



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Simona Žiūkaitė**

**TAURIŲJŲ METALŲ IŠSKYRIMAS IŠ SPAUSDINTINIŲ  
PLOKŠČIŲ ATLIEKŲ**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

Prof. dr. Gintaras Denafas

**KAUNAS, 2016**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**TAURIŲJŲ METALŲ IŠSKYRIMAS IŠ SPAUSDINTINIŲ  
PLOKŠČIŲ ATLIEKŲ**

Baigiamasis magistro projektas  
Aplinkosaugos inžinerija (kodas 621H17001)

**Vadovas**

prof. dr. Gintaras Denafas

**Recenzentas**

prof. dr. Linas Kliučininkas

**Projektą atliko**

Simona Žiūkaitė

**KAUNAS, 2016**



## KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Simona Žiūkaitė

(Studento vardas, pavardė)

M1016M21 Aplinkosaugos inžinerija (621H17001)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Tauriųjų metalų išskyrimas iš spausdintinių plokščių atliekų“

### AKADEMINIO SAŽINGUMO DEKLARACIJA

20 16 m. birželio \_\_\_\_\_ d.  
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Simonos Žiūkaitės**, baigiamasis projektas tema „Tauriųjų metalų išskyrimas iš spausdintinių plokščių atliekų“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

\_\_\_\_\_  
(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

\_\_\_\_\_  
(parašas)

Simona, Žiūkaitė. Tauriųjų metalų išskyrimas iš spausdintinių plokščių atliekų. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Gintaras Denafas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Bendroji inžinerija, Technologijos mokslai

Reikšminiai žodžiai: *atliekos, taurieji metalai, spausdintinės plokštės*

Kaunas, 2016. 53 p.

## SANTRAUKA

Elektros ir elektronikos įrangos rinkos plėtra ir trumpas gyvavimo ciklas lemia vis didėjančius šios įrangos atliekų srautus. Spausdintinėse plokštėse galima rasti Au, Cu, Ag, Pd, būtent šie metalai sudaro didžiausią ekonominę spausdintinių plokščių vertę. Taigi, spausdintinių plokščių atliekos yra vertingos kaip potenciali tauriųjų metalų atgavimo žaliava.

Išnagrinėjus Cu, Au, Ag, Pd atgavimo iš spausdintinių plokščių atliekų metodus, buvo pasirinktas metalų išplovimas cheminiais reagentais. Atliktas tyrimas, naudojantis pasirinkta daugiapakope Au, Cu, Ag, Pd atgavimo iš spausdintinių plokščių metodika. Pirmajame ir antrajame metalų išplovimo etapuose kaip išplovimo reagentas buvo naudojama 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%). Trečiajame etape tauriųjų metalų išplovimui naudojamas 20 g/l tiokarbamido ir 6 g/l Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> tirpalas. Metodo efektyvumui patikrinti atliekamas lygiagretus bandymas, metalus išplaunant „karališkuoju vandeniu“.

Remiantis gautais eksperimentinio tyrimo duomenimis, aukso išplovimo efektyvumas, naudojant pasirinktą metodiką, siekė 60 %, vario išplovimo efektyvumas siekė 85,5 %. Metalus išplaunant iš susmulkintų ir termiškai apdorotų atliekų, Cu išplovimo efektyvumas didesnis 1,7 karto (40 %), Au 1,6 karto (37 %), Ag 1,8 karto (44 %). Pastebėta, kad Au senose (> 20 metų senumo) atliekose 17 kartų daugiau, Cu 4 kartus daugiau, sidabro 2 kartus daugiau nei naujose (< 1 metų senumo) atliekose, paladžio naujose spausdintinių plokščių atliekose nebuvo rasta, tačiau nustatyta, kad iš 1 t senų spausdintinių plokščių atliekų galima atgauti 1064 g paladžio (išplaunant „karališkuoju vandeniu“). Nustatyta, kad iš 1 t naujų spausdintinių plokščių atliekų galima atgauti 140 g sidabro.

Taip pat darbe įvertintos metalų atgavimo galimybės Lietuvoje. Atsižvelgiant į Lietuvoje susidarančių spausdintinių plokščių atliekų kiekius, nustatytos galimų atgauti metalų kiekių ribinės vertės.

Žiūkaitė, Simona. Recovery of Precious Metals from Printed Circuit Board Waste: Master's thesis / supervisor assoc. prof. dr. Gintaras Denafas. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: General Engineering,

Key words: *waste, precious metals, printed circuit board*

Kaunas, 2016. 53 p.

## SUMMARY

Market development of electrical and electronic equipment, and a short life cycle is driven by the increasing waste streams. Au, Cu, Ag, Pd can be found on printed circuit board. These metals make up the largest value of printed circuit board. Therefore, the printed circuit boards scrap is valuable as potential raw material for precious metals recovery.

A comparison of Cu, Au, Ag, Pd recovery from waste printed circuit techniques were selected metals leaching of chemical reagents. Study was conducted using the selected multistage technique for Au, Cu, Ag, Pd recovery of printed circuit board. In the first and second metals leaching stages, as the elution reagent, 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%) was used. In the third stage, leaching of precious metals used solution of 20 g/l of thiourea and 6 g/l of Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Verify the efficiency of the method was carried out the metals leaching test with aqua regia.

Based on the experimental study, the gold leaching efficiency, using the preferred methodology, 60 % Au and 85,5 % Cu dissolution was achieved. Metals leaching from crushed and heat-treated waste, copper leaching efficiency increased by 1,7 times (40 %), gold - 1,6 times (37 %), silver - 1,8 times (44 %). It was noticed that, the gold in old (> 20 years old) waste 17 times more, Cu 4 times more, Ag 2 times more than in the new (< 1 years old) waste. Palladium in the new printed circuit board waste has not been found, however, it found that from 1 t of old printed circuit board waste can be recovered 1064 g of Pd (leaching with aqua regia). It found that from 1 t of old printed circuit board waste can be recovered 1,064 g of Ag.

Precious metals recovery in Lithuania was estimated in this study. Given the amounts of generated printed circuit board waste, the recovery of metals limits were identified.

## TURINYS

<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA.....</b>	<b>13</b>
1.1. Pagrindiniai teisės aktai reglamentuojantys elektros ir elektronikos įrangos atliekų tvarkymą.....	13
1.1.1. Europos Sąjungos elektros ir elektronikos įrangos atliekų teisinė bazė.....	13
1.1.2. Lietuvos Respublikos elektros ir elektronikos įrangos atliekų teisinė bazė.....	14
1.2. Spausdintinių plokščių paplitimas ir pagrindinės keliamos problemos .....	15
1.3. Spausdintinių plokščių sudėtyje esančių elementų ir junginių galimas poveikis žmogaus sveikatai.....	15
1.4. Metalų atgavimo iš spausdintinių plokščių ekonominiai aspektai .....	16
1.5. Spausdintinių plokščių charakteristikos .....	18
1.5.1. Spausdintinių plokščių struktūra ir gamyba .....	18
1.5.2. Cheminė spausdintinių plokščių sudėtis.....	20
1.6. Spausdintinių plokščių atliekų apdorojimo metodai .....	20
1.6.1. Pirminis spausdintinių plokščių atliekų apdorojimas .....	21
1.6.1.1. Išmontavimas.....	21
1.6.1.2. Smulkinimas .....	21
1.6.2. Antrinis spausdintinių plokščių apdorojimas.....	22
1.6.3. Tauriųjų metalų atgavimo iš spausdintinių plokščių atliekų galimybių apžvalga.....	25
1.7. Literatūrinės dalies apibendrinimas.....	30
<b>2. METODINĖ DALIS.....</b>	<b>31</b>
2.1. Medžiagos ir reagentai .....	31
2.2. Tyrimo objektas.....	32
2.3. Bandinių pirminis apdorojimas .....	32
2.4. Tauriųjų metalų išplovimas .....	33
2.5. Metalų (Cu, Ag, Au, Pd) koncentracijų nustatymas bandiniuose atominės absorbcijos spektroskopijos būdu.....	37
2.6. Standartinių tirpalų paruošimas ir kalibracinių kreivių sudarymas .....	38
2.7. Koncentracijų skaičiavimai .....	39

<b>3. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ .....</b>	<b>40</b>
3.1. Tauriųjų metalų atgavimo iš spausdintinių plokščių atliekų tyrimo rezultatai ir analizė.....	40
3.1.1. Spausdintinių plokščių atliekų deginimo tyrimas.....	40
3.1.2. Metalų išplovimas iš spausdintinių plokščių atliekų, naudojant “karališkąjį vandenį” .....	40
3.1.3. Atrankus metalų išplovimas iš spausdintinių plokščių atliekų, naudojant sieros rūgštį ir tiokarbamidą.....	41
3.2. Tauriųjų metalų atgavimo iš spausdintinių plokščių atliekų galimybių analizė Lietuvoje.....	47
<b>3. APIBENDRINIMAI IR IŠVADOS .....</b>	<b>48</b>
<b>4. LITERATŪRA.....</b>	<b>49</b>

## LENTELĖS

1.1 lentelė. SP sudėtyje esantys metalai ir jų vertė [16] .....	17
1.2 lentelė. Energijos kiekio sutaupymas, medžiagas atgaunant iš SPA [14].....	18
1.3 lentelė. Elektronikos komponentai, jų paskirtis ir sudedamosios dalys ar medžiagos .....	19
1.4 lentelė. SP procentinė elementinė sudėtis (%) .....	20
1.5 lentelė. Ag, Au, Pd, Cu atgavimo iš SPA, naudojant cheminius reagentus, moksliniai tyrimai .....	28
2.1 lentelė. Spektrometro parametrai Cu, Au, Ag ir Pd nustatymui .....	37
3.1 lentelė. Cu, Au, Ag, Pd atgavimo iš SP atliekų tyrimo rezultatai .....	41
3.2 lentelė. Cu, Au, Ag, Pd atgavimo iš SP atliekų tyrimo rezultatai .....	43
3.3 lentelė. EEĮ tiekimas rinkai ir EEĮA surinkimas Lietuvoje .....	47
3.4 lentelė. Cu, Ag, Au kiekiai, tenkantys vienam gyventojui per metus .....	42



## PAVEIKSLAI

1.1 pav. Pasaulinė SP gamybos tendencija milijonais JAV dolerių [12] .....	16
1.2 pav. SP pavyzdys.....	18
1.3 pav. <i>Corona</i> elektrostatinio separatoriaus schema [24] .....	22
1.4 pav. <i>Mozley</i> gravitacinio separatoriaus schema .....	24
2.1 pav. Liepsnos atominis absorbcinis spektrometras .....	31
2.2 pav. Susmulkintos SP .....	32
2.3 pav. Nesmulkintos SP .....	32
2.4 pav. Nesmulkintų SP bandiniai po deginimo .....	33
2.5 pav. Susmulkintų SP bandiniai po deginimo .....	33
2.6 pav. Taurių metalų išplovimo iš SPA, naudojant “karališkąjį vandenį” bandymo schema .	34
2.7 pav. Taurių metalų išplovimo iš SPA, naudojant trijų pakopų išplovimą, schema .....	36
2.8 pav. Vario kalibracinė kreivė .....	38
3.1 pav. SPA bandinių masės kitimas prieš deginimą ir po deginimo .....	40
3.2 pav. Cu tirpumas bandiniuose pirmajame ir antrajame tirpinimo etapuose.....	42
3.3 pav. Ag tirpumas bandiniuose pirmajame antrajame ir trečiajame tirpinimo etapuose .....	42
3.4 pav. Au, Pd, Ag kiekiai naujose ir senose atliekose, išreikšti g/t SPA .....	44
3.5 pav. Cu kiekis naujose ir senose atliekose, išreikštas kg/t SPA.....	44
3.6 pav. Au, Ag kiekiai susmulkintose, termiškai apdorotose ir nesmulkintose, termiškai neapdorotose atliekose .....	45
3.7 pav. Cu kiekiai susmulkintose, termiškai apdorotose ir nesmulkintose, termiškai neapdorotose atliekose.....	45
3.8 pav. Au, Ag kiekis trečiajame (neapdorotos SPA) ir ketvirtajame (termiškai apdorotos ir susmulkintos SPA) bandiniuose, juos išplaunant “karališkuoju vandeniu” (1 bandymas) ir naudojant rūgštis ir tiokarbamidą (2 bandymas) .....	46
3.9 pav. Cu, kiekis trečiajame (neapdorotos SPA) ir ketvirtajame (termiškai apdorotos ir susmulkintos SPA) bandiniuose, juos išplaunant “karališkuoju vandeniu” (1 bandymas) ir naudojant rūgštis ir tiokarbamidą (2 bandymas) .....	46

## **SANTRUMPOS**

**AAS** – atominis absorbcinis spektrometras

**EEĮ** – Elektros ir elektronikos įranga

**EEĮA** – elektros ir elektronikos įrangos atliekos

**ES** – Europos Sąjunga

**SP** – Spausdintinės plokštės

**SPA** – Spausdintinių plokščių atliekos

**TCDD** – tetrachlordibenzo-p-dioksinais

**PBB** – polibrominti bifenilai

## IVADAS

**Elektros ir elektroninė įranga** (toliau – EEĮ) – įranga, kuriai tinkamai funkcionuoti reikalingos elektros srovės arba elektromagnetiniai laukai, ir įranga, skirta kurti, perduoti arba išmatuoti tokias sroves ar laukus, priklausanti Lietuvos Respublikos aplinkos ministerijos nustatytoms kategorijoms ir skirta naudoti su ne didesne kaip 1000 V įtampa esant kintamajai srovei ir su ne didesne kaip 1500 V įtampa esant nuolatinei srovei. Įrangos turėtojai jos atsikračius – įranga traktuojama kaip elektros ar elektronikos įrangos atlieka [1].

**Temos aktualumas.** Išsivysčiusiose šalyse elektronikos atliekos sudaro 1–2 proc. visų kietųjų atliekų [2].

Ekonomikos augimas, EEĮ technologijų inovacijų ir rinkos plėtra lemia vis didėjančius EEĮ atliekų (toliau EEĮA) srautus. Būtent šių atliekų srautai yra vieni iš sparčiausiai augančių visame pasaulyje. Europos Sąjungoje (toliau – ES) kasmet generuojama apie 8 milijonai tonų EEĮA (vienam gyventojui tenka 14–15 kg atliekų), maždaug 20–50 milijonų tonų šios įrangos atliekų generuojama visame pasaulyje. Kasmet šis skaičius išauga 3–5 proc. [3].

Išsivysčiusiose šalyse kompiuterių gyvavimo trukmė sumažėjo nuo 6 metų (remiantis 1997 metų duomenimis) iki 2 metų (remiantis 2005 metų duomenimis), o mobiliųjų telefonų gyvavimo trukmė mažesnė nei 2 metai. Didėjantys šių atliekų srautai turi didelį poveikį besivystančioms šalims. Dabartinė EEĮA direktyva leidžia jų eksportą iš išsivysčiusių į besivystančias šalis (70 % surinktų ir eksportuotų EEĮA yra nedeklaruojamos ir iš esmės nėra žinoma jų buvimo vieta). Tokios atliekos, esančios besivystančiose šalyse, patenka į neformalųjį sektorių, kuriame vertingų medžiagų atgavimui naudojami netinkami metodai, tokie kaip atviras deginimas, kuris turi neigiamą poveikį žmogaus sveikatai ir aplinkai [4].

Atsiranda vis daugiau informacijos apie elektroninių atliekų perdirbimo poveikį žmogaus sveikatai: sutrikdyta skydliaukės, plaučių funkcijos, priešlaikinis gimdymas, mažėjantis naujagimių svoris, genotoksiškumas, išsigimimai ir t. t.

Daugiau nei 1000 įvairių medžiagų įeina į elektroninių atliekų, kuriose yra organinės ir neorganinės frakcijos, sudėtį. Sunkieji metalai sudaro 20–50 proc. neorganinės frakcijos dalies. EEĮ atliekose yra pavojingų metalų, tokių kaip švinas, kadmis, chromas, gyvsidabris, arsenas, selenas ir tauriųjų metalų, tokių kaip sidabras, auksas, varis ir platina [2]. Tauriųjų metalų kiekis spausdintinėse plokštėse (toliau – SP) laikui bėgant kinta, stengiamasi juos pakeisti kitomis, sintetinėmis medžiagomis, ekonominė šių atliekų perdirbimo nauda mažėja, tačiau dar nėra galimybės visiškai jų atsisakyti.

