

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
VYTAUTO DIDŽIOJO UNIVERSITETAS
LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS

MAKSYM TATARIANTS

**SPAUSDINTINIŲ PLOKŠČIŲ ATLIEKŲ APDOROJIMAS
TIRPIKLIAIS IR TOLESNIS PERDIRBIMAS Į AUKŠTOS
PRIDĖTINĖS VERTĖS PRODUKTUS**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, Aplinkos inžinerija (T 004)

2019, Kaunas

Disertacija rengta 2016–2019 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Aplinkos technologijų katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. Dr. Gintaras DENAFAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, T 004)

Mokslinis konsultantas:

Dr. Saed Ahmed Samy YOUSEF (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, mechanikos inžinerija, T 009).

Redagavo: Dr. Armandas Rumšas (Leidykla „Technologija“).

Aplinkos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Jurgis Kazimieras STANIŠKIS (Kauno technologijos universitetas, inžineriniai mokslai, aplinkos inžinerija, T 004) – **pirmininkas**;

Doc. dr. Dalia JANKŪNAITĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, T 004);

Prof. dr. Maris KLAVINŠ (Latvijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003);

Prof. dr. Kerstin KUCHTA (Hamburgo technologijos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, T 004);

Prof. dr. Egidijus ŠARAUSKIS (Vytauto Didžiojo universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, T 004).

Disertacija bus ginama viešajame Aplinkos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. rugpjūčio 30 d. 14 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73 (73-402), 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. nr. (+370) 37 300 042; faks. (+370) 37 324 144; e. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2019 m. liepos 1 d.

Su disertacija galima susipažinti internete <http://ktu.edu>, Kauno technologijos universiteto (K. Donelaičio g. 20, Kaunas), Vytauto Didžiojo universiteto (K. Donelaičio g. 52, Kaunas) bibliotekose ir Lietuvos energetikos institute (Breslaujos g. 3, Kaunas).

IVADAS

Elektros ir elektronikos įrangos atliekose (EEĮA) esama nemažai įvairių metalų, tokių kaip varis (Cu), alavas (Sn), švinas (Pb), aliuminis (Al) ir kt., taip pat tauriųjų metalų, pvz., auksas (Au), sidabras (Ag) ir paladis (Pd). Spausdintinių plokščių atliekose (SPA), kurios yra EEĮA dalis (~10 % EEĮA pagal masę), šių metalų esama daugiausia. Pačias SPA sudaro ~30 % metalų ir ~70 % nemetalų (stiklo pluošto ir epoksidinės dervos). Kadangi nemetalinė frakcija (NMF), kurioje taip pat esama tokių pavojingų komponentų kaip bromas (Br), sudaro didžiausią dalį SPA masės, tai buvo sukurta įvairių tokių atliekų perdirbimo būdų, pvz., flotacinis nusodinimas, tribologinis perskyrimas ir kt. Bet dėl žemo MNF ekonominio atsiperkamumo daugiausia vykdytų tyrimų atlikta tiesioginio metalų atgavimo srityje naudojant įvairias technologijas, tokias kaip supergravitacinis sodrinimas, pirometalurginis apdorojimas, pirolizė, išplovimas ir t. t.

Tačiau tokių technologijų trūkumas kai kuriais atvejais yra ekstensyvus įvairių cheminių medžiagų naudojimas arba žemas vieno ar kelių metalų išskyrimo laipsnis nesprendžiant nemetalų išskyrimo problemų. Siekiant to išvengti, grupė Kinijos tyrėjų pritaikė naują cheminio apdorojimo dimetilsulfoksidu (DMSO) būdą ištirpinant SPA epoksidinę dervą ir atskiriant metalus nuo nemetalų. Nepaisant vilčių teikiančių rezultatų, ištirpinimo temperatūra buvo sąlyginai aukšta (130–170 °C), o perskiriamų bandinių dydis neviršijo 2–3 cm². Verma et al. (2016, 2017b, 2017c) padidino bandinių dydį iki 16 cm² ir taip pat vietoje DMSO pasirinko labiau efektyvų tirpiklį – dimetilformamidą (DMFA). Kita mokslinių tyrimų krypties tendencija yra atliekų perdirbimas į aukštos pridėtinės vertės produktus. Mokslininkai tyrė SPA perdirbimo į nanodaleles galimybes. Šių tyrimų rezultatai buvo perspektyvūs, tačiau, siekiant tvarumo, tokias perdirbimo technologijas reikia apgalvotai integruoti į bendrą SPA perdirbimo schemą.

Todėl ši daktaro disertacija buvo skirta visų SPA sudėtinių dalių perskyrimo, apdorojant tirpikliais, ir išskirtų medžiagų perdirbimo į aukštos pridėtinės vertės produktus tyrimams. Pirmiausia buvo atliekami SPA perskyrimo bandymai, siekiant nustatyti optimalias proceso sąlygas, charakterizuoti atgautas medžiagas ir pritaikyti technologiją nesmulkintoms SPA (pvz., motininėms plokštėms). Kita eksperimentų dalis buvo susieta su papildomu atgautų metalinių frakcijų gryninimu ir keliais įvairių mikro ir nanomedžiagų gamybos būdais, jų charakterizavimu ir ekonominės bei aplinkosauginės naudos vertinimu.

Darbo tikslas

Darbo tikslas – patobulinti apdorojimo tirpikliais pritaikymą medžiagų iš spausdintinių plokščių atliekų (SPA) atgavimui, kuris suteiktų apčiuopiamos naudos, palyginti su įprastai šioje srityje naudojamais metodais (deginimu, pirolize, išplovimu rūgštimis ir t. t.).

Uždaviniai

1. Atlikti preliminarinius SPA perskyrimo tirpikliu bandymus, ištirti stiklo pluošto grynumo mechanizmą ir nustatyti priimtina pradinę SPA formą (smulkintos arba nesmulkintos).
2. Rasti optimalias pasirinktos SPA formos perskyrimo tirpikliu sąlygas vertinant temperatūros, kietos-skystos fazių santykio ir SPA tipo įtaką perskyrimo laikui.
3. Įvertinti apdorojimo procesui būdingą perdirbamumą, ekonomiškumą ir anglies pėdsaką tiriant atgautas medžiagas – jų kokybę, savybes ir panaudojimo galimybes.
4. Sudaryti uždara apdorojimo tirpikliais ciklą tiriant atgautų medžiagų panaudojimo vertingų produktų gamybai galimybes, pasiūlyti keletą tokių būdų, remiantis naujausia pažanga šioje srityje ir medžiagų rūšimis.

Mokslinis naujumas

1. *Nustatytos optimalios perskyrimo tirpikliais proceso sąlygos kelioms labiausiai paplitusioms SPA rūšims.* Tyrimai parodė, kad perskyrimas tirpikliais dar tebegali būti efektyvus žemų temperatūrų sąlygomis, jei tuo pat metu veikiama ultragarsu. Žematemperatūrio SPA apdorojimo tirpikliais tyrimai iki šiol nebuvo skelbti, nes kitos tyrėjų grupės buvo susitelkusios perskyrimui aukštesnių temperatūrų sąlygomis, pvz., Zhu et al. (2013) atliko eksperimentus su tirpikliu iki 135 °C temperatūros. Panašiai Verma et al. (2016) dirbo net didesniame temperatūros intervale 80–170 °C. Eksperimentų duomenys buvo papildyti procesų modeliais, kurie parodė, kad net didžiausios SPA dalelės gali būti perskirtos per sąlyginai trumpą apdorojimo periodą (<85 val.). Verta pažymėti, kad anksčiau skelbtuose darbuose šia tema nagrinėjamas apdorojimo tirpikliu eksperimentas, o modeliavimu paremtas optimizavimo procesas pirmą kartą panaudotas šioje disertacijoje.
2. *Galimas didesnis apdorojamų spausdintinių plokščių atliekų dydis.* Anksčiau skelbtuose apdorojimo tirpikliais darbuose demonstruotas tik sumažintų SPA dalelių perskyrimas. Verma et al. (2016) perskyrė 100–1 600 mm² dydžio bandinius, o Zhu et al. (2013) paskelbė apie supjaustytų bandinių, kurių dydis siekia tik 100–300 mm², perskyrimą. Tuo pat metu šiuose optimizuotais procesais paremtuose tyrimuose buvo pasiektas visos formos vaizdo plokštės, atsitiktinės prieigos atminties modulio ir motininės plokštės (iki 70 000 mm²) perskyrimas.
3. *Nustatytos atgautų produktų pridėtinės vertės padidinimo galimybės.* Perskyrimo pabaigoje atgautos medžiagos, konkrečiai didelio grynumo vario folija ir perforuotos pado litavimo jungtys buvo sėkmingai

perdirbtos į pridėtinės vertės produktus – vario nanodaleles (5–7 nm dydžio), alavo oksido daleles (~7 nm dydžio) ir švino oksido daleles (~1 μm dydžio). Svarbu pažymėti, kad nagrinėtuose literatūros šaltiniuose tokių produktų gavimas iš SPA nėra aprašomas; skelbiama tik apie vario oksido, vario-alavo ir švino nanodalelių gavimą iš SPA.

Ginami teiginiai

1. Aplinkai draugiškas apdorojimo tirpikliais metodas gali būti sėkmingai taikomas atgaunant vertingas metalines ir nemetalines medžiagas iš tokių daugiasluoksnių kompozitų atliekų kaip spausdintinių plokščių atliekos naudojant optimalias apdorojimo sąlygas – tirpiklį dimetilformamidą, 50 °C temperatūrą, kietos-skystos fazės santykį 3:10 (masė / tūris), ~20 val. perskyrimo laiką, 8 000 mm² bandinio dydį.
2. Apdorojimo tirpikliais būdu atgauti metalai gali būti perdirbami į aukštos pridėtinės vertės produktus nanodalelių pavidale, pvz., į 5–7 nm dydžio vario nanodaleles, 7 nm dydžio alavo oksido daleles.

Disertacijos struktūra

Šią daktaro disertaciją sudaro šie skyriai: įvadas, literatūros apžvalga, medžiagos ir metodai, rezultatai ir jų aptarimas, išvados, padėka, literatūros sąrašas, publikacijų sąrašas ir priedai. Bendra apimtis 177 puslapiai, kuriuose pateikta 106 paveikslai, 12 lentelių ir 29 priedai.

Publikacijos

Tyrimų rezultatai, panaudoti rengti šiai disertacijai, publikuoti 9 straipsniuose „Web of Science“ duomenų bazėje esančiuose žurnaluose. Papildomai rezultatai buvo pristatyti 3-jose tarptautinėse konferencijose.

Praktinė vertė

Atliekant tyrimus šia tema buvo sukurtos kelios laboratorinių perskyrimo reaktorių koncepcijos kiekvienam SPA tipui. Remiantis gautais medžiagų srauto technologijoje duomenimis, buvo pasiūlyta pramoninio perdirbimo linijos schema, kurią sudaro pirminis apdorojimas, perskyrimas specialiai tam sukonstruotame reaktoriuje, produktų klasifikavimas ir keletas pridėtinę vertę turinčių medžiagų gamybos stadijų. Buvo apžvelgtas visų medžiagų, atgautų iš SPA, įskaitant epoksidinę dervą, stiklo pluoštą ir metalus, pritaikymas, kiekvienai medžiagai rekomenduojant keletą pritaikymo būdų. Apskritai, gauti duomenys gali būti labai naudingi tiek moksle, tiek inžinerijoje dirbantiems technologams ir padėti geriau suprasti SPA perskyrimo mechanizmą, apdorojimo tirpikliais privalumus ir galimybes, taip pat palengvinti technologijos perdavimą iš laboratorinio lygmens į pramoninį.

Autoriaus indėlis

Šiame darbe pateikti ir aptarti tyrimų rezultatai buvo autoriaus originaliai surinkti ir analizuoti. Dalis medžiagų savybių tyrimo rezultatų buvo gauta publikuotų straipsnių bendraautorių iš Lietuvos energetikos instituto dėka (Vidas Makarevičius ir Stasė-Irena Lukošūtė). Bendraautoriai iš Fizinių ir technologijos mokslų centro (Martynas Skapas ir Remigijus Juškėnas) asistavo charakterizuojant pagamintas nanodaleles. Dalyje eksperimentinio darbo asistavo bendraautoriai iš KTU Cheminės technologijos fakulteto (Rūta Sidaravičiūtė ir Martynas Tichonovas). Publikuoti straipsniai buvo parengti vadovaujant moksliniam vadovui Gintarui Denafui ir moksliniam konsultantui Samy Yousef (KTU). Straipsnių rengimui papildomai vadovavo Regita Bendikienė (KTU, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas). Reikia pažymėti, kad visi aukščiau įvardyti bendraautoriai neturi tikslo panaudoti publikuotus duomenis kitų disertacijų rengimui.

Publikuotų straipsnių duomenų ir teksto panaudojimas disertacijoje

Visoje disertacijoje didelė dalis publikuotos medžiagos buvo tiesiogiai perkelta iš disertacijos autoriaus publikuotų straipsnių į disertaciją jo doktorantūros studijų metu. Tolesniame sąrašė pateikiami skyriai ir atitinkamų straipsnių, kurių tekstas buvo panaudotas skyriuose, pavadinimai (tik straipsnių pavadinimai, žr. išsamius straipsnių duomenis atitinkamoje skiltyje).

Straipsniai:

1 straipsnis. Separation and purification of metal and fiberglass extracted from waste printed circuit boards using milling and dissolution techniques;

2 straipsnis. Recovery of gold, other metallic and non-metallic components of full-size waste random access memory;

3 straipsnis. Antimicrobial copper nanoparticles synthesized from waste printed circuit boards using advanced chemical technology;

4 straipsnis. Characterization of waste printed circuit boards recycled using a dissolution approach and ultrasonic treatment at low temperatures;

5 straipsnis. Industrial technology for mass production of SnO₂ nanoparticles and PbO₂microcube/microcross structures from electronic waste;

6 straipsnis. Mechanical and thermal characterizations of non-metallic components recycled from waste printed circuit boards;

7 straipsnis. A strategy for synthesis of copper nanoparticles from recovered metal of waste printed circuit boards;

8 straipsnis. Recycling of bare waste printed circuit boards as received using an organic solvent technique at a low temperature.

9 straipsnis. Feasibilities for hydrometallurgical recovery of precious metals from waste printed circuit boards in Lithuania.

