

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**

**Wydział Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej**  
**Katedra Geoinżynierii i Eksploatacji Surowców**

mgr inż. Paweł Friebe

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

*Badania nad technologią odzysku metali ziem rzadkich ze zużytego sprzętu  
wyposażonego w magnesy NdFeB*

Promotor: **dr hab. inż. Tomasz Suponik, profesor PŚ**

Promotor pomocniczy: **dr inż. Paweł Nuckowski**

Opiekun naukowy: **dr inż. Daniel Kowol**

Gliwice 2025

## Podziękowania

*Wiele osób miało wpływ na powstanie oraz ostateczny kształt mojej pracy doktorskiej, którym w tym miejscu chciałbym serdecznie podziękować.*

*Przede wszystkim dziękuję mojemu promotorowi, dr hab. inż., prof. PŚ Tomaszowi Suponikowi, za ogromną cierpliwość nieocenione wsparcie oraz zaangażowanie, jakim wykazał się podczas mojego rozwoju naukowego. Jego wiedza oraz doświadczenie odegrały kluczową rolę w osiągnięciu tego etapu.*

*Chciałbym również wyrazić wdzięczność mojemu promotorowi pomocniczemu, dr inż. Pawłowi Nuckowskiemu, za cenną wiedzę, wskazówki oraz owocną współpracę, które znacząco przyczyniły się do rozwoju mojej pracy.*

*Chciałbym również wyrazić swoją wdzięczność dr inż. Danielowi Kowolowi, który pełnił rolę opiekuna naukowego z ramienia firmy, z którą jestem związany zawodowo, za pomoc i wsparcie podczas realizacji zadania badawczego. Dzięki jego zaangażowaniu mogłem skutecznie łączyć teoretyczne aspekty badań z rzeczywistymi wymaganiami przemysłu, co znacząco wzbogaciło mój rozwój naukowy.*

*Równie istotne podziękowania kieruję do mojej żony, córki i rodziców za nieocenione wsparcie, cierpliwość i wyrozumiałość, bez których osiągnięcie tego celu nie byłoby możliwe. Serdeczne podziękowania składam także moim przyjaciołom, którzy towarzyszyli mi swoją przyjaźnią i cierpliwością przez całą tę drogę.*

## Streszczenie

Celem pracy było opracowanie i optymalizacja innowacyjnej technologii odzysku metali ziem rzadkich ze zużytych dysków twardych (*ang. Hard Disk Drive HDD*) wyposażonych w magnesy neodymowe. Technologia opiera się wyłącznie na fizycznych metodach recyklingu, eliminując procesy chemiczne na etapie wstępnym.

Zweryfikowano trzy hipotezy badawcze dotyczące możliwości mechanicznego odzyskania czystego stopu neodymowego, większej wydajności i niższych kosztów metod mechanicznych w porównaniu z manualnymi oraz możliwości skalowania opracowanej technologii.

Metodologia obejmowała porównanie dwóch wariantów recyklingu: manualnego (demontaż ręczny z użyciem wiertarko-wkrętarki) oraz mechanicznego (zintegrowany ciąg operacji fizycznych). Proces mechaniczny składał się z rozdrabniania w specjalnie zaprojektowanym dezintegratorze z elementami niemagnetycznymi, separacji magnetycznej, termicznej demagnetyzacji magnesów, wielostopniowej klasyfikacji granulometrycznej, separacji grawitacyjnej, optycznej i elektrostatycznej oraz końcowego mielenia planetarnego.

Główne rezultaty potwierdziły wszystkie hipotezy badawcze. Uzyskano wysokiej jakości produkty odzysku tj.: stop neodymowy o czystości >97% (71% Fe, 26% Nd), czystą stal ferromagnetyczną, aluminium bez domieszek ferromagnetycznych oraz skutecznie rozdzielone tworzywa sztuczne i płyty obwodów drukowanych. Zaprojektowany dezintegrator osiągnął wydajność 65,24 kg/h przy zużyciu energii 1,29 kWh/kg HDD. Analiza ekonomiczna wykazała trzykrotną przewagę kosztową recyklingu mechanicznego (1 643 903 zł) nad manualnym (4 554 904 zł).

Opracowana technologia osiągnęła 4 poziom gotowości technologicznej i została zabezpieczona trzema zgłoszeniami patentowymi. Proces charakteryzuje się niskim zużyciem energii (1,1108 kWh/kg HDD), brakiem konieczności użycia wody procesowej oraz kontrolowaną emisją pyłu (0,004-0,027 g/m<sup>2</sup>xh).

Wnioski potwierdzają, że opracowana technologia umożliwia zamknięcie obiegu materiałowego zgodnie z koncepcją "magnet-do-magnet", oferując technicznie efektywną, ekonomicznie opłacalną i ekologicznie przyjazną alternatywę dla tradycyjnych metod odzysku metali ziem rzadkich z zużytych sprzętów elektronicznych zawierających magnesy neodymowe, z potencjałem wdrożenia przemysłowego.

# Spis treści

|           |                                                                                                       |    |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.        | Wprowadzenie .....                                                                                    | 11 |
| 2.        | Cel badawczy .....                                                                                    | 14 |
| 3.        | Hipotezy badawcze .....                                                                               | 15 |
| 4.        | Analiza literatury na tle realizowanych badań.....                                                    | 16 |
| 4.1.      | Charakterystyka dysków twardych oraz zawartych w nich metali.....                                     | 16 |
| 4.2.      | Przegląd technologii recyklingu HDD.....                                                              | 20 |
| 4.3.      | Omówienie procesów inżynierii mineralnej stosowanych w pracy doktorskiej do recyklingu ZSE_NdFeB..... | 25 |
| 4.3.1.    | <i>Rozdrabnianie</i> .....                                                                            | 25 |
| 4.3.2.    | <i>Separacja magnetyczna</i> .....                                                                    | 26 |
| 4.3.3.    | <i>Mielenie</i> .....                                                                                 | 28 |
| 4.3.4.    | <i>Klasyfikacja granulometryczna</i> .....                                                            | 28 |
| 4.3.5.    | <i>Separacja grawitacyjna</i> .....                                                                   | 29 |
| 4.3.6.    | <i>Separacja optyczna</i> .....                                                                       | 30 |
| 4.3.7.    | <i>Separacja elektrostatyczna</i> .....                                                               | 31 |
| 5.        | Materiały i metody badawcze.....                                                                      | 31 |
| 5.1.      | Recykling HDD .....                                                                                   | 31 |
| 5.1.1     | Recykling manualny .....                                                                              | 31 |
| 5.1.2     | Recykling mechaniczny .....                                                                           | 32 |
| 5.1.2.1.  | Rozdrabnianie w dezintegratorze .....                                                                 | 36 |
| 5.1.2.2.  | <i>Separacja magnetyczna pasywna</i> .....                                                            | 48 |
| 5.1.2.3.  | <i>Demagnetyzacja termiczna</i> magnesów .....                                                        | 51 |
| 5.1.2.4.  | <i>Klasyfikacja granulometryczna I i II oraz mielenie I</i> .....                                     | 52 |
| 5.1.2.5.  | Mielenie II .....                                                                                     | 54 |
| 5.1.2.6.  | <i>Separacja magnetyczna aktywna oraz klasyfikacja granulometryczna III</i> .....                     | 57 |
| 5.1.2.7.  | <i>Separacja grawitacyjna z wykorzystaniem stołu koncentracyjnego Bartles-Mozley</i> .....            | 59 |
| 5.1.2.8.  | <i>Separacja grawitacyjna z wykorzystaniem separatora powietrznego cyklofluidalnego</i> .....         | 60 |
| 5.1.2.9.  | <i>Separacja optyczna</i> .....                                                                       | 61 |
| 5.1.2.10. | <i>Separacja elektrostatyczna</i> .....                                                               | 63 |
| 5.2.      | Materiały i metody analityczne i pomiarowe .....                                                      | 64 |
| 5.2.1     | Materiały .....                                                                                       | 64 |

|           |                                                                                                                 |     |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.2     | Metody analityczne i pomiarowe .....                                                                            | 65  |
| 5.2.2.1.  | XRD .....                                                                                                       | 65  |
| 5.2.2.2.  | ICP-AES.....                                                                                                    | 65  |
| 5.2.2.3.  | XRF .....                                                                                                       | 65  |
| 5.2.2.4.  | Obserwacje mikroskopowe .....                                                                                   | 66  |
| 5.2.2.5.  | Przeprowadzenie oceny obecności materiałów nieferromagnetycznych.....                                           | 66  |
| 5.2.2.6.  | Czas trwania operacji przeróbczych.....                                                                         | 66  |
| 5.2.2.7.  | Masa produktów.....                                                                                             | 66  |
| 5.2.2.8.  | Wydajność .....                                                                                                 | 67  |
| 5.2.2.9.  | Analiza finansowa .....                                                                                         | 67  |
| 5.2.2.10. | Poziom hałasu.....                                                                                              | 67  |
| 5.2.2.11. | Zapylenie .....                                                                                                 | 68  |
| 6.        | Wyniki badań i dyskusja .....                                                                                   | 68  |
| 6.1.      | Recykling manualny .....                                                                                        | 68  |
| 6.2.      | Recykling mechaniczny .....                                                                                     | 71  |
| 6.2.1     | <i>Rozdrabnianie w dezintegratorze</i> .....                                                                    | 72  |
| 6.2.2     | <i>Separacja magnetyczna pasywna</i> .....                                                                      | 76  |
| 6.2.3     | <i>Demagnetyzacja termiczna</i> .....                                                                           | 78  |
| 6.2.4     | Wydzielenie stali z materiału po separacji magnetycznej pasywnej i <i>demagnetyzacji</i> . 79                   |     |
| 6.2.5     | <i>Mielenie II</i> – wytwarzanie koncentratu do produkcji nowych magnesów neodymowych .....                     | 82  |
| 6.2.6     | <i>Separacja magnetyczna aktywna</i> .....                                                                      | 93  |
| 6.2.7     | <i>Klasyfikacja granulometryczna III</i> .....                                                                  | 95  |
| 6.2.8     | <i>Separacja grawitacyjna</i> na stole koncentracyjnym Bartles-Mozley .....                                     | 96  |
| 6.2.9     | <i>Separacja grawitacyjna</i> we wzbogacalniku powietrznym.....                                                 | 98  |
| 6.2.10    | <i>Separacja optyczna</i> .....                                                                                 | 100 |
| 6.2.11    | <i>Separacja elektrostatyczna</i> .....                                                                         | 106 |
| 6.3.      | Analiza kosztów recyklingu manualnego i mechanicznego .....                                                     | 110 |
| 6.4.      | Analiza wpływu na środowisko naturalne technologii z wykorzystaniem recyklingu manualnego i mechanicznego ..... | 110 |
| 7.        | Podsumowanie .....                                                                                              | 113 |
| 8.        | Wnioski: .....                                                                                                  | 116 |
| 9.        | Literatura .....                                                                                                | 118 |

## Spis symboli i skrótów

**ADP** – potencjał wyczerpania zasobów abiotycznych (*ang. Abiotic Depletion Potential*), kg Sb eq/kg

**CAD** – komputerowe narzędzie do projektowania, które umożliwia tworzenie, analizę i modyfikację dwuwymiarowych (2D) i trójwymiarowych (3D) modeli, rysunków oraz schematów (*ang. Computer Aided Design*)

**d<sub>10</sub>** – dziesiąty percentyl rozkładu wielkości ziaren,  $\mu\text{m}$

**d<sub>50</sub>** – mediana wielkości ziaren produktu,  $\mu\text{m}$

**d<sub>90</sub>** – dziewięćdziesiąty percentyl rozkładu wielkości ziaren,  $\mu\text{m}$

**SEM-EDS** – skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą dyspersji energii (*ang. Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy*)

**FWHM** – pełna szerokość połówkowa maksimum dyfrakcyjnego (*ang. Full Width at Half Maximum*), °

**HD** – wodorowa dekrepitacja (*ang. Hydrogen Decrepitation*)

**HDD** – dysk twardy (*ang. Hard Disk Drive*)

**HRB** – twardość w skali Rockwella B

**HRC** – twardość w skali Rockwella C

**HV** – twardość Vickersa

**JM** – mielenie strumieniowe (*ang. Jet Milling*)

**MRI** – obrazowanie rezonansem magnetycznym (*ang. Magnetic Resonance Imaging*)

**NdFeB** – stop neodymowo-żelazowo-borowy, znany jako magnes neodymowy

**PCB** – płytka drukowana (*ang. Printed Circuit Board*)

**R<sub>e</sub>** – granica plastyczności (*ang. yield strength*), jednostka: N/mm<sup>2</sup>

**REE** – pierwiastki ziem rzadkich (*ang. Rare Earth Elements*)

**RH** – wilgotność względna (*ang. Relative Humidity*), jednostka: %

**R<sub>m</sub>** – wytrzymałość na rozciąganie (*ang. tensile strength*), jednostka: N/mm<sup>2</sup>

**S<sub>50</sub>** – stopień rozdrobnienia, definiowany jako iloraz D<sub>50</sub>/d<sub>50</sub>

**VCA** – zespół cewki głosowej w napędach HDD (*ang. Voice Coil Actuator*)

**ZSE\_NdFeB** – zużyte sprzęty elektroniczne wyposażone w magnesy NdFeB

**ZSEE** – zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny

**2D** – dwuwymiarowy

**3D** – trójwymiarowy

**ADP** – potencjał wyczerpania zasobów abiotycznych (*ang. Abiotic Depletion Potential*), kg Sb eq/kg

**CAD** – komputerowe narzędzie do projektowania, które umożliwia tworzenie, analizę i modyfikację dwuwymiarowych (2D) i trójwymiarowych (3D) modeli, rysunków oraz schematów (*ang. Computer Aided Design*)

**EURECA-PRO** – European University for Responsible Consumption and Production

**FE-SEM** – skaningowa mikroskopia elektronowa z emisją polową (*ang. Field Emission Scanning Electron Microscopy*)

**FWHM** – pełna szerokość połówkowa maksimum dyfrakcyjnego (*ang. Full Width at Half Maximum*), °

**ICP-AES** – atomowa spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną (*ang. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*)

**ICSD** – Międzynarodowa Baza Danych Struktur Krystalograficznych (*ang. Inorganic Crystal Structure Database*)

**ISO** – Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (*ang. International Organization for Standardization*)

**JM** – mielenie strumieniowe (*ang. Jet Milling*)

**LED** – dioda elektroluminescencyjna (*ang. Light Emitting Diode*)

**MRI** – obrazowanie rezonansem magnetycznym (*ang. Magnetic Resonance Imaging*)

**NIR** – podczerwień bliska (*ang. Near Infrared*)

**PET** – politereftalan etylenu (*ang. Polyethylene Terephthalate*)

**PTFE** – politetrafluoroetylen (*ang. polytetrafluoroethylene*)

**R<sub>e</sub>** – granica plastyczności (*ang. yield strength*), N/mm<sup>2</sup>

**REE** – pierwiastki ziem rzadkich (*ang. Rare Earth Elements*)

**RGB** – czerwony-zielony-niebieski (*ang. Red Green Blue*)

**RH** – wilgotność względna (*ang. Relative Humidity*), %

**TRL** – poziom gotowości technologicznej (*ang. Technology Readiness Level*)

**U** – wskaźnik jednorodności rozkładu wielkości cząstek, definiowany jako (d<sub>90</sub>-d<sub>10</sub>)/d<sub>50</sub>

**VCA** – zespół cewki głosowej w napędach HDD (*ang. Voice Coil Actuator*)

**VSM** – magnetometr z drgającą próbką (*ang. Vibrating Sample Magnetometer*)

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

**XRD** – dyfrakcja rentgenowska (*ang. X-Ray Diffraction*)

**XRF** – fluorescencja rentgenowska (*ang. X-Ray Fluorescence*)

## Lista publikacji związanych z rozprawą doktorską

- Suponik T.; Friebe P.; Kar U.; Franke D.; Gołuch P.: *Financial and Technological Potential of Eco-Efficient Recycling of Waste Electronic Equipment*. Minerals 2025, 15, 653. DOI:10.3390/min15060653
- Friebe P. Suponik T.; Nuckowski P.; Kremzer M.; Baron R.; Matusiak P.; Kowol D.: *Sustainable Recovery of Rare Earth Elements from Hard Disks: Grinding NdFeB Magnets and Financial and Environmental Analysis*. Materials 2025, 18, 2697. DOI: 10.3390/ma18122697
- Friebe P. (100%): *Research on the technology of recovering NdFeB magnets from used electronic devices*, VII Mineral Engineering Conference MEC 2024, 16-18 September 2024, Wisła, Poland, Book of abstracts, ISBN 978-83-973196-0-8
- Suponik T., Franke D., Friebe P., Kar U: *Eco-efficient recycling of used electronic equipment*, VII Mineral Engineering Conference MEC 2024, 16-18 September 2024, Wisła, Poland, Book of abstracts, ISBN 978-83-973196-0-8
- Friebe P., *Development of a prototype shredder for WEEE equipped with NdFeB magnets*, Mining Machines, 2023, vol. 41, I 2, pp 144-157, <https://doi.org/10.32056/KOMAG2023.2.6>
- Friebe P.: *Przegląd literatury dotyczącej odzysku sproszkowanej mieszaniny stopu NdFeB z ZSEiE*. KOMEKO 2023, Przemysł Przyjazny dla środowiska. Konferencja naukowo-techniczna, Instytut Techniki Górniczej KOMAG, Gliwice 2023, s. 61-67, DOI:10.32056/KOMAG/KOMEKO2023.7, ISBN 978-83- 65593-32-0.
- Friebe, P., Suponik, T., Nuckowski, P.M. (2023). *Research on Hard Drives in the Context of the Construction of Shredding Knives in the Recovery of Rare Earth Elements*. In: Benítez-Andrades, J.A., García-Llamas, P., Taboada, Á., Estévez-Mauriz, L., Baelo, R. (eds) Global Challenges for a Sustainable Society . EURECA-PRO 2022. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-25840-4\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-031-25840-4_12)
- Friebe P.; Determining the possibility of using the Polish aggregates for recovery of rare earth elements; Min. Mach; 2021; nr 2; s. 34-43; DOI:10.32056/KOMAG2021.2.4, ISSN 2719-3306.
- Friebe, P.; Tests of neodymium content in selected materials; Mining Machines; 2020; 39; ss. 38–47.



## Lista zgłoszeń patentowych/wynalazków związanych z rozprawą doktorską

- Friebe P. (45%), Suponik T. (40%), Paweł M. Nuckowski (5%), Matusiak P. (5%), Kowol D. (5%): *Sposób odzysku metali z zużytych dysków twardych*, numer zgłoszenia patentowego P. 452083  
P. F. by odpowiedzialny za: identyfikacja luki technologicznej, analiza stanu techniki, konceptualizacja rozwiązania, sformułowanie zastrzeżeń patentowych, opis techniczny wynalazku, koordynacja zgłoszenia patentowego
- Suponik T. (35%), Friebe P. (35%), Nuckowski P. M. (20%), Król M. (10%): *Sposób rozdrabniania zużytych sprzętów elektrycznych i elektronicznych zawierających magnesy neodymowe w celu uzyskania cząstek o odpowiednich rozmiarach dla odzysku stopu żelaza z neodymem, dysprozem lub innymi pierwiastkami ziem rzadkich*, numer zgłoszenia patentowego P.442603  
P. F. by odpowiedzialny za: identyfikacja luki technologicznej, analiza stanu techniki, konceptualizacja rozwiązania, sformułowanie zastrzeżeń patentowych, opis techniczny wynalazku, koordynacja zgłoszenia patentowego
- Friebe P., (40%), Piotr Matusiak (5%), Daniel Kowol (5%), Krzysztof Kwaśny (20%), Rafał Baron (5%), Mariusz Bal (5%), Tomasz Suponik (20%): *Nóż tnący, szczególnie dla kruszarek rozdrabniających zużyte sprzęty zawierające magnesy neodymowe*, numer zgłoszenia wzoru użytkowego W.131 654  
P. F. by odpowiedzialny za: identyfikacja luki technologicznej, analiza stanu techniki, konceptualizacja rozwiązania, sformułowanie zastrzeżeń technicznych, opis techniczny wynalazku, koordynacja zgłoszenia wzoru użytkowego

## Lista pozostałych publikacji

- Kowol, D.; Matusiak, P.; Prostański, D.; Baron, R.; Friebe, P.; Lutyński, M.; Kołodziej, K. *Recovery of Valuable Raw Materials Using KOMAG Jig Beneficiation Laboratory Studies and Industrial Implementations*. Minerals 2025, 15, 943. <https://doi.org/10.3390/min15090943>.
- Baron R., Kowol D., Matusiak P., Friebe P., Lutyński M.: *Comparative Analysis of the Carbon Footprint Value Resulting from the Selected Mode of Transport, Based on the Example of Transporting Neodymium Magnets*. Energies 2024, nr 17, 6078. DOI:3390/en17236078.
- Baron, R., Friebe, P., Matusiak, P., Kowol, D., Suponik, T., & Lutyński, M. (2024). *Rozdział surowców zawierających pierwiastki ziem rzadkich w procesach przesiewania i separacji magnetycznej*. Inżynieria Mineralna, 2(1), 227–234. <https://doi.org/10.29227/IM-2024-01-113>
- Baron R., Friebe P, Kowol D., Matusiak P.: *Concept of a technological system for manufacturing the composite products based on impregnated wood waste* Min. Mach. 2023, nr 4, s. 248-260, DOI: 10.32056/KOMAG2023.4.4.
- Friebe P., BARON R., SHEKETA V.: *Concept of a CDR resonance screen*. Min. Mach. 2022, nr 1, s. 8-18, DOI:10.32056/KOMAG2022.1.2.
- Friebe P. *Badania zawartości pierwiastków ziem rzadkich w wybranych polskich surowcach skalnych* w monografii *Innowacyjne i przyjazne dla środowiska techniki i technologie przeróbki surowców mineralnych. Bezpieczeństwo - Jakość - Efektywność*. KOMEKO 2021, str. 31-43, ISBN 978-83-65593-23-8, <https://doi.org/10.32056/KOMAG/KOMEKO2021.3>
- Baron R., Friebe P.: *Określenie zasobności pierwiastków ziem rzadkich w wybranych surowcach mineralnych*. Kruszywa mineralne, t. 4, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2020 s. 5-8, ISBN 978-83-953956-5-9.
- Friebe P.: *Tests of neodymium content in selected materials*. Min. Mach. 2020 nr 2 s. 38-47, DOI:10.32056/KOMAG2020.2.4; ISSN 2719-3306.
- Friebe P.: *Separacja minerałów zawierających pierwiastki ziem rzadkich*. KOMEKO 2019, *Innowacyjne i przyjazne dla środowiska techniki i technologie przeróbki surowców mineralnych. Bezpieczeństwo - Jakość - Efektywność*, Instytut Techniki Górniczej KOMAG, Gliwice 2019 s. 52-66, ISBN 978-83-65593-18-4.
- Friebe P.: *Wzbogacalniki strumieniowo-zwojowe do wydzielenia substancji węglowych z miałow węglowych*. Masz. Gór. 2018 nr 2 s. 28-38, ISSN 2450-9442.

## 1. Wprowadzenie

Pierwiastki ziem rzadkich (*ang. Rare Earth Elements, REE*) należą do kluczowych surowców wykorzystywanych we współczesnej technice między innymi do produkcji magnesów neodymowych NdFeB. Magnesy te zawierają przede wszystkim neodym (Nd), dysproz (Dy) oraz prazeodym (Pr) [1] i znajdują szerokie zastosowanie w urządzeniach elektronicznych i elektrycznych. Ponieważ metale te zaliczane są do surowców krytycznych, zużyty sprzęt, który je zawiera, powinien zostać przetworzony w taki sposób, aby można je było odzyskać i ponownie wykorzystać. Z drugiej strony, zgodnie z zasadą gospodarki o obiegu zamkniętym, należy dołożyć wszelkich starań, aby pozostałe komponenty urządzeń wyposażonych w magnesy NdFeB (określanych zbiorczo jako ZSE\_NdFeB – zużyte sprzęty elektroniczne wyposażone w magnesy NdFeB) również były wyselekcjonowane, a później sprzedane lub poddane obróbce w celu produkcji nowych dóbr konsumpcyjnych.

W ostatnich latach obserwuje się dynamiczny wzrost ilości zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (ZSEE, *ang. WEEE - waste electrical and electronic equipment*). W samej Unii Europejskiej masa powstających odpadów elektronicznych wzrosła z około 7,6 mln ton, w 2011 roku do 11,2 mln ton, w 2019 roku, czyli blisko o 47% [2]. Równolegle w wielu sektorach gospodarki znacznie zwiększyło się zużycie pierwiastków ziem rzadkich, co zwróciło uwagę przedsiębiorców, technologów i decydentów na kwestie ich dostępności. REE zostały uznane przez Komisję Europejską za surowce krytyczne, kluczowe dla przemysłu ze względu na ryzyko zaopatrzenia i brak łatwych substytutów [3]. Magnesy NdFeB, zawierające ok. 65% Fe, 30% Nd, 2% Dy oraz domieszki B i Co, są obecnie najsilniejszymi dostępnymi magnesami trwałymi [1]. Odgrywają istotną rolę w nowoczesnych technologiach – wykorzystuje się je m.in. w silnikach i generatorach elektrycznych, turbinach wiatrowych, dyskach twardych (*ang. Hard Disc Drive; HDD*), słuchawkach, głośnikach, pojazdach elektrycznych i hybrydowych, systemach katalitycznych oraz skanerach MRI. Rosnące zapotrzebowanie na te zastosowania przekłada się na zwiększony popyt na pierwiastki ziem rzadkich, co potęguje wyzwania związane z ich pozyskiwaniem.

Jedną z alternatywnych dróg pozyskiwania REE jest recykling odpadów zawierających magnesy NdFeB, realizowany w koncepcji „Magnes-do-Magnes” (*ang. Magnet-to-Magnet*) [4–6]. Polega on na przetworzeniu zużytych magnesów neodymowych w celu uzyskania mieszaniny drobnoziarnistego stopu NdFeB, która po dalszej obróbce metalurgicznej może posłużyć do wytwarzania nowych magnesów [7]. Takie podejście tworzy zamkniętą pętlę materiałową, w której metale ziem rzadkich zostają zawrócone do cyklu produkcyjnego,

zmniejszając zapotrzebowanie na surowce pierwotne. Recykling w obiegu zamkniętym typu Magnet-to-Magnet wpisuje się tym samym w założenia zrównoważonego rozwoju i może się przyczynić do częściowego uniezależnienia gospodarki europejskiej od zewnętrznych dostaw REE.

Mimo oczywistych korzyści z recyklingu magnesów NdFeB obecnie brakuje dopracowanych technologii umożliwiających efektywny ich odzysk z wielu strumieni elektroodpadów. Szczególnym wyzwaniem jest recykling niewielkich urządzeń, takich jak dyski twarde, słuchawki i głośniki, które zawierają niewielkie masy magnesów neodymowych. Ręczny demontaż takich sprzętów w celu wydobycia magnesów może być pracochłonny, kosztowny i mało wydajny. Jednocześnie do tej pory nie opracowano opłacalnej technologii mechanicznego recyklingu dysków twardych. W literaturze opisano różne próby odzysku REE z odpadów magnetycznych, wykorzystujące m.in. procesy z użyciem soli stopionych, metod hydrometalurgicznych, rafinacji elektrożużli, ekstrakcji z wykorzystaniem stopionego srebra lub magnezu oraz dekompozycji wodorowej [8]. Jednak ze względu na wysokie koszty, oddziaływanie na środowisko, niską wydajność albo złożoność procesu, żadna z tych metod nie została dotąd wdrożona na skalę przemysłową [8]. Dodatkowym utrudnieniem w mechanicznej przeróbce odpadów zawierających magnesy NdFeB jest wytwarzanie przez magnesy silnego pola magnetycznego, które w przypadku przetwarzania powoduje ich przyciąganie i przywieranie do elementów stalowych maszyn i urządzeń oraz do siebie nawzajem, komplikując operację *rozdrabniania* i *separacji*. Wszystkie te wyzwania wskazują na potrzebę opracowania nowej, zintegrowanej metody odzysku magnesów neodymowych z ZSEE, łączącej odpowiednie *etapy demontażu, rozdrabniania, demagnetyzacji, klasyfikacji granulometrycznej oraz różnych wariantów separacji fizycznej, w tym magnetycznej, grawitacyjnej, optycznej i elektrostatycznej*, co pozwoli uzyskać czysty koncentrat stopu NdFeB gotowy do dalszego przetwarzania oraz pozostałe wyselekcjonowane materiały w postaci aluminium, stali, tworzyw sztucznych i płyt obwodów drukowanych.

Niniejsza rozprawa doktorska stanowi odpowiedź na powyższe problemy poprzez opracowanie i weryfikację innowacyjnej technologii odzysku stopu metali ziem rzadkich z małogabarytowych zużytych sprzętów elektronicznych zawierających magnesy neodymowe takich jak dyski twarde, słuchawki, głośniki. W pracy wybrano jako materiał badawczy te pierwsze, ponieważ ich *rozdrabnianie*, ze względu na zastosowane materiały, jest najtrudniejsze i stanowi największe wyzwanie. Po opracowaniu technologii recyklingu HDD możliwe będzie rozpoczęcie prac nad technologią recyklingu słuchawek i głośników,

która będzie wariantem tej pierwszej. Opracowany ciąg technologiczny będzie miał więc charakter uniwersalny i będzie mógł być zaadaptowany do przetwarzania także innych małych ZSE o podobnej charakterystyce morfologicznej i materiałowej.

Opracowana w pacy technologia opiera się na mechanicznej dezintegracji HDD i separacji z nich poszczególnych komponentów wykorzystując wyłącznie procesy fizyczne. W ten sposób eliminuje się wszelkie końcowe procesy chemiczne typowe dla tradycyjnych hydrometalurgicznych lub pirometalurgicznych technik odzysku. W ramach badań opracowano zintegrowany układ operacji obejmujący m.in. *rozdrabnianie*, w specjalnie zaprojektowanym rozdrabniaczu nazywanym dezintegratorem, *termiczną demagnetyzację wyodrębnionych magnesów*, *wielostopniową klasyfikację ziarnową oraz separację magnetyczną, grawitacyjną i optyczną*. Takie podejście pozwala na uzyskanie sproszkowanego koncentratu stopu NdFeB, który po dalszym przetwarzaniu metalurgicznym można wykorzystać do produkcji nowych magnesów [7]. Wszystkie zasadnicze etapy procesu zostały przebadane w skali laboratoryjnej osiągając 4 poziom gotowości technologicznej (TRL 4). Dobrano kluczowe urządzenia dla docelowej linii przetwarzania HDD. Aby porównać wydajność mechanicznego recyklingu i jego wpływ na środowisko przyrodnicze oraz wykazać selektywność otrzymanych produktów separacji i poziom niezbędnych kosztów procesowych przeprowadzono dodatkowo badania recyklingu manualnego z wykorzystaniem wiertarko-wkrętarki oraz innych ręcznych narzędzi warsztatowych. Eksperymenty w tym zakresie obejmowały m.in. ocenę uzysku i czystości uzyskanych produktów, analizę energochłonności poszczególnych operacji technologicznych, pomiary emisji hałasu i zapylenia podczas recyklingu, a także estymację nakładów pracy i kosztów procesowych w odniesieniu do manualnego demontażu.

Rozprawa została podzielona na część teoretyczną i doświadczalną. W początkowych rozdziałach przedstawiono przegląd aktualnego stanu wiedzy w obszarze odzysku metali ziem rzadkich z odpadów oraz scharakteryzowano wybrane strumienie ZSEE ze szczególnym uwzględnieniem dysków twardych, analizując wyzwania technologiczne związane z ich recyklingiem. Następnie opisano założenia opracowanej technologii, zakres i metodykę badań eksperymentalnych z uwzględnieniem charakterystyki poszczególnych operacji technologicznych tj. *demontażu, rozdrabniania, demagnetyzacji, klasyfikacji i separacji*. W dalszych rozdziałach zaprezentowano wyniki badań eksperymentalnych oraz przeprowadzono kompleksową ocenę efektywności technologii z punktu widzenia technicznego, ekonomicznego i środowiskowego. Ostatni rozdział zawiera podsumowanie

pracy. Sformułowano w nim wnioski z przeprowadzonych badań oraz wskazano zalecenia i kierunki dalszych działań zmierzających do wdrożenia przemysłowego technologii.

## 2. Cel badawczy

Celem pracy było opracowanie i optymalizacja innowacyjnej technologii odzysku stopu metali ziem rzadkich i innych komponentów z dysków twardych. Założono zastosowanie fizycznych metod recyklingu, które podzielono na manualne i mechaniczne. W ten sposób wyeliminowane zostaną w początkowym etapie recyklingu metody chemiczne, które zazwyczaj w znaczący sposób oddziałują na środowisko przyrodnicze. Realizacja tego celu obejmuje eksperymentalną weryfikację wydajności recyklingu mechanicznego i ręcznego oraz selektywności odzyskanych produktów. Ponadto zawiera analizę kosztów procesowych i wpływu operacji manualnych i mechanicznych na środowisko przyrodnicze, badając zużycie energii, emisję hałasu i zapylenie. Ostatecznym zamiarem jest potwierdzenie, że opracowana technologia zapewnia wysoki odzysk i czystość stopu metali ziem rzadkich i innych wartościowych substancji przy niższych kosztach i obciążeniach ekologicznych, co uzasadni możliwość jej przemysłowego wdrożenia.

### 3. Hipotezy badawcze

Hipoteza 1: Mechaniczna *dezintegracja dysków twardych* i następująca po niej *klasyfikacja ziarnowa, separacja magnetyczna, grawitacyjna i optyczna* umożliwi odzyskanie zawartego w nich stopu neodymowego i innych komponentów niezanieczyszczonych innymi substancjami, co pozwoli na produkcję nowych magnesów o parametrach tożsamyh z magnesami wejściowymi bez konieczności stosowania metod recyklingu chemicznego.

Hipoteza 2: Recykling mechaniczny będzie wydajniejszy od manualnego, dlatego będzie wiązał się z niższymi kosztami procesowymi.

Hipoteza 3: Opracowana technologia odzysku okaże się skalowalna i możliwa do wdrożenia na skalę przemysłową – zostanie wykazane, że uzyskane wyniki badań dają się przełożyć na warunki przemysłowe, co potwierdzi zasadność realizacji doktoratu wdrożeniowego i przygotuje grunt pod praktyczne zastosowanie tej metody.

## 4. Analiza literatury na tle realizowanych badań

### 4.1. Charakterystyka dysków twardych oraz zawartych w nich metali

W latach 2011–2019 ilość ZSEE w UE wzrosła z 7,6 miliona ton do 11,2 miliona ton, co oznacza wzrost o 46,9%. W tym samym okresie całkowita ilość zebranych odpadów elektronicznych wzrosła z 3,0 milionów ton do 4,5 miliona ton, co stanowi wzrost o 47,6% [2]. Aby oszacować ilość urządzeń zawierających magnesy NdFeB, które w przyszłości zostaną wycofane z użytku, a tym samym masę magnesów neodymowych koniecznych do przetworzenia w przyszłości, przeanalizowano aktualną sprzedaż nowych urządzeń (tab. 4.1). Urządzenia te różnią się pod względem zastosowania, zawartości magnesów oraz całkowitej sprzedaży. Magnesy NdFeB występują w dyskach twardych, głośnikach, słuchawkach, generatorach turbin wiatrowych oraz silnikach pojazdów hybrydowych i elektrycznych [9–11]. Tab. 4.1 przedstawia całkowitą masę magnesów NdFeB sprzedawanych z danymi produktami, obliczoną na podstawie ilości wyprodukowanych sztuk i zawartości w nich magnesów.

**Tab. 4.1. Masa sprzedanych w danym roku sprzętów elektrycznych i elektronicznych wyposażonych w magnesy NdFeB oraz przeliczona całkowita masa zawartych w nich magnesów neodymowych**

| <b>Sprzęty elektryczne i elektroniczne zawierające magnesy NdFeB</b> | <b>Masa magnesów w sztuce sprzętu</b> | <b>Globalna sprzedaż</b>                  | <b>Całkowita masa magnesów przypadająca urządzeniom wyprodukowanym w danym roku [kg/%]</b> |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| dyski twarde komputerowe                                             | 10-20 g [1]                           | 316,3 in 2019 [12]                        | 4 744 500/ 9,0                                                                             |
| głośniki tel. kom.                                                   | 0,046-0,120 g [13]                    | 1 378,7 in 2020 [14]                      | 114 432/ 0,2                                                                               |
| głośniki laptopów                                                    | 1-2,4 g [15]                          | 167,0 in 2020 [16]                        | 283 900/ 0,5                                                                               |
| silniki klimatyzatorów                                               | -                                     | 5,91 in 2020 [17]                         | -                                                                                          |
| generatory turbin wiatrowych                                         | 400 kg/MW [1]                         | 93,0 GW in new installations in 2020 [18] | 37 200 000/ 70,9                                                                           |
| silniki pojazdów elektrycznych                                       | 2,1 kg [19]                           | 1,9 in 2021 [20]                          | 3 990 000/ 7,6                                                                             |
| silniki pojazdów hybrydowych                                         | 1,4 kg [19]                           | 3,5 in 2021 [20]                          | 4 900 000/ 9,3                                                                             |
| silniki hulajnóg elektrycznych                                       | 300-350 g [1]                         | 3,7 (only in UE) w 2020 [21]              | 1 202 500/ 2,3                                                                             |
|                                                                      |                                       | Sumarycznie                               | 52 435 332                                                                                 |



Dyski twarde należą do sprzętów elektronicznych, które zawierają w swoim składzie magnesy neodymowe. Zbudowane są z kilku komponentów, w skład których wchodzi części aluminiowe, stalowe, płytki drukowane, magnesy neodymowe oraz tworzywa sztuczne. Większość masy dysku stanowi jego obudowa, która składa się z dwóch części: głównej oraz pokrywy. Zazwyczaj jest ona wykonana ze stopu Al-Si. Dysk twardy zawiera również zespół talerzy, który składa się z talerzy ze środkowym dystansem i osłoną wrzeciona. Rozmiary talerzy różnią się w zależności od pojemności dysku i producenta, a ich liczba może wynosić od 1 do 4. Talerze są zbudowane z rdzenia aluminiowego pokrytego cienką warstwą stopu metalu zapewniającego właściwości magnetyczne. Stop ten zawiera Co, Ni, Fe i Zn [22]. HDD zawiera również płytę drukowaną, która jest przymocowana do dolnej części obudowy. Zawiera ona metale takie jak Al, Cu, Fe, Ni, Sn, Ti, Zn, Ce, Nd, Sb, Ta oraz metale szlachetne, takie jak Ag, Au, Pd [23]. HDD składa się również z mechanizmu pozycjonującego głowicę zapisującą (VCA), który jest zbudowany z magnesów neodymowych, stalowych elementów wsporczych oraz innych części mechanicznych. VCA zawiera metale takie jak Fe, Nd, Pr, Dy, Co [23]. Pod względem składu pierwiastkowego, dyski twarde składają się głównie z części metalowych oraz z metalowych i niemetalowych zespołów, takich jak PCB i części plastikowe.

HDD składają się z metali o różnych poziomach ryzyka podaży i zastępowalności, dlatego ich recykling jest ważny dla ochrony zasobów naturalnych i zrównoważonej produkcji. HDD złożony jest w około 83% (wagowo) z metali, a około 17% stanowią elementy niemetalowe, takie jak tworzywa sztuczne, i konglomeraty kompozytów i metali takie jak płyty obwodów drukowanych (PCB). Aluminium jest najczęściej występującym metalem w HDD i wykorzystywany jest do tworzenia obudowy.

Tab. 2 przedstawia zestawienie wybranych wskaźników charakteryzujących znaczenie metali występujących w dyskach twardych. Uwzględniono tu parametry istotne zarówno z punktu widzenia bezpieczeństwa surowcowego, jak i gospodarki o obiegu zamkniętym. Średnia zawartość poszczególnych metali w dyskach twardych, określono na podstawie analizy materiałowej. Wartość ta pozwala na określenie potencjalnej ilości odzyskiwanego surowca w procesie recyklingu. Relatywne ryzyko dostaw przedstawione w tabeli jest wskaźnikiem opracowanym przez Royal Society of Chemistry, który pozwala ocenić potencjalne trudności w pozyskiwaniu surowców w przyszłości. Wskaźnik ten uwzględnia obfitość pierwiastka w skorupie ziemskiej, wielkość i rozmieszczenie rezerw, koncentrację produkcji, możliwość substytucji, poziom recyklingu oraz stabilność polityczną regionów wydobywania. Wartości przyjmują zakres od 1 (bardzo niskie ryzyko) do 10 (bardzo wysokie

ryzyko). Drugim parametrem jest wskaźnik recyklingu, wyrażony w procentach, określający udział masowy odzyskiwanego metalu w stosunku do jego globalnego zużycia. Wskaźnik ten odzwierciedla poziom zamknięcia obiegu materiałowego i potencjał ponownego wykorzystania danego pierwiastka.

Trzecim wskaźnikiem przedstawionym w tabeli 4.2 jest potencjał wyczerpywania zasobów nieodnawialnych (ADP, Abiotic Depletion Potential), wyrażony w jednostkach równoważnika antymonowego (kg Sb eq/kg). Parametr ten opisuje stopień wpływu konsumpcji surowca na wyczerpywanie jego globalnych zasobów naturalnych. Wyższe wartości ADP oznaczają większy potencjał szybkiego wyczerpania zasobów.

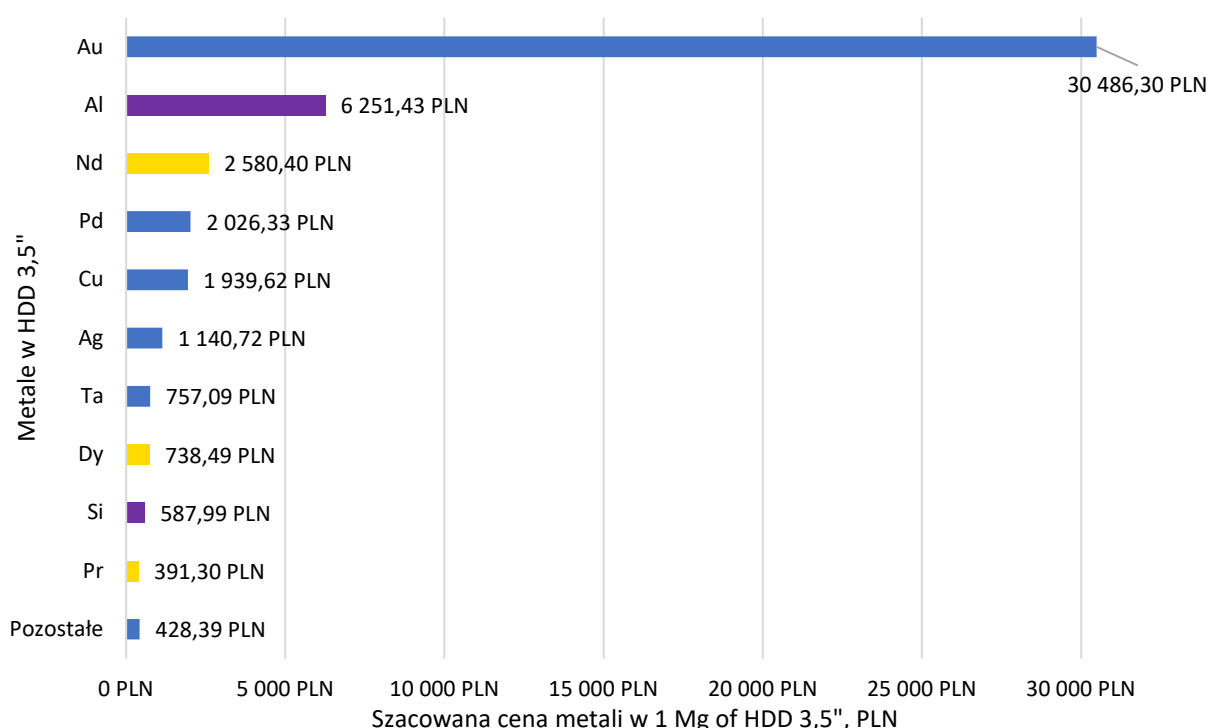
Dodatkowo w tab. 4.2. uwzględniono zastępowalność, czyli możliwość wykorzystania innych surowców jako substytutów danego metalu w zastosowaniach technologicznych. Niska zastępowalność oznacza większą strategiczną rolę pierwiastka.

**Tab. 4.2 Szacunkowa zawartość metali w dyskach twardych oraz ich ryzyko podaży i zastępowalność [2,22–25].**

| <b>Metal</b> | <b>Śrzednia zawartość metalu w HDD, %</b> | <b>Relatywne ryzyko dostaw*</b> | <b>Wskaźnik recyklingu, %</b> | <b>ADP, kg Sb eq/kg</b> | <b>Zastępowalność</b> |
|--------------|-------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Al           | 64,0                                      | 4,8                             | >30                           | 2.5E-08                 | Średnia               |
| Si           | 8,9                                       | -                               | -                             | 1.4E-11                 | -                     |
| Fe           | 3,2                                       | 5,2                             | >30                           | 5.24E-8                 | Średnia               |
| Cu           | 5,4                                       | 4,3                             | >30                           | 2.1E-02                 | Niska                 |
| Ni           | 0,18                                      | 6,2                             | >30                           | 8.1E-04                 | Wysoka                |
| Sn           | 0,17                                      | 6,7                             | >30                           | 8.1E-02                 | -                     |
| Ti           | 0,04                                      | 4,8                             | >30                           | 2.79E-8                 | Średnia               |
| Zn           | 0,03                                      | 4,8                             | >30                           | 2.8E-03                 | Niska                 |
| Ce           | 0,04                                      | 9,5                             | <10                           | 1.5E-05                 | Wysoka                |
| Nd           | 0,73                                      | 9,5                             | <10                           | 3.1E-05                 | Wysoka                |
| Pr           | 0,11                                      | 9,5                             | <10                           | 1.4E-04                 | Wysoka                |
| Dy           | 0,08                                      | 9,5                             | <10                           | 7.0E-05                 | Wysoka                |
| Co           | 0,07                                      | 7,6                             | >30                           | 1.57E-5                 | Średnia               |
| Sb           | 0,01                                      | 9,0                             | <10                           | 1.0                     | Średnia               |
| Ta           | 0,06                                      | 7,1                             | <10                           | 4.06E-5                 | Średnia               |
| Ag           | 0,0234                                    | 6,2                             | >30                           | 8.6E+00                 | Niska                 |
| Au           | 0,0071                                    | 5,7                             | >30                           | 1.4E+03                 | -                     |
| Pd           | 0,0015                                    | 7,6                             | >30                           | 9.7E+02                 | Wysoka                |
| Sum          | 83,0                                      | -                               | -                             | -                       | -                     |

\* Relatywne ryzyko dostaw skala od 1 (bardzo niskie ryzyko) do 10 (bardzo wysokie ryzyko).

