

**Kritikus elemek kinyerhetőségének kísérleti vizsgálata
NyÁK lapokból kémiai szolubilizálással, különböző
oldószerek alkalmazásával**

**Experimental study of the possibility to recover critical
elements from PCB using solubilization by applying
various chemical solvents**

Készítette: Rác Gergő

FG7Z8V

Környezetmérnöki szak, MF10KT

2014. 10. 27.

Konzulensek:

Dr. Bokányi Ljudmilla

egyetemi docens, intézeti tanszékvezető

Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

dr. Mádainé Üveges Valéria

tanársegéd

Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

Témagondozó Intézet: Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai
Intézet

Tartalom

1. Bevezetés	1
2. CriticEl.....	3
2.1. A projektről	3
2.2. Kritikus elemek	4
3. NyÁK kísérleti vizsgálatának elméleti háttere.....	8
3.1. Mi a NyÁK?	8
3.2. A cél-elemek.....	8
3.2.1. Gallium.....	9
3.2.2 Magnézium.....	9
3.2.3. Palládium	9
3.2.4. Platina	10
3.2.5. Antimon.....	10
3.2.6. Tantál	11
3.3. Használt oldószerek általános jellemzése	11
3.4. A hulladék NyÁK lap feldolgozásának néhány módszere irodalom alapján	13
4. A NyÁK lapok kísérleti vizsgálatának leírása, eredményei és értelmezésük	16
4.1. A kiindulási minták és eredetük	16
4.2. A vizsgálat menete	18
4.3. Vizuális észlelések a mérés közben	20
4.4. Kiindulási minták fémtartalma:	20
4.4.1. A célelemek	20
4.4.2. Egyéb fémek.....	21

<u>4.5. H₂SO₄ –val történő 50°C-os mérés eredményei:</u>	<u>22</u>
<u>4.6. H₂SO₄+H₂O₂-dal történő 25°C-os mérés eredményei:</u>	<u>23</u>
<u>4.7. H₂SO₄+H₂O₂-dal történő 50°C-os mérés eredményei:</u>	<u>24</u>
<u>4.7.1. Tokozott minta.....</u>	<u>25</u>
<u>4.7.2. Tok nélküli minta</u>	<u>26</u>
<u>4.8. HCl –val történő 25°C-os mérés eredményei:</u>	<u>28</u>
<u>4.9. H₂SO₄+HNO₃ –val történő 25°C-os mérés eredményei:</u>	<u>29</u>
<u>4.9.1. Tokozott minta.....</u>	<u>30</u>
<u>4.9.2. Tok nélküli minta</u>	<u>31</u>
<u>4.10. A kísérleti vizsgálat során alkalmazott oldószerek célelem kihozatalának összehasonlítása</u>	<u>33</u>
<u>4.11. Néhány jelentősebb fém kihozatal eredményei</u>	<u>35</u>
<u>4.12. Eredmények összehasonlítása korábbi vizsgálatok eredményeivel</u>	<u>36</u>
<u>4.13. Javaslat további vizsgálatok elvégzésére</u>	<u>37</u>
<u>Összefoglalás.....</u>	<u>38</u>
<u>Köszönetnyilvánítást</u>	<u>40</u>
<u>Felhasznált irodalom.....</u>	<u>41</u>
<u>Melléklet</u>	<u>43</u>

1. Bevezetés

Korunk fejlődő és fejlett országaiban meglehetősen sokat hallunk az energiahordozók termelésének, pótlásának problémájáról. Hasonlóképp nem ismeretlenek a nemesfémek, illetve nagy mennyiségben használt más anyagok másodnyersanyagként való visszanyeréséért tett erőfeszítések. Az elmúlt években gőzerővel folytak a kutatások hazánkban is, hogyan nyerjünk vissza gazdaságosan és hatékonyan a hulladékból vasat, rezet, alumíniumot, aranyt, ezüstöt és sok egyéb anyagot. Ez környezeti szempontból jelentős, hiszen csökken a lerakandó hulladék mennyisége, ártalma, és a primer forrásból származó nyersanyagok termelése során fellépő környezeti ártalmak is minimalizálhatók. Persze gazdasági indokok is állnak a visszanyerés mellett, hiszen a szekunder forrásból való visszanyerés költsége többnyire töredéke a primer nyersanyagok előállításának.

Más elemek visszanyeréséről, pótlásáról azonban keveset hallunk a médiából ám ez nem jelenti azt, hogy nem lennének fontosak a hétköznapi életünk szempontjából. Az Európai Unió 14 kritikus nyersanyagcsoportot nevezett meg, melynek tetemes hányada importforrásból származik, és amelyeknek beszerzése időközben nehézkessé vált. Ezek a nyersanyagok elengedhetetlenek a társadalom szempontjából, mivel minden modern elektronikai eszközben megtalálhatók, hiányuk súlyos válsághoz vezetne. Így az Unióban kutatások folynak, hogy primer vagy szekunder forrásból elő tudják termelni a szükséges mennyiséget, így függetlenedni az Európán kívüli, esetenként instabil politikai és gazdasági hátterű országok szeszélyeitől.

Miként az EU-ban már történtek komoly előrelépések, hazánkban is folynak kutatások a kritikus nyersanyagok bányászata, vagy hulladékból való visszanyerésének irányába. A Miskolci Egyetem CriticEl projektje (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV -2012-0005) egy azok közül a kutatási projektek közül, melyeknek célja, hogy felzárkóztassák hazánkat a kritikus nyersanyagok termeléséről, visszanyeréséről való ismeretek terén az európai szintre, valamint, hogy lokalizálja hazánkban a bányászható telepeket a primer, hozzon létre új technológiákat a szekunder forrásokból való kinyerések lehetőségére.

A szekunder források alatt főként elektronikai hulladékok értendők, mivel ez a kritikus elemek fő felhasználási területe. A Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetben folyó feltárhatósági és kinyerhetőségi vizsgálatokhoz felhasználtak például plazmakijelzőket, akkumulátorokat és NyÁK lapokat. Az alkalmazott eljárások típusa is változatos, fizikai, kémiai és biológiai módszereket egyaránt alkalmaztak.

A nyár folyamán én is részt vettem a projektben, ahol a NyÁK lapokban megtalálható kritikus elemek kémiai szolubilizálással (kioldással) való visszanyerhetőségének lehetőségét kutattam, alapul véve a hazai más fémekre irányuló kioldási eljárásokat, kutatásokat, illetve a külföldi publikációkban a már kritikus nyersanyagok terén elért eredményeket. Ebben a dolgozatban az elméleti ismertetés után bemutatom az általam végzett vizsgálatot, ismertetem a mérés eredményeit és az ebből levont következtetéseket.

2. CriticEl

2.1. A projektről

A CriticEl Projekt az Új Széchenyi Terv keretében nemzetközi együttműködésben megvalósuló alapkutatás, mely a kritikus nyersanyagok hazai gazdaságfejlesztő potenciáljára irányul. A Miskolci Egyetem célja e projekttel, hogy hozzájáruljon Magyarország és a régió gazdasági illetve társadalmi modernizálásához, valamint a high-tech és zöld-technológiai ipar motiválása az itteni letelepedéshez [3].

A nemesfémek és az energiahordozók, mint olaj, földgáz és szén, fontossága folyamatosan a köztudatban van, míg azonban az érces és egyéb nyersanyagok sokszor a háttérbe szorulnak. A legtöbben tisztában vannak az ismertebb elemek, réz, vas, alumínium, jelentőségével, azonban kevesen tudják, hogy más elemek is alapvető fontossággal bírnak a modern technológiában, ezáltal a mindennapi életünkben. Ilyenek a gépjárművekben, okostelefonokban, számítógépekben, képernyőkben, TV-kben fellelhető "high-tech" elemek, mint az antimon, kobalt, gallium, tantál, palládium és még sorolhatnánk [3].

Az Európai Unió 14 stratégiailag kritikus nyersanyagcsoportot nevezett meg, amelyeknek biztosítása nehézkes, viszont nélkülözhetetlen. Ezen anyagok előfordulása az Unió területén elsődleges nyersanyagként nem, vagy csak igen minimális mennyiségben ismeretes, ugyanakkor az ipar piaci igénye folyamatosan növekszik irántuk. Mivel az ország ezen anyagokra vonatkozó ismeretei elavultak, kívánatos az ezen elemek kinyerésére irányuló kutatások megkezdése [3].

Ennek érdekében a projekt két alapkutatási programban kerül kidolgozásra:

1. alapkutatási program: A kritikus elemek primer nyersanyagforrásból történő előállításának hazai lehetőségeinek feltárása.

2. alapkutatási program: A kritikus elemek szekunder nyersanyagforrásból történő előállításának hazai lehetőségeinek feltárása.

Az 1. alapkutatási program keretében megemlítenéd, hogy az 1920 és 1980 között lefolytatott jelentős földtani kutatási programok közül csak néhány foglalkozott kimondottan az ide tartozó elemekkel, de a legtöbb esetben születtek olyan adatok, amelyek jelezhetik a keresett elemek dúsulását [3].

Nem elhanyagolható hát ennek a programnak a jelentősége, jelen dolgozatban azonban bővebben ezzel nem foglalkozunk.

A 2. alapkutatási program során egyes hulladékok szekunder nyersanyagforrásként való hasznosíthatóságának vizsgálata folyt. Ilyenek például a katalizátorok, akkumulátorok, elektronikai hulladékok, ipari szennyvizek, bányászati meddők, szén és hulladékégetési salakok, pernyék stb. Sajnálatos módon minden nyersanyag esetén megjelenik egy korlátozott visszanyerési arány, emellett a másodnyersanyagból való visszaforgatás mértékét az adott elem piaci ára is megszabja, ami erősen függ a felhasználásuk és fellelhetőségük mértékétől, illetve a recycling technológiák hatékonyságának, bonyolultságának és költségének arányától. Ezen alapkutatásnak részét kell, hogy képezzék az elemek forrásait azonosító, és a visszanyerésre alkalmazott technológiák hatásfokának növelésére irányuló hosszú távú stratégiák [3].

A 2. alapkutatási program 8 modulból áll, melyek a következők:

- **G modul:** Kritikus nyersanyagokra vonatkozó hazai adatbázis létrehozása szekunder forrásokra alapozva
- **H modul:** Másodlagos nyersanyagforrásból történő mintavételi és elemzési modul
- **I modul:** Mechanikai eljárástechnikai módszerek primer és szekunder forrásból származó kritikus elemet tartalmazó nyersanyagok előzetes feldolgozásához
- **J modul:** Reakciótechnika
- **K modul:** Maradékanyagok hasznosítása, beágyazási eljárások
- **L modul:** Recycling-barát terméktervezés és gyártástechnológia
- **M modul:** Hulladéklogisztika
- **N modul:** Gazdasági értékelés

2.2. Kritikus elemek

Az Európai Unió által kritikusként megnevezett 14 nyersanyag: antimon (Sb), berillium (Be), kobalt (Co), fluór (F), gallium (Ga), germánium (Ge), grafit (C), indium (In), magnézium (Mg), nióbium (Nb), platina csoport elemei [platina (Pt), palládium (Pd), irídium (Ir), ródium (Rh), ruténium (Ru), ozmium (Os)], ritkaföldfémek [ittrium (Y), szkandium (Sc), lantanoidák (58-71)], tantál (Ta), volfrám (W) [2].

Antimon:

Jelenleg az Unió elsődleges forrása Kína. Az érkező anyagnak sem a mennyisége, sem a minősége nem garantált és sajnálatosan helyettesítője sincs. Fő felhasználása égésgátló anyagként történik, ebből kifolyólag visszanyerési aránya alacsony [2].

Berillium:

Fő források az USA és Kína. Jelenlegi visszanyerési aránya alacsony, helyettesíthetősége vagy nem lehetséges, vagy gazdaságtalan. Felhasználása ötvözőként történik az ötvözetek keménységének és kopásállóságának növelése érdekében [2].

Kobalt:

A világ készletének jelentős része a Kongói Demokratikus Köztársaság területéről származik. Felhasználási területei:

- Szárító közeg
- Színezék
- Ötvöző anyag
- Li-ion akkumulátorok elektródája

Helyettesítése korlátozottan lehetséges [2].

Fluor:

Az Európai Unió fogyasztásának egynegyedét képes a helyi termelésből fedezni, a maradék Kínából kerül importálásra. Felhasználási területe viszonylag szélesnek mondható. Használják fertőtlenítőszerként, a polimer-iparban tapadásgátló bevonatok létrehozásához, a nanotechnológiában maratásra fluorplazmaként, valamint a gyógyszeriparban is. Újrahasznosítási aránya az EU-ban 1% alatt van, helyettesíthetősége korlátozott [2].

Gallium:

A termelés legnagyobb részét Kína végzi, de az EU-n belül Magyarországon és Szlovákiában is zajlik kis mértékben. Főként nagyfrekvenciás tranzisztorok és napelemek gyártásához, ezen kívül néha higany helyettesítőjeként vagy ötvözőként használják. Újrahasznosítása jelenleg nem megoldott, helyettesítése csak egyes felhasználási formák során lehetséges [2].

Germánium:

Termelés nincs az EU-n belül. Az importált ércekből finomított germánium exportálásra kerül, ez azonban erősen függ Kínától. Homeopátiában, nukleáris gyógyászatban használják, valamint az integrált áramkörök egyik alapanyaga. Körülbelül 30%-a kerül újrahasznosításra [2].

Grafit:

Az EU erősen importfüggő, főként Kínából történik behozatal. Felhasználási területét tekintve, kenőanyagként, festékanyagként, olvasztótégelyként, elektródaként, és mint az közismert, írószerként elterjedt. Újrahasznosítása igen alacsony, mivel a piac bőségesen el van látva primer forrásból származó grafittal [2].

Indium:

Az Unió importjának több mint 4/5-e Kínából származik. Az LCD- és érintőképernyők fontos alapanyaga, ezen kívül a félvezető-technikában és korrózió elleni bevonatoknál is alkalmazzák. Visszaforgatási lehetőségei erősen korlátozottak, főként gyártási maradékanyagokból lehetséges, a helyettesítése csak néhány alkalmazási terület esetén oldható meg [2].

Magnézium:

A világ termelésének majdnem felét az EU importálja, míg Kína adja a termelés 93%-át. Kína, Oroszország és Dél-Afrika is korlátozásokat írtak elő a magnéziummal való kereskedelemre. Kis sűrűségű, nagy szilárdágú ötvözetek, nehezen redukálható fémek előállítására, valamint szerves szintéziseknél használják főként. Újrahasznosítási lehetősége jelenleg nehezen megoldható, korlátozott [2].

Nióbium:

Termelése főként Brazíliában (92%) és Kanadában (7%) történik, az EU-ban jelenleg egyáltalán nincs. Különleges acélok készítésére és nióbium mágnesekhez használják. Jelenleg a teljes felhasznált mennyiség 20%-a újrahasznosításból származik. Helyettesítése megoldható, de magasabb költségeket és kisebb teljesítményt eredményez [2].

Platina csoport:

Legjelentősebb termelői Dél-Afrika és Oroszország, melyek a teljes termelés 60, illetve 30%-át adják. A Európai Unióban jelenleg nem folyik termelés. A csoport egyes tagjait katalizátorokban, az elektronikai iparban használják, illetve ékszerként is feltűnik. Újrahasznosítás tekintetében katalizátorokból jóval 50, elektronikus szerkezetekből 10% alatt van. Nehezíti a helyzetet, hogy egyes felhasználási módokban disszipatív hatások (elektromos energia hővé alakulása) érik. A csoport elemei egymást helyettesíthetik ugyan, de mivel a platina és a palládium termelése közel azonos, ez nem szükséges [2].

