

# **Spis treści**

<b>1. Wiadomości wstępne .....</b>	<b>13</b>
1.1. Wzrost liczby ludności a recykling .....	14
1.2. Recykling a oszczędność energii i redukcja emisji CO <sub>2</sub> .....	16
1.3. Recykling a minimalizacja składowanych odpadów stałych .....	18
1.4. Recykling a ochrona wody przed zanieczyszczeniem .....	20
1.5. Regulacje prawne recyklingu .....	21
Literatura .....	23
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału .....	23
<b>2. Recykling srebra .....</b>	<b>25</b>
2.1. Właściwości chemiczne srebra .....	27
2.2. Otrzymywanie srebra ze źródeł pierwotnych .....	28
2.3. Produkcja srebra w Polsce .....	32
2.4. Baza surowcowa dla recyklingu srebra .....	33
2.5. Odzysk srebra ze zużytych odczynników fotograficznych .....	33
2.5.1. Strącanie Ag <sub>2</sub> S i otrzymywanie srebra .....	35
2.5.2. Otrzymywanie srebra z siarczku srebra .....	36
2.6. Odzysk srebra ze złomów jego stopów .....	38
2.6.1. Odzysk srebra ze stopu Ag-Au .....	43
2.6.2. Odzysk srebra z amalgamatów .....	44
2.6.3. Odzysk srebra ze złomu, którego powierzchnia pokryta jest srebrem .....	45
2.7. Odzysk srebra ze szlamów pochodzących z elektrorafinacji miedzi .....	46
2.7.1. Przygotowanie szlamu anodowego do przerobu .....	47
2.7.2. Wytop metalu Dore'a w piecu Kaldo .....	49
2.8. Inne metody wstępnej przeróbki szlamów anodowych pochodzących z elektrorafinacji miedzi .....	53
2.8.1. Prażenie utleniające szlamów anodowych w temperaturze 300–400 °C .....	53
2.8.2. Prażenie utleniające szlamów anodowych w temperaturze 600–800 °C .....	54

2.8.3. Prażenie utleniające szlamów anodowych z sodą ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) .....	54
2.8.4. Prażenie nasiarczające szlamów anodowych .....	55
2.8.5. Hydrometalurgiczna metoda przeróbki szlamów anodowych .....	55
2.8.6. Przerób szlamów anodowych z udziałem stopionych soli .....	56
2.9. Proces odzysku srebra z ołowiu .....	56
2.9.1. Usprawnienie procesu Parkesa .....	57
2.9.2. Odcynkowanie ołowiu w próżni – proces Penarroya–Leferrera .....	58
2.9.3. Podstawy procesu odcynkowania stopu Ag-Pb-Zn .....	59
2.9.4. Prężności par cynku nad roztworami Pb-Ag-Zn .....	60
2.9.5. Kinetyka odcynkowania piany srebronośnej .....	62
2.9.6. Kupelacja ołowiu .....	63
2.9.7. Kupelacja ołowiu w konwertorze z dolnym dmuchem .....	65
2.10. Odzysk srebra w procesie szybowym .....	66
2.10.1. Konwertorowanie stopu Pb-Ag .....	67
2.11. Rafinacja srebra .....	68
2.11.1. Rafinacjaogniowa .....	69
2.11.2. Rafinacja elektrolityczna srebra .....	74
2.11.3. Chemiczna metoda rafinacji srebra .....	77
2.12. Odlewanie srebra .....	78
Literatura .....	78
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału .....	80
<b>3. Recykling złota .....</b>	<b>81</b>
3.1. Właściwości fizyczne i chemiczne złota .....	81
3.2. Związki złota .....	84
3.3. Stopy złota .....	88
3.3.1. Stopy Au-Ag-Cu .....	89
3.3.2. Stopy Au-Cu .....	91
3.3.3. Stopy Au-Ag .....	92
3.3.4. Stopy Au-Ni .....	93
3.3.5. Stopy Au-Pt .....	94
3.3.6. Stopy Au-Ag-Pd .....	94
3.3.7. Stopy Au-Cu-Ni .....	94
3.4. Złoża i zasoby złota .....	95
3.5. Identyfikacja złota .....	95
3.6. Analiza numizmatów .....	97
3.7. Odzysk złota z różnych materiałów .....	98
3.7.1. Odzysk złota z materiałów I grupy .....	98
3.7.2. Strącanie złota z roztworów .....	101
3.7.3. Strącanie złota za pomocą $\text{SO}_2$ .....	102
3.7.4. Odzysk złota ze szlamów anodowych .....	104

