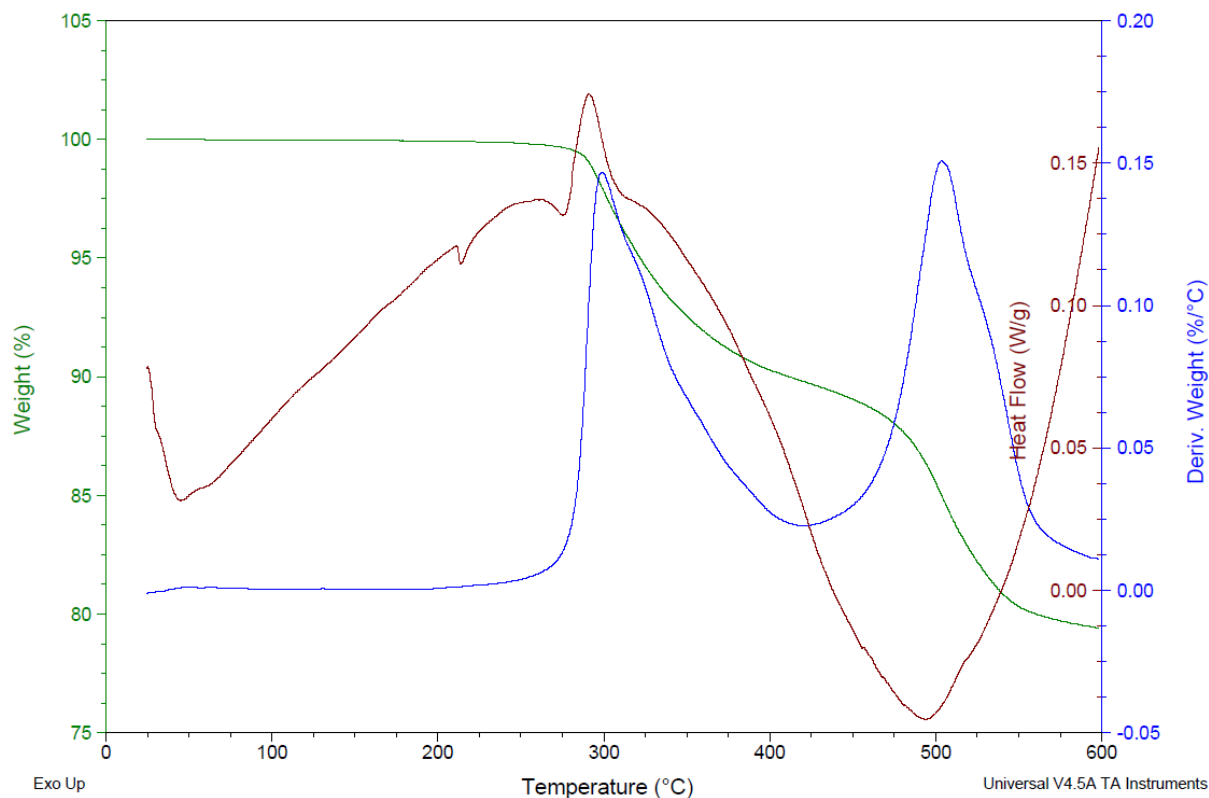
Rys. 8.4. Termogram WPCB K1 (600°C) z zaznaczonymi temperaturami maksimum pochodnych, spadków masy, wartości entalpii.



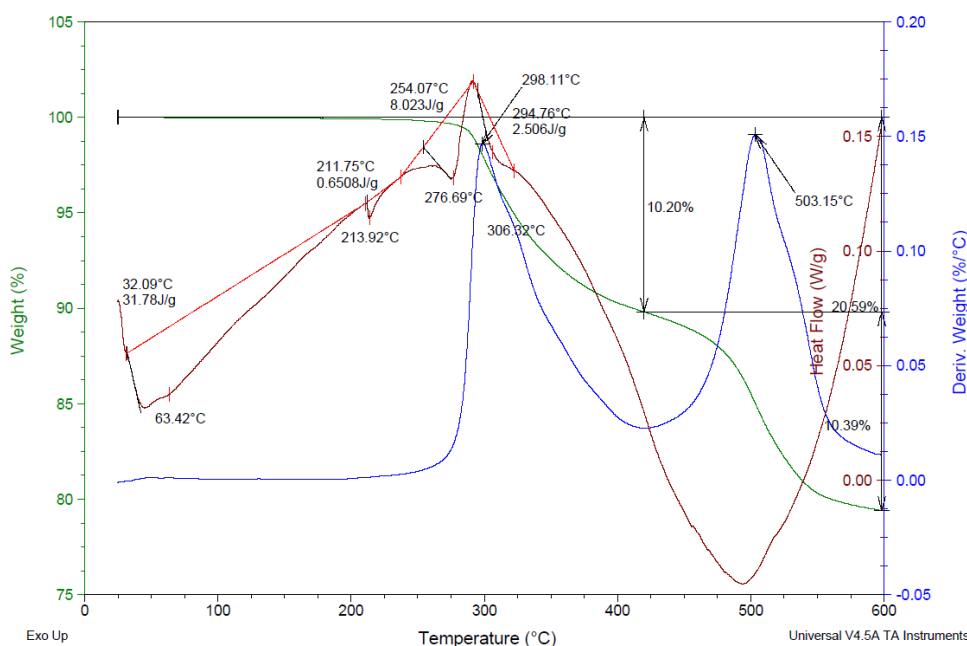
Rys. 8.5. Widok ogólny termogramu WPCB T1 (450°C).



Rys. 8.6. Termogram WPCB T1 (450°C) z zaznaczonymi temperaturami maksimum pochodnych, spadków masy, wartości entalpii.



Rys. 8.7. Widok ogólny termogramu WPCB T1 (600°C).



Rys. 8.8. Termogram WPCB T1 (600°C) z zaznaczonymi temperaturami maksimum pochodnych, spadków masy, wartości entalpii.

Tabela 8.3. Podstawowe parametry procesu TG-DSC WPCB K1 i WPCB T1

WPCB	Zakres temp. badania [°C]	Masa próbki [mg]	Przyrost temp [°C/min]	Początek ubytku masy [°C]	Koniec ubytku masy [°C]	Ubytek masy I faza [%]	Ubytek masy II faza [%]	Σ Ubytku masy [%]	Tc <sub>1</sub> [°C]	Tc <sub>2</sub> [°C]
K1/450	35 – 1196	31,29	5	213	450	15,85		15,85	45	241
K2/600		34,87	5	200	600	04,04	11,86	16,26	61	243
T1/450		38,53	5	211	450	12,17		12,17	67	214
T1/600		38,44	5	254	600	10,2	10,39	20,59	63	213

#### Podsumowanie wyników procesu TG/DSC próbki WPCB K1

Wykonano dwa pomiary TG/DSC próbki WPCB K1; pierwszy z nich realizowano do temperatury 450°C, a drugi do 600°C. W obydwu przypadkach szybkość nagrzewania wynosiła 5 °C/min, a pomiar prowadzono przy dmuchu argonu w ilości 100 ml/min.

W przypadku próbki WPCB K1 pierwszy efekt cieplny obserwujemy w temperaturach 210 – 270°C z ekstremum w około 242°C. Temu efektowi endotermicznemu o wartości około 12,7 J/g towarzyszy ubytek masy wynoszący około 1%. Prawdopodobnie jest to efekt odparowania związków organicznych zawartych w materiale.

Powyżej temperatury 280°C obserwujemy szybszy ubytek masy z obserwowalnym niewielkim efektem endotermicznym do temperatury 330°C wynoszącym około 1,5 J/g. Ubytek masy w temperaturach 280 – 330°C wynosi około 3%.

Powyżej 330°C mamy do czynienia z nieznacznym spadkiem przyspieszenia ubytku masy. Maksymalną szybkość ubytku masy obserwujemy przy około 383°C, a powyżej temperatury 430°C strata masy znacząco spowalnia.

W zakresie temperatur 330 – 430°C ubytek masy wynosi około 10%. Efekt cieplny towarzyszący temu ubytkowi masy nie jest możliwy do określenia, ponieważ prawdopodobnie oprócz odparowania materiału zachodzą efekty egzotermiczne.

Możliwe, że w tym zakresie temperatur zachodzi jednocześnie odparowanie części materiału (efekt endotermiczny) oraz utleniania węglowodorów związkami zawartymi w materiale (efekt egzotermiczny).

Powyżej temperatury 430°C obserwujemy powolny spadek masy, któremu prawdopodobnie towarzyszy kilka nakładających się efektów cieplnych niemożliwych do interpretacji. Podczas nagrzewania materiału WPCB K1 ekstrahowane są co najmniej trzy fazy w temperaturach: 210 – 270°C, 280 – 330°C oraz 330 – 430°C. Przy czym z największym ubytkiem masy mamy do czynienia w temperaturach z zakresu 280 – 400°C.

Sumaryczny ubytek mas, podczas wykonanych prób, wyniósł około 16%.

W przypadku pirolizy tego materiału wystarczającym powinno być prowadzenie procesu w temperaturze 450°C. Ponieważ z największą szybkością ubytku masy mamy do czynienia poniżej tej temperatury, a w temperaturze 450 – 600°C ubytki masy są już nieznaczne.

#### *Podsumowanie procesu TG/DSC próbki WPCB T1*

Wykonano dwa pomiary TG/DSC próbki WPCB T1; pierwszy z nich realizowano do 450°C, a drugi do 600°C. W obydwu przypadkach szybkość nagrzewania wynosiła 5 K/min, a pomiar prowadzono przy dmuchu argonu w ilości 100 ml/min.

Pierwszy niewielki efekt endotermiczny obserwujemy w temperaturze około 215°C; w tej temperaturze mamy do czynienia z początkiem ubytku masy.

Drugi, nieco większy, efekt endotermiczny zachodzi w temperaturach 260 – 280°C. Do temperatury 280°C ubytek masy wynosi poniżej 1%. Powyżej temperatury 280°C dochodzi do gwałtownego ubytku masy z ekstremum krzywej DTA w 298°C. Powiązane jest to z dużym efektem egzotermicznym. Efekt ten kończy się w temperaturze około 400°C. Najprawdopodobniej zachodzi w tej temperaturze reakcja wymiany pomiędzy składnikami próbki z powstaniem frakcji gazowej. Na to nakłada się niewielki efekt endotermiczny w temperaturze około 294°C. Strata masy próbki do temperatury 400°C wynosi około 10%.

W zakresie temperatur 400 – 575°C zachodzi kolejna reakcja powiązana ze stratą masy. W tych temperaturach strata masy wynosi około 10%. Ten ubytek masy jest powiązany z dużym efektem endotermicznym. Prawdopodobnie jest to spowodowane odparowaniem złożonych związków organicznych.

Wykonana analiza próbki WPCB T1 wykazała dwie wyraźne reakcje związane z ubytkiem masy po około 10% każda. Jednak pod względem energetycznym te reakcje znacząco się różnią. Pierwsza (280 – 400°C) powiązana jest z dużym efektem egzotermicznym i małymi endotermicznymi. Natomiast drugiej reakcji (400 – 575°C) towarzyszy efekt endotermiczny.

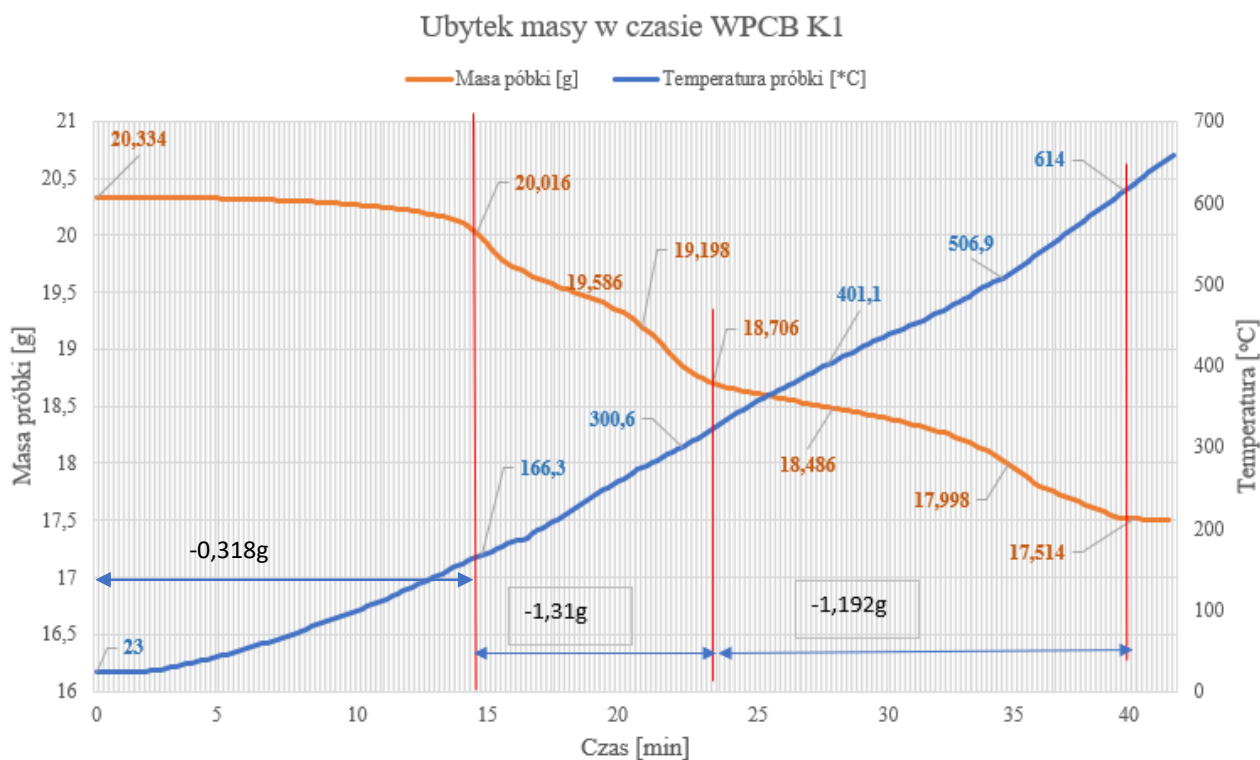
W przypadku kompletnej pirolizy tego materiału konieczne jest zastosowanie temperatur co najmniej 600°C. Jednak możliwe jest zastosowanie pirolizy dwustopniowej: pierwsza 400°C, a druga 600°C, ale tylko w przypadku uzasadnionego rozdziału produktów gazowych i ciekłych otrzymanywanych w dwóch zakresach temperatur. Przydatne byłoby wykonanie analizy termogravimetrycznej połączonej z pełną analizą spektralną produktów gazowych.

### 8.3. Badania w zakresie ubytku masy na stanowisku DL 2

W ramach realizacji pracy porównano wyniki ubytku masy badań TG/DSC z wynikami badań na prototypowym stanowisku DL2. Przeprowadzono dwa badania – odpowiednio dla próbki WPCB K1 i WPCB T1 (rys. 8.9 i 8.10). Zakres temperaturowy badania 23 – 600°C.

W przypadku próbki WPC K1 można wydzielić 3 odcinki ubytku masy do temp 166°C, 166 – 340°C i 340°C – 614 °C; odpowiednio ubytek masy 0,318/1,31/1,192 g.

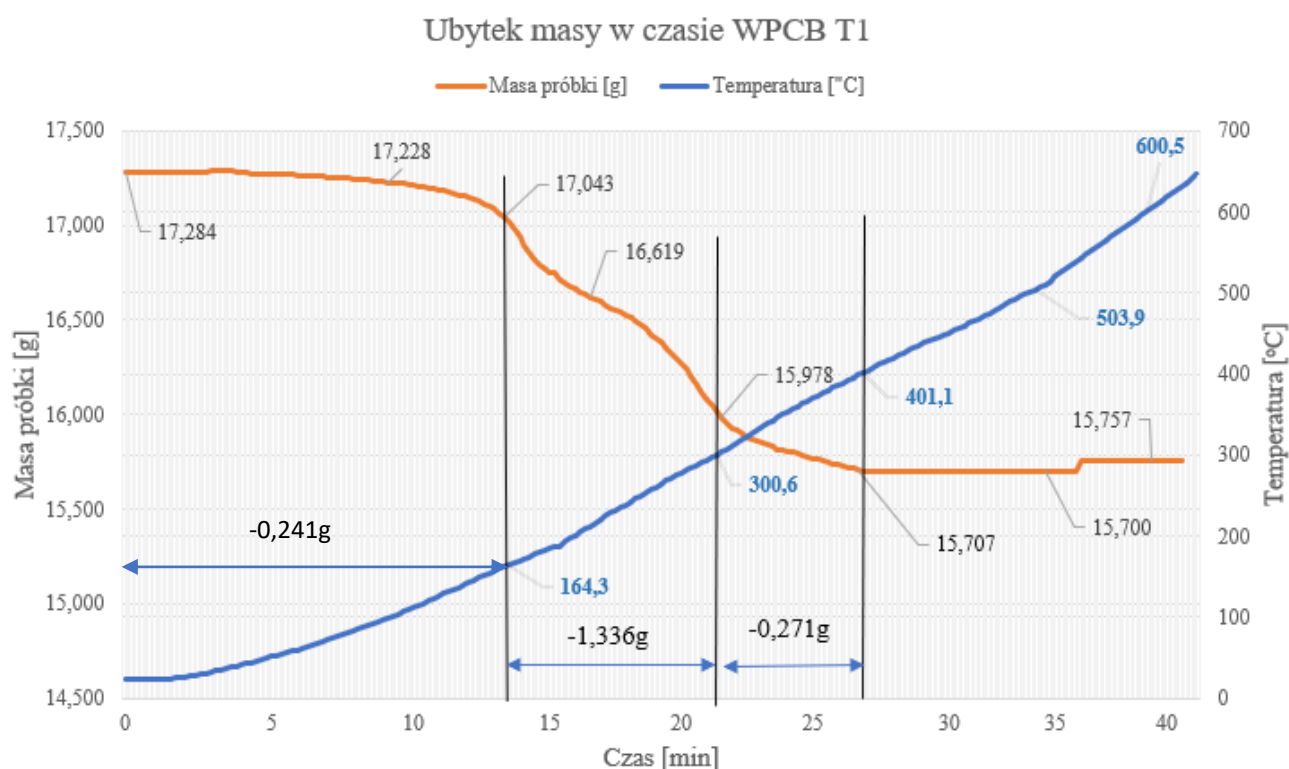
Rozpoczęcie ubytku masy, odmiennie od prób TG/DSC – (WPCB K1), zauważalne jest już w temperaturze poniżej 160°C a w przypadku TG/DSC WPCB-K1 ubytek masy rozpoczyna się w temperaturze powyżej 200°C.



Rys. 8.9. Wykres ubytku masy próbki WPCB K1, zakres temperaturowy 23 – 600°C.



W przypadku próbki WPC T1 można wydzielić 3 odcinki ubytku masy i 4 odcinek, w którym ubytek masy pozostał na stałym poziomie. Pierwszy ubytek masy zauważalny jest do temperatury 164°C, następny w zakresie temperatur 164 – 300°C i kolejny 300 – 401°C; odpowiednio ubytek masy 0,241/1,336/0,271 g. Rozpoczęcie ubytku masy odmiennie od prób TG/DSC – (WPCB T1) zauważalne jest w temperaturze poniżej 160°C w przypadku TG/DSC WPCB-K1 ubytek masy rozpoczyna się w temperaturze powyżej 210°C. W tabeli 8.4 przedstawiono ubytki masy w temperaturach 100 – 600°C.



Rys. 8.10. Wykres ubytku masy na stanowisku DL2 – WPCB T1, zakres temperaturowy 23 – 600°C.

Tabela 8.4. Ubytek masy WPCB K1 i WPCB T1 w zakresie temperatur 100 – 600°C

Material	Masa próbki wchód [g]	Masa próbki [g] w temperaturze [°C]					
		100	200	300	400	500	600
WPCB K1 [g]	20,334	20,263	19,586	18,853	18,486	17,998	17,519
WPCB K1 [%]	100,00	99,65	96,32	92,72	90,91	88,51	86,16
Ubytek masy [%]	0	0,35	3,68	7,28	9,09	11,49	13,84
WPCB T1 [g]	17,283	17,228	16,619	15,978	15,707	15,7	15,757
WPCB T1 [%]	100,00	99,68	96,16	92,45	90,88	90,84	91,17
Ubytek masy [%]	0	0,32	3,84	7,55	9,12	9,16	8,83

Zjawisko ubytku masy w okolicach 160°C zarówno w WPCB K1 jak i WPCB T1 na stanowisku DL2, jest spowodowane prawdopodobnie zjawiskiem zeszklenia się materiałów żywicy epoksydowej i celulozy. Materiały CEM i FR wykorzystywane do produkcji PCB (tabela 2.20) mają temperaturę zeszklenia w okolicach 130°C. Jednocześnie należy zauważyć, że naważka do procesu TG/DSC ma masę około 30 mg i jest ponad 500 x mniejsza niż próbka badana na stanowisku DL2. Przy bardzo złożonym składzie materiałowym jaki mają płytki obwodów drukowanych błąd pobrania próbki nie reprezentatywnej jest bardzo wysoki.

W tabeli 8.5 zestawiono odcinki ubytku masy dla prób TG/DSC i DL2.

Z wyników badań TG/DSC i ubytku masy na DL2 wynika, że w próbach pirolizy niskotemperaturowej należy spodziewać się ubytku masy w granicach 15% w przypadku WPCB K1, a w przypadku WPCB T1 rozpiętość jest większa i wynosi 10 – 20% ubytku masy.

Tabela 8.5. Porównanie masy próbek, zakresów temperaturowych i odcinków ubytku masy dla TG/DSC i DL2

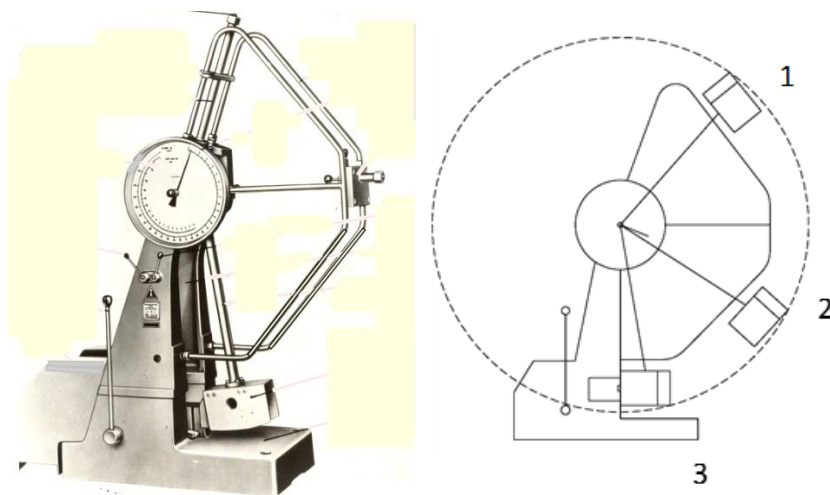
Rodzaj	WPCB	Masa próbki [mg]	Początek ubytku masy [°C]	Koniec ubytku masy [°C]	Ubytek masy I faza [%]	Ubytek masy II faza [%]	Ubytek masy III faza [%]	Σ Ubytku masy [%]
TG/DSC	K1/450	31,29	213	450	15,85			<b>15,85</b>
	K2/600	34,87	200	600	4,04	11,86		<b>16,26</b>
	T1/450	38,53	211	450	12,17			<b>12,17</b>
	T1/600	38,44	254	600	10,2	10,39		<b>20,59</b>
DL2	K1/600	20 334	115	614	1,56	6,44	5,86	<b>13,87</b>
	T1/600	17 283	105	401	1,39	7,73	1,57	<b>10,69</b>

Stosunkowo duża rozbieżność Σ ubytku masy w procesie TG/DSC i DL2 wynikająca z tabeli 8.5 wymusiła konieczność przeprowadzenia piroliz również w dwóch temperaturach 450°C i 600°C.

#### 8.4. Badanie udarności w temperaturze otoczenia i temperaturach kriogenicznych WPCB

Badania udarności przeprowadzono celem określenia, czy schłodzenie WPCB w ciekłym azocie może przyspieszyć proces rozdrabniania WPCB do niskich klas ziarnowych (poniżej

1 mm). Rozdrabnianie WPCB do frakcji poniżej 1 mm jest niezbędne w przypadku prób separacji na stole wodnym, ponieważ ze zwartego materiału WPCB należy „uwolnić” wszystkie materiały w szczególności metale, by można było je wydzielić. Próby polegały na porównaniu wyników udarności WPCB K1 i WPCB T1 w temperaturach 21°C i -195,8°C (atmosfera ciekły azot LN<sub>2</sub>). Do prób udarnościowych metodą Charpy’ego wykorzystano młot PS 30 firmy Fritz Heckert (rys.8.11). Podstawowe dane techniczne urządzenia: masa netto 700 kg, wymiary w metrach dł./szer./wys. 1,9/0,5/2,1, pojemność robocza 30 kpm (294,19 Nm) – moment siły, kąt spadania wahadła 160°, masa wahadła 18,75 kg, wartość podziałki urządzenia pomiarowego 0,1 kpm. Prędkość uderzenia młota wahadłowego na próbkę 5,6 m/s.



Rys. 8.11. Widok ogólny na młot udarnościowy PS 30 firmy Fritz Heckert oraz schemat działania młota udarnościowego

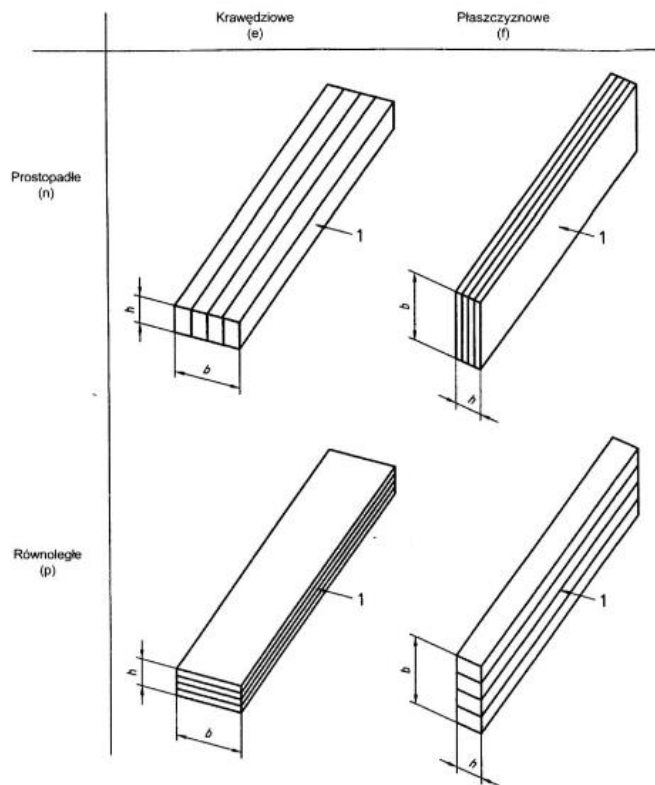
1) położenie przed próbą, 2) położenie w trakcie próby, 3) położenie w trakcie uderzenia w próbkę

Proces przygotowania próbek polegał na ręcznym wycięciu pasków w kształcie prostokąta z WPCB K1 i WPCB T1 i łączeniu ich za pomocą taśmy w prostopadłościanny o szerokości ponad 11 mm. Wymiary prostopadłościannów podano w tabeli 8.6.

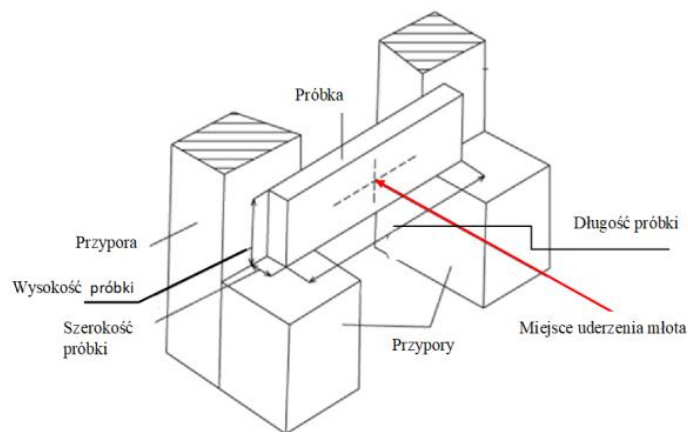
Udarność próbek wyliczano wg wzoru 8.1 – wyniki zamieszczono w tabeli 8.6.

W metodzie Charpy’ego dla tworzyw sztucznych wyróżniamy zasadniczo dwa kierunki uderzenia: krawędziowe (dla kształtki z pojedynczym karbem) i płaszczyznowe (dla kształtki bez karbu). Ponadto badając udarność laminatów i innych tworzyw z napełniaczami o zorientowanym ułożeniu np. długie włókna, stosuje się uderzenie płaszczyznowe – prostopadłe oraz krawędziowe – równoległe [113-114].

W wypadku prób udarnościowych WPCB zastosowano ułożenie płaszczyznowe – prostopadłe rys. 8.12 i rys. 8.13.



8.12. Możliwe ułożenia próbki podczas prób udarnościowych. Dla próbek WPCB ułożenie płaszczyznowe – prostopadłe.



Rys. 8.13. Schemat położenia próbki (przed badaniem) z zaznaczonym miejscem uderzenia młota

Udarność oblicza się w  $[J/cm^2]$  zgodnie z wzorem:

$$KC = K/S_0 \quad 8.1$$

gdzie:

$K$  – praca uderzenia [J],

$S_0$  – powierzchnia początkowa przekroju próbki  $[cm^2]$ .

Tabela 8.6. Zestawienie wyników prób udarności metodą Charpy'ego WPCB K1 i WPCB T1 dla temperatur 21°C i -195,8°C

Lp.	Rodzaj materiału	Wymiary próbki dl./szer./wys. [mm]	Powierzchnia przekroju próbki szer. x wys. $S_0$ [cm <sup>2</sup> ]	Warunki dla próbki temp. otoczenia $T_0$ LN <sub>2</sub> / czas wytrzymywania	Wskazania młota [kpm]	Wskazania młota [J]	Udarność KC [J/cm <sup>2</sup> ]
1	WPCB K1	105/11,9/7,7	0,9163	$T_0$	4,3	42,168	46,02
2	WPCB K1	105/11,3/7,5	0,8475	$T_0$	3,7	36,284	42,81
3	WPCB T1	105/11,8/7,6	0,8968	$T_0$	3,3	32,361	36,08
4	WPCB T1	105/11,2/7,4	0,8288	$T_0$	4,2	41,187	49,69
5	WPCB K1	105/11,7/8,0	0,936	LN <sub>2</sub> / 15 min	5,2	50,994	54,48
6	WPCB K1	105/11,1/7,6	0,8436	LN <sub>2</sub> / 15 min	4,9	48,052	56,96
7	WPCB T1	105/11,4/7,2	0,8208	LN <sub>2</sub> / 15 min	3,6	35,303	43,01
8	WPCB T1	105/11,8/8,1	0,9558	LN <sub>2</sub> / 15 min	4,4	43,149	45,14

Średni wynik KC dla WPCB K1 i WPCB T1 w temperaturze 21 °C – 43,65 J/cm<sup>2</sup>,

Średni wynik KC dla WPCB K1 i WPCB T1 w temperaturze -195,8 °C – 49,89 J/cm<sup>2</sup>

Badania dynamiczne wytrzymałości WPCB wykazały, że materiał konstrukcyjny, z którego wykonane są płyty nie obniża swojej wytrzymałość na uderzenia mechaniczne w niskich temperaturach. Na ogół udarność materiałów obniża się wraz ze spadkiem temperatury, w wypadku WPCB schładzanie próbek w ciekłym azocie w czasie 15 minut spowodowało wzrost udarności z 43 do 50 J/cm<sup>2</sup>.

Schładzanie materiału w ciekłym azocie nie przyspieszy procesów rozdrabniania, a może mieć wpływ na przyspieszone zużycie materiałów rozdrabniających.

Cechą charakterystyczną badań udarowych jest fakt, że pozwalają na dokładniejsze określenie zmian właściwości wytrzymałościowych materiału poddanego procesom technologicznym w tym przypadku (podatność na rozdrabnianie np. udarowe), niż na to pozwalają próby statyczne np. pomiar twardości. Widoczne jest to zwłaszcza przy badaniach z zastosowaniem niskich temperatur.

## 8.5. Określenia metod analiz chemicznych WPCB

Analizy materiałów, na wejściu do badań, przeprowadzono metodą WD XRF gdzie zanalizowano wszystkie pierwiastki w tym miedziowce. Metoda ta pozwala poznać z jakimi zakresami (ilościowymi zawartościami) pierwiastków będziemy mieli do czynienia w badaniach.

W procesie analitycznym stosowano certyfikowany materiał odniesienia złomu elektronicznego ERM®-EZ505. Pomysł na wyprodukowanie materiału wzorcowego na bazie złomu elektronicznego jest wypadkową dyskusji w niemieckim Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik (GDMB), a zwłaszcza grup roboczych „metale szlachetne” komitetu chemików w GDMB. Materiał jest dostępny w postaci proszku o wielkości cząstek < 150 µm. Certyfikowane są następujące ułamki masowe tabela 8.7 [115].

Tabela 8.7. Skład chemiczny certyfikowanego materiału odniesienia ERM®-EZ505

Pierwiastki	Zawartość [%]	Pierwiastki	Zawartość [mg/kg]
<b>Cu</b>	15,10±0,11	<b>Ag</b>	692±13
<b>Ni</b>	0,470±0,008	<b>Au</b>	292±4
		<b>Be</b>	68,8±2,3
		<b>In</b>	91±7
		<b>Pd</b>	90,5±2,4
		<b>Pt</b>	8,5±0,8

Otrzymane w wyniku procesów mechanicznych próbki średnie WPCB K1-T i WPCB K1-M oraz WPCB T1-T i WPCB T1-M zanalizowano metodą WD XRF przedstawiając zawartość procentową wszystkich pierwiastków metodą półilościową.

Do każdego z miedziowców (Au/Ag/Cu) zastosowano określone ilościowe metody analiz chemicznych i tak odpowiednio

### **dla miedzi:**

8.5.1 metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS),

8.5.2 metodę wolumetryczną

### **dla srebra:**

8.5.3 metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS)

### **dla złota**

8.5.4 metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS),

8.5.5 metodę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS).

### 8.5.1 Oznaczenia półilościowe metodą WD XRF (z dyspersją długości fali)

W spektrometrach WD XRF lampa rentgenowska działająca jako źródło naświetla próbkę bezpośrednio, a fluorescencja pochodząca z próbki jest mierzona za pomocą systemu detekcji z dyspersją długości fali. Charakterystyczne promieniowanie pochodzące z każdego pojedynczego pierwiastka można zidentyfikować za pomocą analizy kryształów, które oddzielają promienie rentgenowskie na podstawie ich długości fali.

Analizy przeprowadzono na urządzeniu ZSX Primus – WDXRF (Rigaku).

### 8.5.2. Oznaczanie miedzi metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS)

Metoda polega na pomiarze absorpcji atomowej miedzi przy długości fali 324,8 nm lub 217,9 nm dla roztworu otrzymanego po rozтворzeniu próbki w mieszaninie kwasów.

Aparatura:

- spektrometr absorpcji atomowej SOLAAR S4; ThermoElemental;
- spektrometr absorpcji atomowej novAA 400; Analytik Jena AG;
- spektrometr absorpcji atomowej Z-2000; Hitachi High-Technologies Corp.

Miedź oznaczano metodą krzywej wzorcowej w warunkach przedstawionych w tabeli 8.8.

Tabela 8.8. Warunki pracy spektrometrów podczas oznaczania miedzi

Parametry przyrządu	novAA 400	Hitachi	Solaar S4
Długość fali $\lambda$ (nm)	217,9	324,8	324,8
Natężenie prądu lampy (mA)	4	4	5
Korekcja tła	włączona	włączona	włączona
Szerokość szczeliny (nm)	0,5	0,5	0,5
Rodzaj płomienia	pow.-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; stechiometryczny	pow.-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; stechiometryczny	pow.-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; stechiometryczny
Długość palnika (cm)	5	10	10
Przepływ acetyleny (l/min)	0,92	2,2	1,1
Wysokość palnika (mm)	6	7,5	7,0
Czas pomiaru (s)	3	3	2
Ilość powtórzeń	3	3	2

*Przygotowanie krzywych kalibracyjnych:*

Roztwory kalibracyjne przygotowano w 0,2 mol/l kwasie chlorowodorowym w zakresie stężeń miedzi 1 – 15 mg/l ( $\lambda=324,8$  nm) oraz 2 – 25 mg/l ( $\lambda=217,9$  nm).

- seria wzorców w zakresie stężeń miedzi 1 – 15 mg/l ( $\lambda=324,8$  nm)

Do siedmiu kolb miarowych pojemności 200 ml odmierzone kolejno po 0; 0,2; 0,4; 1,0; 1,5; 2,0 i 3,0 ml roztworu wzorcowego miedzi oraz po 20 ml roztworu kwasu solnego o stężeniu  $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$ . Roztwory uzupełniono do kreski wodą i wymieszano.

Tak przygotowane roztwory wzorcowe odpowiadają stężeniom miedzi: 0 mg/l; 1 mg/l; 2,0 mg/l; 5 mg/l; 7,5 mg/l; 10,0 mg/l; 15,0 mg/l.

b) seria wzorców w zakresie stężeń miedzi 2 – 25 mg/l ( $\lambda=217,9 \text{ nm}$ ).

Do ośmiu kolb miarowych pojemności 200 ml odmierzone kolejno po 0; 0,4; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 i 5,0 ml roztworu wzorcowego miedzi oraz po 20 ml roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu  $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$ . Roztwory uzupełniono do kreski wodą i wymieszano. Tak przygotowane roztwory wzorcowe odpowiadają stężeniom miedzi: 0 mg/l; 2,0 mg/l; 5 mg/l; 7,5 mg/l; 10,0 mg/l; 15,0 mg/l, 20,0 mg/l i 25,0 mg/l.

*Przygotowanie próbek:*

Oznaczanie miedzi techniką F-AAS wykonano dla próbek płyt PCB i karbonizatów rozpuszczonych w mieszaninie kwasu chlorowodorowego i azotowego(V) (woda królewska). Równolegle analizowano certyfikowany materiał odniesienia ERM®-EZ505 elektronika zmielona z pirytem.

Pomiary stężenia miedzi przeprowadzono bezpośrednio po rozpuszczeniu próbek i odpowiednim rozcieńczeniu otrzymanych roztworów.

Po wykonaniu pomiarów dla roztworów kalibracyjnych zmierzono absorpcję atomową miedzi w rozcieńczonych roztworach badanych oraz w roztworze próby ślepej.

Stężenie miedzi w roztworze badanym odczytano z krzywej kalibracyjnej.

### **8.5.3. Oznaczanie miedzi metodą wolumetryczną**

Metoda polega na rozpuszczeniu próbki w kwasach utleniających, usunięciu arsenu, antymonu, cyny w postaci lotnych bromków i przeprowadzeniu jonów żelaza w kompleks fluorkowy, redukcji Cu(II) do Cu(I) za pomocą jodku potasowego i miareczkowaniu równoważnej ilości wydzielonego jodu mianowanym roztworem tiosiarczanu(VI) sodu, w obecności skrobi jako wskaźnika.

*Wykonanie oznaczania:*

Oznaczanie miedzi metodą wolumetryczną wykonywano dla próbek płyt PCB i karbonizatów.

Równolegle analizowano certyfikowany materiał odniesienia ERM®-EZ505 elektronika zmielona z pirytem.

Odważkę próbki o masie około 1 g (przy zawartości miedzi do 20%) lub około 0,5 g (przy zawartości miedzi > 20%) odważoną z dokładnością do 0,1 mg, umieszczano w kolbie



stożkowej z szeroką szyjką pojemności 300 ml. Następnie dodano 10 ml mieszaniny bromu oraz kwasu bromowodorowego (1+9) i powoli odparowano do sucha. Czynność powtórzono trzykrotnie. Kolbę ochłodzono i splukiwano ścianki kolby wodą destylowaną. Dodawano 10 ml kwasu azotowego(V), ogrzewano i dodawano 10 ml kwasu siarkowego(VI) i odparowano do sucha. Jeżeli próbka pozostawała ciemna dodawano mieszaninę utleniającą aż do wybielenia próbki i odparowano zawartość kolby do sucha. Kolbę ochłodzono, opłukano jej ścianki wodą i ponownie odparowano do sucha na płycie (obracano kolbę na boki w celu całkowitego usunięcia tlenków azotu). Ponownie ochłodzono, dodano 150 ml wody i zagotowano. Po ochłodzeniu dodano 1 g wodorodifluorku amonu (w celu przeprowadzenia żelaza w związek kompleksowy). Następnie dodano 1 – 2 g jodku potasu i odstawiano w ciemne miejsce na 3 – 5 minut. Wydzielony jod miareczkowano roztworem 0,1 mol/l tiosiarczynu(VI) sodu, wobec skrobi jako wskaźnika, do zaniku niebiesko-fioletowego zabarwienia roztworu.

#### 8.5.4. Oznaczanie srebra metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS)

Metoda oznaczania polega na pomiarze absorpcji atomowej srebra dla roztworu otrzymanego po rozтворzeniu próbki w mieszaninie kwasów.

Aparatura:

- a) spektrometr absorpcji atomowej SOLAAR S4; ThermoElemental;
- b) spektrometr absorpcji atomowej novAA 400; Analytik Jena AG;
- c) lampy z katodą wnątkową dla srebra.

Srebro oznaczano metodą krzywej wzorcowej w warunkach przedstawionych w tabeli 8.9.

Tabela 8.9. Warunki pracy spektrometrów podczas oznaczania srebra

Parametry przyrządu	novAA 400	Solaar S4
Długość fali $\lambda$ (nm)	328,1	328,1
Natężenie prądu lampy (mA)	4	4
Korekcja tła	wyłączona	włączona
Szerokość szczeliny (nm)	1,2	1,2
Rodzaj płomienia	pow.-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; stechiometryczny	pow.-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; stechiometryczny
Długość palnika (cm)	10	10
Przepływ acetylenu (l/min)	0,83	1,1
Wysokość palnika (mm)	6	7
Czas pomiaru (s)	3	2
Ilość powtórzeń	3	2

#### *Przygotowanie krzywej kalibracyjnej srebra:*

Roztwory kalibracyjne dla srebra przygotowano w zakresie stężeń 0,5 – 5 mg/l w 3 mol/l kwasie chlorowodorowym.

Do siedmiu kolb miarowych pojemności 100 ml odmierzone kolejno po 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ml roztworu wzorcowego roboczego srebra. Kolby uzupełniono do kreski roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu  $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol/l}$  i wymieszano.

Tak przygotowane roztwory wzorcowe odpowiadają stężeniom srebra: 0 mg/l; 0,5 mg/l; 1,0 mg/l; 2,0 mg/l; 3,0 mg/l; 4,0 mg/l i 5,0 mg/l.

Oznaczanie srebra techniką F-AAS wykonano dla próbek płyt PCB i karbonizatów rozpuszczonych w mieszaninie kwasu chlorowodorowego i azotowego(V) (woda królewska). Równolegle analizowano certyfikowany materiał odniesienia ERM®-EZ505 elektronika zmielona z pirytem.

Pomiary stężeń srebra przeprowadzono bezpośrednio po rozpuszczeniu materiałów i odpowiednim rozcieńczeniu otrzymanych próbek roztworem kwasu solnego o stężeniu 3 mol/l (w celu utrzymania srebra w roztworze).

Po wykonaniu pomiarów dla roztworów kalibracyjnych zmierzono kolejno absorpcję atomową srebra w rozcieńczonych roztworach badanych oraz w roztworze próby ślepej. Stężenia srebra w roztworze badanym odczytano z odpowiedniej krzywej kalibracyjnej.

#### **8.5.5. Oznaczanie złota metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS)**

Metoda polega na pomiarze absorpcji atomowej złota przy długości fali 242,8 nm dla roztworu otrzymanego po rozpuszczeniu próbki w mieszaninie kwasów.

Aparatura i sprzęt laboratoryjny:

- a) spektrometr absorpcji atomowej novAA 400; Analytik Jena AG;
- b) spektrometr absorpcji atomowej SOLAAR S4; ThermoElemental.

Złoto oznaczano metodą krzywej wzorcowej w warunkach przedstawionych w tabeli 8.10.

Tabela 8.10. Warunki pracy spektrometrów podczas oznaczania złota

Parametry przyrządu	novAA 400	Solaar S4
Długość fali $\lambda$ (nm)	242,8	242,8
Natężenie prądu lampy (mA)	10	10
Korekcja tła	włączona	włączona
Szerokość szczeliny (nm)	0,5	0,5
Rodzaj płomienia	pow.-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; stechiometryczny	pow.-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ; stechiometryczny

Długość palnika (cm)	10	10
Przepływ acetylenu (l/min)	0,67	0,9
Wysokość palnika (mm)	8	7
Czas pomiaru (s)	3	2
Ilość powtórzeń	3	2

*Przygotowanie krzywej kalibracyjnej złota:*

Roztwory kalibracyjne dla złota przygotowano w zakresie stężeń: 0,5 – 15 mg/l w 1 mol/l kwasie chlorowodorowym. Do siedmiu kolb miarowych pojemności 100 ml odmierzone kolejno po 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 i 15,0 ml roztworu wzorcowego roboczego złota. Roztwory uzupełniono do kreski roztworem kwasu solnego o stężeniu  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$  i wymieszano.

Tak przygotowane roztwory wzorcowe odpowiadają stężeniom złota: 0 mg/l; 0,5 mg/l; 1,0 mg/l; 2,5 mg/l; 5,0 mg/l; 7,5 mg/l, 10,0 mg/l; 12,5 mg/l i 15,0 mg/l.

Oznaczenie złota techniką F-AAS wykonano dla próbek płyt PCB i karbonizatów roztworzonych w mieszaninie kwasu chlorowodorowego i azotowego(V) (woda królewska). Równolegle analizowano certyfikowany materiał odniesienia ERM®-EZ505 elektronika zmielona z pirytem.

Pomiary stężenia złota przeprowadzono bezpośrednio po roztworzeniu próbek.

Po wykonaniu pomiarów dla roztworów kalibracyjnych zmierzono absorpcję atomową złota w roztworach badanych oraz w roztworze próby ślepej. Stężenie w roztworze badanym odczytano z krzywej kalibracyjnej.

**8.5.6. Oznaczenie złota metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS)**

Oznaczenie złota wykonano metodą ICP-MS po roztwarzaniu próbki w wodzie królewskiej w wysokociśnieniowym układzie mikrofalowym (metoda E).

Do oznaczenia wykorzystano spektrometr ICP-MS NexION 300d z wyposażeniem: PerkinElmer Corporate.

*Wykonanie pomiarów w aplikacji analitycznej „piroliza-metale szlachetne”:*

W celu oznaczenia metali szlachetnych w elektronice utworzono nową metodę analizy ilościowej nazwaną „piroliza-metale szlachetne”. Wybór izotopów do tego programu analitycznego poprzedzono przeglądem interferencji występujących dla izotopów

oznaczanych pierwiastków w złożonej matrycy złomu elektronicznego. Zestawienie ważniejszych zakłóceń spektralnych dla zastosowanych izotopów pokazano w tabeli 8.11.

Tabela 8.11. Potencjalne interferencje spektralne dla matrycy złomu elektronicznego w środowisku kwasu solnego i azotowego

Pierwiastek	Izotop (występowanie %)	Interferencje	Rodzaj zastosowanej korekty w celu eliminacji interferencji
Au	<sup>197</sup> Au (100)	<sup>181</sup> Ta <sup>16</sup> O, <sup>157</sup> Gd <sup>40</sup> Ar, <sup>183</sup> W <sup>14</sup> N,	Wzorzec wewnętrzny <sup>187</sup> Re

Podczas analizy spektrometr pracował w warunkach przedstawionych w tabeli 8.12.

Tabela 8.12. Parametry pomiarowe spektrometru ICP-MS NexION 300d

Parametr	Wartość
Moc generatora [W]	1500
Przepływ gazu plazmowego Ar [l/min]	19
Przepływ gazu rozpylającego Ar [ml/min]	1,0
Napięcie na soczewce	zmiennie
Rozpylacz	Mainharda
Komora mgielna	cyklonowa szklana
Tryb pracy detektora	dualny
Stożki Sampler/Skimmer	niklowe
Tryb skanowania sygnału	peak hopping
Czas pomiaru dla jednej masy [ms]	50
Liczba skanów mas	20
Liczba powtórzonych pomiarów	3
Jednostki pomiaru sygnału	cps
Czas płukania [s]	60
Czas opóźnienia pomiaru [s]	15
Obroty pompy perystaltycznej	12 rpm
Ilość używanych kanałów pompy perystaltycznej	3

Roztwory kalibracyjne przygotowano w miarowych naczyniach polipropylenowych pojemności 100 ml (DigiTUBES) poprzez rozcieńczenie roztworu wzorcowego zawierającego 10 pierwiastków o stężeniu 10 mg/l: Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te. Odmierzone ilości roztworu wzorowego rozcieńczano do 100 ml wodą z dodatkiem 1 ml kwasu azotowego i 2,5 ml kwasu solnego.

Sposób przygotowania serii roztworów kalibracyjnych przedstawiono w tabeli 8.13.

Tabela 8.13. Przygotowanie serii roztworów wzorcowych zawierających złoto

Nr roztworu wzorcowego	Stężenie roztworu wzorcowego [µg/l]	Objętość roztworu wzorcowego [µl]	Stężenie pierwiastków [µg/l]
0	0	0	0
1	100	1 000	1
2	10 000	20	2
3	10 000	50	5
4	10 000	100	10
5	10 000	200	20
6	10 000	500	50
7	10 000	1 000	100
8	10 000	2 000	200
9	10 000	5 000	500

*Roztwór wzorca wewnętrzznego Re 10 µg/l.*

Do miarowego naczyniu polipropylenowego pojemności 100 ml (DigiTUBE) odmierzone 1 000 µl roztworu wzorcowego roboczego renu (1 000 µg/l) i dodano 1 ml kwasu azotowego(III). Zawartość naczynia rozcieńczano wodą do 100 ml i dokładnie mieszano po zakręceniu nakrętki.

Do programu analitycznego wprowadzono stężenia dla roztworów wzorcowych od 1 do 9. Zmierzone sygnały analityczne dla roztworów kalibracyjnych oraz dla badanych próbek, a następnie dopasowano zakres krzywych wzorcowych do zawartości pierwiastków w próbkach.

Następnie wykonano ponowne obliczenia dla optymalnych zakresów stężeń. Oznaczanie złota techniką ICP-MS zrealizowano dla próbek płyt PCB i karbonizatów roztwarzanych w mieszaninie kwasu chlorowodorowego i azotowego(V) (woda królewska) w wysokociśnieniowym układzie mikrofalowym (metoda E); równolegle analizowano certyfikowany materiał odniesienia ERM®-EZ505 elektronika zmielona z pirytem [87, 115-121].

## 9. Przygotowanie próbek średnich do badań termicznych i mechanicznych

Zakupione w firmie Geomar WPCB K1 i WPCB T1 w ilości po 20 kg każda zostały wstępnie wizualnie ocenione co do kompletności zabudowy materiałów elektronicznych na płytach.

Oceniono, że płyty są kompletne nie brakuje elementów elektronicznych, które stanowią najcenniejszą część płyt WPCB i decydują o ich wartości rynkowej.

Do przygotowania średniej próbki laboratoryjnej sporządzono wsady w ilości: 18,00 kg WPCB K1 i 18,00 kg WPCB T1. Przygotowanie materiałów odpadowych do recyklingu, bez względu na ich skład chemiczny i fazowy oraz późniejsze zastosowanie, sprowadza się do takich podstawowych operacji technologicznych, jak:

- rozdrabnianie,
- mieszanie (umożliwia korektę składu chemicznego),
- separacja, granulacja lub brykietowanie (prowadzi do redukcji objętości oraz nadaje przerabianym odpadom korzystne cechy, umożliwiające otwarty transport, składowanie lub recykling) [122].

### 9.1. Przygotowanie próbki średniej WPCB K1

Zgodnie z punktem 6.1 płyty cięto na gilotynie ręcznej na cztery części celem otrzymania wsadu mieszczącego się do otworu załadunkowego rozdrabniacza wolnoobrotowego Wichary. Wstępnie przygotowany wsad poddano procesowi mielenia.

W pierwszym etapie (I stopień) mielenia płyty WPCB K1 bez sita klasyfikującego zmielono i rozseparowano na separatorze elektrodynamicznym celem wydzielenia frakcji magnetycznej. Wydzielona frakcja magnetyczna została domielona na rozdrabniaczu Retsch SM 300 i ponownie była separowana celem wydzielenia czystej końcowej frakcji magnetycznej. Wydzieloną frakcję niemagnetyczną skierowano do procesu głównego.

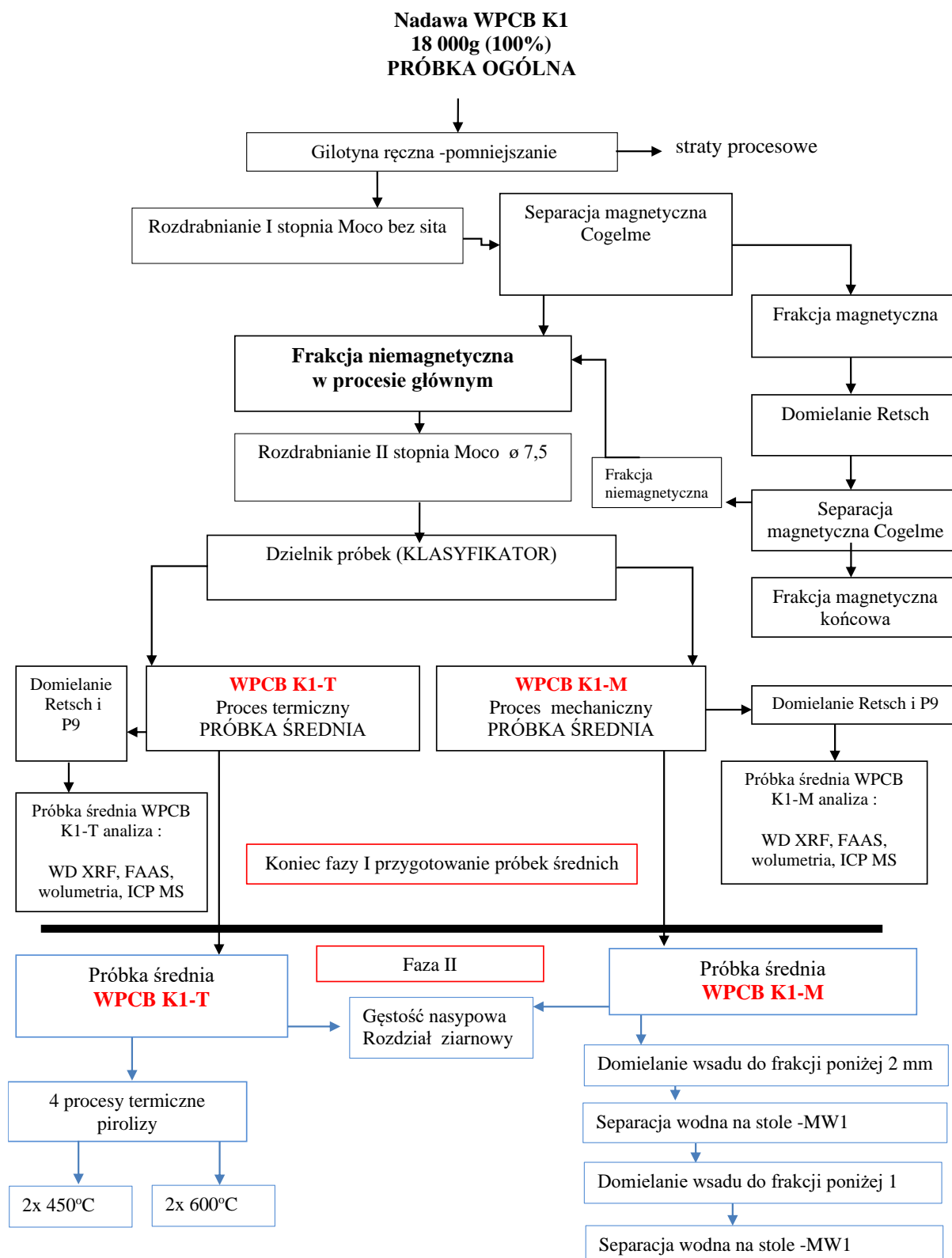
Frakcja niemagnetyczna procesu głównego została poddana rozdrabnianiu II stopnia na młynie Moco AZ5F z zastosowanym sitem  $\varnothing$  7,5 mm. Domielona frakcja niemagnetyczna została podzielona na dzielniku próbek na dwie próbki średnie.

Pierwsza próbka oznaczona jako WPCB K1-T (odpadowa płyta obwodów drukowanych z komputerów do procesu termicznego) oraz WPCB K1-M (odpadowa płyta obwodów drukowanych z komputerów do procesu mechanicznego).

Schemat procesu przygotowania próbki średniej przedstawiono na rys. 9.1.

W tabelach 9.1 i 9.2 przedstawiono odpowiednio uzysk frakcji niemagnetycznej w procesie głównym oraz straty procesowe i masę próbek średnich po procesie dzielenia.

Na rysunku 9.2 pokazano schemat rozdział materiału WPCB K1 na dwie reprezentatywne próbki WPCB K1-T i WPCB K1-M, za pomocą dzielnika próbek DP Multiserw.



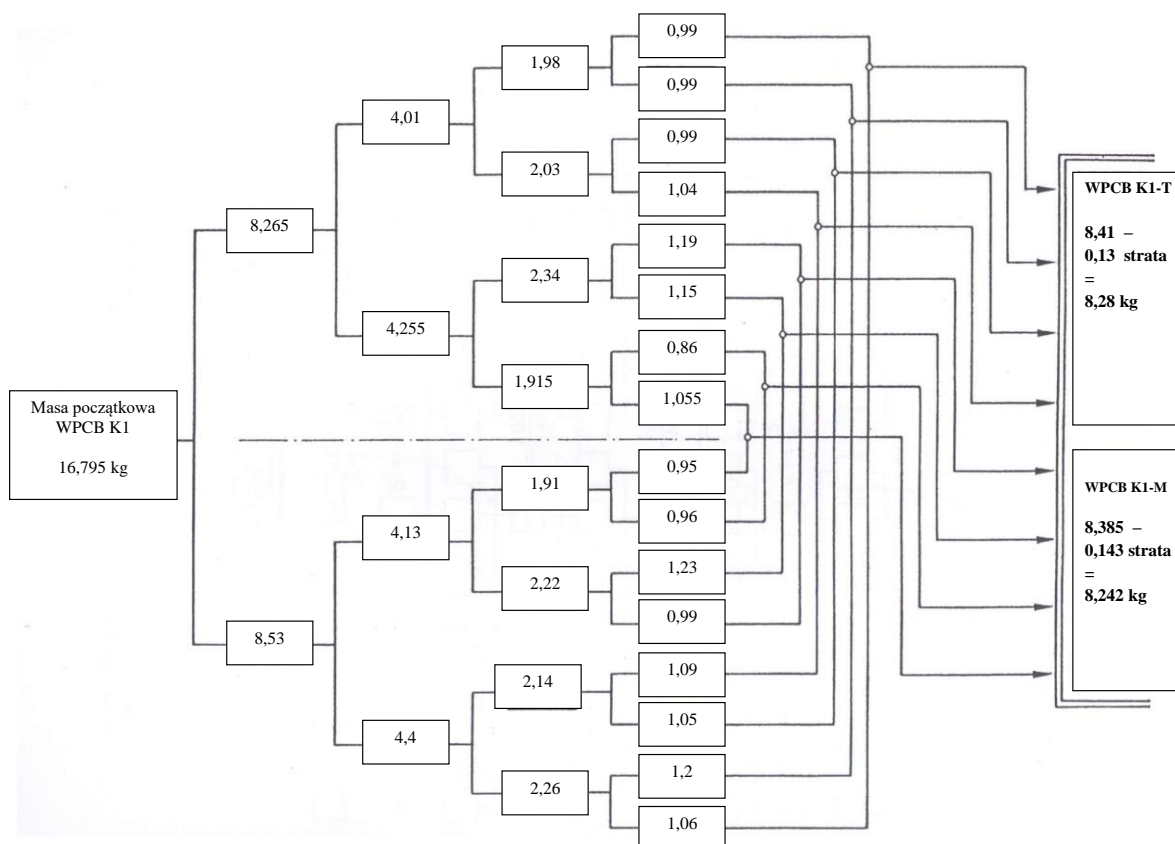
Rys. 9.1. Schemat procesu przygotowania próbek średnich WPCB K1-T i WPCB K1-M

Tabela 9.1. Masa frakcji niemagnetycznej w procesie głównym oraz straty procesowe

Material	Rozdrabnianie WPCB K1 Cięcie / rozdrabnianie I stopnia / separacja magnetyczna						
	Masa [g]					Σ Strat procesowych	
	Próbka ogólna	Po procesie cięcia	Po I stopniu rozdrabn.	Σ Frakcji magnetycznej końcowej	Σ Frakcji niemagnetycznej w procesie głównym	[g]	[%]
WPCB K1	18000	17775	17750	735	17015	250	1,39

Tabela 9.2. Masa próbek średnich WPCB K1-T i WPCB K1-M

Material	Rozdrabnianie WPCB K1 Rozdrabnianie II stopnia /dzielenie					
	Masa [g]			Po dzieleniu masa [g]		
	Σ Frakcji niemagnetycznej w procesie głównym	Po II stopniu	Strata	WPCB K1-T	WPCB K1-M	Strata
WPCB K1	17015	16795	220	8280	8242	273



Rys. 9.2. Schemat rozdziału próbki WPCB K1 na dwie próbki średnie WPCB K1-T i WPCB K1-M



Po procesie dzielenia próbki WPCB K1 na WPCB K1-T i WPCB K1-M przeprowadzono badania gęstości nasypowej i analizy sitowej otrzymanych próbek zgodnie z opisem 6.1, punkt 5). Ze względu na nietypowy charakter materiału jakim jest WPCB zwiększono ilość prób pomiarowych gęstości nasypowej z trzech, które przewiduje norma [97] do pięciu, celem uzyskania bardziej reprezentatywnych wyników. Na rysunku 9.3 przedstawiono frakcję WPCB K1 przed procesem rozdziału. W tabelach 9.3 i 9.4 przedstawiono wyniki gęstości nasypowej w stanie luźnym WPCB K1-T i WPCB K1-M. W tabelach 9.5 i 9.6 oraz na rysunkach 9.4 i 9.5 przedstawiono wyniki analizy sitowej WPCB K1-T i WPCB K1-M.



Rys. 9.3. Widok próbki średniej WPCB K1 przed procesem rozdziału na WPCB K1-T i WPCB K1-M

Tabela 9.3. Gęstość nasypowa w stanie luźnym WPCB K1-T

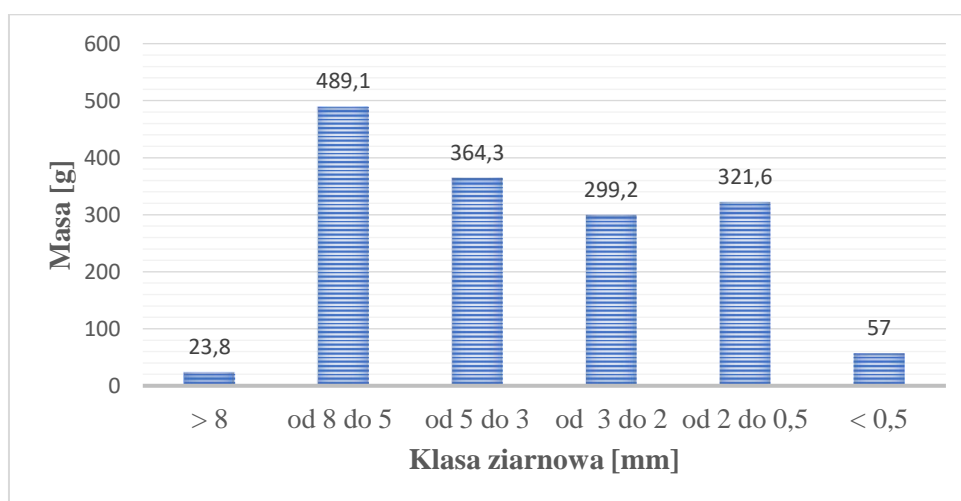
Material	Masa cylindra	Masa próbki	Masa cylindra i próbki	Gęstość nasypowa	Średnia gęstość nasypowa
	[g]			[g/cm <sup>3</sup> ]	
WPCB K1-T	734	567	1301	0,567	0,5722
		576	1310	0,576	
		539	1273	0,539	
		603	1337	0,603	
		576	1310	0,576	

Tabela 9.4. Gęstość nasypowa w stanie luźnym WPCB K1-M

Material	Masa cylindra	Masa próbki	Masa cylindra i próbki	Gęstość nasypowa	Średnia gęstość nasypowa
	[g]			[g/cm <sup>3</sup> ]	
WPCB K1-M	734	653	1387	0,653	0,5898
		539	1273	0,539	
		632	1366	0,632	
		538	1272	0,538	
		587	1321	0,587	

Tabela 9.5 Podział materiału WPCB K1-T na klasy ziarnowe

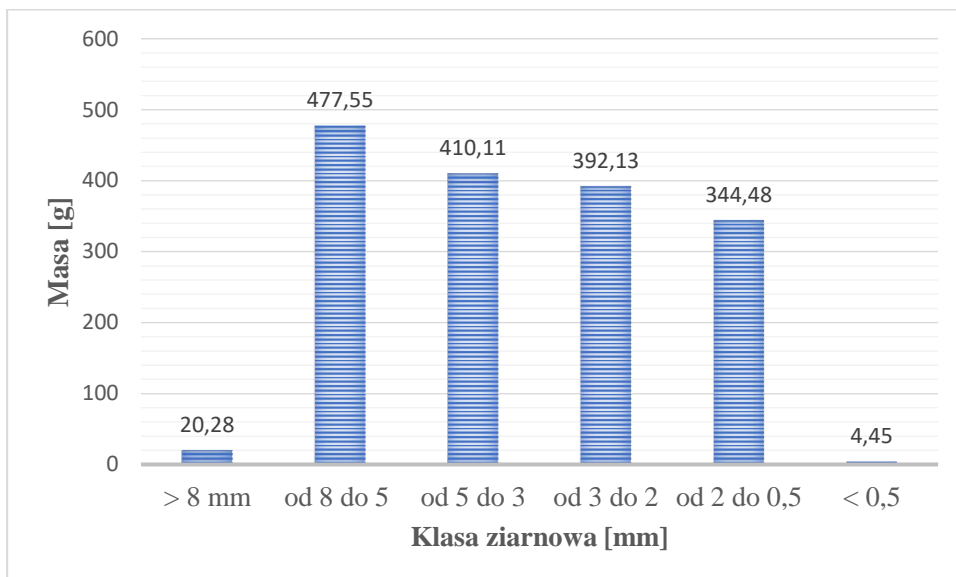
Klasa ziarnowa [mm]	Masa [g]	Udział [%]
	<b>1555</b>	<b>100</b>
> 8	23,79	1,53
od 8 do 5	489,05	31,45
od 5 do 3	364,34	23,43
od 3 do 2	299,18	19,24
od 2 do 0,5	321,57	20,68
< 0,5	57,07	3,67
Suma	1555	100,00



Rys. 9.4. Zapis graficzny rozdziału ziarnowego próbki WPCB K1-T

Tabela 9.6 Podział materiału WPCB K1-M na klasy ziarnowe

Klasa ziarnowa [mm]	Masa [g]	Udział [%]
	<b>1649</b>	<b>100</b>
> 8 mm	20,28	1,23
od 8 do 5	477,55	28,96
od 5 do 3	410,11	24,87
od 3 do 2	392,13	23,78
od 2 do 0,5	344,48	20,89
< 0,5	4,45	0,27
Suma	1649	100,00



Rys.9.5 Zapis graficzny rozdziału ziarnowego próbki WPCB K1-M

Wydzielono 100 gramowe próbki analityczne z próbek średnich WPCB K1-T i WPCB K1-M (rys. 9.6). Próbki poddano procesom domielania na urządzeniach Retsch SM 300 i Fritsch P9. Następnie poddano je analizom chemicznym.

W pierwszej kolejności przeprowadzono analizy półilościowe metodą WD XRF, celem oznaczenia wszystkich pierwiastków a następnie przeprowadzono analizy ilościowe miedziowców metodami opisanymi w punkcie 8.5. Wyniki przedstawiono w tabelach 9.7 – 9.12.



Rys. 9.6 Widok ogólny próbek analitycznych WPCB K1-T i WPCB K1-M.

Tabela 9.7 Analiza ilościowa WD XRF próbek średnich WPCB K1-T i WPCB K1-M

Metoda pomiarowa WD XRF		
Pierwiastki	WPCB K1-T	WPCB K1-M
O	21,7	20,7
C	20,3	22,5
Si	13,5	13
Al	6,99	8,01
<b>Cu</b>	<b>15,39</b>	<b>16,85</b>
Br	6,3	5,36
Ca	5,19	5,84
Sn	3,15	1,47
Pb	2,05	0,84
Fe	1,38	1,18
Sb	0,55	0,7
Ba	0,44	0,4
Zn	0,42	0,28
Cl	0,38	0,43
Ti	0,33	0,24
Ni	0,24	0,13
Mg	0,22	0,19
S	0,18	0,2
Sr	0,06	0,1
K	0,06	0,06
P	0,06	0,08
Cr	0,05	0,04
Mn	0,02	0,03
<b>Ag</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>
<b>Au</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

Tabela 9.8 Wyniki oznaczania **miedzi** [%] metodą wolumetryczną w próbkach średnich płyt komputerowych WPCB – (WPCB K1-T i WPCB K1-M)

Rodzaj materiału	Próbka średnia	Masa [g]	Wyniki	Średnia
Płyty obwodów drukowanych z komputerów stacjonarnych WPCB K1	WPCB K1-T	0,7981	21,56	20,85
		0,8311	20,98	
		0,8234	20,01	
	WPCB K1-M	0,8211	20,98	20,99
		0,8157	19,96	
		0,8101	22,05	

Tabela 9.9 Wyniki oznaczania **miedzi** (%) techniką F-AAS w WPCB K1-T i WPCB K1-M

Rodzaj materiału	Próbka średnia	Masa [g/250 ml]	Wyniki	Średnia
WPCB K1	WPCB K1-T	5,0211	19,99	20,22
		5,0312	20,45	
	WPCB K1-M	5,124	19,5	20,65
		5,0922	21,8	

Tabela 9.10 Wyniki oznaczania srebra (%) metoda F-AAS w WPCB K1-T i WPCB K1-M

Rodzaj materiału	Próbka średnia	Masa [g/250 ml]	Wyniki	Średnia
WPCB K1	WPCB K1-T	5,1481	0,0283	0,0278
		5,0456	0,0274	
	WPCB K1-M	5,2116	0,0257	0,0256
		5,1234	0,0256	

Tabela 9.11 Wyniki oznaczania złota (mg/kg) techniką F-AAS w WPCB K1-T i WPCB K1-M

Rodzaj materiału	Próbka średnia	Masa [g]	Wyniki	Średnia
WPCB K1	WPCB K1-T	5,2393	85	87
		5,3778	89	
	WPCB K1-M	5,541	90	84,5
		5,1254	79	

Tabela 9.12 Wyniki oznaczania złota (mg/kg) techniką ICP-MS w WPCB K1-T i WPCB K1-M

Rodzaj materiału	Próbka średnia	Wyniki	Średnia
WPCB K1	WPCB K1-T	97	102
		107	
	WPCB K1-M	89	94
		99	

Porównując wyniki gęstości nasypowej i rozdziału ziarnowego (analizy sitowej) oraz analizy chemiczne można stwierdzić iż próbki WPCB K1-T i WPCB K1-M tylko nieznacznie się różnią w zakresie analizy sitowej i zawartości miedzi w analizie WD XRF. Pozostałe wyniki są do siebie zbliżone. Osiągnięty poziom reprezentatywności próbek poprzez proces rozdziału próbki WPCB K1 na dwie próbki średnie WPCB K1-T i WPCB K1-M pozwala na przejście do kolejnego etapu badań (procesy termiczne i mechaniczne).

## 9.2 Przygotowanie próbki średniej WPCB T1

Telefoniczne płyty obwodów drukowanych w odróżnieniu od płyt komputerowych bez cięcia wstępnego mieszczą się w nadawie rozdrabniacza Mocco AZ5F.

W pierwszym kroku WPCB T1 zostały zmielone z zastosowaniem sita  $\varnothing$  7,5 mm, następnie zastosowano separator Cogelme do wydzielenia frakcji magnetycznej. Frakcja magnetyczna została domielona w rozdrabniaczu Retsch SM 300 i powtórnie separowana na separatorze Cogelme. W ten sposób wydzielono frakcję magnetyczną końcową. Wydzieloną frakcję niemagnetyczną z procesu domielania skierowano do procesu głównego.

Frakcja niemagnetyczna procesu głównego została w kolejnym kroku rozdzielona na dwie próbki średnie WPCB T1-T (odpadowe płytki obwodów drukowanych z telefonów do procesu termicznego) i WPCB T1-M (odpadowe płytki obwodów drukowanych z telefonów do procesu mechanicznego).

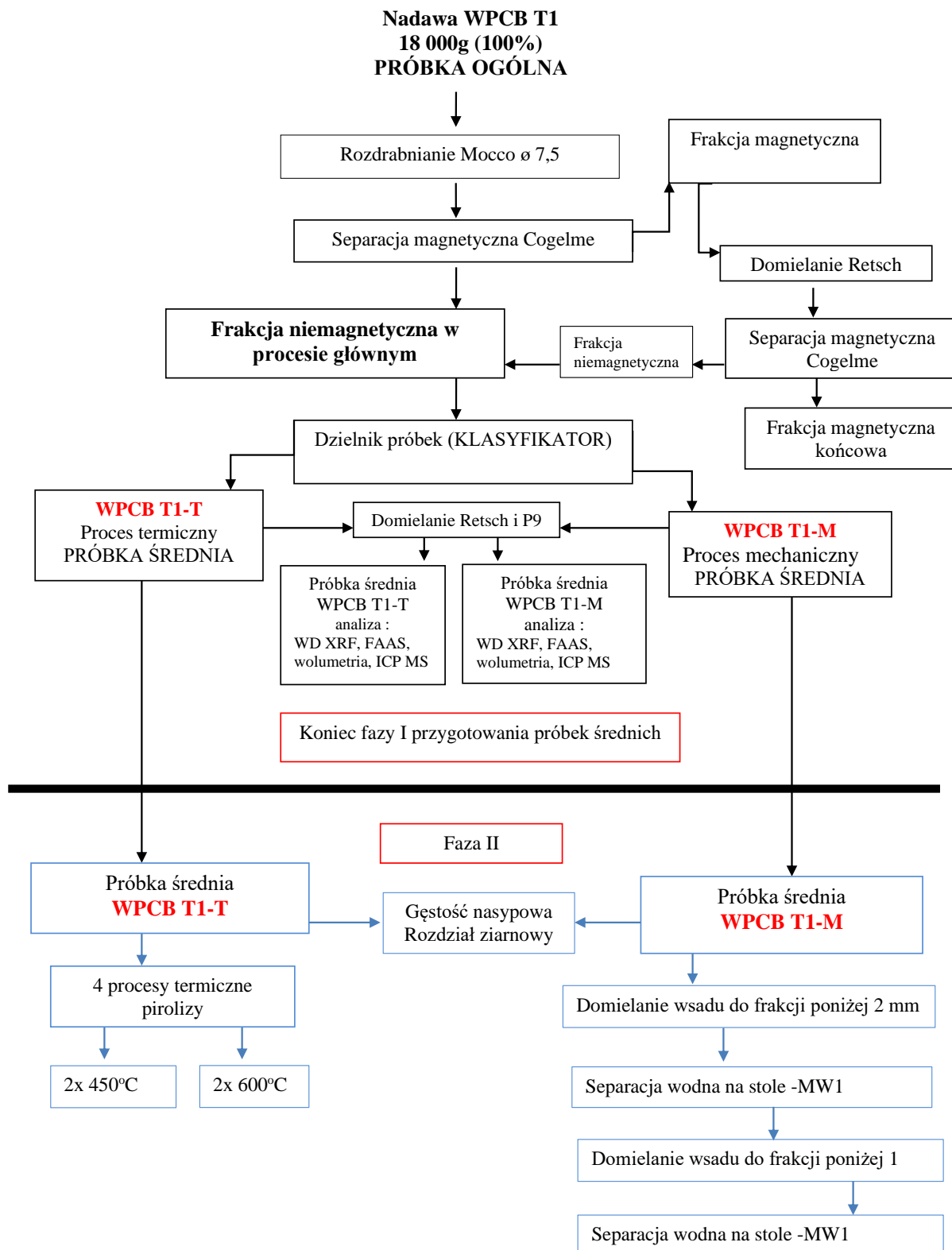
Podobnie jak w przypadku WPCB K1 uzyskane próbki średnie poddano badaniom w zakresie gęstości nasypowej, rozdziału ziarnowego i analizy chemicznej. Schemat procesu przygotowania próbki średniej przedstawiono na rys. 9.7.

Widok ogólny WPCB T1 przed procesem dzielenia zawiera rys 9.8. Końcowa frakcja magnetyczna pokazana została na rys.9.9. Tabele 9.13 i 9.14 zawierają masy z procesu mechanicznego przygotowania próbek średnich WPCB T1-T i WPCB T1-M.

Rysunek 9.10 zawiera schemat sposobu przygotowania próbek średnich za pomocą dzielnika próbek DP Multiserw. Tabele 9.15 i 9.16 uwzględnia gęstości nasypowe próbek średnich WPCB T1-T i WPCB T1-M. W tabelach 9.17 i 9.18 oraz na rysunkach 9.11 i 9.12 przedstawiono analizę sitową otrzymanych próbek średnich z WPCB T1.

Podobnie jak w wypadku materiału WPCB K1-T i WPCB K1-M, wydzielono 100 gramowe próbki analityczne z próbek średnich WPCB T1-T i WPCB T1-M. Próbki poddano procesom domielania na urządzeniach Retsch SM 300 i Fritsch P9. Następnie przeprowadzono analizy chemiczne. W pierwszej kolejności przeprowadzono analizy półilościowe metodą WD XRF, celem oznaczenia wszystkich pierwiastków, a następnie przeprowadzono analizy ilościowe miedziowców metodami opisanymi w punkcie 8.5.

Wyniki przedstawiono w tabelach 9.19 – 9.24.



Rys. 9.7 Schemat procesu przygotowania próbek średnich WPCB T1-T i WPCB T1-M



Rys. 9.8 Widok ogólny WPCB T1 przed procesem dzielenia



Rys. 9.9 Widok końcowej frakcji magnetycznej WPCB T1

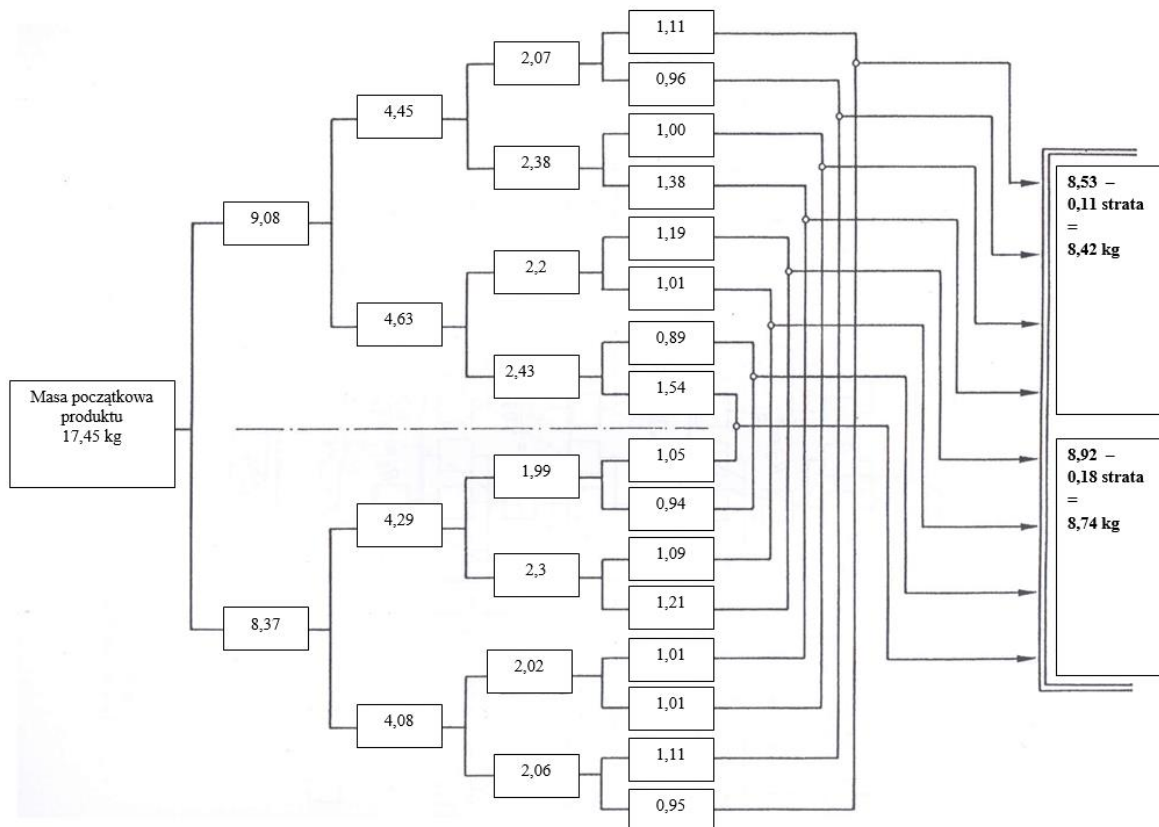
Tabela 9.13 Masa frakcji niemagnetycznej w procesie głównym oraz straty procesowe

Material	ROZDRABNIANIE WPCB T1 Rozdrabnianie /separacja magnetyczna					
	Masa [g]				Straty procesowe	
	Próbka ogólna	Rozdrab. Mocco Ø 7,5 mm	Σ frakcji magnetycznej końcowej	Σ frakcji niemagnetycznej w procesie głównym	[g]	[%]
WPCB T1	18000	17785	335	17450	215	1,19

Tabela 9.14 Masa próbek średnich WPCB T1-T i WPCB T1-M

Material	Dzielenie próbki WPCB T1			
	Masa [g]	Po dzieleniu masa [g]		
WPCB T1	Σ frakcji niemagnetycznej w procesie głównym	WPCB T1-T	WPCB T1-M	Ubytek
	17450	8420	8740	290





Rys. 9.10 Schemat rozdziału próbki WPCB T1 na dwie próbki średnie WPCB T1-T i WPCB T1-M

Tabela 9.15 Gęstość nasypowa w stanie luźnym WPCB T1-T

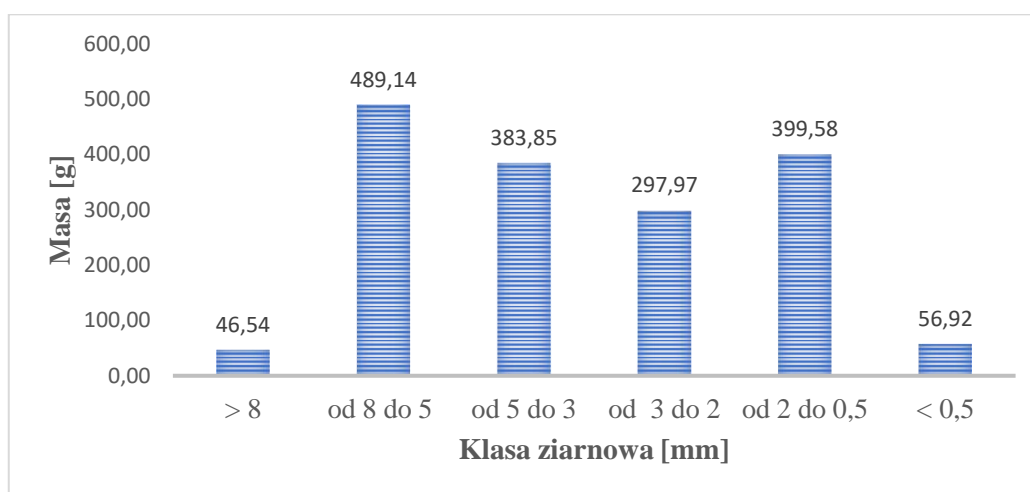
Material	Masa cylindra	Masa próbki	Masa cylindra i próbki	Gęstość nasypowa	Średnia gęstość nasypowa
	[g]			[g/cm <sup>3</sup> ]	
WPCB T1-T	734	627	1361	0,627	0,6394
		624	1358	0,624	
		664	1398	0,664	
		643	1377	0,643	
		639	1373	0,639	

Tabela 9.16 Gęstość nasypowa w stanie luźnym WPCB T1-M

Material	Masa cylindra	Masa próbki	Masa cylindra i próbki	Gęstość nasypowa	Średnia gęstość nasypowa
	[g]			[g/cm <sup>3</sup> ]	
WPCB T1-T	734	687	1421	0,687	0,6838
		676	1410	0,676	
		689	1423	0,689	
		666	1400	0,666	
		701	1435	0,701	

Tabela 9.17 Podział materiału WPCB T1-T na klasy ziarnowe

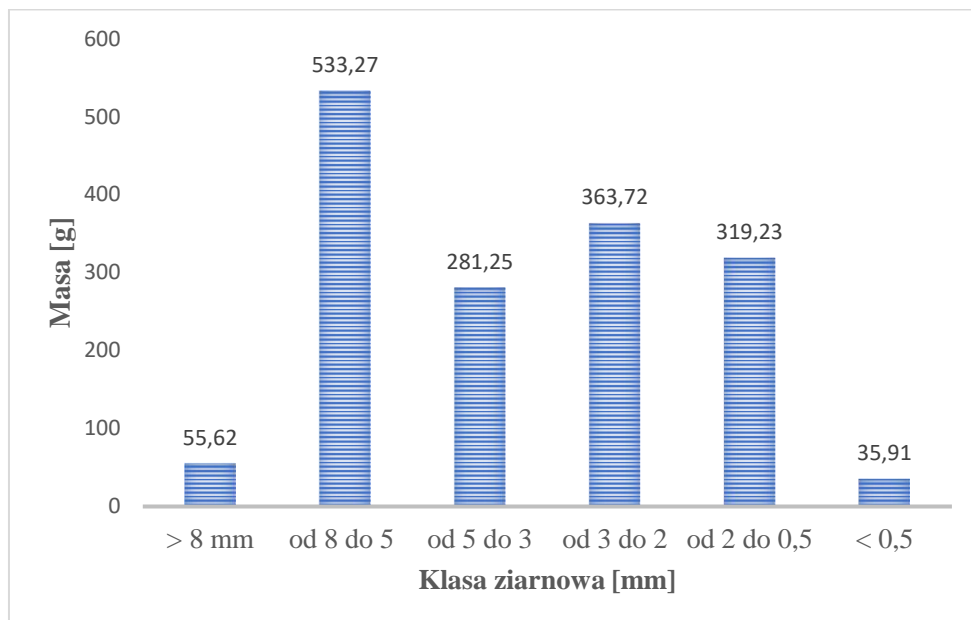
Klasa ziarnowa [mm]	Masa [g]	Udział [%]
		<b>1674</b>
> 8	46,54	2,78
od 8 do 5	489,14	29,22
od 5 do 3	383,85	22,93
od 3 do 2	297,97	17,80
od 2 do 0,5	399,58	23,87
< 0,5	56,92	3,40
Suma	1674	100,00



Rys.9.11 Zapis graficzny rozdziału ziarnowego próbki WPCB T1-T

Tabela 9.18 Podział materiału WPCB T1-M na klasy ziarnowe

Klasa ziarnowa [mm]	Masa [g]	Udział [%]
		<b>1589</b>
> 8	55,62	3,50
od 8 do 5	533,27	33,56
od 5 do 3	281,25	17,70
od 3 do 2	363,72	22,89
od 2 do 0,5	319,23	20,09
< 0,5	35,91	2,26
Suma	1589	100,00



Rys.9.12 Zapis graficzny rozdziału ziarnowego próbki WPCB T1-M

Tabela 9.19 Analiza ilościowa WD XRF próbek średnich WPCB T1-T i WPCB T1-M

Metoda pomiarowa WD XRF		
Pierwiastki	WPCB T1-T	WPCB T1-M
<b>Cu</b>	22,7	22,6
O	19,9	21,7
C	15,4	19,0
Si	15,3	14,9
Ca	6,69	6,69
Br	5,80	6,25
Al	5,23	0,47
Sn	1,44	1,21
Ba	1,09	1,12
Pb	1,05	0,90
Ni	1,01	1,11
Ti	0,71	0,57
Fe	0,57	0,70
Mg	0,48	0,52
Zn	0,42	0,58
Ta	0,26	0,16
S	0,24	0,25
P	0,24	0,23
<b>Ag</b>	0,23	0,22
Na	0,23	0,27
Nd	0,21	0,26
Cl	0,11	0,16
Pd	0,01	0,02
<b>Au</b>	-	-

Tabela 9.20 Wyniki oznaczania **miedzi** [%] metodą wolumetryczną w próbkach średnich płyt telefonicznych WPCB – (WPCB T1-T i WPCB T1-M)

Rodzaj materiału	Próbka średnia	Masa [g]	Wyniki	Średnia
Płyty obwodów drukowanych z telefonów-WPCB T1	WPCB T1-T	0,6132	34,92	34,57
		0,6398	36,03	
		0,6273	32,77	
	WPCB T1-M	0,5855	34,44	33,79
		0,5658	32,97	
		0,5607	33,97	

Tabela 9.21 Wyniki oznaczania **miedzi** (%) techniką F-AAS w WPCB T1-T i WPCB T1-M

Rodzaj materiału	Próbka średnia	Masa [g/250 ml]	Wyniki	Średnia
WPCB- T 1	WPCB T1-T	2,531	35,8	37,1
		2,687	38,5	
	WPCB T1-M	2,530	34,6	34,1
		2,605	33,6	

Tabela 9.22 Wyniki oznaczania **srebra** (%) metoda F-AAS w WPCB T1-T i WPCB T1-M

Rodzaj materiału	Próbka średnia	Masa [g/250 ml]	Wyniki	Średnia
WPCB T1	WPCB T1-T	2,531	0,269	0,266
		2,687	0,264	
	WPCB T1-M	2,530	0,259	0,256
		2,605	0,253	

Tabela 9.23 Wyniki oznaczania **złota** (mg/kg) techniką F-AAS w WPCB T1-T i WPCB T1-M

Rodzaj materiału	Próbka średnia	Masa [g]	Wyniki	Średnia
WPCB T1	WPCB T1-T	2,531	516	574
		2,687	631	
	WPCB T1-M	2,530	548	548
		2,605	548	

Tabela 9.24 Porównanie wyników oznaczania **złota** (mg/kg) techniką ICP-MS w WPCB T1-T i WPCB T1-M

Rodzaj materiału	Próbka średnia	Wyniki	Średnia
WPCB K1	WPCB T1-T	544,4	596
		647,9	
	WPCB T1-M	585,6	665
		744,9	

Zestawiając ze sobą wyniki gęstości nasypowej, rozdziału ziarnowego (analizy sitowej) oraz analiz chemicznych można stwierdzić, że próbki WPCB T1-T i WPCB T1-M nieznacznie różnią się tylko w zakresie wyników analizy sitowej i zawartości Au w analizie ICP MS. Pozostałe wyniki są do siebie bardzo zbliżone.

Osiągnięty poziom reprezentatywności próbek poprzez proces rozdziału próbki WPCB T1 na dwie próbki średnie WPCB T1-T i WPCB T1-M pozwala na przejście do kolejnego etapu badań (procesy termiczne i mechaniczne).

### 9.3 Początkowa wartość miedziowców w próbkach średnich

Uwzględniając ceny miedziowców (na dzień 03.04.2023) przedstawione w punkcie 3.4 niniejszego opracowania, wyliczono początkową wartość materiałów badawczych do procesu termicznego i mechanicznego.

Przedstawiono wartość miedziowców [PLN] poszczególnych próbek średnich w przeliczeniu na 1 Mg wsadu:

- 1) WPCB K1-T *tabela 9.25* ;
- 2) WPCB K1-M *tabela 9.26*;
- 3) WPCB T1-T *tabela 9.27*;
- 4) WPCB T1-M *tabela 9.28*.

Tabela 9.25 Wartość miedziowców według różnych metod analitycznych w próbce średniej  
WPCB K1-T w przeliczeniu na 1 Mg

WPCB K1-T	Au			Ag			Cu		
	Zawartość [g/Mg]	Cena [zł/g]	Wartość [zł]	Zawartość [kg/Mg]	Cena [zł/g]	Wartość [zł]	Zawartość [kg/Mg]	Cena [zł/kg]	Wartość [zł]
WD XRF	x	x	<b>x</b>	0,1	3,31	331	153,9	38,42	<b>5 913</b>
Wolumetria	x	x	<b>x</b>	x	x	x	208,5	38,42	<b>8 011</b>
F-AAS	87	273,6	<b>23 803</b>	0,2	3,31	662	202,2	38,42	<b>7 769</b>
ICP MS	102	273,6	<b>27 907</b>	x	x	x	x	x	<b>x</b>

Tabela 9.26 Wartość miedziowców według różnych metod analitycznych w próbce średniej  
WPCB K1-M w przeliczeniu na 1 Mg

WPCB K1-M	Au			Ag			Cu		
	Zawartość [g/Mg]	Cena [zł/g]	Wartość [zł]	Zawartość [kg/Mg]	Cena [zł/g]	Wartość [zł]	Zawartość [kg/Mg]	Cena [zł/kg]	Wartość [zł]
WD XRF	x	x	<b>x</b>	0,1	3,31	331	168,5	38,42	<b>6 474</b>
Wolumetria	x	x	<b>x</b>	x	x	x	209,9	38,42	<b>8 064</b>
F-AAS	84,5	273,6	<b>23 119</b>	0,2	3,31	662	206,5	38,42	<b>7 934</b>
ICP MS	94	273,6	<b>25 718</b>	x	x	x	x	x	<b>x</b>

Tabela 9.27 Wartość miedziowców według różnych metod analitycznych w próbce średniej

WPCB T1-T w przeliczeniu na 1 Mg

WPCB T1-T	Au			Ag			Cu		
	Zawartość [g/Mg]	Cena [zł/g]	Wartość [zł]	Zawartość [kg/Mg]	Cena [zł/g]	Wartość [zł]	Zawartość [kg/Mg]	Cena [zł/kg]	Wartość [zł]
WD XRF	x	x	<b>x</b>	2,3	3,31	<b>7 613</b>	227	38,42	<b>8 721</b>
Wolumetria	x	x	<b>x</b>	x	x	<b>x</b>	345,7	38,42	<b>13282</b>
F-AAS	574	273,6	<b>157 046</b>	2,6	3,31	<b>8 606</b>	371	38,42	<b>14254</b>
ICP MS	596	273,6	<b>163 066</b>	x	x	<b>x</b>	x	x	<b>x</b>

Tabela 9.28 Wartość miedziowców według różnych metod analitycznych w próbce średniej

WPCB T1-M w przeliczeniu na 1 Mg

WPCB T1-M	Au			Ag			Cu		
	Zawartość [g/Mg]	Cena [zł/g]	Wartość [zł]	Zawartość [kg/Mg]	Cena [zł/g]	Wartość [zł]	Zawartość [kg/Mg]	Cena [zł/kg]	Wartość [zł]
WD XRF	x	x	<b>x</b>	2,2	3,31	<b>7 282</b>	226	38,42	<b>8 683</b>
Wolumetria	x	x	<b>x</b>	x	x	<b>x</b>	338	38,42	<b>12 986</b>
F-AAS	548	273,6	<b>149 933</b>	2,5	3,31	<b>8275</b>	341	38,42	<b>13 101</b>
ICP MS	665	273,6	<b>181 944</b>	x	x	<b>x</b>	x	x	<b>x</b>

## 10. Proces termicznego rozkładu WPCB K1 i WPCB T1.

Piroliza to proces degradacji (rozkładu) cząsteczki związku chemicznego pod wpływem dostatecznie wysokiej temperatury w środowisku beztlenowym. Piroliza jest zatem konwersją cieplną paliw (odpadów) w układzie zamkniętym, a więc bez doprowadzania z zewnątrz dodatkowych substratów (przede wszystkim tlenu), których obecność wpływa na zmianę spektrum uzyskiwanych produktów. W zależności od wysokości temperatury procesu rozróżnia się pirolizę niskotemperaturową – w przypadku przeróbki paliw węglowych zwaną potocznie wylewaniem (ok. 450 do 700°C) oraz wysokotemperaturową – nazywaną koksowaniem (ok. 900 do 1000°C). Gdy proces ten dotyczy rozkładu paliw stałych, nazywany jest odgazowaniem; w przypadku rozkładu paliw ciekłych bądź gazowych – krakowaniem (krakingiem).

Produktami pirolizy substancji organicznych są:

- a) gaz pirolityczny, zawierający zwykle  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , pył i inne śladowe zanieczyszczenia;
- b) frakcja ciekła, wodno-smołowo-olejowa;
- c) karbonizat, który zawiera składniki nieorganiczne wsadu poddawanego przeróbce.

Na skład i uzysk produktów pirolizy odpadów wpływa wiele czynników. W pierwszym rzędzie o właściwościach produktów decyduje rodzaj poddanego pirolizie odpadu.

Dodatkowo o jakości i ilości powstających produktów decyduje cały szereg parametrów, w tym m.in. rodzaj i konfiguracja reaktora (prawdopodobnie najszerszy wachlarz możliwych rozwiązań konstrukcyjnych wśród procesów termicznych), sposób przygotowania wsadu, rozmiar cząstek, czas przebywania paliwa w reaktorze, sposób ogrzewania, temperatura procesu, czy też czas przebywania pierwotnych produktów rozkładu w strefie pirolizy [123-126].

Autor opracowania jest współautorem patentu w zakresie pirolizy WPCB [127].

### 10.1 Próby termicznej dekompozycji WPCB K1

W ramach badań WPCB K1 przeprowadzono cztery procesy pirolizy. Próba 1 i 2 w temperaturze 450°C oraz 3 i 4 w temperaturze 600°C. Każda próba rozpoczynała się od umieszczenia w korycie stalowym zważonej partii wsadu o masie 1800 g (w każdej z czterech prób). Koryto z wsadem umieszczano w piecu, który uszczelniano silikonem wysokotemperaturowym i skręcano śrubami. Zamknięty piec przedmuchiwano argonem celem powstania strefy ubogiej w tlen do poziomu około 5%  $\text{O}_2$ .

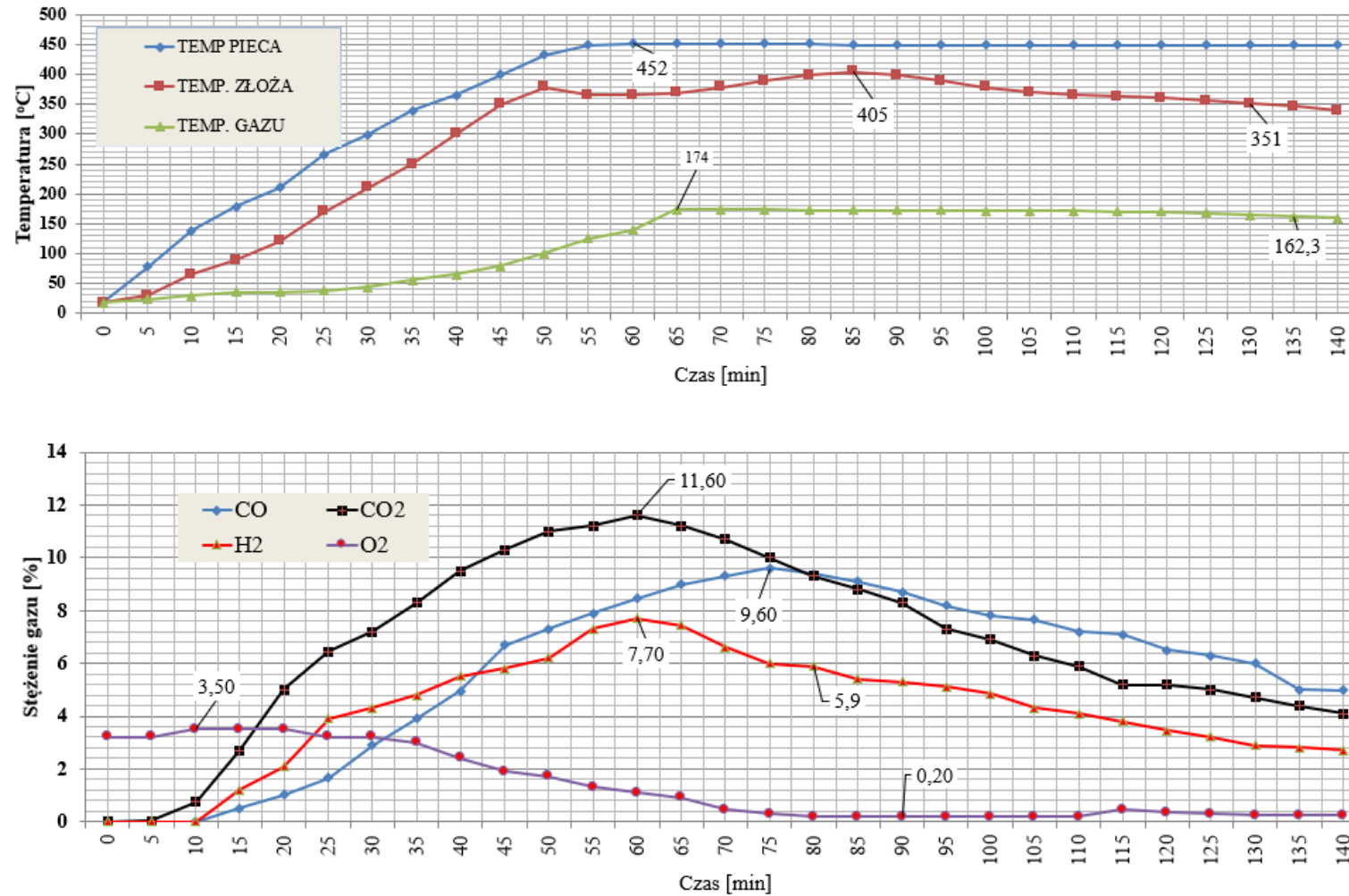
Po załączeniu pieca ilość  $O_2$  zmniejszała się w ciągu cyklu pirolizy do poziomu około 0,0%. W tabeli 10.1 przedstawiono parametry procesu pirolizy materiału z płyt komputerowych WPCB K1 (Próby 1 – 4). Na rysunku 10.1 i 10.2 przedstawiono wykresy temperatur oraz stężeń gazowych  $O_2$ , CO,  $CO_2$  i  $H_2$  uzyskanych odpowiednio w próbie 1 i 3.

Tabela 10.1 Parametry procesu pirolizy odpadowych płyt obwodów drukowanych z komputerów stacjonarnych WPCB K1 T (próby 1-4)

Rodzaj próby	WPCB K1 T [450°C]				WPCB K1 T [600°C]			
Numer próby	1		2		3		4	
Czas próby [min]	140		140		140		140	
WSAD	Ilość wsadu							
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
	1800	100	1800	100	1800	100	1800	100
Ilość produktów								
Produkty	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
<i>Karbonizat</i>	1531,08	85,06	1441,62	80,09	1512,54	84,03	1490,04	82,78
<i>Olej</i>	145,62	8,09	273,96	15,22	163,08	9,06	198	11
<i>Gaz</i>	123,3	6,85	84,42	4,69	124,38	6,91	111,96	6,22
<b>SUMA</b>	1800	100	1800	100	1800	100	1800	100
Temperatura [°C]								
Miejsce pomiaru temperatury	min	max	min	max	min	max	min	max
<i>Piec</i>	17	452	18	445	19	621	21	611
<i>Złoże</i>	16	405	17	407	18	580	20	579
<i>Gazy wylotowe</i>	17	174	17	211	18	241	20	249
Stężenie gazu [%]								
Skład gazu	min	max	min	max	min	max	min	max
<i>CO</i>	0	9,6	0	7,3	0	8,9	0	9,6
<i>CO<sub>2</sub></i>	0	11,6	0	9,9	0	12,4	0	11,9
<i>H<sub>2</sub></i>	0	7,7	0	8,1	0	8,7	0	8
<i>O<sub>2</sub></i>	0,0	3,5	0,6	5,5	0,0	5,0	0,0	4,5
Zużycie prądu [kWh]	2,9		2,8		4,3		4,45	
Nadciśnienie w komorze po 60 min [hPa]	21		19,6		13		19,5	

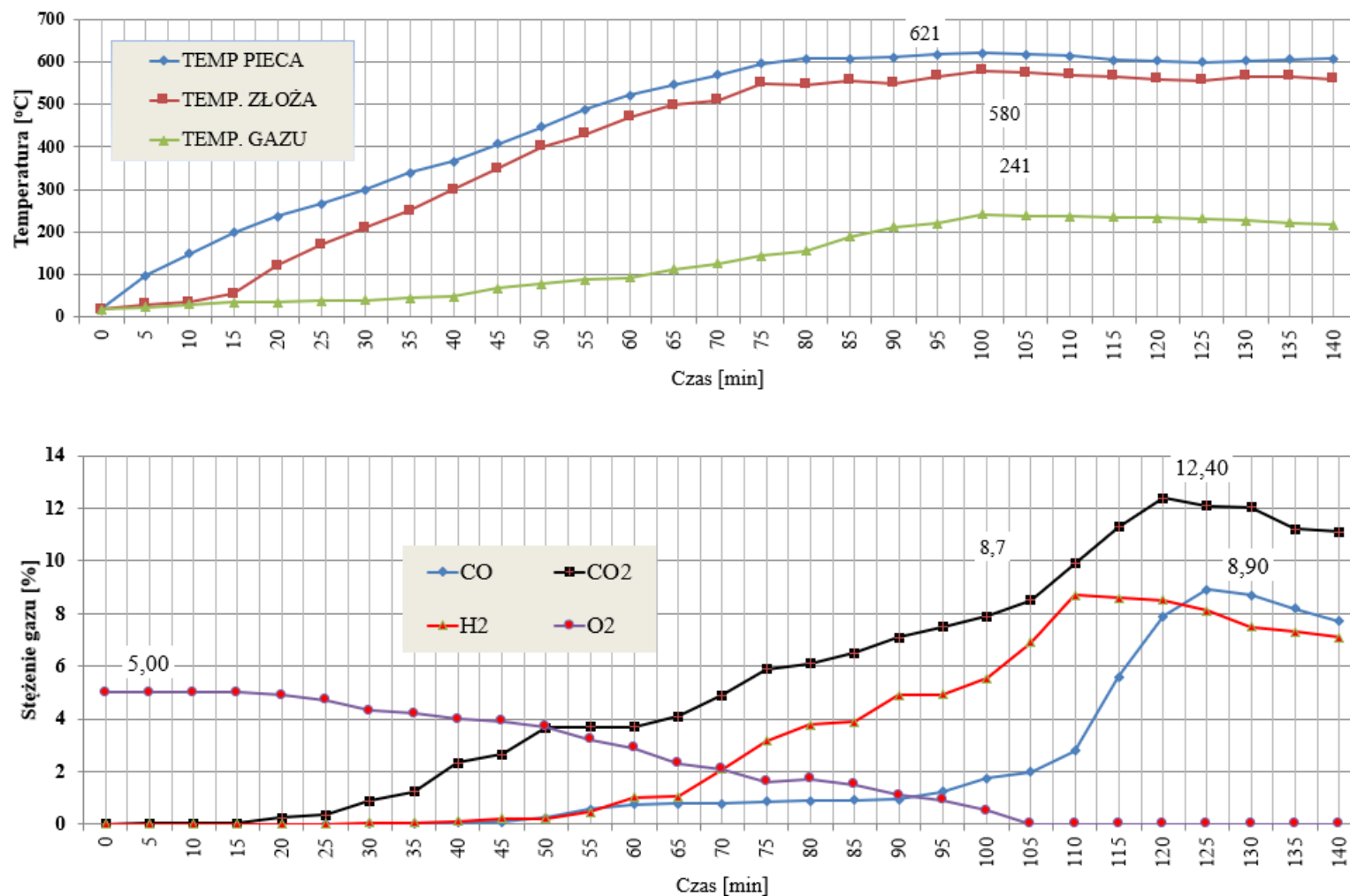


[Wpisz tutaj]



Rys 10.1 Graficzny zapis parametrów procesowych (temperatury i stężenie gazów) próby 1 (WPCB K1). Temperatura procesu 450°C.

[Wpisz tutaj]



Rys 10.2 Graficzny zapis parametrów procesowych (temperatury i stężenie gazów) próby 3 (WPCB K1). Temperatura procesu 600°C.

[Wpisz tutaj]

## 10.2 Próby termicznej dekompozycji WPCB T1

W ramach badań WPCB T1 podobnie jak przy WPCB K1 przeprowadzono cztery procesy pirolizy.

Próba 1 i 2 w temperaturze 450°C oraz 3 i 4 w temperaturze 600°C.

Naważki materiału umieszczane były w korycie stalowym – każda o masie 1800 g. Zamknięty piec przedmuchiowano argonem celem powstania strefy ubogiej w tlen do poziomu około 5% O<sub>2</sub>. Po załączeniu pieca ilość O<sub>2</sub> zmniejszała się wraz z trwaniem procesu do poziomu około 0,00%.

W tabeli 10.2 przedstawiono parametry procesu pirolizy materiału z płyt komputerowych WPCB T1 (Próby 5 – 8). Na rysunku 10.5 i 10.6 przedstawiono wykresy temperatur oraz stężeń gazowych O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> uzyskanych odpowiednio w próbie 5 i 7.

Na rysunku 10.3 przedstawiono materiał próby 7 przed i po procesie pirolizy w temperaturze 600°C.

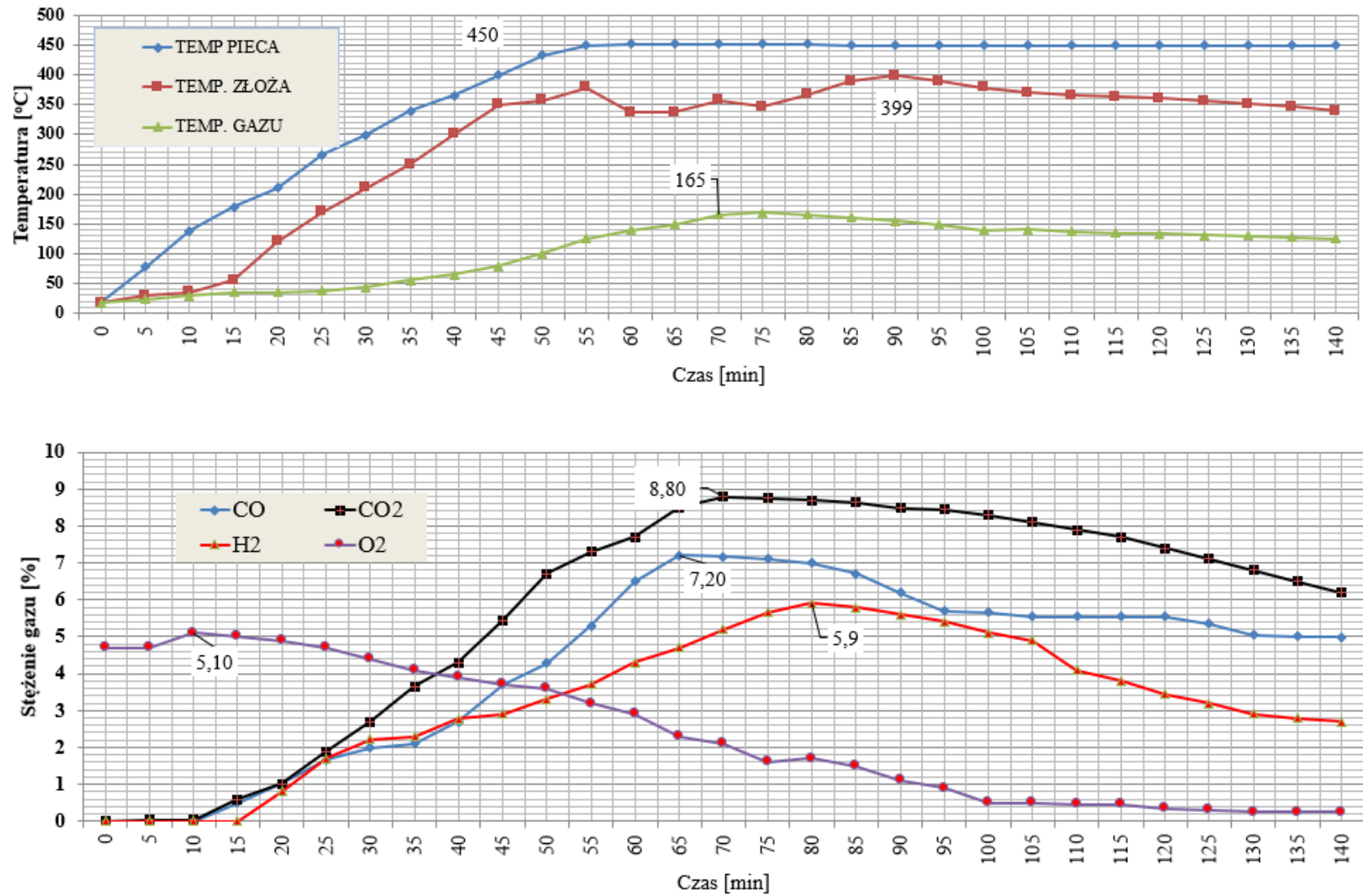


Rys. 10.3 Materiał próby 7 przed i po procesie pirolizy w temperaturze 650°C.

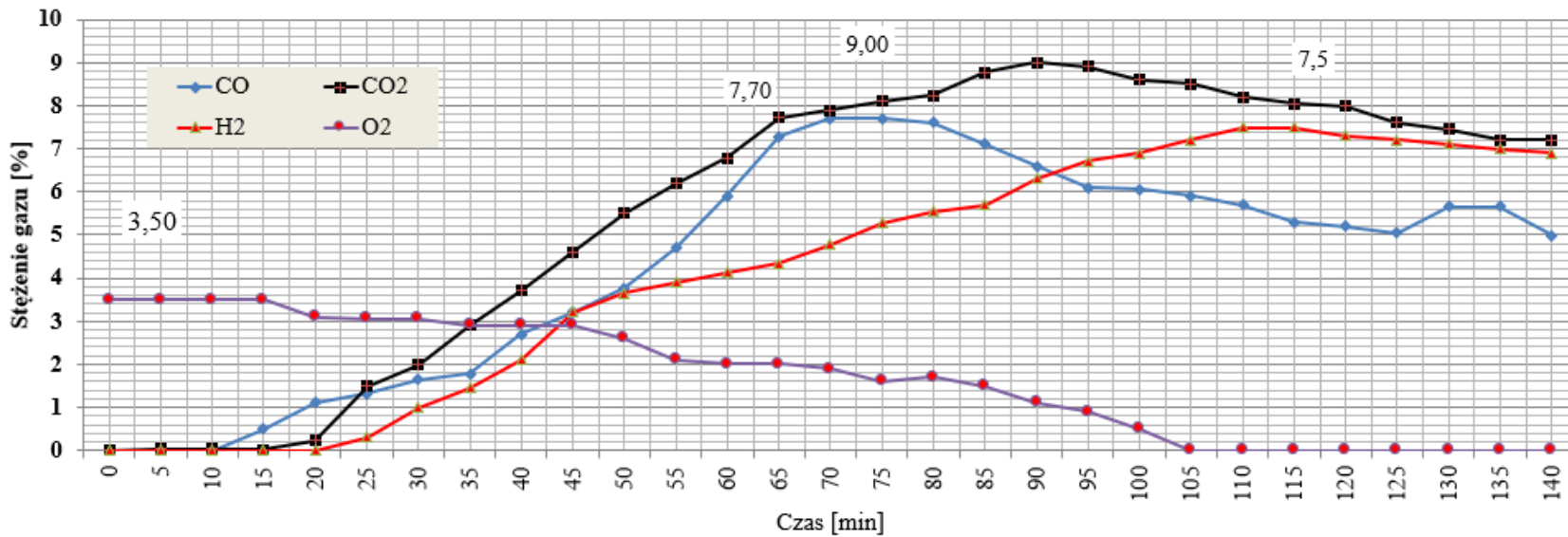
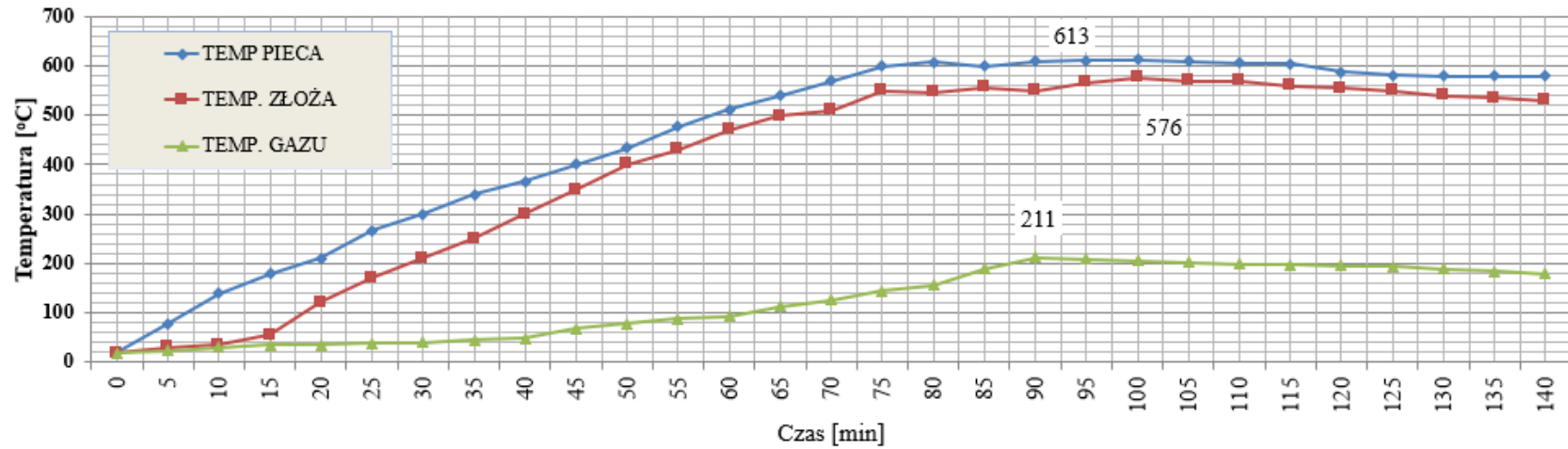
Tabela 10.2 Parametry procesu pirolizy materiału z płyt komputerowych WPCB T1

Rodzaj próby	WPCB T1 T [450 °C]				WPCB T1 T [600 °C]			
	5		6		7		8	
Numer próby	5		6		7		8	
Czas próby [min]	140		140		140		140	
WSAD	Ilość wsadu							
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
	1800	100	1800	100	1800	100	1800	100
Ilość produktów								
Produkty	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
<i>Karbonizat</i>	1589,94	88,33	1608,12	89,34	1582,2	87,9	1600,2	88,9
<i>Olej</i>	115,92	6,44	111,96	6,22	109,08	6,06	198	11
<i>Gaz</i>	94,14	5,23	79,92	4,44	108,72	6,04	111,96	6,22
<b>SUMA</b>	1800	100	1800	100	1800	100	1910,16	106,12
Miejsce pomiaru temperatury								
Miejsce pomiaru temperatury	Temperatura [°C]							
	min	max	min	max	min	max	min	max
<i>Piec</i>	20	450	21	435	19	613	19	617
<i>Złoże</i>	19	399	21	406	18	576	19	577
<i>Gazy wylotowe</i>	18	169	21	178	18	211	19	217
Skład gazu								
Skład gazu	Stężenie [%]							
	min	max	min	max	min	max	min	max
<i>CO</i>	0	7,2	0	6,9	0	7,70	0	7,5
<i>CO<sub>2</sub></i>	0	8,8	0	8,1	0	9	0	11,9
<i>H<sub>2</sub></i>	0	5,9	0	6,3	0	7,5	0	8
<i>O<sub>2</sub></i>	0,2	5,10	0,6	5,0	0,0	3,5	0,2	3,6
Zużycie prądu [kWh]								
Zużycie prądu [kWh]	4,3		4,7		5,4		5,25	
Nadciśnienie w komorze po 60 min [hPa]								
Nadciśnienie w komorze po 60 min [hPa]	22,1		16,7		17,2		18,9	

[Wpisz tutaj]



Rys 10.4 Graficzny zapis parametrów procesowych (temperatury i stężenie gazów) próby 5 (WPCB T1). Temperatura procesu 450°C.



Rys 10.5 Graficzny zapis parametrów procesowych (temperatury i stężenie gazów) próby 7 (WPCB T1). Temperatura procesu 600°C.

[Wpisz tutaj]

### **10.3 Analizy chemiczne i wyliczenia wartości miedziowców w karbonizatach WPCB K1 i WPCB T1**

W tabelach 10.3-10.5 przedstawiono wyniki analiz chemicznych miedziowców (Au/Ag/Cu) zawartych w początkowej próbce średniej **WPCB K1-T** (płytkach komputerowych) i **karbonizatach prób 1-4** w przeliczeniu na 1 Mg, a w tabelach 10.6-10.8 przedstawiono analizy chemiczne próbki średniej **WPCB T1** (płyty telefoniczne) i karbonizatów prób 5-8.

Ponadto w tabelach została wyliczona wartość poszczególnych pierwiastków zawartych w próbce średniej i karbonizatach prób 1-8, dodatkowo przedstawiono zmianę zawartości i wartości miedziowców w [PLN] pomiędzy próbką średnią a, karbonizatami powstałymi z próbki średniej w próbach 1-8. Wyniki te stanowią bazę porównawczą do końcowej analizy porównawczej z wynikami odzysku miedziowców na stole wodnym SwP 1-0,5.

Wyniki przedstawione w tabelach wskazują wzrost zawartości miedziowców we wszystkich ośmiu próbach pirolizy. Największy wzrost zawartości Au zanotowano metodą (FAAS) w próbie 3 - 49,12%, również Ag i Cu w tej próbie osiągnęły najwyższy wzrost odpowiedni o 46,95 i 46,37 %. Najniższy wzrost zawartości Au wystąpił w próbie 6 i wyniósł 14,74 % (metoda ICP MS). Ag najniższy wzrost zawartości osiągnęło w próbie 2 26,20%, a Cu w próbie 6 -10,60% (metodą FAAS).

[Wpisz tutaj]

Tabela 10.3 Próbką średnią WPCB K1-T i karbonizaty prób 1-4 - **zawartość Au** [g/Mg], cena [zł/g], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].

WPCB K1	Próba średnia początkowa WPCB K1 -T			Próba 1 - 450°				Próba 2 - 450°				Próba 3 - 600°				Próba 4 - 600°				
	<b>Au – PRÓBY 1-4</b>																			
	[g/Mg]	cena [zł/g]	wart. [zł]	g/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	g/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	g/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	g/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	
FAAS	87	273,6	23 803	147	40 219	16 416	40,82	158	43 229	19 426	44,94	171	46 786	22 982	49,12	169	46 238	22 435	48,52	
ICP MS	102	273,6	27 907	136	37 210	9 302	25,00	146	39 946	12 038	30,14	155	42 408	14 501	34,19	156	42 682	14 774	34,62	

Tabela 10.4 Próbką średnią WPCB K1 -T i karbonizaty prób 1-4 - **zawartość Ag** [g/Mg], cena [zł/g], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].

WPCB K1	Próba średnia początkowa WPCB K1 -T			Próba 1 - 450°				Próba 2 - 450°				Próba 3 - 600°				Próba 4 - 600°				
	<b>Ag - PRÓBY 1-4</b>																			
	[g/Mg]	cena [zł/g]	wart. [zł]	[g]	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	g/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	g/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	g/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	
F-AAS	200	3,31	662	334	1105,54	444	40,12	271	897	235	26,20	377	1 248	586	46,95	312	1 033	371	35,90	

Tabela 10.5 Próbką średnią WPCB K1 -T i karbonizaty prób 1-4 - **zawartość Cu** [kg/Mg], cena [zł/kg], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].

WPCB K1	Próba średnia początkowa WPCB K1 -T			Próba 1-450°				Próba 2-450°				Próba 3- 600°				Próba 4- 600°				
	<b>Cu - PRÓBY 1-4</b>																			
	[kg/Mg]	cena [zł/kg]	wart. [zł]	kg/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	kg/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	kg/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	kg/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	
wolumetria	208,5	38,42	8011	299	11 468	3458	30,15	301	11 575	3565	30,8	317	12 179	4169	34,22	343	13 178	5167	39,21	
FAAS	202,2	38,42	7769	334	12 832	5 064	39,46	271	10 411	2643	25,39	377	14 484	6716	46,37	312	11 987	4 219	35,19	



Tabela 10.6 Próbka średnia WPCB T1 -T i karbonizaty prób 5-8 - **zawartość Au** [g/Mg], cena [zł/g], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].

WPCB K1	Próba średnia początkowa WPCB T1 -T			Próba 5 - 450°				Próba 6 - 450°				Próba 7- 600°C				Próba 8- 600°C				
	<b>Au - PRÓBY 5 - 8</b>																			
	[g/Mg]	[zł/g]	wart. [zł]	[g/Mg]	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	g/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	[g/Mg]	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	[g/Mg]	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	
F-AAS	574	273,6	157 046	878	240 221	83 174	34,62	801	219 154	62 107	28,34	923	252 533	95 486	37,81	943	258 005	100 958	39,13	
ICP MS	596	273,6	163 066	796	217 786	54 720	25,13	699	191 246	28 181	14,74	799	218 606	55 541	25,41	774	211 766	48 701	23,00	

Tabela 10.7 Próbka średnia WPCB T1 -T i karbonizaty prób 5-8 - **zawartość Ag** [g/Mg], cena [zł/g], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].

WPCB K1	Próba średnia początkowa WPCB T1 -T			Próba 5 - 450°				Próba 6 - 450°				Próba 7- 600°C				Próba 8- 600°C				
	<b>Ag - PRÓBY 5 - 8</b>																			
	[kg/Mg]	cena [zł/g]	wart. [zł]	kg/Mg	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	[kg/Mg]	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	[kg/Mg]	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	[kg/Mg]	wart. [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	
F-AAS	2,3	3,31	7 613	3,2	10592	2 979	28,13	3,4	11 254	3 641	32,35	3,8	12 578	4 965	39,47	3,5	11 585	3 972	34,29	

Tabela 10.8 Próbka średnia WPCB T1 -T i karbonizaty prób 5-8 - **zawartość Cu** [g/Mg], cena [zł/g], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].

WPCB K1	Próba średnia początkowa WPCB K1 - T			Próba 5 - 450°				Próba 6 - 450°				Próba 7- 600°C				Próba 8- 600°C				
	<b>Cu próby 5 - 8</b>																			
	[kg/Mg]	cena [zł/kg]	wartość [zł]	[kg/Mg]	wartość [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	[kg/Mg]	wartość [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	[kg/Mg]	wartość [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	[kg/Mg]	wartość [zł]	zmiana [zł]	wzrost [%]	
wolumetria	346	38,42	13293	453	17404,26	4111	23,62	455	17481,1	4188	23,96	447	17173,74	3880	22,60	401	15406,42	2113	13,72	
F-AAS	371	38,42	14254	430	16520,6	2 267	13,72	415	15944,3	1690	10,60	459	17634,78	3 381	19,17	467	17942,14	3 688	20,56	

## 11. Procesy mechanicznego odzysku miedziowców na stole wodnym

W stole wodnym wykorzystuje się zdolność ziaren nadawy do rozplływania się wachlarzowego po powierzchni stołu w taki sposób, że z jednej strony wachlarza znajdują się ziarna ciężkie, a z drugiej ziarna lekkie. Stratyfikacja ziarn następuje zatem nie w pionie strugi, lecz w kierunkach bocznych płaszczyzny stołu. Powstawanie wachlarza na stole koncentracyjnym, podobnie jak w separatorze strumieniowo-zwojowym, jest wynikiem działania wielu sił. Są to siły ciężkości ziarn, siły tarcia między ziarnem, a powierzchnią stołu, wywołane ruchem blatu stołu oraz ruchem cieczy, siła naporu cieczy na ziarno oraz siła bezwładności. Całkowita siła działająca na ziarno jest sumą wektorową tych sił. Siła wypadkowa dla ziarn ciężkich ma nieco inny kierunek, niż wypadkowa siła dla ziarn lekkich. Wynika to z faktu, że dla ziarn ciężkich składowa, determinowana głównie siłą bezwładności, jest duża, a składowa determinowana siłami tarcia, ciężkości i naporu wody jest mała. Dla ziarn lekkich jest odwrotnie [130]. W pracy przeprowadzono próby separacji wodnej frakcji średnich powstałych podczas mechanicznego procesu opisanego na rysunkach 9.1 i 9.7. Do separacji na stole wodnym SwP1-0,5 przygotowano materiały o oznaczeniu WPCB K1-M i WPCB T1-M odpowiednio o masie 8,28 kg i 8,74 kg. Z próbek średnich wydzielono po 100 g materiału do analiz chemicznych. Ze względu na stosunkowo niewielką ilość materiału do badań mechanicznych, ten sam materiał był wykorzystywany w próbie z frakcją  $< 2\text{mm}$  i frakcją  $< 1\text{mm}$ .

Przygotowanie materiału do prób na stole wodnym polegało na etapowym domielaniu próbek średnich WPCB K1-M i WPCB T1-M do poziomu klasy ziarnowej  $< 2\text{ mm}$ , po osiągnięciu zakładanej klasy ziarnowej – materiał poddany został próbie separacji na stole wodnym z uzyskanych materiałów lekkiego i ciężkiego wydzielano po 100g do analiz. Następnie materiał zsypano (frakcja lekka + ciężka) i poddano procesowi mielenia celem uzyskania frakcji  $< 1\text{ mm}$ . Do procesu mielenia wykorzystano młyn nożowy Retsch SM 300 i separator SP50 IPRO z systemem odciągowym FT100SF. Domielony materiał klasy ziarnowej  $< 2\text{mm}$  i  $< 1\text{ mm}$  poddano badaniom gęstości nasypowej. Przeprowadzono po cztery próby separacji na stole wodnym SwP 1-0,5 dla każdego z materiałów. Plan badań na stole wodnym SwP1-0,5 tabela 11.1 i 11.2. Wyniki badań gęstości nasypowej po mieleniu WPCB K1-M do frakcji  $< 2$  i  $< 1\text{ mm}$  tabele 11.3-11.4. Tabele 11.5-11.6 badania gęstości nasypowej WPCB T1-M po mieleniu do frakcji  $< 2$  i  $< 1\text{ mm}$ . W tabelach 11.7 i 11.8 przedstawiono analizę sitową frakcji WPCB K1  $< 2\text{mm}$  i  $< 1\text{ mm}$ . W tabelach 11.9 i 11.10 przedstawiono analizę sitową frakcji WPCB T1  $< 2\text{ mm}$  i  $< 1\text{mm}$  [131,132].

Tabela 11.1 Plan badań wraz z określeniem parametrów pracy stołu wodnego SwP 1-0,5 dla próbki WPCB K1-M

WPCB K1 -M – Frakcja < 2mm			
Numer próby	Częstotliwość [Hz]	Ilość wody [l/min]	Nachylenie [°]
1	15	7	5
2	15	14	5
3	20	7	5
4	20	14	5

WPCB K1 -M – Frakcja < 1mm			
Numer próby	Częstotliwość [Hz]	Ilość wody [l/min]	Nachylenie [°]
5	15	7	5
6	15	14	5
7	20	7	5
8	20	14	5

Tabela 11.2 Plan badań wraz z określeniem parametrów pracy stołu wodnego SwP 1-0,5 dla próbki WPCB T1-M

WPCB T1 -M – Frakcja < 2mm			
Numer próby	Częstotliwość [Hz]	Ilość wody [l/min]	Nachylenie [°]
9	15	7	5
10	15	14	5
11	20	7	5
12	20	14	5

WPCB T1 -M – Frakcja < 1mm			
Numer próby	Częstotliwość [Hz]	Ilość wody [l/min]	Nachylenie [°]
13	15	7	5
14	15	14	5
15	20	7	5
16	20	14	5

Tabela 11.3. Gęstość nasypowa w stanie luźnym po mieleniu WPCB K1-M do frakcji < 2 mm

Materiał	Masa cylindra	Masa próbki	Masa cylindra i próbki	Gęstość nasypowa	Śr. gęstość nasypowa
	[g]			[g/cm <sup>3</sup> ]	
WPCB K1-M	734	854	1588	0,854	0,8374
		888	1622	0,888	
		937	1671	0,937	
		764	1498	0,764	
		744	1478	0,744	

Tabela 11.4 . Gęstość nasypowa w stanie luźnym po mieleniu WPCB K1-M do frakcji < 1 mm

Materiał	Masa cylindra	Masa próbki	Masa cylindra i próbki	Gęstość nasypowa	Śr. gęstość nasypowa
	[g]			[g/cm <sup>3</sup> ]	
WPCB K1-M	734	943	1677	0,943	0,8564
		900	1634	0,9	
		865	1599	0,865	
		810	1544	0,81	
		764	1498	0,764	

Tabela 11.5 . Gęstość nasypowa w stanie luźnym po mieleniu WPCB T1-M do frakcji < 2 mm

Materiał	Masa cylindra	Masa próbki	Masa cylindra i próbki	Gęstość nasypowa	Średnia gęstość nasypowa
	[g]			[g/cm <sup>3</sup> ]	
WPCB T1-T	734	954	1688	0,954	0,9778
		959	1693	0,959	
		1011	1745	1,011	
		989	1723	0,989	
		976	1710	0,976	

Tabela 11.6 . Gęstość nasypowa w stanie luźnym po mieleniu WPCB T1-M do frakcji < 1 mm

Materiał	Masa cylindra	Masa próbki	Masa cylindra i próbki	Gęstość nasypowa	Średnia gęstość nasypowa
	[g]			[g/cm <sup>3</sup> ]	
WPCB T1-T	734	986	1720	0,986	1,0192
		1011	1745	1,011	
		1021	1755	1,021	
		1035	1769	1,035	
		1043	1777	1,043	

Tabela 11.7 Analiza sitowa frakcji WPCB K1-M &lt; 2mm

Klasa ziarnowa [mm]	Masa [g]	Udział [%]
		<b>1678</b>
od 2 do 1	936,16	55,79
1-0,5	450,88	26,87
< 0,5	290,97	17,34
Suma	1678	100

Tabela 11.8 Analiza sitowa frakcji WPCB K1-M &lt; 1mm

Klasa ziarnowa [mm]	Masa [g]	Udział [%]
		<b>1534</b>
1-0,5	965,50	62,94
< 0,5	568,50	37,06
Suma	1534	100

Tabela 11.9 Analiza sitowa frakcji WPCB T1-M &lt; 2 mm

Klasa ziarnowa [mm]	Masa [g]	Udział [%]
		<b>1630</b>
od 2 do 1	763,66	46,85
1-0,5	375,06	23,01
< 0,5	491,28	30,14
Suma	1630	100

Tabela 11.10 Analiza sitowa frakcji WPCB T1-M &lt;1 mm

Klasa ziarnowa [mm]	Masa [g]	Udział [%]
		<b>1689</b>
1-0,5	791,47	46,86
< 0,5	897,53	53,14
Suma	1689,00	100

W zakresie przeprowadzenia prób separacji na stole wodnym SwP 1-0,5 należy zwrócić uwagę na fakt, że materiał (WPCB K1-M i WPCB T1-M) na stół był podawany ręcznie, co może mieć wpływa na prawidłowość w zakresie ilości podawanego materiału w czasie.

Optymalnym rozwiązaniem jest podawanie materiału przez podajnik wibracyjny w sposób jednostajny. Procesy mechanicznego przygotowania WPCB do procesu wodnego (mielenie poniżej 1 mm) powodują uwolnienie materiału Au w postaci mikrodrobin które mają tendencję do łączenia się z materiałami. Próba separacji z materiału WPCB materiału niemetalicznego (kompozyty, ceramika) powoduje.

W tabelach 11.11- 11.16 przedstawiono zmianę koncentracji miedziowców po separacji na stole wodnym SwP 1-0,5, ponadto określono :

- a) ilość frakcji lekkiej i ciężkiej powstałej podczas domielania WPCB celem osiągnięcia docelowych klas ziarnowych  $< 2 \text{ mm}$  i  $< 1 \text{ mm}$
- b) określono zmianę zawartości Au/Ag/Cu w stosunku do próbki średniej
- c) określono wartość koncentratu dla danego pierwiastka Au/Ag/Cu
- d) wyliczono różnicę wartości w PLN i procentach między początkową próbką średnią, a zawartością danego pierwiastka w koncentracie lekkim i ciężkim.

Kolejno w tabelach przedstawiono:

Tabela 11.11 Koncentracja Au w próbach 1-8 (WPCB K1-M) frakcja  $< 2 \text{ mm}$  i  $< 1 \text{ mm}$

Tabela 11.12 Koncentracja Au w próbach 9-16 (WPCB T1-M) frakcja  $< 2 \text{ mm}$  i  $< 1 \text{ mm}$

Tabela 11.13 Koncentracja Ag w próbach 1-8 (WPCB K1-M) frakcja  $< 2 \text{ mm}$  i  $< 1 \text{ mm}$

Tabela 11.14 Koncentracja Ag w próbach 9-16 (WPCB T1-M) frakcja  $< 2 \text{ mm}$  i  $< 1 \text{ mm}$

Tabela 11.15 Koncentracja Cu w próbach 1-8 (WPCB K1-M) frakcja  $< 2 \text{ mm}$  i  $< 1 \text{ mm}$

Tabela 11.16 Koncentracja Cu w próbach 9-16 (WPCB T1-M) frakcja  $< 2 \text{ mm}$  i  $< 1 \text{ mm}$

Kolorem czerwonym w tabelach oznaczono najwyższe otrzymane zawartości danego pierwiastka po próbach separacji na SwP 1-0,5

Tabela 11.11 Zmiana zawartości Au po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5  
próby 1-8 WPCB K1 -M

Próba	Frakcja	Pierwiastek Au						
		Ilość frakcji [%]	Metoda		Cena [zł/g]	Wartość [zł]	Różnica	
			FAAS [g/Mg]	ICP MS [g/Mg]			[zł]	[%]
Średnia początkowa WPCB K1-M			84,5			23119,20	Nie dotyczy	
				94		25718,40		
WPCB K1 M frakcja < 2 mm	1	lekka	44,6	101		27633,60	4514,40	16,34
					107	29275,20	3556,80	12,15
	ciężka	55,4	78		21340,80	-1778,40	-8,33	
				83		22708,80	-3009,60	-13,25
	2	lekka	47,3	107		29275,20	6156,00	21,03
					104	28454,40	2736,00	9,62
	ciężka	52,7	77		21067,20	-2052,00	-9,74	
				89		24350,40	-1368,00	-5,62
	3	lekka	47,9	106		29001,60	5882,40	20,28
					107	29275,20	3556,80	12,15
	ciężka	52,1	98		26812,80	3693,60	13,78	
				89		24350,40	-1368,00	-5,62
	4	lekka	48,1	111		30369,60	7250,40	23,87
					78	21340,80	-4377,60	-20,51
	ciężka	51,9	123		33652,80	10533,60	31,30	
				99		27086,40	1368,00	5,05
WPCB K1 M frakcja < 1 mm	5	lekka	29,1	136		37209,60	14090,40	37,87
					149	40766,40	15048,00	36,91
	ciężka	70,9	84		22982,40	-136,80	-0,60	
				70		19152,00	-6566,40	-34,29
	6	lekka	28,4	45		12312,00	-10807,20	-87,78
					122	33379,20	7660,80	22,95
	ciężka	71,6	124		33926,40	10807,20	31,85	
				111		30369,60	4651,20	15,32
	7	lekka	30,7	148		40492,80	17373,60	42,91
					145	39672,00	13953,60	35,17
	ciężka	69,3	60		16416,00	-6703,20	-40,83	
				43		11764,80	-13953,60	-118,60
	8	lekka	56,3	78		21340,80	-1778,40	-8,33
					112	30643,20	4924,80	16,07
	ciężka	43,7	123		33652,80	10533,60	31,30	
				149		40766,40	15048,00	36,91

Tabela 11.12 Zmiana zawartości Au po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5  
próby 9-16 WPCB T1 -M

Próba	Fracja	Ilość frakcji [%]	Pierwiastek Au						
			Metoda		Cena	Wartość	Różnica		
			FAAS [g/Mg]	ICP MS [g/Mg]	[zł/g]	[zł]	[zł]	[%]	
Średnia początkowa WPCB T1-M			548			149 932,80	Nie dotyczy		
				665		181 944,00			
WPCB T1 M frakcja < 2 mm	9	lekka	40,9	523			143 092,80	-6 840,00	-4,78
					617		168 811,20	-13 132,80	-7,78
		ciężka	59,1	623			170 452,80	20 520,00	12,04
					534		146 102,40	-35 841,60	-24,53
	10	lekka	46,2	413			112 996,80	-36 936,00	-32,69
					770		210 672,00	28 728,00	13,64
		ciężka	53,8	456			124 761,60	-25 171,20	-20,18
					567		155 131,20	-26 812,80	-17,28
	11	lekka	41,9	567			155 131,20	5 198,40	3,35
					545		149 112,00	-32 832,00	-22,02
		ciężka	58,1	499			136 526,40	-13 406,40	-9,82
					589		161 150,40	-20 793,60	-12,90
12	lekka	48,1	611			167 169,60	17 236,80	10,31	
				345		94 392,00	-87 552,00	-92,75	
	ciężka	51,9	459		273,6	125 582,40	-24 350,40	-19,39	
				672		183 859,20	1 915,20	1,04	
WPCB T1 M frakcja < 1 mm	13	lekka	23,1	234			64 022,40	-85 910,40	-134,19
					311		85 089,60	-96 854,40	-113,83
		ciężka	76,9	892			244 051,20	94 118,40	38,57
					786		215 049,60	33 105,60	15,39
	14	lekka	22,1	678			185 500,80	35 568,00	19,17
					889		243 230,40	61 286,40	25,20
		ciężka	77,9	789			215 870,40	65 937,60	30,54
					345		94 392,00	-87 552,00	-92,75
	15	lekka	24,4	489			133 790,40	-16 142,40	-12,07
					599		163 886,40	-18 057,60	-11,02
		ciężka	75,6	345			94 392,00	-55 540,80	-58,84
					123		33 652,80	-148 291,20	-440,65
16	lekka	22,6	789			215 870,40	65 937,60	30,54	
				134		36 662,40	-145 281,60	-396,27	
	ciężka	77,4	678			185 500,80	35 568,00	19,17	
				456		124 761,60	-57 182,40	-45,83	



Tabela 11.13 Zmiana zawartości Ag po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5  
próby 1-8 WPCB K1 -M

Próba	Fracja	Pierwiastek Ag						
		Ilość frakcji [%]	Metoda	Cena	Wartość	Różnica		
			FAAS [g/Mg]	[zł/g]	[zł]	[zł]	[%]	
Średnia początkowa WPCB K1-M			200		662,00	Nie dotyczy		
WPCB K1 M frakcja < 2 mm	1	lekka	44,6	183	3,31	605,73	-56,27	-9,29
		ciężka	55,5	234		774,54	112,54	14,53
	2	lekka	47,3	178		589,18	-72,82	-12,36
		ciężka	52,7	231		764,61	102,61	13,42
	3	lekka	47,9	123		407,13	-254,87	-62,60
		ciężka	52,1	199		658,69	-3,31	-0,50
	4	lekka	48,1	189		625,59	-36,41	-5,82
		ciężka	51,9	278		920,18	258,18	28,06
WPCB K1 M frakcja < 1 mm	5	lekka	29,1	56	185,36	-476,64	-257,14	
		ciężka	70,9	370	1224,70	562,70	45,95	
	6	lekka	28,4	45	148,95	-513,05	-344,44	
		ciężka	71,6	456	1509,36	847,36	56,14	
	7	lekka	30,7	49	162,19	-499,81	-308,16	
		ciężka	69,3	469	1552,39	890,39	57,36	
	8	lekka	56,3	78	258,18	-403,82	-156,41	
		ciężka	43,7	490	1621,90	959,90	59,18	

Tabela 11.14 Zmiana zawartości Ag po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5  
próby 9-16 WPCB T1 -M

Próba	Frakcja	Pierwiastek Ag						
		Ilość frakcji [%]	Metoda	Cena	Wartość	Różnica		
			FAAS [g/Mg]	[zł/g]	[zł]	[zł]	[%]	
Średnia początkowa WPCB T1-M			2300		7 613,00	Nie dotyczy		
WPCB T1 M frakcja < 2 mm	9	lekka	44,6	1600	3,31	5 296,00	-2317,00	-43,75
		ciężka	55,5	3200		10 592,00	2979,00	28,13
	10	lekka	47,3	1780		5 891,80	-1721,20	-29,21
		ciężka	52,7	3500		11 585,00	3972,00	34,29
	11	lekka	47,9	1230		4 071,30	-3541,70	-86,99
		ciężka	52,1	3756		12 432,36	4819,36	38,76
	12	lekka	48,1	1340		4 435,40	-3177,60	-71,64
		ciężka	51,9	3890		12 875,90	5262,90	40,87
WPCB T1 M frakcja < 1 mm	13	lekka	29,1	129	426,99	-7186,01	-1682,95	
		ciężka	70,9	5670	18 767,70	11154,70	59,44	
	14	lekka	28,4	198	655,38	-6957,62	-1061,62	
		ciężka	71,6	5490	18 171,90	10558,90	58,11	
	15	lekka	30,7	234	774,54	-6838,46	-882,91	
		ciężka	69,3	4890	16 185,90	8572,90	52,97	
	16	lekka	56,3	111	367,41	-7245,59	-1972,07	
		ciężka	43,7	4780	15 821,80	8208,80	51,88	

Tabela 11.15 Zmiana zawartości Cu po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5  
 próby 1-8 WPCB K1 -M

Próba	Frakcja	Pierwiastek Cu						
		Ilość frakcji [%]	Metoda		Cena [zł/kg]	Wartość [zł]	Różnica	
			Wolumetria [kg/Mg]	FAAS [kg/Mg]			[zł]	[%]
Średnia początkowa WPCB K1- M			209,9		38,42	8064,36	Nie dotyczy	
				206,5		7933,73		
WPCB K1 M frakcja < 2 mm	1	lekka	44,6	145		5570,90	-2493,46	-44,76
					123	4725,66	-3208,07	-67,89
	ciężka	55,4	289		11103,38	3039,02	27,37	
				311	11948,62	4014,89	33,60	
	2	lekka	47,3	103		3957,26	-4107,10	-103,79
					156	5993,52	-1940,21	-32,37
	ciężka	52,7	299		11487,58	3423,22	29,80	
				349	13408,58	5474,85	40,83	
	3	lekka	47,9	109		4187,78	-3876,58	-92,57
					128	4917,76	-3015,97	-61,33
	ciężka	52,1	278		10680,76	2616,40	24,50	
				323	12409,66	4475,93	36,07	
	4	lekka	48,1	111		4264,62	-3799,74	-89,10
					78	2996,76	-4936,97	-164,74
	ciężka	51,9	289		11103,38	3039,02	27,37	
				290	11141,80	3208,07	28,79	
WPCB K1 M frakcja < 1 mm	5	lekka	29,1	56		2151,52	-5912,84	-274,82
					34	1306,28	-6627,45	-507,35
	ciężka	70,9	511		19632,62	11568,26	58,92	
				467	17942,14	10008,41	55,78	
	6	lekka	28,4	48		1844,16	-6220,20	-337,29
					56	2151,52	-5782,21	-268,75
	ciężka	71,6	554		21284,68	13220,32	62,11	
				567	21784,14	13850,41	63,58	
	7	lekka	30,7	34		1306,28	-6758,08	-517,35
					78	2996,76	-4936,97	-164,74
	ciężka	69,3	499		19171,58	11107,22	57,94	
				511	19632,62	11698,89	59,59	
	8	lekka	56,3	78		2996,76	-5067,60	-169,10
					56	2151,52	-5782,21	-268,75
	ciężka	43,7	678		26048,76	17984,40	69,04	
				655	25165,10	17231,37	68,47	

Tabela 11.16 Zmiana zawartości Cu po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5-  
próby 9-16 WPCB T1 -M

Próba	Frakcja	Ilość frakcji [%]	Pierwiastek Cu						
			Metoda		Cena [zł/kg]	Wartość [zł]	Różnica		
			Wolumetria [kg/Mg]	FAAS [kg/Mg]			[zł]	[%]	
<b>WPCB T1-M Średnia początkowa</b>			<b>338</b>	<b>341</b>		<b>12985,96</b>	<b>Nie dotyczy</b>		
						<b>13101,22</b>			
WPCB T1 M frakcja < 2 mm	9	lekka	40,9	245		38,42	9 412,90	-3 573,06	-37,96
					211		8 106,62	-4 879,34	-60,19
		ciężka	59,1	379			14 561,18	1 575,22	10,82
					411		15 790,62	2 804,66	17,76
	10	lekka	46,2	134			5 148,28	-7 837,68	-152,24
					111		4 264,62	-8 721,34	-204,50
		ciężka	53,8	444			17 058,48	4 072,52	23,87
					432		16 597,44	3 611,48	21,76
	11	lekka	41,9	106			4 072,52	-8 913,44	-218,87
					231		8 875,02	-4 110,94	-46,32
		ciężka	58,1	456			17 519,52	4 533,56	25,88
					423		16 251,66	3 265,70	20,09
12	lekka	48,1	234		8 990,28	-3 995,68	-44,44		
				245	9 412,90	-3 573,06	-37,96		
	ciężka	51,9	399		15 329,58	2 343,62	15,29		
				378	14 522,76	1 536,80	10,58		
WPCB T1 M frakcja < 1 mm	13	lekka	23,1	34		1 306,28	-11 679,68	-894,12	
					56	2 151,52	-10 834,44	-503,57	
		ciężka	76,9	567		21 784,14	8 798,18	40,39	
					499	19 171,58	6 185,62	32,26	
	14	lekka	22,1	49		1 882,58	-11 103,38	-589,80	
					56	2 151,52	-10 834,44	-503,57	
		ciężka	77,9	611		23 474,62	10 488,66	44,68	
					599	23 013,58	10 027,62	43,57	
	15	lekka	24,4	41		1 575,22	-11 410,74	-724,39	
					31	1 191,02	-11 794,94	-990,32	
		ciężka	75,6	511		19 632,62	6 646,66	33,86	
					573	22 014,66	9 028,70	41,01	
16	lekka	22,6	43		1 652,06	-11 333,90	-686,05		
				48	1 844,16	-11 141,80	-604,17		
	ciężka	77,4	<b>645</b>		24 780,90	11 794,94	<b>47,60</b>		
				547	21 015,74	8 029,78	38,21		

## 12.Porównanie stopnia odzysku miedziowców metodą mechaniczną i termiczną

Do porównania poziomu odzysku poszczególnych miedziowców - złota, srebra i miedzi metodą termiczną i mechaniczną wykorzystano wyniki analiz chemicznych o najwyższym wskaźniku wzrostu zawartości pierwiastka. Zestawienia wyników zostało opracowane według zasady: analiza próbki średniej początkowej przed próbami termicznymi i mechanicznymi oraz jej wartość w PLN. Karbonizaty o najwyższym wzroście zawartości danego pierwiastka w próbie i określono zmiany wartości materiału po próbie termicznej. W wypadku koncentratów uzyskanych po stole wodnym SwP1-0,5 wybrano, najwyższy wynik wzrostu zawartości danego pierwiastka. Kolejno w tabelach przedstawiono zestawienia dla Au tabela 12.1, Ag tabela 12.2 i Cu Tabela 12.3

Tabela 12.1 Wyniki zawartości Au w próbkach początkowych porównane z najwyższymi zawartościami w próbie termicznej (karbonizaty) i mechanicznej koncentracja na stole wodnym SwP 1-0,5

Próba		Pierwiastek Au					
		Metoda		Cena	Wartość	Różnica	
		FAAS [g/Mg]	ICP MS [g/Mg]	[zł/g]	[zł]	[zł]	[%]
WPCB K1 (KOMPUTEROWE)}	Średnia początkowa WPCB K1-M	84,5		273,6	23 119,20	Nie dotyczy	
			94		25 718,40		
	Próba 7 STÓŁ SwP WPCB K1 -M frakcja < 1 mm	148			40 492,80	17 373,60	42,91
			145		39 672,00	13 953,60	35,17
	Średnia początkowa WPCB K1-T	87			23 803,20	Nie dotyczy	
			102		42 408,00		
Próba 3 WPCB K1-T PIROLIZA (600°)	171		46 785,60	23 666,40	50,58		
		155	42 408,00	16 689,60	39,35		
WPCB T1 (TELEFONICZNE)}	Średnia początkowa WPCB T1-T	574		157 046,40	Nie dotyczy		
			596	163 065,60			
	Próba 8 WPCB T1-T PIROLIZA (600°)	943		258 004,80	100 958,40	39,13	
			774	211 766,40	48 700,80	23,00	
	Średnia początkowa WPCB T1-M	548		149 932,80	Nie dotyczy		
			665	181 944,00			
Próba 8 STÓŁ WPCB T1-M	678		185 500,80	35 568,00	19,17		
		889	243 230,40	61 286,40	25,20		

Tabela 12.2 Wyniki zawartości Ag w próbkach początkowych porównane z najwyższymi zawartościami w próbie termicznej (karbonizaty) i mechanicznej koncentracja na stole wodnym SwP 1-0,5

Próba		Pierwiastek Ag				
		Metoda	Cena	Wartość	Różnica	
		FAAS [g/Mg]	[zł/g]	[zł]	[zł]	[%]
WPCB K1 (KOMPUTEROWE)}	Średnia początkowa WPCB K1-M	200	3,31	662,00	Nie dotyczy	
	Próba 8 STÓŁ SwP WPCB K1 -M frakcja < 1 mm	490		1 621,90	959,90	59,18
	Średnia początkowa WPCB K1-T	200		662,00	Nie dotyczy	
	Próba 3 WPCB K1-T PIROLIZA (600°)	377		1 247,87	585,87	46,95
WPCB T1 (TELEFONICZNE)}	Średnia początkowa WPCB T1-T	2600		8 606,00	Nie dotyczy	
	Próba 7 WPCB T1-T PIROLIZA (600°)	3800		12 578,00	3 972,00	31,58
	Średnia początkowa WPCB T1-M	2500		8 275,00	Nie dotyczy	
	Próba 13 Stół SwP WPCB T1-M	5670	18 767,70	10 492,70	55,91	

Tabela 12.3 Wyniki zawartości Cu w próbkach początkowych porównane z najwyższymi zawartościami w próbie termicznej (karbonizaty) i mechanicznej koncentracja na stole wodnym SwP 1-0,5

Próba		Pierwiastek Cu					
		Metoda		Cena	Wartość	Różnica	
		FAAS [kg/Mg]	Wolumetria [kg/Mg]	[zł/g]	[zł]	[zł]	[%]
WPCB K1 (KOMPUTEROWE)}	Średnia początkowa WPCB K1-M		209,9	38,42	8 064,36	Nie dotyczy	
		206,5			7 933,73		
	Próba 8 STÓŁ SwP WPCB K1 -M frakcja < 1 mm		678		26 048,76	17 984,40	69,04
		655			25 165,10	17 231,37	68,47
	Średnia początkowa WPCB K1-T		208,2		7 999,04	Nie dotyczy	
		202,2			7 768,52		
Próba 3 WPCB K1-T PIROLIZA (600°)		377	14 484,34	6 715,82	46,37		
		317	12 179,14	4 180,10	34,32		
WPCB T1 (TELEFONICZNE)}	Średnia początkowa WPCB T1-T		346	13 293,32	Nie dotyczy		
		371		14 253,82			
	Próba 6 WPCB T1-T PIROLIZA (450°)		455	17 481,10	4 187,78	23,96	
		415		15 944,30	1 690,48	10,60	
	Średnia początkowa WPCB T1-M		338	12 985,96	Nie dotyczy		
		341		13 101,22			
Próba 8 STÓŁ WPCB T1-M		645	24 780,90	11 794,94	47,60		
	547		21 015,74	7 914,52	37,66		

### 13. Podsumowanie i wnioski

Ilość odpadów elektronicznych na świecie zwiększa się z roku na rok o kilka milionów Mg, co determinuje konieczność kompleksowego podejścia do problemu aby nie marnować zasobów materiałowych (pierwiastkowych) znajdujących się w strumieniu odpadowym złomu elektronicznego. Badania w zakresie zagospodarowania złomu elektronicznego na świecie wchodzi w nową fazę, muszą stanowić odpowiedź na rosnący problem z ilością jak i jakością tego typu odpadów. Tylko państwa wysokorozwinięte, w szczególności Europa i Japonia poczyniły niezbędne działania ustawodawcze, logistyczne i technologiczne w kierunku prawidłowego zagospodarowania odpadu WEEE. W marcu 2020 r. Komisja Europejska przedstawiła nowy plan działania dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym, w którym za jeden z kluczowych priorytetów uznano ograniczenie e-odpadów. Jednym z celów planu jest wprowadzenie „prawa do naprawy” oraz ogólna poprawa możliwości ponownego użycia, wprowadzenie uniwersalnej ładowarki i ustanowienie systemu nagradzania w celu zachęcenia do recyklingu elektroniki. Działania te powiązane są ze stanowiskiem Parlamentu Europejskiego, który dla e-odpadów wskazuje na promowanie dłuższej żywotności produktów przez ich ponowne użycie i naprawę. Inicjatywy te mogą wpłynąć na zmiany na rynku sprzętu elektrycznego i elektronicznego spowalniając tempo zapotrzebowania na sprzęt elektryczny i elektroniczny.

**W Krajowym planie gospodarki odpadami 2028** z dnia 11.01.2023 przyjęto następujące kierunki działań w zakresie gospodarki zużytym sprzętem elektrycznym i elektronicznym :

- 1) promowanie naprawy i ponownego użycia używanego sprzętu elektrycznego i elektronicznego oraz prawidłowego zbierania zużytego sprzętu;
- 2) promowanie przygotowania do ponownego użycia, recyklingu i innych metod odzysku odpadów pochodzących ze zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (ZSEiE);
- 3) intensyfikacja działań informacyjno-edukacyjnych ukierunkowanych na wzrost świadomości społeczeństwa oraz przedsiębiorców na temat zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (hierarchia sposobów postępowania z odpadami, źródła powstawania, selektywne zbieranie, sposoby postępowania, prawa konsumenckie itp.);
- 4) intensyfikacja prowadzenia kontroli w celu weryfikacji przestrzegania obowiązujących przepisów prawa przez podmioty wprowadzające sprzęt oraz zajmujące się zbieraniem, przetwarzaniem, recyklingiem i działalnością inną niż recykling w zakresie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego, w tym organizacji odzysku.



Zaprezentowane w pracy badania wpisują się w punkt 2 Kpgo 2028, który promuje recykling i inne metody odzysku odpadów ZSEiE. Obie metody koncentracji metali mają swoje zalety w zakresie poprawy efektywności odzysku. Termiczne procesy beztlenowe mają kilka podstawowych zalet w zakresie zagospodarowania metali nie tylko (miedziowców):

- a) rozkładają spajające cały układ frakcje organiczne w sposób znaczący ułatwiając uwolnienie cennych metali poprzez procesy mielenia ;
- b) nie utleniają metali oraz zwiększają ich koncentrację;
- c) powstające w procesie frakcje gazowe mogą na miejscu zostać zagospodarowane jako

Piroliza mimo stosunkowo niewielu wdrożeń przemysłowych stanowi bardzo interesujący kierunek badawczy w szczególności we współczesnym świecie dynamicznie rozwijającego się przemysłu tworzyw sztucznych, kompozytów i zmieniającego się składu odpadów elektronicznych. Skomplikowany skład odpadów elektronicznych metal - materiał organiczny –kompozyt-ceramika jest idealnym materiałem do procesu pirolizy.

Istotnym zagadnieniem w procesie zagospodarowania odpadów WPCB jest prawidłowa analityka i prawidłowe pobranie próbki. Jest to zagadnienie kluczowe dla rzetelnych rozliczeń między kontrahentami. Analityczne metody oznaczania miedzi zastosowane w pracy służą do określania zawartości miedzi w płytach PCB i karbonizatach w zakresie stężeń od 1 % do około 50 %. Przedstawione wyniki badań potwierdzają, że do oznaczania zawartości miedzi w płytach PCB i karbonizatach można zastosować zarówno metodę miareczkowania jodometrycznego (wolumetria), jak i metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS). Występujące w pracy różnice w zawartości miedzi, są wynikiem bardzo niejednorodnego materiału jakim jest WPCB. Techniki F-AAS i ICP-MS dla próbek przygotowanych (w wodzie królewskiej, w układzie mikrofalowym), są optymalnymi metodami analitycznymi do oznaczania złota w próbkach złomu elektronicznego, zawierającego od 100 do 2000 mg/kg złota. Przy niskich zawartościach Au poniżej 50 mg/kg optymalną metodą jest ICP-MS. Podobnie jak w przypadku miedzi bardzo rozbudowany skład materiałowy WPCB stanowi poważny problem w prawidłowym oznaczaniu złota w odpadach WPCB, stąd różnice w poszczególnych analizach.

W tabeli 13.1 przedstawiono zalety i wady procesu termicznego i mechanicznego w zakresie zagospodarowania WPCB

Tabela 13.1 Zalety i wady procesu termicznego i mechanicznego w zakresie zagospodarowania WPCB

<b>Proces termiczny (piroliza) ZALETY</b>	<b>Proces termiczny (piroliza) WADY</b>
Wszystkie próby pirolizy wykazały wzrost zawartości miedziowców (powtarzalność wyników)	Proces o wyższym oddziaływaniu na środowisko ( frakcje gazowe) niż stół wodny
Szczególnie cennym zjawiskiem jest wzrost zawartości Au. Właśnie odzysk( koncentracja) Au w skali przemysłowej decyduje w dużej mierze o opłacalności procesów zagospodarowania WPCB	Wysokie koszty instalacji dopalania spalin z procesu
W zakresie odzysku Ag i Cu stół wodny Swp1-0,5 osiągnął w pojedynczych próbach wyższy poziom koncentracji, niż piroliza.	Wyższe nakłady inwestycyjne procesu termicznego w stosunku do procesu mechanicznego
Materiał po procesie pozbawiony sił spajających. Niski koszt procesów mielenia	
Bardzo wysoka efektywność odzysku metali	
Potencjalnie przy dużym oknie załadowczym brak konieczności mielenia WPCB	
Możliwość wykorzystanie potencjału energetycznego WPCB poprzez możliwość odzysku ciepła z procesu	
Proces nieutleniający metale	
Zagospodarowanie frakcji organicznej poprzez wytworzenie frakcji gazowej. (konieczność dopalenia gazów )	
<b>Proces mechaniczny stół wodny SwP 1-0,5 ZALETY</b>	<b>Proces mechaniczny stół wodny SwP 1-0,5 WADY</b>
Proces wzbogacania miedziowców o niższym oddziaływaniu na środowisko (brak emisji gazów)	Bardzo trudny proces przygotowania wsadu do separacji na stole wodnym. Do procesu wodnego niezbędne jest przygotowanie materiału w niskich klasach ziarnowych. W wypadku WPCB od frakcji < 2 mm mamy do czynienia z procesem mielenia metali (Pb, Cu, Sn). Działa to bardzo destrukcyjnie na urządzenia rozdrabniające.
Proces nieskomplikowany technicznie po zdefiniowaniu najbardziej optymalnych parametrów technologicznych - ilość wody, kąt nachylenia, częstotliwość, rodzaj płyty separującej.	W wypadku prób do niniejszej pracy było to około 8 kilogramów wsadu. Trudno sobie wyobrazić przygotowanie wsadu na stół wodny w procesie przemysłowy gdzie należałoby zmielić poniżej 1 mm kilkadziesiąt lub kilkaset kilogramów WPCB na godzinę
Wysoka koncentracja frakcji metalicznej pierwiastków o wysokich zawartościach początkowych (Cu, Pb, Fe, Al również Ag)	Bardzo duże prawdopodobieństwo strat w zakresie zawartości Au, wynikające z etapowego mielenia co uwalnia Au jako mikrocząstki, które łączą się z fazą lekką (tworzywa).
Niskie koszty zakupu stołu koncentracyjnego	Problem środowiskowy z zagospodarowanie frakcji lekkiej zawierającej Br, Cl i fenole
	Proces najbardziej efektywny w wąskich granicach klas ziarnowych. Materiał musi być rozdrobniony i rozseparowany na poszczególne klasy ziarnowe. Każda klasa ziarnowa musi być separowana osobno

## 14. BIBLIOGRAFIA

- [1] Kozek B. **Globalne spojrzenie na elektroodpady.** Od odpadu do zasobu. Zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny w ekonomii cyrkularnej. Międzynarodowy Dzień bez Elektrośmieci. 13 października 2022, 6-9. <https://www.gridw.pl/pl/baza-wiedzy/od-odpadu-do-zasobu-zuzyty-sprzet-elektryczny-i-elektroniczny-w-ekonomii-cyrkularnej>. [dostęp 10 stycznia 2022]
- [2] Forti V., Baldé C., Kuehr R., Bel G. **The Global E-waste Monitor 2020 Quantities, Flows, and the Circular Economy Potential.** [https://www.itu.int/en/ITU-D/Environment/Documents/Toolbox/GEM\\_2020\\_def.pdf](https://www.itu.int/en/ITU-D/Environment/Documents/Toolbox/GEM_2020_def.pdf). [dostęp 08 stycznia 2022]
- [3] Maj R. **Elektroodpady w Europie: punkt wyjścia i wyzwania na horyzoncie.** Od odpadu do zasobu. Zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny w ekonomii cyrkularnej. Międzynarodowy Dzień bez Elektrośmieci. 13 października 2022, 18-23. <https://www.gridw.pl/pl/baza-wiedzy/od-odpadu-do-zasobu-zuzyty-sprzet-elektryczny-i-elektroniczny-w-ekonomii-cyrkularnej>. [dostęp 10 stycznia 2022]
- [4] Skrzypczak G. **Rynek zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego w Polsce.** Od odpadu do zasobu. Zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny w ekonomii cyrkularnej. Międzynarodowy Dzień bez Elektrośmieci. 13 października 2022, 24-31. <https://www.gridw.pl/pl/baza-wiedzy/od-odpadu-do-zasobu-zuzyty-sprzet-elektryczny-i-elektroniczny-w-ekonomii-cyrkularnej>. [dostęp 10 stycznia 2022]
- [5] Mihai F.C., Gnoni M.G., Meidiana C., Ezeah C., Elia V. **Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE): Flows, Quantities and Management, a Global Scenario.** Chapter 1 in Prasad M.N.V. and Vithanage, Meththika (Eds). *Electronic Waste Management and Treatment Technology 2019*. Elsevier Science & Technology Books. ISBN: 978-0-12-816591-1.
- [6] Dutta D., Panda R., Kumari A., Goel S., Jha M.K. **Sustainable Recycling Process for Metals Recovery from used Printed Circuit Boards (PCBs).** *Sustainable Materials and Technologies* 2018, 17, e00066.
- [7] Wang Q., Zhang B., Yu S., Xiong J., Yao Z., Hu B., Yan J. **Waste-Printed Circuit Board Recycling: Focusing on Preparing Polymer Composites and Geopolymers.** *ACS Omega* 2020, 5(29), 17850-17856. DOI: 10.1021/acsomega.0c01884.
- [8] Tomaszewski R. **Najistotniejsze czynniki warunkujące jakość i trwałość obwodów drukowanych.** Technika 2014. <https://elektronikab2b.pl/technika/23606-najistotniejsze-czynniki-warunkujace-jakosc-i-trwalosc-obwodow-drukowanych>. [dostęp 23 listopada 2021]

- [9] **Dyrektywa** Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/19/UE z dnia 4 lipca 2012 r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE). Dyrektywa 32012L0019.
- [10] **Ustawa** z dnia 11 września 2015 r. o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym. Tekst jednolity Dz.U. 2022, poz. 1622.
- [11] Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów. Dz. U. 2020, poz. 10.
- [12] Silvestre S., Salazar J., Marzo J., **Printed Circuit Board (PCB) Design Process and Fabrication**, MoVET Modernisation of VET through Collaboration with the Industry Czech Technical University of Prague Faculty of Electrical Engineering. [https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/134361/LM06\\_R\\_EN.pdf?sequence=1](https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/134361/LM06_R_EN.pdf?sequence=1) [dostęp 27 listopada 2021]
- [13] Szałatkiewicz J., **Metals Content in Printed Circuit Board Waste**. Pol. J. Environ. Stud. 2014, 23(6), 2365-2369.
- [14] **BEST Technology. Płytki z metalowym rdzeniem**. <https://www.bestpcb.com/pl/products-7848>. [dostęp 27 listopada 2021]
- [15] Veit H.M., Bernardes A.M. **Electronic Waste Recycling Techniques**. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. Springer International Publishing Switzerland 2015. ISBN 978-3-319-15713-9.
- [16] Caldas M., Correa M., Silvas F., Moraes V., Tenório J., Espinosa D. **Printed Circuit Board Recycling: Physicochemical and Economic Analysis of Metals**. Technol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, 2019, 16(4), 453-463, out./dez. 2019 <https://www.tecnologiammm.com.br/article/10.4322/2176-1523.20191748/pdf/tmm-16-4-453.pdf>.
- [17] Vasile C., Brebu M.A., Totolin M., Yanik J., Karayildirim T., Darie H. **Feedstock Recycling from the Printed Circuit Boards of Used Computers**. Energy Fuels 2008, 22, 1658-1665. [Google Scholar] [CrossRef]
- [18] Hino T., Agawa R., Moriya Y., Nishida M., Tsugita Y., Araki T. **Techniques to Separate Metal from Waste Printed Circuit Boards from Discarded Personal Computers**. J. Matter Cycles Waste Manag. 2009, 11, 42-54. [Google Scholar] [CrossRef]
- [19] Zhou G., Luo Z., Zhai, X., **Experimental Study on Metal Recycling from Waste PCB**. In Proceedings of the International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Chennai, India 5–7 September 2007, 155-162. [Google Scholar]

- [20] Hageluken Ch. **Metals Recovery from E-scrap in a Global Environment. Technical Capabilities, Challenges & Experience Gained.** Umicore PMR. In Proceedings of the 6th Session of OEWG Basel Convention, Geneva, Switzerland 7 September 2007.
- [21] Kim B., Lee J., Seo S., Park Y., Sohn H. **A Process for Extracting Precious Metals from Spent Printed Circuit Boards and Automobile Catalysts.** JOM 2004, 56, 55–58. [Google Scholar] [CrossRef]
- [22] Kogan V. **Process for the Recovery of Precious Metals Scrap by Means of Hydrometallurgical Technique.** Patent Application WO 6006/013568 A3, 9 February 2006. [Google Scholar]
- [23] Shuey S.A., Vildal E.E., Taylor P.R. **Pyrometallurgical Processing of Electronic Waste.** In Proceedings of the SME Annual Meeting, St. Louis, MO, USA 27–29 March 2006, 6-37. [Google Scholar]
- [24] Zhang S., Forssberg E. **Intelligent Liberation and Classification of Electronic Scrap.** Powder Technol. 1999, 105(1-3), 295-301. [Google Scholar] [CrossRef]
- [25] Iji M., Yokoyama S. **Recycling of Printed Wiring Boards with Mounted Electronic Components.** Inst. Electr. Electron. Eng. 1997, 23(3), 10-15.
- [26] Zhao Y., Wen X., Li B., Tao D. **Recovery of Copper from Waste Printed Circuit Boards.** Min. Metall. Explor. 2004, 21(2), 99-102.
- [27] Ogunniyi I.O., Vermaak M.K.G., Groot D.R. **Chemical Composition and Liberation Characterization of Printed Circuit Board Comminution Fines for Beneficiation Investigations.** Waste Manag. 2009, 29, 2140-2146.
- [28] Regel-Rosocka M. **Electronic Wastes.** Phys. Sci. Rev. 2018, 3, 121-156.
- [29] Chmiel M. **Porównanie programów do projektowania elektroniki.** <https://botland.com.pl/blog/porownanie-programow-do-projektowania-elektroniki/> [dostęp 11 listopada 2021]
- [30] Czechowski N. **Obwody drukowane.** Elektronika Praktyczna 10/2020.
- [31] **Czym są i do czego służą obwody drukowane?** <https://www.pkt.pl/artykul/czym-sa-i-do-czego-sluza-obwody-drukowane-8061> [dostęp 30 października 2021]
- [32] Czechowski N. **Projektowanie wielowarstwowych płytek drukowanych.** Elektronika Praktyczna 04/2021.
- [33] **Parametry technologiczne obwodów drukowanych w Techno-Service S.A.** [www.pcb-technoservice.eu](http://www.pcb-technoservice.eu) stan na 2019-01-23 [dostęp 23 listopada 2021]
- [34] Jaworowska M. **Z jakich materiałów wykonuje się elastyczne PCB?** <https://elektronikab2b.pl/technika/29537>. [dostęp 02 grudnia 2021]

- [35] Tomaszewski D. **Projektowanie elastycznych obwodów drukowanych.** <https://elektronikab2b.pl/technika/52566>. [dostęp 02 grudnia 2021]
- [36] **What is Rolled(RA) Copper Foil and How it Make.** <https://www.civen-inc.com/news>. [dostęp 01 grudnia 2021]
- [37] **Copper Foil Manufacturing.** <https://www.totalmateria.com>. [dostęp 01 grudnia 2021]
- [38] **Materiały do obwodów drukowanych.** <https://www.nanotech-elektronik.pl/index.php/pl/info/materialy>. [dostęp 12 grudnia 2021]
- [39] Nakahara H. **Top-50-pcb-companies-in-the-world.** <https://www.rocket-pcb.com/top-50-pcb-companies-in-the-world> [dostęp 20 listopada 2021]
- [40] Wang M. **Top PCB Manufactures in Europe – Everything You Need To Know in 2022.** <https://www.pcbmay.com/pcb-manufacturers-in-europe>, [dostęp 20 stycznia 2022]
- [41] **Printed Circuit Board Market.** <https://www.precedenceresearch.com> [dostęp 20 listopada 2021]
- [42] Bielański A. **Podstawy Chemii Nieorganicznej.** Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010, ISBN 978-83-01162801.
- [43] Lautenschlager K.H., Schroter W., Wanninger A. **Nowoczesne kompendium chemii.** Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007, ISBN 978-83-01-149062.
- [44] Jones L., Atkins P. **Chemia Ogólna.** Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012. ISBN 978-83-01-13810-3.
- [45] Schulze G.E.R. **Fizyka metali.** Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1982. ISBN 83-01-02477-1.
- [46] Pajdowski L. **Chemia Ogólna.** Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1981. ISBN 83-01-00555-6.
- [47] Gontarz Z., Górski A. **Jednopierwiastkowe struktury chemiczne.** Wydawnictwo Naukowo-Techniczne WNT, Warszawa 1998. ISBN 83-204-275-2.
- [48] Gałęcki J. **Preparatyka nieorganiczna.** Wydawnictwo Naukowo-Techniczne WNT, Warszawa 1964.
- [49] Cichosz P. **Odzyskiwanie złota i innych metali szlachetnych z elektroniki – jak, dlaczego i ile można zarobić?** <https://highlab.pl> [dostęp 01 kwietnia 2023]
- [50] Malkiewicz T. **Encyklopedia Techniki – Metalurgia.** Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1985.
- [51] **Historical Demand and Supply.** <https://www.gold.org/goldhub/data/gold-demand-by-country>. [dostęp 01 kwietnia 2023]

- [52] Amutha, D. and Laxmi, Muthu Maha, **Supply and Demand Trends of World Gold Reserves** (September 6, 2021). Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=3918424> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3918424>.
- [53] Skrzypek S., Przybyłowicz K. **Inżynieria metali i stopów**. Wydawnictwo AGH, Kraków 2012. ISBN 978-83-7464-397-9.
- [54] Wesołowski K. **Metaloznawstwo tom III**. Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa 1957.
- [55] Sienko J.M., Plane A.R. **Chemia Podstawy i zastosowania**. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne WNT, Warszawa 1992. ISBN 83-20427-42-8.
- [56] **World Silver Survey 2022**. <https://www.silverinstitute.org/wp-content/uploads/2022/04/World-Silver-Survey-2022.pdf> [dostęp 01 kwietnia 2023]
- [57] Kozłowska-Roman A., Oszczepalski S. **Miedź Srebro**. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2020. ISBN 978-83-66593-64-0.
- [58] Kurski K. **Miedź i jej stopy techniczne**. Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1967.
- [59] Dobrzański L.A. **Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo**. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne WNT, Warszawa 2002. ISBN 83-20427-93-2.
- [60] International Copper Study Group. **The World Copper Factbook 2020**. [https://copperalliance.org/wp/content/uploads/2021/01/2020\\_10\\_13\\_ICSG\\_Factbook\\_2020.pdf](https://copperalliance.org/wp/content/uploads/2021/01/2020_10_13_ICSG_Factbook_2020.pdf). [dostęp 12 grudnia 2021]
- [61] **Sustainable copper - copper life cycle**. <https://copperalliance.org/sustainable-copper/about-copper/copper-life-cycle/>. [dostęp 12 grudnia 2021]
- [62] **Total Copper Mine Production Worldwide from 2010 to 2022**. <https://www.statista.com/statistics/254839/copper-production-by-country/>. [dostęp 12 grudnia 2021]
- [63] **LBMA Precious Metal Prices**. [https://www.lbma.org.uk/prices-and-data/precious-metal-prices#](https://www.lbma.org.uk/prices-and-data/precious-metal-prices#/). [dostęp 03kwietnia-2023]
- [64] **LME Copper**. <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Copper#Trading+day+summary>. [dostęp 03-04-2023]
- [65] Kaya M. **Recovery of Metals and Nonmetals from Electronic Waste by Physical and Chemical Recycling Processes**. Waste Management November 2016, 57, 64-90. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>
- [66] Hadi P., Xu M., Lin C.S.K., Hui C.W., McKay G. **Waste Printed Circuit Board Recycling Techniques and Product Utilization**. Journal of Hazardous Materials 2015, 283, 234-243. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.032>
- [67] Luda M.P., **Recycling of Printed Circuit Boards**. Integrated Waste Management 2011, Volume II, 285-298.

- [68] Vermeşan H., Tiuc, A.E., Purcar M. **Advanced Recovery Techniques for Waste Materials from IT and Telecommunication Equipment Printed Circuit Boards**. Sustainability 2020, 12(1), 74. <https://doi.org/10.3390/su12010074>
- [69] Mori de Oliveira C., Bellopede R., Tori A., Marini P. **Study of Metal Recovery from Printed Circuit Boards by Physical-Mechanical Treatment Processes**. Mater. Proc. 2021, 5(1), 121. <https://doi.org/10.3390/materproc2021005121>
- [70] Kang K.D., Ilankoon I.M.S.K., Dushyantha N., Chong M.N. **Assessment of Pre-Treatment Techniques for Coarse Printed Circuit Boards (PCBs) Recycling**. Minerals 2021, 11(1), 1134. <https://doi.org/10.3390/min11101134>
- [71] Khaliq A., Rhamdhani M.A., Brooks G., Masood S. **Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective**. Resources 2014, 3(1), 152-179. <https://doi.org/10.3390/resources3010152>
- [72] Willner J., Fornalczyk A. **Złom elektroniczny jako źródło metali szlachetnych**. Przemysł Chemiczny 2012, 91/4, 517-522.
- [73] Kucharski M. **Recykling Metali Nieżelaznych**. Wydawnictwo AGH, Kraków 2010. ISBN 978-83-7464-323-8.
- [74] Jarosz P., Małecki S. **Sposób utylizacji złomu elektrotechnicznego i elektronicznego ZSEE w piecach szybowych dla odzysku metali, głównie miedzi i metali szlachetnych**. Patent nr. 217504 PL B1, udzielono 31.07.2014.
- [75] Traczewski W. **Zastosowanie procesów termicznych do utylizacji odpadów zawierających metale nieżelazne w połączeniu ze składnikami organicznymi**. Rudy Metale Nieżelazne 2009, R54, 69-75.
- [76] Hogg B., Nikolic S., Voigt P., Telford P. **ISASMELT™ Technology for Sulfide Smelting**. Extraction 2018. ISBN: 978-3-319-95021-1.
- [77] Łętowski F. **Podstawy hydrometalurgii**. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne WNT, Warszawa 1975.
- [78] Krupkova D. **Sposób odzyskiwania złota z wybrakowanych i zużytych płytek drukowanych**. Patent nr 142 656 PL, udzielono 1988-07-30.
- [79] Zakrzewski J. i inni. **Sposób odzyskiwania złota i niklu ze złomu i odpadów elektronicznych**. Patent PL 158889, B1, udzielono 30.10.1992.
- [80] Cyganowski P., Jermakowicz-Bartkowiak D. **Sposób zatężania złota na jonitach polimerowych typu rdzeń-otoczka z roztworów po ługowaniu odpadów elektronicznych**. Patent PL 237753, B1.
- [81] Rudnik E., Kleczyński J. **Anodowe roztwarzanie stopu z odpadów elektronicznych w roztworach kwasu solnego**. Rudy i Metale Nieżelazne Recykling 2015, R.6(6), 282-287.



- [82] Cayumil R., Ikram-Ul-Haq M., Khanna R., Saini R., Mukherjee P.S., Mishra B.K., Sahajwalla V. **High Temperature Investigations on Optimizing the Recovery of Copper from Waste Printed Circuit Boards**. Waste Management 2018, 73(10), 556-565. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.001> [Get rights and content](#).
- [83] Ghosh B., Ghosh M.K., Parhi P., Mukherjee P.S., Mishra B.K. **Waste Printed Circuit Boards Recycling: an Extensive Assessment of Current Status**. Journal of Cleaner Production 2015, 94, 5-19. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.024>
- [84] Havlik T., Petranikova M., Orac D., Miskufova A. **Hydrometallurgical Treatment of Used Printed Circuit Boards After Thermal Treatment**, 3rd Amireg International Conference Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Athens Greece 2009. 164-169.
- [85] Charasińska J., Hryniszyn A., Gorewoda T., Anyszkiewicz J., Kozłowicz S., Lewandowski D. **Zbadanie możliwości oznaczania zawartości bromu w wybranych materiałach z procesu przerobu złomu elektronicznego na drodze pirometalurgicznej**. Sprawozdanie IMN nr 7137/13, 2013, kod pracy 1383022.
- [86] Mikłasz W., Czaplicka M., Kozłowski J., Lewandowski D. **Pilotowa próba przetopu frakcji metalicznych uzyskanych ze złomu zespolonego i odpadów elektronicznych**. Projekt kluczowy nr POIG.01.03.01-24-019/08. Sprawozdanie 7265/14, 2014, kod pracy 432 3742.
- [87] Lewandowski D., Charasińska J., Kozłowicz S., Mikłasz W., Kozłowski J. **Badanie procesu przetwarzania odpadów elektronicznych metodą pirolizy niskotemperaturowej**. Sprawozdanie IMN nr 7282/14, 2014, kod pracy 1323123.
- [88] Mikłasz W., Lewandowski D., Kozłowski J. **Opracowanie technologii produkcji stopów wstępnych z wykorzystaniem frakcji metalicznych uzyskanych z recyklingu złomów zespolonych ZSEE**. Sprawozdanie 7363/15, 2015, kod pracy 032 2005004.
- [89] Grzegorzczak M., Lewandowski D., Hryniszyn A., Charasińska J., Knapik M. **Opracowanie metody kupelacyjnej oznaczania zawartości metali szlachetnych w próbkach złomu elektronicznego**. Sprawozdanie IMN 7658/17, 2017, kod pracy 0352015006.
- [90] Gorewoda T., Anyszkiewicz J., Grzegorz B., Lewandowski D. i inni. **New Generation Urban Mining – Automated Disassembly, Separation and Recovery of Valuable Materials from Electronic Equipment**. Projekt Horizon 2020. Sprawozdanie IMN 7717/ADIR/680449/I/18.
- [91] Madej P., Lewandowski D., Sak T., Myćka Ł., Korytka Ł. i inni. **Opracowanie metodyki kompleksowego przetwarzania złomów elektronicznych zawierających zróżnicowaną zawartość Cu w tym złomów PCB w piecu typu TSL**. Sprawozdanie Ł-IMN nr 8094/2021, 2021, kod pracy 1326016000.

- [92] Lewandowski D., Mikłasz W., Bogacka M. **Metody zagospodarowania płyt obwodów drukowanych wraz z propozycją sposobu ich przetworzenia w warunkach technologicznych firmy Fenix Metals.** Sprawozdanie Łukasiewicz IMN nr 8368/2023, 2023, kod pracy 1326010003.
- [93] Lewandowski D., Grzegorzczak M., Potempa M., Gawliczek M., Hrynyszyn A. **Kupelacja jako sposób oznaczania zawartości metali szlachetnych w próbkach złomów płyt obwodów drukowanych.** Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki 2017, Gliwice 2018, 161-172. ISBN 978-83-950087-0-2.
- [94] PN-ISO 8213:1999 - wersja polska, **Produkty chemiczne stosowane w przemyśle -- Pobieranie próbek -- Stałe produkty chemiczne o rozdrobnieniu od proszków do brył.**
- [95] PN-EN 932-2 **Badanie podstawowych właściwości kruszyw. Metody pomniejszania próbek laboratoryjnych**
- [96] PN-EN 933-3:2012 - wersja angielska, **Badania geometrycznych właściwości kruszyw -- Część 3: Oznaczanie kształtu ziaren za pomocą wskaźnika płaskości.**
- [97] PN-EN 1097-3:2000 - wersja polska **Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw -- Oznaczanie gęstości nasypowej i jamistości**
- [98] ASTM E11-20 **Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves.**
- [99] Łuszczkiewicz A. **Wzbogacanie grawitacyjne w płytkim strumieniu wody (stół koncentracyjny). Wzbogacanie minerałów ciężkich na stole koncentracyjnym.** Założenia do Ćwiczeń Laboratorium z Przeróbki Kopalni 2-Technologie przeróbki surowców mineralnych. Politechnika Wrocławska. Wrocław 2002. <https://docplayer.pl/14973568-Cwiczenie-wzbogacanie-grawitacyjne-w-plytkim-strumieniu-wody-stol-koncentracyjny-wzbogacanie-mineralow-ciezkich-na-stole-koncentracyjnym.html> [dostęp 20 04 2021]
- [100] Laskowski J., Łuszczkiewicz A. **Przeróbka kopalni. Wzbogacanie surowców mineralnych.** Skrypt Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1989.
- [101] **Cennik odpadowych płyt obwodów drukowanych w skupie** <https://edelmet.com.pl/cennik/>. [dostęp 10 kwiecień 2023]
- [102] PN-EN ISO 21663: 2021-06. **Stałe paliwa wtórne -- Metody instrumentalne oznaczania zawartości węgla (C), wodoru (H), azotu (N) i siarki (S).**
- [103] PN-ISO 351 1999. **Paliwa stałe -- Oznaczanie zawartości siarki całkowitej -- Metoda spalania w wysokiej temperaturze.**
- [104] PN-ISO 587: 2000. **Paliwa stałe -- Oznaczanie zawartości chloru z zastosowaniem mieszaniny Eschki.**
- [105] PN-ISO 1171: 2002. **Paliwa stałe -- Oznaczanie popiołu.**

- [106] PN-ISO 562: 2000 - wycofana, **Węgiel kamienny i koks -- Oznaczenie zawartości części lotnych.**
- [107] PN-ISO 1928:2020-05. **Paliwa stałe -- Oznaczenie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej.**
- [108] PN-ISO 589: 2006. **Węgiel kamienny -- Oznaczenie wilgoci całkowitej.**
- [109] PN-ISO 11722: 2009. **Paliwa stałe -- Węgiel kamienny -- Oznaczenie wilgoci w próbce do analizy ogólnej metodą suszenia w azocie.**
- [110] Czop M., Kajda-Szcześniak M. **Ocena podstawowych właściwości paliwowych odpadów remontowo-budowlanych z sektora komunalnego.** Rocznik Ochrona Środowiska 2013, Tom 15, 1426-1440.
- [111] Porowski R. **Analiza metod określania ciepła spalania i wartości opałowej paliw.** Zeszyty Naukowe SGSP 2016, nr 59/3/2016.
- [112] Labus M. **Zastosowanie metod termicznych TG/DSC do celów prospekcji naftowej.** Nafta-Gaz 2019, nr 1, 3-9. DOI: 10.18668/NG.2019.01.01.
- [113] Zimowski S., Wiązania G. **Oznaczenie cech wytrzymałościowych w strukturze tworzyw sztucznych wzmocnionych włóknami.** Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki Katedra Projektowania i Eksploatacji Maszyn, Kraków 2021/22. [http://www.kkiem.agh.edu.pl/sites/all/PNOM/B2-015\\_Oznaczenie\\_cech\\_wytrzymalosciowych\\_kompozytow.pdf](http://www.kkiem.agh.edu.pl/sites/all/PNOM/B2-015_Oznaczenie_cech_wytrzymalosciowych_kompozytow.pdf) [dostęp 15 03 2020]
- [114] PN-EN ISO 179-2: 2020-12. **Tworzywa sztuczne -- Oznaczenie udarności metodą Charpy'ego -- Część 2: Instrumentalne badanie udarności.**
- [115] Certificate of analysis ERM®-EZ505, European Reference Materials, BAM Berlin Department Analytical Chemistry and Inorganic Chemical Analysis. [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-special-materials/erm\\_ez505e.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-special-materials/erm_ez505e.pdf?__blob=publicationFile) [dostęp 15 04 2018]
- [116] Szczepaniak W. **Metody instrumentalne w analizie chemicznej.** Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012, ISBN 978-83-01-14210-0
- [117] Maj-Żurawska M., Pyrzańska K., Wagner B., Palińska-Saadi A. **Współczesna chemia analityczna,** Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2022, ISBN 978-83-01-21936-9
- [118] Evans Hywel E., Foulkes E. Mike, **Chemia analityczna podejście praktyczne** Wydawnictwo Naukowe PWN 2020, ISBN 978-83-01-21039-7
- [119] Atkins P., Jones L., Laverman L., **Chemia Ogólna,** Wydawnictwo Naukowe PWN 2020, ISBN 978-83-01-21427-2
- [120] PN-EN 13657:2006 **Charakteryzowanie odpadów – Roztworzenie do dalszego oznaczenia części pierwiastków rozpuszczalnych w wodzie królewskiej.**

- [121] PN-EN IEC 62321-2:2022-05 **Oznaczanie wybranych substancji w wyrobach elektrotechnicznych -- Część 2: Demontaż, rozbiórka i mechaniczne przygotowanie próbki.**
- [122] Korol J., Burchart-Korol D. **Energooszczędny sposób przygotowywania materiałów odpadowych do recyklingu**, Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko 1/2010
- [123] Nadziakiwicz J. **Procesy termiczne w utylizacji odpadów**, Wydawnictwo Politechnika Śląska, Gliwice 2012
- [124] Jaworski T., **Przegląd możliwości produktowych procesu pirolizy odpadów**, Monografia- Wybrane zagadnienia procesów energetycznego wykorzystania i termicznego unieszkodliwiania odpadów, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów Wydawnictwo Politechnika Śląska, Gliwice 2015, ISBN 978-83-930232-8-8
- [125] Wandrasz Janusz W., Biegańska J. **Odpady niebezpieczne podstawy teoretyczne** Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003, ISBN 83-7335-074 -8
- [126] Stelmach S. **Piroliza odpadów jako element gospodarki o obiegu zamkniętym**, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 2019, ISBN 978-83-7880-604-2
- [127] Nadziakiewicz J., **Spalanie stałych substancji odpadowych**, Wydawnictwo Gnome, Katowice 2001, ISBN 83-87819-56-5
- [128] Szczepaniak W, **Fracjonowanie metali w procesach termicznego przetwarzania biomasy i stałych odpadów komunalnych**, Zakład Narodowy Ossolińskich Wrocław, 2005 ISBN 83-04-04819-1
- [129] Kozłowski J., Mikłasz W., Lewandowski D. **Sposób przerobu odpadów ZSEE poprzez pirolizę niskotemperaturową**, Pl 230826 B1, udzielono 31.12.2018
- [130] Drzymała J. **Podstawy mineralurgii**, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2009, ISBN 978-83-7493-467-1
- [131] Kozłowski J; Mikłasz W, Lewandowski D, Czyżyk H; **Rozdrabnianie złomu zespolonego z wybranych grup odpadów elektrycznych i elektronicznych w celu otrzymania granulatów polimetalicznych przydatnych do procesów separacji**, Nowe technologie oraz nowe konstrukcje maszyn oraz nowe konstrukcje maszyn i urządzeń do wzbogacania i metalurgicznego przerobu surowców mineralnych, Gliwice 2013 ISBN 978-83-938792-0-5
- [132] Kozłowski J; Mikłasz W, Lewandowski D, Czyżyk H; **Wydzielenie metali z granulatów polimetalicznych, otrzymanych po rozdrobnieniu odpadów sprzętu elektrycznego i elektronicznego**, Nowe technologie oraz nowe konstrukcje maszyn oraz nowe konstrukcje maszyn i urządzeń do wzbogacania i metalurgicznego przerobu surowców mineralnych, Gliwice 2013 ISBN 978-83-938792-0-5

## Spis rysunków

Rys. 1.1. Ilości odpadów ZSEE wygenerowana na świecie od roku 2019 w perspektywie do roku 2030. [2].	10
Rys. 1.2. Ilość odpadów wygenerowanych w 2019 roku z podziałem na poszczególne kontynenty w mln [Mg] i procentach. [2].	11
Rys. 1.3. Udział państw europejskich w sprzedaży sprzętu elektrycznego i elektronicznego w 2019 roku w [%] [3].	12
Rys. 1.4. Udział państw europejskich w zbiórce ZSEE w 2019 roku w [%] [3].	12
Rys. 1.5. Ilość wprowadzanego nowego sprzętu i zebranego ZSEE w Polsce na przestrzeni lat 2007-2022 [4].	13
Rys. 2.1. Ilość powstających WPCB na świecie od roku 2019 w perspektywie do roku 2030. Wyliczenia i opracowanie własne na podstawie [2].	14
Rys. 2.2. Udział poszczególnych składników (ceramika, polimery i metal) w różnych odpadowych płytach obwodów drukowanych. [16].	18
Rys. 2.3. Budowa typowej płytki drukowanej jedno- (u góry) i dwuwarstwowej (na dole) [30].	20
Rys.2.4. Czterowarstwowa płytka drukowana w przekroju: a) Typ 3, b) Typ 4, zgodnie z IPC 222 [32].	21
Rys. 2.5. Budowa obwodów 4- (a), 6- (b) i 8-warstwowych (c).	21
Przedstawione zostały przekroje warstw, parametry przykładowych rdzeni oraz prepregów, a także przykładowe grubości folii miedzianych poszczególnych warstw przewodzących [33].	21
Rys. 2.6. Główne warstwy elastycznej PCB [34].	22
Rys. 2.7. Różne rodzaje płytek sztywno-giętkich.	22
Rys. 2.8. Schemat produkcji folii Cu w procesie elektrochemicznym (electrodeposited) [37].	23
Rys. 2.9. Schemat etapowego procesu produkcji folii Cu (rolled) [37].	23
Rys. 2.10. Schematyczna budowa laminatu z metalowym rdzeniem. Płytki drukowane dla diod LED z rdzeniem aluminiowym [16].	24
Rys. 2.11. Wartość rynku nowych płyt PCB w mld dolarów na przestrzeni lat 2021 – 2030.	27

Opracowanie własne na podstawie [41].	<b>27</b>
Rys. 3.1. Wykres zużycia złota w czterech głównych dziedzinach w latach 2010 – 2022 [51].	<b>29</b>
Rys. 3.2. Wykres zużycia złota do celów technologicznych w latach 2010 – 2022 [51, 52].	<b>30</b>
Złotą linią zaznaczona cena złota na przestrzeni lat 2010 – 2022 wg LBMA.	<b>30</b>
Rys. 3.4. Produkcja miedzi w mln [Mg] na przestrzeni lat 2010 – 2022 [62]	<b>34</b>
Rys. 6.1. Gilotyina ręczna	<b>42</b>
Rys. 6.2. Rozdrabniacz nożowy Moco AZ5F widok ogólny	<b>43</b>
Rys. 6.3. Rozdrabniacz nożowy Moco AZ5F widok z góry na noże tnące oraz od dołu na sito separujące	<b>43</b>
Rys 6.4. Separator elektrodynamiczny Cogelme	<b>44</b>
Rys 6.5. Schemat rozdziału frakcji separatora elektrodynamicznego Cogelme	<b>44</b>
Rys. 6.6. Uniwersalny dzielnik próbek DP firmy Multiserw	<b>45</b>
Rys. 6.7. Cylinder 1 dm <sup>3</sup> do pomiaru gęstości nasypowej i jamistości.	<b>45</b>
Rys. 6.8. Wstrząsarka laboratoryjna LPzE-2e	<b>46</b>
Rys. 6.9. Młyn Retsch SM 300	<b>46</b>
Rys. 6.10. Młyn tarczowo-wibracyjny Fritsch pulverisette 9 z zestawem dysków mielących	<b>47</b>
Rys. 6.11. Zestaw dysków mielących młyna tarczowo-wibracyjnego Fritsch pulverisette 9	<b>47</b>
Rys. 6.12. Mobilna stacja przesiewania SP50 IPRO – rzut z boku i z góry oraz widok ogólny na zespół nadawy i system separujący	<b>48</b>
Rys. 6.13. Odciąg pyłów – typ FT 100 SF	<b>49</b>
Rys. 6.14. Ogólny widok pieca do pirolizy z systemem kontrolno- pomiarowym DL1 (Zakład Hutnictwa Łukasiewicz – IMN).	<b>50</b>
Rys. 6.15. Schemat układu pomiarowo-kontrolnego pieca do pirolizy niskotemperaturowej DL1 (Zakład Hutnictwa Łukasiewicz – IMN).	<b>51</b>
Rys. 6.16. Rozkład temperatur tył i lewa ściana pieca, początek procesu grzania	<b>53</b>

Rys. 6.17. Rozkład temperatur tyłu pieca i lewa ściana – piec po 60 minutach pracy.	53
Rys. 6.18. Rozkład temperatur tylnej ściany z układem odlotowym – po 60 minutach grzania (zbliżenie strefy).	53
Rys. 6.19. Rozkład temperatur przód pieca – strefa załadownicza po 120 minutach grzania.	54
Rys.6.20. Temperatura prawej ściany – po 120 minutach.	54
Rys. 6.21. Rozkład temperatur tyłu pieca – po 120 minutach procesu.	54
Rys.6.22. Strefa odlotowa gazów pizolitycznych – pomiar ciągły 120 min.	55
Rys. 6.23. Ściana boczna lewa – pomiar ciągły 120 min.	55
Rys. 6.24. Stanowisko badania ubytku masy w czasie DL2.	58
Rys. 6.25. Schemat stanowiska do analiz ubytku masy DL2 w Pracowni Surowców Wtórnych Zakładu Hutnictwa Łukasiewicz – IMN w Gliwicach.	59
Rys 6.26. Widok ogólny stołu wodnego MW-1	60
Rys 6.27. Ruch cząstek separowanych na stole wodnym oraz wachlarzowy rozkład smug poszczególnych produktów procesu [99].	60
Rys. 7.1. Widok ogólny WPCB K 1.	61
Rys. 7.2. WPCB K1 z lewej Intel VA – 503A i FIC AM 35; rok produkcji płyt 2002.	62
Rys. 7.3. WPCB K1 z lewej MSI KT4AV-L i AsRock K7VT4A Pro; rok produkcji płyt 2004.	62
Rys. 8.1. Widok ogólny termogramu WPCB K1 (450°C)	66
Rys. 8.2. Termogram WPCB K1 (450°C) z zaznaczonymi temperaturami maksimum pochodnych, spadków masy, wartości entalpii.	67
Rys. 8.3. Widok ogólny termogramu WPCB K1 (600°C)	67
Rys. 8.4. Termogram WPCB K1 (600°C) z zaznaczonymi temperaturami maksimum pochodnych, spadków masy, wartości entalpii.	68
Rys. 8.5. Widok ogólny termogramu WPCB T1 (450°C)	68
Rys. 8.6. Termogram WPCB T1 (450°C) z zaznaczonymi temperaturami maksimum pochodnych, spadków masy, wartości entalpii	69

Rys. 8.7. Widok ogólny termogramu WPCB T1 (600°C)	69
Rys. 8.8. Termogram WPCB T1 (600°C) z zaznaczonymi temperaturami maksimum pochodnych, spadków masy, wartości entalpii	70
Rys. 8.9. Wykres ubytku masy próbki WPCB K1, zakres temperaturowy 23 – 600°C	72
Rys. 8.11. Widok ogólny na młot udarnościowy PS 30 firmy Fritz Heckert oraz schemat działania młota udarnościowego	75
8.12. Możliwe ułożenia próbki podczas prób udarnościowych. Dla próbek WPCB ułożenie płaszczyznowe -prostokątne.	76
Rys. 8.13. Schemat położenia próbki (przed próbą) z zaznaczonym miejscem uderzenia młota	76
Rys. 9.1. Schemat procesu przygotowania próbek średnich WPCB K1-T i WPCB K1-M	87
Rys. 9.2. Schemat rozdziału próbki WPCB K1 na dwie próbki średnie WPCB K1-T i WPCB K1-M	88
WPCB K1-T i WPCB K1-M	89
Rys.9.4 Zapis graficzny rozdziału ziarnowego próbki WPCB K1-T	90
Rys.9.5 Zapis graficzny rozdziału ziarnowego próbki WPCB K1-M	91
Rys. 9.6 Widok ogólny na próbki analityczne WPCB K1-T i WPCB K1-M.	91
Rys. 9.7 Schemat procesu przygotowania próbek średnich WPCB T1-T i WPCB T1-M	95
Rys. 9.8 Widok ogólny WPCB T1 przed procesem dzielenia	96
Rys. 9.9 Widok końcowej frakcji magnetycznej WPCB T1	96
Rys.9.11 Zapis graficzny rozdziału ziarnowego próbki WPCB T1-T	98
Rys.9.12 Zapis graficzny rozdziału ziarnowego próbki WPCB T1-M	99
Rys 10.1 Graficzny zapis parametrów procesowych (temperatury i stężenie gazów) próby 1 (WPCB K1). Temperatura procesu 450°C.	105
Rys. 10.2 Graficzny zapis parametrów procesowych (temperatury i stężenie gazów) próby 3 (WPCB K1). Temperatura procesu 600°C.	106
Rys. 10.3 Materiał próby 7 przed i po procesie pirolizy w temperaturze 650°C	107
Rys. 10.4 Graficzny zapis parametrów procesowych (temperatury i stężenie gazów) próby 5 (WPCB T1). Temperatura procesu 450°C.	109



Rys.10.5 Graficzny zapis parametrów procesowych (temperatury i stężenie gazów) próby 7 (WPCB T1). Temperatura procesu 600°C.

110

## Spis tabel

Tabela 2.1. Nazwy grup sprzętu i przykładowy sprzęt zgodnie art. 5 i załącznikiem do ustawy o ZSEE	15
Tabela 2.2. Pierwiastki metaliczne, ceramika i tworzywa sztuczne zawarte w odpadowych płytach obwodów drukowanych	18
Tabela 2.3. Podstawowe rodzaje i parametry materiałów stosowanych do produkcji laminatów obwodów drukowanych [38]	25
Tabela 3.1. Miedziowce [42-44, 46, 47]	28
Tabela 3.2. Zużycie złota w [Mg] różnych grup technologicznych w latach 2021 – 2022 [51].	31
Tabela 3.3. Teoretyczny podział całego wydobytego złota na dziedziny [51]	31
Tabela 3.4. Podaż złota ze źródeł pierwotnych i wtórnych w latach 2021 i 2022 [51]	31
Tabela 3.5. Światowa podaż i pobyt na srebro w latach 2013 – 2022 w milionach uncji [56]	33
Tabela 3.6. Cena złota w dolarach i uncjach w dniu 03-04-2023 [63]	35
Tabela 3.7. Cena srebra w dolarach i złotych w dniu 03-04-2023 [63]	35
Tabela 3.8. Cena miedzi w dolarach i złotych w dniu 03-04-2023 [64]	35
Tabela 4.1. Zestawienie wybranych pirometalurgicznych metod odzyskiwania metali z elektroodpadów w tym WPCB [71, 76]	38
Tabela 6.1. Rozkład temperatur tył pieca strefa odlotowa frakcji gazowej – w czasie 120 minut procesu; zapis co 4 minuty.	56
Tabela 6.2. Rozkład temperatur ściana boczna lewa w czasie 120 minut procesu; zapis co 4 minuty.	57
Tabela 7.1. Udział masowy i procentowy WPCB T1 w telefonie	63
Tabela 7.2. Określenie wartości materiału badawczego WPCB K1 i WPCB T1 wg cen skupu na kwiecień 2023	63
Tabela 8.1. Charakterystyka podstawowych właściwości paliwowych WPCB K1	64
Tabela 8.2. Charakterystyka podstawowych właściwości paliwowych WPCB T1	65
Tabela 8.3. Podstawowe parametry procesu TG-DSC WPCB K1 i WPCB T1	70
Tabela 8.4. Ubytek masy WPCB K1 i WPCB T1 w zakresie temperatur 100 – 600°C	73
Tabela 8.5. Porównanie masy próbek, zakresów temperaturowych i odcinków ubytku masy dla TG/DSC i DL2	74
Tabela 8.6. Zestawienie wyników prób udarnośći metodą Charpy’ego WPCB K1 i WPCB T1 dla temperatur 21°C i -195,8°C	77
Tabela 8.7. Ułamki masowe i niepewność certyfikowanego materiału odniesienia ERM®-EZ505	78
Tabela 8.8. Warunki pracy spektrometrów podczas oznaczania miedzi	79
Tabela 8.9. Warunki pracy spektrometrów podczas oznaczania srebra	81
Tabela 8.10. Warunki pracy spektrometrów podczas oznaczania złota	82
Tabela 8.11. Potencjalne interferencje spektralne dla matrycy złomu elektronicznego w środowisku kwasu solnego i azotowego	84

Tabela 8.12. Parametry pomiarowe spektrometru ICP-MS NexION 300d	<b>84</b>
Tabela 9.1. Masa frakcji niemagnetycznej w procesie głównym oraz straty procesowe	<b>88</b>
Tabela 9.2. Masa próbek średnich WPCB K1-T i WPCB K1 -M	<b>88</b>
Tabela 9.3 . Gęstość nasypowa w stanie luźnym WPCB K1-T	<b>89</b>
Tabela 9.4 . Gęstość nasypowa w stanie luźnym WPCB K1-M	<b>89</b>
Tabela 9.5 Podział materiału WPCB K1-T na klasy ziarnowe	<b>90</b>
Tabela 9.6 Podział materiału WPCB K1-M na klasy ziarnowe	<b>90</b>
Tabela 9.7 Analiza półilościowa WD XRF próbek średnich WPCB K1-T i WPCB K1-M	<b>92</b>
Tabela 9.8 Wyniki oznaczania miedzi [%] metodą wolumetryczną w próbkach średnich płyt komputerowych WPCB - (WPCB K1-T i WPCB K1-M)	<b>92</b>
Tabela 9.9 Wyniki oznaczania miedzi (%) techniką F-AAS w WPCB K1-T i WPCB K1-M	<b>92</b>
Tabela 9.10 Wyniki oznaczania srebra (%) metoda F-AAS w WPCB K1-T i WPCB K1-M	<b>93</b>
Tabela 9.11 Porównanie wyników oznaczania złota (mg/kg) techniką F-AAS w WPCB K1-T i WPCB K1-M	<b>93</b>
Tabela 9.12 Porównanie wyników oznaczania złota (mg/kg) techniką ICP-MS w WPCB K1-T i WPCB K1-M	<b>93</b>
Tabela 9.13 Masa frakcji niemagnetycznej w procesie głównym oraz straty procesowe	<b>96</b>
Tabela 9.14 Masa próbek średnich WPCB T1-T i WPCB T1-M	<b>96</b>
Tabela 9.15 Gęstość nasypowa w stanie luźnym WPCB T1-T	<b>97</b>
Tabela 9.16 Gęstość nasypowa w stanie luźnym WPCB T1-M	<b>97</b>
Tabela 9.17 Podział materiału WPCB T1-T na klasy ziarnowe	<b>98</b>
Tabela 9.18 Podział materiału WPCB T1-M na klasy ziarnowe	<b>98</b>
Tabela 9.19 Analiza półilościowa WD XRF próbek średnich WPCB T1-T i WPCB T1-M	<b>99</b>
Tabela 9.20 Wyniki oznaczania miedzi [%] metodą wolumetryczną w próbkach średnich płyt telefonicznych WPCB - (WPCB T1-T i WPCB T1-M)	<b>100</b>
Tabela 9.21 Wyniki oznaczania miedzi (%) techniką F-AAS w WPCB T1-T i WPCB T1-M	<b>100</b>
Tabela 9.22 Wyniki oznaczania srebra (%) metoda F-AAS w WPCB T1-T i WPCB T1-M	<b>100</b>
Tabela 9.23 Porównanie wyników oznaczania złota (mg/kg) techniką F-AAS w WPCB T1-T i WPCB T1-M	<b>100</b>
Tabela 9.24 Porównanie wyników oznaczania złota (mg/kg) techniką ICP-MS w WPCB T1-T i WPCB T1-M	<b>100</b>
Tabela 9.25 Wartość miedziowców według różnych metod analitycznych w próbce średniej WPCB K1-T w przeliczeniu na 1 Mg	<b>101</b>
Tabela 9.26 Wartość miedziowców według różnych metod analitycznych w próbce średniej WPCB K1-M w przeliczeniu na 1 Mg	<b>101</b>
Tabela 9.27 Wartość miedziowców według różnych metod analitycznych w próbce średniej WPCB T1-T w przeliczeniu na 1 Mg	<b>102</b>

Tabela 9.28 Wartość miedziowców według różnych metod analitycznych w próbce średniej WPCB T1-M w przeliczeniu na 1 Mg	<b>102</b>
Tabela 10.1 Parametry procesu pirolizy odpadowych płyt obwodów drukowanych z komputerów stacjonarnych WPCB K1 T (próby 1-4)	<b>104</b>
Tabela 10.2 Parametry procesu pirolizy materiału z płyt komputerowych WPCB T1	<b>106</b>
Tabela 10.3 Próbka średnia WPCB K1-T i karbonizaty prób 1-4 - <b>zawartość Au</b> [g/Mg], cena [zł/g], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].	<b>112</b>
Tabela 10.4 Próbka średnia WPCB K1 -T i karbonizaty prób 1-4 - <b>zawartość Ag</b> [g/Mg], cena [zł/g], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].	<b>112</b>
Tabela 10.5 Próbka średnia WPCB K1 -T i karbonizaty prób 1-4 - <b>zawartość Cu</b> [kg/Mg], cena [zł/kg], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].	<b>112</b>
Tabela 10.6 Próbka średnia WPCB T1 -T i karbonizaty prób 5-8 - <b>zawartość Au</b> [g/Mg], cena [zł/g], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].	<b>113</b>
Tabela 10.7 Próbka średnia WPCB T1 -T i karbonizaty prób 5-8 - <b>zawartość Ag</b> [g/Mg], cena [zł/g], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].	<b>113</b>
Tabela 10.8 Próbka średnia WPCB T1 -T i karbonizaty prób 5-8 - <b>zawartość Cu</b> [g/Mg], cena [zł/g], wartość w przeliczeniu na 1 [Mg], zmiana wartości w stosunku do próbki średniej [zł] oraz wzrost wartości [%].	<b>113</b>
Tabela 11.1 Plan badań wraz z określeniem parametrów pracy stołu wodnego SwP 1-0,5 dla próbki WPCB K1-M	<b>115</b>
Tabela 11.2 Plan badań wraz z określeniem parametrów pracy stołu wodnego SwP 1-0,5 dla próbki WPCB T1-M	<b>115</b>
Tabela 11.3. Gęstość nasypowa w stanie luźnym po mieleniu WPCB K1-M do frakcji < 2 mm	<b>116</b>
Tabela 11.4 . Gęstość nasypowa w stanie luźnym po mieleniu WPCB K1-M do frakcji < 1 mm	<b>116</b>
Tabela 11.5 . Gęstość nasypowa w stanie luźnym po mieleniu WPCB T1-M do frakcji < 2 mm	<b>116</b>
Tabela 11.6 . Gęstość nasypowa w stanie luźnym po mieleniu WPCB T1-M do frakcji < 1 mm	<b>116</b>
Tabela 11.7 Analiza sitowa frakcji WPCB K1-M < 2mm	<b>117</b>

Tabela 11.8 Analiza sitowa frakcji WPCB K1-M < 1mm	<b>117</b>
Tabela 11.9 Analiza sitowa frakcji WPCB T1-M < 2 mm	<b>117</b>
Tabela 11.10 Analiza sitowa frakcji WPCB T1-M <1 mm	<b>117</b>
Tabela 11.11 Zmiana zawartości Au po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5- próby 1-8 WPCB K1 -M	<b>119</b>
Tabela 11.12 Zmiana zawartości Au po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5- próby 9-16 WPCB T1 -M	<b>120</b>
Tabela 11.13 Zmiana zawartości Ag po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5- próby 1-8 WPCB K1 -M	<b>121</b>
Tabela 11.14 Zmiana zawartości Ag po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5- próby 9-16 WPCB T1 -M	<b>122</b>
Tabela 11.15 Zmiana zawartości Cu po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5 próby 1-8 WPCB K1 -M	<b>123</b>
Tabela 11.16 Zmiana zawartości Cu po koncentracji na stole wodnym SwP 1-0,5- próby 9-16 WPCB T1 -M	<b>124</b>
Tabela 12.1 Wyniki zawartości Au w próbkach początkowych porównane z najwyższymi zawartościami w próbie termicznej (karbonizaty) i mechanicznej koncentracja na stole wodnym SwP 1-0,5	<b>125</b>
Tabela 12.2 Wyniki zawartości Ag w próbkach początkowych porównane z najwyższymi zawartościami w próbie termicznej (karbonizaty) i mechanicznej koncentracja na stole wodnym SwP 1-0,5	<b>126</b>
Tabela 12.3 Wyniki zawartości Cu w próbkach początkowych porównane z najwyższymi zawartościami w próbie termicznej (karbonizaty) i mechanicznej koncentracja na stole wodnym SwP 1-0,5	<b>127</b>
Tabela 13.1 Zalety i wady procesu termicznego i mechanicznego w zakresie zagospodarowania WPCB	<b>130</b>