Ritkaföldfémek:

Szintén nincs termelés az EU-n belül. 2009-ben Kína volt a világ termelésének szinte egyeduralkodója (97%), azonban kvótát és korlátozást vezetett be a ritkaföldfémek exportjára. Más országokban tervben van ugyan új bányák nyitása, de az időn kívül a kitermeléssel kapcsolatos speciális problémák is gondolt jelentenek. Helyettesítésük megoldható ugyan, de teljesítményvesztéssel jár [2].

Tantál:

Fő termelője a Kongói Demokratikus Köztársaság. Kémiai eszközök, elektródák, kondenzátorok készítéséhez használják. Újrahasznosításuk korlátozott, helyettesítésük nehézkes és teljesítményvesztéssel jár [2].

Volfram:

Kína a legnagyobb termelője és legnagyobb készlet tulajdonosa. Ez folyamatosan jelentős ár- és minőségváltozás veszélyét hordozza magával. Legfőbb felhasználása a nemesacél ötvözetek (vídia) gyártásában van, de jelentős a szerepe még a harcászati és az izzólámpagyártásban is. Az autóiparban, az űrtechnológiában és a gyógyászati technológiák terén számos volframra épülő fejlesztés zajlik, így az Európai Unióba történő nyersanyagimport megszűnése számos kulcsiparág megszűnésével járna. Helyettesíthetősége korlátozott, az alternatív anyagok, technológiák drágábbak, nagyobb környezeti problémát és kisebb teljesítményt jelentenek [2].

3. NyÁK kísérleti vizsgálatának elméleti háttere

Ha komponenseket szeretnénk kinyerni a hulladékból, általában először fizikai és termikus eljárásokat alkalmazunk, azonban valamikor ez az anyag összetettsége, vagy a célelem fizikai, kémiai tulajdonságai miatt nem lehetséges. Ebben az esetben rendelkezésünkre állnak kémiai és biológiai módszerek, melyek az elemek kinyerésének lehetőségét nagyban megnövelik, de jóval drágábbak és bonyolultabbak a fizikai eljárásoknál. Eme fejezetben azt taglalom, hogy pontosan mik is azok a NyÁK lapok, mely elemeket szeretnénk belőlük kinyerni, milyen oldószereket használunk, valamint ismertetek néhány eddigi módszert a NyÁK lapok vizsgálatára.

3.1. Mi a NyÁK?

A NyÁK, azaz Nyomtatott Áramköri Kártya (angolul PCB, azaz Printed Circuit Board), olyan lemez, amely egyszerre tárolja az alkatrészeket és kapcsolatot is létesít közöttük. A különálló kábeleket váltotta fel. Műanyag, kerámia vagy üvegszállal erősített epoxigyanta lapra vezetősávokba rendezett rézréteget erősítettek, mely a rászerezett alkatrészekkel/egységekkel együtt elektromos áramkört alkotott. Külön álló alkatrésznek tekinthető, melynek feladata az egységek együttmozgathatóságának és folyamatos összeköttetésének biztosítása. Előnye, hogy erős felépítésű, olcsó és megbízható. Sorozatban vagy egyedileg is előállítható, 1-48 rétegű is lehet.

A kész áramkör a benne található nehézfémek és epoxigyanta miatt veszélyes hulladéknak tekinthető, nemesfémtartalma miatt újrahasznosítandó [1].

3.2. A cél-elemek

Az előzőekben felsoroltam az Európai Unió által kritikusnak minősített nyersanyagokat és röviden ismertettem fellelhetőségüket és felhasználásukat. Az általam végzett vizsgálat keretein belül, ezek közül 6 elem található a NyÁK-ban, amelyek a gallium, a magnézium, a palládium, a platina, az antimon és a tantál. A következőekben ezen elemek bővebb ismertetése következik.

3.2.1. Gallium

Vegyjele: Ga

Rendszáma: 31

Relatív atomtömege: 69,72

Sűrűsége: 5,9 kg/dm³

A gallium a periódusos rendszer III. főcsoportjának 4. periódusában található, az úgynevezett alumínium csoport tagja. Kémiai tulajdonsági nagyban hasonlítanak a csoport másik két tagjára, az indiumra és a talliumra. Külső elektronhéjának szerkezete: $s^2p^6d^{10}$, úgynevezett nemesfémhéj. Vegyületeiben többnyire +3-as oxidációs számmal fordul elő. A természetben önállóan nem, vagy csak ritkán fordul elő, általában az alumíniummal együtt, a bauxitban is található [5].

A bauxit gallium-tartalma általában túl alacsony, hogy kizárólag ezért dolgozzák fel, így többnyire az alumíniumgyártáshoz köthetően folyik az előállítása. NyÁK lapok gyártásakor GaAs formában használják [4].

3.2.2 Magnézium

Vegyjele: Mg

Rendszáma: 12

Relatív atomtömege: 24,312

Sűrűsége: 1,74 kg/dm³

A II. főcsoport 3. periódusának elemeként az alkáliföldfémek csoportjának tagja. Reakcióképessége meglehetősen nagy, oxidációs száma a vegyületekben mindig +2. Friss vágási felülete fehér, csillogó, de gyorsan oxidálódik. Oxigénben illetve levegőn könnyen elégethető, vakító fehér lánggal ég. A leggyakoribb elemek közé tartozik, az élő szervezetekben fontos szerepe van. A legfontosabb ásványa, közete a magnezit és a dolomit [5].

3.2.3. Palládium

Vegyjele: Pd

Rendszáma: 46

Relatív atomtömege: 106,4

Sűrűsége: 12,02 kg/dm³

A palládium a platinafémek csoportjába tartozik. A VIII. mellékcsoport 5. periódusának eleme. Lágy, hengerelhető és jól nyújtható. Magas olvadásponttal és jó vezetőképességgel rendelkezik. Kémiaiilag a legellenállóbb átmeneti fémek közé sorolható, standardpotenciálja pozitív, nem fejleszt hidrogént savakból, egyedül salétromsavban oldódik. Nagy mennyiségű hidrogént képes elnyelni. Oxidációs száma +2 és +4, főleg komplex vegyületet képez. Elemi állapotban nem fordul elő a természetben, vegyületei igen ritkák [5].

3.2.4. Platina

Vegyjele:Pt

Rendszáma: 78

Relatív atomtömege: 195,09

Sűrűsége: 21,45 kg/dm³

A platinafémek csoportjának névadó eleme. A VIII. mellékcsoport 6. periódusában található. Kémiai tulajdonságai nagyrészt a palládiummal megegyezők, néhány tekintetben tér el csupán. A platina a palládiummal ellentétben nem oldódik a salétromsavban sem, egyedül királyvízben. Nagy hőmérsékleten könnyen ötvöződhet a szénnel, ezáltal törékennyé válik [5].

3.2.5. Antimon

Vegyjele: Sb

Rendszáma: 51

Relatív atomtömege: 121,76

A nitrogéncsoport eleme, V. főcsoport 5. periódusában van, közvetlenül a bór-asztácium vonal alatt. Több allotrop módosulata van, de stabilis módosulatai tipikus félfémek. Külső elektronhéjának szerkezete s^2p^3 . Vízben oldhatatlan, a molekulárcsos sárgaantimon szén-diszulfidban, zsírokban és olajokban oldódik, a fémes, rétegrácsos módosulata semmilyen oldószerben nem. A fémes módosulat rideg, az áramot vezeti, azonban az ezüstnél jóval gyengébben. Félfémekre jellemző módon olvadáka lényegesen jobb vezető. Az antimon vegyületei amfoterek, vagyis közel azonos mértékűek a savas és bázikus tulajdonságaik. Oldható vegyületei mérgezőek. Elemi állapotban viszonylag ritka, főként szulfidok és oxidos ércek formájában fordul elő a természetben [5].

3.2.6. Tantál

Vegyjele: Ta

Rendszáma: 73

Relatív atomtömege: 180,948

Sűrűsége: 16,6 kg/dm³

A vanádium-csoport eleme, az V. mellékcsoport 6. periódusában található. A nehézfémek közé sorolható. Olvadáspontja nagy, meglehetősen kemény. A platinához hasonlóan igen ellenálló. Szénnel magas hőmérsékleten karbidokat képez. Vegyületeiben egyetlen stabil oxidációs száma a +5. Állandó vegyületei többnyire oxidok és más fémekkel, legfőképp alkálifémekkel, képzett tantalátok. Ez utóbbiakban oxo-anionok formájában van jelen. Meglehetősen ritka fém, többnyire nóbiummal együtt fordul elő. Szétválasztásuk meglehetősen bonyolult [5].

3.3. Használt oldószerek általános jellemzése

A vizsgálatomhoz 4 féle oldószert használtam. Kiválasztásuk szakirodalmi, és tapasztalati ismeretek alapján történt. Alábbiakban rövid ismertetem ezeket.

H₂SO₄

A kénsav színtelen, nagy sűrűségű, folyékony halmazállapotú, nem illékony anyag. Vízzel korlátlanul elegyedik, azonban ez igen erős hő fejlődéssel jár. Az egyik legerősebb nem illékony savként az összes többi savat képes sóikból felszabadítani. A hidrogénnél negatívabb standardpotenciálú fémeket híg formában is képes oldani. Mivel forró, tömény állapotban igen erős oxidálószer, így néhány, a hidrogénnél pozitívabb standardpotenciálú fém is oldódik benne ilyen állapotban. Az aranyat és a platinát nem tudja megtámadni. A kémiai ipar fontos alapanyaga [5].

A vizsgálat során 2 mol/dm³-s kénsavoldatot használtunk. A mérést elvégeztük 50°C-on.

H₂SO₄ + H₂O₂

A hidrogén-peroxid színtelen, szagtalan folyadék. Sűrűsége másfélszer nagyobb a víznél. Vízzel korlátlanul elegyedik. Molekulái polárisak, közöttük hidrogénkötések alakulnak ki. Olvadáspontja -0,89°C, forráspontja 100°C fölé esne, azonban már annak elérése előtt robbanásszerűen elbomlik a hő hatására vízre és oxigénre. Ez a bomlás nem csak melegítés hatására jöhet létre, hanem ütés, vagy behulló porszemcsék hatására is, így 30%-nál nagyobb töménység esetén már robbanásveszélyes lehet. Erős oxidálószer. Ha nála erősebb oxidálószerrel találkozunk, azzal szemben redukálószerként viselkedik [5].

Ez az oldat több, már említett szakirodalomban is fellelhető, mint jó hatásfokú oldószer, bár ahogy korábban említettem, főleg az arany és a réz volt a célfém. A kénsavnál lényegesen jobb hatásfoka vélhetően annak köszönhető, hogy a peroxid hatására fokozódik az oldószer oxidáló hatása. A vizsgálat során 2 mólos kénsavhoz adtam tömény hidrogén-peroxidot 4:1 arányban (tehát 100 cm³ kénsavhoz 25cm³ peroxidot). A mérést elvégeztük 25 és 50°C-on.

H₂SO₄ + HNO₃

A salétromsav színtelen, nagy sűrűségű, levegőn füstölgő folyadék. Vízzel korlátlanul elegyedik és 69,2 m/m%-os azeotrópos elegyet alkot vele. Nagyon erős sav, híg vizes oldatban is jól disszociál. Igen erős oxidálószer, így a hidrogénnél pozitívabb standardpotenciálú fémek közül is fel tud oldani néhányat, a folyamat közben azonban nem hidrogén, hanem NO vagy NO₂ fejlődik. Az aranyat és a platinát nem oldja. Roncsolja a szerves vegyületeket is, emiatt erősen mérgező [5].

Egy korábbi vizsgálatomban használtam ezt az oldatot réz pácolásához. A keverési arány akkor 1 dm³ vízben 200 cm³ kénsav és 50 cm³ salétromsav volt. Ehhez a feladathoz egy jóval hígabb (kb. fele töménységű) oldatot használtunk. Alkalmazásának ötletét az adta, hogy, ahogy akkor megfigyeltem, elég nagy hatásfokkal oldotta a különböző fémeket. A vizsgálatot 25°C-on végeztük el.

HCl

A sósav a hidrogén-klorid vizes oldata. Levegőn erősen párolog. Legtöményebb változata 38%-os. Kiválóan alkalmazható fémek tisztítására, pácolására. A salétromsavval keverve 3:1 arányban kapjuk a királyvizet, mely még az aranyat és a platinát is képes oldani [5].

Szintén szakirodalmi hivatkozásokból kiindulva próbáltuk meg ezt a savat is. A vizsgálat során 3 mol/dm^3 töménységű sósav oldattal dolgoztunk. A vizsgálatot 25°C -on végeztük.

3.4. A hulladék NyÁK lap feldolgozásának néhány módszere irodalom alapján

A 2002/96 EC Direktívában előírt külön kezelendő alkotók listájában külön helyen van a 10 cm^2 feletti NyÁK lap. Ezeket általában nem távolítják el azonnal manuálisan, hanem a többi alkatrésszel együtt leprítják, majd az osztályozás során kerül külön frakcióba [6].

Az elektronikai eszközök (pl notebook, számítógép, TV) különböző NyÁK lapokat tartalmaznak, melyeken számos komponens és csatlakozó egység található. A komponensek, csatlakozók, de még a forrasztanyag is nagy nemesfém tartalommal bírnak. Arany található az érintkezőkben, mikro-chipekben, ezüst a forrasztanyagban, míg palládium a kondenzátorokban. Ezt a három fémot olvasztással viszonylag könnyen és jó arányban vissza tudják nyerni [6].

A komponenseket tartalmazó NyÁK lap tantálat is tartalmaz a nemesfémek mellett. Leggyakrabban a nagy kapacitású kondenzátorok alkotója. Mivel általában a feldolgozás során elsősorban a réz, az arany, az ezüst és a palládium kinyerése, a tantál elveszlik a folyamat során, bázikus karakterének köszönhetően tantál-oxidként a salakba kerül. Ahhoz, hogy megfelelő hatékonysággal lehessen kinyerni, a kondenzátorokat el kell távolítani a lapokról, ezt azonban eddig még csak félüzemi körülmények között valósították meg [6].

A ritkaföldfémek visszanyerésében jelentős áttörést még ez idáig nem értek el, mert kis mennyiségben vannak jelen, és többnyire az acélhulladék áramba kerülnek finom szemcsék formájában. A gallium és az indium esetén szintén ez a helyzet [6].

Egy 2012-ben Xue Wang és Gabrielle Gaustad által publikált cikkben a különböző szakirodalmakban fellelhető értékek átlagolásával megadják a NyÁK lapok átlagos fémösszetételének adatait, azok szórását és variációs koefficiensét (*1. táblázat*) [13].

1. Táblázat: NyÁK lap átlagos fémösszetétele tömegszázalékban [13]

Kategóriák	Fémek	Átlagos m/m%	Szórás	Variációs koefficiens
Főfémek	Réz	18,6684	5,5709	0,2984
	Alumínium	4,13	2,0158	0,4881
	Vas	3,8103	2,5831	0,6779
	Ón	2,9220	1,2538	0,4291
Nemesfémek	Ezüst	0,1304	0,1153	0,8844
	Arany	0,0359	0,0290	0,8067
	Palládium	0,0117	0,0089	0,7588
	Platina	0,0022	0,0015	0,6870
Veszélyes fémek	Ólom	2,0441	0,8713	0,4263
	Cink	1,2213	0,7883	0,6455
	Nikkel	1,2585	1,1965	0,9507
	Antimon	0,338	0,3538	1,0467
	Mangán	0,1250	0,0212	0,1697
	Magnézium	0,1555	0,0912	0,5866
	Bizmut	0,0865	0,1181	1,3652
	Króm	0,035	0,0277	0,7923
	Kadmium	0,0216	0,0123	0,5704
	Bárium	0,02	-	-
	Arzén	0,007	-	-
	Berillium	0,0038	0,0041	1,0858
	Higany	0,0006	0,0005	0,7298
Ritka fémek	Gallium	0,0035	-	-
	Tantál	0,0172	-	-

Termikus eljárások:

NyÁK-lapok esetében általában az epoxigyanta és a forrasztóanyag eltávolítására használnak termikus eljárásokat a mechanikai szeparálás és a lúgzás előtt.

