

The top-left portion of the slide features a complex, abstract graphic composed of several thin, black, overlapping lines. These lines form a series of irregular, interconnected shapes that resemble a stylized, fragmented geometric pattern or a network of paths. The lines vary in orientation, creating a sense of dynamic movement and depth.

RECYKLING, DEGRADACJA I UTYLIZACJA MATERIAŁÓW

dr Sławomir Lis

LITERATURA

RECYKLING METALI
NIEŻELAZNYCH

_____ Marian Kucharski, Wydawnictwa AGH, Kraków 2010

ODZYSK I RECYKLING
MATERIAŁÓW
POLIMEROWYCH

_____ Jacek Kijeński, Andrzej K. Błędzki, Regina Jeziórska, Wydawnictwo
Naukowe PWN, Warszawa 2014

ALUMINUM
RECYCLING

_____ Mark E. Schlesinger. Boca Raton [etc.], CRC Press, cop. 2007

STRONA
INTERNETOWA

_____ <http://www.chemia-pwsz.sanok.pl>

PODSTAWY RECYKLINGU

1. Remedium na wyczerpywanie się zasobów naturalnych
2. Zmniejszanie kosztów wytwarzania
3. Zużywanie mniej energii
4. Ograniczanie powstawania odpadów
5. Ochrona środowiska

SZACUNKOWY OKRES WYCZERPYWANIA SIĘ ZASOBÓW NIEKTÓRYCH METALI PRZY BRAKU RECYKLINGU

Metal	Liczba lat do wyczerpania zasobów
żelazo	190
chrom	370
mangan	90
nikiel	105
aluminium	375
wanad	570
molibden	95
kobalt	130
wolfram	55
miedź	56
cynk	38
ołów	29
cyna	14

REGULACJE PRAWNE RECYKLINGU

1. Dyrektywa ramowa o odpadach (75/442/EWG z 1975r). – pierwsza dyrektywa regulująca całościowo kwestie odpadów. Wprowadza definicję odpadów i unieszkodliwiania. Nakazuje państwom członkowskim opracowanie planów gospodarowania odpadami.
2. Dyrektywa 91/156/EWG (zmienia powyższą) – wprowadziła pojęcie odzysku i unieszkodliwiania odpadów. Zobowiązała kraje członkowskie do promocji recyklingu i odzysku energii.
3. Dyrektywa 91/689/EWG – dotyczyła postępowania z substancjami toksycznymi. Obowiązek identyfikacji i ewidencji takich odpadów.
4. Dyrektywa 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych. – ustanowiła system recyklingu i odzysku opakowań.
5. Dyrektywa 1999/31/WE w sprawie składowania odpadów – rygorystyczne wymagania dla składowisk – ochrona gleby i wód.
6. Dyrektywy strumieniowe- dla określonych grup produktów:
2000/53/WE – dla pojazdów wycofanych z eksploatacji (ELV);
2002/96/WE (WEEE) – dla sprzętu elektrycznego i elektronicznego;
2006/66/WE – baterie i akumulatory
7. 2008/98/WE – Dyrektywa Ramowa o Odpadach – ustanowiła pojęcie Gospodarki o obiegu zamkniętym i hierarchię postępowania z odpadami: Zapobieganie, Ponowne użycie, Recykling, Odzysk (np. energetyczny), Unieszkodliwianie.

REGULACJE PRAWNE RECYKLINGU

8. Pakiet gospodarki o obiegu zamkniętym (2018)

Zrewidował cztery kluczowe dyrektywy:

2018/851 – nowelizacja dyrektywy ramowej 2008/98/WE

2018/852 – zmiana dyrektywy o opakowaniach 94/62/WE

2018/850 – zmiana dyrektywy o składowiskach 1999/31/WE

2018/849 – zmiany w dyrektywach dotyczących pojazdów, baterii i WEEE

Cele:

do 2025 r. – recykling 55% odpadów komunalnych,

do 2030 r. – recykling 60%,

zakaz składowania nieprzetworzonych odpadów nadających się do recyklingu od 2035 r.

9. Aktualne inicjatywy (od 2020)

Europejski Zielony Ład (2020) – nacisk na gospodarkę obiegu zamkniętego.

Nowy Plan Działań GOZ (2020) – dążenie do zrównoważonego projektowania produktów i ponownego użycia materiałów.

Rozporządzenie o odpadach z opakowań (2023/2024 – w przygotowaniu) – zmiana statusu: z dyrektywy na rozporządzenie bezpośrednio obowiązujące we wszystkich krajach UE.