3.8. Odzysk złota ze złomu przedmiotów pozłacanych .....	107
3.9. Odzysk złota ze złomu laboratoryjnego .....	109
3.9.1. Złomy zielonego złota .....	110
3.9.2. Przerób złomów złota zawierających luty ołowiowe .....	110
3.9.3. Przerób złomu białego złota .....	111
3.9.4. Odzysk złota pomieszanego z tworzywami ceramicznymi .....	112
3.9.5. Przerób złomu złota zielonego połączonego z platyną .....	112
3.9.6. Przerób złomu stopów Au-Ag o małej zawartości srebra ( $\text{Ag} < 10\%$ ) .....	115
3.9.7. Przerób złomu stopu Au-Ag o dużej zawartości srebra .....	116
3.9.8. Odzysk metali szlachetnych ze stopu Au-Pt-Pd .....	116
3.10. Odzysk złota ze zużytych roztworów .....	118
3.11. Odzysk złota ze złomu elektronicznego .....	120
3.11.1. Segregacja mechaniczna złomu .....	122
3.11.2. Ługowanie złomu .....	123
3.12. Pirometalurgiczne metody przerobu złomów elektronicznych .....	127
3.13. Rafinacja złota .....	128
3.13.1. Elektrolityczna rafinacja złota .....	130
3.14. Topienie złota i jego stopów .....	130
Literatura .....	131
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału .....	132
<b>4. Recykling platynowców .....</b>	<b>136</b>
4.1. Właściwości fizyczne platynowców .....	136
4.2. Właściwości chemiczne platynowców .....	137
4.2.1. Związki platynowców .....	139
4.3. Złoża i zasoby platynowców .....	140
4.3.1. Przerób rud platynowców .....	143
4.4. Stopy platynowców .....	146
4.5. Właściwości i zastosowanie platyny .....	146
4.6. Roztwarzanie platyny .....	147
4.6.1. Roztwarzanie platyny w wodzie królewskiej .....	147
4.6.2. Rozpuszczanie platyny w kwasie solnym w obecności chloru lub innego chlorowca .....	149
4.6.3. Roztwarzanie platyny w roztworach jodu w obecności tlenu .....	150
4.7. Baza surowcowa dla recyklingu platyny .....	155
4.7.1. Materiały metaliczne .....	156
4.7.2. Materiały niemetaliczne .....	157
4.7.3. Przerób roztworu zawierającego złoto, srebro i platynowce .....	158
4.7.4. Strącanie srebra .....	160
4.7.5. Strącanie złota .....	161