2003-ban megnézték, hogy befolyásolja-e a fémek kinyerhetőségét, ha a NyÁK lapot pirolízissel kezelik előtte. A vizsgálatot 30%-os salétromsavval végezték simán leaprított, illetve a kioldás előtt közvetlenül pirolízissel (470°C-on) kezelt lapon. Eredményként megállapítható, hogy a pirolízis után a kioldás jóval nagyobb hatásfokkal végezhető el [7].

Egy 2010-ben megjelent cikk a forrasztóanyag eltávolításának új módját mutatja be. Az eljárás előtt a nyáklapot 10-15 cm²-es darabokra törték, majd egy saját gyártású berendezés dobjába helyezték. A dob lyuggatott henger felületű, fűthető és szabályozható forgási sebességű. A dobba dízelolajba mártva fűtik fel, majd a forrasztóanyag megolvadása után forgatni kezdik. Az olvadt forrasztó a perforált felületen kijut a reaktorba, aminek az alján összegyűlik. A vizsgálat szerint a forrasztó olvadáspontja 183°C felett van, és szinte az összes forrasztóanyag kinyerhető 240°C-os olajjal [14].

Kémiai kioldás:

Ez az eljárás NyÁK lapok esetén ezidáig elsősorban a nemesfémek visszanyerésére irányult. Egyik erre vonatkozó tanulmány során első lépésben eltávolították a vasat és az alumíniumot örvényáramú és mágnesen szeparátorral, majd kioldották a forrasanyagot. Ezután a rezet oldották ki ammónium-szulfáttal, majd az aranyat, a nikkelt, palládiumot és cinket királyvízzel. A palládium vörös csapadékként kiválik. Ezt leszűrték, majd az aranyat tartalmazó oldatot hígították. Ehhez előbb toluolból és tetra-oktil-ammónium-bromiddal készített szerves oldószert adagoltak, majd a keverés során dodekan-ethiolt és nátrium-borohidrát oldatot is adagoltak hozzá. 2 óra elteltével bepárolták és etanollal keverték, majd 5 órán keresztül -20°C -on tartották. Az ezután kiváló sötétbarna csapadékot leszűrték majd alkohollal átmosták, ily módon visszanyerték az aranyat nanorészecskék formájában. A nikkelt és a cink kinyerése csak ez után következik [8].

Más tanulmányokból kiderül, hogy a legjobb arany és réz kioldást királyvízzel hajtották végre, így az egyéb oldószerekkel végzett vizsgálatokat is a királyvizes oldáshoz viszonyítják. Ezen vizsgálatok célkomponense általában az arany, az ezüst, a réz vagy a nikkelt. A mi vizsgálatunk szempontjából azonban lényegesebb lenne a platina, a palládium, a gallium, a magnézium, az antimon és a tantál kinyerése. Ehhez kapcsolódóan már jóval kevesebb információ áll rendelkezésre. A palládiumra vonatkozóan a fent említetten kívül egy másik kutatás (2005, Quinet) szolgál információval, ahol HCl/NaCl oldathoz $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oldatot használtak, és elég jó, 93-95%-os kioldást értek el [11].

2. Táblázat: Fémek visszanyerése érdekében végzett kísérletek összefoglalása különböző oldószerekkel (kivonat)
[11]

Oldószer	Kinyert fémek és kihozataluk	Referenciák
H_2SO_4	Cu, 100%	Lee et al. (2010)
$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	Pd, 93%	Park and Fray (2009)
H_2SO_4	Cu, <0,01%	Castro and Martins (2009)
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$	Cu, 29,8%	
HCl	Cu, 20 %	
$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	Cu, 34,3 %	
Tri-n-butyl foszfát	Zn, Ni, 99%	Park and Fray (2009)
HCl/NaCl és $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Pd, 93-95%	Quinet et al. (2005)
HNO_3	Cu, Ni, >90%	Kinoshita et al. (2003)
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	Cu, Zn, Ni, Al, > 95%	Oh et al. (2003)

4. A NyÁK lapok kísérleti vizsgálatának leírása, eredményei és értelmezésük

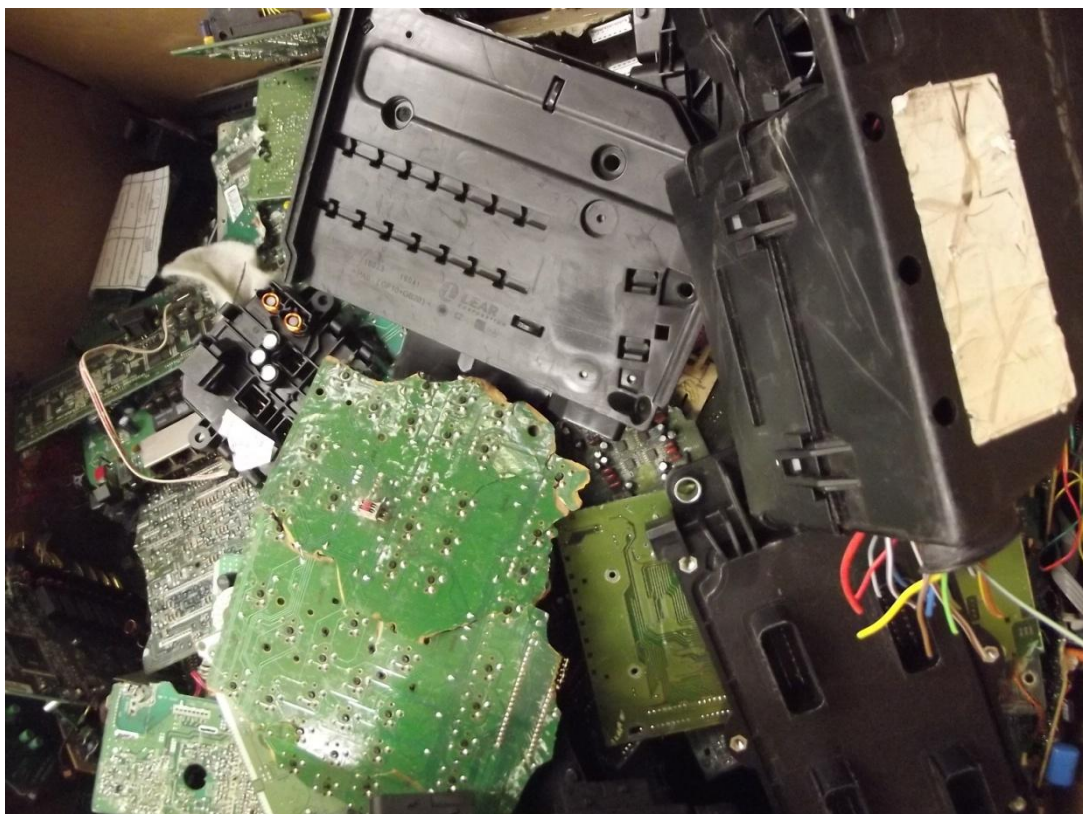
Ebben a fejezetben ismertetem a kísérleti vizsgálat menetét, bemutatom és értelmezem a kapott eredményeket. Csak a 2 órás minták lettek minden vizsgálat során analitikai kémiaiilag megelemezve, a többinél csak a releváns minták kerültek elemzésre. Ennek oka a korlátozott mintaszám. Sajnálatos módon keletkeztek hibás eredmények is, ezeket utólagosan kivettem az összegzésből, nem kerülnek bemutatásra. A mellékletben lévő táblázatokból kiderül, melyek voltak ezek.

A koncentráció diagramok az ábrázolás egyszerűsége, és a jobb szemléltethetőség kedvéért nem a diszkrét értéket mutatják, hanem az elemek koncentrációjának egymáshoz viszonyított értékét százalékban kifejezve. A diszkrét értékek a melléklet táblázataiban, vagy az oszlopokra írva láthatók, és mg/l-ben vagy mg/kg-ban értendők.

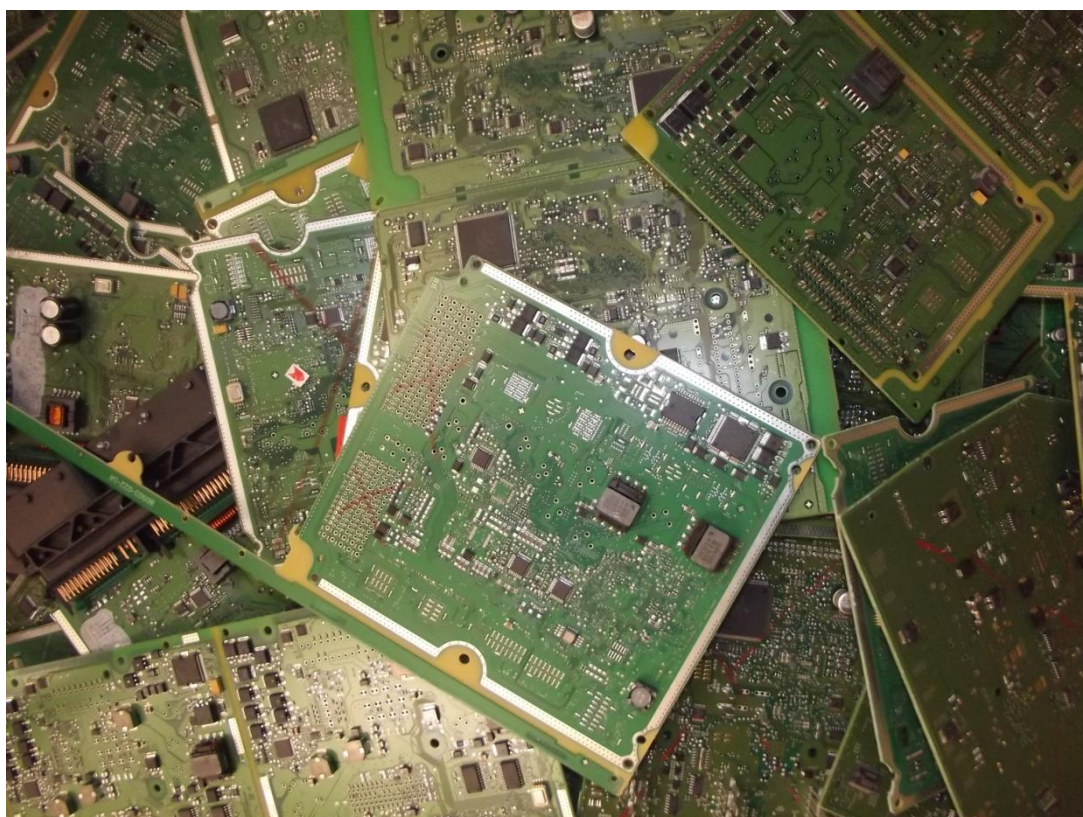
4.1. A kiindulási minták és eredetük

A minták a BOSCH miskolci üzemből származnak, és hulladékká vált számítógép alaplapon, illetve gyártási selejt járműipari vezérlőlapok alkotják. Alapvetően kétféle mintatípussal dolgoztam, tokozott és tok nélküli mintával (*1. és 2. ábra*). A különbség a két minta között, hogy utóbbiból eltávolításra került a tok, ami egy műanyag burkolat.

A minták az érkezés után 2 mm alá lettek leaprítva, hozzám már ebben a formában került.



1. ábra: Tokozott NyÁK lapok (fotó: Magyar Tamás)

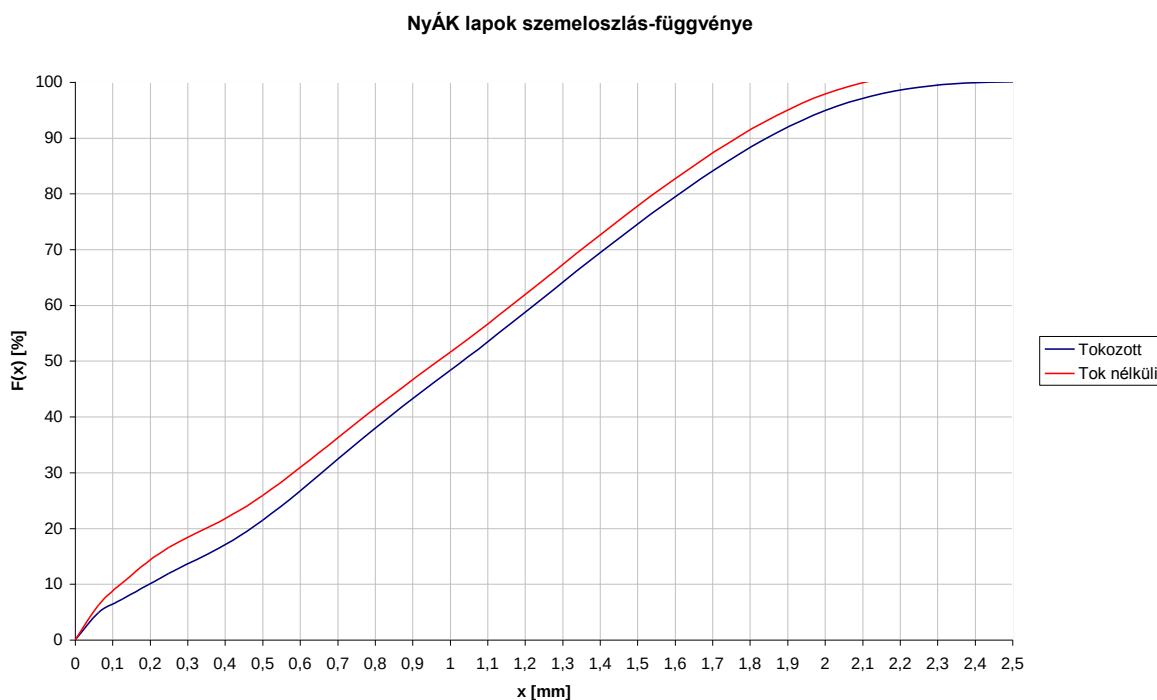


2. ábra: Tok nélküli NyÁK lapok (fotó: Magyar Tamás)

4.2. A vizsgálat menete

A kiindulási anyag tehát 2 mm alá aprított tokozott és tok nélküli NyÁK lap apríték volt. Ennek először megnéztük a szemcseeloszlását (3. ábra). A vizsgálat célja az volt, hogy megnézzük, érdemes-e eltávolítani a tokozatot a NyÁK-ról a szolubilizálás előtt.

Látható, hogy a tok nélküli NyÁK apríték görbéje eltolódik a kisebb szemcseméret felé, de egyébként a két görbe nagyon hasonló. Ez annak a következménye, hogy a tokozat eltávolításával megváltozik az anyag viselkedése a fizikai (és, mint később kiderül, a kémiai) behatásokkal szemben. A változást az okozhatja, hogy a tok főként lágyrugalmas anyagokból áll, amelyek nehezebben aprítódnak. Ebből az következik, hogy amennyiben nagyobb fajlagos felületet szeretnénk elérni, érdemes a tokozatot eltávolítani.



3. ábra: NyÁK lapok szemcseeloszlási görbéje

Ezt követően mintát vettünk. A vizsgálat során alkalmazott a szilárd anyag-oldószer arány 1:10, tehát 10 g-os mintákat vettünk a tokozott és a tok nélküli aprítékból is. Ezt úgy oldottuk meg, hogy előbb negyedeltük az anyaghalmazokat, majd gépi mintakisebbitéssel értük el a megfelelő tömegű mintákat. Ezzel biztosítottuk a minta reprezentativitását.

A vizsgálat minden oldószernél azonos módon zajlott le.

A lombikban lévő mintához elszívófülke alatt hozzáadtunk 100 cm^3 oldószert (a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ esetén $100+25\text{ cm}^3$ -t), és 2 órán át állni hagytuk. Erre azért volt szükség, mert némelyiknél heves gázfejlődés volt tapasztalható. A két óra elteltével pipettával 5 ml-nyit levettünk, szűrőpapíron átszűrtük, és 2x-esére hígítottuk. Ezt neveztük „kezdeti mintának”.

