Oporaba otpadnih tiskanih pločica metodama oplemenjivanja mineralnih sirovina

Premur, Vitomir

Doctoral thesis / Disertacija

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:585166

Rights / Prava: Attribution-NoDerivs 3.0 Unported/Imenovanje-Bez prerada 3.0

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-23**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Vitomir Premur

OPORABA OTPADNIH TISKANIH PLOČICA METODAMA OPLEMENJIVANJA MINERALNIH SIROVINA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2016.

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF MINING, GEOLOGY
AND PETROLEUM ENGINEERING

Vitomir Premur

RECOVERY OF WASTE PRINTED CIRCUIT BOARDS USING MINERAL PROCESSING METHODS

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

VITOMIR PREMUR

OPORABA OTPADNIH TISKANIH PLOČICA METODAMA OPLEMENJIVANJA MINERALNIH SIROVINA

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Izv.prof.dr.sc. Gordan Bedeković,

Doc.dr.sc. Aleksandra Anić Vučinić

Zagreb, 2016.

Velika hvala mentorima, izv.prof.dr.sc. Gordanu Bedekoviću, i doc.dr.sc. Aleksandri Anić Vučinić, na idejama, strpljenju, znanstvenoj slobodi i povjerenju te svekolikoj podršci.

Zahvaljujem doc.dr.sc. Dinku Vujeviću, i prof.dr.sc. Davorinu Kovačiću na izvrsnoj suradnji u znanstvenom radu te na pomoći pri izradi disertacije.

Posebno zahvaljujem Kerimu Mujkiću, dipl.ing.el. na svesrdnoj pomoći pri uzorkovanju i provedbi istraživanja.

Zahvaljujem tvrtkama SPECTRA-MEDIA d.o.o. i ZAGORJE TEHNOBETON d.d. bez čije pomoći u pripremi, i provedbi dijela ispitivanja nebi bilo moguće doći do neophodnih rezultata.

Vrlo je teško uskladiti znanost i obitelj, zato svojoj obitelji zahvaljujem na podršci i razumijevanju svih onih trenutka koji su umjesto njima otišli na izradu ove disertacije.

SAŽETAK:

Svrha rada je ostvarivanje doprinosa iskorištavanju i zbrinjavanju otpadnih tiskanih pločica (TP) sakupljenih i djelomično obrađenih u Republici Hrvatskoj (RH) korištenjem metoda oplemenjivanja mineralnih sirovina.

Postavljene hipoteze da maseni udio metala ovisi o porijeklu TP, njihovoj starosti, klasi usitnjenih električnih komponenti (EK) i preostalih očišćenih baza, provjerene su metodama eksperimenta. Eksperimenti su provedeni na TP iz električnog i elektroničkog (EE) otpada od 2. do 10. kategorije, prikupljenim na prostoru RH. Određen je maseni udio srebra, aluminija, zlata, bakra, nikla, olova, paladija, platine, kositra i cinka na uzorcima TP iz starih i novih mobitela, računala, TV prijemnika i ostalih uređaja. Maseni udio metala određen je zasebno u EK TP odnosno preostalim očiščenim bazama TP, podijeljenim u klase 4/1 mm, 1/0,5 mm, 0,5/0,1 mm i -0,1 mm. Rezultati potvrđuju hipotezu o ovisnosti udjela pojedinih metala o porijeklu TP i o starosti uređaja, a udjeli metala se razlikuju u pojedinim klasama uzoraka.

Ispitivanja upotrebljivosti nemetalne frakcije (NMF) preostale nakon poluindustrijske obrade TP u proizvodnji betona provedena su na laboratorijskoj i industrijskoj razini. U pokusima je supstituirano do 20 % mineralnog punila nemetalnom frakcijom TP. Uspješnost postupka valorizirana je kroz čvrstoću betona i topljivosti štetnih tvari. Kako na laboratorijskoj tako i na industrijskoj razini može se proizvesti upotrebljiv beton, ali smanjene čvrstoće. Uz zadanu recepturu metali iz NMF se uspješno vežu betonom dok se povećava topljivost sulfata.

U cilju iznalaženja komercijalnog rješenja korištenja NMF kao punila u betonu, potrebno je nastaviti ispitivanja sa svrhom utvrđivanja recepture s udjelom NMF u punilu do 5 %.

KLJUČNE RIJEČI: Otpadne tiskane pločice, metali, beton, industrijska proba, izluživanje

SUMMARY:

In this work the hypotheses that the content of metal in waste printed circuit boards (PCBs) significantly depend on the type of device of its originwas established. Moreoverdue to extraordinary development of information technologies (IT), content of metal in the waste PCB has changed and rations of metals unequallydistributed in particular grain sizes of grinded samples. Finally, a hypothesis that less valuable non-metal fraction (NMF) could be incorporated as a raw material in concrete production was established.

Established hypotheses were tested experimentally. The samples of waste PCBs were divided according the type and the age of device of its origin and ration of most important valuable and toxic elements such as Ag, Al, Au, Cu, Ni, Pb, Pd, Pt, Sn and Zn has been determined. Content of metals was determined in PCBs of cell-phones, personal computers, TV sets and other devices. The content of metals was measured in electronic components (ECs) of PCBs i.e. other remained stripped PCBs bases. Samples of PCBs from cell-phones, personal computers and TV sets were divided according to the age of devices of its origin, so hypothesis on change of metal use with technology was tested. All tests have been performed on grinded and divided samples in four classes: 4/1 mm; 1/0,5 mm; 0,1/0,5 mm and -0,1 mm.

In order to determine usefulness of waste NMF of PCBs, the impact of ration of NMF on concrete strength was studied. The study was conducted by determination of compressive strength of probationary bodies made in laboratory and tensile strength of pavements manufactured in industrial scale. NMF remained after PCB treatment in a Croatian pilot-plant facility was used. In laboratory and industrial facilities, 5 %, 10 %, 15 % and 20 % of mass of mineral filler was replaced with NMF. Eco-efficiency of hazardous compounds contained in NMF was encapsulated and has been validated by leaching tests probes of concrete prepared with NMF in the filler.

Due to determined content and trend of variation of metal ration in waste PCB it is obviously that results has been influenced by space characteristics, time and social conditions. It was determined that ration of particular elements in waste PCBs depends as well as on origin and the age of device. Ration of metals in particular classes of grinded samples has been different significantly, as well as rations of metals in ECs and remained stripped bases. It was determined that stripped bases of PCBs still contained significant amounts of metals.

Tests of concrete strengths prepared with NMF in the filler have shown that with determined receipt applicable concrete can be manufactured but with increase of NMF rations its strength decrease. On the basis of leaching test it was found out that by incorporation of NMF in concrete hazardous metals has been incorporated very successfull ywith the intensive leach out of sulphates and other soluble concrete components at the same time. In order to find commercial solution it is necessary to perform further studies under condition of revising of receipt and within the range of NMF ration up to 5 %.

KEYWORDS: Waste printed circuit boards, metals, concrete, industrial scale test, leaching test

SADRŽAJ

1 UVOD 1

2 OPĆI DIO 7

2.1 Električni i elektronički otpad 7

2.2 Zbrinjavanje električnog i elektroničkog otpada u Republici Hrvatskoj 16

2.3 Tiskane pločice 18

2.3.1 Proizvodnja i građa TP 18

2.3.2 Obrada TP 19

2.3.2.1 Oplemenjivačke metode u obradi TP 26

2.3.2.2 Termički procesi 33

2.3.2.3 Hidrometalurški procesi obrade TP 34

2.4 Zbrinjavanje NMF TP 34

2.4.1 Zbrinjavanje NMF TP kemijskim procesima 36

2.4.2 Zbrinjavanje NMF TP mehaničkim procesima 37

2.4.3 Zbrinjavanje NMF TP ugradnjom u beton 38

3 EKSPERIMENTALNI DIO 45

3.1 Plan istraživanja 45

3.2 Materijali 48

3.2.1.1 Tiskane pločice 48

3.2.1.2 Uzorci nemetalne frakcije otpadnih tiskanih pločica 50

3.2.1.3 Mineralno punilo i vezivo 52

3.2.1.4 Kiseline 52

3.3 Metode 53

3.3.1 Priprema uzoraka TP 53

3.3.1.1 Odvajanje EK sa baze TP 53

3.3.1.2 Sitnjenje uzoraka 53

3.3.2 Određivanje granulometrijskog sastava uzoraka i dijeljenje uzoraka prema veličini zrna na 4 klase 55

3.3.3 Određivanje udjela metala 56

3.3.3.1 Otapanje uzoraka u zlatotopci 56

3.3.3.2 Kemijske analize uzoraka 57

3.3.4 Ispitivanje utjecaja udjela NMF na čvrstoću betona 59

3.3.4.1 Ispitivanja materijala korištenih u izradi betonskih probnih tijela 60
3.3.4.2 Laboratorijska izrada betonskih kocki 61
3.3.4.3 Određivanje tlačne čvrstoće (f_c) betonskih kocki 66
3.3.4.4 Industrijska proizvodnja opločnika 67
3.3.4.5 Ispitivanje vlačne čvrstoće (f_t) opločnika 69
3.3.5 Određivanje gustoće 71
3.3.6 Ispitivanja topljivosti štetnih tvari 72
4 REZULTATI S DISKUSIJOM 75
4.1 Rezultati ispitivanja masenog udjela EK 75
4.2 Rezultati usitnjavanja uzoraka 76
4.3 Rezultati ispitivanja masenog udjela metala u TP 80
4.3.1 Rezultati ispitivanja masenog udjela metala u uzorcima TP 80
4.3.1.1 Rezultati ispitivanja prosječne disperzije metala po klasama 96
4.3.1.2 Rezultati ispitivanja disperzije metala po klasama pojedinih uzoraka 100
4.4 Rezultati ispitivanja mogućnosti ugradnje NMF TP u beton 115
4.4.1 Rezultati ispitivanja materijala korištenih u izradi betonskih probnih tijela 115
4.4.2 Rezultati ispitivanja utjecaja udjela NMF na tlačne čvrstoća betona 117
4.4.3 Rezultati ispitivanja utjecaja udjela NMF na vlačnu čvrstoću betonskih opločnika 124
4.5 Rezultati određivanja gustoće betona 128
4.6 Rezultati ispitivanja topljivosti štetnih tvari 130
5 ZAKLJUČAK 136
6 LITERATURA 142
7 ŽIVOTOPIS 151
8 POPIS OBJAVLJENIH RADOVA 152

Popis slika:

Slika 1 Ekonomski efekti obrade TP: €- trošak postupka, €+ ostvarenje dobiti (Tanskanen, 2013) 9
Slika 2 Svjetski tokovi EE otpada (Li et al., 2013) 10
Slika 3. Priljev EE otpada na područje Azije (Gupta, 2012) 10
Slika 4. Približni sastav EE otpada (Widmer et al., 2005) 13
Slika 5. Gospodarenje EE otpadom u Republici Hrvatskoj (AZO, 2014) 17
Slika 6. Prva faza obrade EE otpada (rastavljanje) u pogonu tvrtke Spectra-Media d.o.o. u Virovitici 17
Slika 7. Očišćena baza i kompletna otpadna TP računala 19
Slika 8. Proces recikliranja EE otpada i TP (Chatterjee, 2012). 22
Slika 9. Spaljivanje TP na otvorenom (Huang et al., 2009) 23
Slika 10. Ručno odvajanje EK s TP (Duan et al., 2011) 23
Slika 11. Trend zbrinjavanja TP (Zeng et al., 2012) 24
Slika 12. - ručno odvajanje TP, Spectra Media d.o.o., pogon Virovitica 25
Slika 13. Blok dijagram obrade otpadnih TP (Zeng et al., 2012) 25
Slika 14. Analogija između proizvodnje metala klasičnim rudarskim postupkom i recikliranjem EE otpada (Oguchi et al., 2011) 27
Slika 15. Principi sitnjenja: a) gnječenje, b) cijepanje, c) udar, d) trenje, e) kidanje i f) savijanje 28
Slika 16. Produkti pojedinih faza mehaničke obrade TP (Huang et al, 2009) 33
Slika 17. Ispitivanja vlačne čvrstoće a) izravno vlakom, b) savijanjem, c) cijepanjem; 42
Slika 18. Shema istraživanja 46
Slika 19. Uzorkovanje TP, Spectra Media d.o.o., pogon Donja Bistra 49
Slika 20. Tehnološka shema obrade EE otpada i TP u pogonu Spectra-Media d.o.o. 51
Slika 21. Uzorci NMF, V1 i V2 51
Slika 22. Drobilica za I. stupanj sitnenja uzoraka, Spectra Media d.o.o., pogon Donja Bistra 54
Slika 23. Mlin čekićar za II. stupanj usitnjavanja uzoraka, Laboratorija za oplemenjivanje i ispitivanje mineralnih sirovina 54

Slika 24. Uzorci mobitela (M1 i M2) usitnjeni i klasirani na 4 klase – pripremljeni za otapanje u zlatotopci 55
Slika 25. Uzorci potopljeni u zlatotopku 56
Slika 26. Filtriranje otopine uzoraka 57
Slika 27. Uzorci pripremljeni za određivanje metala u analitičkom laboratoriju 57
Slika 28. Atomski apsorpcijski spektrometar Laboratorija za geokemiju okoliša 58
Slika 29. Sastojci betona pripremljeni za pripremu betonskih kocki 63
Slika 30. Mješalica za laboratorijsku pripremu betona 64
Slika 31. Ugradnja betona u kalup 64
Slika 32. Vibrostol za strojno sabijanje uzoraka, Tonindustrie 65
Slika 33. Vađenje kocke iz kalupa 65
Slika 34. Ispitivanje tlačne čvrstoće u laboratorijskoj preši 66
Slika 35. Miješanje betona za izradu opločnika Liebherr, tip RIM, Zagorje Tehnobeton, d.d., pogon Varaždin 67
Slika 36. Opločnici s NMF TP, Zagorje Tehnobeton, d.d., pogon Varaždin 68
Slika 37. Princip ispitivanja vlačne čvrstoće cijepanjem 70
Slika 38. Ispitivanje vlačne čvrstoće cijepanjem, Zagorje Tehnobeton, d.d., pogon Varaždin 71
Slika 39. Dijagram granulometrijskog sastava usitnjenih EK 76
Slika 40. Dijagram granulometrijskog sastava usitnjenih očišćenih baza TP 78
Slika 41. Granulometrijski sastavi uzoraka TP u objavljenim radovima 79
Slika 42. Prosječni udio obojenih metala u svim uzorcima EK i očišćenim bazama TP 80
Slika 43. Prosječni maseni udio pojedinog plemenitog metala u svim uzorcima EK, i očišćenim bazama TP 81
Slika 44. Maseni udio Al, Cu i Ni u EK TP 82
Slika 45. Maseni udio Pb, Sn i Zn u EK TP 83
Slika 46. Maseni udio Ag, Au i Pd u EK TP 84
Slika 47. Maseni udio Pt u EK TP 84
Slika 48. Maseni udio Al, Cu i Ni u očičćenim bazama TP 85
Slika 49. Maseni udio Pb, Sn i Zn u očišćenim bazama TP 86

Slika 50. Maseni udio plemenitih metala u očišćenim bazama TP 87
Slika 51. Maseni udio Pt u očišćenim bazama TP 87
Slika 52. Odnos masenih udjela obojenih metala u TP pojedinih uređaja 89
Slika 53. Odnos masenih udjela plemenitih metala u TP pojedinih uređaja 89
Slika 54. Prosječni maseni udio obojenih metala u uzorcima TP dobivenih ispitivanjem u odnosu na objavljene vrijednosti drugih autora 95
Slika 55. Prosječni maseni udio plemenitih metala u metala u uzorcima TP dobivenih u okviru ovog rada u odnosu na objavljene vrijednosti drugih autora 95
Slika 56. Ukupni prosječni maseni udio obojenih metala po klasama u elektroničkim komponentama i očišćenim bazama TP 96
Slika 57. Ukupni prosječni maseni udio plemenitih metala po klasama u elektroničkim komponentama i očišćenim bazama TP 97
Slika 58. Prosječni maseni udio obojenih metala po klasama EK TP 98
Slika 59. Prosječni maseni udio obojenih metala po klasama očišćenih baza TP 98
Slika 60. Prosječni maseni udio plemenitih metala po klasama EK TP 99
Slika 61. Prosječni maseni udio plemenitih metala po klasama očišćenih baza TP 100
Slika 62. Maseni udio Al po klasama 101
Slika 63. Maseni udio Al po klasama očišćenih baza TP 101
Slika 64. Maseni udio Cu po klasama EK 102
Slika 65. Maseni udio Cu po klasama očišćenih baza TP 102
Slika 66. Maseni udio Ni po klasama EK 103
Slika 67. Maseni udio po klasama očišćenih baza TP 103
Slika 68. Maseni udio Pb po klasama EK 104
Slika 69. Maseni udio Pb po klasama očišćenih baza TP 104
Slika 70. Maseni udio Sn po klasama EK 106
Slika 71. Maseni udio Sn po klasama očišćenih baza TP 106
Slika 72. Maseni udio Zn po klasama EK 107
Slika 73. Maseni udio Zn po klasama očišćenih baza TP 107
Slika 74. Maseni udio Ag po klasama EK 108
Slika 75. Maseni udio Ag po klasama očišćenih baza TP 108
Slika 76. Maseni udio Au po klasama EK 109

Slika 77. Maseni udio Au po klasama očišćenih baza TP 109
Slika 78. Maseni udio Pd po klasama EK 110
Slika 79. Maseni udio Pd po klasama očišćenih baza TP 110
Slika 80. Maseni udio Pt po klasama EK 111
Slika 81. Maseni udio Pt po klasama očišćenih baza TP 111
Slika 82. Maseni udio obojenih metala u pojedinim klasama kompjuterskih TP (Chao et al., 2011) 113
Slika 83. Maseni udio obojenih metala u pojedinim klasama kompletnih TP računala prema vlastitim mjerenjima (aritmetička sredina izmjerenih udjela u uzorcima K1 i K2) 113
Slika 84. Maseni udio plemenitih metala u pojedinim klasama TP računala (Chao et al., 2011) 114
Slika 85. Raspored udjela plemenitih metala u pojedinim klasama kompletnih TP računala prema vlastitim mjerenjima (aritmetička sredina izmjerenih udjela u uzorcima K1 i K2) 114
Slika 86. Dijagrami granulometrijskog sastava punila 115
Slika 87. Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće kocki f_c 118
Slika 88. Tlačne čvrstoće betonskih kocki s NMF u odnosu na referentni uzorak 119
Slika 89. Rezultati statističke obrade podataka tlačne čvrstoće kocki 120
Slika 90. Literaturni podaci za tlačne čvrstoće betona pripremljenog s različitim masenim udjelima plastičnih masa i NMF TP u punilu 123
Slika 91. Vlačne čvrstoće opločnika f_s 125
Slika 92. Omjer vlačnih čvrstoća opločnika uzoraka s i bez NMF 125
Slika 93. Rezultati statističke obrade izmjerenih vrijednosti vlačne čvrstoće opločnika 126
Slika 94. Literaturni podaci vlačnih čvrstoća betona s različitim udjelima NMF TP 127
Slika 95. Gustoće betonskih probnih tijela 129
Slika 96. Statistički podaci izmjerenih gustoća 129

Popis tablica:

Tablica 1. Generalni tokovi EE otpada iz kućanstva u 2010. god. (Zoeteman et al., 2010) 9
Tablica 2. Godišnja količina sakupljenog EE otpada/st. EU25 u 2010. god. (EUROSTAT) 11
Tablica 3. Sakupljene količine EE otpada u RH u 2013. god. (AZO, 2014) 12
Tablica 4. Opasne komponente u EE otpadu (He et al., 2006; Oguchi et al., 2013) 14
Tablica 5. Orijentacijski maseni udio metala u otpadnim TP (Wang i Gaustad, 2012) 20
Tablica 6. Prioriteti izdvajanja elemenata iz otpadnih TP (Wang i Gaustad, 2012) 21
Tablica 7. Elektrostatički postupci korišteni u obradi TP (Cui i Forssberg 2003) 31
Tablica 8. Četiri moguća načina zbrinjavanja plastičnih masa iz EE otpada (Yang et al. 2013) 35
Tablica 9. Svojstva betona 39
Tablica 10. Zavisnost izmjerenih vrijednosti tlačne čvrstoće betona o dimenzijama probnog tijela 40
Tablica 11. Razredi normalnog i teškog betona prema HRN EN 206-1 41
Tablica 12. Razredi čvrstoće laganog betona prema HRN EN 206-1 41
Tablica 13. Shema uzorkovanja TP 49
Tablica 14. Radna receptura za laboratorijsku pripremu ispitnih uzoraka 62
Tablica 15. Označavanje uzoraka u pogonu Zagorje Tehnobeton d.d. 68
Tablica 16. Receptura izrade industrijskih opločnika za 0,5 m^3 smjese 69
Tablica 17. Odnos masa EK i očišćenih baza TP u pojedinim uzorcima 75
Tablica 18 Literaturni podaci o masenom udjelu metala u otpadnim TP 91
Tablica 19. Gubitak mase žarenjem i otapanjem u zlatotopci 116
Tablica 20 . Rezultati određivanja nasipnih gustoća sastojaka betona. 117
Tablica 21. Rezultati izluživanja betona bez NMF, s NMF i uzorka čiste NMF 132

1 UVOD

Pravilno gospodarenje otpadom predstavlja jedan od ključnih elemenata održivog razvoja. Gospodarenje otpadom temelji se na primjeni cjelovitog sustava upravljanja otpadom u nastojanju da se izbjegne njegovo nastajanje, nastali otpad iskoristi, a preostali dio obradi i na kraju odloži na način siguran po okoliš (Achillas et al., 2013; Gupta et al., 2014). Jedna od količinom najbrže rastućih vrsta otpada je električni i elektronički (EE) otpad. Procjenjuje se da diljem svijeta godišnje nastaje od 20 do 50 milijuna tona EE otpada (Burke 2006), što predstavlja od 1 % do 2 % mase komunalnog otpada (Luda 2011) s do 3 puta bržim trendom rasta od trenda rasta količina komunalnog otpada (Huang et al., 2009). Samo na tržište Republike Hrvatske u 2013. godini stavljeno je približno 40 000 t EE opreme, a sakupljeno 15 000 t EE otpada (AZO 2014).

Ključni element EE opreme su tiskane pločice (TP) koje imaju upravljačku funkciju uređaja. Heterogenog su sastava, sadrže metale, organski materijal, staklena vlakna i dr., što proces obrade čini složenim, a time i skupljim. Zbog sadržaja vrijednih metala kao što su bakar, aluminij, srebro i zlato, TP se smatraju vrijednim izvorom sekundarnih sirovina, međutim zbog prisutnosti teških metala poput Pb, Hg, Cr i Cd, ovaj se otpad svrstava u opasni otpad i nerijetko je veliki onečiščivač okoliša (Wang i Gaustad, 2012).

Nakon obrade TP, ostaje približno 60 % do 70 % otpadne nemetalne komponente (NMF) koja predstavlja opasni otpad (Niu et al., 2007; Guo et al., 2009) i neophodno ju je adekvatno zbrinuti. U opasni otpad svrstava se zbog sadržaja teških metala, usporivača gorenja na bazi broma i klorida koji dodatno otežavaju termičku obradu.

U Republici Hrvatskoj (RH) ne postoji tehnologija kojom se obrađuju otpadne TP. Stoga se tek sortirane ili djelomično obrađene TP izvoze u razvijene zemlje na daljnju obradu u specijaliziranim pogonima. Zbog pomanjkanja podataka o masenom udjelu korisnih komponenti, uvažavajući lokalne specifičnosti, javljaju se i poteškoće u odabiru tehnološkog postupka. Stoga je neophodno steći uvid u disperziju pojedinih metala, kako po vrsti i starosti uređaja iz kojeg potječu, tako i po veličini usitnjenih čestica. Nije riješena niti dilema o primjeni jedne od dvije najčešće korištenih tehnologija: tehnologija u kojoj se kompletne TP zajedno s elektroničkim komponentama (EK) usitnjavaju i tehnologija u kojoj se najprije s kompletne TP odvoje EK. Da bi se moglo odlučiti kojom tehnologijom bi se u zadanim

uvjetima mogla ostvariti bolja efikasnost obrade otpadnih TP, neophodno je raspolagati podatkom o udjelu korisnih komponenti u EK odnosno u preostalim očišćenim TP-ma.

Preostala nemetalna frakcija (NMF) ima obilježja opasnog otpada čije zbrinjavanje nije zadovoljavajuće riješeno na nacionalnoj razini. Kao rješenje zbrinjavanju NMF preostaje jedino izvoz uz velike troškove izvoza i usluge. Na osnovu objavljenih rezultata može se pretpostaviti da postoji mogućnost ugradnje NMF TP u manje zahtjevne betonske proizvode kao supstitut za punilo i/ili vezati štetne tvari sadržane u NMF cementom. Nepoznanica je i prihvatljivost za okoliš industrijskih betonskih proizvoda s NMF TP kao punilom, odnosno potrebno je utvrditi kakav će biti utjecaj ovakvih betonskih proizvoda na okoliš. Da bi se došlo do saznanja neophodnih za uspostavljanje kompletne obrade TP s korištenjem NMF provedeno je istraživanje kojim su provjerene slijedeće hipoteze:

1. Udio vrijednih komponenti u TP ovisi o:

   - vrsti uređaja iz kojeg potječu,
   - vremenskom razdoblju proizvodnje EE opreme iz koje potječu TP, odnosno mijenja se s razvojem tehnologije i ovisi o prostoru s kojeg se prikuplja EE otpad.

2. Metali su nejednoliko raspoređeni u EK TP i očišćenim bazama TP, kao i u pojedinim klasama usitnjenih ispitivanih uzoraka.

3. Nemetalna frakcija iz pilot postrojenja obrade TP može se uspješno koristiti u proizvodnji betonske galanterije uz znatne financijske uštede i uz smanjeni negativni utjecaj otpadne NMF na okoliš.

Osnovna svrha ovog istraživanja je utvrđivanje mogućnosti iskorištavanja vrijednih sastojaka otpadnih TP prikupljenih na prostoru RH uključujući NMF uz smanjenje mase otpada koji je potrebno zbrinuti. Cilj ovog rada je utvrditi potencijale i mogućnosti gospodarenja TP upotrebom postojećih metoda oplemenjivanja mineralnih sirovina. Na taj način bi se gospodarenje TP uskladilo s postulatima cirkularne ekonomije tako da se iznađe rješenje za preostalu NMF odnosno da se odabere način obrade TP kojim će se omogućiti zbrinjavanje i manje vrijednog ostatka.

Kako bi se ispunili ciljevi i provjerile postavljene hipoteze, u ovom radu predmet istraživanja su bile TP iz EE otpada prikupljenog na prostoru RH koje su podijeljene u grupe i

kategorije ovisno o njihovu porijeklu i starosti. Uzorci TP su usitnjeni u dva stupnja te prosijani na četiri klase. U svakoj pojedinoj klasi (64 uzorka) određen je maseni udio Al, Cu, Ni, Pb, Sn, Zn, Ag, Au, Pd i Pt. Ispitivanja ugradivosti NMF u beton obavljeno je na uzorcima NMF preostale nakon obrade TP u poluindustrijskom postrojenju za obradu TP tvrtke Spectra-Media d.o.o. Uzorci predstavljaju NMF preostalu nakon procesa mehaničke obrade TP i otprašivanja pri sitnjenju TP. U laboratorijskim i industrijskim uvjetima ispitana je tlačna čvrstoća betona s masenim udjelima od 0 %, 5 %, 10 %, 15 % i 20 % NMF u punilu. Na betonskim uzorcima pripremljenim u laboratorijskim uvjetima ispitan je sastav eluata za sljedeće parametre: As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Zn, Cl, F, SO_4^{2-}, fenole, DOC, TDS i pH.

Očekivani znanstveni doprinosi predloženog istraživanja su:

1. nove spoznaje o masenom udjelu metala u pojedinim vrstama otpadnih TP koje će omogućiti uspostavljanje i optimizacije tehnološkog procesa obrade TP,
2. nove spoznaje o ovisnosti udjela korisnih komponenti u otpadnim TP o starosti uređaja iz kojih su izvađene,
3. nove spoznaje o primjenjivosti opasnog otpada preostalog nakon procesa obrade otpadnih TP,
4. određivanje utjecaja udjela NMF na čvrstoću betona i opločnika,
5. nove spoznaje o smanjenju utjecaja na okoliš i uštedama pri proizvodnji opločnika uz dodatak NMF otpadnih TP.

Prema dostupnim literaturnim podacima najzahtjevniji za obradu, ali i jedini dio EE otpada koji se ekonomski opravdano obrađuje su otpadne TP (Chatterjee, 2012). Najveću vrijednost EE opada čine metali koncentrirani u otpadnim TP. Stoga su udjeli metala u otpadnim TP u više navrata bili predmet istraživanja. Izneseni podaci o masenom udjelu metala uvelike se razlikuju (Ogunniyi et al., 2009; Duan et al., 2011) što se može pripisati neujednačenosti uzorkovanja TP, porijeklu TP i generacijskoj pripadnosti. Generacijsku pripadnost otpadnih TP određuje vremenski period u kom je proizvedena EE oprema i o vremenu provedbe ispitivanja. Starost odbačene EE opreme ovisi i o ekonomskim specifičnostima promatranog prostora. Iako je opće poznata činjenica o brzom razvoju EE opreme, a posebno TP, nema podataka o ispitivanju trenda masenog udjela metala u otpadnim TP. Promjena masenog udjela istih može se tek naslutiti iz analize objavljenih podataka. Isto tako za sada nisu objavljeni selektivni podaci o masenom udjelu metala u EK odnosno očišćenim bazama TP. Detaljnije ispitivanje udjela više elemenata u pojedinim klasama

usitnjenih TP proveo je jedino Chao sa suradnicima (Chao et al., 2011). Oni su ograničili istraživanje na TP iz osobnih računala i utvrdili neujednačenost masenih udjela pojedinih metala u različitim klasama usitnjenih TP. Istraživanja o masenom udjelu metala u otpadnim TP sakupljenim na prostoru RH ne postoje.

Najveća količina NMF, preostala nakon obrade otpadnih TP zbrinjava se spaljivanjem ili odlaganjem (Guo et al., 2009b). U posljednje vrijeme provode se ispitivanja mogućnosti obrade NMF TP pirolitičkim procesima, procesima rasplinjavanja, depolimerizacije u superkritičnim uvjetima (Sohailli et al., 2012), korištenjem kao adsorbensa u procesu pročišćavanja otpadnih voda (Hadi et al., 2013; Anić Vučinić et al., 2012), kao punila ugradnjom u termostabilne i termoplastične mase, kao modifikatora za viskoelastične materijale (Guo et al., 2009) te kao punila u proizvodnji betona (Batayneh et al., 2007).

Ideja o zbrinjavanju NMF TP ugradnjom u beton obrađena je vrlo ograničenim brojem ispitivanja (Wang et al., 2012). Ispitivanja su provođena s ciljem određivanja utjecaja NMF na čvrstoću betona (Ban et al., 2005; Mou et al., 2007; Kumar et al., 2014;) ili s osnovnim ciljem zatvaranja štetnih tvari u cementne čahure (Niu i Li, 2007). Potvrđene su mogućnosti ugradnje NMF u beton, ali i negativan utjecaj na mehanička svojstva betona. Ispitivanja su provedena isključivo u laboratorijski pripremljenom betonu, objavljenih rezultata ima, ali se NMF korištena u pokusima bitno razlikuje od NMF nastale obradom TP na prostoru RH. U citiranim radovima često su objavljeni i rezultati topljivosti opasnih metala iz betona proizvedenog s ugrađenom NMF TP. Autori su cementom u pojedinim slučajevima vrlo uspješno čahurom ovili teške metale, s posebnom pozornošću na Pb, no nisu obraćali pažnju na ostale spojeve koji su na našim prostorima relevantni za kategorizaciju odlagališta koja mogu prihvatiti tako obrađeni opasni otpad.

Provjera postavljenih teza u ovom radu provedena je eksperimentalnim metodama. Zastupljenost metala u uzorcima određena je u priređenim uzorcima metodama analitičke kemije. Analizom rezultata došlo se do spoznaje o udjelu vrijednih metala i opravdanosti procesa obrade otpadnih TP uz odvajanje EK. Na osnovu analize rezultata odnosa elemenata u pojedinim klasama uzoraka došlo se do saznanja koja će omogućiti poboljšanje procesa obrade otpadnih TP.

Utjecaj masenog udjela NMF na čvrstoću betona određen je također eksperimentalnim metodama, odnosno određivanjem tlačne i vlačne čvrstoće betonskih probnih tijela. U ispitivanim uzorcima mijenjan je maseni udio NMF u punilu dok su svi ostali parametri

pripreme i njegovanja probnih tijela bili identični. Ispitivanja su provedena na laboratorijski pripremljenim uzorcima i na industrijski proizvedenim betonskim opločnicima. Iz rezultata ispitivanja čvrstoće uzoraka došlo se do zakonitosti utjecaja masenog udjela NMF na čvrstoću betona. Sva ispitivanja provedena su na više uzoraka te su statističkim metodama obrađene izmjerene vrijednosti i potvrđena pouzdanost rezultata.

Efikasnost zatvaranja u čahuru štetnih tvari sadržanih u otpadnoj NMF TP određena je kemijskim analizama eluata betona proizvedenog s NMF TP. Zakonitost o efikasnosti vezanja metala betonom proizašla je iz usporedbe topljivosti i udjela NMF TP u betonu.

Rad je strukturiran u 5 poglavlja. Nakon uvoda, teorijske osnove s pregledom dostignuća u zbrinjavanju TP prikazane su u općem dijelu rada. U eksperimentalnom dijelu rada nalaze se: prikaz korištenog materijala, pribora i metoda provođenja eksperimenta. U poglavlju Rezultati s diskusijom nalaze se rezultati ispitivanja s diskusijom rezultata. Rezultati su prikazani tabelarno ili grafički, a rad završava sa Zaključkom u poglavlju 5.

U uvodu je ukratko predstavljen problem zbrinjavanja TP i pozicioniran u kontekst ukupnog zbrinjavanja EE otpada kako u svijetu, tako i u RH. Naznačen je dosadašnji znanstveni doseg u definiranju vrijednosti, obradi i iskorištavanju TP. Istaknuta je problematika obrade TP i zbrinjavanja preostale NMF. U uvodu su navedeni ciljevi i svrha, hipoteze i ukratko plan istraživanja.

U poglavlju 2 „OPĆI DIO“, potpoglavlju 2.1 „Električni i elektronički otpad“ detaljnije je prikazan doseg znanstvenih spoznaja o sastavu, količinama i obradi EE otpada i otpadnih TP. Potpoglavlje 2.2 „Zbrinjavanje električnog i elektroničkog otpada u Republici Hrvatskoj“ posvećeno je aktualnom stanju gospodarenja EE otpada u RH. Potpoglavlje 2.3 „Tiskane pločice“ bavi se spoznajama o udjelu metala i obradi TP s ciljem iskorištavanja vrijednih metala. U sljedećem potpoglavlju, 2.4 „Zbrinjavanje NMF TP“, iznose se saznanja i istraživanja u kojima se tretira NMF TP. Pregled najrelevantnijih podataka prikazan je tabelarno i dijagramima.

U trećem poglavlju „EKSPERIMENTALNI DIO“ prikazani su plan istraživanja, opisani materijali i pribor te detaljno opisane eksperimentalne metode korištene u svrhu izrade ovog rada.

U četvrtom poglavlju „REZULTATI S DISKUSIJOM“, nakon rezultata ispitivanja masenog udjela EK i granulometrijskih analiza, prikazani su rezultati ispitivanja masenog udjela metala u pojedinim uzorcima. Rezultati su prikazani dijagramima, prodiskutirani su i

uspoređeni s objavljenim rezultatima ispitivanja udjela metala u otpadnim TP. Izmjerene vrijednosti prikazane su prema vrsti, starosti i klasi uzorka uz diskusiju. U potpoglavlju 4.4 „Rezultati ispitivanja mogućnosti ugradnje NMF TP u beton“ prezentirani su rezultati ispitivanja čvrstoća betona uz grafički prikaz izmjerenih vrijednosti. Izmjerene čvrstoće su prodiskutirane uz osvrt na objavljene rezultate sličnih eksperimenata. Svi rezultati obrađeni su i statistički.

U poglavlju „ZAKLJUČAK“ dan je pregled zaključaka do kojih se došlo na osnovu provedenih ispitivanja u skladu s postavljenim ciljevima istraživanja i postavljenim hipotezama.

2 OPĆI DIO

2.1 Električni i elektronički otpad

Od industrijske revolucije globalno gospodarstvo razvijalo se linearnim modelom rasta i potrošnje. Povećana potražnja za resursima i konkurencija dovele su do velikog pritiska na okoliš i potrebe za prelaskom na cirkularnu ekonomiju koja će očuvati okoliš, povećati učinkovitost korištenja sirovina, značiti novi gospodarski rast, mogućnosti zapošljavanja i smanjiti količinu otpada, gotovo ga eliminirajući. Cirkularna ekonomija odnosi se na industrijsko gospodarstvo koje je svjesno obnovljivo, nastoji iskorištavati obnovljive izvore energije, smanjuje i nastoji eliminirati upotrebu kemikalija i stvaranje otpada. Osnovno načelo cirkularne ekonomije je da se proizvod ponovno upotrijebi, reciklira ili koristi kao sekundarna sirovina. Na trenutnoj razini oporaba i recikliranje EE otpada tek nas približavaju principima cirkularne ekonomije u smislu uspostavljanja „bezotpadnog društva“ i racionalnog iskorištavanja prirodnih resursa.

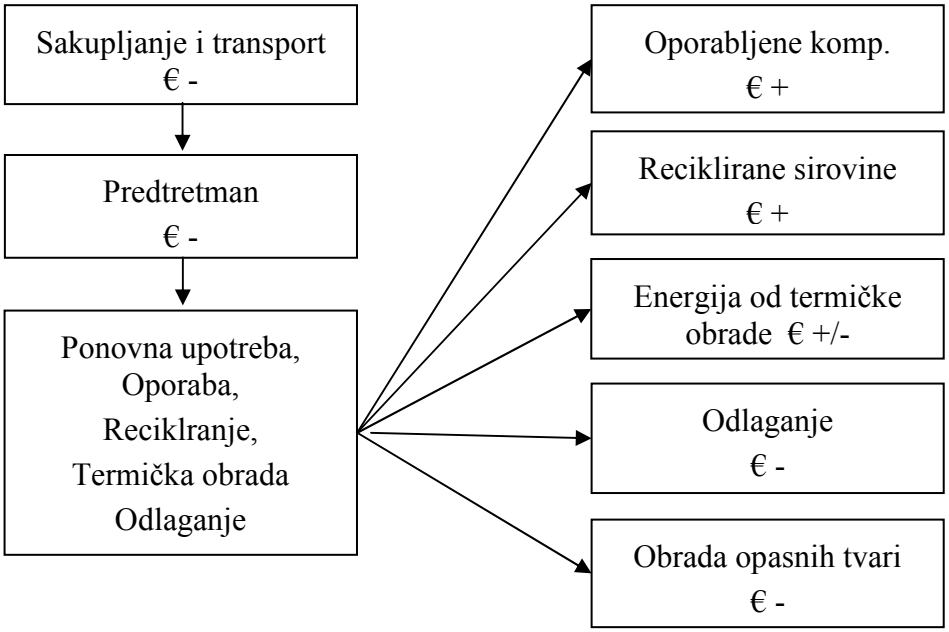
Pravilno gospodarenje otpadom predstavlja ključni element održivog razvoja. Gospodarenje otpadom temelji se na primjeni cjelovitog sustava upravljanja otpadom s izbjegavanjem njegovog nastanka, iskorištavanjem i odlaganjem na način siguran po okoliš (Achillas et al., 2013). Jedna od najbrže rastućih količina otpada je električni i elektronički (EE) otpad. Može se definirati kao ostatak po završetku životnog vijeka svih EE uređaja i opreme koja za svoje pravilno djelovanje ovisi o električnoj energiji, elektromagnetskim poljima ili je služila kao oprema za proizvodnju, prijenos električne energije, odnosno mjerenje električkih veličina (Pravilnik o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom, Narodne novine 42/14, 48/14, 107/14, 139/14). Brz tehnološki razvoj uz brzo zastarijevanje EE opreme nameće stalan porast proizvodnje i inicira nastanak značajnih količina ove vrste otpada.

Količina EE opreme stavljena na svjetsko tržište neprestano raste pa je prema procjenama porasla s 19,5 milijuna tona 1990. godine na 34 milijuna tona 2000. godine, da bi 2010. godine dosegla 57,4 milijuna tona. Pouzdani podaci o ukupno nastalim količinama EE otpada na svjetskoj razini ne postoje, ali veliki broj autora prihvaća procjenu o nastanku 50 milijuna tona godišnje. Ujedno, svi se slažu s tvrdnjom o stopi rasta EE otpada između 1 % i 2 % na svjetskoj te od 4 % do 6 % na europskoj razini. Pojedinačno najveće ukupno

povećanje nastanka EE otpada bilježe velike zemlje u razvoju (Kong et al., 2012; Tanskanen, 2013; Li, et al., 2013; Zeng, et al., 2012; Gupta, 2012; Sirkeck i Gupta, 2012).

Specifičnost proizvodnje EE opreme je njihova složenost i brzina kojom elektronički proizvodi zastarijevaju što za sobom povlači nastanak velikih količina EE otpada. Brzi napredak u razvoju informatičke tehnologije, trend smanjenja elektroničkih komponenti i nastojanje ostvarivanja profita uštedom kroz smanjenje utroška vrijednih sirovina rezultira brzom promjenom u sastavu EE otpada (Jovičić i Kalambura, 2012; Menad, et al., 2013). Procjenjuje se da se u svijetu 1998. godine prikupilo 20 milijuna tona, 2011. godine 41 milijuna tona i da se tek do 2015. godine očekuje prikupljanje 50 milijuna tona EE otpada (Kuehr, 2012).