Skyriai ir poskyriai:

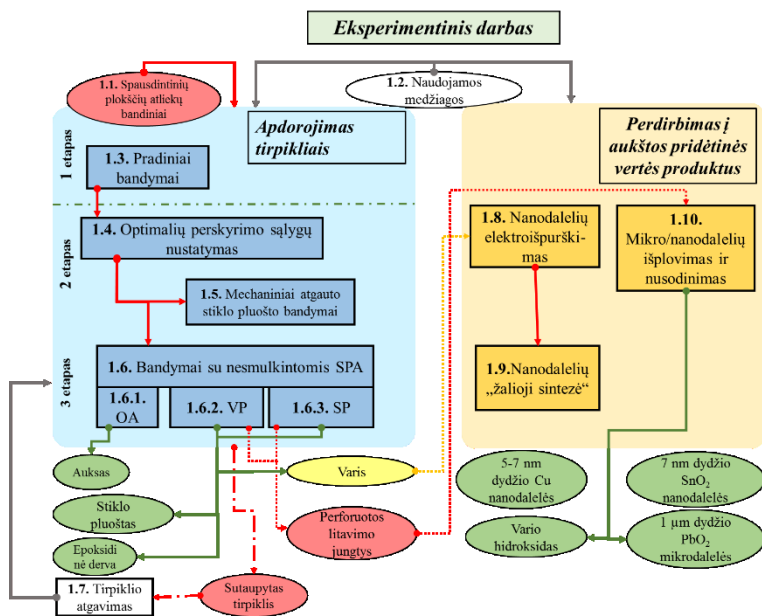
Įvadas: *Straipsnis* (9)

1. Medžiagos ir metodai : **1.1.** – *Straipsniai* (1, 4, 8, 9), **1.3.** – *Straipsnis* (1), **1.4.** – *Straipsnis* (4), **1.5.** – *Straipsnis* (6), **1.6.** – *Straipsniai* (2, 8), **1.7.** – *Straipsnis* (8), **1.8.** – *Straipsnis* (7), **1.9.** – *Straipsnis* (3), **1.10.** – *Straipsnis* (5).

2. Rezultatai ir jų aptarimas: **2.1.** – *Straipsnis* (1), **2.2.** – *Straipsnis* (4), **2.3.** – *Straipsnis* (6), **2.4.** – *Straipsniai* (2, 3, 4, 7, 8), **2.5.** – *Straipsniai* (1, 2, 4), **2.6.** – *Straipsniai* (1, 2), **2.7.** – *Straipsnis* (6), **2.8.** – *Straipsnis* (7), **2.9.** – *Straipsnis* (3), **2.10.** – *Straipsnis* (5), **2.11.** – *Straipsniai* (3, 5, 7), **2.12.** – *Straipsnis* (5), **2.13.** – *Straipsniai* (3, 5, 7).

1. MEDŽIAGOS IR METODAI

Bendra tyrimų struktūra gali būti padalinta į dvi pagrindines sekcijas: *Apdorojimas tirpikliu* ir *Perdirbimas į aukštos pridėtinės vertės produktus*, kaip parodyta **1 pav.** pateiktoje schemeje su numeruotomis sekcijomis, atitinkančiomis tam tikras medžiagas ir metodus.



1 pav. Eksperimentinės disertacijos dalies struktūra (sekcijos sunumeruotos pagal atitinkamas medžiagas ir metodus)

Apdorojimą tirpikliais, kaip svarbiausią disertacinio darbo dalį, pagrinde sudarė trijų stadijų eksperimentiniai tyrimai. Kiekvienai stadijai buvo pasirinktas ir tam specialiai paruoštas tam tikras skaičius SPA bandinių (**1.1. sekcija**). Tiek apdorojimui tirpikliais, tiek ir perdirbimo daliai reikalingos tam tikros medžiagos (**1.2. sekcija**). Pirmajame etape pradiniais apdorojimo tirpikliais bandymai (**1.3. sekcija**) buvo atlikti sutrintiems SPA bandiniams. Gavus rezultatus, darbas buvo tęsiamas antrajame etape jau su 10 mm dydžio SPA gabaliukais (**1.4. sekcija**). Pasiekus optimalias sąlygas, nuo SPA specialiomis priemonėmis buvo nuvalomi nešvarumai, SPA išskirstomos į sluoksnius ir toliau tiriama atgauto stiklo pluošto kokybė nustatant jo galimą panaudojimą (**1.5. sekcija**). Trečiajame etape trijų tipų nesmulkintos SPA (RAM, vaizdo plokštė, motininė plokštė) buvo perskiriamos anksčiau nustatytais optimaliais sąlygomis (**1.6. sekcija**). Visuose apdorojimo

etapuose naudotas tirpiklis buvo regeneruotas (**1.7. sekcija**). Iš visų trijų SPA buvo atgautos trys medžiagos, konkrečiai epoksidinė derva, stiklo pluoštas ir varis. Kuomet epoksidinė derva ir stiklo pluoštas pasirodė tinkami taikyti keliose srityse, tai atgautas varis pasirodė turintis didelį perdirbimo į aukštos pridėtinės vertės nanodaleles potencialą. Nanodalelės buvo gaminamos iš atgauto vario elektrinio verpimo būdu (**1.8. sekcija**). Tačiau buvo nustatyta, kad nanodalelių išeiga yra labai maža ir buvo nuspręsta panaudoti kitą „žaliosios sintezės“ būdą. Taigi buvo gautas didesnis nanodalelių kiekis ir gautoms dalelėms buvo patikrintos antimikrobinės savybės (**1.9. sekcija**). Galiausiai reikia pabrėžti, kad motininės ir vaizdo plokščių perskyrimo metu buvo atgauti litavimo jungtyje esantys komponentai (**1.6.2 ir 1.6.3. sekcijos**). Šie komponentai sudaryti iš kelių metalų ar metalų lydinių, todėl perskyrimo tirpkliais proceso gale jie nebuvo niekam tinkami naudoti ir jiems buvo reikalingas tolesnis perdirbimas. Sprendžiant šią problemą, buvo naudotas išplovimas rūgštimis ir nusodinimo būdu atskirai buvo gauti skirtingi dalelių tipai (**1.10. sekcija**).

1.1. Spausdintinių plokščių atliekų bandiniai

Išsami kiekvieno SPA tipo specifikacija pateikta **1 lentelėje**. Visos tirtos SPA buvo gautos iš vietinių elektronikos remonto įmonių Lietuvoje. **Sutrinti bandiniai**: iki 3 gramų masės bandiniai buvo atpjauti nuo penkių tiriamų plokščių (kiekviena plokštė buvo skirtingo tankio ir spalvos), toliau rutuliniame malūne buvo sutrinti iki didelio smulkumo miltelių. **Perskyrimo bandymams skirti pjaustyti bandiniai** buvo paruošti taip: trys 100 mm² ploto bandiniai buvo nupjauti nuo kiekvieno SPA modelio rankiniu pjaustytuvu. **Pjaustyti bandiniai mechaniniams bandymams** buvo ruošiami panašiu būdu, skirtumas buvo tik tas, kad trys 170 x 30 mm dydžio bandiniai buvo nupjauti nuo kiekvieno tipo SPA rankiniu pjaustytuvu pagal ASTM D5035 standartą. **Operatyvinės atminties (angl. RAM) plokščių atliekų** paruošimo procedūra buvo panaši kaip ir kitoms SPA anksčiau aprašytuose apdorojimo etapuose. **Vaizdo plokščių atliekos** buvo įsigytos iš vietinių parduotuvių Lietuvoje. Šis vaizdo plokščių atliekų tipas dažniausiai buvo naudojamas 1994 m. pagamintuose staliniuose kompiuteriuose. Šiame darbe tirtų **sisteminų plokščių** tipas daugiausia buvo naudojamas 1996 m. pagamintuose staliniuose kompiuteriuose.

1 lentelė. Pasirinktos SPA ir jų savybės

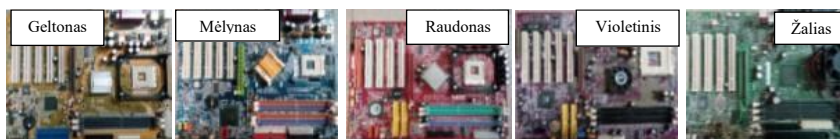
Sisteminės plokštės (SP)	Vaizdo plokštės (VP)	Operatyvinės atminties plokštės (OAP, angl. RAM)	Pjaustyti gabaliukai		Milteliai	SPA tipas / būseną
			Bandiniai mechaninių savybių matavimui	Bandiniai		
70 400	10 400	4 120	5 100	100	~ 20–100 (dalelės)	Paviršiaus plotas arba dalelių dydis, mm ² ar µm
320 x 220	168 x 62	133 x 31	170 x 30	10 x 10	-	Dimensija, mm
226	41	13	16	0,7	3	Vieno bandinio masė, g
• MS-6163 ATX BX13	• Trident-TVGA9000i 3, Taiwan	• Apacer 512 MB UNB PC3200 CL2.5 DDR-400MHz Non-ECC Unbuffered 184-Pin DIMM	• Tie patys modeliai ir kodai kaip ir milteliniai bandiniai ms Plonas SP substratas (Kodas: Tuščias SP)	• Tie patys modeliai ir kodai kaip ir milteliniai bandiniai ms Plonas SP substratas (Kodas: Tuščias SP)	• Compaq DeskPro EN Socket 370 AGP Motherboard 187498-001 010630-101 (Kodas: Žalias) • Gigabyte GA-8IG1000-G (Kodas: Mėlynas) • 845GV-MLV (Kodas: Geltonas) • MSI PT880 Neo (V2.0) MS-7043 (v1.00) ATX Mainboard (Kodas: Raudonas) • Soltek SL-75DRV5 (Kodas: Violetinis)	Modelis (-iai)
1	2	3	6	5	5	Bendras bandinių kiekis

1.2 Naudojamos medžiagos

Dimetilformaidas (DMFA) yra aprotinis bespalvis tirpiklis, sąlyginai pigesnis, palyginti su kitais panašiais tirpikliais. Taip pat DMFA yra labiau stabilus iki jo 153 °C virimo temperatūros su mažu išgaravimo laipsniu. Pagrindinė idėja dėl šio tirpiklio naudojimo yra bromuotos epoksidinės dervos (BED) ištirpinimas išardant Van der Valso jungtis metalinių ir nemetalinių SPA komponentų perskyrimo metu. Grynas 96 % etanolis (CH_3CH_2OH) ir 97 % acetonas (CH_3COCH_3) buvo naudojami proceso pradžioje pašalinant dulkes, tepalus, chemikalus, kljus, dėmes ir kt. nuo paruoštų SPA bandinių paviršiaus prieš apdorojimą tirpikliu. Koncentruota azoto rūgštis (HNO_3) buvo panaudota daugelyje šio darbo etapų vykdant metalų tirpinimą iš aukso spalvos kontaktų aukso grynimo tikslais, vario ištirpinimui iš varinės plokštelės sudarant vario sulfatą, ir alavo bei švino ištirpinimui iš litavimo jungčių. Acto rūgštis ($(CH_3)_3COOH$) buvo naudojama vario acetato paruošimui elektrinio įpurškimo procesui. Polivinilo alkoholis (PVA) buvo naudojamas elektriniam įpurškimui reikalingo solgelio gamybai iš anksčiau gauto vario acetato. Sieros rūgštis (H_2SO_4) buvo naudojama pagaminti vario sulfatui ($CuSO_4$), reikalingam nanodalelių sintezei. Askorbino rūgštis buvo naudojama antimikrobinio Cu-NPs sintezei chemiškai redukuojant vario (II) sulfato ($CuSO_4$) vandeninį tirpalą. Gamtinis beta-ciklodekstrinas (β -NCD) buvo naudojamas antimikrobinų dalelių stabilizavimui redukcijos askorbino rūgštimi metu. Natrio hidroksidas ($NaOH$) buvo naudojamas kaip reagentas tarpinėms reakcijoms vario nanodalelių sintezės metu abiem atvejais ir vario hidroksido ($Cu(OH)_2$) nuosėdų iš ištirpintų litavimo jungčių gavimui.

1.3. Preliminarūs eksperimentai (malti bandiniai)

Kaip minėta aukščiau, šioje darbo dalyje 5 SPA tipai (žr. **2 pav.**) buvo pažymėti specialiais kodais (žr. **1 lentelę**) ir sumalti į miltelius. Po sumalimo sekė BED ištirpinimas organiniame tirpiklyje DMFA išardant BED Van-der-Valso jungtis; ištirpinimo tikslas buvo atskirti metalo daleles ir sumaltą stiklo pluoštą nuo BED.



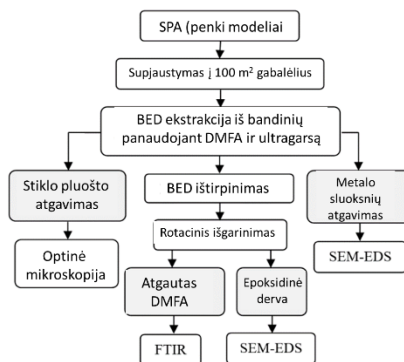
2 pav. Šiame tyrime naudoti penki SPA modeliai

Ištirpinimas buvo vykdomas standartinėse laboratorinėse plačiagurklės kolbose (atskirai kiekvienam bandiniui), kurios buvo patalpintos į ultragarsinę vonelę (tūris 6 l, didžiausias ultragarso dažnis 40 kHz), pripildytą distiliuotu

vandeniui, 50 °C temperatūros sąlygomis. Optimalus apdorojimo laikas buvo 4 val., kietos-skystos fazių (SPA milteliai / DMFA) santykis – 1:6 (masė/tūris). Optimalus veikimo ultragarsu laikas buvo nustatytas pagal atgautų stiklo pluošto dalelių grynumą ir laiką, reikalingą ištirpinti visai ant stiklo pluošto liekančiai epoksidinei dervai. Nustatant šį optimalų laiką, apribotą maksimaliai galimo stiklo pluošto nuvalymo laipsnio, ištirpinimo procesas buvo pakartotas kelis kartus pastovių temperatūros ir kietos-skystos fazės santykio sąlygomis skirtingais veikimo ultragarsu laikais (1, 2, 3, 4, 5 val.).

1.4. Optimalių perskyrimo sąlygų nustatymas (indikacija)

Kiekvienam paruoštam bandiniui buvo suteikiamas kodas pagal SPA spalvą ir perskyrimo temperatūrą. **3 pav.** pateikiamos procedūros, kurios sekė viena po kitos atskiriant visus SPA komponentus naudojant naują techniką.



3 pav. Perskyrimo procesų tyrimų schema

Pradžioje kiekvienas SPA bandinys buvo patalpintas į atskirą kolbą su DMFA esant kietos-skystos fazių (SPA:DMFA) santykiui 300 g/L. Toliau kolbos su DMFA ir SPA bandiniais buvo patalpinamos į ultragarsinę vonelę, pripildytą vinruojančiu skysčiu (distiliuotu vandeniu). Kiekvienas bandinys buvo perskiriamas skirtingų temperatūrų sąlygomis: 25, 50 ir 75 °C. Veikimo ultragarsu pabaigoje buvo gaunami du svarbiausi medžiagų tipai: stiklo pluoštas ir laidūs metalai.

1.5. Mechaniniams tyrimams skirtų bandinių perskyrimas

Bandiniams, kurie buvo atpjauti mechaniniams matavimams, buvo suteikti specialūs kodai, kaip parodyta **2.1.1 lentelėje**, sekcija „Mechaniniai bandiniai“. Perskyrimo procesas vykdytas paprastame reaktoriuje (SPA atskyrėjas), sukonstruotame specialiai šiam tikslui šiomis sąlygomis: 50 °C temperatūra, kietos-skystos fazės santykis 300 g/L.