RECYKLING SREBRA

ZASTOSOWANIE SREBRA

FOTOGRAFIA _____ Klisze i papier fotograficzny – ok. 32%

WYROBY
JUBILERSKIE _____ Bizuteria srebrna – ok. 31%

WYROBY
ELEKTRYCZNE _____ Styki elektryczne – ok. 14%

LUTY, CHEMIKALIA,
KATALIZATORY _____ Ok. 17%

MONETY I MEDALE _____ Ok. 5%

RECYKLING SREBRA

METODY ODZYSKU SREBRA

ELEKTROLIZA

Wytrącanie srebra z roztworów za pomocą prądu elektrycznego

WYMIANA JONOWA

Wyłapywanie srebra na wymienniczkach jonowych, które zwiększają stężenie srebra w fazie stałej, oddając do roztworu inne jony

CEMENTACJA

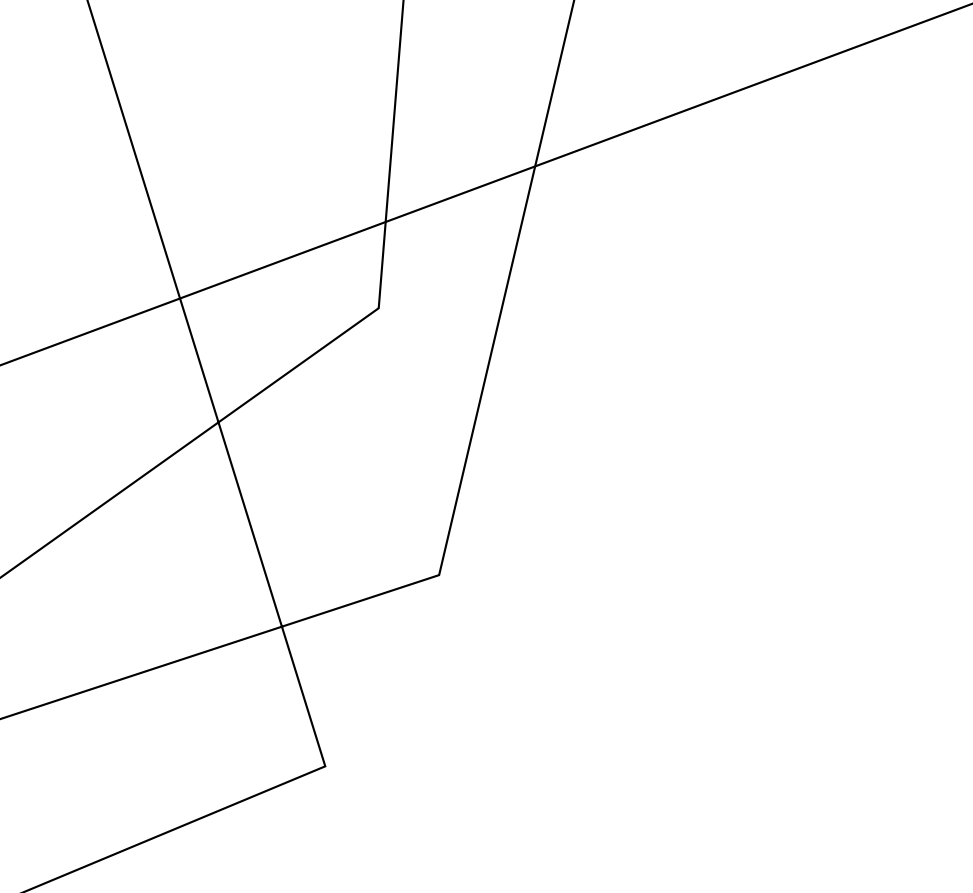
Wytrącanie srebra za pomocą pyłów innego metalu (bardziej reaktywnego), np. cynku

STRĄCANIE NIEROZPUSZCZALNYCH
ZWIĄZKÓW SREBRA

Wytrącanie związków srebra z roztworów w postaci chlorków lub siarczków do dalszej obróbki

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE SREBRA

Właściwość	Wartość
Promień atomowy	0,144 nm
Temperatura topnienia	962,9 °C
Temperatura wrzenia	2210 °C
Pojemność cieplna (25 °C)	0,23 J/(kgK)
Przewodność cieplna (25 °C)	418 W/(mK)
Prężność par w 1250 °C	2,33 Pa
1360 °C	133 Pa
Gęstość (20 °C)	10,49 g/cm ³
Gęstość (960 °C)	9,30 g/cm ³
Napięcie powierzchniowe (960 °C)	912 mN/m
Lepkość (960 °C)	4,63 mPas
Opór elektryczny (0 °C)	1,50 Ωcm



WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE SREBRA

Rozpuszczalność w kwasach utleniających

Srebro rozpuszcza się intensywnie w gorących kwasach azotowym i siarkowym z wydzielaniem tlenków azotu i siarki.

Rozpuszczalność w wodzie królewskiej (mieszanka kwasu azotowego i solnego)

Reakcja intensywna, stopniowo hamowana przez wytrącający się chlorek srebra.