4.7.6. Przerób roztworów zawierających platynę i pallad .....	162
4.7.7. Przerób roztworów zawierających platynę i rod .....	163
4.7.8. Otrzymywanie platyny metalicznej .....	163
4.7.9. Topienie platyny .....	164
<b>4.8. Odzysk platyny i palladu ze złomowanych katalizatorów .....</b>	<b>165</b>
4.8.1. Przetop wypełnienia katalizatorów samochodowych w piecu łukowym .....	166
4.8.2. Wyniki badań przemysłowych .....	168
4.8.3. Odzysk platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych nowej generacji .....	170
4.8.4. Porównanie katalizatorów samochodowych .....	171
4.8.5. Opis procesu odzysku platynowców ze zużytych katalizatorów MSC .....	172
<b>4.9. Separacja platynowców .....</b>	<b>173</b>
4.9.1. Separacja rodu .....	176
4.9.2. Separacja irydu i rutenu .....	179
<b>4.10. Rafinacja platynowców .....</b>	<b>181</b>
4.10.1. Rafinacja platyny .....	181
4.10.2. Rafinacja palladu .....	182
4.10.3. Rafinacja rodu .....	186
4.10.4. Rafinacja irydu .....	188
<b>4.11. Odzysk i rafinacja rutenu .....</b>	<b>190</b>
<b>4.12. Odzysk i rafinacja osmu .....</b>	<b>191</b>
<b>4.13. Zagospodarowanie zawrotów .....</b>	<b>192</b>
<b>4.14. Materiały konstrukcyjne przeznaczone do urządzeń stosowanych podczas odzysku platynowców .....</b>	<b>192</b>
Literatura .....	193
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału .....	194
<b>5. Recykling miedzi .....</b>	<b>197</b>
5.1. Właściwości miedzi .....	197
5.2. Wykorzystanie złomów miedzi oraz jej stopów w procesach recyklingu .....	198
5.3. Segregacja złomu miedzi, jej stopów oraz innych materiałów miedziońskich .....	201
5.4. Przerób wysokogatunkowych złomów miedzi oraz stopów .....	201
5.5. Analiza chemiczna złomów .....	204
5.6. Recykling miedzi w Europie .....	204
5.7. Recykling miedzi w Japonii .....	207
5.8. Recykling miedzi w USA .....	208
5.9. Rynek złomu miedzi .....	210
5.10. Złom samochodowy .....	210

5.11. Przerób złomu elektronicznego .....	213
5.12. Przerób złomów niskomiedziowych i odpadów w piecu szybowym .....	214
5.13. Maksymalizacja odzysku miedzi z żużli .....	217
5.14. Konwertorowanie miedzi czarnej .....	217
5.15. Zachowanie się domieszek miedzi .....	221
5.16. Zastosowanie konwertora Kaldo do przerobu złomu miedziowego.....	224
5.17. Recykling złomu w hutach miedzi .....	226
5.18. Perspektywiczne źródła miedzi do odzysku .....	227
5.19. Odzysk miedzi z pyłów .....	230
5.20. Minimalizacja ilości pyłów .....	231
5.21. Ługowanie pyłów kwasem siarkowym .....	232
5.22. Odzysk metali z roztworów .....	236
5.23. Rafinacja miedzi w piecu anodowym .....	237
5.24. Podstawy procesu ognistej rafinacji miedzi .....	238
5.25. Właściwości termodynamiczne układu Cu-O .....	239
5.26. Współczynnik aktywności miedzi w układzie Cu-O .....	244
5.27. Optymalizacja procesu rafinacji ognistej miedzi .....	244
5.28. Elektrorafinacja miedzi .....	251
5.29. Zasada rafinacji elektrolitycznej miedzi .....	251
5.30. Zachowanie się zanieczyszczeń miedzi w procesie elektrorafinacji .....	255
5.31. Zjawisko pasywacji anodowej .....	258
5.32. Wpływ gęstości prądu na pasywację anod .....	259
5.33. Wpływ stężenia zanieczyszczeń elektrolitu na czas pojawienia się pasywacji anod .....	260
5.34. Eliminacja zjawiska pasywacji .....	261
5.35. Rafinacja przemysłowa .....	262
5.35.1. Katody .....	262
5.35.2. Elektrolit .....	262
5.36. Elektrolizery i połączenia elektryczne .....	263
5.37. Przebieg przemysłowego cyklu elektrorafinacji miedzi .....	264
5.38. Jakość miedzi katodowej .....	264
5.39. Oczyszczanie elektrolitu .....	265
5.40. Mechanizmy działania substancji aktywnych .....	266
5.41. Temperatura elektrolitu .....	267
5.42. Optymalizacja parametrów, które charakteryzują prąd przepływający przez elektrolizery .....	267
5.43. Wydajność prądowa .....	268
5.44. Postęp w elektrorafinacji miedzi .....	269
5.45. Spadek napięcia pomiędzy katodą i anodą .....	270
Literatura .....	271
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału .....	274