1.6. Bandymai su nesmulkintomis SPA

1.6.1. Operatyvinės atminties plokštės (OAP)

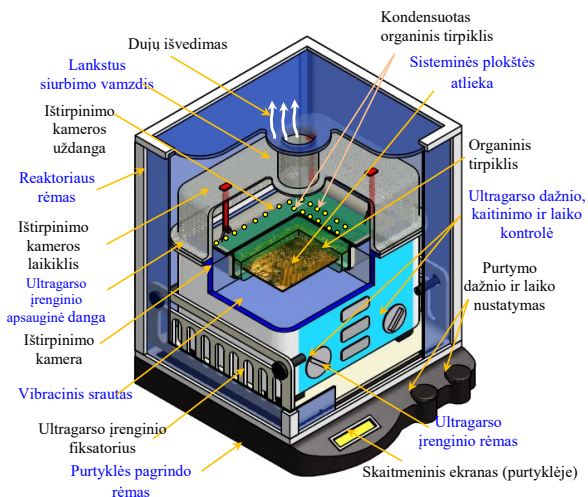
Šiuose tyrimuose perskyrimas tirpikliu buvo panaudotas kaip OAP (angl. RAM) grįžtamosios inžinerijos priemonė, ištirpinant epoksidinę dervą (ED) tirpikliu ir metalinius komponentus atskiriant nuo nemetalinių. Anksčiau nustatytos optimalios sąlygos buvo panaudotos OAP perskyrimui. Atskirtuose kontaktuose esama trijų pagrindinių metalų – vario, nikelio ir aukso. Azoto rūgštis buvo panaudota ištirpinti visiems kontaktų metalams, išskyrus auksą, kuris liko kietose liekanose.

1.6.2. Vaizdo plokštė (VP)

Perskyrimo procesas buvo vykdomas dviejose fazėse: pirmoji fazė buvo skirta paprasto reaktoriaus koncepcijos sukūrimui siekiant ištirpinti BED dimetilformamide, taip atskiriant visus stiklo pluošto sluoksnius, tuo tarpu antroji fazė skirta BED išskyrimui ir panaudoto DMFA regeneravimui naudojant rotarinį vakuuminį garintuvą. Eksperimentai buvo vykdomi pastoviomis sąlygomis.

1.6.3. Sisteminė plokštė (SP)

Sisteminės plokštės (SP) perskyrimas buvo atliekamas specialiai sukonstruotoje stiklinėje kameroje (reakcijos kameroje) esant kietos-skystos fazės santykiui 3:10 (SPA masė: tirpiklio tūris). **4 pav.** pavaizduota išsami sukurtos SPA perskyrimo sistemos koncepcija, paremta ištirpinimu su papildomu mechaniniu apdorojimu ultragarsu.



4 pav. Sukurtos reaktoriaus koncepcijos schema

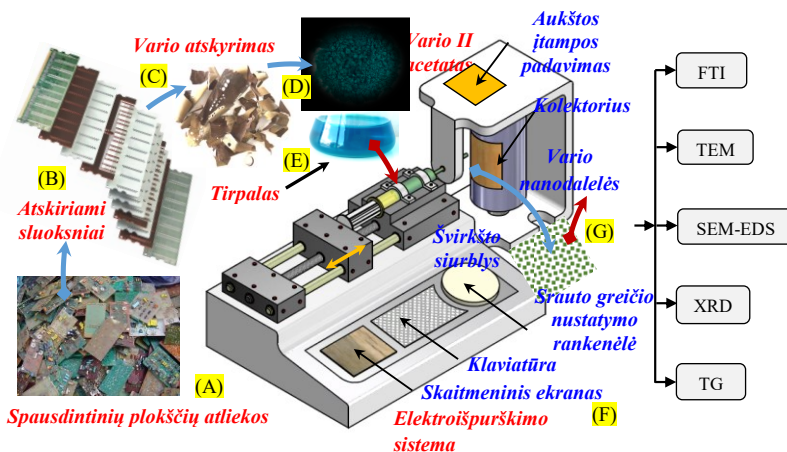
Siekiant išvengti tirpiklio prisotinimo epoksidine derva, panaudotas tirpiklis buvo regeneruojamas pasiekus 25 % BED minimaliai galimos koncentracijos. Paskui regeneruotas tirpiklis grąžintas į tirpinimo kamerą tęsiant BED ekstrakciją. Tokiu būdu procedūra buvo kartojama 4 kartus.

1.7. Tirpiklio regeneravimas

Baigiantis kiekvieno SPA tipo perskyrimo tirpikliu procesui, ištirpinamas tam tikras BED kiekis. Todėl panaudoto tirpiklio regeneravimui ir ištirpintos dervos išskyrimui yra naudojamas rotorinis vakuuminis garintuvas. Norint išgarinti tirpiklį, kolba su panaudotu tirpikliu buvo panardinama į kaitinamą mineralinę alyvą (didesnė nei ~153 °C DMFA virimo temperatūra; išsiskyrę garai buvo kondensuojami į tokios pačios spalvos tirpiklį. Tuo pačiu laiku ant kolbos sienelių susidarydavo plona epoksidinės dervos plėvelė.

1.8. Elektroišpurškimas

2.8.1. pav. pavaizduotos iš SPA atgaautos vario folijos ištirpinimo ir tolesnio vario nanodalelių paruošimo elektroišpurškimo būdu procedūros.



5 pav. Vario nanodalelių sintezės ir charakterizavimo schema

Eksperimentas, atliktas pagrindiniais elektroišpurškimo etapais, konkrečiai vario folijos tirpinimo (**5 pav.**, C), vario acetato paruošimo (**5 pav.**, D) ir vario nanodalelių sintezės (**5 pav.**, G), paaiškinamas žemiau. Sintezės procesas buvo vykdomas šiomis sąlygomis: kambario temperatūra, 65 % santykinė drėgmė, pastovus atstumas tarp purkštuvo ir kolektoriaus (10 cm), srauto greitis 0,2 ml/h, kuomet naudota įtampa svyravo nuo 23 iki 29 kV. Todėl optimalios įtampos

sąlygomis paruošti bandiniai buvo džiovinami krosnyje 475 °C temperatūroje dvi valandas. Toliau kalcinuotos vario acetato dalelės buvo redukuojamos vandenilio atmosferoje 300 °C temperatūroje gaunant gryno vario nanodaleles.

1.9. Antimikrobinių nanodalelių sintezė

Vario nanodalelių paruošimas buvo vykdomas dviejose stadijose. Pirmiausia, vario (II) sulfato vandeninis tirpalas buvo gaminamas iš kiekvieno SPA bandinio atgauto vario. Paskui vario dalelės buvo sintetinės panaudojant natūralų beta-ciklodekstriną (β -NCD). Trys atskiri vandeniniai tirpalai buvo paruošti kiekvienam atliekų bandiniui (MP, VP ir RAM): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,3975 g/25 mL H_2O), askorbino rūgštis (1,09 g/25 mL H_2O) ir β -ciklodekstrinas (0,25 g/25 mL H_2O). Paskui askorbo rūgšties ir β -ciklodekstrino tirpalai buvo sumaišomi ir į šį mišinį buvo lašinamas $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tirpalas. Galutinis tirpalas buvo kaitinamas ir penkias valandas maišomas 80 °C temperatūroje 700 rpm greičiu. „Agaro difuzijos“ (angl. „Disk diffusion“) ir „buljono skiedimo“ (angl. „Broth dilution“) buvo panaudoti nanodalelių antimikrobinių savybių testavimui trijų bakterijų kultūrų atžvilgiu: gramneigiamų (*E. coli* ir *P. aeruginosa*) ir gramteigiamų (*S. aureus*). Bakterijų ląstelių inkubavimas buvo atliktas Miulero-Hintono agare, kurio talpa buvo 50 mikrolitrų vienai šulinėlei 96-iose šulinėlinėse plokštelėse.

1.10. Mikro / nanodalelių išplovimas ir nusodinimas

Šiame tyrime naudojami perforuotos litavimo jungties (PLJ) komponentai buvo atskirti nuo dviejų SPA (motininės plokštės ir vaizdo plokštės), siekiant patikslinti galutinius rezultatus ir išnagrinėti cheminės sudėties kitimus. PLJ apdorojimą sudarė: tirpinimas azoto rūgštimi, mikro / nanodalelių nusodinimas ultragarsiniu apdorojimu, mikro / nanodalelių kontrolė ir morfologinis Ni, Fe, Al ir Pd kaip katalizatorių ar legiruojančių priedų gryninimas, ir galutinė pH kontrolė išskiriant varį hidroksido pavidale. Mikrofrakcijos atskyrimui, gryninimui ir gautų dalelių morfologijos gerinimui buvo naudojamas mikrofiltravimo procesas 0,5 μm akučių skersmens celiuliozės filtru po 2 val. kalcinacijos proceso 500 °C temperatūroje. Likęs nanofrakciją turintis tirpalas buvo paliekamas 2 val. iki visiško kietų dalelių nusėdimo, paskui skysta fazė buvo atsargiai pašalinama pipete, likę milteliai kalcinuojami ir laikomi etanolyje, siekiant išvengti jų užteršimo. Atgaunant varį iš tirpalo po alavo ir švino išskyrimo, buvo pridedama natrio hidroksido iki pH 8, taip gaunant vario hidroksidą kaip cheminės reakcijos produktą.

1.11. Statistiniai metodai ir ekonominės naudos / anglies pėdsakų skaičiavimo metodai

Šiame darbe remiantis linijinėmis regresijomis, tinkamomis aprašyti daugelio reakcijų kinetiniams duomenims, naudoti statistiniai metodai buvo taikomi naudojant „Microsoft Excel 2016“. Tačiau linijinės regresijos nebuvo tinkamos

visoms duomenų imtims, todėl taip pat buvo naudojamos kubinės polinominės regresijos, statistinio galingumo regresijos ir eksponentinės regresijos. Vidutinės arba aritmetinio vidurkio vertės buvo naudojamos darbe duomenų apibendrinimui. Galiausiai, determinacijos koeficientas (R^2) buvo naudojamas regresinių modelių tikslumo nustatymui.

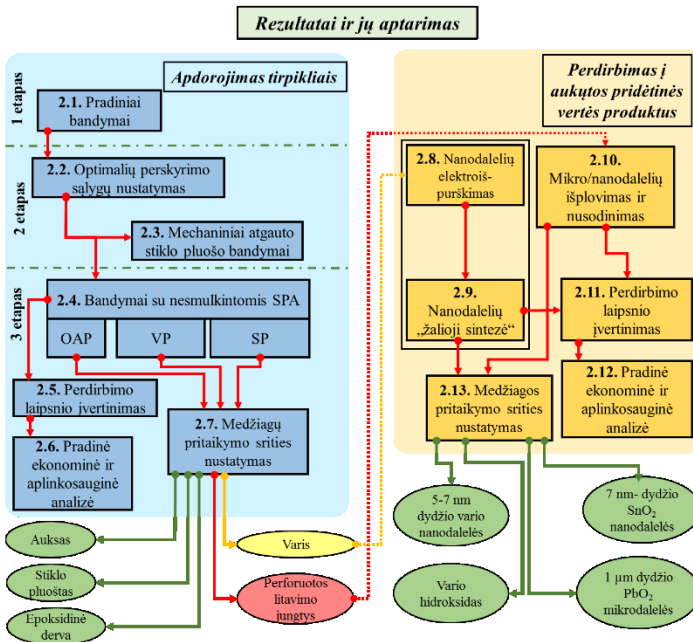
Ekonominė nauda buvo paskaičiuota naudojant Gyvavimo ciklo kaštų analizės (GCKA) principus pagal specialias nuorodas (Ozbay, Jawad, Parker, & Hussain, 2003). Naudojamų medžiagų ir energijos kaštai buvo apibrėžti kaip išlaidos, nes atgautų medžiagų kaina (kainos nustatomos pagal panašių medžiagų nuolaužų pavidale rinkos kainas) apibrėžė pajamas. Pelnas buvo skaičiuojama kaip skirtumas tarp pajamų ir išlaidų.

Apdorojimo tirpikliais įtaka klimato kaitai šiltnamio dujų išmetimo (ŠDI) požiūriu buvo išnagrinėta motininės plokštės perskyrimo atveju, nes pastarasis buvo sudėtingiausias iš visų apdorotų SPA (tokiu būdu jų perdirbimas sąlygoja didžiausią poveikį aplinkai). Papildomai anglies pėdsakas buvo apskaičiuotas medžiagų atgavimui iš perforuotų litavimo jungčių (PLJ), nes šis procesas buvo labai sudėtingas ir būtinas dėl to, kad PLJ sudėtyje yra trys pagrindiniai metalai, kuriuos reikia atskirti. Skaičiavimai buvo atlikti pagal ISO 14040 standartą (The International Standards Organization, 2006; Turner, Williams, & Kemp, 2015). ŠDI buvo apskaičiuoti pagal atgautas medžiagas (epoksidinė derva, stiklo pluoštas ir metalai (atgauta folija arba nano / mikrodalelės); kiekviena medžiaga turi skirtingas ŠDI reikšmes, nustatytas pagal įvairius literatūros šaltinius (EEA, 2014).

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Tyrimų struktūra

Panašiai kaip ir skyriuje „Medžiagos ir metodai“, rezultatų ir diskusijų skyriaus turinys gali būti padalintas į tirpiklių apdorojimo ir perdirbimo dalis, kai apdorojimas tirpikliu yra pagrindinis veiksnys, o perdirbimas yra papildomas apdorojimas, siekiant padidinti medžiagų vertę, kaip parodyta **6 pav.**



6 pav. Rezultatų ir jų aptarimo skyriaus struktūra (sunumeruotos sekcijos atitinka rezultatų skyriaus dalis)

Pirmajame rezultatų skirsnyje nagrinėjami preliminarūs maltų SPA bandinių pradiniai eksperimentai (Nr. 2.1.). Šio skirsnio rezultatai parodė, kad sumaltų bandinių apdorojimas tirpikliais nebuvo optimalus dėl didesnio tirpiklių suvartojimo ir nepakankamai efektyvaus atskiriant gautas stiklo pluošto ir metalo frakcijų perskymo.

Todėl buvo nustatytos optimalios supjaustytų (nemaltų) SPA bandinių perskymo sąlygos (Nr. 2.2.): 50 °C temperatūra, kietos medžiagos-skysčio santykis 3:10 (sv.v/tūrio v.) ir vid. perskymo laikas ~ 15 val. 100 mm² bandinių. Kitas

žingsnis buvo susijęs su atgauto stiklo pluošto mechaninių savybių tyrimu, kad vėliau būtų galima nustatyti jo galimus panaudojimo būdus (**Nr. 2.3.**).

Nustatčius stiklo pluošto mechanines savybes, toliau eksperimentai atlikti su viso dydžio (nesmulkintais) SPA (**Nr. 2.4.**). Nustatyta, kad ryšys tarp SPA paviršiaus ploto ir perskyrimo laiko gali būti gerai aprašytas tiesine priklausomybe. Be to, šiame skyriuje aptartos atgautų medžiagų – PLJ, aukso, vario ir epoksidinės dervos – savybės, taip pat pateikiami kai kurių svarbiausių atskirtų SPA vidinės struktūros ir jos įtakos perskyrimo laikui veiksniai.

Perdirbimo laipsnio vertinimas (**Nr. 2.5.**) parodė, kad atgavimo rodikliai buvo gana aukšti, laboratorinėmis sąlygomis pasiekė 99 %. Taip pat buvo įrodyta, kad tirpiklis gali taip pat būti regeneruojamas dideliu efektyvumu (~ 98 %), ir tai reiškia, kad atliekų apdorojimas tirpikliais gali efektyviai veikti kaip uždarojo ciklo sistema. Žinant medžiagų atgavimo laipsnį, buvo atlikta preliminarinė ekonominė ir aplinkosauginė analizė (**Nr. 2.6.**), nurodant, kad apdorojimą tirpikliais galima taikyti pramoniniu mastu, atsižvelgiant į didelę ekonominę / aplinkosauginę naudą.