Reakcja z tlenem i ozonem

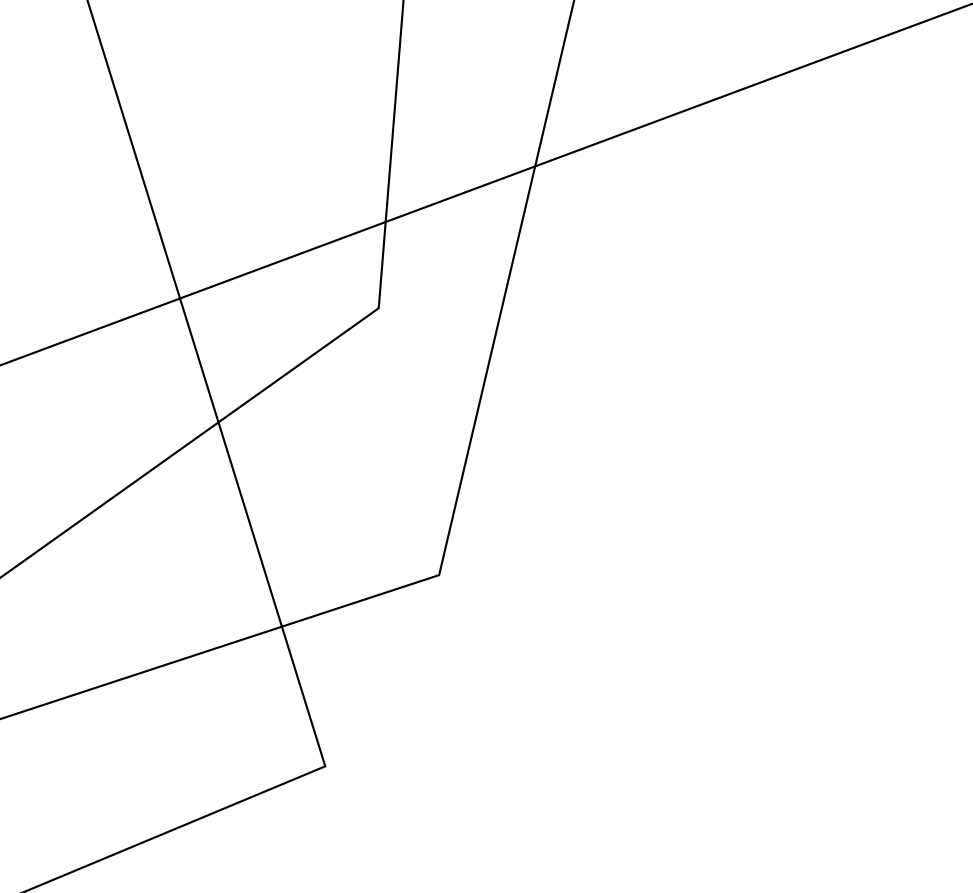
W obecności tlenu srebro utlenia się, a jego tlenek jest słabo rozpuszczalny w wodzie. Ozon bardzo łatwo utlenia srebro powodując zaczernienie jego powierzchni.

Reakcja z halogenkami i siarkowodorem

Halogenki reagują ze srebrem bardzo intensywnie w temp. powyżej 500 °C, chlor nawet w niższych temperaturach. Siarkowodór natychmiast zaczernia powierzchnię srebra, a w podwyższonych temperaturach może całkowicie przekonwertować srebro do siarczku srebra.

Reakcje z utleniaczami

Większość utleniaczy reaguje ze srebrem. Szybkość reakcji zależy od temperatury i czy w trakcie reakcji powstaje warstwa ochronna na powierzchni.



OTRZYMYWANIE SREBRA ZE ŹRÓDEŁ PIERWOTNYCH

Srebro występuje w formie rodzimej, w rudach siarczkowych lub jako domieszka do rud innych metali.

Srebro rodzime	Zawartość srebra ok. 100%
Siarczki (argentyl, akantyl)	Zawartość srebra ok. 80%
Siarczki z antymonem, arsenem, miedzią (polibazyt, proustyt, pirargyryt i inne)	Zawartość srebra ok. 50-70%
Siarczki innych metali: żelaza, niklu, ołowiu, miedzi (pentlandyt, piryt, galena, chalkopiryt, sfaleryt, chalkozyn, digenit, bornit)	Zawartość srebra od stnych procenta do kilku procent

Amalgamacja

Rozpuszczanie srebra w rtęci – tworzenie amalgamatów i ich rozdział.
Metoda obecnie rzadko stosowana ze względu na szkodliwe oddziaływanie rtęci na środowisko.

Ługowanie za pomocą tiosiarczanu lub cyjanku sodu

Proces Patera. Rudy srebra podaje się prażeniu chlorującemu i wytworzony chlorek srebra jest ługowany tiosiarczanem sodu lub cyjankiem sodu. Następnie srebro jest wytrącane w procesie cementacji z cynkiem.