<b>6. Recykling aluminium .....</b>	<b>281</b>
6.1. Właściwości aluminium .....	281
6.2. Produkcja aluminium .....	282
6.3. Sortowanie złomów aluminium i jego stopów .....	283
6.4. Separacja złomu aluminiowego za pomocą ciężkich cieczy .....	284
6.5. Segregacja złomów aluminium i jego stopów oparta na wykorzystaniu prądów wirowych .....	285
6.6. Segregacja złomu aluminiowego oparta na wykorzystaniu zjawiska elektromagnetyzmu .....	290
6.7. Segregacja złomu aluminiowego w polu elektrostatycznym .....	291
6.8. Segregacja złomu aluminiowego oparta na różnicowaniu jego kolorów .....	292
6.9. Segregacja złomu aluminiowego oparta na analizie kształtu .....	293
6.10. Segregacja złomu z zastosowaniem techniki laserowej .....	293
6.11. Układ laser–czujnik .....	295
6.12. Układ sortujący .....	296
6.13. Technologie usuwania farb i powłok z aluminium .....	297
6.14. Technologia usuwania pokryć organicznych w warstwie fluidalnej .....	298
6.15. Ochrona środowiska .....	300
6.16. Usuwanie farb i lakierów w piecu obrotowym.....	301
6.17. Usuwanie farb i lakierów na taśmie .....	301
6.18. Metody chemiczne usuwania farb i lakierów ze złomu aluminiowego .....	302
6.19. Topienie złomu aluminiowego .....	303
6.20. Rafinacja aluminium .....	306
6.21. Usuwanie niektórych metali z aluminium za pomocą chloru .....	307
6.22. Kinetyka usuwania magnezu z aluminium .....	310
6.23. Usuwanie domieszek z aluminium charakteryzujących się dużą prężnością par .....	314
6.24. Usuwanie żelaza z ciekłego aluminium .....	323
6.25. Rafinacja aluminium w próżni .....	324
6.26. Rafinacja ciekłego aluminium za pomocą pola magnetycznego .....	325
6.27. Rafinacja elektrolityczna aluminium .....	325
6.28. Rafinacja aluminium przez formowanie i separację związków metalicznych .....	326
6.29. Usuwanie Pb z aluminium .....	330
6.30. Zastosowanie stałych wymieniaczy jonowych w procesach rafinacji aluminium .....	330
6.31. Problemy związane z topieniem złomów aluminiowych .....	336
Literatura .....	341
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału .....	344

<b>7. Recykling ołowi</b> .....	349
7.1. Produkcja i zastosowanie ołowi .....	349
7.2. Pirometalurgiczny przerób złomu akumulatorowego .....	351
7.2.1. Usprawnienia procesu .....	355
7.2.2. Wprowadzenie palników olejowych zasilanych powietrzem wzbogaconym w tlen .....	355
7.2.3. Suszenie wsadu przed załadunkiem do pieca .....	356
7.2.4. Szybki załadunek pieca .....	356
7.3. Zastosowanie pieca Kaldo do produkcji ołowi z materiałów odpadowych .....	357
7.4. Fumingowanie żużli ołowiowo-cynkowych .....	359
7.5. Metody usuwania siarki z pasty akumulatorowej .....	361
7.5.1. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem węglanu amonu .....	362
7.5.2. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem węglanu sodu .....	362
7.5.3. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem wodorotlenku sodu .....	363
7.5.4. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem octanu amonu .....	363
7.6. Technologia CX-EWS do odzysku ołowi ze zużytych akumulatorów .....	365
7.7. Metoda Placid .....	369
7.8. Proces RSR .....	373
7.9. Proces opracowany przez Bureau of Mines .....	374
7.10. Proces Engitec .....	374
7.11. Kierunki rozwoju przemysłu wytwarzającego akumulatory .....	375
7.12. Odzysk ołowi z pyłów, szlamów i żużli w HM „Głogów” .....	376
7.13. Rafinacja ołowi otrzymanego z surowców wtórnych .....	378
7.13.1. Usuwanie miedzi z ołowi .....	379
7.13.2. Usuwanie miedzi z ołowi za pomocą siarki .....	384
7.13.3. Usuwanie z ołowi As, Sb, Sn (zmiękczanie ołowi) – proces Harrisa .....	386
7.13.4. Usuwanie srebra z ołowi – proces Parkesa .....	388
7.13.5. Usuwanie cynku z ołowi .....	389
7.13.6. Usuwanie z ołowi bizmutu – proces Krolla–Bettertona .....	390
7.13.7. Końcowy etap rafinacji ołowi .....	391
Literatura .....	391
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału .....	392
<b>8. Recykling cynku</b> .....	396
8.1. Właściwości cynku .....	396
8.2. Baza surowcowa do odzysku cynku .....	397