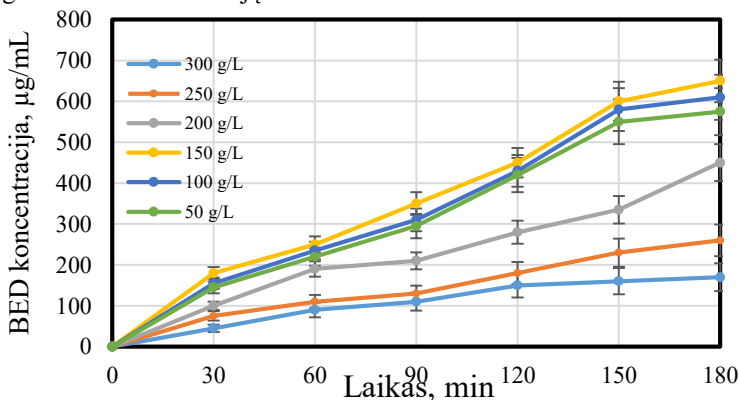
Paskui buvo padaryta išvada dėl iš SPA išgaunamų medžiagų pakartotinio panaudojimo (**Nr. 2.7.**). Nustatyta, kad dauguma medžiagų – stiklo pluoštas, epoksidinės dervos ir auksas – buvo tinkamos būklės, kad jas būtų galima pakartotinai panaudoti, o varis buvo vertingesnis, jei jis perdirbamas į aukštos pridėtinės vertės produktus; dar vienas SPA komponentas, būtent PLJ, nėra tinkamas naudoti be papildomo perdirbimo.

Skyrius apie perdirbimą pradedamas nuo pirmojo vario perdirbimo į nanodaleles bandymo, naudojant elektroišpurškimą (**Nr. 2.8.**). Apskritai rezultatai parodė, kad gali būti sintetinės nedidelės nanodalelės, tačiau pagrindiniai metodo trūkumai buvo labai mažas gaunamų dalelių kiekis ir sudėtinga paruošimo procedūra. Todėl buvo taikomas kitoks požiūris, apimantis „žaliosios sintezės“ metodą (**Nr. 2.9.**), kurį pritaikius susidarė didesnis nanodalelių kiekis. Išplovimas ir nusodinimas (**Nr. 2.10.**) buvo naudojami kaip pakartotinio PLJ apdorojimo metodai apdorojimui, proceso metu susidarant švino oksido mikrodalelėms, alavo oksido nanodalelėms ir vario hidroksido milteliams.

Perdirbimo laipsnio vertinimas (**Nr. 2.11.**) parodė, kad vario ir PLJ perdirbimo nuostoliai maži, atitinkamos perdirbimo laipsnio reikšmės 90 % ir 96 %. Ekonominiu ir aplinkosauginiu požiūriu (**Nr. 2.12.**) nustatyta, kad perdirbimas duoda tam tikrą naudą, lviausiai vario nanodalelių sintezės atveju. Galiausiai, atitinkamame skyriuje sėkmingai rastos panaudojimo sritys visoms apdorotoms medžiagoms (**Nr. 2.13.**).

2.1. Preliminarūs tyrimai (malti bandiniai)

Iš pradžių SPA bandinių perskyrimui buvo planuojama naudoti standartinį m/t santykį 300 g/l, kurį jau naudojo Verma et al. (2016). Tačiau visų miltelių pavidalo bandinių tūris padidėjo 2 kartus išlaikant tą patį svorį, todėl pradinio santykio 1:3 nepakako visam bandinio panardinimui tirpiklyje. Todėl buvo nuspręsta atlikti įvairius tyrimus, kai m/t santykiai yra 300, 250, 200, 150, 100 ir 50 g/l, kaip parodyta 7 pav. Kaip buvo tikėtasi, originalus kietos medžiagos ir skysčio santykis 300 g/l nebuvo veiksmingas BED ištirpinimui, nes po 3 val. tirpinimo pavyko pasiekti tik ~170 µg/ml BED koncentraciją.



7 pav. Kietos medžiagos ir skysčio santykio įtaka epoksidinės dervos koncentracijai (apibendrinti visų bandymų rezultatai)

Sumažinus kietos medžiagos kiekį iki 250 ir 200 g/l, buvo pastebėtas BED ekstrahavimo greičio padidėjimas, pasiekęs maksimalų kiekį kieto ir skysčio santykiui esant 150 g / l. Paskui tolesnis kietos medžiagos kiekio sumažėjimas lėmė mažesnę BED koncentraciją tirpale dėl nepakankamo tirpios epoksidinės dervos kiekio. Pernelyg didelis tirpalo praskiedimas sukėlė didesnę bandinių išburkimą ir nedavė papildomos naudos BED ekstrahavimo požiūriu. Todėl šiems bandymams buvo pasirinktas optimalus 150 g/l arba 1:6 santykis.

Apdorojimo laikas

Įdomu tai, kad Žaliojo bandinio atveju BED koncentracija per visą apdirbimo laikotarpį buvo gerokai didesnė, o galutinė išmatuota koncentracija parodė, kad iš šio bandinių optimaliomis sąlygomis išskirta BED koncentracija viršijo iš kitų bandinio išskirtos BED koncentraciją ~ 25 %. Tai galima paaiškinti tuo, kad Žaliojo bandinio dalelės buvo smulkesnės už kitų bandinių daleles dėl Žaliojo bandinio mažiausio mechaninio atsparumo, todėl juos buvo lengviau susmulkinti (patvirtinta 2.3 skirsnyje „Atgauto stiklo pluošto mechaninis bandymas“). Po pirmųjų 30

min. buvo stebimas staigus epoksidinės dervos koncentracijos padidėjimas tirpiklyje, nes DMF greitai ištirpino BED iš mažų susmulkintų dalelių. BED tirpimo greitis šiek tiek sumažėjo per kitą laikotarpį iki 90 min., nes BED iš smulkesnių dalelių jau buvo ištirpinta, todėl, likus tik didesnėms dalelėms, sąlyčio sritis tarp tirpiklio ir epoksidinės dervos sumažėjo. Po 90 min. tirpimo greitis vėl padidėjo ir stabilizavosi po 180 min. (žaliesiems bandiniams) arba po 150 min. (kitiems bandiniams) dėl didesnių epoksidinės dervos dalelių, besiskaidančių į mažesnes daleles veikiant tirpikliui ir ultragarsui, taip padidinant BED/DMF kontaktinę sritį. Toliau nuo šios vietos ištirpusios BED kiekis mažėjo, tai rodo sparčiai mažėjantis tirpimo greitis. Galiausiai po 4 val. (240 min.) visų SPA atveju buvo pastebėtas BED koncentracijos stabilizavimasis; po 5 val. bandinių apdorojimo laiko BED koncentracijos reikšmingai nepasikeitė, todėl 4 val. apdorojimo laikas buvo pasirinktas kaip optimalus.

Išvada: preliminarūs tyrimai

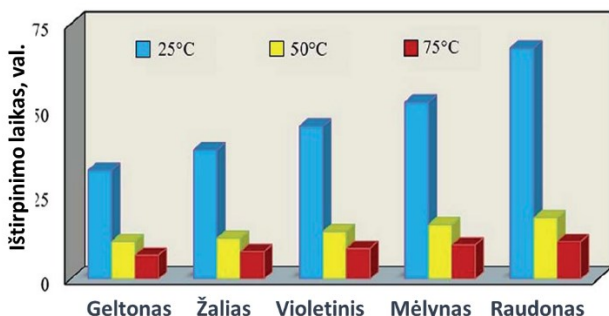
Atlikus maltų SPA apdorojimo tirpikliais papildomai veikiant ultragarsu tyrimus, nustatyta, kad tirpiklis DMF gali veiksmingai išskirti epoksidinę dervą iš SPA bandinių per 4 valandas 50 °C temperatūros sąlygomis. Tačiau šis metodas turėjo didelių trūkumų, atsirandančių dėl žaliavos pobūdžio. Pirma, buvo nustatyta, kad efektyviam maltų SPA bandinių apdorojimui reikia dvigubai daugiau tirpiklio, palyginti su nemaltų bandinių apdorojimu. Antra, po epoksidinių dervų išskyrimo buvo gautas metalo ir nemetalo dalelių mišinys. Bandymai perskirti šį mišinį į atitinkamas frakcijas centrifuguojant parodė, kad proceso efektyvumas nebuvo labai didelis, palyginti su nemaltų SPA apdorojimo tirpikliais efektyvumu. Bendras perdirbimo laipsnis ~92 % (efektyvumas aptariamas 2.5 skyriuje „**Perdirbimo laipsnio vertinimas**“). Todėl buvo nuspręsta vengti bandinių malimo ir tęsti tyrimus, kad būtų galima nustatyti optimalias bandinių apdorojimo tirpikliais sąlygas.

2.2. Optimalių perskyrimo sąlygų nustatymas

Nustatant optimalias perskyrimo sąlygas pagrindinis dėmesys buvo skiriamas optimalios apdorojimo temperatūros nustatymui nemaltų SPA bandinių perskyrimo procese. Skirtingai nei maltų bandinių atveju, šie perskyrimo tyrimai reiškė ne visišką BED išskyrimą iš bandinių, o visų skirtingų medžiagų sluoksnių SPA viduje perskyrimą vienas nuo kito apdorojimo metu. Kaip ir kitomis perskyrimo sąlygomis, kietų medžiagų ir skystčio santykis buvo parinktas pagal jau pateiktus kitų tyrėjų santykius, skirtus pjaustytiems SPA bandiniams – 3:10 masės / tūrio. Apdorojimo laikas buvo parametras, apibrėžtas remiantis bandinių atsiskyrimo esant tam tikrai apdirbimo temperatūrai laiku.

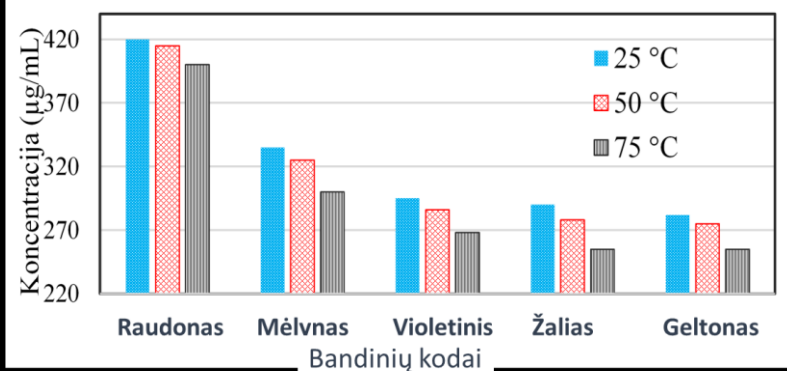
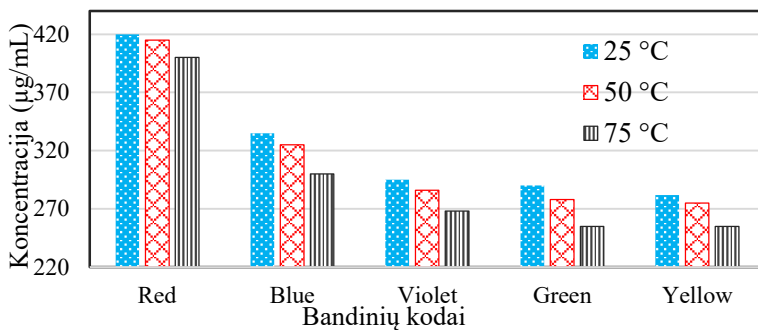
Perskyrimo temperatūra ir perskyrimo mechanizmas

8 pav. parodyta SPA tipų įtaka galutiniam tirpimo laikui. Matyti, kad esant žemiausiai 25 °C temperatūrai (be kaitinimo, tik veikiant ultragarsu), Geltonų, Žalių ir Violetinių bandinių perskyrimo laikas buvo trumpiausias, o Mėlynų ir Raudonų bandinių – ilgiausias. Taip pat buvo pažymėta, kad skirtumas tarp minimalaus ir maksimalaus tirpimo laiko buvo ~53 % (32–68 val.), nes BED kiekis skirtingų tipų SPA nebuvo toks pat, taip pat skyrėsi jos erdvinė konfigūracija ir paskirstymas. Keliant kaitinimo temperatūrą iki 50 °C, buvo pastebėtas reikšmingas visų SPA bandinių perskyrimo proceso pagreitinėjimas, o greičių pasiskirstymo tendencija išliko ta pati, kaip ir 25 °C temperatūroje; t. y. bandinių tipų perskyrimo laiko kitimas buvo toks: Geltonas < Žalias < Violetinis < Mėlynas < Raudonas.



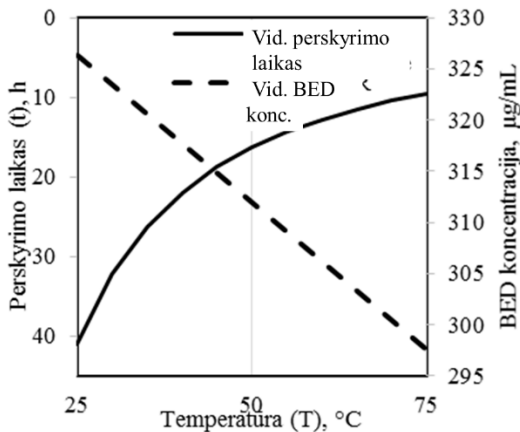
8 pav. Perskyrimo proceso schema (spalvų kodai 2.4.1. lent.)

Kaip įrodymas anksčiau minėtiems teiginiams, toliau didinant šildymo temperatūrą iki 75 °C, perskyrimo laikas vėl sumažėjo, o bandinių perskyrimo laiko skirtumo tendencija liko ta pati: Geltonas < Žalias < Violetinis < Mėlynas < Raudonas. Be to, padidėjus temperatūrai ir veikiant vibracijai, atsirado vandenilinės jungtys tarp BED ir DMF, taigi ir BED ištirpimas pagerėjo, padidėjus SPA bandinių delaminavimo ir perskyrimo efektyvumui. 9 pav. parodytos galutinės BED koncentracijos DMF visiems bandiniams 25, 50 ir 75 °C temperatūrų sąlygomis. Kaip parodyta paveiksle, visose temperatūrose Raudonų, Mėlynų ir Violetinių bandinių atvejais BED koncentracija buvo didžiausia, o Žalių ir Geltonų – atitinkamai mažiausia. Taip pat galima pastebėti, kad BED koncentracijos buvo tiesiogiai proporcingos perskyrimo laikui; pavyzdžiui, Raudonajam bandiniui (ilgiausias perskyrimo laikas, kaip parodyta 8 pav.) buvo būdinga didžiausia BED koncentracija, o Geltonajam bandiniui su trumpiausiu perskyrimo laiku – mažiausia BED koncentracija. Pagrindinė priežastis buvo ta, kad esant ilgesniam perskyrimo laikui DMF turėjo daugiau laiko įsiskverbti į SPA sluoksnius ir suardyti vidines Van der Valso jungtis.



9 pav. BED koncentracija DMF įvairiems SPA tipams (spalvų kodai 1 lent.)