Az állást követően keverőgépre helyeztük a lombikban lévő mintákat, beállítottuk a megfelelő hőfokot (25°C vagy 50°C) és 200 rpm-en 1 órán keresztül kevertük. Az óra elteltével ismét 5 ml-t vettünk le az oldószerből, amit hígítás után „1h-s mintának” neveztünk, majd újabb 1 órára feltettük a lombikokat.

A második óra leteltével a teljes mintát átszűrtük, a szűrletből ismét vettünk 5 ml mintát, hígítottuk, majd elneveztük „2h-s mintának”. A lombikból a benne maradt szilárd anyagot átmostuk a szűrőpapírra, majd az így keletkezett mosóvízből ismét mintát vettünk („mosóvíz”).

A keverés előtti és közbeni oldószerminta vételénél minden esetben pótoltuk a levett mennyiséget.

A maradékanyag tömegét lemértük, és „szilárd maradék” mintaként félreraktuk.

Ezt követően az oldószert, szűrletet, mosóvizet és maradékanyag mintákat analízisre küldtük. A kiindulási NyÁK mintákból szintén küldtünk 1-et 1-et.

Elvégzett vizsgálatok:

- Tokozott H_2SO_4 50°C
- Tok nélküli H_2SO_4 50°C
- Tokozott $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 25°C
- Tok nélküli $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 25°C
- Tokozott $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 50°C
- Tok nélküli $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 50°C
- Tokozott $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ 25°C
- Tok nélküli $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ 25°C
- Tokozott HCl 25°C
- Tok nélküli HCl 25°C

4.3. Vizuális észlelések a mérés közben

Az oldószer a vizsgálat során elszíneződött, ahogy beoldotta különböző anyagokat. A kénsav épp csak halványszürkés lett, a változás alig volt észrevehető. A kénsav + hidrogén-peroxid először zöldeskék, majd halvány világoskék színű lett. Az 50°C-on történő mérésnél sokkal élénkebb, határozottabb volt a szín. A kénsav + salétromsav esetén volt a leglátványosabb a színváltozás. A mérés folyamán sötétzöld volt az oldat színe, majd folyamatosan sötétkék lett. A sósavas vizsgálat mintái sárgák voltak, azonban pár nap elteltével azok is elkékültek.

A legtöbb minta esetén 1 vagy több nap elteltével kiválás volt megfigyelhető. A mintatartó edények alján fehéres csapadék formájában kivált az addig oldott anyag. Különösen látványos volt ez a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 50°C és a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ két órás mintáinál. Desztillált vízzel való hígítással sikerült a szilárd anyagot visszaoldani.

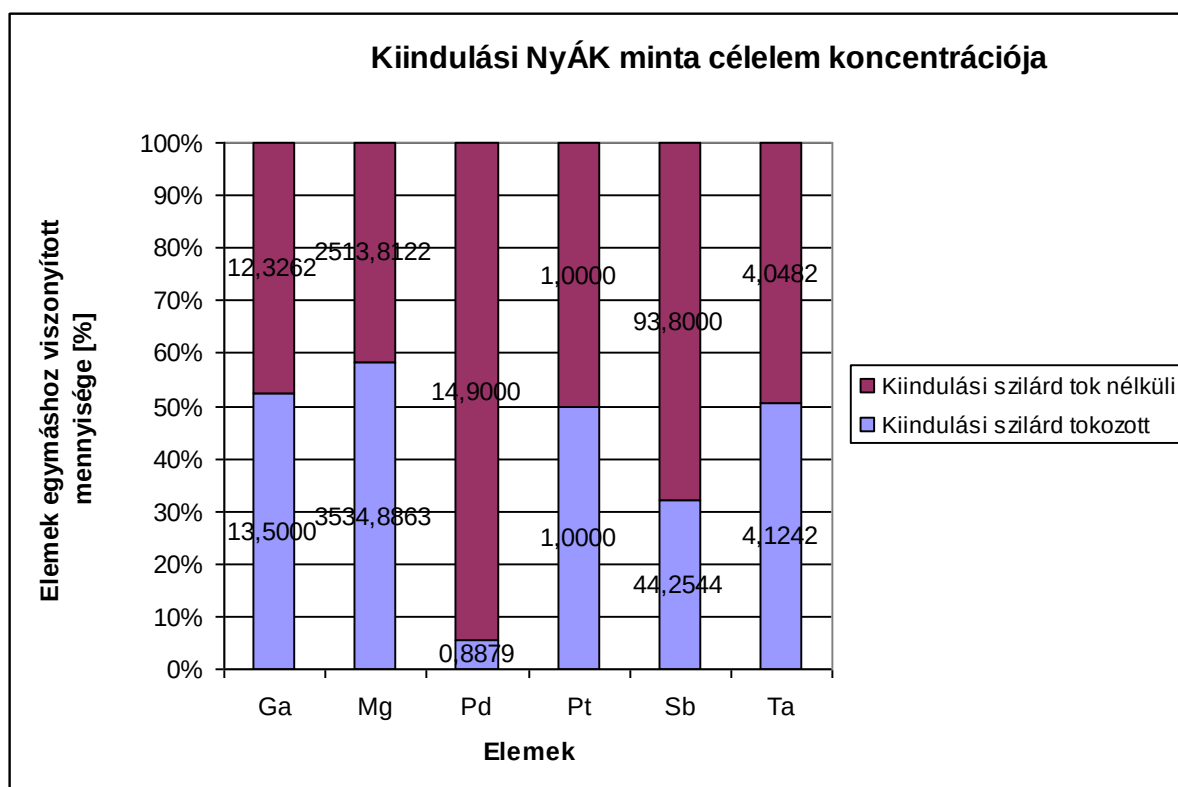
4.4. Kiindulási minták fémtartalma:

Analízisre elküldött minták:

- Tokozott kiindulási szilárd
- Tok nélküli kiindulási szilárd

4.4.1. A célelemek

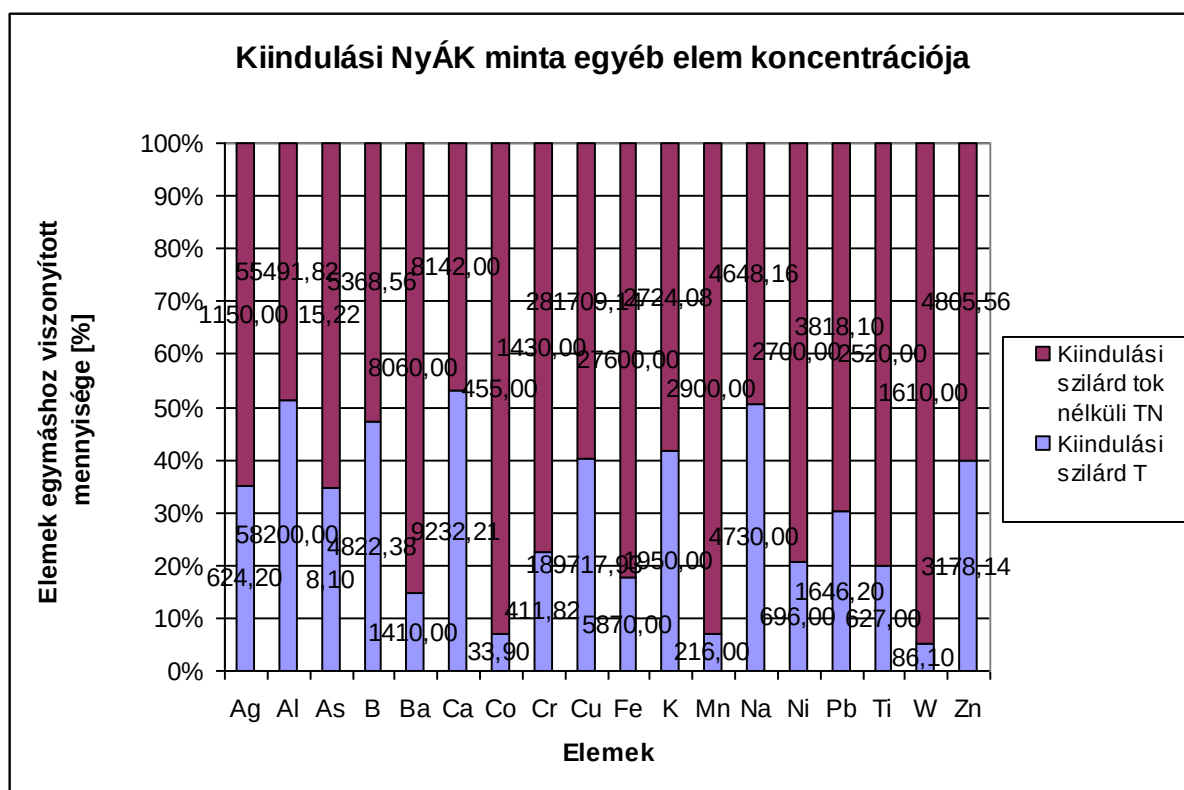
A 4. ábrán látható, hogy milyen az elemek egymáshoz viszonyított aránya a tokozott és a tok nélküli mintában. A pontos koncentráció értékek az oszlopokra írva láthatók, azok mg/kg-ban értendők. Érdemes megfigyelni, hogy a gallium, a magnézium és a tantál nagyobb hányadban lelhető fel a tokozott mintában, bár ez a különbség inkább a magnézium esetén számottevő. Az antimon és a palládium a tok nélküliben van nagyobb arányban jelen. A különbség az antimonnál is jelentős, a palládium esetén azonban nagyságrendekkel nagyobb a koncentráció a tok nélküliben. A platina azonos arányban lelhető fel.



4. ábra: A kiindulási minták célelem koncentrációja (az értékek mg/kg-ban értendők)

4.4.2. Egyéb fémek

Mint az látható, a fémek a tok nélküli mintában általánosan nagyobb koncentrációban vannak jelen. Ennek oka valószínűleg a tok eltávolítása, ami mellett, hogy már nem jelenik meg a koncentrációban, és ez által módosítja az értékeket, nem akadályozza az oldódását sem a többi anyagnak.



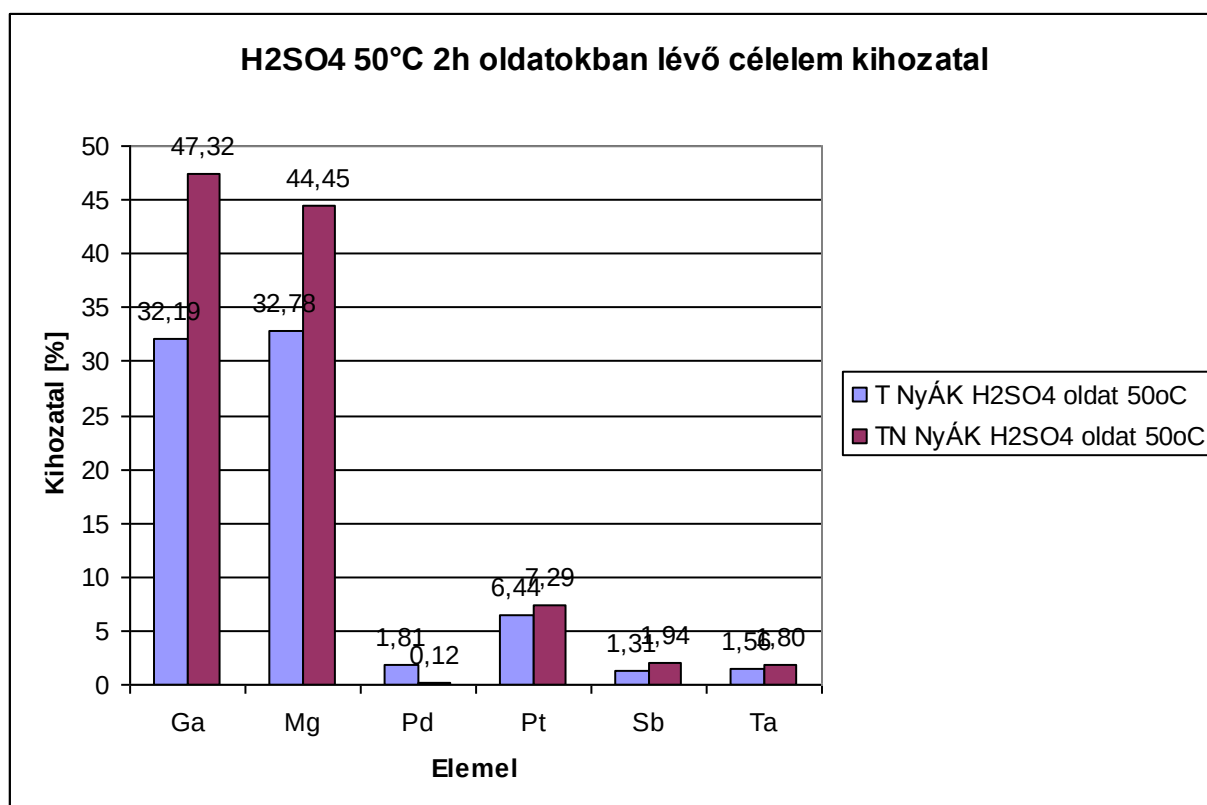
5. ábra: Néhány fém koncentrációja a kiindulási mintában (az értékek mg/kg-ban értendők)

4.5. H₂SO₄ –val történő 50°C-os mérés eredményei:

Analízisre elküldött minták:

- Tokozott 2h
- Tok nélküli 2h

Az 6. ábrából látható, hogy a kénsav csak a galliumot és a magnéziumot volt képes számottevően kinyerni, azonban ezek kihozatala is valamivel 50% alatt van. A többi igen minimális szinten oldódott csak, a platina 7-8% körül mozog, a palládium, az antimon és a tantál a 2%-ot sem éri el. Megfigyelhető, hogy a palládium kivételével mindegyik anyag a tok nélküli mintában oldódott jobban. Ez a különbség a gallium és a magnézium esetében a legszembetűnőbb.