Pasak JAV Aplinkos apsaugos agentūros, 80–85 proc. elektros ir elektronikos įrangos atliekų, esančių sąvartynuose, kurių filtratas neabejotinai patenka į dirvą ir gruntinius gretimų

regionų vandenys, buvo nustatytos didesnės švino koncentracijos. Be to, buvo rasta polibrominto difenilo eterių (PBDE). Komunalinių atliekų, kuriose yra elektronikos atliekų, deginimas lemia brominaminių, chlorintų dioksinų ir furanų išsiskyrimą, 3–4 kartus viršijamos leistinos koncentracijos. Be to, po deginimo, pelenuose lieka sunkiųjų metalų [5].

Lietuvoje EEĀ atskirai renkamos nuo 2006 metų. Aplinkos apsaugos agentūros duomenimis, per metus surenkama maždaug 10–20 tūkst. tonų šių atliekų. Apdorotų EEĀ kiekis nuo patiekto EEĀ kiekio vidaus rinkai 2014 metais siekė 71,4 %, apdorotų EEĀ kiekis nuo patiekto EEĀ kiekio vidaus rinkai 2008 metais tesiekė 28 %. Taigi, Lietuvoje vis daugiau EEĀ yra apdorojamos ir mažesni kiekiai šių atliekų patenka į sąvartynus ir nelegalias supirktuves, tačiau sąvartynuose palaidota didelė dalis senų EEĀ.

Spausdintinės plokštės (toliau SP) – EEĀ sudėtinė dalis. Jų sudėtyje yra tauriųjų metalų, kurių atsargų ilgainiui gali pritrūkti, todėl svarbu išanalizuoti tauriųjų metalų atgavimo iš spausdintinių plokščių atliekų (toliau SPA) galimybes.

1. **Hipotezė** – iš SPA galima atgauti auksą, sidabrą, paladį, varį.
2. **Hipotezė** – dviejų dešimtmečių senumo SPA, tauriųjų metalų kiekis didesnis nei dabartinėse SPA.

**Darbo tikslas** – ištirti tauriųjų metalų atgavimo iš SPA galimybes, parinkti ir patikrinti efektyviausią ir saugiausią aplinkosauginiu požiūriu vario, sidabro, aukso ir paladžio atgavimo metodiką, įvertinti šių metalų atgavimo iš EEĀ galimybes Lietuvoje.

#### **Darbo uždaviniai.**

1. Įvertinti elektronikos atliekų paplitimą, tvarkymą, galimus pavojus aplinkai ir žmogaus sveikatai, išanalizuoti spausdintinių plokščių sandarą;
2. Išanalizuoti galimus metalų atgavimo iš spausdintinių plokščių metodus ir parinkti optimalų hidrometalurginį metalų išskyrimo būdą;
3. Suplanuoti ir atlikti eksperimentinius tyrimus, parinkto metodo patikrinimui, atgaunant auksą, varį, sidabrą, paladį iš skirtingų spausdintinių plokščių bandinių pavyzdžių;
4. Atlikti gautų rezultatų analizę ir įvertinti metalų atgavimo galimybes iš spausdintinių plokščių atliekų Lietuvoje.

## 1. LITERATŪROS APŽVALGA

### 1.1. Pagrindiniai teisės aktai reglamentuojantys elektros ir elektronikos įrangos atliekų tvarkymą

#### 1.1.1. Europos Sąjungos elektros ir elektronikos įrangos atliekų teisinė bazė

EEĮ yra sudėtingas medžiagų ir komponentų mišinys, kuriame gali būti ir pavojingų medžiagų. Nesant tinkamam šių medžiagų valdymui, galimos aplinkosaugos ir žmonių sveikatos problemos. Be to, šiuolaikinės elektronikos gamyba reikalauja ribotų ir brangių išteklių naudojimo (pvz. apie 10 % viso pasaulio aukso yra naudojama jų gamybai). Taigi ES yra priversta imtis priemonių elektros ir elektronikos atliekoms mažinti, pakartotiniam panaudojimui ir perdirbimui skatinti. Taip pat, apribojamas pavojingų medžiagų naudojimas EEĮ gamybos procesuose [6].

Pagrindiniai teisės aktai:

- ✓ direktyva dėl elektros ir elektroninės įrangos atliekų (EEĮA direktyva);
- ✓ direktyva dėl tam tikrų pavojingų medžiagų naudojimo elektros ir elektroninėje įrangoje apribojimo (RoHS direktyva) [6].

Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2002/96/EB dėl EEĮA įsigaliojo 2003 m. vasario mėnesį. Šia direktyva pirmiausia siekiama užkirsti kelią EEĮA susidarymui, taip pat siekiama pakartotinai naudoti, perdirbti ir kitaip utilizuoti tokias atliekas, kad būtų sumažintos šalinamų atliekų apimtys. Šia direktyva taip pat siekiama gerinti visų ūkio subjektų, dalyvaujančių bet kuriame elektros ir elektroninės įrangos naudojimo etape, aplinkosaugos veiklą, pavyzdžiui, gamintojų, platintojų ir vartotojų, ypač tų ūkio subjektų, kurie tiesiogiai susiję su elektros ir elektroninės įrangos atliekų apdorojimu [6].

2008 m. gruodį, Europos Komisija pasiūlė persvarstyti direktyvą, siekdama išspręsti vis didėjančių atliekų srautų problemą. Nauja EEĮA direktyva 2012/19/ ES įsigaliojo 2012 m. rugpjūčio 13 d. ir buvo pradėta taikyti 2014 m. vasario 14 d. [6].

ES teisės aktai, apribojantys pavojingų medžiagų naudojimą elektros ir elektroninėje įrangoje (*RoHS* direktyva 2002/95/EB) įsigaliojo 2003 m. vasarį. Teisės aktuose nurodoma sunkiuosius metalus (šviną, gyvsidabrį, kadmį, šešiavalentį chromą) ir antipirenus, pavyzdžiui, polibromintus bifenilus (PBB) arba polibromintus difenilo eterius (PBDE), pakeisti saugesniais junginiais [6].

2008 m. gruodį, Europos Komisija pasiūlė persvarstyti direktyvą. RoHS direktyvos 2011/65/ES nauja redakcija įsigaliojo 2013 m. [6].

### **1.1.2. Lietuvos Respublikos elektros ir elektronikos įrangos atliekų teisinė bazė**

Pagrindiniai teisės aktai, kuriais Europos Parlamento ir Tarybos direktyvos 2003/108/EB iš dalies keičiančios direktyvą 2002/96/EB, reikalavimai yra perkeliami į Lietuvos teisinę bazę yra:

- ✓ Lietuvos Respublikos atliekų tvarkymo įstatymas (Žin., 1998, Nr. 61-1726)

Įstatymo aštuntajame skirsnyje nurodomi EEĀ tvarkymo ypatumai, ekonominės ir finansinės priemonės, atliekų tvarkymo organizavimo reikalavimai, licencijavimas [7].

- ✓ Atliekų tvarkymo taisyklės, patvirtintos Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2011-05-03 įsakymu Nr. D1-368 (Žin., 2011, Nr. 57-2721)
- ✓ Gaminių tiekimo rinkai apskaitos ir atliekų tvarkymo ataskaitų teikimo taisyklės, patvirtintos 2009-05-27 įsakymu Nr. D1-290 (Žin., 2009, Nr. 65-2598)
- ✓ Elektros ir elektronikos įrangos bei jos atliekų tvarkymo taisyklės, patvirtintos Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2004-09-10 įsakymu Nr. D1-481 (Žin., 2004, Nr. 141-5168).

Elektros ir elektroninės įrangos bei jos atliekų tvarkymo taisyklės, patvirtintos Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2004-09-10 įsakymu Nr. D1-481 (toliau – taisyklės), nustato EEĮ ženklinimo, EEĀ tvarkytojų ir šios įrangos vartotojų informavimo, EEĀ surinkimo, saugojimo, apdorojimo, EEĀ apskaitos reikalavimus bei tvarką. Taisyklės privalomos visiems asmenims, kurių veikla susijusi su taisyklių 1 priede nurodytų kategorijų EEĮ gamyba, importu (įvežimu iš kitų valstybių), eksportu (išvežimu iš kitų valstybių), platinimu ir (ar) šios įrangos atliekų tvarkymu [8], [9].

## 1.2. Spausdintinių plokščių paplitimas ir pagrindinės keliamos problemos

Kiekvienais metais Europoje generuojama apie 400.000 t SPA, tačiau tik apie 15 % jų yra perdirbama [10].

SP sudėtyje yra toksinių pavojingų medžiagų, kurios turi būti apdorojamos ir neutralizuojamos. Jeigu elektronikos atliekos nėra tinkamai tvarkomos, jos gali neigiamai paveikti aplinką ir žmogaus sveikatą, padidėja toksiškų medžiagų patekimo į žmogaus organizmą bei aplinkos komponentus tikimybė. Šių atliekų šalinimas sąvartynuose sudaro sąlygas užteršti dirvožemį, paviršinius ir gruntinius vandenius. Nepaisant to, šių atliekų šalinimas sąvartynuose prieš dešimtmetį buvo pigiausias atliekų tvarkymo būdas [11].

## 1.3. Spausdintinių plokščių sudėtyje esančių elementų ir junginių galimas poveikis žmogaus sveikatai

- ✓ **Chromas** pasižymi neurotoksinėmis, kancerogeninėmis, kumuliatyvinėmis savybėmis. Šis junginys gali būti plaučių, skrandžio, kvėpavimo takų, širdies problemų ir kitų negalavimų priežastimi. Padidėjęs chromo kiekis virkštelėje gali pažeisti kūdikių DNR. Dirbantiems EEĮA perdirbimo įmonėse, galimos 20 kartų didesnės chromosomų aberacijos (pakitimai), lyginant su žmonėmis, nesusijusiais su EEĮA perdirbimu [12].
- ✓ **Kadmis**, patekęs į organizmą jungiasi su hidrosulfidais, karboksi ir imidazolilo grupės fermentais ar baltymais, taip sutrikdydami baltymų apykaitos procesus organizme. Šių nepageidautinų cheminių reakcijų organizme pasekmė gali būti sumažėjęs deguonies, fosforo, kalcio, geležies kiekis kraujyje, kuris lemia sunkius kaulų, inkstų, plaučių, kepenų, kraujotakos sistemos ir organų pakitimus.
- ✓ **Alavo/švino** lydmetalis nėra laikomas pavojingu, tačiau jį nurijus, per ilgą laikotarpį gali sutrikti žmogaus organų veikla. Padidėjęs švino kiekis vaikų kraujyje gali sukelti elgesio sutrikimų.
- ✓ **Stibis** gali būti aptinkamas stibnito formos, kuris yra toksiškesnis už šviną ir lengvai absorbuojamas augalų [12].

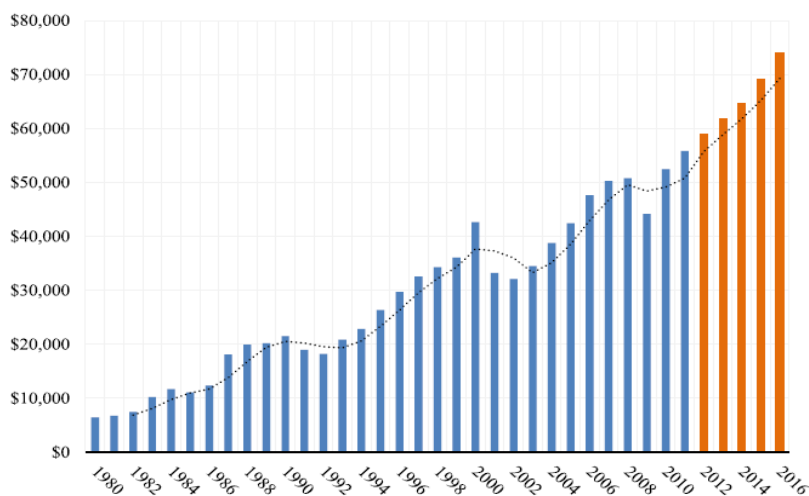
Darbuotojai, dirbantys neformaliose EEĮ atliekų perdirbimo įmonėse susiduria su kvėpavimo takų sutrikimų, apsvaigimo dėl nuolatinio sąlyčio su kancerogeninėmis rūgštimis, naudojamomis taurių metalų išieškojimui, problemomis. Dauguma pavojingų elementų, kurie įeina į plokščių sudėtį didelio poveikio aplinkai nekelia dėl mažų jų koncentracijų. Tačiau netinkamas šių atliekų apdorojimas, atviras deginimas keičia situaciją iš esmės [12].

Užsienio mokslininkai atliko tyrimą vienoje iš Egipto plokščių pramonės įmonių, kur buvo tikrinama joje dirbančių žmonių sveikata. Per vienerius metus buvo stebimi darbuotojų sveikatos sutrikimai. Lyginant duomenis metų pradžioje ir pabaigoje, sergančiųjų astma kiekis padidėjo 17,3 procento, turinčių dermatitą padaugėjo 11,7 procento, žmonių turinčių akių sutrikimus kiekis padidėjo 13,6 procento. Taip pat buvo matuojamos darbuotojų kraujyje esančių elementų (švino, kadmio, vario, cinko) koncentracijos metų pradžioje ir pabaigoje. Gauti tokie rezultatai: švino kiekis kraujyje – metų pradžioje  $13,60 \pm 4,70 \mu\text{g/dl}$ , metų pabaigoje –  $48,84 \pm 10,0 \mu\text{g/dl}$ ; kadmio kiekis kraujyje – metų pradžioje  $23,90 \pm 5,70 \mu\text{g/dl}$ , metų pabaigoje –  $35,09 \pm 14,0 \mu\text{g/dl}$ ; vario kiekis kraujyje- metų pradžioje  $0,94 \pm 0,33 \mu\text{g/dl}$ , metų pabaigoje –  $1,32 \pm 0,64 \mu\text{g/dl}$ ; cinko kiekis kraujyje metų eigoje sumažėjo nuo  $77,31 \pm 15,21 \mu\text{g/dl}$  iki  $40,75 \pm 19,34 \mu\text{g/dl}$  (švinas trukdo įsisavinti cinką) [13].

Dėl trumpo elektronikos įrenginių gyvavimo ciklo bei didėjančių visuomenės poreikių, elektroninių atliekų srautai sparčiai didėja. Šios atliekos yra daugiakomponentės, todėl jas sunku tvarkyti ar perdirbti. Taigi, būtina apsvarstyti elektronikos įrenginių ilgaamžiškumo, funkcionalumo, efektyvaus naudojimo didinimo priemones. Turėtų būti taikomos efektyviausios atliekų surinkimo sistemos, skleidžiama informacija visuomenei apie elektronikos atliekų galimą neigiamą poveikį ir atliekų surinkimo ir tinkamo apdorojimo svarbą.

#### 1.4. Metalų atgavimo iš spausdintinių plokščių ekonominiai aspektai

SP yra labai svarbus elektros ir elektronikos įrangos komponentas, kurio gamyba ir pardavimai kasmet vis didėja dėl didėjančios šios įrangos paklausos. 1.1 paveiksle pavaizduota SP gamybos tendencijos visame pasaulyje. Taigi galima daryti prielaidą, kad ir atliekų kiekiai didėja, atitinkamai.



1.1 pav. Pasaulinė SP gamybos tendencija milijonais JAV dolerių [12]



Metalu naudojimo pramonėje apimtys sparčiai didėja, o ilgainiui, jų galime pritrūkti, kadangi jie yra neatsinaujinantis ir baigtinis išteklius. Pavyzdžiui, platinos (Pt), švino (Pb) ir rodžio (Rh), išgautų iš rūdų, vien automobilių katalizatorių gamyboje sunaudojama daugiau kaip 50 %. Mobilųjų telefonų ir asmeninių kompiuterių gamybai sunaudojama apie 3 % aukso ir sidabro, 13 % paladžio ir 15 % kobalto. Tai lemia šių metalų atgavimo ir antrinio panaudojimo poreikį [2], [14].

Taigi metalų, o ypač tauriųjų metalų atgavimas yra varantysis veiksnys SPA perdirbimo procese. Manoma, kad iš 1000 kg šių atliekų galima atgauti nuo 300 g iki 500 g aukso ir kitų tauriųjų metalų. Įdomu tai, kad iš 1000 kg rūdos galima išgauti tik apie 5 g aukso [15]. Dėl šios priežasties, šių metalų atgavimas iš SPA yra patrauklus tiek ekonominiu, tiek aplinkosauginiu požiūriu [16].