BAZA SUROWCOWA DO RECYKLINGU SREBRA

MONETY SREBRNE

Medale, biżuteria

SZLAMY
FOTOGRAFICZNE

Zawierają ok. 5-30% mas. srebra

ARCHIWA FILMOWE I
ZDJĘCIA RENTGENOWSKIE

Zawierają 1-2% mas. Srebra, po spaleniu w popiele jest do 90% mas. srebra

ZŁOM ZE ZUŻYTYCH ZASTAW STOŁOWYCH I
ELEMENTÓW SREBRZONYCH POWIERZCHNIOWO

ZŁOM ZE STYKÓW
ELEKTROTECHNICZNYCH

Złom z katalizatorów, posrebrzań i amalgamatów dentystycznych

ODZYSK SREBRA Z ODCZYNNIKÓW FOTOGRAFICZNYCH

Zużyte utrwalacze fotograficzne

Zawierają duże ilości chlorku i bromku srebra, rozpuszczone w tiosiarczanie sodowym. Srebro można strącić za pomocą siarkowodoru lub siarczku amonu, a następnie przez prażenie z sodą (węglanem sodu) otrzymuje się metaliczne srebro.

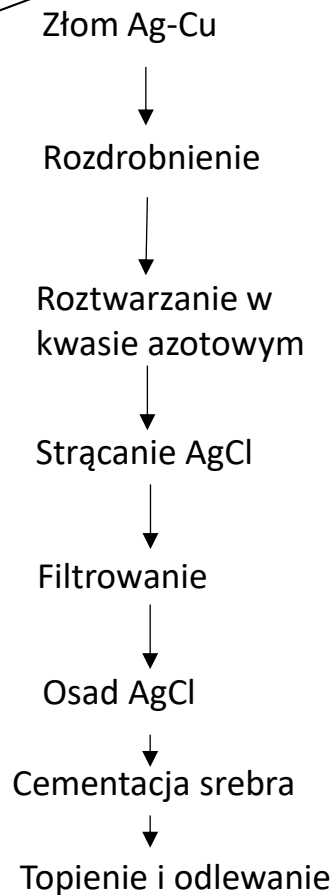
Błona fotograficzna

Błona fotograficzna zawiera chlorek lub bromek srebra. Podczas naświetlania część chlorku srebra rozkłada się z wydzieleniem metalicznego srebra. Nie rozłożony chlorek srebra przechodzi do utrwalacza, a metaliczne srebro zmywa się roztworem wybielającym.

Strącanie Ag_2S i otrzymywanie srebra

Emulsja na błonie fotograficznej jest rozpuszczana w utrwalaczu i utrwalacz, łącznie z użytym jest nasycany siarkowodorem w autoklawie (lub jest dodawany siarczek amonu). Po zakończeniu procesu odsącza się osad siarczku srebra, który miesza się z sodą i praży. Otrzymany materiał mieli się i miesza z wodą aby rozpuścić siarczan sodu i nadmiar nieprzereagowanej sody. Otrzymuje się srebro z niewielką domieszką siarki.

Na każdy mol siarczku srebra potrzeba ok. 1,2 mola sody, aby otrzymać uzysk ok. 99%. Temperatura procesu podnosi uzysk srebra. Reakcja zaczyna przebiegać intensywnie powyżej 375 °C, powyżej 550 °C czas reakcji powinien przekraczać godzinę.