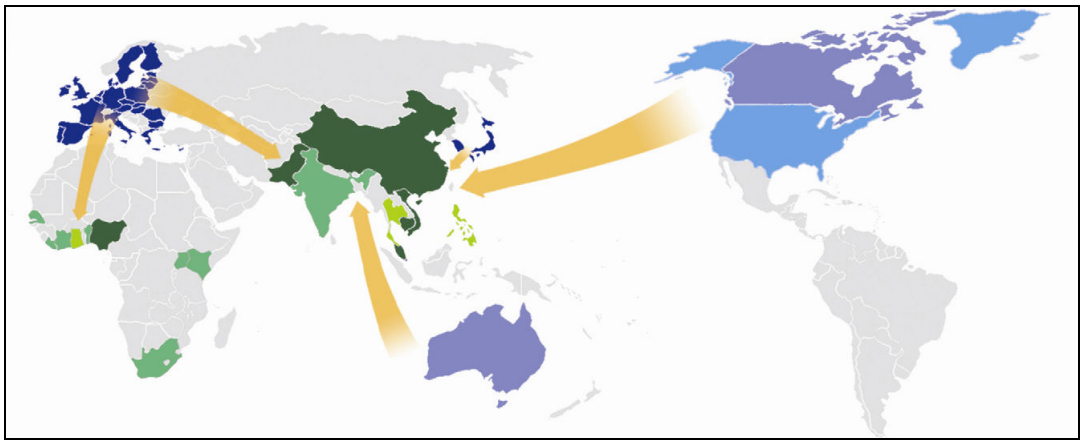
Brzo mijenjanje tehnologija i planirano zastarijevanje proizvoda doveli su do ovog problema u cijelom svijetu. Složenost EE opreme, u kojoj su isprepletene korisne i opasne tvari, pri obradi EE otpada zahtijevaju korištenje ljudskog rada kombiniranog sa sofisticiranom i potencijalno opasnom tehnologijom (Friege, 2012; He i Xu 2014). Ljudski rad neophodan je u početnim fazama obrade EE otpada i ključan za ostvarivanje dobiti. U postupku recikliranja se obrađuju i komponente koje sadrže opasne spojeve i elemente, a često se koriste i opasne kemikalije. Ostatak nakon obrade ima svojstva opasnog otpada i njegovo zbrinjavanje predstavlja dodatni trošak. Navedene zahtjeve za ekonomičnošću postupka, korištenje ljudskog rada, korištenje sofisticirane tehnologije i zahtjeve za ispunjavanje sve strožih kriterija zaštite okoliša teško je pomiriti. Stoga se velik dio EE otpada i ilegalnim putem izvozi u nerazvijene zemlje s niskom cijenom ljudskog rada i manjom pažnjom usmjerenom na zaštitu okoliša. Nedostatak ovakvog izvoza je obrada EE otpada u procesima na niskoj tehnološkoj razini u kojima su izraženi i gubitak vrijednih sirovina i znatno onečišćenje okoliša. Zbog troškova povezanih s obradom TP i zbrinjavanjem ostatka od obrade (slika 1) godišnje se još uvijek bez obrade odlaže do 4 milijuna t EE otpada (Li et al., 2013). Procjenjuje se da u SAD-u 70 % teških metala u odlagalištima otpada potječe od otpadne EE opreme (Kuehr 2012).



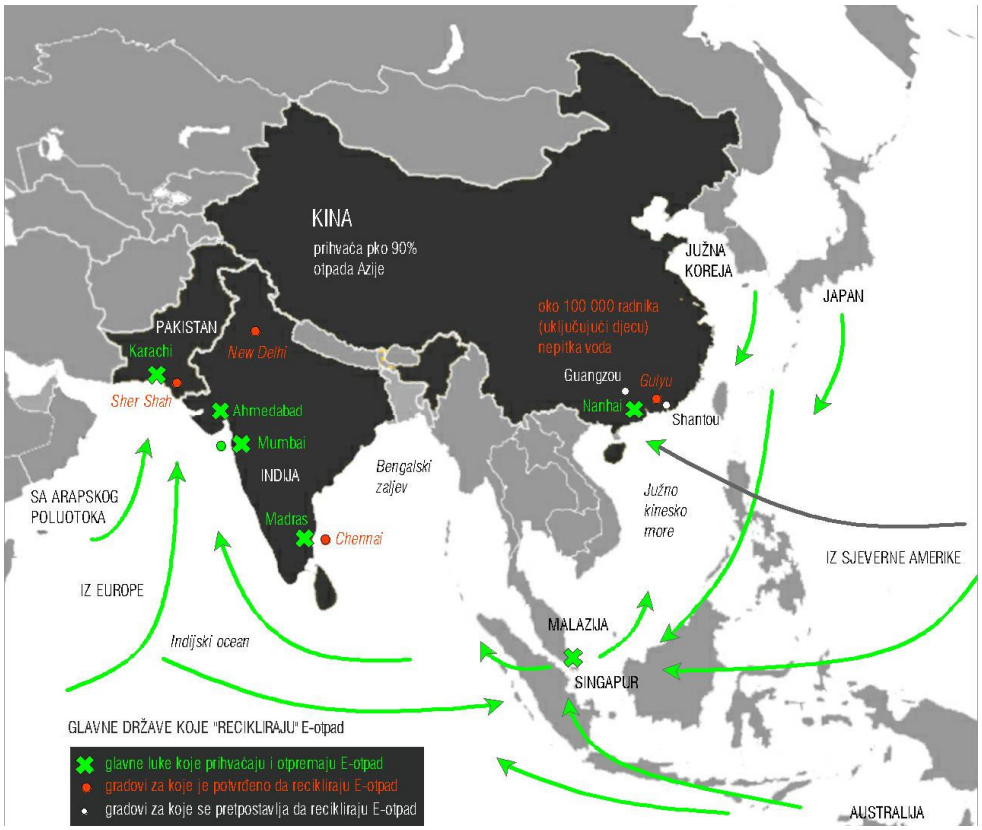
Slika 1 Ekonomski efekti obrade TP: €- trošak postupka, €+ ostvarenje dobiti (Tanskanen, 2013)

Tablica 1. Generalni tokovi EE otpada iz kućanstva u 2010. god. (Zoeteman et al., 2010)

Zemlja/regija porijekla	EE otpad iz kućanstva, mil. t	Odlaganje/ spaljivanje mil. t	Recikliranje mil. t	Izvoz mil. t	Uvoz mil. t
SAD	8,40	5,70	0,42	2,30	-
EU 25	8,90	1,40	5,90	1,60	-
Japan	4,00	0,60	2,80	0,59	-
Kina	5,70	4,10	4,20	-	2,60
Indija	0,66	0,95	0,68	-	0,97
Zapadna Afrika	0,07	0,47	0,21	-	0,61



Slika 2 Svjetski tokovi EE otpada (Li et al., 2013)



Slika 3. Priljev EE otpada na područje Azije (Gupta, 2012)

Tablica 2. Godišnja količina sakupljenog EE otpada/st. Za EU25 (EUROSTAT)

Država/God.	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Švedska	4,79	12,70	15,03	15,12	15,39	15,88	17,65	16,58	
Norveška		7,87	14,92	13,11	15,36	15,80	16,58	15,06	14,19
Danska		10,82	17,74	13,85	14,98	14,80	15,00	13,44	12,62
Luksembourg		8,08	8,44	8,52	9,51	9,36	9,56	9,38	9,47
Belgija	6,50	7,22	7,64	8,12	9,15	9,34	9,99	10,06	10,34
Finska	2,64	7,07	8,76	9,79	9,53	9,11	9,23	9,25	9,78
Njemačka		8,62	6,29	7,82	9,44	8,84	7,91	7,72	7,58
Austria	2,30	7,42	7,42	8,80	8,96	8,72	8,91	9,09	8,96
Irska			8,55	8,83	8,37	8,06	7,56	7,53	
UK			3,01	6,82	7,35	7,38	7,89	7,67	7,40
Nizozemska	5,42	5,68	5,84	6,12	6,19	7,28	7,45	6,97	6,55
Francuska		0,09	2,49	4,42	5,76	6,43	6,88	6,92	6,93
Bugarska			2,81	5,23	4,45	6,05	5,28	5,16	4,67
Češka			3,11	4,30	5,42	4,98	5,22	4,95	4,78
Portugal		0,40	2,35	3,90	4,23	4,41	5,53	4,06	4,74
Island					2,55	4,29			
Italia			1,99	2,66	3,67	4,28	4,20	3,69	
Slovenia			1,74	2,70	3,82	4,03	4,38	4,30	3,88
Grčka	0,01	0,87	2,60	4,00	5,66	4,01	3,59	3,25	
Slovačka	0,66	1,55	2,67	3,55	4,07	3,96	4,25	3,99	3,92
Mađarska	1,53	2,37	3,54	4,47	4,64	3,87	3,47	4,28	4,85
Malta	0,11	0,09	0,02	0,04	1,41	3,36	3,18	2,85	2,86
Španjolska		3,58	5,97	6,23	2,70	3,19	3,09	3,13	4,33
Cipar			3,14	2,88	2,82	3,11	3,13	2,82	
Litva	0,81	2,75	3,50	3,54	2,16	2,85	3,78	4,48	5,20
Poljska		0,14	0,27	0,96	2,66	2,80	3,56	4,35	4,30
Latva			2,79	2,80	1,95	1,99	1,89	1,89	2,37
Rumunjska		0,04	0,16	0,88	1,66	1,15	0,96	1,04	

Izvoz EE otpada iz razvijenih zemalja Sjeverne Amerike, Australije i Europe ide prema zemljama Afrike (Benin, Obala Slonovače, Gana, Kenija, Liberija, Nigerija, Senegal, Južna Afrika i Uganda) i Azije (Kambodža, Kina, Hong Kong, Indija, Malezija, Pakistan, Filipini, Vijetnam i Tajland) (Li et al., 2013). Generalni tokovi EE otpada prikazani na slikama 2 i 3 jasno pokazuju da razvijene zemlje izvoze EE otpad u zemlje u razvoju. Podaci o količinama otpada izvezenim u zemlje u razvoju razlikuju se zbog velikog udjela ilegalne trgovine u

zemljama recipijentima EE otpada, pa mnogi autori barataju s pretpostavkama. Otpad se obrađuje na niskoj tehnološkoj razini uz izdvajanje samo zlata i bakra, čime se gube velike količine ostalih vrijednih i rijetkih elemenata, a uzrokuju se i velike štete po okoliš.

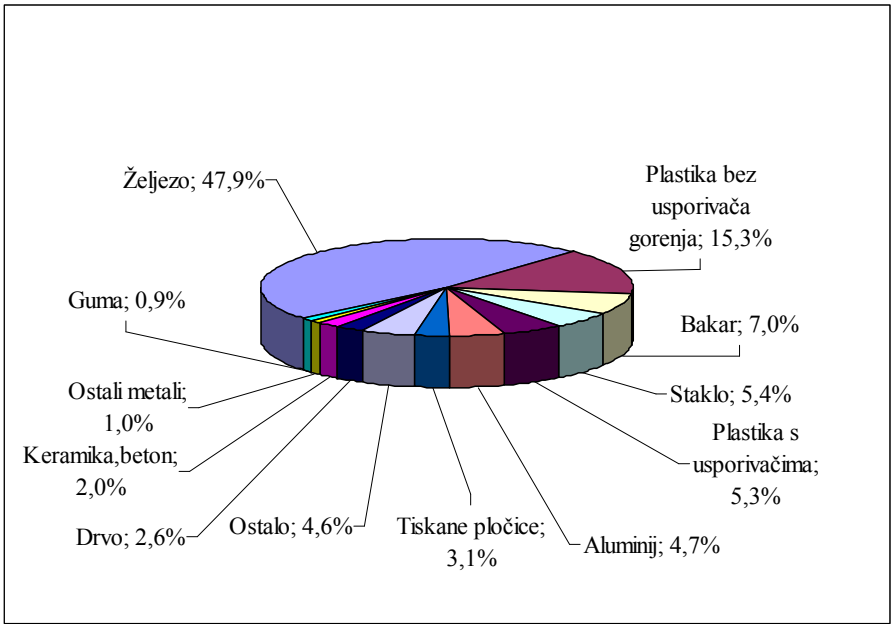
Osnovni preduvjet obrade EE otpada je njegovo odvojeno sakupljanje. U postupku odvojenog prikupljanja uspješnije su razvijenije zemlje, što je vidljivo iz podataka navedenih u tablici 2. Prema Pravilniku o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom (Narodne novine 42/14, 48/14, 107/14, 139/14) EE otpad se dijeli u 10 kategorija, kako je to prikazano u tablici 3. Podaci o udjelima pojedinih kategorija EE otpada prikupljenih u RH ne razlikuju se bitno od podataka o količinama prikupljenog EE otpadu u Europskoj uniji. Prosječne godišnje količine sakupljenog otpada po stanovniku znatno se razlikuju, kako u svjetskim, tako i u europskim razmjerima.

Tablica 3. Sakupljene količine EE otpada u RH u 2013. god. (AZO, 2014).

	Vrsta EE opreme	Sakupljeno, t	Maseni udio, %
1	Veliki kućanski uređaji	6228,31	41,45
2	Mali kućanski uređaji	266,55	1,77
3	Oprema informatičke tehnologije i oprema za telekomunikacije	2649,59	17,63
4	Oprema široke potrošnje za razonodu	5186,68	34,52
5	Rasvjetna oprema (osim opreme navedene pod točkom 5a)	58,10	0,39
5a	Žarulje s plinskim izbijanjem	68,89	0,46
6	Električni i elektronički alati	368,49	2,45
7	Igračke, oprema za razonodu i športska oprema	20,66	0,14
8	Medicinski uređaji	46,49	0,31
9	Instrumenti za nadzor i upravljanje	83,01	0,55
10	Samposlužni aparati	48,28	0,32
UKUPNO		15 025,05	100,00

Industrija EE opreme iskorištava i znatne prirodne resurse, tako da godišnje koristi 30 % ukupne svjetske proizvodnje Ag (6000 t), 12 % Au (300 t), 15 % Bi (900 t), 19 % Co (11 000 t), 30 % Cu (4 500 000 t), 14 % Pd (33 t), 50 % Sb (65 000 t) i 33 % Sn (90 000 t) (Ongondo et al., 2011).

Očito je EE otpadu potrebno posvetiti posebnu pažnju, ne samo zbog ukupnih količina već i zbog njegovog sastava (slika 4). Najvećim dijelom sastoji se od metala koji predstavljaju vrijednu sirovinu, ali i od opasnih metala i spojeva (tablica 4).



Slika 4. Približni sastav EE otpada (Widmer et al., 2005)

Tablica 4. Opasne komponente u EE otpadu (He et al., 2006; Oguchi et al., 2013)

Materijal/ komponenta	Opis
Plastika	Prilikom spaljivanja mogu nastati dioksini i furani, kao i organski halogenati
Cd	do 0,220 g/kg EE otpada, SMD-otpornici čipa, IR čitači, poluvodiči i stare CRT cijevi
Be	do 0,06 g/kg, u matičnim pločama i kancerogen je
Pb	do 30 g/kg
Cr^{6+}	do 4 g/kg, zaštita od korozije kod galvanizacije
Ba	do 19 g/kg u CRT cijevima
P	U unutarnjem sloju CRT TV
Sb	do 9,7 g/kg
Baterije	Teški metali, Pb, Hg, Cd
Katodne cijevi	Pb u vratu cijevi i P u unutrašnjem fluorescentnom premazu
Hg	U termostatima, senzorima, relejima, prekidačima, medicinskoj opremi, opremi za prijenos podataka, telekomunikacijskoj opremi i mobilnim telefonima
Azbest	Minerali oštećuju pluća
Toneri	Opterećuju vode otopljenim organskim ugljikom
Tiskane pločice	Sadrže veliki broj metala i spojeva od kojih su mnogi toksični
Poliklorirani bifenili	Kancerogeni spojevi
Kondenzatori	Sadrže poliklorirane bifenile
LCD monitor	-
Plastika s halogenim usporivačima gorenja	Prilikom neadekvatne termičke obrade može doći do emisije dioksina i furana
Freoni (CFC i HCFC) i tetrafluoretan (HFC)	U pjeni ili rashladnom mediju, oštećuju ozonski omotač
Lampe s električnim izbojem	Sadrže Hg

Međunarodno zakonodavstvo postavilo je okvir s ciljem najvećeg mogućeg smanjenja negativnog utjecaja EE otpada na okoliš te što većeg mogućeg iskorištavanja vrijednih sastojaka EE otpada. Doneseno je više konvencija i deklaracija od kojih su najvažnije:

1) Bazelska konvencija ograničava prekogranični promet opasnog otpada i odlaganje. Intencija konvencije je EE otpad zadržati u zemljama koje su ga sposobne obraditi

na primjeren način. Stupila je na snagu 1992. god., a obavezuje zemlje proizvođače opasnog otpada da se za njega i pobrinu. Potpisalo ju je 178 država, ali SAD nije ratificirao.

2) Na globalnoj razini između više programa, udruženja i sporazuma najveći značaj ima StEP (*Solving the E-Waste Problem*) inicijativa iz 2004. god. koja postavlja međunarodnu platformu za razvoj i razmjenu naprednih tehnologija obrade EE otpada. Donesena je s ciljem koordiniranja nastojanja socijalno odgovornog rješavanja problema EE otpada.

3) Proširena odgovornost proizvođača (*Extended Producer Responsibility EPR*) postala je nova paradigma u gospodarenju EE otpadom. Definirala ju je Organizacija za ekonomsku suradnju i razvoj (*OECD-Organization for Economic Co-operation and Development*) 2001. god. kao pristup zaštiti okoliša u kojoj se odgovornost i trošak zbrinjavanja otpada prenosi s komunalne razine na proizvođača opreme ili onoga tko ju stavlja na tržište. Europska legislativa uglavnom prihvaća ovaj princip i ugrađuje ga u EU direktivu.

4) Europa je 1991. god. dala smjernice gospodarenja EE otpadom te 2002. god. donijela Direktivu 2002/96/EC, a 2012. god. Direktivu 2012/19/EU koja je stupila na snagu u kolovozu 2012. Direktivama se sprječava ili na najmanju moguću mjeru svodi nastajanje EE otpada kroz postupak s uspostavljenom hijerarhijom. Prednost se daje ponovnoj upotrebi, recikliranju i oporabi te definira dinamiku povećanja količine sakupljenog EE otpada u odnosu na generiranu količinu EE opreme stavljene na tržište.

5) Uz prethodno navedenu, EU je donijela i RoHS direktivu 2002/95/EC i 2011. god. Direktivu 2011/65/EU kojima se ograničava korištenje opasnih tvari u proizvodnji EE opreme. Ograničenje se odnosi na Pb, Cd, Hg, Cr^{6+}, polibromirane bifenile i polibromirani bifenil eter (PBDE) samo što je u novijoj verziji proširena paleta proizvoda na koje se odnosi.

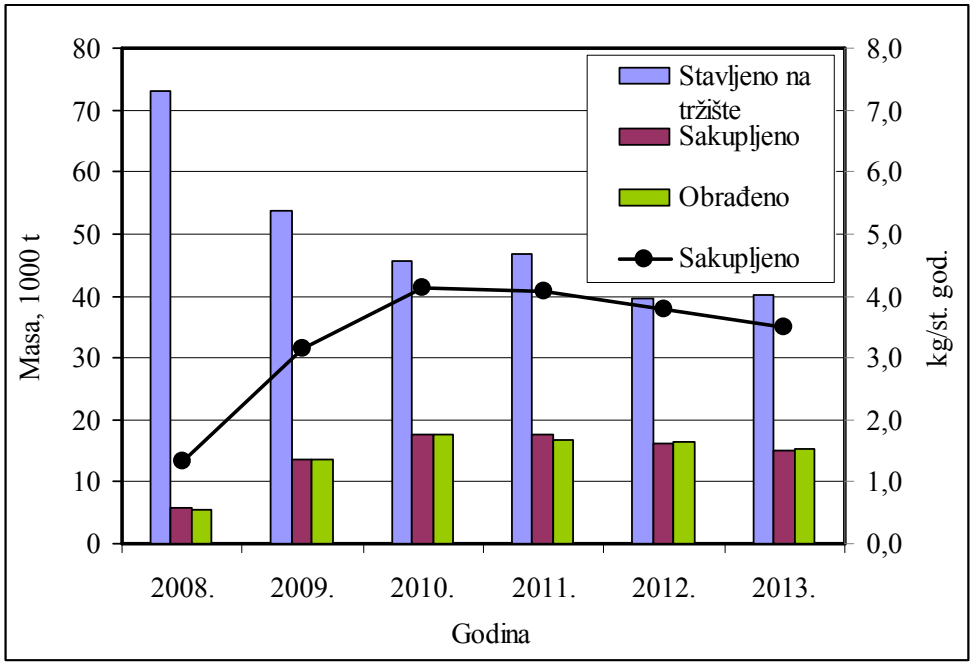
6) Direktiva 2008/98/EC (Waste Framework Directive) iz 2008. god. predstavlja zakonodavni okvir gospodarenja otpadom i definira osnovne pojmove koji se koriste u gospodarenju otpadom. Ona ujedno postavlja granicu između otpada i nusproizvoda, odnosno definira postupke pretvorbe otpada u sekundarnu sirovinu.

2.2 Zbrinjavanje električnog i elektroničkog otpada u Republici Hrvatskoj

Republika Hrvatska, kao i sve države EU, u nacionalnom zakonodavstvu primjenjuju odredbe WEEE Directive 2012/19/EU koja regulira postupanje s EE otpadom i RoHS Directive 2002/95/EC kojom se ograničava korištenje opasnih tvari u proizvodnji EE opreme. Cilj odvojenog sakupljanja EE otpada u RH je sakupljanje 4,0 kg odvojeno sakupljenog EE otpada po stanovniku godišnje. Do 2016. godine planirala se dostići razina od 45 % odvojeno sakupljenog EE otpada, a do 2019. godine postizanje stope od 85 % odvojeno sakupljenog otpada u odnosu na novonastali EE otpad. Gospodarenje otpadnom električnom i elektroničkom opremom u RH regulirano je Pravilnikom o gospodarenju otpadnom električnom i elektroničkom opremom (Narodne novine 42/14, 48/14, 107/14, 139/14) donesenim na osnovu odredbi Zakona o održivom gospodarenju otpadom (Narodne Novine 94/13), Strategije gospodarenja otpadom (NN 130/05) i Plana gospodarenja otpadom u RH za razdoblje od 2005. do 2015. godine (NN 85/07, 126/10, 31/11, 46/15). Navedena zakonska regulativa, koja se odnosi na gospodarenje EE otpadom, primjenjuje europske pravne stečevine vezane za gospodarenje EE otpadom. Godine 2005. predviđeno je odvojeno sakupljanje i zbrinjavanje EE otpada Strategijom, a već 2007. god. Pravilnikom o gospodarenju otpadnim električnim i elektroničkim uređajima i opremom donesen je podzakonski akt koji regulira postupanje s EE otpadom. Kao posljedica donošenja zakonskog okvira započinje sakupljanje i zbrinjavanje EE otpada, a 2010. god. ostvaren je cilj o odvojenom sakupljanju 4 kg EE otpada po stanovniku godišnje.

Na tržište Republike Hrvatske u 2013. godini stavljeno je 40 033,66 t EE opreme, a sakupljeno je 15 025,05 t EE otpada (AZO, 2014). Iz podataka na slici 5 uočava se trend smanjenja EE opreme stavljene na tržište kao posljedica pada privrednih aktivnosti i gospodarske krize.

Vidljiv je i početni porast masenog udjela sakupljenog EE otpada koji je 2010. god. dosegao svoj maksimum da bi nakon toga polako opadao. Postignut je cilj od sakupljenih 4,0 kg EE otpada po stanovniku godišnje, a znakovito je da se sav sakupljeni EE otpad i obrađuje (slika 6).



Slika 5. Gospodarenje EE otpadom u Republici Hrvatskoj (AZO, 2014)

Slika 6. Prva faza obrade EE otpada (rastavljanje) u pogonu tvrtke Spectra-Media d.o.o. u Virovitici

2.3 Tiskane pločice

2.3.1 Proizvodnja i građa TP

TP su neizbježni dio EE opreme i čine od 3 % do 6 % njene mase (Hadi et al., 2013; Luda 2011). Procjenjuje se da na globalnoj razini masa otpadnih TP iznosi približno 600 000 t (Duan, et al., 2011), a u RH više od 500 t godišnje. One su platforma koja tankim slojem bakrenog vodiča povezuje pasivne i aktivne komponente kao što su otpornici, kondenzatori, mikroprocesori, konektori i dr. u jednu funkcionalnu cjelinu. Zbog postupka sličnog tiskanju u literaturi se koristi naziv tiskane pločice eng. *Printed Circuit Boards (PCB ili PCBs*), odnosno povremeno zbog funkcije povezivanja *Printed Wired Boards* (PWBs). Kompozitne su građe, a sastoje se od termoplastičnih smola i armature. U prošlosti se kao armatura koristio papir, a u novije vrijeme upotrebljava se pletivo od staklenih vlakana (*prepreg*). Materijal se označava sa FR (*flame retardant*) i u praksi se pojavljuje pet vrsta s oznakama od FR2 do FR6:

FR2 - kompozit pamučnog papira i fenolnih smola (pertinaks),

FR3 - kompozit pamučnog papira i epoksidnih smola,

FR4 - kompozit staklenog pletiva (prepreg) i epoksidne smole – najzastupljeniji, komercijalnog naziva vitroplast,

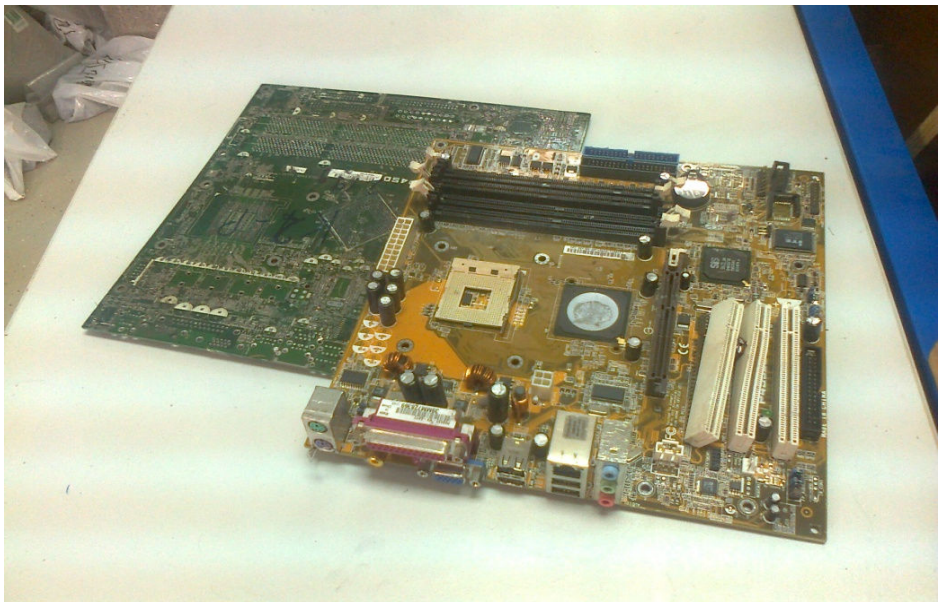
FR5 - kompozit staklenih vlakana i epoksidne smole,

FR6 - kompozit staklenih vlakana i poliesterske smole.

Vitroplast se sastoji od približno 35 % masenog udjela smole i 65 % masenog udjela staklenih vlakana. U pločicu se umješavaju i usporivači gorenja na bazi broma s masenim udjelom od 2 % do 3 %. Proizvode se u različitim debljinama, a najčešće korištena debljina je 1,5 mm. Na pločice se nanosi sloj bakra debljine 18 μm, 35 μm, 70 μm, 105 μm, ili 300 μm. Sve zastupljenije su višeslojne pločice s više slojeva bakra. Bakar se fotokemijskim procesima djelomično skida da bi se povezale elektroničke komponente.

Nakon proizvodnje baze pločice na njih se postupkom lemljenja pričvršćuju razne elektroničke komponente. Za lemljenje se koristi mješavina kositra i olova u masenom odnosu 60 % : 40 %. TP ugrađuju se u cijeli raspon opreme i služe kao upravljački dio (slika 7). Gotovo da se više ne proizvode elektronički uređaji koji u sebi nemaju najmanje jednu ili

više TP. Približno dvije trećine proizvodnje smješteno je na prostoru Azije (LaDou, J. 2006 i Zeng, et al., 2012). TP predstavljaju opasnost po okoliš već u postupku proizvodnje zbog korištenja velikih količina glikol etera, formaldehida, dimetilformaldehida i olova.



Slika 7. Očišćena baza i kompletna otpadna TP računala

2.3.2 Obrada TP

Po završetku korištenja EE opreme i TP postaju dio EE otpada. Tiskane pločice uglavnom se ručno odvajaju od ostatka uređaja i predstavljaju najvrijedniji, odnosno jedini dio EE otpada koji se ekonomski opravdano obrađuje. Njihova obrada izuzetno je složen proces zbog kompleksnosti komponenti i velikog broja korištenih metala i spojeva (sadrže metale, organski materijal, staklena vlakna) (Yazıcı, et al., 2010). U otpadnim TP može se naći do 54 različita metala (Oguchi et al., 2013). Najzastupljeniji metal u otpadnim TP je Cu, a najvrednija komponenta koju sadrže su plemeniti metali Ag, Au, Pa i Pt (tablica 5). Sadrže od 16,00 % do 34,45 % bakra (Goosey i Kellner, 2002), odnosno udio mu je desetak puta veća nego u rudama (Tuncuk et al., 2012). Maseni udio zlata u otpadnim TP je također višestruko veći nego u rudama, a podaci o udjelu kreću se u vrlo širokom rasponu (tablica 18) Zbog sadržaja Pb, Zn, Ni, Sb, Mn, Mg, Bi, Cr, Cd, Ba, As, Be i Hg te spojeva na bazi broma otpadne TP svrstavaju se u opasni otpad.

Tablica 5. Orijentacijski maseni udio metala u otpadnim TP (Wang i Gaustad, 2012)

Kategorija	Metal	Prosječni udio mase, %	SD*	CV**, %
Osnovni	Cu	18,6684	5,5709	29,78
	Al	4,1300	2,0158	48,81
	Fe	3,8103	2,5831	67,79
	Sn	2,9220	1,2538	42,91
Plemeniti	Ag	0,1304	0,1153	88,44
	Au	0,0359	0,029	80,67
	Pa	0,0117	0,0089	75,88
	Pt	0,0022	0,0015	68,70
Toksični	Pb	2,0441	0,8713	42,63
	Zn	1,2213	0,7883	64,55
	Ni	1,2585	1,1965	95,07
	Sb	0,3380	0,3538	104,67
	Mn	0,1250	0,0212	16,97
	Mg	0,1555	0,0912	58,66
	Bi	0,0865	0,1181	136,52
	Cr	0,0350	0,0277	79,23
	Cd	0,0216	0,0123	57,04
	Ba	0,0200	-	-
	As	0,0070	-	-
	Be	0,0038	0,0041	108,58
	Hg	0,0006	0,0005	72,97
Rijetki	Ga	0,0035	-	-
	Ta	0,0172	-	-

*Standardna devijacija; **Koeficijent varijacije

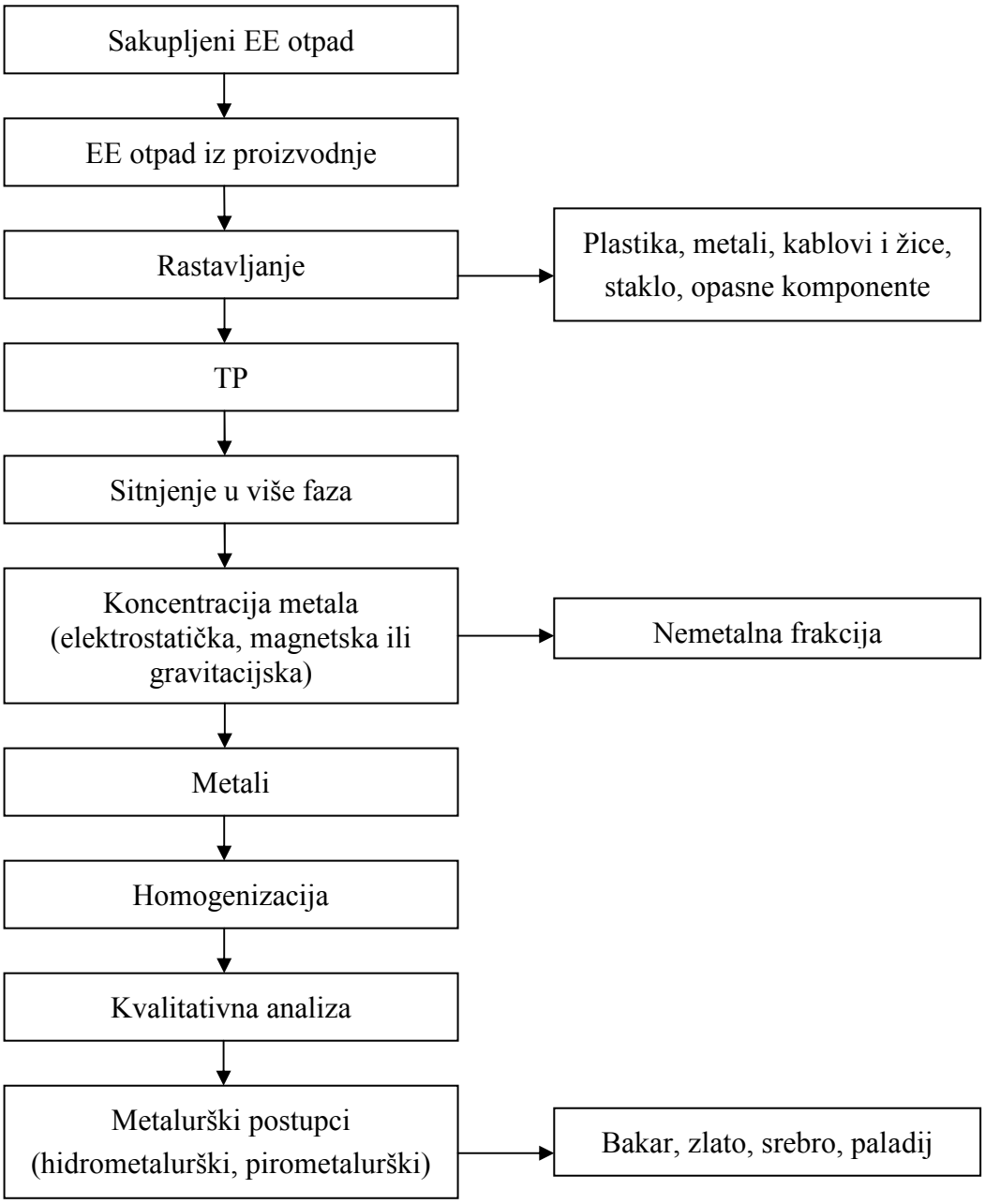
Ekonomska korist od oporabe elemenata sadržanih u TP nije i ne bi trebao biti jedini razlog njihove obrade. Neizravna korist postiže se i uštedom energije potrebne za proizvodnju metala, a smanjuje se i toksičnost ostatka. Određivanjem prioriteta pri izdvajanju elemenata u obradi TP bavili su se Wang i Gaustad (2012). Pri određivanju prioriteta recikliranja pojedinih metala susreli su se s vrednovanjem čimbenika, a posebni problem predstavljalo je jednoznačno valoriziranje ukupne toksičnosti pojedinog elementa. Stoga su uveli sustav bodovanja te brojčano odredili sve tri vrijednosti koje je moguće jednoznačno izraziti i dobili

rezultate koji su prikazani u tablici 6. Ekonomsku vrijednost metala u otpadnim TP odredili su na osnovu objavljenih podataka o masenom udjelu metala u otpadnim TP i na osnovu burzovne cijene metala iz svibnja 2011. god. Rangiranje metala sa stajališta energetske učinkovitosti obavili su na osnovu razlike u utrošku energije potrebnom za proizvodnju svakog metala iz ruda i utroška energije neophodne za recikliranje metala iz otpadnih TP. Toksičnost pojedinog metala odredili su na osnovu liste opasnih tvari (CERCLA) (*Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act)*.

Slika 8 prikazuje u svijetu uobičajeni proces mehaničke obrade TP u sklopu gospodarenja EE otpadom.

Tablica 6. Prioriteti izdvajanja elemenata iz otpadnih TP (Wang i Gaustad, 2012)

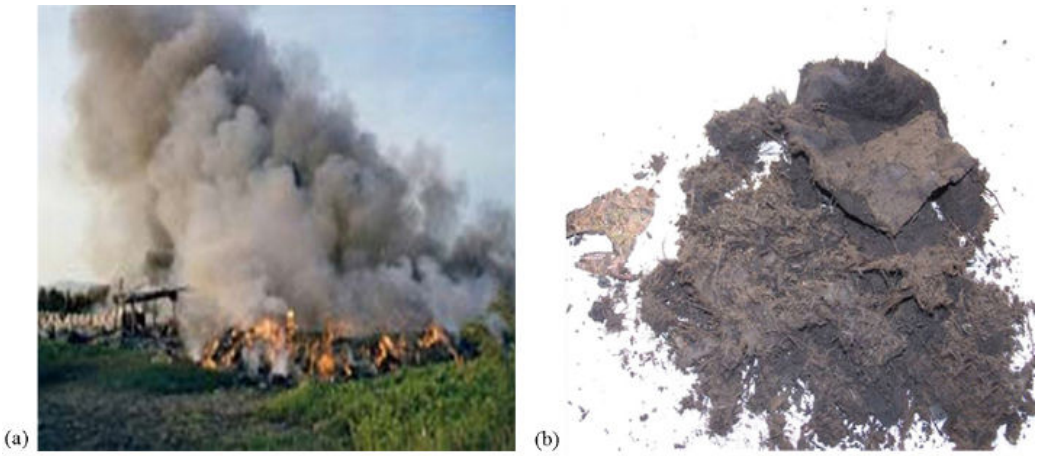
Prioritet	Element	Bodovi	Doprinos, %		
			Vrijednost	Ušteda energije	Toksičnost
1	Au	2,568	48,1	47,4	4,5
2	Cu	1,250	1,9	6,8	91,3
3	Pd	0,150	17,9	50,6	31,5
4	Al	0,038	39,8	2,6	57,6
5	Sn	-0,036	72,9	15,3	11,9
6	Pb	-0,044	26,7	28,9	44,4
7	Pt	-0,149	0,6	14,5	84,9
8	Ni	-0,179	46,0	50,1	3,8
9	Zn	-0,239	44,4	47,3	8,3
10	Ag	-0,247	15,0	36,2	48,8



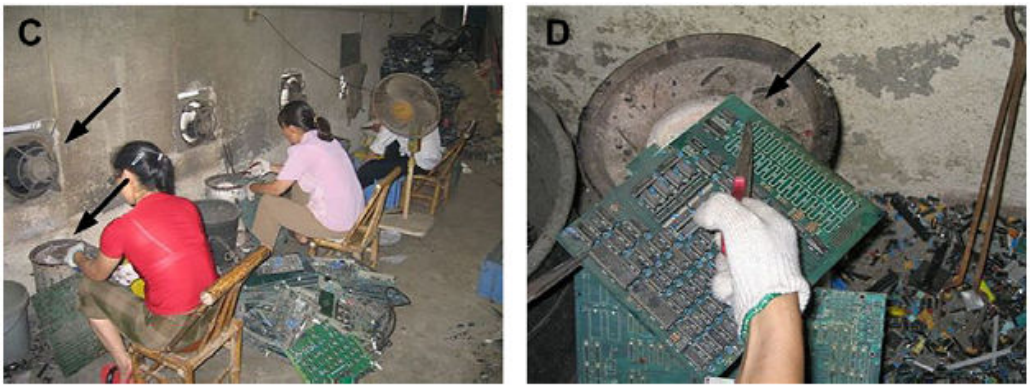
Slika 8. Proces recikliranja EE otpada i TP (Chatterjee, 2012).

Visoka cijena neizbježnog ljudskog rada i sadržaj štetnih tvari u TP i ostatku nakon obrade, glavni su razlog izvoza TP zajedno s EE otpadom u manje razvijene zemlje. U zemljama u razvoju složenost (a time i cijena) procesa obrade TP razlog je njihove obrade na niskoj tehnološkoj razini. Posljedice obrade TP na niskoj tehnološkoj razini su gubljenje i do 30 % vrijednih sirovina (He i Xu, 2014) te znatna onečišćenja okoliša. U manje razvijenim zemljama, nakon ručnog rastavljanja EE otpada, TP se često spaljuju na otvorenom (slika 9)

da bi se oslobodili Au i Cu. Spaljivanjem se oslobađaju i štetni plinovi od kojih su najopasniji dioksini i furani, dok teški metali onečišćuju površinske i podzemne vode (Huang, et al., 2009). U ručnoj obradi često se prije spaljivanja odvajaju elektroničke komponente od baze TP. To se postiže zagrijavanjem TP na temperaturu iznad topljenja lema te podvrgavanja tako zagrijanih pločica vibracijama ili udaru (slika 10). Prilikom zagrijavanja postoji opasnost započinjanja pirolitičkog procesa i nastanka štetnih spojeva (Duan, et al., 2011). Čvrsti ostatak nakon spaljivanja pogodan je za daljnju pirometaluršku ili hidrometaluršku obradu kojim se proizvode pročišćeni metali. Na kraju se pojedini čisti metali dobiju elektrolitičkim postupkom.



Slika 9. Spaljivanje TP na otvorenom (Huang et al., 2009)

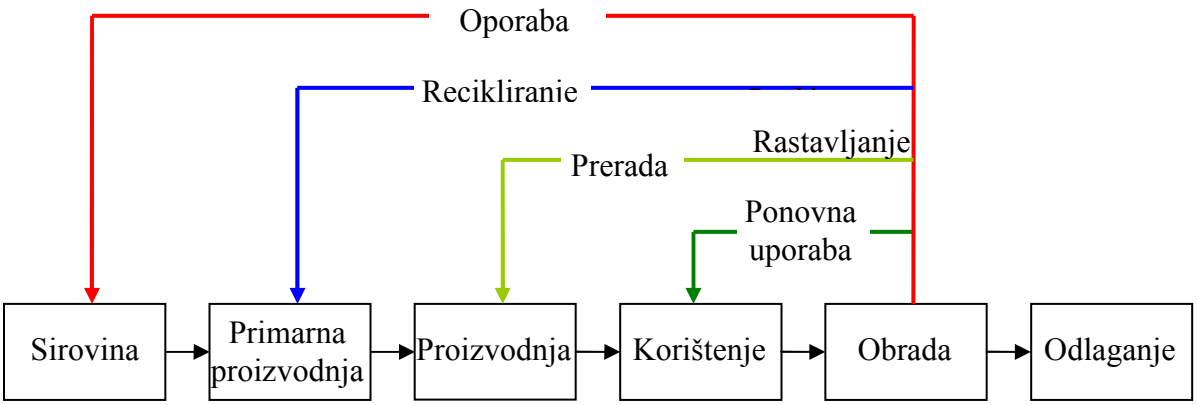


Slika 10. Ručno odvajanje EK s TP (Duan et al., 2011)

U razvijenim zemljama trend zbrinjavanja TP je njihova ponovna upotreba, recikliranje, oporaba i odlaganje ostatka (slika 11). Obrada TP obavlja se u tri faze i to: predobradom, sitnjenjem i klasiranjem te fizičkim ili kemijskim procesima izdvajanja metala.

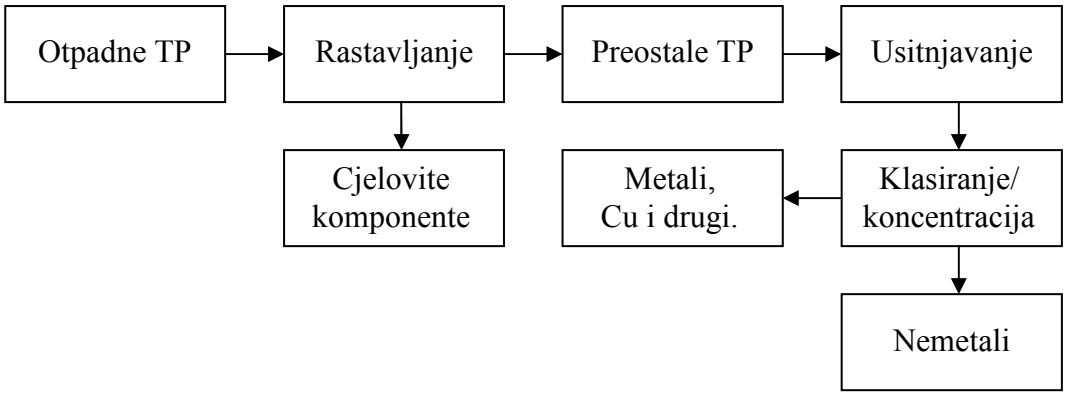
U predobradi TP se rastavljanjem odvajaju iz otpadnih EE uređaja i razvrstavaju. Još uvijek najuspješnijim se pokazalo ručno rastavljanje (slika 12). Sporadično se primjenjuje poluautomatsko, dok je automatsko rastavljanje tek u eksperimentalnoj fazi. Nakon rastavljanja razdvajaju se upotrebljive pločice, opasne komponente i komponente s većim udjelom vrijednih metala. Preostale TP obrađuju se uglavnom mehaničkim, termičkim ili kemijskim procesima (slika 13). U eksperimentalnoj fazi su i biološki postupci koji se ujedno smatraju najperspektivnijima.

Pod mehaničkim procesima uglavnom se misli na postupke koji se primjenjuju u oplemenjivanju mineralnih sirovina: probiranje, sitnjenje, koncentracijske metode (elektrostatičke, magnetske, gravitacijske i flotacija) te odvodnjavanje i otprašivanje (potpoglavlje 2.3.2.1). Raščin se postiže sitnjenjem na klasu -0,6 mm. U završnoj fazi korisni elementi izdvajaju se elektrolitičkim postupcima.



Slika 11. Trend zbrinjavanja TP (Zeng et al., 2012)

Slika 12. Predobrada EE otpada - ručno odvajanje TP, Spectra Media d.o.o., pogon Virovitica



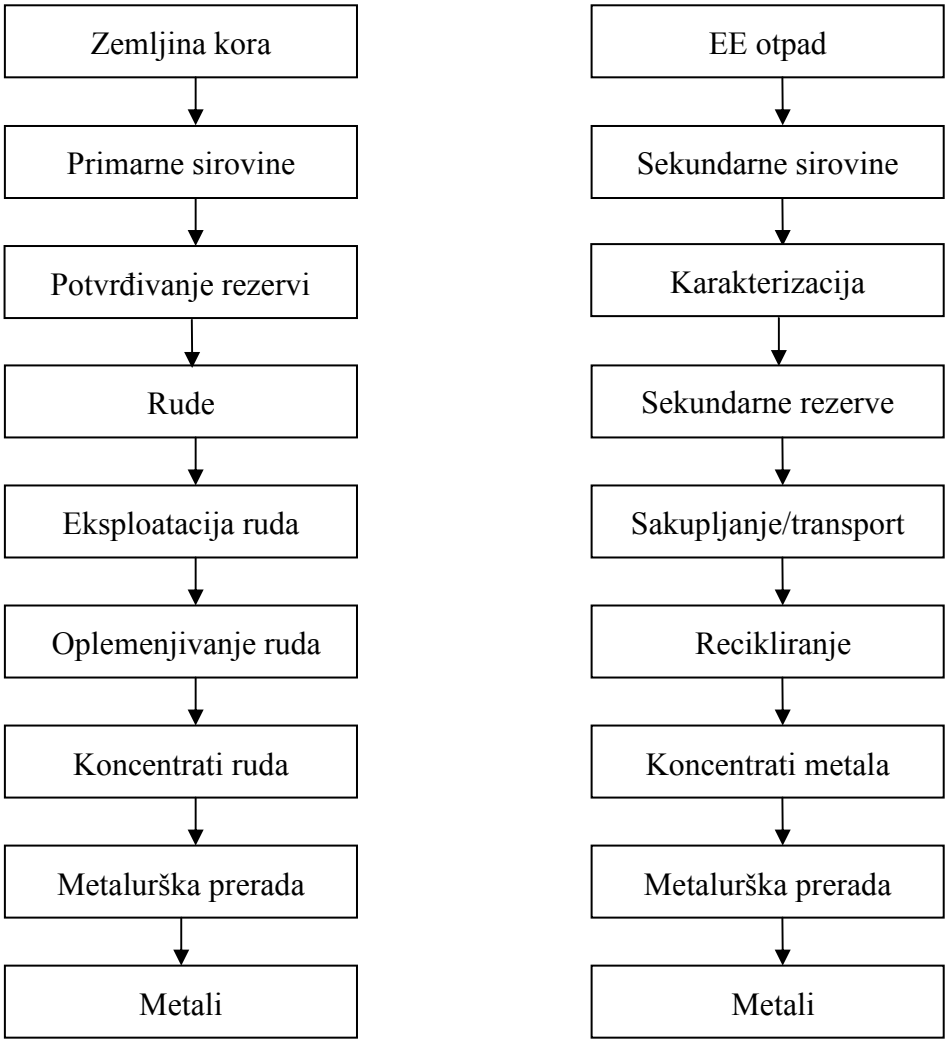
Slika 13. Blok dijagram obrade otpadnih TP (Zeng et al., 2012)

Nakon standardnih postupaka obrade TP ostaje približno 70 % otpadne NMF (Guo et al., 2009) koja predstavlja opasni otpad (Ban et al., 2005; Niu i Li, 2007) i neophodno ju je adekvatno zbrinuti. Ona nema tržišnu vrijednost, a sastoji se od organskih spojeva, metala i keramike. U najvećoj mjeri radi se o kompozitnom materijalu vitroplastu, pertinaksu i njima sličnim materijalima. To su smjese termostabilnih epoksidnih ili poliesterskih smola i

armature od staklenog ili pamučnog pletiva (Guo et al., 2009). U njima se nalaze još i halogenizirani polimeri, najlon, poliuretan te manji udjeli metala.

2.3.2.1 Oplemenjivačke metode u obradi TP

Ljudski rod najveći dio sirovina dobiva rudarskim radom. Metali su jedna od najznačajnijih sirovina bez kojih se civilizacija kakvu poznajemo do danas ne može niti zamisliti. Nalaze se u Zemljinoj kori i ukoliko se nalaze u rudnim tijelima pogodnim za eksploataciju predstavljaju rude. Da bi se rude mogle eksploatirati rudarskim radovima neophodno ih je istražiti i utvrditi njihove količine, zalijeganje i kvalitetu. Maseni udio minerala nositelja metala u rudama povećavaju se oplemenjivačkim postupcima, a oplemenjena ruda pogodna je za daljnju metaluršku obradu. Nedostatak ruda je ograničenost rezervi i sve manji udjeli metala u rudama. Stoga je neophodno primijeniti postulate cirkularne ekonomije, odnosno koristiti resurse sadržane u EE otpadu. Praktički sva EE oprema jednog dana neminovno će postati EE otpad. Da bi se otpad mogao iskoristiti kao sekundarna sirovina neophodno je utvrditi njegov sastav, količine, uspostaviti tehnologiju obrade i ekonomski evaluirati postupak. Sakupljeni EE otpad predstavlja sirovinu za daljnju obradu. Kako obrada EE otpada ima sličnu zadaću oplemenjivanju mineralnih sirovina u procesu proizvodnje metala iz ruda, za očekivati je da se u obradi koriste istovjetni postupci. Termin oplemenjivanje koristi se u rudarstvu, ali oplemenjivački postupci našli su široku primjenu u raznim industrijskim granama. Između proizvodnje metala rudarskim postupkom i recikliranja metala iz EE otpada može se povući paralela (slika 14). U oba slučaja zadaća postupka je izdvojiti korisnu od nekorisne komponente i dobiti što koncentriranije metale. Najveća razlika između obrade TP i oplemenjivanja mineralnih sirovina je u kompleksnosti ulaznog materijala i promjene kvalitete ulazne sirovine u vrlo kratkom vremenu.



a) Proizvodnja metala iz prirodnih izvora

b) Proizvodnja metala iz EE otpada

Slika 14. Analogija između proizvodnje metala klasičnim rudarskim postupkom i recikliranjem EE otpada (Oguchi et al., 2011)

Oplemenjivanje mineralnih sirovina (OMS) je sastavni dio rudarske djelatnosti kojom se obrađuju čvrste mineralne sirovine fizikalnim, fizikalno-kemijskim ili kemijskim postupcima radi odvajanja korisnih od nekorisnih sastojaka. Suštinski se svodi na dvije temeljne operacije, raščin (ili otvaranje) i odvajanje (ili separiranje, odnosno sortiranje). Raščin se postiže sitnjenjem (drobljenjem i mljevenjem), a odvajanje koncentracijskim postupcima. U praksi se raščin i separiranje provode kroz četiri grupe postupaka.

• Sitnjenje (drobljenje i mljevenje),

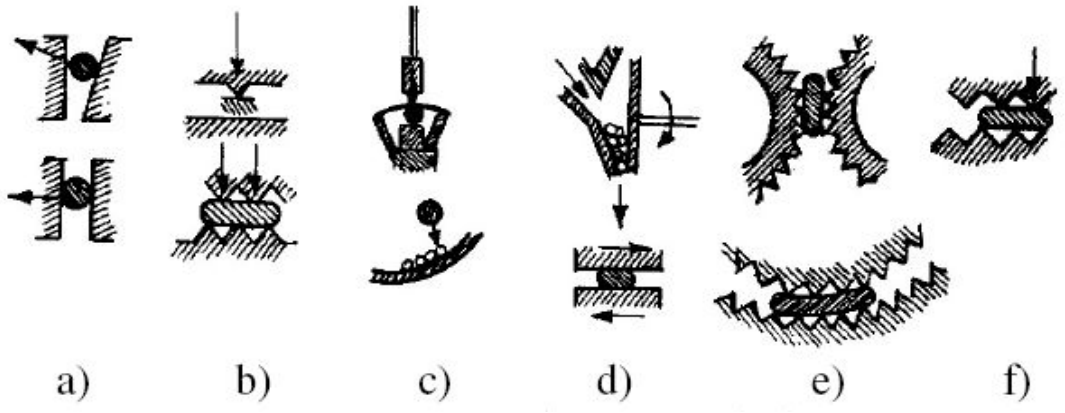
• Klasiranje,

• Koncentracija (obogaćivanje, sortiranje, separiranje),

• Razdvajanje čvrste faze od tekuće ili plinovite (odvodnjavanje ili otprašivanje).

U EE uređajima korisne komponente velikim dijelom ugrađene su unutar elekeltroničkih komponenti ili kompozitnih materijala. Okvirno se može smatrati da se TP sastoje od 30 % vrijednije komponente i 70 % manje vrijedne nemetalne frakcije. Metalna i nemetalna frakcija čine kompleksne elektroničke komponente i sklopove. Stoga se u obradi otpadnih TP metali moraju osloboditi, odnosno raščiniti. Prema Yazici et al., (2010), zadovoljavajući raščin se ostvaruje sitnjenjem na klasu -0,6 mm. Zbog izrazito heterogenog sastava TP, s komponentama i materijalima vrlo različitih mehaničkih i drugih svojstava, usitnjavanje TP je izrazito zahtjevan postupak. Najčešće korišteni uređaji su drobilice i mlinovi koji usitnjavaju principom udara.

Drobljenje je postupak sitnjenja čestica uslijed mehaničkog djelovanja vanjskih sila. Sitnjenje čestica se ostvaruje principima gnječenja, cijepanja, udara, trenja, kidanja ili savijanja (slika 15). Primjena principa drobljenja odabire se na osnovu mehaničkih svojstava rude (tvrdoća, čvrstoća, žilavost, abrazivnost, ljepljivost i dr.).



Slika 15. Principi sitnjenja: a) gnječenje, b) cijepanje, c) udar, d) trenje, e) kidanje i f) savijanje

Uređaje kojima ostvarujemo sitnjenje čestica nazivamo drobilice. U praksi su razvijeni različiti tipovi drobilica, prilagođeni zahtjevima proizvoda i mehaničkim svojstvima materijala koji se drobi. Najčešći tipovi drobilica su čeljusne, udarno-čeljusne, udarne, čekićare, s valjcima, kružne i s noževima.

Mljevenje je postupak sitnjenja koji slijedi nakon drobljenja. Provodi se radi ostvarivanja raščina, promjene svojstava rude i promjene kemijskih značajki materijala. Principi sitnjenja mljevenjem istovjetni su principima primijenjenim za drobljenje. Razlika između drobljenja i mljevenja je u veličini proizvoda i tipu uređaja. Drobljenjem nastaje produkt veličine zrna od 5 mm do 200 mm, dok se mljevenjem dobije produkt veličine zrna od 0,0005 mm do 25 mm. Najviše korišteni uređaji za mljevenje su bubnjasti, vibracijski, autogeni, poluautogeni, njihajni, s kotrljajućim elementima, čekićari i koloidni mlinovi.

Klasiranje je postupak diobe zrnatih materijala na klase i to prema veličini i obliku ili prema sutaložnosti. Klasiranje se najčešće provodi sijanjem. Sijanje je postupak diobe zrnatih materijala prema veličini i obliku koji se izvodi na sitima suhim ili mokrim postupkom. Pri tome krupnija zrna ostaju na prosjevnoj površini i predstavljaju odsjev, a sitnija zrna prolaze kroz otvore i čine prosjev. Otvori na sitima mogu biti različitog oblika kao npr. kružnog, kvadratnog, pravokutnog ili izduženog. Sita se sastoje od dva osnovna dijela: prosjevne površine i uređaja za pogon. Prosjevne površine mogu biti izrađene od različitih materijala (plastika, guma, čelik) i na različite načine (pletenjem, perforiranjem, rotirajućim elementima, paralelnim šipkama). Zadaća pogona sita je ostvarivanje transporta materijala po prosjevnoj površini i omogućavanje dovoljnog broja neposrednih kontakata zrna s otvorima. S obzirom na specifičnosti postoje različiti tipovi sita koja se odabiru na osnovu svojstava prosijavanog materijala, veličine otvora, kapaciteta i zahtjeva kvalitete dobivenih klasa.

Uspješnost klasiranja opada s veličinom zrna agregata koji se klasira te se stoga za sitnije agregate koristi klasiranje u fluidima. Klasiranje u fluidima (voda ili zrak) obavlja se na osnovi razlike u brzini taloženja sitnijih i krupnijih čestica. Taloženje čestica promjera manjeg od 0,05 mm odvija se u laminarnom području prema Stokesovom zakonu:

$$v = d^2 g (\rho_s - \rho_f) / 18 \eta \qquad \text{Jednadžba 1}$$

gdje je: v – konačna brzina padanja čestice, m/s,

d –promjer čestice, m,

g – ubrzanje gravitacije, m/s^2,

ρ_s – gustoća čestice, kg/m^3,

ρ_f – gustoća fluida, kg/m^3,

η - dinamička viskoznost tekućine, Ns/m^2.

Taloženje krupnijih čestica odvija se u turbolentnom području prema Newtonovom zakonu koji u praksi vrijedi za mineralne čestice promjera većeg od 5 mm.

$$v = (3\, d\, g\, (\rho_s - \rho_f) / \rho_f)^{0,5} \qquad \text{Jednadžba 2}$$

Čestice klase 5/0,05 mm talože se u prijelaznom području prema Allenovom zakonu.

$$v = (\, 0{,}121\, (\rho_s / \rho_m)\, g\, k_s\, (d^{3/2} / \vartheta^{1/2})\,)^{2/3} \qquad \text{Jednadžba 3}$$

gdje je : ϑ – kinematička viskoznost, m^2/s.

k_s – koeficijent nepravilnosti oblika čestica

ρ_m – gustoća medija, kg/m^3.

Najčešće korišteni uređaji za klasiranje u tekućini su hidrocikloni te spiralni ili konusni klasifikatori.

Klasiranje u zračnoj struji provodi se prema istim fizikalnim principima, ali se koristi u suhim procesima. Najčešće korišteni uređaji su aerocikloni, rotorni, centrifugalni pneumatski i uzgonski klasifikatori. Kao vrlo primjenjiv uređaj za klasiranje u obradi otpadnih TP pokazao se uzgonski klasifikator.

Sortiranje je jedan od koncentracijskih postupaka pri čemu se povećava koncentracija korisne komponente odvajanjem jalovine u prodajnom produktu temeljem razlike u određenim značajkama stijena kao npr: refleksija i boja, prirodno gama zračenje, magnetizam, iluminiscencija, radioaktivnost i sl.

Najstariji koncentracijski postupak je probiranje. U počecima je probiranje obavljano ručno. Ručno probiranje ustupa pred strojnim, koje koristi ne samo različitosti u optičkim svojstvima već i u adsorpciji infracrvenih zraka, radioaktivnosti ili sl. U obradi TP ručno probiranje je neizostavni koncentracijski postupak i povezano je s rastavljanjem koje ima svrhu odvajanja TP iz otpadne EE opreme i njihovo sortiranje prema vrsti EE uređaja iz kojeg potječu i prema eventualnoj iskoristivosti.

U metodama gravitacijske koncentracije koriste se razlike u gustoći materijala koje se nastoji razdvojiti. Gravitacijske metode su vrlo stare, a najčešće korišteni postupci su pliva--tone postupak u teškim tekućinama, koncentracija u plakalicama, koncentracijskim stolovima i žljebovima. Postupak je relativno jednostavan, a uspješnost mu najviše ovisi o razlici u

gustoći korisne komponente i jalovine i veličini zrna. Koncentracijski stolovi su uređaji koji se u oplemenjivanju ruda sve manje koriste, ali su se pokazali kao vrlo upotrebljivi u koncentraciji metala u procesu obrade TP.

Korisna komponenta se od jalovine može razlikovati i prema električnoj vodljivosti ili dielektričnoj konstanti. Iskorištava se mehanička sila u smjeru električnog polja koja se inducira njegovim utjecajem na električki naboj (tablica 7). Elektrostatička separacija primjenjiva je za čestice klase 5/0,05 mm. Često nalazi upotrebu i predmet je istraživanja u obradi EE otpada (Fuk, 2012). Uvjet primjene ove metode je da se u proces dovodi uska klasa sirovine s vrlo malim udjelom vlage (najviše 1 do 2 %).

Tablica 7. Elektrostatički postupci korišteni u obradi TP (Cui i Forssberg 2003)

Proces	Separacijski kriterij	Princip odvajanja	Primjena	Primjenjivost prema vel. zrna, mm
Magnetska separacija s vrtložnim strujama (Eddy current)	Električna vodljivost i gustoća	Elektromotorne sile nastale induciranjem istosmjernih struja u česticama	Odvajanje obojenih metala od nemetala	-5,0
Korona separacija	Električna vodljivost	Nabijanje čestica u električnom polju i razdvajanje prema vodljivosti	Odvajanje metala od nemetala	0,1 do 0,5
Triboelektrična separacija	Dielektričnost	Nabijanje čestica tribo postupkom i odvajanje u el. polju	Odvajanje raznih vrsta plastike	-0,5

Za magnetsko razdvajanje potrebna je razlika u magnetičnosti odnosno magnetskoj permeabilnosti (podatnosti magnetizaciji materijala u magnetskom polju). U postupcima gdje se iz mase izdvajaju magnetični materijali (željezo) koriste se niskointenzivni magnetski separatori s permanentnim magnetima, dok se za odvajanje paramagnetskih i dijamagnetskih tvari koriste visokointenzivni separatori s elektromagnetima. Magnetski separatori se proizvode u različitim izvedbama i veličinama, a često služe za odvajanje željeza iz raznih vrsta otpada. U obradi TP najveću upotrebu imaju u izdvajanju željeza od ostalih metala.

Jedna od koncentracijskih metoda vrlo širokog dijapazona primjene je **flotacija**. U flotaciji se koriste površinska svojstva čestica, odnosno hidrofobnost ili hidrofilnost.

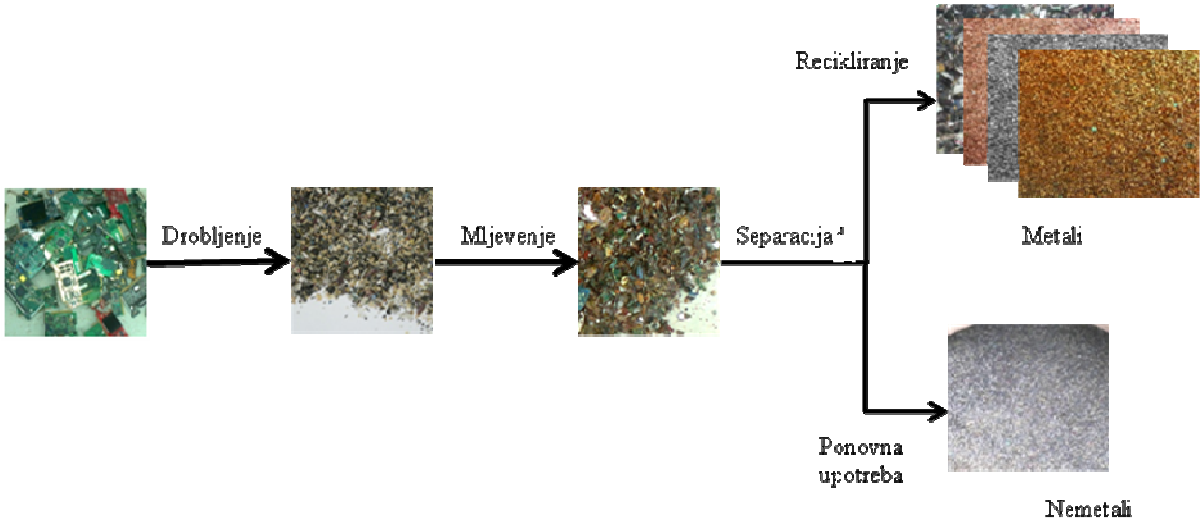
Površinska svojstva mogu se mijenjati dodavanjem flotacijskih reagenata, pa flotacija slovi kao univerzalna oplemenjivačka metoda. U uređajima, flotacijskim ćelijama ili kolonama, mineralne čestice se dovode u kontakt s mjehurićima zraka. Hidrofobne se prilijepe za mjehuriće zraka koji ih iznesu na površinu, dok hidrofilne ostanu u pulpi i tonu na dno. Proces se odvija u vodi, a zbog korištenja reagenata (kolektora, depresora, pjenušavaca, aktivatora i modifikatora pH) i rada sa suspenzijama vrlo sitnih čestica, tehnološki je vrlo zahtjevan i potencijalno opasan za okoliš. Stoga se rijetko koristi u obradi EE otpada.

Za razdvajanje čvrste i tekuće faze u rudarskoj literaturi koristi se termin odvodnjavanje, a neophodno je stoga što se većina oplemenjivačkih postupaka odvija u vodi, a koncentrati moraju biti suhi. Drugi razlog je pročišćavanje otpadnih voda kojim se udovoljava zahtjevima kvalitete vode koja napušta proces. Odvodnjavanje se odvija mehanički taloženjem ili filtracijom te termički sušenjem. Za svaki od navedenih postupaka razvijen je čitav niz uređaja prilagođen specifičnostima primjene, ovisno o masenom udjelu te granulometrijskom, mineralnom i kemijskom sastavu čvrste faze.

Izdvajanje čvrste faze iz plinovite je gotovo nezaobilazan postupak svake obrade TP. Svrha je hvatanje proizvoda i pročišćavanje otpadnog zraka. Čvrste čestice se iz zraka mogu izdvajati inercijskim taložnicima, filtrima, elektrostatičkim taložnicima, ili skraberima.

Obrada TP sastoji se od tipičnih mehaničkih oplemenjivačkih postupaka: probiranja, sitnjenja, klasiranja te elektrostatičke, magnetske ili gravitacijske koncentracije. Tiskane pločice sitne se rezanjem ili udarom na klasu -1,0 mm, kako bi se ostvario raščin metala od NMF.

Usitnjene TP klasiraju se u zračnoj struji ili sijanjem. Slijede koncentracijski postupci u kojima se niskointenzivnom magnetskom koncentracijom izdvaja željezo, a elektrostatičkom ili korona koncentracijom se vrlo uspješno odvajaju ostali metali od nemetala (Xue et al 2013; Fuk 2012). Za odvajanje metala od nemetala koriste se i postupci gravitacijske koncentracije: koncentracija na koncentracijskom stolu i pliva-tone postupak. Produkti pojedinih faza obrade TP prikazani su na slici 16. Zbog ekonomičnosti, energetske efikasnosti i prihvatljivih emisija u okoliš mehanički procesi su najzastupljeniji i trenutno se smatraju najprihvatljivijima.



Slika 16. Produkti pojedinih faza mehaničke obrade TP (Huang et al, 2009)

2.3.2.2 Termički procesi

Termički procesi su alternativa mehaničkoj obradi TP. Prednost u odnosu na mehaničke procese pokazuje u efikasnosti izdvajanja plemenitih metala. Od termičkih procesa obrade TP najčešće se upotrebljavaju spaljivanje, piroliza i rasplinjavanje. Na niskoj tehnološkoj razini najzastupljenije je spaljivanje, često na otvorenom. Zbog velike emisije štetnih tvari u okoliš spaljivanje se nastoji izbjeći, odnosno zabranjeno je. Termičkim procesima degradiraju se plastične komponente čime se olakšava razdvajanje preostale keramičke od metalne komponente.

Pirolizom se pri povišenim temperaturama, bez nazočnosti kisika, razgrađuju organski spojevi. Nastaje pirolitički plin, pirolitičko ulje i pirolitički koks. Pirolitički plin je smjesa plinova od kojih su najzastupljeniji metan, etan, ugljikov monoksid, ugljikov dioksid, etilen, propan, propilen, butan, butilen i klor. U pirolitičkom ulju dominiraju fenoli i 4-(1- metiletil) fenol. U čvrstom ostatku koncentriraju se keramika, staklo i metali koje je lako izdvojiti metalurškim postupcima. Nedostaci obrade pirolizom su nastajanje pirolitičkih plinova s opasnim spojevima te pirolitičko ulje znatno onečišćeno metalima i po okoliš štetnim kemijskim spojevima. Nakon pirometalurških postupaka metali se pročišćavaju elektrokemijskim procesima. Piroliza se smatra upotrebljivim procesom u recikliranju TP, ali je povezana s velikim potencijalnim rizikom po okoliš. Postrojenja moraju biti opremljena skupim sustavom za pročišćavanje otpadnih plinova što trenutno postupak čini ekonomski neisplativim.

2.3.2.3 Hidrometalurški procesi obrade TP

U hidrometalurškom postupku obrade TP se raznim otapalima (kiselinama, lužinama, solima) izlužuju metali, a potom se ekstrahiraju iz otopina. Postupak luženja tradicionalno se koristi i u rudarstvu za oplemenjivanje ruda obojenih metala. Kao otapala u obradi TP najčešće su korišteni cijanidi, halidi, tiourea i tiosulfati. Otopine s metalima podvrgavaju se postupcima pročišćavanja taloženjem nečistoća, ekstrakcijom fluida, adsorpcijom ili ionskom izmjenom nakon čega slijedi elektroliza, redukcija ili kristalizacija metala (Yang, et al., 2011). Prednost hidrometalurških procesa pred termičkim je njihovo lakše kontroliranje s manje rizika od akcidentnih situacija, a nedostatak je korištenje kemikalija koje su često opasne (Yu et al., 2009).

Uz navedene postupke, ispitivanja izdvajanja plemenitih metala i bakra provođena su i biometalurškim postupkom. U ovom postupku koristi se sposobnost nekih mikroorganizama da vežu pojedine metale. Biometalurški postupak smatra se najperspektivnijim u izdvajanju vrijednih metala iz otpadnih TP, ali još je puno truda potrebno uložiti u njegov razvoj (Shah et al., 2014).

2.4 Zbrinjavanje NMF TP

Nakon obrade TP, ostaje približno 70 % otpadne nemetalne komponente (NMF) koja predstavlja opasni otpad (Niu et al., 2007) i neophodno ju je adekvatno zbrinuti. Uz zaostale metale, usporivači gorenja na bazi broma dodatno otežavaju termičku obradu NMF i uz teške metale svrstavaju ju u opasni otpad. NMF TP može se svrstati u kategoriju plastike nastale zbrinjavanjem EE otpada za koju postoje četiri načina zbrinjavanja (tablica 8).

Najveće količine NMF zbrinjavaju se uglavnom spaljivanjem ili odlaganjem (Guo et al., 2009b; Moltó, et al., 2011; Wang et al., 2012). Oba postupka za sobom povlače veliki ekološki rizik ili znatne troškove i smatraju se neprihvatljivima. Spaljivanjem se oslobađaju i vrlo toksični polimerizirani dibenzodioksini i dibenzofurani, dok se njihovim odlaganjem

Tablica 8. Četiri moguća načina zbrinjavanja plastičnih masa iz EE otpada (Yang et al., 2013)

Mogućnost	Definicija	Komentar
Odlaganje	Pojam se odnosi na zakapanje u zemlju i predstavlja najnepovoljniju opciju zbrinjavanja	Kod odlaganja postoji realna opasnost od onečišćenje podzemnih voda uslijed izluživanja toksičnih elemenata i spojeva
Mehanička obrada	Od otpadne plastike izrađuju se slični plastični proizvodi sa sličnim ili slabijim svojstvima	Neophodno je prethodno razvrstavanje plastike, a kod termičke obrade postoji mogućnost nastanka dioksina i furana
Energetsko iskorištavanje	Označava dobivanje toplinske energije spaljivanjem	Najveći nedostatak ovog postupka je mogućnost nastanka dioksina i furana, što se rješava zadržavanjem plinova na temperaturi iznad 850 °C u trajanju od najmanje 2 s
Recikliranje	Pretvaranje otpadne plastike u gorivo, rastavljanje na monomere ili druge iskoristive kemikalije pirolizom ili rasplinjavanjem	Recikliranje se smatra najpogodnijim rješenjem

podzemne vode i tlo onečišćuju teškim metalima i usporivačima gorenja na bazi broma (Huang, et al., 2009; Wang i Gaustad, 2012). Stoga je nužno razvijanje ekonomski opravdanih i za okoliš prihvatljivih procesa recikliranja NMF kao što su pirolitički procesi, procesima rasplinjavanja, depolimerizacijom u superkritičnim uvjetima, korištenjem kao adsorbensa u procesu pročišćavanja otpadnih voda, ugradnjom kao punila u termostabilne i termoplastične mase, korištenjem kao modifikatora za viskoelastične materijale te kao punila u proizvodnji betona.

Općenito, postupci obrade NMF TP mogu se podijeliti na:

a) Kemijske procese,

b) Mehaničke procese.

2.4.1 Zbrinjavanje NMF TP kemijskim procesima

U istraživanjima mogućnosti obrade NMF TP kemijskim procesima autori se koncentriraju na pirolitičke procese (Guo et al., 2009), procese rasplinjavanja, procese depolimerizacije u superkritičnim uvjetima te korištenjem kao adsorbensa u procesu pročišćavanja otpadnih voda. U kemijskim procesima nastoji se kemijskim reakcijama razložiti polimere na monomere ili upotrebljive spojeve. U eksperimentima se najčešće koristi piroliza.

Pirolizom nastaju pirolitički plinovi, pirolitičko ulje i koks. Pirolizom kompletnih TP na 800 ºC dobije se 60,0 % do 82,2 % čvrstog ostatka, 15,2 % do 28,5 % pirolitičkog ulja i 2,3 % do 6,5 % plinova, ovisno o porijeklu TP (Guo et al., 2014). U procesu postoji velika opasnost formiranja dioksina i furana. Proces je egzootermni te se pirolizom vitroplasta FR4 na nižoj temperaturi (800 ºC) oslobađa gotovo 20 000 MJ/kg energije. Samo približno 35 % utrošene energije može se povratiti spaljivanjem pirolitičkog ulja i plina. Metali i staklena vlakna koncentriraju se u čvrstom ostatku iz kojeg je metale jednostavnije izdvojiti metalurškim metodama. Ispitivanja pokazuju da pirolitička razgradnja vitroplasta započinje kod 296 ºC, a praktički završava na 500 ºC (Mankhand et al., 2012).

Rasplinjavanjenjem na približno 1600 °C i pod tlakom do 150 bara, organska materija raspada se na CO i H_2 uz mogućnost nastanka i H_2O, CO_2, CH_4 i čađi. Prednost procesa je u razlaganju polibromiranih dibenzodioksina i dibenzofurana na temperaturi većoj od 1150 ºC uz izlaganje u trajanju od najmanje 2,5 s. Na taj način dobije se elementarni vodik, ali prilikom sporog hlađenja ponovno se mogu sintetizirati dioksini (Guo et al., 2009).

Eksperimentalnim laboratorijskim radom dokazano je da je **dekompozicijom u superkritičnim uvjetima** moguće razložiti epoksidne smole na monomere, kao i oksidirati na jednostavne, ali neupotrebljive spojeve. Superkritične tekućine su sve materije pod tlakom i temperaturom iznad kritične točke, odnosno točke iznad koje materija ne može prijeći u tekuće stanje. Za dekompoziciju epoksidnih smola posebno je pogodna voda koja u tim uvjetima ima malu viskoznost, veliki koeficijent prijenosa mase (*mass transport coefficient*), difuzivnost i snažno je otapalo. Za vodu kritična temperatura iznosi 374 ºC pri tlaku od 22,1 MPa. U superkritičnim uvjetima voda, staklo i organske komponente se u potpunosti miješaju. TP su u superkritičnoj vodi uspješno oksidirali (Chien et al., 2000) i dobili CO_2, H_2O, NaBr i druge spojeve. Neki autori ispitivali su odvijanje procesa i u alternativnim otapalima u superkritičnim uvjetima, bez nazočnosti zraka te ostvarili depolimerizaciju smola

pri nižim tlakovima i manjim temperaturama. Zbog kritičnih uvjeta kod nižeg tlaka i manje temperature, posebno pogodnom se pokazala dekompozicija u metanolu. Složenost i energetska zahtjevnost procesa razlog je odustajanja od daljnjih istraživanja u ovom smjeru.

Ispitivanjima **adsorpcijske moći** smola iz TP utvrđena je njihova velika sposobnost adsorpcije Cu i Pb (Hadi et al., 2013). Adsorpcijsko svojstvo NMF TP smatraju perspektivnim za daljnja istraživanja. Da se usitnjena NMF TP može uspješno upotrijebiti u svrhu pročišćavanja otpadnih voda iz procesa čišćenja mulja i vode te iz procesa čišćenja dimnih plinova, eksperimentalno su pokazali neki autori (Anić Vučinić et al., 2012; Mikić, 2012). Pri koncentraciji vitroplasta od 10,0 g/dm^3, iz otpadne vode uklonjeno je 76,6 % zamućenja i 18,0 % iz vode preostale nakon pročišćavanja dimnih plinova.

Uz nabrojene kemijske postupke tretiranja NMF TP pojavljuje se još i postupak **dekompozicije** pomoću donatora vodika (*hydrogenolytic degradation*). U postupku se pri povišenom tlaku i temperaturi, uvođenjem atoma vodika koji prelazi s raznih donatora, prekida veza između polimera. U pokusima su uspješno razlagane epoksidne smole, no razlaganje NMF TP rijetko se spominje.

Kemijski postupci imaju prednost pred mehaničkim u uspješnom razlaganju organskih toksičnih spojeva (usporivača gorenja na bazi broma) i odvajanju teških metala. Također, pravilnim vođenjem procesa ili dodavanjem kalcijevog oksida postoji mogućnost izbjegavanja formiranja dioksina i furana. Nedostatak kemijskih procesa je cijena i njihova složenost.

2.4.2 Zbrinjavanje NMF TP mehaničkim procesima

Eksperimentalno je dokazana upotrebljivost NMF kao zamjena za drvenu prašinu u **proizvodnji bakelita**. Bakelit je najstarija termoplastična masa u kojoj se razne vrste punila povezuju fenolnim smolama. Provedenim pokusima u laboratorijskim uvjetima, punilo koje se sastoji od drvene prašine i talka zamijenjeno je s 10 %, 20 %, 30 % i 40 % NMF klase -0,15 mm (Guo et al., 2008; Guo et al., 2008b; Guo et al., 2009). S nesaturiranim poliesterima promiješali su NMF TP i proizveli bakelit izvrsnih svojstava. Najbolje rezultate pokazao je proizvod u kojem se 20 % karbonatnog punila zamijenilo s NMF TP.

Uspješno su provedena ispitivanja mogućnosti proizvodnje ploča s usitnjenom NMF TP i **epoksidnim smolama** (Mou et al., 2004). Mehanička svojstva tako dobivenih ploča

omogućuju im široku upotrebljivost. Autori ističu da dobra svojstva kompozita s NMF-om proizlaze iz većih sila prianjanja između punila i veziva u odnosu na ploče s mineralnim punilima. Slična ispitivanja ugradnje NMF u kompozite s epoksidnim smolama proveli su i (Mou et al., 2007). Eksperiment je na laboratorijskoj razini potvrdio uspješnost postupka, ali nema dostupnih podataka o nastavku ispitivanja.

Provedena su i ispitivana mogućnosti primjene NMF TP ugradnjom u **termoplastični polipropilen** (Zheng et al., 2007). Pokusima je potvrđena uspješnost korištenja NMF uz poboljšanje mehaničkih svojstava dobivenog proizvoda.

Nemetalna frakcija TP dodavana je i u **viskoelastične** materijale na bazi epoksidnih smola. NMF poboljšavaju viskoelastična svojstva materijala znatno u odnosu na svojstva viskoelastičnih materijala proizvedenih s $CaCO_3$ kao punilom.

Postoje i ispitivanja mogućnosti ugradnje NMF u **beton**, a detaljniji opis tih napora prikazan je u poglavlju 2.4.3.

2.4.3 Zbrinjavanje NMF TP ugradnjom u beton

Sa stanovišta mase, beton je najkorišteniji proizvod ljudskog roda. Smjesa je cementa, mineralnog punila (agregata), vode i/ili dodataka. Masovna proizvodnja i široka primjenjivost betona otvaraju mogućnost primjene NMF TP kao punila u betonima. Beton se proizvodi miješanjem sastojaka kako bi se dobila svježa betonska smjesa koju s vremenom hidrauličko vezivo, cement, poveže u čvrstu masu. Upotreba cementa za dobivanje betona datira iz vremena od 6500. god. p.n.e., kada su ga razne kulture sporadično koristile. Do njegove intenzivnije primjene došlo je u rimsko doba. Upotreba cementa s propašću Rimskog carstva opada, da bi u 17. st. ponovno živnula. U rimsko doba beton se proizvodio kao mješavina kalcijevog oksida, pucolanske zemlje i agregata, a neke građevine načinjene od njega stoje još i danas.

U proizvodnji betona osnovno vezivo je cement, hidrauličko vezivo koje se sastoji od oksida aluminija, kalcija i silicija. Cement veže dodavanjem vode postupkom hidratacije. Hidratacija je paralelno odvijanje više reakcija istovremeno kojima se povezuju zrna punila. Kemijski se prikazuje jednadžbom 4, standardno jednadžbom 5, ili pojednostavljeno jednadžbom 6.

$$2Ca_3SiO_5 + 7H_2O \rightarrow 3(CaO)\cdot 2(SiO_2)\cdot 4(H_2O)(gel) + 3Ca(OH) \qquad \text{Jednadžba 4}$$

$$Ca_3SiO_5 + H_2O \rightarrow (CaO)\cdot(SiO_2)\cdot(H_2O)(gel) + Ca(OH)_2 \qquad \text{Jednadžba 5}$$

$$C_3S + H \rightarrow C\text{-}S\text{-}H + CH \qquad \text{Jednadžba 6}$$

Kako je proces hidratacije cementa vrlo spor, tako i betonu čvrstoća s vremenom sporo raste odnosno beton stvrdnjava. Približno 90 % čvrstoće beton postiže nakon 28 dana. Svojstva mu se dijele na svojstva svježeg odnosno stvrdnutog betona (tablica 9).

Tablica 9. Svojstva betona

Svojstva svježeg betona	Svojstva očvrsnulog betona
- Obradivost - Konzistencija - Izdvajanje vode - Segregacija - Vrijeme vezivanja/stvrdnjavanja - Homogenost betonske smjese - Temperatura - Udio pora	-Tlačna čvrstoća -Vlačna čvrstoća -Udarna čvrstoća -Gustoća -Žilavost -Otpornost na habanje -Propusnost -Stezanje-bubrenje -Otpornost na kemikalije -Otpornost na smrzavanje

Osnovna sirovina za proizvodnju cementa je lapor uz sastav korigiran karbonatnom sirovinom (vapnencom) i silikatnom sirovinom (glinom). Proizvodi se prženjem smjese na 1500 ºC. Prženjem se dobije klinker, dodaje mu se gips i melje se u fini prah, odnosno komercijalni proizvod cement. Za proizvodnju 1 t klinkera utroši se 3,3 do 3,6 GJ energije. U procesu sinteriranja silikata i karbonata oslobađaju se velike količine CO_2 zbog čega cementna industrija spada u tri najveća proizvođača CO_2 u svijetu (približno 7 % antropogenog CO_2). Proizvodnja cementa u svijetu doseže količine od približno 3,5 mlrd. t/god.

Najčešća vrsta cementa je portland cement, ali postoji i cement sa zgurom ili cement s letećim pepelom. Navedeni dodaci upotrebljavaju se iz ekonomskih razloga jer imaju pucolanska svojstva i zamjenjuju cement. Dodatna korist proizlazi iz korištenja otpada nastalog proizvodnjom željeza, odnosno spaljivanja ugljena.

Mineralno punilo u betonu su šljunak, pijesak ili agregati usitnjenih stijena. Kao dodaci koriste se regulatori brzine vezanja i to $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ i $NaNO_3$ kao ubrzivač, odnosno šećeri kao usporivači. Mogu se dodavati još i plastifikatori, antikorozivi, pigmenti, dodaci za povećanje hidrofobnosti i smanjenje vodopropusnosti, armature, zračni mjehurići itd. Normalni beton ima gustoću 2,100-2,500 t/m^3, laki beton manju od 2,000 t/m^3, a teški beton veću od 2,800 t/m^3.

Svakako najvažnije svojstvo betona je njegova čvrstoća. Karakteristično za beton je da mu tlačna čvrstoća višestruko nadilazi vlačnu te ga se u konstrukcijama koristi na način da se iskorištava njegova tlačna čvrstoća. Tlačna čvrstoća betona f_c određuje se nanošenjem pritiska, odnosno normalne (paralelne s osi uzorka) tlačne sile na probna tijela u obliku valjka, prizme ili kocke. Na dobivene vrijednosti utječe i oblik probnog tijela (tablica 10).

Na osnovu tlačne čvrstoće, prema normi HRN EN 206-1, beton se svrstava u klase (tablice 11. i 12.) Pri tome su $f_{ck,valj}$ – karakteristična tlačna čvrstoća valjka visine 300 mm i promjera 150 mm, a $f_{ck,koc}$ karakteristična tlačna čvrstoća kocke duljine brida 150 mm.

Tablica 10. Zavisnost izmjerenih vrijednosti tlačne čvrstoće betona o dimenzijama probnog tijela

Oblik probnog tijela	Dimenzije, cm	Odnosi tlačne čvrstoće
Kocke *a* x *a* x *a*	10 x 10 x 10	0,90
	15 x 15 x 15	0,95
	20 x 20 x 20	1,00
Valjci *d* x *h*	30 x 30	1,08
	15 x 30	1,20
	15 x 15	1,05
	10 x 10	1,02
	5 x 5,2	1,0

Tablica 11. Razredi normalnog i teškog betona prema HRN EN 206-1

Razred tlačne čvrstoće	Najmanja karakteristična čvrstoća valjka $f_{ck,valj}$, (MN/m^2)	Najmanja karakteristična čvrstoća kocke $f_{ck,koc}$, (MN/m^2)
C8/10	8	10
C12/15	12	15
C16/20	16	20
C20/25	20	25
C25/30	25	30
C30/37	30	37
C35/45	35	45
C40/50	40	50
C45/55	45	55
C50/60	50	60
C55/67	55	67
C60/75	60	75
C70/85	70	85
C80/95	80	95
C90/105	90	105
C100/115	100	115

Tablica 12. Razredi čvrstoće laganog betona prema HRN EN 206-1

Razred tlačne čvrstoće	Najmanja karakteristična čvrstoća valjka $f_{ck,valj}$, (MN/m^2)	Najmanja karakteristična čvrstoća kocke $f_{ck,koc}$, (MN/m^2)
LC8/9	8	9
L10/13	10	13
L16/18	16	18
L20/22	20	22
L25/28	25	28
L30/33	30	33
L35/38	35	38
L40/44	40	44
L45/50	45	50
L50/55	50	55
L55/60	55	60
L60/66	60	66
L70/77	70	77
L80/88	80	88

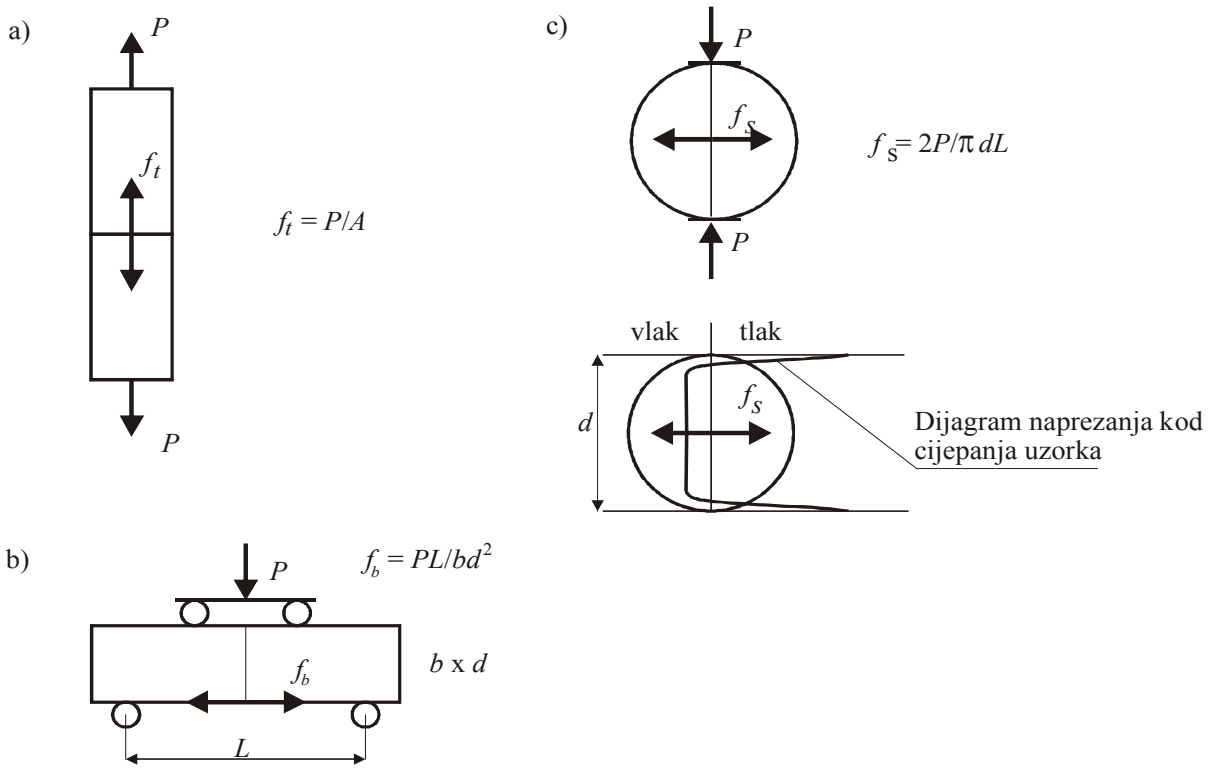
Vlačna čvrstoća betona je čvrstoća betona kod koje dolazi do razaranja betona uslijed razvlačenja uzorka, odnosno nanošenja vlačne sile okomite na plohu sloma. Kod određivanja vlačne čvrstoće betona koriste se različite metode i to ispitivanjem izravnim vlakom, ispitivanjem cijepanjem i ispitivanjem savijanjem. Sve tri metode su normirane, ali princip ispitivanja utječe na konačni rezultat (jednadžbe 7 do 9). Stoga se izmjerene vrijednosti vlačne čvrstoće određene izravnim vlakom označavaju s f_t, vlačne čvrstoće izmjerene cijepanjem označavaju se s f_s, a vlačne čvrstoće određene savijanjem s f_b. Korelacija između tlačnih i vlačnih čvrstoća nije pouzdana te se u slučaju potrebe vlačna čvrstoća mjeri za svaku pojedinu recepturu betona.

Odnosi vlačnih čvrstoća ovisno o metodi mjerenja su slijedeći:

$$f_t = 1/12 \text{ do } 1/14\, f_c, \qquad \text{Jednadžba 7}$$

$$f_s = 1/7 \text{ do } 1/12\, f_c, \qquad \text{Jednadžba 8}$$

$$f_b = 1/4{,}5 \text{ do } 1/9\, f_c. \qquad \text{Jednadžba 9}$$



Slika 17. Ispitivanja vlačne čvrstoće a) izravno vlakom, b) savijanjem, c) cijepanjem; pri čemu su: *P*- sila; *A* –površina presjeka, *b*-širina, *h*-visina, *d*- promjer, *L*-duljina

Udarna čvrstoća betona je svojstvo otpornosti od razaranja udarom. Mjerenje se obavlja udaranjem uzorka betona u normiranim uvjetima uz mjerenja broja udaraca potrebnih za razaranje probnog tijela. Zbog masovne proizvodnje betona, ugradnja usitnjene NMF TP u beton se čini pogodnim načinom njenog zbrinjavanja. Ugradnjom NMF u beton iskoristile bi se velike količine NMF, izbjeglo bi se odlaganje opasnog otpada, imobilizirali bi se teški metal i štetni organski spojevi, a ostvarila bi se i ušteda u korištenju mineralnog punila. Beton se, u znanstvenim radovima, pojavljuje kao materijal u koji se mogu ugraditi razne vrste otpadne plastike. Utjecaj otpadne plastike na svojstva svježeg i očvrsnulog betona ispitivali su (Siddique et al., 2008; Niu i Li 2007; Mou et al., 2004; Wang et al., 2012; Blažić, 2011; Premur et al., 2013; Sohaili et al., 2012). Autori su uspješnost ugradnje NMF u beton ocjenjivali uglavnom na osnovu njegove tlačne i vlačne čvrstoće, kao najbitnijeg svojstva betona. Dobiveni su vrlo različiti podaci, a rezultate je vrlo teško uspoređivati zbog neujednačenosti postupka izrade betonskih probnih tijela, razlike u korištenim agregatima (vrste, granulometrijskog, kemijskog i mineralnog sastava) i primijenjenih receptura. Rezultati pokazuju, bez obzira na vrstu plastike koja se ugrađuje, da se povećanjem masenog udjela plastike bitno smanjuje čvrstoća betona. Uz smanjenje čvrstoće, ugradnjom plastičnih masa, betonu se smanjuje i gustoća. Utjecaj na neka svojstva svježeg betona može biti i pozitivan, a ovisi o vrsti i granulometrijskom sastavu plastike.

Ispitivanjima utjecaja udjela NMF TP na svojstva svježeg betona bavili su se (Wang et al., 2012). Utvrdili su da s povećanjem udjela NMF svježem betonu rastu stezanje, udio šupljina, upijanje vode ukoliko udio NMF prelazi 4,76 % i kvašljivost smjese, a opada gustoća smjese. Pored čvrstoće betona načinjenog s NMF TP, (Ban et al., 2005) ispitivali su i bubrivost betona te otpornost betona na smrzavanje i na utjecaj kemikalija. Utvrdili su da NMF uzrokuje bubrenje betona, a dodavanjem najsitnijih čestica NMF (klase -0,08 mm) bubrenje raste i do 2 %. Očvrsnuli beton s dodatkom NMF pokazao se otporniji na cikluse namakanja te utjecaje lužina i kiselina.

Udio šupljina i konzistenciju betona s dodatkom različitih vrsta plastike određivali su (Siddique et al., 2008). Na očvrsnulom betonu odredili su gustoću, module elastičnosti, udarnu čvrstoću, vodopropusnost i abrazivnost. Utjecaj udjela plastičnih masa na ispitivana svojstva teško je usporediv na utjecaje NMF jer znatno ovisi o vrsti i udjelu ugrađene plastike u beton.

Uspješnost imobiliziranja teških metala ugradnjom NMF u beton ispitivana je probama izluživanja. Objavljeni rezultati ukazuju na vrlo veliku uspješnost za ispitivane teške metale (Niu i Li, 2007), odnosno utvrdili su da se iz betona otapa samo Pb i to u količinama ispod 5 mg/l.

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Plan istraživanja

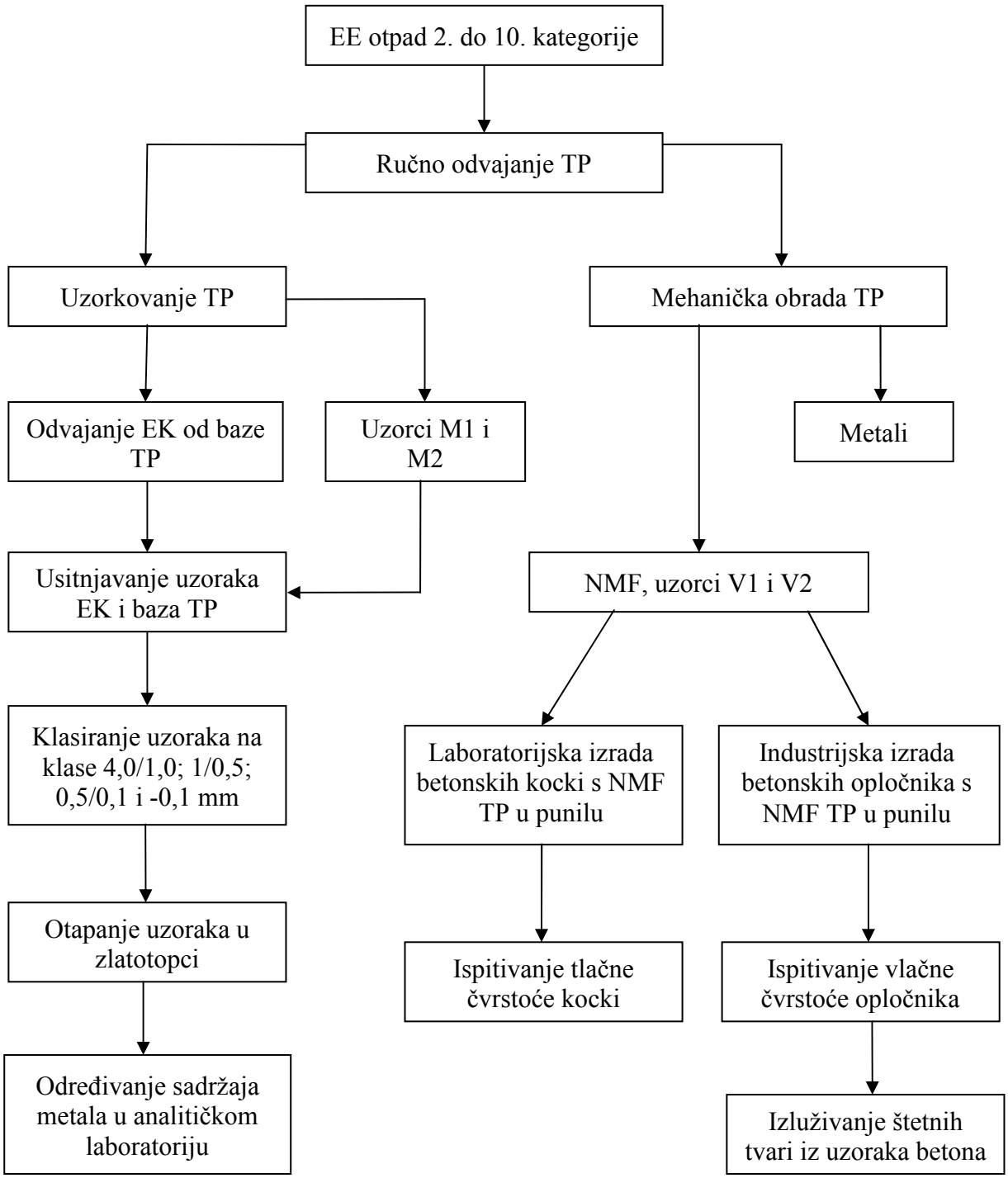
Predmet istraživanja su otpadne TP iz EE otpada od 2. do 10. kategorije prikupljene na prostoru RH i NMF TP preostala nakon obrade otpadnih TP. Istraživanje je provedeno u laboratorijima Geotehničkog fakulteta u Varaždinu i u proizvodnom pogonu te ispitnom laboratoriju tvrtke Zagorje Tehnobeton d.d. u Varaždinu. Istraživanje se može podijeliti u dvije odvojene cjeline (slika 18). U prvoj cjelini (lijevi dio sheme na slici 18) svrha ispitivanja je određivanje udjela deset prioritetnih metala odabranih prema tržišnoj vrijednosti, toksičnosti i energetskoj koristi recikliranjem (Wang i Gustard, 2012). U svrhu određivanja masenog udjela metala, uzorci TP su uzeti iz pet vrsta otpadnih EE uređaja (tablica 13). Da bi se mogao utvrditi trend korištenja pojedinih metala, uzorci TP iz računala, televizora i mobitela podijeljeni su u dvije skupine prema starosti uređaja iz kojeg potječu. U svrhu valoriziranja postupka odvajanja EK sa TP, s uzoraka TP skinute su EK, a maseni udio metala određeni je odvojeno na EK i preostalim očišćenim bazama TP.

Da bi se mogle provesti kvantitativne analize uzoraka EK TP i preostalih baza TP, uzorci su prethodno usitnjeni mlinovima čekićarima u dva stupnja, određen im je granulometrijski sastav i podijeljeni su na četiri klase. Tako dobiveni uzorci otopljeni su u zlatotopci, a maseni udio metala u otopinama utvrđen je u analitičkom laboratoriju.

Prvi dio ispitivanja proveden je sljedećim redosljedom:

1. Obrada uzoraka TP skidanjem EK s uzoraka: K1, K2, TV1, LT, LK, O1 i O2 (7 uzoraka). Iz ovog postupka izuzeti su uzorci M1 i M2 stoga što su vrlo male EK integrirane u bazu TP i u praksi ih je nesvrsishodno razdvojiti mehaničkim postupkom;
2. Usitnjavanje uzoraka odvojenih EK, odnosno preostalih baza TP na klasu -4,0 mm (16 uzorka). Uzorci M1 i M1 u daljnjem postupku tretirani su kao EK;
3. Određivanje granulometrijskog sastava uzoraka i dijeljenje na 4 klase: +1 mm, 1/0,5 m, 5/0,1 mm i -0,1 mm (64 uzorka);
4. Priprema uzoraka otapanjem u zlatotopci (64 uzorka);

5. Određivanje masenog udjela metala (Al, Cu, Ni, Pb, Sn, Zn, Ag, Au, Pd i Pt) u otopini (64 uzorka).



Slika 18. Shema istraživanja

U drugoj cjelini (desni dio sheme na slici 18) ispitan je utjecaj udjela NMF TP na čvrstoću betona proizvedenog u laboratorijskim i industrijskim uvjetima te uspješnost vezanja štetnih tvari NMF TP u beton. Eksperiment je proveden ispitivanjem tlačne čvrstoće betonskih kocki pripremljenih u laboratorijskim uvjetima i utvrđivanjem vlačne čvrstoće industrijski proizvedenih betonskih opločnika. Proizvedenim opločnicima, radi usporedivosti rezultata, vlačna čvrstoća opločnika ispitana je na način uvriježen u ispitivanju komercijalnih opločnika. U obje serije pokusa variran je udio NMF u punilu. U svim pokusima korištena je istovjetna receptura izrade i njegovanja betona. Kao NMF TP korištena je NMF nastala industrijskom obradom otpadnih TP. Ispitivanja su provedena sljedećim redosljedom:

1. Doprema uzoraka NMF dobivene industrijskim procesom obrade TP, V1 i V2 u laboratorij GF i proizvodni pogon tvrtke Zagorje Tehnobeton d.d. (2 uzorka ukupno 1046 kg);
2. Analize udjela metala, sagorivog dijela, keramike i stakla, nasipne gustoće i granulometrijskog sastava u uzorcima NMF TP (2 uzorka);
3. Izrada betonskih kocki u laboratoriju GFV-a prema zadanoj recepturi s 0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 % i 40 % NMF u punilu (7 serija x 5 probnih tijela: ukupno 35 uzoraka);
4. Mjerenje tlačne čvrstoće kocki nakon 7 i 28 dana (35 x 2: ukupno 70 kom);
5. Izrada opločnika u industrijskom pogonu s 0 %, 5 %, 10 %, 15 % i 20 % NMF-je u punilu (5 x 0,5 m^3 = 2,5 m^3; 5 x 50 kom = 250 opločnika);
6. Ispitivanje vlačne čvrstoće opločnika nakon 7 i 28 dana (5 serija x 8 kom x 2 = 80 kom);
7. Određivanje sastava eluata NMF-a i betona (1 + 5 = 6 ispitivanja);
8. Obrada rezultata.

Osim toga u svrhu stjecanja uvida u prihvatljivost postupka sa stanovišta zaštite okoliša provedena su ispitivanja izluživanja štetnih tvari iz betona proizvedenog s različitim udjelima NMF.

3.2 Materijali

Predmet ispitivanja su otpadne TP prikupljene na prostoru RH. Obuhvaćene su TP iz otpadne EE opreme od 2. do 10. kategorije. Nemetalna frakcija korištena u eksperimentalnom dijelu rada, ostatak je obrade navedenih otpadnih TP u jedinom pilot postrojenju za obradu otpadnih TP sa prostora RH. Metali su otapani u zlatotopci priređenoj od dušične i kloridne kiseline. U izradi betona korišteni su mineralni agregati i cementno vezivo.

3.2.1.1 Tiskane pločice

Uzorkovanje TP obavljeno je u suradnji s tvrtkom SPECTRA MEDIA d.o.o., u Donjoj Bistri koja sakuplja i obrađuje EE otpad od 2. do 10. kategorije. Uzorci su prikupljeni iz jumbo vreća s prethodno razvrstanim TP ručno izdvojenim predobradom EE otpada u pogonu za predobradu EE otpada iz Virovitice (slika 19). Uzeti su uzorci TP iz starih i novih mobitela (uzorci M1 i M2), iz starih i novih računala (uzorci K1 i K2), iz TV prijemnika, modem kartice raznih uređaja (uzorak O1) i TP izvađenih iz EE otpada izdvojenog iz komunalnog otpada (uzorak O2). TP iz TV prijemnika podijeljene su na TP iz televizora s katodnom cijevi (CRT *catod ray tube*), uzorak TV1 i TP iz televizora s monitorima koji koriste tehnologiju tekućih kristala (LCD *Liquid-crystal-display*). Elektronski sklopovi TV prijemnika s LCD monitorima dijele se u dvije cjeline, odnosno na cjelinu za prijem signala (uzorak LT) i kompjutorsku komponentu za obradu signala (uzorak LK). Stoga su zasebno tretirani uzorci TP iz navedenih cjelina LCD prijemnika. Na taj način dobilo se ukupno 9 uzoraka (tablica 13) za daljnja ispitivanja ukupne mase 240 kg. Uzorci su stavljani u najlonske vreće, označeni te otpremljeni u Laboratorij za oplemenjivanje i ispitivanje mineralnih sirovina Geotehničkog fakulteta u Varaždinu.

Slika 19. Uzorkovanje TP, Spectra Media d.o.o., pogon Donja Bistra

Tablica 13. Shema uzorkovanja TP

PORIJEKLO	**UZORAK**		
Računala	Stari* K1	Novi** K2	
Mobiteli	Stari* M1	Novi** M2	
TV	Stari* TV1		
LCD		Novi** LT	Novi** LK
Ostalo	O1	O2	
NMF klase 4/0,5mm	V1		
NMF klase -0,5mm	V2		

*Stari - iz uređaja starijih od pet godina; **Novi - iz uređaja proizvedenih unutar posljednjih pet godina.

Opis oznaka:

K1 – TP iz računala s procesorom pentium 4 ili starijim

K2 – TP iz računala s procesorom pentium 5 ili novijim

M1 – TP iz mobitela starijih od 5 god.

M2 – TP iz mobitela mlađih od 5 god.

TV1 – TP iz televizora s katodnom cijevi

LT – TP televizijske komponente televizora LCD tehnologije

LK – TP kompjuterske komponente televizora LCD tehnologije

O1 – TP iz modem kartica iz modema kasa

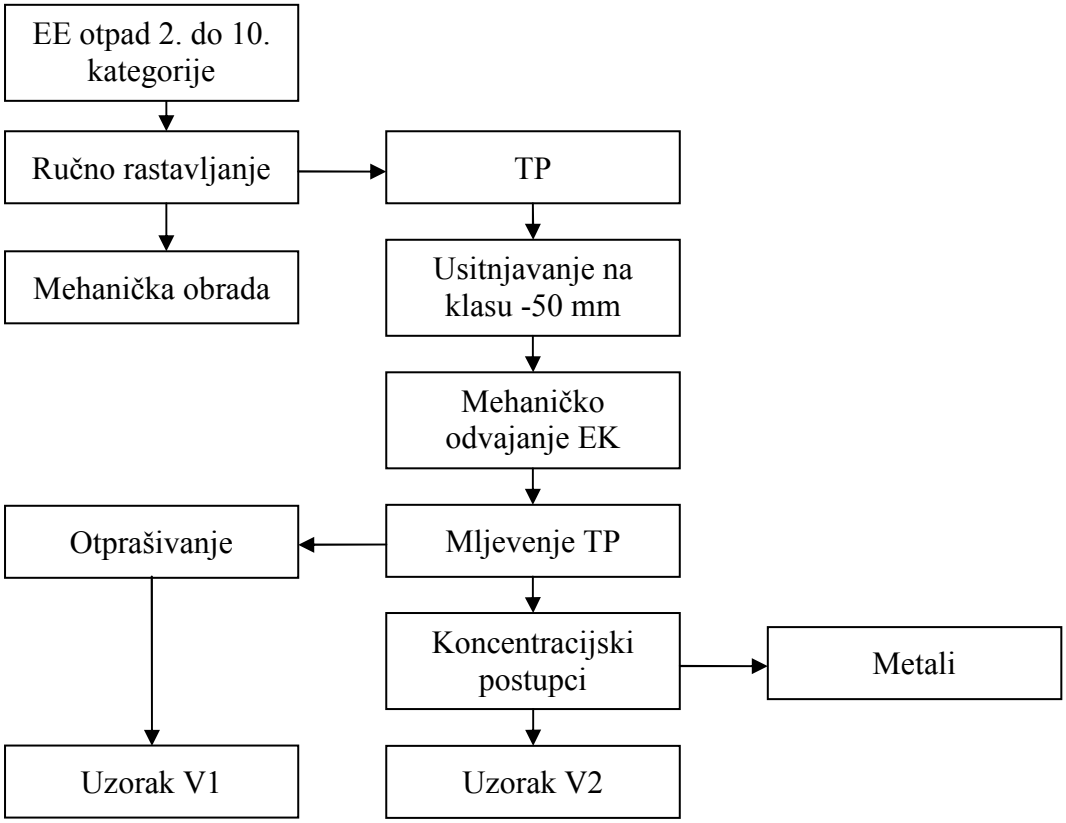
O2 – Manje vrijedne TP (iz muzičkih uređaja, igračaka i EE otpada izdvojenog iz komunalnog otpada)

V1 – Sitnija klasa NMF dobivena otprašivanjem postupka usitnjavanja baze TP u industrijskom postrojenju obrade EE otpada (482 kg)

V2 – Sitnija klasa NMF-a izdvojena industrijskom obradom i usitnjavanjem TP-a u industrijskom postrojenju obrade EE otpada (564 kg)

3.2.1.2 Uzorci nemetalne frakcije otpadnih tiskanih pločica

Uzorke NMF TP, V1 i V2, namijenjene za dio ispitivanja koji se bavi mogućnošću ugradnje NMF u beton, priredio je obrađivač otpada tvrtka Spectra-Media d.o.o. u Donjoj Bistri. Dobivene su obradom TP u pilot postrojenju (slika 20) za obradu TP. Vidljivo je da dio NMF preostane nakon mljevenja i odvajanja metalnih komponenti iz TP (uzorak V2), a dio kao prašina nastala otprašivanjem procesa mljevenja očišćenih TP (uzorak V1) (slika 21). Masa uzorka V1 iznosila je 482 kg, a uzorka V2 564 kg. Najveći dio uzoraka otpremljen je izravno u zatvoreno skladište Zagorje Tehnobetona d.d. u Varaždinu, a manji dio u laboratorij Geotehničkog fakulteta radi laboratorijskih ispitivanja.



Slika 20. Tehnološka shema obrade EE otpada i TP u pogonu Spectra-Media d.o.o.

Slika 21. Uzorci NMF, V1 i V2

3.2.1.3 Mineralno punilo i vezivo

Kao mineralno punilo u izradi betona korišteni su agregati istovjetni onima koji se ugrađuju u betonske opločnike u tvornici Zagorje Tehnobeton d.d. iz Varaždina. Upotrebom istih mineralnih agregata u svim pokusima izbjegava se eventualni upliv svojstava agregata na ispitivanu čvrstoću betona. Mineralna punila, odnosno šljunak klase 8/4 mm i pijesak klase -4 mm, industrijski su proizvod tvrtke Colas mineral d.o.o. iz Varaždina, koji je dobiven eksploatacijom i oplemenjivanjem građevnog šljunka i pijeska na eksploatacijskom polju Hrastovljan. Radi pobližeg opisa agregata načinjene su im granulometrijske analize.

Kao vezivo za izradu betona korišten je cement Specijal, CEM II/A-M (S-V) 42,5 N, odnosno miješani portlandski cement, razreda čvrstoće 42,5 N, izrađen prema normi HRN EN 197-1:2005 Cement – 1. dio: Sastav, specifikacije i kriteriji sukladnosti cemenata opće namjene. Proizvod je cementare Nexe grupa d.d. iz Zoljana.

3.2.1.4 Kiseline

U svrhu ispitivanja udjela metala u pojedinim uzorcima korištena je zlatotopka dobivena miješanjem dušične i kloridne kiseline. Korištene su kiseline Analar normatur, proizvođača VWR Prolabo Chemicals, HNO_3 s udjelom od 65 % i HCl u koncentraciji od 37 %.

3.3 Metode

3.3.1 Priprema uzoraka TP

3.3.1.1 Odvajanje EK sa baze TP

Obrada uzoraka TP provedena je na način da se s pločica skinu EK. Na taj način svaki uzorak TP podijelio se na uzorak EK TP i uzorak baze TP. Prilikom odvajanja izvagane su mase EK i preostalih baza TP. Odvajanje je obavljeno ručno uz grijanje TP vrućim zrakom do temperature topljenja lema. Nakon topljenja lema EK su mehanički, kliještima ili strugalicom skinute s baze TP. Ovaj postupak proveden je na svim uzorcima osim na uzorcima TP iz mobitela (M1 i M2). Odvajanje EK s TP uzoraka M1 i M2 nije bilo svrsishodno zbog kompaktnosti i integriranosti vrlo sitnih elektroničkih komponenti u samu bazu TP.

3.3.1.2 Sitnjenje uzoraka

Baze TP očišćene od EK izrezane su ručnim škarama za lim na dimenzije 50 x 50 mm ili manje. Tako pripremljeni uzorci baza TP i EK TP otpremljeni su u pogon SPECTRA MEDIA-e gdje su usitnjeni u drobilici čekićari na klasu -12 mm (prvi stupanj sitnjenja). Drobilica je konstrukcije i proizvodnje tvrtke Spectra-Media d.o.o. (slika 22). Promjera je 280 mm i duljine 180 mm s obodnom brzinom čekića od 30 m/s. Prilikom drobljenja korišteno je sito s veličinom otvora od 12 mm. Potom su uzorci baza TP i EK dopremljeni u laboratorij Geotehničkog fakulteta u Varaždinu, gdje su homogenizirani i četvrtanjem skraćeni na mase od 2,0 do 3,0 kg. Tako skraćeni uzorci podvrgnuti su mljevenju (drugi stupanj sitnjenja)

Slika 22. Drobilica za I. stupanj sitnenja uzoraka, Spectra Media d.o.o., pogon Donja Bistra

Slika 23. Mlin čekićar za II. stupanj usitnjavanja uzoraka, Laboratorija za oplemenjivanje i ispitivanje mineralnih sirovina

mlinom čekićarem na klasu -4,0 mm (slika 23). Za drugi stupanj mljevenja korišten je mlin čekićar proizvodnje MIO standard Osijek opremljen s 12 čekića, noževima za rezanje i sitom promjera 350 mm i veličinom otvora od 4,0 mm. Mlin se okreće brzinom od 2800 /min uz obodnu brzinu čekića od 44 m/s.

3.3.2 Određivanje granulometrijskog sastava uzoraka i dijeljenje uzoraka prema veličini zrna na 4 klase

Iz svakog pojedinog uzorka skraćivanjem je izdvojen dio mase između 70 i 90 g za granulometrijske analize. Granulometrijski sastav svakog uzorka određen je u oplemenjivačkom laboratoriju GFV-a na okruglim sitima promjera 200 mm s čeličnim pletenim prosjevnim površinama kvadratičnih otvora. Sijanje je provedeno suhim postupkom u skladu s HRN U.B1.018: Određivanje granulometrijskog sastava, na tresilici frekvencije 50 Hz, pri amplitudi 0,5 mm u trajanju od 2 min. Nakon određivanja granulometrijskog sastava iz usitnjenih uzoraka četvrtanjem su odvojene mase od približno 0,5 kg koje su podijeljene na 4 klase: 4/1 mm, 1/0,5 mm, 0,5/0,1 mm i klasu -0,1 mm. Na taj način dobiveno je ukupno 92 uzorka na kojima je određen udio metala (slika 24).

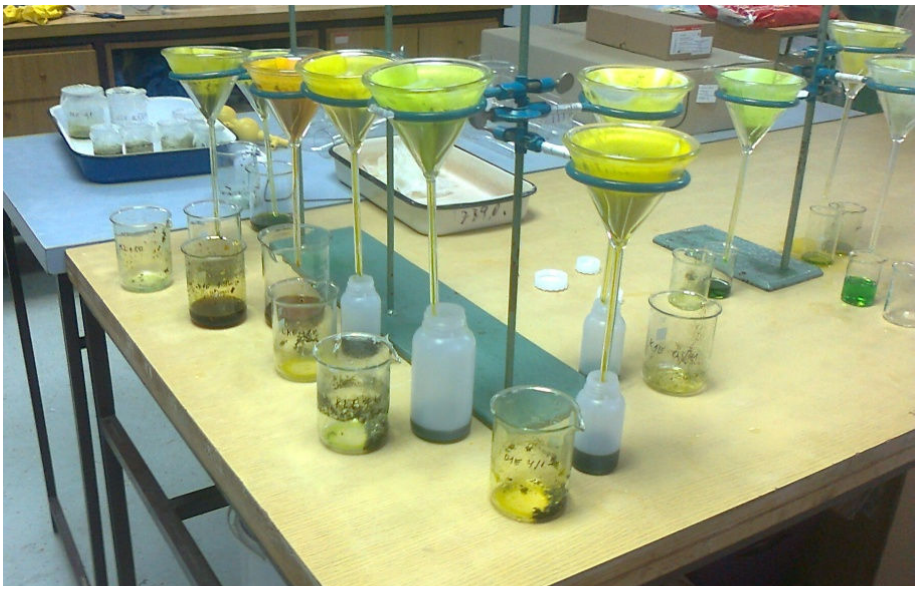
Slika 24. Uzorci mobitela (M1 i M2) usitnjeni i klasirani na 4 klase – pripremljeni za otapanje u zlatotopci

3.3.3 Određivanje udjela metala

3.3.3.1 Otapanje uzoraka u zlatotopci

Postupak određivanja sadržaja metala u usitnjenim uzorcima proveden je u skladu s normom HRN EN 16174:2013 Muljevi, obrađeni biootpad i tlo - Razgradnja frakcije elemenata topljivih u zlatotopci. Mase svih 64 uzoraka za otapanje dobivene su četvrtanjem prethodno samljevenih uzoraka. Otapani uzorci EK klase 4/1 mm iznosile su između 15 i 20 g. Mase ostalih otopljenih uzoraka EK, kao i svih uzoraka baza TP iznosile su između 2 i 6 g. Uzorci su otopljeni zlatotopkom, odnosno mješavinom kloridne i dušične kiseline u omjeru 3 : 1. U staklenu čašu s odvaganom masom uzorka dodavane su kloridna, a potom dušična kiselina. Prekriveni su parafilmom te su slijedeća 24 sata proveli na temperaturi od 50 °C. Po završetku otapanja otopina je profilrirana kroz filter papir otvora -45 μm (slike 25 i 26) i razrijeđena vodom na omjer 50 : 1 (slika 27). Tako priređeni uzorci otpremljeni su u Laboratorij za geokemiju okoliša te su im metodama analitičke kemije određeni udjeli pojedinih metala.

Slika 25. Uzorci potopljeni u zlatotopku



Slika 26. Filtriranje otopine uzoraka

Slika 27. Uzorci pripremljeni za određivanje metala u analitičkom laboratoriju

3.3.3.2 Kemijske analize uzoraka

Za analize masenog udjela metala u otopini korištena je atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) Laboratorija za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta u Varaždinu. AAS je kvantitativna metoda određivanja atomskog sastava spojeva na osnovi različite

apsorpcije fotona u isparenim tekućim uzorcima dobivenim iz praškastog materijala. Bazira se na pobudi elektrona u vanjskoj ljusci atoma metala apsorpcijom energije zračenja. Detekcija metala obavlja se na osnovu energije apsorbiranog ili emitiranog fotona karakterističnog za svaki kemijski element. AAS metoda nalazi primjenu u području javnog zdravstva, ekologije, u medicini, farmaciji, poljoprivredi, petrokemiji, kozmetičkoj i cementnoj industriji. U analizi otopine uzoraka baze TP korišteno je:

- dušična kiselina, HNO_3 65 % *supra pur*, Merck, Njemačka
- kloridna kiselina, HCl 30 % *ultra pur*, Merck, Njemačka
- acetilen, Messer, Croatia plin, Zaprešić
- dušikov oksid (N20), Messer, Croatia plin, Zaprešić

Analiza uzoraka provedena je na atomskom apsorpcijskom spektrometru AAS Perkin Elmer AAnalyst 800 (slika 28).

Slika 28. Atomski apsorpcijski spektrometar Laboratorija za geokemiju okoliša

Prvi korak svih atomskih apsorpcijskih spektrometrijskih postupaka je atomizacija, postupak kojim se uzorak pretvara u plinovite atome. Iako postoji više načina atomizacije, korištena je atomska apsorpcijska spektrometrija temeljena na plamenoj atomizaciji, koja se i najčešće koristi. U plamenoj spektrometriji primjenjuje se nekoliko kombinacija goriva i oksidansa. U ovom slučaju, plamen je nastao pomoću smjese zrak - acetilen, a upravo je takva smjesa prikladna za mnoge atomske apsorpcijske metode. Temperature u području plamena kreću se od 2200 °C do 2400 °C. Vodena otopina uzorka raspršuje se u obliku fine vodene maglice i miješa s plinovitim gorivom i oksidansom. Otapalo isparuje u području plamena neposredno iznad plamenika (1,0 cm) dok su fino raspodijeljene čvrste čestice, koje nastaju tim postupkom, nošene u područje u sredinu plamena. To područje je najtopliji dio plamena u kojemu iz čvrstih čestica nastaju plinoviti atomi i elementarni ioni te se pobuđuju atomski emisijski spektri. Dio upadne svjetlosti koja prolazi kroz uzorak apsorbiraju atomi određivanog elementa. Detektor mjeri određenu valnu duljinu emitirane svjetlosti te ju prevodi u elektronski signal koji se očita na računalu. Kao izvor zračenja korištena je žarulja sa šupljom katodom s time da je za određivanje svakog elementa potrebna druga žarulja. Udio elementa u uzorku proporcionalna je apsorpciji zračenja.

Za ispitivanje uzoraka potrebno je pripremiti različita razrjeđenja. Priprava razrjeđenja izvodila se tako da se u pripremljenu otopinu uzorka doda zlatotopka $HC1:HN0_3$ u omjeru 3:1 te se ostatak odmjerne tikvice napuni destiliranom vodom do oznake.

Potom su pripravljeni standardi dodatkom standardnih otopina za svaki element. Valne duljine (λ) pojedinih elemenata katodnih cijevi su za: Ag: λ = 328,1 nm, Al: λ = 309,3 nm, za Au λ = 242,8 nm, za Cu λ =324,8 nm, za Ni λ = 232,0 nm, za Pb λ = 283,3 nm, za Pd λ = 247,6 nm, za Pt λ 265,9 nm, za Sn λ = 286,3 nm i za Zn λ = 213,9 nm.

Određivanja pojedinih elemenata pomoću plamene tehnike provodila su se uz smjesu plinova zrak i acetilen ili dušikov oksid i acetilen.

3.3.4 Ispitivanje utjecaja udjela NMF na čvrstoću betona

Ispitivanje utjecaja udjela NMF na čvrstoću betona provedeno je:

a) ispitivanjem utjecaja udjela NMF na tlačnu čvrstoću betona ispitivanjem tlačne čvrstoće laboratorijski pripremljenih betonskih kocki i

b) ispitivanje utjecaja udjela NMF na vlačnu čvrstoću industrijski proizvedenih opločnika.

3.3.4.1 Ispitivanja materijala korištenih u izradi betonskih probnih tijela

Radi detaljnijeg uvida u kvalitetu korištenih materijala načinjena su ispitivanja granulometrijskog sastava uzoraka V1 i V2 i mineralnih punila. Uzorcima NMF i bazama TP određen je gubitak žarenjem, a otapanjem u zlatotopci ukupni udio metala. Svim čvrstim sastojcima betonske smjese određena je i nasipna gustoća.

Uzorcima korištenih mineralnih agregata te uzorku V2, određen je **granulometrijski sastav** suhim sijanjem na okruglim sitima promjera 200 mm s prosjevnom površinom od nehrđajućeg čeličnog pletiva kvadratnih otvora u skladu s normom HRN U.B1.018. Geomehanička ispitivanja, Određivanje granulometrijskog sastava. Veličine otvora sita prilagođene su granulaciji uzoraka. Sijanja su obavljena na laboratorijskoj tresilici nepoznatog proizvođača s podesivom amplitudom od 0,1 do1,0 mm frekvencije 50 Hz. Kapacitet tresilice je 6 sita. Sijanje je provedeno pri amplitudi 0,5 mm, u trajanju od 2 min. Granulometrijski sastav uzorka V1 određen je mlaznim sijanjem na uređaju tipa Alpina, također na pletenim sitima kvadratnog otvora.

Na uzorcima V1 i V2 određen je **gubitak žarenjem** na temperaturi od 800 °C u skladu s normom HRN.U.B1.02: Određivanje masenog udjela sagorljivih i organskih materijala tla. Gubitak mase nakon spaljivanja predstavlja gubitak žarenjem i uslovno se može reći da čini organsku frakciju ukupne suhe mase. Žarenje je obavljeno u laboratorijskoj mufolnoj peći proizvođača Instrumentaria Zagreb, mogućnsti zagrijavanja do 1200 °C, dimenzija komore 320 x 180 x 120 mm.

Udio metala u uzorcima NMF određen je **otapanjem uzoraka u zlatotopci**. Uzorci mase 10 g otapani su u 100 ml zlatotopke u trajanju od 24 sata na temperaturi od 50 °C. Nakon otapanja u zlatotopci uzorci su profiltrirani kroz filtar papir otvora 45 μm i osušeni na 105 °C do stalne mase. Gubitak mase predstavlja udio metala u uzorku.

U uzorcima V1 i V2 staklo i keramika ne mogu se niti otopiti u zlatotopci niti spaliti na 800 °C. Iz udjela masa izgubljenih žarenjem i otapanjem u zlatotopci izračunat je maseni **udio stakla**. Radi usporedbe, ispitivanja žarenjem obavljena su na nasumice odabranim

uzorcima nekorištenog vitroplasta bez slojeva bakra, vitroplasta obloženog bakrenim slojem i uzorcima očišćenih otpadnih TP.

U svrhu pobližeg opisivanja korištenih praškastih uzoraka i materijala ispitane su im i **nasipne gustoće**. Nasipna gustoća je odnos mase uzorka i zapremine zajedno sa zapreminom međuprostora između zrna. Određene su prema normi HRN EN 1097-3:2004 Ispitivanja mehaničkih i fizikalnih svojstava agregata -3. dio: Određivanje nasipne gustoće i šupljina (EN 1097-3:1998).

Sva **sušenja** su obavljena sušionicima proizvodnje Instrumentaria Zagreb, tip ST-06, zapremine 160 dm^3, temperature podesive u rasponu od 40 °C do 200 °C.

Za **sva vaganja** korištene su ukupno četiri vage. Vaganja većih uzoraka obavljana su na vagi proizvođača Libela Celje, tip Maxima, mjernog područja do 10 kg, podatka očitanja 5 g i vagom ORMA Mini 3000, mjernog područja do 3000 g s podatkom očitanja od 0,1 g. Analitička vaganja u Laboratoriju za oplemenjivanje i ispitivanje mineralnih sirovina obavljana su na vagi ORMA ALR224 mjernog područja 220 g podatka očitanja 0,0001 g.

3.3.4.2 Laboratorijska izrada betonskih kocki

U Laboratoriju za oplemenjivanje i ispitivanje mineralnih sirovina Geotehničkog Fakulteta izrađene su betonske kocke i ispitane su njihove tlačne čvrstoće. Betonske kocke brida 100 mm su izrađene u skladu s HRN EN 12390-2:2009 Ispitivanje očvrsnulog betona – 2. dio: Izrada i njega ispitnih uzoraka za ispitivanje čvrstoća. Kocke su rađene oponašajući industrijsku recepturu s tim da se 0,0 %; 5,0 %; 10,0 %; 15,0 %; 20,0 %; 30,0 % i 40,0 % mase punila zamijenilo s NMF TP, odnosno smjesom uzoraka V1 i V2 u omjeru 1 : 1. Za svako pojedino probno tijelo posebno je izrađena betonska smjesa mase 2620 g, a za svaki udio NMF načinjeno je po 5 pojedinačnih uzoraka. Primijenjene recepture za izradu probnih tijela prikazane su u tablici 14. Od recepture koja se primjenjuje u industrijskoj proizvodnji opločnika (tablica 16) odstupilo se jedino u odnosu vode i cementa (vodocementni faktor w/c). Zbog laboratorijskih uvjeta, za sve udjele NMF nije se mogla postići ugradiva smjesa uz vodocementni faktor 0,35 pa je u laboratorijskim uvjetima korišten vodocementni faktor 0,6.

Tablica 14. Radna receptura za laboratorijsku pripremu ispitnih uzoraka

Udio NMF u punilu, %	0		5		10		15		20		30		40	
Komponenta	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g
NMF	0,0	0,0	4,3	102,0	8,5	204,0	12,8	306,0	17,0	408,0	25,5	612,0	34,0	816,0
-4 – miješano	39,0	936,0	37,1	889,2	35,1	842,4	33,2	795,6	31,2	748,8	27,3	655,2	23,4	561,6
8/4 – miješano –	46,0	1104,0	43,7	1048,8	41,4	993,6	39,1	938,4	36,8	883,2	32,2	772,8	27,6	662,4
Cement 42,5 N Nexe	15,0	360,0	15,0	360,0	15,0	360,0	15,0	360,0	15,0	360,0	15,0	360,0	15,0	360,0
UKUPNO ČVRSTO	100,0	2400,0	100,0	2400,0	100,0	2400,0	100,0	2400,0	100,0	2400,0	100,0	2400,0	100,0	2400,0
W/C/ voda ml	0,6	216,0	0,6	216,0	0,6	216,0	0,6	216,0	0,6	216,0	0,6	216,0	0,6	216,0
Wetmix – (1% cem.)		3,6		3,6		3,6		3,6		3,6		3,6		3,6
UKUPNA MASA		2619,6		2619,6		2619,6		2619,6		2619,6		2619,6		2619,6

Sastojci betona (slika 29) stavljeni su u mješalicu (slika 30) i miješani u trajanju od 5 min. Po završetku miješanja betonska smjesa je ugrađivana u montažne čelične kalupe (slika 31). U skladu s točkom 5. spomenute norme, sabijanje je obavljeno na vibrostolu frekvencije 50 Hz i amplitude 0,3 mm u trajanju od 60 s. Za izradu kocki u laboratoriju korištena je betonska smjesa pripremljena laboratorijskom mješalicom proizvođača Tonindustrie, zapremine posude 5l (slika 31). Upravljanje mješalice je automatsko, uz broj od 140 okretaja mješača/min i planetarne brzine 62 okretaja/min. Strojno sabijanje smjese betona u kalupu obavljano je na vibrostolu proizvođača Tonindustrie, amplitude podesive u rasponu od 0,1 do 1,0 mm (slika 32). Betonske kocke su nakon 24 sata vađene iz kalupa (slika 33), određena im je masa i do ispitivanja su njegovane u zraku zasićenom vodenom parom pri temperaturi od 20 °C.

Slika 29. Sastojci betona pripremljeni za pripremu betonskih kocki

Slika 30. Mješalica za laboratorijsku pripremu betona

Slika 31. Ugradnja betona u kalup

Slika 32. Vibrostol za strojno sabijanje uzoraka, Tonindustrie

Slika 33. Vađenje kocke iz kalupa

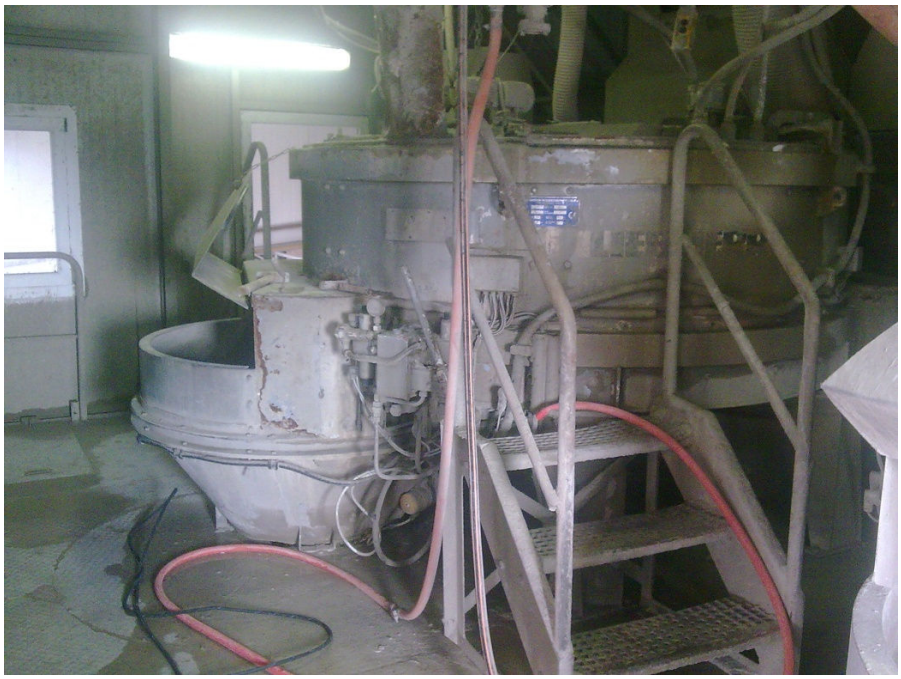
3.3.4.3 Određivanje tlačne čvrstoće (f_c) betonskih kocki

Tlačna čvrstoća probnih tijela određena je nakon 7, odnosno 28 dana stvrdnjavanja u skladu s normom HRN EN 12390-3, Ispitivanje očvrsnuloga betona – 3.dio: Tlačna čvrstoća ispitnih uzoraka (EN 12390-3:2009). Ispitana je hidrauličkom prešom ZRMK Ljubljana, mjernog područja od 0 do 150 kN i od 0 do 400 kN uz podatak očitanja od 0,5, odnosno 1,0 kN. Preša je opremljena ručnom regulacijom sile i pomaka te analognim očitanjem sile (slika 34). Prije ispitivanja prekontrolirane su paralelnosti i zakrivljenosti opterećenih ploha kao i dimenzije probnih tijela. Za svaki udio NMF ispitano je po pet uzoraka, a konačna vrijednost čvrstoće predstavlja aritmetičku sredinu svih pet pojedinačnih ispitivanja.

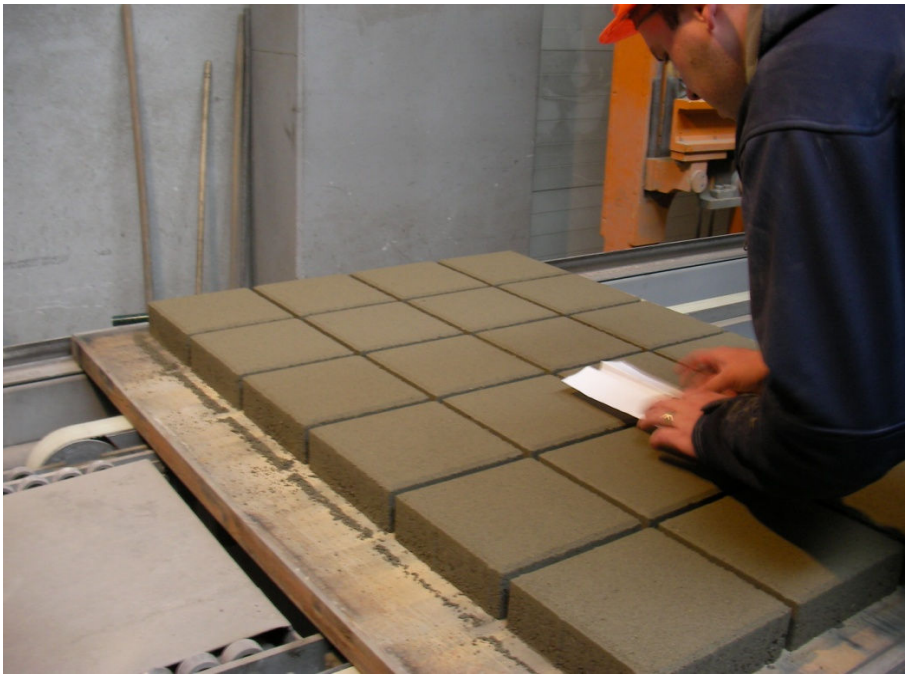
Slika 34. Ispitivanje tlačne čvrstoće u laboratorijskoj preši

3.3.4.4 Industrijska proizvodnja opločnika

Opločnici korišteni u ispitivanjima izrađeni su u proizvodnom pogonu za izradu opločnika tvrtke Zagorje Tehnobeton u Varaždinu. Smjesa je pripremljena u mješalici proizvođača Liebherr, tip RIM, kapaciteta ciklusa 1,0 m^3, satnog kapaciteta 40 m^3/sat (slika 35). Doziranje NMF obavljeno je ručno, dok je doziranje ostalih sastojaka obavljeno automatskim kompjuterski vođenim postupkom. Tako pripremljena betonska smjesa odvožena je visećim transporterom u stroj za proizvodnju opločnika AME, tip BFS 1300, kapaciteta 96 m^2/sat. Izrađeni su standardni opločnici dimenzija 200 x 200 x 60 mm na postojećoj proizvodnoj liniji (slika 36).



Slika 35. Miješanje betona za izradu opločnika Liebherr, tip RIM, Zagorje Tehnobeton, d.d., pogon Varaždin



Slika 36. Opločnici s NMF TP, Zagorje Tehnobeton, d.d., pogon Varaždin

Uz opločnike izrađene prema standardnoj recepturi (tablica 16) načinjene su i četiri probe u kojima je 5,0 %, 10,0 %, 15,0 % i 20,0 % agregata zamijenjeno NMF-on TP odnosno uzorcima V1 i V2 u omjeru 1:1. Pojedinačne probe rađene su na osnovu od 0,5 m^3 betonske smjese. U dokumentaciji su vođene pod oznakama kako je to prikazano u tablici 15.

Tablica 15. Označavanje uzoraka u pogonu Zagorje Tehnobeton d.d.

R. br.	Interna evidencijska oznaka pogona Zagorje Tehnobeton d.d.	Udio NMF
1	TLR-1C – prašina – proba 1	5,0 % NMF (V1 : V2 = 1 : 1)
2	TLR-1C – prašina – proba 1	10,0 % NMF (V1 : V2 = 1 : 1)
3	TLR-1C – prašina – proba 1	15,0 % NMF (V1 : V2 = 1 : 1)
4	TLR-1C – prašina – proba 1	20,0 % NMF (V1 : V2 = 1 : 1)

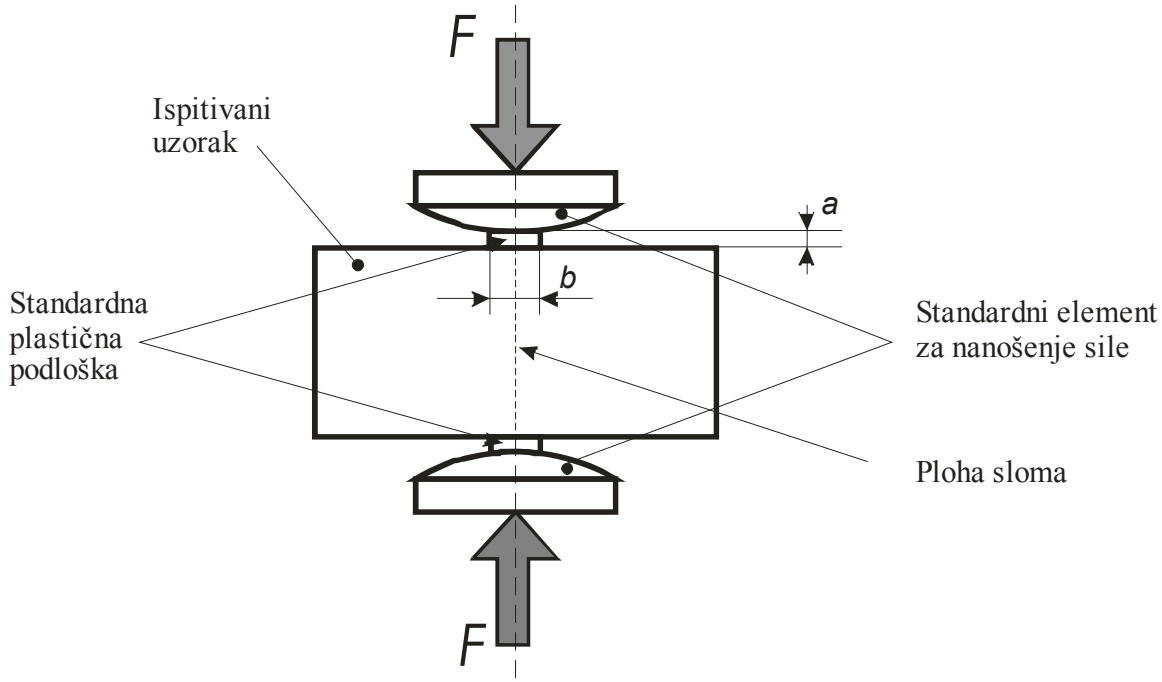
Tablica 16. Receptura izrade industrijskih opločnika za 0,5 m^3 smjese

Frakcija	Maseni udio, %	Masa, kg
Pijesak klase -4,0 mm	39,00	428,00
Šljunak klase 8,0/4,0 mm	46,00	509,50
Cement 42,5 N Nexe	15,00	165,00
Ukupno čvrsto:	100,00	1102, 50
Wetmix (1% mase cementa)	0,15	1,65
Voda, l	100,15	57,50
Voda/cement	0,35	-
Ukupno s vodom, kg		1161,65

Za vaganja uzoraka prilikom pripreme smjese za industrijsku probu korištena je vaga Vetta Machi mjernog područja do 60 kg, podatka 20 g u vlasništvu tvrtke Zagorje Tehnobeton d.d. Do ispitivanja svi uzorci njegovani su u vlažnim komorama pogona za proizvodnju betonske galanterije.

3.3.4.5 Ispitivanje vlačne čvrstoće (f_t) opločnika

Ispitivanje vlačne čvrstoće provedeno je metodom cijepanja u skladu s normom HRN EN 12390-6 Ispitivanje očvrsnulog betona -6. Dio: Vlačna čvrstoća cijepanjem ispitnih uzoraka (EN 12390-6:20089). Ova metoda odabrana je zbog uvriježenosti primjene, normiranosti postupka i kompatibilnosti rezultata. Ispitivanje se provodi nanošenjem linijskog tlaka po dvjema suprotnim izvodnicama do sloma. Tlačno naprezanje uzrokuje nastajanje poprečnih vlačnih naprezanja, koja su jednaka duž vertikalnog presjeka. Naprezanje u uzorku pri ovom ispitivanju je uglavnom dvoosno s tim da rezultati pokazuju 10-15% veće vrijednosti u odnosu na ispitivanje izravnim vlakom (f_t). Princip i postupak ispitivanja prikazani slikama 37 i 38. Provedeno je u laboratoriju tvrtke Zagorje Tehnobeton d.d. na preši proizvođača FORM+T EST tip Delta G-200, mjernog područja 0,0 do 200 kN s podatkom očitanja 0,01 kN.



Slika 37. Princip ispitivanja vlačne čvrstoće cijepanjem

Vlačna čvrstoća izračunava se prema jednadžbi:

$$f_s = 2\,F / (\,\pi \times L \times d\,), \qquad \text{Jednadžba 10}$$

gdje su: f_s – vlačna čvrstoća cijepanjem, MN/m^2;

F – sila loma, N;

L – duljina plohe loma, mm;

d – visina plohe sloma, mm.

Slika 38. Ispitivanje vlačne čvrstoće cijepanjem, Zagorje Tehnobeton, d.d., pogon Varaždin

Ispitivanje vlačne čvrstoće obavljeno je na specijaliziranoj laboratorijskoj preši „DELTA 6-200“. Za ispitivanja vlačne čvrstoće opločnika korišten je laboratorij tvrtke Zagorje Tehnobeton koji služi za tehnološka ispitivanja proizvoda.

3.3.5 Određivanje gustoće

Gustoće betonskih kocki određene u skladu s HRN EN 12390-7 Ispitivanje očvrsnulog betona – 7. Dio: Gustoća očvrsnulog betona. Gustoće su određene za zaprimljeno stanje, odnosno pri vlažnosti uzoraka izvađenih iz vlažne komore, pri čemu je obujam određen na osnovu projektirane dimenzije kocki. Gustoća je izračunata kao omjer mase i obujma prema izrazu:

$$D = m / V \qquad \text{Jednadžba 11}$$

gdje su: D – gustoća, kg/m^3;
m – masa uzorka, kg;
V – obujam uzorka, m^3.

Mase uzoraka su izmjerene vaganjem na tehničkoj vagi s podatkom očitanja od 0,1 g. Gustoća opločnika određena je na isti način odnosno kao omjer mase i obujma s tim da je obujam određen računanjem koristeći stvarne dimenzije uzoraka. Mase kocki izmjerene su odmah nakon vađenja iz kalupa i prekontrolirane neposredno prije ispitivanja čvrstoće. Mase opločnika određene su samo neposredno prije ispitivanja vlačne čvrstoće. Podatak za gustoće predstavlja aritmetičku sredinu svih izmjerenih gustoća, odnosno za betonske kocke prosjek ispitivanja 10 kocki, a za opločnike svaki podatak je srednja vrijednost izmjerenih gustoća 16 probnih tijela.

3.3.6 Ispitivanja topljivosti štetnih tvari

Efekt imobiliziranjem štetnih tvari ugradnjom NMF u beton određen je postupkom izluživanja. Izluživanje je obavljeno u skladu s hrvatskom normom HRN EN 12457-4 Karakterizacija otpada-Izluživanje-Provjera izluživanja zrnatog otpadnog materijala i muljeva – 4. dio: Jednostupanjski postupak kod omjera tekućina-čvrsto od 10 l/kg za materijale s veličinom čestica manjom od 10 mm (sa smanjenjem veličine čestica ili bez smanjenja) (EN 12457-4:2002). Po ispitivanju vlačne čvrstoće, od svake probe četvrtina mase ispitanih opločnika ručno je usitnjena na klasu –10,0 mm. Iz tako usitnjenog i homogeniziranog uzorka četvrtanjem je izdvojena masa od približno 70 g te stavljena u bocu zapremine 1 l. Točna masa čvrstih čestica određena je na osnovu određivanja vlažnosti uzorka prema izrazu 1 i 3 spomenute norme:

$$DR = 100\ M_D/M_W \qquad \text{Jednadžba 12}$$

$$M_W = 100\ M_D/DR \qquad \text{Jednadžba 13}$$

$$L = (10 - M_C/100)\ MD \qquad \text{Jednadžba 14}$$

$$MC = 100\ (M_W - M_D)/M_D \qquad \text{Jednadžba 15}$$

gdje su: DR – udio čvrste tvari, %;
M_D – masa osušenog uzorka, kg;
M_W – masa vlažnog uzorka, kg;
MC – vlažnost uzorka, %

Dodana je destilirana voda u omjeru 1 l : 100 g suhe tvari, a potom je boca stavljena u mješalicu. Mješalica je kapaciteta 16 standardnih boca zapremine 1,0 l, proizvodnje Spectra-Media d.o.o. Opremljena je regulacijom broja okretaja i brojačem okretaja. Miješanje je trajalo slijedeća 24 sata, brzinom 2 okretaja u minuti. Po završetku miješanja tekućina je profiltrirana kroz filtar-papir otvora 0,45 μm. Analize eluata provedene su u Laboratoriju za geokemiju okoliša Geotehničkog fakulteta na sljedećim uređajima:

1. Atomski apsorpcijski spektrometar Perkin Elmer / Aanalyst 800
2. UV/VIS spektrofotometar HACH / DR5000
3. TOC Shimadzu / TOC-V cpn
4. Konduktometar HACH / Sension 156

U analizama su se primjenjivale slijedeće metode:

TDS: Ukupna otopljena tvar (*Total dissolved solid* - TDS) mjerena je pH/konduktormetrom HACH / Sension 156 prema uputama za rad s uređajem.

Kloridi: 10 ml pripremljenog uzorka stavljeno je u staklenu kivetu. Uzorku je dodan 1 ml reagensa *MercuricThiocyanate Solution* i 0,5 ml *Ferric Ion Solution*. Uzorak je mućkan dok se reagensi nisu dobro pomiješali, zatim je ostavljen da miruje 2 minute da bi se mogle odviti reakcije između reagensa i klorida te je nakon toga provedeno mjerenje na spektrofotometru. Metoda je prilagođena prema metodi koju je razvio Zall 1956.

Kloridi u uzorku reagiraju sa živinim tiocijanatom te nastaje živin-klorid uz oslobađanje tiocijanatnog iona koji reagira s ionom željeza i stvara narančasti kompleks željezo (III)-tiocijanata čija je koncentracija proporcionalna koncentraciji klorida. Rezultati se mjere na 455 nm.

$$Hg(SCN)_2 + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2 + 2SCN^- \qquad \text{Jednadžba 16}$$

$$Fe^{3+}SCN \rightarrow Fe(SCN)^{2+} \qquad \text{Jednadžba 17}$$

Sulfati: 10 ml pripremljenog uzorka stavljeno je u staklenu kivetu. Uzorku je dodan reagens *Sulfa Ver 4 Sulphate Reagent*. Uzorak je protresen dok se reagens nije u potpunosti otopio i nakon toga je ostavljen da miruje da bi se mogle odviti reakcije između reagensa i

sulfata. Nakon toga je provedeno mjerenje na spektrofotometru. Metoda je preuzeta iz *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*.

Sulfatni ioni u uzorku reagiraju s barijem iz reagensa i precipitiraju u formi barijevog sulfata. Mutnoća uzorka (turbiditet) je proporcionalna koncentraciji sulfata. Rezultati se mjere na 450 nm.

$$Ba^{2+} + SO4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow \qquad \text{Jednadžba 18}$$

Fenoli: Za određivanje fenola korišteni su LCK 345 *Phenole/Phenols/Phénols* testovi proizvođača HACH LANGE. Fenoli u uzorku reagiraju sa 4-nitroanilinom te nastaje žuto obojeni kompleks koji se mjeri u spektrofotometru na 476 nm.

Fluoridi: SPANDS metoda određivanja fluorida temelji se na reakciji fluorida s otopinom crvene Zr-boje. Fluorid reagira s dijelom Zr pri čemu nastaje bezbojni kompleks. Obezbojenje otopine proporcionalno je koncentraciji fluorida u otopini. Rezultati se mjere na 580 nm.

DOC: Ukupni otopljeni ugljik (DOC) analizira se uređajem TOC Shimadzu / TOC-V cpn. Uzorak se nakon predtretmana ubrizgava u kivetu za oksidaciju/spaljivanje koja ga zagrijava na 680 °C. U kiveti uzorak prelazi u ugljik-dioksid koji se nakon odvlaživanja i hlađenja prenosi strujom pročišćenog zraka (130 mL/min) do IR detektora.

4 REZULTATI S DISKUSIJOM

4.1 Rezultati ispitivanja masenog udjela EK

Uzorci EK i preostalih očišćenih baza TP nakon odvajanja EK su vagani i određen je maseni udio komponenti za svaki uzorak (tablica 17). Elektroničke komponente pojedinih uzoraka označene su dodavanjem slova „E“ na kraj oznake uzorka. Uzorci preostalih očišćenih baza TP s kojih su skinute EK označavani su dodavanjem slova „P“ na kraj oznake uzorka. Na primjer, ovim načinom EK skinute s TP novijih računala (uzorak K1) dobile su oznaku K1E, a preostale očišćene baze istog uzorka oznaku K1P.

Iz rezultata masenog udjela EK, odnosno preostalih očišćenih baza TP (tablica 17), uočavaju se razlike u odnosima masenog udjela mase EK na pojedinim uzorcima. Maseni udio EK u uzorcima varira od 49,29 % u uzorku O2 do 85,77 % za TP u uzorku TP iz CRT televizora, odnosno uzorku TV1. Rezultat je očekivan jer se već vizualnim pregledom uzorka TV1 uočilo da su komponente znatno većih dimenzija nego u ostalim uređajima. Ova pojava se može objasniti starijom generacijom uređaja i trendom smanjenja komponenti s razvojem tehnologije.

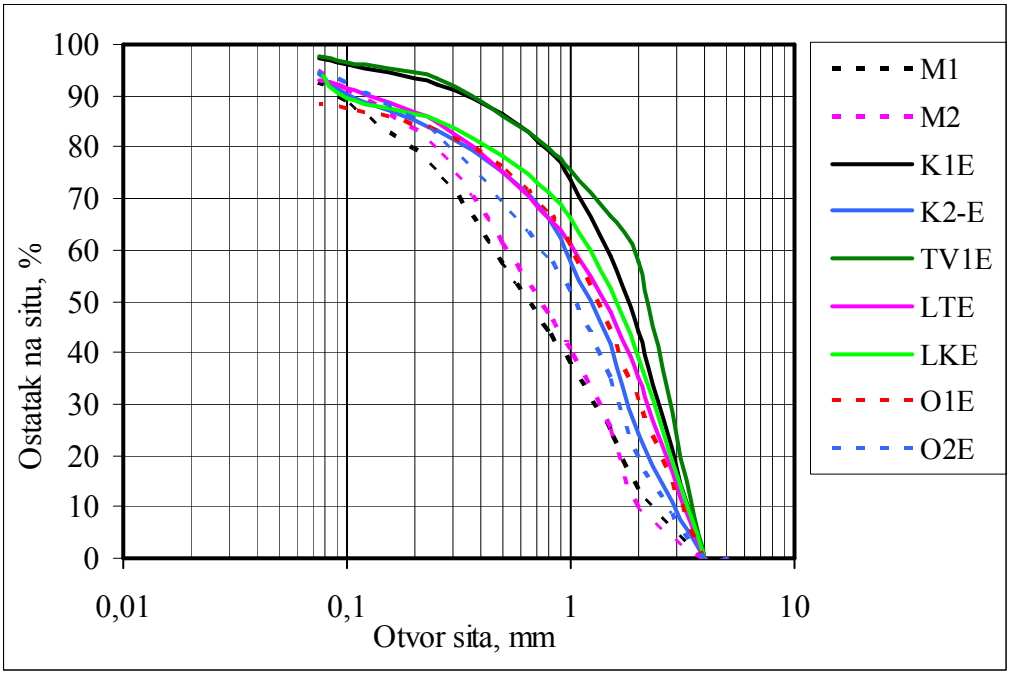
Tablica 17. Odnos masa EK i očišćenih baza TP u pojedinim uzorcima

Uzorak	M1	M2	K1	K2	TV1	TV2		O1	O2
Komponenta						LT	LK		
EK, %			55,71	59,95	85,77	64,97	50,85	75,32	49,29
Baze TP, %			44,29	40,05	14,23	35,03	49,15	24,68	50,71
Ukupno, %			100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

4.2 Rezultati usitnjavanja uzoraka

Bez obzira na jednake uvjete sitnjenja uzoraka TP, za očekivati je bilo da nakon sitnjenja svi uzorci neće imati identičan granulometrijski sastav. Stoga je nakon sitnjenja provedena granulometrijska analiza svakog pojedinog uzorka očišćene baze TP i EK. Rezultati za EK prikazani su dijagramima na slici 39. Oblik krivulja tipičan je za mljevene materijale, s odstupanjima od idealne krivulje uslijed heterogenog sastava komponenti.

Prema položaju i obliku krivulja granulometrijskog sastava vidimo da je postupak mljevenja mlinovima čekićarima bio najuspješniji kod mljevenja TP mobitela. Dobiven je manji udio krupnijih klasa uz veći udio sitnijih. Ovaj podatak može se objasniti činjenicom da s TP mobitela (uzorci M1 i M2), nisu skidane elektroničke komponente te su mljevene zajedno s bazom. Između ostalih uzoraka EK, najveća efikasnost se ostvaruje sitnjenjem uzorka O2E. Maseni udio klase +1,0 mm izrazito varira i za TV1E iznosi 75,55 %. Udio iste klase za uzorak K1E iznosi također znatnih 73,47 %. Za usporedbu, kod uzorka O2E udio klase +1 mm iznosi 52,09 %. Udio klase +1,0 mm za uzorke M1 i M2 iznosi 38,27 %, odnosno 41,03 %.



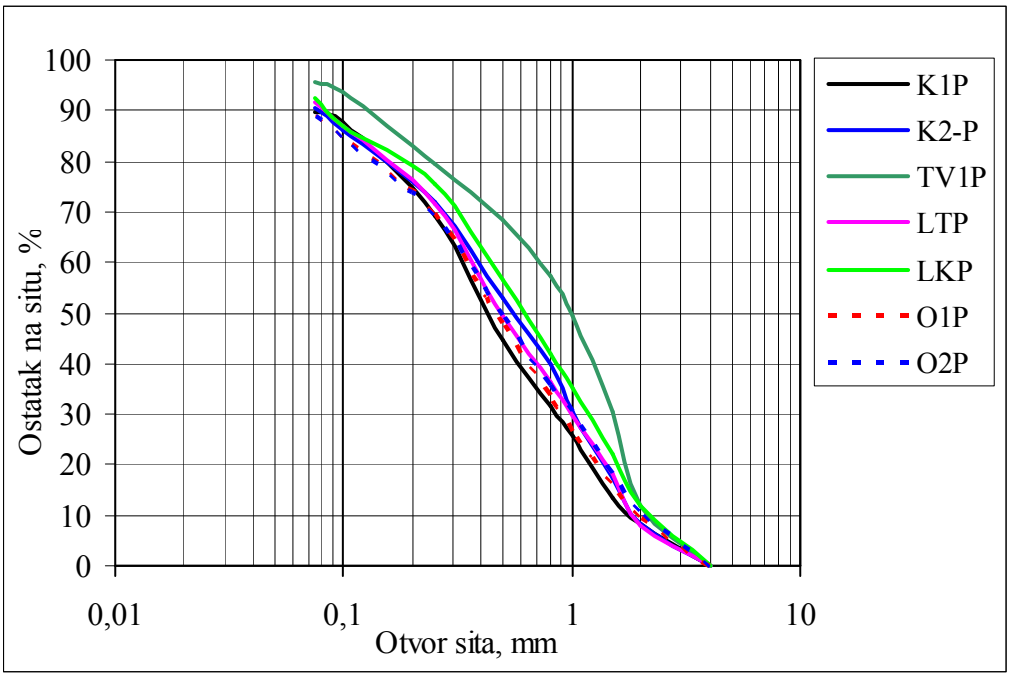
Slika 39. Dijagram granulometrijskog sastava usitnjenih EK

Maseni udio ispitivane klase 1/0,5 mm u pojedinim uzorcima je manje ujednačen. Temeljem analize granulometrijskog sastava utvrđeno je da je ima najmanje u uzorku TV1E (10,38 %), a najviše (20,28 %) u uzorku M2. Klase 0,5/0,1 mm je dobiveno najmanje sitnjenjem uzorka K1E (9,60 %), a najviše uzorka M1 (31,47 %). Pretpostavlja se da je najmanja efikasnost mljevenja uzorka K1E posljedica udjela masivnijih EK i s većim udjelom aluminija i čelika. Najmanje najsitnije ispitivane klase -0,1 mm ima u samljevenom uzorku TV1E (3,52 %), a najviše u uzorku M1 (11,06 %).

Iz navedenih rezultata uočava se vrlo nejednolik udio pojedinih klasa. Raspodjela masenog udjela pojedine klase ovisi o vrsti uređaja iz kojeg potječu TP. Zapaža se da dominira najkrupnija klasa, dok se udio klase smanjuje s veličinom zrna. Ova činjenica proizlazi iz razlike u meljivosti metala i nemetala od kojih se sastoje uzorci. Očito je metoda mljevenja pogodnija za sitnjenje nemetala jer energija udara metalnih zrna velikim dijelom prelazi u plastičnu deformaciju.

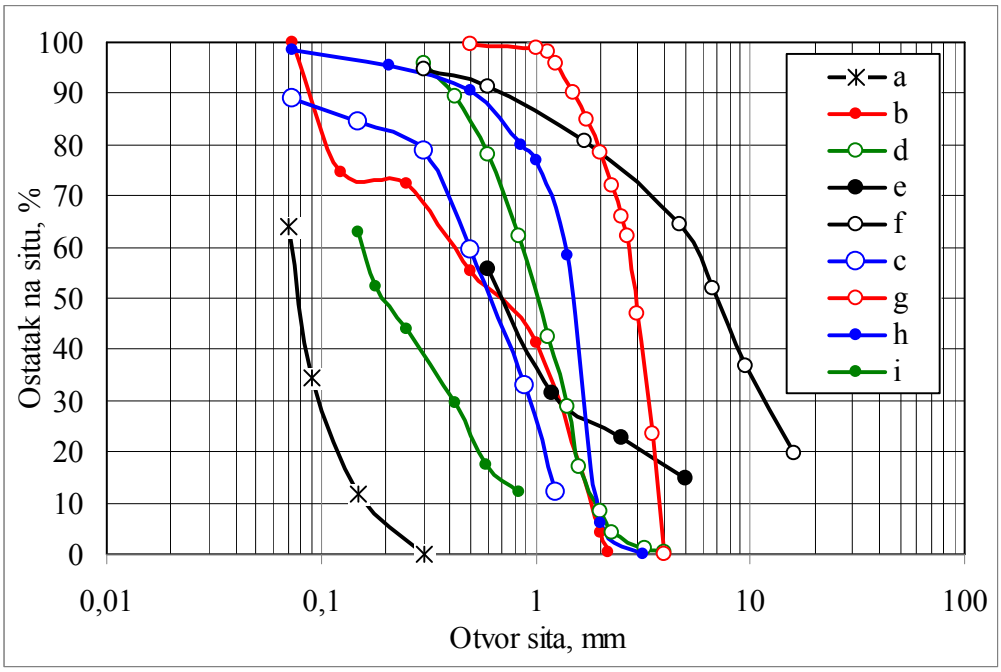
Rezultati granulometrijskih analiza usitnjenih očišćenih baza TP prikazani su na slici 40. Iz dijagrama je vidljivo da je uspješnost sitnjenja znatno veća nego u slučaju sitnjenja EK. Dijagram pokazuje da se baze tiskane pločice vrlo slično sitne bez obzira na njihovo porijeklo ili starost, osim u slučaju uzorka iz starih TV prijemnika (uzorak TV1). U prahu se dobije 50% čestica manjih od 0,6 mm ,odnosno 1,0 mm u uzorku TV1P. Maseni udio klase +1,0 mm iznosi 25,66 % do 35,34 %, odnosno u uzorku TV1P 49,50 %.

Najveća efikasnost sitnjeneja ostvarena je mljevenjem uzorka K1P, ali ne u mjeri da bi granulometrijski sastav znatno odskakao od granulometrijskog sastava ostalih mljevenih uzoraka očišćenih baza TP. Zamjetno je izdvajanje krivulje TV1P koja ukazuje da se baza TP CRT televizora manje efikasno sitne primijenjenim postupkom. Razlog navedenoj činjenici najvjerojatnije leži u starijoj tehnologiji izrade baze pločice, odnosno korištenje FR2 (pertinaks) koji za bazu koristi pamučni papir impregniran fenolnom smolom.



Slika 40. Dijagram granulometrijskog sastava usitnjenih očišćenih baza TP

U svrhu postizanja raščina i ostali autori su usitnjavali razne uzorke TP u dva stupnja. U prvom stupnju koristili su princip rezanja, a u drugom uglavnom udar u udarnim drobilicama ili čekićarama. Postoje i eksperimenti korištenjem udara u stapnom mlinu (Yoo et al., 2009) i mokrog mljevenja s vodom (Duan et al., 2009) provedenog u cilju smanjenja temperature te emisija prašine i plinova. Neki od autora objavili su granulometrijske sastave tako usitnjenih uzoraka. Tako su (Yazici et al., 2010) usitnjavali TP-e u dva stupnja na klasu -3,35 mm. Utvrdili su da do raščina dolazi uglavnom u klasi 0,212/0,075 mm, međutim i u klasi -0,075 mm nalaze metale zarobljene smolama. Zaključuju da procesom usitnjavanja dolazi do djelomične aglomeracije čestica. U dva stupnja TP usitnjavali su (Bizzo et al., 2014) i dobili uzorke vrlo sličnog granulometrijskog sastava kao i (Yazici et al., 2010). Na slici 41 prikazani su objavljeni granulometrijski sastavi uzoraka usitnjenih TP raznih autora. Ispitivanjima koja su slijedila, utvrdili su da se usitnjavanjem na klasu -0,6 mm (Chao et al., 2011; Zhang et al., 1997), -0,5 mm (Duan et al., 2009), -0,8 (Oliviera et al., 2010), -1,0 mm (Veit et al., 2006), -0,075 do -0,25 mm (Ogunniyi et al., 2009) i 0,59/0,42 mm (Quan et al., 2012) ostvari potpuni raščin metala.



Slika 41. Granulometrijski sastavi uzoraka TP u objavljenim radovima

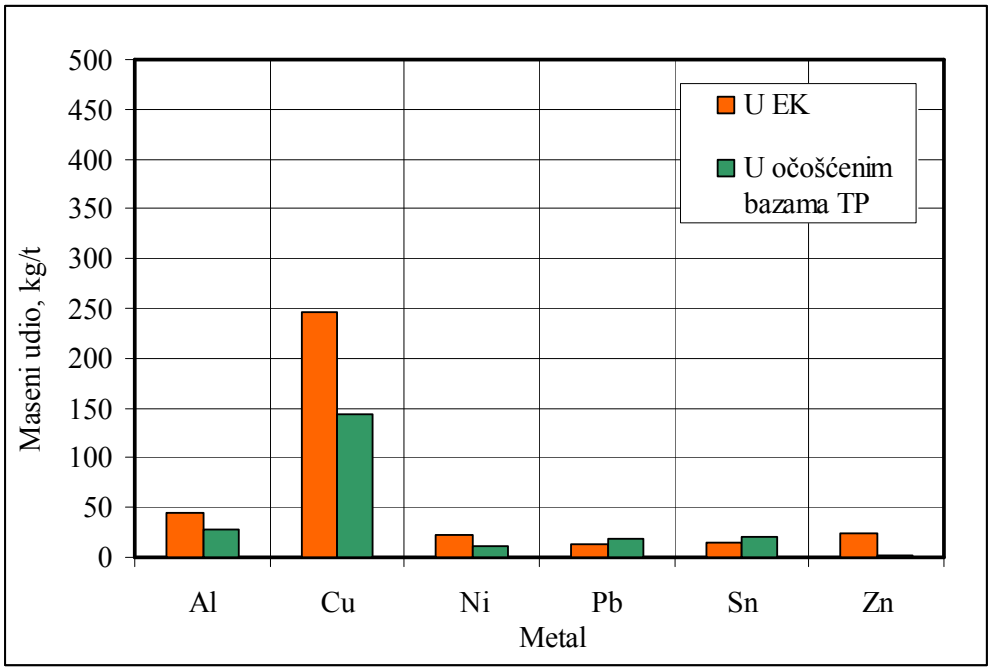
a - (Guo et al., 2008); b - (Duan et al., 2009); c - (Chao et al., 2011); d - (Oliviera et al., 2010); e) - (Yo et al., 2009); f - (Zhang et al., 1997); g - (Bizzo 2014); h - (Yazici et al., 2010); i - (Quan et al., 2012)

Iz dijagrama, prema raspoloživim podacima vidljivo je da su autori najčešće uzorke usitnjavali na klase između 0,4 i 0,07 mm. TP su uglavnom usitnjavane u dva stupnja, a korišteni postupci ukazuju da je najefikasniji princip usitnjavanja udarom, odnosno udarnim mlinovima ili čekićarima. Mljevenje TP u mlinu s kuglama pokazalo se manje uspješnim (Hino et al., 2003) i zbog plastičnosti čestica smola u području povišene temperature što dovodi do djelomične aglomeracije i zatvaranja sitnijih metalnih zrna smolom (Anić Vučinić et al., 2012). Usporedbom dijagrama na slikama 39 do 41. uočavaju se velike sličnosti u udjelima klasa, posebno ukoliko se razmatraju granulometrijski sastavi usitnjenih očišćenih baza TP.

4.3 Rezultati ispitivanja masenog udjela metala u TP

4.3.1 Rezultati ispitivanja masenog udjela metala u uzorcima TP

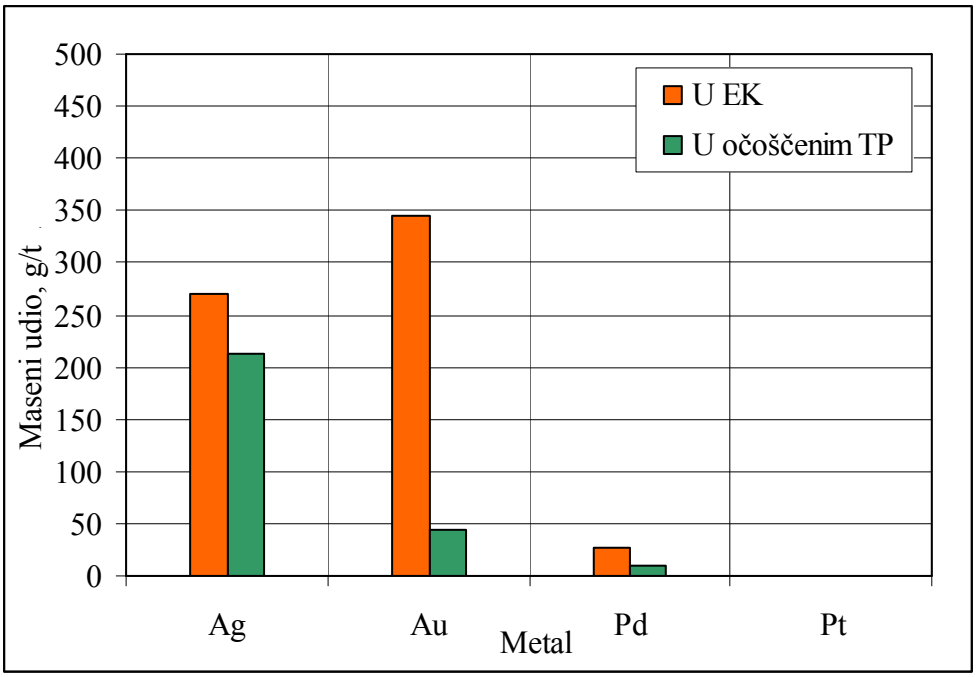
Na dijagramu (slika 42) prikazan je prosječni udio obojenih metala u uzorcima EK TP i u očišćenim bazama TP. Rezultati pokazuju da je u TP najzastupljeniji metal bakar kojeg prosječno ima 223,2 kg/t TP. U odvojenim EK od udio Cu iznosi 245,9 kg/t, ali ga u očišćenim TP preostaje 143,3 kg/t. Svi ostali obojeni metali zastupljeni su u znatno manjim količinama, od Al s prosječnih 38,7 kg/t, Ni, Sn, Zn do Pb kojega ima svega 14,6 kg/t pojedinog uzorka TP. Također se može primijetiti da su veći udjeli Sn i Pb u očišćenim pločicama nego u EK, dok je kod ostalih obojenih metala obrnuti slučaj. Najveća razlika u udjelima metala u EK u odnosu na udjele u očišćenim TP uočava se za Zn, 24,9 kg/t odnosno 2,1 kg/t.



Slika 42. Prosječni udio obojenih metala u svim uzorcima EK i očišćenim bazama TP

Prosječni maseni udio ispitivanih plemenitih metala znatno se razlikuje (slika 43). Iz vrijednosti prikazanih dijagramom vidljivo je da se u TP nalazi najviše zlata, odnosno 299,7 g/t koncentrirano je u EK sa 345,6 g/t, ali ga u očišćenim TP preostane prosječno 44,1 g/t. Srebra ima prosječno 259,9 g/t u TP s udjelom u EK od 269,4 g/t i 213,1 g/t u preostalim očišćenim TP. Očito je srebro velikim dijelom vezano na bazu TP i neznatno se koncentrira odvajanjem

EK. Paladij je, slično kao i opisani plemeniti metali, koncentriraniji u EK s prosječnim udjelom od 22,9 g/t. Platinu nalazimo s vrlo malim udjelima, prosječno 0,136 g/t TP, a za razliku od prethodno opisanih metala s većim udjelom u očišćenim TP (0,200 g/t) u odnosu na udio u EK (0,086 g/t).

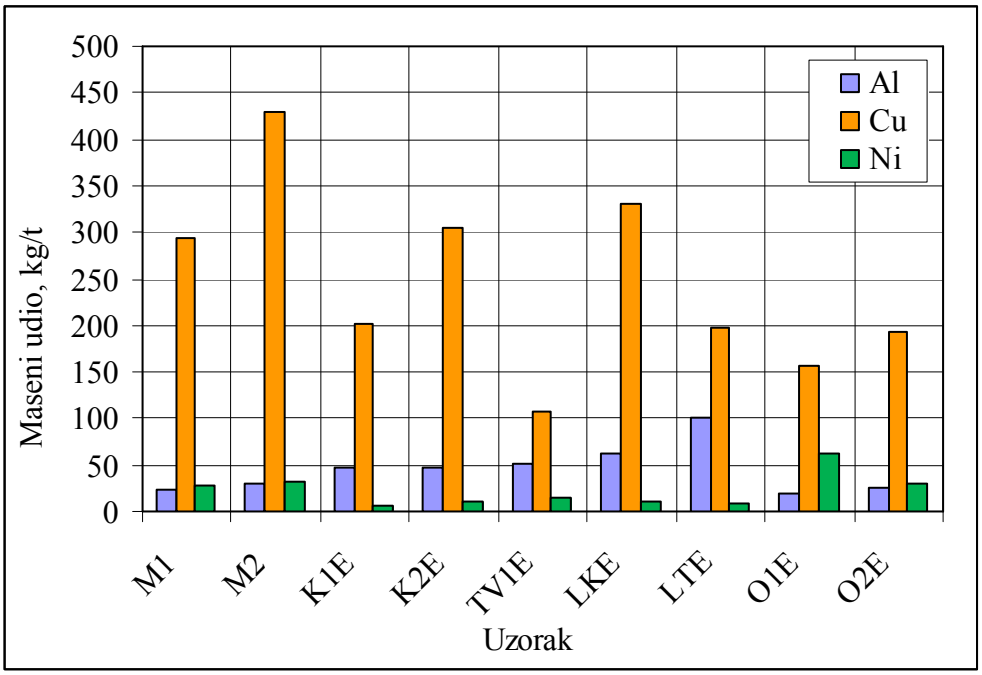


Slika 43. Prosječni maseni udio pojedinog plemenitog metala u svim uzorcima EK, i očišćenim bazama TP

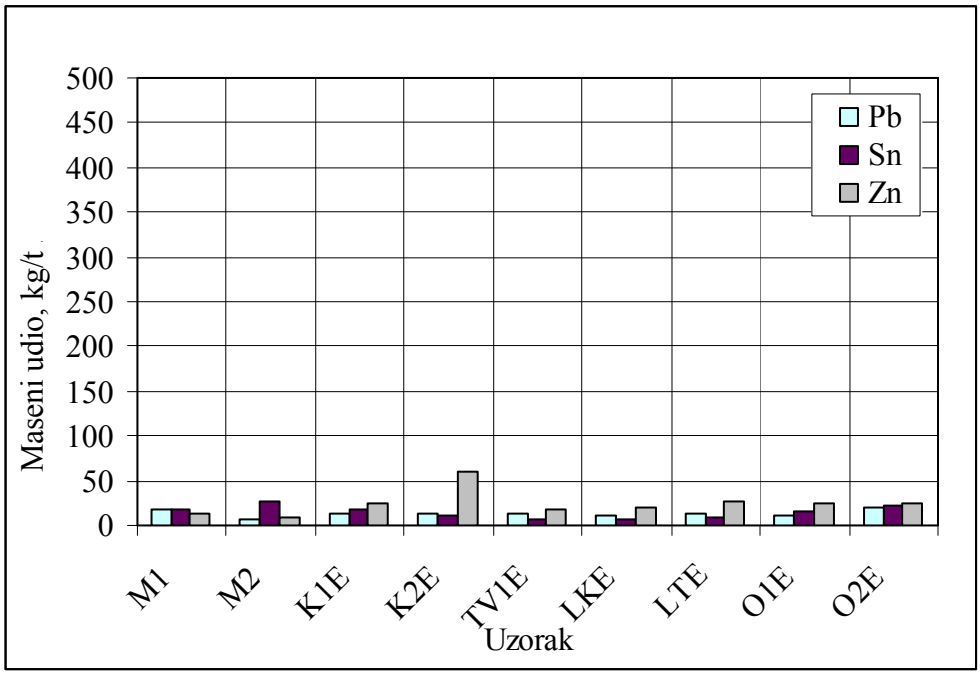
Prethodni dijagrami prikazuju prosječne masene udjele pojedinih metala u svim ispitivanim uzorcima, odnosno pokazuju efekt odvajanja EK od preostale baze TP. Sumarno gledano, EK sadrže veće udjele metala, osim Pb, Sn i Pd, ali veliki dio obojenih i plemenitih metala ostane na bazi TP. Maseni udjeli metala u preostalim bazama TP još uvijek je dovoljno velika da ih se isplati dalje separirati. Sagledavajući prosječne udjele metala u kompletnim uzorcima TP (slike 42 i 43), proizlazi da su maseni udjeli Al, Pb i Zn manji od udjela u rudama. Maseni udjeli Ni, Sn i Zn u otpadnim TP su reda veličine udjela u rudama iz kojih se navedeni metali dobivaju rudarskim radom. Međutim, vidljivo je da TP imaju višestruko veće udjele Cu, Ag i Au od prirodnih ruda. Koristi od obrade otpadnih TP potrebno je sagledati i u kontekstu udjela ostalih metala, sa stanovišta ekoloških koristi i koristi uslijed očuvanja energije (tablica 6).

Interesantni su i podaci o disperziji masenih udjela pojedinih metala ovisno o porijeklu TP, posebno u svjetlu činjenice da se TP razvrstavaju prema porijeklu u fazi predobrade. Stoga su dobiveni rezultati prikazani na slikama od 44 do 47.

Na slici 44 prikazan je maseni udio obojenih metala Al, Cu i Ni u elektroničkim komponentama pojedinog uzorka TP. Maseni udio Al najveći je u EK uzorka LTE i iznosi 101,5 kg/ t EK, dok je najmanji udio Al (19,2 kg/t) u EK uzorka O1E. Maseni udio bakra znatno varira u pojedinim uzorcima elektroničkih komponenti i to od 107,7 kg/t u uzorku TV1E pa sve do 428,5 kg/t u uzorku M2. Nikal je najslabije zastupljen i njegov udio u uzorcima EK iznosi između 9,1 kg/t i 62,2 kg/t. Znatne količine olova također nalazimo u EK svih uzoraka s udjelom između 7,3 kg/t pa sve do 20,6 kg/t (slika 45). Najmanje Sn je utvrđeno u uzorku TV1E (4,5 kg/t), a najviše u uzorku M2 (26,4 kg/t). Maseni udio Zn u uzorku K2E s udjelom od 60,9 kg/t znatno odskače od udjela u ostalim EK gdje ga nalazimo između 9,4 kg/t (uzorak M2) i 27,6 kg/t (uzorak K1E).

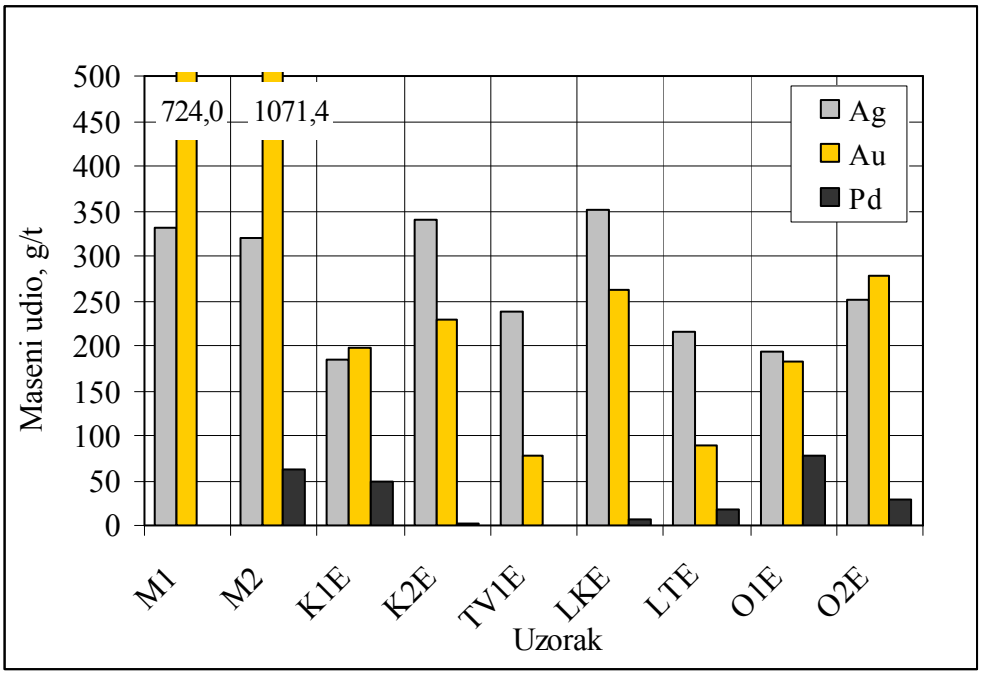


Slika 44. Maseni udio Al, Cu i Ni u EK TP

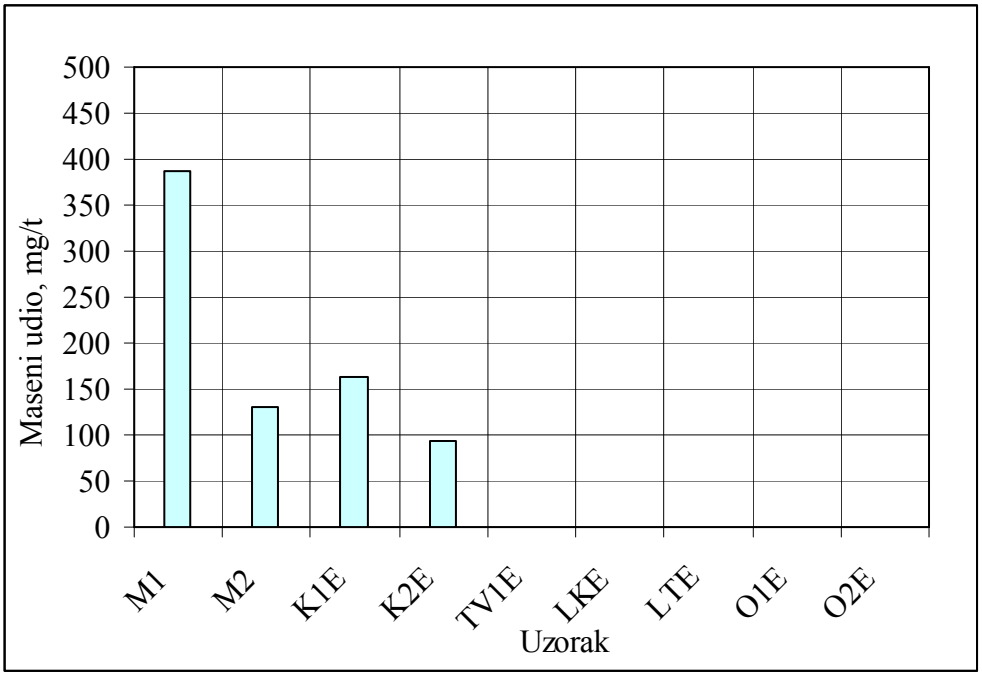


Slika 45. Maseni udio Pb, Sn i Zn u EK TP

Maseni udio plemenitih metala Ag, Au, Pd i Pt u EK TP znatno varira, ovisno o uzorku (slika 46). Srebro nalazimo u svim uzorcima i njegov udio je prilično ujednačena, a kreće se između 183,4 g/t u uzorku K1E i 350 g/t u uzorku LKE. Maseni udio zlata u TP novijih mobitela s udjelom od 1071,4 g/t i sa 724,0 g/t u TP starijih mobitela, znatno odskače od udjela zlata u svim ostalim uzorcima. Zlato je prisutno i u ostalim EK TP s udjelom između 78,3 g/t i 277,9 g/t. Nazočnost paladija nije ustanovljena u uzorcima EK M1 i TV1E. Ipak, najviše ga ima u uzorku O1E (77,9 g/t).



Slika 46. Maseni udio Ag, Au i Pd u EK TP



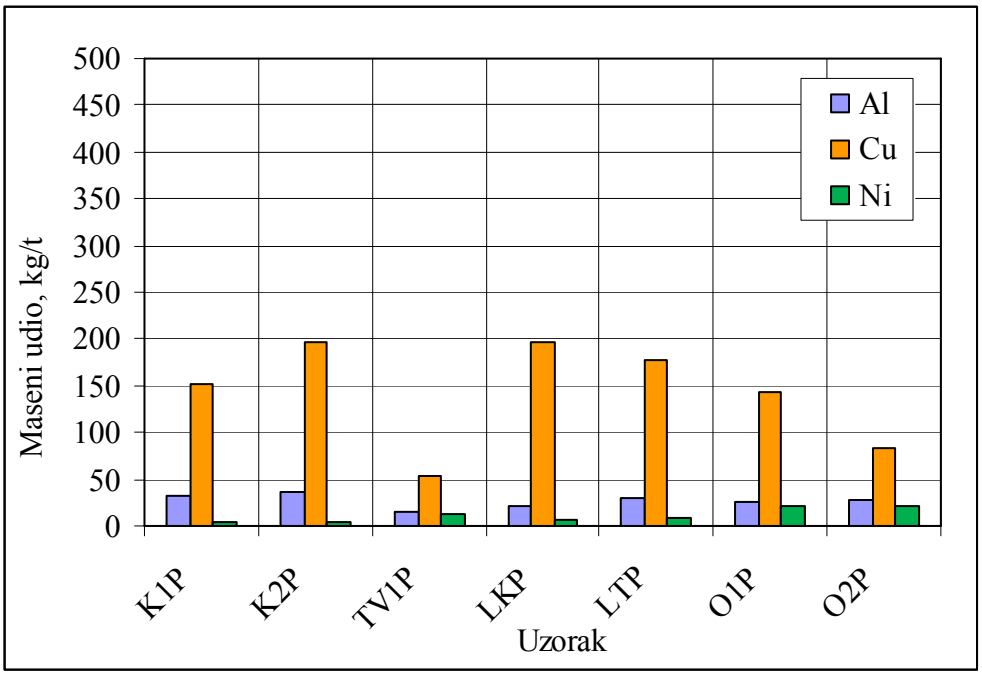
Slika 47. Maseni udio Pt u EK TP

Maseni udio platine u pojedinim uzorcima EK prikazan je radi preglednosti na zasebnom dijagramu (slika 47). Iz dijagrama je vidljivo da je Pt identificirana samo u uzorcima

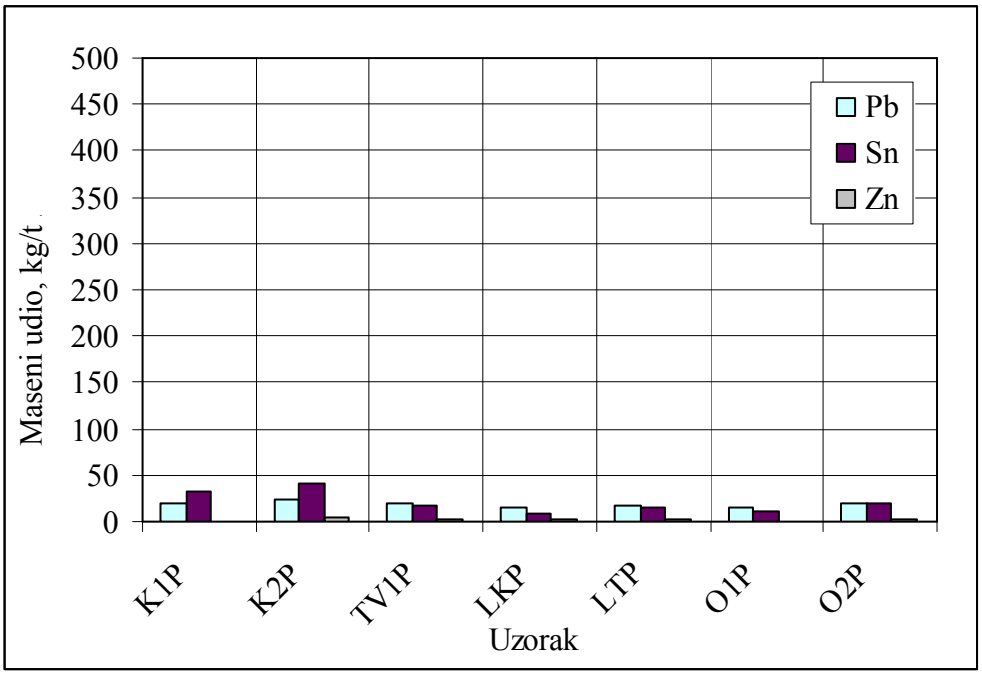
TP iz mobitela i računala. S 386,8 mg/t odskače udio u uzorku M1, dok je u preostalim uzorcima ima od 93,9 mg/t do 163,4 mg/t.

Rezultati udjela pojedinog obojenog metala u očišćenim TP, odnosno nakon odstranjivanja EK, prikazani su dijagramima na slikama 48 i 49. Vidljivo je da je maseni udio Al i u očišćenim TP značajan, prilično ujednačen i iznosi između 14,6 kg/t (TV1P) i 36,5 kg/t (K2P). Udio bakra u očišćenim TP također s udjelom između 53,5 kg/t (TV1P) i 196,5 kg/t (K2P) je vrlo visok. Nikla ima znatno manje, a udio mu se kreću od 7,0 kg/t u uzorku K2P do 21,4 kg/t u uzorku O2P.

Maseni udio olova u očišćenim TP vrlo je visok i relativno ujednačen, a varira između 15,0 kg/t i 24,4 kg/t. Udio kositra najmanji je u uzorku LTP (3,2 kg/t), a uzorak K2P s 40,4 kg/t odskače od ostalih uzoraka. Cink je znatno manje zastupljen i nalazimo ga svega 0,8 kg/t u uzorku K1P do 3,7 kg/t u uzorku K2P.



Slika 48. Maseni udio Al, Cu i Ni u očičćenim bazama TP



Slika 49. Maseni udio Pb, Sn i Zn u očišćenim bazama TP

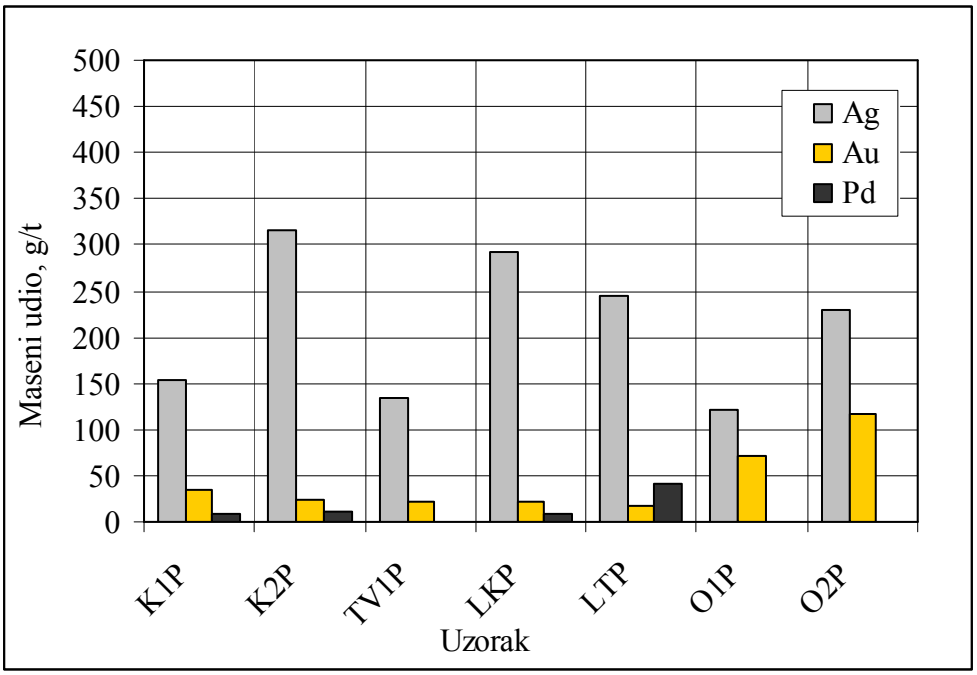
Od plemenitih metala, u očišćenim bazama TP najzastupljenije je srebro s 121,8 g/t do 315 g/t (slika 50). Vrijednosti se odnose na uzorke O1P, odnosno K2P. Zlata ima u znatno manjim količinama i njegov udio varira između 16,7 g/t za uzorak LKP i 117,9 g/t za uzorak O2P.

Paladij se ne nalazi u uzorcima TV1P, O1P i O2P. Maseni udio u ostalim uzorcima relativno je mali, osim u uzorku LKP u kojem ga ima 40,1 g/t uzorka. Interesantno je da se sav paladij iz uzoraka O1 i O2 nalazi u EK (slika 50).

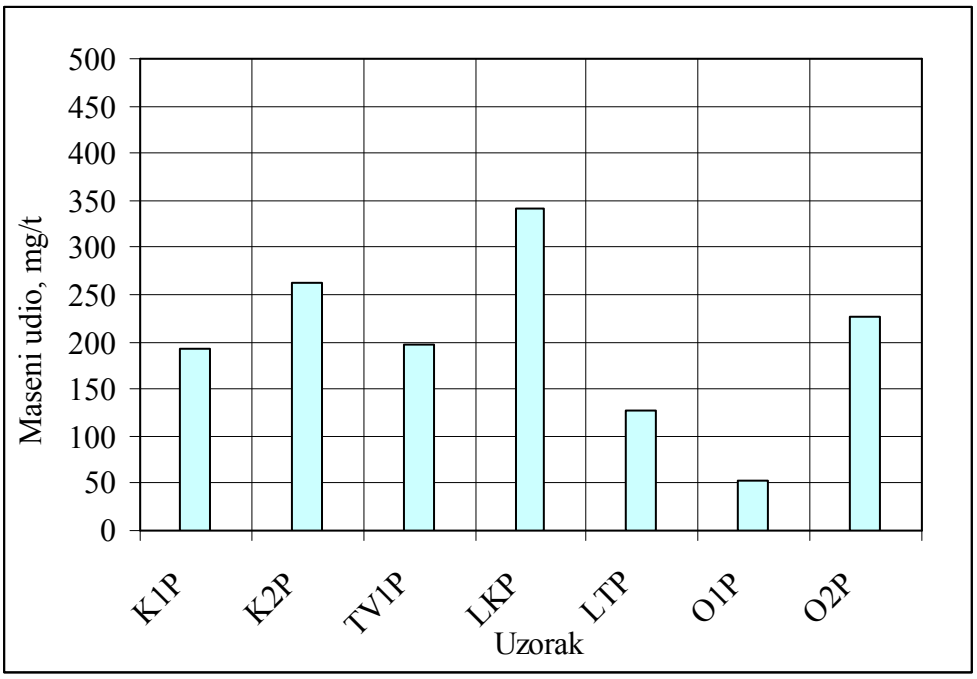
U EK platina je identificirana samo u uzorcima TP iz mobitela i računala (slika 47), dok je nađena u uzorcima svih očišćenih TP. Tako je najmanje ima u uzorku O1P, svega 53,3 mg/t, a najviše u uzorku LTP s 340,1 mg/t (slika 51).

Iz analize udjela elemenata po vrsti uređaja iz kojeg potječu TP, može se zaključiti da je Au nositelj vrijednosti očišćenih baza TP, a udio mu je daleko veći od udjela u rudama. Od obojenih metala najveća vrijednost otpadnih TP leži u udjelu Cu. Vrijednost predstavljaju Sn i Ni. Generalno, vidljivo je da su plemeniti metali koncentrirani u EK, ali njihov udio nije zanemariv niti u očišćenim TP. Za razliku od Au, udio Ag u očišćenim TP i EK TP je ujednačeniji. Udjeli Pd u nekim očišćenim TP su veći od udjela Pd u EK TP. Pt nalazimo u

svim uzorcima očišćenih TP za razliku od udjela u EK. Vidljivo je da Pt nalazimo u svim očišćenim TP i to s većim udjelima nego u EK, osim u uzorku M1.



Slika 50. Maseni udio plemenitih metala u očišćenim bazama TP

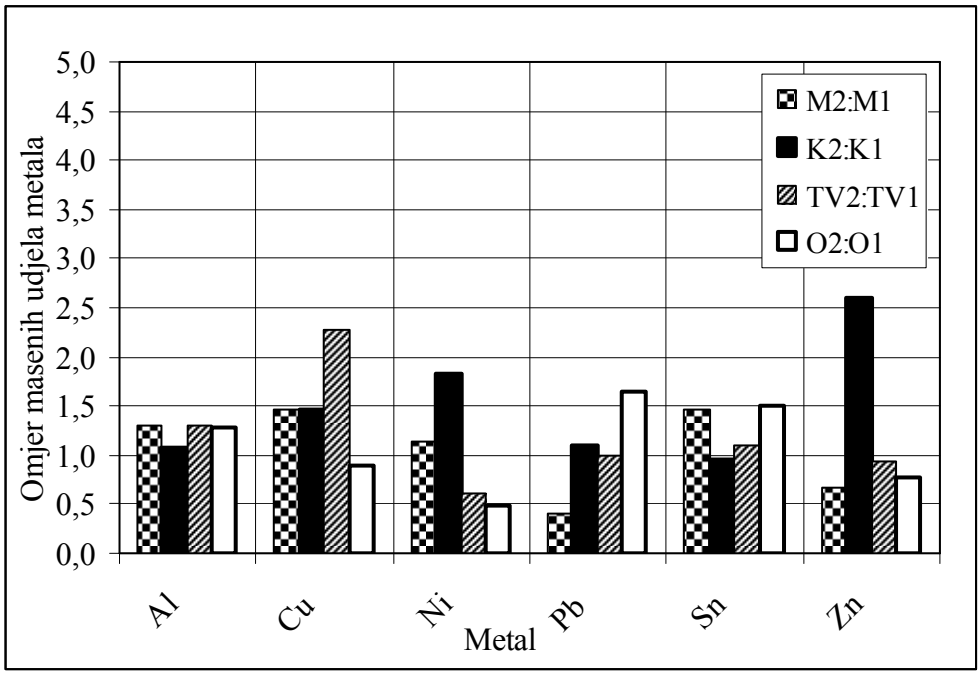


Slika 51. Maseni udio Pt u očišćenim bazama TP

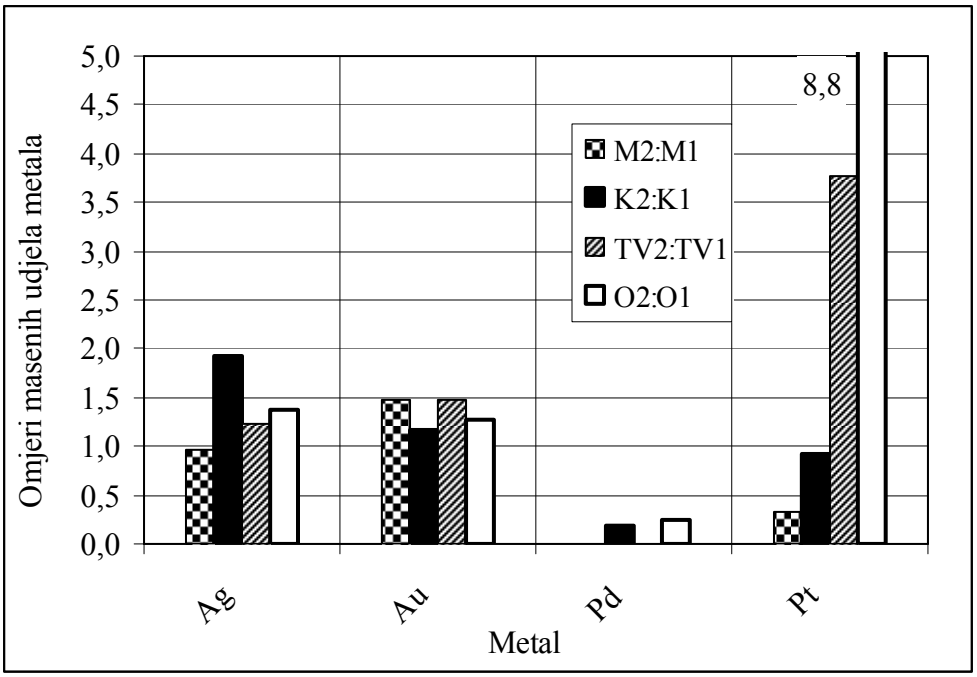
Jedna od hipoteza ovog doktorskog rada je da se mijenja udio metala s razvojem IT tehnologije. Stoga je i uzorkovanje koncipirano na način da se može utvrditi trend udjela istih, a rezultati koji su dobiveni prikazani su na slikama 53 i 54. Podaci o masenom udjelu metala u uzorcima TV2 dobiveni su kao srednja vrijednost udjela u uzorcima LT i LK. Iz prezentiranih odnosa obojenih metala M2 : M1 vidljivo je da postoji trend povećanja udjela većine obojenih metala (Sn, Cu, Al i Ni), dok se udjeli Zn i Pb znatno smanjuju. U proizvodnji TP računala sličan je trend s tim da najbrže rastu udjeli Zn, Ni, Cu, Pb i Al, dok opada udio Sn. Iz dijagrama je također vidljiv trend porasta udjela svih obojenih metala u proizvodnji TP televizora. U uzorku O2 su veći udjeli Sn, Zn, Pb, i Al, dok su manji udjeli Cu i Ni.

Iz izmjerenih udjela plemenitih metala vidimo da njihov udio ukupno raste tako da odnos prosječnog udjela plemenitih metala M2 : M1 iznosi 1,38 odnos K2 : K1 je 1,47, a TV2 : TV1 iznosi 2,66. Ukupni odnos masenog udjela plemenitih metala u uzorcima O2 : O1 je 1,62. U TP novih mobitela (M2) raste udio Au, a opada udio Ag i Pt (slika 53). U TP starijih mobitela nije identificiran udio Pd. Odnos udjela plemenitih metala K2 : K1 pokazuje da noviji uređaji koriste više plemenitih metala, pogotovo Pt, dok se i dalje ne upotrebljava Pd. Iz odnosa plemenitih metala u uzorcima TV2 i TV1 vidimo da se u izradi TP novijih uređaja više koriste Pt, Au i Ag dok u starijim uređajima uopće nije korišten Pd.

Maseni udio metala u TP ispitivali su brojni autori budući da TP sadrže vrlo vrijedne metale koji su glavni motiv njihove obrade (Wang i Gaustad, 2012). U tablici 18 nalazi se pregled objavljenih rezultata udjela pojedinih metala u TP kao i udjela istih metala u rudama. Pregledom rezultata uočava se vrlo velika disperzija vrijednosti što je i očekivano s obzirom na neuniformnost uzorkovanja, geografsku raspršenost provedenih uzoraka, vremensko razdoblje period provedbe ispitivanja, kao i vrstu te zemljopisno porijeklo uzoraka. Za očekivati je da se usporedno s razvojem tehnologije i postavljanjem ekoloških okvira mijenja i da će se u budućnosti mijenjati udio pojedinih komponenti u TP (Chatterjee 2012). Pojedini autori prikazali su i rezultate udjela još nekih metala kao što su Ba, Bi, Co, Cr, Sr, Ta i dr., dok drugi nisu ispitivanjima obuhvatili metale koji su predmet ovog istraživanja. Zajedničko svim ispitivanjima je otapanje metala zlatotopkom te korištenje standardnih metoda analize otopine.



Slika 52. Odnos masenih udjela obojenih metala u TP pojedinih uređaja



Slika 53. Odnos masenih udjela plemenitih metala u TP pojedinih uređaja

Od obojenih metala, vidljivo je da prosječni maseni udio Al u ispitivanim uzorcima TP iznosi 4,34 %, a varira između 0,26 % i 13,5 % uz standardnu devijaciju (SD) od 3,09 % i koeficijent varijacije (CV) 71,23 %. Bakar je očito najzastupljeniji metal u TP što potvrđuju svi

objavljeni podaci osim u TP videokartica (Duan, et al., 2011). Prosječni maseni dio Cu u objavljenim rezultatima iznosi 18,52 % uz najmanje rasipanje podataka, odnosno SD = 7,07 % i CV =38,18 %. U objavljenim podacima Ni ima 0,98 % uz vrlo veliku disperziju rezultata, odnosno SD = 1,07 % i CV=107,04 %. Olovo su također pronašli svi autori u TP i to prosječno 1,98 % uz relativno malu disperziju podataka. Vrlo slični podaci vrijede i za Sn za kojeg su razni autori prosječno utvrdili udio od 3,24 % uz, također, relativno malu disperziju rezultata. Prema objavljenim podacima u TP cinka ima 1,49 %, uz SD = 1,33 % i CV = 89,37 %.

Od plemenitih metala u TP najzastupljenije je srebro s prosječno 0,1120 % prema dostupnim objavljenim rezultatima. Na osnovu standardne devijacije podataka od 0,1120 % i koeficijenta varijacije 99,07 % može se zaključiti da postoji velika disperzija navedenih vrijednosti (tablica 18). Prosječni udio Au u TP iznosi 0,0299 % s najvećom disperzijom rezultata uz CV= 118,14 %. Kod 17 autora rezultati udjela Pd iznose prosječno 0,0118 % uz prilično velik CV od 86,05 %,

Prosječni maseni udio Pt, od pet objavljenih podatka, iznosi prosječno 0,0019 %. Disperznost podataka uz CV = 85,39 % očito je dosta velika, no mora se imati na umu da je podatke za maseni udio Pt u TP objavilo samo pet autora.

Tablica 18 Literaturni podaci o masenom udjelu metala u otpadnim TP

	Izvor	Porijeklo TP, izvor	Maseni udio elementa, %									
			Al	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn	Ag	Au	Pd	Pt
1	Legarth et al., 1995	PC matična	2,80	14,30	1,10	2,20	2,00	0,40	0,0639	0,0566	0,0124	0,00370
2	Goosey i Kellner, 2002	Prosjek	5,00	16,00	1,00	2,00	3,00	1,00	0,1000	0,0250	0,0100	
3	Hagelueken, 2006	TP iz TV	10,00	10,00	0,30	1,00			0,0280	0,0020	0,0010	
4		TP iz računala	5,00	20,00	1,00	1,50			0,1000	0,0250	0,0110	
5		TP iz mobitela		13,00					0,3500	0,0340	0,0150	
6		TP iz prenosivih audiouređaja		21,00					0,0150	0,0010	0,0010	
7		TP iz DVD-*playera*		5,00					0,0120	0,0010	0,0010	
8		TP iz džepnih kalkulatora		3,00					0,0260	0,0050	0,0010	
9	Cui i Zhang 2008	Citirao	7,00	10,00	0,85	1,20			0,0280	0,0110		
10		Citirao	1,90	26,80	0,47				0,3300	0,0080		
11	Ogunniyi et al., 2009	Citirao	2,00	20,00	2,00	2,00	4,00	1,00	0,2000	0,1000	0,0050	
12		Citirao	4,70	26,80	0,47		1,00	1,50	0,3300	0,0080		
13		Citirao	7,00	10,00	0,85	1,20		1,60	0,0110	0,0280		
14		Citirao		15,60	0,28	1,35	3,24	0,16	0,1240	0,0420		
15		Citirao		22,00	0,32	1,55	2,60			0,0350		
12		Citirao	4,78	17,85	1,63	4,19	5,28	2,17	0,1300	0,0350	0,0250	0,00046
13		TP mobitela	1,33	23,47	2,35	0,99	1,54	1,51	0,3301	0,0570	0,0294	0,00300
14	Hino et al., 2009	Citirao za TP iz računala		14,60	1,65	2,96	5,62		0,0450	0,0205	0,0220	
15	Yoo et al., 2009	PCB iz printera	7,06	19,19	5,35	1,01	2,03	0,73	0,0100	0,0070		
16	Li et al., 2010	Čiste nove TP	2,88	26,30								
17	Chao et al., 2011	PC matične ukupno	1,32	27,50	0,40	2,91	3,43	2,86	0,0026	0,0060		
18	Duan et al., 2011	Iz video kartica	7,20	5,80	0,26	2,35	1,63	0,21	0,0720			
19	Kasper et al., 2011	TP mobitela	0,61	37,81	2,54	1,23	2,55	1,82	0,0500	0,0900		
20	Oguchi et al., 2011	TP iz CRT TV	1,60	17,00		2,10	8,30	1,70	0,0120	0,0005	0,0020	
21		TP iz LCD TV	6,30	18,00		1,70	2,90	2,00	0,0600	0,0200		
22		TP iz računala	1,80	20,00		2,30	1,80	0,27	0,0570	0,0240	0,0150	
23		TP iz prijenosnih računala	1,80	19,00		0,98	1,60	1,60	0,1100	0,0630	0,0200	
24		TP iz mobitela	1,50	33,00		1,30	3,50	0,50	0,3800	0,1500	0,0300	

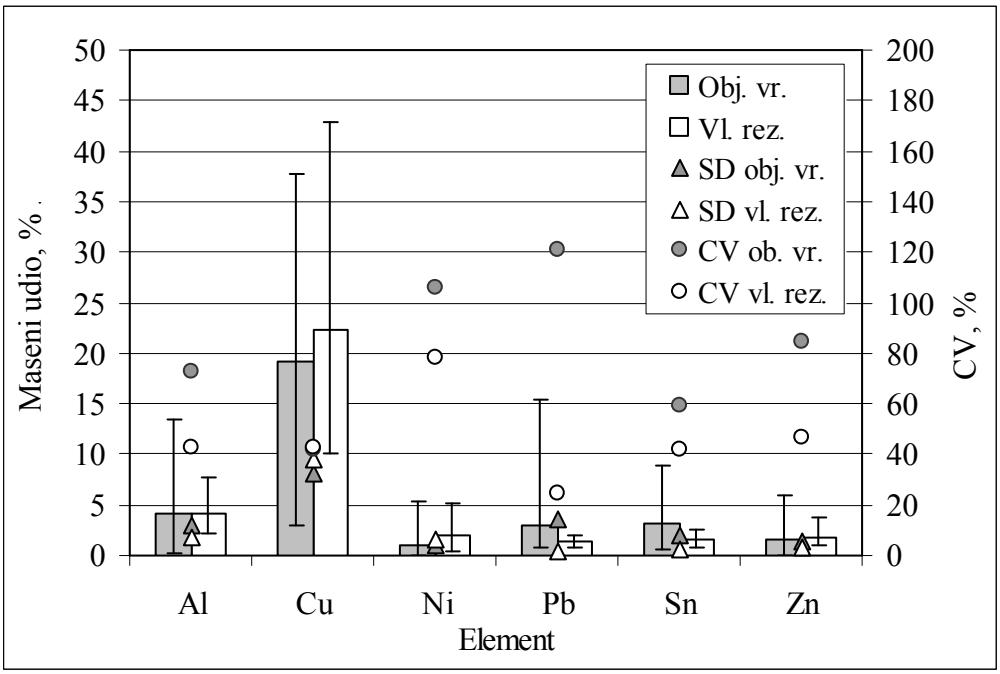
	Izvor	Porijeklo TP, izvor	Maseni udio elementa, %									
			Al	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn	Ag	Au	Pd	Pt
25	Yamane et al., 2011	Citirao	5,00	16,00	1,00	2,00	3,00	1,00	0,1000	0,0250	0,0100	
26		Citirao		25,06	0,00	0,80		0,04				
27		Citirao	4,70	26,80	0,47		1,00	1,50	0,3300	0,0080		
28		Citirao		20,00	2,00	2,00	4,00	1,00	0,2000	0,1000	0,0050	
29		TP mobitela	0,26	34,49	2,63	1,87	3,39	5,92	0,2100	0,0000		
30		TP iz računala	5,70	20,19	0,43	5,53	8,83	4,48	0,1600	0,1300		
37	Lee et al., 2012	EK sa TP videorekordera	13,50	20,10	0,73	1,16	0,62	2,18	0,0270	0,0031		
38	Tuncuk et al., 2012	TP matičnih ploča računala	1,30	18,50	0,40	2,70	4,90		0,0694	0,0086	0,0309	
39		TP iz TV bez komponenti	10,00	10,00	0,30	1,00	1,40		0,0280	0,0020	0,0010	
40	Wang i Gaustad, 2012	Prosjek preuzetog	4,13	18,67	1,26	2,04	2,92	1,22	0,1304	0,0359	0,0117	0,00220
41	Bizzo et al., 2014	Citirao, TP iz računala		14,20	0,41	2,50	4,79	0,18	0,0317	0,0142		
42		Citirao	2,38	12,58	0,39	2,44	1,41					
43		Citirao		27,60	0,30			2,70				
44		Citirao	1,70	28,70		1,30	3,80		0,0079	0,0068		0,00000
45		Citirao	2,88	19,66	0,38	3,93	3,68	2,10	0,0500	0,0300		
46		Citirao		15,60	0,28	1,35	3,24	0,16	0,1240	0,0420		
47	Shah et al., 2014	TP iz mobitela	0,67	36,00	0,86	1,21		0,80	0,0280	0,0100	0,0640	
48		TP iz računala	4,59	30,00	0,38	13,65		3,70	0,0230	0,0140	0,0270	
49		TP iz TV	5,63	11,83	1,30	15,48		1,93	0,0500	0,0000	0,0370	
50		TP iz ventilatora	1,43	6,43	0,06	13,37		0,12	0,0220	0,0000	0,0270	
51		TP iz LED lampi	5,32	16,78	0,15	8,05		2,27	0,0220	0,0000	0,0680	
52	Statistički podaci za literaturne podatke	Min.	0,26	3,00	0,00	0,80	0,62	0,04	0,0026	0,0000	0,0010	0,0000
53		Max.	13,50	37,81	5,35	15,48	8,83	5,92	0,3800	0,1500	0,0680	0,0037
54		SD, %	3,00	8,04	1,02	3,48	1,90	1,30	0,1098	0,0357	0,0178	0,0016
55		CV, %	72,61	41,82	105,81	121,30	58,97	84,54	105,2646	122,4039	96,0849	85,3852
56		Aritmetička sredina objavljenih rez.	4,13	19,23	0,96	2,87	3,22	1,54	0,1043	0,0292	0,0186	0,0019
57	Vlastita mjerenja	Aritmetička sredina vl. rezultata	4,08	22,36	1,91	1,45	1,64	1,68	0,0261	0,0280	0,0022	0,000013
58	Maseni udio elementa u rudama	Viet et al., 2002		0,5-3,0	0,7-2,0	0,3-7,5	0,2-0,85	1,7-6,4	0,0005	0,0005		
59		Tuncuk et al., 2012	30,00	0,50	0,50	5,00	0,50			0,0001		

Zanimljivo je usporediti rezultate ovoga rada s rezultatima mjerenja drugih autora. Pri tome, mora se imati na umu da je u svim mjerenjima zajednička samo metoda odvajanja metala otapanjem u zlatotopci te korištenje standardnih metoda analitičke kemije za određivanje udjela pojedinog metala u otopini. Može se pretpostaviti da razlike u izmjerenim udjelima proizlaze iz generacijske starosti EE opreme iz koje su uzeti uzorci TP-a, veličine uzoraka, tipu uređaja iz kojih su izdvojene TP, načinu obrade uzoraka te granulometrijskom sastavu uzorka. Sve gore navedene parametre potrebno je uzeti u obzir ukoliko se želi dobiti realan odnos uspoređivanih vrijednosti. Odnos izmjerenih udjela metala u uzorcima i prosječnih objavljenih vrijednosti prikazan je u tablici 18 te slikama 54 i 55. Prosječne vrijednosti predstavljaju aritmetičku sredinu ukupno objavljena 51 rezultata ispitivanja, s tim da svi autori nisu ispitivali sve parametre navedene u tablici 18. Na slikama su grafički prikazani prosječni objavljeni maseni udjeli pojedinog metala kao i prosječni udio pojedinog metala u svim ispitivanim uzorcima TP. Zbog lakše procjene prikazanih vrijednosti, naznačeni su rasponi podataka i statističke veličine kao standardna devijacija (SD) i koeficijent varijacije (CV) obrađenih podataka.

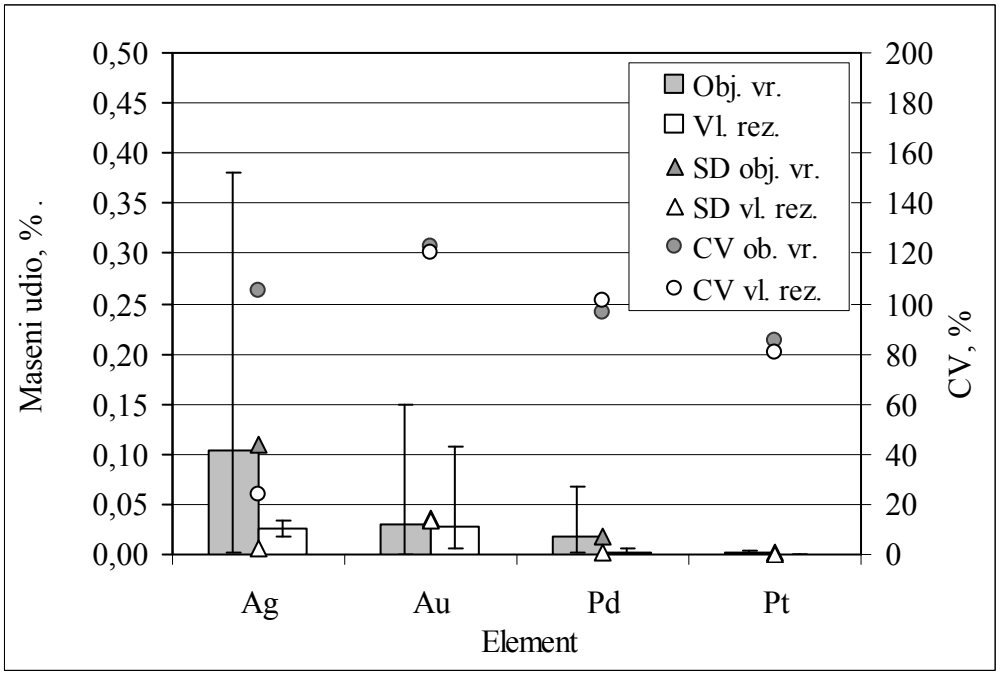
Iz odnosa prosječnih vrijednosti objavljenih podataka o udjelu pojedinih obojenih metala i vlastitih mjerenja, bez obzira na razlike korištenih uzoraka i metoda ispitivanja, među rezultatima uočava se velika sličnost. Do veće razlike u podacima dolazi jedino u sadržaju Sn. Izmjerenih 4,08 % Al, podatak je koji je vrlo blizu prosječnim objavljenim vrijednostima (4,34 %). Bakar je očito najzastupljeniji metal u TP što potvrđuju gotovio svi objavljeni podaci kao i ispitivanja u okviru ovog rada. Prosječni maseni udio Cu u objavljenim rezultatima iznosi 18,52 % dok je u okviru ovog doktorskog rada utvrđen prosječni udio Cu od 22,36 %. Izmjereni udio Ni u ovom radu od 1,91 % predstavlja vrijednost veću od prosječno objavljenih podataka (0,98 %), ali se nalazi unutar granica objavljenih vrijednosti. Olovo su također pronašli svi autori u TP i to prosječno 1,98 %. Provedenim ispitivanjima utvrđeno ga je prosječno 1,45 %. Autori su prema objavljenim podacima utvrdili prosječno 3,24 % Sn, dok ga je u ispitivanjima ovog rada utvrđeno prosječno 1,64 %. Znakovito je da Sn kao i Pb imaju najmanju disperziju rezultata. Prema objavljenim podacima u TP cinka ima 1,49 %, uz SD = 1,33 % i CV =89,37 %. Rezultatima ispitivanja utvrdio se vrlo blizak rezultat, odnosno 1,68 % Zn u otpadnim TP.

Prema dostupnim objavljenim rezultatima od plemenitih metala u TP najzastupljenije je srebro s prosječno 0,1130 %. Vlastitim ispitivanjima utvrđen je udio Ag od 0,02613 %, što je znatno manje od objavljenih vrijednosti, međutim među objavljenim rezultatima ima i višestruko manjih rezultata. Ujedno, disperzija objavljenih rezultata je višestruko veća od disperzije vrijednosti proizašlih iz vlastitih ispitivanja. Veći broj objavljenih podataka o udjelu Au u TP ukazuje da je Au najvredniji metal koje sadrže TP. Prosječni udio Au u TP, prema objavljenim rezultatima iznosi 0,0299 %. Vlastitim ispitivanjima utvrđeno je 0,0280 % Au u TP što predstavlja rezultat blizak objavljenim prosječnim vrijednostima. Kod 17 autora objavljeno je da udio Pd prosječno iznosi 0,0118 %, dok ga se u ovom istraživanju pronašlo svega 0,00223 %. Za udio Pt, među objavljenih 5 podataka, ustanovljena je prosječna vrijednost 0,0019 %, dok je mjerenjima u ovom radu utvrđena znatno manji udio, odnosno prosječno svega 0,0000133 %.

Ukoliko se razmotri odnos prosječnih objavljenih udjela plemenitih metala i vlastitih mjerenja, vidljivo je da su drugi autori došli do prosječno većih vrijednosti. Uzrok ovoj činjenici leži najvjerojatnije u odabiru uzoraka i generacijskoj pripadnosti uređaja iz kojih potječu TP. Naime, predmet interesa većine autora su bile TP koje potječu iz računala i mobilnih telefona koji imaju sofisticiranije i vrednije komponente (Oguchi et al., 2011), dok su u ovom istraživanju obuhvaćene i manje vrijedne TP. Ujedno, razvoj tehnologije EK doveo je do znatnog smanjenja njihovih dimenzija, a time i do smanjenja količine ugrađenih plemenitih metala. Primjera radi debljina zlata nanesenog na konektore smanjena je s 1,0 do 2,5 μm na prosječno 0,3 do 0,6 μm (Cui i Zhang, 2008).



Slika 54. Prosječni maseni udio obojenih metala u uzorcima TP dobivenih ispitivanjem u odnosu na objavljene vrijednosti drugih autora

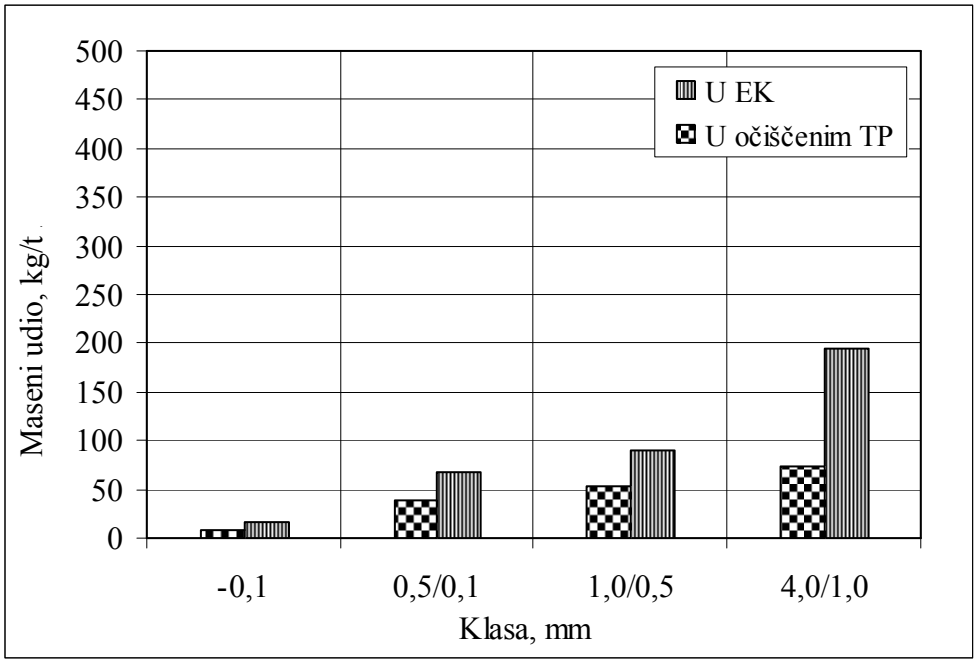


Slika 55. Prosječni maseni udio plemenitih metala u metala u uzorcima TP dobivenih u okviru ovog rada u odnosu na objavljene vrijednosti drugih autora

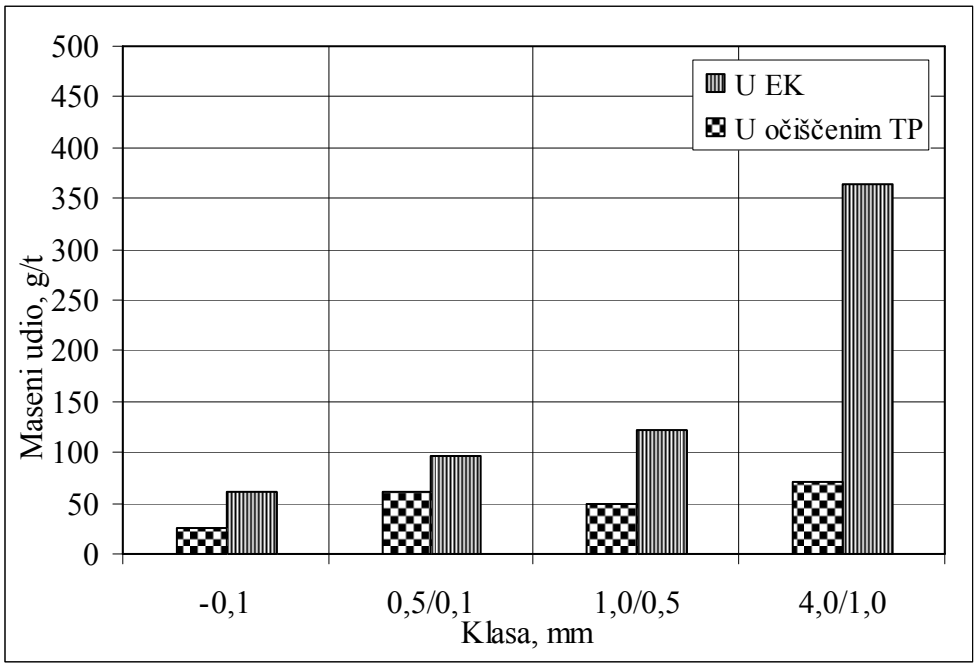
4.3.1.1 Rezultati ispitivanja prosječne disperzije metala po klasama

Pojedini metali nalaze se u raznim komponentama TP, vrlo različitog su oblika i veličina, vezani u slitine, nanesene površinski ili slobodne i na vrlo različite načine vezani za ostale materijale. Obrada TP započinje se sitnjenjem, a zbog gore navedenih razloga pretpostavilo se da će se maseni udjeli pojedinih metala razlikovati ovisno o veličini zrna usitnjenih uzoraka. Spoznaje do kojih se došlo ukazati će na raspodjelu pojedinih metala po klasama usitnjenih uzoraka i omogućiti bolji odabir procesa obrade TP. Stoga su svi uzorci nakon usitnjavanja podijeljeni u četiri klase da bi potom bio određen maseni udio svakog metala u pojedinoj klasi uzorka.

Ukoliko se promatra distribucija prosječnog udjela metala po klasama, uočava se zakonitost porasta udjela obojenih metala s veličinom zrna (slika 56) što posebno vrijedi za EK. Razlog većeg udjela metala u krupnijim klasama leži u čvrstoći i žilavosti metala u odnosu na NMF. Zakonitost vrijedi, kako za obojene, tako i za plemenite metale s tim da je slabije izražena kod očišćenih baza TP (slika 57).



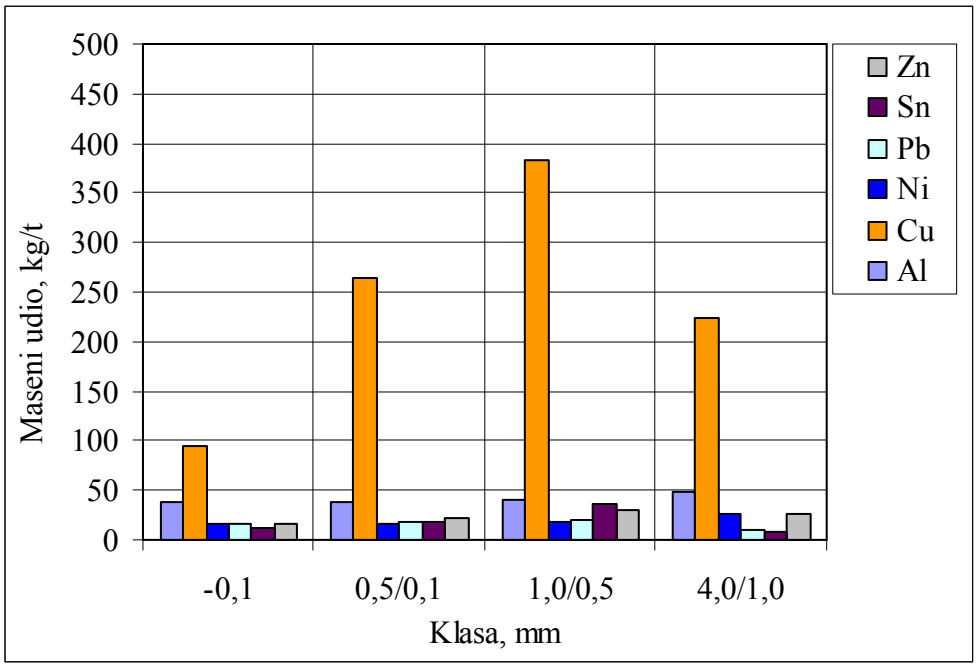
Slika 56. Ukupni prosječni maseni udio obojenih metala po klasama u elektroničkim komponentama i očišćenim bazama TP



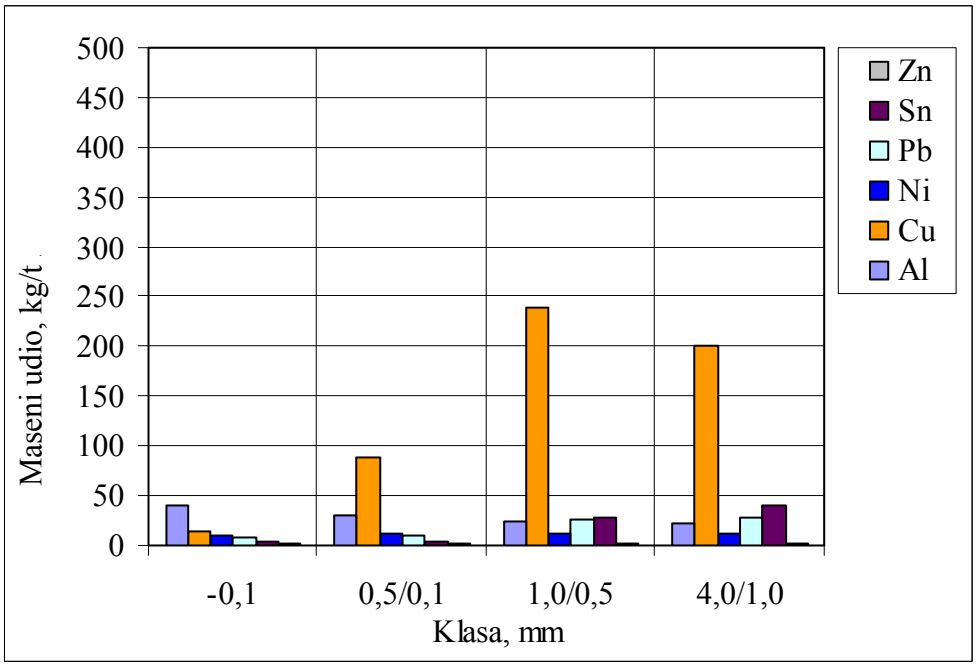
Slika 57. Ukupni prosječni maseni udio plemenitih metala po klasama u elektroničkim komponentama i očišćenim bazama TP

Prethodni podaci govore o ukupnom masenom udjelu metala, međutim, zanimljiv je i podatak o disperziji svakog pojedinog metala po klasama. Rezultati pokazuju da je udio Al ujednačen u svim klasama usitnjenih EK (slika 58), što ne vrijedi za Cu. Bakra ima najviše u klasi 1,0/0,5 mm, a najmanje u klasi -0,1 mm. Udio Ni dosta je ujednačen u svim klasama, s tim da ga najmanje ima u klasi +1,0 mm. Slična zakonitost se može zapaziti i za Pb, Sn i Zn. Proizlazi da se niti jedna klasa usitnjenih uzoraka ne može izostaviti iz daljnjeg procesa obrade TP, ali bi se mogle izabrati različite metode oplemenjivanja za pojedine klase. Koristan bi bio i podatak o stupnju raščina za svaki metal i pojedinu klasu. Podatke o udjelima metala, u svakom slučaju potrebno je sagledati u kontekstu granulometrijskog sastava uzoraka i činjenice da u uzorcima raste udio klase s veličinom zrna (slike 39 i 40).

U očišćenim bazama TP (slika 59), maseni udio Al niti u jednoj klasi posebno ne odskače, a udio Cu povećan je u klasi 1/0,5 mm, a najmanji u najsitnijoj klasi. Maseni udio Ni vrlo je ujednačena, dok za Pb i Sn možemo povući korelaciju između veličine zrna i udjela u klasi. Na kraju ostaje relativno mali udio Zn koji je jednoliko raspoređen u svim klasama. Očito na očišćenim TP ostaje znatni dio metala, a posebno bakra.



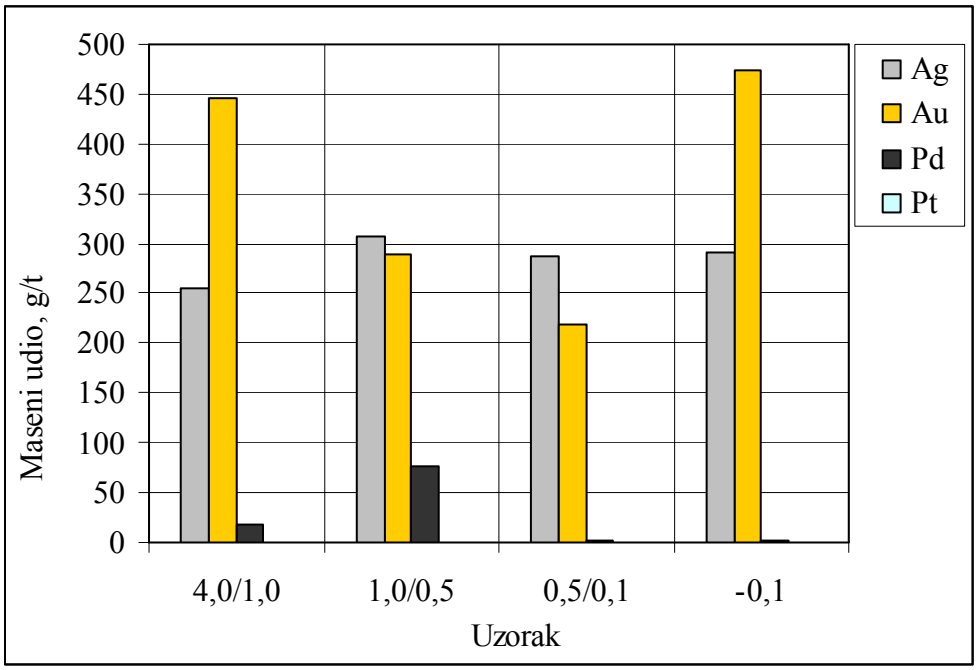
Slika 58. Prosječni maseni udio obojenih metala po klasama EK TP



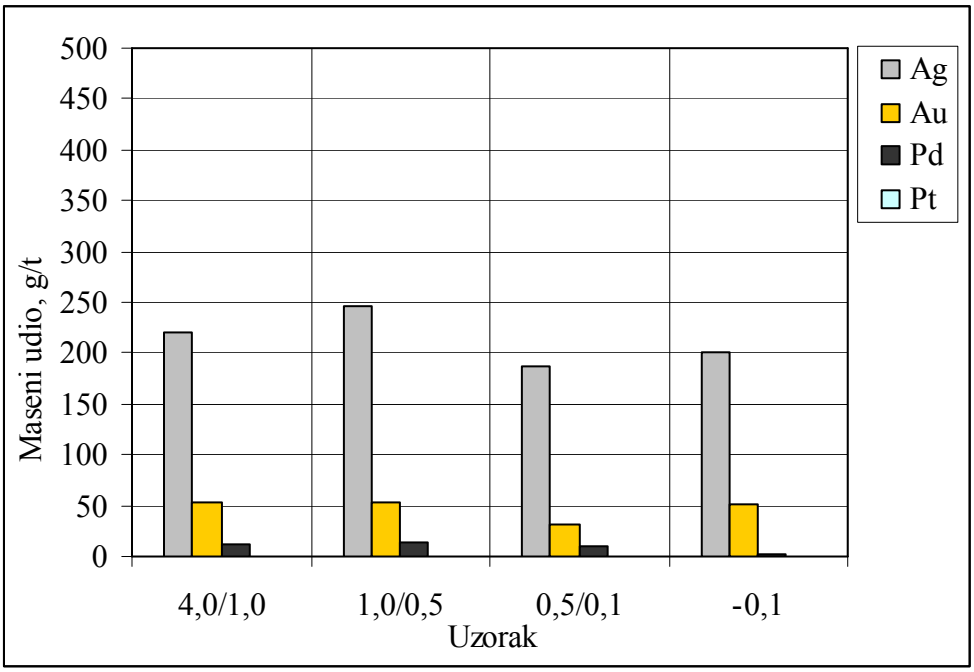
Slika 59. Prosječni maseni udio obojenih metala po klasama očišćenih baza TP

Za maseni udio Ag u pojedinim klasama usitnjenih EK TP (slika 60) može se reći da je ujednačen. Zlata najmanje nalazimo u klasi 0,5/0,1 mm, a koncentrira se u najkrupnijoj ili najsitnijoj klasi. Odnos najveće i najmanjeg udjela Au po klasama iznosi 2,16 : 1. Daleko

najveći udio Pd nalazi se u klasi 0,5/0,1 mm. Znatniji udio ima u klasi -0,1 mm, da bi u krupnijim klasama njegov udio bio zanemariv. Maseni udio Pt praktički je zanemariv u odnosu na udio ostalih promatranih metala. U klasi -0,1 mm i +1,0 mm nalazi se svega 35 mg/t odnosno 45 mg/t. U očišćenim bazama TP (slika 61), srebra ima svega malo manje nego u EK. Udio u pojedinim klasama mu je također vrlo ujednačena. Zlata ima u očišćenim TP znatno manje nego u EK, a udio mu je, s vrijednostima koje neznatno nadilaze 50 g/t, gotovo istovjetna u svim klasama osim u klasi 1/0,5 mm, gdje ga nalazimo 31,5 g/t. Očito su najveće količine zlata ugrađene u EK ili konektore. Paladija nalazimo s udjelima od 9,27 g/t do 13,77 g/t s izuzetkom najkrupnije klase gdje ga ima svega 1,80 g/t. Prosječno, najmanji udio Pt je u klasi -0,1 mm i iznosi 281 mg/t, da bi udio Pt pao na 210 mg/t u klasi 0,5/0,1 mm, dok joj je udio u klasi -0,1 mm svega 37 mg/t.



Slika 60. Prosječni maseni udio plemenitih metala po klasama EK TP



Slika 61. Prosječni maseni udio plemenitih metala po klasama očišćenih baza TP

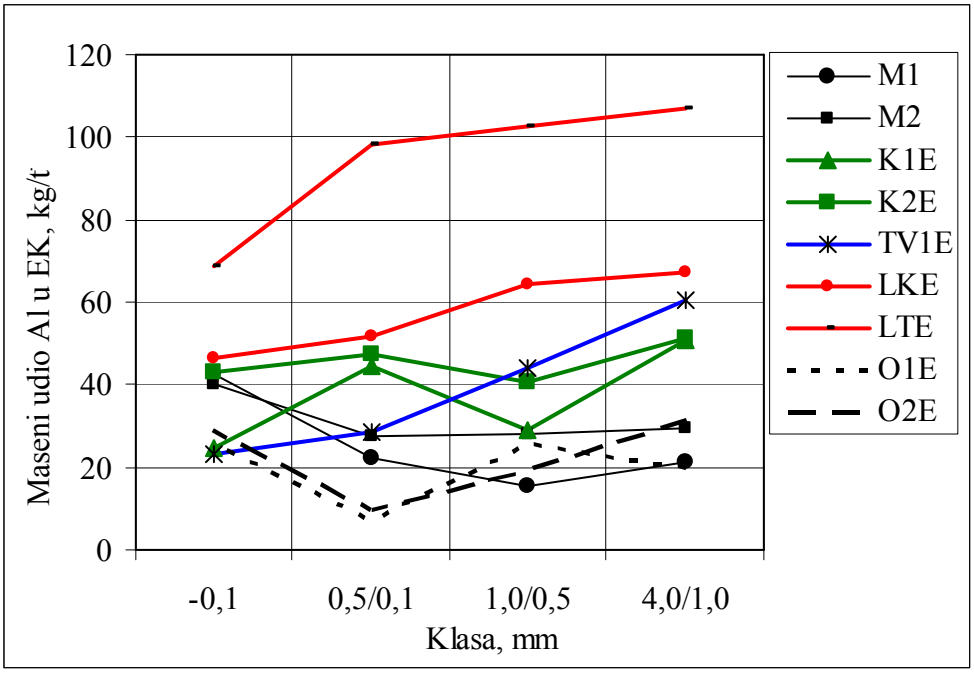
4.3.1.2 Rezultati ispitivanja disperzije metala po klasama pojedinih uzoraka

Podaci o masenim udjelima metala u pojedinim klasama usitnjenih EK TP i očišćenim TP bitni su sa stanovišta njihovog recikliranja. No, s obzirom na selekciju TP prema porijeklu, koja se već provodi, od izuzetne koristi za daljnji postupak mogu biti podaci o disperziji metala po klasama za TP, ovisno o njihovom porijeklu (slike 62 do 81).

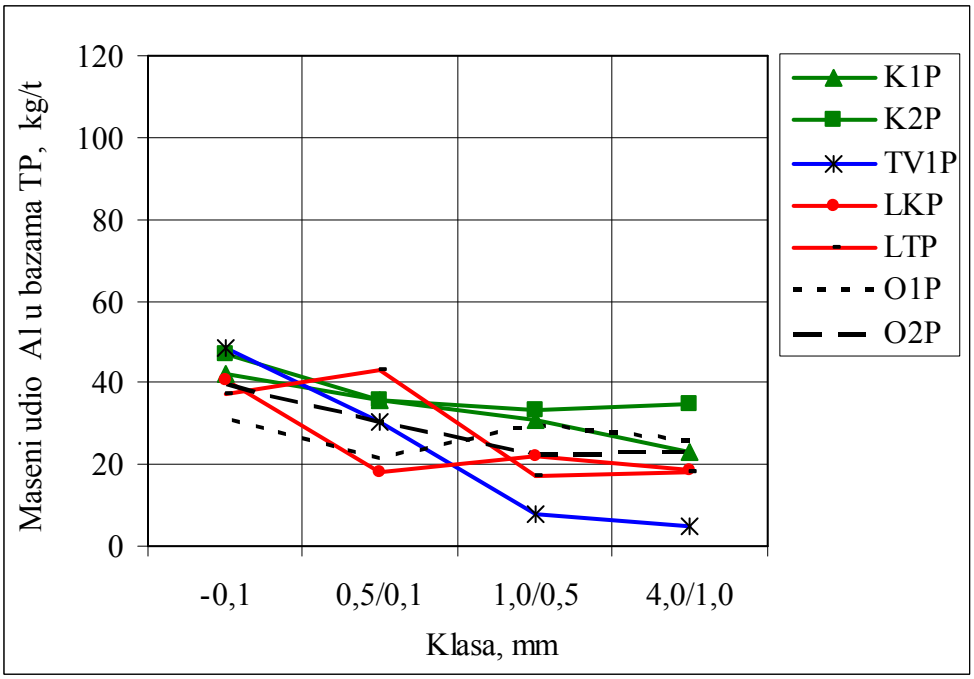
Iz predočenih podataka (slika 62) može se zaključiti da je veći udio Al u krupnijim klasama usitnjenih elektroničkih komponenti TP iz novih televizora. Vrlo vjerojatan uzrok toj pojavi je što se aluminij nalazi u krupnijim komponentama, a zbog plastičnosti metala sitnjenje je manje efikasno. Iz masenog udjela Al u ostalim uzorcima usitnjenih EK ne može se izvesti korelacija ovisnosti udjela o klasi uzorka.

Za razliku od prethodno navedenog, iz nagiba krivulja na slici 63 koja prikazuje udjele Al u pojedinim klasama usitnjenih očišćenih TP, vidljivo je da je veći udio Al u sitnijim klasama uzorka. Zakonitost generalno vrijedi za sve uzorke očišćenih TP. Na slici 64 prikazan je maseni udio bakra u pojedinim klasama usitnjenih EK TP. Bez izuzetka najveći udio Cu je u srednjim klasama uzorka, odnosno u klasi 1/0,5 mm i klasi 0,5/0,1 mm. U klasi +1,0 mm udio je manji nego u dvije srednje klase, s izuzetkom u uzorcima TV1E i O1E, ali veći nego u

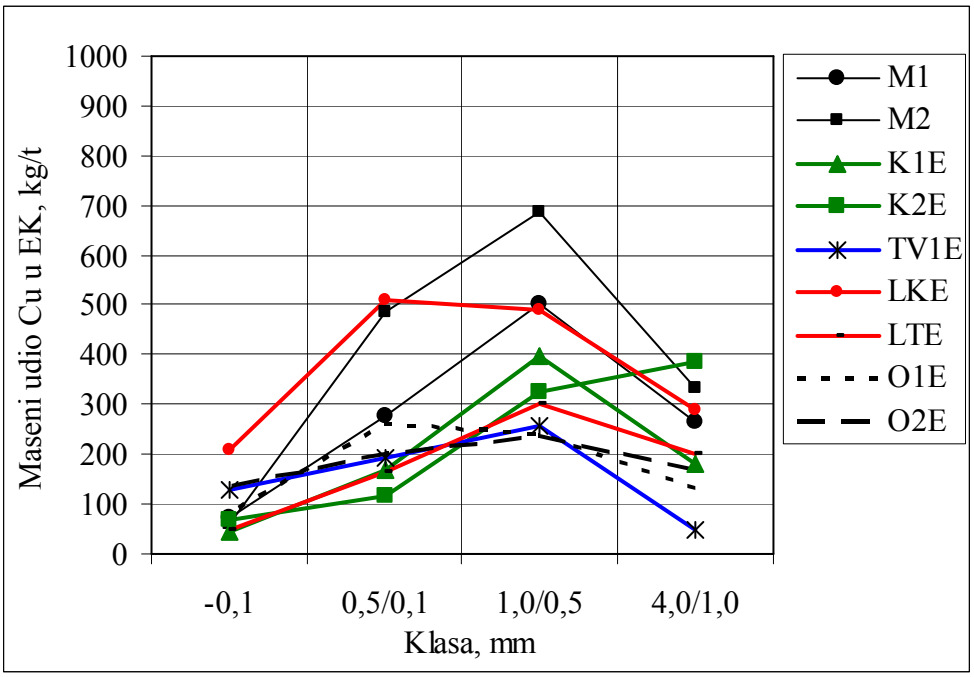
najsitnijoj klasi -1mm. U očišćenim i usitnjenim bazama TP (slika 65) uočljiva je zakonitost većeg udjela Cu u krupnijim klasama uzoraka. Iako je ukupno udio Cu manji u očišćenim TP, vidljivo je da je njegov udio u pojedinim klasama nekog uzorka reda veličine udjela u EK.



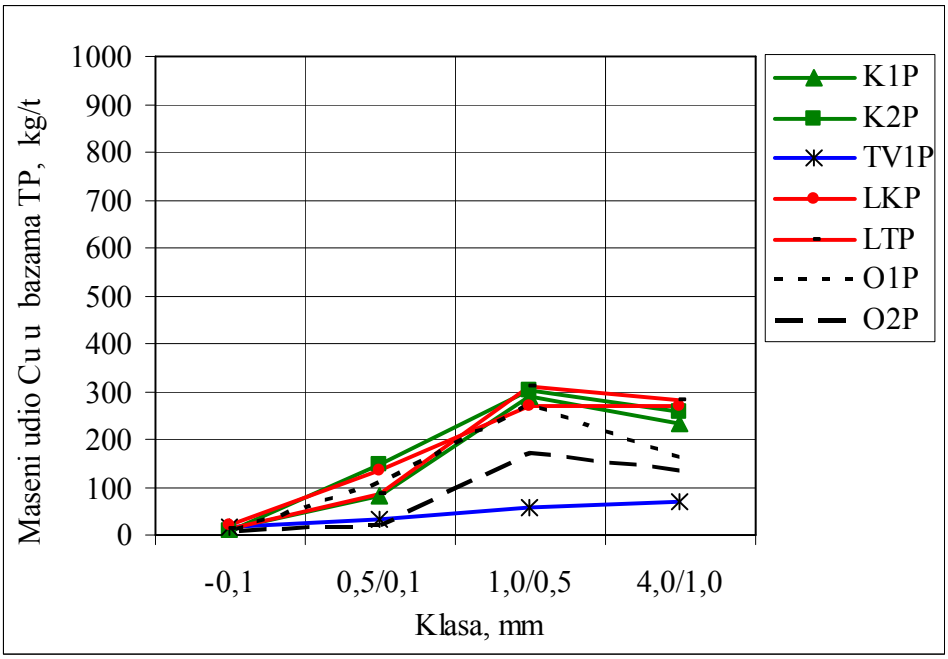
Slika 62. Maseni udio Al po klasama



Slika 63. Maseni udio Al po klasama očišćenih baza TP

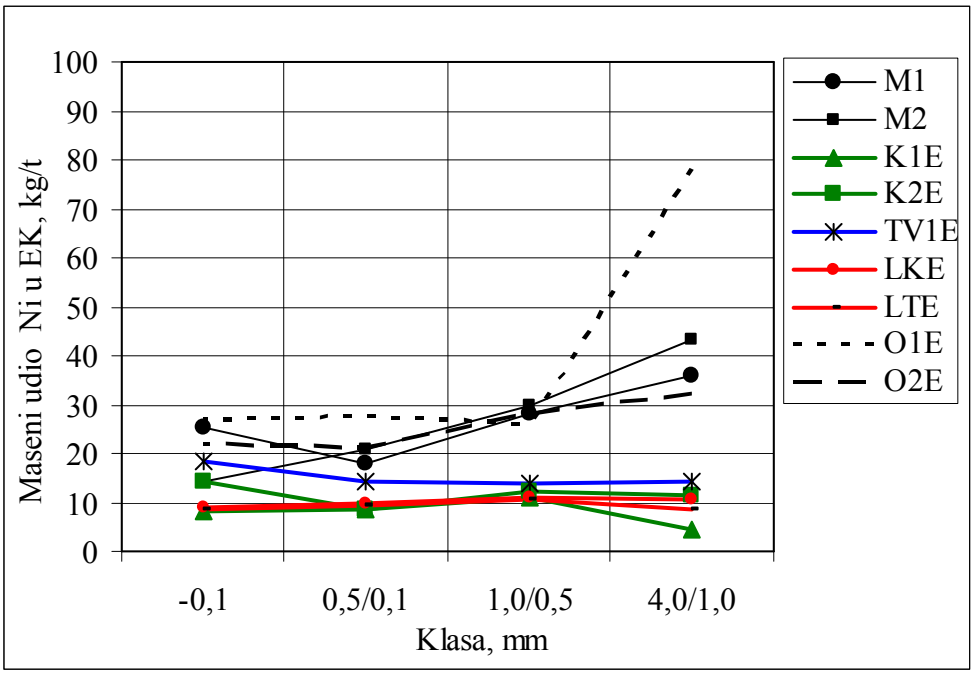


Slika 64. Maseni udio Cu po klasama EK

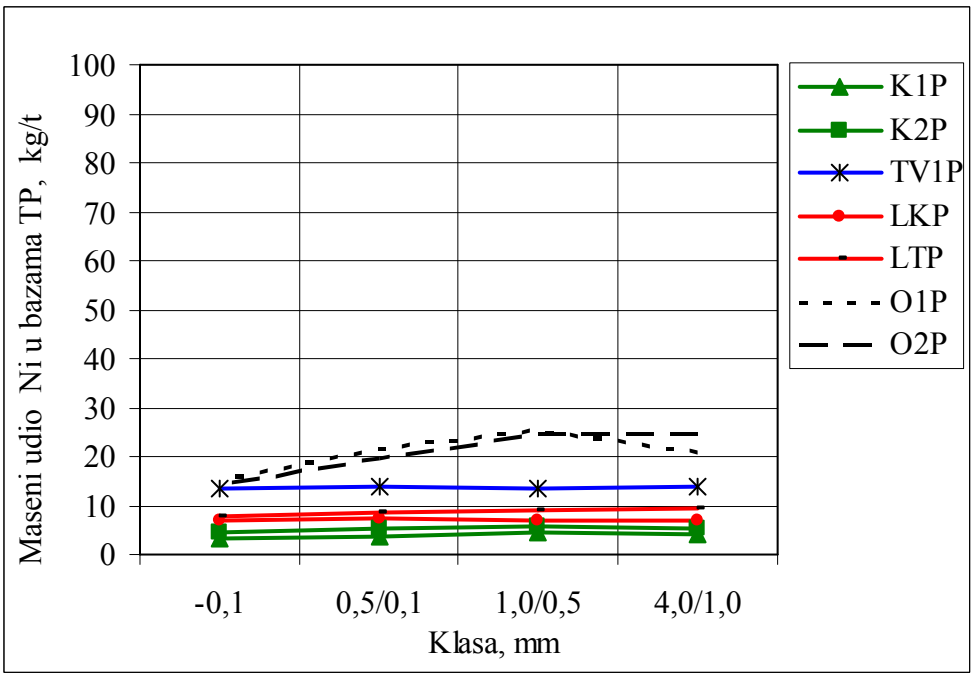


Slika 65. Maseni udio Cu po klasama očišćenih baza TP

Iz dijagrama na slici 66 uočavaju se male razlike u udjelu nikla ovisno o klasi usitnjene EK TP, osim u uzorku O1E. U spomenutom uzorku udio Ni odskače od ostalih vrijednosti samo u najkrupnijoj klasi. U očišćenim TP (slika 67) udio Ni ujednačen je u svim klasama pojedinih uzoraka.