Perskyrimo metu buvo atsižvelgta į du pagrindinius veiksnius, siekiant nurodyti optimalias sąlygas: perskyrimo laiką ir galutinę BED koncentraciją. Nors buvo pageidautina kuo labiau sutrumpinti perskyrimo laiką, taip pat buvo pažymėta, kad trumpas perskyrimo laikas sumažino galutines išskirtos BED koncentracijas. Siekiant nustatyti šių dviejų parametų pusiausvyrą, buvo lyginami du disertacijoje aprašyti perskyrimo laiko ir BED koncentracijų modeliai, kaip parodyta 10 pav. Rezultatai rodo, kad, lyginant su apdorojimu 25 ir 75 °C temperatūrų sąlygomis, 50 °C temperatūrą galima vadinti optimalia pagal perskyrimo laiką ir BED išskyrimą.



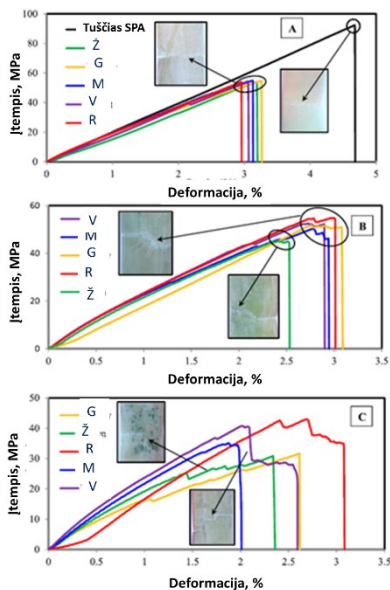
10 pav. Santykis tarp vidutinio perskyrimo laiko ir galutinės BED koncentracijos apdorojimo temperatūros atžvilgiu

Išvada: optimalios perskyrimo sąlygos

Galiausiai, atsižvelgiant į tai, kad BED yra bazinis SPA komponentas, o BED koncentracija tirpiklyje 25 °C ir 50°C temperatūrų sąlygomis buvo beveik tokia pati ir gerokai mažesnė nei 75 °C temperatūroje, galima daryti išvadą, kad 50 °C yra optimali perskyrimo temperatūra mažiausiai reakcijos trukmei ir BED išskyrimo greičio požiūriu, nes greičiau atskirti SPA sluoksnius 75 °C temperatūroje vis dar turėjo didelį kiekį prilipusios BED, o šiek tiek lėtesnis perskyrimas 50 °C temperatūroje leido išgauti švaresnį stiklo pluoštą ir metalą, tuo pačiu suvartojant mažiau energijos šildymui.

2.3. Atgauto stiklo pluošto mechaninis bandymas

Sudarytos įtempių ir deformacijų kreivės, siekiant ištirti SPA struktūros poveikį atgauto stiklo pluošto audinio mechaninėms savybėms. Pirmasis paprastųjų bandinių atvejis pavaizduotas 11 pav., jame pavaizduotos mėlynų, žalių, geltonų, violetinių, raudonų SPA ir tuščios SP bandinių išmatuotos mechaninės savybės.



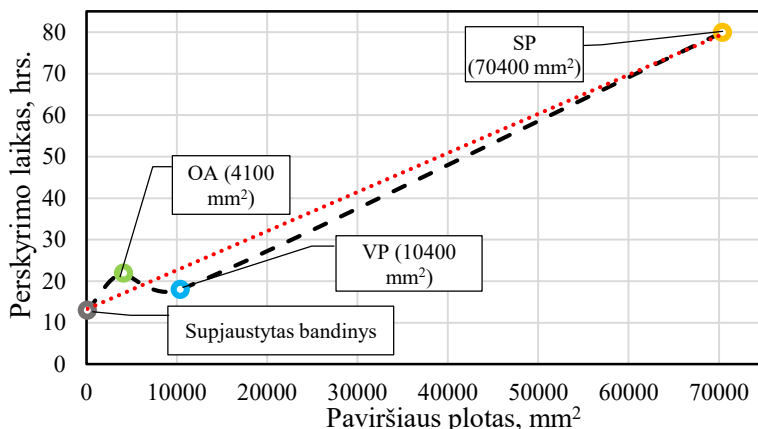
11 pav. Iš SPA ekstrahuotų stiklo pluošto bandinių įtempių ir deformacijų kreivės: A) tuščios, B) vienosės, ir C) daugiapusės SPA (spalvų kodai **1 lent.** G – geltonas, Ž – žalias, M – mėlynas, R – raudonas, V – violetinis)

Mechaniniai bandymai patvirtino, kad atgauti stiklo pluošto lakštai vis dar išlaiko didelę jų stiprumo dalį (iki ~60 %) ir kitas savybes. Pagrindinė savybių pablogėjimo priežastis buvo gręžimo angų buvimas. Be to, buvo paaiškintas fenomenas esant didelei BED, išgautos iš Žaliojo bandinio preliminarinių eksperimentų metu, koncentracijai, nes nustatyta, kad Žaliasis bandinys pasižymi blogiausiomis mechaninėmis savybėmis, todėl šio bandinio malimo metu susidariusių dalelių dydis buvo mažiausias, dėl ko padidėjo BED ekstrakcijos greitis.

2.4. Bandymai su nesmulkintomis SPA

Kadangi optimalios sąlygos buvo nustatytos esant kietos medžiagos-skysčio santykiui 3:10 (sv./t.) ir 50 °C temperatūrai, buvo nuspręsta šiomis sąlygomis atlikti bandymus su trimis labiausiai paplitusiais SPA tipais (operatyvinė atmintis – OA, vaizdo plokštė – VP ir sisteminė plokštė – SP), siekiant ištirti proceso efektyvumą ir pritaikomumą dideliems SPA egzemplioriams. Šio tyrimo rezultatas buvo nustatyti perskymo laikai visiems trims SPA tipams optimaliomis sąlygomis: VP – 18 val., OA – 22 val., SP – 80 val. Norėdami paaiškinti tokį reikšmingą perskymo laiko skirtumą, turime ištirti perskymo laiko priklausomybę nuo bandinio masės, paviršiaus ploto ir struktūros. Žinoma, perskymo laikas labai priklauso nuo visų

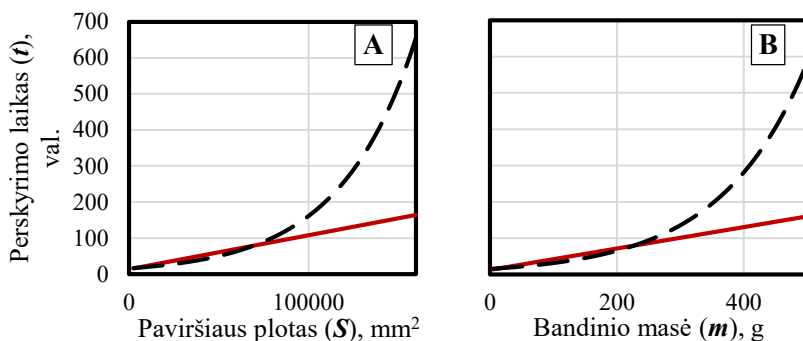
šių parametų. Pavyzdžiui, didesnis paviršiaus plotas labai padidina atstumą, kurį tirpiklis turi įveikti, kad prasiskverbtų į bandinio vidų. 12 paveiksle parodyta koreliacija tarp bandinio paviršiaus ploto ir perskymo laiko.



12 pav. Pjaustytų bandinių paviršiaus ploto ir perskymo laiko koreliacija, operatyvinė atmintis (OA), vaizdo plokštė (VP) ir sisteminė plokštė (SP)

Kaip matyti, pjaustytų vaizdo plokščių ir sisteminių plokščių bandinių perskymo laiko priklausomybė nuo paviršiaus ploto buvo beveik tiesinė. Pirma, padidėjus bandinio paviršiaus plotui ~100 kartų (pjaustyti VP bandiniai) perskymo laikas padidėjo tik apie 40 %. Tačiau, kai paviršiaus plotas vėl padidėjo ~7 kartus (VP į SP), perskymo laikas jau padidėjo 450 %. SPA matricoje metaliniai ir stiklo pluošto audinio sluoksniai sąveikauja su tirpikliu skirtingai. Stiklo pluošto sluoksniai sudaro atskiri stiklo pluoštai, surišti epoksidine derva, kuri palaipsniui pašalinama tirpikliu, šiam įsiskverbiant į sluoksnius. Tuo pačiu metu susidūrę metaliniai sluoksniai tampa nelaidžiu barjeru tirpikliui, ribodami jo įsiskverbimą horizontalia kryptimi ir labai trukdydami atskirti kompozitines SPA medžiagas. Todėl tai buvo pagrindinė netikėtai ilgo OA perskymo laiko priežastis.

Remiantis gautais duomenimis, buvo sukurti keturi prognozavimo modeliai, tinkami tirpikliais apdorojamų SPA perskymo laiko nustatymui. Kaip parodyta 13 paveiksle, siekiant nustatyti norimus parametrus, modeliuose yra naudojamos linijinės ir eksponentinės regresijos.



Pavadinimas	Regresijos lygtis	R ²
Linijinė (paviršiaus plotas)	$t = 0,00094 \cdot S + 13,24$	0,92
Eksponentinė (paviršiaus plotas)	$t = 15,4e^{0,000023 \cdot S}$	0,94
Linijinė (masė)	$t = 0,2943 \cdot S + 12,6$	0,96
Eksponentinė (masė)	$t = 15,145e^{0,0073 \cdot S}$	0,968

13 pav. Regresijos modeliai, skirti nustatyti SPA bandinio (t) perskyrimo laiką pagal nustatytą apdirbimo būdą, remiantis: A) pavyzdžio paviršiaus plotu (S), B) pavyzdžio mase (m)

Modeliai buvo parinkti pagal du perskyrimo scenarijus: labiau optimistinį ir mažiau optimistinį. Optimistiškesnis scenarijus rodo, kad perskyrimo laikas linijškai didėja padidinant bandinių paviršiaus plotą arba masę ir remiasi eksperimentiniais duomenimis, kurie iš esmės parodė linijinę priklausomybę tarp šių parametrų išmatuotame intervale. Tokį linijinį modelį stebėjo kiti tyrėjai, ir tai yra įprasta įvairiems tirpinimo procesams (Verma ir kt., 2016). Tačiau negalima remtis tik linijiniu modeliu, todėl buvo sukurtas mažiau optimistinis perskyrimo proceso variantas, kai perskyrimo laiko priklausomybė nuo paviršiaus ploto ir masės yra eksponentinė. Pavyzdžiui, Zhu ir kt. pranešė apie drastišką perskyrimo laiko padidėjimą nuo 90 iki 480 min. padvigubinus bandinio dydį nuo 100 mm² iki 200 mm² (Ping Zhu ir kt., 2013). Nors panaudotas tirpiklis buvo kitoks, reikia atsižvelgti į tai, kad gali atsirasti netiesinė priklausomybė. Verta paminėti, kad abu modeliai (linijinis ir eksponentinis) apibūdina eksperimentinius duomenis, o eksponentinė priklausomybė yra šiek tiek tikslesnė. Kadangi eksponentinis scenarijus yra labai tikėtinas, matyti, kad esant bandinio paviršiaus plotui >100 000 mm², perskyrimo laikas gali didėti progresyviai, vartojant vis daugiau ir daugiau išteklų apdirbimui, nes nukrypimas nuo linijinio scenarijaus ir toliau didės. Taigi, siūloma išvengti tokių didelių bandinių apdorojimo, nes jų perskyrimas gali užtrukti 160 val. ir ilgiau.

Išvada: bandymai su nesmulkintais SPA

Šiame skyriuje aprašyta, kad nesmulkintų įvairių tipų SPA perskyrimas optimaliomis sąlygomis gali būti pasiektas per 18–80 val. Perskyrimo tendencijų analizė parodė, kad SPA paviršiaus plotas buvo lemiamas veiksnys, turintis įtakos perskyrimo laikui. Remiantis praktiškai tiesine šių dviejų parametrų priklausomybe, galima daryti išvadą, kad bandinių, kurių paviršiaus plotas $>100\ 000\ \text{mm}^2$, perskyrimas gali būti neefektyvus, ir šiuo atveju patartina mažinti jų dydį. Be to, iš apdorotų OA, VP ir SP buvo išgaautos ir ištirtos įvairios medžiagos. Iš visų SPA tipų buvo gauta labai panašios cheminės struktūros ir mažo degradacijos laipsnio epoksidinė derva. Įvairaus grynumo varis taip pat buvo gautas iš visų SPA tipų, mažiausiai švarus (88 % grynumo) iš sisteminės plokštės, tuo tarpu iš operatyvinės atminties – gryniausias (98 %) metalas. Be to, santykinai grynas auksas (94 %) buvo gautas iš auksu padengtų kontaktų, atskirtų nuo OA. Iš vaizdo plokštės ir sisteminės plokštės buvo gauta specifinių metalinių komponentų, perforuotų litavimo jungčių (PLJ).

2.5. Perdirbimo laipsnio vertinimas (apdorojant tirpikliais)

Pradžioje vertinimas buvo atliktas malties bandiniams. Tačiau vidutinis perdirbimo laipsnis buvo tik 92 %. Nuostolius daugiausia lėmė epoksidinės dervos ir kitų organinių medžiagų, kurios sudarė likusią SPA masės dalį ir kurios nebuvo gautos šioje darbo dalyje, praradimai. Toliau vertinimas buvo atliktas pjaustytiems bandiniams, esant optimalioms perskyrimo sąlygoms. Perdirbimo laipsnis buvo gerokai didesnis, palyginti su maltais bandiniais, nes šį kartą tirpiklis buvo regeneruotas ir epoksidinės dervos buvo sėkmingai išskirtos. Galiausiai galime palyginti nesmulkintų OA, VP ir SP perdirbimo laipsnius. Operatyvinės atminties modulio perdirbimo laipsnis, palyginti su kitomis nesmulkintomis SPA, buvo didžiausias – 99,3 %. Galiausiai, galima pamatyti aišką priklausomybę tarp konkrečių sluoksnių skaičiaus ir atitinkamų atgautų medžiagų masės. Tai paaiškina skirtingų SPA įvairių atgautų medžiagų svorio dalių skirtumus. Pavyzdžiui, VP turėjo daugiausia stiklo pluošto sluoksnių (10), taip pat didžiausią stiklo pluošto masę (70 %). Taip pat buvo nustatyta, kad šiuo sukurtu metodu gaunami rezultatai viršija anksčiau paskelbtus rezultatus $0,21\ \% / 2,45\ \% \approx 12$ kartų pagal aukso atgavimą. Tai galima paaiškinti tuo, kad tradiciniai perdirbimo metodai siekiant gauti vertingas medžiagas paprastai apima smulkinimą, paskui išplovimą, o didelė dalis metalų prarandama dėl to, kad jie paverčiami lakiomis dulkėmis.

2.6. Preliminari ekonominė ir aplinkosauginė analizė (apdorojant tirpikliais)

Apskritai, preliminarai analizė rodo, kad apdorojant tirpikliais galima pasiekti gerą ekonominį potencialą (potencialus pelnas $> 1800\ \text{USD}$ už toną SPA), ypač aukso turinčių SPA perdirbimui, nes auksas labai padidina gautų medžiagų vertę. Be to, ekonominė analizė patvirtino, kad nesmulkintų SPA apdorojimas tirpikliais yra

labiau ekonomiškai pageidautinas variantas, palyginti su maltų SPA apdorojimu. Akivaizdu, kad laboratorinių procesų masto didinimas negali suteikti labai tikslių duomenų, todėl, norint gauti tikslesnius ekonominio vertinimo rezultatus, rekomenduojama atlikti bandomąjį WPCB apdorojimą tirpikliu pilotiniame įrenginyje, ir tai, deja, jau išeina iš disertacinio darbo ribų.

