

mgr Konrad Kitka

Pracownia Teorii i Zastosowań Elektrod

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

**Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.**

**"Selektywny odzysk wybranych metali z odpadów przemysłowych i złomu elektronicznego"**

Promotor: dr hab. Wojciech Hyk

Racjonalna gospodarka obecnymi w przyrodzie, nieodnawialnymi złożami surowców naturalnych oraz otaczającego ich środowiska stanowi jeden z najważniejszych obowiązków współczesnej cywilizacji. Liczne formy tej działalności polegają m. in. na ograniczaniu nadmiernej i nieefektywnej eksploatacji naturalnych złóż kopalin oraz na zapobieganiu niekontrolowanej emisji dużych ilości szkodliwych dla środowiska odpadów. Bardzo istotnym elementem tej działalności jest recykling istotnych dla gospodarki materiałów. Recykling jest zbiorczym określeniem różnych form wykorzystania surowców wtórnych celem zmniejszenia lub nawet zaniechania eksploatacji ich źródeł naturalnych. Niewątpliwą korzyścią płynącą ze stosowania recyklingu jest zmniejszenie ilości odpadów generowanych w czasie przerobu wtórnych źródeł surowców na wyroby powszechnego użytku oraz zmniejszenie wywołanego nimi zanieczyszczenia środowiska. Naczelnym założeniem polityki recyklingu na świecie jest możliwie maksymalne wykorzystanie dostępnych odpadów przemysłowych i komunalnych przy możliwie minimalnym w danych warunkach gospodarczo - ekonomicznych nakładach zarówno energetycznych, jak i surowcowych. Innymi słowy, dotychczas stosowany liniowy model gospodarki surowcowej zastępowany jest modelem gospodarki o obiegu zamkniętym tzw. „circular economy”. Bardzo ważnym aspektem recyklingu surowców metalicznych jest usprawnienie systemów zbierania, dystrybucji surowców oraz unikanie niezamierzonych strat w przerabianym odpadowym materiale wyjściowym.

Praca doktorska stanowi odpowiedź na coraz to większy udział recyklingu w procesie dysponowania światowymi surowcami metalicznymi. Traktuje o selektywnym odzysku wybranych metali oraz ich stopów z elementów złomu elektronicznego posiadających duże znaczenie aplikacyjne w obecnej gospodarce. Do badań wybrane zostały takie metale jak srebro, cyna, miedź, ołów oraz cynk. Żelazo omówione zostało w pracy na zasadzie przeglądu rud celem wyjaśnienia jak złożonym procesem jest wytop żelaza z jego naturalnych źródeł.

Rozprawa doktorska posiada charakter praktyczny, a nacisk położony został na wytyczenie nowatorskich dróg zastosowania obszernie omówionych w niej wyników, rezultatów i koncepcji w skali laboratoryjnej i dalej, w skali przemysłowej. Praca może być traktowana w charakterze próby uporządkowania obecnej myśli przerobu metalicznych materiałów odpadowych. Do chwili obecnej w polskim przemyśle odzysk cennych surowców metalicznych głównie ze złomu elektronicznego stał na relatywnie niskim poziomie efektywności i zaawansowania technologicznego. Cały zamysł sprowadza się do mielenia obwodów elektronicznych w specjalnie do tego przystosowanych urządzeniach połączony z jednoczesną separacją frakcji metalicznej od zmielonego tworzywa sztucznego. Całemu procesowi towarzyszy szereg regulacji prawnych, traktujących o stosownych ograniczeniach, nakazach i przestrzeganych normach. Dalszymi krokami podejmowanymi w takim postępowaniu jest oddzielenie frakcji ferromagnetycznej zasobnej w żelazo, nikiel oraz kobalt od reszty niemagnetycznych składników. Frakcja niemagnetyczna zawierająca głównie miedź, cynę, ołów oraz aluminium poddawana jest separacji elektrodynamicznej z dodatkowym rozdzielaniem na stołach wibracyjnych. W przypadku występowania wymienionych surowców pod postacią stopów, warstw galwanicznych naniesionych na zróżnicowane podłoża metaliczne, a przede wszystkim tworzeniu przez dwa lub więcej metali jednego związku chemicznego separacja ich na składowe wymaga zastosowania metod chemicznych.

Opracowana metoda selektywnego zmywania warstw srebrnych za pomocą kąpeli bazującej na nadsiarczanie metalu pierwszej grupy układu okresowego z dodatkiem amoniaku i wodorotlenku sodu była intensywnie testowana dla różnych materiałów e-złomu bazującego głównie na miedzi oraz jej stopach, takich jak brąz czy mosiądz. Ze względu na komercyjną dostępność nadsiarczanów wyłącznie w postaci soli sodowej oraz potasowej podjęte zostały badania mające na celu opracowanie wydajnych metod syntezy nadsiarczanów innych litowców tj. rubidu oraz cezu. Zaproponowana metoda selektywnego zmywania warstw srebrnych z wykorzystaniem aktywowanego mocną zasadą nadsiarczanu metalu w obecności amoniaku charakteryzuje się dużą efektywnością oraz selektywnością zarówno wobec laboratoryjnych układów modelowych, jak i układów rzeczywistych w formie zdemontowanych posrebrzanych elementów podzespołów elektrycznych / elektronicznych. Zaobserwowana została ścisła zależność pomiędzy wzrostem zdolności w utlenianiu metalicznego srebra a masą / promieniem jonowym litowca tworzącego zastosowany utleniacz. Opracowana metoda wykorzystuje nietoksyczne, relatywnie tanie i dostępne odczynniki chemiczne, dlatego jest ona przyjazna dla środowiska, a realna możliwość regeneracji nadsiarczanów poprzez elektrolizę dodatkowo obniża koszty jej stosowania.

Odzyskiwanie srebra z roztworów (w tym zużytych kąpeli galwanicznych) było kolejnym wyzwaniem badawczym w pracy. Opracowano nowatorską metodę sorpcji metalu w formie jonowej, wykorzystującą materiał kompozytowy składający się z materiału sorpcyjnego unieruchomionego w matrycy żelowej poli

(N-izopropylakrylamidu). Sorbenty, które można potencjalnie wprowadzić do matrycy żelowej, zgodnie z zaproponowaną procedurą syntezy, mogą obejmować: inne substancje polimerowe, węgiel aktywny, różne tlenki metali itp. Poli (N-izopropylakrylamid) (pNIPA), będący budulcem matrycy / sieci żelowej, charakteryzuje się nieciągłym przejściem fazowym w temperaturze powyżej 34°C. W badaniach wykorzystano magnetyt w roli materiału sorpcyjnego o średnicy ziaren rzędu stu nanometrów, aby uzyskać jak największą pojemność sorpcyjną otrzymanego materiału kompozytowego. Odwracalne i nieciągłe przejście fazowe żelu pNIPA z postaci napęczniałej do postaci skurczonej przywołuje analogię do działania gąbki. Takie zachowanie z jednej strony (podczas procesu pęcznienia żelu) pozwala skutecznie wchłonąć roztwór przez matrycę ferrożelu, w którym zachodzi adsorpcja metalu, a z drugiej - oddzielić oczyszczony roztwór przez skurczenie się żelu pod wpływem przejścia fazowego wywołanego podwyższoną temperaturą otoczenia. Ponadto, dzięki właściwościom ferromagnetycznym całego materiału można oddzielać skurczonego materiału ferrożelowego od roztworu wspomagać za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. Badania adsorpcji zaprojektowanego materiału ferrożelowego wskazują na jego stosunkowo wysoką zdolność do sorpcji kationów srebra (I) zarówno z mniej, jak i bardziej rozcieńczonych roztworów wodnych. Przedstawione w pracy wyniki eksperymentalne potwierdzają również zdolność do odzyskiwania srebra z zastosowanych układów sorpcyjnych. Ferrożel pNIPA jest materiałem wielokrotnego użytku, który można stosować w wielu cyklach sorpcyjnych (cykl pęcznienie - kurczenie).

Kolejnym zagadnieniem podjętym w pracy było opracowanie metody przetwarzania hałd cynkowo-żelazowych z wykorzystaniem ogólnodostępnych, tanich oraz jak najmniej toksycznych materiałów o dużej dostępności. Proponowana metoda przetwarzania cynkowo-żelazowych materiałów zawierających siarkę powoduje znaczące (do 40%) zmniejszenie zawartości cynku w surowcu przy jednoczesnym wytwarzaniu frakcji materiału o zwiększonej zawartości tlenków żelaza. Wybór odpowiedniego pH środowiska wodnego, w którym przeprowadzany jest proces ługowania, jest kluczowym czynnikiem determinującym ilościowe i selektywne oddzielenie cynku. Ważnym wymogiem opracowanej metody jest obecność siarki w przetwarzanym materiale. Jeśli ilość siarki jest niewystarczająca, można ją uzupełnić dodając kwas siarkowy (VI) w celu dostosowania pH.

Opracowana metoda odzysku cynku z kwaśnych elektrolitów odpadowych powstających w procesie produkcji cynku umożliwia całkowity odzysk zawartego w nim cynku w postaci trudno rozpuszczalnego osadu węglanu cynku. Zastosowanie wapienia jako środka neutralizującego kwas siarkowy (VI) jest doskonałym sposobem uniknięcia wytrącania się cynku przy „przedawkowaniu” stosowanego środka neutralizującego. Gips stanowiący produkt uboczny procesu neutralizacji jest nietoksyczny oraz łatwy do oddzielenia z roztworu. Postępowanie takie umożliwia także bardzo selektywne wytrącanie soli cynku w obecności widocznych ilości obecnego w roztworze manganu. Wodorowęglan amonu, wykorzystany w procesie jako środek wytrącający cynk, umożliwia

dotatkowo wytrącanie cynku w obecności magnezu dzięki dużej różnicy w rozpuszczalnościach wytworzonych w wyniku reakcji produktów oraz ich trwałości w przechodzeniu do formy węglanowej. Wodorowęglan cynku jest trudnorozpuszczalny, lecz trwały w temperaturze pokojowej. Przechodzi on w węglan cynku dopiero po silnym ogrzaniu go do temperatury około 150-200°C.

Ostatnim metalem, dla którego zogniskowano wysiłek badawczy, była cyna. Zaproponowana technologia przerobu złomu elektronicznego celem pozyskania cyny charakteryzuje się względną prostotą postępowania, jest przyjazna dla środowiska (zamknięty obieg reagentów) i prowadzi do uzyskiwania metalicznej cyny o wysokiej czystości oraz innych handlowych produktów. W przeciwieństwie do innych rozwiązań proponowana technologia wykorzystuje reagenty nietoksyczne, tanie oraz powszechnie wykorzystywane w wielu procesach przemysłowych. Żaden z etapów proponowanej technologii otrzymania cyny metalicznej nie generuje dodatkowych produktów ubocznych mogących być materiałami toksycznymi. Przeprowadzone do dnia dzisiejszego badania eksperymentalne udowodniły, że technologia pozwala na prowadzenie recyklingu Sn/Pb z wysoką wydajnością sięgającą 85-90%. Przedstawiona technologia wykorzystuje szereg rozwiązań o charakterze innowacyjnym w stosunku do już istniejących. W szczególności należy do nich metoda wytopu cyny z jej ditlenku z wykorzystaniem siarczanu (IV) sodu lub w środowisku stopionego węglanu sodowego. Tego typu rozwiązanie pozwala na prowadzenie procesu w reżimie ciągłym. Dodatkową zaletą rozwiązania wykorzystującego stopiony węglan sodu jest praktycznie całkowita regeneracja zastosowanego węglanu sodu, co prowadzi do praktycznego wyeliminowania popiołów oraz żużli powstałych w wyniku wytopu.

Wyniki przeprowadzonych badań naukowych zostały opublikowane w trzech publikacjach zamieszczonych w dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz zastrzeżone w dwóch wnioskach patentowych.