Iš 1.1 lentelės matyti, kad Au, Cu, Pd ir Ag sudaro didžiąją dalį materialiosios SP atliekų vertės, lyginant su pateiktaisiais metalais.

**1.1 lentelė. SP sudėtyje esantys metalai ir jų vertė [16]**

Metalas	Metalo dalis SP (Wt%)	Metalo kaina (\$/kg)	SP vertė	
			Potenciali SP vertė (\$)	Santykinė SP vertė %
<b>Au</b>	0,023	24434	6,1	77,17
<b>Pd</b>	0,01	6100	0,61	8,38
<b>Ag</b>	0,06	315	0,189	2,6
<b>Cu</b>	9,7	3,6	0,34	4,8
<b>Al</b>	5,8	1,7	0,0986	1,35
<b>Fe</b>	9,2	0,4	0,0368	0,51
<b>Sn</b>	2,15	13	0,2795	3,84
<b>Pb</b>	2	1,2	0,027	0,37
<b>Ni</b>	0,69	1,5	0,01	0,99

Dabartinės aukso kainos siekia 41563 \$/kg, sidabro – 572 \$/kg [17]. Nors tauriųjų metalų kiekis SP laikui bėgant kinta, stengiamasi juos pakeisti kitomis, sintetinėmis medžiagomis, tačiau dar nėra galimybės visiškai atsisakyti šių metalų. Taip pat, nemaži kiekiai SPA, kurių santykinis tauriųjų metalų kiekis ganėtinai didelis, palaidoti sąvartynuose.

Ne tik metalų atgavimo iš SPA aspektas yra svarbus. 1.2 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad, atgaunant iš SPA metalus ar kitas medžiagas, galima sutaupyti energijos, lyginant su metalų išgavimu iš rūdų ar su medžiagų gamyba iš gamtinių žaliavų.

## 1.2 lentelė. Energijos kiekio sutaupymas, medžiagas atgaunant iš SPA [14]

Medžiagos	Energijos sutaupymas (%)	Medžiagos	Energijos sutaupymas (%)
Al	95	Zn	60
Cu	85	Popierius	64
Geležis ir plienas	74	Plastikai	>80
Pb	65	-	-

### 1.5. Spausdintinių plokščių charakteristikos

SP yra pagrindas ant kurio sumontuoti mikroelektronikos komponentai, tokie kaip puslaidininkinių lustai ir kondensatoriai. Jie naudojami elektroninių komponentų susijungimui per laidžius takelius (pvz. išgraviruotus varinius takelius laminata) [18].



1.2 pav. SP pavyzdys

#### 1.5.1. Spausdintinių plokščių struktūra ir gamyba

SP paprastai sudaro epoksidinės dervos, stiklo pluoštas, varis, nikelis, geležis, aliuminis ir tam tikras kiekis tauriųjų metalų, tokių kaip auksas, sidabras. Šios medžiagos ir metalai kartu su elektroninėmis dalimis prie plokštės pagrindo pritvirtinamos alavo ir švino lydmetaliu [16].

Visos SP iš esmės susideda iš trijų pagrindinių dalių:

2. Nelaidaus pagrindo arba laminato;
3. Laidaus atspausdinto pagrindo arba laidaus pagrindo esančio laminato viduje;
4. Sudėtinių dalių, pritvirtintų prie pagrindo.

Priklausomai nuo konstrukcijos, SP gali būti klasifikuojamos kaip vienpusės, dvipusės ar kelių sluoksnių. Pagrindas gali būti celiuliozės popierėlis sustiprintas fenolio dervomis. Dažniausiai naudojamos stiklo pluoštu armuotos epoksidinės dervos [19].





Laidžios grandinės ant pagrindo yra išspausdinamos arba išgraviruojamos iš plono vario folijos sluoksnio. Įvairios korozijai atsparios medžiagos, tokios, kaip auksas, nikelis, sidabras,

alavas, alavo/švino lydinys naudojami apsaugoti variui graviravimo metu. Įvairūs komponentai, priklausomai nuo jų funkcijos, prie pagrindo pritvirtinami, naudojant atitinkamus įrenginius [19].

SP gamybos procesas susideda iš keleto pagrindinių etapų. Pirmiausia, naudojant specialias kompiuterines programas, tokias kaip *ExpressPCB*, *Eagle5.10*, *PCB123* ir kitas, nubraižoma plokštė. Atvaizdas ant laminuotos stiklo tekstolito plokštės perkeliamas schemą braižant ranka, naudojant lazerinį spausdintuvą arba naudojant fotorezistą (sudėtingoms, mažų apimčių SP). Paruošta plokštė ėsdinama geležies chloridu arba specialiai tam skirtu tirpalu. Ant paruoštos plokštės montuojamos elektroninės dalys [16].

1.3 lentelėje pateikiama informacija apie elektronikos komponentus, kurie montuojami ant SP pagrindo.

**1.3 lentelė. Elektronikos komponentai, jų paskirtis ir sudedamosios dalys ar medžiagos[18]**

	<b>Elektronikos komponentas</b>	<b>Panaudojimas</b>	<b>Pagrindinės sudedamosios ar medžiagos</b>
	Rezistorius	Skirta elektrinės grandinės elektrinei varžai padidinti.	Keramika, anglis
	Kondensatorius	Gali kaupti elektros energiją, o prireikus vėl ją atiduoti.	Aliuminis, elektrolitas, plastikai, vario laidai.
	droseliai/ transformatoriai	Keičia kintamąją įtampą ir srovės stiprį.	Plienas, varis.
	Integrinis grandynas	keičia, apdoroja ir kaupia signalus iš kitų elementų (tranzistoriaus, rezistoriaus, diodų ir kt.)	Plastikas, vario laidai, silicis.
	Tranzistorius/ diodas	Tranzistorius stiprina elektrinius signalus arba atlieka jungtuko vaidmenį, praleidžia elektros srovę viena kryptimi. Diodai dažniausiai naudojami kintamai srovei paversti nuolatine srove.	Plastikas, vario laidai, silicis
	Jungtys		Auksas, paladis
	Montavimo gembės	Tam tikroms dalims ar elementams pritvirtinti	Aliuminis, plienas

### 1.5.2. Cheminė spausdintinių plokščių sudėtis

Elementinė SP sudėtis priklauso nuo jos rūšies ir pritaikymo. Apskritai, metalai SP sudėtyje gali siekti 40 %, keramika 30 %, ir plastikai 30 %. Elektriniai ar elektroniniai komponentai sudaro tik 3 % SP svorio. Plokščių pagrindas dažniausiai sudarytas iš epoksidinių ar cianato dervų (daugiasluoksnėse plokštėse) ar fenolio dervų (vienpusėse plokštėse). Kartu su derva naudojami tam tikri kietikliai skersiniams ryšiams suformuoti. Dažniausiai naudojami kietikliai yra dicianidiamidas, 4,4'-diaminodifenilo sulfonatas, 4,4'-diaminodifenilmetanas [12], [16].

Pagrindinė SP pagrindą stiprinanti medžiaga yra pagaminta iš stiklo pluošto arba silicio dioksido. Aliuminis, šarminių ir šarminių žemės metalų oksidai, maži kitų oksidų kiekiai, pvz. bario titanatas, taip pat gali būti aptinkami SP sudėtyje. Keraminės medžiagos, tokios kaip BeO, stiklai gali būti randami SP "lizduose" ir "tilteliuose".

Maždaug 10–20 proc. SP yra sudaryta iš vario, kuris sudaro laidų sluoksnį elektros jungtims tarp skirtingų komponentų. Taurieji metalai, tokie kaip Au ir Pd naudojami sujungti besiliečiančias medžiagas. Pb/Sn lydiniai, kurie naudojami sujungti įvairius komponentus, sudaro 4–6 proc. viso SP svorio. Komponentuose, kurie yra sumontuoti ant SP taip pat yra įvairių metalų, pavyzdžiui, Ga, In, Ti, Si, Ge, As, Sb, Se, Te, Ta ir t. t.; platininių metalų yra rėlėse, jungikliuose ar jutikliuose [12].

1.4 lentelėje pateikiamos svartinės procentinės pagrindinių metalų, esančių SP sudėtyje reikšmės [20].

1.4 lentelė. SP procentinė elementinė sudėtis (%) [20]

Nr.	Metalas	Svertinis procentas	Nr.	Metalas	Svertinis procentas
1	Varis (Cu)	49,0	7	Alavas (Sn)	1,7
2	Cinkas (Zn)	21,8	8	Sidabras (Ag)	1,5
3	Geležis (Fe)	11,6	9	Chromas (Cr)	0,5
4	Nikelis (Ni)	6,5	10	Auksas (Au)	0,1
5	Aliuminis (Al)	5,5	11	Paladis (Pd)	Pėdsakai
6	Švinas (Pb)	1,9	12	<b>Iš viso</b>	100

### 1.6. Spausdintinių plokščių atliekų apdorojimo metodai

Elektronikos prietaisai gali būti perdirbami tiek ardant rankomis, tiek taikant mechaninius, cheminius ir terminius metodus. Šių technologijų tikslas – racionaliai suderinti ekonominius ir

aplinkosaugos aspektus. Išsamesnei analizei buvo pasirinktos elektros prietaisų SP (Volungevičienė ir kt., 2014). Šių atliekų perdirbimas gali būti suskirstytas į du pagrindinius etapus – pirminį atliekų apdorojimą, bei apdorojimą tiksliniams komponentams išgauti.

### **1.6.1. Pirminis spausdintinių plokščių atliekų apdorojimas**

#### **1.6.1.1. Išmontavimas**

Išmontavimo procesas gali būti taikomas kaip prevencinė SP atliekų susidarymo priemonė, jas panaudojant antrą kartą, pakeitus atitinkamas sudedamąsias ar jų funkcijas. Taip pat, išmontavimas atliekamas kaip pirminis modernizavimo operacijų etapas. Šios operacijos atliekamos rankiniu būdu. Tam naudojami elektriniai ar pneumatiniai įrankiai, tokie kaip replės, atsuktuvai, kaltai [21].

Skirtingų elektroninių komponentų išmontavimas iš SP yra vienas iš svarbiausių etapų perdirbimo procese. Tai užtikrina pavojingų komponentų (kondensatorių, baterijų) eliminavimą iš tolesnių perdirbimo procesų. Kai kurie komponentai gali būti atskirti nuo pagrindo, taikant nedidelę jėgą. Elektroninius komponentus, kurie yra prilituoti prie pagrindo gali būti išmontuoti lydant Sn/Pb lydmetali. Tam gali būti naudojamas oras ir tam tikri skysčiai (metilfenil silikoninės alyvos, joninis, vandenyje tirpus skystis), kaip šilumnešis, kurie veiksmingai pašalina lydmetalo jungtis. Nepaisant to, reikia prižiūrėti, kad būtų išvengta plastikų terminio skaidymo ir nuodingų dujų iš dervų ir klijų išsiskyrimo, tai dažnas atvejis pirolizės proceso metu. Išardymo procesas gali būti automatinis arba pusiau automatinis. Didžiausias automatizuoto išardymo privalumas yra realaus laiko produkto vertinimas ir lankstus išardymo algoritmas, kuris keičiasi priklausomai nuo produkto. Vaizdo apdorojimas ir duomenų bazės yra priimtini siekiant nustatyti skirtingus komponentus. Daugeliu atvejų automatinis išmontavimas įvardijamas kaip ekonomiškėnis variantas, tačiau dažniausiai naudojamas rankinis išmontavimas [12].

Hanafi's (2012) atlikto tyrimo duomenimis, kai buvo išmontuojamos dešimties mobiliųjų telefonų ir kompiuterių plokštės, naudojant karštą orą, atitinkamai apie 20 % ir 30 % SP svorio buvo eliminuota [22].

#### **1.6.1.2. Smulkinimas**

Pašalinus pavojingus komponentus, taikomos tokios operacijos kaip pjaustymas, smulkinimas ir malimas, šie procesai gali būti naudojami metalams išgauti iš dervos, stiklo ir plastiko. Dažniausiai naudojami kūjiniai, rotaciniai, diskiniai smulkintuvai, karpymo, pjaustymo įranga su dugniniu sietu, kamuoliniai, diskiniai malūnai. Kadangi SP yra pagamintos iš sustiprintos

dervos, varinių laidų ir stiklo pluošto (daugiasluoksnėse SP), įprastiniai smulkintuvai nėra efektyvūs.

Kirpimo principu veikiantys smulkintuvai yra efektyvesni. Skirtingų tipų elementai spausdintinėse plokštėse yra atskiriami skirtingo dydžio frakcijomis. Susmulkintos metalo dalelės yra rutulio formos dėl jų lankstumo ir elastingumo, tuo tarpu nemetalinė frakcija dėl savo trapumo ir lūžinėjimo nėra rutulio formos. Armuoto stiklo plokštės, epoksidinės dervos po malimo kaupiasi smulkesnėje frakcijoje nei metalinės dalelės. Metalinė ir nemetalinė frakcijos gali būti atskiriamos remiantis formos, tankio arba elektrinio laidumo skirtumais [12].

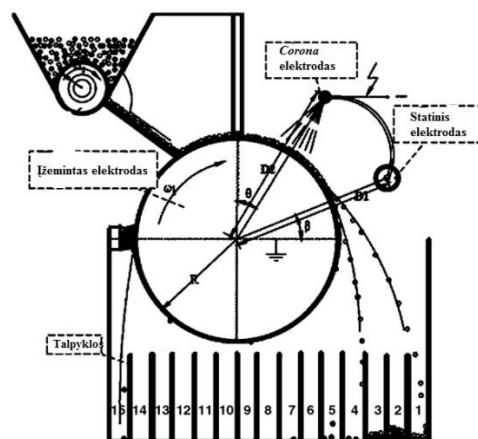
Pagrindinės SP trupinimo ir malimo problemos yra smulkinimo metu susidariusios dulkės, kurias gali būti sunku suvaldyti. Didelė rizika įkvėpti smulkių stiklo ar sunkiųjų metalų dalelių, kurios gali sukelti rimtus sveikatos sutrikimus. Taip pat, malimo metu susidaro stiprus, dirginantis fenolio dervos kvapas bei akustinė tarša [12], [23].

## 1.6.2. Antrinis spausdintinių plokščių apdorojimas

### 1.6.2.1. Fizikiniai apdorojimo metodai

Fizikiniai atskyrimo metodai pagal jų veikimo principą skirstomi į magnetinio, elektros laidumo ir gravitacinius.

**Elektrostatinis atskyrimas.** “Corona” – elektrostatinis metodas yra bene efektyviausia metalinių ir nemetalinių frakcijų atskyrimo technologija. Metodas yra ekologiškas, nesusidaro nuotekų ir išmetamųjų dujų. 1.2 Paveiksle pavaizduota *corona* elektrostatinio separatoriaus schema.



1.3 pav. *Corona* elektrostatinio separatoriaus schema [24]

Susmulkintos dalelės (paprastai  $< 0,6$  mm) vibraciniu tiektuvu perduodamos į besisukančią konstrukciją, kurioje palaikomas aukštos įtampos elektrostatinis laukas, naudojant “Corona” ir

elektrostatinį elektrodą. Nemetalinės dalelės tampa įkrautos ir lieka prisitvirtinusios prie būgno, galiausiai nukrinta į saugojimo konteinerius. Metalinės dalelės juda įžeminto elektrodo kryptimi. Li'o ir kitų tyrimo, atlikto su SP atliekomis, duomenimis 0,6–1,2 mm dalelės yra tinkamiausios metalinės ir nemetalinės frakcijų atskyrimui, todėl reikalingas dviejų pakopų smulkinimas. Pagrindinė problema, apdorojant SP atliekas elektrostatiniu metodu yra gana žemas tauriųjų metalų atgavimo laipsnis. Taip yra dėl epoksidinių dervų bei stiklo pluošto savybės lūžinėti, taip kartu su savimi „nusinešant“ nemažą dalį juose esančių metalų [25], [12].