Preliminari aplinkosauginė analizė

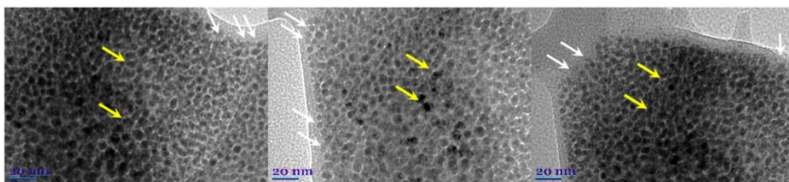
Pagal ISO 14040 standarto metodą išnagrinėta medžiagų atgavimo iš sisteminių plokščių įtaka klimato kaitai ir šiltnamio efektą sukeliančių dujų (ŠESD) emisijai. Remiantis gautais duomenimis, cheminės-ultragarso-mechaninės technologijos taikymas pramoniniu mastu suteikia galimybę sumažinti ŠESD tokiu mastu –1 868 kg CO_{2-eq}/t.

2.7. Medžiagų taikymo srities nustatymas (apdorojant tirpikliais)

Kaip minėta anksčiau, dauguma medžiagų – stiklo pluošto, epoksidinės dervos ir aukso – buvo tinkamos pakartotinai naudoti atitinkamose srityse, tuo tarpu varis turėjo didesnę vertę, jei jis buvo perdirbamas į aukštos pridėtinės vertės produktus; dar vienas SPA komponentas, konkrečiai perforuotos litavimo jungtys (PLJ), nėra tinkamas pakartotinam panaudojimui be papildomo perdirbimo.

2.8. Nanodalelių elektroišpurškimas

Siekiant pagaminti nanodaleles elektroišpurškimo metodu, iš SPA gautas varis buvo paverstas vario acetatu. Vario acetatas buvo naudojamas koloidinio gelio gamybai, kuris buvo išpurškstas ir galiausiai surinktos dalelės buvo kalcinuotos, išgaunant grynas Cu-ND (vario nanodaleles). **14 pav.** parodyti aukštos raiškos transmisijos elektroniniu mikroskopu (ARTEM) gauti Cu-ND vaizdai įvairiose vietose 20 nm raiška.



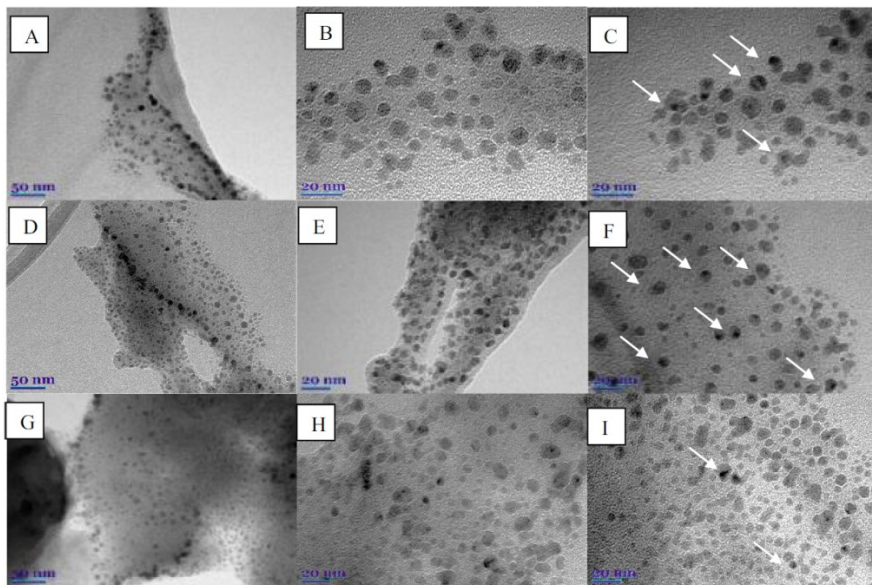
14 pav. Cu-ND ARTEM vaizdai (elektroišpurškimas)

Rezultatai parodė, kad iš tiesų įmanoma pagaminti Cu-ND, kaip žaliavų šaltinį naudojant iš SPA perskymo tirpikliais būdu gautas vario folijas. Nepaisant atliekų kilmės žaliavų, pagamintų nanodalelių savybės buvo palyginti geros; dalelių dydis buvo 5–7 nm. Tai yra geras rezultatas šiam nanomedžiagos tipui. Deja, panaudoto metodo trūkumai buvo žema produkto išeiga ir sudėtinga paruošimo procedūra. Elektroišpurškimo metodu galima pagaminti tik ~140 mg nanodalelių vienai apdorojamų SPA partijai. Be to, elektrinio išpurškimo gamybos mastai nėra lengvai

didinami, ir tai reiškia, kad tolesnis šio metodo vystymasis daugiau nei laboratoriniu mastu būtų sudėtingas. Siekiant išspręsti šią problemą, buvo naudojamas alternatyvus nanodalelių gamybos metodas.

2.9. Žalioji nanodalelių sintezė

Kaip išsiaiškinome ankstesniame skyriuje, reikalingas alternatyvus vario nanodalelių sintezės metodas, pakeičiant mažai produktyvų elektroišpurškimą. Siekiant šio tikslo, iš vario buvo pagamintas vario sulfatas. Išvalytas jo tirpalas buvo paliktas džiovinti visą naktį 50 °C temperatūroje, siekiant gauti kristalinį CuSO₄. Vėliau vario nanodalelės buvo gaminamos vandeniniame tirpale, redukuojant askorbo rūgštimi ir stabilizuojant natūraliu ciklodekstrinu. Ši sintezės būdą sukūrė kiti mokslininkai. **15 pav.** matome Cu-ND, pagamintų iš SP, VP ir OA, ARTEM vaizdus 50 ir 20 nm skalėje.



15 pav. Cu-ND, pagamintų iš: (A–C) SP, (D–F) VP ir (G–I) OA ARTEM, atvaizdai

Kaip matyti paveikslėlyje, pagamintos Cu-ND buvo tolygiai pasiskirsčiusios ir turėjo iš dalies sferinių formą, vidutinis skersmuo buvo 7 nm. Pažymėtina, kad iš OA gautų ND išeiga buvo didesnė nei SP ir VP atvejais dėl didesnio išgautų Cu folijų grynumo (98,2 % masės) ir mažesnio organinių liekanų kiekio, esančio iš OA atgautame metale. Kitas svarbus dalykas yra tai, kad dauguma stebimų ND buvo skaidrios ARTEM vaizduose, o keletas dalelių turėjo tamsesnę spalvą dėl dalelių aglomeracijų arba kelių dalelių sutapimo nedidelėje erdvės dalyje.

Antimikrobiniai testai

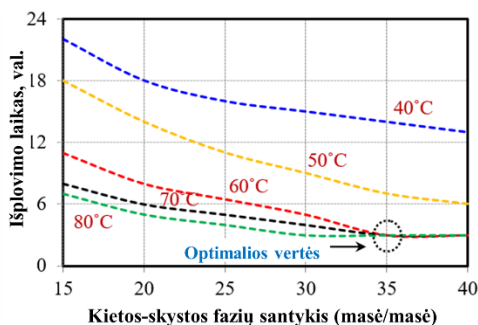
Remiantis bakterijų absorbcijos duomenimis, Cu-ND antimikrobinis aktyvumas gerokai padidėjo didinant Cu-ND koncentraciją visais atvejais. *E. coli*, *P. aeruginosa* ir *S. aureus* absorbcijos matavimai parodė beveik tą pačią tendenciją visoms ND rūšims; tačiau kiekvienos bakterijų kultūros absorbcijos reikšmės labai skyrėsi, ir tai galima paaiškinti bakterijų augimo skirtumais. Ištirtas *E. coli* bakterijų kultūros augimas per naktį esant 0,05 % Cu-ND koncentracijai. Akivaizdu, kad lyginant su kontroliniu bandiniu OA bandinys buvo mažiausio optinio tankio (1.2), toliau sekė SP (4.3) ir VP (4.2). Šie rezultatai sutampa su mikropraskiedimo bandymų duomenimis, todėl iš OA gaunamos Cu-ND gali būti laikomos perspektyviu antimikrobinio agentu.

Išvada: žalioji nanodalelių sintezė

Žaliosios sintezės metu, palyginti su elektroišpurškimu, susidarė šiek tiek didesnio vidutinio dydžio (~7 nm) nanodalelės, o cheminės dalelių savybės labai panašios. Tačiau pagrindinė žaliosios sintezės nauda yra ta, kad jos metu nenaudojamos jokios pavojingos cheminės medžiagos, aukšta temperatūra arba, dar svarbiau, aukšta įtampa (skirtingai nei elektroišpurškimo atveju). Be to, paprasta paruošimo procedūra, kurios metu tik vidutiniškai pašildoma ir maišoma, reiškia, kad šis metodas leidžia geriau pasiekti didesnio masto ekonomiją, palyginti su elektroišpurškimu. Be to, buvo įrodyta, kad pagamintos nanodalelės pasižymi dideliu antimikrobinio poveikiu, ir tai rodo, kad didelio grynumo varis iš SPA gali būti perspektyvus antimikrobinų nanodalelių šaltinis.

2.10. Mikro / nanodalelių išplovimas ir nusodinimas

Išplovimo bandymų metu buvo pastebėtos kelios tendencijos (dviejų PLJ tipų vidutinės vertės pavaizduotos **16 pav.**).

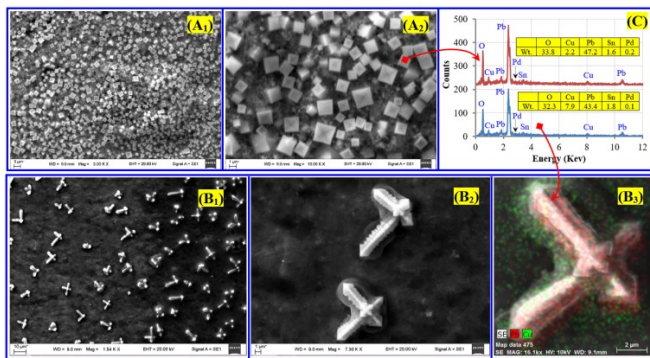


16 pav. PLJ išplovimo laiko priklausomybė nuo kietų dalelių ir skysčio santykio bei temperatūros

Metallų atgavimas iš PLJ buvo atliktas tokia tvarka: išplovimas azoto rūgštimi ir $\text{SnO}_2/\text{PbO}_2$ nano / mikrodalelių nusodinimas, mikrofrakcijos filtravimas, nanofrakcijos perskyrimas gravitaciniu metodu ir galiausiai vario gavimas iš likusio tirpalo hidroksido forma. Visų bandymų metu optimalios tolesnių išplovimo procedūrų vertės buvo apibrėžtos kaip 1:35 kietos medžiagos / skysčio santykis ir temperatūra $60\text{ }^\circ\text{C}$, nes esant žemesnei temperatūrai ir masių santykiui (1:50 ir $40\text{ }^\circ\text{C}$) išsiskyrimo greitis buvo nepakankamas, o aukštesnė temperatūra ir k/s santykis (1:70 ir $80\text{ }^\circ\text{C}$) reikšmingai nesumažino proceso trukmės.

Mikrofrakcijos analizė

17 pav. pavaizduoti mikrofrakcijos, gautos po PLJ_M ir PLJ_V bandinių filtravimo ir kalcinavimo, SEM-EDS analizės rezultatai. Kaip matome, PLJ_M bandinyje tipiškos nuosėdų dalelės turėjo specifinę kubo formą su gerai suformuotais lygiais aspektais mikrometro skalėje, vidutinis šoninis ilgis $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ir vienodai paskirstyti mikrokristalai. PLJ_V bandinyje aptikta dar viena ypatinga struktūra, panaši į kryžių. Nors literatūroje nėra duomenų apie švino (Pb) mikrodalelių gamybą iš elektronikos atliekų, buvo atlikti keli tyrimai, skirti sintetinti ar atgauti panašias švino oksido daleles su skirtingomis struktūromis, naudojant tirpalų kaitinimą, elektrocheminį, tiesioginį elektrolizės metodą ir kt.



17 pav. PLJ_M (A₁-A₂) and PLJ_V (B₁-B₃) mikrofrakcijų SEM-EDS analizės pavyzdžiai

Vario hidroksido pavidalu buvo išgautas iš PLJ išplovimo tirpalų, nuolat pridėdant natrio hidroksido (NaOH), kad padidėtų tirpalų pH. Kai pH buvo padidintas iki 8, pradėjo sėsti mėlynųjų dribsnių formos nuosėdos.

Nanofrakcijos analizė

Abiejų bandinių nanodalelės buvo sferinės formos, vidutinis dalelių skersmuo – 7 nm. Dalelės tolygiai pasiskirsčiusios, o jų EDS analizė parodė, kad jose yra gausu

alavo ir deguonies. Tai rodo, kad gautos nanodalelės buvo alavo oksidas (SnO_2), kuris dažniausiai naudojamas puslaidininkių ir dujų jutiklių gamyboje.

Išvada: mikro / nanodalelių išplovimas ir nusodinimas

Apibendrinant šiame skyriuje pateiktus rezultatus, galima pabrėžti, kad panaudojant aprašytą apdorojimą, įskaitant išplovimą optimaliomis sąlygomis (kietos medžiagos ir skystčio santykis 1:35 (m/m), 60 °C), paskui nusodinant ir filtruojant pavyko atgauti visus tris pagrindinius metalus (Sn, Pb ir Cu) iš PLJ, anksčiau atskirtų nuo tirpikliais apdorotų SP ir VP. Švinas gautas PbO_2 mikrodalelių pavidalu (vidutiniškai ~1 μm), alavas – kaip SnO_2 nanodalelės (vidutiniškai 7 nm dydžio), o varis – kaip $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

2.11. Perdirbimo laipsnio įvertinimas

Šiame darbe panaudotiems perdirbimo metodams būdingas perdirbimo laipsnis buvo įvertintas remiantis viso proceso medžiagų masės balansu viso proceso metu. Pirmą, buvo atliktas elektrinio išpurškimo produktų įvertinimas. Remiantis gautais rezultatais, iš vieno kg gauto Cu pagaminta 840 g Cu-ND, pagal pateiktus rezultatus literatūroje, Cu frakcijos svoris SPA yra ~ 22 %. Tai reiškia, kad iš vienos SPA potencialiai galima gauti ~ 18 % Cu-ND, jei naudojamosi sukurta technologija. Antra, žaliosios sintezės metodo naudingumas pagal Cu-ND išeigą buvo įvertintas remiantis vario (II) sulfato masės balansais ir vėliau gauta Cu-ND išeiga, kurios buvo lyginamos su panaudoto Cu svoriu. Dėl masės nuostolių, atsiradusių dėl organinių medžiagų netekimo ir filtravimo proceso, yra didelis skirtumas (88–96 masės%) su išankstinio apdorojimo išeiga. Sintezės iš OA išeigų reikšmių svyravimai buvo gerokai mažesni (95–98 masės%), o Cu-ND išeiga padidėjo dėl didesnio OA Cu grynumo. Galiausiai galime įvertinti išplovimo metodo efektyvumą. Beveik visi metalai buvo gauti iš panaudoto tirpalo arba naudojami kaip žaliava mikro ir nanofrakcijos sintezės metu, bendras išplovimo efektyvumas pasiekė >99,6 %. Sukurtu išplovimo metodu galima gauti tris skirtingas žaliavas, turinčias skirtingą struktūrą ir dydį (SnO_2 nanodalelės, PbO_2 mikrokristalai / mikrokryšių dalelės ir $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Vidutinė SnO_2 ir PbO_2 išeiga atitinkamai buvo 93,84 % ir 95,69 %, o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – 99,14 %.