6. ábra: A kénsavval 50°C-on kezelt NyÁK lapok oldatában lévő célfém-kihozatal eredményei

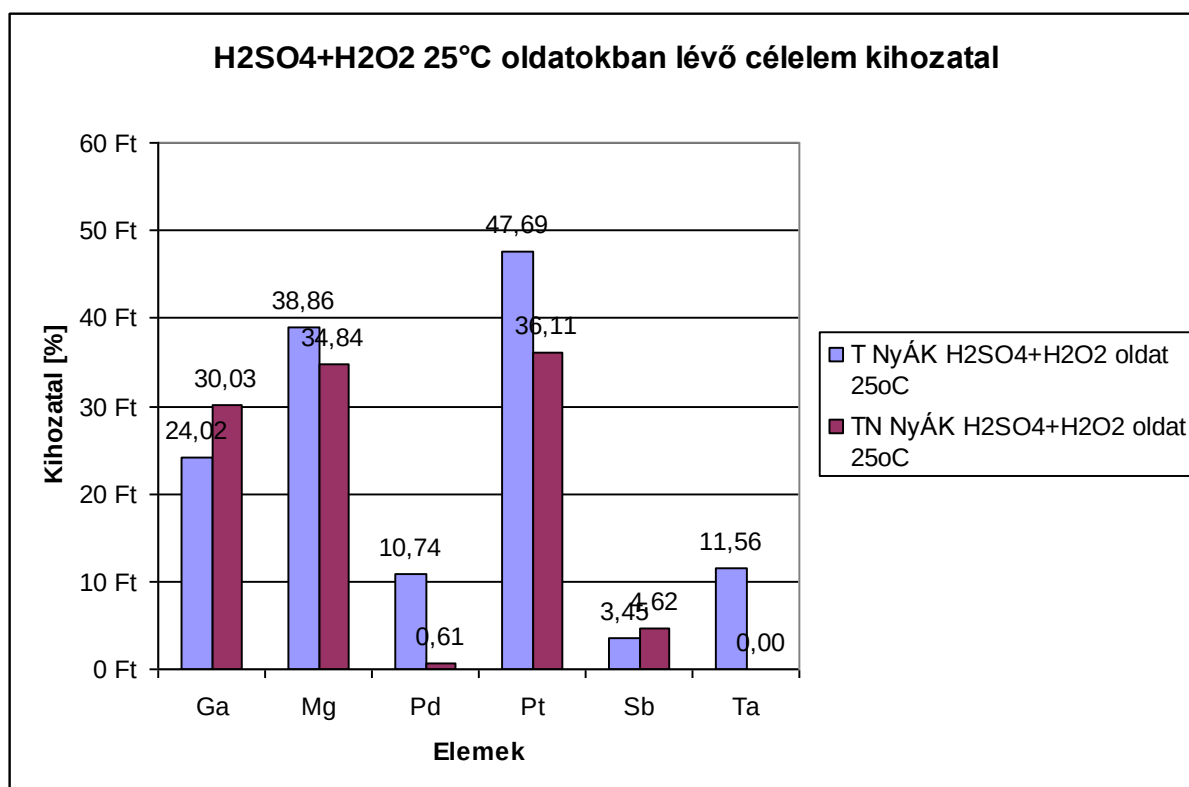
4.6. H₂SO₄+H₂O₂-dal történő 25°C-os mérés eredményei:

Analízisre elküldött minták:

- Tokozott 2h
- Tok nélküli 2h

A kénsav és peroxid keverék kioldási eredményein (7. ábra) látszik, hogy összességében jóval hatékonyabb volt, mint a sima kénsavas oldás. A gallium esetében mindkét minta, a magnézium esetén pedig a tok nélküli minta gyengébb kihozatalt produkált ugyan (már a 40%-ot sem érik el), a többi elemnél viszont növekedés tapasztalható. Különösen a platina esetén, ahol a tokozott minta kihozatala megközelíti az 50 %-ot. A palládiumnál, a tantálnál és az antimonnál továbbra is elhanyagolható a kihozatal, 5 és 10 % körüli. A kioldás az elemek többségében itt már a tokozott mintáknál volt erősebb.

Sajnálatos módon a tok nélküli minta tantál kihozatala hibásnak bizonyult.



7. ábra: A kénsavval 50°C-on kezelt NyÁK lapok oldatában lévő célfém-kihozatal eredményei

4.7. H₂SO₄+H₂O₂-dal történő 50°C-os mérés eredményei:

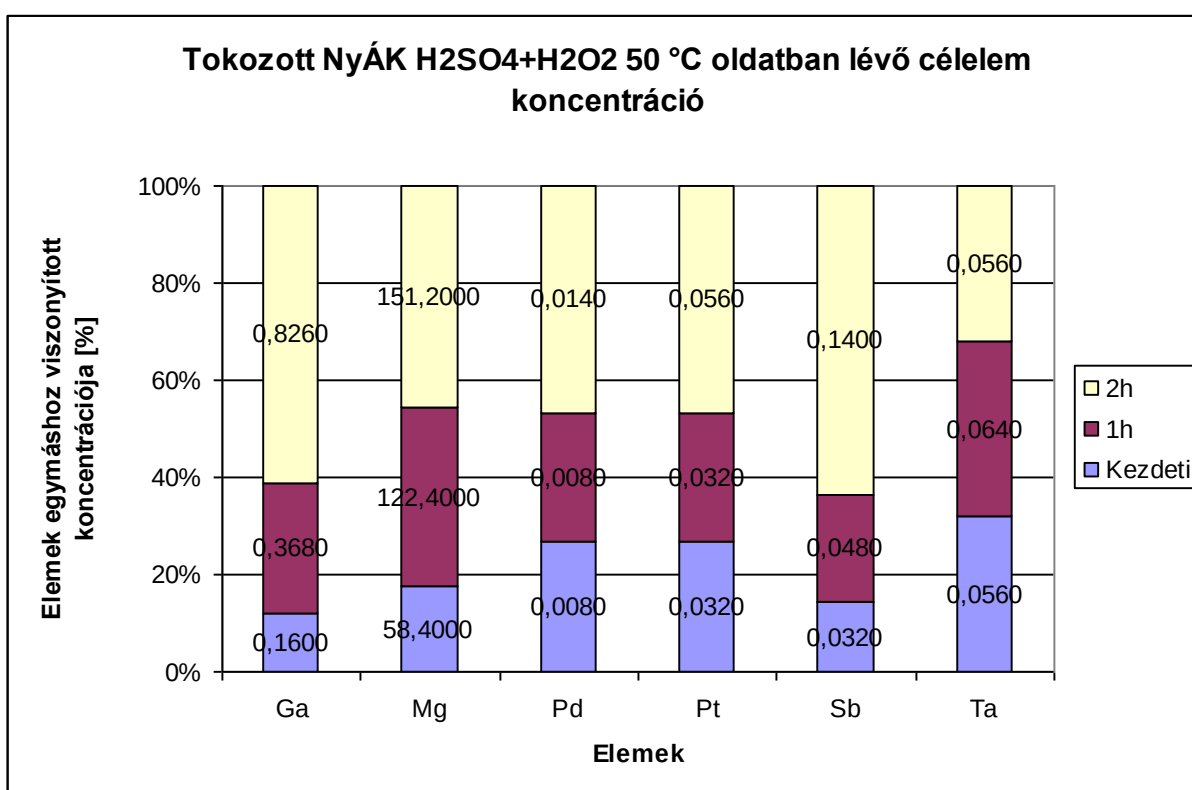
Mint az várható volt, a magasabb hőmérsékleten jobb eredményeket kaptunk szinte minden elemre. Már nem csak a platina, de a tantál kihozatala is jelentősen megnövekedett. Mivel itt minden mintát elküldtünk, ezért részletesebben, külön ismertetem az tokozott és tok nélküli eredményeket.

Analízisre elküldött minták:

- Tokozott kezdeti
- Tok nélküli kezdeti
- Tokozott 1h
- Tok nélküli 1h
- Tokozott 2h
- Tok nélküli 2h
- Tokozott mosóvíz
- Tok nélküli mosóvíz
- Tokozott szilárd maradék
- Tok nélküli szilárd maradék

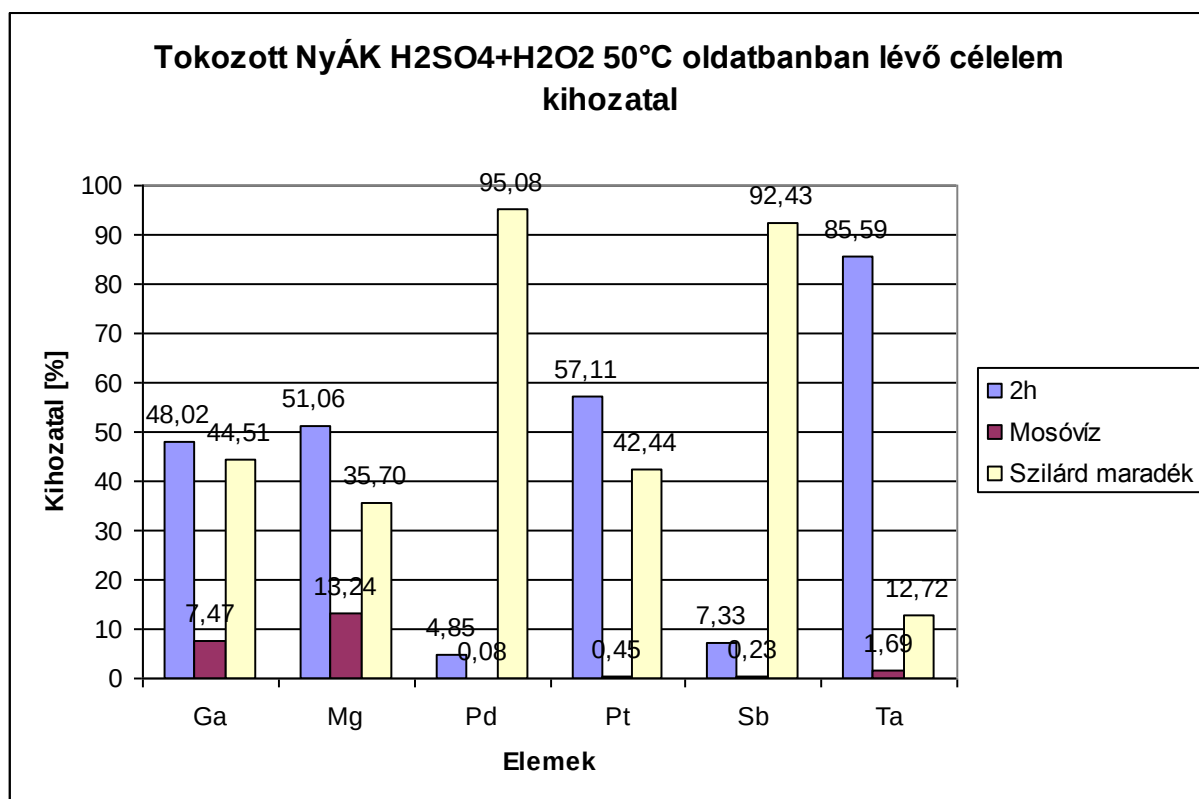
4.7.1. Tokozott minta

Az 8. ábrán látható a tokozott minta kezdeti (2 óra állás utáni), 1 és 2 óra rázás utáni minták egymáshoz viszonyított koncentráció értéke. Megfigyelhető, hogy az első óra rázás után, még jelentős kioldódás történik, sőt bizonyos esetekben az első óra alatt még nem is történik jelentős koncentrációnövekedés. A tantálnál figyelhető meg egyedül, hogy az első óra után csökken a koncentráció, ez azonban valószínűleg mérési hiba, mivel a 2 óra utáni koncentráció megegyezik a kezdetivel. A tantál tehát már az álló oldatban is kioldódik.



8. ábra: A kénsavval és hidrogén-peroxiddal 50°C-on kezelt tokozott minták célelem koncentrációja (az értékek mg/l-ben értendők)

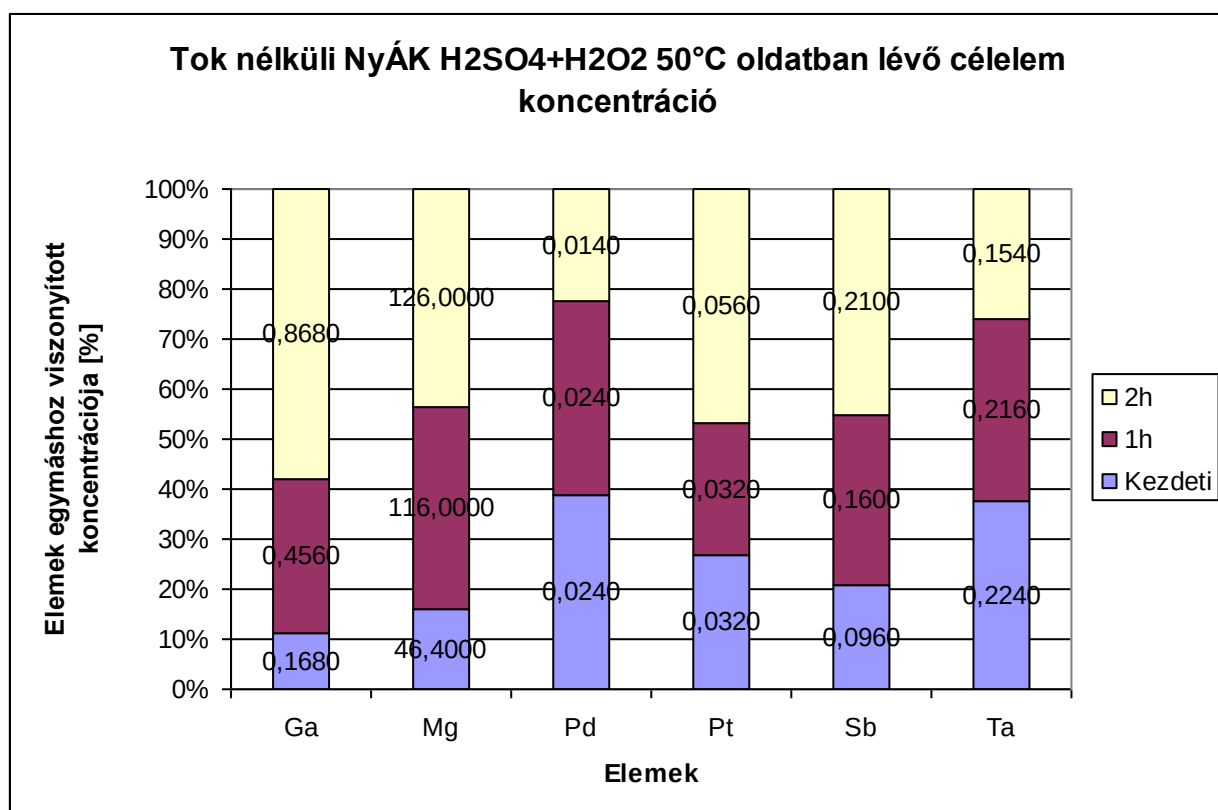
A következő ábrán (9. ábra) a kihozatali eredmények tekinthetők meg a 2 órás, a mosóvíz és a maradékanyag mintáinak tekintetében. Látható, hogy a gallium, a magnézium és a platina több mint 60-65%-át sikerült kinyerni, és ezeknek csak 7,5, 13 és 0,5 %-a került a mosóvízbe. A tantál esetén igen magas, majdnem 90%-os kihozatalt értünk el, ebből 85% van az oldatban. A palládium és az antimon kioldása továbbra is igen minimális, 5 és 7 % körül mozog.



9. ábra: A kénsavval és hidrogén-peroxiddal 50°C-on kezelt tokozott NyÁK lapok oldatában lévő célfém-kihozatal eredményei

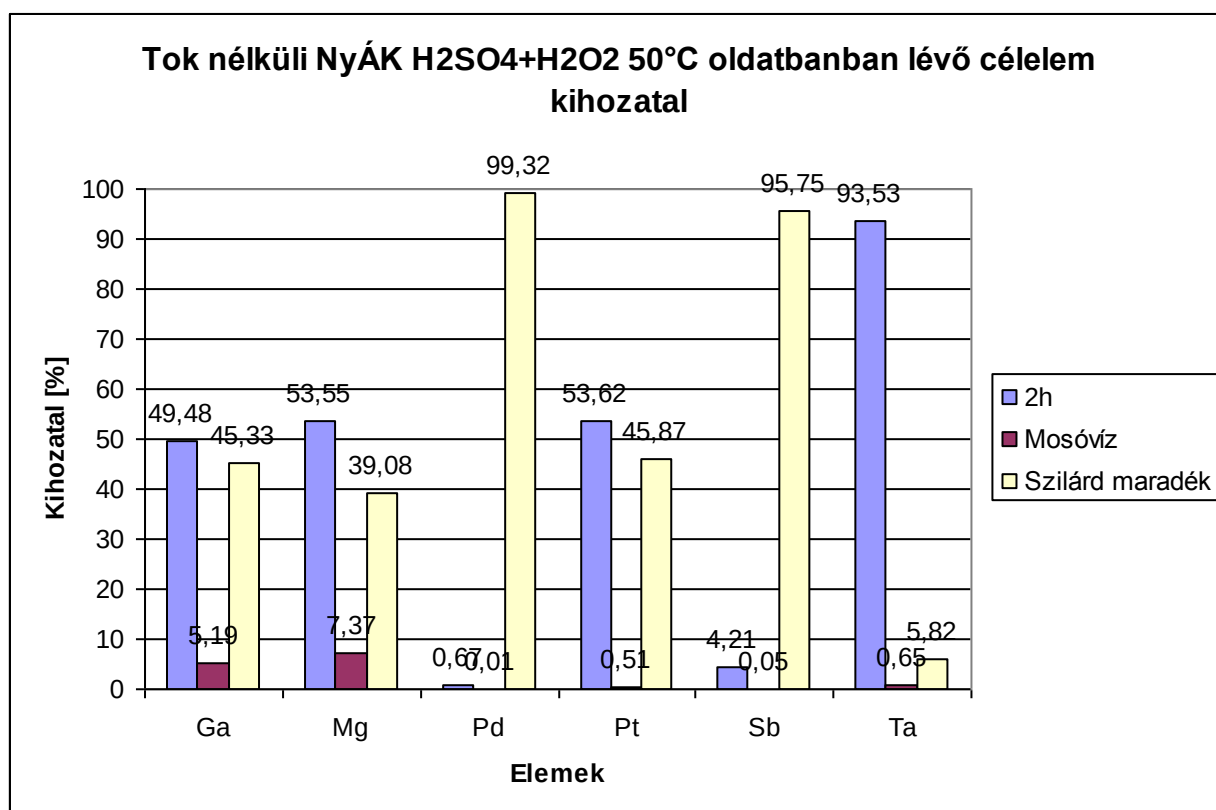
4.7.2. Tok nélküli minta

A 10. ábrán láthatjuk, hogy a tok nélküli minta esetén is szükséges a 2 órás kioldás, mivel, a gallium, a magnézium, a platina és az antimon esetén is növekedés látható. A gallium esetén ez igen nagymérvű, a második óra rázás után közel duplájára nőtt a koncentráció. Furcsa módon a palládium és a tantál esetében csökkenés tapasztalható, ez szintén mérési hibának tudható be.