<b>8.3. Odzysk cynku z materiałów cynkonośnych</b>	
metodami pirometalurgicznymi .....	399
8.3.1. Odzysk cynku w procesie przewałowym (proces Waelza) .....	400
8.3.2. Modyfikacje procesu przewałowego .....	401
8.3.3. Odzysk cynku za pomocą technologii CONTOP .....	404
8.3.4. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach retortowych .....	408
8.3.5. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach muflowych .....	409
8.3.6. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach typu Larvik .....	410
8.3.7. Odzysk cynku z materiałów cynkonośnych w piecach ISP .....	410
8.3.8. Kondensacja par cynku na rozbryzgiwanym ołowiu .....	413
<b>8.4. Nowe procesy do odzysku cynku z materiałów odpadowych</b> .....	415
8.4.1. Proces ENVIROPLAS .....	415
8.4.2. Wyniki badań pilotażowych nad przerobem pyłów cynkonośnych z pieców łukowych za pomocą technologii ENVIROPLAS .....	418
8.4.3. Proces Ausmelt .....	419
8.4.4. Proces IBDR-ZIPP .....	420
8.4.5. Proces Kawasaki .....	421
<b>8.5. Modelowanie procesu fumingowania żużli zawierających cynk</b> .....	422
<b>8.6. Rafinacja cynku</b> .....	424
<b>8.7. Hydrometalurgiczne metody odzysku cynku</b> .....	429
8.7.1. Ługowanie odpadów cynkonośnych za pomocą kwasu siarkowego .....	430
8.7.2. Ługowanie odpadów cynkonośnych za pomocą kwasu solnego lub ich chlorowanie .....	432
<b>Literatura</b> .....	439
<b>Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału</b> .....	441
<b>9. Recykling cyny</b> .....	444
9.1. Właściwości fizykochemiczne cyny .....	444
9.2. Baza surowcowa do recyklingu cyny .....	445
9.3. Mechanizm rozpuszczania się cyny w roztworach alkalicznych .....	447
9.4. Odzysk cyny w procesie ługowania i elektrolizy .....	449
9.5. Anodowe roztwarzanie cyny z powierzchni blach stalowych pokrytych cyną .....	451
9.6. Odzysk cyny za pomocą chlorowania .....	455
9.7. Odzysk cyny w krótkich piecach obrotowych (KPO) .....	459
9.8. Fumingowanie żużli cynowych .....	462
9.9. Warunki przechodzenia cyny do pyłów .....	464
9.10. Przerób szlamów cynowo-ołowiowych .....	466
9.11. Odzysk cyny ze zgarów ołowiowych .....	467
9.12. Rafinacja cyny .....	468
9.12.1. Usuwanie żelaza z cyny .....	468