2.12. Preliminari ekonominė ir aplinkos analizė (perdirbimo)

Naudojant energijos suvartojimo, suvartojamų reagentų masės, pagamintų aukštos pridėtinės vertės produktų masę ir numatomą visų medžiagų ir energijos kainą, buvo atlikta išankstinė ekonominė 100 kg SPA analizė. Palyginus su komercinėmis kainomis, sukurtas Cu-ND gamybos metodas buvo 4 kartus pigesnis, palyginti su komerciniais analogais. Komercinė kaina yra 66 \$ / 5 g dalelių, kurių vidutinis dydis yra 25 nm (<https://www.sigmaaldrich.com>). Gautos dalelės, kurių vidutinis dydis 5–7 nm, ir apskaičiuota kaina 16 \$ / 5 g rodo dideles sukurto metodo

galimybes. Labai svarbu, kad „žaliosios sintezės“ metodu būtų galima gauti gerokai didesnę pelną, nes nėra daug energijos reikalaujančių procesų, kitaip nei elektros išpurškimo metodu, kai tik 5 g produkto išgauti suvartojama apie 100 kWh energijos dėl mažo gamybos masto.

Preliminari aplinkosauginė analizė

Remiantis energijos suvartojimu ir regeneruotų metalų kiekiu, apskaičiuotos šiltnamio efektą sukeliančių dujų (ŠESD) emisijos; kiekviena medžiaga turėjo specifinę ŠESD vertę, nustatytą pagal įvairius literatūros šaltinius. Remiantis šiomis vertėmis, sukurtos technologijos taikymas pramoniniu mastu suteikia galimybę sumažinti ŠESD -787 kg CO₂-eq/t.

2.13. Duomenų taikymo srities nuoroda

Šis tyrimas buvo pradėtas SPA metalo komponentų (įskaitant vario folijas) atskyrimu nuo nemetalinių, naudojant cheminių-ultragarsinį apdorojimą, kuomet metalų atgavimo efektyvumas yra >99 %, ir taip siūlant būdą įveikti pagrindinį žiedinės ekonomikos (ŽE) įgyvendinimo iššūkį ir pasiekti „Nulis atliekų“ (angl. „Zero waste“) tikslą SPA perdirbime, uždarant jų gyvavimo ciklą efektyviu perdirbimu. Tuo pačiu metu antrasis ŽE iššūkis yra projektavimo etape; šiame etape turi būti imtasi priemonių, kad pagerėtų atgautų / antrinių medžiagų būseną ir kokybę, kad jas būtų galima pritaikyti nurodytiems tikslams ir atlikti aukštos pridėtinės vertės produktų tiesioginę sintezę iš perskirtų SPA. To neįgyvendinus sumažėja galutinės produkcijos vertė, taip pat nuostoliai dėl nemetalinės SPA frakcijos praradimo neatitinka tvarumo principų.

Visoms ištirtoms medžiagoms buvo sėkmingai surastos pritaikymo sritys. Vario nanodalelės gali būti naudojamos katalizei, elektronikai, optikai ir pan., alavo oksido nanodalelės yra tinkamos daugelio produktų, pvz., LED ekranų, saulės elementų šviesos neatspindinčių dangų ir elektrodų gamybai. Švino oksidas gali būti naudojamas kaip katalizatorius, gerinantis tam tikrų medžiagų skilimą; galiausiai, vario hidroksidas, pasižymintis įvairiomis galimybėmis, naudojamas celiuliozės skaidymui sintetinio pluošto gamyboje, pigmentų, nanodalelių gamyboje.

IŠVADOS

Šis darbas, skirtas naujam iš spausdintinių plokščių atliekų atgaunamų medžiagų gamybos apdorojant tirpikliais būdai ir aukštos pridėtinės vertės produktų iš jų gavimui, gali būti apibendrintas taip:

1. Keli SPA tipai buvo apdoroti tirpikliu tokiame pavidale: sumalti, supjaustyti ir nesmulkinti. Paaiškėjo, kad nesmulkintų bandinių apdorojimas buvo naudingesnis, palyginti su sumaltais arba supjaustytais bandiniais, nes sumaltų bandinių perdirbimui reikėjo didesnių tirpiklio sąnaudų, o sumalto stiklo pluošto / metalo mišinio perskyrimas siekiant didelės išeigos buvo sudėtingas.

2. Visos svarbios perskyrimo proceso charakteristikos aprašytos atitinkamais regresijos modeliais. Nustatyta, kad optimalios sąlygos apdorojimui organiniu tirpikliu dimetilformamidu (DMFA) buvo 50 °C temperatūra, kietos medžiagos ir skysčio santykis 3:10 (SPA masė : tirpiklio tūris). Optimalus perskyrimo laikas buvo skirtingas, mažesniems SPA tipams (VP, OA) jis buvo 22–18 val., didžiausiems (SP, ~ 70 000 mm²) – 80–85 val.. Be to, remiantis modeliavimo rezultatais, galima daryti išvadą, kad SPA, kurių paviršiaus plotas didesnis nei 100 000 mm², perskyrimas gali būti neveiksmingas dėl didelės perskyrimo laiko padidėjimo tikimybės, jis gali pasiekti >160 val.

3. Atgauti metalai ir nemetalai buvo suskirstyti į tris grupes pagal jų būseną ir tinkamumą pakartotiniam naudojimui naujose panaudojimo srityse: pakartotinai panaudojami, iš dalies pakartotinai ir netinkami pakartotiniam naudojimui be papildomo apdorojimo. Pakartotinai panaudojamos medžiagos yra stiklo pluoštas, epoksidinės dervos ir aukso dribsniai. Buvo nustatyta, kad atgautų stiklo pluošto ir epoksidinių dervų didžioji dalis originalių mechaninių ir termocheminių savybių išliko ir jos gali būti naudojamos kompozitams gaminti, garso izoliacijai ir klijavimo reikmėms, o pakankamo grynumo auksas (~ 94 %) gali būti naudojamas įprastose srityse, pvz., elektronikoje, katalizatoriams gaminti ir kt. Galiausiai, pakartotinai panaudoti netinkamos medžiagos buvo taip vadinamosios perforuotos litavimo jungtys (PLJ), sudarytos iš kelių metalų ir lydinų, ir netinkamos naudoti pakartotinai be išankstinio perdirbimo;

4. Buvo sukurtos trys perdirbimo technologijos, skirtos medžiagų perdirbimo ciklo uždarymui ir didelės pridėtinės vertės produktų pagaminimui iš atgautų medžiagų: variui – elektroišpurškimas ir „žalioji sintezė“, taip pat PLJ išplovimas ultragarsu. Elektroišpurškimo metodu optimaliomis sąlygomis gautos vario nanodalelės, kurių vidutinis dydis yra 5 nm. Elektroišpurškimas turėjo tam tikrų trūkumų, tokių kaip mažas sintezės greitis ir didelis energijos suvartojimas. Todėl 7 nm dydžio vario nanodalelėms gauti buvo naudojama „žalioji sintezė“, kurios atveju energijos suvartojama mažiau ir yra didesnis sintezės greitis. Be to, buvo įrodyta, kad sintetintos nanodalelės pasižymi antimikrobinio veikimu *E. coli*, *P. aeruginosa* ir *S. aureus* bakterijų kultūrų atžvilgiu ir parodė pastebimus slopinimo rodiklius. Galiausiai, metalų išplovimo iš PLJ būdu pagamintos SnO₂ nanodalelės ir PbO₂

mikrokristalai / mikrokryžių dalelės. Tokios dalelės gali būti naudojamos šviesos diodams, fotokatalitinių dažų suskaidymo procesuose, saulės celių šviesą neatspindinčioms dangoms ir elektrodams, švino halogenidų perovskitų gamyboje ir kt.

LITERATURA

1. Baker, S. C. (2005). Sustainable Development. Science.
2. Chauhan, G., Jadhao, P. R., Pant, K. K., & Nigam, K. D. P. (2018). Novel technologies and conventional processes for recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: Challenges & opportunities – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
3. Evangelopoulos, P., Kantarelis, E., & Yang, W. (2017). Experimental investigation of the influence of reaction atmosphere on the pyrolysis of printed circuit boards. *Applied Energy*.
4. Guo, X., Zhang, Y., & Xu, K. (2016). Metallurgical Recovery of Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) in PRC. *Metal Sustainability: Global Challenges, Consequences, and Prospects*.
5. Khandpur, R. S. (2006). *Printed Circuit Boards: Design, Fabrication, Assembly and Testing*. Electronic engineering. McGraw-Hill Companies. Retrieved from <https://books.google.lt/books?id=h1RMPgAACAAJ>
6. Kooroshy, J. (2015). *The Low Carbon Economy*. Goldman Sachs Research.
7. Lewis, H., & Ryan, A. (2010). Printing as an Alternative Manufacturing Process for Printed Circuit Boards, *New Trends in Technologies: Devices, Computer, Communication and Industrial Systems*. In M. J. Er (Ed.), *New Trends in Technologies: Devices, Computer, Communication and Industrial Systems*. InTech.
8. Meng, L., Wang, Z., Zhong, Y., Guo, L., Gao, J., Chen, K., Cheng, H., et al. (2017). Supergravity separation for recovering metals from waste printed circuit boards. *Chemical Engineering Journal*.
9. Mulvaney, D. (2011). *Green Technology: An A-to-Z Guide*. Thousand Oaks, California. Retrieved from <http://sk.sagepub.com/reference/greentechnology>
10. Nekouei, R. K., Pahlevani, F., Rajarao, R., Golmohammadzadeh, R., & Sahajwalla, V. (2018). Direct transformation of waste printed circuit boards to nano-structured powders through mechanical alloying. *Materials and Design*, 141, 26–36.
11. Pomponi, F., & Moncaster, A. (2017). Circular economy for the built environment: A research framework. *Journal of Cleaner Production*.
12. Rajagopal, R. R., Rajarao, R., Cholake, S. T., & Sahajwalla, V. (2017). Sustainable composite panels from non-metallic waste printed circuit boards and automotive plastics. *Journal of Cleaner Production*.
13. Rocchetti, L., Amato, A., & Beolchini, F. (2018). Printed circuit board recycling: A patent review. *Journal of Cleaner Production*. Retrieved January 29, 2018, from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652618300842>
14. Shokri, A., Pahlevani, F., Levick, K., Cole, I., & Sahajwalla, V. (2017). Synthesis of copper-tin nanoparticles from old computer printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*, 142, 2586–2592.
15. Usman, M. S., Ibrahim, N. A., Shameli, K., Zainuddin, N., & Yunus, W. M. Z. W. (2012). Copper nanoparticles mediated by chitosan: Synthesis and characterization via chemical methods. *Molecules*, 17(12), 14928–14936.
16. Verma, H. R., Singh, K. K., & Mankhand, T. R. (2016). Dissolution and separation of brominated epoxy resin of waste printed circuit boards by using di-methyl formamide. *Journal of Cleaner Production*, 139, 586–596.

17. Verma, H. R., Singh, K. K., & Mankhand, T. R. (2017a). Delamination mechanism study of large size waste printed circuit boards by using dimethylacetamide. *Waste Management*, 65, 139–146.
18. Verma, H. R., Singh, K. K., & Mankhand, T. R. (2017b). Liberation of metal clads of waste printed circuit boards by removal of halogenated epoxy resin substrate using dimethylacetamide. *Waste Management*, 60, 652–659.
19. Verma, H. R., Singh, K. K., & Mankhand, T. R. (2017c). Comparative study of printed circuit board recycling by cracking of internal layers using organic solvents- dimethylformamide and dimethylacetamide. *Journal of Cleaner Production*, 142, 1721–1727.
20. Wang, H., Zhang, G., Hao, J., He, Y., Zhang, T., & Yang, X. (2018). Morphology, mineralogy and separation characteristics of nonmetallic fractions from waste printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*.
21. Wang, H., Zhang, S., Li, B., Pan, D., Wu, Y., & Zuo, T. (2017). Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review. *Resources, Conservation and Recycling*.
22. Wang, J., & Xu, Z. (2015). Disposing and recycling waste printed circuit boards: Disconnecting, resource recovery, and pollution control. *Environmental Science and Technology*.
23. Zaman, A. U. (2014). Identification of key assessment indicators of the zero waste management systems. *Ecological Indicators*.
24. Zhang, G., Wang, H., He, Y., Yang, X., Peng, Z., Zhang, T., & Wang, S. (2017). Triboelectric separation technology for removing inorganics from non-metallic fraction of waste printed circuit boards: Influence of size fraction and process optimization. *Waste Management*.
25. Zhang, L., & Xu, Z. (2016). A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production*.
26. Zhu, P., Chen, Y., Wang, L., Qian, G., Zhang, W. J., Zhou, M., & Zhou, J. (2013). Dissolution of brominated epoxy resins by dimethyl sulfoxide to separate waste printed circuit boards. *Environmental Science and Technology*, 47(6), 2654–2660.
27. Zhu, P., Chen, Y., Wang, L. Y., Qian, G. R., Zhou, M., & Zhou, J. (2013). A novel approach to separation of waste printed circuit boards using dimethyl sulfoxide. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(1), 175–180.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Publikacijos, išvardytos „Web of Science“ duomenų bazėje:

1. Tatariants, M., Yousef, S., Denafas, G., & Bendikiene, R. (2018). Separation and purification of metal and fiberglass extracted from waste printed circuit boards using milling and dissolution techniques. *Environmental Progress and Sustainable Energy*.
2. Tatariants, M., Yousef, S., Denafas, G., Tichonovas, M., & Bendikiene, R. (2018). Recovery of gold, other metallic and non-metallic components of full-size waste random access memory. *Journal of Cleaner Production*, 172, 2811–2823. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617328056>
3. Tatariants, M., Yousef, S., Sakalauskaitė, S., Daugelavičius, R., Denafas, G., & Bendikiene, R. (2018). Antimicrobial copper nanoparticles synthesized from waste printed circuit boards using advanced chemical technology. *Waste Management*, 78, 521–531. Pergamon. Retrieved July 27, 2018, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18303702>
4. Tatariants, M., Yousef, S., Sidaraviciute, R., Denafas, G., & Bendikiene, R. (2017). Characterization of waste printed circuit boards recycled using a dissolution approach and ultrasonic treatment at low temperatures. *RSC Adv.*, 7(60), 37729–37738. The Royal Society of Chemistry. Retrieved from <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA07034A>
5. Tatariants, M., Yousef, S., Skapas, M., Juskenas, R., Makarevicius, V., Lukošiuūtė, S. I., & Denafas, G. (2018). Industrial technology for mass production of SnO₂nanoparticles and PbO₂microcube/microcross structures from electronic waste. *Journal of Cleaner Production*.
6. Yousef, S., Tatariants, M., Bendikiene, R., & Denafas, G. (2017). Mechanical and thermal characterizations of non-metallic components recycled from waste printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*, 167(Supplement C), 271–280. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261731908X>
7. Yousef, S., Tatariants, M., Makarevicius, V., Lukošiuūtė, S.-I., Bendikiene, R., Denafas, G., Makarevičius, V., et al. (2018). A strategy for synthesis of copper nanoparticles from recovered metal of waste printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*, 185, 653–664. Elsevier. Retrieved May 5, 2018, from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618306875>
8. Yousef, S., Tatariants, M., Tichonovas, M., Bendikiene, R., & Denafas, G. (2018). Recycling of bare waste printed circuit boards as received using an organic solvent technique at a low temperature. *Journal of Cleaner Production*. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618309041>
9. Žiukaite, S., Ivanauskas, R., Tatariants, M., & Denafas, G. (2017). Feasibilities for hydrometallurgical recovery of precious metals from waste printed circuit boards in Lithuania. *Chemija*, 28(2), 109–116.