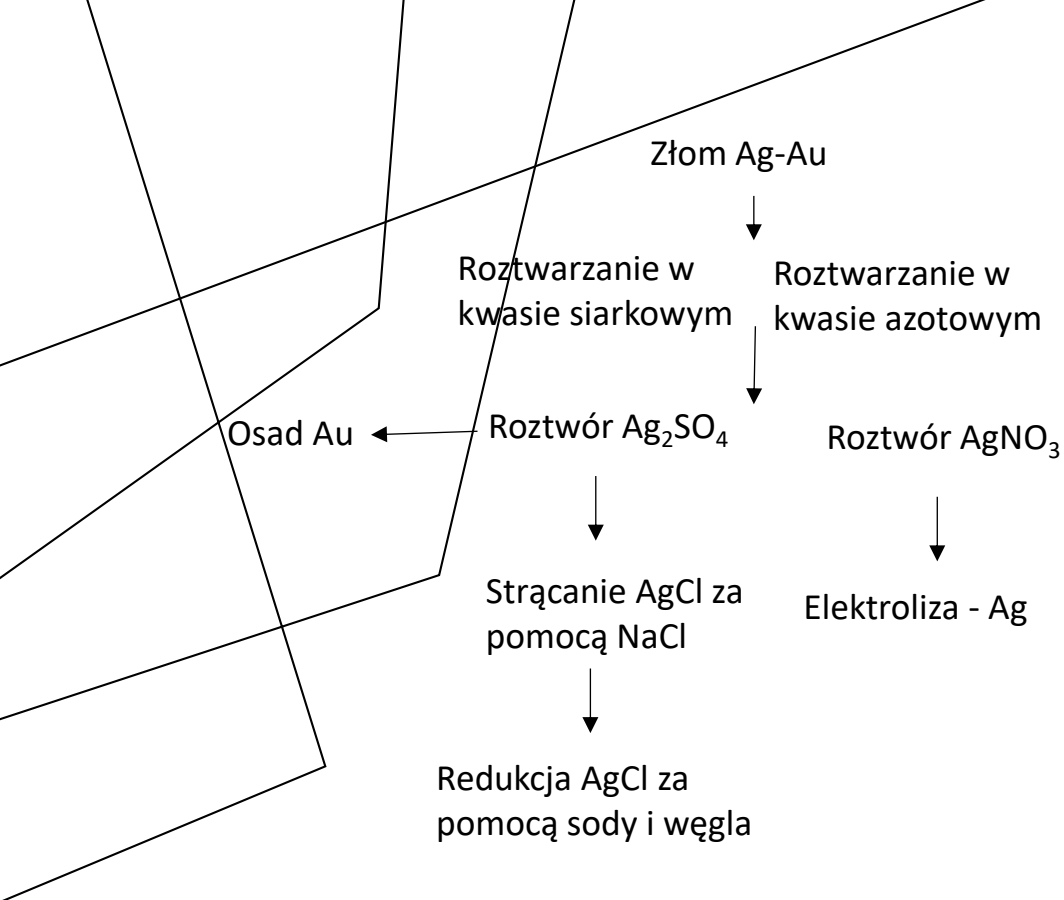


Stopy srebra zawierają głównie miedź, ale także nikiel, cynk, złoto lub platynowce.

Odzysk srebra ze stopów Cu-Ag

1. Rozdrobnienie materiału (np. walcowanie i cięcie, lub topienie i granulacja).
2. Selektywne rozpuszczanie miedzi w rozcieńczonym kwasie siarkowym w obecności tlenu lub z dodatkiem nadtlenu wodoru.
3. Wzbogacony w srebro stop Cu-Ag jest roztwarzany w kwasie azotowym lub solnym w obecności gazowego chloru.
4. Wytrącanie chlorku srebra za pomocą chlorku sodu lub kwasu solnego.
5. Dekantacja i odfiltrowanie chlorku srebra.
6. Ocena zanieczyszczeń chlorku srebra.
7. Redukcja srebra:
 - a) z topnikiem (boraks, szkło bezołowiowe i węglan sodu). Prażenie w tyglu kwarcowym do stopienia.
 - b) redukcja za pomocą cynku
 - c) Rozpuszczenie w cyjanku potasu i redukcja na katodzie
8. Srebro cementacyjne przemyć dużą ilością gorącej wody i przetopić.

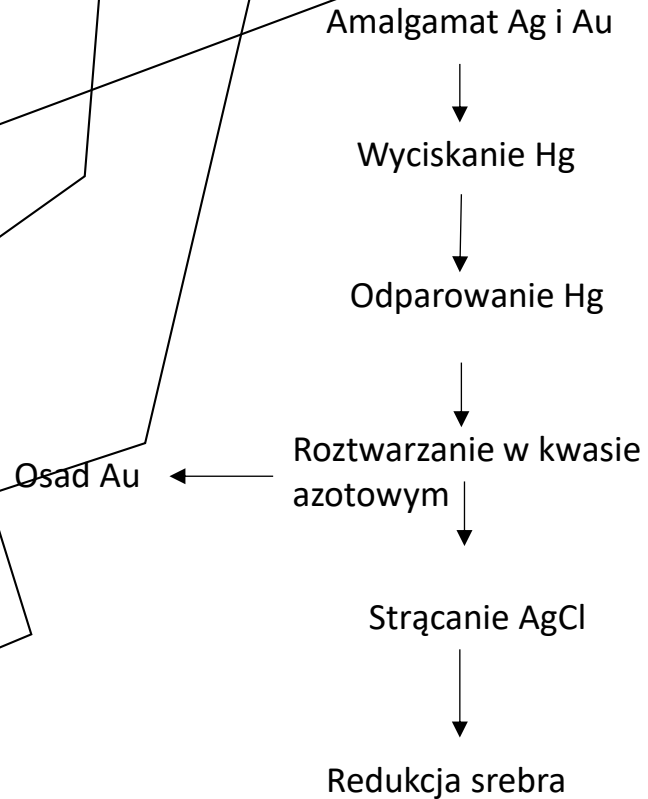
ODZYSK SREBRA ZE ZŁOMÓW JEGO STOPÓW



Odzysk srebra ze stopów Ag-Au

1. Rozdrobnienie stopu.
2. Roztworzenie gorącym kwasem azotowym lub gorącym kwasem siarkowym. Po odsączeniu złoto można przetopić lub rafinować.
3. Wzbogacony w srebro stop Cu-Ag jest roztwarzany w kwasie azotowym lub solnym w obecności gazowego chloru.
4. Azotan srebra poddaje się elektrolizie, a następnie ewentualnej rafinacji. Można też wytrącić AgCl, rozpuścić w amoniaku i ponownie wytrącić AgCl, a następnie zredukować.
5. Z siarczynu srebra wytrąca się AgCl i poddaje redukcji. Jeżeli jest zanieczyszczony, można go oczyścić przez rozpuszczanie w amoniaku, jak w poprzednim punkcie.

ODZYSK SREBRA ZE ZŁOMÓW
JEGO STOPÓW C.D.



Odzysk srebra amalgamatów

1. Ekstrakcja srebra i złota za pomocą rtęci – tworzenie amalgamatów.
2. Wyciskanie nadmiaru rtęci przez irchę lub odpowiednią tkaninę.
3. Odparowanie rtęci przez podgrzewanie w retorcie.
4. Roztworzenie w kwasie azotowym i odfiltrowanie osadu złota, które można oczyścić w procesie rafinacji.
5. Strącenie chlorku srebra. Zwykle zanieczyszczony chlorkiem rtęci, ołowiu i innymi domieszkami.
6. Oczyszczanie przez płukanie w gorącej wodzie.
7. Redukcja chlorku srebra.

ODZYSK SREBRA AMALGAMATÓW

ODZYSK SREBRA Z POWIERZCHNI SREBRZONYCH

STOPY SREBRZONE

- a) Srebro niemieckie (stop miedzi, niklu i cynku)
- b) W elektrotechnice – stopy miedzi i żelaza, żelaza, niklu i kobaltu, miedzi i cynku
- c) Styki niskoprądowe – stopy Cu-Sn, Cu-Be, Cu-Zn, Cu-Ni-Zn, Cu-Ni-Sn

ODZYSK SREBRA Z TYCH STOPÓW

- a) Przetop w hucie miedzi i odzysk ze szlamów anodowych po rafinacji elektrolitycznej miedzi
- b) Anodowe roztwarzane w elektrolizerach np. Dietzela

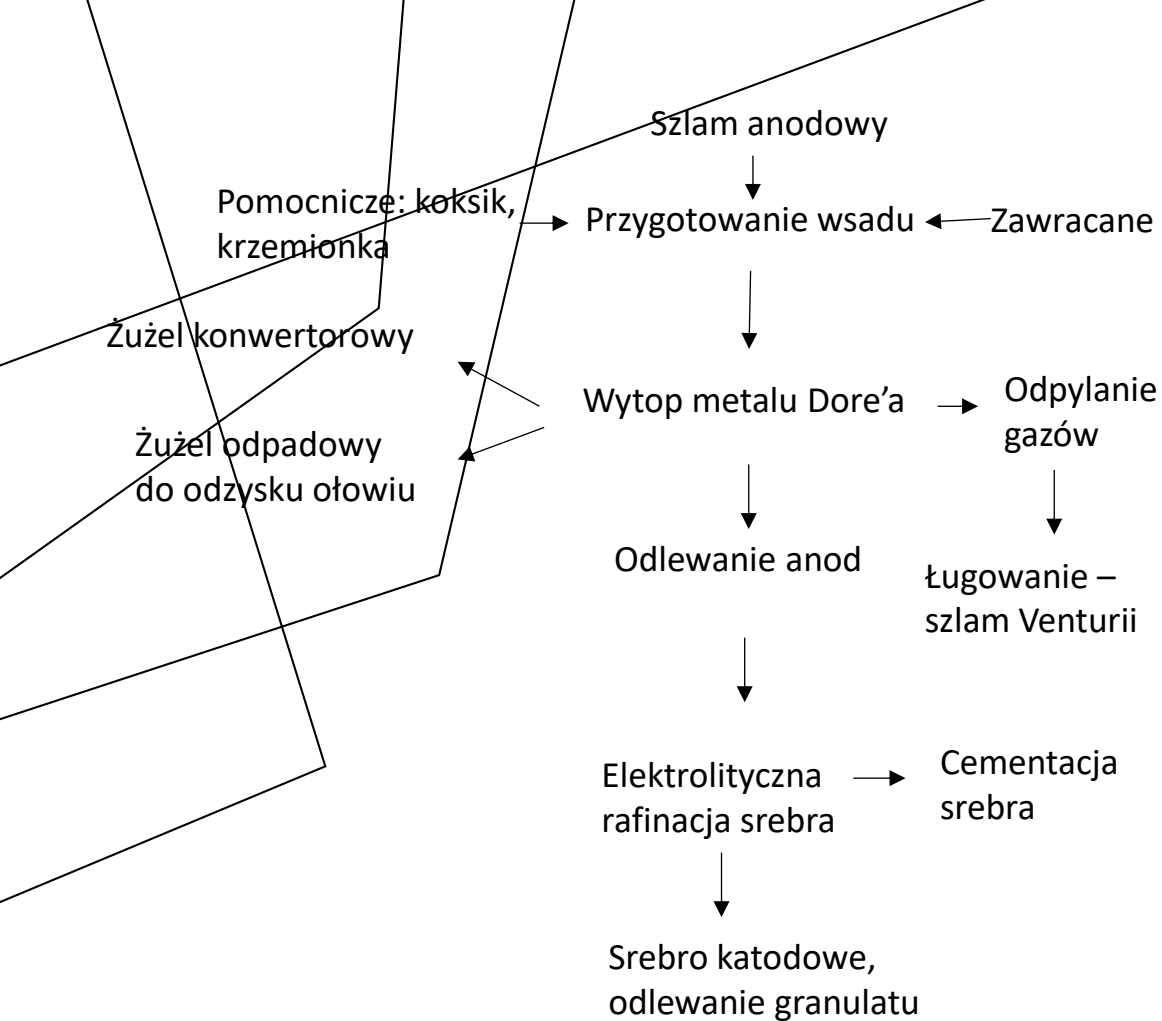
ODZYSK SREBRA ZE SZLAMÓW PO ELEKTRORAFINACJI MIEDZI

W szlamie anodowym zawarte są metale szlachetne zarówno w formie metalicznej, jak i jako związki chemiczne:

- a) Złoto i platynowce mogą występować jako zdyspergowany metal
- b) Srebro i miedź może być w postaci siarczków, selenków i tellurków
- c) Ołów, cyna – głównie jako siarczany.

PRZYGOTOWANIE SZLAMU ANODOWEGO DO PRZEROBU

- a) Surowy szlam zawiera 5-20% miedzi. W pierwszym etapie jest odmiedziowywany)
- b) Materiałem wsadowym mogą być także:
 - Szlamy z mokrego odpylania gazów
 - Pyły z filtra workowego
 - Srebro cementacyjne z procesu oczyszczania elektrolitu srebrowego
 - Srebro cementacyjne z procesu otrzymania złota
 - Żużel z procesu konwertowania srebra
 - Inne materiały

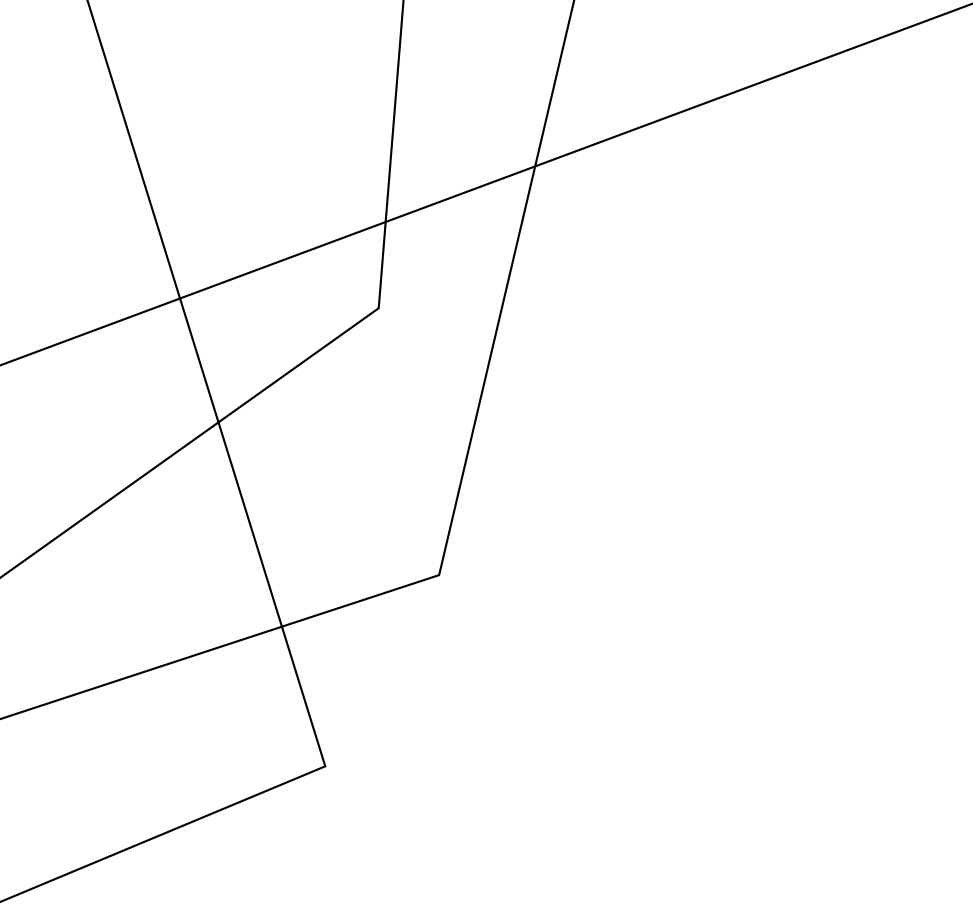


1. Przygotowany szlam i odpowiednio wysuszone materiały pomocnicze (koksik i krzemionka).

2. Wytapianie metalu Dore'a w piecu Kaldo (opalany olejem zmieszonym z tlenem). Wdmuchiwane jest powietrze i dodawane materiały uzupełniające.

- Załadunek i topienie wsadu
- Redukcja z dodatkiem koksiku. Otrzymuje się zredukowane srebro oraz częściowo miedź, ołów i selen. Po redukcji żużel jest zlewany do kadzi.
- Po usunięciu żużla – proces konwertorowania. Wdmuchiwane jest powietrze, które utlenia selen, miedź i ołów do tlenków. Oraz dodawany jest piasek kwarcowy, który łączy się z powstałymi tlenkami.
- Rafinacja srebra – Dodanie piasku kwarcowego i wdmuchiwanie powietrza – drugie ściągnięcie żużlu.
- Dodanie węgla drzewnego w celu odtlenowania srebra i przeniesienie metalu Dore'a do pieca indukcyjnego. W temperaturze 1200 °C są odlewane anody do elektrorafinacji.

ODZYSK SREBRA ZE SZLAMÓW PO ELEKTRORAFINACJI MIEDZI C.D.



Złoto i srebro występują w małych ilościach w rudach cynkowo-ołowiowych i przechodzą całkowicie do ołowiu podczas jego otrzymywania.

Odzysk srebra z ołowiu

1. Dodanie do ciekłego ołowiu cynku, który tworzy stop ze srebrem i gromadzi się na powierzchni jako piana srebrna.
2. Skład piany to 75% Pb, 7% Ag i 18% Zn. Piana jest podgrzewana w retorcie do 1200 °C, a odparowany cynk jest zawracany do procesu.
3. Stop Pb-Ag jest poddawany kupelacji (utlenianiu ołowiu) w wyniku czego powstaje srebro o czystości >98%. Kupelacja przebiega poprzez nadmuchiwanie powietrza na powierzchnię stopu. Tworzący się tlenek ołowiu nie przeszkadza dalszemu utlenianiu, ale aby uniknąć strat srebra, powinien być okresowo zbierany. Proces przeprowadza się w temp. 900-1100 °C. Stopniowo warstwa PbO staje się cieńsza, a na koniec dodaje się węglanu wapnia lub sodu w celu ułatwienia usuwania resztek PbO.
4. Z otrzymanego srebra odlewa się anody do elektorafinacji.

ODZYSK SREBRA Z OŁOWIU

RAFINACJA SREBRA

Surowe srebro należy poddać rafinacji. Najlepszy efekt daje elektrorafinacja, ale musi być ona poprzedzona rafinacją ogniową, która usuwa część zanieczyszczeń.

Rafinacja ogniowa

Rafinacja ogniowa polega na utlenianiu niepożądanych domieszek, a powstające tlenki tworzą żużel.

Rozróżnia się dwa rodzaje niechcianych domieszek.

a) Niechciane domieszki, dla których współczynnik aktywności w srebrze będzie ok. 1. Wtedy można bez trudu dobrać taki żużel, który da dobry współczynnik podziału, i jeśli tlenek niechcianej domieszki będzie miał charakter zasadowy, to żużel rafinacyjny powinien być kwaśny (np. krzemionka), a jeśli tlenek będzie miał charakter kwaśny, to żużel powinien zawierać zasadowy tlenek wapnia lub sodu.

b) Niechciane domieszki, dla których współczynnik aktywności w srebrze będzie $\ll 1$. Wtedy trzeba dobrać żużel dla którego współczynnik aktywności tlenku niechcianej domieszki, był maksymalnie mały. Często to są tlenki kwaśne, więc stosuje się sodę, która rozkłada się do tlenku sodu.

4. Rafinację należy przeprowadzać stosunkowo szybko, bo przy jej końcowych etapach należy się liczyć ze stratami srebra. Dlatego przy rafinacji szlamów anodowych, w pierwszym etapie należy pozbyć się miedzi, która powodowałaby większe straty srebra w żużlu.

RAFINACJA SREBRA C.D.

Rafinacja elektrolityczna

W elektrolizerach Moebiusa wytopione anody srebrne są otoczone workiem, który wyłapuje szlamy zawierające złoto i platynowce.

Jako elektrolit jest roztwór azotanu srebra z kwasem azotowym w wodzie. Katody są wykonane z czystego srebra lub stali kwasoodpornej.

Osadzające się srebro na katodach jest zdzierane. Natomiast anody są ponownie przetapiane ze srebrem surowym na nowe anody.

Szlam anodowy albo jest przetapiany na złoto, albo na anody do rafinacji złota w zależności od innych domieszek metali szlachetnych.

Srebro z zużytego elektrolitu cementuje się za pomocą żelaza, aluminium lub cynku.

Rafinacja chemiczna

Dla oczyszczania małych ilości srebra.

Przetopienie granulacja i rozpuszczenie srebra w kwasie azotowym lub siarkowym.

Odsączenie nierozpuszczalnych osadów.

Wytrącenie AgCl z przesączu i redukcja do srebra metalicznego.

AgCl można ponownie rozpuścić w amoniaku, przesączyć i strącić AgCl .

Każde powtórzenie daje lepsze oczyszczenie srebra.

ODLEWANIE SREBRA

Rafinowane srebro przetapia się w piecu indukcyjnym i odlewa do form grafitowych.

Topienie srebra można także prowadzić w elektrycznym piecu oporowym o kontrolowanej atmosferze.