10. ábra: A kénsavval és hidrogén-peroxiddal 50°C-on kezelt tok nélküli minták célelem koncentrációja (az értékek mg/l-ben értendők)

Ebben a mérésben kapott kihozatalok (11. ábra) a magnézium és a platina esetén 3-5 %-kal rosszabb eredményt adott, mint a tokozott minta esetén. A gallium kihozatal az előzőhöz hasonlóan 55% körül mozog, számottevő eltérés nem tapasztalható. A tantál kihozatal 6%-kal nagyobb a tokozotténál, 94%-ra tehető, és ez gyakorlatilag szinte teljes egészében az oldatban található.. Az antimon kihozatal kisebb, alig több, mint 4%, palládium kihozatalról pedig gyakorlatilag nem beszélhetünk, mivel még az 1 %-ot sem éri el.



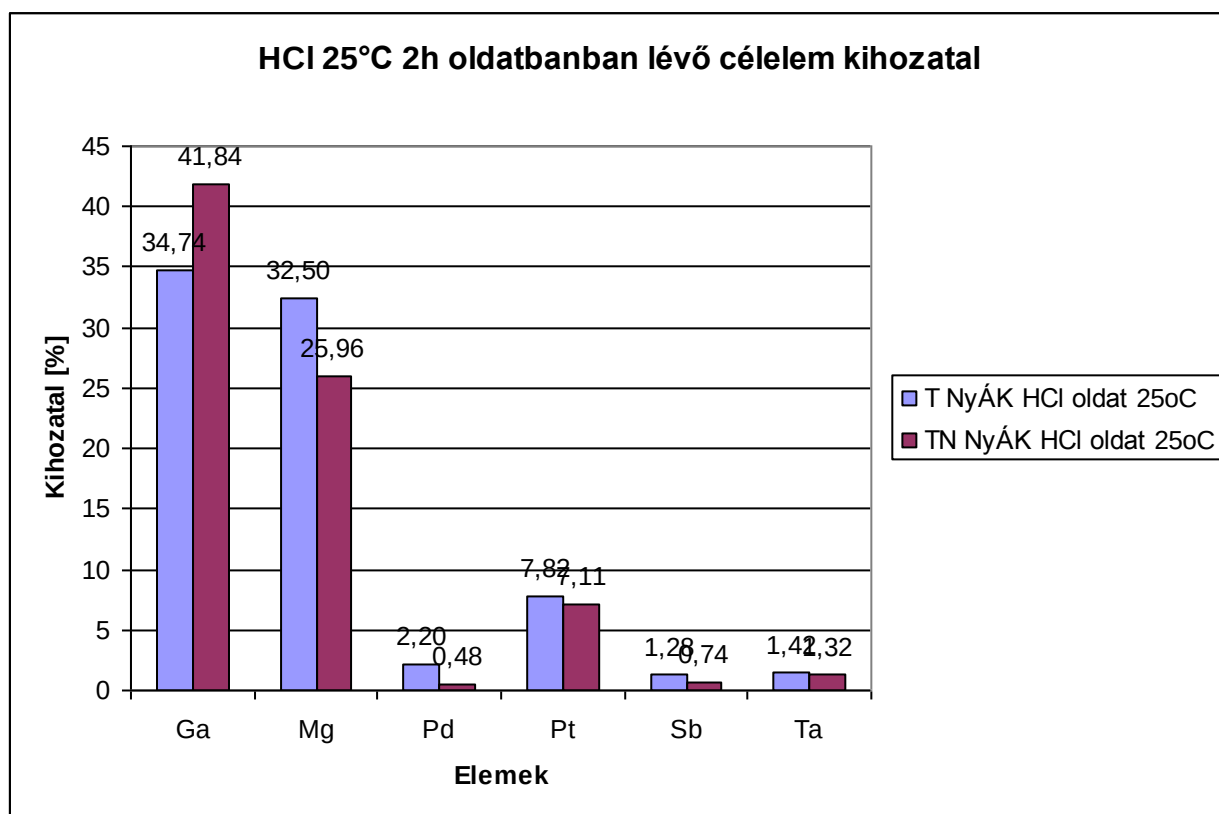
11. ábra: A kénsavval és hidrogén-peroxiddal 50°C-on kezelt tokozott NyÁK lapok oldatában lévő célfémet kihozatal eredményei

4.8. HCl –val történő 25°C-os mérés eredményei:

Analízisre elküldött minták:

- Tokozott 2h
- Tok nélküli 2h

A 12. ábra mutatja a sósav kioldási eredményeit 25°C-on. A sima kénsavhoz hasonlóan itt is csak a gallium és a magnézium esetén történt jelentős kioldódás, a hatásfoka azonban némileg gyengébb. Feltűnhet, hogy itt a gallium kivételével mindegyik mintánál a tokozottból sikerült nagyobb kihozataalt elérni. Az eddigiekkel összehasonlítva, a sósav még a sima kénsavnál is gyengébb kihozataalt produkált. Jól lehet, a sav hatásfoka alacsonyabb hőmérsékleten gyengébb (a kénsav esetén 50°C-on végeztük a mérést, a sósav esetén csak 25°C), de a kénsav – hidrogén-peroxid oldat jóval ígéretesebbnek tűnik ugyan ezen a hőfokon is.



12. ábra: A sósavval 25°C-on kezelt NyÁK lapok oldatában lévő célfém-kihozatal eredményei

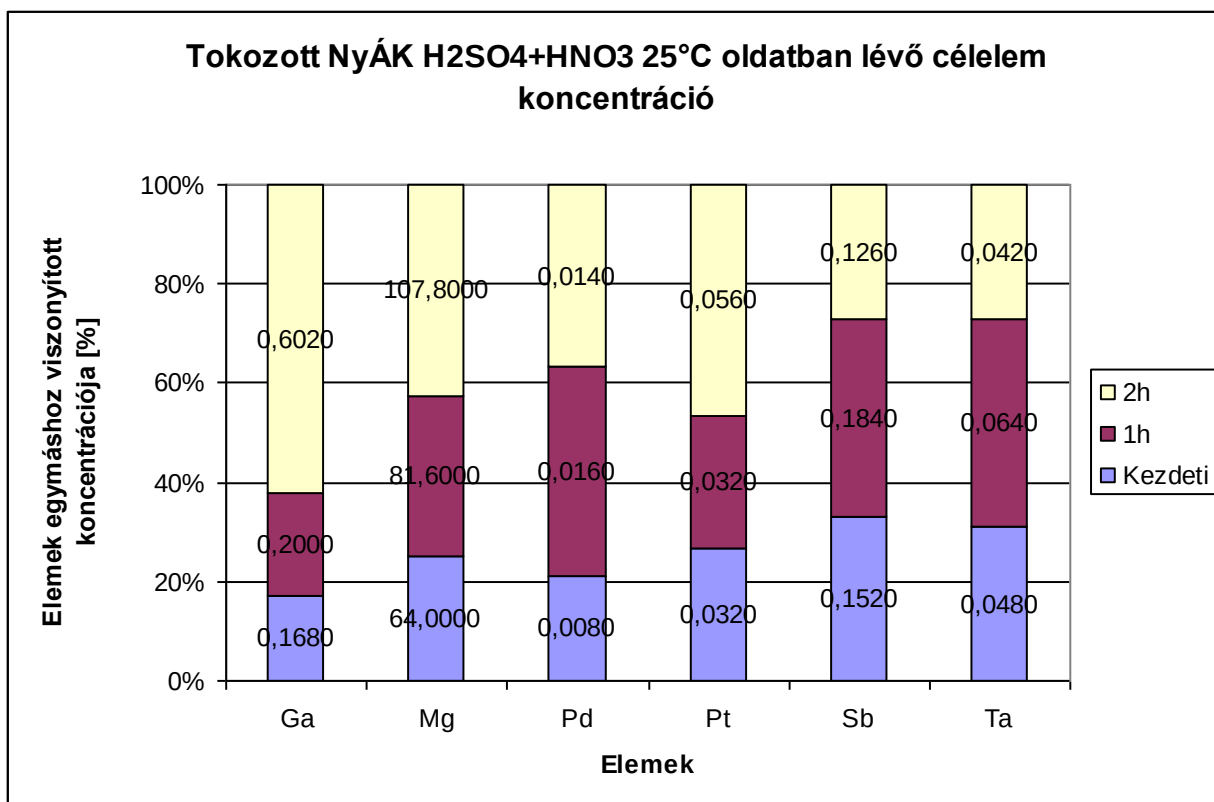
4.9. H₂SO₄+HNO₃ –val történő 25°C-os mérés eredményei:

Analízisre elküldött minták:

- Tokozott kezdeti
- Tok nélküli kezdeti
- Tokozott 1h
- Tok nélküli 1h
- Tokozott 2h
- Tok nélküli 2h
- Tokozott mosóvíz
- Tok nélküli mosóvíz
- Tok nélküli szilárd maradék

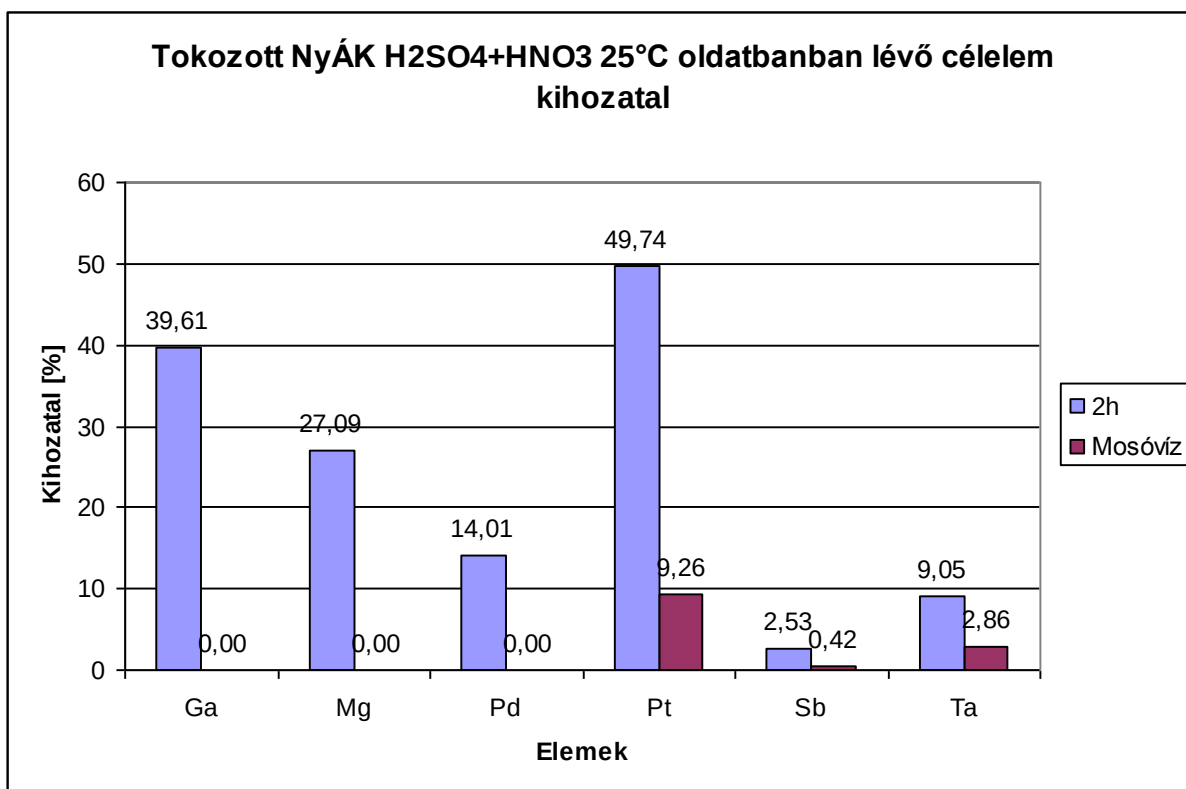
4.9.1. Tokozott minta

Az alábbi diagramon (13. ábra) látható a kénsav és salétromsav oldatával kezelt NyÁK minta célelem koncentrációja látható. Itt is megállapítható, hogy szükséges a 2 órás keverés, mivel a gallium a magnézium és a platina terén is jóval nagyobb a koncentráció. A gallium esetén az utolsó órában az addigi koncentráció háromszorosára, a platina esetén közel kétszeresére, a magnézium esetén pedig 25%-kal nőtt. A palládium, antimon és tantál esetén csökkenés tapasztalható, de ez itt is mérési hibának tudható be.