### **Magnetinis atskyrimas**

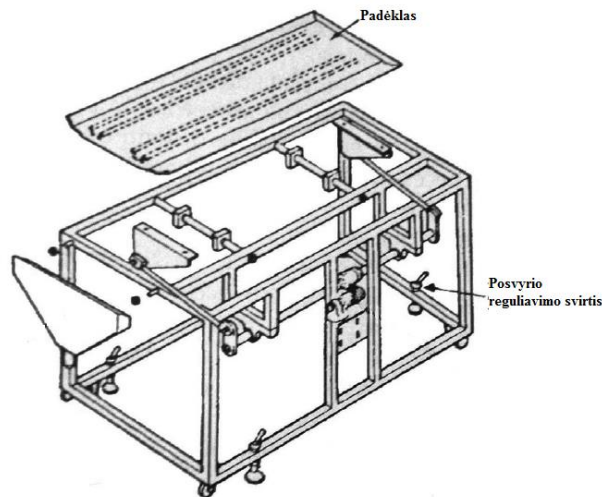
Šis procesas yra plačiai naudojamas atskirti nespalvotuosius metalus (dažniausiai naudojamas geležies, plieno atskyrimui). Viena iš pagrindinių šio metodo problemų yra dalelių aglomeracija, kurią sukelia kai kurių nespalvotųjų metalų frakcijos prisitraukimas prie spalvotųjų metalų. Dėl to sumažėja metodo efektyvumas. Šiai problemai spręsti taikomas dviejų pakopų magnetinis atskyrimas [26].

### **Gravitacinis atskyrimas**

**Oro klasifikavimo technika.** Metodo principas pagrįstas dalelių suspensijos tekėjimu oro srautu ir dalelių, remiantis jų tankių skirtumais, atskyrimu. Dalelės yra veikiamos dviejų jėgų: gravitacijos ir oro pasipriešinimo. Kai dalelės tankis yra mažas, jos juda žemyn, didesnio tankio dalelės juda klasifikatoriaus viršuje. Atitinkamai gali būti atskiriamos skirtingo tankio dalelės [27].

Zheng'as ir kt. (2009) naudojo oro klasifikavimo techniką metalams ir nemetalams atskirti, buvo nustatyta, kad maksimalus vario kiekis nemetalų frakcijoje siekė tik 1,6 %. Vienas iš pagrindinių metodo trūkumų yra tos pačios rūšies dalelių dydžių ir tankių skirtumai [27].

**Mozley gravitacinis separatorius.** Šią technologiją patogu naudoti laboratorijoje su mažais bandinių kiekiais (50–100 g), tiriant medžiagų atskyrimo efektyvumą pagal tankių skirtumus. Mozley koncentratorius tikslesnis, kai naudojama vandens plėvelė. Įrenginys susideda iš plokščio dėklo (atskiria daleles nuo 10 iki 100  $\mu\text{m}$ ) ir V formos dėklo, kuris atskiria daleles nuo 100  $\mu\text{m}$  iki 2 mm (žr. 1.3 pav.). Įrenginio efektyvumas priklauso nuo jo parametrų: virpesių dažnio, laiko, vandens debito. Mėginys dedamas ant dėklo viršaus, lengvesnės dalelės išplaunamos su vandens srove, sunkesnės dalelės nusėda [28].



**1.4 pav. Mozley gravitacinio separatoriaus schema**

Veit'o ir kitų (2014) tyrimo duomenimis, iš SP atliekų, naudojant *Mozley* separatorius, galima atgauti 85 % vario, 95 % alavo, 96 % nikelio, 98 % sidabro. Spausdintinėse plokštėse auksas paprastai yra plokštelės formos, o tai trukdo metalo nuskendimui, taigi auksas lieka plūduriuoti [28].

Fizikinio perdirbimo technologijos nėra veiksmingos pasirinkto vieno metalo atkūrimui.

Dabar, vienas iš didžiausių iššūkių, kalbant apie perdirbimo technologijas iš SPA, yra efektyvios didelės pridėtinės vertės metalų klasifikavimo ir atgavimo metodikos. SPA – sudėtingos sudėties ir struktūros sistema. Todėl ir perdirbimo technologijos skiriasi nuo įprastinių, paprastos sudėties objektų perdirbimo. Siekiant įgyvendinti tiek ekologiškai, tiek ekonomiškai perspektyvias atliekų perdirbimo technologijas, pastaraisiais metais daugiausia siūloma pirometalurgija, elektrocheminės technologijos, biotechnologijos ir hidrometalurgija [26].

#### **1.6.2.2. Cheminiai spausdintinių plokščių apdorojimo metodai**

Naudojant cheminį apdorojimą, SPA yra depolimerizuojamos į smulkesnes naudingas molekules taikant superkritinį skystį, dujojant ar taikant pirolizės metodą. Gauti produktai (kuras ir dujos) yra rafinuojami įprastiniais metodais, metalurginiai metodai yra naudojami metalinės frakcijos išgavimui.

**Pirolizė.** Užsienio mokslininkų atlikti eksperimentai įrodo, kad elektronikos plokščių atliekoms tvarkyti vieni tinkamiausių yra terminiai metodai. Metalai po pirolizės tampa labiau sukonzentruoti, trapesni ir ne tokie pavojingi. Deginimas ir pirolizė gali būti efektyvios medžiagų iš SPA atgavimo technologijos, jei bus skiriama pakankamas dėmesys pavojingų emisijų mažinimui. Elektronikos plokščių terminio apdorojimo metodai – mažai tyrinėta sritis, nėra atlikta išsamių pelenų kiekybinių ir kokybinių charakteristikų tyrimų. Taikant terminius apdorojimo metodus elektronikos plokščių atliekoms tvarkyti, ištikus avarinei situacijai iškyla pelenų



patekimo į aplinką rizika. Prieš įdiegiant minėtą atliekų tvarkymo technologiją, būtina įvertinti susidarysiančių pelenų pavojingumą, siekiant kuo daugiau sumažinti dirvožemio užteršimo riziką. Daugelis užsienio mokslininkų tyrimų patvirtina, kad, vertinant metalų išgavimo efektyvumą ir ekonominius aspektus, racionaliausia elektronikos plokščių apdorojimo temperatūra yra 450–600 °C [16].

Pirolizė gali būti vakuuminė ir mikrobangų. Eksperimentiškai buvo nustatyta, kad naudojant vakuuminę pirolizę, apdorojant kompiuterių SPA, generuojama apie 22,7 % angliavandenilių, 4,7 % dujų ir 70 % vario likutis [12].

Pirometalurgijos procesai, nors ir efektyvūs, tačiau reikalauja daug investicijų. Todėl metalų atgavimas, naudojant hidrometalurgines technologijas, tapo patrauklus iš ekonominės ir aplinkosauginės pusės.

### **1.6.3. Tauriųjų metalų atgavimo iš spausdintinių plokščių atliekų galimybių apžvalga**

#### **1.6.3.1. Tauriųjų metalų atgavimas iš spausdintinių plokščių, naudojant biotechnologijas**

Biotechnologijos gali būti alternatyvus tauriųjų metalų atgavimo iš SPA būdas. Tačiau kol kas bandymai atliekami tik laboratorinėmis sąlygomis. Biometalurginius procesus galima išskirstyti į dvi sritis: biologinis metalų išplovimas (*angliškai – bioleaching*) ir biosorbicija [26].

Naudojant biologinį metalų išplovimą, techniškai įmanoma atgauti netauriuosius metalus, pavyzdžiui, Cu, Ni, Zn, Cr ir tauriuosius metalus, pavyzdžiui, Au, Ag. Brandlie ir kiti (2008), naudodami *chromobacterium violaceum* iš EEĪA atgavo 68,8 % aukso. Arshadis ir Mousavis (2014), naudodami *bacillus megaterium* iš kompiuterių SPA atgavo 63,8 % aukso, prieš tai pašalinus varį [29], [30].

Biosorbicijos metu naudojamos bakterijos, grybai, dumbliai, aktinomicetai, mielės. Biosorbicija gali būti panaudojama Au, Pd, Pt atgavimui [26].

Biometalurgija sėkmingai naudojama mineralų gryninimo (atgavimo) procesams, tačiau kalbant apie medžiagų atgavimą iš SP, naudojant biometalurgiją, technologijos kol kas nėra pakankamai pažengę.

#### **1.6.3.2. Tauriųjų metalų išplovimas iš spausdintinių plokščių, naudojant cheminius reagentus**

Taurieji metalai normaliomis sąlygomis nėra reakingi, išplovimo metu jiems reikalingas didelis oksidacijos potencialas. Norint pagerinti tauriųjų metalų atgavimo selektyvumą, reikia iki minimumo sumažinti priemaišas ir pašalinti kitus, netauriuosius metalus. SPA veikiamos rūgštimis tam, kad išplauti iš jų netauriuosius metalus, tarp jų ir varį, kuris sudaro apie 20 % SPA

masės. Taigi vario atgavimas yra svarbus ekonomiškai. Vario išplovimas sieros rūgštimi, veikiant oksidatoriui (deguonimi, geležies chloridu, bichromatu, chloru ar vandenilio peroksidu) buvo detalai išnagrinėtas. Nustatyta, kad vandenilio peroksidas turi aukštą oksidacijos potencialą, todėl yra tinkamas oksidacijos agentas išplovimo procese. Naudojant sieros rūgštis ir vandenilio peroksido mišinį, galima pasiekti > 95 % vario išplovimo efektyvumą (žr. 1.6 lent.) [12], [31], [32].

Po vario šalinimo, paprastai atliekamas aukso ir sidabro išplovimas. Šiems metalams išplauti gali būti naudojamas cianidas, „karališkasis vanduo“, tiosulfatas ar tiokarbamidas. Greičiausiai auksas tirpsta „karališkajame vandenyje“ ir gali pasiekti > 99 % išplovimo efektyvumą, tačiau šis tirpalas yra stiprus oksidatorius ir gali sukelti koroziją, todėl naudojamas tik laboratorijose. Be to, susidaro rūgštinės nuotekos, kurias sunku sutvarkyti [31].

**Cianidas.** Per pastarąjį šimtmetį, dėl savo efektyvumo ir santykinai žemos kainos, tauriųjų metalų išplovimui buvo plačiai naudojamas cianidas. Tačiau cianidas stipriai užteršia nuotekas. (1.1) parodyta aukso reakcija su cianidu.



**Tiosulfatas** yra viena iš alternatyvų tauriųjų metalų išplovimo procese. Naudojant tiosulfatą, galima atgauti > 95 % aukso (žr. 1.6 lent.), tačiau vienas didžiausių jo trūkumų yra didelis reagentų kiekio suvartojimas ekstrahavimo metu, taip pat ganėtinai mažas reakcijos greitis.

**Tiokarbamidas.** Pastaruoju metu daug dėmesio yra skiriama tauriųjų metalų išplovimui tiokarbamidu dėl mažesnės proceso kainos, didesnio reakcijos greičio, mažesnio poveikio aplinkai, lyginant su tauriųjų metalų išplovimu cianidu. Pavyzdžiui, LD50 (prarijus žiurkei) tiokarbamido ir kalio cianido yra 125 mg/kg ir 5 mg/kg atitinkamai. Tai rodo, kad tiokarbamidas yra vidutiniškai toksiška, o kalio cianidas yra labai toksiška medžiaga, remiantis toksiškumo klasėmis [31]. Tiokarbamidas suformuoja katijoninį kompleksą su auksu rūgštinėje terpėje ir gali ištirpinti iki 99 % aukso (žr. 2.3. poskyrį) [12]. Tiokarbamidu tirpinant Au, būtina naudoti oksidatorius, tokius kaip vandenilio peroksidas, deguonis, ozonas, trivalentės geležies jonai ir t. t. Daugelio tyrimų duomenimis, išplaunant Au tiokarbamidu rūgščioje terpėje, geležies jonai efektyviausias oksidatorius [32].

1.5 Lentelėje Au, Ag, Cu, Pd tirpinimo iš SPA, naudojant skirtingus reagentus, pateikta užsienio mokslininkų tyrimų rezultatai. Vario tirpinimui iš šių atliekų, daugelis mokslininkų naudojo sieros rūgštis ir vandenilio peroksido tirpalą. Remiantis gautais rezultatais, galima teigti, jog šis reagentas yra efektyvus ir tinkamas vario išgavimui iš SPA (ištirpinta iki 100 % vario).

Jing-Ying'as ir kiti (2012) tyrė įvairių parametrų poveikį aukso ir sidabro išplovimui iš mobiliųjų telefonų SPA naudojant tiokarbamidą. Apie 90 % aukso ir 50 % sidabro buvo išplauta 24 g/l, tiokarbamido ir  $\text{Fe}^{+3}$  0,6 % tirpalu, esant pH 1 (298 K), reakciją vykdant 2h [33].

Birloaga's ir kt., (2013 m) pasiekė 69 % aukso atgavimo efektyvumą, naudojant tiokarbamidą, pašalinus 75 % vario. Buvo naudojamas 20 g/l tiokarbamido, 6 g/l geležies jonų, 10 g/l sieros rūgšties tirpalas, esant 600 aps. maišymui [32].

Mokslininkai, taurių metalų atgavimui naudoję tiosulfatą, taip pat pasiekė gan aukšto išplovimo efektyvumo, tačiau reakcijos greitis buvo kur kas mažesnis, aukštas išplovimo efektyvumas pasiekiamas tik po 48 h [12].

1.5 lentelė. Ag, Au, Pd, Cu atgavimo iš spausdintinių plokščių atliekų moksliniai tyrimai

Informacijos šaltinis	Naudotos atliekos	Cu		Au		Ag		Pd	
		Naudojami reagentai	Išgavimo efektyvumas	Naudojami reagentai	Išgavimo efektyvumas	Naudojami reagentai	Išgavimo efektyvumas	Naudojami reagentai	Išgavimo efektyvumas
<b>Tauriųjų metalų atgavimas, naudojant tiosulfatą</b>									
[34]	SP iš mobiliųjų telefonų	-	-	0,1 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,2 M NH <sub>4</sub> OH;	15 %	0,1 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,2 M NH <sub>4</sub> OH;	3 %	-	-
				0,1 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,2 M NH <sub>4</sub> OH;	15 %	0,1 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,2 M NH <sub>4</sub> OH;	3 %		
[35]	SPA iš mobiliųjų telefonų	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 35 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100 %	0,13 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,2 M NH <sub>4</sub> OH;	>70,5 %	-	-	-	-
[36]	Mišrios SPA atliekos	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 35 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	83 %	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + NH <sub>3</sub> ;	98 %	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O + NH <sub>3</sub> ;	93 %	-	-
[37]	Mišrios SPA	-	-	0,1 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 40 mM CuSO <sub>4</sub> ;	78 %	-	-	-	-
<b>Tauriųjų metalų atgavimas, naudojant tiokarbamidą</b>									
[37]	SP iš mobiliųjų telefonų	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 35 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ;	100 %	24 g/l CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 0,6 % [Fe <sup>3+</sup> ];	37,9 %	-	-	-	-

1.5 lentelės tęsinys kitame puslapyje

1.5 lentelės tęsinys

Informacijos šaltinis	Naudotos atliekos	Cu		Au		Ag		Pd	
		Naudojami reagentai	Išgavimo efektyvumas	Naudojami reagentai	Išgavimo efektyvumas	Naudojami reagentai	Išgavimo efektyvumas	Naudojami reagentai	Išgavimo efektyvumas
<b>Tauriųjų metalų atgavimas, naudojant tiokarbamidą</b>									
[31]	Mišrios SPA	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ;	> 99 %	24 g/l CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 0,6 % [Fe <sup>3+</sup> ];	84.31 %	24 g/l CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 0,6 % [Fe <sup>3+</sup> ];	71.36 %	24 g/l CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 0,6 % [Fe <sup>3+</sup> ]	2.13 %
[32]	Mišrios SPA	1,7 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ;	90 %	20 g/l CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 0,6 % [Fe <sup>3+</sup> ];	69 %	20 g/l CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 0,6 % [Fe <sup>3+</sup> ];	75 %	-	-
[33]	SP iš mobiliųjų telefonų	-	-	24 g/l CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 0,6 % [Fe <sup>3+</sup> ];	90 %	24 g/l CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , 0,6 % [Fe <sup>3+</sup> ];	50 %	-	-
<b>Tauriųjų metalų atgavimas, naudojant kitus tirpiklius</b>									
[38]	Mišrios SPA, iš anksto apdorotos superkritiniu vandeniu	1 mol/l HCl	100 %	Liugolio tirpalas	98.5 %,	Liugolio tirpalas	97.2 %	Liugolio tirpalas	97.2 %
[36]	Mišrios SPA	-	-	-	-	-	-	HNO <sub>3</sub> :HCl 1:3	90 %
[34]		-	-	-	-	HNO <sub>3</sub> 1/3 (v/v)	100 %	-	-

### 1.7. Literatūrinės dalies apibendrinimas

Dėl trumpo EEĮ gyvavimo ciklo bei didėjančių visuomenės poreikių, šios įrangos atliekų srautai sparčiai didėja ir kasmet šis skaičius išauga 3–5 %. Nerimą kelia tai, kad EEĮA sudedamosios dalys potencialiai pavojingos tiek aplinkai, tiek žmonių sveikatai. Dėl šios priežasties, būtinas šios įrangos teisinis reglamentavimas. Literatūros apžvalgoje pateikiama ES ir Lietuvos Respublikos EEĮ ir jos atliekų tvarkymo teisinė bazė.