Publikacijos konferencijų medžiagoje:

1. Tatariants M., Yousef S., Denafas G., & Bendikienė R. (2017). Recycling of full-size waste printed circuit boards using an organic solvent, Chemistry and chemical technology 2017 : proceedings of the international conference, Kaunas. Kaunas : Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7359, p. 109;
2. Tatariants, M.; Yousef, S.; Denafas, G., & Bendikiene, R. (2018). Environmentally-

friendly and efficient technology for recycling of waste printed circuit boards, Актуальные проблемы экологии: сборник научных статей по материалам XIII международной научно-практической конференции, Гродно, 3–5 октября 2018 г. / Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (Беларусь), ISBN 9789857134426, , p. 255-256;

3. Yousef S., Tatariants M., Bendikienė R., & G. Denafas. (2017). Recycling and characterization of printed circuit boards, Materials Engineering 2017: 26th international Baltic conference, October 26-27, Kaunas, Lithuania : conference book. Kaunas : Kauno technologijos universitetas. ISSN 2029-8307, p. 37.

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Maksym Tatariants gimė 1993 m. rugpjūtis 26 d. Kharkiv, Ukraina.

Išsilavinimas

2000–2010 m. Kharkiv vidurinė mokykla #139, vidurinis išsilavinimas

2010–2014 m. Kharkiv politechnikos universiteto Integruota technologijos fakultetas, mechaninė inžinerija bakalauro kvalifikacinis laipsnis

2014–2016 m. Kharkiv politechnikos universiteto Integruota technologijos fakultetas, mechaninė inžinerija magistro kvalifikacinis laipsnis

2016–2019 m. Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultetas, aplinkosaugos technologijos krypties doktorantūros studijos

Kontaktinė informacija: tel. + 370 603 175 72; el. paštas: maksym.tatariants@ktu.lt

SUMMARY

Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) is rich in many metals such as Copper (Cu), Tin (Sn), Lead (Pb), Aluminum (Al), etc. as well as precious metals like Gold (Au) and Palladium (Pd). Waste Printed Circuit Boards (WPCBs), being a type of WEEE, contain most of these metals; WPCBs themselves represent 10 wt.% of E-waste stream and are composed of ~30 wt.% metallic fraction and ~70 wt.% non-metals (fiberglass and epoxy resin). Since the non-metallic fraction (NMF) represents the biggest part of WPCB mass while also containing some hazardous materials like Bromine (Br), a number of technologies were developed to recycle this type of waste, e.g. float-sink and triboelectric separation, etc. However, due to the low economic return of the NMF recycling, most of the developed studies were focused on direct recovery of metals using several techniques such as supergravity separation, pyrometallurgical processing, pyrolysis, leaching, etc.

However, disadvantage of such techniques is, in some cases, an extensive use of different chemicals or low extraction rate/focus on only one or two metals while not addressing the issue of non-metals. In order to avoid the above-mentioned problems a group of Chinese researchers, employed a new type of chemical treatment using Dimethylsulfoxide (DMSO) to dissolve epoxy resin of WPCBs and separate metal from non-metal. Despite the promising results, the temperature of the dissolution process was relatively high (130–170 °C) while the size of separated samples did not exceed 2–3 cm². Verma et al. (2016, 2017b, 2017c) increased the size of samples up to 16 cm² and also selected more efficient solvent Dimethylformamide (DMF) instead of DMSO. Another trending research direction in WPCB treatment is reprocessing the waste into high-added value materials. Researchers investigated the possibility of reprocessing WPCBs into nano-sized particles. The results of these studies were promising, however such reprocessing technologies require well-thought integration into overall scheme of WPCB recycling in order to be sustainable.

Therefore, the focus of the current doctoral dissertation was on the investigation of using solvent treatment for separation of all components of WPCBs and reprocessing of extracted materials into high added-value products. Firstly, experiments on WPCB separation were performed to find optimum process conditions, characterize the recovered materials, to adapt the technology for full-sized WPCBs (e.g. motherboard), etc. Second part of experiments was concerned with additional purification of recovered metallic fraction and production of various micro- and nanomaterials by several methods, their characterization and evaluation of economic and environmental benefits.

Aim of the Doctoral Thesis

The thesis is aimed at developing a solvent treatment approach for recovery of materials from WPCB that would provide tangible benefits compared to the

approaches, traditionally used in this field (incineration, pyrolysis, acid leaching, etc.).

Objectives

1. Conduct preliminary experiments on separation of WPCBs by solvent to study the fiberglass purification mechanism and indicate preferable initial condition of WPCBs (milled or non-milled);
2. To find optimum solvent separation conditions for WPCBs of selected initial condition by evaluating the effect of temperature, solid-to-liquid ratio, and WPCB type on separation time;
3. Assess the recycling rate, economic performance and carbon footprint of the treatment through investigation of the recovered materials - their quality, properties, and potential applications;
4. To close the loop of the solvent treatment by studying possibilities of using extracted materials as precursors for manufacturing of value-added products, suggesting several such approaches based on the recent advances in this area and types of the materials.

Scientific novelty

1. ***Optimum process conditions for several most common WPCB types found.*** Investigation revealed that solvent treatment can still be efficient at low temperatures if assisted by ultrasound treatment. Low temperature solvent treatment of WPCBs has not been reported before, since other groups of researchers focused at separation at higher temperatures, for instance Zhu et al. (2013) did experiments with solvent temperatures up to 135 °C. Similarly, Verma et al. (2016) worked in even higher temperature range 80-170 °C. Experimental data were supported by models of process that showed that even the biggest types of WPCBs can be separated within relatively short treatment period (<85 hrs.). It is worth noting that previously reported works on this topic dealt with experimental analysis of solvent treatment process while process optimization supported by modelling was used in the first time in this dissertation;
2. ***The size of treatable Waste Printed Circuit Boards increased.*** Previously reported works on solvent treatment demonstrated only separation of size-reduced WPCBs. Verma et al. (2016) managed to separate 100 – 1,600 mm² samples while Zhu et al. (2013) reported separation of cut specimens with size reaching only 100-300 mm². At the same time in the present research, based on the optimized process, separation of full-sized Video Card, Random Access Memory module, and Motherboard (up to 70,000 mm²) was achieved;

3. *Options to increase the added value of the recovered products found.*

The materials recovered at the end of separation, namely high purity copper foils and through-hole pad solder joins were successfully reprocessed into value added products – Copper nanoparticles (size 5-7 nm), Tin Oxide nanoparticles (size ~7 nm) and Lead Oxide microparticles (size ~1 μm). It is important to note that studied literature does not demonstrate obtaining such products from WPCBs; for instance, only Copper Oxide, Copper-Tin and Lead nanoparticles synthesized from WPCBs were reported.

Defended proposition

1. Environmentally friendly solvent treatment method can be successfully used for recovery of valuable metallic and non-metallic materials from waste multilayer composites like Waste Printed Circuit Boards using processing at optimized conditions - solvent type Dimethylformamide, temperature 50°C, solid-to-liquid ratio 3:10 (wt./v), separation time ~20 hrs./8,000 mm² sample;
2. Metals recovered by solvent treatment can be reprocessed into high added value products in the form of nanoparticles, for example 5-7 nm sized Copper nanoparticles, 7 nm sized Tin Oxide nanoparticles.

Structure

This doctoral thesis consists of the following chapters: introduction, literature review, materials and methods, results and discussions, conclusions, acknowledgements, reference list, publications list, and appendices. The thesis is comprised of 177 pages, 106 figures, 12 tables, and 29 appendices.

Publications

Results of the research work, used for preparation of the current dissertation, were published as 9 articles in the journals, registered in Web of Science database. Additionally, research results were presented at 3 conferences.

Practical Significance

During the research on this topic, several laboratory prototypes of separation reactors were constructed with modifications for each type of WPCB treated. Based on the obtained data on material flows in the technology, a layout of industrial recycling line that includes pre-treatment, separation in specifically designed reactor, classification, and a number of steps for production of value-added materials was suggested. Applications of all materials, recovered from WPCBs, including Epoxy Resin, Fiberglass, and Metals were reviewed, and at least several applications were recommended for each material. Overall, the obtained data can be very useful

for technologists working in both science and engineering and will help to better understand the WPCB separation mechanism, strong sides and opportunities of solvent treatment approach, and will facilitate the transfer of the technology from laboratory to industrial scale.

Author's Contribution

The research results presented and discussed in this work were originally collected and analyzed by author. Part of material characterizations was handled by co-authors of the published articles from Lithuanian Energy Institute (Vidas Makarevicius and Stase-Irena Lukosiute). Co-authors from Center for Physical Sciences and Technology (Martynas Skapas and Remigijus Juskenas) assisted with characterizations of produced nanoparticles. Antimicrobial behavior of nanoparticles was investigated by co-authors from Vytautas Magnus University (Sandra Sakalauskaite and Rimantas Daugelavicius). Part of experimental work was assisted by co-authors from KTU, Faculty of Chemical technology (Ruta Sidaraviciute and Martynas Tichonovas). The published papers were prepared by the author under a guidance of supervisor (Gintaras Denafas) and scientific advisor (Samy Yousef) from Kaunas University of Technology. Additional supervision for article preparation was provided by Regita Bendikiene (KTU, Faculty of Mechanical Engineering and Design). It should be noted that all the above-listed co-authors have no intent of using the published data for preparation of other dissertations.

Use of data and text of published articles in the dissertation

Throughout the dissertation, a significant amount of presented material was extracted directly from the articles published by the author during his PhD studies. The following lists shows the chapters and corresponding articles, text of which was used in the chapter (only article titles, see the full article data in the respective section).

Articles:

Article 1. Separation and purification of metal and fiberglass extracted from waste printed circuit boards using milling and dissolution techniques;

Article 2. Recovery of gold, other metallic and non-metallic components of full-size waste random access memory;

Article 3. Antimicrobial copper nanoparticles synthesized from waste printed circuit boards using advanced chemical technology;

Article 4. Characterization of waste printed circuit boards recycled using a dissolution approach and ultrasonic treatment at low temperatures;

Article 5. Industrial technology for mass production of SnO₂ nanoparticles and PbO₂ microcube/microcross structures from electronic waste;

Article 6. Mechanical and thermal characterizations of non-metallic components recycled from waste printed circuit boards;

Article 7. A strategy for synthesis of copper nanoparticles from recovered metal of waste printed circuit boards;

Article 8. Recycling of bare waste printed circuit boards as received using an organic solvent technique at a low temperature.

Article 9. Feasibilities for hydrometallurgical recovery of precious metals from waste printed circuit boards in Lithuania.

Chapters and subchapters:

Introduction: *Article (9)*

1. Materials and Methods: **1.1.** – *Articles (1, 4, 8, 9)*, **1.3.** – *Article (1)*, **1.4.** – *Article (4)*, **1.5.** – *Article (6)*, **1.6.** – *Articles (2, 8)*, **1.7.** – *Article (8)*, **1.8.** – *Article (7)*, **1.9.** – *Article (3)*, **1.10.** – *Article (5)*;

2. Results and Discussions: **2.1.** – *Article (1)*, **2.2.** – *Article (4)*, **2.3.** – *Article (6)*, **2.4.** – *Articles (2, 3, 4, 7, 8)*, **2.5.** – *Articles (1, 2, 4)*, **2.6.** – *Articles (1, 2)*, **2.7.** – *Article (6)*, **2.8.** – *Article (7)*, **2.9.** – *Article (3)*, **2.10.** – *Article (5)*, **2.11.** – *Articles (3, 5, 7)*, **2.12.** – *Article (5)*, **2.13.** – *Articles (3, 5, 7)*.

CONCLUSIONS

The work, done in the scope of this thesis, aimed at development of novel solvent treatment for recovery of materials from Waste Printed Circuit Boards and production of high added value products, can be summarized in the following highlights:

1. Several types of WPCBs were treated by solvent: milled, cut, and full-size WPCBs. It turned out that treatment of full-size samples was more beneficial compared to milled or cut samples since processing of milled samples required higher solvent consumption and separation of milled fiberglass/metal was difficult to conduct with high recovery rate;

2. All the important characteristics of separation process were described by respective regression models. It was found that the optimum conditions for treatment with organic solvent Dimethylformamide (DMF) were temperature 50 °C, solid-to-liquid ratio 3:10 (WPCB wt.: Solvent v.). Optimum time was a varying parameter that was in the range 22-18 hrs. for smaller WPCB types (Video Card, Random Access Memory), 80-85 hrs. for the biggest treated WPCBs (Motherboard ~70,000 mm²). In addition, based on the modelling results, it can be concluded that separation of WPCBs with surface area larger than 100,000 mm² may not be efficient due to the high probability of the exponential increase of separation time that would reach >160 hrs.;

3. Recovered metals and non-metals were split into three groups according to their condition and readiness for repeated use in new applications: repurposable, semi-repurposable, and non-repurposable without additional treatment. Repurposable materials included recovered Fiberglass, Epoxy Resin, and Gold flakes. It was discovered that recovered Fiberglass and Epoxy Resin retained most of their original mechanical and thermochemical properties and can be applied for composite, sound insulation, and adhesive applications whereas high purity of Gold (~94%) can be used in applications that traditionally require it such as electronics, catalysts, etc. Second category of semi-repurposable materials included recovered Copper foils. Lastly, non-repurposable materials included so-called Through-Hole Solder Joints (THSJs) composed of several metals and alloys and not suitable for any application without prior reprocessing;

4. Three reprocessing technologies were implemented to close the loop of the treatment and produce high added value products from recovered materials: Electro spraying and Green Synthesis for Copper, and Ultrasound-Assisted Leaching for THSJs. Electro spraying at optimum conditions produced copper nanoparticles with average size 5 nm. Electro spraying had some disadvantages such as low synthesis rate and high energy consumption. Therefore, Green Synthesis was used to obtain 7 nm sized copper nanoparticles with lower energy consumption and synthesis rates. In addition, synthesized nanoparticles were shown to exhibit antimicrobial behavior against *E. coli*, *P. aeruginosa*, and *S. aureus* bacterial cultures

and showed notable inhibition rates. Finally, leaching of metals from THSJs produced SnO_2 nanoparticles and PbO_2 microcubes/microcross particles. Such particles can be used in LED displays, photocatalytic dyes degradation, anti-reflective coatings and electrodes in solar cells, production of lead halide perovskites, etc.

UDK 628.477.6

SL344. 2019-05-31, 3 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas