



POLITECHNIKA ŚLĄSKA

Wydział Inżynierii Materiałowej i Cyfryzacji Przemysłu

Katedra Inżynierii Produkcji

ROZPRAWA DOKTORSKA

**BADANIA ODZYSKU METALI Z WYBRANYCH ŻUŻLI
METALURGICZNYCH Z WYKORZYSTANIEM PŁYTEK OBWODÓW
DRUKOWANYCH JAKO REDUKTORA**

mgr inż. Łukasz Kortyka

Promotor:

prof. dr hab. inż. Jerzy Łabaj

Opiekun pomocniczy ze strony Przedsiębiorstwa:

dr inż. Piotr Madej

Gliwice, 2026

PODZIĘKOWANIA

Realizacja tak wymagającego projektu, jakim jest rozprawa doktorska, była zadaniem niezwykle trudnym. Jego ukończenie nie byłoby możliwe bez wsparcia otaczających mnie osób. W tym miejscu pragnę serdecznie podziękować wszystkim, którzy wsparli mnie w pokonywaniu tej drogi.

Przede wszystkim chciałbym podziękować:

*Mojemu Promotorowi **Panu prof. dr. hab. inż. Jerzemu Łabajowi** – za nieocenione wsparcie merytoryczne, cenne wskazówki udzielane na każdym etapie realizacji niniejszej pracy, za poświęcony czas, życzliwość oraz wszelkie uwagi, które miały kluczowy wpływ na ostateczny kształt niniejszej rozprawy doktorskiej.*

*Mojemu Opiekunowi pomocniczemu ze strony Łukasiewicz – IMN **Panu dr inż. Piotrowi Madejowi** – za konstruktywne sugestie, motywację do podjęcia pracy oraz pomoc okazywaną w trakcie realizowanych badań – zarówno merytoryczną, jak i praktyczną.*

*Podziękowania kieruję także do **Pana prof. dr. hab. inż. Leszka Blachy** za okazaną pomoc, wsparcie merytoryczne oraz wszelkie uwagi i sugestie, które odegrały istotną rolę w procesie przygotowywania niniejszej rozprawy.*

*Pragnę wyrazić podziękowania **Pani dr inż. Barbarze Juszczyk**, Dyrektor Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych, za umożliwienie realizacji doktoratu wdrożeniowego oraz stworzenie warunków sprzyjających prowadzeniu realizowanych badań naukowych oraz zadań wdrożeniowych.*

*Dziękuję wszystkim **Pracownikom** Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych za stworzenie przyjaznego środowiska naukowego oraz za wsparcie organizacyjne i merytoryczne. Szczególne podziękowania składam Dyrektorowi Centrum Hutnictwa **Panu mgr inż. Grzegorzowi Krawcowi** oraz wszystkim **Koleżankom i Kolegom** z Centrum za inspirujące dyskusje, wymianę doświadczeń oraz życzliwą pomoc.*

Podziękowania składam także wszystkim **Pracownikom** Wydziału Inżynierii Materiałowej i Cyfryzacji Przemysłu Politechniki Śląskiej, w szczególności **Pani dr inż. Monice Żelichowskiej i Panu dr inż. Tomaszowi Matule**, za stworzenie przyjaznej atmosfery oraz okazaną pomoc organizacyjną i merytoryczną.

Jednocześnie chciałbym podziękować **Panu dr inż. Piotrowi Palimące** wraz z zespołem za nieocenioną pomoc udzieloną w trakcie realizacji badań, profesjonalną opiekę nad stażem oraz stworzenie przyjaznych warunków do rozwoju naukowego.

Chciałbym wyrazić podziękowania za możliwość odbycia stażu zagranicznego, który stał się dla mnie wyjątkową okazją do poszerzenia wiedzy oraz zdobycia cennego doświadczenia w międzynarodowym środowisku naukowym. Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do mojego Opiekuna stażu **Pana dr hab. inż. Roberta Findoraka**, który z profesjonalizmem i życzliwością wspierał mnie w trakcie pobytu, dzieląc się swoją wiedzą i doświadczeniem.

Na zakończenie pragnę złożyć najserdeczniejsze podziękowania mojej **Rodzinie i Bliskim** za zrozumienie i wsparcie, jakie okazywali mi w trakcie całego procesu przygotowywania rozprawy i realizacji tego doktoratu. Mojej **Żonie Monice** dziękuję za miłość, cierpliwość, motywację oraz wiarę w powodzenie moich działań, która dodawała mi sił w chwilach trudności. Mojej **Mamie** dziękuję za to, że od najmłodszych lat uczyła mnie wytrwałości i pokazywała, jak ważna jest w życiu nauka. To dzięki Tobie jestem tu, gdzie jestem. Dziękuję również mojej **Siostrze Monice**, za każde dobre słowo, życzliwość i kibicowanie mi na każdym etapie realizacji tego doktoratu.

Wasza obecność, wsparcie i mądre rady były dla mnie motywacją do wytrwałej pracy i konsekwentnego dążenia do wyznaczonych celów. Bez Waszej obecności realizacja tego doktoratu nie byłaby po prostu możliwa.

Niniejszą rozprawę pragnę zadedykować mojemu **śp. Wujkowi Januszowi** jako wyraz wdzięczności za niezwykle ważną rolę, jaką odegrał w moim życiu, kształtując moje wartości, postawę i drogę, którą podążam.

„Bo nie umiera ten, kto trwa w pamięci i sercach żywych”

STRESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska koncentruje się na opracowaniu założeń oraz szczegółowej analizie innowacyjnej technologii recyklingu żużli metalurgicznych z wykorzystaniem złomu płytek obwodów drukowanych jako alternatywnego reduktora. Zaproponowane podejście stanowi odpowiedź na rosnące zapotrzebowanie dotyczące efektywnego przetwarzania odpadów elektronicznych prowadzącego do odzysku cennych metali użytkowych takich jak: Cu, Pb, Sn, Ag oraz Au zawartych w tych materiałach. Przedstawione w dysertacji rozwiązanie technologiczne stwarza możliwość ograniczenia zużycia surowców naturalnych oraz zmniejszenia ilości odpadów niebezpiecznych. Jednocześnie przyczynia się do realizacji kluczowych założeń Gospodarki o Obiegu Zamkniętym poprzez zrównoważone zarządzanie odpadami elektronicznymi.

Głównym celem naukowym pracy było określenie możliwości zastosowania złomu płytek obwodów drukowanych jako alternatywnego reduktora tlenków metali zawartych w żużlu metalurgicznym. Osiągnięcie założonego celu naukowego było możliwe dzięki realizacji cyklu badań obejmującego m.in.: określenie właściwości fizykochemicznych materiałów przeznaczonych do badań, wykonanie laboratoryjnych badań redukcji żużla za pomocą złomu PCB oraz testów referencyjnych z koksem jako reduktorem. Oceny efektywności procesu redukcji żużla dokonano za pomocą wskaźników takich jak: stopień odmiedziowania żużla oraz współczynników podziału metali pomiędzy powstające produkty procesu. W ramach pracy wykonano także bilanse masowe uwzględniające rozdział metali pomiędzy produkty procesu.

Jednocześnie w ramach pracy realizowano zadania o charakterze wdrożeniowym obejmujące opracowanie sposobu aglomeracji złomu PCB z żużlem stałym, przygotowanie brykietów oraz wdrożeniowe testy redukcji żużla metalurgicznego w piecu elektrycznym o mocy 80 kVA. Na podstawie uzyskanych wyników opracowano założenia do wdrożenia proponowanego rozwiązania w warunkach zakładowych oraz wykonano analizę ekonomiczną uwzględniającą szacunkowe korzyści ekonomiczne tej alternatywnej technologii.

Uzyskane w ramach zaplanowanego i realizowanego planu badań wyniki potwierdziły zasadność wykorzystania złomu PCB jako alternatywnego reduktora w procesach metalurgicznych z punktu widzenia technologicznego oraz ekonomicznego.

ABSTRACT

This doctoral dissertation focuses on the development of assumptions and a detailed analysis of an innovative technology for recycling metallurgical slags using printed circuit board (PCB) scrap as an alternative reductant. The proposed approach responds to the growing demand for efficient processing of electronic waste aimed at recovering valuable functional metals such as Cu, Pb, Sn, Ag, and Au contained in these materials. The technological solution presented in the dissertation enables a reduction in the consumption of natural resources and a decrease in the amount of hazardous waste. At the same time, it contributes to the implementation of the key principles of the Circular Economy through sustainable management of electronic waste.

The achievement of this objective was made possible through the implementation of a comprehensive research program that included the determination of the physicochemical properties of the investigated materials, laboratory-scale slag reduction experiments using PCB scrap, and reference tests employing coke as a conventional reductant. The effectiveness of the slag reduction process was evaluated using indicators such as the degree of slag decopperization and metal distribution coefficients. In addition, mass balance analyses were performed to determine the distribution of metals among the individual process products.

At the same time, the study included implementation-oriented tasks, comprising the development of a method for agglomerating PCB scrap with solid slag, the preparation of briquettes, and pilot-scale slag reduction tests conducted in an 80 kVA electric furnace. Based on the obtained results, assumptions for the industrial implementation of the proposed solution were developed, and an economic analysis was performed, taking into account the estimated economic benefits of this alternative technology.

The results obtained within the planned and executed research program confirmed the validity of using PCB scrap as an alternative reductant in metallurgical processes from both technological and economic perspectives.

Spis treści:

I. WPROWADZENIE	10
II. PRZEGLĄD LITERATUROWY	12
1. Redukcja tlenków miedzi	12
1.1. Teoretyczne podstawy procesu redukcji	12
1.2. Rodzaje reduktorów	16
1.2.1. Redukcja tlenku miedzi (I) za pomocą węgla	18
1.2.2. Redukcja tlenku miedzi (I) za pomocą żelaza metalicznego	21
2. Możliwości wykorzystania tworzyw sztucznych jako alternatywnego reduktora.....	24
3. Procesy redukcji żużła o podwyższonej zawartości Cu w praktyce przemysłowej	28
3.1. Jednostadialny proces odmiedziowania żużła zawiesinowego – KGHM Polska Miedź S. A.	28
3.2. Dwuetapowy proces odmiedziowania żużła zawiesinowego – Olympic Dam Smelters, Australia	30
3.3. Dwuetapowy proces odmiedziowania żużła zawiesinowego – Konkola Copper Mines, Zambia.....	31
3.4. Redukcja żużła o podwyższonej zawartości miedzi (4 – 10% mas.) w konwertorze El Teniente – Codelco, Chile	32
4. Charakterystyka płytek obwodów drukowanych (PCB)	32
4.1. Rynek złomu płytek obwodów drukowanych	35
4.2. Metody recyklingu złomu płytek obwodów drukowanych	39
4.2.1. Pirometalurgiczne procesy recyklingu złomu PCB	40
4.2.1.1. Proces Noranda	41
4.2.1.2. Przerób złomu elektronicznego w technologii pieca Kaldo.....	43
4.2.1.3. Przetop złomu płytek obwodów drukowanych w piecu TSL	44

5. Podsumowanie przeglądu literaturowego	45
6. Teza pracy	48
7. Cele pracy	48
8. Plan badań	49
III. ZADANIA O CHARAKTERZE BADAWCZO–NAUKOWYM	50
1. Badania właściwości fizykochemicznych materiałów – dobór grupy/klas złomów PCB do testów redukcji żużla	50
1.1. Materiały do badań	51
1.2. Wyniki gęstości nasypowej badanych próbek złomów PCB	55
1.3. Wyznaczenie wartości ciepła spalania	57
1.3.1. Stanowisko badawcze do pomiaru ciepła spalania	58
1.3.2. Metodyka pomiarowa	59
1.3.3. Wyniki pomiarów ciepła spalania badanych materiałów	61
1.4. Badania reaktywności materiałów	64
1.4.1. Stanowisko badawcze do pomiaru reaktywności	65
1.4.2. Metodyka badawcza	67
1.4.3. Wyniki badań reaktywności materiałów	68
1.5. Analiza składu chemicznego trzech grup/klas złomów PCB pod kątem zawartości węgla, żelaza oraz metali użytkowych	73
2. Wytypowanie docelowej grupy złomów PCB do badań redukcji żużla	75
3. Właściwości fizykochemiczne żużla metalurgicznego	77
3.1. Charakterystyka żużla wykorzystanego w badaniach redukcji	77
3.2. Charakterystyka temperaturowa żużla do badań	78
3.3. Analiza składu fazowego żużla metalurgicznego stosowanego w badaniach	80
4. Laboratoryjne badania redukcji żużla metalurgicznego z wykorzystaniem złomu PCB oraz koksu	82
4.1. Charakterystyka stanowiska do laboratoryjnych badań redukcji żużla	82

4.2.	Materiały zastosowane w badaniach redukcji	83
4.3.	Przygotowanie materiału do badań	84
4.4.	Dobór ilości reduktora do procesu	87
4.5.	Metodyka badawcza laboratoryjnych badań redukcji żużla	89
4.6.	Wyniki laboratoryjnych badań redukcji żużla	92
4.7.	Bilans masowy laboratoryjnych badań procesu redukcji żużla	98
4.8.	Stopień odmiedziowania żużla w laboratoryjnych badaniach redukcji....	119
4.9.	Współczynniki podziału uzyskane w laboratoryjnych badaniach redukcji żużla metalurgicznego	121
4.10.	Omówienie wyników laboratoryjnych badań redukcji żużla	123
5.	Podsumowanie części naukowej	127
6.	Wnioski wynikające z realizacji zadań o charakterze badawczo–naukowym	128
IV.	ZADANIA O CHARAKTERZE WDROŻENIOWYM.....	130
1.	Opracowanie sposobu aglomeracji złomu PCB z żużlem stałym oraz wytworzenie brykietów do wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego	130
1.1.	Laboratoryjne stanowisko do brykietowania materiałów sypkich	131
1.2.	Metodyka badawcza.....	132
1.3.	Wyniki laboratoryjnych badań brykietowania materiałów	135
2.	Przygotowanie brykietów do wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego	140
2.1.	Pilotowe stanowisko do brykietowania materiałów sypkich	140
2.2.	Metodyka brykietowania materiałów oraz uzyskane wyniki	141
3.	Wdrożeniowe testy redukcji żużla metalurgicznego	143
3.1.	Stanowisko do przeprowadzenia wdrożeniowych testów redukcji żużla	143
3.2.	Metodyka wykonania wdrożeniowych testów redukcji żużla.....	144

3.3.	Wyniki badań wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego w piecu elektrycznym łukowo–oporowym o mocy 80 kVA	146
3.4.	Bilanse masowe wdrożeniowych testów redukcji żużla w piecu elektrycznym o mocy 80 KVA	149
3.5.	Stopień odmiedziowania żużla metalurgicznego w testach wdrożeniowych	155
3.6.	Współczynniki podziału uzyskane w testach wdrożeniowych redukcji żużla w piecu elektrycznym o mocy 80 kVA	155
3.7.	Analiza ekonomiczna proponowanego rozwiązania technologicznego ..	156
3.8.	Omówienie wyników wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego w piecu elektrycznym.....	160
4.	Ocena jakości otrzymanych produktów końcowych pod kątem środowiskowym – badania wymywalności żużli	164
5.	Opracowanie wytycznych do wdrożenia technologii redukcji żużla metalurgicznego za pomocą złomu PCB w warunkach zakładowych.....	166
6.	Podsumowanie części wdrożeniowej.....	169
7.	Wnioski wynikające z realizacji zadań o charakterze wdrożeniowym	170
	Bibliografia.....	172
	Spis rysunków.....	183
	Spis tabel.....	186

I. WPROWADZENIE

Jednym z materiałów umieszczonych na unijnej liście surowców krytycznych (CRM – Critical Raw Materials) w latach 2014 – 2023 (z aktualizacją co 3 lata) jest węgiel koksowy [1,2]. Stanowi on, podobnie jak pozostałe surowce z listy, materiał mający strategiczne znaczenie z punktu widzenia funkcjonowania i rozwoju gospodarczego UE, a jego deficyt może stanowić poważne skutki ekonomiczne dla całej gospodarki europejskiej. Obecnie Unia Europejska importuje około 75% zużywanego węgla koksowego z takich krajów jak: Australia, Stany Zjednoczone, Kanada, Rosja oraz Mozambik [3]. Zaledwie około 25% rocznego zapotrzebowania na węgiel koksowy pochodzi z Polski i Czech, które są jedynymi producentami tego surowca w UE. Biorąc powyższe pod uwagę należy uznać, że węgiel koksowy ma również strategiczne znaczenie z punktu widzenia polskiej gospodarki. Komisja Europejska zatwierdziła ten surowiec jako materiał odgrywający zasadniczą rolę w procesie transformacji przemysłu stalowego w kierunku osiągnięcia gospodarki neutralnej dla klimatu [4].

Węgiel koksowy stanowi podstawowy surowiec do produkcji koksu, który pełni rolę paliwa oraz czynnika redukcyjnego w procesach produkcyjnych w hutnictwie żelaza i stali oraz hutnictwie metali nieżelaznych [1,5–7].

Analizując światowe zasoby węgla kamiennego można zauważyć, że poza UE, górnictwo, zwłaszcza węgla koksowego, wykazuje trend w kierunku zwiększania ilości pól wydobywczych i produkcji [8]. Stwarza to konieczność większego zaangażowania krajów UE w poszukiwanie alternatywnych zasobów materiałów mogących pełnić funkcję paliwa oraz reduktora w procesach produkcyjnych otrzymywania metali. Osiągnięcie pozytywnych rezultatów w tych działaniach pozwoliłoby UE oddalić widmo praktycznie całkowitego uzależnienia gospodarki europejskiej od importu tego surowca.

Jednym z materiałów, mogących stanowić alternatywę dla koksu hutniczego np.: w procesach redukcyjnych w hutnictwie metali nieżelaznych jest złom płytek obwodów drukowanych (z ang. Printed Circuit Board, PCB) [9,10].

Postępujący na całym świecie, w tym także w Polsce, rozwój technologiczny charakteryzuje się wzrostem zapotrzebowania na różnego rodzaju sprzęt elektryczny i elektroniczny. W efekcie tego zjawiska na rynku pojawia się coraz więcej elektroodpadów, które zgodnie z wytycznymi prawa środowiskowego należy poddać

recyklingowi. Według danych opublikowanych przez Instytut Narodów Zjednoczonych ds. badań i szkoleń e-odpady należą do jednego z najszybciej rosnących strumieni odpadów na świecie. W 2022 roku na całym świecie wygenerowano 62 mln Mg e-odpadów, co w przeliczeniu na jednego mieszkańca wyniosło 7,8 kg złomu zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego [11]. Według danych szacunkowych ilość wytwarzanych elektroodpadów na świecie może wzrosnąć w 2030 roku powyżej 82 mln Mg [11].

Światowe trendy dotyczące ilości powstających e-odpadów znajdują swoje odzwierciedlenie w Unii Europejskiej, gdzie elektroodpady stanowią najszybciej rosnący strumień odpadów [12,13]. Podejmowane przez Unię Europejską działania w celu osiągnięcia głównych założeń Gospodarki o Obiegu Zamkniętym oraz przemysłu neutralnego emisyjnie stawiają szczególny nacisk na wydłużenie cyklu życia produktów. W związku z narastającym strumieniem e-odpadów kraje Unii Europejskiej zobowiązane są do osiągnięcia przyjętych przez Komisję Europejską wymaganych poziomów ich recyklingu. Stwarza to konieczność rozwoju istniejących technologii recyklingu oraz poszukiwania nowych, alternatywnych metod przerobu zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (ZSEE), w tym złomu PCB w kierunku odzysku cennych metali użytkowych takich jak np.: Cu, Pb, Sn, Ag oraz Au zawartych w tych materiałach.

Poszukiwanie nowych, alternatywnych metod recyklingu tych materiałów jest zatem zgodne z wymaganiami stawianymi przez Unię Europejską krajom członkowskim.

Biorąc powyższe pod uwagę w prezentowanej pracy doktorskiej wykonano testy implementacji złomu płytek obwodów drukowanych jako reduktora do procesu redukcji żużla metalurgicznego o podwyższonej zawartości Cu i Pb. Szacuje się, że zawartość frakcji niemetalicznej (organicznej i nieorganicznej) w złomie PCB może sięgać nawet do 70%, natomiast frakcja metaliczna stanowi około 30% masy tego materiału [14]. Zawartą w złomie PCB frakcję organiczną stanowią głównie tworzywa sztuczne i żywice epoksydowe, które składają się m.in.: ze związków węglowodorowych o wysokiej zawartości węgla. W wyniku oddziaływania podwyższonej temperatury ulegają one rozkładowi termicznemu, któremu towarzyszy powstawanie węgla elementarnego oraz gazów redukujących (np.: CO, H₂, CH₄). Zjawisko to pozwala na wykorzystanie tych materiałów jako dodatku technologicznego w procesach redukcyjnych, stanowiącego potencjalną alternatywę dla tradycyjnie stosowanego

koksu [10]. Dodatkową korzyścią zastosowania płytek obwodów drukowanych w omawianych procesach jest fakt, że materiały te są nośnikami cennych metali użytkowych takich jak np.: Cu, Ag oraz Au. Metale te w procesie technologicznym zostają skumulowane w jego podstawowym produkcie jakim jest stop metaliczny, co w kolejnych operacjach umożliwi ich odzysk.

II. PRZEGLĄD LITERATUROWY

1. Redukcja tlenków miedzi

1.1. Teoretyczne podstawy procesu redukcji

O przebiegu procesu redukcji tlenków metali w znacznej mierze decyduje powinowactwo chemiczne danego metalu do tlenu [15]. Powinowactwo to określa jednoznacznie w danej temperaturze prężność tlenu nad tlenkiem metalu w stanie równowagi termodynamicznej. Im prężność tlenu jest wyższa, tym powinowactwo metalu do tlenu mniejsze. Ze wzrostem temperatury prężność tlenu nad tlenkiem metalu rośnie, a więc powinowactwo do tlenu maleje tzn., że osłabia się połączenie między metalem i tlenem. Zatem im mniejsza wartość powinowactwa chemicznego metalu do tlenu, tym tlenek tego metalu łatwiej się redukuje [15].

W przemianach izotermiczno–izobarycznych miarą powinowactwa chemicznego metalu do tlenu jest wartość zmiany entalpii swobodnej Gibbsa (ΔG^0) reakcji jego utleniania [16]. Wyrażona jest za pomocą równania:

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

gdzie: ΔH – zmiana entalpii [J/mol],

ΔS – zmiana entropii [J/mol*K],

T – temperatura [K].

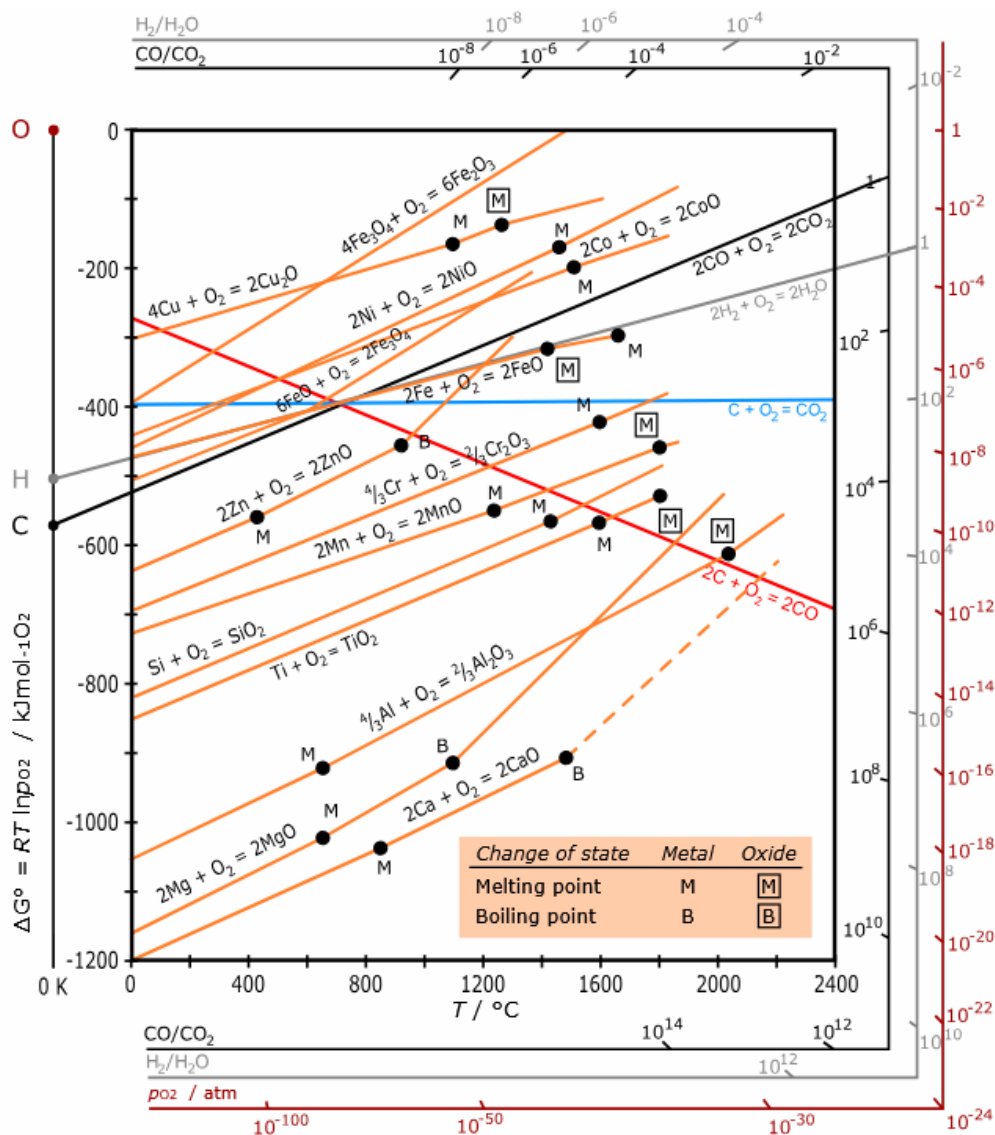
Wartość ta jest miarą termodynamicznej siły napędowej, która sprawia, że dana reakcja chemiczna, w stałej temperaturze i przy stałym ciśnieniu, zachodzi. Gdy zmiana entalpii swobodnej jest ujemna ($\Delta G^0 < 0$) to reakcja przebiega samorzutnie w danych warunkach. Dla wartości $\Delta G^0 = 0$ dany układ pozostaje w stanie równowagi chemicznej. Natomiast, gdy zmiana entalpii swobodnej Gibbsa przyjmuje wartości dodatnie ($\Delta G^0 > 0$) to reakcja nie zachodzi samorzutnie.

Wynika z tego, że im mniejsza jest ta wartość tym powinowactwo chemiczne metalu do tlenu jest większe. Obliczając zatem wartość zmiany entalpii swobodnej Gibbsa reakcji utleniania metali można porównać ze sobą powinowactwo chemiczne metali do tlenu i w ten sposób w przybliżeniu uszeregować, który tlenek zawarty w żużlu powinien jako pierwszy ulegać redukcji [17].

Jedną z metod wykorzystywaną do oceny możliwości przebiegu reakcji redukcji danego tlenku metalu jest analiza diagramu Ellinghama–Richardsona (rysunek 1). Diagram ten przedstawia standardową zmianę entalpii swobodnej Gibbsa tworzenia tlenków metali w funkcji temperatury, który wykorzystywany jest jako narzędzie do projektowania procesów pirometalurgicznych.

Diagram ten stosowany jest także w celu [18]:

- oszacowania wartości ciśnienia parcjalnego tlenu, który jest w równowadze z tlenkiem metalu w danej temperaturze,
- określenia stosunku ilości tlenku węgla do dwutlenku węgla, który będzie w stanie zredukować tlenek do metalu w danej temperaturze.



Rysunek 1. Diagram Ellinghama–Richardsona – zależność zmiany entalpii swobodnej Gibbsa od temperatury dla reakcji tworzenia tlenków metali [18].

Na przedstawionym rysunku 1 główne elementy diagramu Ellinghama–Richardsona tworzą:

- oś pionowa (y) czyli standardowa zmiana entalpii swobodnej Gibbsa reakcji tworzenia tlenku metalu,
- oś pozioma (x) czyli temperatura wyrażona w stopniach Celsjusza lub Kelvina,
- linie odpowiadające reakcji utleniania danego metalu wyrażonej w formie reakcji chemicznej o wzorze:



- linie odpowiadające reakcjom węgla z tlenem prowadzące do powstania tlenku węgla (II) oraz tlenku węgla (IV).

Na wykresie Ellinghama–Richardsona przedstawiona jest także linia pomocnicza odpowiadająca ciśnieniu parcjalnemu tlenu p_{O_2} . Jest to odwzorowanie ciśnienia, przy którym wartość siły napędowej reakcji wynosi 0. Jeśli ciśnienie cząstkowe tlenu jest większe niż ta wartość, zmiana energii swobodnej reakcji jest ujemna i istnieje siła napędowa reakcji [19]. W tych warunkach dany metal będzie ulegał utlenianiu, a ciśnienie cząsteczkowe tlenu będzie spadać aż do osiągnięcia stanu równowagi chemicznej (zgodnie z regułą przekory Le Chateliera–Brauna). W myśl reguły przekory podwyższenie temperatury lub ciśnienia przesunęło położenie równowagi, tak aby działanie tych czynników zostało zrównoważone.

Aby uniknąć obliczania równowagowego ciśnienia cząstkowego dla każdej wartości ΔG° , Richardson dodał skalę nomograficzną do diagramu Ellinghama, na podstawie której w danej temperaturze można oszacować dla reakcji utleniania danego metalu lub redukcji tlenku stosunki ciśnień CO/CO_2 lub H_2/H_2O [18].

Położenie linii dla danej reakcji na diagramie Ellinghama pokazuje stabilność tlenku w funkcji temperatury [19]. Wraz z kierowaniem się w dół osi (y) maleje wartość entalpii swobodnej Gibbsa co świadczy o tym, że tlenki metali stają się trudniejsze do redukcji lub wręcz ich redukcja będzie praktycznie niemożliwa.

Analizując diagram Ellinghama–Richardsona (rysunek 1) można wywnioskować, że tlenki metali charakteryzujące się niższymi wartościami ΔG^0 (np.: Cu_2O , PbO , ZnO) będą wykazywały wyższe prawdopodobieństwo w kierunku zajścia reakcji redukcji w stosunku do przebiegu redukcji tlenków metali cechujących się wysoką ujemną wartością entalpii swobodnej (np.: CaO , Al_2O_3 , SiO_2).

Miedź w podwyższonej temperaturze, w zależności od dostępu tlenu, w połączeniu z nim tworzy dwa tlenki: tlenek miedzi (I) o wzorze chemicznym Cu_2O oraz tlenek miedzi (II) oznaczanym jako CuO .

Przeprowadzona przez Krupkowskiego [20] analiza termodynamiczna reakcji czystych substancji:



wykazała, że w przypadku gdy w reakcji biorą udział czyste składniki to w warunkach równowagi termodynamicznej w temperaturze powyżej 1060 K (około 800°C) istnieje tylko czysty tlenek miedzi (I) – Cu_2O . Według Bielańskiego [21] w wyniku ogrzewania CuO rozkład tlenku miedzi (II) na tlenek miedzi (I) oraz tlen zgodnie z reakcją (3) następuje w temperaturach powyżej 1000°C.

Omawiając zatem analizowany proces odzysku miedzi z żużli o podwyższonej zawartości Cu należy zwrócić uwagę, że miedź w tym żużlu występuje w postaci kationów Cu^+ , które łączą się z anionami krzemianowymi lub z tlenem do postaci cząstek Cu_2O [22]. Proces ten ze względu na swój heterogeniczny charakter jest złożony, ponieważ nakładają się w nim na siebie z jednej strony reakcje chemiczne, a z drugiej zjawiska transportu masy substratów, jak i produktów tych reakcji. Jednocześnie mogą przebiegać reakcje redukcji tlenków metali (Cu_2O , PbO , FeO), reakcje wymiany pomiędzy substratami i produktami tych reakcji np. pomiędzy Fe i Cu_2O ; Pb i Cu_2O ; Fe i PbO itd., a także reakcje depolimeryzacji anionów glinokrzemianowych wynikających ze zmian stężeń tlenków metali (głównie zasadowych tj.: Na_2O , CaO) skutkujące pojawianiem się większej liczby kationów np.: Cu^+ [23].

W procesach metalurgicznych, w których następuje redukcja tlenków metali, kluczową rolę odgrywa węgiel pierwiastkowy wprowadzany w postaci np.: koksu hutniczego lub też związanej jako tlenek węgla (II) [24]. W tym przypadku mamy do czynienia z możliwością bezpośredniego przebiegu procesu poprzez reakcję z węglem lub za pośrednictwem tlenku węgla (II) czyli tzw. redukcją pośrednią.

1.2. Rodzaje reduktorów

W procesach ekstrakcji metali kluczową rolę odgrywają reduktory czyli pierwiastki lub związki chemiczne pozwalające na usunięcie tlenu lub innych pierwiastków niemetalicznych z surowców metalonośnych w technologiach wytopienia metali [25].

Wśród stosowanych w procesach metalurgicznych reduktorów można wyodrębnić:

- reduktory węglowe (stałe), które zalicza się do podstawowych reduktorów stosowanych w procesach hutniczych, ze względu na wysoką dostępność.

Węgiel w procesach hutniczych stosowany może być w różnych formach, do których zalicza się m.in. [26–32]:

- koks otrzymywany w procesie termicznego przerobu węgla koksowego w wysokiej temperaturze przy ograniczonym dostępie tlenu. Zawartość węgla w koksie wynosi zwykle ponad 85% mas. Koks charakteryzuje się niską reaktywnością, wysoką wytrzymałością oraz niską zawartością części lotnych,
 - węgiel drzewny otrzymywany w procesie pirolizy drewna liściastego lub iglastego. Obecnie stosowany głównie jako substytut koksu hutniczego w metalurgii żelaza i stali m.in.: do produkcji żelazostopów,
 - biowęgiel otrzymywany w procesie pirolizy różnych rodzajów biomasy m.in.: pochodzenia rolniczego lub leśnego. Materiał ten może z powodzeniem pełnić rolę substytutu koksu hutniczego w praktyce przemysłowej.
- reduktory gazowe należą również do grupy reduktorów szeroko stosowanych w procesach hutniczych. Zalicza się do nich m.in.:
- wodór (H_2),
 - tlenek węgla (II) (CO),
 - gaz ziemny (zawiera do 98% CH_4).
- reduktory metaliczne stosowane są głównie w metalotermii czyli procesie, w którym metal bardziej reaktywny (o większym powinowactwie do tlenu) wypiera metal mniej reaktywny z jego tlenku. Reduktory metaliczne mogą być także stosowane w procesach bezpośredniej redukcji (DRI). Do reduktorów metalicznych stosowanych w praktyce przemysłowej zalicza się m.in.:
- aluminium (aluminotermia),
 - magnez (magnezotermia),
 - wapń (kalciotermia),
 - krzem (silikotermia),
 - żelazo.

Na przestrzeni ostatnich lat można zaobserwować rosnącą rolę tworzyw sztucznych jako reduktora w procesach pirometalurgicznych, w których surowce te dzięki wysokiej zawartości węgla i wodoru zastępują częściowo lub całkowicie reduktory węglowe.

1.2.1. Redukcja tlenku miedzi (I) za pomocą węgla

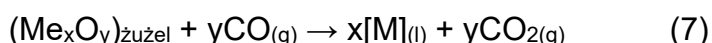
Węgiel, który jest powszechnie stosowany jako reduktor w procesach pirometalurgicznych wykazuje dużą zdolność do łączenia się z tlenem tzn., że łatwo ulega utlenieniu do tlenku węgla (II) lub tlenku węgla (IV) odbierając przy tym tlen innym związkom.

Dla dowolnego zawartego w żużlu tlenku metalu MeO poddawanego redukcji za pomocą węgla przebieg reakcji w niższych temperaturach przedstawia się następująco:



Przebieg reakcji (4) nazywany jest redukcją bezpośrednią definiowaną jako proces, w którym tlenki metali są redukowane do postaci metalicznej poprzez bezpośrednią reakcję z węglem (w różnych formach takich jak np.: koks czy węgiel drzewny).

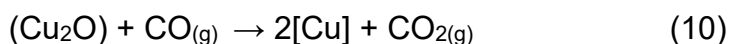
Natomiast w wyższych temperaturach (od około 700°C) procesowi redukcji tlenku metalu towarzyszy wydzielanie się CO [24], co wyraża przebieg następujących reakcji chemicznych:



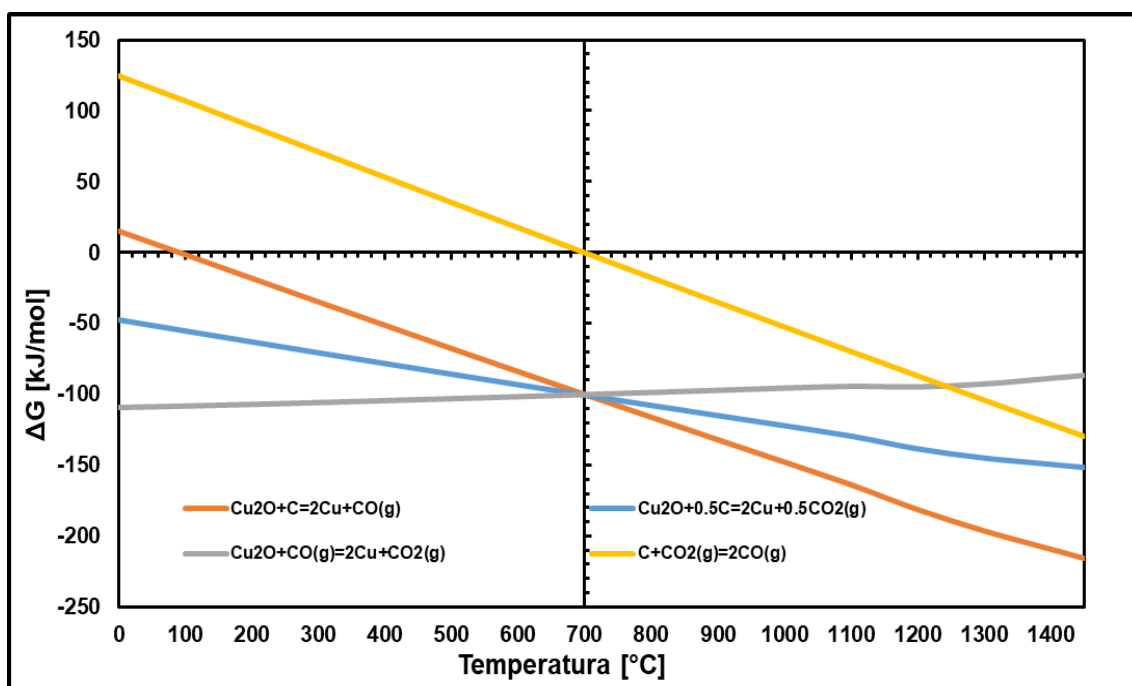
Reakcja (7) jest przykładem redukcji pośredniej, w wyniku której redukcja tlenku metalu nie zachodzi bezpośrednio za pomocą węgla pierwiastkowego, lecz przebiega z udziałem reduktora wtórnego w postaci CO . Proces ten zachodzi etapowo: w pierwszej kolejności w wyniku reakcji (5) powstaje CO_2 , a następnie w skutek przebiegu reakcji (6) tlenek węgla (IV) przekształcany jest w CO , które bierze udział w redukcji tlenku metalu zgodnie z równaniem (7).

Reakcja (6) zwana jest reakcją Boudouarda, której przebieg zapewnia dostarczanie do procesu reduktora w postaci tlenku węgla (II). Opisuje ona równowagę chemiczną między tlenkiem węgla (II), a tlenkiem węgla (IV) w danej temperaturze.

Biorąc powyższe pod uwagę można przyjąć, że redukcja miedzi zawartej w żużlu w postaci Cu_2O z wykorzystaniem reduktorów węglowych może przebiegać zgodnie z reakcjami chemicznymi, którym towarzyszy wytworzenie CO i CO_2 [23,33]:



Na rysunku 2 przedstawiono zmianę entalpii swobodnej Gibbsa reakcji redukcji tlenku miedzi (I) w funkcji temperatury. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem danych termodynamicznych w programie HSC Chemistry 8.0 [34] dla jednego mola Cu_2O .



Rysunek 2. Zmiana entalpii swobodnej Gibbsa reakcji redukcji tlenku miedzi (I) za pomocą węgla w zakresie temperatur 700–1450°C [34].

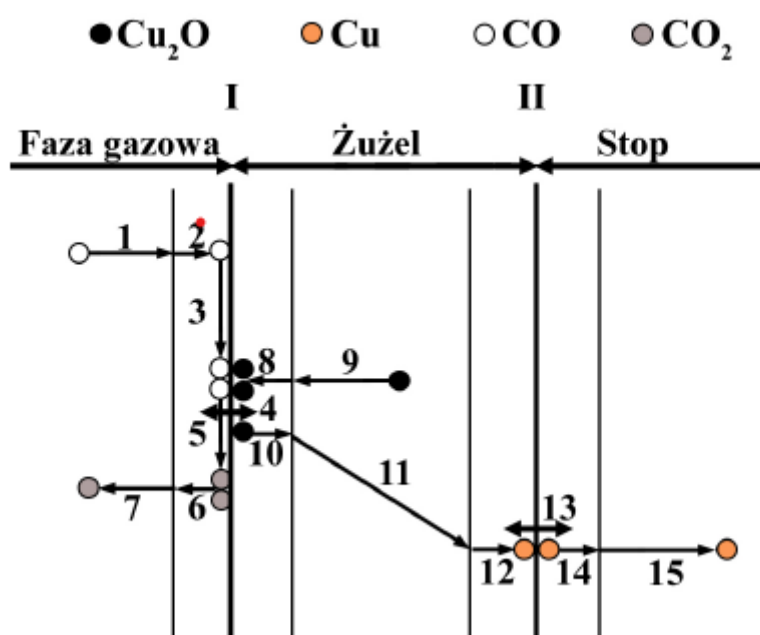
Na krzywych przedstawionych na rysunku 2 można zaobserwować niewielkie ich załamania, które odpowiadają temperaturze topnienia tlenku miedzi (I) tj. około 1232°C [35].

W warunkach procesowych po przekroczeniu około 700°C następuje wyraźne przesunięcie reakcji Boudouarda (6) w prawą stronę. Przesunięcie równowagi tej reakcji w prawo (w kierunku tworzenia CO) świadczy o tym, że proces redukcji tlenku

miedzi (I) za pomocą stałego reduktora węglowego będzie przebiegał według reakcji bilansowej (8) [36].

Wyniki obliczeń entalpii swobodnej Gibbsa zamieszczone na rysunku 2 potwierdzają powyższy wniosek. Reakcja (8) charakteryzuje się najwyższymi ujemnymi wartościami entalpii swobodnej w stosunku do pozostałych analizowanych reakcji redukcji, co świadczy o tym, że w zakresie temperatur 700–1450°C, jej przebieg będzie uprzywilejowany. Jest ona przykładem redukcji bezpośredniej, której towarzyszy wydzielanie się CO. Opisuje ona ogólny bilans procesu redukcji Cu_2O za pomocą stałego reduktora w wysokiej temperaturze.

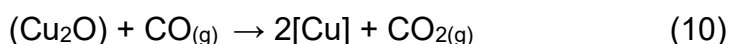
Należy wspomnieć, że w pracach Śmieszka i Czerneckiego [37,38] przedstawione są postulaty, że tlenek miedzi (I) z żużla redukowany jest głównie w procesie redukcji pośredniej zgodnie z reakcją (10). W pracach tych przedstawiono model redukcji pośredniej tlenku miedzi (I) z żużla, według którego redukcja Cu_2O przebiega na granicy faz: gaz–żużel–stop metaliczny (rysunek 3) [37].



Rysunek 3. Schemat etapów redukcji Cu_2O przebiegających na granicy faz: gaz–żużel–stop metaliczny [37].

Model ten składa się z następujących etapów:

- 1) transportu tlenku węgla do warstwy granicznej przy powierzchni międzyfazowej,
- 2) dyfuzji CO przez warstwę graniczną po stronie fazy gazowej,
- 3) adsorpcji molekuly CO na powierzchni Cu_2O ,
- 4) heterogenicznej reakcji redukcji tlenku miedzi za pomocą tlenku węgla (II):



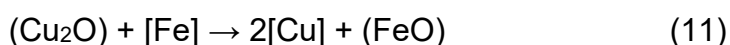
- 5) desorpcji CO_2 z powierzchni żużla,
- 6) dyfuzji CO_2 przez warstwę graniczną po stronie fazy gazowej,
- 7) transportu CO_2 w głąb fazy gazowej,
- 8) dyfuzji Cu_2O do powierzchni międzyfazowej poprzez warstewkę graniczną po stronie żużla,
- 9) transportu masy Cu_2O z wnętrza żużla do warstewki granicznej przy powierzchni międzyfazowej (I: gaz–żużel),
- 10) dyfuzji miedzi metalicznej przez warstwę graniczną po stronie żużla,
- 11) transportu miedzi metalicznej przez warstwę żużla z powierzchni (I: gaz–żużel) do powierzchni (II: żużel–stop metaliczny),
- 12) dyfuzji miedzi metalicznej przez warstwę graniczną do powierzchni międzyfazowej (II: żużel–stop metaliczny),
- 13) przejścia miedzi metalicznej przez powierzchnię międzyfazową (II: żużel–stop metaliczny),
- 14) dyfuzji miedzi metalicznej przez warstwę graniczną po stronie stopu CuFePb ,
- 15) transportu miedzi metalicznej do wnętrza stopu.

1.2.2. Redukcja tlenku miedzi (I) za pomocą żelaza metalicznego

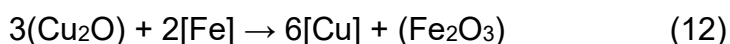
Z chemicznego punktu widzenia żelazo w postaci metalicznej jako metal bardziej reaktywny posiada wyższe powinowactwo chemiczne do tlenu niż miedź, co oznacza, że ma większe zdolności do utleniania się. W zależności od warunków reakcji, w tym dostępu do tlenu, metaliczne żelazo może zostać utlenione do różnych stopni utlenienia, tworząc tlenek żelaza (II) – (FeO) lub tlenek żelaza (III) – (Fe_2O_3).

W procesie redukcji tlenku miedzi (I) żelazo metaliczne działa jako czynnik redukujący, ulegając równocześnie utlenieniu do odpowiednich tlenków. W przypadku

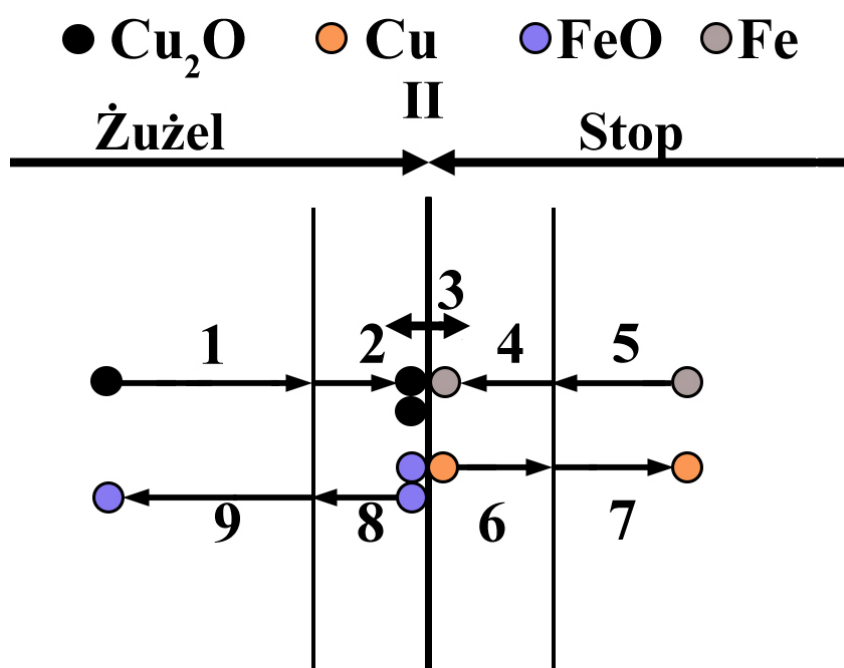
gdy żelazo utlenia się do stopnia utlenienia Fe^{+2} tworząc przy tym tlenek żelaza (II), to wówczas proces redukcji tlenku miedzi (I) przebiega zgodnie z reakcją (11).



Jeśli natomiast żelazo podczas redukcji Cu_2O utleniać się będzie do stopnia utlenienia Fe^{+3} tworzyć będzie tlenek żelaza (III) zgodnie z przebiegiem reakcji (12).



Śmieszek [37] oraz Czernecki i in. [38] w swoich pracach opisali mechanizm, według którego redukcja tlenku miedzi (I) za pomocą żelaza metalicznego zachodzi na granicy faz: żużel–powstający stop metaliczny CuPbFe. Przebieg procesu opisany przez Autorów przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat cząstkowych etapów redukcji przebiegających na powierzchni międzyfazowej żużel–stop metaliczny podczas redukcji Cu_2O za pomocą metalicznego żelaza [37].

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz analizy termodynamicznej Autorzy zdefiniowali mechanizm procesu, który przebiega w następujący sposób [37,38]:

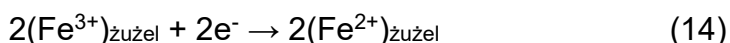
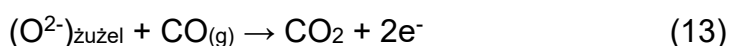
- 1) transport Cu_2O z żużla do warstwy granicznej przy powierzchni żużel–stop,
- 2) dyfuzja Cu_2O przez warstwę graniczną po stronie żużla,
- 3) heterogeniczna reakcja redukcji tlenku miedzi poprzez żelazo:



- 4) dyfuzja Fe przez warstwę graniczną po stronie stopu,
- 5) transport żelaza ze stopu do warstwy granicznej,
- 6) dyfuzja miedzi metalicznej przez warstwę graniczną po stronie stopu,
- 7) transport miedzi metalicznej w głąb stopu,
- 8) dyfuzja tlenku żelaza przez warstwę graniczną po stronie żużla,
- 9) transport FeO w głąb żużla.

Według Pomianka [39] minimalne stężenie żelaza w stopie metalicznym CuPbFe na poziomie 0,28% mas., przy założeniu, że żużel i stop metaliczny znajdują się w równowadze, zapewnia termodynamiczną możliwość przebiegu procesu redukcji Cu_2O i PbO z żużla. W warunkach przemysłowych taki stan jest jednak niemożliwy do osiągnięcia, dlatego przyjmuje się założenie, że im większa jest różnica między równowagową a rzeczywistą zawartością żelaza w stopie metalicznym, tym większa szybkość przebiegu redukcji tlenków miedzi (I) i ołowiu za pomocą żelaza metalicznego.

Według Hayes i in. [40] pierwiastki występujące w żużlu na różnym stopniu utlenienia biorą udział w procesie redukcji jako nośnik redukcyjności węgla. Poddawany procesowi redukcji żużel o podwyższonej zawartości Cu (np.: żużel zawieszinowy) charakteryzuje się wysoką zawartością żelaza, które może występować na różnym stopniu utlenienia (Fe^{+2} lub Fe^{+3}). W związku z tym, w procesie redukcji tego rodzaju żużla bardzo ważną rolę będą odgrywały następujące reakcje chemiczne:



Transport elektronów w żużlu może zachodzić na dwa sposoby [17]:

- ładunek ujemny jest przenoszony przez jony na drodze ich dyfuzji. Proces ten jest stosunkowo wolny, dlatego redukcja będzie zachodziła tu z małą szybkością,
- przekaz elektronów pomiędzy kationami, np. żelaza, zgodnie z reakcją:



będzie znacznie szybszy, gdyż mechanizm ich przekazu może wystąpić w całej masie żużla. Żelazo pełni tu rolę tzw. „pośrednika” czyli nośnika redukcyjności węgla ułatwiając tym samym usuwanie tlenu z żużla.

Natomiast w oparciu o analizę termodynamiczną reakcji oraz diagramy DTA Karwan i in. [41] wykazali, że najbardziej prawdopodobną reakcją zachodzącą w ciekłym żużlu pomiędzy tlenkami żelaza a tlenkiem miedzi (I) jest reakcja (17).



2. Możliwości wykorzystania tworzyw sztucznych jako alternatywnego reduktora

Na przestrzeni ostatnich lat można zaobserwować rosnący wpływ odpadowych tworzyw sztucznych pełniących rolę paliwa oraz czynnika redukującego w procesach hutniczych, zwłaszcza w przemyśle stalowniczym. Z literatury [42] wynika, że obecnie na świecie funkcjonuje co najmniej kilka instalacji przemysłowych do wprowadzania tego rodzaju surowca do wielkiego pieca przy wytopianiu surówki żelaza. W zakładach tych zastosowanie tworzyw sztucznych we wspomnianym procesie przyczyniło się do zmniejszenia zużycia koksu lub oleju opałowego, co w konsekwencji skutkowało redukcją emisji CO₂ w porównaniu do całego łańcucha obejmującego pozyskiwanie i przetwarzanie nieodnawialnych źródeł energii opartych na węglu i ropie.