Tolimesnei analizei buvo pasirinktos SPA, pateiktos šių atliekų augimo tendencijos pasaulyje. SPA užima vos 1,71 % visos EEĮA dalies, tačiau sudaro didžiąją dalį materialiosios šios įrangos atliekų vertės. SP gamybai naudojami taurieji metalai, tokie kaip, auksas, sidabras, paladis. Manoma, kad iš 1000 kg šių atliekų galima atgauti iki 500 g aukso ir kitų tauriųjų metalų. Šiuo metu aukso vertė biržoje siekia 41563 \$/kg, sidabro – 572 \$/kg. Įdomu tai, kad iš 1000 kg rūdos galima išgauti tik apie 5 g aukso. Taigi tauriųjų metalų atgavimas iš SPA yra patrauklus tiek ekonominiu, tiek aplinkosauginiu aspektu.

Tyrimui buvo pasirinkta Cu, Au, Ag, Pd atgauti iš SPA, kadangi naudojantis literatūros šaltiniais buvo nustatyta, kad šie metalai sudaro didžiausią SPA vertės dalį. Taip pat apžvalgoje pateikiami pagrindiniai SPA apdorojimo bei metalų atgavimo būdai. Palyginus Cu, Au, Ag, Pd atgavimo iš SPA metodus, pasirinktas išplovimo cheminiais reagentais metodas, kadangi jis yra tikslus, nuspėjamas, lengvai valdomas ir efektyvus tauriųjų metalų išgavimo atžvilgiu.

Lyginant reagentus (tiokarbamidas, cianidas, tiosulfatas), kaip tirpiklis tauriųjų metalų išplovimui iš SPA, buvo pasirinktas tiokarbamidas, dėl pakankamai aukšto išplovimo efektyvumo (pasiekiamas 90 % išplovimo efektyvumas), didelio reakcijos greičio ir mažo poveikio aplinkai. Mokslininkų duomenimis, vario išplovimui naudojamas sieros rūgštis ir vandenilio peroksido tirpalas. Išplovimo efektyvumas, naudojant šį reagentą, gali siekti 100 %, todėl šis reagentas bus naudojamas tiriamajam darbe.

## 2. METODINĖ DALIS

### 2.1. Medžiagos ir reagentai

1. Distiliuotas vanduo;
2. Vandenilio peroksidas (35 %);
3. Sieros rūgštis (95 %);
4. Tiokarbamidas;
5. Geležies sulfatas;
6. Natrio boro hidridas;
7. Azoto rūgštis (65%);
8. Druskos rūgštis (37%);
9. Natrio chloridas;
10. Aukso ir sidabro standartiniai tirpalai, kai 1 litre yra 1 gramas metalo. Naudojami prekybiniai tirpalai su sertifikate nurodyta koncentracija ir galiojimo laiku;
11.  $\text{AgNO}_3$ , sidabro standartiniams tirpalams paruošti (157,49 mg  $\text{AgNO}_3$  ištirpinama 1 litre vandens);
12.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , vario standartiniams tirpalams paruošti (3,932 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ištirpinama 1 litre vandens).

Ekperimentui atlikti buvo panaudota:

1. Liepsnos atominis absorbcinis spektrometras (toliau – AAS) (2 pav);



2.1 pav. Liepsnos atominis absorbcinis spektrometras

2. Analitinės svarstyklės;
3. Elektrinė purtyklė;
4. Elektrinė krosnis (0–110 °C);
5. Laboratorinė centrifuga;
6. 100 ml, 1000 ml vienažymės matavimo kolbos;
7. 50 ml, 100 ml stiklinės pipetės;
8. Keičiamo tūrio 100–1000 µl automatinė pipetė su keičiamais vienkartiniais plastikiniais antgaliais;

## 2.2. Tyrimo objektas

Eksperimentiniam tyrimui buvo suformuoti 8 bandiniai. 4 iš jų buvo sudaryti iš atsitiktinių, daugiau nei 20 metų senumo SPA, kurios buvo susmulkinamos iki 5 mm dydžio (žr. 2.2 pav.), kiekvienas iš šių bandinių svėrė po 5,8 g. Taip pat bandymui buvo naudojamos 4 nesmulkintos, tokios pačios sudėties ir struktūros, naujos SPA (žr. 2.3 pav.). Nesmulkintos plokštės taip pat buvo pasvertos, kiekviena iš jų svėrė po 9,2 g.



2.2 pav. Susmulkintos SP



2.3 pav. Nesmulkintos SP

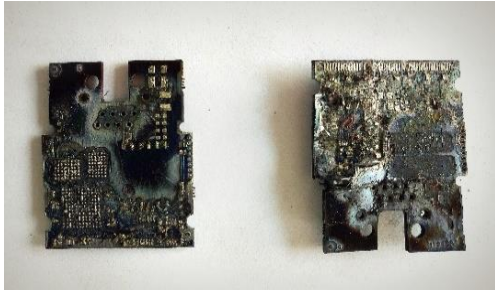
## 2.3. Bandinių pirminis apdorojimas

Bandiniai sunumeruojami.

1. Susmulkintos ir degintos atliekos (> 20 metų senumo);
2. Susmulkintos atliekos (> 20 metų senumo);
3. Nesmulkintos atliekos (< 1 metų senumo);
4. Degintos ir susmulkintos atliekos (< 1 metų senumo).



Du susmulkintų ir du nesmulkintų atliekų bandiniai sudedami į porcelianinius tiglius ir kaitinami elektrinėje krosnyje 30 min. 500 °C temperatūroje. Temperatūra deginimui pasirinkta remiantis užsienio mokslininkų tyrimais, vertinant metalų išgavimo iš elektronikos plokščių efektyvumą. Po deginimo, bandiniai išimami iš krosnies ir 2 h paliekami atvėsti iki kambario temperatūros (žr. 4.5 pav.). Atvėسę bandiniai sveriami analitinėmis svarstyklėmis (tikslumas  $\pm 0,1$  g)



**2.5 pav. Nesmulkintų SP bandiniai po deginimo**



**2.6 pav. Susmulkintų SP bandiniai po deginimo**

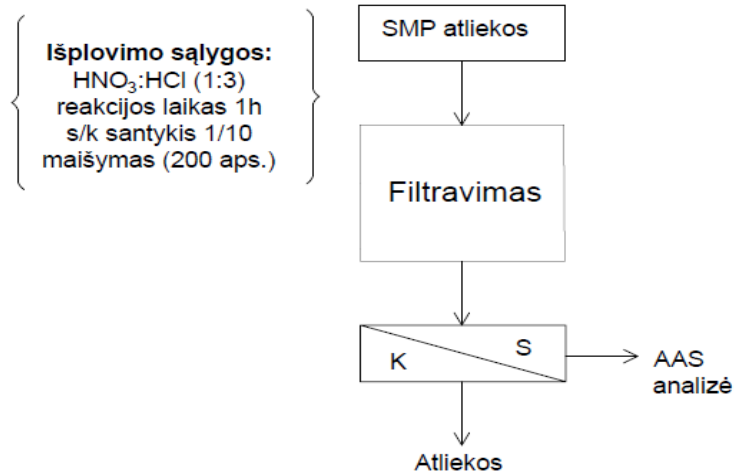
Gauti pelenai susmulkinami, naudojant grūstuvą. Pastebėta, kad atlikus terminį atliekų apdorojimą, jas susmulkinti tampa kur kas lengviau.

Atlikus pirminį bandinių apdorojimą, vykdomas tauriųjų metalų išplovimas (žr. 2.4. poskyrį).

#### **2.4. Tauriųjų metalų išplovimas**

Efektyviam metalų išplovimui, naudojant  $H_2SO_4$  ir tiokarbamidą, buvo parinktos mokslininkų rekomenduojamos eksperimento sąlygos (2 bandymas). Metodo efektyvumui patikrinti pirmiausia atliekamas bandymas, metalus išplaunant „karališkuoju vandeniu“ (1 bandymas) ir tokiu būdu nustatant faktinį metalų kiekį atliekose.

1. **Bandymas.** Atliekamas tauriųjų metalų išplovimas iš pasirinktų bandinių, naudojant karališkąjį vandenį (azoto rūgšties ir druskos rūgšties mišinys, santykiu 1:3). Bandinius paveikus 50 ml „karališkojo vandens“, bandiniai paliekami maišymui purtyklėje (200 aps.), reakcija vykdoma 1h. Tuomet, naudojant centrifugą, atskiriama skysta frakcija nuo kietos ir AAS išmatuojama ieškomų metalų (Au, Pd, Ag, Cu) koncentracija tirpale, prieš tai tirpalą atskiedus distiliuotu vandeniu iki reikiamos koncentracijos. Bandymo schema pavaizduota 2.6 paveiksle.



**2.7 pav. Tauriųjų metalų išplovimo iš SPA, naudojant “karališkąjį vandenį” bandymo schema**

2. **Bandymas.** Kitas tauriųjų metalų išplovimo bandymas buvo atliekamas trimis etapais, kurį sudaro du vario šalinimo etapai, tauriųjų metalų išplovimo etapas ir tauriųjų metalų nusodinimas.

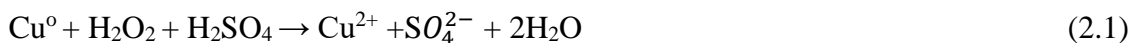
#### **Pirmas etapas.**

Pirmojo ir antrojo etapo metu pašalinamas varis ir kiti netaurieji metalai iš SPA. Efektyviam šių metalų šalinimui, nuosėdos sieros rūgšties ir vandenilio peroksido tirpalu perplaunamos du kartus.

50 ml sieros rūgšties tirpalo (2M) sumaišoma su 12 ml vandenilio peroksido (35%). Šiuo tirpalu veikiami 5,8 g susmulkintų, 4,8 g susmulkintų ir degintų, 9,2 nesmulkintų ir nedegintų, 7,5 g nesmulkintų ir degintų SP mėginiai 250 ml tūrio kūginėje kolboje. Mėginiai paliekami maišymui purtyklėje (200 aps.), reakcija vykdoma 3 h, aplinkos temperatūroje ( $298 \pm 2$  K). Po 3 h filtruojant atskiriama kieta/skysta fazės. Naudojant AAS nustatomas Cu, Au, Ag ir Pd kiekis filtrate.

#### **Antras etapas.**

Likę nuosėdos veikiamos 50 ml (2M)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ir 12 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%) tirpalu 250 ml tūrio kūginėje kolboje. Maišoma purtykle (200 aps.), reakcija vykdoma 3 h., aplinkos temperatūroje ( $298 \pm 2$  K). Po 3 h atskiriama kieta/skysta fazės filtruojant. Naudojant AAS nustatomas Cu, Au, Ag ir Pd kiekis filtrate. Žemiau parodyta vario išplovimo reakcija (2.1).

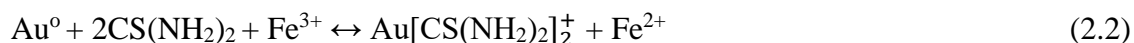


### Trečias etapas.

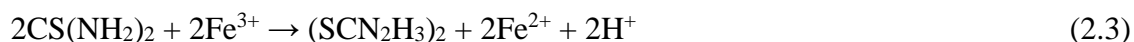
Naudojamos nuosėdos, likę po antrojo išplovimo etapo. Paruošiama 80 ml tirpalo: 20 g/l tiokarbamido 6 g/l  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 10 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Viskas perkeliama į 250 ml kūginę kolbą ir maišoma purtyklėje (200 aps.), reakcija vykdoma 3 h, aplinkos temperatūroje ( $298 \pm 2$  K). Po 3 h filtruojant atskiriama kieta/skysta fazės.

Naudojant AAS nustatomas Cu, Au, Ag ir Pd kiekis filtrate.

Aukso tirpimas veikianč tiokarbamido rūgštiniam tirpalui, trivalentę geležį naudojant kaip oksidatorių, parodytas reakcijoje (2.2).



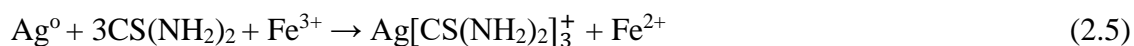
Ištirpęs auksas suformuoja sudėtingą kompleksinį junginį su tiokarbamidu, o geležies jonas redukuojasi iki divalentės geležies. Taip pat tiokarbamidas lengvai oksiduoja, susidaro formamido disulfidas, kaip parodyta (2.3) reakcijoje.



Formamido disulfidas nėra stabilus rūgštinėje terpėje, jis skyla į cianamidą ir elementinę sierą, kaip parodyta (2.4) reakcijoje. Todėl svarbu išvengti tiokarbamidinės oksidacijos, atsakingai parenkant oksidatoriaus kiekį.



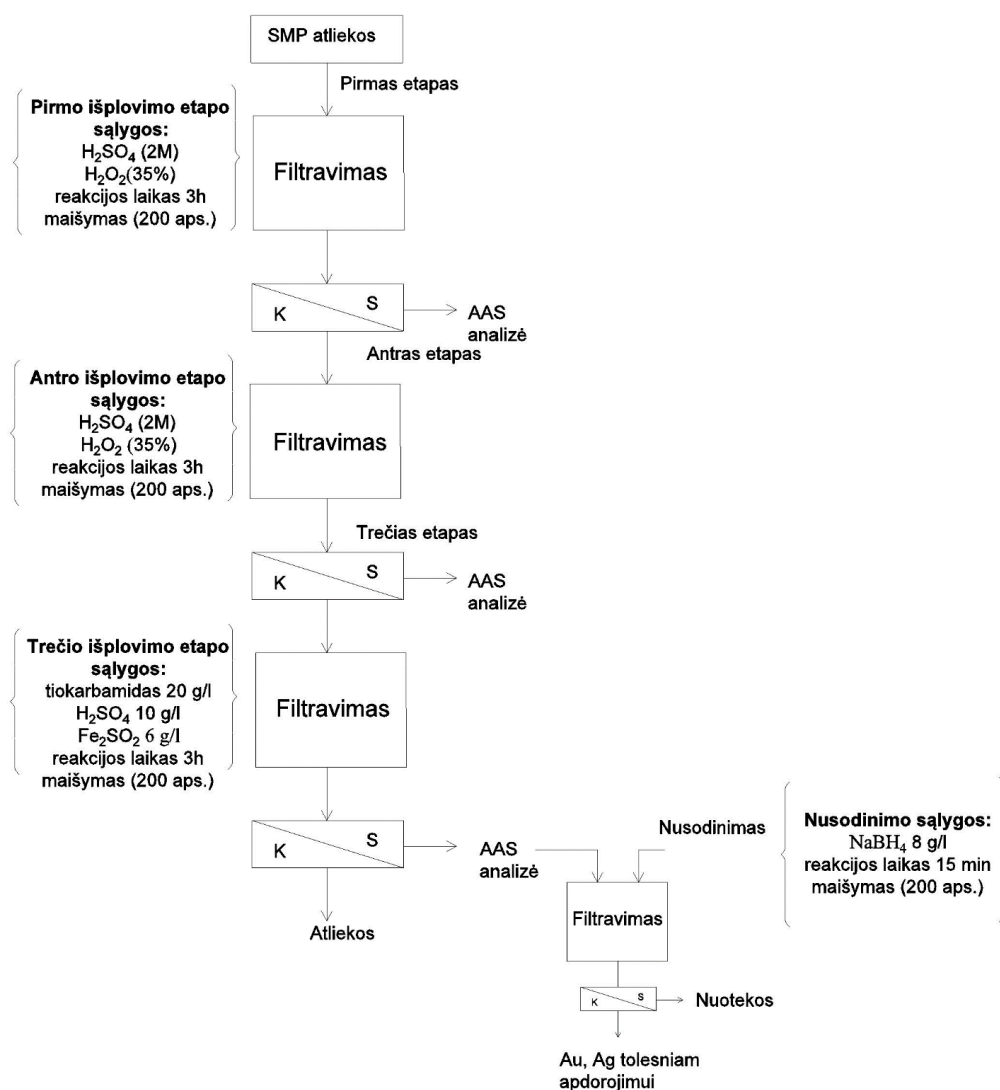
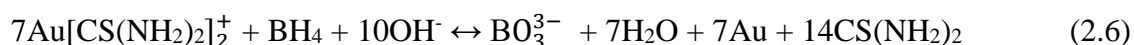
Reakcijoje (2.5) parodytas sidabro tirpimas rūgštiniame tiokarbamido tirpale, naudojant trivalentę geležį kaip oksidatorių.



### Nusodinimas.

Po cianidinio išplovimo, cinko milteliai dažniausia naudojami nusodinti auksą ir sidabrą iš tirpalo, tačiau šis metodas nėra tinkamas nusodinimui iš rūgštinės terpės tirpalo, nes cinko milteliai tirpsta rūgštyse. Todėl nusodinimui pasirinktas natrio borohidrido tirpalas, kuris efektyvus aukso nusodinimo iš rūgštinio tiokarbamido ar tiosulfato tirpalo [31].

Ag ir Au nusodinimas iš tiokarbamido tirpalo (50 ml (3 etapas)). Naudojamas natrio borohidrido tirpalas ( $\text{NaBH}_4$ ) (8 g/l). Tirpalas maišomas 15 min kambario temperatūroje. Po filtravimo AAS nustatoma Au, Ag koncentracija. Žemiau išreikšta bendra aukso nusodinimo reakcija (2.6).



2.8 pav. Tauriųjų metalų išplovimo iš SPA, naudojant trijų pakopų išplovimą, schema

## 2.5. Metalų (Cu, Ag, Au, Pd) koncentracijų nustatymas bandiniuose atominės absorbcijos spektroskopijos būdu

### Metodo esmė.

Atominė absorbcinė spektrinė analizė pagrįsta elektromagnetinės spinduliuotės srauto atrankine absorbcija analizuojamosios medžiagos nesužadintaisiais atomais. Šis analizės metodas tinka tik tiems elementams nustatyti, kurie plazmoje gali egzistuoti kaip laisvieji atomai (atominės dujos). Tiriamoji medžiaga virsta laisvaisiais atomais (atomizuojama) plazmoje. Atomizacijai reikalinga apie 2000–3000 °C temperatūra. Šiame temperatūrų intervale apie 90 % atomų yra nesužadinti. Vienas iš atomizavimo būdų yra tiriamojo tirpalo išpurškimas liepsnoje aerosolio pavidalu. Atominė absorbcinė spektrinė analizė – patogus ir spartus metodas elementų kiekiui nustatyti įvairios kilmės medžiagose. Kokybinės analizės metu stebima, ar ieškomojo elemento būdingam bangos ilgiui vyksta elektromagnetinės spinduliuotės absorbcija, ar ne [39].

### Pagrindiniai analizės parametrai

Pagrindiniai atominio absorbcinio spektrometro parametrai, nustatant aukso, vario, paladžio ir sidabro koncentracijas, pateikti 2.1 lentelėje.

**2.1 lentelė. Spektrometro parametrai Cu, Au, Ag ir Pd nustatymui**

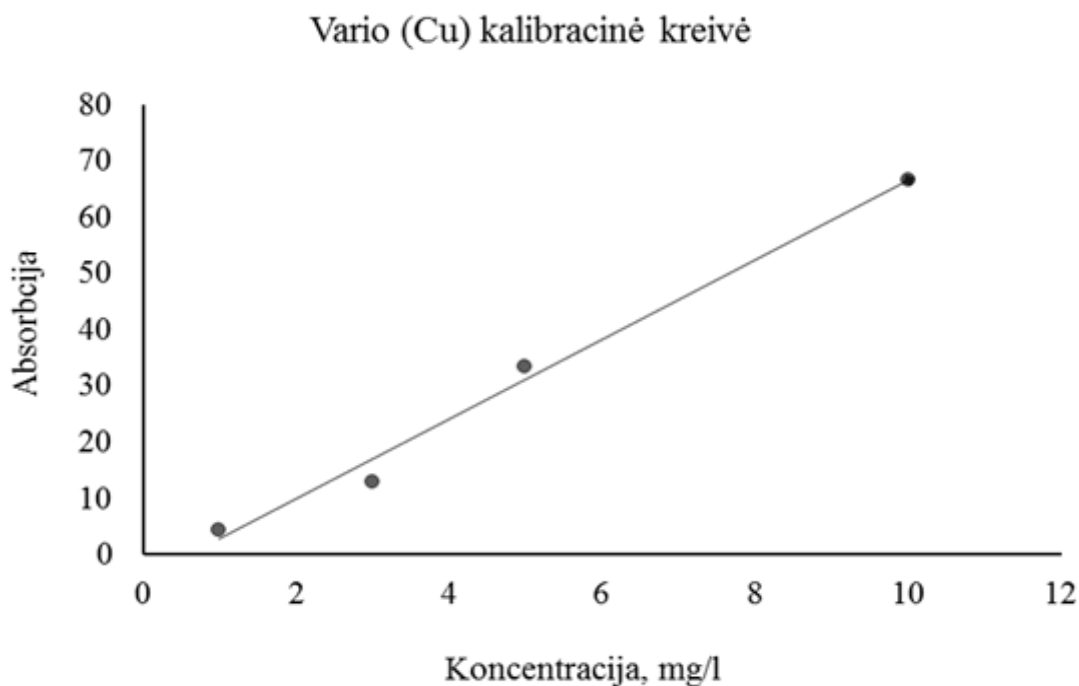
<b>Metalas</b>	<b>Bangos ilgis, nm</b>	<b>Degiklio plyšys, mm</b>	<b>Nustatomų koncentracijų ribos, µg/ml</b>
<b>Cu</b>	327,4	0,1	0,001-5
	327,5		
	222,6		
	249,2		
	244,2		
	242,8		
<b>Au</b>	267,6	0,1	0,1-30
<b>Au</b>	328,1		0,2-60
<b>Ag</b>	338,3	0,5	0,02-10
<b>Ag</b>	244,80	0,5	0,06-20
<b>Pd</b>	247,6	0,2	0,1-15
<b>Pd</b>	340,5	0,2	0,2-28

## 2.6. Standartinių tirpalų paruošimas ir kalibracinių kreivių sudarymas

Metalų koncentracijų nustatymui AAS sudaromos kalibracinės kreivės pagal žinomas metalų koncentracijas:

- ✓ naudojant vario sulfatą, buvo paruošti 1; 3; 5; 10 mg/l vario standartiniai tirpalai.
- ✓ Sidabro standartiniai tirpalai, kurių koncentracijos 1; 2; 4; 6; 10 mg/l, buvo ruošiami iš sidabro nitrato;
- ✓ aukso standartiniai tirpalai, kurių koncentracijos 5; 10; 15; 25 mg/l, buvo paruošiami naudojant prekybinį standartinį tirpalą (kai 1 litre yra 1 gramas metalo);
- ✓ paladžio standartiniai tirpalai kurių koncentracijos 5; 10; 15; 25 mg/l, buvo paruošiami naudojant prekybinį standartinį tirpalą (kai 1 litre yra 1 gramas metalo).

AAS išmatuojamas optinis tankis ( $A$ ). Iš gautų duomenų braižoma kalibracinė kreivė, kuri parodo optinio tankio priklausomybę nuo atitinkamo metalo koncentracijos tirpale. 2.6 Paveiksle pavaizduota vario kalibracinė kreivė.



2.9 pav. Vario kalibracinė kreivė

## 2.7. Koncentracijų skaičiavimai

Tiriamo elemento koncentracija mėginiuose apskaičiuojama pagal formulę:

$$C = \frac{(C_{Me} \cdot f \cdot V)}{m} ; \quad (2.1)$$

Čia  $C$  – metalo koncentracija mėginyje (mg/kg);

$C_{Me}$  – metalo koncentracija tirpale (mg/l);

$f$  – skiedimo faktorius;

$V$  – tūris, l, paimtas analizei;

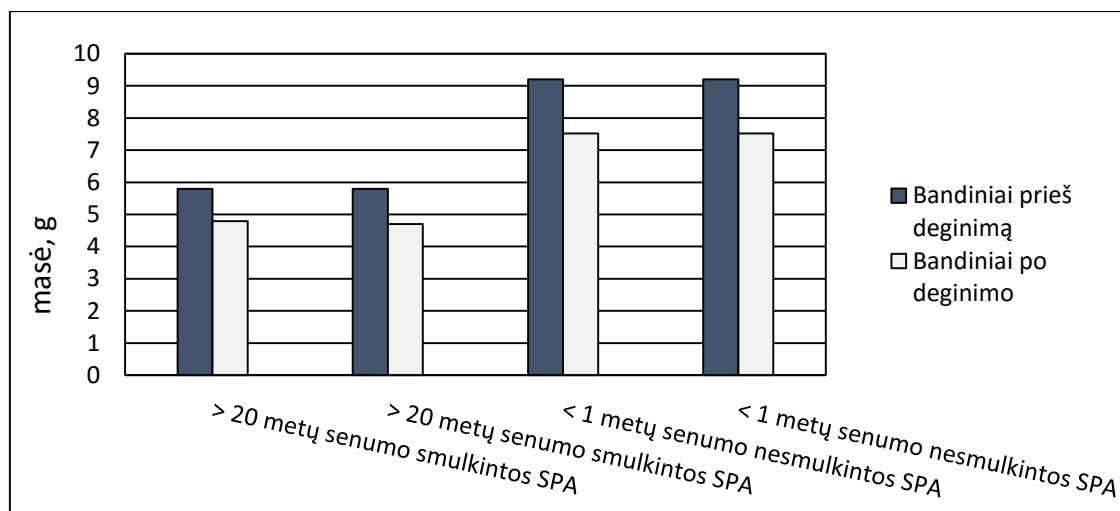
$m$  – mėginio masė, kg.

### 3. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

#### 3.1. Tauriųjų metalų atgavimo iš spausdintinių plokščių atliekų tyrimo rezultatai ir analizė

##### 3.1.1. Spausdintinių plokščių atliekų deginimo tyrimas.

Atlikus SP deginimo elektrinėje krosnyje 500 °C temperatūroje eksperimentą, buvo nustatyta, kad bandinių masė sumažėjo. Pirmojo SPA bandinio masė sumažėjo nuo 5,8 g iki 4,79 g, antrojo bandinio masė sumažėjo nuo 5,8 g iki 4,70, t. y. 17,41 % ir 18,97 %, atitinkamai. Iš skirtingo masės sumažėjimo galima spręsti, jog antrajame bandinyje buvo daugiau organinių medžiagų, kurioms sudegus, masė sumažėjo 1,56 % daugiau negu pirmajame bandinyje. Pirmojo ir antrojo nesmulkintų bandinių masės po deginimo buvo identiškios. Po deginimo šių bandinių masė sumažėjo 17,28 % (nuo 9,2 g iki 7,52 g). Bandinių masės pokytis, juos išdeginus, pavaizduotas diagramoje (žr. 3.1 pav.).



3.1 pav. SPA bandinių masės kitimas prieš deginimą ir po deginimo

##### 3.1.2. Metalų išplovimas iš spausdintinių plokščių atliekų, naudojant „karališkąjį vandenį“

Vario, sidabro, aukso ir paladžio išplovimo iš SPA, naudojant „karališkąjį vandenį“, rezultatai pateikti 4.1 lentelėje. Ištirpusių metalų koncentracijos tirpale buvo nustatomos AAS ir pagal formulę (1), pateiktą 3.2.6. skyriuje, perskaičiuojamos g/t SPA. Pateiktos charakteristikos yra traktuojamos kaip suminis atitinkamų metalų kiekio įvertinimas SPA, kadangi šis tauriųjų metalų išplovimo būdas laikomas efektyviu (iki 100 %) ir yra patikrintas kitų užsienio mokslininkų (žr. 2.5.3.2. skyrelį). Petter'is, Veit'as ir Bernardes'as (2014), atlikę bandymą su „karališkuoju vandeniu“, apskaičiavo, kad iš tonos mobiliųjų telefonų SPA galima atgauti 309 g aukso bei 355 kg vario [35]. Lyginant Petter'io ir kitų (2014) rezultatus su šiame darbe gautaisiais, galima teigti,



kad mišriose, senesnėse nei 20 metų SPA, galima rasti kur kas daugiau aukso ir vario, nei įvairaus „amžiaus“ mobiliųjų telefonų SPA, kurios buvo įvertintos Petter'io, Veit'o ir Bernardes'o (2014). Kalbant apie naujas SPA (t. y. < nei 1 metų senumo), metalų kiekiai kur kas mažesni. Šio bandymo metu buvo nustatyta, kad iš 1 tonos SPA galima atgauti 117 kg vario ir 43 g aukso, naudojant „karališkąjį vandenį“. „Karališkasis vanduo“ nėra efektyvus, kalbant apie sidabro tirpinimą, kadangi reakcijos metu susiformuoja netirpus sidabro chloridas (AgCl). Atlikus bandymą, buvo aptikti maži ištirpusio sidabro kiekiai, sidabrą tirpinant rūgštimis ir tiokarbamidu, jo aptikta kur kas daugiau (žr. 4.3 poskyrį).

**3.1 lentelė. Cu, Au, Ag, Pd atgavimo iš SPA tyrimo rezultatai**

<b>Bandiniai</b>	<b>Cu (kg/t SP)</b>	<b>Au (g/t SP)</b>	<b>Pd (g/t SP)</b>	<b>Ag (g/t SP)</b>
<b>1</b>	509,03	748,71	1063,83	91,35
<b>2</b>	423,87	1077,59	862,93	74,40
<b>3</b>	73,09	33,28	-	4,76
<b>4</b>	117,06	43,11	-	5,73

### **3.1.3. Atrankus metalų išplovimas iš spausdintinių plokščių atliekų, naudojant sieros rūgštį ir tiokarbamidą**

Vario, sidabro, aukso ir paladžio išplovimo iš SPA, naudojant daugiapakopį atrankų išplovimo metodą, rezultatai pateikti 3.2 lentelėje. Ištirpusių metalų koncentracijos tirpale buvo nustatomos AAS, pagal formulę (1), pateiktą 3.2.6. skyriuje, perskaičiuojamos į g/t SPA. Šį bandymą sudaro trys metalų išplovimo etapai.

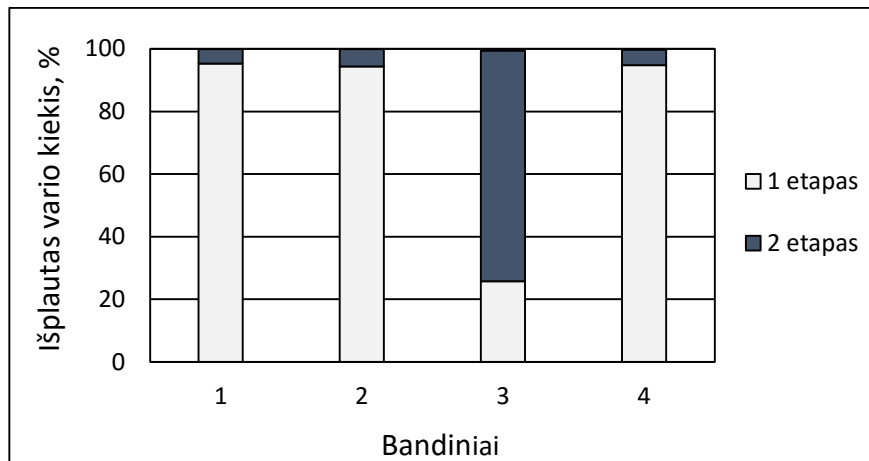
Iš viso, bandinius veikiant sieros rūgšties ir vandenilio peroksido tirpalu, buvo nustatyti tokie vario kiekiai: 471,01 kg/t susmulkintų ir degintų SPA (> 20 metų senumo), 399,59 kg/t susmulkintų SPA (> 20 metų senumo), 72,78 kg/t nesmulkintų SPA (< 1 metų senumo), 98,96 kg/t degintų ir susmulkintų SPA (< 1 metų senumo). Taip pat, veikiant sieros rūgšties ir vandenilio peroksido tirpalu ištirpo didžioji dalis sidabro iš senų (> 20 metų senumo) SPA (žr. 3.2 lent.).

#### **Pirmas etapas.**

Iš 3.2 paveikslo matyti, kad pirmajame metalų tirpinimo etape iš 1, 2 ir 4 bandinių buvo išplauta po 95 % vario, nuo viso, šiuo metodu, bandiniuose išplauto vario kiekio. Iš 3 bandinio (nesmulkintos SPA (< 1 metų senumo)), pirmojo vario tirpinimo etapo metu, buvo išplauta tik 26 % vario, nuo viso, šiame bandinyje ištirpinto vario kiekio. Trečiąjį bandinį veikiant sieros rūgšties ir vandenilio peroksido tirpalu, pasiektas mažas išplovimo efektyvumas, galimai dėl apsauginio izoliacinio sluoksnio, kuriuo padengtos SP.

### Antras etapas.

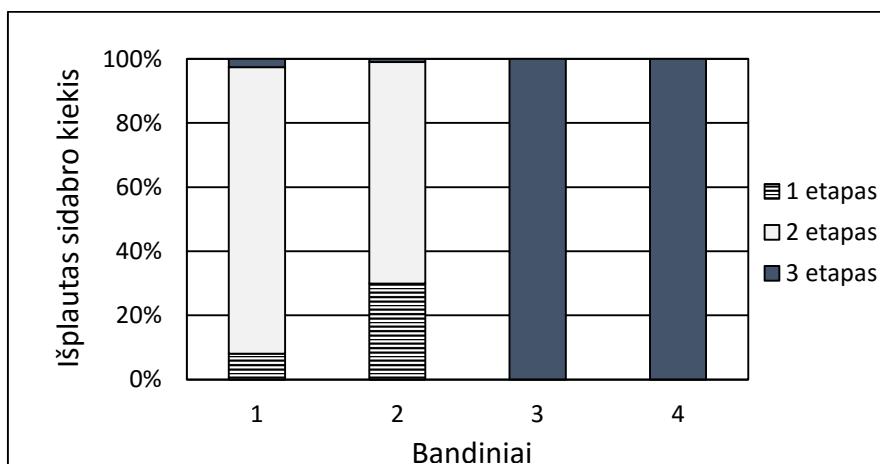
Antrajame metalų išplovimo etape iš 1, 2 ir 4 bandinių (2 ir 4 bandinys – susmulkintos ir termiškai apdorotos SPA, 2 bandinys – susmulkintos SPA) buvo išplauta maždaug po 5 % vario, nuo viso, šiuose bandiniuose ištirpinto vario kiekio. Iš 3 bandinio (nesmulkintos SPA, < 1 metų senumo) antrojo vario išplovimo etapo metu, buvo ištirpinta 74 % vario, nuo viso, šiame bandinyje ištirpinto vario kiekio. Trečiajame etape bandiniuose ištirpo < 1 % vario, todėl šie duomenys nebuvo vertinami.



**3.2 pav. Cu tirpumas bandiniuose pirmajame ir antrajame tirpinimo etapuose**

Senesnėse nei 20 metų SPA sidabro buvo aptikta visuose išplovimo etapuose. Kaip matyti 3.3 paveiksle, didžiausia ištirpusio sidabro procentinė dalis yra antrajame metalo išplovimo etape (1, 2 bandiniuose). 3 ir 4 bandiniuose, kuriuose < 1 metų senumo atliekos, sidabras buvo aptiktas tik trečiajame išplovimo etape.

Pirmajame ir antrajame metalų išplovimo etapuose Au ir Pd nebuvo rasti.



**3.3 pav. Ag tirpumas bandiniuose pirmajame antrajame ir trečiajame tirpinimo etapuose**

### Trečias etapas.

Trečiajame etape buvo tirpinami taurieji metalai. Nustatyta, kad iš 1 tonos susmulkintų ir degintų SPA (> 20 metų senumo) galima atgauti 733 g aukso ir 276 g sidabro (2 % viso ištirpinto sidabro šiuo būdu). Iš 1 tonos susmulkintų SPA (> 20 metų senumo), galima atgauti 899 g aukso ir 138 g sidabro (1 % viso ištirpinto sidabro šiuo būdu). Iš 1 tonos nesmulkintų SPA (< 1 metų senumo), galima atgauti 14 g aukso ir 80 g sidabro (2 % viso ištirpinto sidabro šiuo būdu), iš 1 tonos degintų ir susmulkintų SPA (< 1 metų senumo), galima atgauti 27 g aukso ir 140 g sidabro (100 % viso ištirpinto sidabro šiuo būdu). Paladis šiose atliekose nebuvo rastas.

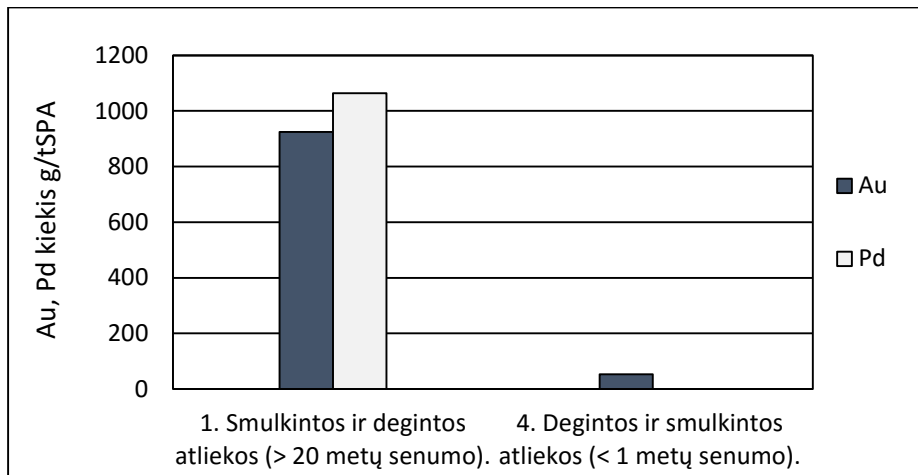
#### 3.2 lentelė. Cu, Au Ag, Pb atgavimo iš SP atliekų tyrimo rezultatai

Bandiniai	Cu (kg/t SP)	Au (g/t SP)	Pd (g/t SP)	Ag (g/t SP)
Pirmas etapas (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2M); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%))				
1	448,75	-	-	1060,07
2	377,30	-	-	4275,86
3	18,74	-	-	-
4	93,77	-	-	-
Antras etapas (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2M); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%))				
1	21,59	-	-	11750
2	21,94	-	-	9900
3	53,61	-	-	-
4	4,95	-	-	-
Trečias etapas (20 g/l tiokarbamido; 6 g/l Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 10 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )				
1	-	732,60	-	275,86
2	-	899,33	-	138,27
3	-	13,82	-	79,86
4	-	27,24	-	140,47

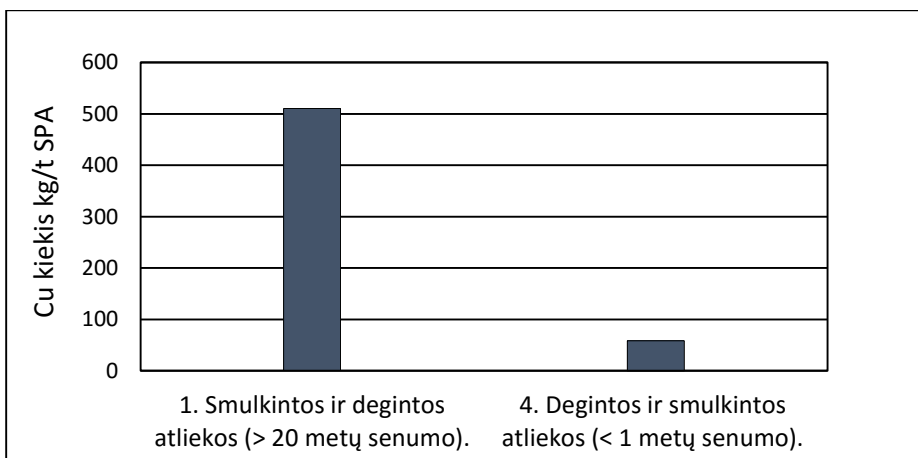
### Nusodinimas

Po trečiojo etapo buvo vykdomas tauriųjų metalų nusodinimas. Po nusodinimo, likusiame tirpale buvo rasta Cu pėdsakai, Au, Ag, Pd nebuvo rasta. Taigi, galima teigti, kad tauriųjų metalų nusodinimo borohidrido tirpalu efektyvumas siekia 100 %. Ištyrus nuosėdų elementinę sudėtį, be Au ir Ag, bandiniuose buvo rasta S, Ca, Fe, P, Pb, Si, Cl, Mo, Cu, Al, Ni.

Lyginant senas atliekas su naujomis (žr. 3.4 ir 3.5 pav.), galima pastebėti, kad aukso senose atliekose 17 kartų daugiau, vario 4 kartus daugiau, sidabro 93 kartus daugiau nei naujose, paladžio naujose SPA nebuvo rasta. Nors metalų kiekiai naujose atliekose daug mažesni, tačiau jų atgavimas vis dar reikšmingas. Kaip jau buvo minėta 2.3 skyriuje, iš 1 tonos rūdų išgaunama tik 5 g aukso. Šiuo atveju iš 1 tonos naujų SPA galima atgauti 27 g aukso.

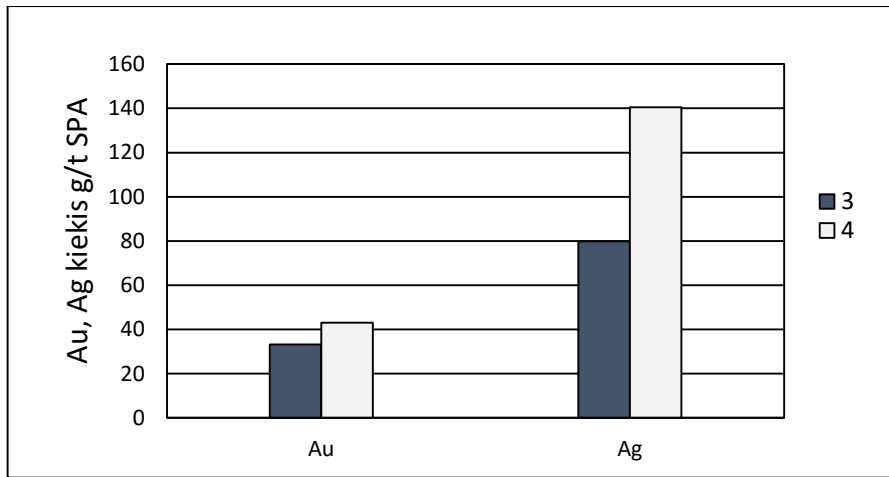


**3.4 pav. Au, Pd kiekiai naujose ir senose atliekose, išreikšti g/t SPA**

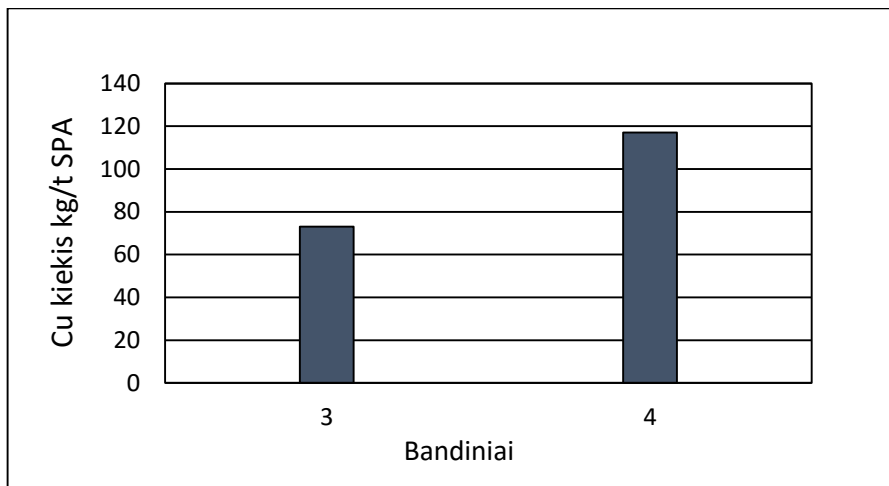


**3.5 pav. Cu kiekis naujose ir senose atliekose, išreikštas kg/t SPA**

Vertinant pirminę atliekų apdorojimą, galima pastebėti, kad geriausiai metalai tirpsta susmulkintose ir degintose SPA. Yra žinoma, kad 3 ir 4 bandinių sudėtis ir struktūra yra identiška, todėl šie bandiniai pasirinkti palyginimui, kaip parodyta 3.5 ir 3.6 paveiksluose. Taigi, galima pastebėti, kad taikant pirminę atliekų apdorojimą, vario išplovimo efektyvumas didesnis 1,7 karto (arba 40 %), aukso 1,6 karto (arba 37 %), sidabro 1,8 karto (arba 44 %), paladžio šiose atliekose nebuvo rasta.

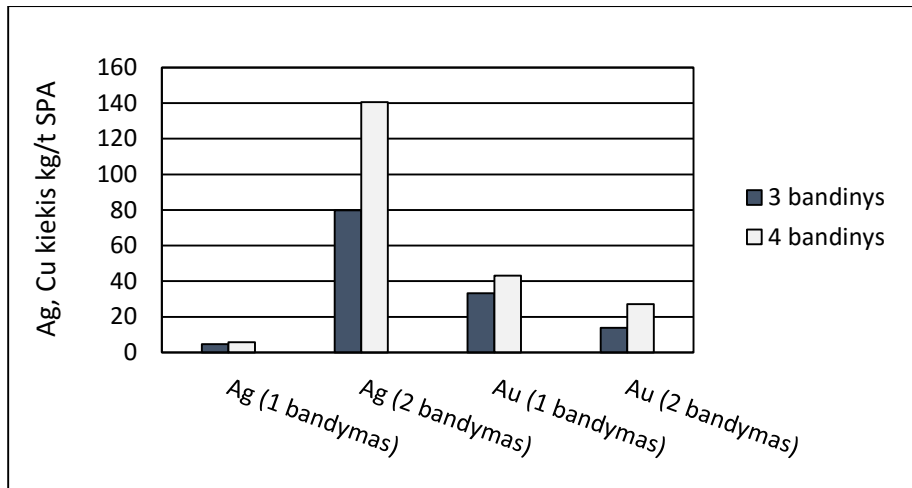


**3.6 pav. Au, Ag kiekiai susmulkintose, termiškai apdorotose ir nesmulkintose, termiškai neapdorotose atliekose**

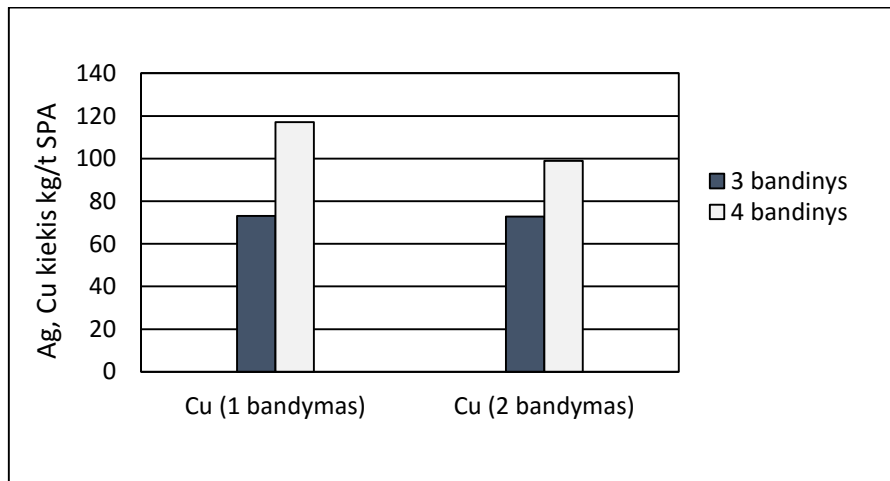


**3.7 pav. Cu kiekiai susmulkintose, termiškai apdorotose ir nesmulkintose, termiškai neapdorotose atliekose**

3.5 ir 3.6 paveiksluose pavaizduotas antrojo bandymo išplovimo efektyvumas, lyginant su pirmuoju. Palyginimui pasirinktas 3 ir 4 bandiniai dėl identiškos savo struktūros ir sudėties. Nustatyta, kad iš termiškai apdorotų ir susmulkintų naujų atliekų antrojo bandymo metu (išplovimo su rūgštimis ir tiokarbamidu) galima atgauti 27g/t SPA aukso t. y. 60 %, lyginant su pirmuoju bandymu (išplovimu su „karališkuoju vandeniu“) atgauto aukso kiekiu. Iš termiškai apdorotų ir susmulkintų naujų atliekų antrojo bandymo metu galima atgauti 27g/tSPA vario t. y. 85,5 % lyginant su pirmuoju bandymu atgauto vario kiekiu. Antrojo bandymo metu buvo nustatyta, kad iš 1 t naujų SPA galima atgauti 140 g Ag. Sidabro išplovimo efektyvumo, lyginant pirmąjį ir antrąjį bandymą, nustatyti negalima, kadangi reakcijos su „karališkuoju vandeniu“ metu susiformuoja netirpus sidabro chloridas (AgCl). Paladis naujose atliekose nebuvo rastas.



**3.8 pav. Au, Ag kiekis trečiajame (neapdorotos SPA) ir ketvirtajame (terminškai apdorotos ir susmulkintos SPA) bandiniuose, juos išplaunant “karališkuoju vandeniu” (1 bandymas) ir naudojant rūgštis ir tiokarbamidą (2 bandymas)**



**3.9 pav. Cu kiekis trečiajame (neapdorotos SPA) ir ketvirtajame (terminškai apdorotos ir susmulkintos SPA) bandiniuose, juos išplaunant “karališkuoju vandeniu” (1 bandymas) ir naudojant rūgštis ir tiokarbamidą (2 bandymas)**

### 3.2. Tauriųjų metalų atgavimo iš spausdintinių plokščių atliekų galimybių analizė Lietuvoje

Vertinat metalų atgavimo iš SPA galimybes, svarbu apžvelgti Lietuvoje susidarančių ir surenkamų elektros ir elektronikos įrangos atliekų tendencijas. Aplinkos apsaugos agentūros duomenimis, 2014 metais Lietuvoje vidaus rinkai buvo patiekta 31,5 tūkst. tonų EEĮ, 22,9 tūkst. tonų EEĮA buvo surinkta (t. y. 72,9 % nuo patiekto EEĮ kiekio rinkai) (žr. 3.4 lent.) [40]. Remiantis pastarųjų metų tendencijomis, galima pastebėti akivaizdų EEĮ poreikį, atitinkamai didėjančius EEĮA kiekius. Nors, surenkamų atliekų kiekis nuo patiekto įrangos kiekio rinkai, taip pat didėja ir atitinka atliekų tvarkymo taisyklėse nurodytus reikalavimus.

3.4 lentelė. EEĮ tiekimas rinkai ir EEĮA surinkimas Lietuvoje

EEĮ tiekimas vidaus rinkai		EEĮ atliekų surinkimas			
Metai	Vidaus rinkai patiektas kiekis, t	Lietuvoje surinktos EEĮ atliekos, t			
		buitinės EEĮ atliekos	ne buitinės EEĮ atliekos	IŠ VISO surinkta	Surinkta % nuo patiekto rinkai kiekio
2014	31515,88	21978,35	981,90	22960,25	72,9
2013	27548,14	15566,76	762,02	16328,78	59,3
2012	28336,94	13375,81	883,25	14259,06	50,3

Siekiant įvertinti galimą tauriųjų metalų atgavimą iš SPA Lietuvoje, buvo įvertinti surenkami šių atliekų kiekiai. Pateiktos Au, Cu, Ag atgavimo prognozės, remiantis pasirinktos metodikos tyrimo metu gautais rezultatais. Pd atgavimas nebuvo vertinamas, kadangi pasirinkta metodika nėra efektyvi Pd atgavimui. Tyrimo metu pastebėta, kad pirminis apdorojimas padidina tauriųjų metalų tirpinimo efektyvumą, todėl įvertintos tik apdorotos SPA.

SPA sudaro 1,71 % viso EEĮA srauto [41]. Taigi 2014 metais Lietuvoje buvo surinkta 392,62 t šių atliekų. Lietuvos statistikos departamento duomenimis, Lietuvoje 2014 metais buvo 2,943 milijono gyventojų. Taigi, apskaičiavus gavome, kad surinktas SPA kiekis, tenkantis vienam gyventojui, naudojantis 2014 metų duomenimis, yra 0,133 kg SPA/gyventojui.

Atsižvelgiant į tai, kad nėra žinoma kurią SPA dalį sudaro naujos ar senos atliekos, sudaromos galimų atgauti metalų ribinės vertės. 3.5 Lentelėje pateikti galimi atgauti Au, Cu, Ag kiekiai iš SPA, naudojantis pasirinkta metodika.

3.5 lentelė. Per metus galimi Cu, Ag, Au atgavimo kiekiai Lietuvoje

	Cu, t	Ag, t	Au, kg
Atgavimo ribos	[38,9-184,9]	[5-55]	[10,7-287,6]

### 3. APIBENDRINIMAI IR IŠVADOS

1. Elektros ir elektronikos įrangos atliekos yra daugiakomponentės, todėl jas sunku tvarkyti ar perdirbti. Netinkamai tvarkoma elektronikos įranga pavojinga tiek aplinkai, tiek žmonių sveikatai. Atsižvelgiant į dabartinės SPA augimo tendencijas ir tauriųjų metalų vertę rinkoje, galima daryti išvadą, kad tauriųjų metalų atgavimas iš SPA yra naudingas tiek iš ekonominės, tiek iš aplinkosauginės pusės.

2. Atlikus mokslinės literatūros analizę ir įvertinus literatūroje pateiktus Cu, Au, Ag, Pd atgavimo iš spausdintinių plokščių atliekų metodus, bei įvertinus skirtingų metodų privalumus ir trūkumus, buvo parinktas išplovimo tiokarbamido tirpalu metodas. Pasirinkimą lėmė pakankamai aukštas išplovimo efektyvumas, didelis reakcijos greitis ir mažas poveikis aplinkai, lyginant su cianido ir tiosulfato tirpalų panaudojimu. Taigi, tiokarbamidas gali būti naudojamas tauriųjų metalų atgavimui iš spausdintinių plokščių atliekų, kaip alternatyvus reagentas cianidui.

3. Suplanuotas ir atliktas eksperimentinis tyrimas. Buvo patvirtinta hipotezė, kad iš SPA galima atgauti Au, Cu, Ag, Pd.

Tyrimo metu nustatyta pirminio apdorojimo svarba. Iš susmulkintų ir termiškai apdorotų atliekų buvo išplauta nuo 37 % iki 44 % daugiau analizuojamų metalų. Taip pat, atliekas apdorojus termiškai, sumažėja masė, jos tampa trapesnės, tai gali lemti mažesnes išlaidas reagentams ir smulkinimo procesams.

Hipotezė, kad dviejų dešimtmečių senumo spausdintinių plokščių atliekose, tauriųjų metalų kiekis didesnis nei šiuolaikinėse atliekose, pasitvirtino. Aukso senose atliekose 17 kartų daugiau, vario 4 kartus daugiau, sidabro 93 kartus daugiau nei naujose atliekose. Spaudintinių plokščių atliekų, kaip žaliavos, tauriųjų metalų atgavimui šaltiniai gali būti atliekų surinkimo punktai arba sąvartynai. Remiantis rezultatais, galima daryti prielaidą, kad sąvartynuose esančiose SPA tauriųjų metalų kiekiai kur kas didesni.

Atlikus bandymą, nustatytas 60 % aukso išplovimo efektyvumas ir 85,5 % vario išplovimo efektyvumas. Nustatyta, kad iš 1 t naujų SPA galima atgauti 140 g sidabro. Sidabro išplovimo efektyvumo įvertinti negalima, kadangi reakcijos su „karališkuoju vandeniu“ metu susiformuoja netirpus sidabro chloridas (AgCl). Eksperimento metu nebuvo pasiektas pakankamai aukštas aukso išplovimo efektyvumas, todėl reikėtų išsamesnės eksperimentinių tyrimų analizės, išplovimo efektyvumui padidinti.

4. Remiantis gautais eksperimento rezultatais, nustatytos teorinės Au, Cu, Ag atgavimo pasirinkta metodika galimybių ribos Lietuvoje. Taigi, Lietuvoje per metus galima atgauti nuo 38,9 t iki 184,9 t vario, nuo 5 t iki 55 t sidabro ir nuo 10,7 kg iki 287,6 kg aukso.



#### 4. LITERATŪRA

1. L. R. Aplinkos Ministerija. (2016). Elektros ir elektroninės įrangos apibrėžimas. [žiūrėta 2016-01-01]. Prieiga per internetą <http://www.am.lt/VI/index.php#a/5313>
2. Bhat V., Rao P., Patil Y. Development of an integrated model to recover precious metals from electronic scrap - A novel strategy for e-waste management. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 2012, vol. 37, p. 397–406.
3. Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E.Y., Deveci H. An analysis of the Aqueous metal recovery techniques from e-scrap. Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 2012, vol. 25, p. 28–37.
4. UNEP (2015). United Nations Environment Programme. [žiūrėta 2016-01-01]. Prieiga per internetą <http://www.unep.org/>
5. Hadi P., Xu M., Lin C.S.K. Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, vol. 283, p. 234–243.
6. Waste Electrical and electronic equipment (2016). [žiūrėta 2015-12-10]. Prieiga per internetą [http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm)
7. Lietuvos Respublikos Seimas. (1998). *Lietuvos Respublikos atliekų tvarkymo įstatymas* (1998 m. birželio 16 d. Nr. VIII-787). [žiūrėta 2016-01-01]. Prieiga per internetą [http://www3.lrs.lt/pls/inter3/dokpaieska.showdoc\\_l?p\\_id=449585](http://www3.lrs.lt/pls/inter3/dokpaieska.showdoc_l?p_id=449585)
8. LR Aplinkos ministerijos Alytaus regiono aplinkos apsaugos departamentas. (2016). Elektros ir elektronikos įranga. [žiūrėta 2016-01-01]. Prieiga per internetą [http://ard.am.lt/VI/rubric.php3?rubric\\_id=221](http://ard.am.lt/VI/rubric.php3?rubric_id=221)
9. Lietuvos Respublikos seimas. (2009). *Lietuvos Respublikos aplinkos ministro įsakymas dėl gaminių tiekimo rinkai apskaitos ir atliekų tvarkymo ataskaitų teikimo taisyklių patvirtinimo* (2009 m. gegužės 27 d. Nr. D1-290). [žiūrėta 2016-01-01]. Prieiga per internetą [http://www3.lrs.lt/pls/inter3/dokpaieska.showdoc\\_l?p\\_id=344990&p\\_query=&p\\_tr2=](http://www3.lrs.lt/pls/inter3/dokpaieska.showdoc_l?p_id=344990&p_query=&p_tr2=)
10. Riedewald F., Gallagher M., S. Novel waste printed circuit board recycling process with molten salt. *MethodsX*, 2015, vol. 2, p. 2100–106.
11. Tange L., Drohmann D. Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants from legislation to separate treatment thermal processes. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, vol. 88, p. 35–40.
12. Ghosh B., Ghosh M.K., Parhi P., Mukherjee P., S., Mishra B., K. Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production*, 2015, vol. 94, p. 5–19.

13. Safty A., Helal S., Maksoud A. N., Samir A. Occupational Health Hazards among Double Sided Printed Circuit Board Manufacturers. *British Journal of Applied Science & Technology*, 2014, vol. 4, p. 1634–1643.
14. Volungevičienė R., Bolutienė V., Buinevičius K. Elektronikos plokščių pelenų tyrimai ir jų pavojingumo vertinimas. *Aplinkos apsaugos inžinerija*, 2014, vol. 64, p. 400–406.
15. Sarath P., Bonda S., Mohanty S., Nayak S. K. Mobile phone waste management and recycling: Views and trends. *Waste management*, 2015, vol. 46, p., 536-545.
16. Goodship V.; Stevels A. Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook. *Woodhead Publishing series in Electronic and Optical Materials*, 2012, 752 p.
17. Goldprice. (2016). Precious metals. [žiūrėta 2016-05-05]. Prieiga per internetą <http://goldprice.org/gold-price-usa.html>
18. Elektrinių grandinių modeliavimas. (2014). Pagrindiniai elektronikos komponentai ir jų panaudojimas. [žiūrėta 2015-10-12]. Prieiga per internetą [https://smp2014te.ugdome.lt/index.php/site/mo/mo\\_id/366](https://smp2014te.ugdome.lt/index.php/site/mo/mo_id/366)
19. Huang Y., Takaoka M., Takeda N., Oshita K. Partial removal of PCDD/Fs, coplanar PCB's, and PCB's from municipal solid waste incineration fly ash by a column flotation process. *Department of Environmental Engineering, Graduate of Engineering, Kyoto University*, 2007, vol. 41, p. 257–62.
20. Vats M.C., Singh, S.K. Assessment of gold and silver in assorted mobile phone printed circuit boards (PCBs): Original article. *Waste management*, 2015, vol. 45, p. 280–288.
21. Goosey M., Kellner R. Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs). *Circuit World*, 2003, vol. 29, p. 33–37.
22. Hanafi, J., Jobiliong, E., Christiani, A., *et al.* Material recovery and characterization of PCB from electronic waste. *Procedia-Social Behav Sci*, 2012, vol. 57, p. 33–338.
23. Bizzo A. Waldir, Figueiredo A. Renata, F. de Andrade Valdelis. Milling and Mechanical Separation. *Materials*, 2014, vol. 7, p. 4555-4566.
24. Hongzhou L., Jia L., Jie G., Zhenming X. Movement behavior in electrostatic separation: Recycling of metal materials from waste printed circuit board. *Journal of materials processing technology*, 2008, vol. 197, p. 101–108.
25. Li J., Xu Z., Zhou Y. Application of corona discharge and electrostatic force to separate metals and nonmetals from crushed particles of waste printed circuit boards, *J. Electrostat*, 2007, vol. 65, p. 233–238.
26. Zhang L., Xu Z. A Review of Current Progress of Recycling Technologies for Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment. *Journal of Cleaner Production*, 2016, vol. 127, p. 19–36.

27. Zheng Z.Y., Shen C., Cai S., Xing M.Y. The reuse of nonmetals recycled from waste printed circuit boards as reinforcing fillers in the polypropylene composites, *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 163, p. 600–606.
28. Veit H., M., N. C. de Freitas Juchneski, Scherer J. Use of Gravity Separation in Metals Concentration from Printed Circuit Board Scraps. *Metalurgy and materials*, 2014, vol. 67, p., 73-79.
29. Arshadi M., Mousavi S.M. Enhancement of simultaneous gold and copper extraction from computer printed circuit boards using *Bacillus megaterium*. *Bioresource Technology*, 2014, vol. 175, p. 315–324.
30. Brandl H., Lehmann S., Faramarzi M.A., Martinelli D. Biomobilization of silver, gold, and platinum from solid waste materials by HCN-forming microorganisms. *Hydrometallurgy*, 2008, vol. 94, p. 14-17.
31. Behnamfard A., Salarirad M.M., Veglio F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Management*, 2013, vol. 33, p. 2354–2363.
32. Birloaga I, Vegliò F. Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, vol. 4, p. 20–29.
33. Jing-ying L., Xiu-li X., Wen-quan L. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management*, 2012, vol. 32, p. 1209–1212.
34. Petter P.M.H., Veit H.M., Bernardes A.M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management*, 2014, vol. 34, p. 475–482.
35. Camelinoa S., RAO J., Padillaa R.L., Luccia R. Initial studies about gold leaching from printed circuit boards (PCB's) of waste cell phones. *Procedia Materials Science*, 2015, vol. 9, p. 105–112.
36. Ficeriová J., Balá P., Gock E. Leaching of gold, silver and accompanying metals from circuit boards (PCB's) waste. *Ročník*, 2011, vol. 162, p. 128–131.
37. Tripathi A., Kumar M., Sau D. C., et al. Leaching of Gold from the Waste Mobile Phone Printed Circuit Boards (PCBs) with Ammonium Thiosulphate. *International Journal of Metallurgical Engineering*, 2012, vol. 12, p. 17–21.
38. Xiu F.R., Qi Y., Zhang F.S. Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment. *Waste Management*, 2015, vol. 41, p. 134–14.
39. Donatas M. *Cheminės analizės metodai*. 1998. Vilnius: Žibubrio leidykla, 1998. 408 p. ISBN 9986-524-20-2.

40. Aplinkos apsaugos agentūra. (2016). Elektros ir elektroninės įrangos atliekos. [žiūrėta 2016-03-01]. Prieiga per internetą <http://atliekos.gamta.lt/cms/index?rubricId=d7ace542-4e2b-428f-8c25-554e37af8f4e>
41. Wang R. Xu Z. Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Management*, 2014, vol. 34, p. 1455–1469.