Recykling dysków twardych (HDD) może przynieść korzyści finansowe firmie zajmującej się ich przetwarzaniem. Na podstawie obecnych cen metali oraz wiedzy o przeciętnej zawartości metali w HDD oszacowano, że jedna tona odpadów HDD zawiera metale o łącznej wartości 13 038,03 USD (według średniego kursu USD/PLN z dnia 19 września 2025 r. – 3,63 PLN/USD – odpowiada to 47 323,06 PLN). Wartość poszczególnych metali przedstawiono na rys. 4.1. Kolor niebieski wskazuje metale znajdujące się w płytce drukowanej (PCB), kolor fioletowy wskazuje metale znajdujące się w obudowie, a kolor żółty wskazuje metale znajdujące się w magnesie neodymowym. Złoto (Au) ma najwyższą wartość mimo, że stanowi bardzo mały procent całości.



**Rys. 4.1. Szacunkowa cena metali w dyskach twardych (ceny z 19.09.2025; Ag, Au, Cu, Sn; Si, Fe, Ti, Zn, Ce, Nd, Pr, Dy, Sb, Ta [26–28])**

W tab. 4.3. przedstawiono dane dotyczące masy zużytych dysków twardych 3,5" (HDD), pozyskanych przez trzy przedsiębiorstwa zlokalizowane w województwie śląskim, zajmujące się zbieraniem zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (ZSEE), a także szacunkowe wartości ekonomiczne odzyskanych z nich metali, głównie neodymu (Nd), dysprozu (Dy) oraz prazeodymu (Pr). Przeprowadzona analiza ekonomiczna procesu odzysku metali ziem rzadkich (REE) z dysków HDD typu 3,5" wskazuje na istotny potencjał finansowy tej technologii. W roku 2024 masa zebranych dysków twardych w przeliczeniu na 1 mln mieszkańców Polski południowej wynosiła 13,6 t, co po przeliczeniu dla całej populacji Polski odpowiadało masie 495,5 t. Przy założeniu, że średnia zawartość stopu neodymowego

w dyskach HDD wynosi około 1%, uzyskano roczną masę stopu na poziomie 125,2 kg na 1 mln mieszkańców. W konsekwencji, roczne ilości poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich wynosiły odpowiednio: 99,3 kg Nd, 15,0 kg Pr oraz 10,9 kg Dy na 1 mln mieszkańców. Przyjmując ceny rynkowe tych pierwiastków i kurs USD w dniu 19.09.2025 oszacowano, że wartość odzyskanych REE z dysków HDD w przeliczeniu na 1 mln mieszkańców Polski południowej wynosiła 47 tys. zł.

**Tab. 4.3. Ilość dysków twardych 3,5'' zebranych w 2024 roku oraz dane finansowe dotyczące odzysku metali ziem rzadkich (dane uzyskane z trzech przedsiębiorstw zlokalizowanych w regionie śląskim zajmujących się zbiórką ZSEE; ceny metali na podstawie [26–28]).**

| Masa HDD zebranych w przeliczeniu na 1 milion mieszkańców południowej Polski w 2024 | Masa Nd, Pr i Dy w HDD w przeliczeniu na 1 milion mieszkańców południowej Polski | Średnia zawartość Nd, Pr i Dy w HDD w przeliczeniu na 1 milion mieszkańców południowej Polski |      |      |        |       | Szacunkowa wartość metali w HDD w przeliczeniu na 1 Mg HDD | Szacunkowa wartość metali w HDD zebranych południowej Polsce w 2024 roku |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|--------|-------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| t/rok                                                                               | kg/rok                                                                           | kg/rok                                                                                        |      |      |        |       | zł/1 Mg                                                    | zł/rok                                                                   |
| 13,6                                                                                | 152,0                                                                            | Nd                                                                                            | Pr   | Dy   | Al     | Fe    | 47 328,06                                                  | 643 600,80                                                               |
|                                                                                     |                                                                                  | 99,3                                                                                          | 15,0 | 10,9 | 8704,0 | 435,2 |                                                            |                                                                          |

Informacje uzyskane z Ministerstwa Klimatu i Środowiska wskazują, że w Polsce działa 101 firm posiadających licencje na przetwarzanie odpadów zawierających HDD w celu przygotowania ich do dalszego recyklingu [29]. Firmy te znajdują się głównie na peryferiach miast. Ich działalność ogranicza się do selektywnej zbiórki HDD od osób prywatnych i firm, przy czym nie są prowadzone żadne prace nad ich recyklingiem.

#### 4.2. Przegląd technologii recyklingu HDD

W pracy [30] przedstawiono zautomatyzowaną linię przetwarzania HDD, której celem jest odzysk magnezów NdFeB. Opracowano pilotażową linię produkcyjną, która umożliwia szybkie i efektywne wydobycie tych magnezów z HDD, przy jednoczesnym niszczeniu danych zgodnie z przepisami RODO. Proces przetwarzania zaczyna się od skanowania magnetycznego i optycznego HDD, prowadzonego w celu zlokalizowania magnezów NdFeB. Następnie mechanizm samoczynnie manipuluje dyskiem, przecina narożnik z magnesami, a pozostałą część HDD, bez magnezów, kieruje się do dezintegratora. Rozdrobniony materiał może być traktowany jako odpad lub skierowany do rozdziału w celu odzysku pozostałych metali. Magnez NdFeB są ręcznie wymontowywane z odciętego narożnika HDD. Słabą stroną rozwiązania przedstawionego w tej publikacji jest konieczność zastosowania dodatkowych urządzeń (skanerów magnetycznych i optycznych), które wymagają

dodatkowych kosztów inwestycyjnych i konieczność pracy manualnej przy wymontowywaniu magnesów.

W artykule autorstwa Frost i in. [31] zawarto analizę wpływu środowiskowego metody odzyskiwania magnesów NdFeB z HDD i ich ponownego wykorzystania. W przeprowadzonych badaniach oceniane są potencjalne korzyści środowiskowe płynące z recyklingu. Zidentyfikowane są również kluczowe elementy procesu, które wpływają na obciążenie środowiskowe. Do *rozdrabniania* kierowane są HDD po zakończeniu ich użytkowania. Przed *rozdrabnianiem*, odbywa się manualny demontaż magnesów NdFeB. Pozostałe części HDD kierowane są do *rozdrabniania* w dezintegratorze, w którym rozdrabniane są HDD na mniejsze części, co umożliwia dalszy odzysk metali. Wadą metody jest zastosowanie mało wydajnych, w porównaniu do *automatycznego rozdrabniania*, manualnych metod wydzielenia magnesów NdFeB. Dodatkowo prace manualne stwarzają zagrożenie bezpieczeństwa pracowników. Efektywność prac manualnych jest uzależniona od umiejętności i doświadczenia pracowników.

W pracy Talens Peiró i in. [32] oszacowano opłacalność niedestrukcyjnego odzysku (demontażu) magnesów NdFeB oraz płyt obwodów drukowanych (PCB) z HDD. Wykazano opłacalność takiego podejścia. Oszacowano, że całkowity koszt odzyskania PCB oraz magnesów NdFeB wynosi 0,39 € (1,69 PLN, kurs NBP z 15.03.2025 r.), podczas gdy wartość złota, srebra i palladu w samej PCB wynosi 0,85 € (3,69 PLN, kurs NBP z 15.03.2025 r.). Wady rozwiązania pokazanego w tej publikacji są takie same jak w przypadku pozycji [31].

Peeters i in. [33] przedstawili analizę potencjału recyklingu HDD za pomocą pięciu różnych scenariuszy. Analizę tę przeprowadzono na przykładzie Belgii, ze szczególnym uwzględnieniem odzysku neodymu z magnesów znajdujących się w HDD. Przedstawiono również prognozę ilości HDD, które trafią do recyklingu w przyszłości. Oceniono opłacalność ekonomiczną i korzyści środowiskowe wynikające z różnych scenariuszy przetwarzania odpadów elektronicznych. Rozpatrywanymi w pracy scenariuszami są:

1. *rozdrabnianie* całych HDD, następnie *separacja* uzyskanych drobin,
2. ręczny demontaż niedestrukcyjny PCB i przekazanie pozostałości do scenariusza 1,
3. ręczny demontaż niedestrukcyjny HDD,
4. zautomatyzowane *odcięcie* narożnika zawierającego magnesy NdFeB oraz przekazanie pozostałości do scenariusza 1,
5. *ręczny demontaż* PCB i przekazanie do scenariusza 4.

Dla porównania tych scenariuszy w artykule [33] przedstawiono uzysk poszczególnych produktów oraz potencjalny zysk z ich sprzedaży. Wykazano, że dla HDD 3,5” najkorzystniejszy jest scenariusz 3, a dla HDD 2,5” scenariusz 2. Wady rozwiązań opartych o pracę manualną opisano wcześniej. Wadą rozwiązania opartego o *rozdrabnianie* HDD w całości (scenariusz 1) jest brak możliwości odzysku magnesów NdFeB.

W artykule [34] przedstawiono metody odzysku REE z HDD po zakończeniu ich użytkowania. Autorzy skupili się szczególnie na odzyskiwaniu neodymu (Nd) z magnesów NdFeB. Badania przedstawione w artykule obejmują zarówno procesy fizyczne, jak i metalurgiczne, w celu przekształcenia tych magnesów w surowce, które mogą być ponownie wykorzystane w produkcji nowych magnesów lub w innych zastosowaniach. Opisane zostały procesy *rozdrabniania*, *demagnetyzacji* oraz zaawansowane techniki metalurgiczne, takie jak *przetwarzanie hydrometalurgiczne i pirometalurgiczne*, prowadzone w celu skutecznego odzyskania REE. W artykule opisano zastosowanie dwóch typów dezintegratorów: drobnoziarnistego Untha RS 30 oraz gruboziarnistego Untha RS 40. W drobnoziarnistym dezintegratorze wykorzystywane są stalowe sita o rozmiarze otworów 30 mm, które skutecznie zatrzymują cząstki magnetyczne, podczas gdy materiał niemagnetyczny przechodzi przez sito. Cząstki magnesów zdejmowane są manualnie z sita i kierowane do kolejnych procesów przetwarzania. Trzeba zauważyć, że znacząca część magnesów neodymowych pozostaje w dezintegratorze, ponieważ zastosowano w nim komponenty z materiałów ferromagnetycznych. W przypadku dezintegratora gruboziarnistego, rozdrobnione magnesy NdFeB są ręcznie zbierane z rozdrobnionego materiału. Pewna ilość magnesów zatrzymywana się w komorze urządzenia, skąd również ściąga się ją manualnie. Pozostały materiał po wydzieleniu magnesów NdFeB traktowany jest jako złom metalowy i może być skierowany do dalszych procesów, w celu wydzielenia metali bazowych takich jak: aluminium, miedź czy stal. Słabą stroną rozwiązania przedstawionego w artykule jest opisany sposób gromadzenia rozdrobnionych magnesów NdFeB, których usunięcie z elementów roboczych dezintegratora jest czasochłonne i niebezpieczne ze względu na ostre krawędzie noży i wałów.

W publikacjach [35] i [36] opisano ciąg procesów umożliwiających odzysk metali zawartych w ZSE\_NdFeB. Przedstawiono w nich procesy takie jak: *dezintegracja*, *separacja magnetyczna*, *mielenie*, *elektroliza*, *ługowanie* oraz *wytrącanie*. Do separacji magnetycznej kierowane były ziarna rozdrobnionych ZSE-NdFeB (na przykładzie telefonów komórkowych) o uziarnieniu < 1 mm. W ten sposób uzyskano frakcję magnetyczną i niemagnetyczną. Frakcja magnetyczna zawiera cząstki stali oraz magnesów NdFeB. Frakcja niemagnetyczna

zawiera metale takie jak: cyna, miedź, złoto, pallad oraz srebro. Wadą przedstawionej metody jest fakt, że frakcja magnetyczna zawiera oprócz magnesów NdFeB również stal. Częstki stali po przejściu przez separator magnetyczny mogą zostać namagnesowane co utrudni ich oddzielenie od magnesów NdFeB.

W pracy [22] przedstawiono inny sposób rozdziału materiału po dezintegracji HDD za pomocą młyna łańcuchowego. Rozdrobniony w młynie materiał kierowany jest do pierwszego etapu separacji magnetycznej, w którym z nadawy wydzielane są fragmenty stalowej obudowy oraz stalowych płytek, do których przylegają magnesy. W dalszej kolejności materiał jest przesiewany na sicie o oczku 10 mm. Produkt dolny o uziarnieniu < 10 mm przechodzi przez drugi i trzeci etap separacji odpowiednio w separatorach magnetycznym i prądów wirowych. Produkt magnetyczny uzyskany w drugim etapie separacji obejmuje głównie stalowe płytki z osadzonymi magnesami, same magnesy NdFeB oraz inne elementy stalowe. Natomiast produkt niemagnetyczny kierowany jest do kolejnego separatora magnetycznego o wyższym polu magnetycznym, w którym wydzielane są magnetyczne pozostałości silnika, talerzy magnetycznych oraz układu napędu głowicy zapisującej. Kolejnym trzecim etapem jest separacja za pomocą prądów wirowych, w której frakcja podatna, głównie cząstki aluminiowej obudowy oddzielane są od pozostałego materiału m. in. tworzyw sztucznych. Produkt górny klasyfikacji o uziarnieniu >10 mm, kierowany jest do czwartego etapu separacji magnetycznej, w którym wydzielają się cząstki aluminium od pozostałych niedostatecznie rozdrobnionych podzespołów.

W artykule [37] opisano efekty *mielenia strumieniowego* (JM – ang. Jet Milling – *mielenie strumieniowe*) magnesów Nd-Fe-B, po wstępnym przetworzeniu za pomocą dekrepitacji wodorowej (HD – ang. hydrogen decrepitation), która jest procesem fizykochemicznym polegającym na wprowadzaniu wodoru do struktury stopu neodymowo-żelazowo-borowego. Wodór wnika w sieć krystaliczną fazy Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B i powoduje jej rozszerzenie objętościowe oraz powstawanie naprężeń wewnętrznych. Efektem tego zjawiska jest samoistne spękanie materiału na drobniejsze cząstki, co ułatwia jego dalsze *rozdrabnianie* mechaniczne. Proces *mielenia* prowadzi do uzyskania jednorodnego pod względem wielkości cząstek materiału, co jest kluczowe dla osiągnięcia wysokiej jakości proszków magnetycznych. Średnia wielkość ziaren uzyskanych po *mieleniu strumieniowym* wynosiła 2,3 μm. W artykule autorzy nie podają szczegółowych informacji dotyczących czasu *mielenia* ani zużycia energii czy mocy młyna strumieniowego. Skupiają się głównie na opisie efektywności procesu oraz uzyskanych wynikach w kontekście rozkładu wielkości cząstek i jakości proszku. Wspominają, że dzięki zastosowaniu *dekrepitacji wodorowej* czas *mielenia*

jest krótszy w porównaniu do konwencjonalnych metod, ale nie precyzują dokładnych wartości czasu *mielenia* czy związanych z nim parametrów energetycznych. Wadą przedstawionego w artykule rozwiązania jest konieczność wstępnego rozdrobnienia materiału przy pomocy dekrepitacji wodorowej, która jest procesem energochłonnym, ponieważ do jego zastosowania konieczne jest wysokie ciśnienie i temperatura.

W artykule Shdiara i Konomi [38] przedstawiono *mielenie jonowe* magnezów NdFeB, które polega na bombardowaniu powierzchni próbki wiązką jonów. Usuwiają one kolejno cząsteczki materiału z powierzchni magnezu. Proces *mielenia płaskiego*, o którym mowa w artykule, polega na bombardowaniu powierzchni próbki jonami argonu (Ar). Proces ten różni się od podstawowego innym kątem padania wiązki jonowej oraz sposobem jego prowadzenia. W artykule nie podano informacji dotyczących uziarnienia materiału po procesie *hybrydowego mielenia jonowego*. Opis wyników koncentruje się na analizie zdjęć powierzchni cząstek po *mieleniu*. Uzyskano gładkie i równomierne ziarna magnezów NdFeB, co jest widoczne na załączonych w publikacji zdjęciach mikroskopowych (FE-SEM). *Mielenie jonowe* jest procesem generującym większe koszty ze względu na wymaganie specjalistycznego środowiska (próżni) oraz gazów technicznych.

W kolejnym artykule [39] przedstawiono wyniki zastosowania wysokoenergetycznego *mielenia kulowego* do produkcji proszków magnetycznych ze stopów NdFeB. Przed *mieleniem* ziarna materiału zostały wstępnie skruszone w stalowym młódcie, a następnie *rozdrabniane* w młynku do kawy wyposażonym w stalowe płytki, aby uzyskać proszek o uziarnieniu mniejszym od 0,2 mm. *Mielenie* odbywało się w młynku Spex 8000 wyposażonym, w stalowy pojemnik oraz stalowe kulki mielące o średnicy 10 mm. Proces ten był przeprowadzany w atmosferze azotu o wysokiej czystości, aby uniknąć oksydacji proszku. *Mielenie* trwało od kilku minut do 2700 minut, co pozwoliło na zbadanie wpływu czasu *mielenia* na właściwości magnetyczne i rozmiar ziaren. Ziarna proszku po *mieleniu* miały rozmiary od 12,5 do 0,3-1  $\mu\text{m}$ , w zależności od czasu mielenia. Optymalne uziarnienie, uzyskano po 90 minutach mielenia, kiedy cząstki miały rozmiar 0,5-4  $\mu\text{m}$ . Stwierdzono, że koercyjność proszków wzrastała wraz z czasem mielenia, osiągając maksimum po około 90 minutach, a następnie spadała przy dalszym mieleniu z powodu utleniania cząstek. Koercyjność proszków magnetycznych jest to natężenie pola magnetycznego o przeciwnym zwrocie, które należy przyłożyć, aby całkowicie rozmagnesować uprzednio namagnesowany proszek, a jej wartość stanowi miarę odporności materiału na rozmagnesowanie.



### 4.3. Omówienie procesów inżynierii mineralnej stosowanych w pracy doktorskiej do recyklingu ZSE\_NdFeB

#### 4.3.1. Rozdrabnianie

Jednymi z podstawowych maszyn do rozdrabniania ZSE są dezintegratory (rozdrabniacze). Są to urządzenia działające na zasadzie obracających się przeciwsośnie par wałów tnących w komorze roboczej. Standardowe dezintegratory wyposażone w elementy ferromagnetyczne zawodzą przy rozdrabnianiu ZSE\_NdFeB. Magnesy trwałe mogą przywierać do stalowych części urządzenia powodując zatory i konieczność przerw na czyszczenie. Główne elementy dezintegratorów to dwa równoległe wały obracające się w przeciwnych kierunkach, osadzone wewnątrz stalowej obudowy (korpusu). Na każdym wale zamontowany jest szereg noży tnących w kształcie dysków, przedzielonych specjalnymi dystansami.

Proces *rozdrabniania* w dezintegratorach opiera się na zjawisku cięcia, ścinania i rozrywania materiału pomiędzy dwoma wałami lub ich krotności. Po wprowadzeniu nadawy w postaci HDD do komory roboczej, obracające się ostrza wałów tnących zaczynają stykać się z wsadem powodując jego przemieszczenie w komorze. HDD jest następnie dociskany przez przeciwbieżne wały. Powoduje to wgłębienie ostrzy w HDD, co prowadzi do stopniowego pęknięcia obudowy HDD oraz rozcinania pozostałych komponentów. Dominującym mechanizmem jest tutaj siła ścinająca. Ostrza wywierają naprężenia przekraczające wytrzymałość na ścinanie komponentów, z których wykonane są elementy dysku, powodując ich rozdzielenie. W miarę obrotu wałów kolejne sekcje materiału są odrywane i odcinane, a powstające fragmenty przemieszczają się w dół, ku wylotowi maszyny. Specjalne elementy czyszczące (tzw. grzebień) zapobiegają owijaniu się długich kawałków wokół wałów. Gdy rozdrobnione fragmenty osiągną rozmiar umożliwiające przejście pomiędzy wałami, są wyrzucane grawitacyjnie z komory na zewnątrz dezintegratora. W efekcie dezintegratory rozdrabniają cały umieszczony w komorze roboczej materiał na mniejsze części, uwalniając od siebie poszczególne materiały, co umożliwia dalsze operacje przeróbcze. Powszechnie znane dezintegratory nie są przystosowane do sprawnego *rozdrabniania* ZSE\_NdFeB ponieważ następuje przyleganie cząstek magnetycznych do ferromagnetycznych podzespołów rozdrabniających.

#### 4.3.2. *Separacja magnetyczna*

Magnetyzm to zjawisko fizyczne, które jest przejawem oddziaływania magnetycznego między cząstkami materii. Występuje na poziomie atomowym i jest wynikiem ruchu elektronów. Podstawowy podział materiałów ze względu na podatność magnetyczną [40]:

- materiały diamagnetyczne mają wszystkie elektrony sparowane i nie mają stałego momentu magnetycznego. Są one odpychane przez zewnętrzne pole magnetyczne. Podatność magnetyczna diamagnetyków jest ujemna;
- materiały paramagnetyczne mają niesparowane elektrony i momenty magnetyczne, które wyrównują się z zewnętrznym polem magnetycznym, wzmacniając je;
- materiały ferromagnetyczne mają trwałe momenty magnetyczne, które mogą być wyrównane nawet bez zewnętrznego pola magnetycznego, co prowadzi do powstania stałych magnesów.

Istnieją wartości graniczne podatności magnetycznej, które rozgraniczają materiały na diamagnetyki, paramagnetyki i ferromagnetyki, choć nie są one ściśle określone przez jednoznaczne liczby. Zasadniczo, klasyfikacja odbywa się na podstawie charakterystycznych cech tych materiałów oraz typowych wartości ich podatności magnetycznej[40]:

- diamagnetyki mają ujemną podatność magnetyczną. Typowe wartości podatności magnetycznej są w zakresie od  $-10^{-6}$  do  $10^{-5}$  cm<sup>3</sup>/mol. Przykłady: krzem (Si), miedź (Cu), srebro (Ag), złoto (Au), cynk (Zn).
- paramagnetyki mają dodatnią podatność magnetyczną, ale bardzo małą. Typowe wartości podatności magnetycznej są w zakresie od  $+10^{-6}$  do  $+10^{-3}$  cm<sup>3</sup>/mol. Przykłady: aluminium (Al), tytan (Ti), cer (Ce), neodym (Nd), prazeodym (Pr), dysproz (Dy), tantal (Ta), pallad (Pd).
- ferromagnetyki mają bardzo dużą dodatnią podatność magnetyczną. Wartości podatności magnetycznej są wyższe niż  $+10^{-3}$  cm<sup>3</sup>/mol i mogą być rzędu od  $+10^{-3}$  do  $+10^3$  cm<sup>3</sup>/mol i wyżej. Przykłady: żelazo (Fe), nikiel (Ni), kobalt (Co).

Magnetyzm można mierzyć na kilka sposobów, w zależności od rodzaju badanej próbki i dokładności pomiaru. Najczęściej wykorzystywanymi metodami i urządzeniami pomiarowymi są [41]:

- magnetometr wykorzystujący efekt Halla,

- metoda Faradaya: Polega na mierzeniu siły działającej na próbkę umieszczoną w niejednorodnym polu magnetycznym. Wykorzystuje wagę magnetyczną do dokładnego pomiaru podatności magnetycznej,
- metoda Gouy'a: Podobna do metody Faradaya, mierzy zmianę siły działającej na próbkę umieszczoną w pionowym polu magnetycznym,
- metoda VSM (Vibrating Sample Magnetometer): Próbkę jest wprowadzana w wibracje w obecności pola magnetycznego, a indukowane zmiany pola magnetycznego są mierzone za pomocą cewek indukcyjnych.

Separacja magnetyczna została wytypowana ze względu na możliwość rozdzielenia mieszanin ziaren o różnych właściwościach magnetycznych. W tab. 4.4. zawarte zostały dane o podatności magnetycznej metali zawartych w HDD.

**Tab. 4.4. Podatność magnetyczna poszczególnych metali występujących w HDD [42].**

| Lp. | Metal | Podatność magnetyczna, $\text{cm}^3/\text{mol}$ | Lp. | Metal | Podatność magnetyczna, $\text{cm}^3/\text{mol}$ |
|-----|-------|-------------------------------------------------|-----|-------|-------------------------------------------------|
| 1.  | Al    | $+16,5 \times 10^{-6}$<br>(paramagnetyk)        | 10. | Nd    | $+1.05 \times 10^{-3}$<br>(paramagnetyk)        |
| 2.  | Si    | $-4,4 \times 10^{-6}$<br>(diamagnetyk)          | 11. | Pr    | $+7.99 \times 10^{-4}$<br>(paramagnetyk)        |
| 3.  | Fe    | $+1,2 \times 10^{-2}$<br>(ferromagnetyk)        | 12. | Dy    | $+1.36 \times 10^{-2}$<br>(paramagnetyk)        |
| 4.  | Cu    | $-5,46 \times 10^{-6}$<br>(diamagnetyk)         | 13. | Co    | $+1.44 \times 10^{-2}$<br>(ferromagnetyk)       |
| 5.  | Ni    | $+6.8 \times 10^{-3}$<br>(ferromagnetyk)        | 14. | Sb    | $-0.19 \times 10^{-6}$<br>(diamagnetyk)         |
| 6.  | Sn    | $-1.1 \times 10^{-6}$<br>(diamagnetyk)          | 15. | Ta    | $+1.7 \times 10^{-6}$<br>(paramagnetyk)         |
| 7.  | Ti    | $+1.8 \times 10^{-4}$<br>(paramagnetyk)         | 16. | Ag    | $-2.6 \times 10^{-6}$<br>(diamagnetyk)          |
| 8.  | Zn    | $-0.17 \times 10^{-6}$<br>(diamagnetyk)         | 17. | Au    | $-3.5 \times 10^{-6}$<br>(diamagnetyk)          |
| 9.  | Ce    | $+1.6 \times 10^{-4}$<br>(paramagnetyk)         | 18. | Pd    | $+5.8 \times 10^{-4}$<br>(paramagnetyk)         |

Efektywność separacji magnetycznej zależy od [43]:

- siły pola magnetycznego,
- stopnia rozluźnienia warstwy materiału podawanej do separatora,
- podatności magnetycznej materiału,
- wielkości ziaren,

- oporu stawianego przez ziarna (siły grawitacyjne i tarcia).

Klasyczne separatory tego typu różnią się konstrukcją oraz medium, w którym odbywa się *separacja* (separatory suche i mokre), jednak zasada działania oparta na zastosowaniu magnesu jest identyczna. Stosuje się między innymi koła magnetyczne, magnesy wiszące, magnetyczne bębny obrotowe czy płaskie magnesy [44].

#### 4.3.3. *Mielenie*

*Mielenie* jest operacją jednostkową stosowaną w inżynierii mineralnej w celu zmniejszenia rozmiaru cząstek materiału poprzez działanie na nie siłami mechanicznymi. Proces ten umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia rozdrobnienia, niezbędnego do uwolnienia poszczególnych faz mineralnych lub komponentów materiałowych, a także do przygotowania proszków o określonych parametrach technologicznych. Mechanizm mielenia polega na przekazywaniu energii kinetycznej medium mielącego (kul, wałków, elementów wibracyjnych) do mielonego materiału, co powoduje jego kruszenie, ścieranie oraz uderzanie [44].

Efektywność *mielenia* opisywana jest poprzez wskaźniki uziarnienia (np.  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ), a także poprzez stopień rozdrobnienia i jednorodność uzyskanego produktu. W zależności od zastosowanego młyna dominującymi mechanizmami rozdrabniania mogą być: ścinanie, tarcie, uderzenia lub ściskanie [44]. W przypadku materiałów kruchych, takich jak stop NdFeB, decydującą rolę odgrywa podatność na pękanie pod wpływem uderzeń, co pozwala na stosunkowo szybkie uzyskanie proszków drobnoziarnistych [38].

W literaturze przedmiotu *mielenie* klasyfikuje się jako proces wysokoenergetyczny, w którym istotne znaczenie mają parametry pracy młyna: prędkość obrotowa, czas *mielenia*, stosunek masy mielników do masy wsadu oraz warunki prowadzenia procesu (na sucho lub na mokro). Dobór tych parametrów wpływa na efektywność rozdrabniania, a także na właściwości fizykochemiczne otrzymanego proszku w tym jego reaktywność powierzchniową, podatność do dalszych procesów technologicznych oraz stabilność fazową [39].

#### 4.3.4. *Klasyfikacja granulometryczna*

*Klasyfikacja granulometryczna* jest operacją jednostkową polegającą na rozdzielaniu mieszaniny ziaren na klasy ziarnowe w zależności od ich wielkości. Proces ten umożliwia uzyskanie materiałów o ściśle określonym uziarnieniu, co ma istotne znaczenie zarówno w dalszych etapach przeróbki, jak i w ocenie jakości produktów [45]. *Klasyfikacja* stanowi

niezbędne uzupełnienie procesów rozdrabniania i mielenia, ponieważ pozwala na kontrolę stopnia rozdrobnienia materiału oraz selektywne kierowanie poszczególnych klas ziarnowych do odpowiednich procesów separacyjnych.

Do podstawowych metod *klasyfikacji* zalicza się przesiewanie na sitach, klasyfikację powietrzną oraz hydrauliczną. W klasyfikacji sitowej kryterium podziału stanowi rozmiar oczek sita, przez które przechodzą drobniejsze cząstki, podczas gdy ziarna grubsze zatrzymywane są na sicie. W przypadku klasyfikatorów powietrznych i hydraulicznych podział odbywa się w ośrodku gazowym lub ciekłym, a decydującą rolę odgrywa prędkość opadania ziaren zależna od ich wielkości i gęstości [45].

Efektywność *klasyfikacji* opisuje się za pomocą krzywych przesiewania, ich punktu przecięcia ( $d_{50}$ ) oraz sprawności przesiewania [46]. Parametry te pozwalają ocenić selektywność procesu i porównać skuteczność różnych urządzeń. W praktyce inżynierii mineralnej klasyfikacja granulometryczna pełni podwójną funkcję: kontrolną – umożliwiającą ocenę jakości produktu mielenia – oraz technologiczną, polegającą na przygotowaniu odpowiednich klas ziarnowych do dalszych procesów separacji.

#### 4.3.5. *Separacja grawitacyjna*

*Separacja grawitacyjna* jest procesem wzbogacania opartym na różnicach gęstości właściwej ziaren, wykorzystywanych do ich rozdziału w ośrodku ciekłym lub gazowym. W wyniku działania pola grawitacyjnego bądź sił odśrodkowych, cząstki cięższe i o większych wymiarach opadają szybciej, natomiast cząstki lżejsze i drobniejsze pozostają dłużej w zawieszynie [47,48].

Ruch ziaren w ośrodku opisuje się przy pomocy zależności wynikających z prawa Stokesa dla ziaren drobnych oraz prawa Newtona dla ziaren większych. Prędkość opadania cząstki jest proporcjonalna do kwadratu jej średnicy oraz różnicy gęstości między cząstką a ośrodkiem. Na tej podstawie oblicza się warunki, w których ziarna o określonej wielkości i gęstości mogą być skutecznie rozdzielane.

Efektywność procesu określają m.in. imperfekcja (I) oraz rozproszenie prawdopodobne (Ep). Parametrami technologicznymi decydującymi o jakości rozdziału są: wielkość ziaren, stopień ich uwolnienia, różnica gęstości pomiędzy cząstkami nadawy oraz parametry pracy urządzeń, takie jak prędkość przepływu medium, intensywność pulsacji czy kąt nachylenia powierzchni roboczej [47].

Do klasycznych urządzeń wykorzystujących *separację grawitacyjną* należą stoły koncentracyjne, osadzarki pulsacyjne, separatory strumieniowo-zwojowe oraz separatory

powietrzne. Metoda ta jest powszechnie stosowana w przeróbce kopalin, a także w recyklingu, gdzie umożliwia skuteczny rozdział metali od materiałów lekkich. Jej głównymi zaletami są niskie koszty energetyczne i możliwość uzyskania wysokiej jakości koncentratów, a ograniczeniem – obniżona sprawność rozdziału dla ziaren bardzo drobnych.

#### 4.3.6. *Separacja optyczna*

*Separacja optyczna* stanowi zaawansowaną technologię wykorzystującą systemy wizyjne RGB oraz algorytmy sztucznej inteligencji do automatycznego rozpoznawania i rozdziału materiałów na podstawie ich cech wizualnych. Separatory optyczne RGB wykorzystują kamery wyposażone w sensory kolorowe rejestrujące odbite światło widzialne w trzech podstawowych pasmach spektralnych - czerwonym, zielonym i niebieskim, umożliwiając rozróżnienie do 16,8 miliona wartości kolorystycznych. System działa poprzez naświetlenie obiektów przemieszczających się na taśmie transportującej światłem widzialnym, przy czym specjalizowane kamery RGB odbierają odbite światło i przekazują informacje do systemu amplifikacji i klasyfikacji [49].

Kluczowym elementem procesu jest wykorzystanie algorytmów uczenia maszynowego i sztucznej inteligencji, które na podstawie serii obrazów referencyjnych uczą się klasyfikować sortowane materiały według zdefiniowanych parametrów akceptacji i odrzucenia. Nowoczesne separatory RGB wyposażone są dodatkowo w detekcję 3D wykorzystującą triangulację laserową, co pozwala na tworzenie topograficznego obrazu kolorystycznego każdego obiektu na szybko poruszającej się taśmie [50]. System identyfikuje materiały na podstawie charakterystyk wizualnych takich jak kolor, kształt, rozmiar i tekstura powierzchni, co czyni go szczególnie skutecznym w rozdzielaniu butelek PET na przezroczyste, kolorowe i ciemne frakcje. Technologia NIR (spektroskopia w bliskiej podczerwieni) może być stosowana jako uzupełnienie systemów RGB, szczególnie w przypadkach wymagających identyfikacji składu chemicznego materiałów [51].

Główne ograniczenia separatorów RGB dotyczą materiałów o podobnych charakterystykach wizualnych oraz silnie zanieczyszczonych powierzchni, podczas gdy czarne tworzywa sztuczne stanowią szczególne wyzwanie ze względu na absorpcję światła widzialnego. Kluczowe parametry operacyjne obejmują prędkość taśmy transportującej, rozdzielczość przestrzenną kamery, konfigurację oświetlenia LED zapewniającego równomierne naświetlenie oraz dokładność synchronizacji między detekcją a systemem pneumatycznym.

#### 4.3.7. *Separacja elektrostatyczna*

*Separacja elektrostatyczna* wykorzystuje różnice we właściwościach elektrycznych materiałów do ich fizycznego rozdziału w polu elektrycznym wysokiego napięcia. Proces bazuje na zjawisku polaryzacji dielektrycznej i przewodnictwa elektrycznego, gdzie materiały o różnej przewodności reagują odmiennie na działanie sił elektrostatycznych. W obecności pola elektrycznego materiały przewodzące szybko redystrybuują ładunek na swojej powierzchni, natomiast materiały nieprzewodzące zachowują indukowane dipole elektryczne, co prowadzi do różnych trajektorii ruchu w polu separacyjnym. Efektywność procesu zależy od kontrastu elektrycznego między rozdzielanymi materiałami, który determinuje różnice w siłach działających na poszczególne cząstki [52].

Najczęściej stosowane separatory bębnowe charakteryzują się konstrukcją opartą na uziemionym wirującym bębnie metalowym współpracującym z elektrodą koronową generującą napięcie 20-70 kV. Materiał podawany na powierzchnię bębna przechodzi przez strefę wyładowania koronowego, gdzie następuje jego naładowanie. Kluczowe parametry operacyjne obejmują prędkość obrotową bębna, pozycję elektrody koronowej względem powierzchni bębna oraz wilgotność otoczenia [53].

## 5. Materiały i metody badawcze

### 5.1. Recykling HDD

Dyski twarde poddano recyklingowi fizycznemu dwoma sposobami: manualnym i mechanicznym. Zestawienie obu wariantów umożliwiło określenie selektywności zastosowanych operacji technologicznych oraz ich wydajności. Jednocześnie przeprowadzono analizę kosztów procesowych, uwzględniając nakłady pracy oraz zapotrzebowanie energetyczne. Istotnym elementem badań była również ocena potencjalnych oddziaływań na środowisko stosowanych operacji technologicznych

#### 5.1.1 Recykling manualny

Celem demontażu manualnego było ręczne wyodrębnienie poszczególnych komponentów HDD (m.in. obudowy, talerzy, magnesów NdFeB, płytek elektroniki sterującej). Prace umożliwiły ocenę strumienia masowego materiałów budujących HDD. Takie podejście pozwoliło więc ocenić masy poszczególnych podzespołów oraz potencjalną wartość materiałową. Głównym celem prac w tym zakresie była jednak ocena selektywności, wydajności, oddziaływania na środowisko oraz kosztów procesowych recyklingu

manualnego, aby można było je porównać z recyklingiem mechanicznym. Zastosowano dwie metody demontażu manualnego:

#### I. Rozwiercanie śrub

Zastosowano wiertarko/wkrętarke elektryczną (typ i model: wiertarko-wkrętarka udarowa sieciowa Makita HP300, moc znamionowa: 300W, maks. prędkość obrotowa 1500 obr./min, maks. moment obr.: 56 Nm), wyposażoną w wiertła do metalu z powłoką kobaltową o średnicach 2,0 mm oraz 3,2 mm. Wiertłami usuwano łby śrub mocujących w obudowie oraz w obszarach mocowania magnesów, co umożliwiło sprawne oddzielenie głównych podzespołów. Rozwiercanie powtórzono osiem razy. Dla każdego cyklu mierzono łączny czas potrzebny do pełnego demontażu.

#### II. Rozkręcanie śrub

Zastosowano wiertarko/wkrętarke elektryczną (typ i model: wiertarko-wkrętarka udarowa sieciowa Makita HP300, moc znamionowa: 300W, maks. prędkość obrotowa 1500 obr./min, maks. moment obr.: 56 Nm) z wymiennymi bitami („gwiazda” o średnicy 1,75 mm oraz „krzyż” o średnicy 2,5 mm) dostosowanymi do typowych mocowań montażowych w HDD. Odkręcanie śrub wkrętarke pozwalało na szybkie wydzielenie komponentów HDD bez niszczenia łbów śrub. Rozkręcanie powtarzano analogicznie jak w przypadku rozwiercania osiem razy z indywidualnym pomiarem czasu dla każdego dysku.

##### 5.1.2 Recykling mechaniczny

Schemat technologiczny recyklingu mechanicznego HDD przedstawiono na rys. 5.1. W wyniku recyklingu uzyskuje się następujące produkty:

- sproszkowany stop NdFeB o uziarnieniu  $<5\mu\text{m}$ , które pozwala na wytworzenie nowych magnesów NdFeB zgodnie z podejściem magnet-to-magnet,
- cząstki stali ferromagnetycznej i stali nierdzewnej,
- aluminium,
- PCB,
- tworzywa sztuczne oraz
- mieszaninę drobno uziarnionych metali pochodzących z wykorzystywanych operacji przeróbczych.

Opracowaną technologię recyklingu zgłoszono do Urzędu Patentowego RP (P. 452083). Proces rozpoczął się od *mechanicznego rozdrabniania* HDD w dezintegratorze wyposażonym w wały z nożami tnącymi wykonane z materiałów paramagnetycznych. Projekt wykonawczy

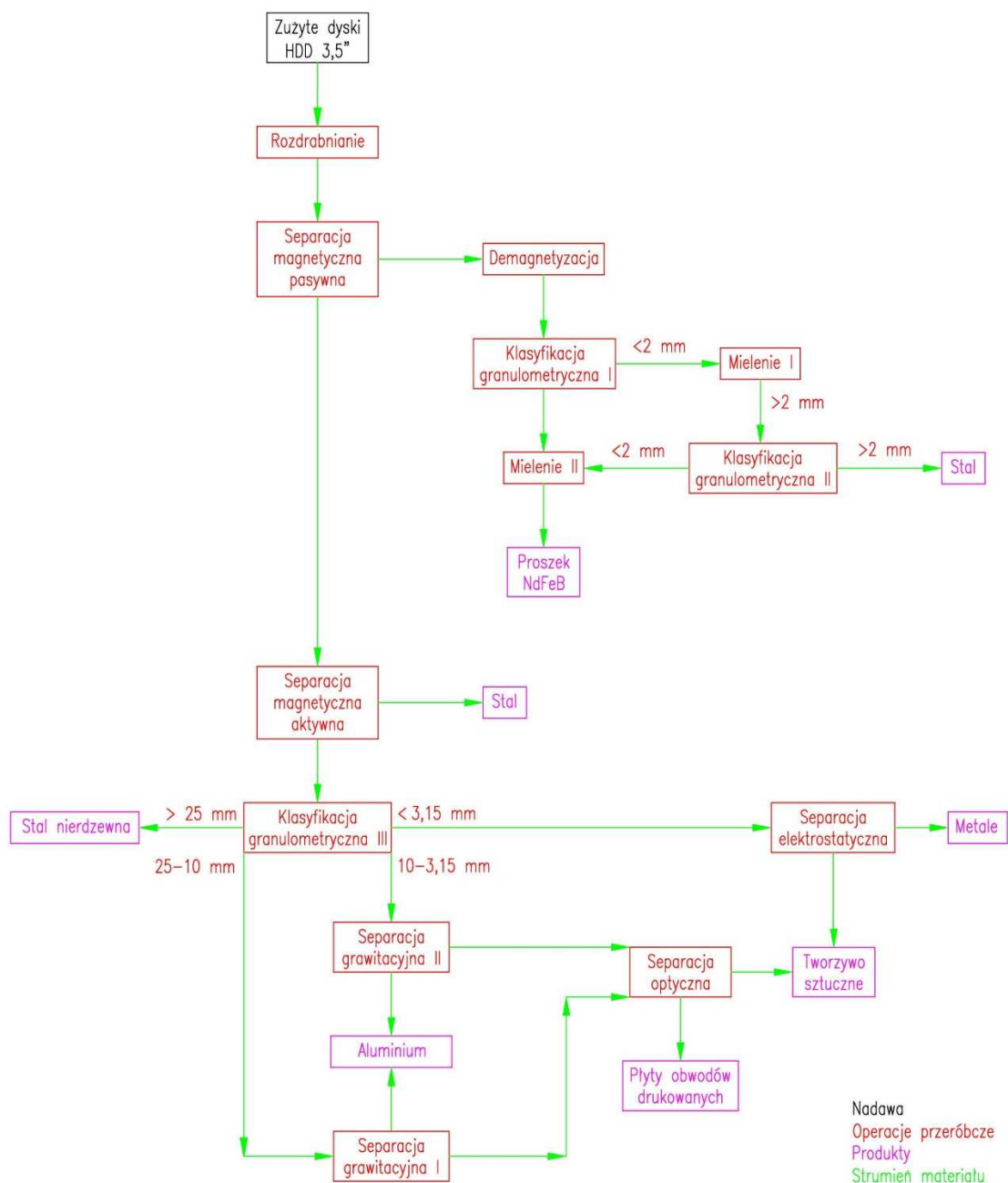


dezintegratora został opracowany w ramach niniejszej pracy badawczej (numer dokumentacji W73.216). W projekcie wykonano obliczenia pozwalające na określenie minimalnego momentu obrotowego wymaganego do skutecznego rozdrabniania oraz wyznaczono parametry geometryczne podstawowych podzespołów urządzenia. Projekt obejmował między innymi dobór silnika i przekładni, wybór łożysk wałów, zaprojektowanie kół zębatych oraz określenie materiału konstrukcyjnego i geometrii noży tnących. Na podstawie wyników obliczeń wykonano modele 3D części składowych dezintegratora oraz rysunki 2D z użyciem oprogramowania Autodesk Inventor 2020.

Produktem *mechanicznego rozdrabniania* była mieszanina cząstek uwolnionych podzespołów HDD o różnym kształcie i wielkości. Zgodnie z rys. 5.1 materiał następnie kierowano do pierwszego stopnia separacji magnetycznej nazywanej pasywną, ponieważ nie indukuje się w niej zewnętrznego pola magnetycznego, a wykorzystuje się efekt namagnesowania cząstek magnesów neodymowych znajdujących się w rozdrobnionym materiale. Nadawa w postaci rozdrobnionego materiału podawana była do separacji magnetycznej przenośnikiem taśmowym, nad którym umieszczono płytę ze stali węglowej o wielkości 300x50x6 mm. Odległość płyty od separowanego materiału wynosiła około 1 mm. Rozdrobnione magnesy NdFeB z zanieczyszczeniami w postaci cząstek ferromagnetyków przylegały do płyty i w ten sposób zostały odseparowane od pozostałych materiałów (aluminium, PCB, tworzywa sztuczne, fragmenty stali), które kierowane były do separatora magnetycznego aktywnego. Produkt złożony z drobin magnesów neodymowych kierowany był do demagnetyzacji termicznej. W procesie tym magnesy były umieszczone w komorze pieca Microtechnics PRT, nagrzanej wcześniej do temperatury wyższej od Curie ( $\geq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [54], co spowodowało trwałą utratę namagnesowania. W wyniku demagnetyzacji magnesy straciły zdolność do indukowania pola magnetycznego, co pozwalało na swobodne przesiewanie materiału i jego dalsze mielenie bez ryzyka aglomeracji cząstek. Po demagnetyzacji materiał kierowany był do *klasyfikacji granulometrycznej I*, w której przy pomocy sita o oczku kwadratowym 2 mm oddzielono większe fragmenty magnesów z cząstkami stalowymi (produkt górny) od drobnych ziaren magnesów NdFeB. W tej klasie nie było obecnych ziaren ferromagnetyków, co potwierdzono w dalszych badaniach technikami ICP-AES. Produkt górny klasyfikacji kierowany był do *mielenia I* w młynie wibracyjnym, w którym próbkę mielono przez 1,5 s (młyn wibracyjny Testchem LMW-S o mocy 0,25 kW). Celem tej operacji było selektywne skruszenie stopu NdFeB przy braku rozdrobnienia cząstek stali. Wykorzystano różną podatność materiałów na rozdrobnienie. Stop NdFeB łatwiej ulegał rozdrobnieniu pod wpływem uderzeń części roboczych młyna,

podczas gdy bardziej ciągliwe cząstki stali pozostały w niezmienione. Bezpośrednio po *mieleniu I* materiał przesiano przez sito o oczku 2 mm. Rozdrobnione drobiny stopu NdFeB stanowiły produkt dolny, który był kierowany do mielenia II, zaś stal pozostająca na sicie stanowiła jednolity produkt przeznaczony do sprzedaży. Koncentrat stopu NdFeB, kierowany był następnie do drugiego stopnia *mielenia II* w młynie planetarnym, którego celem było zmniejszenie drobin do uziarnienia  $d_{50} < 5 \mu\text{m}$ . Wielkość ta była niezbędna, ponieważ pozwala uzyskać magnesy NdFeB o wysokiej koercji i wysokiej jednorodności mikrostruktury [55].

Produkt nienamagnesowany powstający w separatorze magnetycznym pasywnym kierowany był do drugiego stopnia separacji magnetycznej, nazywanej aktywną ze względu na zastosowanie w separatorze zewnętrznego źródła pola magnetycznego wytwarzanego przez magnes trwały neodymowy N38 (prod. EuroMagnesy). Celem tego etapu było wydzielenie ferromagnetycznych cząstek z materiału badawczego. W wyniku separacji aktywnej uzyskiwano dwa kolejne produkty tj. produkt podatny magnetycznie, stal ferromagnetyczna oraz produkt niepodatny magnetycznie. Taka operacja technologiczna pozwoliła na wydzielenie metali stanowiącej odrębny koncentrat od reszty materiału (metali nieferromagnetycznych, tworzyw sztucznych i PCB) kierowanego do dalszego przetwarzania polegającego na rozdzieleniu go według wielkości na sitach o oczkach kwadratowych: 25 mm, 10 mm, 3,15 mm. W klasyfikacji wykorzystano również różną podatność materiałów na rozdrobnienie. Stwierdzono, że w klasie ziarnowej  $> 25$  mm znajdują się tylko fragmenty pokrywy HDD ze stali nierdzewnej. Pozostałe, wyodrębnione klasy ziarnowe poddane zostały dalszym procesom separacji. Do *separacji grawitacyjnej I oraz II* trafiły materiały o uziarnieniu 25-10 mm (na stole koncentracyjnym Bartles-Mozley) oraz 10-3,15 mm (w separatorze cyklofluidalnym powietrznym). W wyniku tych operacji z nadawy wydzielano aluminium (produkt o wyższej gęstości) od tworzyw sztucznych i PCB, które z kolei kierowane były do separatora optycznego wykorzystującego systemy wizyjne oraz różnice w kolorystyce cząstek. Uzyskano dwa produkty: skoncentrowane PCB oraz tworzywa sztuczne. Materiał o uziarnieniu  $< 3,15$  mm skierowano do rozdziału w separatorze elektrostatycznym. Wykorzystano różnice w przewodnictwie elektrycznym. W wyniku separacji uzyskano dwa produkty: drobno uziarnione metale oraz tworzywa sztuczne.



**Rys. 5.1. Zintegrowany schemat blokowy mechanicznego recyklingu zużytych dysków twardych HDD 3,5" w układzie magnet-to-magnet – sekwencja operacji rozdrabniania, demagnetyzacji, klasyfikacji, separacji (magnetycznej, grawitacyjnej, optycznej, elektrostatycznej) i mielenia prowadząca do otrzymania proszku stopu NdFeB oraz odrębnych strumieni stali ferromagnetycznej, stali nierdzewnej, aluminium, mieszaniny metali, mieszaniny tworzyw sztucznych i części płyt obwodów**

#### 5.1.2.1. Rozdrabnianie w dezintegratorze

W efekcie prac badawczych zaprojektowano i wykonano prototyp dezintegratora ZSE\_NdFeB, który był kluczowym urządzeniem technologii, ponieważ zastosowane w nim rozwiązania pozwalają na rozdrobnienie ZSE\_NdFeB bez konieczności demagnetyzacji i usuwania magnesów z powierzchni elementów roboczych dezintegratora. Projekt dezintegratora został opracowany pod kierownictwem Doktoranta w Instytucie Techniki Górniczej KOMAG [56], a do jego wykonania wykorzystano oprogramowanie Autodesk Inventor 2020. Oprogramowanie to posiada odpowiednie funkcje umożliwiające wykonanie kompletnego projektu dezintegratora (projektowanie CAD, obliczenia MES, rendering). Bazę do wykonania projektu dezintegratora stanowiły wyniki badań rozdrabnianych próbek ZSE\_NdFeB, które przeprowadzone zostały m.in. przy pomocy metod analitycznych XRD, SEM EDS oraz mikroskopu stereoskopowego. Badania te oraz obliczenia wytrzymałościowe wałów tnących dezintegratora zostały zaprezentowane na konferencji krajowej KOMTECH 2022 [57] oraz na konferencji zagranicznej EURECA-PRO 2022, również w postaci referatu [58]. Po konferencji EURECA-PRO 2022 został opublikowany rozdział w monografii Springer Proceedings [59].

Do wykonania projektu urządzenia do dezintegracji ZSE\_NdFeB wykorzystano opracowany wcześniej sposób *rozdrabniania* [60], który zgłoszono do Urzędu Patentowego RP. Tytuł zgłoszenia: „Sposób *rozdrabniania* zużytych sprzętów elektrycznych i elektronicznych zawierających magnesy neodymowe w celu uzyskania cząstek o odpowiednich rozmiarach dla odzysku stopu żelaza z neodymem, dysprozem lub innymi pierwiastkami ziem rzadkich”; numer zgłoszenia patentowego P.442603; autorzy zgłoszenia patentowego: Suponik T. (35%), Friebe P. (35%), Nuckowski P. M. (20%), Król M. (10%).

Głównym celem opracowania projektu dezintegratora było jego wykorzystanie do procesu *rozdrabniania* ZSE\_NdFeB. Zadaniem dezintegratora było uzyskanie odpowiednio rozdrobnionych cząstek, dla odzysku stopu żelaza z neodymem, dysprozem i innymi pierwiastkami ziem rzadkich.

W pierwszym etapie prac projektowych dezintegratora dobrany został materiał konstrukcyjny noży tnących dezintegratora. Materiał ten miał charakteryzować się wyższymi własnościami wytrzymałościowymi niż materiał kierowany do *rozdrabniania* w dezintegratorze. Do *rozdrabniania* kierowane były ZSEiE, w szczególności zużyte HDD. Wykorzystanie materiałów niemagnetycznych i charakteryzujących się odpowiednią wytrzymałością, przy zastosowaniu zoptymalizowanych parametrów technologicznych urządzenia, umożliwia odzysk wymienionych pierwiastków ziem rzadkich z ZSEiE

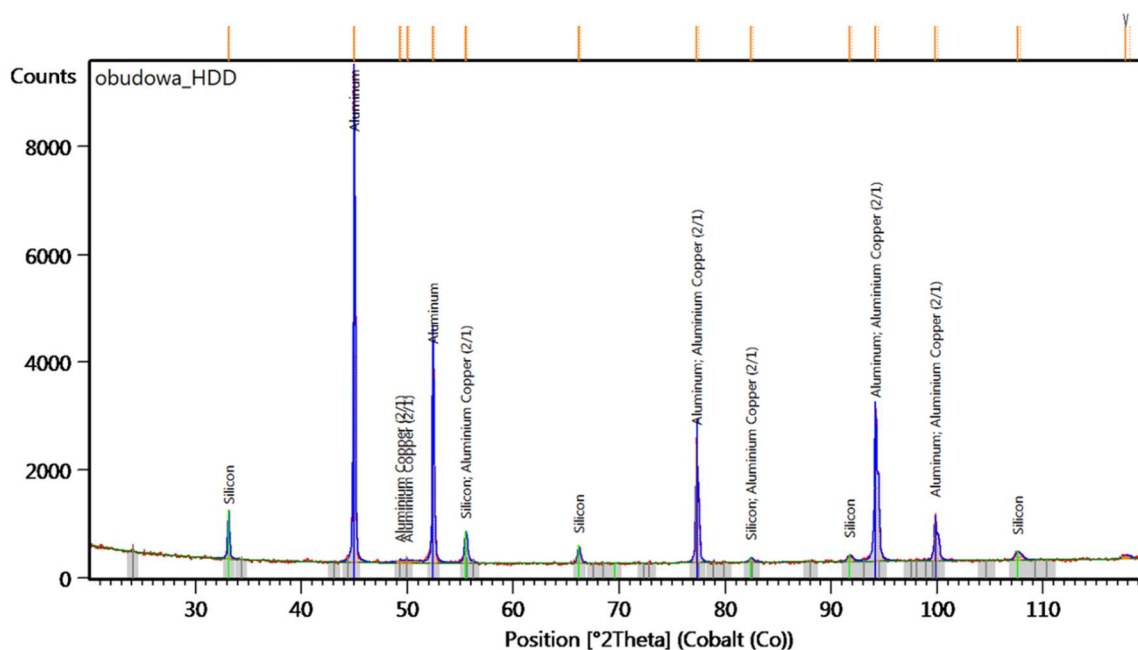
zawierających magnesy NdFeB oraz zagospodarowanie pozostałych materiałów powstających podczas recyklingu.

W drugim etapie pracy wykonano szkic noży tnących, na podstawie którego następnie opracowano rysunek techniczny. Szkic ten zawierał zastosowany kształt noży tnących zapewniający skuteczne uwolnienie stopu żelaza z neodymem, dysprozem lub innymi pierwiastkami ziem rzadkich od pozostałych materiałów powstających podczas *dezintegracji/rozdrabniania* ZSEiE. Kształt ten zapewnił również uzyskanie wystarczającego stopnia rozdrobnienia pozostałych materiałów powstających podczas *rozdrabniania*.

Wymaganiem dla materiału konstrukcyjnego noży tnących, była wyższa wytrzymałość w stosunku do materiałów, z których zbudowane są poszczególne komponenty HDD. Innym założeniem było zastosowanie materiałów paramagnetycznych do budowy elementów roboczych dezintegratora. Najtrudniejszymi do rozdrobnienia komponentami HDD, z uwagi na twardość materiału, była obudowa dysku oraz magnesy NdFeB.

W odpowiedzi na ten problem podzespoły dezintegratora wykonano z komponentów niemagnetycznych o wysokiej wytrzymałości mechanicznej.

Obudowa HDD była wykonana ze stopu aluminium potocznie nazywanego siluminem, co potwierdzone zostało badaniami XRD (rys. 5.2.). Na uzyskanym dyfraktogramie, zidentyfikowano linie dyfrakcyjne w położeniach kątowych, charakterystycznych dla trzech faz krystalicznych: fazy  $\alpha(\text{Al})$ , krzemu (Si) oraz w mniejszym udziale fazy międzymetalicznej  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .



Rys. 5.2. Dyfraktogram rentgenowski próbki obudowy dysku HDD 3,5”.

Magnesy znajdujące się wewnątrz HDD zbudowane są ze stopu NdFeB. Własności wytrzymałościowe tych elementów przedstawiono w tab. 5.1.

**Tab. 5.1. Własności wytrzymałościowe obudowy oraz magnesu HDD[59].**

| Lp. | Komponent    | Wytrzymałość na rozciąganie Rm, N/mm <sup>2</sup> | Twardość, HRB, HRC |
|-----|--------------|---------------------------------------------------|--------------------|
| 1.  | Obudowa      | 240-280                                           | 45,15              |
| 2.  | Magnes NdFeB | 82,7                                              | 51,8               |

Do wykonania elementów roboczych dezintegratora tj. ostrzy noży tnących, umieszczonych na wałach tnących (rys. 5.6.), zastosowano metodę selektywnego topienia laserowego (ang. Selective Laser Melting), która polega na wykonywaniu elementów w technologii przyrostowej z selektywnym spiekaniem warstw proszku metalu. W pracy (zastosowano drukarkę Reinshawm model AM 125.). Spośród dostępnych proszków metali zastosowany został materiał o nazwie PowderRange 718 (oznaczenie: NiCr19Fe19Nb5Mo3) i granulacji w zakresie 15-45 µm. był to stop na bazie niklu, o składzie pierwiastkowym zawartym w tab. 5.2.

**Tab. 5.2. Skład chemiczny proszku PowderRange 718[61].**

| Lp. | Pierwiastek [-] | Udział [%]  | Lp. | Pierwiastek [-] | Udział [%] |
|-----|-----------------|-------------|-----|-----------------|------------|
| 1.  | Nikiel          | 50,00-55,00 | 10. | Chrom           | 17,0-21,0  |
| 2.  | Niob + Tantal   | 4,75-5,50   | 11. | Tytan           | 0,65-1,15  |
| 3.  | Kobalt          | 1,00        | 12. | Magnez          | 0,35       |
| 4.  | Krzem           | 0,35        | 13. | Węgiel          | 0,08       |
| 5.  | Azot            | 0,03        | 14. | Fosfor          | 0,015      |
| 6.  | Molibden        | 2,80-3,30   | 15. | Siarka          | 0,015      |
| 7.  | Aluminium       | 0,20-0,80   | 16. | Żelazo          | Bilans     |
| 8.  | Miedź           | 0,30        | 17. | Tlen            | 0,03       |
| 9.  | Bor             | 0,006       |     |                 |            |

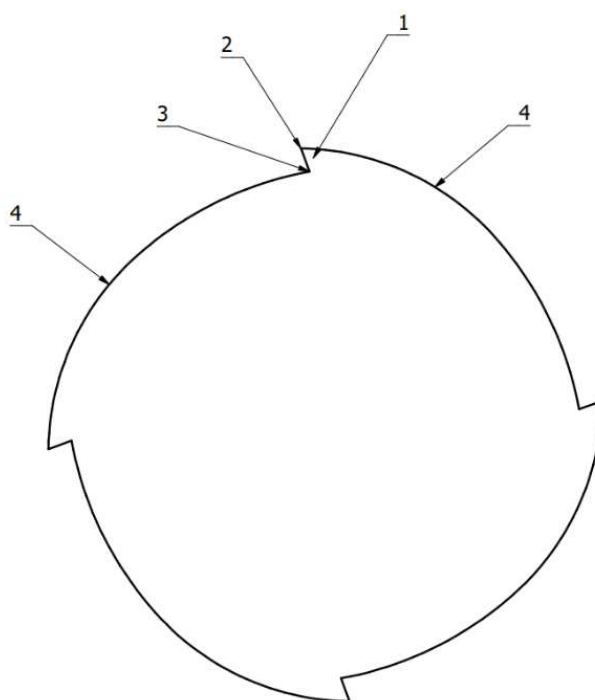
Materiał PowderRange 718, umożliwia wytwarzanie elementów o pozbawionych właściwości magnetycznych. Charakteryzuje się on również wysokimi parametrami wytrzymałościowymi (tab. 5.3.). Elementy wykonane z materiału PowderRange 718 cechują się wyższą wytrzymałością na rozciąganie niż obudowa i magnes NdFeB, i nieco niższą twardością.

**Tab. 5.3. Własności wytrzymałościowe elementów wykonanych z PowderRange 718[61].**

| <b>Granica plastyczności<br/>Re [N/mm2]</b> | <b>Wytrzymałość na rozciąganie<br/>Rm [N/mm2]</b> | <b>Twardość [HRC]</b> |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------|
| 1086                                        | 1425                                              | 43                    |

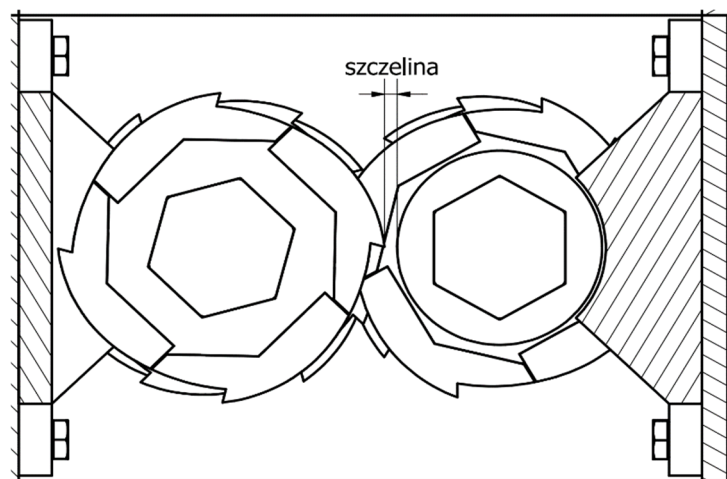
Po doborze rodzaju materiału budującego elementy robocze dezintegratora podjęto się pracy nad zaprojektowaniem i wykonaniem urządzenia.

Zaprojektowany kształt noży tnących, przedstawiony został na rys. 5.3. Prace nad doбором kształtu noży zostały wykonane w ramach projektu Project Based Learning prowadzonego w semestrze letnim 2021/2022 dla studentów inżynierii materiałowej i mineralnej Politechniki Śląskiej. W konkluzji prac stwierdzono, że zapewnia on, skuteczne uwolnienie cząstek magnezów NdFeB od pozostałych komponentów HDD takich jak: obudowa, talerze, ramię pozycjonera i głowica czy PCB. Zastosowany kształt noża tnącego zawierający ostrze (1), które podczas pracy (obrotu), powoduje wgłębienie się czubka (2) w rozdrabnianym materiale i odcięcie niewielkiego kawałka materiału, zablokowanego wcześniej o powierzchnię utworzoną pomiędzy czubkiem (2) a podstawą (3) ostrza. Pozostałe powierzchnie (4) noża tnącego, są zaokrąglone.



**Rys. 5.3. Szkic noża tnącego z zastosowanym preferowanym kształtem noża tnącego.**

Co ważne w prototypie dezintegratora przewidziano możliwość ustawień różnych wielkości szczeliny między wałami (rys. 5.4.), w celu optymalizacji wielkości wytwarzanych drobin produktu.



**Rys. 5.4. Szczelina pomiędzy wałami tnącymi dezintegratora.**

Procedura regulacji szczeliny opiera się na wykorzystaniu wymiennych ostrzy noży tnących (rys. 5.5.), będących częściami wałów tnących (rys. 5.6). Dzięki temu możliwe było uzyskanie większej szczeliny poprzez montaż niższych ostrzy oraz odwrotnie - zmniejszenie szczeliny poprzez zastosowanie wyższych ostrzy. Ta metoda umożliwia precyzyjne określenie wpływu rozmiaru szczeliny między wałami na skład ziarnowy otrzymanego rozdrobnionego produktu.



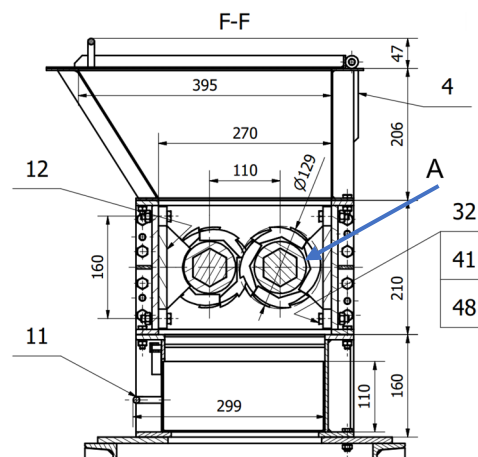
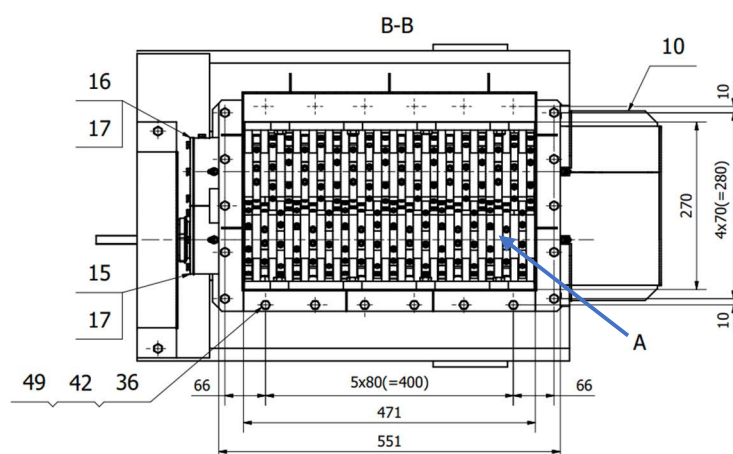
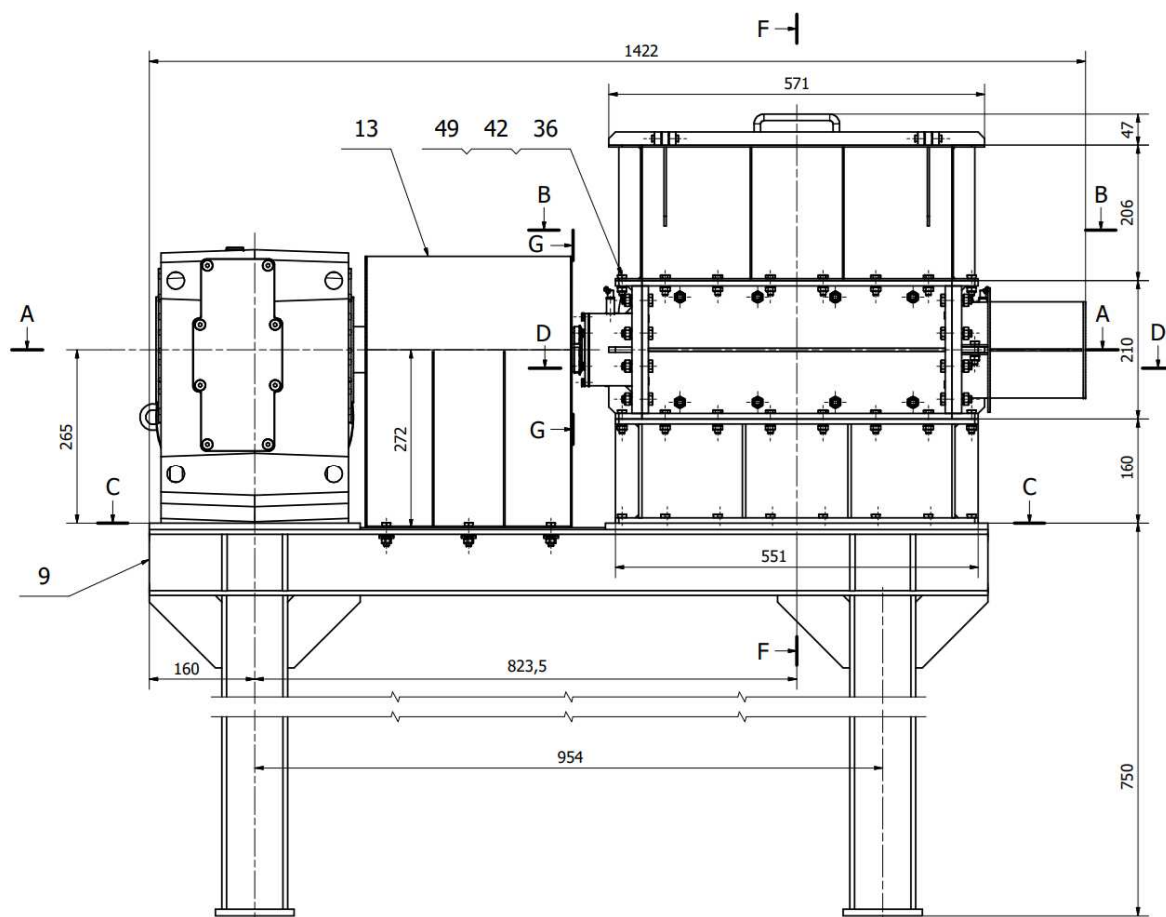
**Rys. 5.5. Budowa noża tnącego.**



**Rys. 5.6. Wał tnący.**

Zaprojektowane noże tnące są widoczne na kolejnych rysunkach: przekrój B-B (rys. 5.8.), przekrój F-F (rys. 5.9.), wykonanych z rzutu, z tyłu urządzenia (rys. 5.7.). Rzut dezintegratora z tyłu, przekroje B-B oraz F-F są wycinkami, wykonanymi z głównego rysunku prototypu dezintegratora do zużytych sprzętów elektrycznych i elektronicznych zawierających magnesy neodymowe (W73.216). Noże te wykonano w druku 3D, ze specjalnego stopu (paramagnetycznego – PowderRange 718), który gwarantuje wysoką odporność mechaniczną i brak przyciągania rozdrabnianych magnesów.





Wyznaczona w symulacjach wytrzymałościowych z użyciem Autodesk Inventor, średnica pojedynczego noża wynosiła 129 mm, przy grubości 12 mm, co zapewnia wystarczającą sztywność i zdolność do chwytania i cięcia twardych elementów. Krawędzie tnące noży ukształtowano tak, by podczas obrotu zagłębiały się w obrabiany materiał

i powodowały jego efektywne fragmentowanie. Całość osadzona była w solidnej ramie z komorą roboczą wyposażoną w zamykaną komorę zasypową do podawania materiału oraz w komorę wylotu umożliwiającą ciągły odbiór rozdrobnionego produktu.

W ramach projektu dezintegratora podjęto się również prac nad doбором kół zębatach, silnika, przekładni i łożysk wałów. W pracach wyliczono ponadto minimalny moment obrotowy maszyny (niezbędny do zniszczenia HDD), wyznaczono parametry geometryczne jego podzespołów, zamodelowano podzespoły w 3D i sporządzono rysunki wykonawcze oraz opracowano instrukcję użytkowania. Projekt dezintegratora składał się więc z modelu 3D (rys. 5.10.), dokumentacji technicznej wykonawczej (W73.216) oraz instrukcji użytkowania (nr W73.216IU). Model 3D wizualizuje budowę urządzenia z zastosowaniem jego rzeczywistych wymiarów. Dokumentacja techniczna zawiera 32 rysunki oraz zestawienia elementów poszczególnych podzespołów i części umożliwiające wykonanie urządzenia. Instrukcja użytkowania zawiera m.in. opis budowy, działania, montażu, uruchomienia, serwisowania oraz spis części zamiennych (objętość: 43 strony A4 i A3).



**Rys. 5.10. Model 3D dezintegratora.**

Listę części, z których składa się dezintegrator oraz dane techniczne przedstawiono odpowiednio w tab. 5.4. oraz 5.5.

**Tab. 5.4. Elementy dezintegratora do ZSE\_NdFeB.**

| Szt. na kpl. | Nazwa                                                                                    | Masa (kg) |       | Materiał               |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------|------------------------|
|              |                                                                                          | 1 szt.    | kpl.  |                        |
| 1            | Obudowa                                                                                  |           | 47,5  | X2CrNiMo17-12-2        |
| 1            | Wał tnący 1                                                                              |           | 35,5  | NiCr19Fe19Nb5Mo3, 40HM |
| 1            | Wał tnący 2                                                                              |           | 33,3  | NiCr19Fe19Nb5Mo3, 40HM |
| 1            | Konstrukcja nadawcza                                                                     |           | 10,5  | X2CrNiMo17-12-2        |
| 1            | Kłapa                                                                                    |           | 5,2   | X2CrNiMo17-12-2        |
| 1            | Konstrukcja wsporcza                                                                     |           | 22,0  | X2CrNiMo17-12-2        |
| 1            | Podstawa                                                                                 |           | 118,0 | S355J2                 |
| 1            | Ośłona kół zębatach                                                                      |           | 4,5   | S355J2                 |
| 1            | Szuflada                                                                                 |           | 4,3   | X2CrNiMo17-12-2        |
| 2            | Zespół grzebienia                                                                        | 12,5      | 25,0  | X2CrNiMo17-12-2        |
| 1            | Ośłona sprzęgła                                                                          |           | 7,5   | S355J2                 |
| 2            | Koło zębate                                                                              | 4,5       | 9,0   | 40HM                   |
| 3            | Pokrywa 1                                                                                | 0,43      | 1,29  | S355J2                 |
| 1            | Pokrywa 2                                                                                |           | 0,47  | S355J2                 |
| 4            | Uszczelka                                                                                | 0,01      | 0,04  | Guma                   |
| 1            | Silnik 3SKG 132M-4 B5 IE3<br>P-7.5Kw n-1460 min <sup>-1</sup>                            |           | 60,5  | -                      |
| 1            | Przekładnia<br>HS-704/92,53-300/38-B3                                                    |           | 161,0 | -                      |
| 1            | Sprzęgło jednowkładkowe<br>4950 –70/110-47/110 – 009 ASR                                 |           | 34,3  | -                      |
| 4            | Łożysko baryłkowe<br>22210-E1                                                            | 0,61      | 2,44  | -                      |
| 2            | Podkładka 22x40                                                                          | 0,01      | 0,02  | wg normy               |
| 2            | Krążek 60x25                                                                             | 0,44      | 0,88  | wg normy               |
| 2            | Pierścień osadczy sprężynujący<br>W 90 x 3                                               | 0,03      | 0,06  | wg normy               |
| 4            | Pierścień uszczelniający<br>wału 60x80x8, typ 1                                          | 0,05      | 0,2   | wg normy               |
| 4            | Podkładka zębata MB10                                                                    | 0,012     | 0,48  | wg normy               |
| 4            | Nakrętka łożyskowa KM10                                                                  | 0,09      | 0,36  | wg normy               |
| 1            | Wpust pryzmatyczny<br>AB 14x9x125                                                        |           | 0,12  | 40HM                   |
| 4            | Wpust pryzmatyczny<br>AB 14x9x63                                                         | 0,06      | 0,24  | 40HM                   |
| 4            | Śruba z gwintem na całej<br>długości z łbem sześciokątnym<br>ISO 4017-M24x80-8.8-Fe/Zn12 | 0,41      | 1,64  | wg normy               |
| 4            | Śruba z gwintem na całej<br>długości z łbem sześciokątnym<br>ISO 4014-M12x60-8.8-Fe/Zn12 | 0,07      | 0,28  | wg normy               |
| 16           | Śruba z gwintem na całej<br>długości z łbem sześciokątnym<br>ISO 4017-M10x40-A2-70       | 0,03      | 0,48  | wg normy               |

| Szt. na | Nazwa                                                                             | Masa (kg) |       | Materiał |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------|----------|
| 10      | Śruba z gwintem na całej długości z łbem sześciokątnym ISO 4017-M8x45-8.8-Fe/Zn12 | 0,02      | 0,2   | wg normy |
| 4       | Śruba z gwintem na całej długości z łbem sześciokątnym ISO 4017-M8x35-8.8-Fe/Zn12 | 0,02      | 0,08  | wg normy |
| 34      | Śruba z gwintem na całej długości z łbem sześciokątnym ISO 4017-M8x30-8.8-Fe/Zn12 | 0,02      | 0,7   | wg normy |
| 22      | Śruba z gwintem na całej długości z łbem sześciokątnym ISO 4017-M8x25-8.8-Fe/Zn12 | 0,02      | 0,44  | wg normy |
| 24      | Śruba z gwintem na całej długości z łbem sześciokątnym ISO 4017-M6x16-8.8-Fe/Zn12 | 0,008     | 0,192 | wg normy |
| 1       | Śruba z gwintem na całej długości z łbem sześciokątnym ISO 4017-M6x12-8.8-Fe/Zn12 |           | 0,006 | wg normy |
| 4       | Podkładka sprężysta Z 24,5-Fe/Zn12                                                | 0,02      | 0,08  | wg normy |
| 4       | Podkładka sprężysta Z 12,2-Fe/Zn12                                                | 0,01      | 0,04  | wg normy |
| 16      | Podkładka sprężysta Z 10,2-Fe/Zn12                                                | 0,005     | 0,08  | wg normy |
| 70      | Podkładka sprężysta Z 8,2-Fe/Zn12                                                 | 0,002     | 0,14  | wg normy |
| 24      | Podkładka sprężysta Z 6,1-Fe/Zn12                                                 | 0,001     | 0,024 | wg normy |
| 13      | Podkładka klinowa 9                                                               | 0,01      | 0,13  | wg normy |
| 1       | Podkładka ISO 7091-6-100 HV                                                       |           | 0,001 | wg normy |
| 4       | Nakrętka sześciokątna ISO 4032-M24-8-Fe/Zn12                                      | 0,13      | 0,52  | wg normy |
| 4       | Nakrętka sześciokątna ISO 4032-M12-8-Fe/Zn12                                      | 0,02      | 0,08  | wg normy |
| 16      | Nakrętka sześciokątna ISO 4032-M10-8-Fe/Zn12                                      | 0,012     | 0,192 | wg normy |
| 68      | Nakrętka sześciokątna ISO 4032-M8-8-Fe/Zn12                                       | 0,005     | 0,34  | wg normy |
|         |                                                                                   | Σ         | 590,0 |          |

**Tab. 5.5. Dane techniczne dezintegratora do rozdrabniania ZSE\_NdFeB takich jak HDD 3,5” oraz 2,5”, głośniki, telefony komórkowe.**

| Lp. | Parametr techniczny/element dezintegratora | Wartość/nazwa elementu        |
|-----|--------------------------------------------|-------------------------------|
| 1.  | Średnica krążków                           | D = 129 mm                    |
| 2.  | Szerokość montażowa krążków                | S = 26 mm;                    |
| 3.  | Ilość obrotów wałów z krążkami             | $n_1 = 15,8 \text{ min}^{-1}$ |
| 4.  | Masa dezintegratora                        | 590,0 kg                      |
| 5.  | Największa masa montowanego elementu       | 118,0 kg                      |
| 6.  | Przekładnia HS-704/92,53-300/38-B3         |                               |
| 7.  | Przełożenie                                | 92,53                         |
| 8.  | Współczynnik mocy                          | 1,06                          |
| 9.  | Silnik 3Sg132M-4                           |                               |
| 10. | Moc                                        | 7,5 kW                        |
| 11. | Obroty                                     | $1460 \text{ min}^{-1}$       |

Podstawowe etapy prac projektowych mających na celu zaprojektowanie i budowę dezintegratora zostały przedstawione w artykule [62] oraz na konferencjach naukowych [63,64].

Rozwiązanie kształtu i rodzaju materiału konstrukcyjnego noży tnących zastosowanych w zaprojektowanym dezintegratorze zastrzeżono w Urzędzie Patentowym RP w postaci wzoru użytkowego. Dnia 08.09.2023 roku przesłano do UP RP zgłoszenie pt.: Nóż tnący, szczególnie dla kruszarek rozdrabniających zużyte sprzęty zawierające magnesy neodymowe (nr zgłoszenia: W.131654) [65]. W skład zespołu autorskiego wchodzi Friebe P. (udział 40%), Tomasz Suponik (20%), Piotr Matusiak (5%), Daniel Kowol (5%), Krzysztof Kwaśny (20%), Rafał Baron (5%), Mariusz Bal (5%), Tomasz Suponik (20%).

Podsumowując, dezintegrator został zaprojektowany i skonstruowany specjalnie na potrzeby badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej. Projekt bazował na założeniach opublikowanych w artykule [62], dzięki czemu, podstawowe rozwiązania techniczne zostały rozwinięte i dostosowane do specyfiki *rozdrabniania* dysków twardych, zawierających magnesy NdFeB. Gotowy prototyp urządzenia został wykonany przez firmę FUGOR Sp. z o.o. na podstawie opracowanej dokumentacji. Koszt wykonania dezintegratora wraz z źródłem finansowania zamieszczono w tab. 5.6.

**Tab. 5.6. Koszt wykonania dezintegratora.**

| Lp. | Podzespół                                       | Cena [zł]  | Źródło finansowania                                                |
|-----|-------------------------------------------------|------------|--------------------------------------------------------------------|
| 1.  | Projekt dezintegratora, nr proj. E/BG-30441     | 24 000,0   | Środki własne Instytutu Techniki Górniczej KOMAG                   |
| 2.  | Silnik elektryczny TAMEL 3SKG 132M-4 B5         | 3 086,07   | Środki przyznane przez MNiSW na realizację Doktoratu wdrożeniowego |
| 3.  | Przekładnia zębata $i=105$ , $P_s=7,5$ kW       | 18 622,2   | Zadanie badawcze Politechniki Śląskiej pt. „Recykling zużytych...” |
| 4.  | Elementy konstrukcyjne do podstawy              | 1 293,65   | Środki przyznane przez MNiSW na realizację Doktoratu wdrożeniowego |
| 5.  | Podzespoły 1-6 zgodnie z wykazem części         | 29 099,34  | Grant IDUB pt. „Budowa stanowisk laboratoryjnych...”               |
| 6.  | Podzespoły 9-17, 21-49 zgodnie z wykazem części | 30 384,69  | Środki przyznane przez MNiSW na realizację Doktoratu wdrożeniowego |
|     | System sterowania                               | 11 000,00  | Środki przyznane przez MNiSW na realizację Doktoratu wdrożeniowego |
| 7.  | Wykonanie ostrzy ze stopu 718                   | 12 000,00  |                                                                    |
| 8.  | Suma                                            | 129 485,95 |                                                                    |

W badaniach nad opracowaniem technologii recyklingu ZSE\_NdFeB wykorzystano jako nadawę dyski twarde (HDD) 3,5", pochodzące z urządzeń elektronicznych wycofanych z użytku. Nośniki danych nie były wstępnie rozbierane ani pozbawiane żadnych komponentów – do dezintegratora trafiały kompletne dyski wraz z metalową obudową, talerzami, elektroniką i magnesami. Przeciętny HDD 3,5" ważył ok. 509,8 g [66] i zawiera następujące komponenty: korpus ze stopu aluminium, stalowa pokrywa, jeden lub kilka talerzy danych (wykonanych najczęściej ze stopu aluminium), układ elektroniczny PCB, głowice na ramieniu pozycjonującym oraz magnesy NdFeB. Ze względu na zastosowaną konstrukcję HDD stanowił on, bardzo wymagający wsad do *rozdrabniania* – zawiera zarówno elementy kruche (tworzywa sztuczne, płyty obwodów drukowanych), plastyczne (cienkie elementy metalowe takie jak pokrywy HDD), jak i elementy bardzo twarde (gruba aluminiowa obudowa dysku, grube i stalowe elementy, na które przyklejone magnesy NdFeB,) oraz elementy magnetyczne (magnes NdFeB).

Do dezintegratora skierowano trzy partie materiału nazywane dalej: Nadawa 1 (31 losowo wybranych HDD), Nadawa 2 i 3 (po 30 losowo wybranych dysków HDD). Daną nadawę przed podaniem do maszyny ważono. Podawanie nadawy do dezintegratora odbywało się poprzez konstrukcję zasypową.

Podczas eksperymentów rejestrowano i kontrolowano kluczowe parametry pracy dezintegratora tj.:

- prędkość obrotową wałów – 15,6 obr/min. Wały tnące obracały się z niską prędkością kątową (rzędu kilkunastu obrotów na minutę), umożliwiającą uzyskanie wysokiego momentu obrotowego niezbędnego do cięcia metalu;
- szczelinę między wałami – wyniosła ona 11 mm. Odległość między krawędziami noży na przeciwległych wałach (tzw. luz lub szczelina tnąca) została dobrana tak, aby zapewnić efektywne ścinanie bez bezpośredniej kolizji noży. Ta szczelina miała znaczący wpływ na rozmiary wychodzących fragmentów;
- chwilową moc silnika. Dezintegrator napędzany był silnikiem elektrycznym o znacznej mocy, co gwarantuje utrzymanie wymaganego momentu nawet przy jego obciążeniu twardym materiałem (stal, magnesy). Moc nominalna zastosowanego w prototypowym urządzeniu silnika wynosiła 7,5 kW. W trakcie pracy urządzenia rejestrowano wykorzystywaną moc silnika, co pozwoliło wyznaczyć średnią moc pracy oraz zużycie energii.

Dla każdego cyklu mierzono czas pracy od rozpoczęcia podawania wsadu do momentu przejścia całości materiału przez wały tnące, co przy znanej masie dysku pozwoliło wyznaczyć orientacyjną wydajność przerobu. W celu oceny operacji *rozdrabniania* w dezintegratorze przeprowadzono szereg pomiarów. Pomiary te obejmowały:

- wydajność procesu - określono wydajność rozdrabniacza jako stosunek masy przerobionego materiału do czasu. Mierzono czas potrzebny na rozdrobnienie znanej liczby dysków (lub łącznej masy wsadu) i na tej podstawie wyrażono wydajność w kg/h.
- zużycie energii - monitorowano przebieg poboru mocy w czasie procesu przy użyciu analizatora energii elektrycznej. Z zarejestrowanych danych wyznaczono całkowitą energię elektryczną zużytą na rozdrobnienie próbek. Następnie obliczono jednostkowe zużycie energii na 1 kg przetworzonego materiału [kWh/kg]. Stanowi to wskaźnik efektywności energetycznej procesu, który można porównać z innymi technikami *rozdrabniania*. Dodatkowo analiza chwilowych pików obciążenia silnika podczas cięcia dostarczyła informacji o maksymalnych siłach/oporach występujących przy niszczeniu poszczególnych elementów (np. czy cięcie stali obudowy powoduje wyraźny wzrost poboru prądu).

Wszystkie powyższe procedury pozwoliły kompleksowo scharakteryzować pracę dezintegratora. Po zakończeniu każdego testu urządzenie wyłączano i bezpiecznie usuwano z jego komory odbiorczej rozdrobniony materiał, po czym przygotowywano je do kolejnego

cyklu badawczego. Rozdrobniony materiał został skierowany do kolejnych operacji przeróbczych, których produkty poddane zostały badaniom z wykorzystaniem metod opisanych w p. 5.2.2.

#### 5.1.2.2. *Separacja magnetyczna pasywna*

W klasycznych separatorach taśmowych lub bębnowych umieszcza się silne magnesy trwałe (np. neodymowe) lub elektromagnesy, które generują pole przyciągające elementy stalowe, żelazne i inne ferromagnetyki z przenoszonej nadawy. W przypadku pasywnej *separacji magnetycznej*, podejście było odmiennie – nie stosuje się żadnego zewnętrznego źródła pola magnetycznego. Metoda ta opiera się wyłącznie na właściwościach magnetycznych rozdzielanych cząstek, które same pełnią rolę „źródła” pola. *Separacja magnetyczna pasywna* znalazła zastosowanie w recyklingu zużytych urządzeń zawierających magnesy trwałe (np. magnesy NdFeB w dyskach twardych HDD). Po wstępnym rozdrobnieniu takiego sprzętu i uwolnieniu jego komponentów, materiał kierowany był właśnie na *separację pasywną*, której celem było wydzielenie fragmentów magnesów z rozdrobnionej mieszaniny. Dzięki temu już na wczesnym etapie można oddzielić cenne cząstki magnesów neodymowych od reszty strumienia materiału.

*Metoda separacji magnetycznej pasywnej* wykorzystuje zjawisko przyciągania magnesu do materiału ferromagnetycznego. Fragmenty magnesów neodymowych obecne w strumieniu nadawy, po rozdrobnieniu, wciąż zachowują własne namagnesowanie. *Separacja pasywna* polegała na tym, że nad przenośnikiem taśmowym z materiałem umieszczono płytę ferromagnetyczną wykonaną ze stali konstrukcyjnej tj. z materiału o wysokiej przenikalności magnetycznej. Odległość płyty od materiału umieszonego na przenośniku wynosiła około 1 mm. W efekcie, magnesy te były przyciągnięte przez płytę i pozostawały na jej powierzchni. Istotne było to, że w trakcie procesu nie generowano zewnętrznego pola magnetycznego, a wykorzystano własną indukcję magnetyczną odzyskiwanych magnesów neodymowych. Wartość pola magnetycznego generowanego przez rozdrobnione cząstki magnesu neodymowego wynosiła od 50 do 270 mT. Do pomiaru indukcji magnetycznej wyodrębnionego materiału wykorzystano przenośny magnetometr Tenmars TM-197 (rys. 5.11.). W rezultacie nastąpił rozdział nadawy na fragmenty wykazujące właściwości magnetyczne oraz pozostałe niemagnetyczne elementy nadawy, które były transportowane dalej przenośnikiem.





**Rys. 5.11. Magnetometr przenośny Tenmars TM-197. Zakres pomiarowy 0-3000 mT[67].**

Kluczowym elementem układu *separacji pasywnej* była płyta ferromagnetyczna. Została ona wykonana ze stali S235JR tj. materiału o wysokiej przenikalności magnetycznej, co umożliwiło łatwe namagnesowanie jej struktury przez zbliżające się magnesy. Grubość zastosowanej płyty wyniosła 10 mm. Płyta o zbyt małej grubości mogłaby ulegać lokalnej deformacji, co obniżyłoby skuteczność oraz stabilność procesu separacji. Dane techniczne wykorzystanego stanowiska do *separacji pasywnej* przedstawiono w tab. 5.7. Stanowisko zostało pokazane na rys. 5.12.



**Rys. 5.12. Stanowisko separacji pasywnej.**

**Tab. 5.7. Dane techniczne stanowiska do *separacji pasywnej*.**

| <b>Parametr techniczny</b>        | <b>Wartość</b>   |
|-----------------------------------|------------------|
| Wymiary przenośnika taśmowego, mm | 1490x912x560     |
| Szerokość taśmy, mm               | 398,8            |
| Materiał przenośnika taśmowego    | X12CrMnNiN17-7-5 |
| Masa przenośnika taśmowego, kg    | 24,2             |
| Maksymalna prędkość taśmy, m/min  | 25               |
| Moc napędu przenośnika taśmowego  | 0,25 kW          |
| Wymiary ferromagnetycznej płyty   | 400x150x3        |
| Materiał ferromagnetycznej płyty  | S235JR           |

Rozdrobniony materiał kierowany do *separacji magnetycznej pasywnej* tworzył na taśmociągu jednolitą warstwę o niewielkiej grubości. Starano się umieszczać materiał tak, by nie nakładał się na siebie, dlatego zastosowano tzw. próg rozpraszający, umieszczony tuż przed wejściem materiału pod płytę. Był to element ograniczający wysokość warstwy materiału na taśmie. Dzięki temu wszystkie cząstki mogły zetknąć się z płytą. Co istotne materiał był transportowany w bezpośrednim kontakcie płyty, ponieważ tylko przy dotknięciu lub bardzo bliskim zbliżeniu drobiny magnesu mogły przylegać do niej. Płytę zainstalowano

30 mm od taśmy, co spowodowało, że cząstki praktycznie stykały się z nią. Warstwa nadawy w badaniach była wyrównana, a jej wysokość wynosiła  $\leq 1$  cm.

Drugim istotnym elementem układu był przenośnik taśmowy, który transportuje rozdrobniony materiał pod ferromagnetyczną płytę. Prędkość taśmy dobrano tak, aby zapewnić wystarczający czas na zetknięcie się cząstek płytą. Zbyt szybki transport materiału mógł spowodować, że niektóre magnetyczne cząstki wydostaną się poza powierzchnię płyty zanim zostaną przyciągnięte. Z kolei zbyt wolny ruch znacząco zmniejszy wydajność procesu. Prędkość dobrano eksperymentalnie i wynosiła 0,125 m/s, uwzględniając wielkość cząstek i ich udział w strumieniu. Zapewniono też, aby taśmociąg był stabilny mechanicznie. Drgania lub nierówności mogłyby utrudnić kontakt nadawy z płytą.

W pracach zastosowano dwie identyczne płyty, ponieważ po pewnym czasie w tym samym miejscu gromadzi się coraz więcej cząstek magnetycznych. Tworzą one skupiska magnesów z przylegającymi do nich cząstkami stalowymi. Jedna płyta była zamontowana na przenośniku, a druga poddawana była zabiegom mechanicznego czyszczenia/zdzierania tj. ręcznego ściągania z powierzchni zgromadzonego materiału za pomocą skrobaka ceramicznego.

Usunięty z płyty materiał magnetyczny (Nadawa 1-3) skierowany był do *demagnetyzacji* (rys. 5.1). Produkt ten składał się z magnesowanego stopu NdFeB oraz zanieczyszczeń ferromagnetycznych tj. fragmentami obudów czy elementów mocujących magnesy.

#### 5.1.2.3. *Demagnetyzacja termiczna* magnesów

Celem demagnetyzacji termicznej (rys. 5.1) magnesów NdFeB było całkowite usunięcie pola magnetycznego z drobin magnesów. Metoda termiczna polegała na podgrzaniu magnesów do temperatury wyższej od punktu Curie stopu, co skutkowało trwałą utratą namagnesowania. Dodatkowo wzrost temperatury sprzyjał rozkładowi organicznych spoiw i powłok (żywic epoksydowych itp.) użytych do mocowania magnesów w obudowach urządzeń. Proces demagnetyzacji termicznej realizowany był w piecu muflowym o parametrach technicznych przedstawionych w tab. 5.8. Zastosowany piec umożliwiał utrzymanie stabilnej temperatury na poziomie 350 °C. W warunkach tych materiał stopu NdFeB przekracza swój punkt Curie (ok. 312 °C [54,68]), co spowodowało zerowanie trwałego namagnesowania i przejście magnesów do stanu paramagnetycznego. Dzięki temu cząstki magnetyczne rozdzieliły się od siebie.

**Tab. 5.8. Parametry techniczne pieca muflowego.**

| Parametr techniczny | Wartość                          |
|---------------------|----------------------------------|
| Producent           | Przemysłowy Instytut Elektroniki |
| Model               | PM-6/1100A                       |
| Moc grzewcza        | 3,6 kW                           |
| Zasilanie           | 400 V                            |
| Zakres temperatury  | 50-1100 °C                       |
| Pojemność komory    | 5 dm <sup>3</sup>                |
| Sterowanie          | mikroprocesorowe                 |

Temperaturę i czas prowadzenia procesu oparto na zaleceniach z literatury oraz własnych doświadczeniach. Zastosowano demagnetyzację w temperaturze co najmniej 350 °C, czyli wyraźnie powyżej punktu Curie stopu NdFeB oraz przy czasie utrzymania takiej temperatury nie krótszym niż 30 minut [54,68]. Piec został nagrzany do temperatury pracy po czym, umieszczono materiał w komorze. Zastosowane parametry operacyjne:

- temperatura pracy: 350 °C,
- czas trwania demagnetyzacji: 20, 30, 40 minut, dla materiału z separacji magnetycznej pasywnej (Nadawy 1-3),
- czas trwania demagnetyzacji:

Po demagnetyzacji badano pozostałe pole magnetyczne i stopień demagnetyzacji. Zdemagnetyzowany materiał (Nadawa 1-3) został skierowany do operacji klasyfikacji *granulometrycznej I* (rys. 5.1).

#### 5.1.2.4. Klasyfikacja granulometryczna I i II oraz mielenie I

Bezpośrednio po zakończeniu *demagnetyzacji* materiał kierowany był do *klasyfikacji I*. Operacja ta polega na przesiewaniu zdemagnetyzowanego materiału przez sito o oczku ok. 2 mm. Wydzielony produkt dolny (<2 mm) skierowano do *mielenia II*, natomiast produkt górny (>2 mm) do *mielenia I*. Do *klasyfikacji I* zastosowano wytrząsarkę laboratoryjną Pulverisette Fritsch, której dane techniczne zostały zawarte w tab. 5.9.

**Tab. 5.9. Dane techniczne laboratoryjnej wytrząsarki.**

| Parametr techniczny  | Wartość       |
|----------------------|---------------|
| Zakres przesiewania  | 20 µm – 63 mm |
| Sterowanie amplitudą | ręczne        |
| Zakres amplitudy     | 0,1-3 mm      |
| Zasilanie            | 240V          |
| Moc                  | 0,2 kW        |
| Masa próbki          | do 2 kg       |

Ze względu na większy stopień rozdrobnienia cząstek stopu NdFeB następuje ich koncentracja w produkcie dolnym. W produkcie górnym wydzielone zostają również drobiny

stopu NdFeB wraz z zanieczyszczeniami ferromagnetycznymi (stal). Materiał ten był dalej kierowany do *mielenia I* polegającego na selektywnym *rozdrobnieniu* wyodrębnionych cząstek stopu neodymowego NdFeB. Jego celem było wstępne rozkruszenie kruchego stopu NdFeB w sposób ułatwiający oddzielenie go od elementów stalowych. W operacji tej wykorzystuje się różnice w podatności na *rozdrabnianie* pomiędzy materiałem magnetycznym, a stalą. Magnesy neodymowe po wcześniejszej *demagnetyzacji* pękają i *mielą* się znacznie łatwiej niż twardsze i bardziej ciągliwe fragmenty stali. W efekcie krótkotrwałego *mielenia* uzyskuje się mieszaninę drobno sproszkowanego stopu NdFeB oraz względnie grubych cząstek stalowych, co stwarza możliwość ich późniejszego rozdziału techniką sitową. Do *mielenia I* zastosowano młyn wibracyjny produkcji TESTCHEM Sp. z o.o., którego dane techniczne zostały zawarte w tab. 5.10.

**Tab. 5.10. Parametry techniczne młyna wibracyjnego.**

| Parametr techniczny | Wartość         |
|---------------------|-----------------|
| Producent           | Testchem        |
| Model               | LMW             |
| Masa                | 120 kg          |
| Zasilanie           | 400 V           |
| Moc                 | 0,8 kW          |
| Czas mielenia       | 1s – 99 min     |
| Materiał misy       | Stal nierdzewna |
| Masa misy           | 13,2 kg         |

Nadawa w postaci cząstek stopu NdFeB zanieczyszczonych drobinami stali wyodrębniona w drodze klasyfikacji na sicie podawana była porcjami po około 100 g, do komory mielącej. Czas pracy młyna ustawiono na 1,5 s. Tak krótki czas obróbki został dobrany eksperymentalnie. Krótszy czas wynoszący <1 s skutkował niedostatecznym rozkruszeniem stopu NdFeB (część ziaren magnetycznych pozostawała zbyt duża), z kolei wydłużenie czasu mielenia (>2 s) powodowało *rozdrabnianie* również cząstek stali prowadząc do zanieczyszczenia proszku neodymowego drobinami stalowymi. W ten sposób wykorzystano kruchość stopu NdFeB. W czasie 1,5 s cząstki magnesu ulegają bardzo szybkiemu rozdrobnieniu, podczas gdy bardziej plastyczne fragmenty stalowe pozostają w dużej mierze nienaruszone. W rezultacie operacji uzyskuje się zatem mieszaninę ziaren, w której ziarna stopu NdFeB mają zdecydowanie mniejsze wymiary niż cząstki stali. Różnica we właściwościach mechanicznych rozdzielanych materiałów odgrywa tu zasadniczą rolę. Stop NdFeB był materiałem kruchym, zawiera on twarde fazy międzymetaliczne ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), podatne na pękanie pod wpływem uderzeń. Natomiast stal (np. niskowęglowa konstrukcyjna czy elementy ze stali stopowych) cechuje się wyższą ciągliwością i udurocią, przez co opiera się *rozdrabnianiu* przez krótki czas. Wibracje młyna wibracyjnego generują szybkie

cykliczne obciążenia cząstek. Drobinę stopu NdFeB pękają, redukując swój rozmiar, podczas gdy fragmenty stali przetrwają te uderzenia w formie większych fragmentów. Umożliwia to późniejsze rozdzielanie obu komponentów metodami przesiewania.

Bezpośrednio po zakończeniu *mielenia I*, materiał kierowany był do kolejnej operacji *klasyfikacji II*. Operacja ta polega na *przesiewaniu* uzyskanej mieszaniny przez sito o oczku ok. 2 mm (analogiczne jak zastosowane uprzednio w *klasyfikacji I*). Dzięki *selektywnemu rozdrobnieniu* w młynie wibracyjnym, proszek stopu NdFeB znalazły się w produkcie dolnym (<2 mm), natomiast nierozkruszone fragmenty stali pozostały na sicie jako produkt górny (>2 mm). W efekcie nastąpił skuteczny rozdział stali od stopu NdFeB. Metale ferromagnetyczne zostają odseparowane i tworzą produkt w postaci złomu stalowego. Uzyskane produkty >2 mm (Nadawa 1-3) zostały uśrednione i skierowane do badania zawartości materiałów nieferromagnetycznych (p. 5.2.2.5.) oraz badania strat prażenia (zgodnie z PN-EN ISO 26845:2009) Podobnie, produkty o uziarnieniu <2 mm (Nadawa 1-3) zostały uśrednione i zbadane pod względem zawartości materiałów nieferromagnetycznych, a następnie wydzielono 120g materiału, który skierowano do *mielenia II*.

#### 5.1.2.5. Mielenie II

Oczyszczone drobinę stopu Nd-Fe-B pozbawione zanieczyszczeń stalowych kierowany był do drugiego etapu mielenia, w którym ziarna rozdrabniano na proszek o średnim uziarnieniu poniżej 5  $\mu\text{m}$ , co pozwoli uzyskać produkt gotowy do wytwarzania nowych magnesów neodymowych. Do realizacji tego zadania zastosowano wysokoenergetyczne mielenie w młynie planetarnym, umożliwiające intensywne rozdrobnienie materiału. Wykorzystano laboratoryjny młyn planetarny Fritsch PULVERISETTE 6 Classic Line – jednokomorowy młyn kulowy, którego podstawowe dane techniczne zestawiono w tab. 5.11. Młyn planetarny charakteryzuje się specyficzną konstrukcją: pojemnik mielący (miska) mocowany był na obracającej się tarczy, dzięki czemu w trakcie pracy wykonuje on ruch orbitalny wraz z jednoczesną rotacją wokół własnej osi. W rezultacie mielniki w postaci kulek poruszają się wewnątrz miski po złożonych torach z dużą prędkością, generując wysoką energię uderzeń. Pozwala to na skuteczne *rozdrabnianie* materiału do bardzo drobnych rozmiarów (nawet poniżej 1  $\mu\text{m}$ ). W przypadku modelu PULVERISETTE 6 maksymalna prędkość obrotowa tarczy wynosi 650 obr./min, co odpowiada przyspieszeniu odśrodkowemu rzędu 29-krotności przyspieszenia ziemskiego ( $\approx 284 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ), dzięki czemu uzyskiwane było intensywne oddziaływanie kul mielących na materiał.

**Tab. 5.11. Dane techniczne młyna planetarnego Fritsch PULVERISETTE 6 Classic Line [69].**

| Parametr                             | Wartość/nazwa                                                          |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Model                                | PULVERISETTE 6 Classic Line                                            |
| Typ urządzenia                       | Młynek kulowy planetarny                                               |
| Zasilanie                            | 100-240 V, 50-60 Hz                                                    |
| Moc                                  | 0,75 kW                                                                |
| Maksymalna prędkość obrotowa miski   | 650 rpm                                                                |
| Zakres prędkości obrotowej           | 50 - 650 rpm                                                           |
| Pojemność miski                      | 80 ml - 500 ml                                                         |
| Materiał miski                       | Stal nierdzewna, agata, węglík wolframu, tlenek cyrkonu, alumina, PTFE |
| Materiał kulek mielących             | Stal nierdzewna, agata, węglík wolframu, tlenek cyrkonu, alumina       |
| Średnica kulek mielących             | 1 - 20 mm                                                              |
| Maksymalna ilość próbek              | 2 x 225 ml<br>(zależnie od materiału)                                  |
| Maksymalna wielkość wejściowa próbek | 10 mm                                                                  |
| Maksymalna wielkość wyjściowa próbek | < 1 $\mu$ m                                                            |
| Czas mielenia                        | Zwykle 1-3 godziny<br>(zależnie od materiału)                          |
| Waga                                 | Około 120 kg                                                           |
| Poziom hałasu                        | Około 75 dB                                                            |

Proces mielenia NdFeB przeprowadzono w misce mielącej o pojemności 250 ml, wykonanej z węgliku wolframu. Jako mielniki zastosowano kule z węgliku wolframu o średnicy 20 mm. Twardy materiał mielący dobrano w celu ograniczenia zużycia elementów młyna oraz zminimalizowania zanieczyszczenia proszku obcymi metalami. Masa wsadu wynosiła 120 g, zaś stosunek masy mielników do masy materiału utrzymano na poziomie 10:1 (co odpowiada 1200 g kul na 120 g rozdrabnianego stopu). Mielenie prowadzono w środowisku mokrym. Do naczynia dodano 60 g etanolu, który pełnił rolę środka ograniczającego tarcie oraz zabezpieczającego materiał przed utlenianiem w trakcie procesu. Prędkość obrotową miski ustawiono na 300 obr./min, co zapewniało wysoką intensywność pracy młyna. Mimo zastosowania medium chłodząco-smarującego w postaci alkoholu, zaobserwowano istotny wzrost temperatury mielonego materiału podczas procesu. W celu zapobieżenia przegrzewaniu próbki wprowadzono cykliczny tryb pracy młyna: po każdych 5 minutach mielenia następowała 10-minutowa przerwa, umożliwiająca schłodzenie wsadu.

Całkowity czas trwania mielenia II dobierany był w zależności od wymaganej redukcji wielkości cząstek. W warunkach laboratoryjnych prowadzono próby o zróżnicowanych czasach całkowitych (od kilkudziesięciu minut do kilkunastu godzin) w celu osiągnięcia założonej drobnosci proszku. Ostatecznie uzyskany w ten sposób bardzo drobnoziarnisty proszek NdFeB stanowił finalny produkt procesu odzysku.

Celem prowadzenia badań było uzyskanie uziarnienia ( $d_{50}$ ) materiału badawczego  $< 5 \mu\text{m}$  po mieleniu. Uziarnienie to, umożliwi ponowne przetworzenie proszku stopu NdFeB – na nowe produkty [70]. Parametr  $d_{50}$  to wielkość ziaren, poniżej której znajduje się 50% masy wszystkich cząstek.

Do oceny wyników mielenia wykorzystano stopień rozdrobnienia  $S_{50}$ . Ten bezwymiarowy wskaźnik obliczany był na podstawie ilorazu wielkości ziarna  $D_{50}$ , przed procesem mielenia do wielkości ziarna po procesie  $d_{50}$ . Dla mielenia magnesów NdFeB w młynie planetarnym, stopień rozdrobnienia  $S_{50}$  był wskaźnikiem umożliwiającym ocenę skuteczności *rozdrabniania*, w kontekście obciążenia środowiskowego. Stopień ten można wyznaczyć na podstawie równania:

$$S_{50} = \frac{D_{50}}{d_{50}} \quad (1)$$

W dalszej kolejności obliczony został wskaźnik jednorodności  $U$ . Wskaźnik pokazuje, jak szeroki był rozkład wielkości cząstek w stosunku do mediany ( $d_{50}$ ). Im mniejsza różnica między  $d_{90}$  a  $d_{10}$  w stosunku do  $d_{50}$ , tym bardziej jednorodne są cząstki. Im mniejsza wartość wskaźnika tym bardziej jednorodny był rozkład wielkości cząstek. Wskaźnik ten zdefiniowano równaniem:

$$U = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (2)$$

Po osiągnięciu zadanego czasu mielenia wielkość cząstek była analizowana za pomocą laserowego analizatora cząstek Laser Particle Sizer ANALYSETTE 22 MicroTec Plus firmy Fritsch. Aby dokładnie określić rozkład wielkości cząstek, zastosowano jednostkę dyspergowania na mokro. Z badań w analizatorze cząstek otrzymano informacje o wielkości geometrycznej ziaren oraz ich wychodzie w stosunku do całości badanej próbki.

Po *mieleniu II* przeprowadzono badanie strat prażenia (zgodnie z PN-EN ISO 26845:2009 ), XRD (p. 5.2.2.1), ICP-AES (p. 5.2.2.2) XRF oraz XRF (p. 5.2.2.3).



#### 5.1.2.6. Separacja magnetyczna aktywna oraz klasyfikacja granulometryczna III

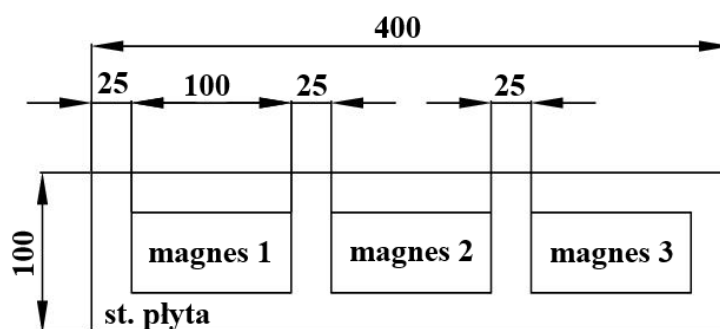
Celem *separacji magnetycznej aktywnej* było usunięcie z materiału pozbawionego magnesów neodymowych pozostałych cząstek ferromagnetycznych tj. głównie złomu stalowego. Dzięki zastosowaniu zewnętrznego pola magnetycznego następuje rozdział materiału na produkt podatny magnetycznie i produkt niepodatny magnetycznie. *Separacja* polegała na przyciąganie przez silny magnes trwały NdFeB klasy N38 o indukowanym polu magnetycznym na poziomie 450 mT cząstek ferromagnetycznych z nadawy. Zewnętrzne pole magnetyczne oddziałuje na cały strumień materiału wymuszając rozdział ziaren w zależności od ich podatności magnetycznej. Cząstki ferromagnetyczne (stal) pod wpływem silnego pola ulegają namagnesowaniu i są intensywnie przyciągane do magnesu, podczas gdy cząstki tworzyw sztucznych i płyt obwodów drukowanych nie reagują lub reagują w znikomym stopniu. W efekcie materiał rozdzielany był na dwie części: produkt podatny magnetycznie, skupiony przy magnecie oraz produkt niepodatny magnetycznie, który pozostaje niewychwycony i oddziela się od strefy działania pola magnetycznego magnesu trwałego. Proces ten wykorzystuje różnice we właściwościach magnetycznych składników materiału. Elementy stalowe odznaczające się wysoką przenikalnością magnetyczną są silnie przyciągane, natomiast pozostałe komponenty (aluminium, miedź, tworzywa) przechodzą przez separator bez zatrzymywania.

W badanym stanowisku laboratoryjnym zastosowano zawieszone 3 magnesy NdFeB N38 (100x50x20 mm) umieszczone nad przenośnikiem taśmowym transportującym rozdrobniony materiał. Dane techniczne stanowiska zawarte zostały w tab. 5.12. Do zamocowania magnesów nad przenośnikiem wykorzystano stalową płytę o wymiarach 400x400x10 mm. Pierwszy magnes umieszczono w odległości 2,5 cm od krawędzi płyty. Następne magnesy zostały rozmieszczone również co 2,5 cm, tak aby objąć zasięgiem pola magnetycznego całą taśmę (rozmieszczenie magnesów zostało przedstawione na schemacie – rys. 5.13.). Stanowisko do separacji magnetycznej aktywnej zostało pokazane na rys. 5.14.

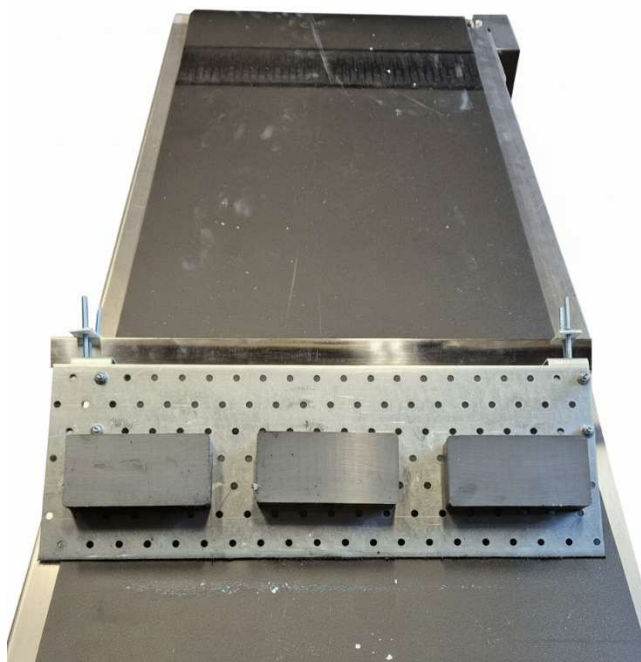
**Tab. 5.12. Dane techniczne stanowiska do separacji aktywnej.**

| Parametr techniczny               | Wartość          |
|-----------------------------------|------------------|
| Wymiary przenośnika taśmowego, mm | 1490x912x560     |
| Szerokość taśmy, mm               | 398,8            |
| Materiał przenośnika taśmowego    | X12CrMnNiN17-7-5 |
| Masa przenośnika taśmowego, kg    | 24,2             |
| Maksymalna prędkość taśmy, m/min  | 25               |
| Moc napędu przenośnika taśmowego  | 0,25 kW          |
| Wymiary magnesów trwałych         | 100x50x10        |

| Parametr techniczny                          | Wartość    |
|----------------------------------------------|------------|
| Materiał magnesu trwałego oraz klasa magnesu | NdFeB, N38 |
| Ilość magnesów trwałych                      | 3          |



**Rys. 5.13. Schematyczne rozmieszczenie magnesów na stanowisku do separacji magnetycznej aktywnej.**



**Rys. 5.14. Stanowisko do separacji magnetycznej aktywnej.**

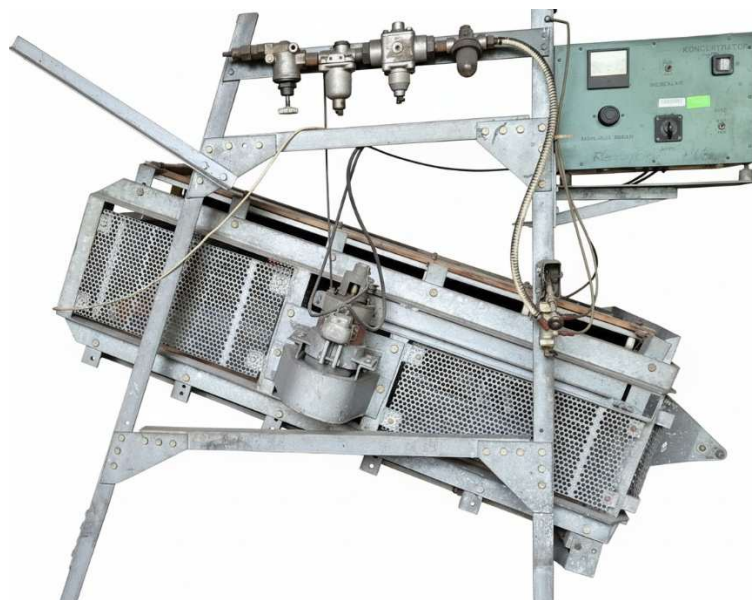
Dla zapewnienia skutecznego wychwytywania nawet drobnych fragmentów stali wysokość umieszczenia magnesu nad strugą materiału umieszczoną na przenośniku wynosiła około 0,5 cm. Prędkość taśmy dobrano eksperymentalnie i wynosiła 0,125 m/s. Układ ma następującą konstrukcję: nad taśmą przenośnika z nadawcą zawieszony był układ magnetyczny zdolny do przyciągania cząstek ferromagnetycznych. Umieszczone na powierzchni elementy stalowe okresowo usuwano ręcznie. W zastosowanym układzie laboratoryjnym realizowano to poprzez krótkie wyłączenie przenośnika i mechaniczne oczyszczenie magnesu (za pomocą skrobaka), wskutek czego odseparowane cząstki stali odpadały do pojemnika. Pozostałe elementy konstrukcji separatora to rama nośna utrzymująca magnes nad przenośnikiem.

Zgodnie z założeniami procesu produkt niemagnetyczny po *separacji magnetycznej* kierowany był do *klasyfikacji granulometrycznej III* (rys. 5.1.), w której następuje rozdział materiału na cztery klasy ziarnowej: >25 mm, 25-10 mm, 10-3,15 mm oraz <3,15 mm.

Produkty magnetyczne z *separacji magnetycznej aktywnej* oraz wyodrębnione klasy ziarnowe >25 mm z *klasyfikacji granulometrycznej III* zostały uśrednione i skierowane do badania zawartości materiałów nieferromagnetycznych p. 5.2.2.5. Pozostałe klasy ziarnowe 25-10 mm, 10-3,15 mm oraz <3,15 mm skierowane zostały do kolejnych operacji. Uzyskany materiał o uziarnieniu >25 mm stanowił produkt (stal nierdzewna), który skierowany został do badania zawartości materiałów nieferromagnetycznych (p. 5.2.2.5) oraz badania strat prażenia (zgodnie z PN-EN ISO 26845:2009).

#### 5.1.2.7. *Separacja grawitacyjna z wykorzystaniem stołu koncentracyjnego Bartles-Mozley*

Materiał uzyskany po *klasyfikacji granulometrycznej III* (rys 5.1.) o klasie ziarnowej 25–10 mm podawany był na stół koncentracyjny Bartles-Mozley (rys. 5.15). Celem było wydzielenie cząstek aluminium (frakcję ciężka o gęstości 2,6-2,75 g/cm<sup>3</sup>) od mieszaniny komponentów niemagnetycznych (głównie fragmentów tworzyw sztucznych oraz płytek PCB - frakcja lekka o gęstości odpowiednio 1,04-1,2 g/cm<sup>3</sup> oraz 1,85 g/cm<sup>3</sup>). Parametry pracy stołu zastosowane w pracy badawczej przedstawione zostały w tab. 5.13.



**Rys. 5.15. Stół koncentracyjny Bartles–Mozley**

**Tab. 5.13. Parametry techniczne stołu koncentracyjnego Bartles-Mozley.**

| Parametr techniczny | Wartość   |
|---------------------|-----------|
| Wymiary płyty stołu | 1,5x0,5 m |

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Nachylenie podłużne płyty stołu | 0-10°  |
| Moc układu napędowego           | 0,5 kW |

Mechanizm działania stołu koncentracyjnego opiera się na różnicy ciężaru właściwego rozdzielanych cząstek oraz ich odmiennych właściwościach ruchowych. Nachylona, wibrująca powierzchnia stołu wprowadza nadawę w ruch oscylacyjno-postępowy, co skutkuje rozwarstwieniem się materiału. Cząstki o większej gęstości (aluminium) mają większą bezwładność i tendencję do przemieszczania się po powierzchni płyty stołu, podczas gdy lżejsze cząstki (tworzywa, PCB) gromadzą się na płycie. W efekcie ruchu płyty stołu koncentracyjnego następuje wydzielenie cząstek o większej gęstości. Poruszają się one w kierunku niżej położonej krawędzi, skąd są odbierane, a lekkie pozostają na płycie.

Stół koncentracyjny ustawiono w badaniach z nachyleniem powierzchni roboczej (ok. 60–70% spadku). Ruch wstrząsowy stołu oraz odpowiednio dobrana częstość drgań zapewniały skuteczne strząsanie i segregację cząstek. *Separację* prowadzono na sucho, bez użycia wody wykorzystując jedynie siłę grawitacji i oscylacje mechaniczne stołu do rozdzielenia materiału. Takie rozwiązanie eliminowało konieczność użycia cieczy upraszczając układ aparaturowy i eliminując generowanie odpadów ciekłych.

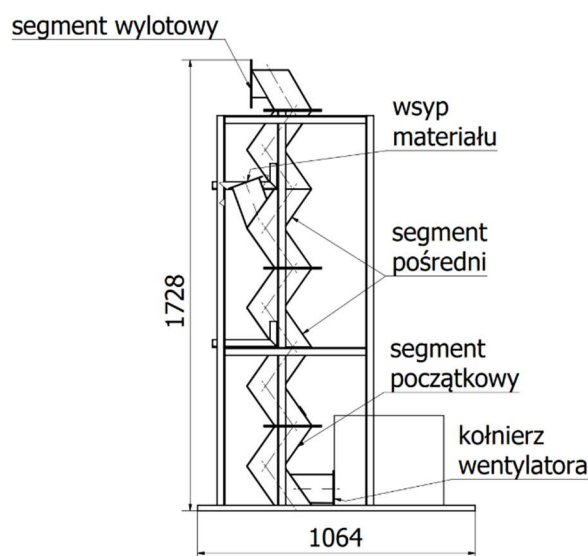
W wyniku *separacji grawitacyjnej* uzyskano koncentrat aluminiowy oddzielony od pozostałych składników. Uśredniony koncentrat (Nadawa 1-3) skierowano do badania zawartości materiałów nieferromagnetycznych opisanych w p. 5.2.2.5. Po zebraniu materiału, pozostałego na płycie stołu koncentracyjnego, został on skierowany do kolejnej operacji tj. *separacji optycznej* (rys. 5.1).

#### 5.1.2.8. *Separacja grawitacyjna z wykorzystaniem separatora powietrznego cyklofluidalnego*

Materiał uzyskany po *klasyfikacji granulometrycznej III* (rys. 5.1) o klasie ziarnowej 10–3,15 mm podawany był na separator cyklofluidalny (schematyczna budowa – rys. 5.16.). Dane techniczne separatora wykorzystanego w badaniach zostały zgrupowane w tab. 5.14. Celem operacji było wydzielenie z klasy ziarnowej 10–3,15 mm cząstek aluminium (o większej gęstości w strumieniu materiału) od cząstek tworzyw sztucznych i fragmentów płyt obwodów drukowanych (o mniejszej gęstości). Zasada działania separatora opiera się na cyklicznym dostarczaniu strumienia powietrza do kolumnie roboczej cylindrycznej wypełnionej nadawą. Krótkie impulsy powietrza powodują, że materiał był fluidyzowany. W wyniku oddziaływania strumienia powietrza cyklicznie zamykanego i otwieranego cięższe cząstki osiadają szybciej i koncentrują się w niższych warstwach,

podczas gdy lżejsze pozostają w warstwach górnych (stratyfikacja grawitacyjna). Budowa separatora obejmuje kolumnę roboczą, wewnątrz której zamontowane był ruszt o szczelinie 3 mm umożliwiający przepływ powietrza. Podstawa kolumny była wyposażona w kanałowy system doprowadzania powietrza, który wytwarza cykliczny strumień wznoszący materiał.

W wyniku *separacji grawitacyjnej* uzyskano koncentrat aluminiowy oddzielony od pozostałych składników. Uśredniony koncentrat (Nadawa 1-3) skierowano do badania przy pomocy metody opisanej w p. 5.2.2.5. Po zebraniu koncentratu aluminiowego, pozostały materiał został skierowany do kolejnej operacji tj. *separacji optycznej* (rys. 5.1).



**Rys. 5.16. Schemat budowy wzbogacalnika cyklifluidalnego.**

**Tab. 5.14. Parametry techniczne separatora powietrznego.**

| Parametr techniczny                                    | Wartość/Nazwa          |
|--------------------------------------------------------|------------------------|
| Wymiary                                                | 1728x1064x750 mm       |
| Masa                                                   | 88,6 kg                |
| Moc                                                    | 0,75 kW                |
| Przepływ powietrza                                     | 1450 m <sup>3</sup> /h |
| Regulacja częstotliwości pulsacji strumienia powietrza | tak                    |

#### 5.1.2.9. Separacja optyczna

Produkty lżejsze *separacji grawitacyjnej I i II* (rys. 5.1) tj. tworzywa sztuczne i PCB kierowane były do separatora optycznego. *Separacja* przeprowadzana była oddzielnie dla dwóch klas ziarnowych materiału: frakcji 25–10 mm oraz 10–3,15 mm. Celem tej operacji była *separacja* tworzyw sztucznych od płytek obwodów drukowanych (PCB) na podstawie różnic barwy. W materiałach uzyskanych z rozdrobnienia dysków HDD tworzywa sztuczne

mają zazwyczaj ciemne barwy (czarna, szara, grafitowa), rzadziej biała lub bezbarwna, natomiast płytki PCB wyróżniają się charakterystycznym zielonkawym zabarwieniem. *Separacja optyczna* wykorzystuje różnice kolorystyczne, by skierować każdą cząstkę do odpowiedniego odbieralnika produktu.

Do realizacji *separacji optycznej* zastosowano zaawansowany separator optyczny EkoSort Optik Mini, wyposażony w przenośnik taśmowy oraz zespół czujników optycznych i dysz pneumatycznych. Dane techniczne wykorzystanego separatora pokazanego na rys. 5.17 zostały zgrupowane w tab. 5.15. Czujniki optyczne (np. kamery wideo z oświetleniem) rejestrują kolor, przesuwających się cząstek i przekazują obraz do jednostki analizy barwy. Jednostka sterująca na podstawie analizy barwy w czasie rzeczywistym identyfikuje cząstki o zielonym zabarwieniu jako fragmenty płytek PCB oraz cząstki o innych odcieniach jako tworzywa sztuczne. Po zidentyfikowaniu barwy danej cząstki aktywowane są pneumatyczne dysze kierujące rozdzielające strumień materiału. Ciągła rejestracja barwy każdej przechodzącej cząstki i ich analiza w czasie rzeczywistym, pozwala na rozdział podawanego materiału za pomocą dysz powietrznych. Cząstki oznaczone jako posiadające kolor zielony (PCB) są odpychane strumieniem powietrza do jednego pojemnika, a pozostałe cząstki (tworzywa sztuczne) trafiają do drugiego pojemnika. Dzięki zintegrowanej pracy systemu wizyjnego i dysz w czasie rzeczywistym uzyskuje się efektywny podział materiału na dwa produkty.



**Rys. 5.17. Separator optyczny EkoSort Optik Mini[71].**

**Tab. 5.15. Parametry techniczne separatora optycznego EkoSort Optik Mini[71].**

| Parametr techniczny | Wartość/Nazwa        |
|---------------------|----------------------|
| Ilość kamer         | 2x kamera CCD 5400px |
| Oświetlenie         | Lampy LED RGBW       |
| Wydajność           | 0,5-0,8 t/h          |
| Waga                | 150 kg               |
| Wymiary             | 1100x400x1500 mm     |
| Moc                 | 0,4 kW               |

W wyniku *separacji optycznej* uzyskano dwa koncentraty: cząstek płyt obwodów drukowanych i tworzyw sztucznych. Koncentraty te zostały uśrednione i skierowane do badania za pomocą metody pozwalającej określić udział cząstek nieferromagnetycznych (p. 5.2.2.5) oraz ICP-AES (p. 5.2.2.2) i XRF (p. 5.2.2.3).

#### 5.1.2.10. *Separacja elektrostatyczna*

Separacja elektrostatyczna stanowi końcowy etap recyklingu mechanicznego, którego celem było wydzielenie z najdrobniejszej klasy ziarnowej (<3,15 mm) cząstek metalicznych od tworzyw sztucznych. Zastosowana metoda opiera się na różnicach w przewodnictwie elektrycznym oraz zdolności elektryzowania powierzchniowego rozdzielanych składników. W warunkach silnego pola elektrostatycznego cząstki przewodzące, do których należą metale, szybko tracą zgromadzony ładunek i są odrzucane z powierzchni bębna pod wpływem siły odśrodkowej. Tworzywa sztuczne, charakteryzujące się niskim przewodnictwem i możliwością gromadzenia ładunków powierzchniowych, pozostają natomiast przyciągnięte do powierzchni bębna wskutek działania sił Coulomba.

Do badań wykorzystano separator bębnowy firmy Boxmag Rapid Co Ltd, w którym zasadniczym elementem konstrukcyjnym był obracający się metalowy bęben pełniący funkcję elektrody uziemionej. W jego bezpośrednim sąsiedztwie umieszczona została elektroda wysokiego napięcia generująca napięcie do 40 kV prądu stałego. Nadawa do procesu stanowiła cienką warstwę drobnoziarnistych cząstek metali i tworzyw sztucznych, uzyskany po klasyfikacji granulometrycznej III. Podawana była na powierzchnię wirującego bębna za pomocą podajnika wibracyjnego. Parametry operacyjne były następujące: wartość napięcia elektrody – 20 kV DC, prędkość obrotowa bębna – 80 obr./min raz odległość pomiędzy elektrodą wysokiego napięcia a powierzchnią bębna wynosząca 3 cm. Dane techniczne urządzenia zestawiono w tab. 5.16.



**Tab. 5.16. Parametry techniczne separatora elektrostatycznego Boxmag Rapid Co Ltd.**

| Parametr techniczny               | Wartość/Nazwa   |
|-----------------------------------|-----------------|
| Typ separatora                    | Bębnowy         |
| Napięcie elektrody, kV            | do 40 kV DC     |
| Prędkość obrotowa bębna, obr./min | do 120 obr./min |
| Odległość elektrody od bębna, cm  | regulowana      |
| Moc, kW                           | 0,6 kW          |

W wyniku *separacji elektrostatycznej* uzyskano dwa produkty: metale i tworzywa sztuczne dla Nadawy 1-3. Uzyskane produkty zostały uśrednione oraz skierowane do badania za pomocą metody pozwalającej określić udział cząstek nieferromagnetycznych (p. 5.2.2.5) oraz ICP-AES (p. 5.2.2.2) i XRF (p. 5.2.2.3).

## 5.2. Materiały i metody analityczne i pomiarowe

### 5.2.1 Materiały

W badaniach jako zużyty sprzęt elektroniczny zawierający magnesy neodymowe zastosowano HDD. Wykorzystano dyski różnych producentów losowo wybrane z pojemnika odpadów (rys. 5.18.) zgromadzonych w Pracowni Recyklingu i Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (<https://www.polsl.pl/rg4/goz/>). Wybór próbek miał charakter losowy, co pozwoliło na uzyskanie reprezentatywnego zestawu odpadów o zróżnicowanej konstrukcji, obejmującego HDD w rozmiarze 3,5”, pochodzące z różnych serii produkcyjnych i lat wytwarzania. Wśród analizowanych egzemplarzy znajdowały się m.in. urządzenia takich producentów jak Seagate, Western Digital, Toshiba oraz Samsung, o pojemnościach od 64 GB do 1 TB. HDD charakteryzowały się zróżnicowaną budową obudów, sposobem montażu elementów wewnętrznych oraz rodzajem zastosowanych magnesów NdFeB w silnikach i układach pozycjonowania głowic.



**Rys. 5.18. HDD 3,5” wykorzystane w badaniach.**



## 5.2.2 Metody analityczne i pomiarowe

### 5.2.2.1. XRD

W celu przygotowania próbki badawczej, materiał został wysuszony, a następnie sprasowany do postaci płaskiej pastylki o gładkiej powierzchni, co zapewniało równomierne rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego. Pomiary wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro MPD (PANalytical B.V., Almelo, Holandia), wyposażonego w lampę z anodą miedzianą oraz detektor PixCel 3D. Układ pomiarowy pracował w geometrii Bragga–Brentano ( $\theta$ – $2\theta$ ), z zastosowaniem filtrowanego promieniowania Co K $\alpha$  z filtrem żelazowym. Zakres pomiarowy obejmował kąty  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $100^\circ$ , przy kroku pomiarowym  $0,05^\circ$  i czasie zliczania równym 100 s na punkt. Uzyskane widma dyfrakcyjne zostały poddane analizie przy użyciu oprogramowania X'Pert HighScore Plus z wykorzystaniem bazy danych ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Identyfikację faz oparto na dopasowaniu zarejestrowanych widm dyfrakcyjnych do wzorcowych obrazów krystalograficznych.

### 5.2.2.2. ICP-AES

Do analizy składu chemicznego badanych produktów separacji zastosowano metodę spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-AES, ang. Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry). Technika ta opiera się na pomiarze promieniowania emitowanego przez wzbudzone atomy i jony w plazmie argonowej. W badaniach wykorzystano spektrometr ICP-AES JY 2000 (Jobin Yvon), będący aparatem przeznaczonym do jednoczesnej analizy wielopierwiastkowej w szerokim zakresie długości fali. Roztworzenie uśrednionych próbek wykonano w mineralizatorze mikrofalowym Magnum II ERTEC.

### 5.2.2.3. XRF

Badania składu pierwiastkowego wykonano za pomocą spektrometru Fluorescencji Rentgenowskiej S2 PUMA firmy BRUKER. Pomiary wykonywano w próżni na pastylkach pomiarowych uzyskanych przez prasowanie próbki proszkowej w prasie automatycznej HERKULES 25T firmy PD INSTRUMENTS. Próbki były prasowane z lepiszczem Licowax C firmy PD Instruments dodawanym w ilości około 3% masy. Straty prażenia oznaczono klasycznie metodą wagową. Straty prażenia oznaczono PN-EN ISO 26845: 2009. Granica wykrywalności dla pomiarów z wykorzystaniem XRF wynosi 0,01%. Dlatego do pomiaru stężenia pierwiastków śladowych w odpadach zastosowano metodę ICP-AES.

#### 5.2.2.4. Obserwacje mikroskopowe

Strukturę uzyskanego materiału poddano ocenie przy użyciu stereomikroskopu SteREO Discovery (Carl Zeiss AG, Jena, Niemcy). Zastosowanie tej metody pozwoliło na nieniszczącą analizę morfologii cząstek w powiększeniu umożliwiającą ocenę kształtu, stopnia rozdrobnienia oraz jednorodności badanej próbki.

Stereomikroskop wyposażony był w układ optyczny zapewniający obraz trójwymiarowy, co pozwala na dokładną obserwację powierzchni i struktur przestrzennych. Dzięki szerokiemu zakresowi powiększeń możliwe było uzyskanie precyzyjnych informacji o cechach geometrycznych i kolorystyce materiału.

#### 5.2.2.5. Przeprowadzenie oceny obecności materiałów nieferromagnetycznych

Weryfikacja obecności cząstek ferromagnetycznych w badanym materiale została przeprowadzona w następujący sposób: na płaskiej powierzchni rozprowadzano cienką warstwę badanej próbki, a następnie przykładano do niej magnes trwały wytwarzający pole magnetyczne o wartości 450 mT, który przyciągał cząstki ferromagnetyczne. Po oddzieleniu tych cząstek od materiału pozostałego, uzyskano dwie frakcje: frakcję przyciąganą przez magnes oraz frakcję nieprzyciąganą. Obie klasy ważono, co pozwoliło określić udział masowy składników ferromagnetycznych w badanej próbce.

#### 5.2.2.6. Czas trwania operacji przeróbczych

Czasy trwania poszczególnych operacji przeróbczych rejestrowano przy użyciu stopera Casio HS-80TW-1EF. Pomiary prowadzono w sposób ciągły, od momentu rozpoczęcia danej operacji technologicznej do jej zakończenia, z dokładnością do 0,001 sekundy. Zastosowanie tej metody umożliwiło określenie jednostkowych czasów przebiegu procesów oraz ich zmienności, co stanowiło podstawę do oceny wydajności i porównania efektywności badanych operacji.

#### 5.2.2.7. Masa produktów

Masy produktów uzyskanych w poszczególnych operacjach przeróbczych oznaczano za pomocą wagi laboratoryjnej Radwag AS 160.R2 PLUS o dokładności do 1 mg. Ważenie przeprowadzano bezpośrednio po zakończeniu danej operacji, przy zachowaniu warunków eliminujących wpływ czynników zakłócających (m.in. wibracji, przeciągów). Uzyskane wartości stanowiły podstawę do określenia bilansów masowych procesów oraz wyznaczenia wskaźników wydajności i selektywności.

#### 5.2.2.8. Wydajność

Wydajność badanych procesów określano na podstawie stosunku masy materiału kierowanego do procesu do czasu jego trwania. Znana była masa nadawy, a następnie rejestrowano czas niezbędny do jej pełnego przetworzenia. Wydajność obliczano jako iloraz masy nadawy [kg] i zmierzonego czasu [h], co pozwalało na jednoznaczną ocenę przepustowości poszczególnych operacji.

#### 5.2.2.9. Analiza finansowa

Porównania kosztów prowadzenia procesu recyklingu manualnego i mechanicznego dokonano na podstawie poczynionych założeń dotyczących: zadanej wydajności linii technologicznej, okresu inwestycji, niezbędnej ilości pracowników fizycznych, wielkości wynagrodzenia pracowników, sumarycznej ceny wykorzystywanych narzędzi ręcznych oraz ceny energii elektrycznej. Założenia te zawarte zostały w tab. 5.17.

**Tab. 5.17. Założenia do oceny finansowej.**

| <b>Założenie</b>                                        | <b>Metoda ręczna</b>               | <b>Metoda mechaniczna</b>       | <b>Jednostka</b> |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------|
| Wydajność                                               | 63,0                               | 65,24(wydajność dezintegratora) | kg/h             |
| Okres inwestycji                                        | 5                                  |                                 | rok              |
| Niezbędna ilość pracowników                             | 6 (1 zmiana 8h)                    | 1 (1 zmiana 8h)                 | -                |
| Wynagrodzenie miesięczne pracownika – koszty pracodawcy | 10 729,96, waloryzowane 8% rocznie |                                 | zł               |
| Cena energii elektrycznej                               | 1,10                               |                                 | zł/kWh           |

Ponadto do obliczenia kosztów zakupu urządzeń przyjęto szacunkowe ceny: wiertarko-wkrętarka (*demontaż*) 400,00 zł (wymiana co 3 lata), dezintegrator 129 000,00 zł, elementy zamienne dezintegratora 60 000,00 zł, separator magnetyczny pasywny 2 900,00 zł, piec muflowy 5 000,00 zł, młynek wibracyjny 27 680,00 zł, wytrząsarka laboratoryjna 5 000,00 zł, separator magnetyczny aktywny 3 000,00 zł, stół koncentracyjny 50 000,00 zł, separator cyklofluidalny 12 542,31 zł, separator optyczny 45 000,00 zł, separator elektrostatyczny 110 000,00 zł, młyn planetarny 280 000,00 zł.

#### 5.2.2.10. Poziom hałasu

Pomiary wykonano w oparciu o normę PN-EN ISO 11201:2012, z wykorzystaniem przyrządu Trotec SL400, cyfrowym miernikiem poziomu dźwięku klasy dokładności 2 (zgodnie z IEC 61672). Pomiar prowadzono bezpośrednio przy źródle hałasu z korekcją częstotliwościową A i czasem odpowiedzi Slow (S). Miernik zamocowano na statywie na

wysokości około 1,2–1,5 m nad podłożem, w odległości przynajmniej 1 m od dużych powierzchni odbijających dźwięk (np. ścian). Przed pomiarem sprawdzono ważność kalibracji miernika (urządzenie posiada aktualny certyfikat kalibracyjny). Pomiary prowadzono w warunkach pokojowych (temperatura 0–40 °C, wilgotność 10–90 % RH – zgodnie ze specyfikacją techniczną przyrządu), rejestrując chwilowe oraz uśrednione wartości poziomu dźwięku (dB(A)).

#### 5.2.2.11. Zapylenie

Zastosowano metodę grawimetrycznego opadu pyłu na szklaną płytkę o wymiarach 10×10 cm, umieszczoną w odległości 1 m od źródła pyłu. Po godzinnej ekspozycji płytkę osuszono i zważono na wadze analitycznej, określając masę zebranego pyłu. Natężenie opadu pyłu obliczono dzieląc zmierzoną masę pyłu przez powierzchnię płytki i czas ekspozycji (wynik wyrażono w g/m<sup>2</sup>·h). Taka metoda (pomiar osadzania pyłu na płytce) była prostym sposobem gromadzenia danych grawimetrycznych o ilości depozycji cząstek pyłu na jednostkę powierzchni i czas.

## 6. Wyniki badań i dyskusja

### 6.1. Recykling manualny

Celem badań było ręczne zdemontowanie wszystkich elementów HDD 3,5'' bez ich mechanicznego niszczenia. Otrzymane produkty przeznaczone mają być do późniejszego przetwarzania. Mierzono czas demontażu oraz wyznaczono wydajność procesu wyrażoną w kg/h. Dzięki badaniom oszacowano również średnią masę poszczególnych komponentów HDD wyznaczoną razem dla rozkręcania i rozwiercania. Wyniki przedstawiono w tab. 6.1. Wskazują one, że masa magnesu NdFeB i PCB wynosiła odpowiednio 4,60 g (±2,49 g) oraz 28,59 g (±12,76 g). Największą masę w HDD 3,5'' stanowiła obudowa zbudowana z aluminium 362,55 g (±130,15 g), następnie stalowa płyta, na której zamocowany był magnes NdFeB: 20,01 g (±10,23 g), stalowe talerze: 34,56 g (±21,79 g), głowica zapisująca: 15,94 g (±6,80 g), śruby: 6,13 g (±2,48 g) oraz pozostałe elementy, takie jak plastikowe wkładki: 9,88 g (±6,08 g). Średnia masa HDD 3,5'' wynosiła 506,9 g, i była mniejsza o 2,9 g od przedstawionej w artykule [66]. Wyniki uzyskano na podstawie 36 sztuk rozmontowanych HDD.

**Tab. 6.1. Średnie masy komponentów HDD.**

| Lp. | Podzespół HDD                                        | Średnia masa, g | Odch. stand., g |
|-----|------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|
| 1.  | Magnes NdFeB                                         | 4,60            | 2,49            |
| 2.  | Stalowa płyta, na której zamocowany był magnes NdFeB | 20,01           | 10,23           |
| 3.  | Obudowa (w tym pokrywa)                              | 362,55          | 130,15          |
| 4.  | Talerze                                              | 34,56           | 21,79           |
| 5.  | Głowica zapisująca                                   | 15,94           | 6,80            |
| 6.  | Płyta PCB                                            | 28,59           | 12,76           |
| 7.  | Śruby                                                | 6,13            | 2,48            |
| 8.  | Pozostałe elementy (np. plastikowe wkładki)          | 9,88            | 6,08            |

W tabeli nr 6.2. przedstawiono czas potrzebny do rozkręcenia pojedynczego HDD 3,5". Średnia arytmetyczna czasu rozkręcania wyniosła 2:53 min.

**Tab. 6.2. Czas rozkręcania pojedynczego HDD.**

| Krotność rozkręcania HDD | Czas rozkręcania 1 HDD [min] |
|--------------------------|------------------------------|
| 1.                       | 2:49                         |
| 2.                       | 2:36                         |
| 3.                       | 2:57                         |
| 4.                       | 3:48                         |
| 5.                       | 2:21                         |
| 6.                       | 2:43                         |
| 7.                       | 3:05                         |
| 8.                       | 2:51                         |
| <b>Średnia</b>           | <b>2:53</b>                  |

Następnie obliczono, ile sztuk HDD pracownik będzie w stanie rozebrać w ciągu godziny. Przy znanej masie pojedynczego HDD wyznaczono wydajność pracownika, wyrażoną w kg/h. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że w przypadku recyklingu manualnego (rozkrećanie) jeden pracownik fizyczny jest w stanie rozebrać średnio 20,8 sztuk dysków twardych w ciągu godziny. Masa pojedynczego urządzenia wynosi około 506,9 g, co przekłada się na wydajność procesu równą 10,5 kg odpadów poddanych demontażowi w ciągu godziny pracy. Pełny koszt zatrudnienia pracownika fizycznego dla pracodawcy według danych zaprezentowanych w pracy [72] wynosi 10 729,96 zł/miesięcznie, co pozwoliło obliczyć koszt jednostkowy recyklingu manualnego przez rozkręcanie, który wynosił 6,09 zł/kg.

W tab. 6.3. przedstawiono czas potrzebny do rozwiercania pojedynczego HDD. Proces ten powtórzono 8 razy, co dało średni czas rozwiercania pojedynczego HDD - 3:25 min.

**Tab. 6.3. Czas rozwiercania pojedynczego HDD.**

| <b>Krotność rozwiercania HDD</b> | <b>Czas rozkręcania 1 HDD [min]</b> |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| 1.                               | 2:57                                |
| 2.                               | 4:20                                |
| 3.                               | 3:26                                |
| 4.                               | 3:49                                |
| 5.                               | 2:51                                |
| 6.                               | 3:13                                |
| 7.                               | 3:01                                |
| 8.                               | 3:45                                |
| <b>Średnia</b>                   | <b>3:25</b>                         |

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że w przypadku recyklingu manualnego (rozwiercanie) jeden pracownik fizyczny jest w stanie rozebrać średnio 17,6 sztuk dysków twardych w ciągu godziny. Masa pojedynczego urządzenia wynosi około 506,9 g, co przekłada się na wydajność procesu równą 8,9 kg odpadów poddanych demontażowi w ciągu godziny pracy. Obliczony koszt jednostkowy recyklingu manualnego poprzez rozkręcanie wynosi 7,18 zł/kg.

Porównując dwa warianty recyklingu manualnego, rozkręcanie oraz rozwiercanie, można zauważyć pewne różnice w ich efektywności. W przypadku rozkręcania jeden pracownik fizyczny jest w stanie rozebrać średnio 20,8 sztuk dysków twardych (HDD) w ciągu godziny, co odpowiada wydajności 10,5 kg/h. Przy koszcie zatrudnienia wynoszącym 10 729,96 zł miesięcznie jednostkowy koszt przetwarzania został oszacowany na 6,09 zł/kg. Z kolei w przypadku rozwiercania liczba rozebranych dysków w tym samym czasie wynosi średnio 17,6 sztuk, co przekłada się na wydajność 8,9 kg/h. W tym wariancie, przy identycznym koszcie zatrudnienia, koszt jednostkowy jest wyższy i wynosi 7,18 zł/kg. Otrzymane wyniki wskazują, że rozkręcanie jest wydajniejszym i korzystniejszym z ekonomicznego punktu widzenia rozwiązaniem w porównaniu z rozwiercaniem. Na rys. 6.1. przedstawiono oddzielone, w 100% selektywnie, podzespoły HDD.

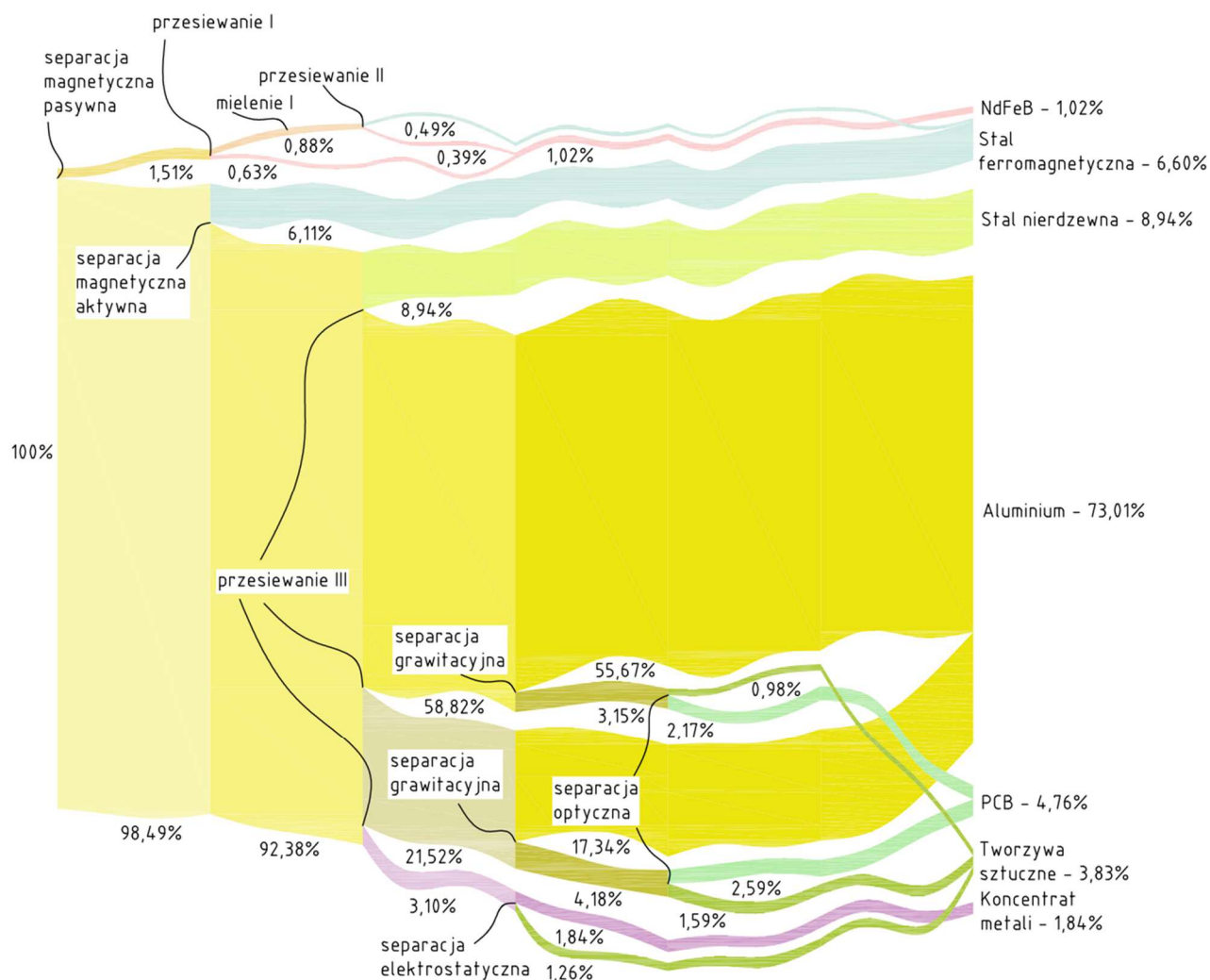


**Rys. 6.1. Oddzielone podzespoły HDD.**

## 6.2. Recykling mechaniczny

Prawidłowe zestawienie bilansu masowego stanowi kluczowy element opisujący technologię recyklingu, ponieważ pozwala określić, w jaki sposób całkowita masa nadawy rozdziela się pomiędzy kolejne operacje jednostkowe oraz powstające produkty. W zastosowanym układzie operacji technologicznych, obejmujących kolejno *rozdrabnianie* w dwuwiałowym dezintegratorze, *separację magnetyczną pasywną i aktywną*, *przesiewanie*, *operacje grawitacyjne* (stół Bartles-Mozley, separator powietrzny cyklofluidalny) oraz *sortowanie optyczne*, każdy etap pełni ściśle określoną funkcję. Przyjęta metodyka bilansowania, prowadzona w układzie zamkniętym „nadawa–produkt”, umożliwia kwantyfikację wydajności odzysku stopu NdFeB, metali kolorowych i komponentów niemetalicznych, a także oszacowanie rzeczywistych strat materiału na poszczególnych operacjach. Jednocześnie bilans masowy stanowi podstawę oceny energochłonności i racjonalności gospodarowania surowcami w ujęciu techniczno-ekonomicznym, co ma kluczowe znaczenie dla późniejszej analizy LCA procesu.

Na rys. 6.2. przedstawiono wykres Sankeya bilansu masowego strumienia materiału (Nadawa 1) dla recyklingu mechanicznego. Widać na nim szczegółowy przepływ masowy strumieni pomiędzy kolejnymi operacjami technologicznymi, od nadawy (zużyte dyski HDD 3,5'') po końcowe produkty. Diagram ten pozwala intuicyjnie zobrazować udział masowy poszczególnych klas ziarnowych i produktów, a także szybko zidentyfikować newralgiczne punkty procesu generujące największe straty lub wymagające optymalizacji.

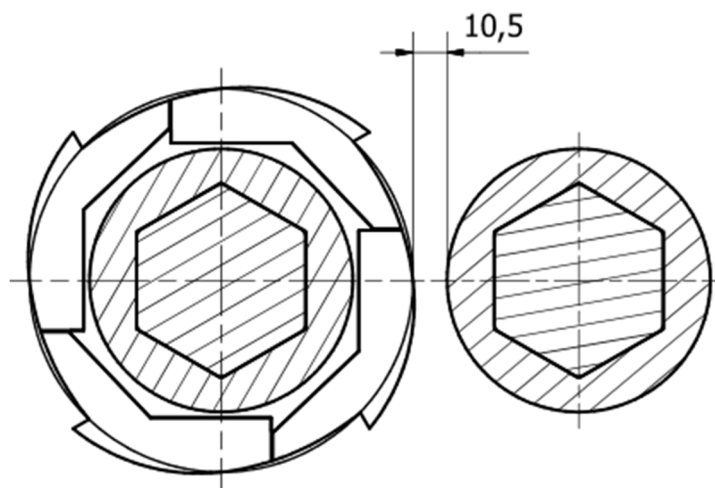


**Rys. 6.2. Wykres Sankeya przedstawiający bilans masowego strumienia materiału (Nadawa 1) dla recyklingu mechanicznego.**

### 6.2.1 Rozdrabnianie w dezintegratorze

Proces rozdrabniania ZSE\_NdFeB został przeprowadzony dla szczeliny między wałami wynoszącej 10,5 mm (rys. 6.3).





**Rys. 6.3. Rysunek wałów dezintegratora – szczelina 10,5 mm.**

Do *rozdrabniania* w dezintegratorze skierowano trzy partie zużytych dysków twardych 3,5” w ilości szt. 31 i dwa razy 30 szt. (Nadawa 1, Nadawa 2 i 3) zestawione w tab. 6.4.

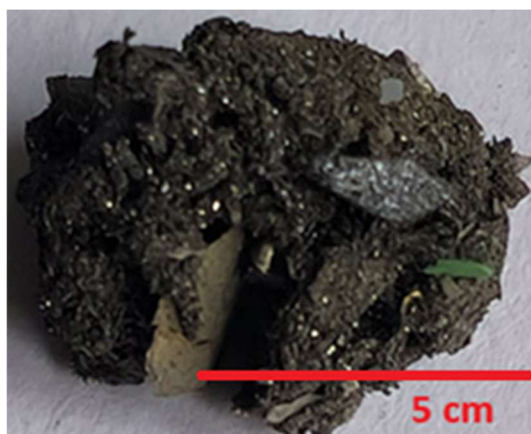
**Tab. 6.4. Nadawa kierowana do *rozdrabniania*.**

| Lp. | Dane                        | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 |
|-----|-----------------------------|----------|----------|----------|
| 1.  | Ilość dysków twardych, szt  | 31       | 30       | 30       |
| 2.  | Łączna masa, kg             | 15,56    | 14,79    | 13,14    |
| 3.  | Śr. masa obl. 1 szt. HDD, g | 501,94   | 493,00   | 438,00   |

Na rys. 6.4. zaprezentowano efekt *rozdrabniania* HDD. Uzyskano materiał o uziarnieniu <35 mm, na który składały się ręcznie wydzielone cząstki magnesów NdFeB (rys. 6.5.), fragmenty aluminiowej obudowy HDD (rys. 6.6.), miedziane przewody (rys. 6.8.), cząstki płyty obwodów drukowanych (rys. 6.9.) i pokrywy (rys. 6.7.). Wizualnie oceniono, że stopień uwolnienia poszczególnych cząstek jest dostateczny do przeprowadzenia ich *separacji* w kolejnych krokach.



**Rys. 6.4. Rozdrobniony HDD.**



**Rys. 6.5. Częstki magnesów NdFeB.**



**Rys. 6.6. Fragmenty aluminiowej obudowy HDD.**



**Rys. 6.7. Częstki stalowej pokrywy obudowy HDD.**



**Rys. 6.8. Miedziane przewody.**



**Rys. 6.9. Częstki płyty obwodów drukowanych.**

Na podstawie przeprowadzonych badań określono parametry operacyjne procesu *rozdrabnia*, które zostały zawarte w tab. 6.5.

**Tab. 6.5. Parametry operacyjne rozdrabniania.**

| Parametr procesu                | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia, odchylenie standardowe | Jednostka |
|---------------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                                 | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Liczba rozdrobnionych HDD 3,5"  | 31       | 30       | 30       | -                               | -         |
| Całkowity czas procesu          | 14:51    | 13:46    | 11:32    | 13:23; 1:41                     | min/s     |
| Masa rozdrobnionego materiału   | 15,56    | 14,79    | 13,14    | 14,50; 1,24                     | kg        |
| Wydajność procesu rozdrabniania | 62,85    | 64,50    | 68,38    | 65,24; 2,84                     | kg/h      |
| Maksymalna chwilowa moc         | 6,18     | 6,79     | 7,21     | 6,73; 0,52                      | kW        |
| Średnia moc                     | 5,54     | 6,17     | 5,65     | 5,79; 0,34                      | kW        |
| Zużyta energia elektryczna      | 1,37     | 1,41     | 1,09     | 1,29; 0,17                      | kWh       |

Za pomocą dezintegratora uzyskano uwolnione w wystarczającym stopniu następujące produkty:

- drobiny aluminium - mogą być ponownie wykorzystane w procesach przemysłowych lub przetworzone na nowe produkty aluminiowe,
- drobiny magnesów neodymowych (NdFeB) <35 mm - mogą być ponownie przetworzone na nowe magnesy zgodnie z metodą magnet-to-magnet [70]

i wykorzystane do wytwarzania silników elektrycznych, generatorów lub innych urządzeń, w których takie magnesy są stosowane.

- drobiny plastiku - mogą być przetworzone ponownie przez przedsiębiorstwa zajmujące się recyklingiem plastiku.
- kawałki płyt obwodów drukowanych - mogą być poddane recyklingowi korzystając z fizycznych [73] lub chemicznych metod.

Opisana metoda *rozdrabniania* z wykorzystaniem dezintegratora posiada duży potencjał skalowalności do zastosowań przemysłowych. Prototypowe urządzenie badawcze może zostać wykorzystane jako baza do konstrukcji większych rozdrabniarek lub zestawów urządzeń pracujących równolegle, zdolnych obsłużyć większe strumienie odpadów. Zasada działania dezintegratora (dwuwalcowe cięcie materiału) pozostaje efektywna również przy większych rozmiarach wałów i wyższych mocach silników. W skali przemysłowej można zastosować np. wały o większej średnicy z większą liczbą noży oraz silnik o wyższej mocy, aby zwiększyć wydajność godzinową przerobu.

Należy podkreślić, że unikalna cecha opisanego dezintegratora polegająca na wykonaniu elementów tnących z materiałów paramagnetycznych lub diamagnetycznych zachowuje swoją funkcjonalność niezależnie od skali. Dzięki temu koncepcja może być z powodzeniem przeniesiona na grunt przemysłowy, wypełniając lukę w dostępnych technologiach recyklingu ZSEE zawierających magnesy NdFeB. Rozwiązanie dedykowane początkowo dyskom twardym można adaptować do innych urządzeń o podobnej charakterystyce odpadów.

Proponowany typ dezintegratora nadaje się do wstępnego przetwarzania także innych niewielkich sprzętów elektrycznych z magnesami, takich jak małe silniki i prądnice, głośniki, słuchawki czy telefony komórkowe. Świadczy to o uniwersalności i możliwości rozszerzenia zakresu zastosowań. W perspektywie przemysłowej zastosowanie omawianej technologii znacząco usprawni recykling odpadów zawierających metale ziem rzadkich wpisując się w zasady gospodarki obiegu zamkniętego.

#### 6.2.2 *Separacja magnetyczna pasywna*

*Separacja magnetyczna pasywna*, została przeprowadzona w celu wstępnego wydzielenia z materiału rozdrobnionego w dezintegratorze produktu namagnesowanego, głównie magnesów NdFeB oraz towarzyszących im zanieczyszczeń stalowych. Do przeprowadzenia tej operacji wykorzystano własności magnetyczne cząstek magnesów neodymowych. W separatorze nie stosowano zewnętrznego źródła pola magnetycznego.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 6.6. Zawiera on udział procentowy produktu namagnesowanego dla poszczególnych nadaw oraz ich wychód w gramach. Rys. 6.10. przedstawia fotografię wyodrębnionych cząstek magnesu neodymowego z cząstkami żelaza ferromagnetycznego.

**Tab. 6.6. Wyniki separacji magnetycznej pasywnej.**

| Lp. | Identyfikacja materiału | Udział frakcji magnetycznej, % | Wychód frakcji magnetycznej, g |
|-----|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1.  | Nadawa 1                | 1,51                           | 234,956                        |
| 2.  | Nadawa 2                | 1,38                           | 204,102                        |
| 3.  | Nadawa 3                | 1,64                           | 215,496                        |
| 4.  | Średnia                 | 1,54                           |                                |
| 5.  | Odchylenie standardowe  | 0,18                           |                                |



**Rys. 6.10. Wyodrębnione cząstki magnesów neodymowych z elementami stali ferromagnetycznej.**

Uzyskane wyniki wskazują, że udział frakcji magnetycznej wahał się w zakresie od 1,38% do 1,64%, przy średniej wartości 1,54%. Zaobserwowane odchylenie standardowe na poziomie 0,18% świadczy o stosunkowo niewielkiej zmienności zawartości składników magnetycznych w materiale wsadowym, co wskazuje na stabilność przeprowadzonego procesu oraz jednorodność poszczególnych partii materiału.

Na podstawie przeprowadzonych badań, określono parametry operacyjne procesu *separacji magnetycznej pasywnej*, które zostały zawarte w tab. 6.7.

**Tab. 6.7. Parametry operacyjne separacji magnetycznej pasywnej.**

| Parametr procesu                | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia, odchylenie standardowe | Jednostka |
|---------------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                                 | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Masa nadawy                     | 15,56    | 14,79    | 13,14    | 14,50, 1,24                     | kg        |
| Całkowity czas procesu          | 7:28     | 6:01     | 5:42     | 4:04; 0:23                      | min/s     |
| Wydajność procesu rozdrabniania | 125,00   | 147,50   | 138,32   | 136,94; 11,31                   | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna      | 0,03     | 0,03     | 0,02     | 0,0267; 0,0039                  | kWh       |

### 6.2.3 Demagnetyzacja termiczna

Celem demagnetyzacji było trwałe usunięcie pola magnetycznego z fragmentów magnesów neodymowych (NdFeB) pozyskanych z zużytych dysków twardych (HDD). Badania przeprowadzono dla 8 różnych czasów przetrzymywania próbek w piecu muflowym: 20, 25, 26, 27, 28, 29, 30 oraz 40 minut, przy stałej temperaturze wynoszącej 350°C, przekraczającej punkt Curie stopu NdFeB (około 312°C). Uzyskane próbki poddane zostały następnie pomiarom indukcji magnetycznej w celu określenia efektywności procesu demagnetyzacji. Wyniki pomiarów indukcji magnetycznej (mT) przed oraz po procesie demagnetyzacji przedstawiono w tab. 6.8.

**Tab. 6.8. Wyniki procesu demagnetyzacji**

| Lp. | Czas demagnetyzacji, min | Masa produktu magnetycznego, g | Indukcja magnetyczna przed demagnetyzacją, mT | Indukcja magnetyczna po demagnetyzacji, mT | Stopień redukcji indukcji, % |
|-----|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|
| 1.  | 20                       | 158,71                         | 232,32                                        | 199,86                                     | 13,91                        |
| 2.  | 25                       | 151,80                         | 319,84                                        | 212,36                                     | 33,60                        |
| 3.  | 26                       | 147,33                         | 195,13                                        | 165,34                                     | 15,27                        |
| 4.  | 27                       | 149,69                         | 309,82                                        | 98,74                                      | 68,13                        |
| 5.  | 28                       | 143,34                         | 301,46                                        | 52,34                                      | 82,64                        |
| 6.  | 29                       | 155,87                         | 316,28                                        | 13,74                                      | 95,66                        |
| 7.  | 30                       | 170,09                         | 195,43                                        | 0,00                                       | 100                          |
| 8.  | 40                       | 118,26                         | 248,54                                        | 0,00                                       | 100                          |

Średnia masa materiału poddanego demagnetyzacji wynosiła 149,39 g, przy odchyleniu standardowym równym 14,99 g. Czas, przy którym, redukcja indukcji magnetycznej wyniosła 100% wyniósł 30 min, przy obliczonej wydajności na poziomie 0,34 kg/h i zużytej energii elektrycznej wynoszącej 1,8 kWh.

#### 6.2.4 Wydzielenie stali z materiału po separacji magnetycznej pasywnej i demagnetyzacji.

W kolejnym etapie badań skoncentrowano się na wydzieleniu stopu neodymowego od żelaza ferromagnetycznego. Na podstawie badań XRD, XRF, ICP-AES i zawartości substancji nieferromagnetycznych stwierdzono, że stop neodymowy zawiera się w klasie ziarnowej <2 mm, zaś stal w klasie > 2 mm. Dlatego materiał po demagnetyzacji był skierowany do *klasyfikacji granulometrycznej (klasyfikacja I)* z wykorzystaniem sita o wielkości oczka 2 mm. Wyniki tej operacji przedstawiono w tab. 6.9.

**Tab. 6.9. Wyniki klasyfikacji granulometrycznej I dla koncentratu NdFeB.**

| Lp. | Identyfikacja produktu | Nadawa 1  |           | Nadawa 2  |           | Nadawa 3  |           |                  |                           |
|-----|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|---------------------------|
|     |                        | Udział, % | Wychód, g | Udział, % | Wychód, g | Udział, % | Wychód, g | Średni wychód, % | Odchylenie standardowe, % |
| 1.  | Klasa ziarnowa >2 mm   | 0,88      | 136,93    | 1,07      | 158,25    | 0,59      | 77,53     | 0,85             | 0,24                      |
| 2.  | Klasa ziarnowa <2 mm   | 0,63      | 98,03     | 0,81      | 119,80    | 0,75      | 98,55     | 0,73             | 0,09                      |

Z przeprowadzonej analizy wynika, że frakcja o wielkości ziarna poniżej 2 mm stanowiła średnio 0,73% materiału, przy względnie niskim odchyleniu standardowym (0,09%). Większość materiału pozostającego na sicie (>2 mm), obejmującego zarówno fragmenty stalowe, jak i większe kawałki magnesów NdFeB, skierowano do procesu krótkotrwałego mielenia wibracyjnego (mielenie I). Parametry operacyjne *klasyfikacji granulometrycznej I* przedstawiono w tab. 6.10.

**Tab. 6.10. Parametry operacyjne klasyfikacji granulometrycznej I.**

| Parametr procesu           | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia; odchylenie standardowe | Jednostka |
|----------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                            | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Masa nadawy                | 234,96   | 278,05   | 176,08   | 229,70; 51,19                   | g         |
| Całkowity czas procesu     | 10:00    | 10:00    | 10:00    | -                               | min/s     |
| Wydajność procesu          | 1,41     | 1,67     | 1,06     | 1,38; 0,31                      | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna | 0,03     | 0,03     | 0,03     | -                               | kWh       |

Mielenie I trwało 1,5 s i miało na celu selektywne skruszenie kruchego stopu magnesów NdFeB przy minimalnym rozdrobnieniu bardziej ciągliwych cząstek stalowych. Dłuższy czas mielenia powodował kruszenie się cząstek stali, co uniemożliwiło ich wydzielenie z użyciem



sit. Krótszy czas mielenia powodował niedostateczne rozdrobnienie ziaren stopu neodymowego i jego straty w produkcie górnym >2 mm. Parametry operacyjne procesu *mielenie I* zostały zawarte w tab. 6.11.

**Tab. 6.11. Parametry operacyjne *mielenia I*.**

| Parametr procesu           | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia; odchylenie standardowe | Jednostka |
|----------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                            | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Masa nadawy                | 136,93   | 158,25   | 77,53    | 124,24; 41,8                    | g         |
| Całkowity czas procesu     | 1,5      | 1,5      | 1,5      | -                               | s         |
| Wydajność procesu          | 328,63   | 379,80   | 186,07   | 298,17; 100,4                   | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna | 0,0003   | 0,0003   | 0,0003   | -                               | kWh       |

Po zakończeniu procesu mielenia przeprowadzono ponownie klasyfikację na sicie o oczku 2 mm (klasyfikacja II). Wyniki klasyfikacji przedstawiono w tab. 6.12.

**Tab. 6.12. Wyniki *klasyfikacji granulometrycznej II* (po *mieleniu wibracyjnym 1,5 s*).**

| Lp. | Identyfikacja produktu | Nadawa 1  |           | Nadawa 2  |           | Nadawa 3  |           | Średni wychód, % | Odchylenie standardowe, % |
|-----|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|---------------------------|
|     |                        | Udział, % | Wychód, g | Udział, % | Wychód, g | Udział, % | Wychód, g |                  |                           |
| 1.  | Klasa ziarnowa >2 mm   | 0,49      | 76,24     | 0,73      | 107,97    | 0,44      | 57,82     | 0,55             | 0,16                      |
| 2.  | Klasa ziarnowa <2 mm   | 0,39      | 60,68     | 0,34      | 50,29     | 0,15      | 19,71     | 0,29             | 0,13                      |

W wyniku zastosowania krótkotrwałego mielenia I osiągnięto dodatkowy średni odzysk koncentratu NdFeB na poziomie 0,29%. Frakcja poniżej 2 mm stanowiła w tym etapie czysty koncentrat neodymowy, natomiast frakcja powyżej 2 mm, zawierająca głównie stalowe elementy została potraktowana jako odpad. Parametry operacyjne procesu *klasyfikacji granulometrycznej II* zostały przedstawione w tab. 6.13.



**Tab. 6.13. Parametry operacyjne klasyfikacji granulometrycznej II.**

| Parametr procesu           | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia; odchylenie standardowe | Jednostka |
|----------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                            | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Masa nadawy                | 136,93   | 158,25   | 77,53    | 124,24; 41,8                    | g         |
| Całkowity czas procesu     | 10:00    | 10:00    | 10:00    | -                               | min/s     |
| Wydajność procesu          | 1,41     | 1,67     | 1,06     | 1,38; 0,31                      | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna | 0,03     | 0,03     | 0,03     | -                               | kWh       |

Podsumowując przeprowadzone operacje: *klasyfikacja granulometryczna I i II* oraz *milenie I*, umożliwiły efektywne wydzielenie stali od stopu neodymowego. Ziarna stopu neodymowego po tych operacjach były <2 mm. Sumaryczne zestawienie ostatecznych wyników uzyskanych z tego procesu przedstawiono w tab. 6.14.

**Tab. 6.14. Sumaryczny wychód koncentratu NdFeB oraz wydzielonych zanieczyszczeń stalowych.**

| Lp. | Identyfikacja produktu | Nadawa 1  |           | Nadawa 2  |           | Nadawa 3  |           | Średni wychód, % | Odchylenie standardowe, % |
|-----|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|---------------------------|
|     |                        | Udział, % | Wychód, g | Udział, % | Wychód, g | Udział, % | Wychód, g |                  |                           |
| 1.  | Klasa ziarnowa >2 mm   | 0,49      | 76,24     | 0,73      | 107,97    | 0,44      | 57,82     | 0,55             | 0,16                      |
| 2.  | Klasa ziarnowa <2 mm   | 1,02      | 158,71    | 1,15      | 170,09    | 0,9       | 118,26    | 1,02             | 0,13                      |

Ostateczny udział koncentratu NdFeB (frakcja poniżej 2 mm) wyniósł średnio 1,02% przy niskim odchyleniu standardowym wynoszącym 0,13%, co potwierdza powtarzalność i skuteczność zastosowanych operacji technologicznych.

W uśrednionej próbce nie zidentyfikowano materiału nieferromagnetycznego. Masa pozostałości niemagnetycznych była < 0,001 g. W próbce nie wykazano również obecności Nd. Straty prażenia (LOI) były niewielkie i wynosiły odpowiednio 0,12 %. Mikroskopowa obserwacja próbek nie wykazywała obecności tworzyw sztucznych. Niewielkie wartości LOI mogą świadczyć o utlenieniu stali w piecu mufłowy. Podsumowując klasa ziarnowa >2 mm została skutecznie oczyszczona z cząstek magnetycznych i mogła zostać przekazana do dalszego przerobu hutniczego jako frakcja stalowa.

Średni wychód koncentratu NdFeB w przypadku recyklingu mechanicznym wyniósł 1,02%, a więc nieznacznie więcej niż w recyklingu manualnym, gdzie uzyskano 0,91%. Różnica ta nie wynika bezpośrednio z wyższej efektywności procesu mechanicznego, lecz

z charakterystyki nadawy. Do recyklingu mechanicznego skierowano losowo dobrane partie dysków HDD 3,5", które mogły zawierać większe lub cięższe zestawy magnesów. Natomiast w analizie recyklingu manualnego badano ograniczoną pulę urządzeń, w których średnia masa pojedynczego magnesu była relatywnie niższa. Zróżnicowanie konstrukcji dysków twardych, obejmujące liczbę talerzy, wielkość cewki głosowej oraz warianty zastosowanych magnesów NdFeB, przekłada się bezpośrednio na masę odzyskanego stopu. W konsekwencji masa odzyskanych magnesów w recyklingu mechanicznym była wyższa, co można przypisać przypadkowemu doborowi nadawy zawierającej dyski z większymi magnesami.

#### 6.2.5 *Mielenie II* – wytwarzanie koncentratu do produkcji nowych magnesów neodymowych

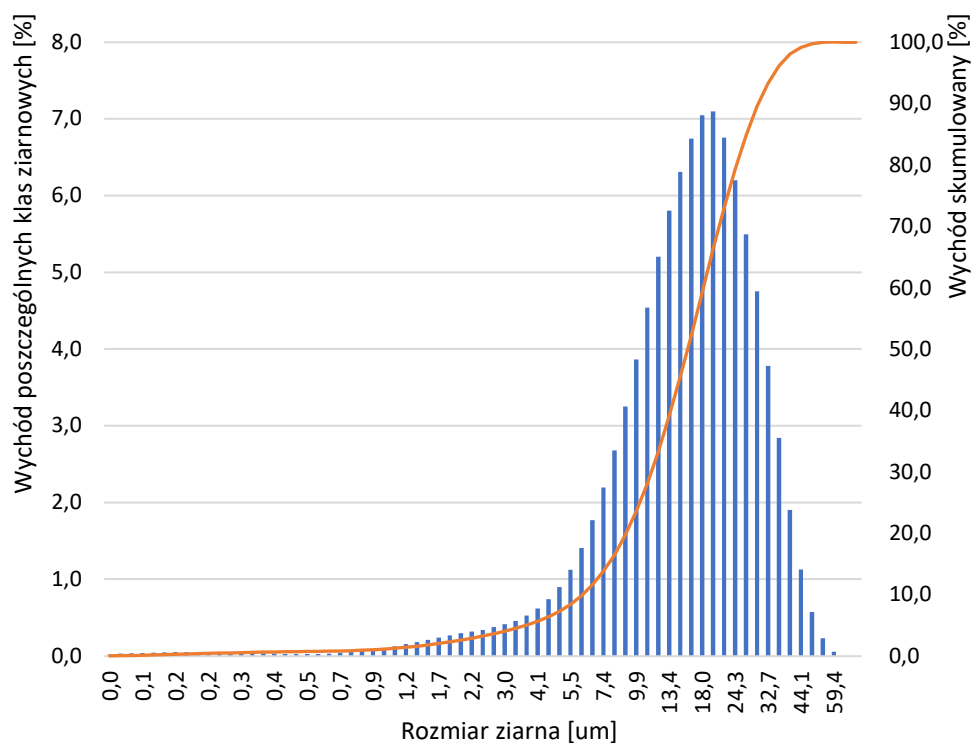
Na podstawie otrzymanych wyników narysowano kolumnowe wykresy częstości oraz liniowe wykresy skumulowane wychodów ziaren (krzywe składu ziarnowego). Wyniki krzywych składu przedstawiono dla różnych czasów procesu na rysunkach 6.11-6.14, a wykres skumulowanych wychodów na rys. 6.15. Na podstawie wykreślonych krzywych odczytano parametry  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ , które zamieszczono w tab. 6.15-6.19. Parametry  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ , i  $d_{90}$  odnoszą się do rozkładu ziarnowego ziaren i są wykorzystywane do opisu wielkości cząstek w próbce.  $d_{10}$  – oznacza wielkość cząstki, poniżej której znajduje się 10% masy kruszywa. Jest to wskaźnik dla drobniejszych frakcji materiału.  $d_{50}$  – oznacza wielkość cząstki, poniżej której znajduje się 50% masy kruszywa, co oznacza, że połowa ziaren w próbce jest mniejsza, a połowa większa.  $d_{50}$  reprezentuje średnią wielkość cząstek.  $d_{90}$  – oznacza wielkość cząstki, poniżej której znajduje się 90% masy kruszywa. Jest to wskaźnik dla najgrubszych frakcji materiału. Parametry  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ , i  $d_{90}$  opisują wielkość cząstek w materiale badawczym, co jest kluczowe w analizie produktów procesu mielenia.

Dla czasu mielenia wynoszącego 0,5 h nie zbadano poszczególnych wychodów klas ziarnowych. Otrzymano jedynie wartości parametrów  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ .

**Tab. 6.15. Parametry  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  otrzymane dla mielenia próbki przez 0,5 h[25].**

| Średnice cząstek         | Badanie 1 | Badanie 2 | Badanie 3 | Badanie 4 | Badanie 5 |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $d_{10}$ , $\mu\text{m}$ | 9,07      | 7,85      | 7,92      | 7,57      | 6,76      |
| $d_{50}$ , $\mu\text{m}$ | 23,70     | 20,19     | 20,68     | 20,55     | 19,51     |
| $d_{90}$ , $\mu\text{m}$ | 178,35    | 37,80     | 37,53     | 37,25     | 36,37     |

Po 0,5 h mielenia uzyskano następujące wartości:  $d_{10}$  mieścił się w zakresie od 6,76-9,07  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$  od 19,51-23,70  $\mu\text{m}$ , a  $d_{90}$  od 36,37-178,35  $\mu\text{m}$ .

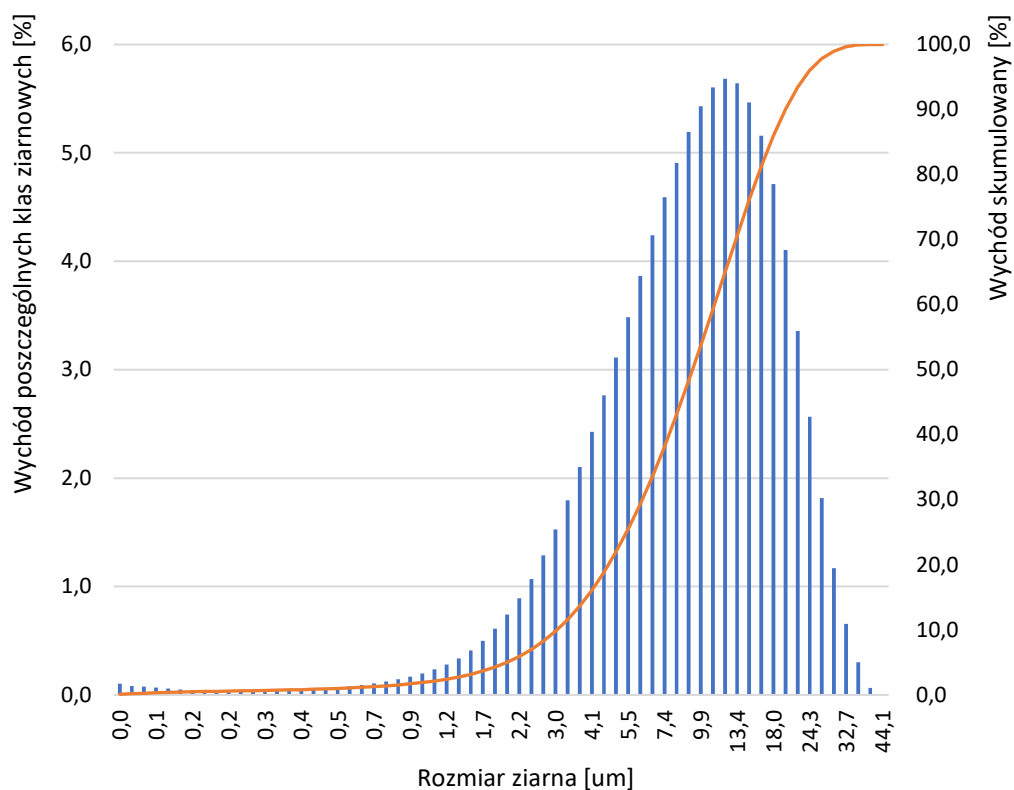


**Rys. 6.11. Średni rozkład wielkości ziaren stopu neodymowego po 1,0 h mielenia (pomarańczowo: krzywa składu ziarnowego, niebiesko: słupkowe wykresy częstości klas ziarnowych)[25].**

**Tab. 6.16. Parametry  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  otrzymane dla mielenia próbki przez 1,0 h[25].**

| Średnice cząstek      | Badanie 1 | Badanie 2 | Badanie 3 | Badanie 4 | Badanie 5 |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $d_{10}, \mu\text{m}$ | 6,50      | 6,29      | 6,55      | 6,51      | 6,26      |
| $d_{50}, \mu\text{m}$ | 17,18     | 16,13     | 16,69     | 16,57     | 16,51     |
| $d_{90}, \mu\text{m}$ | 32,71     | 31,02     | 31,18     | 31,02     | 31,66     |

Po 1,0 h mielenia uzyskano następujące wartości:  $d_{10}$  mieścił się w zakresie od 6,29-6,55  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$  od 16,13-17,18  $\mu\text{m}$ , a  $d_{90}$  od 31,02-32,71  $\mu\text{m}$ .

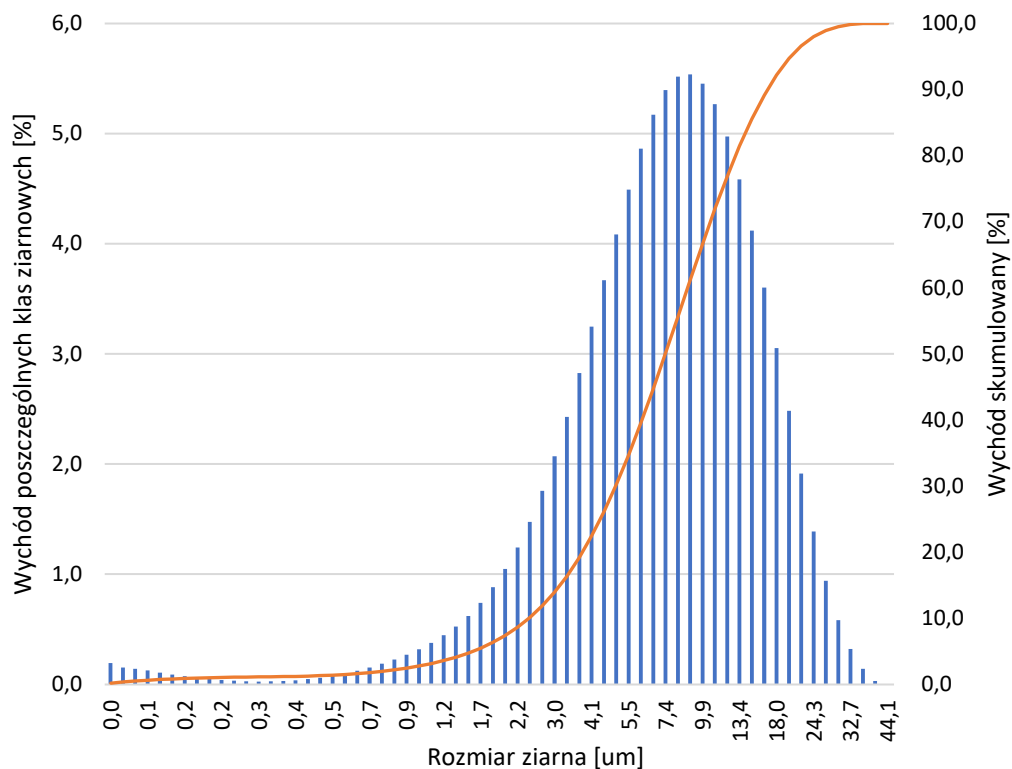


**Rys. 6.12. Średni rozkład wielkości ziaren stopu neodymowego po 5,0 h mielenia (pomarańczowo: krzywa składu ziarnowego, niebiesko: słupkowe wykresy częstości klas ziarnowych)[25].**

**Tab. 6.17. Parametry  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  otrzymane dla mielenia próbki przez 5,0 h[25].**

| Średnice cząstek           | Badanie 1 | Badanie 2 | Badanie 3 | Badanie 4 | Badanie 5 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ] | 3,24      | 3,29      | 3,17      | 3,15      | 3,16      |
| $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ] | 10,22     | 9,63      | 10,12     | 9,62      | 9,25      |
| $d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ] | 21,12     | 20,41     | 22,16     | 20,64     | 20,10     |

Po 5,0 h mielenia uzyskano następujące wartości:  $d_{10}$  mieścił się w zakresie od 3,15-3,29  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$  od 9,25 do 10,22  $\mu\text{m}$ ,  $d_{90}$  od 20,10 do 22,16  $\mu\text{m}$ .

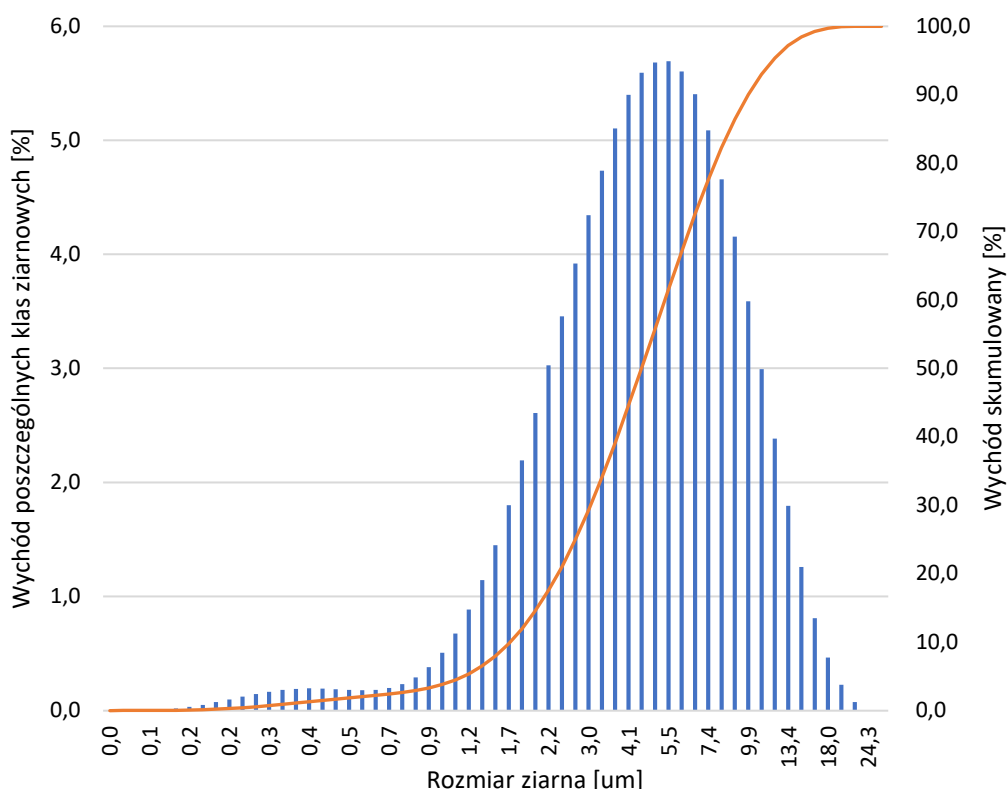


**Rys. 6.13. Średni rozkład wielkości ziaren stopu neodymowego po 10,0 h mielenia (pomarańczowo: krzywa składu ziarnowego, niebiesko: słupkowe wykresy częstości klas ziarnowych)[25].**

**Tab. 6.18. Parametry  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  otrzymane dla mielenia próbki przez 10,0 h[25].**

| Średnice cząstek           | Badanie 1 | Badanie 2 | Badanie 3 | Badanie 4 | Badanie 5 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ] | 2,73      | 2,63      | 2,56      | 2,49      | 2,46      |
| $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ] | 8,10      | 7,74      | 7,78      | 7,52      | 7,55      |
| $d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ] | 19,61     | 17,74     | 16,73     | 16,90     | 17,06     |

Po 10,0 h mielenia uzyskano następujące wartości:  $d_{10}$  mieścił się w zakresie od 2,46 do 2,73  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$  od 7,52 do 8,10  $\mu\text{m}$ , a  $d_{90}$  od 16,73-19,61  $\mu\text{m}$ .



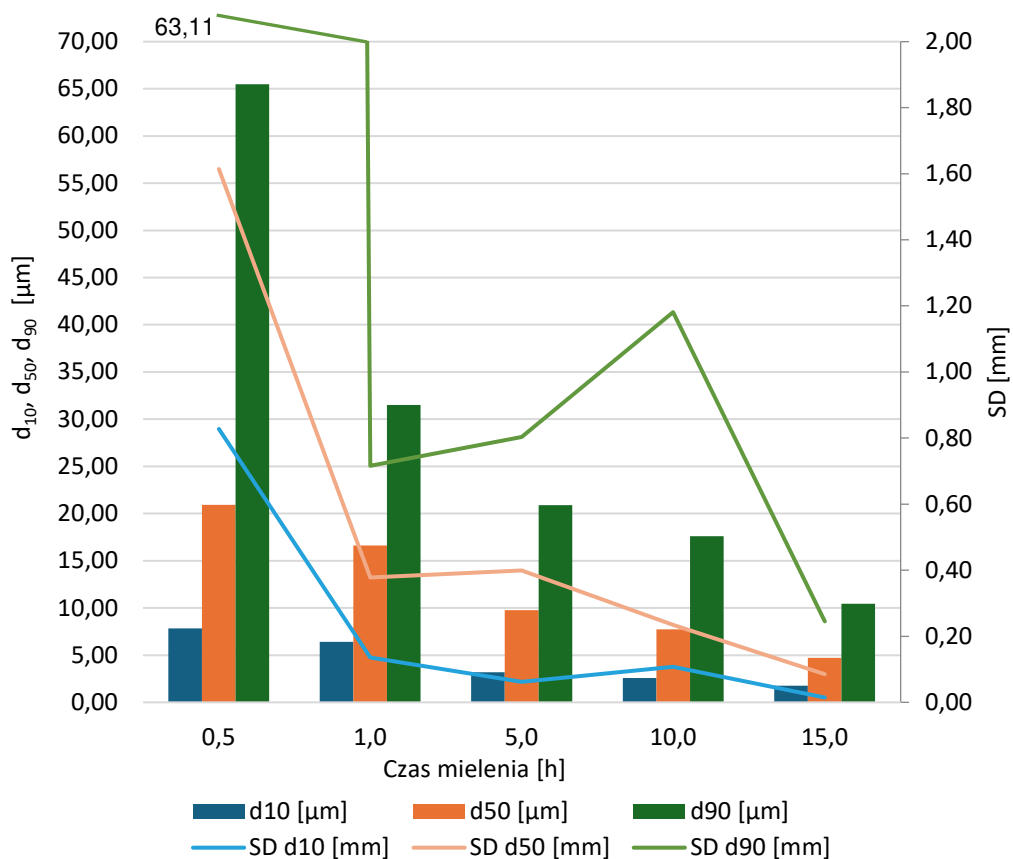
**Rys. 6.14. Średni rozkład wielkości ziaren stopu neodymowego po 15,0 h mielenia (pomarańczowo: krzywa składu ziarnowego, niebiesko: słupkowe wykresy częstości klas ziarnowych)[25].**

**Tab. 6.19. Parametry  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  otrzymane dla mielenia próbki przez 15,0 h[25].**

| Średnice cząstek           | Badanie 1 | Badanie 2 | Badanie 3 | Badanie 4 | Badanie 5 |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ] | 1,78      | 1,77      | 1,76      | 1,76      | 1,74      |
| $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ] | 4,58      | 4,67      | 4,69      | 4,79      | 4,78      |
| $d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ] | 10,06     | 10,39     | 10,46     | 10,72     | 10,57     |

Po 15,0 h mielenia uzyskano następujące wartości:  $d_{10}$  mieścił się w zakresie od 1,76-1,78  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$  od 4,58 do 4,79  $\mu\text{m}$ , a  $d_{90}$  od 10,06 do 10,72  $\mu\text{m}$ .

Analiza krzywych składu ziarnowego oraz wykresów częstości (rys. 6.20–23) wskazuje, że pojawienie się lokalnego maksimum zawartości najdrobniejszych cząstek pojawia się dopiero po wydłużonym czasie mielenia i stopniowo przesuwa się wraz z postępem procesu. Po 5 h najdrobniejsze cząstki koncentrują się w przedziale  $\approx 0\text{--}0,15$   $\mu\text{m}$ , po 10 h przedział rozszerza się do  $\approx 0\text{--}0,20$   $\mu\text{m}$ , a po 15 h obejmuje zakres  $\approx 0,15\text{--}0,55$   $\mu\text{m}$ . Brak lokalnego maksimum po 1 h potwierdza znikomą zawartość najdrobniejszych cząstek w początkowej fazie procesu mielenia. Pojawienie się oraz systematyczny wzrost lokalnego maksimum zawartości w zakresie najdrobniejszych cząstek dowodzi, że przedłużone mielenie konsekwentnie zwiększa udział najdrobniejszych cząstek (rys. 6.24).



**Rys. 6.15.** Wykres zbiorczy kolumnowy uzyskanych parametrów  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  oraz wyliczonego odchylenia standardowego[25].

**Tab. 6.20.** Tab. zbiorcza wartości średnich, oraz odchyłeń standardowych dla parametrów  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  otrzymane dla mielenia próbki przez 0,5, 1,0, 10,0 oraz 15,0 h[25].

| Średnice<br>cząstek | Czas mielenia [h] |               |              |               |              |               |              |               |              |               |
|---------------------|-------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
|                     | 0,5               |               | 1,0          |               | 5,0          |               | 10,0         |               | 15,0         |               |
|                     | wart.<br>śr.      | odch.<br>std. | wart.<br>śr. | odch.<br>std. | wart.<br>śr. | odch.<br>std. | wart.<br>śr. | odch.<br>std. | wart.<br>śr. | odch.<br>std. |
| $d_{10}$ , µm       | 7,83              | 0,83          | 6,42         | 0,14          | 3,20         | 0,06          | 2,57         | 0,11          | 1,76         | 0,02          |
| $d_{50}$ , µm       | 20,93             | 1,61          | 16,62        | 0,38          | 9,77         | 0,40          | 7,74         | 0,23          | 4,70         | 0,09          |
| $d_{90}$ , µm       | 65,46             | 63,11         | 31,52        | 0,72          | 20,88        | 0,80          | 17,61        | 1,18          | 10,44        | 0,25          |

Z tab. 6.20. wynika, że wraz ze wzrostem czasu mielenia wartości parametrów  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  oraz  $d_{90}$  maleją. Oznacza to, że w procesie mielenia dochodzi do skutecznego i stopniowego zmniejszenia rozmiarów cząstek np. wartość  $d_{90}$  zmniejsza się z 65,46 µm, po 0,5 h mielenia do 10,44 µm, po 15 h mielenia. Świadczy to o znacznej redukcji średniej wielkości cząstek w wyniku mielenia, prowadzonego przez dłuższy czas.

**Tab. 6.21.** Wskaźnik jednorodności otrzymany dla mielenia próbki przez 0,5, 1,0, 10,0 oraz 15,0 h[25].

|              | Czas mielenia, h |       |       |       |       |
|--------------|------------------|-------|-------|-------|-------|
|              | 0,5              | 1,0   | 5,0   | 10,0  | 15,0  |
| U [-]        | 2,75             | 1,51  | 1,82  | 1,94  | 1,85  |
| $S_{50}$ [-] | 133,8            | 168,5 | 286,7 | 361,9 | 595,6 |

Wskaźnik jednorodności  $U$  (tab. 6.21.) obliczono jako stosunek  $d_{90}/d_{10}$ . Wartości zbliżone do jedności wskazują na wąski, jednorodny rozkład, natomiast wyższe wartości świadczą o szerszym zakresie uziarnienia. W pierwszej godzinie następuje szybsze rozdrobnienie grubszych cząstek, co obniża  $d_{90}$  i podnosi  $d_{10}$ , powodując gwałtowny spadek  $U$  z 2,75 do 1,51. W przedziale od 1 h do 10 h, obserwowane jest szybsze powstawanie cząstek najdrobniejszych obniżających  $d_{10}$  w większym stopniu niż  $d_{90}$ , co poszerza rozkład i podnosi  $U$  do 1,94 mimo, że wskaźnik  $S_{50}$  nadal rośnie. Po 15 h pozostałe cząstki grube zostały w dużej mierze wyeliminowane. Wskaźnik  $U$  ponownie zmniejsza się do 1,85, a  $S_{50}$  osiąga wartość maksymalną, potwierdzając, że proces mielenia uzyskał najwyższy stopień redukcji wielkości ziarna przy praktycznie monomodalnym rozkładzie. Wartość końcowa wskaźnika  $U$  sugeruje osiągnięcie stanu równowagi w rozkładzie wielkości cząstek, zapewniając pożądaną poziom jednorodności materiału.

Stopień rozdrobnienia  $S_{50}$  (tab. 6.21.) rośnie monotonicznie i nieliniowo wraz z czasem mielenia – od wartości 34,9 po 0,5 h do 155,3 po 15 h. Ponieważ  $S_{50}$  definiowany jest jako stosunek mediany uziarnienia materiału wsadowego ( $D_{50} = 0,73$  mm) do mediany uziarnienia produktu ( $d_{50}$ ), każda jego zmiana odzwierciedla postępujące zmniejszanie średniego rozmiaru cząstek w produkcie. Czterokrotny wzrost wartości  $S_{50}$  w badanym zakresie czasowym wskazuje, że mediana średnicy cząstek została zredukowana w przybliżeniu o rząd wielkości, na przestrzeni pięciu kolejnych przedziałów czasowych: od około 21  $\mu\text{m}$  (0,5 h), przez 17  $\mu\text{m}$  (1 h), 9–10  $\mu\text{m}$  (5 h), 7–8  $\mu\text{m}$  (10 h), aż do poniżej 5  $\mu\text{m}$  (15 h). Największy względny przyrost  $S_{50}$ , następuje w pierwszych pięciu godzinach, kiedy wartość ta więcej niż się podwaja, co potwierdza wysoką, początkową efektywność procesu mielenia planetarnego. Po 10 godzinach, tempo wzrostu ulega wyraźnemu spowolnieniu, co wskazuje, że dalszy wzrost nakładu energetycznego prowadzi do coraz mniejszych redukcji średniego rozmiaru cząstek, gdy łamliwość zbliża się do granicy fizycznej materiału. Końcowa wartość  $S_{50}$  równa 155,3 oznacza, że mediana produktu jest niemal dwa rzędy wielkości mniejsza od mediany materiału wsadowego, co jednoznacznie potwierdza daleko posuniętą redukcję uziarnienia, widoczną również w krzywych rozkładu wielkości cząstek oraz obrazach mikroskopowych.

Rys. 6.16. przedstawia fotografie makroskopowe materiału na dwóch etapach przetwarzania.

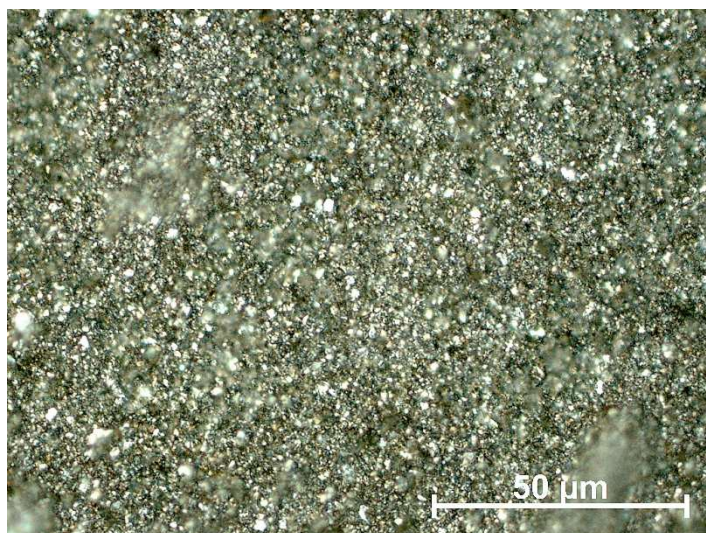




**Rys. 6.16. a) – nadawa i b) – produkt po mieleniu (15 h)[25].**

Część a, tj. nadawa na rys. 6.25 przedstawia materiał wsadowy wprowadzony do młyna planetarnego. Materiał ten ma nieregularne, kanciaste fragmenty stopu NdFeB o metaliczno-szarej barwie, obejmujące zarówno cząstki submilimetrowe, jak i elementy o wymiarach kilku milimetrów. Wiele z nich zachowuje refleksyjny połysk charakterystyczny dla świeżo uwolnionych fragmentów magnesów. Część b, na rys. 6.25, tj. produkt uzyskany po 15 godzinach mielenia mający postać spoistego aglomeratu proszkowego o matowoczarnej barwie. Wyrażna zmiana koloru, utrata metalicznego połysku oraz brak widocznych dużych odłamków są zgodne z zaawansowanym stopniem rozdrobnienia cząstek.

Rys. 6.26 przedstawia obraz proszku uzyskanego po 15 godzinach mielenia, wykonany przy użyciu mikroskopu Zeiss Axio Observer Z1m.

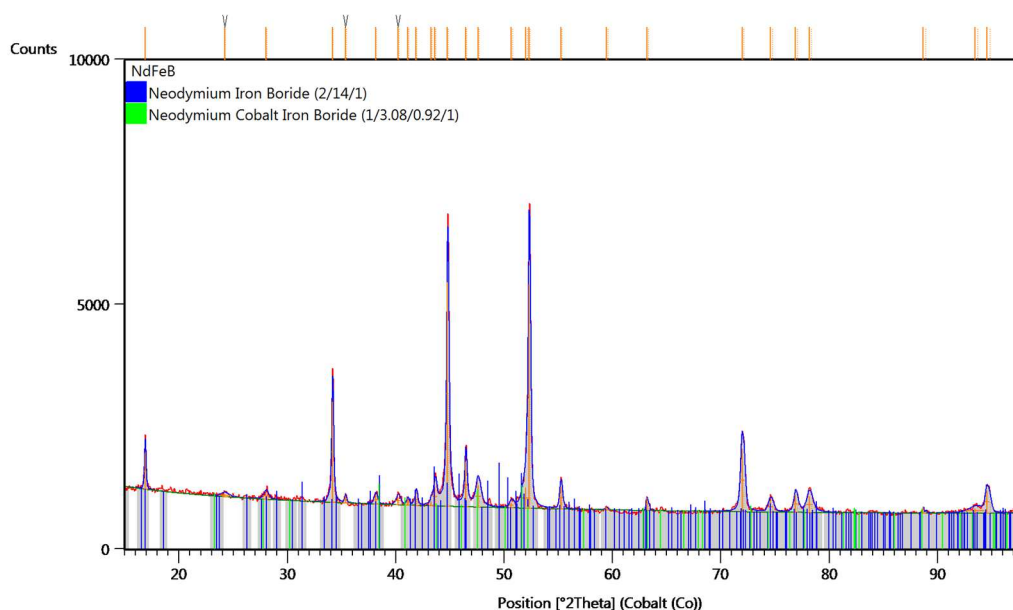


**Rys. 6.17. Produkt po mieleniu (15 h) w powiększeniu[25].**

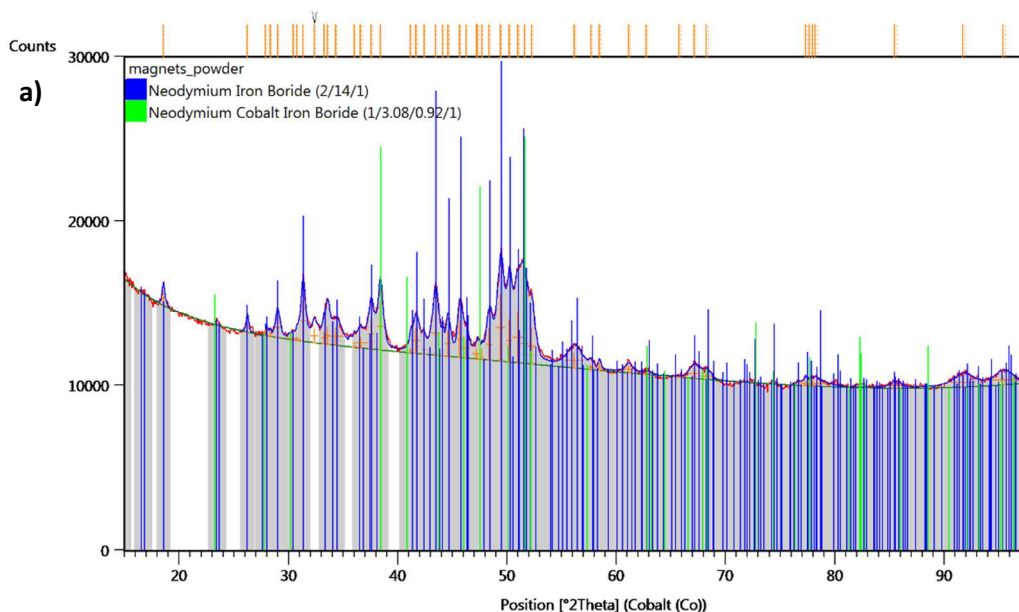
Obszar widoczny na rys. 6.17, wyznaczony podziałką 50  $\mu\text{m}$ , jest gęsto wypełniony kanciastymi, wielościennymi cząstkami, których rozmiary mieszczą się jednolicie poniżej

10  $\mu\text{m}$ , bez obecności widocznych cząstek ponadwymiarowych. Nakrapiane, jasne refleksy świetlne pochodzą z świeżych powierzchni przełomu, co świadczy o kruchym mechanizmie *rozdrabniania*, a nie o plastycznej deformacji. Brak dużych porów lub aglomeratów potwierdza wysoką gęstość upakowania oraz jednorodne rozproszenie cząstek drobnych, zgodne z parametrami rozkładu wielkości cząstek uzyskanymi dla tego przedziału czasowego

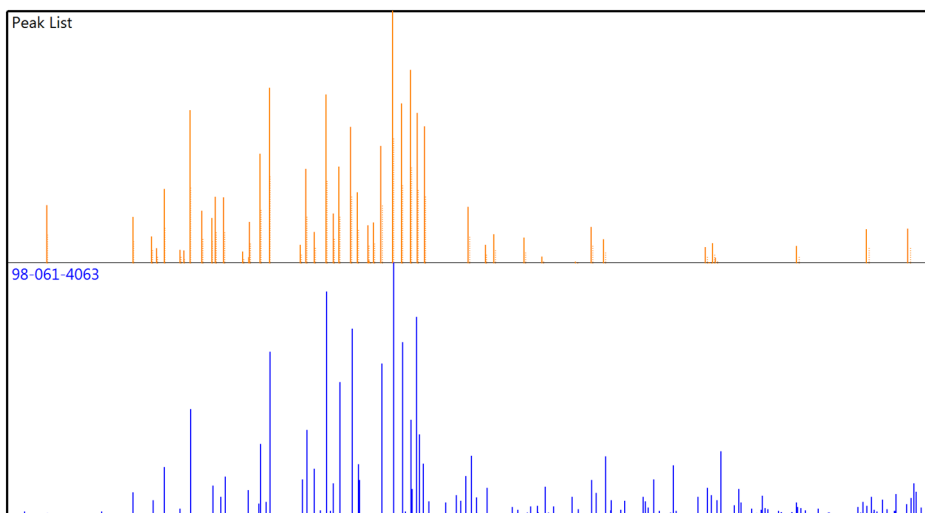
Wzorzec dyfrakcyjny (XRD) analizowanego materiału, przed rozpoczęciem procesu mielenia, przedstawiono na rys. 6.18. Dyfraktogram został zarejestrowany dla zdemagnetyzowanego stopu NdFeB przed jego rozdrobnieniem. Dla porównania, rys. 6.19. prezentuje wzorzec dyfrakcyjny uzyskany dla materiału po 15 godzinach mielenia.



**Rys. 6.18. Wykres dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) próbki przed procesem mielenia[25].**



b)



**Rys. 6.19. Wyniki analizy dyfrakcyjnej (XRD); a) wzorzec dyfrakcyjny próbki po procesie mielenia; b) porównanie z referencyjnym wzorcem fazy Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (ICSD: 98-061-4063)[25].**

Wyniki testów mielenia stopu neodymowego wskazują, że uzyskano warunki umożliwiające redukcję materiału wsadowego do uziarnienia o medianie  $d_{50}$  poniżej 5  $\mu\text{m}$ , przy zachowaniu jednorodności materiału. Zaobserwowany spadek wartości parametrów  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  i  $d_{90}$ , wraz z wydłużeniem czasu mielenia, świadczy o ciągłym przebiegu procesu fragmentacji, potwierdzając wysoką skuteczność mielenia planetarnego w zakresie redukcji wielkości cząstek. W szczególności wartość  $d_{90}$  zmniejszyła się z 65,46  $\mu\text{m}$ , po 0,5 h mielenia do 10,44  $\mu\text{m}$  po 15 h, co potwierdza istotne zmniejszenie wielkości cząstek. Analiza współczynnika jednorodności (U), dodatkowo wspiera obserwowaną tendencję do zwiększania homogeniczności materiału w miarę wydłużania czasu mielenia.

Analiza dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) (rys. 6.18.) potwierdziła obecność głównie fazy Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B oraz NdCo<sub>3</sub>FeB zarówno w materiale wsadowym, jak i w produkcie po procesie mielenia. Wyniki analizy XRD próbek po mieleniu wykazują dobrą zgodność przebiegu linii dyfrakcyjnych z referencyjnym wzorcem fazy Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (ICSD: 98-061-4063). Należy jednak zauważyć, że intensywność poszczególnych refleksów w dyfraktogramach materiału przed i po mieleniu różni się istotnie, co można przypisać obecności tekstury krystalograficznej w materiale powstałym na etapie formowania i spiekania magnesów. Preferencyjna orientacja krystalitów została usunięta w wyniku procesu mielenia, a jednocześnie zaobserwowano istotne rozdrobnienie ziaren, co potwierdza wzrost szerokości połowy wysokości maksimów dyfrakcyjnych (FWHM). Pomimo skutecznej identyfikacji fazowej, należy podkreślić, że sama technika XRD nie dostarcza informacji ilościowej na temat składu pierwiastkowego oraz nie pozwala na wykrycie ewentualnych śladowych zanieczyszczeń.

Uzyskane wyniki są zgodne z doniesieniami wcześniejszych badań dotyczących mielenia planetarnego stopów NdFeB [74,75], w których zaobserwowano podobne tendencje w zakresie redukcji wielkości cząstek, udoskonalenia mikrostruktury oraz stabilności fazowej. Systematyczny spadek wartości  $d_{50}$  oraz wzrost jednorodności rozkładu uziarnienia, odnotowane w niniejszym badaniu, odpowiadają spodziewanym efektom długotrwałego mielenia wysokoenergetycznego. Przeprowadzone badania potwierdzają skuteczność procesu mielenia w zakresie uzyskania pożądanej wielkości cząstek i jednorodności materiału przy zachowaniu składu fazowego, co stanowi solidną podstawę do jego dalszego wykorzystania technologicznego. Dwuetapowe prowadzenie procesu *mielenia*, krótkie *mielenie I* z selektywnym *rozdrabnianiem*, a następnie docelowe *mielenie II* zapewniło uzyskanie wysokiej czystości proszku NdFeB, co zostało potwierdzone analizami za pomocą metod XRD, XRF, ICP-AES oraz PN-EN ISO 26845:2009.

Dominującymi składnikami chemicznymi w drobnoziarnistym stopie neodymowym, było Fe i Nd, które łącznie stanowiły ponad 97% masy (tab. 6.22.). Ważnymi pod względem ilościowym składnikami chemicznymi, ale o znacznie niższym stężeniu były wolfram i nikiel, które razem stanowiły zaledwie 3%. Niewielka ilość aluminium może świadczyć o zanieczyszczeniu stopu drobinami tego metalu pochodzącymi z obudowy HDD. Stężenie Al jednak jest bardzo niskie i wynosi dla XRF 0,28 % i niemal taką samą ilość dla ICP 0,276 %. Stężenie Cu również jest niewielkie wynosi dla XRF 0,18 % i niemal taką samą ilość dla ICP 0,178 %. Na podstawie wcześniejszych badań naukowych, stężenie miedzi na poziomie 0,18% mieści się w typowym zakresie dla magnesów NdFeB (0,1-0,3% wag.), gdzie Cu jest celowo dodawana w celu poprawy koercyjności i odporności korozyjnej. Stężenie aluminium 0,28% jest natomiast niższe od wartości stosowanych w komercyjnych stopach (około 0,9%), co może wynikać ze specyfiki procesu recyklingu lub różnic w składzie pierwotnym magnesów poddanych odzyskowi [76–78]. Wyniki badań wskazują, że próbka drobnoziarnistego stopu neodymowego otrzymana z recyklingu charakteryzuje się bardzo wysokim stopniem czystości. Stwierdzenie, że zawartość Fe na poziomie 71% jest typowa dla magnesów neodymowych, jest zgodne z literaturą naukową i techniczną – standardowy skład stopu NdFeB obejmuje zwykle około 60–75% żelaza. Otrzymana wartość świadczy więc o typowej zawartości żelaza w stopie i potwierdza brak istotnych zanieczyszczeń metalami obcymi [79]. Straty prażenia wyniosły <0,001%.

**Tab. 6.22. Wyniki badania stopu NdFeB za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.**

| Wyniki ICP-AES, ppm |      |      |      |      |      |      |      |    |       |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|----|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| LOI                 | Al   | Cu   | Ni   | Si   | Fe   | Ca   | Co   | Pb | Cr    | Ti | Ag | Cd | Hg | Ba | Sb | Zn | Nd |
| <0,001              | 2750 | 1780 | -    | 102  | -    | 98   | 65   | -  | -     | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| Wyniki XRF, %       |      |      |      |      |      |      |      |    |       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Mg                  | Al   | Fe   | Ni   | Cu   | Ga   | Nb   | W    | Nd | Si    | P  | S  | Cl | K  | Ca | Ti | Cr | Zn |
| 0,18                | 0,28 | 71   | 2,50 | 0,18 | 0,05 | 0,04 | 0,52 | 26 | <0,01 | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| Br                  | Sr   | Zr   | Sn   | Ba   | Os   | Pb   | Au   |    |       |    |    |    |    |    |    |    |    |
| -                   | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |    |       |    |    |    |    |    |    |    |    |

Uzyskany drobnoziarnisty stop NdFeB charakteryzuje się bardzo wysoką czystością chemiczną, porównywalną ze składem pierwotnych magnesów neodymowych. Głównymi składnikami koncentratu są żelazo (~71% mas.) oraz neodym (~26%), które łącznie stanowią ponad 97% masy. Suma wszystkich ewentualnych domieszek metalicznych (m.in. wolfram, nikiel, miedź, glin) wynosi zaledwie ok. 3%. Zawartość Cu (~0,18%) mieści się w typowym zakresie dla magnesów NdFeB (dodatki miedzi w stopie), zaś niewielka ilość Al (~0,28%) jest niższa niż w niektórych komercyjnych stopach magnezowych. Otrzymany koncentrat jest wolny od zanieczyszczeń w postaci innych metali magnetycznych czy tworzyw sztucznych, co potwierdza jego wysoki stopień czystości. Taki materiał może zostać bezpośrednio wykorzystany do wytworzenia nowych magnesów o parametrach porównywalnych z oryginalnymi, bez potrzeby stosowania chemicznych metod rafinacji.

Parametry operacyjne procesu *mielenie II* zostały zawarte w tab. 6.23.

**Tab. 6.23. Parametry operacyjne *mielenia II*.**

| Parametr procesu           | Wartość   | Jednostka |
|----------------------------|-----------|-----------|
| Masa nadawy                | 120       | g         |
| Całkowity czas procesu     | 15,0      | h         |
| Wydajność procesu          | 0,008     | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna | 11,25 kWh | kWh       |

#### 6.2.6 Separacja magnetyczna aktywna

Celem separacji magnetycznej aktywnej było wydzielenie pozostałych cząstek stali ferromagnetycznej, które nie zostały oddzielone podczas *separacji pasywnej*. W *separacji magnetycznej aktywnej* zastosowano magnes trwały klasy N35. Operację przeprowadzono dla trzech różnych nadaw oznaczonych jako Nadawa 1, 2 oraz 3.

Wyniki badań przedstawione w tab. 6.24., wskazują na udział stali ferromagnetycznej w zakresie od 5,83 do 7,44% masy całkowitej poszczególnych nadaw, co przekłada się na odchylenie standardowe wynoszące 0,86%.

**Tab. 6.24. Wychód otrzymanych produktów.**

| Lp. | Identyfikacja materiału, - | Udział stali ferromagnetycznej, % | Wychód stali ferromagnetycznej, kg |
|-----|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1.  | Nadawa 1                   | 6,11                              | 0,95                               |
| 2.  | Nadawa 2                   | 5,87                              | 0,86                               |
| 3.  | Nadawa 3                   | 7,44                              | 0,98                               |
| 4.  | Średnia                    | 6,47                              | -                                  |
| 5.  | Odchylenie standardowe     | 0,85                              | -                                  |

Zaobserwowane różnice w wychodzie stali ferromagnetycznej wynikają przede wszystkim ze zmiennego udziału cząstek stalowych w poszczególnych partiach materiału wsadowego, co potwierdza heterogeniczny charakter przerabianego materiału. Większy procentowy wychód stali ferromagnetycznej nie jest bezpośrednim wskaźnikiem wyższej efektywności procesu, lecz odzwierciedla jedynie różnice w proporcjach pomiędzy składnikami magnetycznymi a niemagnetycznymi w danej nadawie.

W uśrednionej próbce nie zidentyfikowano materiału nieferromagnetycznego. Masa pozostałości niemagnetycznych była < 0,001 g. W próbce nie wykazano również obecności Nd. Straty prażenia (LOI) były niewielkie i wynosiły 0,078 %. Mikroskopowa obserwacja próbek nie wykazywała obecności tworzyw sztucznych. Niewielkie wartości LOI mogą świadczyć o utlenieniu stali w piecu muflowy. Podsumowując uzyskany produkt może zostać skierowany do dalszego przerobu hutniczego jako złom odpowiedni do ponownego przetopu.

Parametry operacyjne procesu *separacji magnetycznej aktywnej* zostały zawarte w tab. 6.25.

**Tab. 6.25. Parametry operacyjne separacji magnetycznej aktywnej.**

| Parametr procesu           | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia, odchylenie standardowe | Jednostka |
|----------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                            | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Masa nadawy                | 15,33    | 14,59    | 12,91    | 14,28; 1,24                     | kg        |
| Całkowity czas procesu     | 9:24     | 7:11     | 8:27     | 8:21; 1:07                      | min/s     |
| Wydajność procesu          | 97,82    | 121,87   | 81,73    | 103,81; 15,94                   | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna | 0,0392   | 0,0299   | 0,0352   | 0,0348; 0,0047                  | kWh       |

### 6.2.7 Klasyfikacja granulometryczna III

Celem klasyfikacji granulometrycznej III było określenie rozkładu wielkości cząstek w uzyskanym materiale oraz wytworzenie zawężonych klas ziarnowych, które będą poddawane dalszym odmiennym operacjom lub będą stanowiły gotowy produkt. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem zestawu sit o oczkach: 25 mm, 10 mm oraz 3,15 mm. Materiał doświadczalny obejmował trzy oddzielne partie wsadowe oznaczone jako Nadawa 1, Nadawa 2 oraz Nadawa 3. Wyniki klasyfikacji granulometrycznej dla analizowanych próbek przedstawiono w tab. 6.26. Przedstawia ona procentowy udział poszczególnych klas ziarnowych oraz ich wychód masowy w kilogramach.

**Tab. 6.26. Wyniki klasyfikacji granulometrycznej III materiału po separacji magnetycznej aktywnej.**

| Klasa ziarnowa                           | Nadawa 1  |           | Nadawa 2  |           | Nadawa 3  |           | Średni wychód | Odchylenie standardowe |
|------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|------------------------|
| mm                                       | Udział, % | Wychód, g | Udział, % | Wychód, g | Udział, % | Wychód, g | %             | %                      |
| +25<br>reprezentująca<br>stal nierdzewną | 8,94      | 1391,06   | 10,24     | 1514,5    | 9,48      | 1475,09   | 9,55          | 0,65                   |
| 25-10                                    | 58,82     | 9152,39   | 64,95     | 9696,74   | 50,98     | 7932,49   | 58,25         | 7,03                   |
| 10-3,15                                  | 20,01     | 3348,51   | 15,68     | 2318,44   | 23,65     | 3679,94   | 19,78         | 4,02                   |
| 3,15-0                                   | 3,1       | 482,36    | 1,94      | 286,22    | 6,70      | 880,62    | 3,91          | 2,55                   |
| Σ                                        | 92,38     |           | 92,81     |           | 90,81     |           |               |                        |

Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, że dominującą klasą ziarnową w każdej z analizowanych partii była frakcja 25–10 mm. Jej średni udział wyniósł 58,25%, przy odchyleniu standardowym na poziomie 0,65% co wskazuje, na heterogeniczność materiału wynikającą z różnic w poszczególnych partiach wsadowych. Udział frakcji gruboziarnistej (+25 mm) oraz drobnoziarnistych (10–3,15 mm oraz 3,15–0 mm) wykazał istotnie niższe wartości, odpowiednio średnio 9,55%, 19,78% oraz 3,91%.

Głównym składnikiem klasy ziarnowej >25 mm jest stal nierdzewna. Oddziaływanie magnezem neodymowym potwierdziło brak obecności w próbce materiałów ferromagnetycznych w postaci np. stali węglowej lub stopu neodymowego. Obserwacja makroskopowa wykluczyła również obecność wtrąceń substancji innych niż stal nierdzewna, a straty prażenia wyniosły 0,045%.

Zaobserwowane zróżnicowanie pomiędzy poszczególnymi nadawami w zakresie rozkładu ziarnowego jest typowym zjawiskiem w procesach przeróbki odpadów elektronicznych, wynikającym z odmiennej konstrukcji poszczególnych partii (nadaw) sprzętu elektronicznego.

Parametry operacyjne procesu *klasyfikacji granulometrycznej III* zostały zawarte w tab. 6.27.

**Tab. 6.27. Parametry operacyjne klasyfikacji granulometrycznej III.**

| Parametr procesu           | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia, odchylenie standardowe | Jednostka |
|----------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                            | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Masa nadawy                | 14,37    | 13,73    | 11,93    | 13,34; 1,27                     | kg        |
| Całkowity czas procesu     | 160:00   | 150:00   | 140:00   | 150:00; 10:00                   | min/s     |
| Wydajność procesu          | 5,39     | 5,49     | 5,11     | 5,33; 0,20                      | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna | 0,53     | 0,50     | 0,47     | 0,50; 0,03                      | kWh       |

#### 6.2.8 *Separacja grawitacyjna* na stole koncentracyjnym Bartles-Mozley

Celem *separacji grawitacyjnej* z użyciem stołu koncentracyjnego typu Bartles-Mozley było wydzielenie aluminium od strumienia materiału zawierającego cząstki płyt obwodów drukowanych oraz tworzyw sztucznych. Podstawą rozdziału była różnica w gęstości i kształcie cząstek, która determinowała ich ruch po stole. Materiał wejściowy to wydzielona wcześniej klasa ziarnowa 25–10 mm.

Uzyskane wychody produktów w wyniku *separacji* przedstawiono w tab. 6.28. Fotografia zawierająca wydzielone cząstki aluminium o uziarnieniu 25-10 mm została zamieszczona na rys. 6.20.

**Tab. 6.28. Wyniki separacji grawitacyjnej na stole koncentracyjnym.**

| Produkt                             | Nadawa 1  |            | Nadawa 2  |            | Nadawa 3  |            | Średni wychód produktu, % | Odchylenie standardowe, % |
|-------------------------------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|---------------------------|---------------------------|
|                                     | Udział, % | Wychód, kg | Udział, % | Wychód, kg | Udział, % | Wychód, kg |                           |                           |
| Aluminium                           | 55,67     | 8,66       | 60,58     | 8,96       | 48,18     | 6,33       | 54,81                     | 6,25                      |
| Mieszanina PCB i tworzyw sztucznych | 3,15      | 0,49       | 4,37      | 0,65       | 2,8       | 0,37       | 3,44                      | 0,82                      |





**Rys.6.20. Wydzielona cząstki aluminium o uziarnieniu 25-10 mm.**

Analiza wyników wskazuje na dominujący udział aluminium w uzyskanym produkcie, który wyniósł średnio 54,81%, przy odchyleniu standardowym na poziomie 6,25%. Wysokie odchylenie wynika z niejednorodności materiału nadaw kierowanych na stół koncentracyjny, co odzwierciedla typowe zróżnicowanie konstrukcji dysków HDD oraz innych zużytych urządzeń elektronicznych.

Fracja mieszaniny płytek PCB oraz tworzyw sztucznych charakteryzowała się znacznie niższym średnim udziałem wynoszącym 3,44%, przy odchyleniu standardowym 0,82%. Uzyskanie stosunkowo niskiego wychodu tej frakcji potwierdza wysoką efektywność wydzielenia aluminium z materiału pochodzącego z poprzednich etapów procesu technologicznego.

W uzyskanym koncentracie aluminium, nie wykazano zawartości materiałów ferromagnetycznych. W związku z tym produkt ten nie zawierał stali węglowej ani stopu neodymu. Brak tego ostatniego dodatkowo potwierdza fakt, że stężenie Nd w roztworzonej próbce było poniżej granicy wykrywalności urządzenia. Straty prażenia były poniżej poziomu detekcji wagi laboratoryjnej. Wskazuje to wysoką czystość próbki - brak tworzyw sztucznych.

Parametry operacyjne procesu *separacji grawitacyjnej* na stole koncentracyjnym zostały zawarte w tab. 6.29.

**Tab. 6.29. Parametry operacyjne separacji grawitacyjnej na stole koncentracyjnym.**

| Parametr procesu           | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia, odchylenie standardowe | Jednostka |
|----------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                            | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Masa nadawy                | 9,15     | 9,61     | 6,70     | 8,49; 1,57                      | kg        |
| Całkowity czas procesu     | 40:00    | 40:00    | 32:00    | 37:20; 4:37                     | min/s     |
| Wydajność procesu          | 13,72    | 14,42    | 12,57    | 13,57; 0,93                     | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna | 0,33     | 0,27     | 0,27     | 0,29; 0,03                      | kWh       |

Podsumowując, przeprowadzona separacja grawitacyjna na stole koncentracyjnym pozwoliła na wyodrębnienie frakcji aluminiowej od innych składników, przede wszystkim mieszaniny płytek drukowanych PCB oraz tworzyw sztucznych, przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniej selektywności oraz powtarzalności wyników. Otrzymany granulat aluminiowy jest jednorodny i może zostać efektywnie wykorzystany jako wsad metalurgiczny do odzysku Al., natomiast frakcja PCB i tworzyw sztucznych, stanowi oddzielny materiał przeznaczony do kolejnych etapów technologicznych, w celu dalszego odzysku wartościowych substancji.

#### 6.2.9 Separacja grawitacyjna we wzbogacalniku powietrznym

*Separacja grawitacyjna* materiału drobniejszej klasy ziarnowej (10–3,15 mm), przeprowadzona została z wykorzystaniem separatora powietrznego cyklofluidalnego. Podobnie jak w przypadku stołu koncentracyjnego, operacja ta miała na celu rozdzielenie mieszaniny składników na dwie frakcje: cięższą – aluminium oraz lżejszą – mieszaninę płytek PCB z tworzywami sztucznymi. Rozdział następował na skutek różnic w gęstości oraz aerodynamicznych właściwościach cząstek.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 6.30. Fotografia zawierająca wydzielone cząstki aluminium o uziarnieniu 10-3,15 mm została zamieszczona na rys. 6.21.

**Tab. 6.30. Wyniki separacji powietrznej w separatorze cyklofluidalnym.**

| Produkt                             | Nadawa 1  |            | Nadawa 2  |            | Nadawa 3  |            | Średni wychód produktu, % | Odchylenie standardowe, % |
|-------------------------------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|---------------------------|---------------------------|
|                                     | Udział, % | Wychód, kg | Udział, % | Wychód, kg | Udział, % | Wychód, kg |                           |                           |
| Aluminium                           | 17,34     | 2,70       | 12,31     | 1,82       | 20,03     | 2,63       | 16,56                     | 3,92                      |
| Mieszanina PCB i tworzyw sztucznych | 4,18      | 0,65       | 3,37      | 0,50       | 3,62      | 0,48       | 3,72                      | 0,41                      |



**Rys.6.21. Wydzielona cząstki aluminium o uziarnieniu 10-3,15 mm.**

Analiza wyników wskazuje na średni wychód frakcji aluminiowej wynoszący 16,56%, przy odchyleniu standardowym na poziomie 3,92%. Warto zauważyć, że wartości wychodu tej frakcji są znacząco niższe niż te uzyskane w klasie ziarnowej 25–10 mm podczas *separacji* na stole koncentracyjnym. Przyczyną tego jest odmienne zachowanie aerodynamiczne i ruchowe drobniejszych ziaren aluminium oraz większa trudność w selektywnym rozdziale w separatorze powietrznym, co również potwierdzają dostępne źródła literaturowe i wcześniejsze doświadczenia badawcze.

Średni wychód frakcji lekkiej, obejmującej mieszaninę PCB i tworzyw sztucznych, wyniósł 3,72%, a niewielkie odchylenie standardowe na poziomie 0,41% potwierdza stabilność *separacji* tej frakcji. Niskie wartości tego parametru świadczą o dużej skuteczności rozdziału cząstek o niższej gęstości, które zostały wyraźnie odseparowane od aluminium.

W uzyskanym kolejnym koncentracie aluminium, nie wykazano zawartości materiałów ferromagnetycznych. W związku z tym produkt ten nie zawierał stali węglowej ani stopu

neodymu. Brak tego ostatniego dodatkowo potwierdza fakt, że stężenie Nd w roztworzonej próbce było poniżej granicy wykrywalności urządzenia. Straty prażenia były poniżej poziomu detekcji wagi laboratoryjnej. Wskazuje to wysoką czystość próbki - brak tworzyw sztucznych.

Parametry operacyjne procesu *separacji grawitacyjnej* we wzbogacalniku cyklofluidalnym zostały zawarte w tab. 6.31.

**Tab. 6.31. Parametry operacyjne *separacji grawitacyjnej* we wzbogacalniku cyklofluidalnym.**

| Parametr procesu           | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia, odchylenie standardowe | Jednostka |
|----------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                            | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Masa nadawy                | 3,35     | 2,20     | 3,11     | 2,89; 0,61                      | kg        |
| Całkowity czas procesu     | 15:00    | 12:00    | 15:00    | 14,00; 1,73                     | min/s     |
| Wydajność procesu          | 13,40    | 11,00    | 12,44    | 12,28; 1,21                     | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna | 0,19     | 0,15     | 0,19     | 0,177; 0,023                    | kWh       |

Podsumowując, *proces separacji powietrznej* w separatorze cyklofluidalnym, pozwolił na skuteczne wyodrębnienie dwóch frakcji: aluminiowej oraz lekkiej (PCB i tworzywa sztuczne). Otrzymany granulaturę aluminiową jest jednorodny i może zostać efektywnie wykorzystany jako kolejny wsad metalurgiczny do odzysku Al, natomiast mieszanina PCB i tworzyw sztucznych jest przeznaczona do kolejnych procesów przeróbki, mających na celu odzyskanie cennych składników metalicznych i polimerowych. Osiągnięte rezultaty potwierdzają przydatność zastosowanej technologii cyklofluidalnej, do *separacji* drobnych klas ziarnowych odpadów elektronicznych, zapewniając jednocześnie stabilność i wysoką selektywność rozdziału.

#### 6.2.10 *Separacja optyczna*

W niniejszym podrozdziale zaprezentowano wyniki *separacji optycznej* prowadzonej w dwóch zakresach uziarnienia: 25–10 mm oraz 10–3,15 mm. Oba strumienie stanowią odpowiednio produkty po wcześniejszych *operacjach grawitacyjnych* – na stole Bartlesa–Mozleya (25–10 mm) oraz w separatorze powietrznym cyklofluidalnym (10–3,15 mm), dzięki czemu do detekcji optycznej trafia materiał niemetaliczny bez aluminium. *Separacja optyczna* miała na celu selektywne wydzielenie PCB z mieszaniny niemetalicznej (zawierającej

rozdrobnione tworzywa sztuczne oraz PCB), wykorzystując różnice barwy rejestrowane przez układ wizyjny. Dążono do uzyskania czystości produktów w obu klasach ziarnowych.

W przypadku klasy ziarnowej 25–10 mm (tab. 6.32.) średni wychód produktu PCB wyniósł 2,34% przy odchyleniu standardowym 0,53%, natomiast tworzyw sztucznych,  $1,10\% \pm 0,30\%$ . Wartości te wskazują na większy udział masowy PCB w rozdzielanym materiale.

**Tab. 6.32. Wyniki separacji optycznej materiału o uziarnieniu 25-10 mm.**

| Produkt           | Nadawa 1  |            | Nadawa 2  |            | Nadawa 3  |            | Średni wychód produktu, % | Odchylenie standardowe, % |
|-------------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|---------------------------|---------------------------|
|                   | Udział, % | Wychód, kg | Udział, % | Wychód, kg | Udział, % | Wychód, kg |                           |                           |
| PCB               | 2,17      | 0,34       | 2,93      | 0,43       | 1,91      | 0,25       | 2,34                      | 0,53                      |
| Tworzywa sztuczne | 0,98      | 0,15       | 1,44      | 0,21       | 0,89      | 0,12       | 1,10                      | 0,30                      |

Dla klasy 10–3,15 mm (tab. 6.33.) uzyskane średnie wychody produktów były zbliżone. Produkt PCB uzyskał wartość 1,81% przy wyraźnie większym odchyleniu standardowym 0,72%, natomiast tworzywa sztuczne osiągnęły średni wychód  $1,91\% \pm 0,30\%$ . Różnice pomiędzy nadawami były w tym przypadku bardziej widoczne w przypadku PCB, co odzwierciedla zwiększoną zmienność rozkładu tego produktu w materiale drobnoziarnistym.

**Tab. 6.33. Wyniki separacji optycznej materiału o uziarnieniu 10-3,15.**

| Produkt           | Nadawa 1  |            | Nadawa 2  |            | Nadawa 3  |            | Średni wychód produktu, % | Odchylenie standardowe, % |
|-------------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|---------------------------|---------------------------|
|                   | Udział, % | Wychód, kg | Udział, % | Wychód, kg | Udział, % | Wychód, kg |                           |                           |
| PCB               | 2,59      | 0,40       | 1,18      | 0,17       | 1,67      | 0,22       | 1,81                      | 0,72                      |
| Tworzywa sztuczne | 1,59      | 0,25       | 2,19      | 0,32       | 1,95      | 0,26       | 1,91                      | 0,30                      |

Głównymi składnikami próbki płyty obwodów drukowanych w klasie ziarnowej 25-10 mm otrzymane z separacji optycznej są miedź (24,48%), krzem (21,21%) oraz glin (2,45%) (tab. 6.34.). Nie wykazano zawartości cząstek ferromagnetycznych - zawartość żelaza wynosi jedynie 0,46%, co wskazuje na brak stali węglowej. Brak obecności stopu neodymowego potwierdza brak neodymu w badaniach XRF i ICP. Straty prażenia wynoszące 18,36%

wskazują na obecność materiałów organicznych, prawdopodobnie żywic epoksydowych stosowanych w płytkach drukowanych.

Według wyników badania XRF (tab. 6.35.) próbka płyt obwodów drukowanych w klasie ziarnowej 10–3,15 mm składa się głównie z krzemu (24,88%), miedzi (9,99%), niklu (10,84%), cynku (8,36%), bromu (9,58%) oraz wapnia (7,71%). Dodatkowo stwierdzono obecność siarki (0,73%), chloru (0,14%) i ołowiu (0,68%), co wskazuje na obecność typowych dodatków stosowanych w laminatach PCB, takich jak retardanty płomienia na bazie bromu, wypełniacze mineralne ( $\text{CaCO}_3$ ) oraz związki metali ciężkich pochodzące z lutów i powłok ochronnych. Nie wykazano zawartości cząstek ferromagnetycznych – stężenie żelaza wynosi jedynie 0,37%, a wyniki ICP potwierdzają brak neodymu w próbce. Straty prażenia (LOI) na poziomie 16,89% potwierdzają obecność znacznych ilości żywic epoksydowych typowych dla płytek drukowanych. Wysoka zawartość bromu jednoznacznie potwierdza obecność związków ogniochronnych, natomiast nikiel i miedź mogą pochodzić z powłok galwanicznych i ścieżek przewodzących. Całokształt wyników wskazuje, że próbka nr 8 charakteryzuje się typowym składem dla drobnoziarnistych fragmentów PCB, obejmującym zarówno metale, jak i komponenty organiczne.

**Tab. 6.34. Wyniki badania PCB 25-10 mm za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.**

| Wyniki ICP-AES, ppm |      |      |      |       |      |      |    |      |       |      |      |      |      |       |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|-------|------|------|----|------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| LOI                 | Al   | Cu   | Ni   | Si    | Fe   | Ca   | Co | Pb   | Cr    | Ti   | Ag   | Cd   | Hg   | Ba    | Sb   | Zn   | Nd   |
| 18,36               | XRF  | XRF  | 1950 | XRF   | 5720 | XRF  | -  | 3400 | 752   | 5120 | 1,5  | -    | -    | XRF   | 25,2 | 1650 | -    |
| Wyniki XRF, %       |      |      |      |       |      |      |    |      |       |      |      |      |      |       |      |      |      |
| Mg                  | Al   | Fe   | Ni   | Cu    | Ga   | Nb   | W  | Nd   | Si    | P    | S    | Cl   | K    | Ca    | Ti   | Cr   | Zn   |
| 0,14                | 2,45 | 0,46 | 0,17 | 24,48 | -    | -    | -  | -    | 21,21 | 0,30 | 0,90 | 0,19 | 0,07 | 12,24 | 0,43 | 0,05 | 0,13 |
| Br                  | Sr   | Zr   | Sn   | Ba    | Os   | Pb   | Au |      |       |      |      |      |      |       |      |      |      |
| 14,69               | 0,16 | 0,02 | 1,14 | 2,12  | 0,02 | 0,27 | -  |      |       |      |      |      |      |       |      |      |      |

**Tab. 6.35. Wyniki badania PCB 10-3,15 mm za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.**

| Wyniki ICP-AES, ppm |      |      |       |      |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| LOI                 | Al   | Cu   | Ni    | Si   | Fe   | Ca   | Co   | Pb   | Cr    | Ti   | Ag   | Cd   | Hg   | Ba   | Sb   | Zn   | Nd   |
| 16,89               | XRF  | XRF  | XRF   | XRF  | 4370 | XRF  | -    | 1460 | XRF   | XRF  | 4,0  | -    | -    | XRF  | 70   | XRF  | -    |
| Wyniki XRF, %       |      |      |       |      |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Mg                  | Al   | Fe   | Ni    | Cu   | Ga   | Nb   | W    | Nd   | Si    | P    | S    | Cl   | K    | Ca   | Ti   | Cr   | Zn   |
| -                   | -    | 0,37 | 10,84 | 9,99 | -    | -    | -    | -    | 24,88 | 0,10 | 0,73 | 0,14 | 0,04 | 7,71 | 0,28 | 0,31 | 8,36 |
| Br                  | Sr   | Zr   | Sn    | Ba   | Os   | Pb   | Au   |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 9,58                | 0,11 | 0,05 | 2,39  | 2,44 | -    | 0,68 | 0,02 |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |

Rozdrobnione płyty obwodów drukowanych w klasach ziarnowych 25-10 oraz 10-3,15 mm zawierają głównie miedź (~25%), krzem (ok. 21–24% jako składnik szklanej epoksydowej laminatu) oraz około 2% aluminium. Udział żelaza jest śladowy (<0,5%), a neodym nie został wykryty, co dowodzi całkowitego usunięcia elementów stalowych

i magnezów z tej frakcji. Około 18–21% masy stanowią substancje organiczne (żywice laminatu PCB), zgodne z charakterystyką płytek drukowanych.

W tworzywach sztucznych 25-10 mm oraz 10-3,15 mm uzyskanych po separacji optycznej nie zidentyfikowano materiałów ferromagnetycznych. Produkty te nie zawierają stali węglowej ani stopu neodymu, o czym również świadczą wyniki testów XRF i ICP (tab. 6.35. i 6.36), przy niewielkiej zawartości Fe (odpowiednio 0,37% i 0,39% w badaniu XRF). Straty prażenia w tych próbkach wynoszą 66,60 % i 70,09% co wskazuje na obecność polimerów. Krzem występujący w znacznych ilościach tj. 11,29% w próbce 25-10 mm i 10,50% w próbce 10-3,15 mm świadczy o obecności wypełniaczy krzemionkowych takich jak krzemionka koloidalna czy talk, które są powszechnie stosowane jako wypełniacze wzmacniające w tworzywach sztucznych używanych w elektronice. Krzem może również pochodzić z dodatków służących profilaktyce przeciwpożarowej, gdzie związki krzemu pełnią funkcję opóźniaczy spalania w materiałach stosowanych w obudowach dysków twardych lub stanowić zanieczyszczenia z innych komponentów elektronicznych zawierających krzem [80,81]. Wapń występujący w zawartości 8,97% w próbce 25-10 mm i 7,50% w próbce 10-3,15 mm wskazuje głównie na obecność węglanu wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ) jako wypełniacza powszechnie stosowanego w przemyśle tworzyw sztucznych w celu obniżenia kosztów i poprawy właściwości mechanicznych. Dodatkowo związki wapnia mogą pełnić funkcję stabilizatorów termicznych chroniących polimery przed degradacją termiczną oraz dodatków antystatycznych, co jest szczególnie ważne w aplikacjach elektronicznych jak dyski twarde [82–84]. Siarka obecna w zawartości 6,64% w próbce 25-10 mm i 7,80% w próbce 10-3,15 mm może pochodzić z antyutleniaczy chroniących tworzywo przed degradacją oksydacyjną, stabilizatorów zawierających siarkę, dodatków wulkanizujących w przypadku elastomerów, lub stanowić zanieczyszczenia z procesów produkcyjnych lub innych materiałów. Obecność tych pierwiastków jest charakterystyczna dla nowoczesnych tworzyw sztucznych stosowanych w elektronice, gdzie wymagana jest wysoka jakość, stabilność termiczna i właściwości antystatyczne[85,86]. Na podstawie wyników XRF i ICP (tab. 6.36. i 6.37.) stwierdza się, że próbki te nie zawierają Al.

**Tab. 6.36. Wyniki badania tworzyw sztucznych 25-10 mm za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.**

| Wyniki ICP-AES, ppm |    |      |      |      |    |     |    |     |       |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|----|------|------|------|----|-----|----|-----|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| LOI                 | Al | Cu   | Ni   | Si   | Fe | Ca  | Co | Pb  | Cr    | Ti   | Ag   | Cd   | Hg   | Ba   | Sb   | Zn   | Nd   |
| 66,60               | -  | -    | -    | -    | -  | XRF | -  | 920 | 1570  | XRF  | -    | 9,5  | 0,9  | 21,5 | 57,9 | 1570 | -    |
| Wyniki XRF, %       |    |      |      |      |    |     |    |     |       |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Mg                  | Al | Fe   | Ni   | Cu   | Ga | Nb  | W  | Nd  | Si    | P    | S    | Cl   | K    | Ca   | Ti   | Cr   | Zn   |
| -                   | -  | 0,37 | 0,02 | 0,40 | -  | -   | -  | -   | 11,29 | 0,14 | 6,64 | 0,23 | 0,10 | 8,97 | 0,66 | -    | 0,18 |

|      |      |      |      |    |    |      |    |
|------|------|------|------|----|----|------|----|
| Br   | Sr   | Zr   | Sn   | Ba | Os | Pb   | Au |
| 3,99 | 0,18 | 0,03 | 0,13 | -  | -  | 0,03 | -  |

**Tab. 6.37. Wyniki badania tworzyw sztucznych 10-3,15 mm za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.**

| Wyniki ICP-AES, ppm |      |      |      |      |    |     |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |    |
|---------------------|------|------|------|------|----|-----|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|----|
| LOI                 | Al   | Cu   | Ni   | Si   | Fe | Ca  | Co   | Pb   | Cr    | Ti   | Ag   | Cd   | Hg   | Ba   | Sb   | Zn   | Nd |
| 70,09               | -    | -    | -    | -    | -  | XRF | -    | 15,5 | 1520  | 7390 | -    | 5,5  | 0,5  | 14,2 | 45,1 | 1520 | -  |
| Wyniki XRF, %       |      |      |      |      |    |     |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |    |
| Mg                  | Al   | Fe   | Ni   | Cu   | Ga | Nb  | W    | Nd   | Si    | P    | S    | Cl   | K    | Ca   | Ti   | Cr   | Zn |
| -                   | -    | 0,39 | 0,02 | 0,51 | -  | -   | -    | -    | 10,50 | 0,03 | 7,80 | 0,17 | 0,23 | 7,50 | 0,22 | 0,04 | -  |
| Br                  | Sr   | Zr   | Sn   | Ba   | Os | Pb  | Au   |      |       |      |      |      |      |      |      |      |    |
| 2,28                | 0,09 | 0,03 | -    | -    | -  | -   | 0,05 |      |       |      |      |      |      |      |      |      |    |

Tworzywa sztuczne wydzielone metodą separacji optycznej w klasach ziarnowych 25-10 mm oraz 10-3,15 mm nie zawierają praktycznie żadnych cząstek metalicznych – zawartość żelaza jest mała (0,37–0,39% mas.), nie stwierdzono obecności aluminium, a badania ICP potwierdziły brak neodymu. Około 30–33% masy tych frakcji stanowią składniki nieorganiczne, które – jak wykazała analiza chemiczna – pochodzą z typowych dodatków do tworzyw. Świadczy to, że separacja optyczna skutecznie oddzieliła tworzywa od metali, a wykryte pierwiastki (Si, Ca, Br, etc.) są związane ze składem samych polimerów, a nie z zanieczyszczeniem obcym materiałem. Uzyskane produkty zostały przedstawione na rysunkach 6.22.-25.



**Rys. 6.22. Wydzielone cząstki PCB o uziarnieniu 25-10 mm.**





**Rys. 6.23. Wydzielone cząstki tworzyw sztucznych o uziarnieniu 25-10 mm.**



**Rys. 6.24. Wydzielone cząstki PCB o uziarnieniu 10-3,15 mm.**



**Rys. 6.25. Wydzielone cząstki tworzyw sztucznych o uziarnieniu 10-3,15 mm.**

Parametry operacyjne procesu *separacji optycznej* dla klas ziarnowych 25-10 mm oraz 10-3,15 mm zostały zawarte w tab. 6.38. i 6.39.

**Tab. 6.38. Parametry operacyjne separacji optycznej (klasa ziarnowa 25-10 mm).**

| Parametr procesu           | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia, odchylenie standardowe | Jednostka |
|----------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                            | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Masa nadawy                | 3,15     | 4,37     | 2,80     | 3,44; 0,82                      | kg        |
| Całkowity czas procesu     | 4:23     | 4:59     | 4:11     | 4:31; 25                        | min/s     |
| Wydajność procesu          | 43,1     | 52,6     | 40,2     | 45,3; 6,5                       | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna | 0,0292   | 0,0332   | 0,0279   | 0,0301; 0,0028                  | kWh       |

**Tab. 6.39. Parametry operacyjne separacji optycznej (klasa ziarnowa 10-3,15 mm).**

| Parametr procesu           | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia, odchylenie standardowe | Jednostka |
|----------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                            | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Masa nadawy                | 4,18     | 3,37     | 3,62     | 3,72; 0,41                      | kg        |
| Całkowity czas procesu     | 4:52     | 4:37     | 3:58     | 4:29; 0:23                      | min/s     |
| Wydajność procesu          | 51,6     | 43,8     | 54,8     | 50,1; 5,7                       | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna | 0,0324   | 0,0308   | 0,0264   | 0,0299; 0,0031                  | kWh       |

### 6.2.11 Separacja elektrostatyczna

W końcowym etapie przeróbczym poddano analizie najdrobniejszą klasę ziarnową tj. 3,15-0 mm, wyodrębnioną na etapie przesiewania materiału po *separacji magnetycznej aktywnej*. Do tego celu zastosowano *separację elektrostatyczną*, która bazuje na różnicach we właściwościach elektrycznych rozdzielanych składników, szczególnie w różnicach przewodności elektrycznej i podatności na elektryzowanie powierzchniowe. W wyniku *separacji* uzyskano dwa produkty: metale oraz tworzywa sztuczne. Ich ilościowe zestawienie, odnoszące się do każdej z trzech badanych nadaw, przedstawiono w tab. 6.40.

**Tab. 6.40. Wyniki separacji elektrostatycznej materiału poniżej 3,15 mm.**

| Produkt           | Nadawa 1  |            | Nadawa 2  |            | Nadawa 3  |            | Średni wychód klas ziarnowych, % | Odchylenie standardowe, % |
|-------------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|----------------------------------|---------------------------|
|                   | Udział, % | Wychód, kg | Udział, % | Wychód, kg | Udział, % | Wychód, kg |                                  |                           |
| Metale            | 1,84      | 0,29       | 1,17      | 0,17       | 4,34      | 0,57       | 2,45                             | 1,67                      |
| Tworzywa sztuczne | 1,26      | 0,20       | 0,77      | 0,11       | 2,36      | 0,31       | 1,46                             | 0,82                      |

Analiza uzyskanych wyników wskazuje na średni wychód produktu metalicznego w przeliczeniu na masę nadawy wyniósł 2,45%, przy odchyleniu standardowym na poziomie 1,67%. W przypadku tworzyw sztucznych średnia wartość wychodu kształtowała się na poziomie 1,46% masy nadawy, a towarzyszące jej odchylenie standardowe wynosiło 0,82%. Wyniki te wskazują, że udział tworzyw sztucznych był bardziej stabilny w obrębie analizowanych nadaw, natomiast w przypadku produktu metalicznego zaobserwowano większe różnice ilościowe.

Najwyższy udział metali stwierdzono dla nadawy 3 (4,34%), natomiast najniższy – dla nadawy 2 (1,17%). Może to świadczyć o większej koncentracji elementów metalicznych w nadawie 2, co z kolei sugeruje potencjalnie zróżnicowany skład materiałowy dostarczony do procesu. W przypadku tworzyw sztucznych największy wychód odnotowano również w nadawie 3 (2,36%), natomiast najmniejszy – w nadawie 2 (0,77%).

Zaobserwowane różnice w wychodach mogą wynikać z heterogenicznego charakteru materiału wsadowego oraz zmiennego udziału komponentów trudno rozdzielnych w poszczególnych nadawach. Należy również zauważyć, że mimo zastosowania jednakowej procedury *separacji*, niektóre cechy fizyczne i morfologiczne materiału mogły wpływać na skuteczność wydzielania produktów końcowych.

Metale z separacji elektrostatycznej (wyniki PN-EN ISO 26845:2009, ICP-AES i XRF tab. 6.41.) charakteryzują się wysoką zawartością aluminium (44,69%), co wskazuje na obecność stopów aluminiowych. Próbkę zawiera również miedź (19,86%), żelazo (3,18%) oraz nikiel (3,87%). Nie wykazano zawartości cząstek ferromagnetycznych w znaczących ilościach. Brak obecności stopu neodymowego potwierdza brak Nd w badaniach. Wzrost masy po prażeniu (+1,20%) wskazuje na bardzo małą ilość żywic obecnych w płytkach drukowanych. Warto odnotować obecność złota (0,31%), co może wskazywać na pochodzenie z elementów elektronicznych.

**Tab. 6.41. Wyniki badania metali z separacji elektrostatycznej za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.**

| Wyniki ICP-AES, ppm |       |      |      |       |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| LOI                 | Al    | Cu   | Ni   | Si    | Fe   | Ca   | Co   | Pb   | Cr    | Ti   | Ag   | Cd   | Hg   | Ba   | Sb   | Zn   | Nd   |
| +1,20 %             | XRF   | XRF  | XRF  | XRF   | XRF  | XRF  | -    | 3150 | -     | XRF  | 9,5  | -    | -    | XRF  | 85,3 | 1570 | -    |
| Wyniki XRF, %       |       |      |      |       |      |      |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Mg                  | Al    | Fe   | Ni   | Cu    | Ga   | Nb   | W    | Nd   | Si    | P    | S    | Cl   | K    | Ca   | Ti   | Cr   | Zn   |
| 0,82                | 44,69 | 3,18 | 3,87 | 19,86 | 0,02 | -    | -    | -    | 16,88 | 0,20 | 1,39 | 0,24 | 0,82 | 1,19 | 0,55 | 0,65 | 1,79 |
| Br                  | Sr    | Zr   | Sn   | Ba    | Os   | Pb   | Au   |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 0,29                | 0,03  | 0,57 | 1,09 | 1,09  | -    | 0,31 | 0,31 |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |

Mieszanina metali z separacji elektrostatycznej składa się przede wszystkim z metali nieżelaznych: zawiera znaczący udział glinu (~45%) oraz miedzi (~20%), a ponadto ok. 3–4% niklu. Obecność Fe jest niewielka (3,18%) i wynika prawdopodobnie z drobnych cząstek stopów nierdzewnych stopów żelaza. Brak materiałów organicznych w tym produkcie potwierdza brak strat prażenia (nastąpił wręcz nieznaczny przyrost masy wskutek utlenienia metali). Istotne jest, że w koncentracie metali drobnych zidentyfikowano także metale szlachetne (np. złoto ~0,3%), co potwierdza odzysk cennych pierwiastków obecnych na PCB i w komponentach elektronicznych. Tak skomponowana frakcja metali drobnych stanowi wartościową mieszankę surowców do dalszego przerobu hydrometalurgicznego lub hutniczego, bez zanieczyszczeń polimerowych.

Wyniki analiz ICP-AES i XRF tworzyw sztucznych z separacji elektrostatycznej (tab. 6.42.) wskazują wysoką zawartością żelaza (10,54%), miedzi (12,80%) oraz krzemu (20,32%). Nie wykazano zawartości cząstek ferromagnetycznych w postaci stali węglowej lub stopu neodymowego - brak neodymu potwierdzają wyniki XRF i ICP. Straty prażenia wynoszące 25,19% wskazują na obecność polimerów. Na podstawie wyników XRF stwierdza się również brak aluminium w próbce. Obecność metali może wynikać z zanieczyszczeń metalicznych w tworzywie sztucznym pochodzącym z urządzeń elektronicznych.

**Tab. 6.42. Wyniki badania tworzyw sztucznych z separacji elektrostatycznej za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.**

| Wyniki ICP-AES, ppm |      |       |      |       |    |      |    |      |       |      |      |      |      |      |      |     |      |
|---------------------|------|-------|------|-------|----|------|----|------|-------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| LOI                 | Al   | Cu    | Ni   | Si    | Fe | Ca   | Co | Pb   | Cr    | Ti   | Ag   | Cd   | Hg   | Ba   | Sb   | Zn  | Nd   |
| 25,19               | -    | -     | -    | -     | -  | XRF  | -  | 8890 | -     | 5630 | -    | 4,5  | -    | XRF  | 85,3 | XRF | -    |
| Wyniki XRF, %       |      |       |      |       |    |      |    |      |       |      |      |      |      |      |      |     |      |
| Mg                  | Al   | Fe    | Ni   | Cu    | Ga | Nb   | W  | Nd   | Si    | P    | S    | Cl   | K    | Ca   | Ti   | Cr  | Zn   |
| -                   | -    | 10,54 | 1,28 | 12,80 | -  | -    | -  | -    | 20,32 | -    | 5,19 | 1,73 | 0,62 | 7,53 | 2,71 | 0,5 | 1,35 |
| Br                  | Sr   | Zr    | Sn   | Ba    | Os | Pb   | Au | As   |       |      |      |      |      |      |      |     |      |
| 7,53                | 0,12 | 1,81  | -    | -     | -  | 0,65 | -  | 0,02 |       |      |      |      |      |      |      |     |      |

Jedynie w przypadku najdrobniejszej klasy ziarnowej tworzyw (<3,15 mm, próbka nr 12) odnotowano pewną domieszkę metali – tworzywo to zawiera ok. 10,5% Fe i 12,8% Cu oraz podwyższoną zawartość Si (~20%). Wynika to z nieoptymalnego uziarnienia materiału skierowanego do separacji elektrostatycznej (skierowany materiał o uziarnieniu <3,15 mm,

optymalne uziarnienie dla separacji elektrostatycznej ZSEiE <1mm [87]), co skutkowało niedostatecznym rozdzieleniem konglomeratów zawierających część metali i tworzyw sztucznych. Mimo to również w tym produkcie nie stwierdzono obecności magnezów ani stali (Nd nieobecny, brak cząstek ferromagnetycznych), a zawartość polimerów (~25% masy, na co wskazuje strata prażenia) potwierdza, że większość materiału stanowią wciąż tworzywa sztuczne. Produkt ten wymaga ewentualnej optymalizacji separacji, lecz stanowi ilościowo niewielki ułamek całości strumienia odpadów.

Parametry operacyjne procesu *separacji elektrostatycznej* zostały zawarte w tab. 6.43.

**Tab. 6.43. Parametry operacyjne separacji elektrostatycznej we wzbogacalniku cyklofluidalnym.**

| Parametr procesu           | Nadawa 1 | Nadawa 2 | Nadawa 3 | Średnia, odchylenie standardowe | Jednostka |
|----------------------------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|
|                            | Wartość  |          |          |                                 |           |
| Masa nadawy                | 0,48     | 0,29     | 0,88     | 0,55; 0,30                      | kg        |
| Całkowity czas procesu     | 50,4     | 26,1     | 85,36    | 53:57; 29:45                    | min/s     |
| Wydajność procesu          | 0,57     | 0,67     | 0,62     | 0,62; 0,05                      | kg/h      |
| Zużyta energia elektryczna | 0,50     | 0,26     | 0,85     | 0,54; 0,30                      | kWh       |

Dla uzupełnienia danych tabelarycznych zamieszczono dwa rysunki: rys. 6.26. prezentuje produkt zawierający metale, natomiast rys. 6.27. – produkt zawierający tworzywa sztuczne.



**Rys. 6.26. Wydzielony produkt zawierający metale.**



**Rys. 6.27. Wydzielony produkt zawierający tworzywa sztuczne.**

### 6.3. Analiza kosztów recyklingu manualnego i mechanicznego

W niniejszym podrozdziale dokonano analizy porównawczej kosztów związanych z realizacją procesu recyklingu metodą manualną oraz mechaniczną, przy uwzględnieniu założeń przedstawionych w tabeli 5.17. W obliczeniach uwzględniono m.in. koszty narzędzi i urządzeń, nakłady związane z zatrudnieniem pracowników oraz koszty energii elektrycznej.

Na podstawie zestawienia wyników (tab. 6.44.) można stwierdzić, że metoda ręczna generuje łączne koszty na poziomie 4 554 904 zł, co jest wynikiem przede wszystkim wysokich kosztów osobowych wynikających z konieczności zatrudnienia sześciu pracowników. Z kolei metoda mechaniczna, mimo znacznych kosztów inwestycyjnych związanych z zakupem urządzeń (730 122,30 zł), charakteryzuje się istotnie niższym obciążeniem w zakresie wynagrodzeń (755 380,70 zł) oraz konkurencyjnymi kosztami energii elektrycznej (158 400,00 zł).

**Tab. 6.44. Obliczone koszty metody ręcznej i mechanicznej.**

| <b>Założenie</b>                   | <b>Metoda ręczna</b> | <b>Metoda mechaniczna</b> | <b>Jednostka</b> |
|------------------------------------|----------------------|---------------------------|------------------|
| Koszt narzędzi ręcznych            | 4 800,00             | -                         | zł               |
| Koszt urządzeń mechanicznych       | -                    | 730 122,30                | zł               |
| Koszt wynagrodzenia do pracowników | 4 532 284,00         | 755 380,70                | zł               |
| Koszt energii elektrycznej         | 17 820,00            | 158 400,00                | zł               |
| Podsumowanie kosztów               | 4 554 904,00         | 1 643 903,00              | zł               |

Całkowite koszty procesu mechanicznego wynoszą 1 643 903 zł i są niemal trzykrotnie niższe od kosztów metody manualnej. W okresie pięciu lat, przy założeniu pracy w jednej zmianie po 1800 godzin rocznie (łącznie 9000 godzin), uzyskano możliwość przetworzenia

567 000 kg dysków HDD metodą ręczną oraz 587 160 kg metodą mechaniczną. W odniesieniu do tych mas, całkowite koszty podane w tab. 6.44 dają wartości jednostkowe 8,03 zł/kg dla metody ręcznej oraz 2,80 zł/kg dla metody mechanicznej. Oznacza to, że metoda mechaniczna jest blisko trzykrotnie tańsza. Największe różnice dotyczą kosztów wynagrodzeń: 7,99 zł/kg dla metody ręcznej wobec 1,29 zł/kg dla metody mechanicznej. Koszty urządzeń w recyklingu mechanicznym wynoszą 1,24 zł/kg, a energii 0,27 zł/kg, podczas gdy w metodzie ręcznej odpowiednio 0,01 zł/kg i 0,03 zł/kg. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują na przewagę ekonomiczną metody mechanicznej, szczególnie w dłuższym okresie czasu, w którym redukcja kosztów pracowniczych odgrywa kluczową rolę.

#### 6.4. Analiza wpływu na środowisko naturalne technologii z wykorzystaniem recyklingu manualnego i mechanicznego

Tab. 6.45. przedstawia oddziaływania środowiskowe jednostkowych operacji technologicznych przetwarzania dysków twardych (HDD) w celu uzyskania stopu neodymowego zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 5.1.

Ocena oddziaływania środowiskowego, poszczególnych operacji jednostkowych, wykazała ich zróżnicowany wpływ w zakresie zużycia energii, emisji pyłu oraz hałasu. W ramach prowadzonych badań przyjęto założenie, iż technologia nie będzie wykorzystywać wody procesowej, co pozwala na eliminację konieczności jej uzdatniania oraz suszenia uzyskanych produktów. Najwyższe jednostkowe zużycie energii (w przeliczeniu na 1 kg wsadu) zarejestrowano w końcowym *etapie mielenia* trwającym 15 godzin.

W ostatnim *etapie procesu mielenia*, trwającym 15 godzin, zużycie energii wyniosło 93,75 kWh/kg uzyskanego stopu neodymowego. Należy jednak zaznaczyć, że zawartość tego stopu w dyskach twardych (HDD) jest niewielka. Po przeliczeniu zużycia energii na jednostkę masy przetwarzanego wsadu, tj. 1 kg przetwarzanych HDD, wartość ta wyniosła 0,7759 kWh/kg HDD. Zużycie energii w pozostałych etapach procesu, tj. *rozdrabnianiu, separacji magnetycznej pasywnej, demagnetyzacji, klasyfikacjach granulometrycznych I-III, mieleniu I, separacji magnetycznej aktywnej, separacji grawitacyjnej* na stole koncentracyjnym i z użyciem separatora cyklofluidalnego wyniosło w sumie 0,3349 kWh/kg HDD. Wskazuje to na istotnie niższe zapotrzebowanie energetyczne tych operacji jednostkowych. Całkowite zużycie energii na jednostkę masy wyniosło 1,1108 kWh/kg HDD.

Najwyższe poziomy hałas odnotowano podczas separacji grawitacyjnej cyklofluidalnej oraz *mielenia* w młynie planetarnym w *procesie rozdrabniania*. Odnotowano odpowiednie następujące wartości 87,9 i 84,55 dBA. Emisja pyłu do powietrza atmosferycznego zawierała się w zakresie 0,004-0,0027 g/m<sup>2</sup>·h, przy czym najwyższą wartość odnotowano w przypadku *separacji grawitacyjnej cyklofluidalnej* i wyniosła ona 0,027 g/m<sup>2</sup>·h.

**Tab. 6.45. Parametry wskazujące na wpływy technologii recyklingu mechanicznego HDD na środowisko naturalne**

| Proces                                                                | Wydajność (kg/h) | Moc znamionowa (kW) | Zużycie energii (kWh/kg wsadu) | Zużycie energii (kWh/kg HDD) | Emisja pyłu (g/m <sup>2</sup> ·h) | Emisja hałasu (dBA) |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| <i>Demontaż manualny (rozkręcanie)</i>                                | 10,5             | 0,3                 | 0,0035                         | 0,0035                       | -                                 | 83,2                |
| <i>Demontaż manualny (rozwiercanie)</i>                               | 8,9              | 0,3                 | 0,0042                         | 0,0042                       | 0,004                             | 83,5                |
| <i>Rozdrabnianie</i>                                                  | 65,24            | 7,5                 | 0,0890                         | 0,0890                       | 0,009                             | 82,1                |
| <i>Separacja magnetyczna pasywna</i>                                  | 136,94           | 0,25                | 0,0018                         | 0,0018                       | 0,014                             | 76,3                |
| <i>Demagnetyzacja</i>                                                 | 0,34             | 3,6                 | 10,59                          | 0,1217                       | -                                 | -                   |
| <i>Klasyfikacja granulometryczna I</i>                                | 1,38             | 0,2                 | 0,1306                         | 0,0021                       | 0,011                             | 78,2                |
| <i>Mielenie I</i>                                                     | 298,17           | 0,8                 | 0,0024                         | <0,0001                      | 0,021                             | 75,7                |
| <i>Klasyfikacja granulometryczna II</i>                               | 1,38             | 0,2                 | 0,2414                         | 0,0021                       | 0,010                             | 78,1                |
| <i>Mielenie II</i>                                                    | 0,008            | 0,75                | 93,7500                        | 0,7759                       | -                                 | 84,6                |
| <i>Separacja magnetyczna aktywna</i>                                  | 103,81           | 0,25                | 0,0024                         | 0,0024                       | 0,013                             | 76,1                |
| <i>Klasyfikacja granulometryczna III</i>                              | 5,33             | 0,2                 | 0,0374                         | 0,0344                       | 0,011                             | 78,2                |
| <i>Separacja grawitacyjna na stole koncentracyjnym Bartles-Mozley</i> | 13,57            | 0,5                 | 0,0341                         | 0,0200                       | 0,005                             | 74,8                |
| <i>Separacja grawitacyjna cyklofluidalna</i>                          | 12,28            | 0,75                | 0,0612                         | 0,0122                       | 0,027                             | 87,9                |
| <i>Separacja optyczna (25-10 mm)</i>                                  | 45,3             | 0,4                 | 0,0088                         | 0,0021                       | 0,002                             | 77,2                |
| <i>Separacja optyczna (10-3,15 mm)</i>                                | 50,1             | 0,4                 | 0,0080                         | 0,0021                       | 0,004                             | 77,1                |
| <i>Separacja elektrostatyczna</i>                                     | 0,62             | 0,5                 | 0,9818                         | 0,0372                       | -                                 | 74,9                |

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 6.45. można stwierdzić, że recykling manualny, obejmujący zarówno *rozkręcanie*, jak i *rozwiercanie*, charakteryzuje się relatywnie niskim zużyciem energii elektrycznej (odpowiednio 0,0035 kWh/kg oraz 0,0042 kWh/kg) oraz ograniczonym oddziaływaniem środowiskowym. W przypadku rozkręcania uzyskano wydajność na poziomie 10,5 kg/h, przy emisji hałasu rzędu 83,2 dBA i braku zauważalnej emisji pyłu. Z kolei rozwiercanie cechowało się niższą wydajnością – 8,9 kg/h – przy podobnym poziomie hałasu (83,5 dBA) oraz nieznacznym zapyleniu (0,004 g/m<sup>2</sup>·h). Wyniki



wskazują zatem, że obie metody zapewniają wysoką selektywność wydzielania podzespołów, jednak rozkręcanie jest rozwiązaniem bardziej efektywnym pod względem wydajności oraz nie generuje zapylenia.

Wyniki te wskazują, że końcowy etap *mielenia* w młynie planetarnym charakteryzuje się bardzo wysokim zużyciem energii, jednak w przeliczeniu na jednostkę masy całych przetwarzanych dysków twardych jego udział w bilansie energetycznym procesu pozostaje umiarkowany; dodatkowo nie wykryto emisji pyłu, choć wiąże się z istotnym poziomem hałasu. Należy podkreślić, że operacja *separacji magnetycznej pasywnej i aktywnej*, nie wiązała się z zużyciem energii. Dzięki tym operacjom możliwe jest oddzielenie stopu neodymowego od pozostałych frakcji materiałowych oraz metali ferromagnetycznych w sposób ekonomiczny i ekologiczny. W przypadku *mielenia II (planetarnego)* oraz *separacji elektrostatycznej* emisji pyłu nie odnotowano. Procesy te odbywały się w zamkniętych komorach.

## 7. Podsumowanie

Tradycyjne technologie odzysku NdFeB ze zużytego sprzętu elektronicznego łączą procesy rozdrabniania z pełnym przerobem hydrometalurgicznym. Przykładowo w patencie US20210032725 po etapie kruszenia i wstępnej separacji magnetycznej prowadzi się *trawienie kwasowe* w celu rozpuszczenia pierwiastków ziem rzadkich, następnie ich *chemiczne strącanie*, *spiekanie* osadu oraz *rafinację* powstałego stopu. Rozwiązanie to, choć skuteczne, jest pracochłonne, generuje ścieki i wymaga stosowania toksycznych reagentów.

W przeciwieństwie do takich podejść, technologia opracowana w ramach rozprawy eliminuje etapy chemicznego *rozpuszczania i ekstrakcji*. Wszystkie operacje – *kruszenie*, *demagnetyzacja*, *klasyfikacje*, *separacje magnetyczne i grawitacyjne* oraz *separacja elektrostatyczna* – wykorzystują wyłącznie mechanizmy fizyczne, co upraszcza ciąg procesów i ogranicza ich wpływ na środowisko. Dzięki *selektywnemu rozdrabnianiu* i sekwencji kolejno realizowanych *separacji mechaniczno-fizycznych* uzyskuje się konkurencyjny odzysk stopu NdFeB przy wysokiej czystości produktu.

Kluczowe znaczenie ma zastosowanie dezintegratora z elementami roboczymi o właściwościach paramagnetycznych, który umożliwia swobodne przejście rozdrabnianych magnesów NdFeB do kolejnych operacji. Linia technologiczna charakteryzuje się wysoką selektywnością: już podczas *separacji pasywnej* wychwytywane są niemal wyłącznie fragmenty magnesów NdFeB. Potwierdzono również wysoką skuteczność *separacji magnetycznej pasywnej jak i aktywnej*, które realizowane są bez dodatkowego zużycia energii

na generowanie pola magnetycznego. Uzyskany produkt magnetyczny po *separacji pasywnej* stanowi materiał wejściowy dla kolejnych operacji (*demagnetyzacja, klasyfikacja I i II, mielenie I i II*), natomiast produkt po *separacji aktywnej* kierowany jest do dalszych procesów: *klasyfikacji III* oraz *separacji grawitacyjnej i optycznej*.

W literaturze [39] uzyskano większe rozdrobnienie materiału w krótszym czasie niż w badaniach własnych, lecz stosowano nadawę o uziarnieniu  $<0,2$  mm. W prezentowanej technologii do etapu mielenia II kierowano materiał drobny  $<2$  mm, co w naturalny sposób wydłużyło czas *mielenia*. Z kolei w badaniach [22] zastosowana metoda *rozdrabniania* okazała się nieefektywna. Około 90% stopu NdFeB zostało utracone wskutek nadmiernego sproszkowania, a powstały proszek, zachowując właściwości magnetyczne, przywierał do ferromagnetycznych cząstek i elementów urządzeń.

Końcowy koncentrat NdFeB uzyskany w ramach pracy cechuje się wysoką czystością, pozbawioną zanieczyszczeń stali i innych materiałów. Równocześnie odzyskiwane są pozostałe wartościowe produkty: stal (ferromagnetyczna i nierdzewna), aluminium (w postaci proszku lub wiórów siluminu), tworzywa sztuczne oraz PCB. Wszystkie te produkty mogą zostać skierowane do dalszego wykorzystania, m.in. w procesach hutniczych, ponownym stopowaniu lub recyklingu materiałowym.

W przypadku konieczności automatyzacji procesu układ może wyglądać tak, by usuwanie następowało bez demontażu płyty. Na przykład płytę można zamocować na zawiasach i okresowo odchylać lub obracać, a zamontowany skrobak zgarnia materiał do pojemnika. Innym rozwiązaniem może być wibracja płyty – krótkie, silne drgania mogą spowodować odpadnięcie przytwierdzonych cząstek, chociaż dla mocnych magnesów NdFeB może to być nieskuteczne bez dodatkowej pomocy mechanicznej. Niezależnie od sposobu, konieczne jest, aby zgromadzony na płycie materiał magnetyczny usuwać regularnie. Nagromadzenie zbyt grubej warstwy może bowiem zmniejszyć efektywność *separacji*.

Opracowana technologia recyklingu spełniła stawiane jej cele pod względem efektywności odzysku surowców, jakości produktów oraz aspektów środowiskowych. Zrealizowany ciąg procesów mechanicznych (rozdrabnianie oraz separacja: dwustopniowa magnetyczna, grawitacyjna, optyczna, elektrostatyczna) pozwolił na odzyskanie praktycznie całości cennych materiałów zawartych w dyskach twardych. Świadczy o tym m.in. brak wykrywalnych ilości pierwiastków charakterystycznych (jak Nd) poza docelowymi koncentratami – oznacza to, że stop neodymowy został w całości wyodrębniony do dedykowanego produktu. Podobnie stal i pozostałe metale nie przeniknęły do frakcji

polimerowych, lecz zostały odzyskane w swoich strumieniach. Wysoka czystość każdego uzyskanego produktu dowodzi selektywności separacji na oczekiwanym poziomie.

Metoda *separacji magnetycznej aktywnej* stanowi niezbędny element w ciągu operacji przeróbczych przy recyklingu dysków HDD. Umożliwia ona skuteczne wydzielenie pozostałości ferromagnetycznych ze strumienia rozdrobnionego materiału, co znacząco podnosi czystość uzyskanej frakcji niemagnetycznej przed jej dalszą przeróbką. Dzięki zastosowaniu silnego magnesu ( $\geq 450$  mT) udaje się automatycznie wychwycić wszystkie drobne elementy stalowe, które mogły pozostać po wstępnym wyodrębnieniu magnesów NdFeB. W rezultacie otrzymujemy materiał niemagnetyczny pozbawiony żelaza (skierowany następnie na *klasyfikację granulometryczną*) oraz koncentrat magnetyczny zawierający stal nadający się do dalszego wykorzystania. Tak przeprowadzona *separacja magnetyczna* zabezpiecza kolejne *etapy procesu (mielenie, separacje grawitacyjne czy optyczne)* przed zakłóceniami ze strony ferromagnetyków i pozwala maksymalnie zwiększyć odzysk cennych surowców z przetwarzanych HDD.

Przeprowadzone badania doświadczalne, potwierdziły skuteczność proponowanej metody mielenia. Po 15 godzinach mielenia uzyskano jednorodny proszek stopu NdFeB o średniej wielkości ziarna  $d_{50} < 5 \mu\text{m}$  po. Otrzymany materiał charakteryzuje się oczekiwanym składem fazowym i pierwiastkowym oraz brakiem makroskopowych defektów, spełniając kryterium jakości wymagane do ponownego wykorzystania w produkcji nowych magnesów NdFeB. Tym samym dowiedziono, że odzyskany materiał magnetyczny jest pełnowartościowym surowcem wtórnym.

W ramach pracy zaprojektowano i wykonano prototyp specjalistycznego dezintegratora dwuwałowego z przeciwbieżnymi wałami tnącymi, przeznaczonego do *mechanicznego rozdrabniania* dysków HDD z magnesami NdFeB. Urządzenie to zbudowano z wykorzystaniem niemagnetycznych materiałów o wysokiej wytrzymałości, rozwiązując problem przywierania magnesów do elementów stalowych. Prototyp został wykonany przez firmę FUGOR Sp. z o.o. na zlecenie Politechniki Śląskiej i jest wykorzystywany w pracach naukowych i dydaktycznych, co potwierdza praktyczny potencjał opracowanej technologii oraz możliwość jej zastosowania w skali przemysłowej.

Opracowana technologia odzysku w pełni wpisuje się w koncepcję obiegu zamkniętego. Wszystkie główne komponenty odpadów HDD są odzyskiwane i kierowane do ponownego wykorzystania. Końcowy koncentrat NdFeB może posłużyć bezpośrednio do wytwarzania nowych magnesów, zaś odzyskane metale (stal, aluminium) oraz tworzywa sztuczne i laminaty PCB mogą zostać skierowane do recyklingu materiałowego. Dzięki temu zamyka

się obieg cennych surowców (redukując zapotrzebowanie na pierwotne metale ziem rzadkich) i minimalizuje się ilość odpadów kierowanych na składowiska, co sprzyja ochronie środowiska.

## 8. Wnioski:

- Opracowany dezintegrator wyposażony w noże tnące wykonane z materiałów paramagnetycznych umożliwił skuteczne rozdrabnianie dysków twardych bez przywierania magnesów neodymowych do elementów roboczych maszyny. Nowatorski charakter prac w zakresie doboru materiałów polegał na zastosowaniu paramagnetycznych materiałów konstrukcyjno-roboczych o odpowiednich parametrach wytrzymałościowych. Wykorzystany stop PowderRange 718 posiada wysokie własności wytrzymałościowe ( $R_e = 1086 \text{ N/mm}^2$ ), co zapewniło trwałość narzędzi tnących.
- Zaproponowana technologia opiera się wyłącznie na metodach fizycznych - *dezintegracji, separacji magnetycznej, grawitacyjnej, optycznej i elektrostatycznej oraz klasyfikacji granulometrycznej*. Rezygnacja z etapów hydrometalurgicznych eliminuje konieczność stosowania agresywnych odczynników chemicznych. Zapobiega także powstawaniu toksycznych cieczy procesowych oraz dodatkowych odpadów niebezpiecznych. W konsekwencji istotnie ogranicza potencjalne obciążenia środowiska przyrodniczego.
- Istotną zaletą opracowanej technologii jest brak wykorzystania wody procesowej, co eliminuje konieczność jej uzdatniania oraz suszenia uzyskanych produktów. To rozwiązanie przyczynia się do obniżenia kosztów operacyjnych procesu, zmniejszenia wpływu na środowisko wodne, uproszczenia całego ciągu technologicznego.
- Uzyskane produkty charakteryzują się wysoką selektywnością odzysku. Droбноziarnisty stop NdFeB zawiera ponad 97% masy głównych składników (71% Fe, 26% Nd), koncentraty stali ferromagnetycznej i nierdzewnej są pozbawione zanieczyszczeń innymi materiałami, koncentraty aluminium nie zawierają cząstek ferromagnetycznych ani zanieczyszczeń organicznych, a tworzywa sztuczne wydzielone metodą separacji optycznej zawierają niewielkie ilości cząstek metalicznych.

- W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że opracowana zintegrowana technologia recyklingu mechanicznego zużytych dysków twardych umożliwia skuteczne rozdzielanie wszystkich głównych komponentów na odrębne strumienie materiałowe. Osiągnięto wysoką selektywność separacji. Wydzielono następujące produkty: stop Nd-Fe-B, stal ferromagnetyczna, stal nierdzewna, aluminium, mieszanina drobno uziarnionych metali, tworzywa sztuczne oraz fragmenty płyt PCB. Każdy z uzyskanych produktów cechuje się wysoką selektywnością odzysku (czystością), co oznacza znikomą zawartość domieszek obcych materiałów w danym strumieniu.
- Całkowite zużycie energii na jednostkę masy wyniosło 1,1108 kWh/kg HDD, przy czym najwyższe jednostkowe zużycie energii (0,7759 kWh/kg HDD) zarejestrowano w końcowym etapie mielenia. Emisja pyłu do powietrza atmosferycznego zawierała się w zakresie 0,004-0,027 g/m<sup>2</sup>h, a najwyższy poziom hałasu odnotowano podczas separacji grawitacyjnej cyklofluidalnej (87,9 dBA).
- Całkowite koszty recyklingu mechanicznego wynoszą **1 643 903 zł** i są niemal trzykrotnie niższe od kosztów dla metody manualnej, które przyjmują wartość **4 554 904 zł**. Poszczególne koszty pracy, narzędzi oraz urządzeń odniesiono do ilości dysków przetworzonych w okresie pięciu lat. W przeliczeniu na jednostkę masy uzyskano wartości 8,03 zł/kg dla metody ręcznej oraz 2,80 zł/kg dla metody mechanicznej. Przewaga ekonomiczna metody mechanicznej wynika ze znacznej redukcji kosztów pracowniczych. Zaznaczyć jednak należy, że koszty inwestycyjne i energii elektrycznej są wyższe dla recyklingu mechanicznego.
- Zaprojektowany dezintegrator nadaje się do rozdrabniania również innych niewielkich sprzętów elektrycznych i elektronicznych wyposażonych w magnesy neodymowe, takich jak małe silniki, głośniki, słuchawki czy telefony komórkowe. Świadczy to o dużej uniwersalności technologii i szerokim spektrum jej zastosowania.

## 9. Literatura

1. Yang, Y.; Walton, A.; Sheridan, R.; Güth, K.; Gauß, R.; Gutfleisch, O.; Buchert, M.; Steenari, B.-M.; Van Gerven, T.; Jones, P.T.; et al. REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review. *J. Sustain. Metall.* **2017**, *3*, 122–149, doi:10.1007/s40831-016-0090-4.
2. [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste\\_statistics\\_-\\_electrical\\_and\\_electronic\\_equipment](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_electrical_and_electronic_equipment) (dostęp 18.02.2025).
3. <https://www.consilium.europa.eu/pl/infographics/critical-raw-materials/> (dostęp 13.07.2025).
4. Jin, H.; Afiun, P.; McIntyre, T.; Yih, Y.; Sutherland, J.W. Comparative Life Cycle Assessment of NdFeB Magnets: Virgin Production versus Magnet-to-Magnet Recycling. *Procedia CIRP* **2016**, *48*, 45–50, doi:10.1016/j.procir.2016.03.013.
5. Diehl, O.; Schönfeldt, M.; Brouwer, E.; Dirks, A.; Rachut, K.; Gassmann, J.; Güth, K.; Buckow, A.; Gauß, R.; Stauber, R.; et al. Towards an Alloy Recycling of Nd–Fe–B Permanent Magnets in a Circular Economy. *J. Sustain. Metall.* **2018**, *4*, 163–175, doi:10.1007/s40831-018-0171-7.
6. Yue, M.; Yin, X.; Liu, W.; Lu, Q. Progress in Recycling of Nd–Fe–B Sintered Magnet Wastes\*. *Chin. Phys. B* **2019**, *28*, 077506, doi:10.1088/1674-1056/28/7/077506.
7. Kaya, E.E.; Kaya, O.; Stopic, S.; Gürmen, S.; Friedrich, B. NdFeB Magnets Recycling Process: An Alternative Method to Produce Mixed Rare Earth Oxide from Scrap NdFeB Magnets. *Metals* **2021**, *11*, 716, doi:10.3390/met11050716.
8. Dańczak, A.; Chojnacka, I.; Matuska, S.; Marcola, K.; Leśniewicz, A.; Wełna, M.; Żak, A.; Adamski, Z.; Rycerz, L. The Recycling-Oriented Material Characterization of Hard Disk Drives with Special Emphasis on NdFeB Magnets. *Physicochem. Probl. Miner. Process. ISSN 2084-4735* **2018**, doi:10.5277/PPMP1843.
9. Cao, W.; Bukhari, A.A.S.; Aarniovuori, L. Review of Electrical Motor Drives for Electric Vehicle Applications. *Mehran Univ. Res. J. Eng. Technol.* **2019**, *38*, 525–540, doi:10.22581/muet1982.1903.01.
10. München, D.D.; Veit, H.M. Neodymium as the Main Feature of Permanent Magnets from Hard Disk Drives (HDDs). *Waste Manag.* **2017**, *61*, 372–376, doi:10.1016/j.wasman.2017.01.032.
11. München, D.D.; Stein, R.T.; Veit, H.M. Rare Earth Elements Recycling Potential Estimate Based on End-of-Life NdFeB Permanent Magnets from Mobile Phones and Hard Disk Drives in Brazil. *Minerals* **2021**, *11*, 1190, doi:10.3390/min11111190.
12. <https://www.statista.com/statistics/398951/global-shipment-figures-for-hard-disk-drives/> (dostęp 18.02.2025).
13. Menad, N.; Seron, A. Characteristics of Nd-Fe-B Permanent Magnets Present in Electronic Components. *Int. J. Waste Resour.* **2017**, *07*, doi:10.4172/2252-5211.1000263.
14. <https://www.statista.com/statistics/263437/global-smartphone-sales-to-end-users-since-2007/> (dostęp 18.02.2025).
15. Lixandru, A.; Venkatesan, P.; Jönsson, C.; Poenaru, I.; Hall, B.; Yang, Y.; Walton, A.; Güth, K.; Gauß, R.; Gutfleisch, O. Identification and Recovery of Rare-Earth Permanent Magnets from Waste Electrical and Electronic Equipment. *Waste Manag.* **2017**, *68*, 482–489, doi:10.1016/j.wasman.2017.07.028.
16. <https://www.t4.ai/industries/laptop-market-share> (dostęp 18.02.2025).
17. <https://www.statista.com/statistics/220357/manufactured-shipments-of-unitary-air-conditioners/> (dostęp 18.02.2025).
18. [https://www.eqmagpro.com/wp-content/uploads/2021/03/GWEC-I-Global-Wind-Report-2021\\_compressed-1-10.pdf](https://www.eqmagpro.com/wp-content/uploads/2021/03/GWEC-I-Global-Wind-Report-2021_compressed-1-10.pdf) (dostęp 18.02.2025).
19. Elwert, T.; Goldmann, D.; Roemer, F.; Schwarz, S. Recycling of NdFeB Magnets from Electric Drive Motors of (Hybrid) Electric Vehicles. *J. Sustain. Metall.* **2017**, *3*, 108–121, doi:10.1007/s40831-016-0085-1.
20. <https://www.statista.com/statistics/442759/global-sales-of-plugin-hybrid-electric-vehicles-as-a-share-of-evs/> (dostęp 18.02.2025).

21. <https://www.forbes.com/sites/carltonreid/2020/12/02/e-bike-sales-to-grow-from-37-million-to-17-million-per-year-by-2030-forecast-industry-experts/> (dostęp 19.02.2025).
22. Habib, K.; Parajuly, K.; Wenzel, H. Tracking the Flow of Resources in Electronic Waste - The Case of End-of-Life Computer Hard Disk Drives. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 12441–12449, doi:10.1021/acs.est.5b02264.
23. Ueberschaar, M.; Rotter, V.S. Enabling the Recycling of Rare Earth Elements through Product Design and Trend Analyses of Hard Disk Drives. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2015**, *17*, 266–281, doi:10.1007/s10163-014-0347-6.
24. Periodic Table – Royal Society of Chemistry Available online: <https://periodic-table.rsc.org/> (dostęp 18.02.2025).
25. Friebe, P.; Suponik, T.; Nuckowski, P.M.; Kremzer, M.; Baron, R.; Matusiak, P.; Kowol, D. Sustainable Recovery of Rare Earth Elements from Hard Disks: Grinding NdFeB Magnets and Financial and Environmental Analysis. *Materials* **2025**, *18*, 2697, doi:10.3390/ma18122697.
26. <https://www.bankier.pl/> (dostęp 19.09.2025).
27. <https://tradingeconomics.com/> (dostęp 19.09.2025).
28. <https://www.metal.com/> (dostęp 19.09.2025).
29. <https://rejestr-bdo.mos.gov.pl/> (dostęp 06.03.2023).
30. Burkhardt, C.; Ortiz, F.; Kaies Daoud; Björnfort, T.; Ahrentorp, F.; Blomgren, J.; Walton, A. Automated High-Speed Approaches for the Extraction of Permanent Magnets from Hard Disk Drive Components for the Circular Economy. **2023**, doi:10.13140/RG.2.2.31642.21449.
31. Frost, K.; Sousa, I.; Larson, J.; Jin, H.; Hua, I. Environmental Impacts of a Circular Recovery Process for Hard Disk Drive Rare Earth Magnets. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *173*, 105694, doi:10.1016/j.resconrec.2021.105694.
32. Talens Peiró, L.; Castro Girón, A.; Gabarrell I Durany, X. Examining the Feasibility of the Urban Mining of Hard Disk Drives. *J. Clean. Prod.* **2020**, *248*, 119216, doi:10.1016/j.jclepro.2019.119216.
33. Peeters, J.R.; Bracquene, E.; Nelen, D.; Ueberschaar, M.; Van Acker, K.; Duflou, J.R. Forecasting the Recycling Potential Based on Waste Analysis: A Case Study for Recycling Nd-Fe-B Magnets from Hard Disk Drives. *J. Clean. Prod.* **2018**, *175*, 96–108, doi:10.1016/j.jclepro.2017.11.080.
34. Abrahimi, S.T.; Xiao, Y.; Yang, Y. Rare-Earth Elements Recovery from Post-Consumer Hard-Disc Drives. *Miner. Process. Extr. Metall.* **2015**, *124*, 106–115, doi:10.1179/1743285514Y.0000000084.
35. Diaz, L.A.; Lister, T.E.; Parkman, J.A.; Clark, G.G. Comprehensive Process for the Recovery of Value and Critical Materials from Electronic Waste. *J. Clean. Prod.* **2016**, *125*, 236–244, doi:10.1016/j.jclepro.2016.03.061.
36. Lister, T.E.; Diaz, L.A.; Clark, G.G.; Keller, P. PROCESS DEVELOPMENT FOR THE RECOVERY OF CRITICAL MATERIALS FROM ELECTRONIC WASTE.; Idaho National Lab. (INL), Idaho Falls, ID (United States), September 2016.
37. McGuinness, P.J.; Devlin, E.; Harris, I.R.; Rozendaal, E.; Ormerod, J. A Study of Nd-Fe-B Magnets Produced Using a Combination of Hydrogen Decrepitation and Jet Milling. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 2541–2548, doi:10.1007/BF01174525.
38. Shdiara, T.; Konomi, M.; Watanabe, S. Applications of the Hybrid Ion Milling Method to Neodymium Magnets. *Microsc. Microanal.* **2013**, *19*, 898–899, doi:10.1017/S143192761300648X.
39. Jurczyk, M.; Cook, J.S.; Collocott, S.J. Application of High Energy Ball Milling to the Production of Magnetic Powders from NdFeB-Type Alloys. *J. Alloys Compd.* **1995**, *217*, 65–68, doi:10.1016/0925-8388(94)01291-O.
40. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; 8th Edition, International Edition.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2024; ISBN 978-0-471-41526-8.
41. Cullity, B.D.; Graham, C.D. *Introduction to Magnetic Materials*; 1st ed.; Wiley, 2008; ISBN 978-0-471-47741-9.

42. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; Haynes, W.M., Lide, D.R., Bruno, T.J., Eds.; 97th ed.; CRC Press, 2016; ISBN 978-1-315-38047-6.
43. Cieśla, A. Dynamiczne działanie pól: elektrycznego i magnetycznego w elektrotechnologiach (na przykładzie separacji). *Pr. Inst. Elektrotechniki* **2007**, 81–93.
44. Laskowski, J.; Łuszczkiewicz, A. *Przeróbka kopalin : wzbogacanie surowców mineralnych*; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1989;
45. Drzymała, J. Mineral Processing : Foundations of Theory and Practice of Minerallurgy. *Politech. Wroc.* 2007.
46. Sztaba, K. *Przesiewanie*; Śląskie Wydawnictwo Techniczne: Katowice, 1993; ISBN 83-85623-05-1.
47. Blaschke, S. *Przeróbka Mechaniczna Kopalin. Część I. Przesiewanie, Klasyfikacja, Rozdrabnianie, Uławianie Pyłu, Wzbogacanie Grawitacyjne*; AGH: Kraków, 2005;
48. Blaschke, W. *Przeróbka Węgla Kamiennego - Wzbogacenie Grawitacyjne*; Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN: Kraków, 2009; ISBN 978-83-60195-03-1.
49. <https://www.stikinesystems.com/color-sorting> (dostęp 14.09.2025).
50. <https://comex-group.com/osx-type-v-3d-laser-and-visible-light-sorter/> (dostęp 14.09.2025).
51. <https://www.ecs-technology.com.pl/separatory-optyczne/> (dostęp 14.09.2025).
52. Li, Q.; Zhang, Z.; Wu, Z.; Wang, Z.; Guo, L. Effects of Electrostatic Field and Operating Parameters on Removing Catalytic Particles from FCCS. *Powder Technol.* **2019**, 342, 817–828, doi:10.1016/j.powtec.2018.10.060.
53. Regulski, R.; Czarnecka-Komorowska, D.; Jędryczka, C.; Sędziak, D.; Rybarczyk, D.; Netter, K.; Barański, M.; Barczewski, M. Automated test bench for research on electrostatic separation in plastic recycling application. *Bull. Pol. Acad. Sci. Tech. Sci.* **2021**, 136719–136719, doi:10.24425/bpasts.2021.136719.
54. Kim, B.; Lee, Y.; Kim, Y. A Study on Demagnetization Heat Treatment of Waste Neodymium Iron Boron (NdFeB) Magnets by Using Computer Simulation. *PeerJ Mater. Sci.* **2023**, 5, e28, doi:10.7717/peerj-matsci.28.
55. Sidhu, R.K. Influence of Particle Size of Iron Powder on the Microstructure of Nd–Fe–B Alloy Powder Prepared by Reduction-Diffusion. *J. Alloys Compd.* **2002**, 346, 250–254, doi:10.1016/S0925-8388(02)00496-6.
56. Friebe, P.; Kwaśny, K.; Matusiak, P. Dokumentacja Techniczna Dezintegratora Do Rozdrabniania ZSEiE, W73.216, 2022.
57. Friebe, P.; Suponik, T.; Nuckowski, P.M. Badania Własności Dysków HDD Pod Kątem Projektu Noży Tnących Do Dezintegratora Stosowanego w Recyklingu ZSEiE. Konferencja KOMTECH; Szczyrk, Polska, 12.10 2022.
58. Friebe, P.; Suponik, T.; Nuckowski, P.M. Research on Hard Drives in the Context of the Construction of Cutting Knives in the Recovery of Rare Earth Elements. Konferencja EURECA-PRO 2022; Leon, Hiszpania, 21.10 2022.
59. Friebe, P.; Suponik, T.; Nuckowski, P.M. Research on Hard Drives in the Context of the Construction of Shredding Knives in the Recovery of Rare Earth Elements. In *Global Challenges for a Sustainable Society*; Benítez-Andrades, J.A., García-Llamas, P., Taboada, Á., Estévez-Mauriz, L., Baelo, R., Eds.; Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences; Springer International Publishing: Cham, 2023; pp. 86–97 ISBN 978-3-031-25839-8.
60. Suponik T., Friebe P., Nuckowski P. M., Król M.: Sposób rozdrabniania zużytych sprzętów elektrycznych i elektronicznych zawierających magnesy neodymowe w celu uzyskania cząstek o odpowiednich rozmiarach dla odzysku stopu żelaza z neodymem, dysprozem lub innymi pierwiastkami ziem rzadkich, numer zgłoszenia patentowego P.442603
61. <https://www.carpenteradditive.com/datasheet-powderrange-718> (dostęp 08.07.2025).
62. Friebe, P. Development of a Prototype Shredder for WEEE Equipped with NdFeB Magnets. *Min. Mach.* **2023**, 143–157, doi:10.32056/KOMAG2023.2.6.



63. Friebe, P.; Suponik, T.; Nuckowski, P.M. Projekt dezintegratora do rozdrabniania zużytych sprzętów elektronicznych zawierających magnesy neodymowe. MINERAL ENGINEERING CONFERENCE MEC 2023, Wisła, Poland, 14–16 June 2023.
64. Friebe, P.; Suponik, T.; Nuckowski, P.M. Projekt prototypu dezintegratora do rozdrabniania ZSEiE wyposażonych w magnesy neodymowe. KOMEKO 2023, Szczyrk, Poland, 27–29 March 2023.
65. Friebe, P.; Matusiak, P.; Kowol, D.; Kwaśny, K.; Baron, R.; Bał, M.; Suponik, T. Nóż Tnący, Szczególnie Dla Urządzeń Rozdrabniających Zużyte Sprzęty Zawierające Magnesy Neodymowe, 2023, W.131 654.
66. <https://www.oeko.de/en/publications/recycling-of-hard-disk-drives-analysing-the-optimal-dismantling-depth-for-recyclers-in-developing-countries-and-emerging-economies/> (dostęp 18.02.2025).
67. <https://www.tme.eu/pl/> (dostęp 20.02.2025).
68. Grau, L.; Moreno López, R.; Kubelka, P.; Burkhardt, F.; Tomše, T.; Kobe, S.; Burkhardt, C. Effects of Thermal Demagnetization in Air on the Microstructure and Organic Contamination of NdFeB Magnets. *Materials* **2024**, *17*, 5528, doi:10.3390/ma17225528.
69. Młynek planetarny Mono PULVERISETTE 6 classic line. *Merazet Pozn.*
70. Zakotnik, M.; Tudor, C.O.; Peiró, L.T.; Afiuny, P.; Skomski, R.; Hatch, G.P. Analysis of Energy Usage in Nd–Fe–B Magnet to Magnet Recycling. *Environ. Technol. Innov.* **2016**, *5*, 117–126, doi:10.1016/j.eti.2016.01.002.
71. <https://ekopartner.org/separatory-optyczne-eko-sort-optik>(dostęp 29.07.2025).
72. <https://wynagrodzenia.pl/moja-placa/ile-zarabia-sortowacz-odpadow-komunalnych> (dostęp 18.09.2025).
73. Franke, D.M.; Suponik, T.; Nuckowski, P.M. Physical Processing in Waste Printed Circuit Boards Recycling: Current State of Research. In *Global Challenges for a Sustainable Society*; Benítez-Andrades, J.A., García-Llamas, P., Taboada, Á., Estévez-Mauriz, L., Baelo, R., Eds.; Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences; Springer International Publishing: Cham, 2023; pp. 51–57 ISBN 978-3-031-25839-8.
74. Mao, F.; Zhu, N.; Zhu, W.; Liu, B.; Wu, P.; Dang, Z. Efficient Recovery of Rare Earth Elements from Discarded NdFeB Magnets by Mechanical Activation Coupled with Acid Leaching. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, *29*, 25532–25543, doi:10.1007/s11356-021-17761-3.
75. Van Loy, S.; Önal, M.A.R.; Binnemans, K.; Van Gerven, T. Recovery of Valuable Metals from NdFeB Magnets by Mechanochemically Assisted Ferric Sulfate Leaching. *Hydrometallurgy* **2020**, *191*, 105154, doi:10.1016/j.hydromet.2019.105154.
76. Li, W.F.; Ohkubo, T.; Akiya, T.; Kato, H.; Hono, K. The Role of Cu Addition in the Coercivity Enhancement of Sintered Nd-Fe-B Permanent Magnets. *J. Mater. Res.* **2009**, *24*, 413–420, doi:10.1557/JMR.2009.0041.
77. Mottram, R.S.; Williams, A.J.; Harris, I.R. The Effects of Blending Additions of Copper and Cobalt to Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> Milled Powder to Produce Sintered Magnets. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *234*, 80–89, doi:10.1016/S0304-8853(01)00067-1.
78. <https://hyab.com/Neodym-materialspecifikation.php?lang=en> (dostęp 14.09.2025).
79. <https://magnesy.eu/jak-produkuje-sie-magnesy-neodymowe.html> (dostęp 14.09.2025).
80. Shen, J.; Liang, J.; Lin, X.; Lin, H.; Yu, J.; Wang, S. The Flame-Retardant Mechanisms and Preparation of Polymer Composites and Their Potential Application in Construction Engineering. *Polymers* **2021**, *14*, 82, doi:10.3390/polym14010082.
81. <https://www.specialchem.com/polymer-additives/guide/flame-retardants> (dostęp 14.09.2025).
82. Kłodziński, A.; Szczepańska, M.; Jakubowska, P.; Samujło, B.; Barczewski, M.; Lota, G. The Influence of Calcium Carbonate and Its Modifications on the Extrusion Process and Selected Functional Properties of Polypropylene Cast Films. *Polimery* **2022**, *67*, 509–521, doi:10.14314/polimery.2022.10.6.
83. Borukae, T.A.; Kitieva, L.I.; Sultigova, Z.; Martazova, R.M. Complex Stabilizer Based on Calcium and Zinc Stearates for PVC Compounds. *Key Eng. Mater.* **2020**, *869*, 218–223, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.869.218.

84. <https://www.diacal.com.tw/Application/9> (dostęp 14.09.2025).
85. Almeida, S.; Ozkan, S.; Gonçalves, D.; Paulo, I.; Queirós, C.S.G.P.; Ferreira, O.; Bordado, J.; Galhano dos Santos, R. A Brief Evaluation of Antioxidants, Antistatics, and Plasticizers Additives from Natural Sources for Polymers Formulation. *Polymers* **2022**, *15*, 6, doi:10.3390/polym15010006.
86. Kirschweng, B.; Tátraaljai, D.; Földes, E.; Pukánszky, B. Natural Antioxidants as Stabilizers for Polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *145*, 25–40, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.012.
87. Suponik, T.; Franke, D.; Nuckowski, P.; Matusiak, P.; Kowol, D.; Tora, B. Impact of Grinding of Printed Circuit Boards on the Efficiency of Metal Recovery by Means of Electrostatic Separation. *Minerals* **2021**, *11*, 281, doi:10.3390/min11030281.

# Spis rysunków

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Rys. 4.1.</b> Szacunkowa cena metali w dyskach twardych (ceny z 19.09.2025; Ag, Au, Cu, Sn; Si, Fe, Ti, Zn, Ce, Nd, Pr, Dy, Sb, Ta [26–28])                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 19 |
| <b>Rys. 5.1.</b> Zintegrowany schemat blokowy mechanicznego recyklingu zużytych dysków twardych HDD 3,5" w układzie magnet-to-magnet – sekwencja operacji <i>rozdrabniania, demagnetyzacji, klasyfikacji, separacji (magnetycznej, grawitacyjnej, optycznej, elektrostatycznej) i mielenia</i> prowadząca do otrzymania proszku stopu NdFeB oraz odrębnych strumieni stali ferromagnetycznej, stali nierdzewnej, aluminium, mieszaniny metali, mieszaniny tworzyw sztucznych i cząstek płyt obwodów | 35 |
| <b>Rys. 5.2.</b> Dyfraktogram rentgenowski próbki obudowy dysku HDD 3,5".                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 37 |
| <b>Rys. 5.3.</b> Szkic noża tnącego z zastosowanym preferowanym kształtem noża tnącego.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 39 |
| <b>Rys. 5.4.</b> Szczelina pomiędzy wałami tnącymi dezintegratora.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 40 |
| <b>Rys. 5.5.</b> Budowa noża tnącego.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 40 |
| <b>Rys. 5.6.</b> Wał tnący.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 40 |
| <b>Rys. 5.7.</b> Rzut tyłu dezintegratora (wycinek z rysunku zestawczego W70.216).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 41 |
| <b>Rys. 5.8.</b> Przekrój B-B, litera A - noże tnące (wycinek z rysunku zestawczego W70.216).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 41 |
| <b>Rys. 5.9.</b> Przekrój F-F, litera A – noże tnące (wycinki z rysunku zestawczego W70.216).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 41 |
| <b>Rys. 5.10.</b> Model 3D dezintegratora.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 42 |
| <b>Rys. 5.11.</b> Wykorzystany w niniejszych badaniach magnetometr przenośny Tenmars TM-197. Zakres pomiarowy 0-3000 mT[67].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 49 |
| <b>Rys. 5.12.</b> Stanowisko separacji pasywnej.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 50 |
| <b>Rys. 5.13.</b> Schematyczne rozmieszczenie magnesów na stanowisku do separacji magnetycznej aktywnej.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 58 |
| <b>Rys. 5.14.</b> Stanowisko do separacji magnetycznej aktywnej.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 58 |
| <b>Rys. 5.15.</b> Stół koncentracyjny Bartles–Mozley                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 59 |
| <b>Rys. 5.16.</b> Schematyczna budowa wzbogacalnika cyklofluidalnego.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 61 |
| <b>Rys. 5.17.</b> Separator optyczny EkoSort Optik Mini[71].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 62 |
| <b>Rys. 5.18.</b> HDD 3,5" wykorzystywane w badaniach.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 64 |
| <b>Rys. 6.1.</b> Oddzielone podzespoły HDD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 71 |
| <b>Rys. 6.2.</b> Wykres Sankeya przedstawiający bilans masowego strumienia materiału (Nadawa 1) dla recyklingu mechanicznego.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 72 |
| <b>Rys. 6.3.</b> Rysunek wałów dezintegratora – szczelina 10,5 mm.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 73 |
| <b>Rys. 6.4.</b> Rozdrobniony HDD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 74 |
| <b>Rys. 6.5.</b> Cząstki magnesów NdFeB.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 74 |
| <b>Rys. 6.6.</b> Fragmenty aluminiowej obudowy HDD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 74 |
| <b>Rys. 6.7.</b> Cząstki stalowej pokrywy obudowy HDD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 74 |
| <b>Rys. 6.8.</b> Miedziane przewody.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 74 |
| <b>Rys. 6.9.</b> Cząstki płyty obwodów drukowanych.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 75 |
| <b>Rys. 6.10.</b> Wyodrębnione cząstki magnesów neodymowych z elementami stali ferromagnetycznej.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 77 |
| <b>Rys. 6.11.</b> Średni rozkład wielkości ziaren stopu neodymowego po 1,0 h mielenia (pomarańczowo- krzywa składu ziarnowego, niebiesko- słupkowe wykresy częstości klas ziarnowych)[25].                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 83 |
| <b>Rys. 6.12.</b> Średni rozkład wielkości ziaren stopu neodymowego po 5,0 h mielenia (pomarańczowo- krzywa składu ziarnowego, niebiesko- słupkowe wykresy częstości klas ziarnowych)[25].                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 84 |
| <b>Rys. 6.13.</b> Średni rozkład wielkości ziaren stopu neodymowego po 10,0 h mielenia (pomarańczowo- krzywa składu ziarnowego, niebiesko- słupkowe wykresy częstości klas ziarnowych)[25].                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 85 |
| <b>Rys. 6.14.</b> Średni rozkład wielkości ziaren stopu neodymowego po 15,0 h mielenia                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 86 |

(pomarańczowo- krzywa składu ziarnowego, niebiesko- słupkowe wykresy częstości klas ziarnowych)[25].

|                                                                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Rys. 6.15.</b> Wykres zbiorczy kolumnowy uzyskanych parametrów d10, d50, d90 oraz wyliczonego odchylenia standardowego[25].                                                                                 | 87  |
| <b>Rys. 6.16.</b> a) – nadawa i b) – produkt po mieleniu (15 h)[25].                                                                                                                                           | 89  |
| <b>Rys.6.17.</b> Produkt po mieleniu (15 h) w powiększeniu[25].                                                                                                                                                | 89  |
| <b>Rys. 6.18.</b> Wykres dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) próbki przed procesem mielenia[25].                                                                                                                    | 90  |
| <b>Rys. 6.19.</b> Wyniki analizy dyfrakcyjnej (XRD); a) wzorec dyfrakcyjny próbki po procesie mielenia; b) porównanie z referencyjnym wzorcem fazy Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B (ICSD: 98-061-4063)[25]. | 91  |
| <b>Rys.6.20.</b> Wydzielona cząstki aluminium o uziarnieniu 25-10 mm.                                                                                                                                          | 97  |
| <b>Rys.6.21.</b> Wydzielona cząstki aluminium o uziarnieniu 10-3,15 mm.                                                                                                                                        | 99  |
| <b>Rys. 6.22.</b> Wydzielone cząstki PCB o uziarnieniu 25-10 mm.                                                                                                                                               | 105 |
| <b>Rys. 6.23.</b> Wydzielone cząstki tworzyw sztucznych o uziarnieniu 25-10 mm.                                                                                                                                | 105 |
| <b>Rys. 6.24.</b> Wydzielone cząstki PCB o uziarnieniu 10-3,15 mm.                                                                                                                                             | 105 |
| <b>Rys. 6.25.</b> Wydzielone cząstki tworzyw sztucznych o uziarnieniu 10-3,15 mm.                                                                                                                              | 105 |
| <b>Rys.6.26.</b> Wydzielony produkt zawierający metale.                                                                                                                                                        | 109 |
| <b>Rys.6.27.</b> Wydzielony produkt zawierający tworzywa sztuczne.                                                                                                                                             | 109 |

## Spis tabel

|                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tab. 4.1.</b> Masa sprzedanych w danym roku sprzętów elektrycznych i elektronicznych wyposażonych w magnesy NdFeB oraz przeliczona całkowita masa zawartych w nich magnesów neodymowych                                                  | 16 |
| <b>Tab. 4.2.</b> Szacunkowa zawartość metali w dyskach twardych oraz ich ryzyko podaży i zastępowalność [2,22-25]..                                                                                                                         | 18 |
| <b>Tab. 4.3.</b> Ilość dysków twardych 3,5” zebranych w 2024 roku oraz dane finansowe dotyczące odzysku metali ziem rzadkich (trzy przedsiębiorstwa zajmujące się zbiórką ZSEE zlokalizowane w regionie śląskim; ceny metali na podstawie). | 20 |
| <b>Tab. 4.4.</b> Podatność magnetyczna poszczególnych metali mogących występować w HDD.                                                                                                                                                     | 27 |
| <b>Tab. 5.1.</b> Własności wytrzymałościowe obudowy oraz magnesu HDD.                                                                                                                                                                       | 38 |
| <b>Tab. 5.2.</b> Skład chemiczny proszku PowderRange 718[61].                                                                                                                                                                               | 38 |
| <b>Tab. 5.3.</b> Własności wytrzymałościowe elementów wykonanych z PowderRange 718.                                                                                                                                                         | 39 |
| <b>Tab. 5.4.</b> Elementy dezintegratora do ZSE_NdFeB.                                                                                                                                                                                      | 43 |
| <b>Tab. 5.5.</b> Dane techniczne dezintegratora do rozdrabniania ZSE_NdFeB takich jak HDD 3,5” oraz 2,5”, głośniki, telefony komórkowe.                                                                                                     | 45 |
| <b>Tab. 5.6.</b> Koszt wykonania dezintegratora.                                                                                                                                                                                            | 46 |
| <b>Tab. 5.7.</b> Dane techniczne stanowiska do separacji pasywnej.                                                                                                                                                                          | 50 |
| <b>Tab. 5.8.</b> Parametry techniczne pieca muflowego.                                                                                                                                                                                      | 52 |
| <b>Tab. 5.9.</b> Dane techniczne laboratoryjnej wytrząsarki.                                                                                                                                                                                | 52 |
| <b>Tab. 5.10.</b> Parametry techniczne młyna wibracyjnego.                                                                                                                                                                                  | 53 |
| <b>Tab. 5.11.</b> Dane techniczne młyna planetarnego Fritsch PULVERISETTE 6 Classic Line.                                                                                                                                                   | 55 |
| <b>Tab. 5.12.</b> Dane techniczne stanowiska do separacji aktywnej.                                                                                                                                                                         | 57 |
| <b>Tab. 5.13.</b> Parametry techniczne stołu koncentracyjnego Bartles-Mozley.                                                                                                                                                               | 59 |
| <b>Tab. 5.14.</b> Parametry techniczne separatora powietrznego.                                                                                                                                                                             | 61 |
| <b>Tab. 5.15.</b> Parametry techniczne separatora optycznego EkoSort Optik Mini.                                                                                                                                                            | 63 |
| <b>Tab. 5.16.</b> Parametry techniczne separatora elektrostatycznego Boxmag Rapid Co Ltd.                                                                                                                                                   | 64 |
| <b>Tab. 5.17.</b> Założenia do oceny finansowej.                                                                                                                                                                                            | 67 |
| <b>Tab. 6.1.</b> Średnie masy komponentów HDD.                                                                                                                                                                                              | 69 |
| <b>Tab. 6.2.</b> Czas rozkręcania pojedynczego HDD.                                                                                                                                                                                         | 69 |
| <b>Tab. 6.3.</b> Czas rozwiercania pojedynczego HDD.                                                                                                                                                                                        | 70 |
| <b>Tab. 6.4.</b> Nadawa kierowana do rozdrabniania.                                                                                                                                                                                         | 73 |

|                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tab. 6.5.</b> Parametry operacyjne rozdrabniania.                                                                                                                                         | 75  |
| <b>Tab. 6.6.</b> Wyniki separacji magnetycznej pasywnej.                                                                                                                                     | 77  |
| <b>Tab. 6.7.</b> Parametry operacyjne separacji magnetycznej pasywnej.                                                                                                                       | 78  |
| <b>Tab. 6.8.</b> Wyniki procesu demagnetyzacji                                                                                                                                               | 78  |
| <b>Tab. 6.9.</b> Wyniki klasyfikacji granulometrycznej I dla koncentratu NdFeB.                                                                                                              | 79  |
| <b>Tab. 6.10.</b> Parametry operacyjne klasyfikacji granulometrycznej I.                                                                                                                     | 79  |
| <b>Tab. 6.11.</b> Parametry operacyjne mielenia I.                                                                                                                                           | 80  |
| <b>Tab. 6.12.</b> Wyniki klasyfikacji granulometrycznej II (po mieleniu wibracyjnym 1,5 s).                                                                                                  | 80  |
| <b>Tab. 6.13.</b> Parametry operacyjne klasyfikacji granulometrycznej II.                                                                                                                    | 81  |
| <b>Tab. 6.14.</b> Sumaryczny wychód koncentratu NdFeB oraz wydzielonych zanieczyszczeń stalowych.                                                                                            | 81  |
| <b>Tab. 6.15.</b> Parametry $d_{10}$ , $d_{50}$ , $d_{90}$ otrzymane dla mielenia próbki przez 0,5 h.                                                                                        | 82  |
| <b>Tab. 6.16.</b> Parametry $d_{10}$ , $d_{50}$ , $d_{90}$ otrzymane dla mielenia próbki przez 1,0 h.                                                                                        | 83  |
| <b>Tab. 6.17.</b> Parametry $d_{10}$ , $d_{50}$ , $d_{90}$ otrzymane dla mielenia próbki przez 5,0 h.                                                                                        | 84  |
| <b>Tab. 6.18.</b> Parametry $d_{10}$ , $d_{50}$ , $d_{90}$ otrzymane dla mielenia próbki przez 10,0 h.                                                                                       | 85  |
| <b>Tab. 6.19.</b> Parametry $d_{10}$ , $d_{50}$ , $d_{90}$ otrzymane dla mielenia próbki przez 15,0 h.                                                                                       | 86  |
| <b>Tab. 6.20.</b> Tab. zbiorcza wartości średnich, oraz odchyłeń standardowych dla parametrów $d_{10}$ , $d_{50}$ , $d_{90}$ otrzymane dla mielenia próbki przez 0,5, 1,0, 10,0 oraz 15,0 h. | 87  |
| <b>Tab. 6.21.</b> Wskaźniki jednorodności otrzymane dla mielenia próbki przez 0,5, 1,0, 10,0 oraz 15,0 h.                                                                                    | 87  |
| <b>Tab. 6.22.</b> Wyniki badania stopu NdFeB za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.                                                                             | 93  |
| <b>Tab. 6.23.</b> Parametry operacyjne mielenia II.                                                                                                                                          | 93  |
| <b>Tab. 6.24.</b> Wychód otrzymanych produktów.                                                                                                                                              | 94  |
| <b>Tab. 6.25.</b> Parametry operacyjne separacji magnetycznej aktywnej.                                                                                                                      | 94  |
| <b>Tab. 6.26.</b> Wyniki klasyfikacji granulometrycznej III materiału po separacji magnetycznej aktywnej.                                                                                    | 95  |
| <b>Tab. 6.27.</b> Parametry operacyjne klasyfikacji granulometrycznej III.                                                                                                                   | 96  |
| <b>Tab. 6.28.</b> Wyniki separacji grawitacyjnej na stole koncentracyjnym.                                                                                                                   | 96  |
| <b>Tab. 6.29.</b> Parametry operacyjne separacji grawitacyjnej na stole koncentracyjnym.                                                                                                     | 98  |
| <b>Tab. 6.30.</b> Wyniki separacji powietrznej w separatorze cyklifluidalnym.                                                                                                                | 99  |
| <b>Tab. 6.31.</b> Parametry operacyjne separacji grawitacyjnej we wzbogacalniku cyklifluidalnym.                                                                                             | 100 |
| <b>Tab. 6.32.</b> Wyniki separacji optycznej materiału o uziarnieniu 25-10 mm.                                                                                                               | 101 |
| <b>Tab. 6.33.</b> Wyniki separacji optycznej materiału o uziarnieniu 10-3,15.                                                                                                                | 101 |
| <b>Tab. 6.34.</b> Wyniki badania PCB 25-10 mm za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.                                                                            | 102 |
| <b>Tab. 6.35.</b> Wyniki badania PCB 10-3,15 mm za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.                                                                          | 102 |
| <b>Tab. 6.36.</b> Wyniki badania tworzyw sztucznych 25-10 mm za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.                                                             | 104 |
| <b>Tab. 6.37.</b> Wyniki badania tworzyw sztucznych 10-3,15 mm za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.                                                           | 104 |
| <b>Tab. 6.38.</b> Parametry operacyjne separacji optycznej (klasa ziarnowa 25-10 mm).                                                                                                        | 106 |
| <b>Tab. 6.39.</b> Parametry operacyjne separacji optycznej (klasa ziarnowa 10-3,15 mm).                                                                                                      | 106 |
| <b>Tab. 6.40.</b> Wyniki separacji elektrostatycznej materiału poniżej 3,15 mm.                                                                                                              | 107 |
| <b>Tab. 6.41.</b> Wyniki badania metali z separacji elektrostatycznej za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.                                                    | 108 |
| <b>Tab. 6.42.</b> Wyniki badania tworzyw sztucznych z separacji elektrostatycznej za pomocą metody zgodnej z PN-EN ISO 26845:2009 oraz ICP-AES i XRF.                                        | 108 |
| <b>Tab. 6.43.</b> Parametry operacyjne separacji elektrostatycznej we wzbogacalniku cyklifluidalnym.                                                                                         | 109 |
| <b>Tab. 6.44.</b> Obliczone koszty metody ręcznej i mechanicznej.                                                                                                                            | 110 |

**Tab. 6.45.** Parametry wskazujące na wpływy technologii recyklingu mechanicznego HDD na środowisko naturalne

112