9.12.2. Usuwanie miedzi z cyny .....	469
9.12.3. Usuwanie arsenu z cyny .....	470
9.12.4. Usuwanie bizmutu z cyny .....	470
9.13. Elektrorafinacja cyny .....	471
Literatura .....	472
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału .....	473
<b>10. Odzysk innych metali (Ni, Co, Mo, W, V, La, Nd, Dy, Sm, Cd, Hg) .....</b>	<b>475</b>
10.1. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów stosowanych w przemyśle chemicznym .....	475
10.1.1. Otrzymywanie MoO <sub>3</sub> wysokiej czystości .....	481
10.1.2. Przerób zużytych katalizatorów za pomocą technologii opracowanej przez Gulf Chemical and Metallurgical Corporation .....	482
10.1.3. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów za pomocą technologii firmy Taiyo Koko .....	484
10.1.4. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów za pomocą chlorowania .....	485
10.1.5. Odzysk wolframu i wanadu ze złomu stopów wolframu .....	487
10.1.6. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów za pomocą technologii firmy INMETKO .....	489
10.1.6.1. Kryteria akceptacji materiałów do przerobu .....	492
10.1.6.2. Przewóz zużytych katalizatorów .....	492
10.1.7. Zastosowanie wtryskiwania sproszkowanych katalizatorów do kamienia miedziowego .....	493
10.2. Odzysk metali ze zużytych baterii .....	496
10.2.1. Odzysk Ni i Cd z akumulatorów i baterii Ni-Cd .....	497
10.2.2. Odzysk metali ze zużytych baterii wielokrotnego użycia typu Ni-MH .....	500
10.2.2.1. Konstrukcja baterii Ni-MH .....	501
10.2.2.2. Obróbka mechaniczna zużytych baterii Ni-MH .....	502
10.2.2.3. Procesy hydrometalurgiczne wykorzystywane do przerobu zużytych baterii .....	504
10.2.2.4. Separacja metali ziem rzadkich (RE) .....	504
10.2.2.5. Separacja innych domieszek .....	504
10.2.2.6. Elektrolityczne wydzielanie Ni i Co .....	505
10.2.3. Odzysk metali z zużytych baterii typu AB <sub>2</sub> .....	506
10.2.3.1. Próby lugowania .....	507
10.2.3.2. Ekstrakcja metali z roztworu .....	507
10.2.4. Technologia firmy Batrec .....	508
10.2.5. Zastosowanie technologii Ausmelt do przerobu zużytych baterii Ni-Cd .....	511
10.2.5.1. Ekonomiczne uwarunkowania procesu .....	513

10.3. Odzysk metali ziem rzadkich .....	514
10.3.1. Odzysk neodymu ze złomu magnesów typu $Fe_{14}Nd_2B$ metodą chlorowania .....	514
10.3.2. Metoda rozdziela metali ziem rzadkich .....	516
10.3.3. Odzysk neodymu za pomocą ekstrakcji ciekłym magnezem .....	517
10.4. Proces DMEC – metoda odzysku i rafinacji metali .....	520
10.4.1. Prototyp komercyjnego elektrolizera .....	522
10.4.2. Recykling nadstopów .....	524
10.4.3. Rafinacja kobaltu .....	526
10.5. Recykling rtęci .....	527
10.5.1. Materiały zawierające rtęć .....	527
10.5.2. Przygotowanie materiału do odzysku rtęci .....	527
10.5.3. Wyposażenie retorty .....	527
10.5.4. Odpady powstające podczas procesu .....	529
10.5.5. Odzysk rtęci za pomocą pieca z warstwą fluidalną .....	530
10.5.6. Opis technologii .....	530
10.5.7. Formowanie wsadu .....	531
10.5.8. Desorpcja rtęci .....	531
10.5.9. Odpylanie i schładzanie gazu procesowego .....	532
10.5.10. Oczyszczanie wody .....	532
10.5.11. Zasady obróbki termicznej odpadów zawierających rtęć .....	532
Literatura .....	534
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału .....	536