13. ábra: A kénsav és salétromsav keverékkel 25°C-on kezelt tokozott minták célelem koncentrációja (az értékek mg/l-ben értendők)

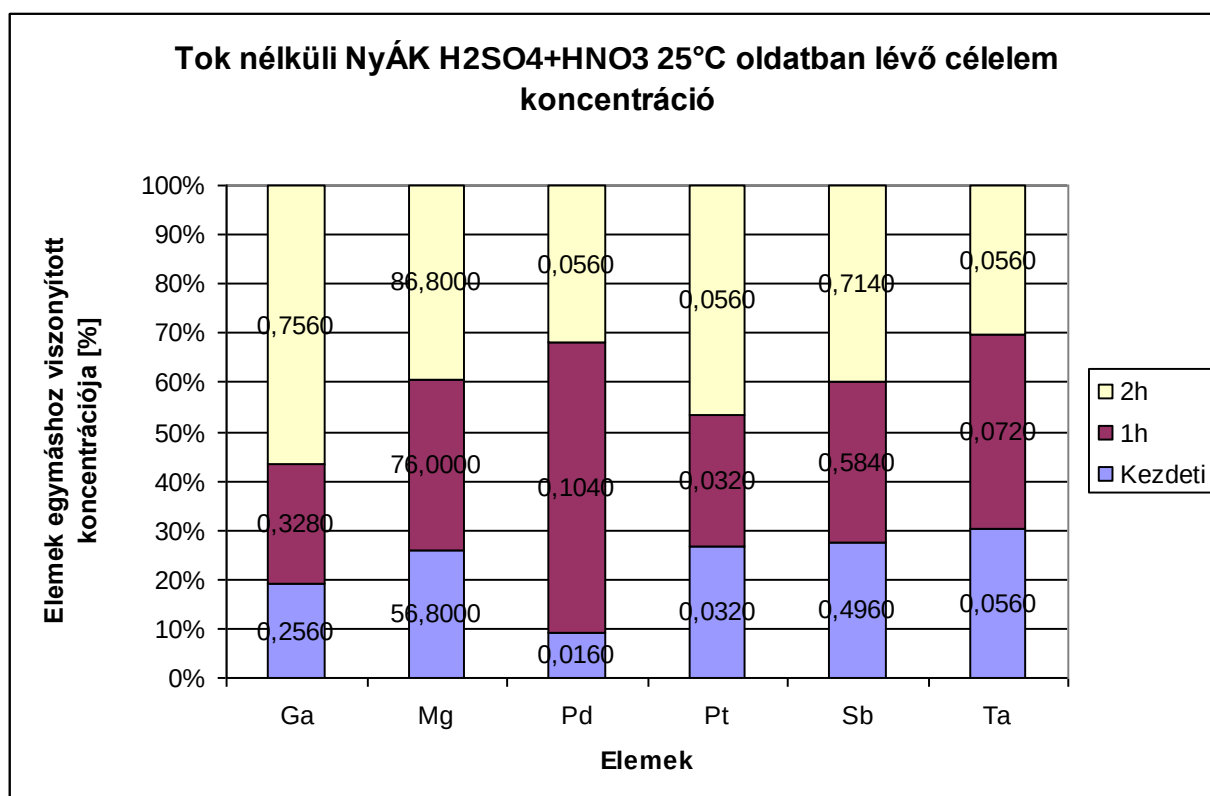
A kihozatali diagramon (14. ábra) látható, hogy egyedül a platina ér el magasabb értéket ennél az oldószernél. A mosóvízzel együtt közel 60%-ot tesz ki.. A gallium kihozatal meglepően alacsony, kevesebb, mint 40%, a magnéziumé pedig még a tiszta kénsavas oldat 32%-át sem éri el. A palládium azonban ennél az oldószer és NyÁK típus kombinációnál érte el a legmagasabb kihozatalát, de itt is kevesebb, mint 15%. Sajnálatos módon a mosóvíz mérési értékei hibásnak bizonyultak a gallium, a magnézium és a palládium esetében. Az antimon és a tantál kihozatala meglehetősen gyenge, az antimon 3%-ra, a tantál 12%-ra tehető.



14. ábra: A kénsavval és salétromsavval 25°C-on kezelt tokozott NyÁK lapok oldatában lévő célfém-kihozatal eredményei

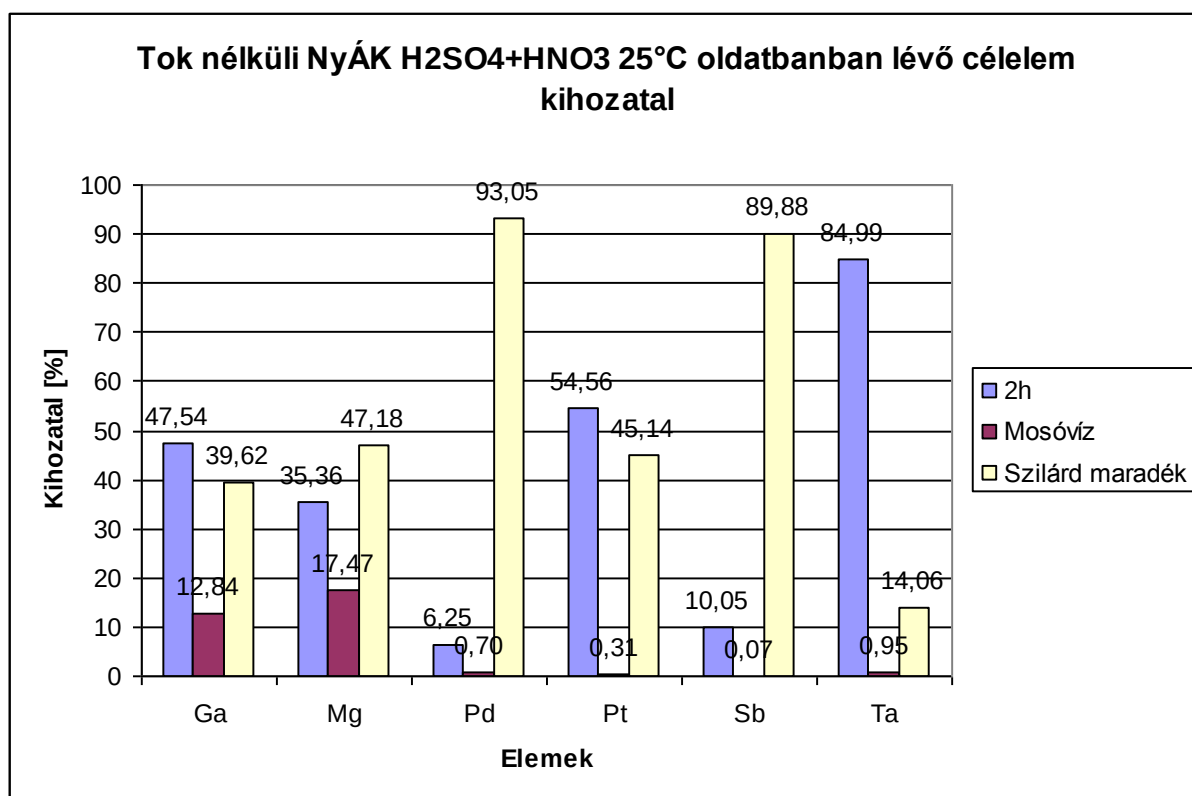
4.9.2. Tok nélküli minta

Itt is látható (15. ábra), hogy a keverés második órájában jelentős kioldódás történt. A gallium esetén ez a koncentráció több mint a kétszeresére, a platina esetén közel a kétszeresére nőtt, de a magnézium és az antimon esetén is nagymértékű a változás. Mint az látható, a palládium és tantál esetén itt is hibás a mérés.



15. ábra: A kénsav és salétomsav keverékkel 25°C-on kezelt tok nélküli minták célelem koncentrációja (az értékek mg/l-ben értendők)

A kihozatali diagramon (16. ábra) láthatjuk, hogy a gallium és a magnézium kihozatali eredményei az eddigiekhez képest jók (60 és 52%), de általánosságban nézve nem túl magasak. A platina esetén ugyanez elmondható, mivel itt is 55% körül mozog a mosóvízzel együtt. A tantál esetén jó eredményeket kapunk, noha nem a legmagasabb az eddigiek közül, a 85%-os visszanyerési arány általánosságban is elfogadhatónak mondható. A palládium kihozatal továbbra sem nem jelentős, kb. 7%. Az antimon is az előzőekhez hasonlóan igen alacsony, alig 10 %-ot, azonban ez az eddig elért legmagasabb érték a vizsgálat folyamán.



16. ábra: A kénsavval és salétromsavval 25°C-on kezelt tok nélküli NyÁK lapok oldatában lévő célfémet kihozatal eredményei

4.10. A kísérleti vizsgálat során alkalmazott oldószerek célelem kihozatalának összehasonlítása

A 17. ábrán az oldószerek 2 órás és (ahol volt) mosóvízes mintájának összesített kihozatalát hasonlítjuk össze. Látható, hogy a galliumra a legjobb kihozatalt a sósavból és salétromsavból készített oldószerekkel érték el a tok nélküli mintán, ami több mint 60%. A kénsav és hidrogén-peroxid keveréke 50°C-on egyaránt 55% körüli eredményeket ért el mindkét mintán, ami itt jónak számít, de általánosságban nézve gyenge. Ezen kívül a kénsav ért még el a tok nélküli mintán 47%-os kihozatalt, a sósav a tok nélkülin és a kénsav, salétromsav keverék a tokozotton 40% körülit. A többi jóval 40% alatt van.

A magnéziumra a kénsav és hidrogén-peroxid keveréke érte el a legnagyobb kihozatalt 50°C-on mindkét mintára, melynek értéke meghaladta a 60%-ot. Elfogadható eredményt ért el még a kénsav és salétromsav keverék, és a kénsav a tok nélküli mintákon. A többi 40% alatt van.

A palládium esetén egyedül a kénsav + hidrogén-peroxid, és a kénsav + salétromsav ért el 10% feletti eredményt a tokozott mintán 25°C-on. A többi elhanyagolható.

A platinánál 50% feletti kihozatalt értünk el 50°C-on kénsav + hidrogén-peroxid és 25°C-on kénsav + salétromsav keverékekkel mindkét mintatípuson, ezen kívül kicsivel kevesebb, mint 50%-osat 25°C-on kénsav + hidrogén-peroxid keverékkel a tokozottnál.

Az antimon kihozatal egyik oldószernél sem jelentős, egyedül a kénsav + salétromsav keverékekkel értünk el 10% feletti kihozatalt a tok nélküli mintán. A többi elhanyagolható.

A tantál esetén jelentős, 90% körüli kihozatalt értünk el a kénsav + hidrogén-peroxid keverékkel 50°C-on mindkét mintán, valamint a kénsav + salétromsav keverékekkel 25°C-on a tok nélküli mintán. A többi oldószernél a kihozatal elhanyagolható.



17. ábra: Az alkalmazott oldószerek célelem kihozatala

4.11. Néhány jelentősebb fém kihozatal eredményei

Ha a NyÁK lapok kémiai szolubilizására úgy gondolunk, mint iparban alkalmazott eljárás, beláthatjuk, hogy az elemzést nem korlátozhatjuk kizárólag a kritikus elemek kihozatalának vizsgálatára, hiszen ezek fontosak ugyan, de a NyÁK újrahasznosítható anyagtartalmának kis hányadát képezik csupán. Emellett az elektronikai hulladékban olyan nagy mennyiségben előforduló fémek, mint a réz, alumínium, nikkel és cink kinyerésének lehetősége a kritikus elemekkel együtt az eljárás gazdaságosságát is jelentősen megnövelné.

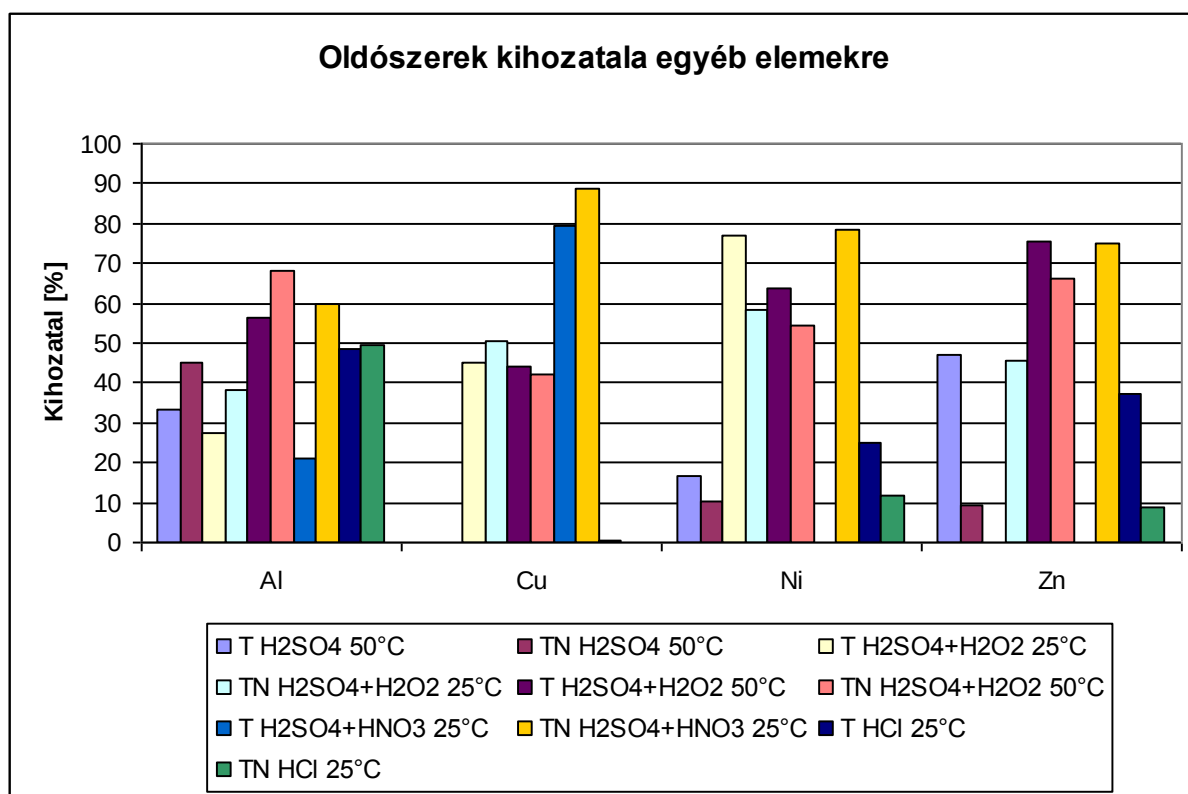
A 18. ábrán láthatjuk ezen fémek kihozatali eredményeit. Jól látható, hogy az alumínium kinyerésére a tok nélküli minták alkalmasabbak. Az oldószerek közül a kénsav és peroxid 50°C-on, valamint a kénsav és salétromsav bizonyult a legjobbnak. A sósav még elfogadható, a sima kénsav, a kénsav + peroxid 25°C-on már alacsony kihozatalt produkált. A tokozott mintából a kénsav és salétromsav adta a legalacsonyabb kihozatalt.

A réz esetében a sósav és a kénsav teljességgel alkalmatlannak bizonyult a kioldásra. A hidrogén-peroxidos kénsav oldatok közül meglepő módon az alacsonyabb hőmérsékletű oldott be több rézet. Mint az várható volt a legjobb kihozatalt erre az elemre a kénsav és salétromsav keveréke adta ~80%-os és ~90%-os eredménnyel.

A nikkelnél megállapítható, hogy a tokozott mintából sikerült jobb kihozatalt elérni. Sajnálatos módon a tokozott kénsav és salétromsavas mintának az eredménye hibásnak bizonyult, de vélhetően magasabb lenne, mint a tok nélkülié. Az minden esetre látszik, hogy a salétromsavas kénsav a leghatékonyabb erre az elemre, ezt követi a 25°C-os majd az 50°C-os peroxidos kénsav. A tiszta kénsav és a sósav kihozatala nem kedvező.

A cink esetén a tokozott mintánál a 25°C-os peroxidos kénsav és a salétromsavas kénsav eredménye is hibásnak bizonyult, de valószínűleg a többihez hasonlóan ezeknél is a tokozott a hatékonyabb. Az 50°C-os kénsav + hidrogén-peroxid és a kénsav + salétromsav adta magasan a legjobb eredményeket, a többi 50% alatt van.

Összességében megállapítható, hogy itt is a kevert oldószerek a hatékonyabbak.



18. ábra: Alkalmazott oldószerek fémkihozatala

4.12. Eredmények összehasonlítása korábbi vizsgálatok eredményeivel

Ha az általam kapott eredményeket összevetjük a 3.4. fejezetben található 2. táblázattal, láthatjuk, hogy egyedül a réz esetén sikerült elérni közel azonos, 90% körüli eredményt. A cink esetében az általam mért legjobb kihozatal ~75%, míg a szakirodalom szerint 95-99% is elérhető. Ehhez hasonlóan a nikkel esetén is 95% feletti eredményekről számolnak be, míg az általam elért legmagasabb kihozatal ~78%. Az alumínium kinyerése szintén nem bizonyult hatékonynak, a korábbi 95% helyett kevesebb, mint 70%-ot sikerült oldatba juttatni.

A kritikus elemek közül csak a palládiumra áll rendelkezésre korábbi adat. Ezen elem esetén nagyon jó 90%-os eredményeket publikáltak. Ezzel szemben az általam mért eredmény igen elhanyagolható, a kihozatal épp túllépi a 10%-ot.

Újdonságként megemlíthető az igen magas tantál kihozatal. Noha az általam fellelt szakirodalom pontos adatot nem említ, azt közli, hogy mindeddig nem sikerült jelentősebb mennyiséget kinyerni belőle.

4.13. Javaslat további vizsgálatok elvégzésére

Mivel a kénsavból és salétromsavból készült oldószer is ígéretesnek bizonyult, érdemes lenne legelőször 50°C-on is elvégezni a vizsgálatot. Valószínűsíthető, hogy magasabb hőmérsékleten hatékonyabb kihozatalt produkálna.

Mivel a projekt egyik célja, hogy ipari szinten is működő, hatékony technológiát találjon ezen elemek kinyerésére, javasolt különböző oldószerek hatásának több lépcsőben való vizsgálata egy-egy mintán. A kihozatali eredményekből az derül ki, hogy a leghatékonyabb kombináció mindkét NyÁK típus esetén az lenne, hogyha először a salétromsavas kénsavval, majd a peroxidos kénsavval kezelnénk a mintánkat.

Első lépcsőben a kénsav és a salétromsav kioldaná a tantál, a réz, a cink, a nikkel jórészét, emellett jelentősebb mennyiséget a galliumból, a magnéziumból, a platinából és az alumíniumból, és kis mennyiséget a palládiumból és az antimonból. Második lépcsőben a kénsav + hidrogén-peroxid jelentős mennyiséget hozna ki a NyÁK-ban maradt galliumból, magnéziumból, platinából, alumíniumból, és cinkből, valamint kisebb, de nem elhanyagolható mennyiséget a tantálból, rézből és nikkelből. Elképzelhető még egy kis hányadban antimon kihozatal is, de ez elhanyagolható.

Mindez elméletben jól hangzik, de szükséges a bizonyításhoz elvégezni a gyakorlatban is vizsgálatot, mivel sok tényező befolyásolja a kioldást.

Az elemzésből még az is kiderült, hogy ha az elemekre 80% feletti kihozatali eredményeket szeretnénk elérni, akkor a csak aprításon átesett NyÁK-on elvégzett vizsgálat nem jó módszer. Egyedül a tantálra kaptunk ilyen magas eredményt, a többi nem éri el a 70%-ot sem. A szolubilizálás hatékonyságának fokozására viszonylag egyszerű és jó módszer lehet a NyÁK apríték anyagtípus szerinti szeparálása, így le tudnánk választani a hasznos anyagot nem tartalmazó alkotóelemeket, mint az epoxigyanta.

Összefoglalás

A NyÁK lapokon végzett kémiai szolubilizációs kísérleti vizsgálat eredményeinek kiértékelése, valamint a fellelt korábbi vizsgálatok eredményeivel való összehasonlítása során az alábbi következtetéseket vontam le:

- A tok eltávolítása a NyÁK lapról jobb oldhatóságot biztosít a gallium, a antimon és a tantál esetén, azonban a várttal ellentétben a palládium és a platina elemeknél a tok meghagyása előnyösebb, míg a magnéziumnál oldószerfüggő.
- A magasabb hőmérséklet jelentősen növeli az oldószer hatékonyságát.
- A kénsav és a sósav csak a galliumot és a magnéziumot oldja ki a NyÁK lapokból a kritikus elemek közül.
- A két leghatékonyabb oldószer a kritikus elemek kinyerésére NyÁK lapokból a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ és a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$.
- Tokozott mintából a gallium kioldására a leghatékonyabb oldószer a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 50°C-on.
- Tok nélküli mintából a gallium kioldására a leghatékonyabb oldószer a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ és a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 50°C-on.
- Tokozott mintából a magnézium kioldására a leghatékonyabb oldószer a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 50°C-on.
- Tok nélküli mintából a magnézium kioldására a leghatékonyabb oldószer a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$, a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ és a H_2SO_4 50°C-on.
- A palládium tokozott mintából oldható valamennyire $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ -mal, de kihozatala alig haladja meg a 10%-ot.
- A palládiumot a tok nélküli mintából is a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ oldja legjobban, de a kihozatal itt sem éri el a 10%-ot.
- A platinát tokozott és tok nélküli mintából is a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ -mal és a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ -mal lehet legjobban kioldani. A legjobb kihozataalt $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ -mal lehet elérni tokozott NyÁK lapból.
- Az antimont leghatékonyabban tok nélküli NyÁK lapból lehet kioldani $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ -mal, de a kihozatal alig több mint 10%

- A tantált tokozott NyÁK lapból $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ -mal 50°C -on, tok nélküli NyÁK lapból $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ -mal 50°C -on és $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ -mal lehet leghatékonyabban kioldani. A vizsgálatban használt többi oldószer kihozatala elhanyagolható.
- A NyÁK-ban fellelhető egyéb fémek közül a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ hatékonyan oldja ki a rezet, a nikkelt és a cinket.
- A NyÁK-ban fellelhető egyéb fémek közül a $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ hatékonyan oldja ki az alumíniumot, a nikkelt és a cinket.
- Az elemek ipari szinten hatékony kinyeréséhez többlépcsős eljárásra van szükség.
- Az elemek 80% feletti kihozatalának eléréséhez a NyÁK előkezelése, szeparálása szükséges.
- A kritikus elemek NyÁK lapokból való kémiai oldhatóságának tanulmányozásához további vizsgálatokra van szükség.

Köszönetnyilvánítást

Köszönetemet fejezném ki Dr. Bokányi Ljudmillának és dr. Mádainé Üveges Valériának, útmutatásukért, szakmai segítségükért, tanácsaikért és türelmükért, mellyel segítették a vizsgálat véghezvitelét és a dolgozat elkészítését. Köszönet illeti a laboránsokat a vizsgálat során a nyújtott segítségükért, ötleteikért.

Felhasznált irodalom

1. Electronic Interconnect – History of Printed Circuit Boards,
<http://www.eiconnect.com/eiPcbRes.aspx?type=history>, 2014.09.21.
2. Raw Materials Supply Group: Critical raw materials for the EU
http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/critical/index_en.htm,
2010. július 30.
3. Projekt leírás; Stratégiai döntéseket megalapozó kutatások,
http://kritikuselemek.uni-miskolc.hu/?p=projekt_leiras, 2014.09.20.
4. USGS Mineral Commodity Summaries 2009: Gallium
5. Berecz Endre: Kémia műszakiaknak, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998
6. Matthias Buchert, Andreas Manhart, Daniel Bleher, Detlef Pingel: Recycling critical raw materials from waste electronic equipment, Commissioned by the North Rhine-Westphalia State Agency for Nature, Environment and Consumer Protection, Darmstadt 24.02.2012.
7. Lukács Bence: Hulladék nyomtatott áramköri lemezek másodnyersanyagként történő újrahasznosítása, diplomamunka 2003, Veszprémi Egyetem
8. Young Jun Park, Derek, J. Fray: Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, Journal of Hazardous Materials 164, 2009, 1152-1158.
9. Rác Gergő: Réz és alumínium határfelületi tulajdonságainak vizsgálata flotálhatósági szempontból GD-OES Profiler 2 spektrométerrel, Szakdolgozat, 2013, Miskolci Egyetem

10. Szaszák Adrienn: Ni-MH akkumulátorokban lévő kritikus elemek szelektív oldási, illetve mechanokémiaiilag aktivált szelektív oldási kinyerhetőségének kísérleti vizsgálata, Szakdolgozat, 2013, Miskolci Egyetem
11. A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E. Y. Yazizi, H. Deveci: Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, Minerals Engineering 25, 2012, 28-37
12. Veszprémi Tamás: Általános kémia, Akadémia Kiadó, Budapest, 2008
13. Xue Wang, Gabrielle Gaustad: Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards, Waste Management 32 (2012)1903-1913
14. Yihui Zhou, Keqiang Qiu: A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards, Journal of Hazardous Materials 175, 2010, 823-828.

Melléklet

1. melléklet: A szilárd kiindulási minták célelem koncentrációja

	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta	Egység
Kiindulási szilárd tokozott	13,5000	3534,8863	0,8879	1,0000	44,2544	4,1242	mg/kg
Kiindulási szilárd tok nélküli	12,3262	2513,8122	14,9000	1,0000	93,8000	4,0482	mg/kg

2. melléklet: A szilárd kiindulási minták egyéb elem koncentrációja

mg/kg	Ag	Al	As	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu
Kiindulási szilárd T	624,20	58200,00	8,10	4822,38	1410,00	9232,21	33,90	411,82	189717,93
Kiindulási szilárd TN	1150,00	55491,82	15,22	5368,56	8060,00	8142,00	455,00	1430,00	281709,14
mg/kg	Fe	K	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	W	Zn
Kiindulási szilárd T	5870,00	1950,00	216,00	4730,00	696,00	1646,20	627,00	86,10	3178,14
Kiindulási szilárd TN	27600,00	2724,08	2900,00	4648,16	2700,00	3818,10	2520,00	1610,00	4805,56

3. melléklet: Kénsavval kezelt minta 2 órás oldatának koncentrációi

	Hígítás nélküli koncentráció [mg/l]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
T NyÁK H ₂ SO ₄ 2h 50oC	0,5400	144,0000	0,0020	0,0080	0,0720	0,0080
TN NyÁK H ₂ SO ₄ 2h 50oC	0,6400	122,6000	0,0020	0,0080	0,2000	0,0080

4. melléklet: Kénsavval kezelt minta 2 órás oldatának kihozatalai

	Kihozatal [%]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
T NyÁK H ₂ SO ₄ oldat 50oC	32,19	32,78	1,81	6,44	1,31	1,56
TN NyÁK H ₂ SO ₄ oldat 50oC	47,32	44,45	0,12	7,29	1,94	1,80

5. melléklet: Kénsav + hidrogén-peroxiddal 25°C-on kezelt minta 2 órás oldatának koncentrációi

	Hígítás nélküli koncentráció [mg/l]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
T NyÁK H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ oldat 25oC	0,2720	115,2000	0,0080	0,0400	0,1280	0,0400
TN NyÁK H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ oldat 25oC	0,3280	77,6000	0,0080	0,0320	0,3840	hibás adat

6. melléklet: Kénsav + hidrogén-peroxiddal 25°C-on kezelt minta 2 órás oldatának kihozatalai

	Kihozatal [%]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
T NyÁK H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ oldat 25oC	24,02	38,86	10,74	47,69	3,45	11,56
TN NyÁK H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ oldat 25oC	30,03	34,84	0,61	36,11	4,62	hibás adat

7. melléklet: Kénsav + hidrogén-peroxiddal 50°C-on kezelt tokozott minták koncentrációi

	Hígítás nélküli koncentráció [mg/l, mg/kg]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
Kezdeti	0,1600	58,4000	0,0080	0,0320	0,0320	0,0560
1h	0,3680	122,4000	0,0080	0,0320	0,0480	0,0640
2h	0,8260	151,2000	0,0140	0,0560	0,1400	0,0560
Mosóvíz	0,1160	35,4000	0,0002	0,0004	0,0040	0,0010
Szilárd maradék	9,2000	1270,0000	3,3000	0,5000	21,2000	0,1000

8. melléklet: Kénsav + hidrogén-peroxiddal 50°C-on kezelt tokozott minták kihozatalai

	Kihozatal [%]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
2h	48,02	51,06	4,85	57,11	7,33	85,59
Mosóvíz	7,47	13,24	0,08	0,45	0,23	1,69
Szilárd maradék	44,51	35,70	95,08	42,44	92,43	12,72

9. melléklet: Kénsav + hidrogén-peroxiddal 50°C-on kezelt tok nélküli minták koncentrációi

	Hígítás nélküli koncentráció [mg/l, mg/kg]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
Kezdeti	0,1680	46,4000	0,0240	0,0320	0,0960	0,2240
1h	0,4560	116,0000	0,0240	0,0320	0,1600	0,2160
2h	0,8680	126,0000	0,0140	0,0560	0,2100	0,1540
Mosóvíz	0,0680	12,9400	0,0002	0,0004	0,0018	0,0008
Szilárd maradék	8,3000	960,0000	21,6000	0,5000	49,9000	0,1000

10. melléklet: Kénsav + hidrogén-peroxiddal 50°C-on kezelt tok nélküli minták kihozatalai

	Kihozatal [%]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
2h	49,48	53,55	0,67	53,62	4,21	93,53
Mosóvíz	5,19	7,37	0,01	0,51	0,05	0,65
Szilárd maradék	45,33	39,08	99,32	45,87	95,75	5,82

11. melléklet: Kénsav + salétromsavval 25°C-on kezelt tokozott minták koncentrációi

	Hígítás nélküli koncentráció [mg/l, mg/kg]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
Kezdeti	0,1680	64,0000	0,0080	0,0320	0,1520	0,0480
1h	0,2000	81,6000	0,0160	0,0320	0,1840	0,0640
2h	0,6020	107,8000	0,0140	0,0560	0,1260	0,0420
Mosóvíz	hibás adat	hibás adat	hibás adat	0,0160	0,0320	0,0200

12. melléklet: Kénsav + salétromsavval 25°C-on kezelt tokozott minták kihozatalai

	Kihozatal [%]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
2h	39,61	27,09	14,01	49,74	2,53	9,05
Mosóvíz	hibás adat	hibás adat	hibás adat	9,26	0,42	2,86

13. melléklet: Kénsav + salétromsavval 25°C-on kezelt tok nélküli minták koncentrációi

	Hígítás nélküli koncentráció [mg/l, mg/kg]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
Kezdeti	0,2560	56,8000	0,0160	0,0320	0,4960	0,0560
1h	0,3280	76,0000	0,1040	0,0320	0,5840	0,0720
2h	0,7560	86,8000	0,0560	0,0560	0,7140	0,0560
Mosóvíz	0,2600	54,6000	0,0080	0,0004	0,0060	0,0008
Szilárd maradék	6,8000	1250,0000	9,0000	0,5000	68,9000	0,1000

14. melléklet: Kénsav + salétromsavval 25°C-on kezelt tok nélküli minták kihozatalai

	Kihozatal [%]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
2h	47,54	35,36	6,25	54,56	10,05	84,99
Mosóvíz	12,84	17,47	0,70	0,31	0,07	0,95
Szilárd maradék	39,62	47,18	93,05	45,14	89,88	14,06

15. melléklet: Sósavval 25°C-on kezelt minta 2 órás oldatának koncentrációi

	Hígítás nélküli koncentráció [mg/l]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
T NyÁK HCl oldat 25oC	0,4800	117,6000	0,0020	0,0080	0,0580	0,0060
TN NyÁK HCl oldat 25oC	0,5800	73,4000	0,0080	0,0080	0,0780	0,0060

16. melléklet: Sósavval 25°C-on kezelt minta 2 órás oldatának kihozatalai

	Kihozatal [%]					
	Ga	Mg	Pd	Pt	Sb	Ta
T NyÁK HCl oldat 25oC	34,74	32,50	2,20	7,82	1,28	1,42
TN NyÁK HCl oldat 25oC	41,84	25,96	0,48	7,11	0,74	1,32

17. melléklet: Egyéb elemek kihozatala

	Kihozatal [%]			
	Al	Cu	Ni	Zn
T H ₂ SO ₄ 50°C	33,46	0,14	16,51	46,94
TN H ₂ SO ₄ 50°C	45,33	0,06	10,06	9,33
T H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ 25°C	27,37	45,15	76,89	0,00
TN H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ 25°C	37,99	50,69	58,21	45,48
T H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ 50°C	56,21	44,20	63,93	75,49
TN H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ 50°C	67,89	42,24	54,43	66,39
T H ₂ SO ₄ +HNO ₃ 25°C	21,05	79,31	0,00	0,00
TN H ₂ SO ₄ +HNO ₃ 25°C	59,86	88,78	78,41	75,06
T HCl 25°C	48,34	0,60	25,21	37,25
TN HCl 25°C	49,67	0,10	11,99	8,81