Tworzywa sztuczne definiowane są jako materiały składające się z polimerów naturalnych lub syntetycznych [43]. W zależności od właściwości wyróżnia się następujące grupy tych materiałów [44]:

- termoplasty charakteryzujące się zdolnością do wielokrotnego przetwarzania w wysokiej temperaturze,

- duroplasty, które raz uformowane nie mogą zostać ponownie przetworzone pod wpływem temperatury,
- elastomery cechujące się wysoką elastycznością i zdolnością powrotu do kształtu pierwotnego po ustąpieniu siły zewnętrznej.

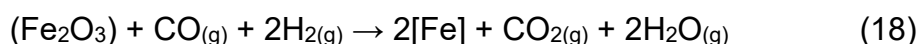
Do najbardziej znanych tworzyw sztucznych zalicza się materiały należące do grupy termoplastów tj. polipropylen (PP), polichlorek winylu (PVC), poliamid (PA), polietylen (PE) czy poliwęglan (PC).

W tabeli 1 w celach porównawczych zamieszczono średnie zawartości węgla i wodoru w tworzywach sztucznych i koksie hutniczym. Z danych zawartych w tej tabeli wynika, że tworzywa sztuczne, w zależności od rodzaju, mogą zawierać nawet powyżej 92% mas. węgla oraz powyżej 14% mas. wodoru. Natomiast koks hutniczy zawiera zwykle powyżej 85% mas. węgla oraz poniżej 1% mas. wodoru.

Tabela 1. Średnia zawartość węgla i wodoru w wybranych tworzywach sztucznych oraz koksie hutniczym [42,45,46].

Nazwa	Skład chemiczny	
	C	H
	[% mas.]	
Polietylen	82,4	13,4
Polipropylen	82,0	14,5
Polistyren	92,8	7,20
Poliamid	59,0	9,18
Koks	85 – 95,0	0,5 – 1,0

Z dostępnych prac badawczych [47–49] na temat wykorzystania tworzyw sztucznych w metalurgii żelaza wynika, że przy ograniczonej obecności tlenu lub jego braku materiały te pod wpływem działania wysokiej temperatury ulegają dekompozycji na proste związki chemiczne takie jak: C, CO i H₂. Związki te mogą brać udział w procesach redukcji tlenków metali zawartych w żuźlach. Jak wykazano w pracy [48], w wyniku wprowadzenia tworzyw sztucznych do redukcji żuźła stalowniczego, proces ten przebiega zgodnie z reakcją (18).

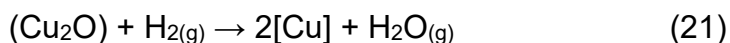
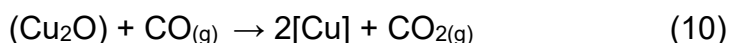
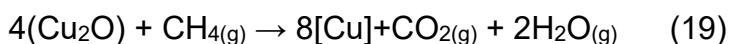


Z kolei wyniki badań pirolizy tworzyw sztucznych [45,50] wykazują, że oprócz obecności CO i H₂, rozkładowi termicznemu tworzyw sztucznych towarzyszy również wydzielanie się licznych węglowodorów nasyconych należących do alkanów m.in.: metan, etan czy węglowodory nienasycone w postaci etylenu czy propylenu. Analiza powstających w trakcie procesu pirolizy gazów pirolitycznych wykazała także obecność węglowodorów aromatycznych takich jak: benzen, toluen czy ksylen [45,50]. Węglowodory takie jak np.: metan, również mogą stanowić czynniki redukujące tlenki metali z żużla [51] zgodnie z reakcją (19).

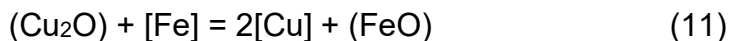


Do materiałów stanowiących potencjalny reduktor zalicza się także odpady, które stanowią przedmiot badań w prezentowanej dysertacji czyli złom płytek obwodów drukowanych. W zależności od rodzaju i źródła pochodzenia taki złom może zawierać do 30% mas. tworzyw sztucznych [14]. Zróżnicowany skład chemiczny tych odpadów sprawia, że materiały te w swoim składzie mogą zawierać różnego rodzaju tworzywa sztuczne zbudowane z takich polimerów jak: poliwęglan, poliamid, polichlorek winylu czy polioctan winylu [52]. Zhu i inni w swoich pracach z zakresu pirolizy złomu PCB [52,53] wykazali, że powstające w wyniku procesu pirolizy różnych rodzajów złomu PCB gazy technologiczne zawierają głównie CO, CO₂, CH₄, H₂. Możliwa jest także obecność C₂H₄, C₂H₆ oraz C₂H₂. Otrzymane natomiast produkty stałe w postaci karbonizatów cechują się zróżnicowaną zawartością węgla sięgającą do 30% mas. [52].

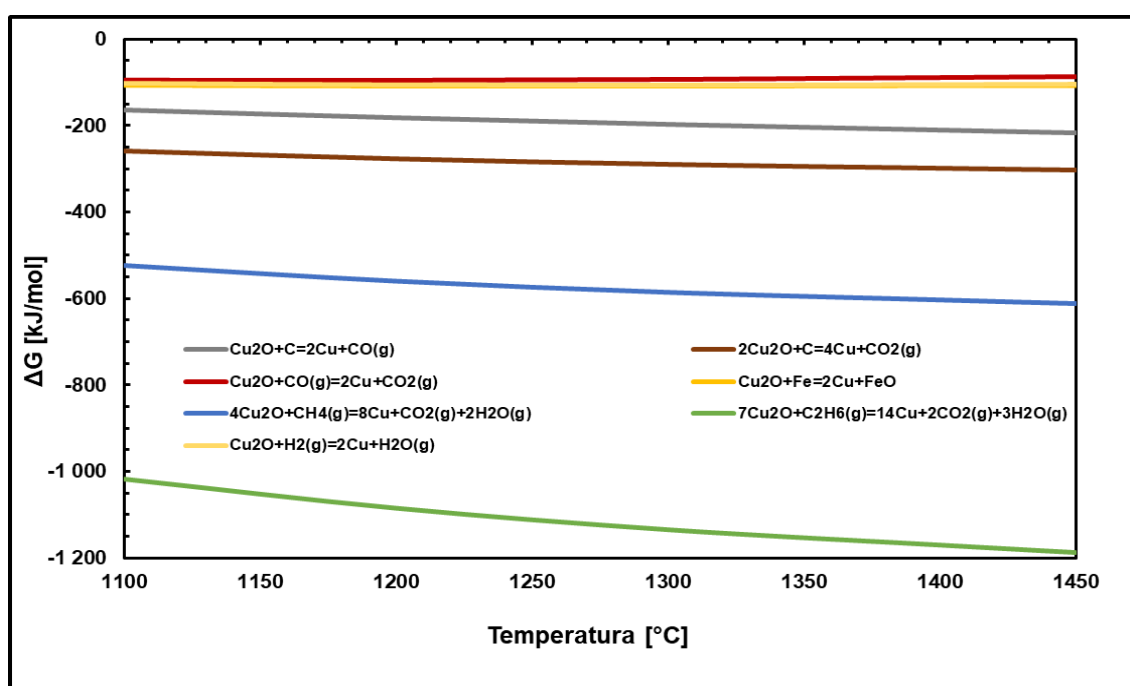
Analizując powstające produkty rozkładu termicznego tworzyw sztucznych można założyć, że redukcja tlenku miedzi (I) za pomocą złomu PCB może przebiegać zgodnie z następującymi reakcjami:



Równocześnie wraz ze złomem PCB do procesu redukcji żużla wprowadzamy spore ilości żelaza metalicznego, które jak opisano w rozdziale 1.2.2, także może pełnić rolę reduktora zgodnie z reakcją (11).



Dla przedstawionych powyżej reakcji (8) – (11) oraz (19) – (21) wykonano obliczenia wartości ich zmiany entalpii swobodnej Gibbsa w programie HSC Chemistry 8.0 [34]. Graficzną interpretację uzyskanych wyników zamieszczono na rysunku 5.



Rysunek 5. Zmiana entalpii swobodnej Gibbsa reakcji redukcji tlenku miedzi (I) za pomocą złomu PCB w zakresie temperatur 1100–1450°C [34].

Z danych przedstawionych na rysunku 5 wynika, że z termodynamicznego punktu widzenia w analizowanym zakresie temperatury możliwy jest przebieg wszystkich omawianych reakcji redukcji.

3. Procesy redukcji żużla o podwyższonej zawartości Cu w praktyce przemysłowej

Produkcja miedzi pierwotnej opiera się w głównej mierze na procesach pirometalurgicznych, w trakcie których powstają produkty w postaci stopu metalicznego lub kamienia miedziowego oraz żużle zawierające wysokie zawartości Cu. Podwyższona zawartość miedzi w żużlu jest zjawiskiem niepożądanym, gdyż prowadzi do obniżenia wydajności procesu oraz spadku jego rentowności. Dodatkowo miedź zawarta w żużlu może przyczyniać się do pogorszenia właściwości fizykochemicznych żużli powodując tym samym jego negatywne oddziaływanie na środowisko. Stąd powstające na poszczególnych etapach produkcji miedzi żużle zawierające podwyższoną zawartość Cu stanowią cenny surowiec wtórny przeznaczony do odzysku tego strategicznego metalu.

Przykładami procesów redukcji żużli o podwyższonej zawartości Cu stosowanymi w hutnictwie metali nieżelaznych są m.in.: [17,23]:

- jednoetapowy proces odmiedziowania żużla zawiesinowego (KGHM Polska Miedź S. A., Polska),
- dwuetapowy proces odmiedziowania żużla zawiesinowego (Olympic Dam Smelters, Australia),
- dwuetapowy proces odmiedziowania żużla zawiesinowego (Konkola Copper Mines, Zambia),
- redukcja żużla o podwyższonej zawartości miedzi w konwertorze El Teniente (Codelco, Chile).

3.1. Jednostadialny proces odmiedziowania żużla zawiesinowego – KGHM Polska Miedź S. A.

Jednoetapowy proces odmiedziowania żużla zawiesinowego prowadzony jest w Hutach Miedzi Głogów I i II należących do KGHM Polska Miedź S.A. W tych zakładach procesy redukcji żużla realizowane są w następujących agregatach hutniczych:

- w piecu elektrycznym sześcielektrodowym o przekroju prostokątnym zasilanym z dwóch transformatorów trójfazowych o mocy 25 MVA każdy (Huta Miedzi Głogów I),
- w piecu elektrycznym trzelektrodowym o przekroju okrągłym zasilanym z transformatora trójfazowego o mocy 25 MVA (Huta Miedzi Głogów II).

Proces ten stanowi bardzo ważny etap technologiczny w całym cyklu produkcyjnym miedzi. Odmiedziowaniu poddawany jest żużel zawieszinowy zawierający od 12 do 14% mas. Cu [54]. Szacuje się, że stanowi to udział od 25 do 30% całości miedzi wprowadzanej do cyklu produkcyjnego wraz z koncentratem [55].

Czas jednego cyklu odmiedziowania żużla zawieszinowego wynosi 8 h. Podczas jednego cyklu przerabia się około 500 Mg wsadu, wśród którego dominuje żużel zawieszinowy (w trakcie cyklu przerabia się także niewielkie ilości żużla z Wydziału Oczyszczalni Kadzi czy Pieców Konwertorowych). Główne dodatki technologiczne w tym procesie stanowią koks hutniczy oraz kamień wapienny. Zasadniczo omawiany proces odmiedziowania żużla zawieszinowego można podzielić na trzy główne etapy [55]:

- Etap I: w etapie tym następuje napełnianie pieca elektrycznego ciekłym żużlem pochodzącym bezpośrednio z pieca zawieszinowego za pomocą rynien spustowych. W trakcie tego etapu do pieca wprowadza się koks oraz kamień wapienny, a także okresowo wspomniane wcześniej dodatki innych żużli. Etap ten trwa około 1,5 godziny, w czasie której następuje redukcja około 80% początkowej zawartości miedzi w żużlu [56]. Zawartość Cu w żużlu podczas tego etapu spada do wartości około 2% mas.
- Etap II: w etapie drugim trwającym około 4,5 godziny następuje dalsza redukcja tlenków miedzi, żelaza, a także ołowiu. W trakcie tego etapu zachodzą zjawiska koagulacji i sedymentacji wyredukowanych kropeł metali w wyniku, których powstaje stop metaliczny CuPbFe [17]. W tym etapie stężenie miedzi w żużlu spada do wartości około 0,8% mas. [56].
- Etap III: w etapie trzecim następuje spust odmiedziowanego żużla, oraz stopu metalicznego CuPbFe. W czasie spustu trwającego około 2 godzin następuje dalsze obniżanie się zawartości miedzi w żużlu, tak, że jego końcowe partie zawierają już tylko około 0,5% mas. Cu [56]. W etapie tym następuje także, podczas końcowej fazy spustu, przygotowanie pieca do kolejnej szarży poprzez wprowadzenie do pieca koksu, części kamienia wapiennego oraz żużla stałego.

3.2. Dwuetapowy proces odmiedziowania żużla zawiesinowego – Olympic Dam Smelters, Australia

W Olympic Dam Smelters prowadzony jest dwuetapowy proces redukcji żużla stanowiącego produkt uboczny procesu zawiesinowego wytopienia miedzi według technologii Outokumpu. Charakterystyczną cechą żużla jest obecność występowania różnych form miedzi takich jak: tlenek miedzi(I) (Cu_2O), minerały (magnetyt miedzionośny i delafossyt (CuFeO_2)), a także drobnych, mechanicznie uwięzionych kropelek metalicznej miedzi [57].

W pierwszym etapie żużel zawiesinowy o zawartości Cu 20 – 25% mas. [57] [58] kierowany jest do redukcji w piecu elektrycznym zasilanym z transformatora o mocy 15 MVA [59]. Czas odmiedziowania żużla o zawartości około 24% mas. Cu do 2 – 6% mas. wynosi 4 godziny [60]. Wyższa niż w przypadku innych omawianych przykładów redukcji zawartość Cu w żużlu końcowym wynika z faktu, że proces prowadzony jest w taki sposób, aby uzyskać jak najniższą zawartość żelaza w miedzi blister, która kierowana jest bezpośrednio do rafinacji w piecach anodowych.

Częściowo odmiedziowany żużel odlewany jest do kadzi, następnie poddawany wolnemu chłodzeniu i kierowany do zakładu wzbogacania rud w celu flotacji. Proces ten stanowi drugi etap odzysku pozostałości miedzi zawartej w żużlu po redukcji w piecu elektrycznym. Flotacja polega na selektywnym oddzielaniu minerałów zawierających miedź od pozostałych składników żużla poprzez wykorzystanie różnic w ich właściwościach powierzchniowych. W skład instalacji do flotacji wchodzi szereg urządzeń takich jak młyny do mielenia żużla, komory flotacyjne, zbiorniki na pulpę oraz systemy pompujące [61]. Produktem końcowym procesu flotacji jest koncentrat Cu, który kierowany jest do procesu produkcji miedzi wraz z innymi koncentratami miedzionośnymi.

3.3. Dwuetapowy proces odmiędziowania żużla zawiesinowego – Konkola Copper Mines, Zambia

W Konkola Copper Smelters dwuetapowy proces redukcji żużla zawiesinowego przebiega w dwóch szeregowo ustawionych piecach elektrycznych. Proces prowadzony jest cyklicznie, a czas jednego cyklu odmiędziowania w każdym z pieców wynosi 4 godziny. Procesowi odmiędziowania poddawany jest żużel zawiesinowy zawierający 18 – 21% mas. Cu [62].

W pierwszym etapie żużel z pieca zawiesinowego poddawany jest procesowi odmiędziowania w piecu elektrycznym (SCF – Slag Cleaning Furnace) zasilanym z transformatora o mocy 20 MVA [63]. W piecu tym, poprzez dodatek koksu hutniczego, tlenek miedzi redukowany jest do postaci metalicznej [64]. W wyniku tego procesu następuje obniżenie zawartości Cu w żużlu z około 20% mas. do 3 – 5% mas. Cu [62]. Otrzymany w wyniku tego etapu redukcji żużel charakteryzuje się także zawartością kobaltu do 1% mas.

W drugim etapie prowadzony jest dalszy proces redukcji żużla z pieca SCF w piecu elektrycznym (CRF – Cobalt Recovery Furnace) zasilanym z transformatora o mocy 15 MVA [63]. W piecu CRF pozostałości miedzi w żużlu w postaci tlenkowej oraz tlenek kobaltu redukowane są za pomocą koksu do postaci metalicznych tworząc stop miedzi, kobaltu i żelaza (często określany jako stop kobaltowy) [62]. Średni skład chemiczny otrzymanego stopu metalicznego CuFeCo kształtuje się następująco [63]:

- miedź (Cu): 64 – 75% mas.,
- żelazo (Fe): 15 – 25% mas.,
- kobalt (Co) > 4% mas.

3.4. Redukcja żużła o podwyższonej zawartości miedzi (4 – 10% mas.) w konwertorze El Teniente – Codelco, Chile

W firmie Codelco żużle poprocesowe o podwyższonej zawartości miedzi (4 – 10% mas. Cu) [65] powstają w procesie stapiania koncentratów miedzi w konwertorze El Teniente, w którym wytwarza się kamień miedziowy zawierający około 76% mas. Cu.

Proces odmiedziowania żużła z tego procesu odbywa się również w konwertorze El Teniente i obejmuje następujące etapy [66]:

- załadunek ciekłego żużła do konwertora,
- redukcję tlenków miedzi mieszaniną pyłu węglowego – powietrze wprowadzaną przez dysze,
- odstawanie prowadzone w celu sedymentacji kamienia i miedzi,
- spust produktów procesu (kamień miedziowy i miedź metaliczna).

Czas odmiedziowania porcji 150 Mg żużła waha się od 4 do 5 godzin, a odmiedziowany żużel zawiera od 0,6 do 0,8% mas. Cu [67].

4. Charakterystyka płytek obwodów drukowanych (PCB)

Płytki obwodów drukowanych stanowią podstawowy element wykorzystywany przy produkcji różnego rodzaju układów elektrycznych i elektronicznych. Materiał ten zbudowany jest z materiału izolacyjnego pokrytego folią miedzianą wraz ze ścieżkami przewodzącymi. Płytki PCB, oprócz frakcji organicznej oraz ceramiki, w swoim składzie zawierają cenne metale użytkowe takie jak np.: miedź, srebro oraz złoto. Przykładowy skład pierwiastkowy płyt obwodów drukowanych według dostępnych danych literaturowych przedstawiono w tabeli 2 [68–71].

Tabela 2. Średnia zawartość metali w płytkach obwodów drukowanych zawartych w odpadach ZSEE wg danych literaturowych różnych autorów [68–71].

Pierwiastek	Zawartość w złomie PCB wg:	Dane literaturowe			
		Birloaga i inni	Yang i inni	Oishi i inni	Behnamfard i inni
		[68]	[69]	[70]	[71]
Cu	[% mas.]	30,57	25,06	26	19,19
Al		11,69	4,65	3,2	4,01
Fe		15,21	0,66	3,4	1,13
Sn		7,36	1,86	4,9	0,69
Ni		1,58	0,0024	1,5	0,17
Zn		1,86	0,4	2,6	0,84
Pb		6,70	0,80	3,0	0,39
Mn		-	-	0,11	0,04
Sb		-	-	0,16	0,37
Ag	[ppm]	588	-	-	704

Zróznicowany skład chemiczny płytek PCB wynika w głównej mierze z ich zastosowania, budowy czy też liczby warstw, z której zbudowana jest płytka. Ogólnie metale występujące w tych materiałach można podzielić na następujące grupy [72,73]:

- metale szlachetne (PMS) – Au, Ag,
- metale z grupy platynowców (PGMs) – np.: Pd, Pt, Rh,
- metale bazowe (BMs) – np.: Cu, Sn, Zn, Fe,
- metale niebezpieczne (MCs) – np.: Hg, Be, Pb, Cd,
- metale ziem rzadkich (SEs) – np.: Te, Ga, Se.

Podstawowe konstrukcyjne elementy płytki drukowanej to dielektryczne podłoże (twarde lub elastyczne), na powierzchni, którego znajdują się miedziane przewodniki (ścieżki) [74]. Jako dielektryczne podłoża, w zależności od rodzaju płytki, stosowane są laminaty szklano – epoksydowe lub materiały kompozytowe. Podstawowe rodzaje tych materiałów oraz ich krótką charakterystykę zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3. Charakterystyka przykładowych materiałów izolacyjnych stosowanych do produkcji płytek PCB [74].

Materiał	Opis	Temperatura zeszklenia T_g	Producenci
FR4	Laminat wykonany jest z włókna szklanego z żywicą epoksydową. Jest to najczęściej używany materiał do płytek drukowanych.	135°C	Shengyi, Isola, Nanaya, KB, Goldenmax
FR4 bezhalogenowy	Ten rodzaj laminatu nie zawiera halogenu, antymonu, fosforu, itp., nie wydziela szkodliwych substancji podczas spalania.	140°C	Shengyi, Nanya
FR4 High T_g , FR5	Te rodzaje laminatów bardzo dobrze nadają się do lutowania bezołowiowego.	170°C	Nanya, Nelco, Panasonic
RCC	RCC jest miedzianą folią pokrytą żywicą epoksydową.	130°C	SengYi, Nelco
PD	Materiał wykonany jest z poliamidu na podstawie włókien aramidowych.	260°C	Arlon, Nelco
Poliamid	Materiał wykorzystywany jest do produkcji elastycznych i sztywno-elastycznych obwodów drukowanych.	195-220°C	Dupont, Taiflex

Najbardziej rozpowszechnionym materiałem do produkcji laminatów są materiały pod ogólną nazwą FR4 wykonane na bazie włókna szklanego o temperaturze pracy od -50°C do $+110^{\circ}\text{C}$ i temperaturze zeszklenia około 135°C (temperatura, przy której właściwości mechaniczne laminatu gwałtownie się pogarszają wskutek przechodzenia jego struktury ze stanu szklanego–twardego do plastycznego–miękkiego, przy równoczesnym gwałtownym wzroście jego rozszerzalności na grubości płytki).

Ze względu na szerokie zastosowanie płytki PCB mogą występować w różnych postaciach. Pod względem budowy materiały te mogą różnić się [75]:

- materiałem, z którego są wykonane – płytki mogą być teflonowe lub na podkładzie aluminiowym,
- ilością warstw, np. jednowarstwowe, dwuwarstwowe bądź wielowarstwowe,
- sztywnością i grubością – występują płytki grube o grubości powyżej 1,5 mm, cienkie o wymiarach od 0,2 do 0,5 mm oraz elastyczne, czyli folie o grubości od 0,1 do 0,15 mm,
- obciążalnością prądową, czyli różnymi grubościami folii miedzianej od 18 do 105 μm .

Zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny, zawierający płytki obwodów drukowanych, po wycofaniu z eksploatacji tworzy polimetaliczny odpad, który ze względu na wysoką zawartość cennych metali użytkowych należy poddać recyklingowi, aby umożliwić ich ponowne wprowadzenie do cyklu produkcyjnego zgodnie z założeniami Gospodarki o Obiegu Zamkniętym.

Wśród podmiotów gospodarczych zajmujących się zbiórką oraz przetwarzaniem sprzętu elektronicznego stosowany jest podział płytek obwodów drukowanych ze względu na zawartości w nich cennych metali użytkowych [76,77]. W zależności od zawartości w nich złota wyróżnia się trzy rodzaje grup płytek [76,77]:

- Low Grade – o zawartości złota do 50÷70 ppm, np. płytki pochodzące ze sprzętów domowych (wielko- i małogabarytowych), klimatyzatorów, lodówek oraz zmywarek,
- Medium Grade – o zawartości złota na poziomie od 50÷70 do 120 ppm np.: płyty z różnych typów starych komputerów i serwerów, płyty z drukarek, dekoderek i elektroniki rozrywkowej, płyty z telewizorów, monitorów i zasilaczy, a także części płytek drukowanych i odrzuty z produkcji (zdemontowane PCB i ramki),
- High Grade – o zawartości złota na poziomie >120 ppm np.: pamięci RAM, karty wtykowe, większość złączy, dysków twardych, układów scalonych i procesorów, a także płytek do telefonów komórkowych.

4.1. Rynek złomu płytek obwodów drukowanych

Złom płytek obwodów drukowanych stanowi integralną część większości zużytych urządzeń elektronicznych przez co klasyfikowany jest jako zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny (ZSEE). Jego utylizacja podlega przepisom dotyczącym ZSEE. Określenie ilości generowanego złomu PCB wymaga zatem znajomości rynku zebranego zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego. Według dostępnych danych literaturowych odpady ze zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego zawierają w przybliżeniu od 3 do 5% mas. płytek obwodów drukowanych [78].

Głównym dokumentem w Unii Europejskiej regulującym sprzedaż, odbiór oraz recykling zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego, w tym złomu PCB, jest Dyrektywa WEEE 2012/19/UE wprowadzona w sierpniu 2012 r. Dyrektywa ta

zobowiązuje producentów sprzętu elektrycznego i elektronicznego do organizowania zbiorów i recyklingu zużytych urządzeń, które wprowadzili na rynek Unii Europejskiej. W dokumencie tym wskazano 6 kategorii urządzeń objętych dyrektywą WEEE i poddawanych recyklingowi [79].

Do pierwszej grupy zaliczają się urządzenia, które regulują temperaturę, przenosząc ciepło za pomocą czynników chłodniczych takie jak: chłodziarki, zamrażarki, sprzęt klimatyzacyjny, sprzęt do osuszania, pompy ciepła, grzejniki zawierające olej i inny sprzęt działający na zasadzie wymiany ciepła, stosujący do celów wymiany ciepła płyny inne niż woda.

Drugą grupę stanowią ekrany, monitory i sprzęt zawierający ekrany o powierzchni większej niż 100 cm², odbiorniki telewizyjne, cyfrowe ramki LCD do zdjęć, monitory, laptopy, notebooki.

Kolejną kategorię tworzą lampy fluorescencyjne, wysokoprężne lampy wyładowcze, niskoprężne lampy sodowe, a także diody elektroluminescencyjne (LED).

Do grupy czwartej czyli sprzętu wielkogabarytowego zalicza się urządzenia, w których co najmniej jeden z wymiarów zewnętrznych przekracza 50 cm. Obejmuje ona: pralki, suszarki do odzieży, zmywarki, kuchenki, piekarniki elektryczne, elektryczne płyty grzewcze, oprawy oświetleniowe, sprzęt do odtwarzania dźwięku lub obrazu, sprzęt muzyczny, urządzenia używane do dziania i tkania, komputery wielkogabarytowe, drukarki wielkogabarytowe, sprzęt kopiujący, wielkogabarytowe automaty uruchamiane monetą, wielkogabarytowe wyroby medyczne, wielkogabarytowe przyrządy do monitorowania i kontroli, wielkogabarytowe urządzenia automatycznie wydające produkty i pieniądze oraz panele fotowoltaiczne.

Piątą kategorię stanowi sprzęt małogabarytowy czyli urządzenia, których żaden z wymiarów zewnętrznych nie przekracza 50 cm. Zalicza się do niej m.in.: odkurzacze, zamiatacze do dywanów, urządzenia do szycia, oprawy oświetleniowe, kuchenki mikrofalowe, sprzęt wentylujący, żelazka, tostery, noże elektryczne, czajniki elektryczne, zegary i zegarki, golarki elektryczne, wagi, urządzenia do pielęgnacji włosów i ciała, kalkulatory, odbiorniki radiowe, kamery wideo, sprzęt wideo, instrumenty muzyczne, sprzęt do odtwarzania dźwięku lub obrazu, elektryczne lub elektroniczne zabawki, sprzęt sportowy, komputery rowerowe, do nurkowania, biegania, wiosłowania itd., czujniki dymu, regulatory ciepła, małogabarytowe narzędzia elektryczne i elektroniczne.

Ostatnią kategorię objętą dyrektywą WEEE stanowi małogabarytowy sprzęt informatyczny i telekomunikacyjny, którego zewnętrzne wymiary nie przekraczają 50 cm. W tej grupie wyróżnia się: telefony komórkowe, GPS, kalkulatory kieszonkowe, routery, komputery osobiste, drukarki, telefony.

Ilości zebranego ZSEE w Unii Europejskiej oraz Polsce w latach 2015–2023 wyżej wymienionych grup zestawiono w tabeli 4 [80].

Tabela 4. Masa zebranego ZSEE w Unii Europejskiej oraz Polsce [80].

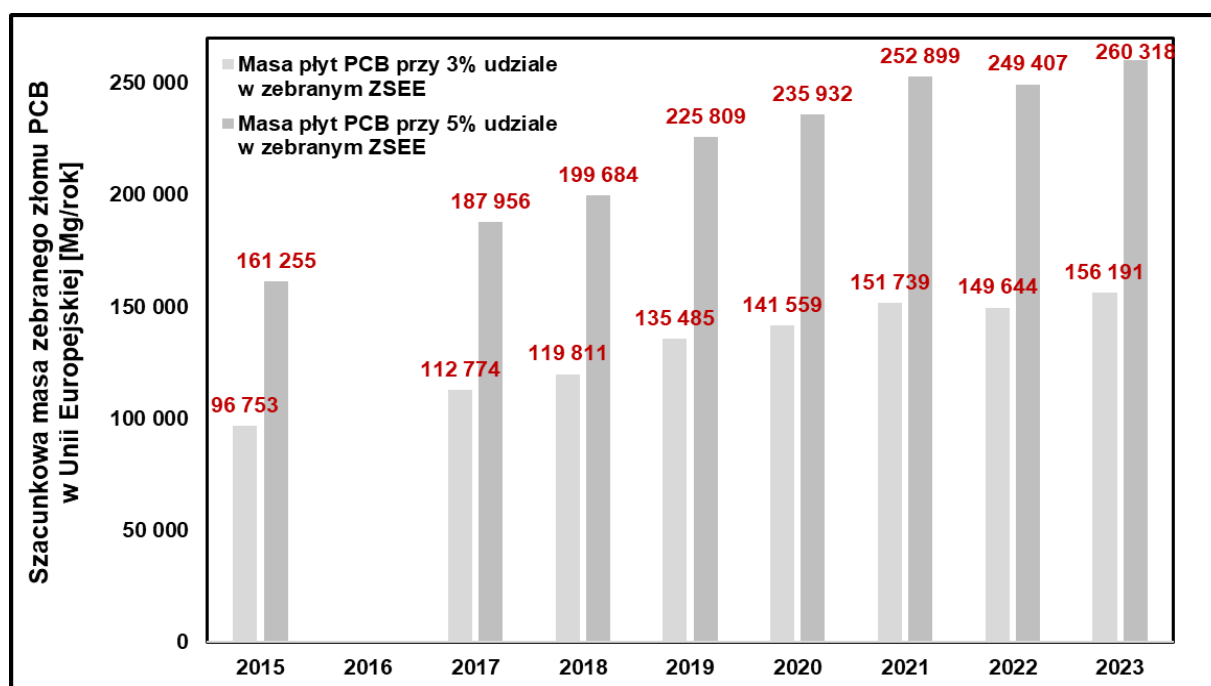
ROK	Masa zebranego ZSEE w EU	Masa zebranego ZSEE w Polsce	Udział Polski w zbiórce EU
	[Mg/rok]		[%]
2015	3 225 103	199 161	6,18
2016	-	232 653	-
2017	3 759 118	246 460	6,56
2018	3 993 687	255 625	6,40
2019	4 516 176	443 963	9,83
2020	4 718 638	424 275	8,99
2021	5 057 978	524 721	10,37
2022	4 988 142	539 252	10,81
2023	5 206 363	558 108	10,72

W 2015 roku w Polsce zebrano około 200 tys. Mg ZSEE, natomiast w całej Unii Europejskiej ponad 3,2 mln Mg. W 2023 roku poziom zbiórki zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego w Unii Europejskiej wzrósł do około 5,2 mln Mg, a w Polsce do blisko 560 tys. Mg. Z danych przedstawionych w tabeli 4 wynika, że udział zebranego ZSEE w Polsce w odniesieniu do całkowitej ilości złomu zebranego w UE systematycznie wzrastał do 2022 roku. Natomiast w 2022 i 2023 roku udział ten był na zbliżonym do siebie poziomie.

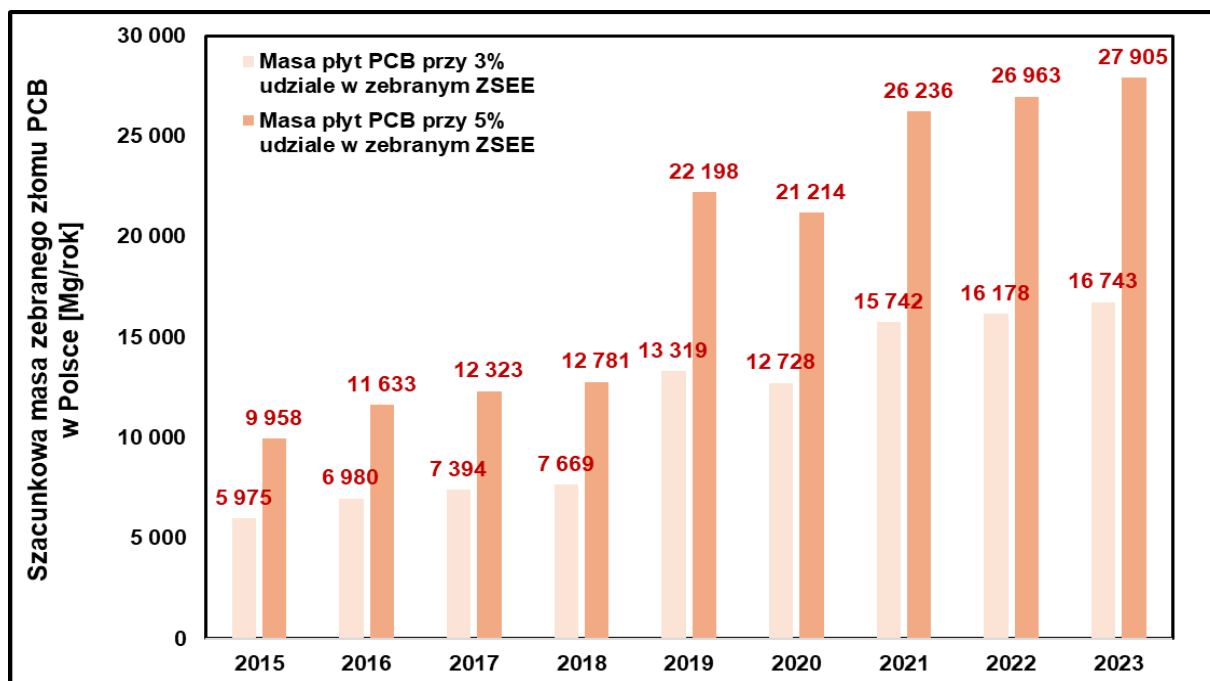
Na podstawie danych zawartych w tabeli 4 wyznaczono szacunkowe ilości złomu PCB w UE oraz Polsce uwzględniając zawartość tych materiałów w ZSEE na poziomie 3 oraz 5% mas. Wyniki tych obliczeń zestawiono w tabeli 5. Zawarte w tabeli 5 dane przedstawiono także na rysunkach 6 i 7.

Tabela 5. Szacunkowa masa odpadowych płyt PCB w UE oraz Polsce przy założeniu ich udziału na poziomie 3 i 5% w strumieniu zebranego sprzętu elektronicznego i elektrycznego (na podstawie danych z Eurostatu z lat 2015–2023 [80]).

ROK	UNIA EUROPEJSKA		POLSKA	
	Masa płyt PCB przy 3% udziale w zebranym ZSEE	Masa płyt PCB przy 5% udziale w zebranym ZSEE	Masa płyt PCB przy 3% udziale w zebranym ZSEE	Masa płyt PCB przy 5% udziale w zebranym ZSEE
	[Mg/rok]			
2015	96 753	161 255	5 975	9 958
2016	-	-	6 980	11 633
2017	112 774	187 956	7 394	12 323
2018	119 811	199 684	7 669	12 781
2019	135 485	225 809	13 319	22 198
2020	141 559	235 932	12 728	21 214
2021	151 739	252 899	15 742	26 236
2022	149 644	249 407	16 178	26 963
2023	156 191	260 318	16 743	27 905



Rysunek 6. Zestawienie oszacowanej masy zebranego złomu PCB w Unii Europejskiej w latach 2015–2023 (na podstawie danych z Eurostatu [80]).



Rysunek 7. Zestawienie oszacowanej masy zebranego złomu PCB w Polsce w latach 2015–2023 (na podstawie danych z Eurostatu [80]).

4.2. Metody recyklingu złomu płytek obwodów drukowanych

Wśród obecnie stosowanych metod recyklingu płytek obwodów drukowanych wyróżnić należy technologie oparte na procesach pirometalurgicznych, hydrometalurgicznych jak i mechanicznych [81,82].

W technologiach pirometalurgicznych sposób przerobu tego typu materiałów jest limitowany w głównej mierze zawartością metali użytkowych oraz sposobem utylizacji gazów procesowych zawierających znaczne ilości węglowodorów.

Metody hydrometalurgiczne obejmują głównie procesy ługowania stałych odpadów elektronicznych za pomocą kwasu lub ługu. Otrzymane w wyniku ługowania roztwory poddawane są separacji i oczyszczaniu (ekstrakcji rozpuszczalnikowej, adsorpcji i wymianie jonowej).

Technologia mechanicznego przerobu polega na mechanicznym rozdrabnianiu płytek do postaci granulatu polimetalicznego, a następnie zastosowaniu szeregu procesów separacji, dzięki którym odzyskuje się zawarte w nich metale [83]. Otrzymana frakcja metaliczna przetwarzana jest następnie do postaci wlewków lub anod kierowanych do procesu elektrorafinacji [83].

Poniżej przedstawiono opis przykładowych technologii pirometalurgicznych recyklingu złomów ZSEE, w tym złomu PCB.

4.2.1. Pirometalurgiczne procesy recyklingu złomu PCB

Najpowszechniej stosowaną metodą pirometalurgicznego recyklingu złomów PCB jest wprowadzanie tych odpadów w ciąg technologiczny produkcji miedzi, gdzie uzyskiwany główny produkt miedzionośny, w postaci stopu metalicznego, pełni rolę kolektora dla cennych metali użytkowych zawartych w płytkach PCB. W tego rodzaju procesach rozdrobniony złom przetapiany jest w piecu lub wtapiany do kąpieli metalicznej w celu usunięcia tworzyw sztucznych oraz trudno topliwych tlenków metali.

W warunkach przemysłowych odzysk cennych metali ze zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (ZSSE), w tym złomu płytek PCB, prowadzony jest w procesach pirometalurgicznych głównie w oparciu o technologię przetopu w piecach TSL, szybowych bądź Kaldo w hutach miedziowych.

Dużymi zakładami zajmującymi się odzyskiem metali ze złomu ZSEE, w tym złomu PCB, są głównie huty miedziowe:

- KH Lünen, Aurubis – piec TSL oraz agregat TBRC,
- Hoboken, Umicore – piec TSL oraz piec szybowy,
- Rönnskär, Boliden – piec Kaldo,
- The Horne Smelter, Glencore – piec konwertorowy oraz konwertor Noranda.

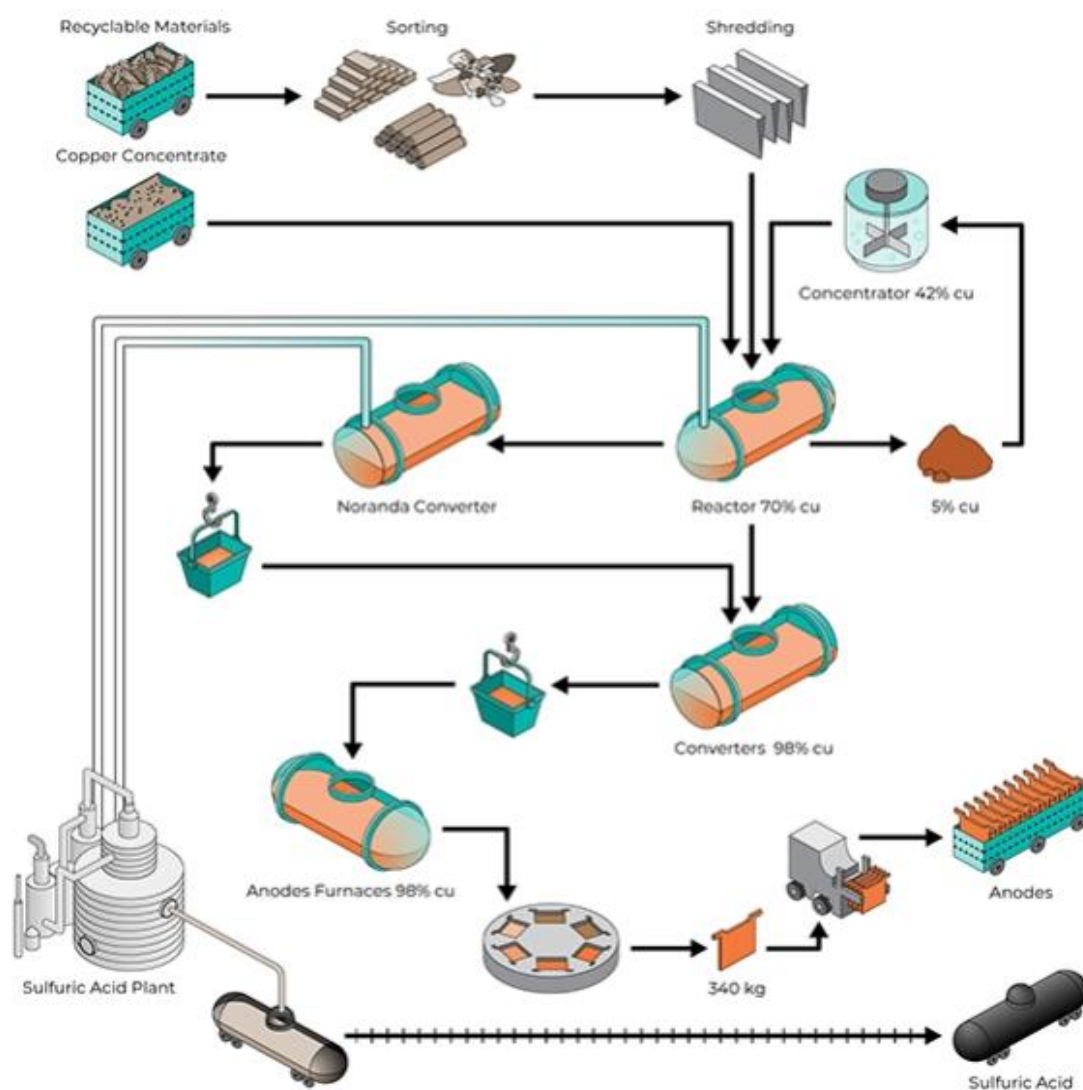
Jak wcześniej zaznaczono, w hutach tych złom PCB wprowadzany jest w ciąg technologiczny produkcji miedzi, gdzie uzyskiwany główny produkt miedzionośny pełni rolę kolektora metali szlachetnych zawartych w tych materiałach. Dzięki temu tzw. wtapianie złomu PCB, w realizowanym procesie opartym o przerób koncentratów, jest dużo bardziej efektywne i charakteryzuje się wyższym stopniem odzysku w stosunku do indywidualnego przerobu złomu PCB. Takie rozwiązanie procesu recyklingu płytek PCB jest możliwe przy wykorzystaniu istniejących agregatów hutniczych i nie wymaga dodatkowych nakładów inwestycyjnych w tym obszarze. Utylizacja powstających w wyniku przetopu płytek PCB gazów procesowych, charakteryzujących się wysoką zawartością węglowodorów oraz Cl, F i Br, odbywa się w instalacji utylizacji gazów procesowych wchodzącej w skład ciągu technologicznego agregatu topielnego.

4.2.1.1. Proces Noranda

Przykładem jednej z metod pirometalurgicznego recyklingu złomu elektronicznego jest proces Noranda stosowany w Hucie Miedzi Horne (The Horne Smelter) należącej do grupy Glencore (Quebec, Kanada). Schemat procesu Noranda zamieszczono na rysunku 8 [84]. Materiały złomowe (w tym płytki PCB) zawierające miedź oraz metale szlachetne poddawane są sortowaniu oraz rozdrabnianiu, a następnie wraz z koncentratem Cu podawane są do reaktora i zanurzane w ciekłej kąpeli metalicznej. Następnie kąpiel znajdująca się w reaktorze przedmuchiwana jest powietrzem wzbogaconym w tlen (zawartość tlenu w dmuchu do 39% obj.). W wyniku utleniania następuje konwersja zanieczyszczeń, takich jak: ołów, cynk i żelazo, do tlenków, które przechodzą do fazy żużlowej i gazowej (pyły technologiczne). Proces prowadzony jest w temperaturze 1200°C, a jego produktami są kamień miedziowy oraz żużel. Kamień miedziowy po osiągnięciu zawartości Cu na poziomie 70% mas. transportowany jest do konwertora Noranda, gdzie w wyniku dalszego utleniania następuje jego przekształcenie w miedź blister zawierającą 98% mas. Cu. Otrzymana w konwertorze Noranda miedź w następnym etapie przekazywana jest do konwertyzatorów, w których w wyniku procesu utleniania usuwana jest część zanieczyszczeń. Po procesie konwertorowania, ciekła miedź blister jest rafinowana w piecu anodowym i odlewana w anody o czystości 99,1% [85]. Pozostałe 0,9% stanowią głównie metale szlachetne takie jak złoto, srebro, platyna i pallad, a także inne metale zawarte we wsadzie: selen, tellur, nikiel. Żużel otrzymywany w trakcie procesu w reaktorze oraz konwertorze Noranda, po rozdrobnieniu w młynach, poddawany jest procesowi flotacji celem odzysku zawartej w nim miedzi.

W kolejnym kroku anody miedziane o masie 340 kg poddawane są procesowi elektrorafinacji. W procesie tym, w trakcie roztwarzania anod następuje oddzielenie się zanieczyszczeń, a rozpuszczona w elektrolicie miedź osadza się na katodzie tworząc miedź katodową o czystości 99,99%. Podczas procesu elektrorafinacji niektóre zanieczyszczenia rozpuszczają się w elektrolicie, który jest okresowo oczyszczany w celu dalszego wykorzystania. Natomiast zanieczyszczenia nie rozpuszczające się w elektrolicie opadają na dno wanny elektrolitycznej tworząc tzw. „szlam anodowy” zawierający metale szlachetne.

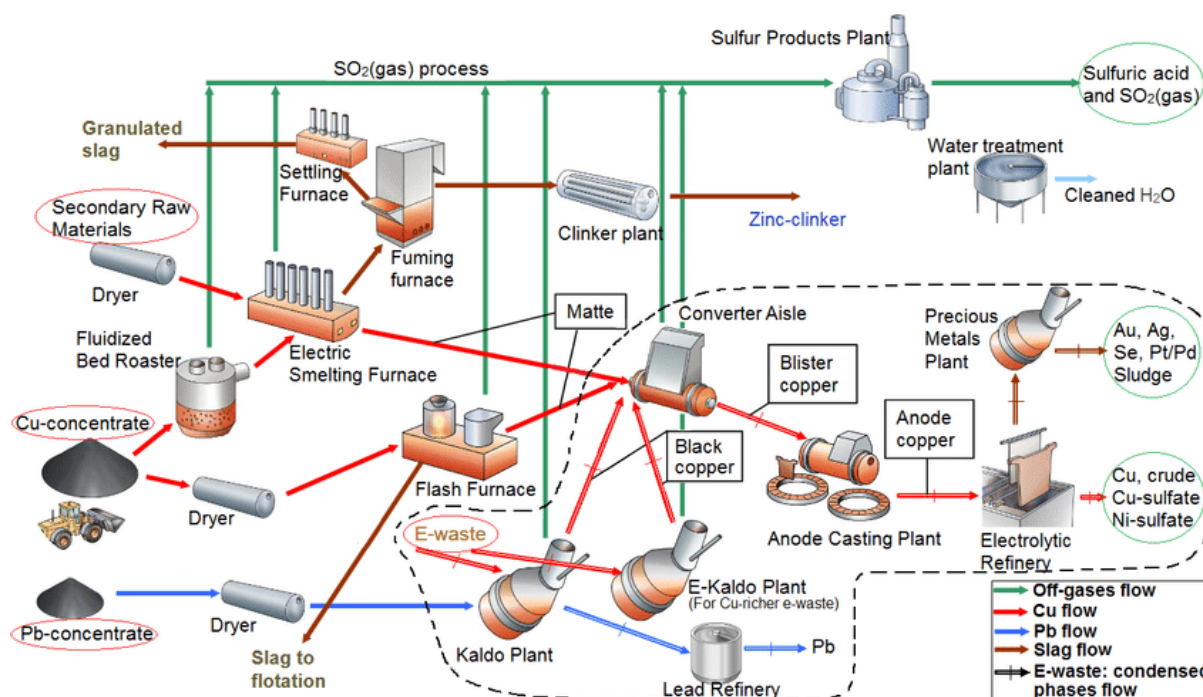
Szlam anodowy wprowadzany jest do obrotowego konwertora, gdzie następuje oddzielenie pozostałych zanieczyszczeń i wytworzenie tzw. metalu Doré. Z metalu tego odlewane są anody, z których w procesie rafinacji wytwarzane jest wysokiej jakości srebro (ponad 99,99% czystości). Podobnie jak w przypadku miedzi, szlam anodowy jest odzyskiwany i przekazywany do rafinerii złota. W wyniku procesów hydrometalurgicznych ze szlamu anodowego produkowane jest wysokiej jakości złoto (o czystości ponad 99,99%), a także koncentrat platynowo – palladowy.



Rysunek 8. Schemat technologiczny procesu Noranda (Quebec, Kanada) [84].

4.2.1.2. Przerób złomu elektronicznego w technologii pieca Kaldo

Odmienna metoda pirometalurgicznego odzysku metali z e-odpadów jest stosowana w Ltd. Boliden Rönnskär Smelter w Szwecji (rysunek 9) [85]. Huta ta, dzięki rozwojowi technologii pieca Kaldo stała się jednym ze światowych liderów z zakresu recyklingu złomu elektronicznego.



Rysunek 9. Schemat technologiczny procesu stosowanego w Hucie Miedzi Boliden Rönnskär (Szwecja) [86].

W technologii tej odpady złomowe, w zależności od ich czystości oraz wymagań produktu końcowego, wprowadzane są do procesu na różnych jego etapach. Materiały złomowe o wysokiej zawartości miedzi podawane są bezpośrednio do pieca E-Kaldo. Następnie otrzymany w wyniku przetopu w piecu E-Kaldo stop miedzi z innymi metalami (Ag, Au, Pd, Pt) kierowany jest do konwertorów przerabiających kamień miedziowy powstający w procesie przetopu koncentratów Cu w piecu zawieszinowym. W kolejnym etapie procesu w wyniku świeżenia otrzymuje się miedź blister, która poddawana jest procesowi rafinacji w piecu anodowym i odlewana w anody miedziane. W końcowym etapie procesu anody miedziane poddawane są procesowi elektrorafinacji, w wyniku której uzyskuje się produkty w postaci miedzi elektrolitycznej, szlamu anodowego oraz siarczanów miedzi i niklu. Natomiast e-odpady o niskiej

jakości podawane są do pieca Kaldo wraz z koncentratem ołowiu. Otrzymany w tym ciągu technologicznym ołów surowy, w następnym etapie kierowany jest do Rafinerii Ołowiu, gdzie prowadzone jest usuwanie z niego zanieczyszczeń takich jak: antymon, arsen, bizmut. Równocześnie prowadzony jest odzysk cennych metali towarzyszących zawartych w ołowiu surowym, głównie srebra i złota.

4.2.1.3. Przetop złomu płytek obwodów drukowanych w piecu TSL

Przykładem zakładu wykorzystującego technologię pieca TSL do przetwarzania odpadów ZSEE, w tym płytek PCB, jest huta Umicore w Belgii – jeden z największych na świecie zakładów recyklingu zużytych baterii i katalizatorów.

Materiał wsadowy do procesu stanowią płytki obwodów drukowanych, wielowarstwowe ceramiczne okładki kondensatorów, frakcje bogate w metale szlachetne pochodzące z rozdrabniania drukowanych płytek obwodowych lub z pyłów bogatych w PGM oraz elementy pochodzące ze sprzętu elektronicznego po usunięciu z nich baterii [85].

W Hucie Umicore proces recyklingu ZSEE w celu odzysku cennych metali takich jak np.: Cu, Ag, Au, Pb, Sb realizowany jest w dwóch ciągach technologicznych obejmujących procesy związane z metalami szlachetnymi (pierwszy ciąg – The Precious Metals Operations (PMO)) oraz metalami podstawowymi (drugi ciąg – The Basic Metals Operations (BMO)) [10,78].

W pierwszym ciągu technologicznym odzysk metali szlachetnych z ZSEE realizowany jest z wykorzystaniem technologii IsaSmelt. Technologia ta polega na wtryskiwaniu powietrza wzbogaconego w tlen oraz paliwa w postaci koksu do kąpieli metalicznej poprzez zatopioną w ciekłym metalu lancę wyposażoną w system kontroli gazów. Zapewnia to odpowiednie mieszanie materiału wsadowego wraz z roztopioną w piecu fazą metaliczną, którą stanowi miedź katodowa. Koks w procesie pełni rolę czynnika redukcyjnego, a ciekła miedź rolę kolektora metali szlachetnych zawartych w ZSEE. Większość metali podstawowych takich jak ołów, antymon czy cyna kumuluje się w powstającym w trakcie procesu żużlu.

W kolejnej operacji technologicznej następuje ługowanie miedzi w obecności kwasu siarkowego (VI), która przechodzi do roztworu wraz z pozostałościami metali szlachetnych. Miedź otrzymywana podczas tego etapu kierowana jest do procesu

elektrolizy, którego produktem są katody o zawartości miedzi 99,99% [85]. Metale szlachetne natomiast poddawane są dalszemu oczyszczaniu w Rafinerii Metali Szlachetnych.

Otrzymany w pierwszym ciągu technologicznym produkt uboczny w postaci żużła ołowiowego przetwarzany jest w drugim ciągu w procesie redukcji żużła w piecu hutniczym. W wyniku procesu uzyskuje się ołów surowy, który kierowany jest do rafinerii ołowiu, gdzie jest przetwarzany do ołowiu rafinowanego. W ciągu technologicznym BMO w wyniku różnych procesów technologicznych uzyskuje się także selen, tellur czy ind [87,88].

5. Podsumowanie przeglądu literaturowego

Procesy redukcyjne stanowią integralną część większości hutniczych technologii otrzymywania metali. Prowadzone są w kierunku odzysku cennych metali użytkowych kumulujących się w podwyższonych ilościach w żużłach hutniczych powstających w procesach produkcyjnych. W wyniku przebiegu tych procesów następuje zmiana składu chemicznego żużła oraz modyfikacja jego właściwości fizykochemicznych. Dzięki tym procesom można uzyskać materiały spełniające wymogi środowiskowe dotyczące bezpiecznego deponowania lub umożliwiające wykorzystanie go w innych gałęziach gospodarki m.in.: jako kruszywo w budownictwie.

Biorąc pod uwagę, że najczęściej stosowanym jako reduktor w procesach metalurgicznych jest koks, a do jego produkcji wykorzystywany jest węgiel koksujący czyli surowiec mineralny to mamy tu do czynienia ze zużyciem surowca nieodnawialnego. Unia Europejska uznała węgiel koksujący za surowiec krytyczny mający kluczowe znaczenie dla dalszego rozwoju gospodarczego [1] [89]. Warto również podkreślić, że około 75% węgla koksującego wykorzystywanego w UE jest importowana, z krajów takich jak np.: Australia, USA czy Rosja, co wskazuje na duże uzależnienie europejskiej gospodarki od światowych dostawców.

Poszukiwanie nowych, alternatywnych materiałów mogących pełnić rolę substytutu koksu do zastosowania w procesach hutniczych stanowi zatem ważne wyzwanie stojące przed producentami metali.

Wśród surowców posiadających potencjał fizykochemiczny, wynikający z obecności w ich składzie węgla oraz wodoru, wyróżnia się materiały pochodzenia roślinnego czyli tzw. biomasę, a także surowce wtórne zawierające w swoim składzie związki organiczne, w tym tworzywa sztuczne. Potencjał ten odnosi się do ich zdolności do pełnienia roli reduktorów w procesach pirometalurgicznych, analogicznie do tradycyjnych surowców nieodnawialnych takich jak np.: węgiel czy koks.

Na przestrzeni ostatnich lat można zaobserwować zwiększającą się rolę biomasy w procesach hutniczych [90,91]. Biomasa ze względu na skład chemiczny, w tym zawartość węglowodorów, oraz swoje właściwości fizyczne może stanowić paliwo alternatywne do węgla kamiennego czy koksu, a także pełnić rolę reduktora w procesach metalurgicznych. W tym przypadku korzyścią jej zastosowania może być tzw. „zerowy” bilans emisji CO₂ do atmosfery, gdyż przyjmuje się, że w procesie spalania biomasy do atmosfery emitowana jest taka sama ilość CO₂ jaka została przetworzona przez roślinę w trakcie procesu fotosyntezy [91]. Problem może natomiast stanowić oddziaływanie korozyjne gazów technologicznych, zawierających m.in.: SO_x, powstających w podwyższonej temperaturze.

W literaturze można znaleźć wiele publikacji [42,47–49] dokumentujących wyniki badań, których celem jest zastosowanie odpadowych tworzyw sztucznych jako substytut koksu hutniczego w procesach pirometalurgicznych. Pod wpływem działania wysokiej temperatury w warunkach redukcyjnych tworzywa te ulegają dekompozycji, której towarzyszy wydzielanie się zarówno prostych związków chemicznych takich jak: C, CO i H₂ [47,48] oraz węglowodorów m.in. metanu czy etanu [50,88]. Związki te biorą udział w procesach redukcji tlenków metali zawartych w żużlach.

Złom elektryczny i elektroniczny, w tym płytki obwodów drukowanych, może stanowić bardzo ważny surowiec mogący znaleźć zastosowanie w procesach redukcji tlenkowych materiałów metalonośnych z kilku względów. Zużyty sprzęt elektroniczny, w tym złom PCB, ze względu na zawartość różnych składników czynią te materiały odpadami niebezpiecznymi, z którymi należy postępować w sposób obwarowany szczegółowymi i udokumentowanymi procedurami. W tym przypadku potraktowanie tego typu odpadów jako surowców do odzysku metali na pewno będzie pozytywnym elementem wpływającym na sposób ich wykorzystania.

W dysertacji zaproponowano wykorzystanie złomu płytek obwodów drukowanych cechujących się wysoką zawartością tworzyw sztucznych jako materiału alternatywnego dla koksu hutniczego. Zróżnicowany skład chemiczny PCB sprawia, że materiały te mogą zawierać różnego rodzaju tworzywa sztuczne zbudowane z takich polimerów jak: poliwęglan, polichlorek winylu czy polioctan winylu [52]. Na podstawie danych literaturowych dotyczących pirolizy tego typu materiałów [52,53] można zauważyć, że ich termicznemu rozkładowi towarzyszy wydzielanie się szeregu prostych i złożonych składników gazowych takich jak np.: CO, CH₄, H₂, C₂H₆, mogących pełnić rolę reduktora w procesie. Otrzymane natomiast po procesie pirolizy produkty stałe w postaci karbonizatów cechują się zróżnicowaną zawartością węgla sięgającą do 30% mas. [52]. W przypadku złomów PCB charakterystyczna jest także zawartość żelaza, które, jak wskazują dane literaturowe, w procesie redukcyjnego przetopu żużli miedziowych również może pełnić rolę reduktora tlenków miedzi (I) [37,38].

Na podstawie przeprowadzonej analizy literaturowej można wnioskować, że wraz ze zmieniającymi się uwarunkowaniami środowiskowymi i legislacyjnymi surowce wtórne zawierające tworzywa sztuczne, a w szczególności odpady w postaci ZSEE, w tym złom PCB, posiadają wysoki potencjał do zastosowania ich w procesach metalurgicznych jako reduktora. Potwierdza to fakt, że przyjęte założenia, iż wykorzystanie złomu PCB jako substytutu węgla w postaci koksu hutniczego może przyczynić się do ograniczenia zużycia jego naturalnych zasobów, a także stanowić bezpieczną formę utylizacji tego typu odpadów. Wspomnianemu rozwiązaniu towarzyszyć będzie równoczesny odzysk cennych metali użytkowych zawartych w złomie PCB takich jak np.: Cu, Pb, Sn, Ag oraz Au.

6. Teza pracy

Na podstawie przeprowadzonej analizy literaturowej, obejmującej m.in. procesy redukcji tlenków metali z żużla oraz stosowane w hutnictwie reduktory, sformułowano następujące tezy badawcze:

1. „Zastosowanie złomu płytek obwodów drukowanych, jako reduktora tlenków metali zawartych w żużlach metalurgicznych, ze względu na obecność w ich składzie frakcji organicznej może przyczynić się do częściowego lub całkowitego zastąpienia koksu hutniczego w procesach redukcyjnych”.
2. „Powstały w trakcie procesu redukcji żużla metalurgicznego stop metaliczny będzie pełnił rolę kolektora dla cennych metali użytkowych takich jak: Cu, Pb, Sn, Au oraz Ag zawartych w złomie PCB”.

7. Cele pracy

Głównym celem naukowym pracy doktorskiej było określenie możliwości zastosowania złomu PCB jako alternatywnego reduktora tlenków metali zawartych w żużlu metalurgicznym. Dokonanie oceny skuteczności rozdziału analizowanych pierwiastków między powstającymi produktami procesu wymagało wyznaczenia współczynników podziału pierwiastków użytkowych takich jak: Cu, Pb, Sn, Au oraz Ag pomiędzy powstającą fazę żużlową a metaliczną.

Celem użytkowym pracy doktorskiej było opracowanie założeń do implementacji w warunkach zakładowych technologii recyklingu żużli metalurgicznych z wykorzystaniem złomu płytek obwodów drukowanych jako alternatywnego reduktora tlenków metali.

8. Plan badań

Aby osiągnąć założony w dysertacji cel naukowy zaplanowano realizację zadań o charakterze badawczo–naukowym obejmujących:

- określenie właściwości fizykochemicznych materiałów stosowanych w badaniach tj. żużla metalurgicznego, złomu PCB oraz koksu hutniczego jako materiału odniesienia. W ramach tego zadania przewidziano realizację:
 - pomiarów gęstości nasypowej złomów PCB,
 - analiz składu chemicznego żużla oraz złomów PCB,
 - pomiarów kalorymetrycznych w celu wyznaczenia wartości ciepła spalania złomów PCB i koksu hutniczego,
 - badań reaktywności złomów PCB oraz koksu względem CO₂,
- analizę uzyskanych wyników w kierunku wytypowania grupy złomów PCB charakteryzujących się najwyższym potencjałem energetycznym oraz redukcyjnym,
- opracowanie metodyki badawczej laboratoryjnych badań redukcji żużla metalurgicznego za pomocą koksu hutniczego oraz alternatywnego reduktora w postaci złomu PCB (dobór aparatury badawczej i warunków eksperymentów, opracowanie harmonogramu badań),
- badania laboratoryjne redukcji żużla metalurgicznego z wykorzystaniem koksu oraz złomu PCB jako reduktora,
- analizę oraz interpretację otrzymanych wyników laboratoryjnych badań redukcji żużla pod kątem określenia podstawowych założeń do realizacji testów wdrożeniowych.

Natomiast dla realizacji celu użytkowego dysertacji przewidziano wykonanie zadań o charakterze wdrożeniowym, które obejmowały:

- opracowanie sposobu aglomeracji złomu płytek obwodów drukowanych z żużlem stałym,
- przygotowanie brykietów do wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego,
- przeprowadzenie testów wdrożeniowych redukcji żużla metalurgicznego w piecu elektrycznym o mocy 80 kVA,

- analizę oraz interpretację otrzymanych wyników wdrożeniowych testów redukcji w celu weryfikacji wyników badań laboratoryjnych,
- ocenę jakości otrzymanych produktów końcowych pod kątem środowiskowym,
- opracowanie wytycznych do wdrożenia technologii redukcji żużła metalurgicznego za pomocą złomu PCB w warunkach zakładowych.

III. ZADANIA O CHARAKTERZE BADAWCZO–NAUKOWYM

1. Badania właściwości fizykochemicznych materiałów – dobór grupy/klasy złomów PCB do testów redukcji żużła

Na podstawie informacji zawartych w części literaturowej można stwierdzić, że klasyfikacja grup/klas złomów PCB wśród podmiotów zbierających oraz przetwarzających te odpady opiera się głównie na wartości surowcowej i kształtuje się następująco [76,77]:

- Low Grade – o zawartości złota do 50÷70 ppm,
- Medium Grade – o zawartości złota na poziomie od 50÷70 do 120 ppm,
- High Grade – o zawartości złota na poziomie >120 ppm.

W celu rozszerzenia tej klasyfikacji o kryteria istotne z punktu widzenia procesów pirometalurgicznych wykonano badania właściwości fizykochemicznych trzech powyższych klas/grup złomów PCB, obejmujące m.in.: pomiary kalorymetryczne oraz ocenę ich reaktywności, prowadzące do określenia potencjału energetycznego oraz zdolności redukcyjnych tych materiałów. Równocześnie przeprowadzono badania porównawcze dla koksu hutniczego, który stanowił materiał odniesienia. Pomiary wykonano w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych, zgodnie z przyjętymi procedurami badawczymi. Uzyskane wyniki badań posłużyły do wykonania porównawczej oceny przydatności poszczególnych trzech analizowanych klas/grup złomów PCB jako alternatywnych reduktorów w procesie redukcji żużła metalurgicznego. Na podstawie przeprowadzonej analizy porównawczej wytypowano grupę odpadów o najwyższym potencjale redukcyjnym, którą zastosowano w laboratoryjnych badaniach redukcji żużła.

1.1. Materiały do badań

Badaniom właściwości fizykochemicznych poddano węglonośny materiał odniesienia w postaci koksu hutniczego oraz trzy grupy/klasę płytek obwodów drukowanych: Low, Medium oraz High Grade.

Na potrzeby realizacji pracy materiały w postaci złomu płytek obwodów drukowanych pozyskano od jednego z wiodących podmiotów działających na polskim rynku recyklingu zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego tj. firmy Tesla Recycling Sp. z o. o. Firma ta specjalizuje się w przygotowywaniu frakcji złomów PCB przeznaczonych do dalszego przetwarzania w procesach pirometalurgicznych.

Złom PCB, w ilości po około 30 kg dla każdej z trzech grup/klas, dostarczony został w postaci handlowej czyli wstępnie rozdrobnionej do wielkości frakcji około 28 mm. Z każdej dostarczonej partii wydzielono reprezentatywne próbki przeznaczone do badań właściwości fizykochemicznych. Do podziału każdej z trzech grup/klas złomów PCB zastosowano normowaną technikę pomniejszania próbek zwaną metodą ćwiartowania (kwartowania) (według PN-EN 932-2 – „Badania podstawowych właściwości kruszyw. Część 2. Metody pomniejszania próbek laboratoryjnych”) [92]. Zgodnie z normą procedura pomniejszania polega na uformowaniu z partii materiału stożka, a następnie spłaszczeniu go do $\frac{1}{4}$ wysokości i podziale na cztery symetryczne części. W wyniku podziału dwie przeciwległe części są odrzucane, a z pozostałych dwóch, po wymieszaniu, formuje się nowy stożek. Wszystkie wymienione czynności powtarza się aż do momentu uzyskania zamierzonej masy materiału.

W wyniku przeprowadzonej procedury podziału otrzymano 4 reprezentatywne do poszczególnych grup/klas próbki o masie około 0,5 kg. Wyniki przebiegu próbobrania materiałów zamieszczono w tabelach 6 – 8. W tabelach tych wyróżniono masy materiałów kierowane do dalszych podziałów, a kolorem czerwonym oznaczono końcowe masy wydzielonych próbek.

Tabela 6. Zestawienie etapów wydzielania metodą kwartowania próbek PCB typu „HIGH GRADE” do badań.

PCB HG $m_p=30,06$ kg				
Nr podziału	Nr ćwiartki (części)			
	1	2	3	4
	masa [kg]			
1	14,89		14,95	
2	7,43	7,45	7,50	7,44
3	3,67	3,75	3,79	3,69
4	1,87	1,80	1,85	1,94
5	0,90	0,97	0,90	0,94
6	0,45	0,45	0,43	0,47

Tabela 7. Zestawienie etapów wydzielania metodą kwartowania próbek PCB typu „MEDIUM GRADE” do badań.

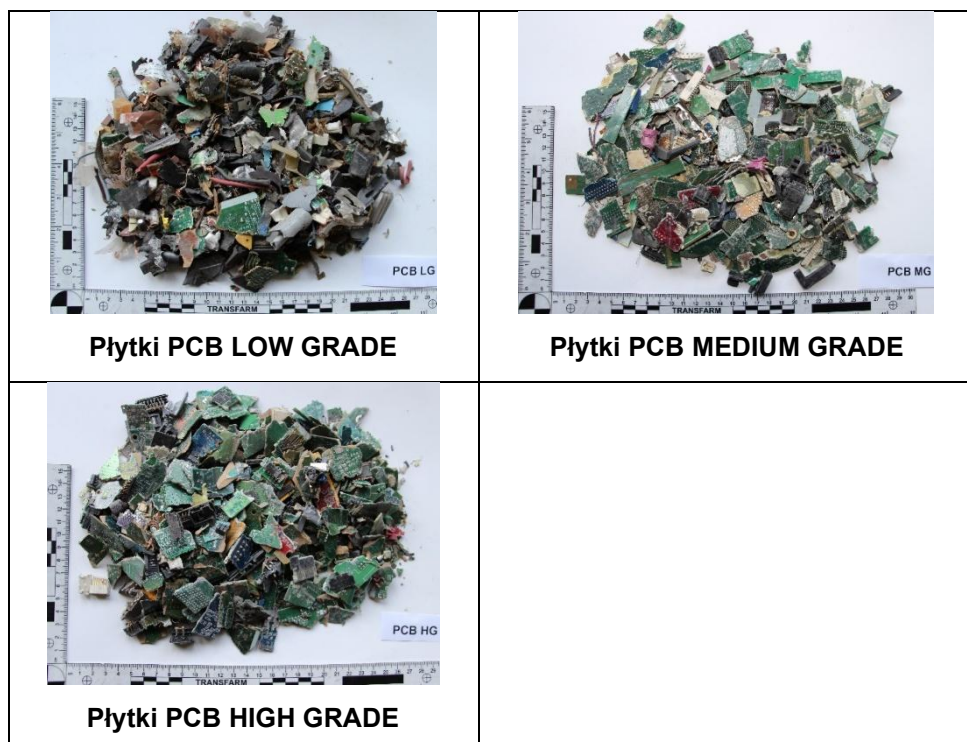
PCB MG $m_p=29,84$ kg				
Nr podziału	Nr ćwiartki (części)			
	1	2	3	4
	masa [kg]			
1	14,78		15,06	
2	7,46	7,32	7,42	7,64
3	3,64	3,82	3,71	3,71
4	1,74	1,90	1,86	1,84
5	0,86	0,88	0,89	0,97
6	0,42	0,44	0,45	0,44

Tabela 8. Zestawienie etapów wydzielania metodą kwartowania próbek PCB typu „LOW GRADE” do badań.

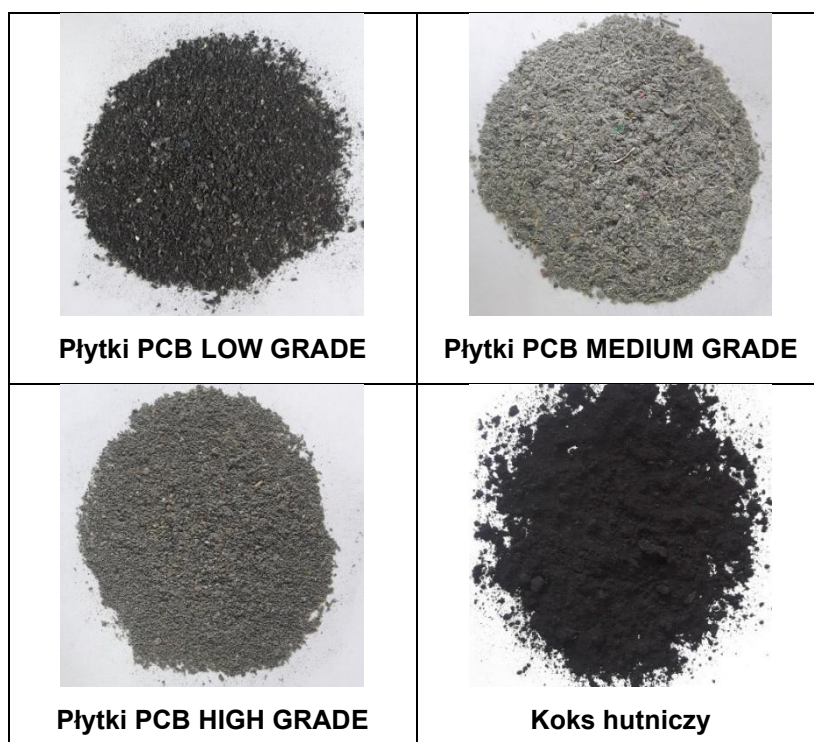
PCB LG m _p =30,06 kg				
Nr podziału	Nr ćwiartki (części)			
	1	2	3	4
	masa [kg]			
1	14,70		15,36	
2	7,30	7,40	7,70	7,66
3	3,59	3,71	3,75	3,95
4	1,73	1,86	1,81	1,94
5	0,89	0,84	0,86	0,95
6	0,45	0,44	0,42	0,45

Do realizacji dalszych etapów dysertacji przyjęto, że dwie skrajne próbki otrzymane w wyniku podziału w ćwiartce nr 1 oraz 4 zostały skierowane do procesu pirolizy w celu określenia składu chemicznego danych grup/klas materiałów. Próbką uzyskana w ćwiartce nr 2, po rozdrobnieniu do frakcji ≤ 1 mm, została wykorzystana do badań reaktywności materiałów oraz pomiarów kalorymetrycznych. Natomiast próbka z ćwiartki nr 3 stanowiła próbkę archiwalną.

Na rysunku 10 przedstawiono przykładowy widok reprezentatywnych próbek o wielkości frakcji około 28 mm wydzielonych z trzech grup/klas złomów PCB. Natomiast na rysunku 11 zamieszczono widok materiałów po rozdrobnieniu do wielkości frakcji około 1 mm przeznaczonych do badań właściwości fizykochemicznych.



Rysunek 10. Fotografie wydzielonych z trzech grup/klas złomów PCB reprezentatywnych próbek do badań w stanie wyjściowym.



Rysunek 11. Widok materiałów, o wielkości frakcji ≤ 1 mm, przeznaczonych do badań kalorymetrycznych oraz reaktywności.

1.2. Wyniki gęstości nasypowej badanych próbek złomów PCB

Pomiary gęstości nasypowej, czyli parametru charakteryzującego materiały sypkie, uwzględniającego zarówno objętość cząstek materiału, jak i pory oraz puste przestrzenie między nimi, wykonano w oparciu o normę PN-EN 1097-6:2013-11 [93]. Z uwagi na specyfikę wydzielonych próbek do badań wykorzystano naczynie o pojemności 0,5 dm³. Procedurę pomiaru gęstości nasypowej dla każdej próbki przeprowadzono trzykrotnie. Pomiar masy próbek wykonano na wadze laboratoryjnej o dokładności pomiaru równej 0,01 g. Wyniki pomiarów gęstości nasypowej (ρ_b) w stanie luźnym bez zagęszczania materiału oraz ich średnich wartości zestawiono w tabelach 9 – 11.

Tabela 9. Wyniki pomiarów gęstości nasypowej próbek wydzielonych w partii materiału typu „HIGH GRADE”.

Nr pomiaru	1	2	3	1	2	3	Gęstość średnia, $\rho_{b_{sr}}$	s(ρ_b)
Parametr	Masa (m)			Gęstość nasypowa (ρ_b)				
Nr próbki	[g]			[g/cm ³]				
PCB HG 1	284,23	283,56	264,74	0,568	0,567	0,529	0,555	0,022
PCB HG 2	267,28	269,64	258,43	0,535	0,539	0,517	0,530	0,012
PCB HG 3	267,36	267,83	260,37	0,535	0,536	0,521	0,530	0,008
PCB HG 4	270,18	261,79	273,52	0,540	0,524	0,547	0,537	0,012

Tabela 10. Wyniki pomiarów gęstości nasypowej próbek wydzielonych w partii materiału typu „MEDIUM GRADE”.

Nr pomiaru	1	2	3	1	2	3	Gęstość średnia, $\rho_{b_{sr}}$	s(ρ_b)
Parametr	Masa (m)			Gęstość nasypowa (ρ_b)				
Nr próbki	[g]			[g/cm³]				
PCB MG 1	255,83	255,31	265,77	0,512	0,511	0,532	0,518	0,012
PCB MG 2	251,41	247,90	241,00	0,503	0,496	0,482	0,494	0,011
PCB MG 3	277,41	264,36	271,38	0,555	0,529	0,543	0,542	0,013
PCB MG 4	256,96	274,87	273,16	0,514	0,550	0,546	0,537	0,020

Tabela 11. Wyniki pomiarów gęstości nasypowej próbek wydzielonych w partii materiału typu „LOW GRADE”.

Nr pomiaru	1	2	3	1	2	3	Gęstość średnia, $\rho_{b_{sr}}$	s(ρ_b)
Parametr	Masa (m)			Gęstość nasypowa (ρ_b)				
Nr próbki	[g]			[g/cm ³]				
PCB LG 1	233,15	223,37	210,91	0,466	0,447	0,422	0,445	0,022
PCB LG 2	210,19	203,72	198,81	0,420	0,407	0,398	0,408	0,011
PCB LG 3	212,03	216,05	234,46	0,424	0,432	0,469	0,442	0,024
PCB LG 4	232,97	209,21	257,49	0,466	0,418	0,515	0,466	0,048

Uzyskane wyniki gęstości nasypowej w stanie luźnym wskazują, że próbki typu „HIGH GRADE” charakteryzowały się najwyższymi wartościami tego parametru. Wartość odchylenia standardowego od otrzymanych średnich wartości wyniosła 0,012, co stanowiło około 2,2% średniej wartości gęstości (0,538 g/cm³). Nieco niższe wartości uzyskano dla próbek wydzielonych z partii typu „MEDIUM GRADE”, gdzie wyznaczona średnia wartość gęstości wyników otrzymanych w przypadku wszystkich pomiarów wyniosła 0,523 g/cm³. Wartość odchylenia standardowego wyniosła 0,022, co stanowiło około 4,2% wartości średniej. Próbki wydzielone z partii materiału typu „LOW GRADE” charakteryzowały się gęstością nasypową o około 20% niższą od próbek płytek PCB „HIGH GRADE”. Średnia wartość gęstości tych próbek z wykonanych pomiarów wyniosła 0,44 g/cm³. W tym przypadku wartość odchylenia standardowego od średnich wartości wyniosła 0,024 (5,45% średniej wartości dla wszystkich pomiarów).

Różnice w wartości gęstości nasypowej pomiędzy poszczególnymi grupami/klasami złomów PCB wynikają przede wszystkim ze zróżnicowanego składu materiałowego tych odpadów. Złomy o sumarycznie wyższej zawartości metali takich jak np.: Cu, Pb, Sn, Fe (HIGH i MEDIUM GRADE) charakteryzują się większą gęstością nasypową w porównaniu do materiałów bogatych w tworzywa sztuczne i frakcję nieorganiczną (LOW GRADE). Istotnym czynnikiem mającym wpływ na końcową wartość gęstości nasypowej złomów PCB jest stopień upakowania, który określa w jakim stopniu cząstki materiału wypełniają daną objętość. Parametr ten zależy przede wszystkim od kształtu, rozmiaru części wchodzących w skład danej partii złomów, a także od ułożenia cząstek w danej objętości.

Biorąc pod uwagę wielkość gęstości nasypowej dla koksu hutniczego można stwierdzić, że płytki obwodów drukowanych charakteryzują się zbliżonymi wartościami tego parametru. Według danych literaturowych [94], w zależności od wielkości frakcji i źródła pochodzenia, gęstość nasypowa koksu hutniczego zawiera się w przedziale $0,48 - 0,7 \text{ g/cm}^3$.

1.3. Wyznaczenie wartości ciepła spalania

Ciepło spalania (Q) to całkowita ilość energii cieplnej wydzielona przy całkowitym i zupełnym spalaniu jednostki masy próbki, po schłodzeniu produktów spalania do temperatury otoczenia przy założeniu, że para wodna zawarta w spalinach ulega skropleniu [95]. Końcowymi produktami całkowitego spalania są dwutlenek węgla, tlen, azot, dwutlenek siarki, woda w stanie ciekłym oraz popiół.

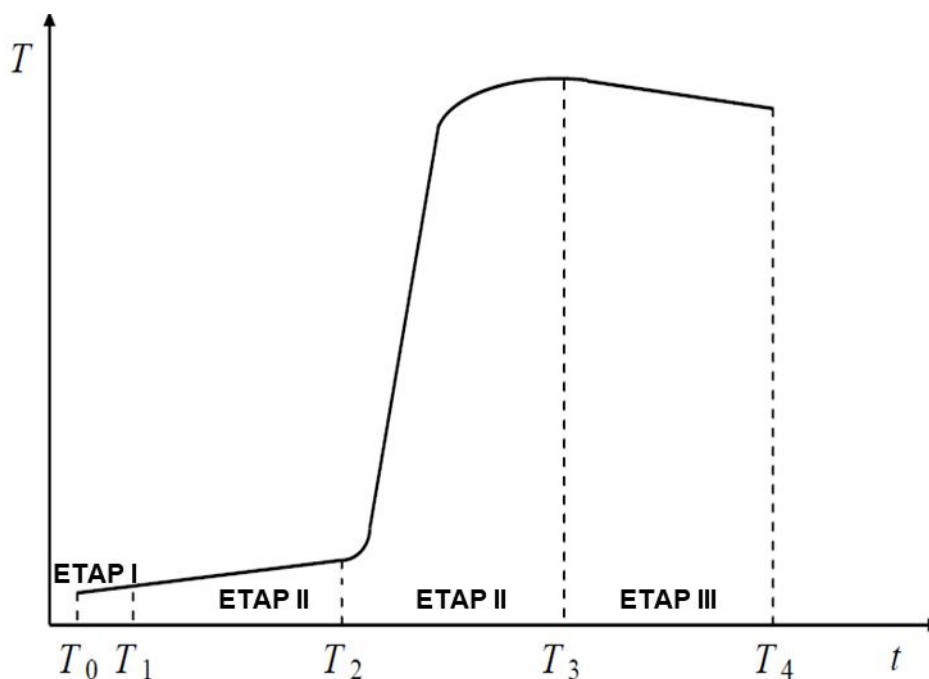
Wyznaczanie ciepła spalania paliw stałych wykonuje się z wykorzystaniem metody kalorymetrycznej według normy PN-ISO 1928:2020-05 [96]. Podstawowym elementem kalorymetru jest bomba kalorymetryczna, czyli hermetyczne naczynie ciśnieniowe wykonane ze stali nierdzewnej. W naczyniu tym przeprowadza się proces spalania próbki paliwa. Bomba kalorymetryczna stanowi układ zamknięty pod względem masy, w którym wszystkie produkty spalania pozostają w komorze, natomiast wymiana ciepła z otaczającą cieczą umożliwia pomiar wydzielonej energii.

Pomiar ciepła spalania z wykorzystaniem kalorymetru można podzielić na trzy etapy, do których zalicza się:

- ETAP I – zwany okresem początkowym. Podczas tego etapu następuje niewielki wzrost temperatury w wyniku przekazywania ciepła od termostatu do naczynia kalorymetrycznego. Wraz z upływem tego etapu następuje rejestracja temperatury T_1 .
- ETAP II – okres główny rozpoczyna się w momencie osiągnięcia temperatury T_1 . W okresie tym od temperatury T_1 do T_2 wzrasta temperatura wody w wyniku pracy mieszadła. Czas trwania tego okresu wynosi zwykle kilkanaście minut. W momencie osiągnięcia temperatury T_2 następuje zapłon próbki. Okres ten kończy się w chwili osiągnięcia temperatury T_3 , czyli maksymalnej wartości temperatury.

- ETAP III – okres końcowy charakteryzujący się spadkiem temperatury układu. Po jego upływie następuje koniec pomiaru, w którym układ osiąga temperaturę końcową T_4 .

Charakterystyczny przebieg zmian temperatury w naczyniu kalorymetrycznym podczas pomiaru przedstawiono na rysunku 12.

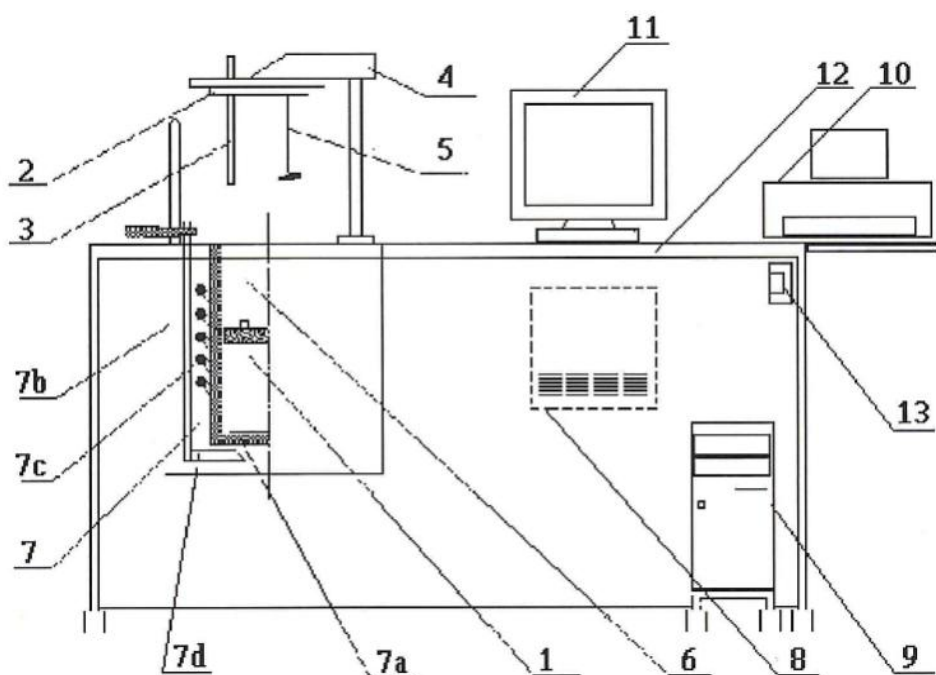


Rysunek 12. Zmiana temperatury w kalorymetrze w cyklu pomiarowym [97].

T_0 – temperatura początkowa, w której rozpoczyna się etap stabilizacji termicznej, T_1 – temperatura początku etapu II, T_2 – temperatura zapłonu próbki w bombie kalorymetrycznej, T_3 – temperatura maksymalna pomiaru, T_4 – temperatura końcowa pomiaru.

1.3.1. Stanowisko badawcze do pomiaru ciepła spalania

Pomiar ciepła spalania przeprowadzono z wykorzystaniem kalorymetru adiabatycznego KL-12 Mn firmy Precyzja-BIT. Schemat budowy kalorymetru KL-12 Mn firmy Precyzja-BIT uwzględniający jego główne elementy składowe przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 13. Budowa kalorymetru KL-12 Mn firmy Precyzja BIT [98].

1 – bomba kalorymetryczna, 2 – pokrywa kalorymetru, 3 – czujnik temperatury, 4 – uchwyt pokrywy ze zintegrowanym napędem mieszadła mechanicznego, 5 – mieszadło mechaniczne, 6 – naczynie kalorymetryczne, 7 – płaszcz kalorymetru składający się z: 7a – ścianki wewnętrznej, 7b – ścianki zewnętrznej, 7c – węzownicy, 7d – mieszadła ręcznego, 8 – zespół sterujący kalorymetru, 9 – komputer, 10 – drukarka, 11 – monitor komputera, 12 – stół kalorymetru, 13 – listwa zasilająca z włącznikiem.

1.3.2. Metodyka pomiarowa

Próbkę materiału o określonej masie umieszczano w specjalnym uchwycie stanowiącym element pokrywy naczynia ciśnieniowego zwanego bombą kalorymetryczną. Masa próbek mierzona była z dokładnością do 0,0001 g. Następnie między elektrodami mocowano drut oporowy, który lokowano w próbce badanego materiału. Po wykonaniu tych czynności pokrywę montowano w części roboczej bomby kalorymetrycznej zwanej komorą spaleń. W następnej kolejności komorę zabezpieczano pierścieniem i napełniano tlenem technicznym do ciśnienia roboczego równego 30 atm. W kolejnym kroku bombę kalorymetryczną umieszczano w naczyniu składającym się z termostatu, mieszadła, termometru, pokrywy izolacyjnej oraz przewodów zapłonowych (rysunek 13). Po rozpoczęciu badania i ustabilizowaniu temperatury rozpoczynano pomiar wartości ciepła spalania. Rejestracja temperatur charakterystycznych dla badanej próbki spalanego materiału prowadzona była

w sposób automatyczny z wykorzystaniem dedykowanego programu komputerowego.

Po zakończeniu pomiaru ciepło spalania badanego materiału wyliczane było w sposób automatyczny za pomocą programu komputerowego według wzoru [97]:

$$Q = K \cdot (T_3 - T_2 - k) \quad (22)$$

gdzie: Q – ciepło spalania paliwa [J],

K – stała kalorymetru [J/K],

k – poprawka na wymianę ciepła z otoczeniem [K], wyrażona wzorem:

$$k = 0,5 \cdot [0,2 \cdot (T_2 - T_1) + 0,2 \cdot ((T_4 - T_3)) + 0,2 \cdot (n - 1) \cdot (T_4 - T_3)] \quad (23)$$

n – liczba minut cyklu nr 2,

T_x – temperatury charakterystyczne bilansu cieplnego dla danych etapów pomiaru ($x = 1 - 4$) [K].

Dla każdego z badanych materiałów wykonano po trzy pomiary. W przypadku koksu masa początkowa próbki do wyznaczenia ciepła spalania wynosiła 1 g. W przypadku próbek płytek obwodów drukowanych, charakteryzujących się znacznie niższą wartością ciepła spalania niż koks, w celu zarejestrowania efektu cieplnego masa początkowa wynosiła od około 2 do 3 gramów.

Przed przystąpieniem do wykonania pomiaru ciepła spalania badanych materiałów przeprowadzono kalibrację bomby kalorymetrycznej. Wykonano ją zgodnie z wytycznymi zawartymi w instrukcji obsługi urządzenia [97]. Jako paliwo wzorcowe o znanej wartości ciepła spalania (26,45 Mg/kg) wykorzystano kwas benzoesowy. Wyniki pomiarów ciepła spalania paliwa wzorcowego zamieszczono w tabeli 12. Na tej podstawie obliczono wartość stałej kalorymetru, która wynosiła 12 559 J/K.

Tabela 12. Wyniki pomiarów ciepła spalania uzyskane podczas kalibracji bomby kalorymetrycznej za pomocą paliwa wzorcowego.

Nr próbki	Masa początkowa próbki, m_o	Ciepło spalania w stanie analitycznym, Q	
	[g]	[J/g]	[MJ/kg]
1	1,0023	26 337	26,34
2	1,003	26 328	26,33
3	1,0029	26 399	26,4
4	1,0026	26 321	26,32
5	1,0024	26 318	26,32
Wartość średnia		26 341	26,34

1.3.3. Wyniki pomiarów ciepła spalania badanych materiałów

Badania ciepła spalania próbki koksu hutniczego oraz próbek PCB poprzedzono wyznaczeniem wilgotności analizowanych materiałów. Wyniki tych pomiarów zestawiono w tabeli 13. Określenie wilgotności materiałów pozwoliło na przeliczenie otrzymanych wartości ciepła spalania w stanie analitycznym (uwzględniającym wilgotność próbki przed pomiarem) na wartość ciepła spalania w stanie suchym (pozbawionym wilgoci). Wyniki pomiarów ciepła spalania w stanie suchym oraz analitycznym przedstawiono w tabelach 14 – 17. Ich graficzną interpretację ukazano na rysunku 14.

Tabela 13. Wilgotność materiałów w stanie analitycznym.

Nazwa materiału	Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 3	Wartość średnia
	w, [%]			
Koks hutniczy	1,87	1,38	1,65	1,63
PCB HG	0,96	1,07	1,10	1,04
PCB MG	0,68	0,58	0,65	0,64
PCB LG	1,03	0,97	1,00	1,00

Tabela 14. Wyniki ciepła spalania dla próbki koksu hutniczego.

Nr próbki	Masa początkowa próbki, m _o	Ciepło spalania w stanie analitycznym, Q		Ciepło spalania w stanie suchym, Q	
	[g]	[J/g]	[MJ/kg]	[J/g]	[MJ/kg]
1	1,0037	30 091	30,09	30 590	30,59
2	1,0055	30 294	30,29	30 797	30,80
3	1,0048	30 300	30,30	30 803	30,80
Wartość średnia		30 228	30,23	30 730	30,73

Tabela 15. Wyniki ciepła spalania dla próbki złomu PCB typu „HIGH GRADE”.

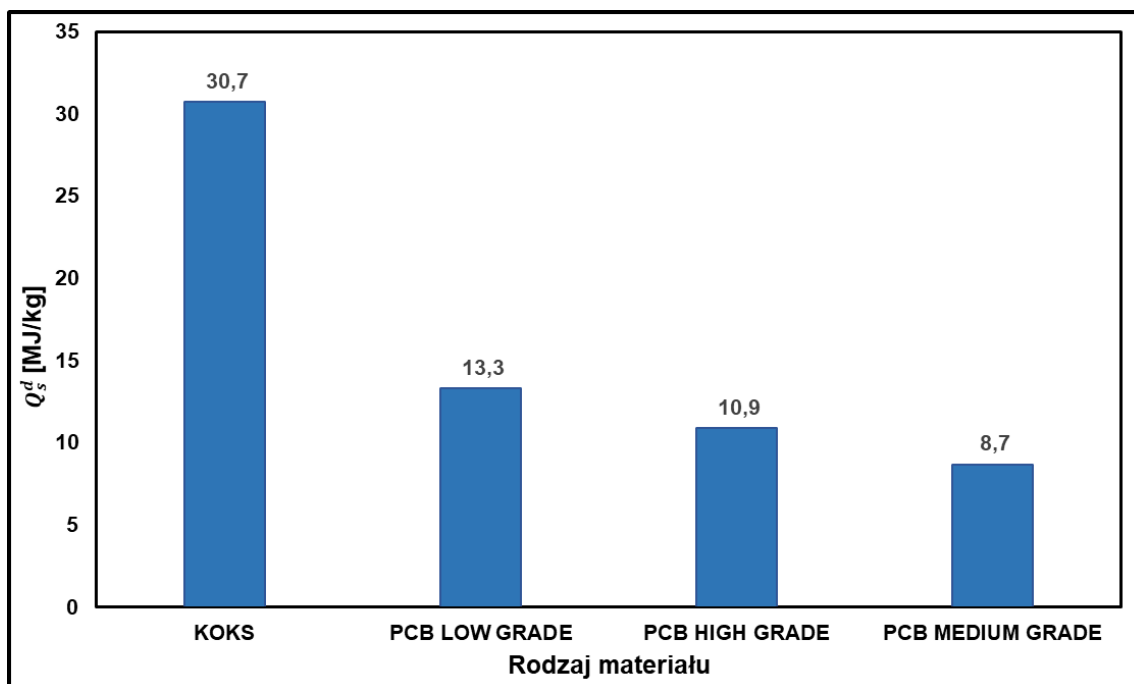
Nr próbki	Masa początkowa próbki, m _o	Ciepło spalania w stanie analitycznym, Q		Ciepło spalania w stanie suchym, Q	
	[g]	[J/g]	[MJ/kg]	[J/g]	[MJ/kg]
1	1,9854	10 788	10,79	10 899	10,90
2	1,9878	10 765	10,77	10 876	10,88
3	1,9844	10 813	10,81	10 929	10,93
Wartość średnia		10 789	10,79	10 901	10,90

Tabela 16. Wyniki ciepła spalania dla próbki złomu PCB typu „MEDIUM GRADE”.

Nr próbki	Masa początkowa próbki, m _o	Ciepło spalania w stanie analitycznym, Q		Ciepło spalania w stanie suchym, Q	
	[g]	[J/g]	[MJ/kg]	[J/g]	[MJ/kg]
1	2,9609	8 562	8,56	8 617	8,62
2	2,9652	8 724	8,72	8 780	8,78
3	2,9661	8 652	8,65	8 707	8,71
Wartość średnia		8 646	8,65	8 701	8,70

Tabela 17. Wyniki ciepła spalania dla próbki złomu PCB typu „LOW GRADE”.

Nr próbki	Masa początkowa próbki, m _o	Ciepło spalania w stanie analitycznym, Q		Ciepło spalania w stanie suchym, Q	
	[g]	[J/g]	[MJ/kg]	[J/g]	[MJ/kg]
1	1,9756	13 382	13,38	13 520	13,52
2	1,9755	13 280	13,28	13 417	13,42
3	1,9774	12 882	12,88	13 015	13,02
Wartość średnia		13 181	13,18	13 317	13,32



Rysunek 14. Graficzna interpretacja średnich wartości ciepła spalania w stanie suchym próbek płytek PCB oraz koksu hutniczego.

Otrzymane wartości ciepła spalania w stanie suchym dla płytek odwodów drukowanych wykazują duże zróżnicowanie, w zależności od rodzaju, analizowanej grupy tych odpadów. Można je uszeregować, według wartości malejących, w następującej kolejności:

- płytki PCB „LOW GRADE” – wartość średnia 13,3 MJ/kg,
- płytki PCB „HIGH GRADE” – wartość średnia 10,9 MJ/kg,
- płytki PCB „MEDIUM GRADE” – wartość średnia 8,7 MJ/kg.

Płytki PCB typu „LOW GRADE” cechuje najwyższa wartość ciepła spalania, co może wynikać z większej zawartości w ich składzie substancji organicznych takich jak: żywice epoksydowe i tworzywa sztuczne.

Płytki PCB „MEDIUM GRADE” cechują się niższą wartością ciepła spalania w porównaniu do płytek „HIGH GRADE”. Wynika to przede wszystkim z różnic w udziale oraz rodzaju frakcji organicznej i nieorganicznej wykorzystywanej do budowy ich podłoża.

Potwierdza to fakt, że rozbieżności w otrzymanych wynikach ciepła spalania pomiędzy analizowanymi grupami płytek PCB wynikają z różnic w składzie chemicznym charakterystycznych dla tych materiałów.

Jak wskazują źródła literaturowe [99] zwiększenie wartości energetycznej w tego typu materiałach możliwe jest poprzez usunięcie z nich komponentów metalowych w procesach separacji.

W odniesieniu do wyników ciepła spalania koksu hutniczego jako materiału referencyjnego wartość ciepła spalania otrzymana dla próbki złomu PCB typu „LOW GRADE” stanowiła zaledwie około 43% jego wartości. Wartość ciepła spalania w stanie suchym uzyskana w zrealizowanych badaniach dla koksu wyniosła średnio 30,7 MJ/kg. Otrzymane wartości ciepła spalania koksu hutniczego nie odbiegają od dostępnych w literaturze [100] wartości ciepła spalania tego materiału, co świadczy o prawidłowym wykonaniu pomiarów kalorymetrycznych.

1.4. Badania reaktywności materiałów

Reaktywność węgla oznacza jego zdolność do reagowania z określonym czynnikiem utleniającym w ściśle określonych warunkach temperatury i ciśnienia. Określa ona szybkość reakcji i decyduje o sprawności procesu spalania lub zgazowania, a co za tym idzie o rodzaju ubocznych produktów procesu [101]. W praktyce reaktywność węgla, jak również innych paliw stałych ocenia się względem:

- tlenku węgla (IV) (karboksyreaktywność),
- tlenu (oksyreaktywność, palność),
- pary wodnej (hydroksyreaktywność).

Parametrem określającym reaktywność badanego materiału węglonośnego jest tzw. wskaźnik reaktywności CRI. Na jego wartość wpływają przede wszystkim właściwości badanego węgla, w tym:

- stopień uwęglenia [%],
- skład petrograficzny [% mas.],
- zawartość części lotnych [% mas.],
- zawartość popiołu [% mas.].

Ogólnie przyjmuje się, że wskaźnik reaktywności opisuje zależność:

$$CRI = \frac{m_p - m_k}{m_p} * 100 [\%] \quad (24)$$

gdzie: m_p – masa początkowa próbki [g],

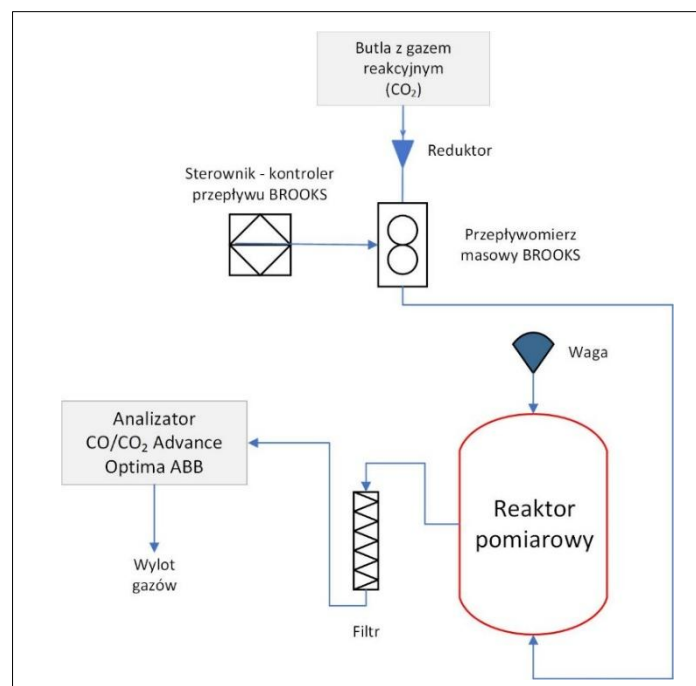
m_k – masa próbki po procesie [g].

Najczęściej stosowaną metodą oznaczania reaktywności koksu jest oparta o normy ISO 18894:2006, ASTM D 5341–93a, PN-C-04312:1996 procedura opracowana przez „Nippon Steel Corporation”. W metodzie tej miarą reaktywności koksu jest wyrażony w procentach ubytek masy próbki poddanej działaniu czynnika utleniającego (CO_2) w temperaturze 1100°C .

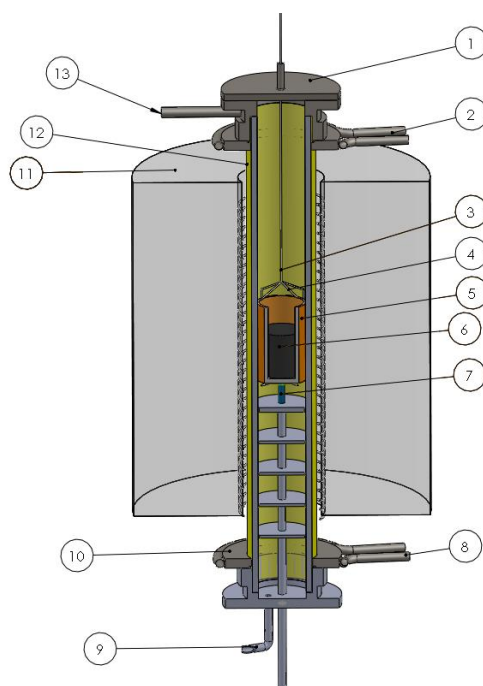
1.4.1. Stanowisko badawcze do pomiaru reaktywności

W prezentowanej pracy badania reaktywności materiałów węglonośnych przeprowadzono z wykorzystaniem stanowiska pomiarowego, którego schemat przedstawiono na rysunku 15.

Główne elementy aparatury badawczej stanowiły: reaktor pionowy w postaci wysokotemperaturowego pieca oporowego (rysunek 16) oraz układ do pomiaru składu chemicznego fazy gazowej składający się z analizatora gazów firmy ABB Optima z modułem URAS 14 (metoda analizy NDIR: Nondispersive infrared – absorpcja światła podczerwonego o określonej długości fali).



Rysunek 15. Schemat aparatury pomiarowej do badań reaktywności materiałów [102].



Rysunek 16. Schemat reaktora pomiarowego do badania reaktywności materiałów [102].

1 – pokrywa górna, 2 – chłodzenie wodne, 3 – stalowy pręt, 4 – kanthalowa zawieszka, 5 – tygiel pomiarowy, 6 – badana próbka, 7 – termopara, 8 – chłodzenie wodne, 9 – wlot gazu reakcyjnego (CO_2), 10 – dolna pokrywa, 11 – izolacja pieca, 12 – rura reakcyjna, 13 – wylot gazów reakcyjnych.

1.4.2. Metodyka badawcza

Badania reaktywności materiałów prowadzono metodą opartą na pomiarze ubytku masy próbki poddanej działaniu gazu reakcyjnego w postaci tlenku węgla (IV) o czystości 99,999%. Badania prowadzono przy następujących parametrach:

- masa początkowa próbki: $10 \pm 0,01$ g,
- przepływ gazu reakcyjnego: $25 \text{ dm}^3/\text{h}$,
- czas eksperymentu: 2 h,
- temperatura: $1100 \pm 1^\circ\text{C}$.

Bezpośrednio przed pomiarem każdy z analizowanych materiałów poddano suszeniu w temperaturze 60°C w czasie 24 godzin w suszarce laboratoryjnej. Wyniki pomiarów wilgotności próbek materiałów po suszeniu zestawiono w tabeli 18.

Tabela 18. Wilgotność materiałów po 24 h suszeniu.

Rodzaj materiału	Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 3	Wartość średnia	s(w)
	w, [%]				
Koks hutniczy	1,15	1,11	1,19	1,15	0,04
PCB HG	0,64	0,59	0,53	0,59	0,05
PCB MG	0,46	0,42	0,44	0,44	0,02
PCB LG	0,39	0,46	0,51	0,45	0,06

Po suszeniu próbkę o wielkości frakcji ≤ 1 mm umieszczano w tyglu pomiarowym, który mocowany był na zawieszce wykonanej z drutu kanthalowego. Następnie tygiel z próbką umieszczano bezpośrednio w laboratoryjnym piecu oporowym nagrzanym do temperatury 1100°C i poddawano ją działaniu gazu reakcyjnego w postaci CO_2 . W czasie eksperymentu termoregulator utrzymywał temperaturę pieca z dokładnością do 1°C w środku strefy reakcyjnej. W trakcie pomiarów prowadzono rejestrację zmian masy próbki oraz analizowano skład chemiczny fazy gazowej. Po czasie 2 h próbkę wyciągano ze strefy reakcji do strefy chłodnej, znajdującej się pod górną pokrywą pieca. Temperatura w tej strefie wynosiła około 120°C . Po schłodzeniu komorę pieca otwierano i wyciągano próbkę, a następnie ważono. Dla każdego z badanych materiałów wykonano po trzy pomiary.

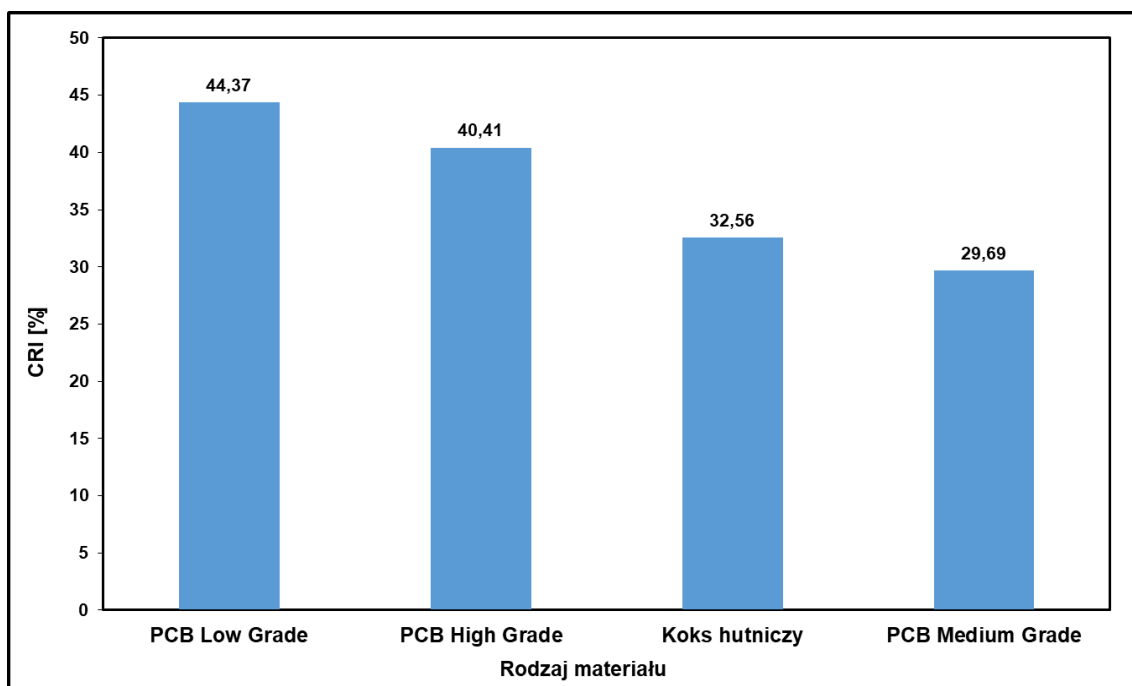
Po wykonaniu pomiarów, reaktywność badanych materiałów wobec CO_2 obliczano z wykorzystaniem zależności (24).

1.4.3. Wyniki badań reaktywności materiałów

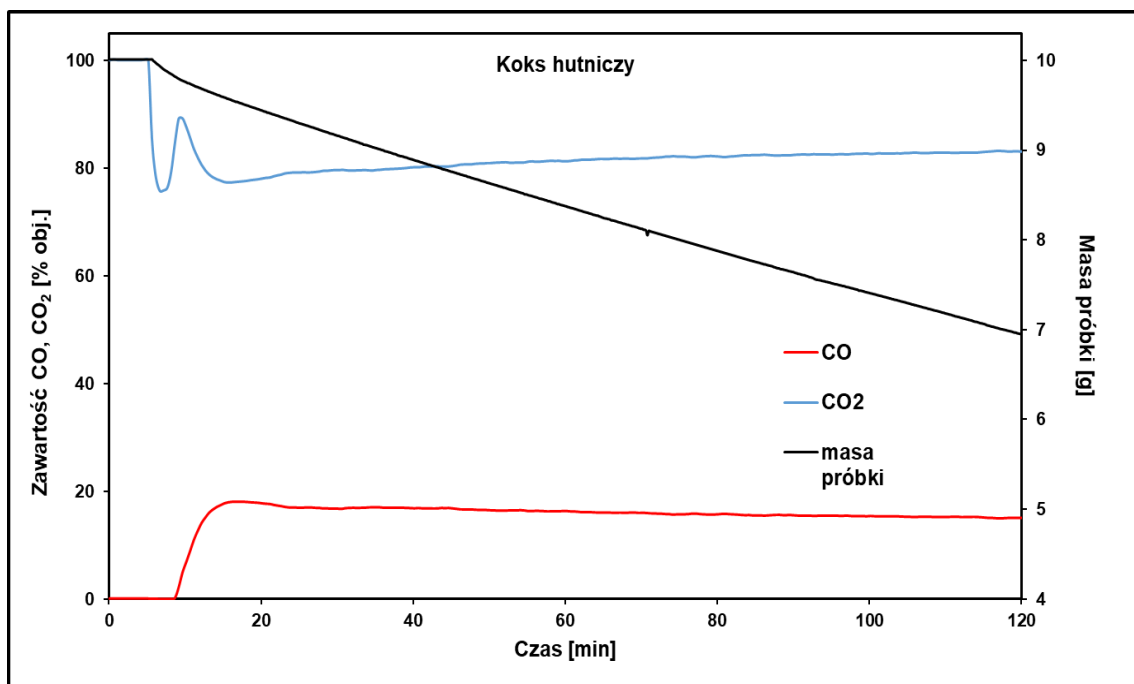
Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano wyniki, które zestawiono w tabeli 19 oraz przedstawiono graficznie na rysunku 17. Dodatkowo na rysunkach 18 – 21 zaprezentowano przebieg zmian masy próbek oraz składu fazy gazowej zarejestrowane w trakcie przeprowadzonych pomiarów.

Tabela 19. Wyniki badań reaktywności koksu hutniczego oraz płytek PCB.

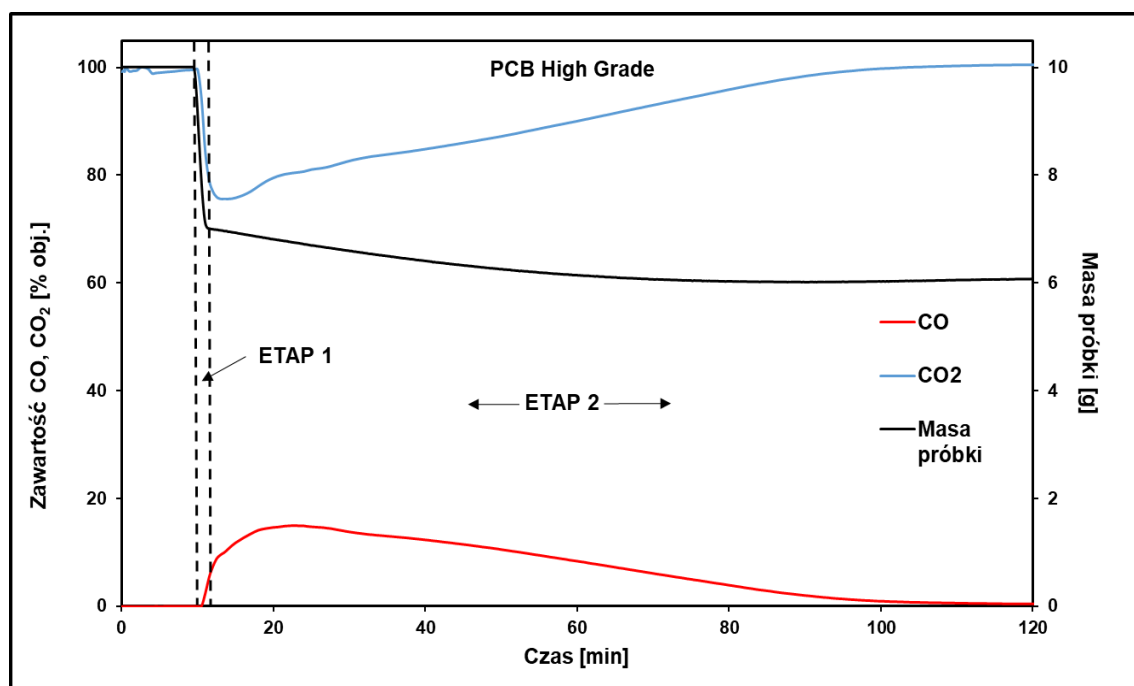
Rodzaj materiału	Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 3	Wartość średnia	s(CRI)
	CRI, [%]				
Koks hutniczy	31,44	31,25	34,99	32,56	2,11
PCB HG	39,09	41,18	40,96	40,41	1,15
PCB MG	29,45	30,04	29,57	29,69	0,31
PCB LG	40,27	45,51	47,35	44,37	3,68



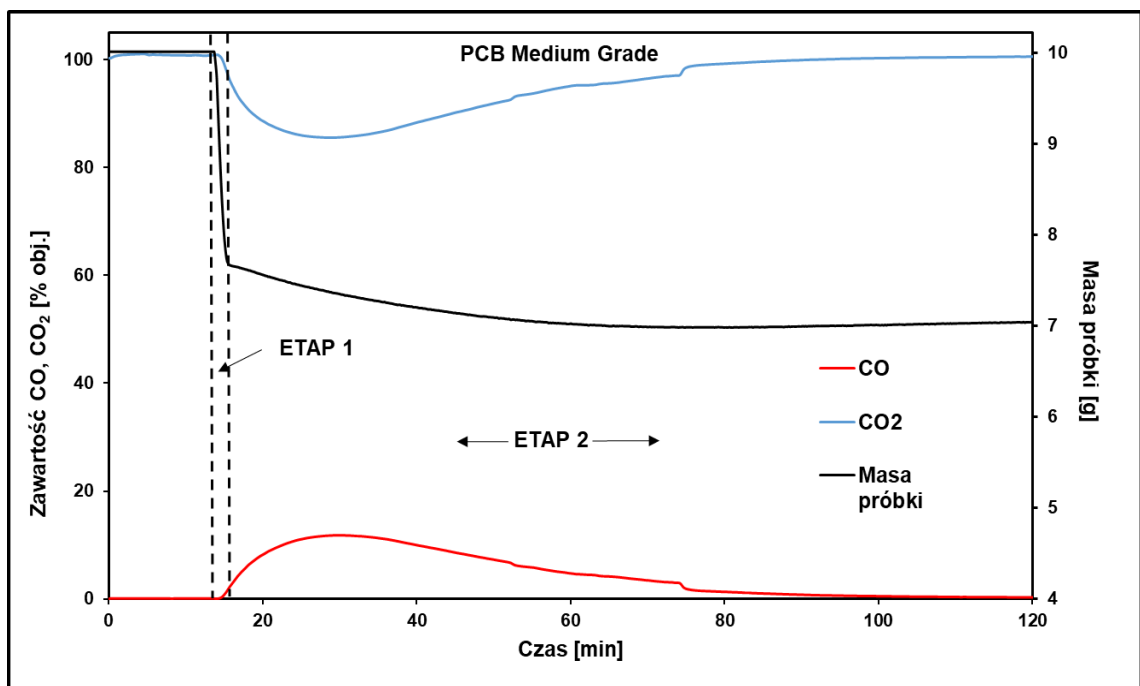
Rysunek 17. Graficzna interpretacja średnich wartości wskaźnika reaktywności CRI analizowanych materiałów.



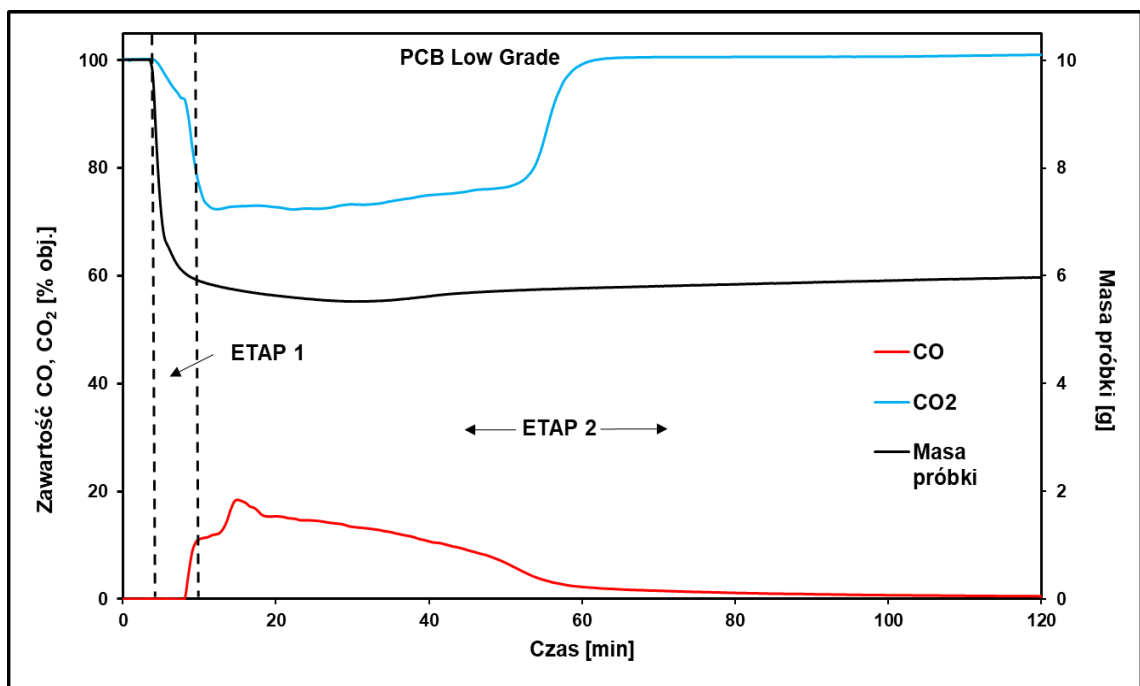
Rysunek 18. Zmiana masy próbki koksu hutniczego oraz udziału CO i CO₂ w czasie pomiaru.



Rysunek 19. Zmiana masy próbki PCB „HIGH GRADE” oraz udziału CO i CO₂ w czasie pomiaru.



Rysunek 20. Zmiana masy próbki PCB „MEDIUM GRADE” oraz udziału CO i CO₂ w czasie pomiaru.



Rysunek 21. Zmiana masy próbki PCB „LOW GRADE” oraz udziału CO i CO₂ w czasie pomiaru.

Analizując zamieszczone na rysunkach 18 – 21 przebiegi zmiany masy próbek podczas eksperymentów można zauważyć, że po umieszczeniu próbki w strefie reakcji następował gwałtowny spadek masy (ETAP 1). Zjawisko to nie występowało tylko w przypadku próbki koksu hutniczego, który charakteryzował się liniowym spadkiem masy. W dalszym etapie procesu, oznaczonym jako ETAP 2, obserwuje się znacznie mniejsze zmiany masy próbek, a nawet ich nieznaczny wzrost. W tabeli 20 zestawiono wyniki dla względnego ubytku masy charakteryzujące etapy 1 i 2 oraz czasu w jakim ta zmiana następowała.

Tabela 20. Wyniki obliczeń względnego ubytku masy próbek w ETAPIE 1 oraz 2.

ETAP 1					
Rodzaj materiału	Czas	Masa początkowa próbki	Masa końcowa ETAPU 1	Ubytek masy ETAPU 1	Względny ubytek masy ETAPU 1
	[s]	[g]			[%]
PCB LG	370	10,016	5,973	4,043	40,4
PCB MG	180	10,009	7,665	2,344	23,4
PCB HG	120	10,011	7,021	2,990	29,9
ETAP 2					
Rodzaj materiału	Czas	Masa początkowa ETAPU 2	Masa końcowa ETAPU 2	Ubytek masy ETAPU 2	Względny ubytek masy ETAPU 2
	[s]	[g]			[%]
PCB LG	brak stabilizacji	5,973	5,983	-0,010	-0,2
PCB MG	brak stabilizacji	7,665	7,061	0,604	6,0
PCB HG	brak stabilizacji	7,021	6,098	0,923	9,3

Uzyskane wyniki badań reaktywności cechowały się dobrą powtarzalnością, o czym świadczą wartości wyznaczonego odchylenia standardowego od średniej z pomiarów (tabela 19). Najmniejszą powtarzalnością otrzymywanych wyników z badanych materiałów odznaczały się płytki PCB typu „LOW GRADE” ($s(CRI)=3,7$), a największą płytki PCB typu „MEDIUM GRADE” ($s(CRI)=0,3$).

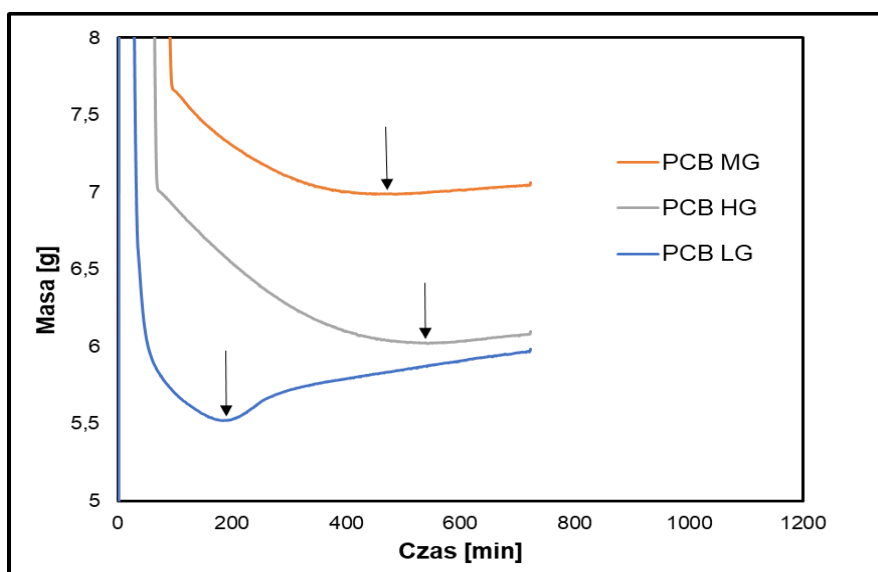
Najniższą wartość wskaźnika reaktywności CRI uzyskano dla płytek PCB „MEDIUM GRADE” oraz koksu hutniczego (odpowiednio 29,7 i 32,6%). Natomiast najwyższe wartości wykazały próbki PCB „LOW GRADE” (44,4%).

Odmienne zachowanie w stosunku do pozostałych badanych materiałów wykazuje koks, gdzie na uzyskanej krzywej termogravimetrycznej (rysunek 18) nie

obserwuje się gwałtownej zmiany masy próbki po umieszczeniu jej w strefie roboczej pieca. Spadek masy jest liniowy przez cały czas trwania eksperymentu. Wynika to z tego, iż koks pozbawiony jest związków lotnych na etapie procesu jego produkcji.

Wykres zależności zmiany udziału CO_2 w fazie gazowej od czasu, jest odwrotnie proporcjonalny do zależności zawartości CO w czasie. Jest to spowodowane faktem, iż spadek stężenia CO_2 w wyniku przebiegu reakcji Boudouarda (6) powoduje jednocześnie wzrost stężenia CO w reaktorze. Z kolei, powolny spadek stężenia CO w ETAPIE 2 (i wzrost stężenia CO_2) świadczy o wyczerpywaniu się jednego z substratów. Jest to spowodowane zmniejszeniem się zawartości węgla w próbce, które objawia się spadkiem masy próbki.

Analizując zmianę masy próbek złomów PCB w czasie eksperymentu można stwierdzić, iż umieszczenie ich w strefie reakcji wiąże się z gwałtownym spadkiem masy. Spadek ten wynosił od 23,3–40,4% mas. (ETAP 1). W ETAPIE 2, obserwowany względny ubytek masy nie jest już tak intensywny. W przypadku płytek PCB „LOW GRADE” zaobserwowano niewielki wzrost masy końcowej próbki towarzyszący procesowi w odniesieniu do początku ETAPU 2. W przypadku tego materiału bardzo trudne było jednak wyznaczenie punktu przejścia pomiędzy ETAPEM 1 i 2, ponieważ dla tego materiału nie obserwuje się wyraźnego załamania na krzywej jakie wystąpiło w próbkach płytek PCB MG i HG. Niemniej jednak dla wszystkich trzech materiałów obserwuje się minimum na krzywej termograwimetrycznej (rysunek 22), najwyraźniejsze dla PCB LG.



Rysunek 22. Krzywe TG płytek PCB z zaznaczonymi miejscami minimum.

Obserwowany wzrost masy próbki uwidocznił na krzywych termogravimetrycznych dla płytek PCB może być spowodowany wyczerpaniem się węgla, po którym dochodzi do zachodzenia utleniania metali reaktywnych zawartych w próbkach tych materiałów za pomocą CO₂, prowadząc do powstawania ich tlenków.

1.5. Analiza składu chemicznego trzech grup/klas złomów PCB pod kątem zawartości węgla, żelaza oraz metali użytkowych

Analizę składu chemicznego złomów PCB wykonano w celu oceny zawartości węgla, żelaza jako dodatkowego źródła reduktora oraz cennych metali użytkowych. W analizie uwzględniono wyłącznie metale stanowiące realną korzyść ekonomiczną w proponowanym rozwiązaniu tj.: Cu, Pb, Sn oraz metale szlachetne (Ag oraz Au).

Oznaczenie średniego składu chemicznego złomów PCB przeprowadzono zgodnie z procedurą opracowaną i wykorzystywaną w Łukasiewicz – IMN do tego rodzaju materiałów [102]. Główne operacje technologiczne tej procedury obejmują:

- proces pirolizy prowadzony w celu usunięcia frakcji organicznej z materiału,
- prażenie utleniające otrzymanego w procesie pirolizy karbonizatu prowadzące do wypalenia węgla powstałego w wyniku rozkładu laminatu zawartego w złomach PCB,
- stapianie w piecu indukcyjnym materiału po prażeniu wraz z dodatkiem pirytu.
- kruszenie i mielenie całości otrzymanego w wyniku przetopu materiału,
- analizę chemiczną otrzymanych produktów,
- wykonanie obliczeń bilansowych.

Przeprowadzenie opisanych operacji technologicznych pozwala uzyskać końcowy produkt w postaci jednorodnej mieszaniny składającej się z kamienia miedziowego i żużla. Otrzymane wyniki analizy chemicznej tego produktu końcowego odnosi się do początkowej masy płytek PCB kierowanych do procesu pirolizy, na podstawie przeprowadzonych obliczeń bilansowych.

Wyniki końcowej zawartości analizowanych metali w poszczególnych grupach/klasach złomów PCB zamieszczono w tabeli 21.

Tabela 21. Zawartość węgla, żelaza oraz cennych metali użytkowych w złomie PCB.

Zawartość metali		HIGH GRADE	MEDIUM GRADE	LOW GRADE
Cu	[% mas.]	15,0	25,0	11,6
Fe		1,00	1,00	8,09
Sn		2,25	1,35	1,15
Pb		0,67	0,12	0,58
Ag	[ppm]	2000	200	290
Au		100	50	10
C	[% mas.]	21,8	20,9	27,3
Suma bez C	[% mas.]	19,1	27,5	21,5
Suma bez C i Fe		18,1	26,5	13,4

Najwyższą zawartością węgla z badanych próbek złomów odznaczała się próbka złomu PCB „LOW GRADE” (27,3% mas. C). Wartość ta jest o ponad 5% mas. wyższa w porównaniu z pozostałymi analizowanymi próbkami. Oznacza to, że złom PCB charakteryzuje się wyższym udziałem frakcji organicznej w postaci tworzyw sztucznych i żywic epoksydowych.

Analiza składu chemicznego próbek złomów PCB pod kątem zawartości żelaza oraz cennych metali użytkowych wykazała, że w płytach PCB „HIGH GRADE” oraz „MEDIUM GRADE” dominującym pierwiastkiem bilansowym jest miedź, której udział wynosi odpowiednio około 19 oraz 25% mas. Cechą charakterystyczną tych dwóch grup materiałów jest niska zawartość żelaza, kształtująca się na poziomie <1% mas. W przypadku grupy płytek PCB „LOW GRADE” również obserwuje się dominację miedzi, jednak jej zawartość jest niższa i wynosi 11,6% mas., natomiast udział żelaza osiąga poziom 8,1% mas.

Wykonana analiza składu chemicznego materiałów pozwoliła na uszeregowanie badanych grup złomu PCB, pod względem zawartości cennych metali użytkowych (z wyłączeniem C i Fe), w kolejności od największej do najmniejszej ilości. Szereg ten przedstawia się następująco:

- „MEDIUM GRADE” >26% mas.,
- „HIGH GRADE” >18% mas.,
- „LOW GRADE” >13% mas.

Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że dla proponowanego rozwiązania obejmującego zastosowanie płytek obwodów drukowanych jako reduktora istotne znaczenie, oprócz zawartości frakcji organicznej, może mieć także obecność żelaza metalicznego w tym materiale jako czynnika redukcyjnego. Z uwagi na powyższe przy wyborze docelowej grupy materiałów przeznaczonych do badań redukcji uwzględniono ten aspekt.

2. Wytypowanie docelowej grupy złomów PCB do badań redukcji żużla

Do najważniejszych czynników decydujących o wyborze danej grupy złomów PCB do zastosowania jako reduktora oraz nośnika energii w procesach hutniczych należały:

- skład chemiczny obejmujący zawartość frakcji organicznej w materiale,
- zawartość węgla oraz żelaza jako źródła dodatkowego reduktora,
- wartość reaktywności oraz ciepła spalania.

Podsumowanie wykonanych prac prowadzonych w celu określenia właściwości fizykochemicznych złomów PCB przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22. Wybrane właściwości fizykochemiczne złomów PCB.

Parametr		HIGH GRADE	MEDIUM GRADE	LOW GRADE
Średnia wartość ciepła spalania w stanie suchym	[MJ/kg]	10,90	8,70	13,32
Średnia reaktywność	[%]	29,69	40,41	44,37
Sumaryczna zawartość metali w złomie PCB bez C i Fe	[% mas.]	18,1	26,5	13,4
Zawartość Fe		1,0	1,0	8,1
Zawartość C		21,8	20,9	27,3

Jak już wcześniej wspomniano jednym z najważniejszych czynników decydujących o wyborze danej grupy/klasy złomów PCB do zastosowania jako reduktora w procesach hutniczych była obecność w ich składzie frakcji organicznej stanowiącej główne źródło węgla i wodoru. O ich zawartości w płytkach PCB decyduje skład podłoża, z którego zbudowana jest płytka. Wykonana na podstawie dostępnych

danych literaturowych [103–106] analiza budowy płytek obwodów drukowanych wykazała, że płytki typu „LOW GRADE” zawierają najwięcej frakcji organicznej w swoim podłożu (35 – 45% mas.). Bazują one głównie na laminatach papierowo–fenolowych FR-1 lub FR-2 zawierających w swoim składzie celulozę oraz żywicę epoksydową. W przypadku płytek „MEDIUM GRADE” (laminaty FR-4), znaczna część podłoża to nieorganiczne włókno szklane, co wpływa na obniżenie względnej zawartości frakcji organicznej (25 – 30% mas.) w porównaniu do płytek „LOW GRADE” [73]. Natomiast do budowy płytek PCB „HIGH GRADE” wykorzystuje się głównie takie materiały jak: poliamid, politetrafluoroetylen (PTFE) oraz polimery ciekłokrystaliczne [106,107]. Grupa „HIGH GRADE” zawiera także dużą ilość nieorganicznych wypełniaczy, których obecność wpływa na zmniejszenie ogólnej zawartości frakcji organicznej w tych materiałach (20 – 30% mas.) [88].

Potwierdzeniem powyższych udziałów frakcji organicznej w analizowanych grupach materiałów są wykonane pomiary zawartości węgla w próbkach tych odpadów. Spośród badanych materiałów złom PCB „LOW GRADE” wyróżnia się najwyższą zawartością węgla, natomiast próbki PCB „MEDIUM” oraz „HIGH GRADE” są do siebie zbliżone pod względem tego badanego pierwiastka.

Złom PCB „LOW GRADE” charakteryzuje się również najwyższą zawartością żelaza metalicznego mogącego stanowić dodatkowe źródło reduktora w proponowanym rozwiązaniu technologicznym.

Przeprowadzone badania właściwości fizykochemicznych obejmujące wyznaczenie reaktywności oraz ciepła spalania dla badanych próbek materiałów potwierdzają powyższe wnioski wynikające z wykonanej analizy literaturowej. Złom PCB „LOW GRADE” odznaczał się najwyższą wartością ciepła spalania oraz reaktywności. Wartości te należy utożsamiać z obecnością największej ilości frakcji organicznej (frakcji lotnej i palnej) w tej grupie materiałów.

Biorąc zatem pod uwagę budowę i skład chemiczny płytek obwodów drukowanych pod względem zawartości frakcji biorących udział w procesie redukcji oraz uzyskane wyniki pomiarów właściwości fizykochemicznych do testów redukcji żużla wytypowano grupę złomów PCB typu „LOW GRADE”.

3. Właściwości fizykochemiczne żużla metalurgicznego

3.1. Charakterystyka żużla wykorzystanego w badaniach redukcji

Do badań redukcji żużla za pomocą złomu PCB wytypowano żużel metalurgiczny pochodzący z bieżącej działalności Łukasiewicz – IMN. Na potrzeby realizacji badań pobrano i zabezpieczono około 150 kg żużla o średnim składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 23.

Tabela 23. Skład chemiczny żużla metalurgicznego do badań redukcji.

Cu	Pb	Fe	Sn	Ag	Au	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
[% mas.]				[ppm]		[% mas.]		
9,58	7,76	10,9	0,01	52	<1	6,57	12,2	30,5

Analizę na zawartość metali: Cu, Fe, Pb oraz składników żużlotwórczych (Al₂O₃, CaO, SiO₂) wykonano metodą rentgeno fluorescencyjną z wykorzystaniem spektrometru falowo–dyspersyjnego Axios mAX. Próbkę żużla poddawaną analizie mielono w czasie 90 s w młynku wibracyjnym firmy Herzog z dodatkiem tabletek lepiszcza (INNOCEL-90). Następnie wprasowywano ją do osłonki z kwasu borowego na prasie hydraulicznej Herzog. Tak przygotowaną próbkę mierzono techniką fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali (WDXRF).

W celu oznaczenia zawartości Ag, Au próbki żużla o masie 0,25 g odważano do parownicy platynowej. Roztwarzano je w mieszaninie kwasów: azotowego(V) i fluorowodorowego, a następnie utleniano mieszaniną kwasów siarkowego(VI) i azotowego(V) do uzyskania białego osadu. Otrzymany osad roztwarzano w kwasie azotowym(V). Roztwór sączone do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml, a osad pozostały na sączku roztwarzano w kwasie chlorowodorowym i przenoszono do kolby pomiarowej pojemności 25 ml. Zawartość metali szlachetnych (Ag, Au) oznaczano techniką ICP-MS za pomocą spektrometru ICP-MS NexION 300D firmy PerkinElmer.

Natomiast w celu oznaczenia zawartości cyny próbki o masie 0,25 g odważano do tygla niklowego, następnie stapiano z Na_2O_2 w piecu muflowym. Powstałe stopy roztworzano w kwasie chlorowodorowym. Końcową zawartość Sn oznaczano techniką ICP-OES za pomocą spektrometru ICP-OES Agilent 5110 SVDV firmy Agilent Technologies.

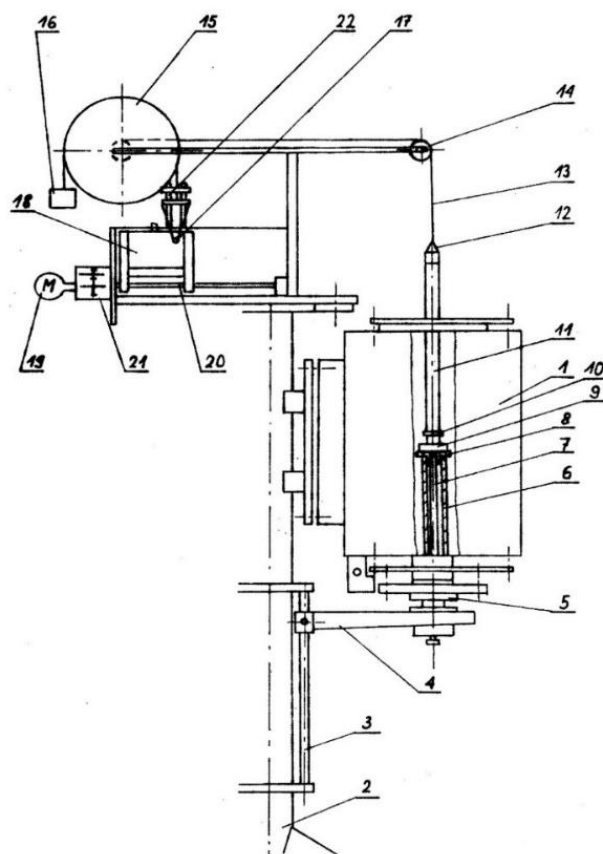
3.2. Charakterystyka temperaturowa żuźla do badań

Badanie temperatur mięknięcia i topnienia żuźla wykonano z użyciem metody Bunte – Bauma – Reerinka. Metoda ta jest odmianą metody dylatometrycznej, w której pastylka sporządzona z badanej substancji poddawana jest naciskowi w warunkach wzrostu temperatury. Walcowa pastylka, o rozmiarach 20x20 mm, uformowana jest z materiału rozdrobnionego w takim stopniu, by w całości ulegał przesianiu przez sito o średnicy 0,10 mm, o oczkach kwadratowych. Lepiszczem jest wodny roztwór dekstryny 10%. W czasie pomiaru rejestrowane są zmiany wysokości pastylki od temperatury, w których osiągają one 7 i 55% wartości początkowej, umownie nazywane są odpowiednio temperaturami mięknięcia i topnienia. Pierwsza charakterystyczna zmiana widoczna na rejestrowanej podczas pomiaru krzywej zmiany wysokości pastylki odpowiada natomiast temperaturze początku mięknięcia.

Metoda ta pozwala na wyznaczenie trzech charakterystycznych wielkości:

- temperatury początku mięknięcia (T_p , °C),
- temperatury mięknięcia (T_m , °C),
- temperatury topnienia (T_t , °C).

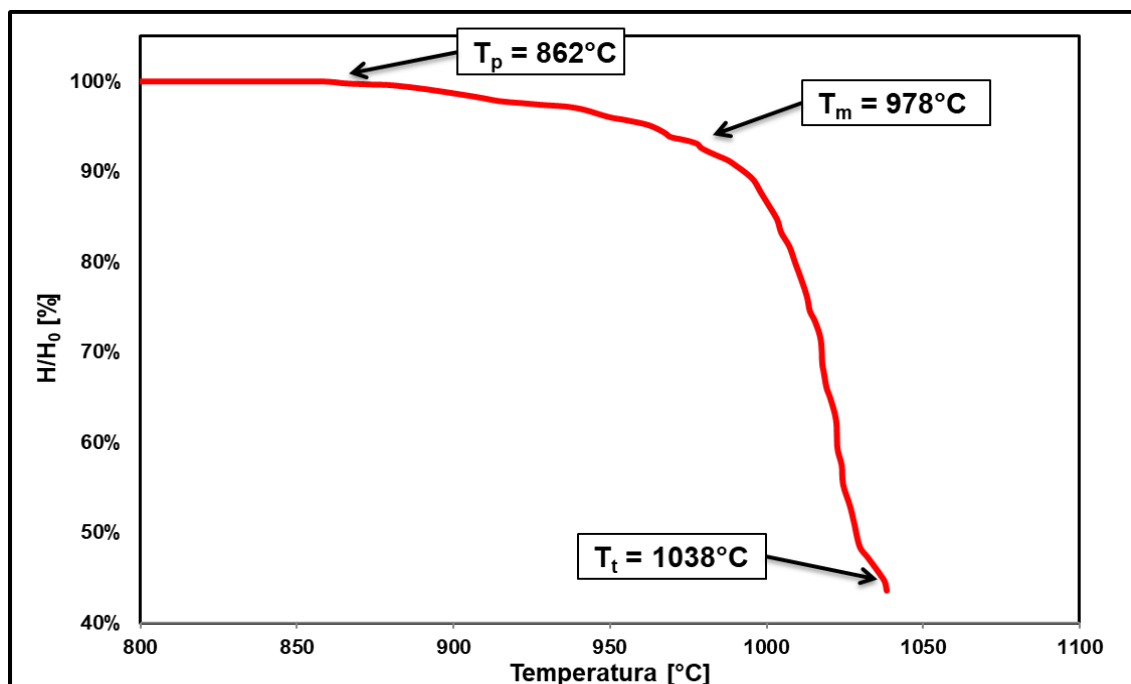
Schemat aparatury do oznaczania temperatur mięknięcia i topnienia próbek żużli przedstawiono na rysunku 23.



Rysunek 23. Schemat urządzenia do oznaczania temperatury mięknięcia i topnienia [108].

1 – pionowy piec rurowy, 2 – podstawa, 3 – prowadnice ramienia zamykającego piec, 4 – ramię zamykające piec, 5 – uchwyt termoelementu, 6 – ceramiczna rurka, 7 – ogniotrwała osłona termoelementu, 8 – podkładka z tlenku glinu, 9 – podstawka z tlenku glinu, 10 – krążek z tlenku glinu, 11 – pręt z węgliku krzemu, 12 – uchwyt pręta z węgliku krzemu, 13 – linka, 14, 15 – krążki metalowe, 16 – przeciwwaga, 17 – pisak, 18 – tablica z papierem milimetrowym, 20 – przekładnia śrubowa, 21 – przekładnia zębata, 22 – prowadnice pisaka.

Wyniki badań temperatur charakterystycznych dla badanej próbki żużla przedstawiono na rysunku 24.



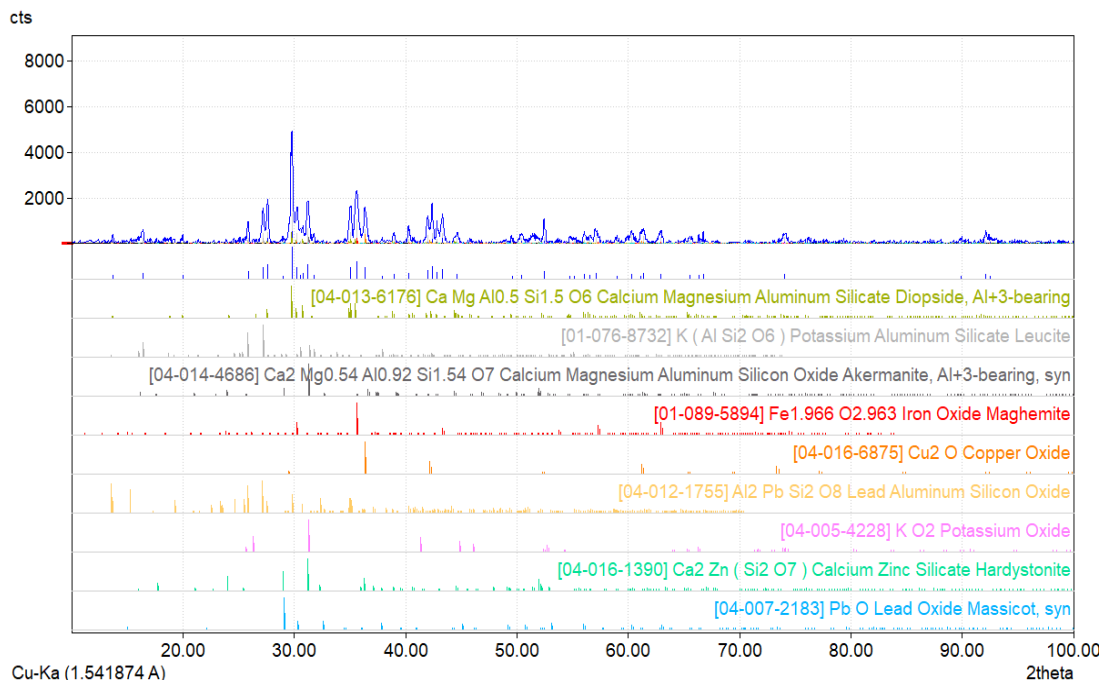
Rysunek 24. Charakterystyka temperaturowa próbki żużla – temperatury początku mięknięcia, mięknięcia i topnienia.

Żużel metalurgiczny przeznaczony do badań redukcji charakteryzował się temperaturą topnienia na poziomie 1038°C .

3.3. Analiza składu fazowego żużla metalurgicznego stosowanego w badaniach

Analizę jakościową składu fazowego próbki żużla metalurgicznego wykonano na podstawie interpretacji dyfraktogramu sporządzonego przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego (wyprodukowanego przez Seifert-FPM, Rich. Seifert & Co. Freiburger Präzisionsmechanik GmbH & Co. KG, Freiberg, Niemcy). W badaniu zastosowano rentgenowskie promieniowanie charakterystyczne $\text{Cu K}\alpha$ oraz filtr Ni. Analizę przeprowadzono w zakresie kątów 2θ od 10° do 100° , co odpowiada zakresowi odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} od 0,88455 do 0,10064 nm. Identyfikacji związków występujących w próbce dokonano w oparciu o oprogramowanie firmy Seifert i Match! oraz dane katalogowe ICDD PDF-4+ z roku 2021.

Wyniki badań składu fazowego wraz ze zidentyfikowanymi fazami występującymi w próbce badanego żużla metalurgicznego zamieszczono na rysunku 25.



Rysunek 25. Dyfraktogram rentgenowski żużla metalurgicznego przeznaczonego do badań redukcji.

W próbce zidentyfikowano występowanie następujących faz:

- maghemit $\text{Fe}_{1.966}\text{O}_{2.963}$ (struktura tetragonalna),
- kupryt Cu_2O (struktura regularna),
- $\text{Al}_2\text{PbSi}_2\text{O}_8$ (struktura jednoskośna),
- masykot PbO (struktura rombową),
- diopsyd $\text{CaMgAl}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_6$ (struktura jednoskośna),
- leucyt $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$ (struktura tetragonalna),
- akermanit $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0.54}\text{Al}_{0.92}\text{Si}_{1.54}\text{O}_7$ (struktura tetragonalna),
- tlenek potasu K_2O (struktura tetragonalna),
- hardystonit $\text{Ca}_2\text{Zn}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ (struktura tetragonalna).

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że w analizowanym żużlu miedź występuje głównie w postaci kuprytu czyli tlenku miedzi (I) – Cu_2O .

4. Laboratoryjne badania redukcji żużła metalurgicznego z wykorzystaniem złomu PCB oraz koksu

Badania laboratoryjne przeprowadzono w celu zbadania skuteczności złomu PCB jako reduktora tlenków metali w procesie redukcji żużła metalurgicznego. Równolegle prowadzono badania redukcji żużła za pomocą koksu stanowiącego materiał odniesienia.

Badania prowadzono w układzie stacjonarnym tzn., że reduktor zasypywano stałym żużłem, a następnie nagrzewano układ do zadanej temperatury procesu.

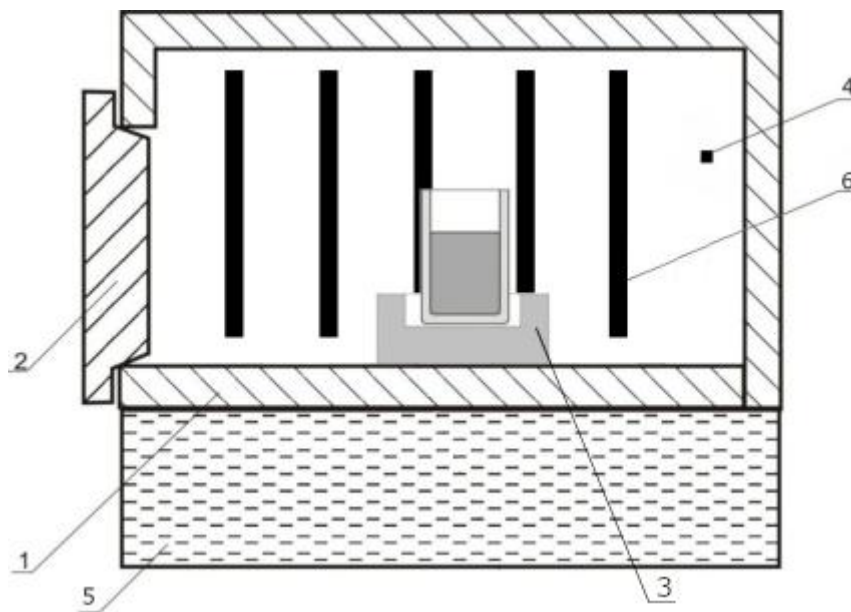
W trakcie wykonanych badań określono optymalny dodatek złomu PCB zastosowany w testach wdrożeniowych zrealizowanych w ramach dysertacji.

Głównymi czynnikami decydującymi o wyborze optymalnego dodatku złomu PCB do wdrożeniowych testów redukcji żużła metalurgicznego w pilotowym piecu elektrycznym były:

- końcowa zawartość Cu w żużlu po redukcji na poziomie $\leq 0,6\%$ mas.,
- zawartość żelaza w otrzymanym stopie metalicznym $< 10\%$ mas.

4.1. Charakterystyka stanowiska do laboratoryjnych badań redukcji żużła

Badania przeprowadzono w laboratoryjnym, wysokotemperaturowym, oporowym piecu komorowym o wymiarach komory 220x300x350 mm. Zakres temperaturowy pracy pieca wynosi od 100 do 1600°C, a jego moc grzewcza 22 kW. Schemat laboratoryjnego pieca komorowego zastosowanego w badaniach zamieszczono na rysunku 26.



Rysunek 26. Schemat wysokotemperaturowego, oporowego pieca komorowego [23].

1 – piec oporowy, 2 – drzwi pieca, 3 – podstawka wraz z tygłem pomiarowym, 4 – termopara, 5 – układ zasilania pieca, 6 – elementy grzewcze.

4.2. Materiały zastosowane w badaniach redukcji

Do przeprowadzenia laboratoryjnych badań redukcji wykorzystano żużel metalurgiczny charakteryzujący się podwyższoną zawartością Cu i Pb o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 23 (rozdział 3.1).

Ponadto jako dodatki technologiczne pełniące rolę reduktora zastosowano:

- złom PCB typu LOW GRAGE rozdrobniony do wielkości frakcji ≤ 2 mm o średnim składzie chemicznym:
 - 11,6% mas. Cu;
 - 8,09% mas. Fe;
 - 0,58% mas. Pb
 - 1,15% mas. Sn;
 - 290 ppm Ag;
 - 10 ppm Ag.
- koksik o ziarnistości poniżej 10 mm, zawierający 1,5% mas. S; 3,5% mas. SiO_2 ; 0,9% mas. CaO.

Badania redukcji żużla prowadzono w laboratoryjnych tyglach cylindrycznych wykonanych z tlenku glinu Al_2O_3 o wysokości 100 mm, średnicy wewnętrznej 55 mm oraz grubości ścianki 5 mm.

4.3. Przygotowanie materiału do badań

Złom PCB typu LOW GRADE, pozyskany od firmy Tesla Recycling Sp. z o.o., charakteryzował się wielkością frakcji równą 28 mm (rysunek 27).

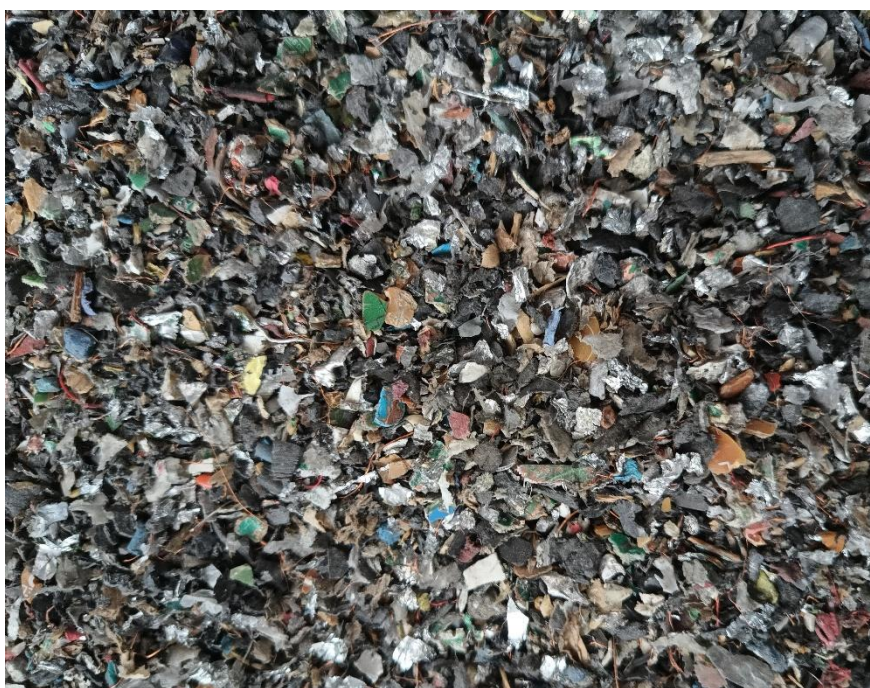
W celu zapewnienia jak największej jednorodności materiału stosowanego jako reduktor w badaniach laboratoryjnych, złom PCB poddano dwustopniowemu rozdrabnianiu. W pierwszej kolejności płytki PCB poddano rozdrobnieniu do frakcji około 4,5 mm. Proces rozdrobnienia materiału prowadzono z wykorzystaniem dwuwałowego rozdrabniacza wolnoobrotowego firmy MOCO (rysunek 28). Widok materiału po rozdrobnieniu zamieszczono na rysunku 29.



Rysunek 27. Złom PCB typu LOW GRADE o wielkości frakcji 28 mm.



Rysunek 28. Dwuwałowy rozdrabniacz wolnoobrotowy MOCO.



Rysunek 29. Płytki PCB po rozdrobnieniu do frakcji około 4,5 mm.

W następnym kroku materiał o wielkości frakcji około 4,5 mm poddano kolejnemu rozdrobnieniu do frakcji ≤ 2 mm w młynie nożowym SM 300 firmy RETSCH z regulowaną prędkością obrotową noża w zakresie od 700 do 3000 obr./min (rysunek 30). Przed rozdrobnieniem materiał zanurzano w ciekłym azocie w celu zwiększenia jego kruchości. Widok po procesie rozdrobnienia materiału zastosowanego w zrealizowanych badaniach zamieszczono na rysunku 31.



Rysunek 30. Młyn nożowy SM 300 firmy RETSCH.



Rysunek 31. Widok frakcji płytek PCB wykorzystanej w laboratoryjnych badaniach redukcji żużla.

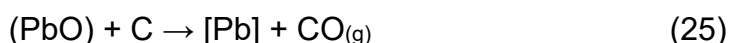
4.4. Dobór ilości reduktora do procesu

Stanowiące produkty uboczne hutniczych procesów wytwarzania i rafinacji metali żużle charakteryzują się występowaniem cennych metali użytkowych najczęściej w postaci utlenionej np.: Cu_2O , PbO . Obecność metali w postaci tlenkowej ogranicza możliwość ich bezpośredniego odzysku i wymaga zastosowania czynnika redukującego, który umożliwia ich redukcję oraz przejście do fazy metalicznej.

Dobór odpowiedniej ilości reduktora w procesach pirometalurgicznych ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia pełnego przebiegu reakcji redukcji, wysokiej wydajności procesu oraz minimalizacji strat surowców. Podstawą do wyznaczenia wymaganej ilości reduktora są obliczenia stechiometryczne, wynikające bezpośrednio z przebiegu reakcji chemicznej.

Poddawany procesowi redukcji żużel metalurgiczny charakteryzował się podwyższoną zawartością miedzi i ołowiu, występujących w tym materiale głównie w postaci tlenków: Cu_2O oraz PbO . Obecność tych składników uzasadniała właśnie konieczność przeprowadzenia procesu redukcji żużla w celu maksymalizacji odzysku Cu oraz Pb.

Dobór ilości reduktora do procesu poprzedzony został obliczeniami stechiometrycznymi wykonanymi w odniesieniu do przebiegu następujących reakcji redukcji:



Na podstawie analizy chemicznej oraz masy żużla kierowanej do procesu redukcji, a także masy molowej poszczególnych składników biorących udział w przebiegu reakcji (8) i (25) obliczono teoretyczne zapotrzebowanie na węgiel niezbędny do całkowitej redukcji Cu_2O oraz PbO . Przeprowadzone obliczenia stechiometryczne wykazały, że minimalna ilość węgla niezbędna do redukcji tych tlenków wynosi 2,71 g na 200 g żużla, co odpowiada 1,35% masy żużla zastosowanego w badaniach laboratoryjnych. Należy jednak podkreślić, że wyznaczona wartość ma charakter czysto teoretyczny i nie uwzględnia rzeczywistych warunków procesu. Z tego względu w badaniach laboratoryjnych zastosowano tzw. technologiczny nadmiar reduktora w stosunku do zapotrzebowania

stechiometrycznego. Technologiczny nadmiar reduktora zastosowano ze względu na to, że jego stosowanie sprzyja następującym zjawiskom:

- przesunięciu równowagi reakcji w kierunku produktów, zgodnie z regułą Le Chateliera–Brauna, które prowadzi do zapewnienia maksymalnego stopnia odzysku metali zawartych w żużlu,
- kompensacji reakcji pośrednich i ubocznych, w szczególności związanych z redukcją tlenków żelaza, prowadzące do dodatkowego zużycia reduktora, które nie zostało uwzględnione w obliczeniach stechiometrycznych.

Przy doborze ilości koksu zastosowanej do redukcji żużla w badaniach laboratoryjnych uwzględniono zawartość w nim węgla na poziomie min. 85% mas., a także realia produkcyjne stosowane w warunkach przemysłowych m.in.: w KGHM Polska Miedź S. A. [23]. W warunkach tych ilość reduktora nie jest ograniczana wyłącznie do zapotrzebowania stechiometrycznego, uwzględnia ona także szereg czynników powodujących dodatkowe zużycie reduktora, które muszą być kompensowane przez jego nadmiar. Do tych czynników zalicza się m.in.: niejednorodność składu chemicznego żużla, straty reduktora, a także wspomnianą już kompensację reakcji pośrednich i ubocznych.

Uwzględniając powyższe czynniki, w wykonanych badaniach laboratoryjnych zastosowano 5% mas. dodatek koksu w stosunku do masy żużla kierowanej do procesu redukcji. Zastosowany dodatek reduktora odpowiadał zatem warunkom zbliżonym do przemysłowych, stosowanych w KGHM (4 – 5% mas.), co umożliwiło zapewnienie wystarczającego naddatku technologicznego niezbędnego do zrównoważenia oddziaływania czynników procesowych możliwych do wystąpienia podczas redukcji.

Przeprowadzona analiza składu chemicznego złomu PCB „LOW GRADE” wykazała, że zawartość węgla w analizowanym materiale wynosi 27,3% mas., co wskazuje na istotny udział frakcji organicznej w strukturze tego materiału i uzasadnia jego potencjalne zastosowanie jako reduktora w procesach metalurgicznych.

Dlatego też dobór ilości reduktora w postaci złomu PCB „LOW GRADE” oparto na bilansie wprowadzanej wraz z tym materiałem ilości węgla do procesu redukcji. Dla przykładu przy 5% dodatku złomu PCB ilość węgla wprowadzanego do redukcji wynosi

około 1,35% mas. w przeliczeniu na masę żużla kierowanego do procesu. Uzyskana wartość jest zgodna z teoretycznie wyznaczonym zapotrzebowaniem na węgiel.

Jednak ze względu na to, że złom PCB charakteryzuje się dużą niejednorodnością składu chemicznego, wynikającą z ich składu materiałowego, ilość wprowadzanego do układu reduktora w postaci frakcji organicznej może odznaczać się wysoką zmiennością. Zatem w celu zapewnienia stabilnych warunków procesu oraz zapewnienia technologicznego nadmiaru reduktora niezbędnego m.in. do kompensacji reakcji pośrednich, minimalny dodatek złomu PCB do procesu określono na poziomie 10% mas.

W ramach badań analizowano także wpływ zwiększania udziału złomu PCB do 20% oraz 30% mas., z zachowaniem kroku zmian co 10%. Tak dobrany zakres umożliwił ocenę wpływu dodatku złomu PCB na jakość otrzymywanych produktów końcowych, a także identyfikację ewentualnych niepożądanych zmian wynikających z nadmiernego wprowadzania żelaza do układu.

4.5. Metodyka badawcza laboratoryjnych badań redukcji żużla

Laboratoryjne badania redukcji żużla metalurgicznego z wykorzystaniem jako reduktora złomu PCB oraz koksu realizowano zgodnie z harmonogramem zamieszczonym w tabeli 24.

Tabela 24. Harmonogram laboratoryjnych badań redukcji żużla metalurgicznego.

Nr serii	Rodzaj reduktora	Dodatek reduktora	Temperatura		Czas wytopu
		[% mas.]	[°C]		[h]
SERIA I	Złom PCB	10	1350	1450	2
					3
					4
SERIA II	Złom PCB	20	1350	1450	2
					3
					4
SERIA III	Złom PCB	30	1350	1450	2
					3
					4
SERIA IV	Koks hutniczy	5	1350	1450	2
					3
					4

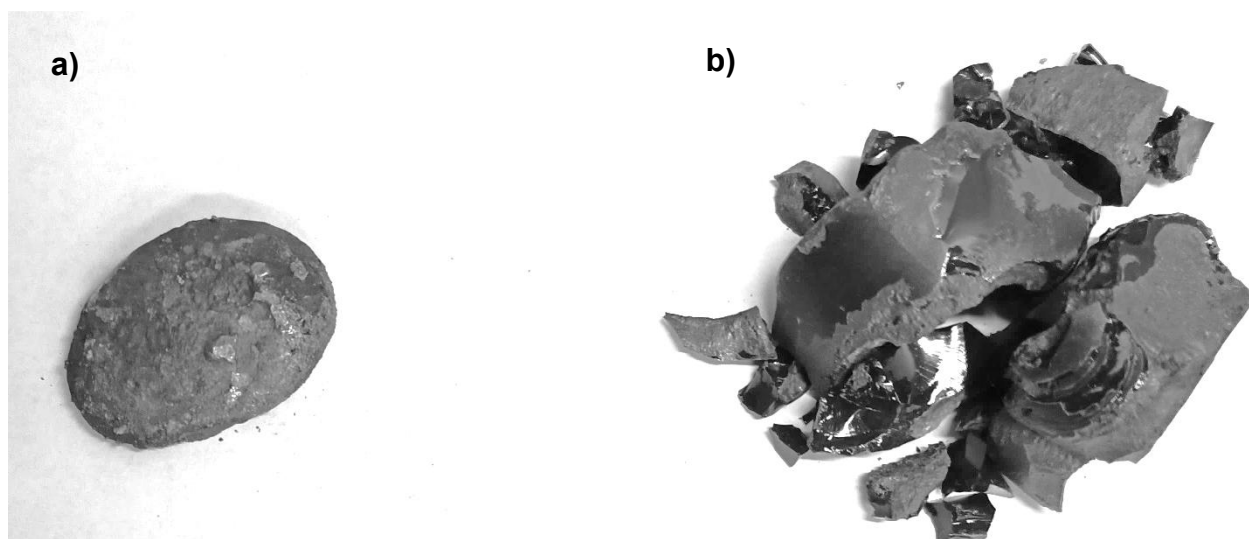
W celu określenia wpływu ilości reduktora na przebieg procesu redukcji zastosowano zmienny dodatek złomu PCB wynoszący od 10 do 30% mas. względem masy żużla oraz 5% dodatek koksu. Masa próbki żużla stosowana w badaniach wynosiła 200 g, a dokładność pomiaru materiałów wsadowych oraz otrzymanych produktów procesu wynosiła $\pm 0,01$ g. Zrealizowane badania obejmowały cztery serie pomiarowe, różniące się od siebie rodzajem oraz masą zastosowanego reduktora:

- Seria I – dodatek złomu PCB „LOW GRADE” na poziomie 10% mas.,
- Seria II – dodatek złomu PCB „LOW GRADE” na poziomie 20% mas.,
- Seria III – dodatek złomu PCB „LOW GRADE” na poziomie 30% mas.,
- Seria IV – dodatek koksu na poziomie 5% mas.

Badania dla każdej serii pomiarowej realizowano w temperaturach 1350 i 1450°C, w czasie wynoszącym odpowiednio 2, 3 oraz 4 godziny. Przyjęte temperatury dobrano w odniesieniu do parametrów technologicznych procesu redukcji żużla o podwyższonej zawartości Cu stosowanych m.in.: w KGHM Polska Miedź S. A. [23]. Zastosowanie dwóch poziomów temperaturowych umożliwiło ocenę wpływu temperatury na stopień redukcji metali z żużla oraz skład chemiczny powstających produktów procesu.

Dla każdego z analizowanych parametrów (tabela 24) przeprowadzono po 3 wytopy. Reduktor w postaci złomu PCB lub dodatku koksu umieszczano na dnie tygla pomiarowego, a następnie zasypywano go odważoną porcją żużla. W kolejnym kroku tygiel pomiarowy umieszczano w tyglu osłonowym i zakrywano pokrywką. Następnie uruchamiano piec i wygrzewano go do temperatury 1350 lub 1450°C z zadaną szybkością grzania wynoszącą 10°C/min. Po osiągnięciu zadanej temperatury wytrzymywano próbkę w piecu przez założony czas procesu. Sterowanie grzaniem pieca oraz czasem redukcji realizowane było z wykorzystaniem automatycznego regulatora programowalnego PID Shimaden FP93.

Po zakończeniu wytopu, studzono próbkę w piecu, a następnie rozdzielano od siebie produkty procesu w postaci metalu oraz żużla. Otrzymane produkty przetopu (rysunek 32) w kolejnym kroku ważono i pobierano z nich próbki, które po odpowiednim przygotowaniu, poddawano analizie chemicznej.



Rysunek 32. Przykładowy widok produktów procesu otrzymanych w laboratoryjnych badaniach redukcji: a) stopu metalicznego oraz b) żużla.

4.6. Wyniki laboratoryjnych badań redukcji żużla

Podstawowe parametry oraz średnie masy uzyskanych produktów laboratoryjnych badań redukcji żużla metalurgicznego za pomocą złomu PCB z trzech wytopów oraz koksu w temperaturze 1350°C przedstawiono w tabeli 25. Natomiast w tabeli 26 zamieszczono dane z pomiarów w temperaturze 1450°C.

W tabelach 27 – 30 zestawiono średnie analizy chemiczne uzyskanych produktów przetopów tj.: żużli po procesie redukcji (tabele 27 – 28) oraz stopów metalicznych CuPbFe (tabele 29 – 30).

Tabela 25. Zestawienie parametrów technologicznych oraz wyników średnich wartości mas produktów uzyskanych w temperaturze 1350°C.

				Masa wsadu		Masa produktów	
Nr serii	Rodzaj i ilość reduktora	Czas procesu	Temperatura wytopu	Żużel	Reduktor	Metal	Żużel po redukcji
		[h]	[°C]				
I	PCB LG 10% mas.	2	1350	200±0,02	20±0,02	38,98	165,37
		3				40,04	164,62
		4				39,50	165,52
II	PCB LG 20% mas.	2	1350		40±0,02	46,85	166,14
		3				48,04	164,66
		4				47,86	164,32
III	PCB LG 30% mas.	2	1350		60±0,02	48,25	172,83
		3				50,46	170,06
		4				52,33	170,00
IV	Koks 5% mas.	2	1350		10±0,02	15,16	176,84
		3				16,13	176,80
		4				19,66	171,91

Tabela 26. Zestawienie parametrów technologicznych oraz wyników średnich wartości mas produktów uzyskanych w temperaturze 1450°C.

				Masa wsadu		Masa produktów	
Nr serii	Rodzaj i ilość reduktora	Czas procesu	Temperatura wytopu	Żużel	Reduktor	Metal	Żużel po redukcji
		[h]	[°C]				
I	PCB LG 10% mas.	2	1450	200±0,02	20±0,02	38,97	163,16
		3				36,33	167,89
		4				38,69	163,90
II	PCB LG 20% mas.	2	1450		40±0,02	53,71	151,66
		3				51,75	158,41
		4				52,23	158,19
III	PCB LG 30% mas.	2	1450		60±0,02	62,43	153,35
		3				65,03	149,84
		4				64,83	152,44
IV	Koks 5% mas.	2	1450		10±0,02	40,36	142,67
		3				42,75	139,51
		4				41,96	140,89

Tabela 27. Średnie składy chemiczne żużli po redukcji w temperaturze 1350°C.

Nr serii	Rodzaj i ilość reduktora	Czas procesu	Zawartość pierwiastków					
		[h]	Cu	Pb	Fe	Sn	Ag	Au
		[% mas.]					[ppm]	
I	PCB LG 10% mas.	2	0,30	1,01	16,5	0,010	1	<1
		3	0,30	0,73	16,7	0,013	1	<1
		4	0,26	0,82	16,5	0,011	2	<1
II	PCB LG 20% mas.	2	0,33	0,42	14,5	0,040	2	<1
		3	0,20	0,34	14,4	0,012	2	<1
		4	0,21	0,13	12,3	0,031	2	<1
III	PCB LG 30% mas.	2	0,63	0,71	12,9	0,052	3	<1
		3	0,52	0,78	11,5	0,062	4	<1
		4	0,49	0,72	12,3	0,085	4	<1
IV	Koks 5% mas.	2	1,52	5,87	14,9	-	-	-
		3	1,54	5,66	14,5	-	-	-
		4	1,11	4,92	14,1	-	-	-

Tabela 28. Średnie składy chemiczne żużli po redukcji w temperaturze 1450°C.

Nr serii	Rodzaj i ilość reduktora	Czas procesu	Zawartość pierwiastków					
			Cu	Pb	Fe	Sn	Ag	Au
		[h]	[% mas.]				[ppm]	
I	PCB LG 10% mas.	2	0,25	0,39	14,7	0,004	1	<1
		3	0,54	1,66	15,5	0,011	3	<1
		4	0,23	0,44	14,5	0,001	2	<1
II	PCB LG 20% mas.	2	0,15	0,14	8,58	0,003	2	<1
		3	0,28	0,36	11,2	0,006	3	<1
		4	0,19	0,25	10,9	0,011	2	<1
III	PCB LG 30% mas.	2	0,28	0,09	4,80	0,014	5	<1
		3	0,24	0,25	6,02	0,020	3	<1
		4	0,29	0,25	6,17	0,019	9	<1
IV	Koks 5% mas.	2	0,15	0,15	8,54	-	-	-
		3	0,23	0,22	8,02	-	-	-
		4	0,26	0,30	7,61	-	-	-

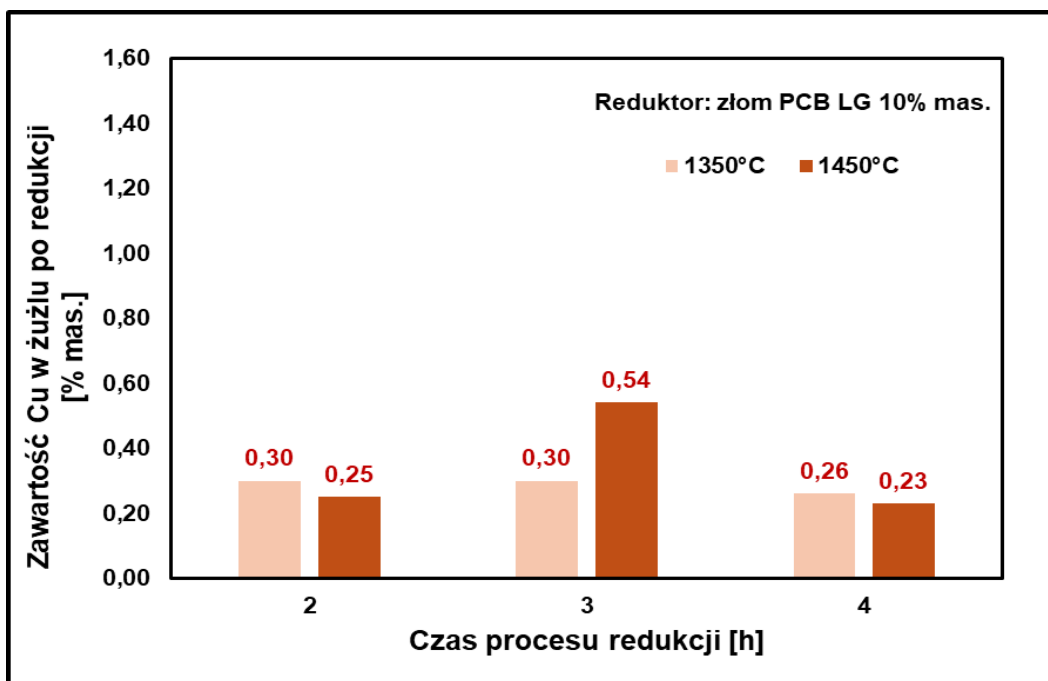
Tabela 29. Średnie składy chemiczne stopów metalicznych uzyskanych w procesie redukcji żużla metalurgicznego w temperaturze 1350°C.

Nr serii	Rodzaj i ilość reduktora	Czas procesu	Zawartość pierwiastków					
			Cu	Pb	Fe	Sn	Ag	Au
		[h]	[% mas.]				[ppm]	
I	PCB LG 10% mas.	2	54,0	41,2	2,66	1,08	427	6
		3	61,0	35,7	1,83	0,90	481	6
		4	59,8	35,7	2,27	1,39	347	6
II	PCB LG 20% mas.	2	54,2	30,0	12,5	0,77	317	5
		3	55,2	25,9	16,8	0,99	366	9
		4	54,1	24,6	18,8	1,51	407	7
III	PCB LG 30% mas.	2	50,0	29,3	18,2	0,87	564	6
		3	38,1	28,7	19,8	1,24	370	6
		4	50,2	26,0	22,0	1,50	478	6
IV	Koks 5% mas.	2	76,4	21,5	0,95	-	-	-
		3	79,7	19,3	0,06	-	-	-
		4	81,7	17,4	0,08	-	-	-

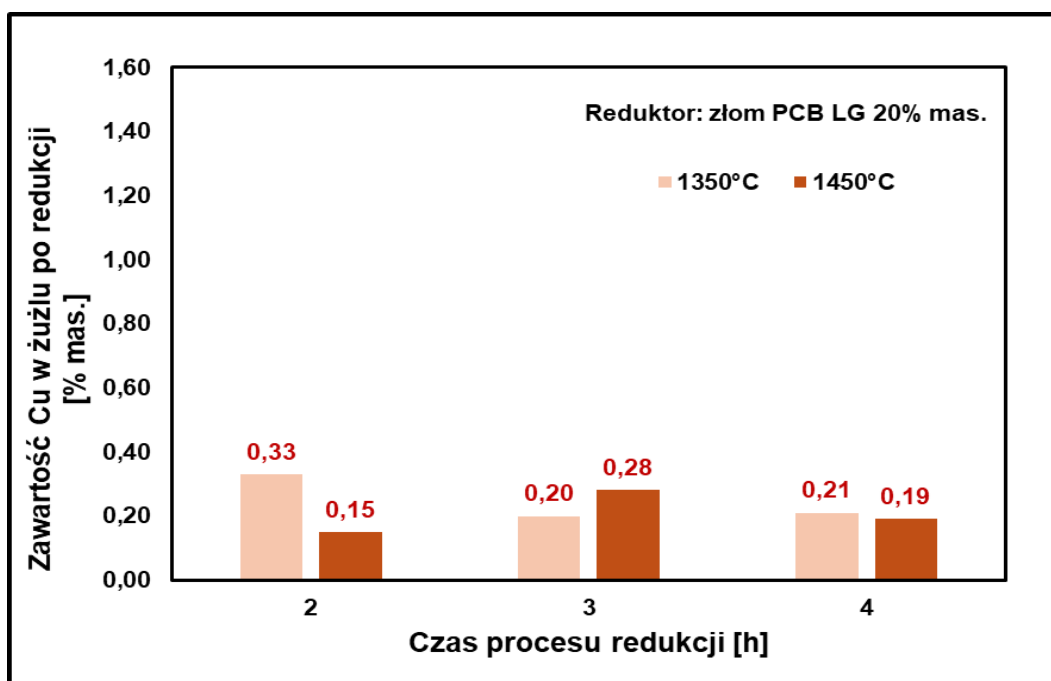
Tabela 30. Średnie składy chemiczne stopów metalicznych uzyskanych w procesie redukcji żużła metalurgicznego w temperaturze 1450°C.

Nr serii	Rodzaj i ilość reduktora	Czas procesu	Zawartość pierwiastków					
			Cu	Pb	Fe	Sn	Ag	Au
		[h]	[% mas.]				[ppm]	
I	PCB LG 10% mas.	2	57,7	35,6	3,13	0,77	469	5
		3	57,9	35,3	0,11	0,99	492	9
		4	57,8	35,6	3,04	0,75	442	8
II	PCB LG 20% mas.	2	44,6	21,8	30,7	1,18	437	14
		3	47,2	23,8	21,3	1,56	543	11
		4	49,6	24,3	20,7	1,35	487	14
III	PCB LG 30% mas.	2	38,1	14,3	41,4	1,29	393	13
		3	38,1	14,1	42,6	1,48	488	13
		4	42,1	14,7	37,2	1,54	454	17
IV	Koks 5% mas.	2	52,0	24,6	19,2	-	-	-
		3	43,1	19,4	35,5	-	-	-
		4	48,6	21,8	25,7	-	-	-

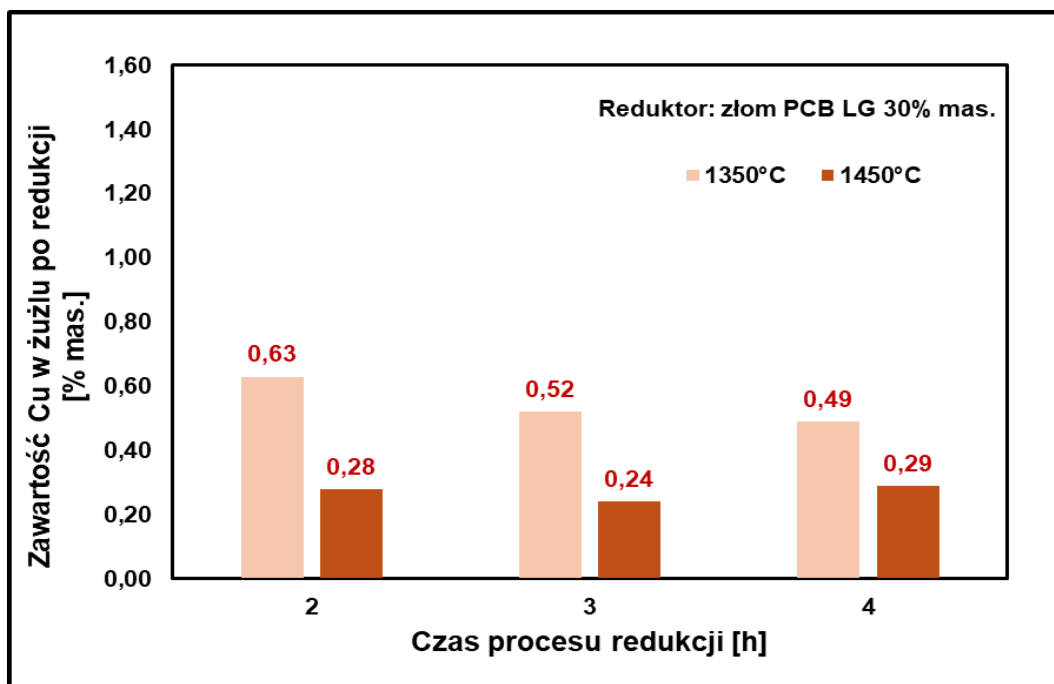
Wyniki wartości, średnich z trzech pomiarów, zawartości Cu w żużlu po redukcji w zależności od czasu oraz rodzaju i ilości wprowadzonego reduktora przedstawiono graficznie na rysunkach 33 – 36.



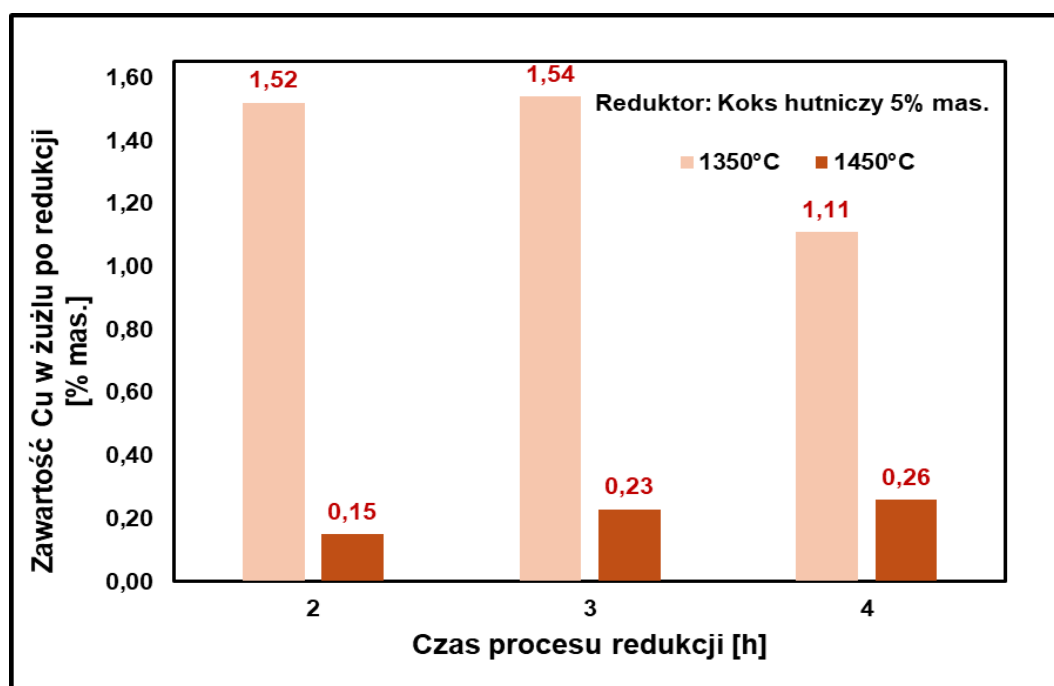
Rysunek 33. Końcowa zawartość Cu w żużlu po redukcji przy zastosowaniu 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w zależności od czasu oraz temperatury procesu.



Rysunek 34. Końcowa zawartość Cu w żużlu po redukcji przy zastosowaniu 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w zależności od czasu oraz temperatury procesu.



Rysunek 35. Końcowa zawartość Cu w żużlu po redukcji przy zastosowaniu 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w zależności od czasu oraz temperatury procesu.



Rysunek 36. Końcowa zawartość Cu w żużlu po redukcji przy zastosowaniu 5% dodatku koksu jako reduktora w zależności od czasu oraz temperatury procesu.

4.7. Bilans masowy laboratoryjnych badań procesu redukcji żużla

W celu oceny wydajności, a co za tym idzie efektywności procesu redukcji cennych metali użytkowych z żużla metalurgicznego za pomocą złomu PCB oraz koksu hutniczego wykonano bilanse masowe określające rozdział analizowanych pierwiastków do powstających produktów. Do sporządzenia przedstawionych bilansów masowych użyto średnie ważone analiz chemicznych z trzech wytopów wykonanych w ramach danej serii pomiarowej realizowanych w czasie 2, 3 oraz 4 godzin. Wartości poszczególnych strumieni masowych po stronie materiałów wsadowych oraz produktów procesu odnoszą się do sumarycznych mas pochodzących ze wszystkich trzech pojedynczych wytopów w danym czasie. Takie podejście pozwala na zachowanie wyższej zgodności bilansowej poprzez ograniczenie wpływu niejednorodności materiałów wsadowych oraz wahań parametrów mogących występować w przypadku pojedynczych wytopów.

Wyniki obliczeń bilansowych zamieszczono w tabelach 31 – 54.

Tabela 31. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 2 h.

Nazwa	Masa	Cu		Pb		Fe	
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,06	9,58	57,49	89,19	7,76	46,56	99,26	10,9	65,41	93,09
Złom PCB	60,04	11,6	6,96	10,81	0,58	0,35	0,74	8,09	4,86	6,91
Razem	660,10	-	64,45	100,00	-	46,91	100,00	-	70,26	100,00

Czas redukcji 2 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	489,49	0,30	1,49	2,30	1,01	4,97	10,59	16,5	80,60	114,71
Stop CuPbFe	116,90	54,0	63,11	97,92	41,2	48,22	102,79	2,66	3,12	4,43
Różnice bilansowe	53,71	-	-0,15	-0,23	-	-6,27	-13,37	-	-13,45	-19,14
Razem	606,39	-	64,60	100,00	-	53,19	100,00	-	83,71	100,00

Nazwa	Masa	Sn		Ag		Au	
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,06	0,01	0,03	4,64	0,005	0,031	64,11	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	60,04	1,15	0,69	95,36	0,029	0,017	35,89	0,001	0,001	100,00
Razem	660,10	-	0,72	100,00	-	0,049	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 2 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	489,49	0,01	0,06	8,96	0,000	0,001	1,05	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	116,90	1,08	1,26	174,32	0,043	0,050	102,47	0,001	0,001	110,35
Różnice bilansowe	53,71	-	-0,60	-83,28	-	-0,002	-3,52	-	0,000	-10,35
Razem	606,39	-	1,33	100,00	-	0,050	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 32. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 3 h.

Nazwa	Masa	Cu		Pb		Fe	
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,03	9,58	57,48	89,19	7,76	46,56	99,26	10,9	65,40	93,08
Złom PCB	60,06	11,6	6,97	10,81	0,58	0,35	0,74	8,09	4,86	6,92
Razem	660,09	-	64,45	100,00	-	46,91	100,00	-	70,26	100,00

Czas redukcji 3 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	493,87	0,30	1,50	2,33	0,73	3,59	7,65	16,7	82,47	117,37
Stop CuPbFe	120,13	61,0	73,24	113,64	35,7	42,85	91,34	1,83	2,20	3,13
Różnice bilansowe	46,09	-	-10,29	-15,96	-	0,47	1,00	-	-14,40	-20,49
Razem	614,00	-	74,74	100,00	-	46,44	100,00	-	84,66	100,00

Nazwa	Masa	Sn		Ag		Au	
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,03	0,01	0,03	4,64	0,005	0,031	64,10	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	60,06	1,15	0,69	95,36	0,029	0,017	35,90	0,001	0,001	100,00
Razem	660,09	-	0,72	100,00	-	0,049	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 3 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	493,87	0,01	0,07	9,19	0,000	0,000	0,94	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	120,13	0,90	1,08	149,21	0,048	0,058	118,60	0,001	0,001	121,65
Różnice bilansowe	46,09	-	-0,42	-58,40	-	-0,010	-19,54	-	0,000	-21,65
Razem	614,00	-	1,15	100,00	-	0,058	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 33. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 4 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,03	9,58	57,48	89,19	7,76	46,56	99,26	10,9	65,40	93,09
Złom PCB	60,04	11,6	6,96	10,81	0,58	0,35	0,74	8,09	4,86	6,91
Razem	660,07	-	64,45	100,00	-	46,91	100,00	-	70,26	100,00

Czas redukcji 4 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	496,56	0,26	1,31	2,03	0,82	4,08	8,69	16,5	81,92	116,60
Stop CuPbFe	118,50	59,8	70,88	109,98	35,7	42,32	90,22	2,27	2,69	3,83
Różnice bilansowe	45,01	-	-7,74	-12,01	-	0,51	1,09	-	-14,35	-20,43
Razem	615,06	-	72,19	100,00	-	46,40	100,00	-	84,61	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,03	0,01	0,03	4,64	0,005	0,031	64,10	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	60,04	1,15	0,69	95,36	0,029	0,017	35,90	0,001	0,001	100,00
Razem	660,07	-	0,72	100,00	-	0,049	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 4 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	496,56	0,01	0,06	7,63	0,000	0,001	1,69	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	118,50	1,39	1,65	227,45	0,035	0,041	84,41	0,001	0,001	112,35
Różnice bilansowe	45,01	-	-0,98	-135,09	-	0,007	13,90	-	0,000	-12,35
Razem	615,06	-	1,70	100,00	-	0,042	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 34. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 2 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,05	9,58	57,48	80,50	7,76	46,56	98,53	10,9	65,41	87,07
Złom PCB	120,06	11,6	13,93	19,50	0,58	0,70	1,47	8,09	9,71	12,93
Razem	720,11	-	71,41	100,00	-	47,26	100,00	-	75,12	100,00

Czas redukcji 2 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	498,42	0,33	1,63	2,28	0,42	2,11	4,46	14,5	72,11	95,99
Stop CuPbFe	140,56	54,2	76,20	106,70	30,0	42,22	89,33	12,5	17,58	23,41
Różnice bilansowe	81,13	-	-6,41	-8,98	-	2,93	6,21	-	-14,57	-19,40
Razem	638,98	-	77,83	100,00	-	44,33	100,00	-	89,69	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,05	0,01	0,03	2,38	0,005	0,031	47,18	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	120,06	1,15	1,38	97,62	0,029	0,035	52,82	0,001	0,001	100,00
Razem	720,11	-	1,41	100,00	-	0,066	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 2 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	498,42	0,04	0,18	12,92	0,000	0,001	1,73	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	140,56	0,77	1,09	76,83	0,032	0,045	67,45	0,001	0,001	62,33
Różnice bilansowe	81,13	-	0,14	10,25	-	0,020	30,82	-	0,000	37,67
Razem	638,98	-	1,27	100,00	-	0,046	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 35. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 3 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,03	9,58	57,48	80,50	7,76	46,56	98,53	10,9	65,40	87,07
Złom PCB	120,01	11,6	13,92	19,50	0,58	0,70	1,47	8,09	9,71	12,93
Razem	720,04	-	71,40	100,00	-	47,26	100,00	-	75,11	100,00

Czas redukcji 3 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	493,99	0,20	0,99	1,38	0,34	1,70	3,59	14,4	71,15	94,73
Stop CuPbFe	144,12	55,2	79,56	111,42	25,90	37,32	78,97	16,8	24,26	32,30
Różnice bilansowe	81,93	-	-9,14	-12,81	-	8,24	17,44	-	-20,30	-27,02
Razem	638,11	-	80,55	100,00	-	39,02	100,00	-	95,41	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,03	0,01	0,03	2,38	0,005	0,031	47,19	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	120,01	1,15	1,38	97,62	0,029	0,035	52,81	0,001	0,001	100,00
Razem	720,04	-	1,41	100,00	-	0,066	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 3 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	493,99	0,01	0,06	4,33	0,000	0,001	1,19	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	144,12	0,99	1,43	101,19	0,037	0,053	79,82	0,001	0,001	104,05
Różnice bilansowe	81,93	-	-0,08	-5,51	-	0,013	18,99	-	0,000	-4,05
Razem	638,11	-	1,49	100,00	-	0,054	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 36. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 4 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,03	9,58	57,48	80,50	7,76	46,56	98,53	10,9	65,40	87,07
Złom PCB	120,02	11,6	13,92	19,50	0,58	0,70	1,47	8,09	9,71	12,93
Razem	720,05	-	71,41	100,00	-	47,26	100,00	-	75,11	100,00

Czas redukcji 4 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	492,96	0,21	1,02	1,43	0,13	0,66	1,39	12,3	60,47	80,51
Stop CuPbFe	143,59	54,1	77,70	108,81	24,6	35,27	74,64	18,8	26,92	35,85
Różnice bilansowe	83,50	-	-7,31	-10,24	-	11,33	23,97	-	-12,28	-16,35
Razem	636,55	-	78,72	100,00	-	35,93	100,00	-	87,40	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,03	0,01	0,03	2,38	0,005	0,031	47,18	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	120,02	1,15	1,38	97,62	0,029	0,035	52,82	0,001	0,001	100,00
Razem	720,05	-	1,41	100,00	-	0,066	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 4 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	492,96	0,03	0,15	10,65	0,000	0,001	1,85	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	143,59	1,51	2,16	153,13	0,041	0,058	88,32	0,001	0,001	79,78
Różnice bilansowe	83,50	-	-0,90	-63,77	-	0,007	9,84	-	0,000	20,22
Razem	636,55	-	2,32	100,00	-	0,060	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 37. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 2 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,04	9,58	57,48	73,35	7,76	46,56	97,81	10,9	65,40	81,79
Złom PCB	180,04	11,6	20,88	26,65	0,58	1,04	2,19	8,09	14,57	18,21
Razem	780,08	-	78,37	100,00	-	47,61	100,00	-	79,97	100,00

Czas redukcji 2 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	518,48	0,63	3,25	4,15	0,71	3,66	7,70	12,9	67,06	83,85
Stop CuPbFe	144,75	50,0	72,31	92,27	29,3	42,38	89,02	18,2	26,32	32,91
Różnice bilansowe	116,85	-	2,80	3,58	-	1,56	3,28	-	-13,40	-16,76
Razem	663,23	-	75,56	100,00	-	46,04	100,00	-	93,37	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,04	0,01	0,03	1,60	0,005	0,031	37,33	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	180,04	1,15	2,07	98,40	0,029	0,052	62,67	0,001	0,002	100,00
Razem	780,08	-	2,10	100,00	-	0,084	100,00	-	0,002	100,00

Czas redukcji 2 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	518,48	0,05	0,27	12,71	0,000	0,002	2,07	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	144,75	0,87	1,26	59,93	0,056	0,082	97,66	0,001	0,001	50,93
Różnice bilansowe	116,85	-	0,58	27,36	-	0,000	0,26	-	0,001	49,07
Razem	663,23	-	1,53	100,00	-	0,083	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 38. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 3 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,04	9,58	57,48	73,36	7,76	46,56	97,81	10,9	65,40	81,79
Złom PCB	180,00	11,6	20,88	26,64	0,58	1,04	2,19	8,09	14,56	18,21
Razem	780,04	-	78,36	100,00	-	47,61	100,00	-	79,97	100,00

Czas redukcji 3 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	510,18	0,52	2,67	3,40	0,78	3,97	8,34	11,5	58,77	73,50
Stop CuPbFe	151,38	38,1	57,69	73,61	28,7	43,45	91,27	19,8	29,95	37,45
Różnice bilansowe	118,48	-	18,01	22,99	-	0,18	0,39	-	-8,76	-10,95
Razem	661,56	-	60,35	100,00	-	47,42	100,00	-	88,72	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,04	0,01	0,03	1,60	0,005	0,031	37,33	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	180,00	1,15	2,07	98,40	0,029	0,052	62,67	0,001	0,002	100,00
Razem	780,04	-	2,10	100,00	-	0,084	100,00	-	0,002	100,00

Czas redukcji 3 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	510,18	0,06	0,32	15,00	0,000	0,002	2,39	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	151,38	1,24	1,87	89,05	0,037	0,056	67,05	0,001	0,001	50,38
Różnice bilansowe	118,48	-	-0,09	-4,05	-	0,026	30,57	-	0,001	49,62
Razem	661,56	-	2,19	100,00	-	0,058	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 39. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 4 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,03	9,58	57,48	73,35	7,76	46,56	97,81	10,9	65,40	81,79
Złom PCB	180,02	11,6	20,88	26,65	0,58	1,04	2,19	8,09	14,56	18,21
Razem	780,05	-	78,37	100,00	-	47,61	100,00	-	79,97	100,00

Czas redukcji 4 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	510,00	0,49	2,48	3,16	0,72	3,68	7,72	12,3	62,83	78,57
Stop CuPbFe	157,00	50,2	78,82	100,58	26,0	40,80	85,71	22,0	34,58	43,25
Różnice bilansowe	113,05	-	-2,93	-3,74	-	3,13	6,57	-	-17,45	-21,82
Razem	667,00	-	81,29	100,00	-	44,48	100,00	-	97,42	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,03	0,01	0,03	1,60	0,005	0,031	37,33	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	180,02	1,15	2,07	98,40	0,029	0,052	62,67	0,001	0,002	100,00
Razem	780,05	-	2,10	100,00	-	0,084	100,00	-	0,002	100,00

Czas redukcji 4 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	510,00	0,08	0,43	20,58	0,000	0,002	2,67	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	157,00	1,50	2,36	112,23	0,048	0,075	89,79	0,001	0,001	52,25
Różnice bilansowe	113,05	-	-0,69	-32,81	-	0,006	7,54	-	0,001	47,75
Razem	667,00	-	2,79	100,00	-	0,077	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 40. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 2 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,08	9,58	57,49	100,00	7,76	46,57	100,00	10,9	65,41	100,00
Koksik	30,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Razem	630,11	-	57,49	100,00	-	46,57	100,00	-	65,41	100,00

Czas redukcji 2 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	530,52	1,52	8,08	14,05	5,87	31,13	66,86	14,93	79,22	121,12
Stop CuPbFe	45,48	76,4	34,74	60,42	21,5	9,76	20,96	0,95	0,43	0,66
Różnice bilansowe	54,11	-	14,68	25,53	-	5,67	12,18	-	-14,24	-21,78
Razem	576,00	-	42,81	100,00	-	40,89	100,00	-	79,65	100,00

Tabela 41. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 3 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,04	9,58	57,48	100,00	7,76	46,56	100,00	10,9	65,40	100,00
Koksik	30,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Razem	630,11	-	57,48	100,00	-	46,56	100,00	-	65,40	100,00

Czas redukcji 3 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	530,41	1,54	8,19	14,24	5,66	30,04	64,52	14,47	76,74	117,33
Stop CuPbFe	48,38	79,7	38,55	67,06	19,3	9,36	20,09	0,06	0,03	0,04
Różnice bilansowe	51,32	-	10,75	18,69	-	7,17	15,39	-	-11,36	-17,37
Razem	578,79	-	46,74	100,00	-	39,40	100,00	-	76,77	100,00

Tabela 42. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 4 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	9,58	57,49	100,00	7,76	46,57	100,00	10,9	65,41	100,00
Koksik	30,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Razem	630,12	-	57,49	100,00	-	46,57	100,00	-	65,41	100,00

Czas redukcji 4 h, 1350°C

Produkty:

Żużel po redukcji	515,73	1,11	5,71	9,93	4,92	25,38	54,49	14,07	72,55	110,91
Stop CuPbFe	58,97	81,7	48,17	83,80	17,4	10,26	22,04	0,08	0,05	0,08
Różnice bilansowe	55,42	-	3,61	6,27	-	10,93	23,46	-	-7,19	-10,99
Razem	574,70	-	53,88	100,00	-	35,64	100,00	-	72,60	100,00

Tabela 43. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 2 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	9,58	57,49	89,19	7,76	46,57	99,26	10,9	65,41	93,09
Złom PCB	60,04	11,6	6,96	10,81	0,58	0,35	0,74	8,09	4,86	6,91
Razem	660,11	-	64,45	100,00	-	46,91	100,00	-	70,26	100,00

Czas redukcji 2 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	489,49	0,25	1,21	1,87	0,39	1,89	4,03	14,7	72,12	102,64
Stop CuPbFe	116,90	57,7	67,41	104,59	35,6	41,64	88,77	3,13	3,66	5,21
Różnice bilansowe	53,72	-	-4,16	-6,46	-	3,38	7,20	-	-5,52	-7,85
Razem	606,39	-	68,61	100,00	-	43,54	100,00	-	75,78	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	0,01	0,03	4,64	0,005	0,031	64,11	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	60,04	1,15	0,69	95,36	0,029	0,017	35,89	0,001	0,001	100,00
Razem	660,11	-	0,72	100,00	-	0,049	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 2 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	489,49	0,00	0,02	2,64	0,000	0,000	1,01	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	116,90	0,77	0,91	125,00	0,047	0,055	112,73	0,001	0,001	103,94
Różnice bilansowe	53,72	-	-0,20	-27,63	-	-0,007	-13,74	-	0,000	-3,94
Razem	606,39	-	0,92	100,00	-	0,055	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 44. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 3 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	9,58	57,49	89,19	7,76	46,57	99,26	10,9	65,41	93,08
Złom PCB	60,09	11,6	6,97	10,81	0,58	0,35	0,74	8,09	4,86	6,92
Razem	660,16	-	64,46	100,00	-	46,91	100,00	-	70,27	100,00

Czas redukcji 3 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	503,67	0,54	2,73	4,23	1,66	8,35	17,79	15,5	78,25	111,36
Stop CuPbFe	109,00	57,9	63,06	97,84	35,3	38,48	82,02	0,11	0,12	0,18
Różnice bilansowe	47,49	-	-1,33	-2,07	-	0,09	0,19	-	-8,11	-11,54
Razem	612,67	-	65,79	100,00	-	46,82	100,00	-	78,38	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	0,01	0,03	4,64	0,005	0,031	64,09	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	60,09	1,15	0,69	95,36	0,029	0,017	35,91	0,001	0,001	100,00
Razem	660,16	-	0,72	100,00	-	0,049	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 3 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	503,67	0,01	0,06	7,76	0,000	0,001	2,75	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	109,00	0,99	1,08	148,80	0,049	0,054	110,23	0,001	0,001	155,28
Różnice bilansowe	47,49	-	-0,41	-56,56	-	-0,006	-12,98	-	0,000	-55,28
Razem	612,67	-	1,13	100,00	-	0,055	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 45. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 4 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,05	9,58	57,48	89,19	7,76	46,56	99,26	10,9	65,41	93,09
Złom PCB	60,05	11,6	6,97	10,81	0,58	0,35	0,74	8,1	4,86	6,91
Razem	660,10	-	64,45	100,00	-	46,91	100,00	-	70,26	100,00

Czas redukcji 4 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	491,70	0,23	1,12	1,73	0,44	2,18	4,65	14,5	71,48	101,72
Stop CuPbFe	116,08	57,8	67,09	104,10	35,6	41,33	88,10	3,04	3,53	5,02
Różnice bilansowe	52,32	-	-3,76	-5,83	-	3,40	7,25	-	-4,74	-6,74
Razem	607,78	-	68,21	100,00	-	43,51	100,00	-	75,00	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,05	0,01	0,03	4,64	0,005	0,031	64,10	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	60,05	1,15	0,69	95,36	0,029	0,017	35,90	0,001	0,001	100,00
Razem	660,10	-	0,72	100,00	-	0,049	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 4 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	491,70	0,00	0,01	0,82	0,000	0,001	1,69	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	116,08	0,75	0,87	120,67	0,044	0,051	105,46	0,001	0,001	148,89
Różnice bilansowe	52,32	-	-0,16	-21,48	-	-0,003	-7,15	-	0,000	-48,89
Razem	607,78	-	0,88	100,00	-	0,052	100,00	-	0,001	100,00

Tabela 46. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 2 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,02	9,58	57,48	80,50	7,76	46,56	98,53	10,9	65,40	87,07
Złom PCB	120,04	11,6	13,92	19,50	0,58	0,70	1,47	8,09	9,71	12,93
Razem	720,06	-	71,41	100,00	-	47,26	100,00	-	75,11	100,00

Czas redukcji 2 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	454,99	0,15	0,67	0,93	0,14	0,62	1,32	8,58	39,04	51,98
Stop CuPbFe	161,13	44,6	71,79	100,54	21,8	35,12	74,31	30,7	49,44	65,82
Różnice bilansowe	103,94	-	-1,05	-1,47	-	11,52	24,37	-	-13,37	-17,80
Razem	616,12	-	72,46	100,00	-	35,74	100,00	-	88,48	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,02	0,01	0,03	2,38	0,005	0,031	47,18	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	120,04	1,15	1,38	97,62	0,029	0,035	52,82	0,001	0,001	100,00
Razem	720,06	-	1,41	100,00	-	0,066	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 2 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	454,99	0,00	0,01	1,00	0,000	0,001	1,38	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	161,13	1,18	1,91	134,91	0,044	0,070	106,35	0,001	0,002	192,28
Różnice bilansowe	103,94	-	-0,51	-35,90	-	-0,005	-7,73	-	-0,001	-92,28
Razem	616,12	-	1,92	100,00	-	0,071	100,00	-	0,002	100,00

Tabela 47. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 3 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,05	9,58	57,48	80,50	7,76	46,56	98,53	10,9	65,41	87,07
Złom PCB	120,04	11,6	13,92	19,50	0,58	0,70	1,47	8,09	9,71	12,93
Razem	720,09	-	71,41	100,00	-	47,26	100,00	-	75,12	100,00

Czas redukcji 3 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	475,24	0,28	1,32	1,84	0,36	1,73	3,66	11,2	53,36	71,04
Stop CuPbFe	155,25	47,2	73,27	102,60	23,83	36,99	78,28	21,3	33,03	43,97
Różnice bilansowe	89,60	-	-3,17	-4,44	-	8,54	18,06	-	-11,28	-15,01
Razem	630,49	-	74,58	100,00	-	38,72	100,00	-	86,39	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,05	0,01	0,03	2,38	0,005	0,031	47,18	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	120,04	1,15	1,38	97,62	0,029	0,035	52,82	0,001	0,001	100,00
Razem	720,09	-	1,41	100,00	-	0,066	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 3 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	475,24	0,01	0,03	2,05	0,000	0,001	2,15	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	155,25	1,56	2,42	171,03	0,054	0,084	127,48	0,001	0,002	144,90
Różnice bilansowe	89,60	-	-1,03	-73,07	-	-0,020	-29,64	-	-0,001	-44,90
Razem	630,49	-	2,45	100,00	-	0,086	100,00	-	0,002	100,00

Tabela 48. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 4 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	9,58	57,49	80,50	7,76	46,57	98,53	10,9	65,41	87,07
Złom PCB	120,04	11,6	13,92	19,50	0,58	0,70	1,47	8,09	9,71	12,93
Razem	720,11	-	71,41	100,00	-	47,26	100,00	-	75,12	100,00

Czas redukcji 4 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	474,57	0,19	0,89	1,24	0,25	1,21	2,55	10,9	51,58	68,67
Stop CuPbFe	156,70	49,6	77,75	108,87	24,3	38,11	80,64	20,7	32,46	43,21
Różnice bilansowe	88,84	-	-7,22	-10,12	-	7,95	16,81	-	-8,92	-11,88
Razem	631,27	-	78,63	100,00	-	39,32	100,00	-	84,04	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	0,01	0,03	2,38	0,005	0,031	47,18	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	120,04	1,15	1,38	97,62	0,029	0,035	52,82	0,001	0,001	100,00
Razem	720,11	-	1,41	100,00	-	0,066	100,00	-	0,001	100,00

Czas redukcji 4 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	474,57	0,01	0,05	3,80	0,000	0,001	1,20	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	156,70	1,35	2,12	150,05	0,049	0,076	115,36	0,001	0,002	187,37
Różnice bilansowe	88,84	-	-0,76	-53,85	-	-0,011	-16,56	-	-0,001	-87,37
Razem	631,27	-	2,18	100,00	-	0,077	100,00	-	0,002	100,00

Tabela 49. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 2 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	9,58	57,49	73,35	7,76	46,57	97,81	10,9	65,41	81,79
Złom PCB	180,05	11,6	20,89	26,65	0,58	1,04	2,19	8,09	14,57	18,21
Razem	780,12	-	78,37	100,00	-	47,61	100,00	-	79,97	100,00

Czas redukcji 2 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	460,06	0,28	1,27	1,63	0,09	0,40	0,84	4,80	22,10	27,63
Stop CuPbFe	187,30	38,1	71,27	90,93	14,3	26,81	56,31	41,4	77,63	97,07
Różnice bilansowe	132,76	-	5,83	7,44	-	20,40	42,85	-	-19,75	-24,70
Razem	647,36	-	72,54	100,00	-	27,21	100,00	-	99,73	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	0,01	0,03	1,60	0,005	0,031	37,33	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	180,05	1,15	2,07	98,40	0,029	0,052	62,67	0,001	0,002	100,00
Razem	780,12	-	2,10	100,00	-	0,084	100,00	-	0,002	100,00

Czas redukcji 2 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	460,06	0,01	0,06	2,99	0,001	0,002	2,75	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	187,30	1,29	2,42	114,87	0,039	0,074	88,02	0,001	0,002	131,62
Różnice bilansowe	132,76	-	-0,38	-17,86	-	0,008	9,22	-	-0,001	-31,62
Razem	647,36	-	2,48	100,00	-	0,076	100,00	-	0,002	100,00

Tabela 50. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 3 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,09	9,58	57,49	73,35	7,76	46,57	97,81	10,9	65,41	81,79
Złom PCB	180,06	11,6	20,89	26,65	0,58	1,04	2,19	8,09	14,57	18,21
Razem	780,15	-	78,38	100,00	-	47,61	100,00	-	79,98	100,00

Czas redukcji 3 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	447,52	0,24	1,06	1,35	0,25	1,10	2,32	6,02	26,95	33,70
Stop CuPbFe	197,81	38,1	75,36	96,15	14,1	27,92	58,64	42,6	84,19	105,26
Różnice bilansowe	134,82	-	1,96	2,50	-	18,59	39,04	-	-31,16	-38,96
Razem	645,33	-	76,42	100,00	-	29,02	100,00	-	111,14	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,09	0,01	0,03	1,60	0,005	0,031	37,33	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	180,06	1,15	2,07	98,40	0,029	0,052	62,67	0,001	0,002	100,00
Razem	780,15	-	2,10	100,00	-	0,084	100,00	-	0,002	100,00

Czas redukcji 3 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	447,52	0,02	0,09	4,22	0,000	0,001	1,60	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	197,81	1,48	2,93	139,26	0,049	0,097	115,44	0,001	0,003	141,07
Różnice bilansowe	134,82	-	-0,92	-43,48	-	-0,014	-17,04	-	-0,001	-41,07
Razem	645,33	-	3,02	100,00	-	0,098	100,00	-	0,003	100,00

Tabela 51. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 4 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	9,58	57,49	73,35	7,76	46,57	97,81	10,9	65,41	81,79
Złom PCB	180,04	11,6	20,88	26,65	0,58	1,04	2,19	8,1	14,57	18,21
Razem	780,11	-	78,37	100,00	-	47,61	100,00	-	79,97	100,00

Czas redukcji 4 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	457,32	0,29	1,33	1,69	0,25	1,15	2,41	6,17	28,23	35,31
Stop CuPbFe	194,48	42,1	81,90	104,51	14,7	28,66	60,20	37,2	72,42	90,56
Różnice bilansowe	128,31	-	-4,86	-6,20	-	17,80	37,38	-	-20,68	-25,86
Razem	651,80	-	83,23	100,00	-	29,81	100,00	-	100,66	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	0,01	0,03	1,60	0,005	0,031	37,33	0,000	0,000	0,00
Złom PCB	180,04	1,15	2,07	98,40	0,029	0,052	62,67	0,001	0,002	100,00
Razem	780,11	-	2,10	100,00	-	0,084	100,00	-	0,002	100,00

Czas redukcji 4 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	457,32	0,02	0,09	4,06	0,001	0,004	4,93	0,000	0,000	0,00
Stop CuPbFe	194,48	1,54	3,00	142,35	0,045	0,088	105,56	0,002	0,003	187,24
Różnice bilansowe	128,31	-	-0,98	-46,41	-	-0,009	-10,49	-	-0,002	-87,24
Razem	651,80	-	3,08	100,00	-	0,092	100,00	-	0,003	100,00

Tabela 52. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 2 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,02	9,58	57,48	100,00	7,76	46,56	100,00	10,9	65,40	100,00
Koksik	30,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Razem	630,09	-	57,48	100,00	-	46,56	100,00	-	65,40	100,00

Czas redukcji 2 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	428,01	0,15	0,63	1,09	0,15	0,63	1,35	8,54	36,54	55,87
Stop CuPbFe	121,07	52,0	62,92	109,46	24,6	29,82	64,04	19,2	23,20	35,47
Różnice bilansowe	81,01	-	-6,07	-10,55	-	16,11	34,61	-	5,67	8,66
Razem	549,08	-	63,55	100,00	-	30,45	100,00	-	59,74	100,00

Tabela 53. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 3 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,07	9,58	57,49	100,00	7,76	46,57	100,00	10,9	65,41	100,00
Koksik	30,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Razem	630,11	-	57,49	100,00	-	46,57	100,00	-	65,41	100,00

Czas redukcji 3 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	418,52	0,23	0,98	1,70	0,22	0,91	1,95	8,02	33,58	51,34
Stop CuPbFe	128,24	43,1	55,24	96,09	19,4	24,93	53,54	35,5	45,51	69,58
Różnice bilansowe	83,35	-	1,27	2,21	-	20,73	44,51	-	-13,69	-20,92
Razem	546,76	-	56,22	100,00	-	25,84	100,00	-	79,09	100,00

Tabela 54. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 4 h.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[g]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	600,03	9,58	57,48	100,00	7,76	46,56	100,00	10,9	65,40	100,00
Koksik	30,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Razem	630,07	-	57,48	100,00	-	46,56	100,00	-	65,40	100,00

Czas redukcji 4 h, 1450°C

Produkty:

Żużel po redukcji	422,68	0,26	1,09	1,89	0,30	1,26	2,70	7,61	32,17	49,18
Stop CuPbFe	125,87	48,6	61,20	106,47	21,8	27,41	58,87	25,7	32,35	49,45
Różnice bilansowe	81,52	-	-4,80	-8,36	-	17,89	38,43	-	0,89	1,36
Razem	548,55	-	62,29	100,00	-	28,67	100,00	-	64,51	100,00

4.8. Stopień odmiedziowania żużla w laboratoryjnych badaniach redukcji

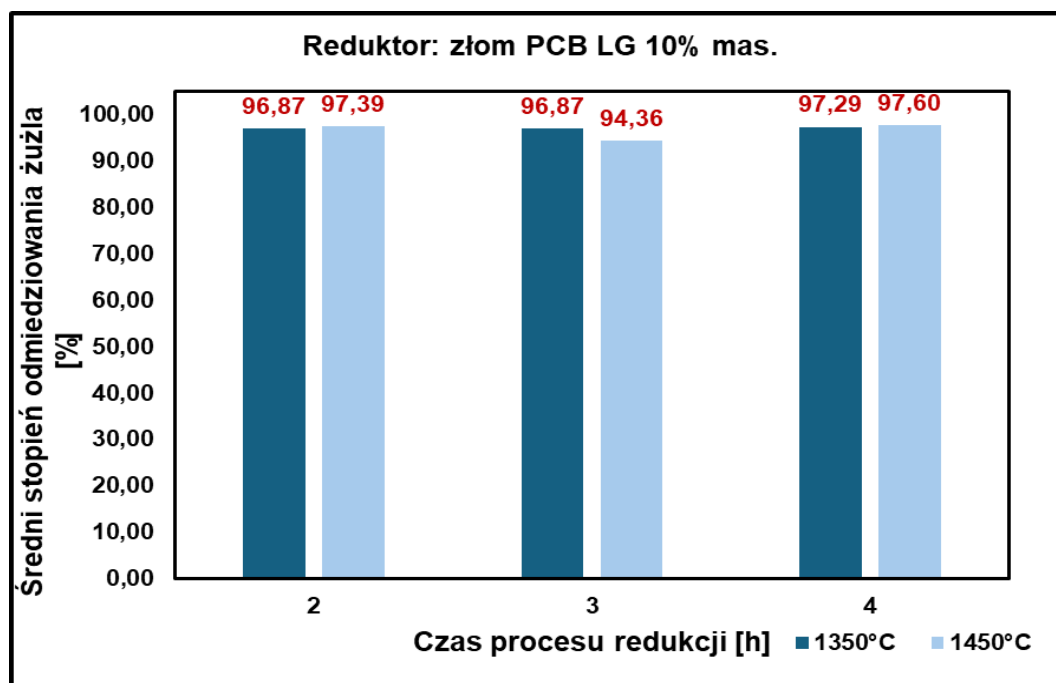
Kolejnym z parametrów wykorzystanym do oceny efektywności procesu redukcji żużla metalurgicznego był stopień odmiedziowania żużla. Jest to wyrażony w procentach wskaźnik mówiący o ilości miedzi, wprowadzonej do procesu wraz z żużlem, jaka została z niego odzyskana w postaci stopu metalicznego CuPbFe w trakcie redukcji. Stopień odmiedziowania żużla wyraża się za pomocą zależności:

$$\eta_{Cu} = \frac{(\%Cu_{\text{żp}} - \%Cu_{\text{żk}})}{\%Cu_{\text{żp}}} * 100 [\%] \quad (26)$$

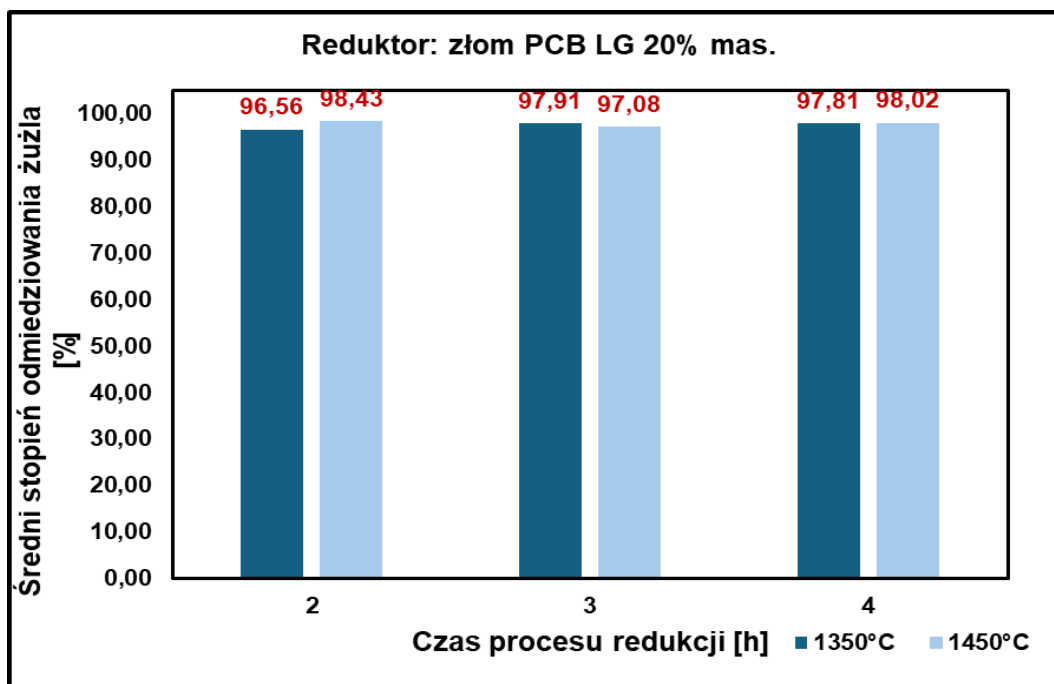
gdzie: $\%Cu_{\text{żp}}$ – procentowa początkowa zawartość Cu w żużlu przeznaczonym do redukcji [%],

$\%Cu_{\text{żk}}$ – procentowa zawartość miedzi w żużlu po procesie redukcji [%].

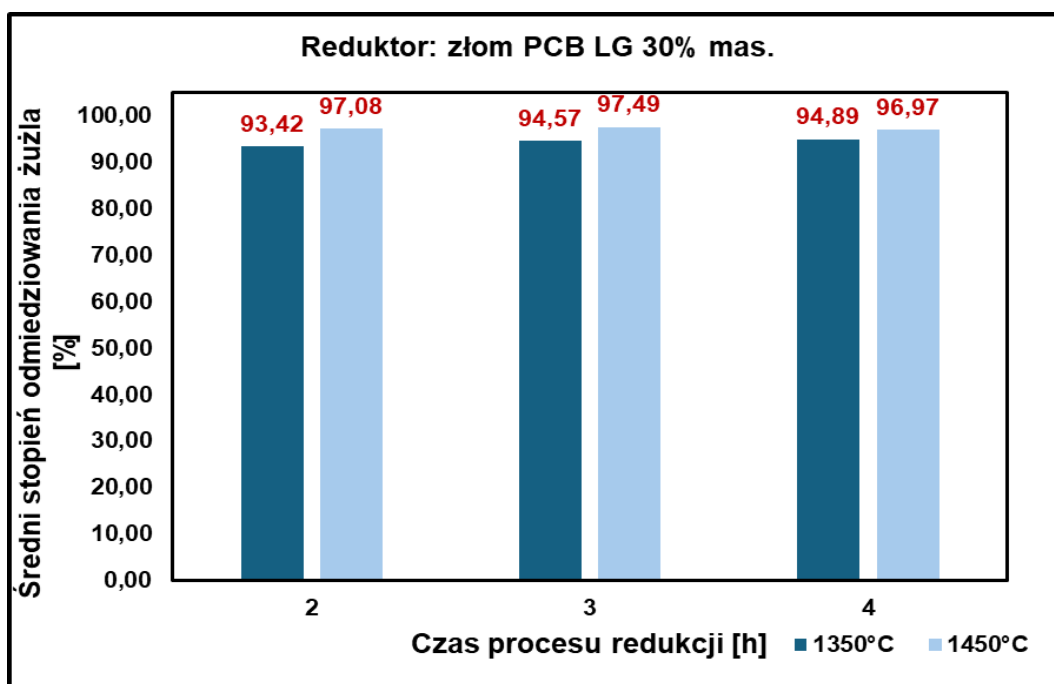
Uzyskane wyniki stopnia odmiedziowania żużla przedstawiono graficznie na rysunkach 37 – 40.



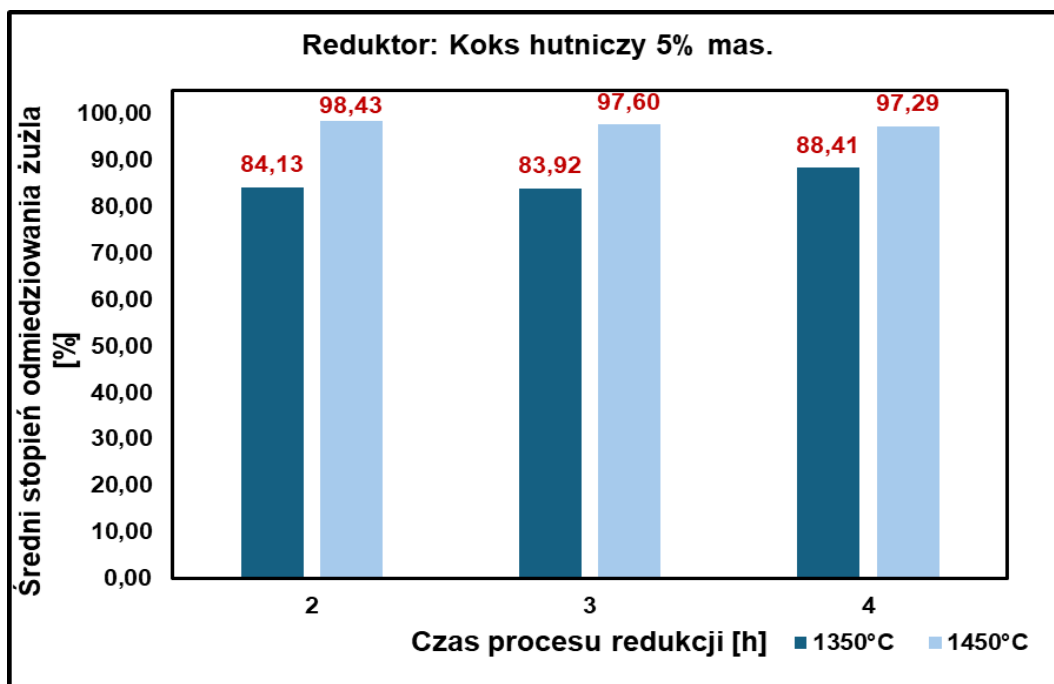
Rysunek 37. Średni stopień odmiedziowania żużla metalurgicznego dla prób zrealizowanych z 10% dodatkiem złomu PCB jako reduktora.



Rysunek 38. Średni stopień odmiedziowania żużla metalurgicznego dla prób zrealizowanych z 20% dodatkiem złomu PCB jako reduktora.



Rysunek 39. Średni stopień odmiedziowania żużla metalurgicznego dla prób zrealizowanych z 30% dodatkiem złomu PCB jako reduktora.



Rysunek 40. Średni stopień odmiedziowania żużla metalurgicznego dla prób zrealizowanych z 5% dodatkiem koksu jako reduktora.

4.9. Współczynniki podziału uzyskane w laboratoryjnych badaniach redukcji żużla metalurgicznego

Ocenę efektywności redukcji żużla przeprowadzono także w oparciu o analizę składu chemicznego produktów procesu, ze szczególnym uwzględnieniem współczynników podziału pierwiastków pomiędzy otrzymane fazy procesu.

Współczynnik podziału między metalem a żużlem określa rozkład pierwiastków pomiędzy ciekłą fazę metaliczną a fazę żużlową w stanie równowagi. Współczynnik podziału danego pierwiastka X pomiędzy metalem a żużlem wyraża się za pomocą wzoru [109]:

$$L_X = \frac{[\%X]_{\text{metal}}}{(\%X)_{\text{żużel}}} \quad (27)$$

gdzie: $[\%X]_{\text{metal}}$ – stężenie procentowe danego pierwiastka X w metalu [%],
 $(\%X)_{\text{żużel}}$ – stężenie procentowe danego pierwiastka X w żużlu [%].

Wartość współczynnika może stanowić miarę efektywności analizowanego procesu redukcji. Gdy mamy następujące kryteria:

- $L_X > 1$ to dany pierwiastek X w większym stopniu kumulować się będzie w powstającym w trakcie procesu redukcji stopie metalicznym,
- $L_X < 1$ to dany pierwiastek X przechodzi do żużla.

W analizowanym procesie redukcji oznaczany współczynnik ma na celu informować, jak skutecznie pożądane pierwiastki takie jak np.: Cu, Pb zostały wyredukowane z żużla w zastosowanym układzie badawczym.

Współczynniki podziału między stopem metalicznym a fazą żużlową laboratoryjnych badań redukcji żużla wyznaczono w oparciu o wyniki średniego składu chemicznego otrzymanych produktów procesu (tabele 27 – 30). Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabeli 55 dla temperatury 1350°C oraz w tabeli 56 dla 1450°C.

Tabela 55. Współczynniki podziału Cu, Pb, Fe, Sn, Ag oraz Au w temperaturze 1350°C.

Nr serii	Rodzaj i ilość reduktora	Czas	Współczynniki podziału metal/żużel (L)					
		[h]	[Cu]/(Cu)	[Pb]/(Pb)	[Fe]/(Fe)	[Sn]/(Sn)	[Ag]/(Ag)	[Au]/(Au)
I	PCB LG 10% mas.	2	179,96	40,84	0,16	107,97	410,26	5,67
		3	200,86	49,08	0,11	66,73	521,19	6,08
		4	227,20	43,51	0,14	124,84	209,35	5,69
II	PCB LG 20% mas.	2	164,27	71,51	0,86	19,33	138,60	5,32
		3	275,96	75,40	1,17	80,19	230,42	8,66
		4	261,78	184,26	1,53	49,38	164,14	6,67
III	PCB LG 30% mas.	2	79,70	41,42	1,41	16,89	168,92	6,34
		3	72,93	36,87	1,72	20,01	94,71	5,99
		4	103,41	36,06	1,79	17,71	109,31	5,99
IV	Koks 5% mas.	2	50,17	3,66	0,06	-	-	-
		3	51,62	3,41	0,00	-	-	-
		4	73,83	3,54	0,01	-	-	-

Tabela 56. Współczynniki podziału Cu, Pb, Fe, Sn, Ag oraz Au w temperaturze 1450°C.

Nr serii	Rodzaj i ilość reduktora	Czas	Współczynniki podziału metal/żużel (L)					
		[h]	[Cu]/(Cu)	[Pb]/(Pb)	[Fe]/(Fe)	[Sn]/(Sn)	[Ag]/(Ag)	[Au]/(Au)
I	PCB LG 10% mas.	2	233,75	92,12	0,21	198,53	469,39	5,34
		3	106,92	21,31	0,01	88,61	185,01	8,56
		4	254,81	80,28	0,21	624,58	264,89	7,70
II	PCB LG 20% mas.	2	303,73	159,43	3,58	381,84	218,25	14,32
		3	170,30	65,45	1,89	255,83	181,29	11,20
		4	265,45	95,72	1,91	119,54	290,64	14,35
III	PCB LG 30% mas.	2	137,44	164,95	8,63	94,30	78,54	12,65
		3	160,98	57,17	7,07	74,64	162,90	12,84
		4	145,11	58,65	6,03	82,39	50,36	17,33
IV	Koks 5% mas.	2	354,30	167,92	2,24	-	-	-
		3	184,50	89,67	4,42	-	-	-
		4	189,19	73,26	3,38	-	-	-

4.10. Omówienie wyników laboratoryjnych badań redukcji żużla

Badania laboratoryjne wykonane w ramach zaplanowanego i zrealizowanego planu badań pozwoliły na uzyskanie szczegółowych wyników, z jednej strony charakteryzujących stosowane w procesie materiały, a z drugiej opisujących proces redukcyjnego przerobu żużla.

Analizując wyniki laboratoryjnych badań redukcji żużla można zauważyć, że w przypadku zastosowania złomów PCB możliwe jest osiągnięcie końcowej zawartości miedzi w żużlu po redukcji na poziomie około 0,6% mas. lub niższej już w temperaturze 1350°C niezależnie od ilości wprowadzonego reduktora. Przeprowadzone badania w 1350 i 1450°C wykazały, że wpływ temperatury na końcową zawartość Cu w żużlu po redukcji w przypadku 10 oraz 20% dodatku złomu PCB jest niewielki. Odwrotnie ma się jednak sytuacja, gdy zastosowano 30% dodatek złomu PCB do procesu. W tym przypadku w temperaturze 1450°C następuje dalszy spadek zawartości Cu w żużlu po redukcji z 0,49 – 0,63% mas. (1350°C) do <0,3% mas. niezależnie od czasu trwania wytopu.

W odróżnieniu od testów referencyjnych, zastosowanie złomu PCB jako reduktora prowadziło, w wyniku rozkładu termicznego frakcji organicznej, do generowania znacznych ilości gazów procesowych intensyfikujących proces mieszania żużła. Natomiast przeprowadzone testy referencyjne z wykorzystaniem koksu jako reduktora wykazały, że w zastosowanym układzie badawczym w temperaturze 1350°C, zawartość miedzi w żużlu po redukcji wynosiła >1% mas. Uzyskany poziom redukcji wynikał przede wszystkim z niskiej reaktywności koksu, który na etapie procesu produkcyjnego jest niemal całkowicie pozbawiony części lotnych, co skutkuje ograniczeniem wspomnianych mechanizmów mieszania żużła. Dopiero badania wykonane dla temperatury 1450°C pozwoliły na uzyskanie żużli charakteryzujących się zawartością Cu na poziomie <0,3% mas.

Uzyskany w badaniach stop metaliczny CuPbFe (tabele 29 – 30) charakteryzuje się zmiennym składem chemicznym, zależnym od rodzaju i ilości wprowadzonego reduktora.

Cechą charakterystyczną, dla uzyskanych w procesie redukcji żużła za pomocą 10% dodatku złomu PCB, stopów metalicznych była niska zawartość żelaza na poziomie poniżej <3,2% mas. Wraz ze wzrostem ilości dodatku do procesu tego reduktora do poziomu 20 oraz 30% odnotowano wzbogacanie fazy metalicznej w żelazo do nawet >40% mas. Stanowi to niezwykle niekorzystne zjawisko z punktu widzenia dalszej obróbki stopu CuPbFe w procesie konwertorowania, ponieważ nadmierne wzbogacenie fazy metalicznej w żelazo prowadzi do pogorszenia warunków jego prowadzenia.

W zaprezentowanych dla przeprowadzonych badań redukcji żużła bilansach masowych (tabele 31 – 54) można zaobserwować występujące różnice bilansowe zarówno dodatnie, jak i ujemne dla wszystkich analizowanych składników. Zaistniałą sytuację można tłumaczyć zmienną ilością metalu wprowadzanego wraz ze złomem PCB (niejednorodnością materiału), gdyż wraz ze zwiększaniem udziału tego materiału do procesu rosną fluktuacje różnicy bilansowej. Powodem tego jest bardzo trudne precyzyjne oznaczenie składu chemicznego złomu PCB charakteryzującego się dużą zmiennością. Należy również zwrócić uwagę, że w przypadku metali szlachetnych występujących w analizowanych materiałach w niewielkich ilościach (od kilku do kilkuset ppm) pomiar ich zawartości obarczony jest dużą niepewnością.

Warto dodać, że podobna sytuacja ma miejsce w przypadku redukcji żużla za pomocą koksu. W testach tych wyniki otrzymane dla metali takich jak: miedź, ołów oraz żelazo również charakteryzują się dużą zmiennością (występuje zarówno ich bilansowy nadmiar, jak i niedobór). Wynika to przede wszystkim z dużych różnic w składzie chemicznym stopu CuPbFe, który charakteryzuje się skłonnością do rozwarstwienia oraz segregacji jego składników. Niemieszalność składników w układzie Cu–Fe–Pb ma miejsce zarówno w stanie stałym jak i ciekłym [17]. Obszar rozwarstwienia w fazie ciekłej na ciecz bogatą w miedź oraz ciecz bogatą w żelazo ulega powiększeniu wraz ze zmniejszaniem temperatury [110,111]. Skutkiem tego jest utrudnienie pobrania reprezentatywnej próbki przeznaczonej do analizy chemicznej.

Aby zapewnić wyższą poprawność oceny efektywności redukcji, zastosowano wskaźniki charakteryzujące się podwyższoną, w stosunku do bilansów masowych, odpornością na niepewności pomiarowe takie jak: średni stopień odmiedziowania żużla oraz współczynniki podziału poszczególnych metali pomiędzy powstające w trakcie procesu produkty końcowe. W odróżnieniu od bilansów masowych, zastosowane wskaźniki bazują wyłącznie na względnych zawartościach analizowanych metali, co skutkuje częściową eliminacją błędów wynikających z oznaczeń masowych.

Ocena efektywności redukcji żużla metalurgicznego wyrażona za pomocą średniego stopnia odmiedziowania wykazała, że z wyjątkiem pojedynczych przypadków, wraz ze wzrostem temperatury procesu rośnie wartość tego wskaźnika. Spowodowane może to być intensyfikacją zachodzących reakcji redukcji w wyższej temperaturze, obniżeniem lepkości żużla oraz poprawą warunków kontaktu reduktora z żużlem. Uzyskane wyniki wskazują, że w temperaturze 1350°C reduktor w postaci złomu PCB charakteryzuje się lepszymi własnościami redukcyjnymi w stosunku do koksu hutniczego. Koks dopiero w temperaturze 1450°C pozwala na osiągnięcie poziomów zawartości Cu w żużlu po redukcji porównywalnych do tych uzyskanych przy dodatku złomu PCB jako reduktora. Analiza wpływu czasu trwania wytopu na wartość stopnia odmiedziowania żużla wykazała, że proces ten przebiega najintensywniej w ciągu pierwszych 2–3 godzin, a dalsze wydłużanie czasu nie prowadzi do istotnej poprawy stopnia odmiedziowania żużla. Wyjątek stanowi koks hutniczy, gdzie w temperaturze 1350°C wydłużenie czasu procesu do 4 godzin prowadziło do zwiększenia stopnia odmiedziowania żużla z 84,13 (2 h) do 88,41%, czyli o około 4%.

Analizując uzyskane wyniki rozkładu pierwiastków pomiędzy fazę metaliczną a fazę żużlową (tabele 55 – 56) wyrażone za pomocą współczynników podziału można stwierdzić, że metale takie jak: Cu, Pb, Sn oraz Ag wykazywały silną preferencję do kumulowania się w powstającej fazie metalicznej ($L > 10$). Natomiast całość złota wprowadzanego do procesu wraz ze złomem PCB gromadziła się w powstającej fazie metalicznej. Stanowi to potwierdzenie, że powstający stop metaliczny CuPbFe pełnił rolę kolektora dla cennych metali towarzyszących, wprowadzanych do procesu wraz ze złomem PCB.

Uzyskane wartości współczynników podziału dla żelaza, niezależnie od temperatury i czasu trwania procesu, przy 10% dodatku złomu PCB jako reduktora wskazują, że pierwiastek ten wykazywał tendencję do kumulowania się w żużlu po redukcji. Wartości współczynnika podziału dla tego dodatku reduktora nie przekraczały 0,21, co świadczy o tym, że redukcja tlenków żelaza zawartych w żużlu zachodziła w niewielkim stopniu. Zjawisko to jest korzystne z punktu widzenia dalszej obróbki stopu metalicznego CuPbFe w procesie świeżenia.

Analiza wyników zamieszczonych w tabelach 55 – 56 wskazuje ponadto, że zwiększanie dodatku złomu PCB do procesu redukcji prowadziło do wzrostu zawartości żelaza w powstającej fazie metalicznej. Potwierdza to wpływ ilości reduktora na kierunek podziału tego pierwiastka między fazą metaliczną a żużlową.

5. Podsumowanie części naukowej

Założone w zrealizowanej dysertacji tezy badawcze:

1. „Zastosowanie złomu płytek obwodów drukowanych, jako reduktora tlenków metali zawartych w żużlach metalurgicznych, ze względu na obecność w ich składzie frakcji organicznej może przyczynić się do częściowego lub całkowitego zastąpienia koksu hutniczego w procesach redukcyjnych”,
2. „Powstały w trakcie procesu redukcji żużla metalurgicznego stop metaliczny będzie pełnił rolę kolektora dla cennych metali użytkowych takich jak: Cu, Pb, Sn, Au oraz Ag zawartych w złomie PCB”,

w pełni zostały potwierdzone.

Zaplanowane i zrealizowane w ramach dysertacji badania laboratoryjne wykazały, że zastosowanie złomu płytek obwodów drukowanych jako reduktora żużli metalurgicznych jest możliwe i efektywne dzięki obecności w ich składzie frakcji organicznej pełniącej w tym procesie m.in.: rolę nośnika redukcyjności węgla. W wysokiej temperaturze materiały te ulegają termicznemu rozkładowi, w wyniku którego powstają produkty takie jak: karbonizat, olej pirolityczny oraz gazy procesowe zawierające tlenek węgla (II), wodór (H₂) oraz węglowodory (np.: CH₄) stanowiące środki redukujące. Zatem złom płytek obwodów drukowanych z powodzeniem może stanowić potencjalny substytut koksu hutniczego, umożliwiając jego częściowe lub całkowite zastąpienie w procesach redukcji żużli metalurgicznych.

W zrealizowanej dysertacji wykazano również, że powstały w trakcie procesu redukcji stop metaliczny pełnił rolę kolektora cennych metali użytkowych zawartych w złomie PCB. Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono skuteczne przechodzenie do fazy metalicznej Cu, Pb, Sn, Ag oraz Au osiągając przy tym wysoki, całkowity stopień uzysku tych metali.

6. Wnioski wynikające z realizacji zadań o charakterze badawczo–naukowym

1. Kluczowymi czynnikami decydującymi o wyborze danej grupy złomów PCB do zastosowania ich jako reduktor żużla metalurgicznych były zawartości frakcji organicznej w ich podłożu oraz żelaza jako źródła dodatkowego reduktora.
2. Jak wykazała wykonana analiza literaturowa oraz badania właściwości fizykochemicznych (m.in.: ciepła spalania, reaktywności) największym udziałem frakcji organicznej charakteryzował się złom płytek PCB typu „LOW GRADE”. Wynika to głównie z konstrukcji ich podłoża opartej na laminatach papierowo – fenolowych (FR-1, FR-2) bogatych w celulozę oraz żywicę epoksydową. Surowiec ten odznaczał się najwyższą zawartością węgla oraz żelaza. Obecność tych materiałów w składzie ich podłoża powoduje, że to właśnie ta grupa analizowanych złomów charakteryzowała się najwyższym potencjałem redukcyjnym oraz energetycznym.
3. Zaplanowane i zrealizowane w układzie stacjonarnym laboratoryjne badania redukcji żużla metalurgicznego wykazały wysoką skuteczność dodatku złomu PCB jako reduktora tlenkowych materiałów miedzionośnych i ołowionośnych.
4. W przypadku dodatku złomu PCB jako reduktora w ilości 10–30% mas., przy czasie trwania procesu 2–4 h oraz temperaturze 1350 i 1450°C, możliwe było uzyskanie końcowej zawartości Cu w żużlu po redukcji na poziomie około 0,6% mas. lub niższym.
5. Reduktor w postaci złomu PCB w porównaniu z koksem hutniczym wykazywał wyższe zdolności redukcyjne w temperaturze 1350°C, osiągając wartość średniego stopnia odmiedziowania żużla na poziomie >93,4%. Uzyskanie zawartości Cu w żużlu po redukcji na poziomie ≤0,6% mas. w przypadku koksu hutniczego możliwe było dopiero w temperaturze 1450°C, przy średnim stopniu redukcji miedzi wynoszącym >97,2%.

6. Wykonane badania wykazały, że proces redukcji żużla metalurgicznego najintensywniej przebiega w ciągu pierwszych 2–3 godzin, a jego dalsze wydłużanie nie prowadzi do znaczącej poprawy końcowych rezultatów. Wyjątek stanowi redukcja za pomocą koksu hutniczego w temperaturze 1350°C, gdzie zaobserwowano wzrost stopnia odmiedziowania żużla z 84,13 (2 h) do 88,41% po 4 h, czyli o około 4%.
7. Końcowy skład chemiczny stopów metalicznych CuPbFe powstających podczas procesu redukcji silnie zależy od ilości oraz rodzaju zastosowanego reduktora. W temperaturze 1450°C przy 10% oraz 30% dodatku złomu PCB zawartość Cu w fazie metalicznej spada odpowiednio z około 58% mas. do około 40% mas. W przypadku koksu hutniczego w tej temperaturze zawartość Cu w otrzymanych stopach metalicznych kształtowała się na poziomie od około 43 do około 52% mas.
8. Wraz ze zwiększaniem dodatku reduktora w postaci złomu PCB z 10% do 20 lub 30% następowało silne wzbogacenie stopu metalicznego CuPbFe w żelazo, osiągając w nim poziom nawet powyżej 40% mas.
9. Wprowadzone wraz ze złodem PCB cenne metale użytkowe wykazywały silną preferencję do kumulowania się w powstającej w trakcie procesu fazy metalicznej. Świadczą o tym uzyskane wysokie wartości współczynników podziału ($L > 10$) dla metali takich jak: Cu, Pb, Sn, Ag. Złoto natomiast w całości przechodziło do powstającego stopu metalicznego CuPbFe.
10. Na podstawie wyników badań laboratoryjnych określono, optymalny z punktu widzenia końcowej zawartości Cu w żużlu po procesie oraz żelaza w stopie metalicznym, dodatek złomu PCB do wdrożeniowych testów redukcji na poziomie 10% mas.
11. Wyniki uzyskane na podstawie opracowanego programu badań potwierdziły założone w realizowanej dysertacji tezy badawcze.

IV. ZADANIA O CHARAKTERZE WDROŻENIOWYM

Zgodnie z przedstawionym w zrealizowanej dysertacji planem badań w ramach części wdrożeniowej wykonano zakres prac obejmujących następujące zadania:

- opracowanie sposobu aglomeracji złomu płytek obwodów drukowanych z żużlem stałym,
- przygotowanie brykietów do wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego,
- przeprowadzenie testów wdrożeniowych redukcji żużla metalurgicznego w piecu elektrycznym o mocy 80 kVA,
- analizę oraz interpretację otrzymanych wyników wdrożeniowych testów redukcji w celu weryfikacji wyników badań laboratoryjnych,
- ocenę jakości otrzymanych produktów końcowych pod kątem środowiskowym,
- opracowanie wytycznych do wdrożenia technologii redukcji żużla metalurgicznego za pomocą złomu PCB w warunkach zakładowych.

1. Opracowanie sposobu aglomeracji złomu PCB z żużlem stałym oraz wytworzenie brykietów do wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego

Konstrukcja pieca oraz możliwości operacyjne wynikające z wyższej reaktywności złomu PCB w porównaniu do koksu hutniczego, a co za tym idzie brak możliwości wykorzystania pełnego potencjału tego reduktora, spowodowała konieczność opracowania metody wprowadzania złomów PCB do pieca elektrycznego. Podjęte w tej kwestii działania stanowiły niezwykle istotny etap prac zrealizowanych w ramach implementacji technologii redukcji żużla metalurgicznego z wykorzystaniem złomu PCB w warunkach zakładowych.

Uwzględniając dostępne metody aglomeracji odpadowych materiałów sypkich przeznaczonych do podawania do pieca elektrycznego, tj.: brykietowanie, granulowanie, prasowanie oraz peletyzację, dokonano ich analizy pod kątem przydatności do konsolidacji złomu PCB z żużlem stałym. Analiza ta obejmowała zarówno ocenę zalet i ograniczeń poszczególnych metod, jak również doświadczenia własne zdobyte w trakcie prowadzenia prac badawczych.

Na podstawie wykonanej analizy porównawczej oraz w oparciu o doświadczenia własne wytypowano metodę brykietowania złomów PCB z żużłem stałym. Pozostałe metody aglomeracji materiałów odpadowych nie zostały uwzględnione ze względu na ich ograniczoną możliwość uzyskania aglomeratów o powtarzalnych właściwościach mechanicznych oraz przydatność w odniesieniu do charakterystyki złomu PCB.

W celu wytypowania docelowej mieszanki materiałów przeznaczonej do brykietowania oraz doboru lepiszcza w pierwszej kolejności wykonano badania w skali laboratoryjnej. Badaniom tym poddano różne mieszanki materiałów, w których jako lepiszcze stosowano bentonit, ług posulfitowy oraz mieszaniny tych materiałów.

1.1. Laboratoryjne stanowisko do brykietowania materiałów sypkich

Główny element stanowiska badawczego do brykietowania materiałów sypkich w skali laboratoryjnej stanowi maszyna wytrzymałościowa EDZ-40 (rysunek 41). Urządzenie wyposażone jest w matrycę o średnicy wewnętrznej 35 mm wraz z kompletem podkładek. Maszyna ta jest sterowana za pomocą komputera wyposażonego w oprogramowanie umożliwiające precyzyjne kontrolowanie parametrów brykietowania oraz zapewniające możliwość eksportu danych. Zakres siły nacisku maszyny wytrzymałościowej EDZ-40 wynosił do 40 kN/cm².

Urządzeniami pomocniczymi stosowanymi w badaniach były:

- waga laboratoryjna wykorzystywana do ważenia produktów wchodzących w skład mieszanki oraz naważki kierowanej do brykietowania,
- laboratoryjny ucierak moździerzowy stosowany w celu mieszania mieszanki kierowanej do brykietowania,
- wagosuszarka do oznaczania wilgotności mieszanki,
- stanowisko do badań wytrzymałości brykietów na zrzut, składające się z rury PCV o średnicy 5 cm osadzonej nad prostokątną skrzynią z grubym metalowym dnem i blaszanymi burtami.



Rysunek 41. Maszyna wytrzymałościowa EDZ-40 do brykietowania materiałów sypkich w skali laboratoryjnej.

1.2. Metodyka badawcza

W celu określenia możliwości aglomerowania złomu PCB z metalurgicznym żużłem stałym przeznaczonym do redukcji wykonano dwie serie laboratoryjnych badań brykietowania obejmujące:

- SERIA I: brykietowanie żużła metalurgicznego z lepiszczem w postaci bentonitu, ługu posulfitowego oraz mieszaniny tych materiałów bez dodatku złomu PCB. Działania te miały na celu określenie optymalnych dodatków lepiszcza z ukierunkowaniem na zastosowanie ługu posulfitowego w jak najmniejszej ilości.
- SERIA II: brykietowanie żużła metalurgicznego z dodatkiem złomu PCB oraz lepiszcza określonego na podstawie wyników otrzymanych w serii I. W tej serii pomiarowej określono optymalny dodatek złomu PCB do mieszanki kierowanej do brykietowania.

Do procesu brykietowania podawano złom PCB o wielkości frakcji około 4,5 mm. Rozmiar frakcji dobrano na podstawie doświadczeń własnych oraz przeprowadzonych prac badawczych z zakresu brykietowania tego typu materiałów [112]. Proces rozdrobnienia materiału prowadzono z wykorzystaniem dwuwiałowego rozdrabniacza wolnoobrotowego firmy MOCO (rysunek 28).

W badaniach jako lepiszcze zastosowano następujące materiały:

- ług posulfitowy o zawartości części stałych 56,13% oraz gęstości 1,251 g/cm³, i pH – 3,8,
- bentonit czyli osadową skałę ilastą składającą się głównie z montmorylonitu.

Składy mieszanek poddanych brykietowaniu w serii I oraz II zamieszczono w tabelach 57 – 58.

Tabela 57. SERIA I: Składy badanych mieszanek.

Nr mieszanki	Skład mieszanki do brykietowania
I.1	Żużel metalurgiczny - 300 g Bentonit - 10% mas. Woda - 10% mas.
I.2	Żużel metalurgiczny - 300 g Ług posulfitowy - 10% mas. Woda - 5% mas.
I.3	Żużel metalurgiczny - 300 g Bentonit - 10% mas. Woda - 10% mas. Ług posulfitowy - 5% mas.
I.4	Żużel metalurgiczny - 300 g Ług posulfitowy - 5% mas. Woda - 5% mas.
I.5	Żużel metalurgiczny - 300 g Bentonit - 10% mas. Ług posulfitowy - 3% mas. Woda - 10% mas.

Tabela 58. SERIA II: Składy badanych mieszanek, określone na podstawie wyników badań zrealizowanych w ramach Serii I, z różnym udziałem złomu PCB.

Nr mieszanki	Skład mieszanki do brykietowania
II.1	Żużel metalurgiczny - 500 g Bentonit - 10% mas. Ług posulfitowy - 5% mas. Woda - 5% mas. Złom PCB - 10% mas.
II.2	Żużel metalurgiczny - 500 g Złom PCB - 20% mas. Bentonit - 10% mas. Woda - 10% mas. Ług posulfitowy - 5% mas.
II.3	Żużel metalurgiczny - 500 g Złom PCB - 30% mas. Bentonit - 10% mas. Woda - 10% mas. Ług posulfitowy - 5% mas.
II.4	Żużel metalurgiczny - 500 g Złom PCB - 40% mas. Bentonit - 10% mas. Woda - 10% mas. Ług posulfitowy - 5% mas.

Parametry procesu brykietowania takie jak: siła nacisku czy wilgotność mieszanki dobrano na podstawie praktyki przemysłowej oraz doświadczeń własnych z brykietowania materiałów sypkich opisanych m.in.: w sprawozdaniach z prac badawczych nr 62/95/05 oraz 7991/20 [112,113].

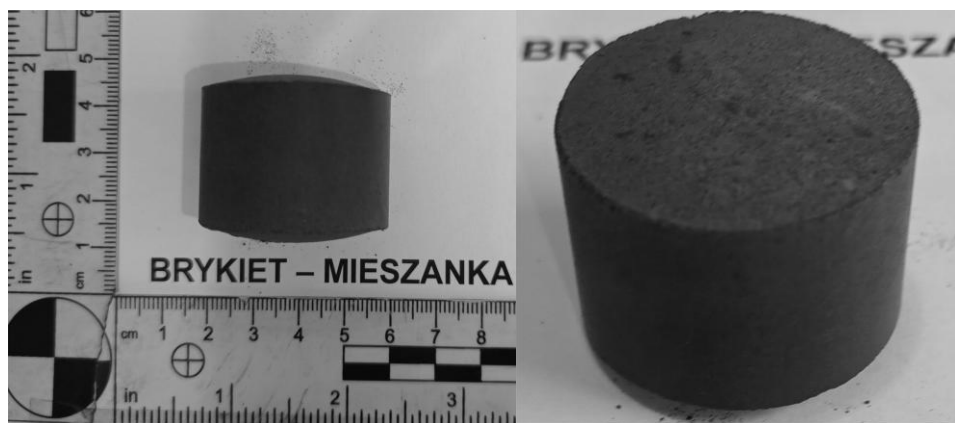
Przygotowanie mieszanek do laboratoryjnych badań brykietowania obejmowało operacje ważenia i mieszania materiałów sypkich wchodzących w skład mieszanki, następnie dodawanie wody oraz ługu posulfitowego. Tak przygotowaną mieszankę po ujednoludnieniu poddawano suszeniu w celu uzyskania wilgotności w zakresie 4,5 – 5,5% mas. H₂O.

Procedura przygotowania i prasowania brykietów polegała na tym, iż naważkę mieszanki do brykietowania (70 g) wsypywano do matrycy wyposażonej w podkładki wyprofilowane w kształcie czasz sferycznych i prasowano pod naciskiem około 3 kN/cm².

Otrzymane brykiety poddawano badaniom wytrzymałości na zrzut oraz ściszenie [114]. Badanie wytrzymałości na zrzut polegało na zrzuceniu pojedynczego brykietu z wysokości 2 m na stalową płytę. Brykiet uznawano za dobry, jeśli po 3-krotnym zrzucie posiadał 70% swojej pierwotnej masy.

1.3. Wyniki laboratoryjnych badań brykietowania materiałów

Przykładowy widok brykietów otrzymanych z mieszanki nr I.3 oraz II.1 przedstawiono na rysunkach 42 oraz 43.



Rysunek 42. Przykładowy widok brykietu otrzymanego z mieszanki nr I.3 bez dodatku złomu PCB.



Rysunek 43. Przykładowy widok brykietu otrzymanego z mieszanki nr II.1 z 10% dodatkiem złomu PCB.

Natomiast parametry laboratoryjnych badań brykietowania mieszanek materiałów zgodnych z założonym harmonogramem zestawiono w tabelach 59 (Seria I) oraz 60 (Seria II).

Tabela 59. SERIA I: Parametry laboratoryjnych badań brykietowania żużla metalurgicznego z lepiszczem.

Nr mieszanki	Skład mieszanki do brykietowania	Nr bryketu	Wilgotność mieszanki do brykietowania	Masa bryketu	Siła nacisku
			[%]	[g]	kN/cm ²
I.1	Żużel metalurgiczny - 300 g Bentonit - 10% mas. Woda - 10% mas.	1	5,13%	70	3,0
		2			
		3			
		4			
I.2	Żużel metalurgiczny - 300 g Ług posulfitowy - 10% mas. Woda - 5% mas.	1	4,74%	70	3,0
		2			
		3			
		4			
I.3	Żużel metalurgiczny - 300 g Bentonit - 10% mas. Ług posulfitowy - 5% mas. Woda - 10% mas.	1	4,56%	70	3,0
		2			
		3			
		4			
I.4	Żużel metalurgiczny - 300 g Ług posulfitowy - 5% mas. Woda - 5% mas.	1	5,43%	70	3,0
		2			
		3			
		4			
I.5	Żużel metalurgiczny - 300 g Bentonit - 10% mas. Ług posulfitowy - 3% mas. Woda - 10% mas.	1	4,69%	70	3,0
		2			
		3			
		4			

Tabela 60. SERIA II: Parametry laboratoryjnych badań brykietowania żużla metalurgicznego z różnym udziałem złomu PCB.

Nr mieszanki	Skład mieszanki do brykietowania	Nr brykietu	Wilgotność mieszanki do brykietowania	Masa brykietu	Sila nacisku
			[%]		kN/cm ²
II.1	Żużel metalurgiczny - 500 g Bentonit - 10% mas. Ług posulfitowy - 5% mas. Woda - 10% mas. Złom PCB - 10% mas.	1	4,72%	70	3,00
		2			3,04
		3			3,10
		4			3,05
II.2	Żużel metalurgiczny - 500 g Bentonit - 10% mas. Ług posulfitowy - 5% mas. Woda - 10% mas. Złom PCB - 20% mas.	1	5,44%	70	3,04
		2			3,17
		3			3,12
		4			3,29
II.3	Żużel metalurgiczny - 500 g Bentonit - 10% mas. Ług posulfitowy - 5% mas. Woda - 10% mas. Złom PCB - 30% mas.	1	5,10%	70	3,11
		2			2,97
		3			3,11
		4			2,98
II.4	Żużel metalurgiczny - 500 g Bentonit - 10% mas. Ług posulfitowy - 5% mas. Woda - 10% mas. Złom PCB - 40% mas.	1	4,62%	70	3,14
		2			3,17
		3			2,99
		4			3,04

Otrzymane w laboratoryjnych badaniach brykiety poddano ocenie pod kątem wytrzymałości na zrzut oraz ściskanie. W badaniach tych oceniano także wpływ sezonowania brykietów na wytrzymałość na zrzut. Wyniki przeprowadzonych pomiarów przedstawiono w tabelach 61 (Seria I) oraz 62 (Seria II).

Tabela 61. Seria I: Wyniki pomiarów wytrzymałości na zrzut oraz ściskanie.

Nr mieszanki	Czas sezonowania brykietów	Wytrzymałość na zrzut	Wytrzymałość na ściskanie
		-	kN/cm ²
I.1	0 h	0	0,29
	24 h	0	-
	48 h	0	-
I.2	0 h	+++	0,46
	24 h	+++	-
	48 h	+++	-
I.3	0 h	+++	0,45
	24 h	+++	-
	48 h	+++	-
I.4	0 h	0	0,10
	24 h	+	-
	48 h	++	-
I.5	0 h	+	0,39
	24 h	+	-
	48 h	+	-

Tabela 62. Seria II: Wyniki pomiarów wytrzymałości na zrzut oraz ściskanie.

Nr mieszanki	Czas sezonowania brykietów	Wytrzymałość na zrzut	Wytrzymałość na ściskanie
		-	kN/cm ²
II.1	0 h	+++	0,19
	24 h	+++	-
	48 h	+++	-
II.2	0 h	+++	0,37
	24 h	+++	-
	48 h	+++	-
II.3	0 h	++	0,59
	24 h	+++	-
	48 h	+++	-
II.4	0 h	0	0,39
	24 h	++	-
	48 h	++	-

Uzyskane w ramach realizacji Serii I brykiety charakteryzowały się wytrzymałością na ściskanie od 0,1 (mieszanka I.4) do 0,46 kN/cm² dla mieszanki I.2. Pozytywnie próbę wytrzymałości na zrzut (3 na 3), niezależnie od czasu sezonowania, przeszły wyłącznie brykiety uzyskane z mieszanek I.2 oraz I.3. Na podstawie uzyskanych wyników do wytworzenia brykietów z dodatkiem złomu PCB wytypowano mieszankę nr I.3 składającą się z żużla metalurgicznego, bentonitu (10% mas.), wody (10% mas.) oraz ługu posulfitowego (5% mas.). W mieszance tej uzyskano identyczne parametry wytrzymałościowe brykietów jak w mieszance I.2 przy równoczesnym ograniczeniu zużycia ługu posulfitowego z 10 do 5% mas.

Na podstawie wyników uzyskanych w Serii I opracowano składy mieszanek poddawanych brykietowaniu w ramach Serii II, które przedstawiono w tabeli 57.

Przeprowadzone w drugim etapie badania brykietowania (Seria II) prowadziły do określenia granicznego dodatku złomu PCB do wytypowanej w ramach Serii I mieszanki materiałów. W badaniach tych analizowano wpływ dodatku złomu PCB od 10 do 40% masy żużla (z krokiem co 10%). Otrzymywane w ramach badań brykiety charakteryzowały się widocznymi na powierzchni pęknięciami (rysunek 43) ze względu na zawartość tworzyw sztucznych w złomie PCB, który jest materiałem plastycznym i sprężystym. Na podstawie zestawionych w tabeli 62 wyników można stwierdzić, że wraz ze wzrostem udziału złomu PCB od 10 do 30% mas. w mieszance rosła wartość wytrzymałości na ściskanie brykietów z 0,19 (mieszanka II.1) do 0,59 kN/cm² (mieszanka II.3). Brykiety zawierające od 10 do 30% mas. złomu PCB charakteryzowały się bardzo dobrą wytrzymałością na zrzut (3/3). W przypadku 40% dodatku złomu PCB do mieszanki zaobserwowano spadek wytrzymałości na ściskanie uzyskanych brykietów z 0,59 (mieszanka II.3) do 0,39 kN/cm² (mieszanka II.4). Wraz ze spadkiem wytrzymałości na ściskanie obniżała się także ich wytrzymałość na zrzut do 2 zrzutów po 24 oraz 48 h sezonowaniu. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki do wytworzenia brykietów kierowanych do procesu redukcji żużla wytypowano mieszankę nr II.3 składającą się z następujących materiałów (% mas. względem masy żużla):

- żużel metalurgiczny,
- złom PCB – 30% mas.,
- bentonit – 10% mas.,
- ług posulfitowy – 5% mas.,
- woda – 10% mas.

2. Przygotowanie brykietów do wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego

Na podstawie wyników laboratoryjnych badań aglomeracji złomu PCB z żużlem stałym opracowano skład mieszanki do wytwarzania brykietów, którą zastosowano w testach wdrożeniowych redukcji żużla. Mieszanka ta składała się z następujących materiałów:

- żużla w ilości 6,7 kg,
- złomu PCB (30% mas., tj. 2 kg),
- bentonitu oraz wody w ilości 10% mas. (tj. po 0,67 kg),
- ługu posulfitowego (5% mas., tj. 0,34 kg).

Ilość żużla stałego do brykietowania została dobrana w taki sposób, aby udział złomu PCB w całej masie żużla kierowanej do redukcji, tj. 20 kg, wynosił 10% mas.

2.1. Pilotowe stanowisko do brykietowania materiałów sypkich

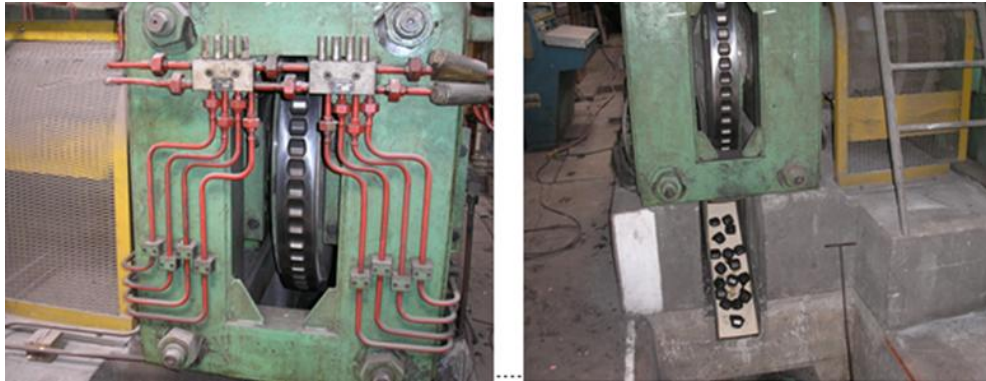
Do wytworzenia brykietów zawierających w swoim składzie złom PCB wykorzystano pilotowe stanowisko do brykietowania materiałów sypkich składające się z następujących urządzeń:

- mieszarki turbinowej MTL-5 firmy Technical (rysunek 44) służącej do przygotowywania jednorodnych w całej objętości pod względem składu chemicznego oraz wilgotności mieszanek, a także rozprowadzania lepiszcza.



Rysunek 44. Mieszarka turbinowa MTL-5.

- prasy walcowej (rysunek 45) zbudowanej z walców o średnicy $\phi = 1$ m z jednym rzędem gniazd formujących w kształcie kropli o wymiarach 54x52x30 mm (obj. brykietu około 60 cm³).



Rysunek 45. Instalacja pilotowa do brykietowania materiałów sypkich – prasa walcowa.

2.2. Metodyka brykietowania materiałów oraz uzyskane wyniki

Przygotowanie mieszanki do procesu brykietowania obejmowało następujące etapy:

- ważenie materiałów sypkich tj. żużla, złomu PCB oraz bentonitu, a następnie umieszczeniu tych materiałów w misie mieszarki turbinowej,
- mieszanie materiałów, w trakcie którego stopniowo dodawano wodę do mieszanki. Czas mieszania w tym etapie wynosił 120 s,
- stopniowe dodawanie ługu posulfitowego z równoczesnym dalszym mieszaniem materiałów. Czas mieszania w tym etapie wynosił również 120 s,
- pomiar wilgotności mieszanki,
- suszenie mieszanki w suszarce aż do osiągnięcia wilgotności <5,5%. Łączny czas suszenia wynosił około 30 min.

Tak przygotowaną mieszankę poddawano procesowi brykietowania w prasie walcowej. Przykładowy widok uzyskanych brykietów oraz odsiewu przedstawiono na rysunku 46. Odsiew po brykietowaniu stanowiła frakcja materiału oddzielona po uformowaniu brykietów w trakcie ich przesiewania, obejmująca cząstki niewchodzące w trwałą strukturę brykietów.



Rysunek 46. Przykładowy widok brykietów ze złomem PCB (a) oraz powstałego odsiewu (b) przeznaczonych do wdrożeniowych testów redukcji żużla w piecu elektrycznym.

W wyniku procesu brykietowania mieszanki o masie 10,38 kg, stanowiącej pojedynczą partię wsadową, uzyskano brykiety oraz odsiew. Dla trzech kolejnych partii przeprowadzonych w tych samych warunkach procesowych otrzymano następujące masy produktów:

- partia nr 1: brykiety 8,84 kg, odsiew 0,74 kg,
- partia nr 2: brykiety 9,36 kg, odsiew 0,21 kg,
- partia nr 3: brykiety 9,45 kg, odsiew 0,43 kg.

Różnice pomiędzy masą wsadu a sumą mas brykietów oraz odsiewu wynikały ze strat materiałowych powstających na poszczególnych etapach procesu brykietowania.

Brykiety otrzymane w ramach partii 1, 2 i 3 zawierające w swoim składzie reduktor w postaci złomu PCB wraz z odsiewem skierowano do procesu redukcji żużla metalurgicznego w piecu elektrycznym odpowiednio w testach nr 3, 4 oraz 5.

3. Wdrożeniowe testy redukcji żużla metalurgicznego

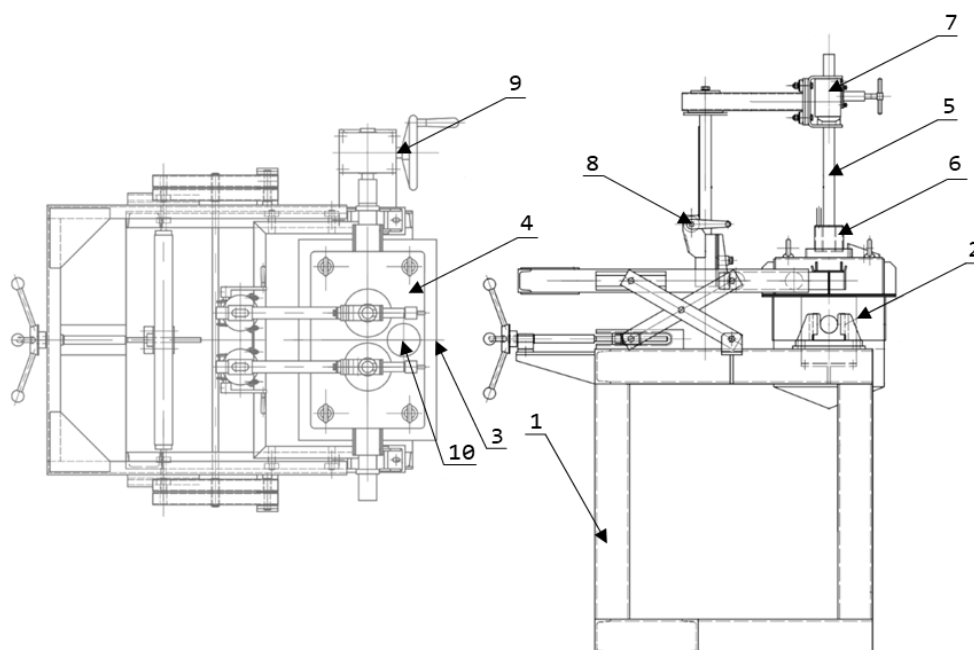
Na podstawie analizy wyników badań redukcji, w tej części dysertacji zrealizowano proces skalowania rozwiązania technologicznego w zakresie wykorzystania złomu PCB jako reduktora żużli metalurgicznych, opracowanego i zweryfikowanego na etapie badań laboratoryjnych. Wdrożeniowe testy redukcji żużla przeprowadzono w Laboratorium Procesów Hutniczych Łukasiewicz – IMN w piecu elektrycznym łukowo–oporowym o mocy 80 kVA.

3.1. Stanowisko do przeprowadzenia wdrożeniowych testów redukcji żużla

Wdrożeniowe testy redukcji przeprowadzono w piecu elektrycznym łukowo–oporowym o maksymalnej pojemności wynoszącej około 30–40 kg żużla (rysunek 47), z wyłożeniem magnezytowo–chromitowym. Piec zasilany był z transformatora jednofazowego o mocy znamionowej 80 kVA oraz wyposażony w dwie elektrody grafitowe o średnicy 38 mm. Schemat pieca elektrycznego o mocy 80 kVA obejmujący jego elementy składowe pokazano na rysunku 48.



Rysunek 47. Piec elektryczny łukowo–oporowy o mocy 80 kVA wraz z instalacją odbioru gazów.



Rysunek 48. Schemat pieca elektrycznego o mocy 80 kVA [23].

1 – konstrukcja wsporcza, 2 – komora topielna pieca, 3 – rynna spustowa, 4 – sklepienie pieca, 5 – elektrody grafitowe, 6 – chłodnice elektrod, 7 – uchwyt elektrod z doprowadzeniem prądu, 8 – podnoszenie elektrod, 9 – układ do wychylania pieca, 10 – łącznik odprowadzający gazy technologiczne.

3.2. Metodyka wykonania wdrożeniowych testów redukcji żużla

W ramach prac wdrożeniowych wykonano 5 testów redukcji żużla obejmujących:

- redukcję żużla metalurgicznego za pomocą koksu (TEST nr 1, próba referencyjna),
- redukcję żużla metalurgicznego z wykorzystaniem 10% dodatku złomu PCB o wielkości frakcji około 28 mm podawanego bezpośrednio na powierzchnię stopionego żużla (TEST nr 2),
- redukcję żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB w stosunku do masy żużla kierowanej do redukcji, wprowadzanego do procesu w postaci brykietów składających się z żużla stałego z 30% dodatkiem złomu PCB (TESTY nr 3 – 5).

Zaplanowana do realizacji metodyka wykonania testów redukcji żużla metalurgicznego w piecu elektrycznym o mocy 80 kVA obejmowała następujące operacje technologiczne:

- rozruch pieca elektrycznego połączony z topieniem żużla przeznaczonego do redukcji,
- redukcja żużla,
- spust żużla oraz stopu do kokili stożkowej po zakończeniu procesu redukcji.

Do każdego testu oprócz żużla docelowego wykorzystano także 3 kg mieszanki rozruchowej składającej się z piasku, sody oraz kamienia wapiennego w proporcji 2:2:1. Jest to minimalna ilość niezbędna do przeprowadzenia rozruchu pieca elektrycznego.

W teście nr 1 koks podawano do pieca elektrycznego przez cały czas trwania procesu redukcji w takiej ilości, aby cała powierzchnia żużla pokryta była jego cienką warstwą (warstwa ~ 1–2 cm). Celem utrzymywania cienkiej warstwy koksu na powierzchni żużla było zapewnienie stałego kontaktu reduktora z fazą ciekłą oraz ograniczenie dostępu tlenu do powierzchni żużla.

Złom PCB w teście nr 2, podobnie jak koks, podawano na powierzchnię redukowanego żużla, aby jego powierzchnia była pokryta warstwą reduktora, aż do momentu zużycia 10% masy żużla kierowanego do procesu.

W testach 3–5 reduktor w postaci złomu PCB wsadowano do pieca w postaci brykietów oraz odsiewu stanowiących mieszaninę złomu płytek obwodów drukowanych z żużlem stałym. Łączna masa żużla poddawanego redukcji w każdym teście wynosiła 20 kg, natomiast ilość zastosowanego reduktora stanowiła 10% jego masy tj. 2 kg. Brykiety i odsiew do pieca elektrycznego wprowadzano porcjami przez około 40 min od momentu rozpoczęcia ich podawania.

W czasie procesu redukcji żużla w piecu elektrycznym mierzono i kontrolowano następujące parametry:

- zużycie energii elektrycznej podczas topienia żużla i jego redukcji,
- czas poszczególnych operacji technologicznych,
- temperaturę procesu za pomocą pirometru optycznego MINOLTA-LAND CYCLOPS 152 – pomiar temperatury żużla ($\epsilon=0,6$).

W trakcie procesu pobierano następujące próbki:

- żużła po stopieniu,
- żużła po zakończeniu redukcji,
- stopu metalicznego (po odlaniu i ostygnięciu) poprzez jego nawiercanie,
- pyłów z filtra.

W ramach testów redukcji przewidziano także, po upływie każdej kolejnej godziny trwania procesu, pobieranie próbki żużła w celu wykonania tzw. szybkiej analizy żużła za pomocą spektrometru XRF. Kontrolowano w ten sposób przebieg procesu redukcji w czasie.

3.3. Wyniki badań wdrożeniowych testów redukcji żużła metalurgicznego w piecu elektrycznym łukowo–oporowym o mocy 80 kVA

Przeprowadzone wdrożeniowe testy redukcji w piecu elektrycznym pozwoliły na kontrolę podstawowych parametrów procesowych oraz pozyskanie próbek materiałów, w postaci otrzymanych produktów, do analizy składu chemicznego na zawartość podstawowych pierwiastków.

Skład chemiczny żużła metalurgicznego poddawanego redukcji w piecu elektrycznym o mocy 80 kVA przedstawiono w tabeli 23. Zawartość głównych składników metalicznych w żużlu tj. miedzi oraz ołowiu wynosiła odpowiednio 9,58 oraz 7,76% mas. Natomiast zawartość Cu, Pb oraz Fe w żużlu rozruchowym kształtowała się następująco:

- 0,002% mas. Cu,
- 0,005% mas. Pb,
- 0,38% mas. Fe.

Łącznie wykonano pięć testów redukcji żużła metalurgicznego o różnicowanym czasie trwania od 1,5 h (testy nr 3–5) do 3 h (test nr 1). Masa żużła przeznaczona do procesu redukcji dla wszystkich prób była jednakowa i wynosiła łącznie 23 kg. W testach nr 3–5 część żużła przeznaczonego do redukcji w ilości 6,7 kg wprowadzano do procesu w postaci brykietów i odsiewu wraz z reduktorem.

Podstawowe parametry technologiczne wdrożeniowych testów redukcji żużla w piecu elektrycznym przedstawiono w tabeli 63, natomiast w tabeli 64 zamieszczono masy uzyskanych produktów.

Tabela 63. Zestawienie parametrów technologicznych wdrożeniowych testów redukcji żużla.

Parametry procesu		TEST nr 1	TEST nr 2	TEST nr 3	TEST nr 4	TEST nr 5
Początkowa masa żużla	[kg]	20,00	20,00	13,30	13,30	13,30
Ilość wprowadzonego żużla z brykietami		-	-	6,70	6,70	6,70
Czas procesu redukcji	[h]	3 h	2 h 15 min	1 h 30 min	1 h 30 min	1 h 30 min
Dodatek reduktora w stosunku do masy żużla do redukcji	[%]	6,50	10,00	10,00	10,00	10,00
	[kg]	1,30	2,00	2,00	2,00	2,00
Temperatura żużla po topieniu	[°C]	1397	1386	1375	1403	1401
Temperatura żużla podczas spustu		1409	1480	1444	1452	1459
Zużycie energii elektrycznej podczas rozruchu i topienia	[kWh]	58	51	43	38	41
Zużycie energii elektrycznej podczas redukcji		58	47	37	34	34
Sumaryczne zużycie energii elektrycznej		116	98	80	72	75

Tabela 64. Masy uzyskanych produktów podczas wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego w piecu elektrycznym.

Masy produktów		TEST nr 1	TEST nr 2	TEST nr 3	TEST nr 4	TEST nr 5
Masa żużla po redukcji	[kg]	17,09	18,61	19,63	17,77	16,87
Masa stopu metalicznego		2,48	1,95	2,60	2,28	2,39
Masa pyłów		1,56	1,77	1,52	1,65	1,82

W tabelach 65 – 67 zaprezentowano składy chemiczne uzyskanych produktów procesu tj.: żużli po redukcji (tabela 65), stopów metalicznych CuPbFe (tabela 66) oraz pyłów technologicznych (tabela 67).

Tabela 65. Składy chemiczne żużli po procesie redukcji.

Oznaczenie próbki	Cu	Pb	Fe	Sn	Ag	Au
	[% mas.]				[ppm]	
ZK1	0,41	0,02	9,27	0,01	<1	<1
ZK2	3,51	0,41	13,1	0,04	12	<1
ZK3	0,40	0,10	11,5	0,01	<1	<1
ZK4	0,86	0,95	18,5	0,02	<1	<1
ZK5	0,51	0,32	16,6	0,02	11	<1

Tabela 66. Składy chemiczne stopów metalicznych CuPbFe.

Oznaczenie próbki	Cu	Pb	Fe	Sn	Ag	Au
	[% mas.]				[ppm]	
M1	78,0	3,40	18,1	0,02	300	<1
M2	88,4	6,21	1,78	1,10	719	12
M3	75,5	15,4	5,40	1,14	810	8
M4	58,3	36,3	1,45	1,19	650	9
M5	54,0	22,4	15,7	1,70	490	7

Tabela 67. Składy chemiczne pyłów technologicznych zebranych na filtrze workowym podczas testów.

Oznaczenie próbki	Cu	Pb	Fe	Sn	Ag	Au
	[% mas.]				[ppm]	
PF1	2,43	55,9	4,10	0,00	280	<1
PF2	4,87	52,5	1,14	0,65	340	<1
PF3	1,24	51,9	6,43	0,89	350	<1
PF4	2,42	50,3	1,52	0,30	150	<1
PF5	2,20	58,8	0,27	0,08	60	<1

Analizy chemiczne żużli pobieranych co godzinę w trakcie trwania procesu redukcji przedstawiono w tabeli 68. Natomiast w tabeli 69 zestawiono podstawowe wskaźniki tj. wskaźniki zużycia energii elektrycznej podczas topienia oraz redukcji, a także wskaźniki zużycia reduktora na jednostkę żużla.

Tabela 68. Analizy chemiczne żużli pobieranych w trakcie trwania procesu redukcji żużla w piecu elektrycznym.

Nr testu	Oznaczenie próbki	Czas od rozpoczęcia procesu	Cu	Pb	Fe
			[% mas.]		
TEST nr 1	Z1/1	1 h	2,65	0,86	12,7
	Z1/2	2 h	0,72	0,08	12,8
TEST nr 2	Z2/1	1 h	3,22	0,88	12,6
TEST nr 3	Z3/1	1 h	0,32	0,19	11,0
TEST nr 4	Z4/1	1 h	0,82	1,16	19,5
TEST nr 5	Z5/1	1 h	0,38	0,47	18,0

Tabela 69. Podstawowe wskaźniki technologiczne wdrożeniowych testów redukcji żużla w piecu elektrycznym.

Wskaźnik technologiczny		TEST nr 1	TEST nr 2	TEST nr 3	TEST nr 4	TEST nr 5
Wskaźnik zużycia energii elektrycznej podczas topienia	[kWh/kg _{żużla}]	2,52	2,22	2,64	2,33	2,52
Wskaźnik zużycia energii elektrycznej podczas redukcji		2,52	2,04	1,61	1,48	1,48
Wskaźnik zużycia reduktora	[kg _{reduktora} /kg _{żużla}]	0,06	0,09	0,09	0,09	0,09

3.4. Bilanse masowe wdrożeniowych testów redukcji żużla w piecu elektrycznym o mocy 80 KVA

Analogicznie do zaproponowanej w pracy metodyki analizy procesu redukcji w kierunku oceny jego efektywności wykonano bilanse masowe uwzględniające rozdział metali pomiędzy powstające produkty procesu. Wyniki przeprowadzonych obliczeń przedstawiono w tabelach 70 – 74.

Tabela 70. Bilans masowy redukcji żużla za pomocą koksu hutniczego dla Testu nr 1.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[kg]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[kg]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	20,00	9,58	1,92	100,00	7,76	1,55	99,99	10,9	2,18	99,48
Żużel rozruchowy	3,00	0,002	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,38	0,01	0,52
Koksik	1,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Razem	24,30	-	1,92	100,00	-	1,55	100,00	-	2,19	100,00

Produkty:

Żużel po redukcji	17,09	0,41	0,07	3,66	0,02	0,00	0,24	9,27	1,58	72,29
Stop metaliczny	2,48	78,0	1,93	100,96	3,40	0,08	5,43	18,1	0,45	20,48
Pyły z pieca elektrycznego	1,56	2,43	0,04	1,98	55,9	0,87	56,18	4,10	0,06	2,92
Różnice bilansowe	3,17	-	-0,13	-6,59	-	0,59	38,14	-	0,09	4,30
Razem	21,13	-	2,04	100,00	-	0,96	100,00	-	2,10	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[kg]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	20,00	0,01	0,002	100,00	0,005	1,040	100,00	-	-	-
Żużel rozruchowy	3,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Koksik	1,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Razem	24,30	-	0,002	100,00	-	1,040	100,00	-	-	-

Produkty:

Żużel po redukcji	17,09	0,01	0,002	85,45	-	-	-	-	-	-
Stop metaliczny	2,48	0,02	0,000	23,56	0,03	0,744	71,54	-	-	-
Pyły z pieca elektrycznego	1,56	-	-	-	0,03	0,437	42,00	-	-	-
Różnice bilansowe	3,17	-	0,000	-9,01	-	-0,141	-13,54	-	-	-
Razem	21,13	-	0,002	100,00	-	1,181	100,00	-	-	-

Tabela 71. Bilans masowy redukcji żużla za pomocą złomu PCB o wielkości frakcji <28 mm dla Testu nr 2.

Nazwa	Masa	Cu		Pb		Fe	
	[kg]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[kg]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	20,00	9,58	1,92	89,17	7,76	1,55	99,25	10,9	2,18	92,64
Żużel rozruchowy	3,00	0,002	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,38	0,01	0,48
Złom PCB	2,00	11,63	0,23	10,83	0,58	0,01	0,74	8,1	0,16	6,88
Razem	25,00	-	2,15	100,00	-	1,56	100,00	-	2,35	100,00

Produkty:

Żużel po redukcji	18,61	3,51	0,65	30,40	0,41	0,08	4,88	13,1	2,44	103,60
Stop metaliczny	1,95	88,4	1,72	80,23	6,21	0,12	7,74	1,78	0,03	1,48
Pyły z pieca elektrycznego	1,77	4,87	0,09	4,01	52,5	0,93	59,42	1,14	0,02	0,86
Różnice bilansowe	2,67	-	-0,31	-14,64	-	0,44	27,95	-	-0,14	-5,93
Razem	22,33	-	2,46	100,00	-	1,13	100,00	-	2,49	100,00

Nazwa	Masa	Sn		Ag		Au	
	[kg]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	20,00	0,01	0,002	8,00	0,005	1,040	64,12	-	-	-
Żużel rozruchowy	3,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Złom PCB	2,00	1,15	0,02	92,00	0,029	0,582	35,88	0,001	0,020	100,00
Razem	25,00	-	0,03	100,00	-	1,622	100,00	-	0,020	100,00

Produkty:

Żużel po redukcji	18,61	0,04	0,01	28,29	0,001	0,223	13,77	-	-	-
Stop metaliczny	1,95	1,10	0,02	85,80	0,072	1,402	86,44	0,001	0,023	117,00
Pyły z pieca elektrycznego	1,77	0,65	0,00	16,90	0,034	0,221	13,63	-	-	-
Różnice bilansowe	2,67	-	-0,01	-30,99	-	-0,224	-13,83	-	-0,003	-17,00
Razem	22,33	-	0,03	100,00	-	1,846	100,00	-	0,023	100,00

Tabela 72. Bilans masowy redukcji żużla za pomocą złomu PCB podawanego w postaci brykietów dla Testu nr 3.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[kg]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[kg]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	20,00	9,58	1,92	89,17	7,76	1,55	99,25	10,9	2,18	92,64
Żużel rozruchowy	3,00	0,002	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,38	0,01	0,48
Złom PCB	2,00	11,63	0,23	10,83	0,58	0,01	0,74	8,1	0,16	6,88
Razem	25,00	-	2,15	100,00	-	1,56	100,00	-	2,35	100,00

Produkty:

Żużel po redukcji	19,63	0,40	0,08	3,65	0,10	0,02	1,24	11,5	2,26	95,93
Stop metaliczny	2,60	75,5	1,96	91,36	15,40	0,30	19,20	5,40	0,11	4,47
Pyły z pieca elektrycznego	1,52	1,24	0,02	0,88	51,9	0,92	58,75	6,43	0,11	4,84
Różnice bilansowe	1,25	-	0,09	4,11	-	0,33	20,81	-	-0,12	-5,24
Razem	23,75	-	2,06	100,00	-	1,24	100,00	-	2,48	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[kg]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[kg]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	20,00	0,01	0,00	8,00	0,005	1,040	64,12	-	-	-
Żużel rozruchowy	3,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Złom PCB	2,00	1,15	0,02	92,00	0,029	0,582	35,88	0,001	0,020	100,00
Razem	25,00	-	0,03	100,00	-	1,622	100,00	-	0,020	100,00

Produkty:

Żużel po redukcji	19,63	0,01	0,00	7,85	-	-	-	-	-	-
Stop metaliczny	2,60	1,14	0,03	118,56	0,081	2,106	129,84	0,001	0,021	104,00
Pyły z pieca elektrycznego	1,52	0,89	0,01	54,11	0,035	0,532	32,80	-	-	-
Różnice bilansowe	1,25	-	-0,02	-80,52	-	-1,016	-62,64	-	-0,001	-4,00
Razem	23,75	-	0,05	100,00	-	2,638	100,00	-	0,021	100,00

Tabela 73. Bilans masowy redukcji żużla za pomocą złomu PCB podawanego w postaci brykietów dla Testu nr 4.

Nazwa	Masa	Cu		Pb		Fe	
	[kg]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[kg]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	20,00	9,58	1,92	89,17	7,76	1,55	99,25	10,9	2,18	92,64
Żużel rozruchowy	3,00	0,002	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,38	0,01	0,48
Złom PCB	2,00	11,63	0,23	10,83	0,58	0,01	0,74	8,1	0,16	6,88
Razem	25,00	-	2,15	100,00	-	1,56	100,00	-	2,35	100,00

Produkty:

Żużel po redukcji	17,77	0,86	0,15	7,11	0,95	0,17	10,80	18,5	3,29	139,70
Stop metaliczny	2,28	58,3	1,33	61,86	36,3	0,83	52,97	1,45	0,03	1,40
Pyły z pieca elektrycznego	1,65	2,42	0,04	1,86	50,3	0,83	53,07	1,52	0,03	1,07
Różnice bilansowe	3,30	-	0,63	29,17	-	-0,26	-16,84	-	-0,99	-42,17
Razem	21,70	-	1,52	100,00	-	1,83	100,00	-	3,35	100,00

Nazwa	Masa	Sn		Ag		Au	
	[kg]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	20,00	0,01	0,00	8,00	0,005	1,040	64,12	-	-	-
Żużel rozruchowy	3,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Złom PCB	2,00	1,15	0,02	92,00	0,029	0,582	35,88	0,001	0,020	100,00
Razem	25,00	-	0,03	100,00	-	1,622	100,00	-	0,020	100,00

Produkty:

Żużel po redukcji	17,77	0,02	0,00	14,22	-	-	-	-	-	-
Stop metaliczny	2,28	1,19	0,03	108,53	0,065	1,48	91,37	0,001	0,02	102,60
Pyły z pieca elektrycznego	1,65	0,30	0,00	19,80	0,015	0,248	15,26	-	-	-
Różnice bilansowe	3,30	-	-0,01	-42,54	-	-0,108	-6,63	-	-0,001	-2,60
Razem	21,70	-	0,04	100,00	-	1,730	100,00	-	0,021	100,00

Tabela 74. Bilans masowy redukcji żużla za pomocą złomu PCB podawanego w postaci brykietów dla Testu nr 5.

Nazwa	Masa	Cu			Pb			Fe		
	[kg]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[kg]	[u%]

Wsad:

Żużel metalurgiczny	23,00	9,58	1,92	89,17	7,76	1,55	99,25	10,9	2,18	92,64
Żużel rozruchowy	3,00	0,002	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,38	0,01	0,48
Złom PCB	2,00	11,63	0,23	10,83	0,58	0,01	0,74	8,1	0,16	6,88
Razem	28,00	-	2,15	100,00	-	1,56	100,00	-	2,35	100,00

Produkty:

Żużel po redukcji	16,87	0,51	0,09	4,00	0,32	0,05	3,45	16,6	2,80	119,00
Stop metaliczny	2,39	54,0	1,29	60,07	22,4	0,54	34,24	15,7	0,38	15,95
Pyły z pieca elektrycznego	1,82	2,20	0,04	1,86	50,3	0,92	58,54	0,27	0,00	0,21
Różnice bilansowe	6,92	-	0,73	34,07	-	0,06	3,77	-	-0,83	-35,16
Razem	21,08	-	1,42	100,00	-	1,50	100,00	-	3,18	100,00

Nazwa	Masa	Sn			Ag			Au		
	[kg]	[% mas.]	[kg]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]	[% mas.]	[g]	[u%]

Wsad:

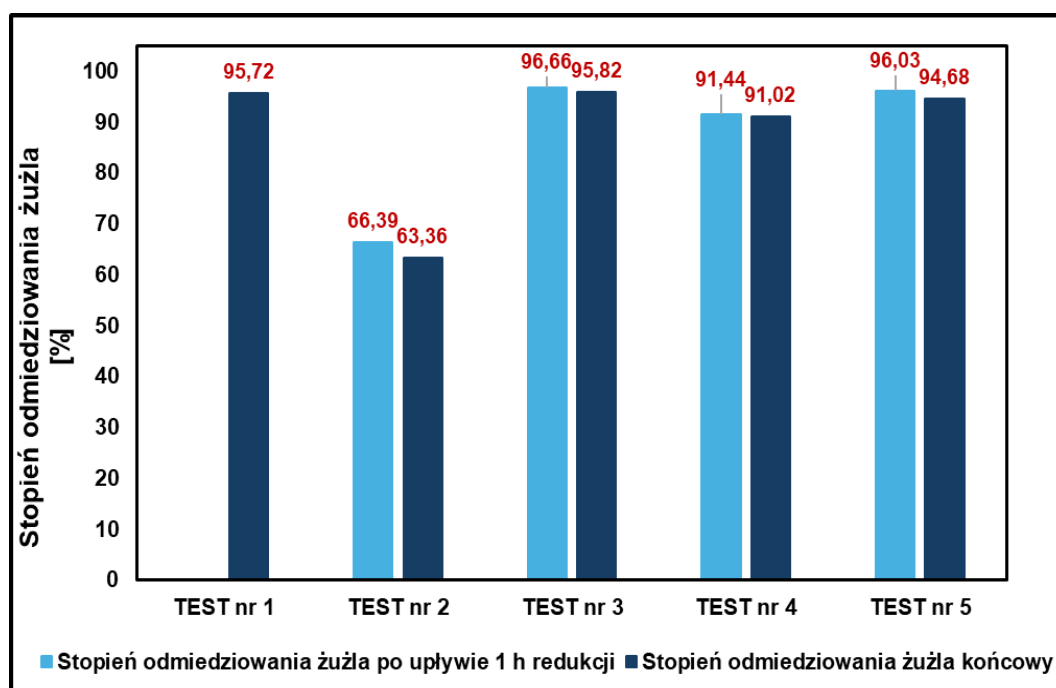
Żużel metalurgiczny	23,00	0,01	0,00	8,00	0,005	1,040	64,12	-	-	-
Żużel rozruchowy	3,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Złom PCB	2,00	1,15	0,02	92,00	0,029	0,582	35,88	0,001	0,020	100,00
Razem	28,00	-	0,03	100,00	-	1,622	100,00	-	0,020	100,00

Produkty:

Żużel po redukcji	16,87	0,02	0,00	11,47	0,001	0,186	11,44	-	-	-
Stop metaliczny	2,39	1,70	0,04	162,52	0,049	1,274	78,55	0,001	0,017	83,65
Pyły z pieca elektrycznego	1,82	0,08	0,00	5,82	0,006	0,094	5,81	0,000	0,002	9,10
Różnice bilansowe	6,92	-	-0,02	-79,82	-	0,068	4,20	-	0,001	7,25
Razem	21,08	-	0,04	100,00	-	1,554	100,00	-	0,019	100,00

3.5. Stopień odmiędziania żużla metalurgicznego w testach wdrożeniowych

Na podstawie analizy zawartości miedzi w żużlu, przeznaczonym do redukcji oraz w żużlu po redukcji, dokonano oceny efektywności procesu wyrażonej za pomocą stopnia odmiędziania żużla wyznaczanego według zależności (26). Wyniki tych obliczeń zaprezentowano na rysunku 49.



Rysunek 49. Stopień odmiędziania żużla metalurgicznego uzyskany w wdrożeniowych testach redukcji.

3.6. Współczynniki podziału uzyskane w testach wdrożeniowych redukcji żużla w piecu elektrycznym o mocy 80 kVA

Na podstawie wykonanych analiz chemicznych uzyskanych produktów wyznaczono wartości współczynników podziału metali takich jak: Cu, Pb, Fe, Sn, Ag oraz Au pomiędzy fazą metaliczną a fazą żużlową według zależności (27). Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabeli 75.

Tabela 75. Wartość współczynnika podziału analizowanych metali pomiędzy fazą metaliczną a fazą żużlową uzyskane w wdrożeniowych testach redukcji prowadzonych w piecu elektrycznym.

Nr testu	Współczynniki podziału metal/żużel (L)					
	[Cu]/(Cu)	[Pb]/(Pb)	[Fe]/(Fe)	[Sn]/(Sn)	[Ag]/(Ag)	[Au]/(Au)
TEST nr 1	190,24	104,55	1,95	1,90	-	-
TEST nr 2	25,19	15,15	0,14	28,95	59,92	12,00
TEST nr 3	188,75	155,56	0,47	114,00	810,00	8,00
TEST nr 4	67,79	38,21	0,08	59,50	650,00	9,00
TEST nr 5	105,88	70,00	0,95	100,00	44,55	7,00

3.7. Analiza ekonomiczna proponowanego rozwiązania technologicznego

W przypadku aplikacji nowej technologii w warunkach zakładowych niezwykle istotnym czynnikiem warunkującym możliwość jego wdrożenia jest analiza ekonomiczna danego przedsięwzięcia. Pozwala ona na dokonanie rzetelnej oceny poprzez porównanie nakładów finansowych związanych z podejmowanymi działaniami z efektami jakie można osiągnąć. Umożliwia określenie opłacalności przedsięwzięcia, identyfikację kluczowych źródeł kosztów oraz potencjalnych korzyści finansowych, a także ocenę ryzyka inwestycyjnego. W celu oceny opłacalności proponowanego rozwiązania technologicznego obejmującego zastosowanie złomu PCB jako reduktora w technologii recyklingu żużli metalurgicznych przeprowadzono uproszczoną analizę kosztów i korzyści (cost – benefit – analysis, CBA).

Przeprowadzone badania oraz wdrożeniowe testy redukcji żużla wykazały, że na tym etapie prac implementacja proponowanego rozwiązania technologicznego w warunkach Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych nie wymaga jakichkolwiek nakładów inwestycyjnych (CAPEX = 0). W związku z tym, w wykonanej analizie kosztów i korzyści uwzględniono wyłącznie porównanie spodziewanych kosztów operacyjnych (OPEX) z przewidywanymi korzyściami finansowymi.

W stosunku do obecnie stosowanej technologii redukcji żużla za pomocą koksu hutniczego, zastosowanie jako reduktora złomu PCB, ze względu na wysoką reaktywność tego surowca, wymaga zastosowania dodatkowej operacji technologicznej obejmującej proces aglomeracji tych materiałów. Zaproponowany proces konsolidacji złomów PCB z żużlem stałym w procesie brykietowania stanowi główne źródło dodatkowych kosztów operacyjnych w porównaniu z obecną technologią redukcji żużla. Charakteryzuje się dodatkowym zużyciem mediów oraz dodatków technologicznych wprowadzanych do mieszanki w celu zapewniania odpowiednich właściwości uzyskiwanych brykietów. Zużycie mediów oraz dodatków technologicznych niezbędnych do wytworzenia 1 Mg brykietów przedstawiono w tabeli 76. Natomiast w tabeli 78 zamieszczono koszty jednostkowe oraz sumaryczny koszt wytworzenia 1 Mg brykietów.

Ceny mediów oraz dodatków technologicznych zastosowane w obliczeniach określono na podstawie ofert od Dostawców: Tauron [115], PGNiG [116], PWiK Gliwice [117], pozostałe surowce [118] [119].

Tabela 76. Zużycie mediów oraz dodatków technologicznych niezbędnych do wytworzenia 1 Mg brykietów.

Nazwa	Zużycie	Jednostka
Prąd elektryczny	16,5	[kWh/Mg _{brykietów}]
Gaz ziemny	125	
Woda	69,22	[kg/Mg _{brykietów}]
Ług posulfitowy	34,61	
Bentonit	69,22	
Złom PCB	207,65	

Tabela 77. Koszty operacyjne OPEX oraz sumaryczny koszt wytworzenia 1 Mg brykietów.

Nazwa	Zużycie	Jednostka
Prąd elektryczny	11,30	[zł/Mg _{brykietów}]
Gaz ziemny	51,13	
Woda	0,40	
Ług posulfitowy	12,62	
Bentonit	44,69	
Złom PCB	2958,94	
Koszty rozdrabniania złomu PCB i żużla	400,00	
Koszty osobowe	720,00	[zł/Mg _{brykietów}]
SUMA	4199,08	

Koszty zakupu złomu PCB typu LOW GRADE w wysokości 14,25 zł/kg określono na podstawie oferty handlowej firmy Tesla Recycling Sp. z o. o. [120]. Według deklaracji tego Dostawcy zawartość metali bilansowych w tym materiale kształtuje się następująco:

- Cu 13 ÷ 18% mas.,
- Au 0,001 ÷ 0,002% mas.,
- Ag 0,05 ÷ 0,08% mas.,
- Pd 0,0005 ÷ 0,0015% mas.

Na podstawie średniej zawartości metali w złomie PCB, możliwych do odzyskania w trakcie procesu redukcji, obliczono korzyści finansowe wynikające z proponowanego rozwiązania. Do obliczeń wykorzystano dostępne na stronie www.bankier.pl notowania surowców [121] oraz kurs dolara [122] na dzień 15.01.2026 r. (dane tabela 78). W obliczeniach uwzględniono także wpływ stopnia odzysku metali bilansowych (Cu, Au, Ag, Pd) na poziomie 80, 90 oraz 100% na końcową wartość korzyści finansowych. Wyniki wartości metali bilansowych (Cu, Au, Ag, Pd) zależne od stopnia odzysku zamieszczono w tabeli 79.

Tabela 78. Notowania surowców oraz kurs dolara na dzień 15.01.2026 r. wykorzystane do obliczeń korzyści finansowych [121,122].

Nazwa	Cena	
Cu	13 137,65	USD/Mg
Au	4 623,16	USD/uncja
Ag	92,35	
Pd	1 865,50	
Kurs dolara	3,6475	PLN/USD

Tabela 79. Wartość metali bilansowych zależna od stopnia odzysku.

Stopień odzysku	Nazwa				
	Cu	Au	Ag	Pd	Korzyści finansowe
[%]	[zł]				
100	1542,29	1852,65	1603,67	498,38	5496,99
90	1388,06	1667,39	1443,30	448,54	4947,29
80	1233,83	1482,12	1282,93	398,70	4397,59

Natomiast w tabeli 80 przedstawiono szacunkowy efekt ekonomiczny proponowanego rozwiązania technologicznego wyrażony za pomocą wskaźnika B/C (Benefit/Cost Ratio).

Tabela 80. Wartość wskaźnika B/C proponowanego rozwiązania technologicznego w zależności od stopnia odzysku metali bilansowych.

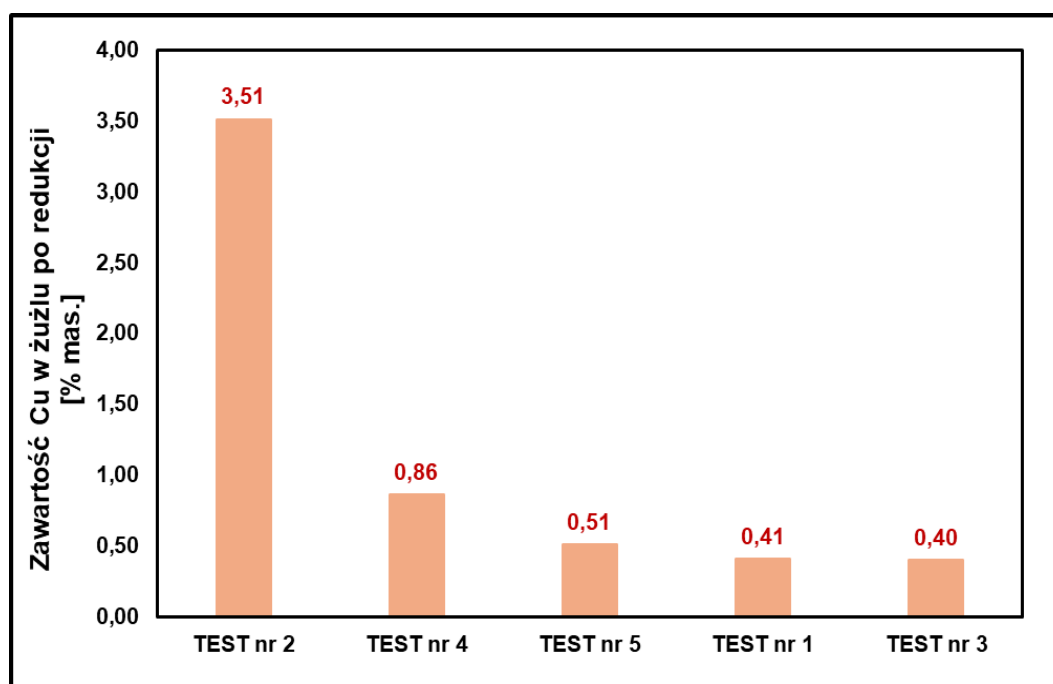
Stopień odzysku	B/C
[%]	
100	1,31
90	1,18
80	1,05

Na podstawie analizy zamieszczonych w tabeli 80 wyników można stwierdzić, że proponowane rozwiązanie technologiczne jest ekonomicznie opłacalne niezależnie od analizowanego stopnia odzysku metali bilansowych.

3.8. Omówienie wyników wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego w piecu elektrycznym

W ramach zrealizowanego harmonogramu wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego w piecu elektrycznym uzyskano wyniki umożliwiające dokonanie analizy jakości otrzymanych produktów procesu tj. stopu metalicznego CuPbFe, żużla po redukcji oraz pyłów technologicznych. Uzyskane wyniki posłużyły do weryfikacji przyjętych założeń oraz oceny potencjału wdrożeniowego proponowanego rozwiązania w warunkach zakładowych.

Przeprowadzone analizy chemiczne produktów umożliwiły określenie skuteczności badanych reduktorów, z uwzględnieniem rodzaju i postaci tych materiałów, poprzez ich uszeregowanie według malejącej zawartości miedzi w żużlu po redukcji. Wyniki te zamieszczono na rysunku 50.



Rysunek 50. Końcowa zawartość Cu w żużlach po redukcji w kolejności od najwyższej do najniższej wartości.

W wykonanym teście referencyjnym (Test nr 1) z wykorzystaniem koksu jako reduktora zawartość Cu w żużlu końcowym wyniosła 0,41% mas. Zbliżone wyniki uzyskano także dla złomu PCB wprowadzanego do pieca elektrycznego w postaci brykietów w Testach nr 3 i 5, wynoszące odpowiednio 0,40 oraz 0,51% mas. Cu.

Wprowadzenie złomu PCB do redukcji w postaci brykietów pozwoliło jednak na skrócenie czasu trwania procesu o połowę tj. do 1,5 godziny. Wpłynęło to korzystnie na obniżenie wartości wskaźnika zużycia energii elektrycznej z 2,52 (Test nr 1) do 1,48 KWh/kg_{żużła} (Testy nr 4 i 5). Należy jednak zwrócić uwagę, że w testach, w których złom PCB podawano w postaci brykietów, analizy chemiczne próbek pobieranych w trakcie trwania procesu wykazały, że możliwe jest uzyskanie zawartości Cu w redukowanym żużlu zbliżonych do wartości końcowych już po upływie 1 h.

Podawany podczas Testu nr 2 bezpośrednio na powierzchnię żużła złom PCB ze względu na ograniczony kontakt z topem umożliwił wyłącznie obniżenie zawartości Cu w żużlu z 9,58 do 3,51% mas.

Wykonane analizy chemiczne żużla po redukcji ukazują wysoki wpływ rodzaju, postaci oraz sposobu podawania reduktora na wzrost szybkości transportu masy w ośrodku. Parametry te determinują skuteczność przebiegu reakcji redukcji, wpływając na tempo wymiany masy między fazami oraz na wzrost stopnia wykorzystania wprowadzonego czynnika redukcyjnego. Dodatkowo intensyfikacja mieszania topu w trakcie procesu redukcji wpływa korzystnie na obniżenie końcowej zawartości miedzi w żużlu oraz skrócenie czasu trwania procesu.

Uzyskany w wyniku redukcji żużla metalurgicznego stop metaliczny CuPbFe charakteryzował się zróżnicowanym składem chemicznym pod kątem zawartości analizowanych metali. W teście referencyjnym (Test nr 1) uzyskany stop metaliczny cechował się zawartością głównych składników na poziomie:

- 78,0% mas. Cu,
- 18,1% mas. Fe,
- 2,30% mas. Pb.

Natomiast faza metaliczna uzyskana w testach 3 – 5, w których złom PCB podawano w postaci brykietów zawierała:

- od 54,0 (Test nr 5) do 75,5% mas. Cu dla Testu nr 3,
- od 15,4 (Test nr 3) do 36,3% mas. Pb dla Testu nr 4,
- od 1,45 (Test nr 4) do 15,7% mas. Fe dla Testu nr 5.

Wykonane analizy chemiczne ukazują wyraźne wzbogacenie stopu metalicznego CuPbFe z testów 2 – 5 w metale szlachetne wprowadzane do procesu wraz ze złodem PCB. Zawartość metali szlachetnych w tych stopach kształtowała się następująco:

- Ag 490 (Test nr 5) – 810 (Test nr 3) ppm,
- Au 7 (Test nr 5) – 12 (Test nr 2) ppm.

W trakcie procesu redukcji następowało także wzbogacanie stopu metalicznego z testów 2 – 5 w cynę wprowadzaną wraz ze złomem PCB. Dla wszystkich otrzymanych stopów zawartość cyny wynosiła powyżej 1% mas.

Powyższe rezultaty potwierdzają wyniki uzyskane w badaniach laboratoryjnych redukcji żużla, wskazując że powstający w trakcie procesu stop metaliczny CuPbFe pełnił rolę kolektora metali wprowadzanych wraz ze złomem PCB.

Pyły technologiczne zebrane w układzie odpylającym (tabela 67) cechowały się wysoką zawartością ołowiu, która kształtowała się od 50,3 (Test nr 4) do 58,8% mas. (Test nr 5).

W zamieszczonych w tabelach 70 – 74 bilansach masowych można zaobserwować występujące, dla analizowanych metali, różnice bilansowe dodatnie lub ujemne. Przyczyny tych zjawisk, podobnie jak w badaniach laboratoryjnych, można upatrywać w skłonności do rozwarstwienia stopu metalicznego CuPbFe oraz segregacji jego składników. Kolejnym czynnikiem wpływającym na odchylenia bilansowe może być zmienna ilość metalu wprowadzanego wraz ze złomem PCB, wynikająca z dużej niejednorodności tego materiału odpadowego. Należy również podkreślić, że w przypadku metali szlachetnych występujących w analizowanych materiałach w niewielkich ilościach (od kilku do kilkuset ppm) pomiar ich zawartości oznaczony jest dużą niepewnością, co dodatkowo wpływa na rozrzut wyników bilansowych.

W związku z powyższym, analogicznie jak w badaniach laboratoryjnych, ocenę efektywności redukcji wykonano wyznaczając wskaźniki w postaci stopnia odmiedziowania żużla oraz współczynników podziału wyznaczonych dla układu: faza metaliczna – faza żużlowa.

Najniższy stopień odmiedziowania żużla, który wynosił 63,4% uzyskano dla Testu nr 2, w którym złom PCB podawano do pieca elektrycznego bezpośrednio na powierzchnię stopionego żużla. Wynika z tego, że wskazany sposób podawania materiału powodował ograniczenie efektywności procesu redukcji tlenków metali z żużla. Uniemożliwiało to osiągnięcie wyników porównywalnych z testami, w których złom PCB podawano do pieca elektrycznego w formie brykietów. Wynik ten potwierdził słuszność podjętych działań prowadzących do odpowiedniego przygotowania tego materiału poprzez ich zagęszczanie z żużlem stałym w postaci brykietów.

Dla testu referencyjnego (Test nr 1) oraz 3 testów redukcji żużła (Testy nr 3 – 5) za pomocą złomu PCB wprowadzanego w postaci brykietów osiągnięto wysoki stopień odmiedziowania, zawierający się w przedziale od 91 (Test nr 4) do 95,8% (Test nr 3). Jednocześnie stwierdzono, że w Testach 3 – 5 wartości stopnia odmiedziowania żużła, wyznaczone po upływie 1 h od rozpoczęcia redukcji, były zbliżone do wartości końcowych. Obserwowane różnice mieściły się w granicach około $\pm 1\%$, co wskazuje na to, że zasadniczy efekt redukcji został osiągnięty w krótszym czasie. Wartości te potwierdzają zatem wysoką efektywność redukcji z wykorzystaniem złomu PCB, zależną od postaci i sposobu podawania tego materiału do procesu.

Wprowadzenie złomu PCB w postaci brykietów do procesu redukcji żużła w piecu elektrycznym wpłynęło pozytywnie na skrócenie czasu trwania procesu z 3 h w teście referencyjnym do 1,5 h w testach 3 – 5. Skutkowało to obniżeniem jednostkowego wskaźnika zużycia energii elektrycznej w odniesieniu do próby referencyjnej (Test nr 1) z 2,52 do 1,48 kWh/kg_{żużła}.

Wyniki rozkładu pierwiastków pomiędzy fazę metaliczną a fazę żużlową (współczynniki podziału) potwierdziły rezultaty osiągnięte w badaniach laboratoryjnych redukcji żużła. Metale takie jak Cu, Pb, Sn oraz Ag wykazywały silną preferencję do kumulowania się w powstającej fazie metalicznej ($L > 10$). Złoto natomiast w całości przechodziło do stopu metalicznego CuPbFe. Wynika z tego, że identycznie jak w badaniach laboratoryjnych powstający w trakcie procesu redukcji stop metaliczny CuPbFe pełnił rolę kolektora dla cennych metali użytkowych wprowadzanych do procesu wraz ze złomem PCB.

Analiza wartości wskaźnika B/C (Benefit/Cost) w zależności od stopnia odzysku metali bilansowych wskazuje na wyraźną zależność między efektywnością odzysku a opłacalnością proponowanego rozwiązania technologicznego. Wraz ze spadkiem stopnia odzysku metali z 100% do 80% obserwuje się systematyczne obniżanie wartości wskaźnika B/C z 1,31 do 1,05.

4. Ocena jakości otrzymanych produktów końcowych pod kątem środowiskowym – badania wymywalności żużli

W celu oceny oddziaływania na środowisko oraz określenia możliwości bezpiecznego zagospodarowania lub składowania żużli po redukcji wykonano badania wymywalności.

Testy te zwane inaczej testami zgodności pozwalają na interpretację oraz ocenę czy dany materiał, który traktowany jest jako odpad, posiada właściwości niebezpieczne uniemożliwiające jego składowanie na składowisku odpadów obojętnych.

Do badań wymywalności wytypowano dwie próbki żużla po redukcji z testu nr 1 jako próby referencyjnej oraz testu nr 5 jako żużla pochodzącego z próby, w której wykorzystano nowy reduktor w postaci złomu PCB.

Badania wymywalności wykonano zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006 [123]. Dopuszczalne graniczne wartości wymywania analizowanych związków określono na podstawie Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach [124].

Zastosowana metodyka pomiarowa obejmowała następujące operacje:

- przygotowanie próbki do badań,
- pomiar zawartości wilgotności w celu określenia udziału masy suchej oraz wilgoci,
- odważenie $0,090 \pm 0,005$ kg próbki po suszeniu do szklanej butelki,
- wprowadzenie do butelki cieczy wymywającej w takiej ilości, aby stosunek cieczy do fazy stałej (L/S) był równy 10 l/kg,
- wymywanie odpowiednio przygotowanej próbki w urządzeniu mieszającym przez 24 h,
- odsączanie zawiesiny, po upływie 15 min od zakończenia procesu wymywania, przez sączonek membranowy $0,45 \mu\text{m}$ z wykorzystaniem pompy wodnej,
- analizę składu chemicznego uzyskanego odcieku pod kątem zawartości wymaganych składników.

Wyniki uzyskanych rezultatów zamieszczono w tabeli 81.

Tabela 81. Wyniki testów wymywalności wybranych żużli po redukcji.

Zakres badań	Żużel końcowy TEST 1	Żużel końcowy TEST 5	Dopuszczalne granice do składowania na składowisku odpadów obojętnych [2]
	mg/l		
Antymon (Sb)	<0,001	0,001	0,06
Arsen (As)	0,005	0,021	0,5
Bar (Ba)	0,003	0,002	20
Chlorki (Cl-)	<5	<5	800
Chrom całkowity (Cr)	<0,01	<0,01	0,5
Cynk (Zn)	0,015	0,010	4
Fluorki (F-)	<0,2	<0,2	10
Kadm (Cd)	<0,001	<0,001	0,04
Miedź (Cu)	0,01	0,01	2
Molibden (Mo)	0,005	0,11	0,5
Nikiel (Ni)	<0,01	<0,01	0,4
Ołów (Pb)	0,051	0,027	0,5
Rtęć (Hg)	<0,001	<0,001	0,01
Selen (Se)	<0,01	<0,01	0,1
Siarczany (VI) (SO₄ 2-)	<10	<10	1000
Stale związki rozpuszczone (TDS)	80	40	4000

Przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006 [123] badania wymywalności wykazały brak przeciwwskazań do kierowania na składowiska odpadów obojętnych żużli uzyskanych w procesie redukcji z udziałem odpadów elektronicznych w postaci złomów PCB. Stężenia substancji oznaczonych w wyciągach wodnych, określone w rozporządzeniu Ministra Gospodarki [124] w sprawie kryteriów i procedur dopuszczania odpadów do składowania, nie przekraczają wartości granicznych dla odpadów obojętnych. Otrzymane rezultaty potwierdzają brak negatywnego oddziaływania analizowanych żużli na środowisko.

5. Opracowanie wytycznych do wdrożenia technologii redukcji żużla metalurgicznego za pomocą złomu PCB w warunkach zakładowych

Na podstawie wykonanych testów wdrożeniowych w piecu elektrycznym łukowo–oporowym o mocy 80 kVA opracowano instrukcję postępowania zawierającą wytyczne do proponowanego rozwiązania technologicznego. Celem takiego działania było określenie zasad dotyczących prowadzenia procesu redukcji żużla metalurgicznego oraz procesów pomocniczych obejmujących przygotowanie i brykietowanie reduktora z żużlem stałym. Jej opis przedstawiono poniżej.

Instrukcja postępowania dotycząca technologii recyklingu żużli metalurgicznych z wykorzystaniem złomu PCB jako reduktora

Podstawowe założenia:

1. Opracowane rozwiązanie technologiczne należy stosować wyłącznie do redukcji żużli metalurgicznych charakteryzujących się podwyższoną zawartością metali użytkowych takich jak: Cu i Pb.
2. Sumaryczny udział miedzi i ołowiu w żużlu przeznaczonym do redukcji z wykorzystaniem 10% dodatku złomu PCB powinien wynosić maksymalnie około 15% mas.
3. W proponowanym rozwiązaniu zawarta w złomie PCB frakcja organiczna pełni rolę reduktora żużli metalurgicznych.
4. Złom PCB stanowi w procesie także źródło cennych metali użytkowych takich jak: Cu, Pb, Sn, Ag, Au.
5. Nie należy stosować reduktora w postaci złomu PCB w procesach, w których cenne metale użytkowe takie jak: Cu, Pb, Sn, Ag oraz Au wprowadzane do redukcji z tym materiałem traktowane będą jako metale odpadowe.
6. Agregatem przeznaczonym do wykonywania redukcji żużla za pomocą złomu PCB jest piec elektryczny.
7. Reduktor w postaci złomu PCB należy podawać do pieca elektrycznego w postaci zbrykietowanej.

Wymagania dotyczące materiałów kierowanych do procesu brykietowania:

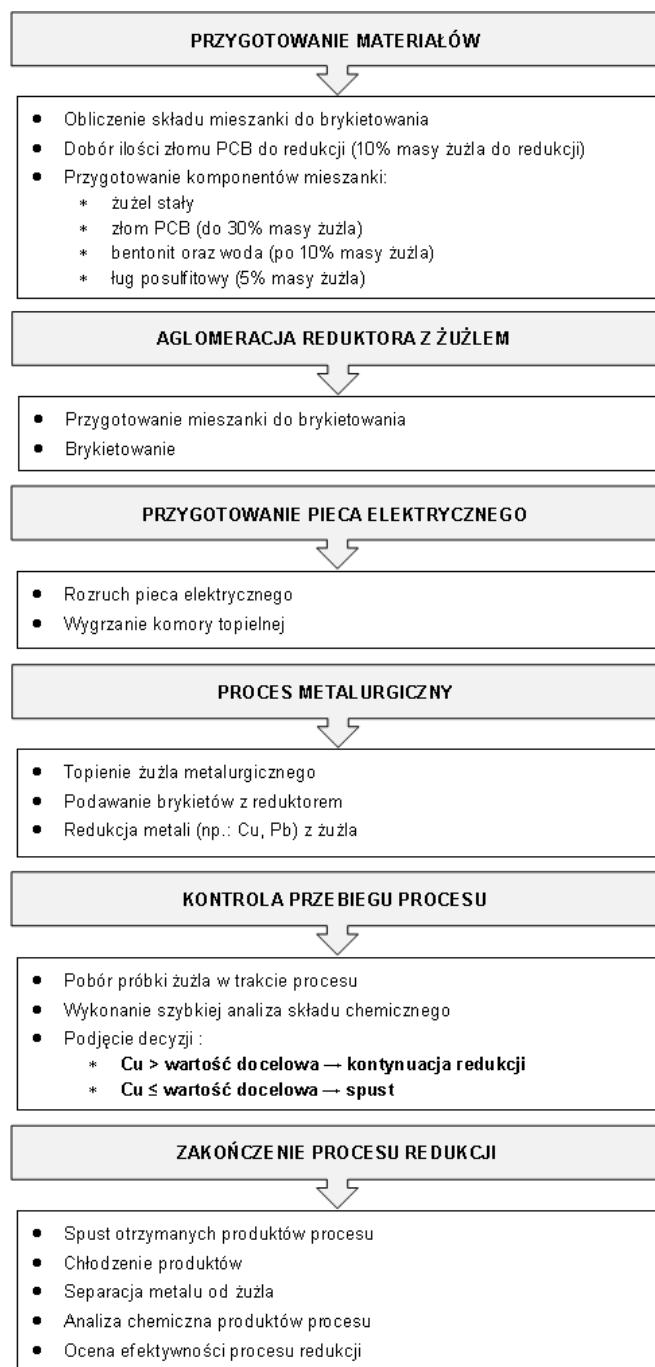
1. Odpowiednią ilość złomu PCB, przeznaczoną do redukcji żużla, należy rozdrobnić do wielkości frakcji ≤ 5 mm w celu wytworzenia brykietów z żużlem stałym.
2. Część żużla kierowaną do procesu redukcji należy rozdrobnić do frakcji umożliwiającej aglomerację tego materiału ze złomem PCB. Proponowana wielkość frakcji żużla około < 2 mm.

Procedura postępowania:

1. W pierwszej kolejności należy wyliczyć skład mieszanki przeznaczonej do brykietowania zależny od ilości żużla metalurgicznego kierowanego do redukcji.
2. Niezbędnych wyliczeń należy dokonać w taki sposób aby ilość złomu PCB w mieszance kierowanej do brykietowania nie przekraczała 10% całkowitej masy żużla kierowanej do redukcji.
3. Po odpowiednim przygotowaniu materiałów do procesu, złom PCB z żużlem stałym należy poddać procesowi brykietowania. Skład mieszanki przeznaczonej do brykietowania przedstawia się następująco:
 - żużel stały przeznaczony do redukcji,
 - złom PCB w ilości do 30% masy żużla kierowanej do brykietowania,
 - bentonit oraz woda w ilości 10% masy żużla,
 - ług posulfitowy w ilości 5% masy żużla.
4. Rozruch pieca elektrycznego należy prowadzić zgodnie z odpowiednimi procedurami z zachowaniem zasad bezpieczeństwa.
5. Po wygrzaniu pieca, należy stopić część żużla kierowaną do redukcji.
6. Brykiety z reduktorem należy podawać do pieca elektrycznego porcjami bezpośrednio po stopieniu żużla przeznaczonego do redukcji.
7. W trakcie procesu redukcji należy kontrolować zawartość Cu w redukowanym żużlu poprzez pobieranie próbek z pieca i poddawanie ich tzw. szybkiej analizie składu chemicznego za pomocą spektrometru XRF.
8. Po uzyskaniu wymaganej zawartości Cu w żużlu należy przeprowadzić spust uzyskanych produktów procesu do kokili stożkowej.
9. Po ochłodzeniu produktów należy oddzielić metal od żużla w celu pobrania próbek do analizy chemicznej.

10. Po wykonaniu analiz chemicznych należy dokonać oceny efektywności procesu redukcji.

Schemat zawierający podstawowe operacje technologiczne proponowanego rozwiązania przedstawiono na rysunku 51.



Rysunek 51. Schemat procesu recyklingu żużli metalurgicznych z wykorzystaniem złomu PCB jako alternatywnego reduktora.

6. Podsumowanie części wdrożeniowej

Zaplanowane i wykonane wdrożeniowe testy z wykorzystaniem złomu PCB jako reduktora pozwoliły na ocenę przydatności tych materiałów jako substytutu koksu hutniczego oraz źródła cennych metali towarzyszących tj. Cu, Pb, Sn, Ag oraz Au.

Implementacja technologii zastosowania złomów PCB w procesie redukcji żużla metalurgicznego w warunkach zakładowych w pełni potwierdziła przyjęte założenia. Uzyskana zgodność wyników badań laboratoryjnych oraz wdrożeniowych testów redukcji żużla z wykorzystaniem odpadów elektronicznych w postaci złomu PCB potwierdziła możliwość praktycznego zastosowania tych materiałów jako reduktora oraz surowca wtórnego.

Przeprowadzone wdrożeniowe testy redukcji oraz uzyskane wyniki potwierdziły, że proponowane rozwiązanie może stanowić alternatywną, innowacyjną technologię recyklingu żużli metalurgicznych z wykorzystaniem złomów PCB jako reduktora. Rozwiązaniu temu towarzyszy równoczesny odzysk metali bazowych (Cu, Pb, Sn) oraz szlachetnych (Ag, Au) wprowadzanych do procesu wraz ze złomem PCB. Proponowane rozwiązanie technologiczne może prowadzić do zmniejszenia zużycia surowców pierwotnych, redukcji ilości odpadów niebezpiecznych oraz przyczynić się do realizacji głównych założeń Gospodarki o Obiegu Zamkniętym poprzez zrównoważone zarządzanie e-odpadami.

Dodatkowo przeprowadzona analiza ekonomiczna proponowanego rozwiązania technologicznego wykazała, że jest ono ekonomicznie uzasadnione w całym analizowanym zakresie stopnia odzysku metali bilansowych (od 80 do 100%). We wszystkich analizowanych wariantach wartość wskaźnika B/C jest >1 .

7. Wnioski wynikające z realizacji zadań o charakterze wdrożeniowym

1. W trakcie realizacji wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego stwierdzono, że wyższa reaktywność złomu PCB, w porównaniu do koksu hutniczego została skutecznie ograniczona poprzez zastosowanie procesu brykietowania tych odpadów z żużlem stałym. Zastosowane rozwiązanie umożliwiło efektywne i kontrolowane wprowadzenie tego materiału do procesu redukcji żużla w piecu elektrycznym.
2. Otrzymane wyniki testów wdrożeniowych wykazały istotny wpływ postaci oraz sposobu podawania reduktora na efektywność redukcji żużla. Intensyfikacja mieszania topu w trakcie procesu następowała w wyniku powstawania gazów procesowych podczas rozkładu termicznego złomu PCB, co sprzyjało zwiększeniu szybkości transportu masy w ośrodku i skróceniu czasu trwania procesu.
3. Zastosowanie złomu PCB w postaci brykietów do procesu redukcji pozwoliło na uzyskanie końcowej zawartości miedzi w żużlu w zakresie 0,40–0,86% mas. W teście referencyjnym, z użyciem koksu jako reduktora, końcowa zawartość miedzi w żużlu po redukcji wyniosła 0,41% mas.
4. Testy, w których złom PCB podawano do pieca w formie brykietów, wykazały wysoką skuteczność odmiedziowania żużla, osiągając wartości od 91 do 95,8%. Co istotne, zawartości Cu w żużlu po zaledwie 1 godzinie redukcji były zbliżone do wartości końcowych, co potwierdza bardzo szybkie tempo reakcji redukcji z wykorzystaniem tych materiałów.
5. Wykonane wdrożeniowe testy redukcji żużla w pilotowym piecu elektrycznym wykazały, że dodatek złomu PCB w postaci brykietów jako reduktora do procesu wpływa korzystnie na skrócenie czasu redukcji o 50%. Przekłada się to na zmniejszenie zużycia energii elektrycznej o około 1 kWh/kg_{żużla}.

6. Uzyskane rezultaty potwierdzają możliwość wykorzystania złomu płytek obwodów drukowanych jako substytutu koksu hutniczego w procesach redukcyjnych. Zastosowanie tego materiału może przyczynić do ograniczenia jego zużycia koksu, pod warunkiem jego odpowiedniego przygotowania do procesu np. poprzez brykietowanie z żużlem stałym.
7. W trakcie procesu redukcji żużla za pomocą złomu PCB następuje wzbogacanie powstającego stopu metalicznego m.in. w metale szlachetne (Ag, Au) wprowadzane wraz z obwodami drukowanymi do procesu. Świadczy to o tym, że powstający w trakcie procesu stop metaliczny pełni rolę kolektora tych metali.
8. Wykonane testy wymywalności wykazały, że żużle po redukcji złomem PCB spełniają kryteria wymagane dla odpadów obojętnych. Oznacza to, że wprowadzanie do procesu polimetalicznych odpadów elektronicznych nie wpływa negatywnie pod względem środowiskowym na jakość żużli końcowych i umożliwia ich składowanie na składowiskach odpadów obojętnych.
9. Przeprowadzona analiza ekonomiczna wykazała, że proponowane rozwiązanie technologiczne jest ekonomicznie uzasadnione w całym badanym zakresie stopnia odzysku metali bilansowych od 80 do 100%. Wartość wskaźnika B/C we wszystkich analizowanych wariantach przekracza graniczny poziom opłacalności równy 1.
10. Uzyskane wyniki potwierdzają, że wykorzystanie złomu PCB jako reduktora w procesach hutniczych może stanowić innowacyjną, alternatywną technologię recyklingu żużli metalurgicznych.

Bibliografia

- [1] M. Sivek i J. Jirásek, „Coking coal - Really a critical raw material of the European Union?”, *Resour. Policy*, t. 83, s. 103586, cze. 2023, doi: 10.1016/j.resourpol.2023.103586.
- [2] „Surowce krytyczne w nowym rozporządzeniu i wykazie Komisji Europejskiej”, Państwowy Instytut Geologiczny - PIB. Dostęp: 8 lipca 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.pgi.gov.pl/aktualnosci/display/14403-surowce-krytyczne-w-nowym-rozporzadzeniu-i-wykazie-komisji-europejskiej.html>
- [3] A. Duda i G. Fidalgo Valverde, „The Economics of Coking Coal Mining: A Fossil Fuel Still Needed for Steel Production”, *Energies*, t. 14, nr 22, Art. nr 22, sty. 2021, doi: 10.3390/en14227682.
- [4] U. Ozga-Blaschke, „Coking coal in the European green deal strategy”, *Inż. Miner.*, t. no. 2, 2, 2020, doi: 10.29227/IM-2020-02-47.
- [5] „Coking Coal”, CRM Alliance. Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.crmalliance.eu/coking-coal>
- [6] A. Babich i D. Senk, „Coke in the iron and steel industry”, w *New Trends in Coal Conversion*, I. Suárez-Ruiz, M. A. Diez, i F. Rubiera, Red., Woodhead Publishing, 2019, s. 367–404. doi: 10.1016/B978-0-08-102201-6.00013-3.
- [7] J. H. Heo, B.-S. Kim, i J. H. Park, „Effect of CaO Addition on Iron Recovery from Copper Smelting Slags by Solid Carbon”, *Metall. Mater. Trans. B*, t. 45, nr 1, s. 328–328, luty 2014, doi: 10.1007/s11663-013-9992-8.
- [8] M. Matyjaszek, K. Wodarski, A. Krzemień, C. Escanciano García-Miranda, i A. Suárez Sánchez, „Coking coal mining investment: Boosting European Union’s raw materials initiative”, *Resour. Policy*, t. 57, s. 88–97, sie. 2018, doi: 10.1016/j.resourpol.2018.01.012.
- [9] A. Smalcerz et al., „The Use of PCB Scrap in the Reduction in Metallurgical Copper Slags”, *Materials*, t. 16, nr 2, Art. nr 2, sty. 2023, doi: 10.3390/ma16020625.
- [10] M. Kaya, *Electronic Waste and Printed Circuit Board Recycling Technologies. W The Minerals, Metals & Materials Series*. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-030-26593-9.
- [11] „https://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2024/03/GEM_2024_18-03_web_page_per_page_web.pdf”. Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online].

- Dostępne na: https://ewastemonitor.info/wp-content/uploads/2024/03/GEM_2024_18-03_web_page_per_page_web.pdf
- [12] S. A. Neves, A. C. Marques, i L. B. de Sá Lopes, „Is environmental regulation keeping e-waste under control? Evidence from e-waste exports in the European Union”, *Ecol. Econ.*, t. 216, nr C, 2024, Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://ideas.repec.org//a/eee/ecolec/v216y2024ics092180092300294x.html>
- [13] „Zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny w UE: fakty i liczby (infografika)”, Tematy | Parlament Europejski. Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.europarl.europa.eu/topics/pl/article/20201208STO93325/zuzyty-sprzet-elektryczny-i-elektroniczny-w-ue-fakty-i-liczby-infografika>
- [14] D. Hu et al., „High Value-Added Reutilization of Waste-Printed Circuit Boards Non-Metallic Components in Sustainable Polymer Composites”, *Molecules*, t. 28, nr 17, Art. nr 17, sty. 2023, doi: 10.3390/molecules28176199.
- [15] C. Mazanek, *Hutnictwo ogniowe metali nieżelaznych*. Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, 1976.
- [16] B. Grabowska, „Termodynamika a Kinetyka chemiczna”. [Online]. Dostępne na: https://home.agh.edu.pl/~graboska/doc/FPP-wyklad3_FizChem.pdf
- [17] P. Madej, „Wpływ temperatury, dodatku Fe_2O_3 oraz powierzchni reduktora na kinetykę procesu odmiedziowania żużła zawiesinowego”, *Rozprawa doktorska*, Akademia Górniczo - Hutnicza, Kraków, 2015.
- [18] „Diagram Ellinghama”. Dostęp: 15 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php
- [19] D. Górniewicz, „Koncepcja wytwarzania wieloskładnikowego spieku TiCoCrFeMn o cechach stopu HEA umacnianego tworzonymi in-situ wydzieleniami ceramiczno - intermetalicznymi”, *Rozprawa doktorska*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa, 2023.
- [20] A. Krupkowski, *Zasady termodynamiki i ich zastosowanie w metalurgii i metaloznastwie*. Kraków: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1958.
- [21] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*. Wyd. naukowe PWN, 2007.
- [22] J. Czernecki i inni, „Proces odmiedziowania żużła zawiesinowego i konwertorowania stopu CuPbFe w HM Głogów II.”, *Rudy Met. Nieżelaz.*, nr 5–6, s. 221–227, 2001.

- [23] J. Czernecki i inni, „Opracowanie innowacyjnego rozwiązania technologicznego do procesu od-miedziowania żużla w procesie zawiesinowego otrzymywania miedzi”, Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, sprawozdanie IMN nr 7460/1/2016, niepublikowane, 2016.
- [24] A. Krupkowski, Podstawowe zagadnienia teorii procesów metalurgicznych. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1974.
- [25] „What is the role of reducing agents in metal extraction? | TutorChase”. Dostęp: 30 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.tutorchase.com/answers/igcse/chemistry/what-is-the-role-of-reducing-agents-in-metal-extraction>
- [26] „Koks”. Dostęp: 30 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.jswkoks.pl/o-nas/produkty/koks>
- [27] Y. Han i M. Tangstad, „Metallurgical Properties of Biocarbon in Ferroalloy Production—A Review”, ACS Omega, t. 9, nr 23, s. 24142–24162, maj 2024, doi: 10.1021/acsomega.4c00866.
- [28] A. Chuanchai i K.-T. Wu, „Potential of Pinewood Biochar as an Eco-Friendly Reducing Agent in Iron Ore Reduction”, ACS Omega, t. 9, nr 12, s. 14279–14286, mar. 2024, doi: 10.1021/acsomega.3c09691.
- [29] S. E. Ibitoye et al., „An overview of biochar production techniques and application in iron and steel industries”, Bioresour. Bioprocess., t. 11, nr 1, s. 65, lip. 2024, doi: 10.1186/s40643-024-00779-z.
- [30] S. Zhou, Y. Wei, B. Li, i H. Wang, „Cleaner recycling of iron from waste copper slag by using walnut shell char as green reductant”, J. Clean. Prod., t. 217, s. 423–431, kwi. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.184.
- [31] S. Zhou et al., „Reduction of copper smelting slag using waste cooking oil”, J. Clean. Prod., t. 236, s. 117668, lis. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117668.
- [32] Ł. Myćka, P. Madej, Ł. Kortyka, J. Łabaj, i T. Matuła, „Reduction of Metallurgical Slag with High Cu and Pb Content Using a Bioreducer in the Form of Rapeseed Cake”, Proceedings, t. 108, nr 1, Art. nr 1, 2024, doi: 10.3390/proceedings2024108017.
- [33] L. Kortyka et al., „A Study on the Potential for the Application of Peanut Shells as a Reducer in the Process of Metal Recovery from Metallurgical Slags”, Sustainability, t. 16, nr 21, Art. nr 21, sty. 2024, doi: 10.3390/su16219261.

- [34] Program HSC Chemistry 8.0.
- [35] „Miedzi Tlenek Czerwony (1317-39-1) - oferta PPH STANDARD”. Dostęp: 13 maja 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.standard.pl/produkty/katalog-a-z/produkt-338/miedzi-tlenek-czerwony>
- [36] J. Staszak, „Możliwości intensyfikacji procesu odmiędziowania żużła zawiesinowego”, Praca magisterska, Akademia Górniczo - Hutnicza, Kraków, 1981.
- [37] Z. Śmieszek, „Redukcja tlenku miedziawego w procesie odmiędziowania żużła zawiesinowego w piecu elektrycznym”, Arch. Hut., t. 31 (4), s. 661–679, 1986.
- [38] J. Czernecki i inni, „Decopperizing of slag from flash smelting of sulphide concentrates”, zaprezentowano na “Pyrometallurgy ‘87” Symposium organized by The Institution of Mining and Metallurgy in association with The Institute of Metals, Londyn, Anglia, 23.08 1987, s. 265–283.
- [39] T. Pomianek i inni, „Analiza termodynamiczna procesu odmiędziowania żużła z pieca zawiesinowego”, Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, 1980.
- [40] P. C. Hayes, Okongwu ,D. A., i J. M. and Toguri, „Some Observations of the Reactions Between Molten Oxides and Solid Carbon”, Can. Metall. Q., t. 34, nr 1, s. 27–36, sty. 1995, doi: 10.1179/cm.1995.34.1.27.
- [41] T. Karwan i inni, „Efektywność odmiędziowania żużła z produkcji miedzi blister w piecu zawiesinowym”, Rudy Met., t. 49(4), s. 178–180, 2004.
- [42] A. Mianowski, „Odpady tworzyw sztucznych jako źródło paliw stałych i płynnych”, Chemik, t. 67(5), s. 423–434, 2013.
- [43] „Tworzywa sztuczne – rodzaje, właściwości i zastosowanie”. Dostęp: 15 maja 2025. [Online]. Dostępne na: <https://plasticexpress.pl/n-242/tworzywa-sztuczne-rodzaje-wlasciwosci-i-zastosowanie>
- [44] „Tworzywa sztuczne w przemyśle – jakie jest ich zastosowanie?”, Hanplast. Dostęp: 15 maja 2025. [Online]. Dostępne na: <https://hanplast.com/aktualnosci/jak-wykorzystuje-sie-tworzywa-sztuczne-w-przemysle/>
- [45] M. H. Rahman, P. R. Bhoi, i P. L. Menezes, „Pyrolysis of waste plastics into fuels and chemicals: A review”, Renew. Sustain. Energy Rev., t. 188, s. 113799, grudz. 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113799.
- [46] „Karta charakterystyki KOKS WĘGLOWY”. NOWA Koksownia Częstochowa, Częstochowa, 2022.

- [47] J. R. Dankwah et al., „Reduction of FeO in EAF Steelmaking Slag by Metallurgical Coke and Waste Plastics Blends”, *ISIJ Int.*, t. 51, nr 3, s. 498–507, 2011, doi: 10.2355/isijinternational.51.498.
- [48] A. Sorek, M. Borecki, i P. Ostrowska-Popiełska, „Wybrane odpady tworzyw sztucznych jako źródła paliw alternatywnych w przemyśle metalurgicznym”, *Pr. Inst. Metal. Żelaza*, t. T. 64, nr 4, nr 4, s. 47–57, 2012.
- [49] R. Khanna, „Recycling Plastics as a Resource for Electric Arc Furnace (EAF) Steelmaking: Combustion and Structural Transformations of Metallurgical Coke and Plastic Blends”, *Energy Amp Fuels*, sty. 2010, doi: 10.1021/EF900875R.
- [50] L. Dai et al., „Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, t. 93, s. 101021, lis. 2022, doi: 10.1016/j.pecs.2022.101021.
- [51] T. T. Htet, Z. Yan, J. Hage, K. Meijer, i Z. Li, „Smelting Reduction of Hlsarna Slag with Methane”, *Steel Res. Int.*, t. 95, nr 9, s. 2400042, 2024, doi: 10.1002/srin.202400042.
- [52] Y. Zhu, B. Li, Y. Wei, S. Zhou, i H. Wang, „Recycling potential of waste printed circuit boards using pyrolysis: Status quo and perspectives”, *Process Saf. Environ. Prot.*, t. 173, s. 437–451, maj 2023, doi: 10.1016/j.psep.2023.03.018.
- [53] Y. Zhu, B. Li, Y. Wei, S. Zhou, i H. Wang, „Pyrolysis of waste printed circuit boards: Parametric effects on product distribution, characterization and gas emissions”, *Process Saf. Environ. Prot.*, t. 178, s. 1083–1093, paź. 2023, doi: 10.1016/j.psep.2023.08.099.
- [54] „https://kgbm.com/sites/default/files/document-attachments/kgbm-raport-zintegrowany-2022_pl.pdf”, *Raport Zintegrowany KGHM Polska Miedź S.A.*
- [55] J. Czernecki et al., „Proces odmiedziowania żużła zawiesinowego i konwertorowania stopu CuPbFe w HM Głogów II.”, *Rudy Met. Nieżelaz.*, t. R. 46, nr 5–6, s. 221–227, 2001.
- [56] M. Kucharski, *Pirometalurgia miedzi*. Kraków: AGH Uczelniane Wydawnictwo Naukowo - Dydaktyczne, 2003.
- [57] P. Taskinen i I. Kojo, „Fluxing options in the direct-to-blister copper smelting”, w *Materiały konferencyjne*, Santiago, 2009.
- [58] H. Gezzaz et al., „Copper-Bearing Magnetite and Delafossite in Copper Smelter Slags”, *Minerals*, t. 13, nr 11, Art. nr 11, lis. 2023, doi: 10.3390/min13111374.

- [59] W. G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, i A. K. Biswas, *Extractive Metallurgy of Copper*, IV. Pergamon, 2002.
- [60] A. Campbell, „Development and performance at the Olympic Dam Smelter”, w *Materiały konferencyjne*, Spain, 2005.
- [61] „Olympic Dam – Slag Flotation Plant”, JTMEC. Dostęp: 29 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://jtmec.com.au/projects-archive/olympicdam-slagflotationplant/>
- [62] T. Mäkinen, K. Pienimäki, P. Dhulipala, i E. Mponda, „ELEGANT SOLUTION FOR CHALLENGING ZAMBIAN RAW MATERIAL BASE”, zaprezentowano na *Proceedings of Copper 2010*, Niemcy, 2010.
- [63] C. Nampungwe, C. Nguni, M. Simukoko, i W. Jilowa, „Cobalt Alloy Re-Melting and Recovery as Cobalt-Rich Slag: A Position Paper”, zaprezentowano na *Copper Cobalt Africa 2023, incorporating the 10 th Southern African Base Metals Conference*, 2023.
- [64] H. M. Chikashi, „Influence of slag composition on reduction control and operations of the slag-cleaning furnace at KCM, Zambia”, zaprezentowano na *Southern African Pyrometallurgy 2011*, Republika Południowej Afryki, 2011.
- [65] „Continuos Improvement of the Teniente Slag Cleaning Process”. Dostęp: 30 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags2000/pdfs/208.pdf>
- [66] I. Imris, M. Sánchez, i G. Achurra, „Copper losses to slags obtained from the El Teniente process”, *Miner. Process. Extr. Metall.*, t. 114, nr 3, s. 135–140, wrz. 2005, doi: 10.1179/037195505X49769.
- [67] „Teniente Converter | PDF | Smelting | Chemistry”. Dostęp: 30 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.scribd.com/document/116824196/Teniente-Converter>
- [68] I. Birloaga, I. De Michelis, F. Ferella, M. Buzatu, i F. Vegliò, „Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery”, *Waste Manag.*, t. 33, nr 4, s. 935–941, kwi. 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2013.01.003.
- [69] T. Yang, Z. Xu, J. Wen, i L. Yang, „Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*”, *Hydrometallurgy*, t. 97, nr 1, s. 29–32, cze. 2009, doi: 10.1016/j.hydromet.2008.12.011.

- [70] T. Oishi, K. Koyama, S. Alam, M. Tanaka, i J.-C. Lee, „Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions”, *Hydrometallurgy*, t. 89, nr 1, s. 82–88, wrz. 2007, doi: 10.1016/j.hydromet.2007.05.010.
- [71] A. Behnamfard, M. M. Salarirad, i F. Veglio, „Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation”, *Waste Manag.*, t. 33, nr 11, s. 2354–2363, lis. 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2013.07.017.
- [72] A. Khaliq, M. A. Rhamdhani, G. Brooks, i S. Masood, „Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective”, *Resources*, t. 3, nr 1, Art. nr 1, mar. 2014, doi: 10.3390/resources3010152.
- [73] C. Hagelüken, „Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling - A holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining”, zaprezentowano na IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, cze. 2006, s. 218–223. doi: 10.1109/ISEE.2006.1650064.
- [74] „Nanotech Elektronik - Materiały PCB”. Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.nanotech-elektronik.pl/index.php/pl/info/materiały>
- [75] R. Excelo.pl, „Płytki PCB - co to jest? - Excelo”. Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.excelo.pl/technologie/plytka-pcb-co-to-jest>
- [76] S. Mir i N. Dhawan, „A comprehensive review on the recycling of discarded printed circuit boards for resource recovery”, *Resour. Conserv. Recycl.*, t. 178, s. 106027, mar. 2022, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.106027.
- [77] „Recycling PCB”. Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://elemental-asia.biz/segmenty-dzialalnosci/recycling-obwodow-drukowanych>
- [78] C. Hagelüken, „Recycling of Electronic Scrap at Umicore’s Integrated Metals Smelter and Refinery”, *World Metall. - ERZMETALL*, t. 59, s. 152–161, maj 2006.
- [79] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/19/UE z dnia 4 lipca 2012 r. w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE), t. 197. 2012. Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <http://data.europa.eu/eli/dir/2012/19/oj/pol>

- [80] „Waste electrical and electronic equipment (WEEE) by waste management operations - open scope, 6 product categories (from 2018 onwards)”. Dostęp: 20 lutego 2026. [Online]. Dostępne na: https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ENV_WASELEEOS__custom_20191112/default/table
- [81] J. Hao, Y. Wang, Y. Wu, i F. Guo, „Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives”, *Resour. Conserv. Recycl.*, t. 157, s. 104787, cze. 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.104787.
- [82] „Understanding Printed Circuit Boards (PCBs) Recycling”. Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: https://www.genoxtech.com/en/news_i_understanding-pcb-recycling.html
- [83] J. Kozłowski, W. Miłkasz, D. Lewandowski, i H. Czyżyk, „Badania nad zagospodarowaniem odpadów niebezpiecznych. Cz. 2”, *Arch. Gospod. Odpad. Ochr. Śr.*, t. Vol. 15, nr nr 2, 2013, Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-60c50fb5-129a-4e13-97db-bd346ffdd205>
- [84] „From concentrate to finished product”. Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.glencore.ca/en/home/ce-que-nous-faisons/du-concentre-au-produit-fini>
- [85] J. Willner i A. Fornalczyk, „Złom elektroniczny jako źródło metali szlachetnych”, *Przem. Chem.*, t. T. 91, nr 4, s. 517–522, 2012.
- [86] F. Tesfaye, D. Lindberg, J. Hamuyuni, P. Taskinen, i L. Hupa, „Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from e-waste”, *Miner. Eng.*, t. 111, s. 209–221, wrz. 2017, doi: 10.1016/j.mineng.2017.06.018.
- [87] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E. Y. Yazici, i H. Deveci, „Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling”, *Miner. Eng.*, t. 25, nr 1, s. 28–37, sty. 2012, doi: 10.1016/j.mineng.2011.09.019.
- [88] M. Kaya, „Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes”, *Waste Manag.*, t. 57, s. 64–90, lis. 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2016.08.004.
- [89] P. Baruya, „COKING COAL - THE STRATEGIC RAW MATERIAL”, ResearchGate. Dostęp: 10 kwietnia 2025. [Online]. Dostępne na: https://www.researchgate.net/publication/350459294_COKING_COAL_-_THE_STRATEGIC_RAW_MATERIAL

- [90] E. Mousa, C. Wang, J. Riesbeck, i M. Larsson, „Biomass applications in iron and steel industry: An overview of challenges and opportunities”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, t. 65, s. 1247–1266, lis. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.07.061.
- [91] A. Sorek, P. Ostrowska-Popielska, R. Kaczmarczyk, i T. Mroczek, „Możliwości wykorzystania biomasy w procesach hutniczych”, *Pr. Inst. Metal. Żelaza*, t. T. 65, nr 4, s. 46–52, 2013.
- [92] Badania podstawowych właściwości kruszyw. Część 2. Metody pomniejszania próbek laboratoryjnych., PN EN 932-2, 2001.
- [93] Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw. Oznaczanie gęstości nasypowej i jamistości., PN-EN 1097-3:2000, 2000.
- [94] Wałbrzyskie Zakłady Koksownicze „Victoria” S. A., „Gęstości nasypowe koksu”. Działa Jakości i Technologii Produkcji, Wałbrzych, 2020.
- [95] R. Porowski, „Analiza metod określania ciepła spalania i wartości opałowej paliw”, *Zesz. Nauk. SGSP*, t. 59 (3), s. 45–70, 2016.
- [96] Paliwa stałe : Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej., PN-ISO 1928:2020-05, 2020.
- [97] Precyzja BIT, „Wytyczne do badań kalorymetrycznych – opracowanie dla użytkowników kalorymetrów typu KL-12 oraz KL-12MN”.
- [98] P. Bader i i inni, LABORATORIUM TERMODYNAMIKI BADER P. BŁOGOWSKA K. Księgarnia, I. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2008.
- [99] A. Kumar, V. K. Kuppasamy, M. E. Holuszko, i T. Janke, „Improving the Energy Concentration in Waste Printed Circuit Boards Using Gravity Separation”, *Recycling*, t. 3, nr 2, Art. nr 2, cze. 2018, doi: 10.3390/recycling3020021.
- [100] R. Porowski, „Analiza metod określania ciepła spalania i wartości opałowej paliw”, *Zesz. Nauk. SGSP Szk. Gł. Służby Pożarniczej*, t. Nr 59 (3), 2016, Dostęp: 17 czerwca 2025. [Online]. Dostępne na: <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-d2687e6a-43c0-4669-acd2-714a8a3334d9>
- [101] A. Smoliński i i inni, „Metody badania reaktywności węgla w procesach spalania i zgazowania”, *Pr. Nauk. GIG Gór. Śr.*, nr 4/2006, s. 77–92, 2006.
- [102] Ł. Kortyka i inni, „Badania właściwości fizykochemicznych wybranych materiałów węglonośnych, w tym płytek obwodów drukowanych, pod kątem ich

- zastosowania w przemyśle metali nieżelaznych”, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, sprawozdanie Łukasiewicz-IMN nr 8288/G/2022, niepublikowane, 2022.
- [103] RayMing, „What Is PCB FR4 Material Difference with FR1, FR2, FR3, FR5?”, RayPCB. Dostęp: 24 czerwca 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.raypcb.com/pcb-fr4-material/>
- [104] U. Waseem, „PCB Material: A Comprehensive Guide to Understanding and Choosing the Right Materials”. Dostęp: 24 czerwca 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.wevolver.com/article/pcb-material>
- [105] „PCB Classification Guide: Types, Applications & Selection”, JHYPCB. Dostęp: 24 czerwca 2025. [Online]. Dostępne na: <https://www.pcbelec.com/blog/pcb-manufacturing-insights/find-out-now-what-should-you-do-for-fast-pcb-classification.html>
- [106] „Selecting the Right PTFE Material for Your PCB”. Dostęp: 25 czerwca 2025. [Online]. Dostępne na: <https://hilelectronic.com/ptfe-material/>
- [107] „Liquid-crystal polymer”, Wikipedia. 23 maja 2025. Dostęp: 25 czerwca 2025. [Online]. Dostępne na: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Liquid-crystal_polymer&oldid=1291832927
- [108] A. Zajączkowski i inni, „Określenie temperatury mięknięcia łatwo redukujących się materiałów tlenkowych”, Rudy Metale, nr 31, s. 275–277, 1986.
- [109] R. Mariano de Souza, V. Andreatta, I. A. Souza Santos, E. Junca, F. F. Grillo, i J. Roberto de Oliveira, „Influence of process parameters, hot metal silicon content and slag properties on steel dephosphorization”, J. Mater. Res. Technol., t. 15, s. 5307–5315, lis. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.10.070.
- [110] B. Onderka i J. Wypartowicz, „Rozwarstwienie w fazie ciekłej w układzie Cu-Pb-Fe-As”, w Polska metalurgia w latach 1998 - 2002, Kraków: Wyd. naukowe AKAPIT, 2002.
- [111] B. Onderka, D. Jendrzejczyk-Handzlik, i K. Fitzner, „Thermodynamic properties and phase equilibria in the ternary Cu-Pb-Fe system”, Arch. Metall. Mater., t. 58, nr 2, s. 541–548, 2013.
- [112] Cybulski A. i inni, „Opracowanie technologii przerobu frakcji PCB złomów elektronicznych w istniejących PSz”, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, sprawozdanie Łukasiewicz-IMN nr 7991/20, niepublikowane, 2020.

- [113] Szuba S. i inni, „Badania nowego lepiszcza do brykietowania koncentratów”, Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, sprawozdanie IMN nr 6295/05, niepublikowane, 2005.
- [114] Hryniewicz M., „Badania procesów przygotowania drobnoziarnistych odpadów żelazonośnych do recyklingu”, zaprezentowano na IV Forum Inżynierii Ekologicznej, Nałęczów, 2002, s. 75–83.
- [115] „Tauron”. Dostęp: 15 stycznia 2026. [Online]. Dostępne na: <https://www.tauron.pl/>
- [116] „Cennik: Gaz dla Biznesu”. Dostęp: 29 stycznia 2026. [Online]. Dostępne na: <https://myorlen.pl/documents/10184/3546867/Cennika+Gaz+dla+Biznesu+ze+zmienn%C4%85+Cen%C4%85+paliwa+gazowego+nr+2.pdf/078cba0f-8128-4e13-8f74-fce50878198e>
- [117] „Przemysł i pozostali odbiorcy”, PWiK Gliwice. Dostęp: 15 stycznia 2026. [Online]. Dostępne na: <https://pwik.gliwice.pl/strefa-klienta/taryfy-aktualne/przemysl-i-pozostali-odbiorcy/>
- [118] Mike, „Bentonite price index”. Dostęp: 15 stycznia 2026. [Online]. Dostępne na: <https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/bentonite-price-index/>
- [119] A. K. Chatterjee, „Lignosulfonate is a valuable by-product from the black liquor”, t. 24, s. 147–150, paź. 2012.
- [120] „Oferta handlowa firmy Tesla Recykling Sp. z o.o.”
- [121] „Notowania surowców - Złoto - Ropa - Surowce”, Bankier.pl. Dostęp: 15 stycznia 2026. [Online]. Dostępne na: <https://www.bankier.pl/surowce/notowania>
- [122] „Waluty - Kursy walut - Aktualne notowania walut”, Bankier.pl. Dostęp: 15 stycznia 2026. [Online]. Dostępne na: <https://www.bankier.pl/waluty>
- [123] Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 4. Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)., PN-EN 12457-4:2006, 2006.
- [124] D. Ustaw, Rozporządzenia Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach. 2015.

Spis rysunków

Rysunek 1. Diagram Ellinghama–Richardsona – zależność zmiany entalpii swobodnej Gibbsa od temperatury dla reakcji tworzenia tlenków metali [18].	14
Rysunek 2. Zmiana entalpii swobodnej Gibbsa reakcji redukcji tlenku miedzi (I) za pomocą węgla w zakresie temperatur 700–1450°C [34].	19
Rysunek 3. Schemat etapów redukcji Cu ₂ O przebiegających na granicy faz: gaz–żużel–stop metaliczny [37].	20
Rysunek 4. Schemat cząstkowych etapów redukcji przebiegających na powierzchni międzyfazowej żużel–stop metaliczny podczas redukcji Cu ₂ O za pomocą metalicznego żelaza [37].	22
Rysunek 5. Zmiana entalpii swobodnej Gibbsa reakcji redukcji tlenku miedzi (I) za pomocą złomu PCB w zakresie temperatur 1100–1450°C [34].	27
Rysunek 6. Zestawienie oszacowanej masy zebranego złomu PCB w Unii Europejskiej w latach 2015 – 2023 (na podstawie danych z Eurostatu [80]).	38
Rysunek 7. Zestawienie oszacowanej masy zebranego złomu PCB w Polsce w latach 2015 – 2023 (na podstawie danych z Eurostatu [80]).	39
Rysunek 8. Schemat technologiczny procesu Noranda (Quebec, Kanada) [84].	42
Rysunek 9. Schemat technologiczny procesu stosowanego w Hucie Miedzi Boliden Rönnskar (Szwecja) [86].	43
Rysunek 10. Fotografie wydzielonych z trzech grup/klas złomów PCB reprezentatywnych próbek do badań w stanie wyjściowym.	54
Rysunek 11. Widok materiałów, o wielkości frakcji ≤1 mm, przeznaczonych do badań kalorymetrycznych oraz reaktywności.	54
Rysunek 12. Zmiana temperatury w kalorymetrze w cyklu pomiarowym [97].	58
Rysunek 13. Budowa kalorymetru KL-12 Mn firmy Precyzja BIT [98].	59
Rysunek 14. Graficzna interpretacja średnich wartości ciepła spalania w stanie suchym próbek płytek PCB oraz koksu hutniczego.	63
Rysunek 15. Schemat aparatury pomiarowej do badań reaktywności materiałów [102].	66
Rysunek 16. Schemat reaktora pomiarowego do badania reaktywności materiałów [102].	66
Rysunek 17. Graficzna interpretacja średnich wartości wskaźnika reaktywności CRI analizowanych materiałów.	68

Rysunek 18. Zmiana masy próbki koksu hutniczego oraz udziału CO i CO ₂ w czasie pomiaru.	69
Rysunek 19. Zmiana masy próbki PCB „HIGH GRADE” oraz udziału CO i CO ₂ w czasie pomiaru.....	69
Rysunek 20. Zmiana masy próbki PCB „MEDIUM GRADE” oraz udziału CO i CO ₂ w czasie pomiaru.....	70
Rysunek 21. Zmiana masy próbki PCB „LOW GRADE” oraz udziału CO i CO ₂ w czasie pomiaru.	70
Rysunek 22. Krzywe TG płytek PCB z zaznaczonymi miejscami minimum.....	72
Rysunek 23. Schemat urządzenia do oznaczania temperatury mięknięcia i topnienia [108].	79
Rysunek 24. Charakterystyka temperaturowa próbki żużla – temperatury początku mięknięcia, mięknięcia i topnienia.....	80
Rysunek 25. Dyfraktogram rentgenowski żużla metalurgicznego przeznaczonego do badań redukcji.	81
Rysunek 26. Schemat wysokotemperaturowego, oporowego pieca komorowego [23].	83
Rysunek 27. Złom PCB typu LOW GRADE o wielkości frakcji 28 mm.	84
Rysunek 28. Dwuwałowy rozdrabniacz wolnoobrotowy MOCO.	85
Rysunek 29. Płytki PCB po rozdrobnieniu do frakcji około 4,5 mm.	85
Rysunek 30. Młyn nożowy SM 300 firmy RETSCH.	86
Rysunek 31. Widok frakcji płytek PCB wykorzystanej w laboratoryjnych badaniach redukcji żużla.....	86
Rysunek 32. Przykładowy widok produktów procesu otrzymanych w laboratoryjnych badaniach redukcji: a) stopu metalicznego oraz b) żużla.	91
Rysunek 33. Końcowa zawartość Cu w żużlu po redukcji przy zastosowaniu 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w zależności od czasu oraz temperatury procesu.	96
Rysunek 34. Końcowa zawartość Cu w żużlu po redukcji przy zastosowaniu 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w zależności od czasu oraz temperatury procesu.	96
Rysunek 35. Końcowa zawartość Cu w żużlu po redukcji przy zastosowaniu 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w zależności od czasu oraz temperatury procesu.	97

Rysunek 36. Końcowa zawartość Cu w żużlu po redukcji przy zastosowaniu 5% dodatku koksu jako reduktora w zależności od czasu oraz temperatury procesu.....	97
Rysunek 37. Średni stopień odmiedziowania żużla metalurgicznego dla prób zrealizowanych z 10% dodatkiem złomu PCB jako reduktora.....	119
Rysunek 38. Średni stopień odmiedziowania żużla metalurgicznego dla prób zrealizowanych z 20% dodatkiem złomu PCB jako reduktora.	120
Rysunek 39. Średni stopień odmiedziowania żużla metalurgicznego dla prób zrealizowanych z 30% dodatkiem złomu PCB jako reduktora.	120
Rysunek 40. Średni stopień odmiedziowania żużla metalurgicznego dla prób zrealizowanych z 5% dodatkiem koksu jako reduktora.	121
Rysunek 41. Maszyna wytrzymałościowa EDZ-40 do brykietowania materiałów sypkich w skali laboratoryjnej.	132
Rysunek 42. Przykładowy widok brykiety otrzymanego z mieszanki nr I.3 bez dodatku złomu PCB.....	135
Rysunek 43. Przykładowy widok brykiety otrzymanego z mieszanki nr II.1 z 10% dodatkiem złomu PCB.	135
Rysunek 44. Mieszarka turbinowa MTL-5.....	140
Rysunek 45. Instalacja pilotowa do brykietowania materiałów sypkich – prasa walcowa.....	141
Rysunek 46. Przykładowy widok brykietów ze złomem PCB (a) oraz powstałego odsiewu (b) przeznaczonych do wdrożeniowych testów redukcji żużla w piecu elektrycznym.....	142
Rysunek 47. Piec elektryczny łukowo–oporowy o mocy 80 kVA wraz z instalacją odbioru gazów.	143
Rysunek 48. Schemat pieca elektrycznego o mocy 80 kVA [23].	144
Rysunek 49. Stopień odmiedziowania żużla metalurgicznego uzyskany w wdrożeniowych testach redukcji.....	155
Rysunek 50. Końcowa zawartość Cu w żużlach po redukcji w kolejności od najwyższej do najniższej wartości.....	160
Rysunek 51. Schemat procesu recyklingu żużli metalurgicznych z wykorzystaniem złomu PCB jako alternatywnego reduktora.	168

Spis tabel

Tabela 1. Średnia zawartość węgla i wodoru w wybranych tworzywach sztucznych oraz koksie hutniczym [42,45,46].	25
Tabela 2. Średnia zawartość metali w płytkach obwodów drukowanych zawartych w odpadach ZSEE wg danych literaturowych różnych autorów [68–71].	33
Tabela 3. Charakterystyka przykładowych materiałów izolacyjnych stosowanych do produkcji płytek PCB [74].	34
Tabela 4. Masa zebranego ZSEE w Unii Europejskiej oraz Polsce [80].	37
Tabela 5. Szacunkowa masa odpadowych płyt PCB w UE oraz Polsce przy założeniu ich udziału na poziomie 3 i 5% w strumieniu zebranego sprzętu elektronicznego i elektrycznego (na podstawie danych z Eurostatu z lat 2015 – 2023 [80]).	38
Tabela 6. Zestawienie etapów wydzielania metodą kwartowania próbek PCB typu „HIGH GRADE” do badań.	52
Tabela 7. Zestawienie etapów wydzielania metodą kwartowania próbek PCB typu „MEDIUM GRADE” do badań.	52
Tabela 8. Zestawienie etapów wydzielania metodą kwartowania próbek PCB typu „LOW GRADE” do badań.	53
Tabela 9. Wyniki pomiarów gęstości nasypowej próbek wydzielonych w partii materiału typu „HIGH GRADE”.	55
Tabela 10. Wyniki pomiarów gęstości nasypowej próbek wydzielonych w partii materiału typu „MEDIUM GRADE”.	55
Tabela 11. Wyniki pomiarów gęstości nasypowej próbek wydzielonych w partii materiału typu „LOW GRADE”.	56
Tabela 12. Wyniki pomiarów ciepła spalania uzyskane podczas kalibracji bomby kalorymetrycznej za pomocą paliwa wzorcowego.	61
Tabela 13. Wilgotność materiałów w stanie analitycznym.	61
Tabela 14. Wyniki ciepła spalania dla próbki koksu hutniczego.	62
Tabela 15. Wyniki ciepła spalania dla próbki złomu PCB typu „HIGH GRADE”	62
Tabela 16. Wyniki ciepła spalania dla próbki złomu PCB typu „MEDIUM GRADE”. .	62
Tabela 17. Wyniki ciepła spalania dla próbki złomu PCB typu „LOW GRADE”	62
Tabela 18. Wilgotność materiałów po 24 h suszeniu.	67
Tabela 19. Wyniki badań reaktywności koksu hutniczego oraz płytek PCB.	68

Tabela 20. Wyniki obliczeń względnego ubytku masy próbek w ETAPIE 1 oraz 2. ..	71
Tabela 21. Zawartość węgla, żelaza oraz cennych metali użytkowych w złomie PCB.	74
Tabela 22. Wybrane właściwości fizykochemiczne złomów PCB.	75
Tabela 23. Skład chemiczny żużla metalurgicznego do badań redukcji.	77
Tabela 24. Harmonogram laboratoryjnych badań redukcji żużla metalurgicznego. ..	90
Tabela 25. Zestawienie parametrów technologicznych oraz wyników średnich wartości mas produktów uzyskanych w temperaturze 1350°C.	92
Tabela 26. Zestawienie parametrów technologicznych oraz wyników średnich wartości mas produktów uzyskanych w temperaturze 1450°C.	93
Tabela 27. Średnie składy chemiczne żużli po redukcji w temperaturze 1350°C.....	93
Tabela 28. Średnie składy chemiczne żużli po redukcji w temperaturze 1450°C.....	94
Tabela 29. Średnie składy chemiczne stopów metalicznych uzyskanych w procesie redukcji żużla metalurgicznego w temperaturze 1350°C.	94
Tabela 30. Średnie składy chemiczne stopów metalicznych uzyskanych w procesie redukcji żużla metalurgicznego w temperaturze 1450°C.	95
Tabela 31. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 2 h.	99
Tabela 32. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 3 h.	100
Tabela 33. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 4 h.	101
Tabela 34. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 2 h.	102
Tabela 35. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 3 h.	103
Tabela 36. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 4 h.	104

Tabela 37. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 2 h.	105
Tabela 38. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 3 h.	106
Tabela 39. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 4 h.	107
Tabela 40. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 2 h...	107
Tabela 41. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 3 h...	108
Tabela 42. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1350°C w czasie 4 h...	108
Tabela 43. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 2 h.	109
Tabela 44. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 3 h.	110
Tabela 45. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 10% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 4 h.	111
Tabela 46. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 2 h.	112
Tabela 47. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 3 h.	113
Tabela 48. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 20% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 4 h.	114

Tabela 49. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 2 h.	115
Tabela 50. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 3 h.	116
Tabela 51. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 30% dodatku złomu PCB jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 4 h.	117
Tabela 52. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 2 h....	117
Tabela 53. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 3 h....	118
Tabela 54. Bilans masowy procesu redukcji żużla metalurgicznego za pomocą 5% dodatku koksu jako reduktora w temperaturze 1450°C w czasie 4 h....	118
Tabela 55. Współczynniki podziału Cu, Pb, Fe, Sn, Ag oraz Au w temperaturze 1350°C.	122
Tabela 56. Współczynniki podziału Cu, Pb, Fe, Sn, Ag oraz Au w temperaturze 1450°C.	123
Tabela 57. SERIA I: Składy badanych mieszanek.....	133
Tabela 58. SERIA II: Składy badanych mieszanek, określone na podstawie wyników badań zrealizowanych w ramach Serii I, z różnym udziałem złomu PCB.	134
Tabela 59. SERIA I: Parametry laboratoryjnych badań brykietowania żużla metalurgicznego z lepiszczem.....	136
Tabela 60. SERIA II: Parametry laboratoryjnych badań brykietowania żużla metalurgicznego z różnym udziałem złomu PCB.	137
Tabela 61. Seria I: Wyniki pomiarów wytrzymałości na zrzut oraz ściskanie.....	138
Tabela 62. Seria II: Wyniki pomiarów wytrzymałości na zrzut oraz ściskanie.....	138
Tabela 63. Zestawienie parametrów technologicznych wdrożeniowych testów redukcji żużla.	147
Tabela 64. Masy uzyskanych produktów podczas wdrożeniowych testów redukcji żużla metalurgicznego w piecu elektrycznym.....	147
Tabela 65. Składy chemiczne żużli po procesie redukcji.	148

Tabela 66. Składy chemiczne stopów metalicznych CuPbFe.....	148
Tabela 67. Składy chemiczne pyłów technologicznych zebranych na filtrze workowym podczas testów.....	148
Tabela 68. Analizy chemiczne żużli pobieranych w trakcie trwania procesu redukcji żużla w piecu elektrycznym.	149
Tabela 69. Podstawowe wskaźniki technologiczne wdrożeniowych testów redukcji żużla w piecu elektrycznym.....	149
Tabela 70. Bilans masowy redukcji żużla za pomocą koksu hutniczego dla Testu nr 1.	150
Tabela 71. Bilans masowy redukcji żużla za pomocą złomu PCB o wielkości frakcji <28 mm dla Testu nr 2.....	151
Tabela 72. Bilans masowy redukcji żużla za pomocą złomu PCB podawanego w postaci brykietów dla Testu nr 3.	152
Tabela 73. Bilans masowy redukcji żużla za pomocą złomu PCB podawanego w postaci brykietów dla Testu nr 4.	153
Tabela 74. Bilans masowy redukcji żużla za pomocą złomu PCB podawanego w postaci brykietów dla Testu nr 5.	154
Tabela 75. Wartość współczynnika podziału analizowanych metali pomiędzy fazą metaliczną a fazą żużlową uzyskane w wdrożeniowych testach redukcji prowadzonych w piecu elektrycznym.....	156
Tabela 76. Zużycie mediów oraz dodatków technologicznych niezbędnych do wytworzenia 1 Mg brykietów.....	157
Tabela 77. Koszty operacyjne OPEX oraz sumaryczny koszt wytworzenia 1 Mg brykietów.	158
Tabela 78. Notowania surowców oraz kurs dolara na dzień 15.01.2026 r. wykorzystane do obliczeń korzyści finansowych [121,122].	159
Tabela 79. Wartość metali bilansowych zależna od stopnia odzysku.....	159
Tabela 80. Wartość wskaźnika B/C proponowanego rozwiązania technologicznego w zależności od stopnia odzysku metali bilansowych.....	159
Tabela 81. Wyniki testów wymywalności wybranych żużli po redukcji.	165