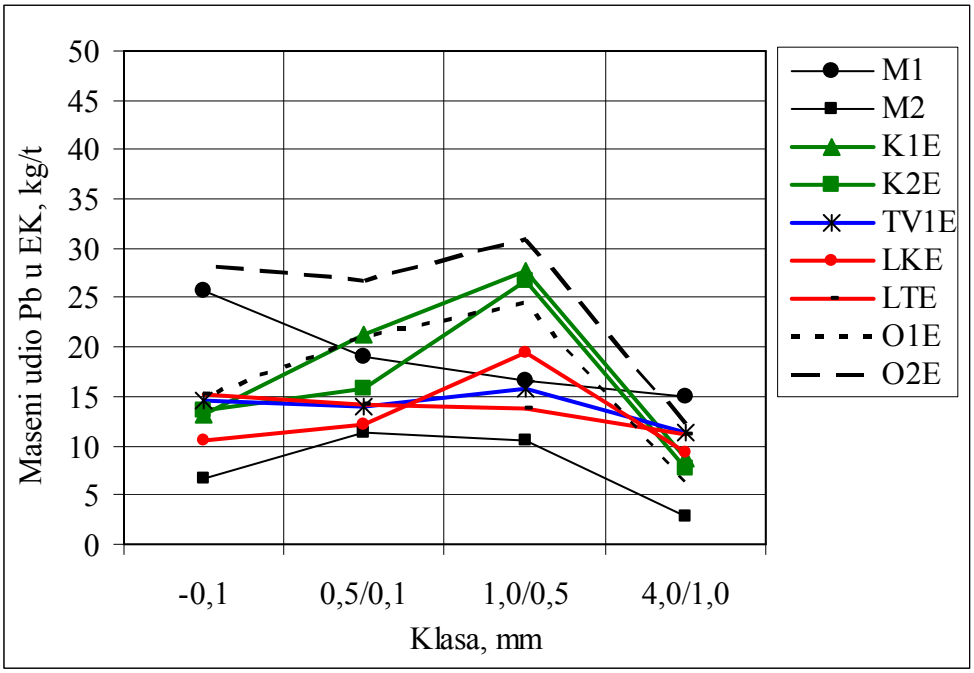


Slika 66. Maseni udio Ni po klasama EK

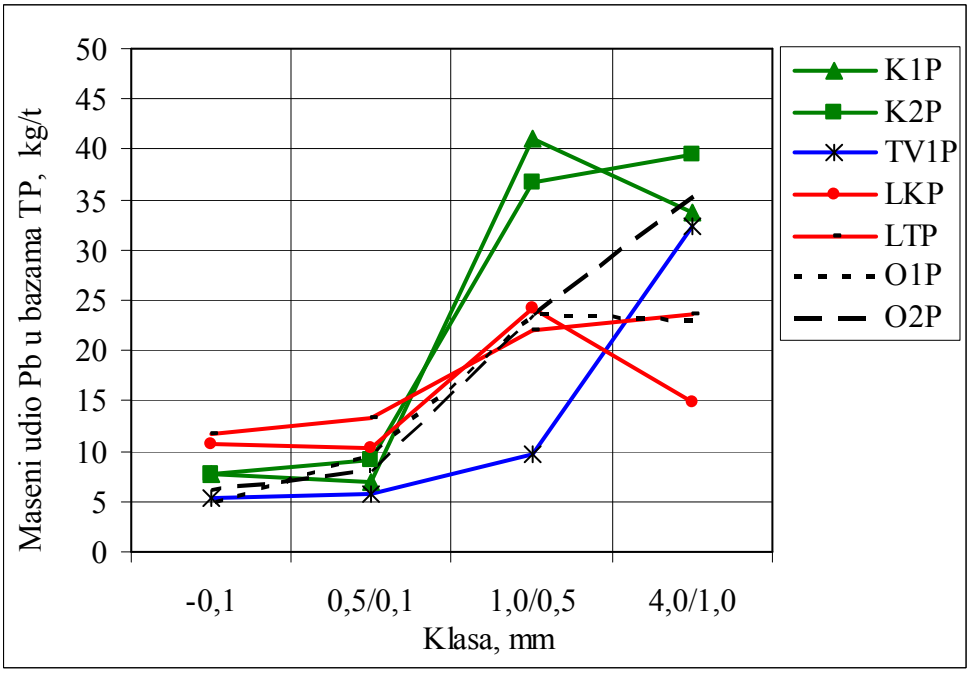


Slika 67. Maseni udio po klasama očišćenih baza TP

Razmatranjem masenog udjela Pb u pojedinim klasama usitnjenih TP (slika 68) uočava se njegovo pomanjkanje u najkrupnijoj klasi +1,0 mm.



Slika 68. Maseni udio Pb po klasama EK



Slika 69. Maseni udio Pb po klasama očišćenih baza TP

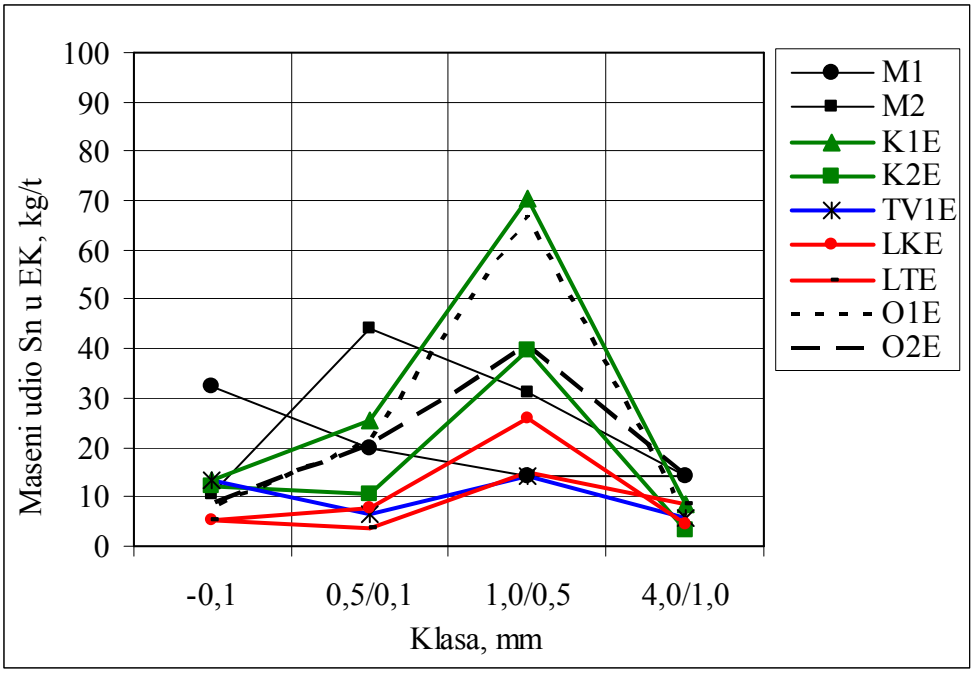
U preostalim uzorcima očišćenih i usitnjenih TP, za razliku od udjela u EK, zamjetan je ujednačeni i mali maseni udio olova u klasama manjim od 0,5 mm te znatno veći udio u krupnijim klasama (slika 69).

Maseni udio Sn u EK, sličan je kao i Cu uglavnom najveći u klasi 1/0,5 mm (slika 70) s izuzetkom uzoraka TP iz mobitela. Zamjetan je i najmanji maseni udio kositra u najkrupnijoj klasi. Oblici krivulja ukazuju na sličnost raspodjele po klasama s dijagramima za Pb, odnosno ujednačeno mali udio u klasama sitnijim od 0,5 mm i povećani maseni udio u krupnijim klasama. Navedena zakonitost posebno je naglašena kod TP iz računala i uzorka O1E.

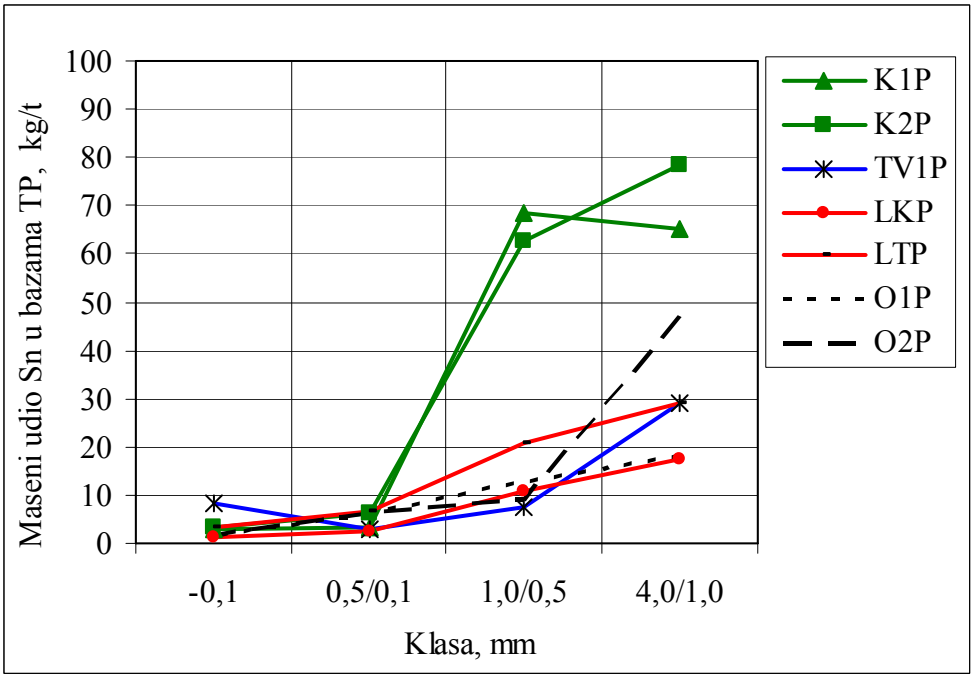
Ukoliko pogledamo raspodjelu udjela Sn po veličini zrna u očišćenim TP, jasno se uočava pravilo da se najveće količine nalaze u klasi iznad 1,0 mm. Odstupanje od navedene zakonitosti primjetno je jedino za uzorak TV1P (slika 71).

Za maseni udio cinka u pojedinim klasama usitnjenih EK TP generalno vrlo je teško uočiti neku zakonitost (slika 72). Uočava se jedino povećani maseni udio Zn u klasama 1/0,5 mm i +0,5 mm u uzorku K2E. Za ostale uzorke jedino bi se moglo zaključiti da je u klasi +1,0 mm najujednačeniji udio Zn.

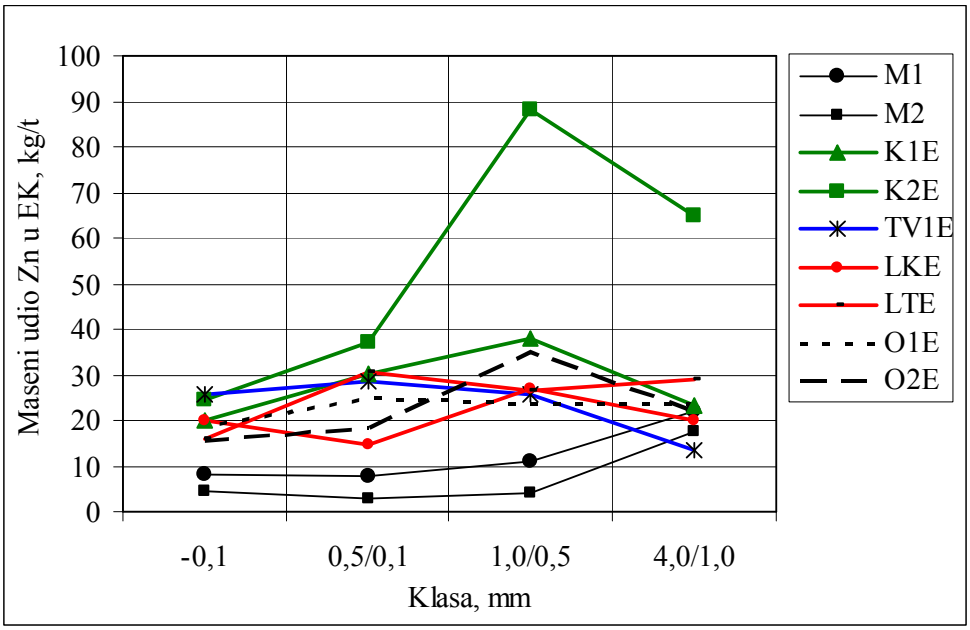
Kod očišćenih TP uz vrlo mali udio i razlike udjela po klasama, uočavamo da je u uzorku TV1P, K1P i LTP udio Zn veći u sitnijim klasama nego u krupnijim (slika 73). Suprotno, u uzorcima K2P, LKP, i O2P u krupnijim klasama je veći udio Zn. U uzorku O1P moglo bi se reći da je maseni udio Zn ujednačen u svim ispitivanim klasama.



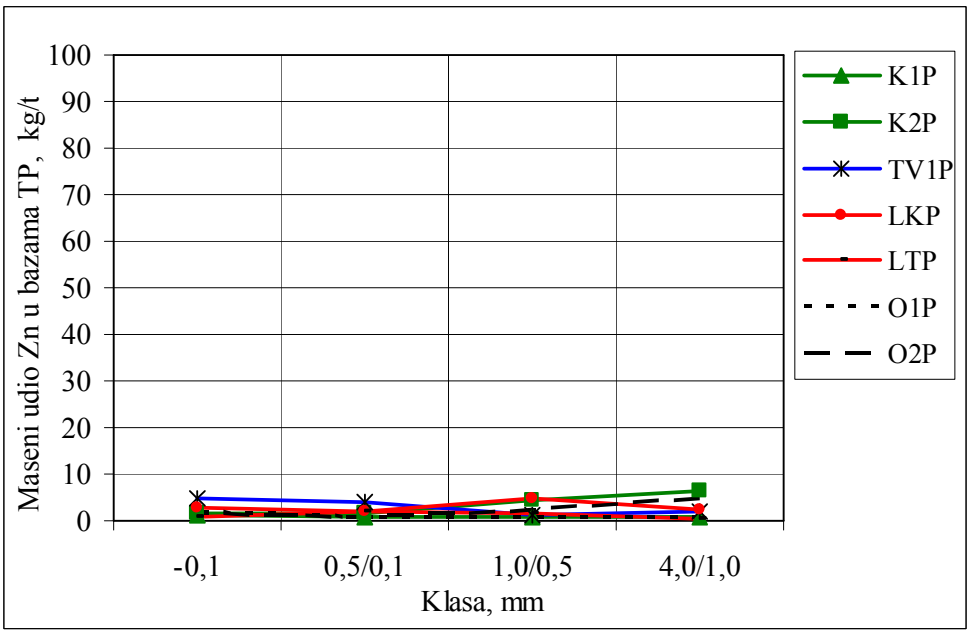
Slika 70. Maseni udio Sn po klasama EK



Slika 71. Maseni udio Sn po klasama očišćenih baza TP

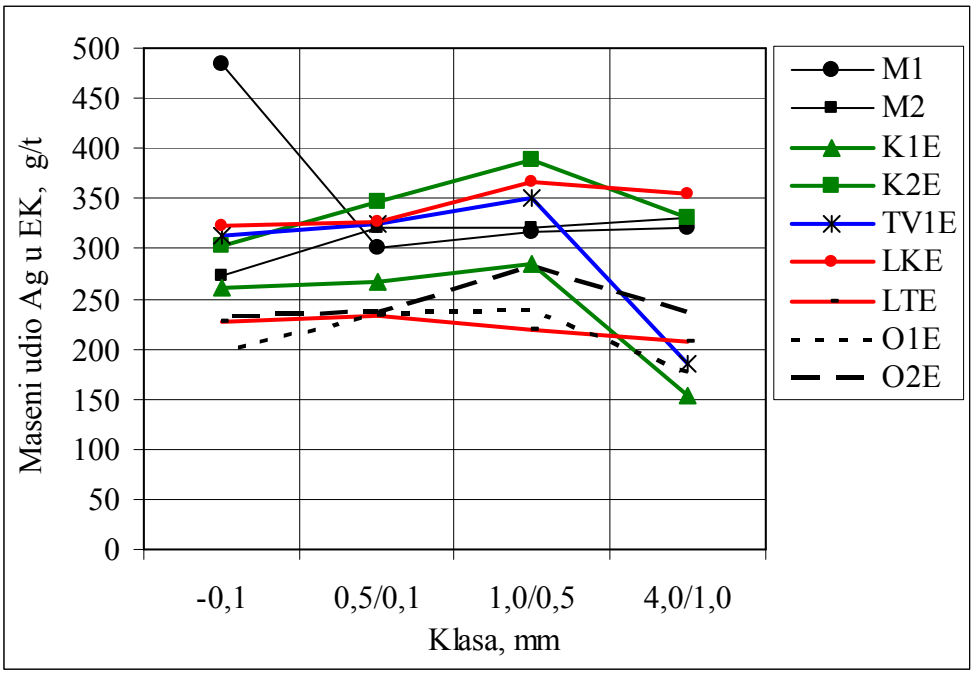


Slika 72. Maseni udio Zn po klasama EK

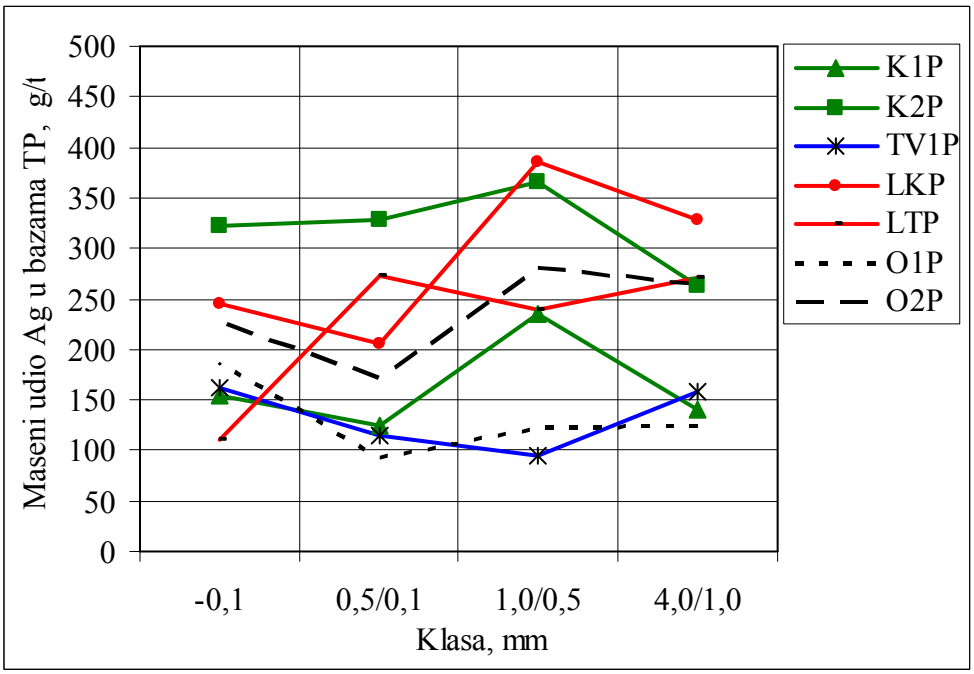


Slika 73. Maseni udio Zn po klasama očišćenih baza TP

Iz oblika krivulja na slici 74 može se zaključiti da je Ag blago koncentriran u klasi 1/0,5 mm, osim u uzorku M1. Očito je Ag kod proizvodnje starijih mobitela slabije vezan za ostale komponente. U očišćenim pločicama maseni udio Ag varira u pojedinim klasama i uzorcima, ali na način da je teško uočiti neku zakonitost (slika 75).



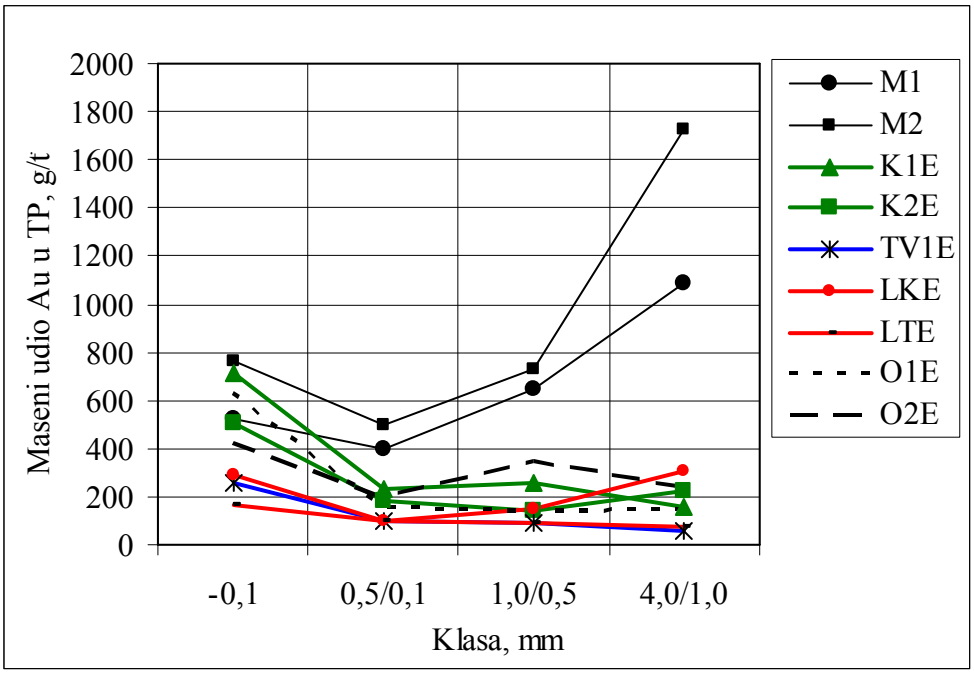
Slika 74. Maseni udio Ag po klasama EK



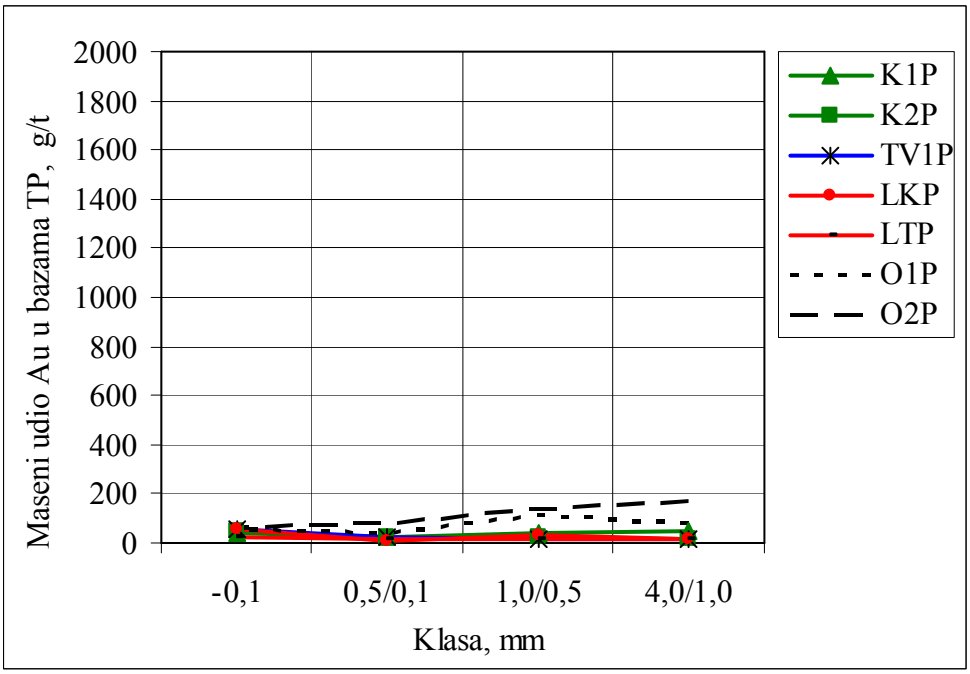
Slika 75. Maseni udio Ag po klasama očišćenih baza TP

Dijagramom na slici 76 prikazan je maseni udio Au u pojedinim klasama usitnjenih EK. U TP mobitela, Ag znatno je koncentriranije u krupnijim nego u sitnijim klasama.

Zakonitost raspodjele ne vrijedi za uzorak LKE. U svim ostalim uzorcima maseni udio Au je najveći u najsitnijoj klasi.

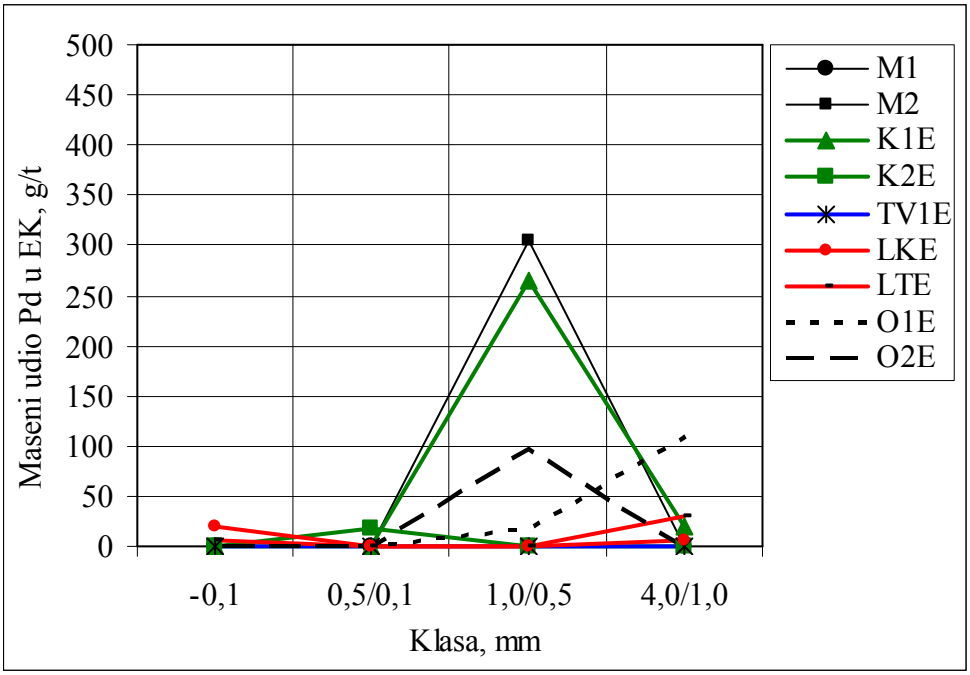


Slika 76. Maseni udio Au po klasama EK

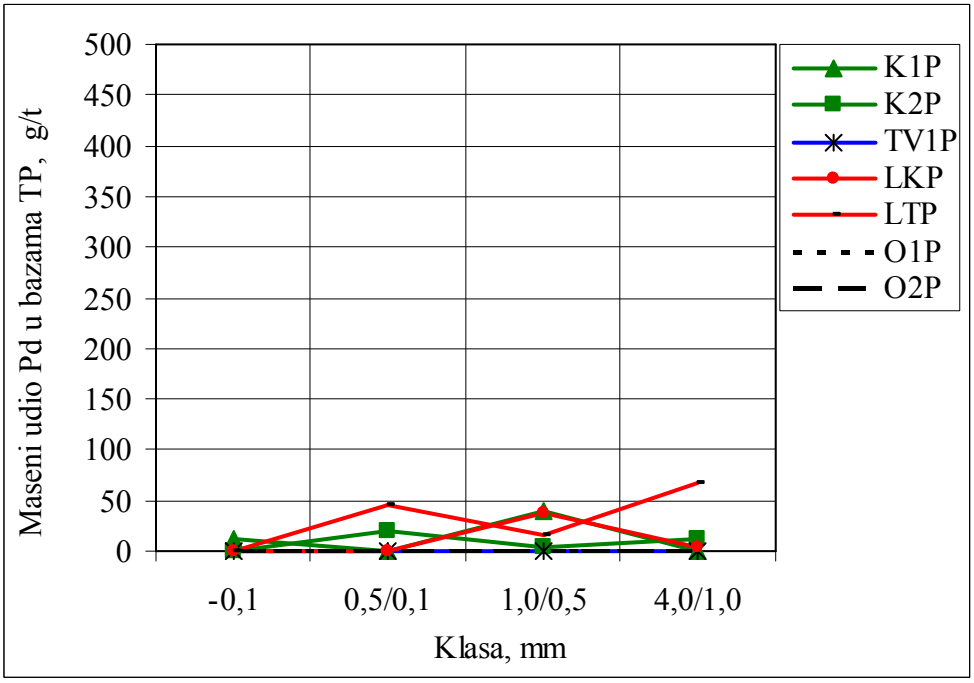


Slika 77. Maseni udio Au po klasama očišćenih baza TP

U očišćenim TP, uz znatno manji maseni udio Au, uočljiva je i ujednačenost masenog udjela, kako po klasama, tako i u po vrsti uređaja iz kojeg potječu (slika 77). Od navedenog može se uočiti nešto povećani maseni udio Au u uzorcima O1 i O2, i to u krupnijim klasama.

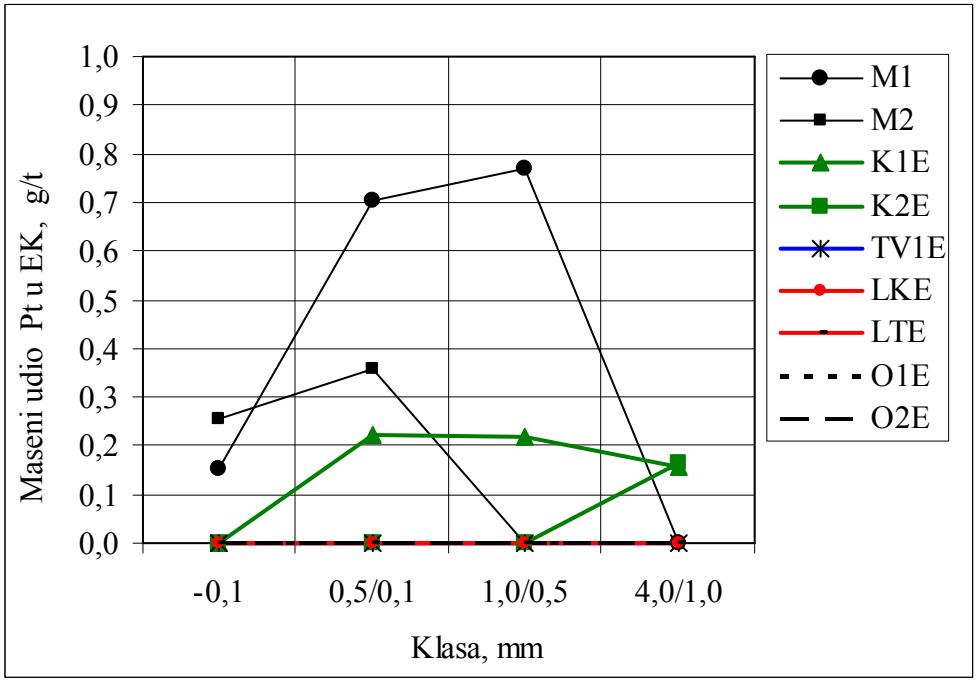


Slika 78. Maseni udio Pd po klasama EK

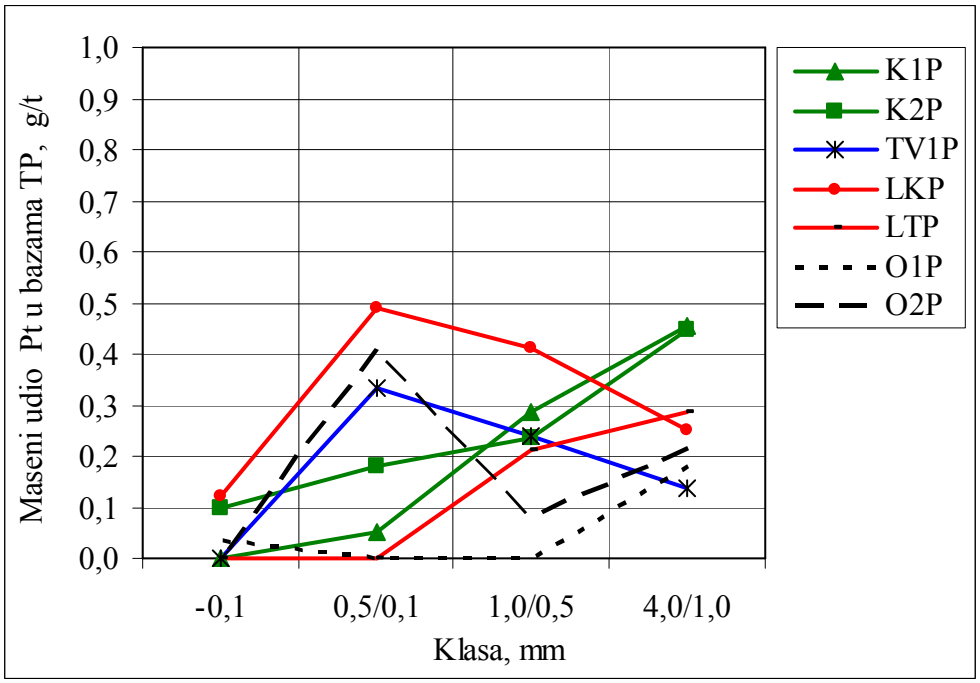


Slika 79. Maseni udio Pd po klasama očišćenih baza TP

Slika 78 ukazuje kako na povišeni maseni udio Pd u uzorcima M2, K1E i O2E, tako i na njegov maseni udio u klasi 1/0,5 mm. Paladija ima nešto više i u uzorku O1E, ali u klasi +1,0 mm.



Slika 80. Maseni udio Pt po klasama EK



Slika 81. Maseni udio Pt po klasama očišćenih baza TP

U očišćenim i usitnjenim TP udio Pd u pojedinim klasama uzoraka je znatno veći nego EK, s tim da nema jako izraženih odstupanja (slika 79). Maseni udio Pd samo u klasi +1,0 mm uzorka LTP prelazi 50 g/t. Udio Pd u uzorcima M1, TV1E, TV1P, O1P i O2P nije utvrđen s udjelima mjerljivim primijenjenom metodom.

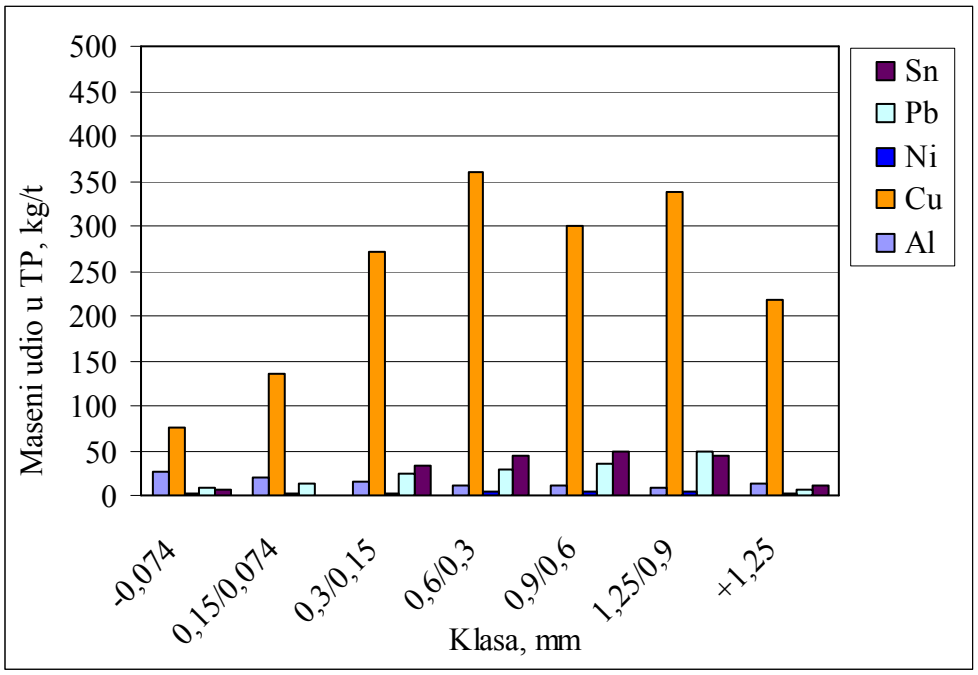
Maseni udio Pt relativno je mali te nije niti identificiran u svim uzorcima (slika 80). U uzorcima u kojima je ima dovoljno da bi joj se izmjerio udio, uočavaju se velike razlike u izmjerenim vrijednostima. Najviše je ima u uzorku M1 s tim da se sva nalazi u klasama -1,0 mm. U uzorku M2 koncentrirana je u sitnijim klasama, odnosno -0,5 mm. Suprotno, u uzorku K1E u klasi -0,1 mm uopće je nema da bi u ostalim klasama udio bio između 0,155 g/t i 0,223 g/t.

U očišćenim i usitnjenim uzorcima TP (slika 81) platina se našla u mnogo više uzoraka. Koncentrirana je u klasi 1,0/0,5 mm uz LKP, O2P i TV1P te u klasi +1,0 mm u uzorcima K1P, K2P, LTP i O1P. No u bazama TP udio joj ne prelazi 0,5 g/t.

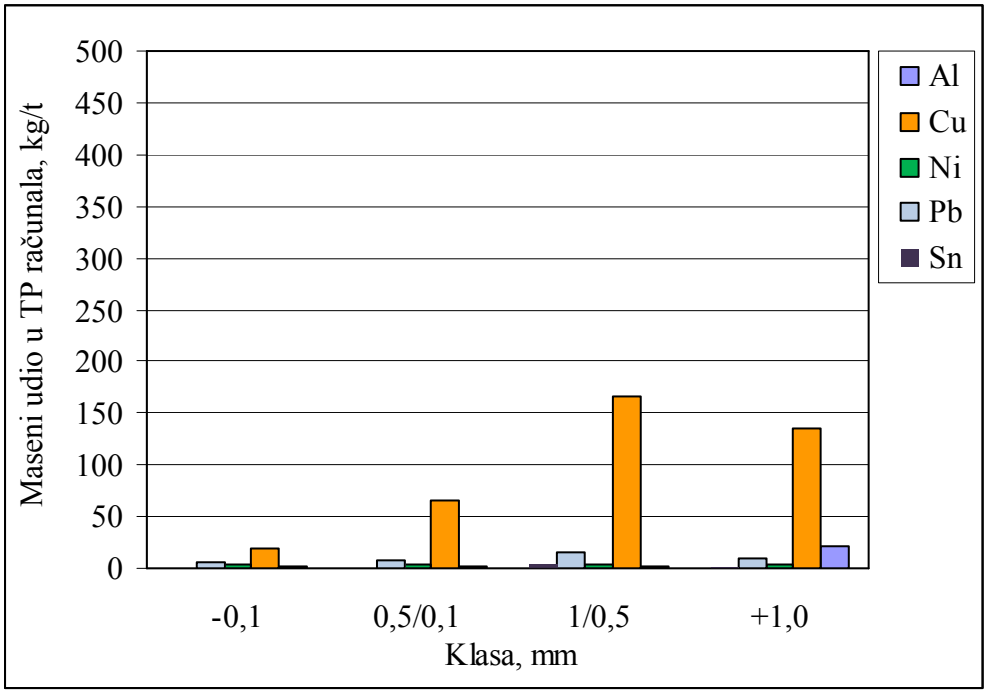
Rezultate dobivene u okviru ovog istraživanja u kojima je prikazan raspored udjela pojedinih metala u pojedinim klasama usitnjenih TP vrlo je teško usporediti s rezultatima objavljenim u literaturi budući da u objavljenim radovima ima vrlo malo odgovarajućih podataka. Najvjerojatniji uzrok ovoj pojavi je što podaci predstavljaju poslovnu tajnu tvrtki koje su došle do njih.

Detaljnije ispitivanje masenog udjela više elemenata u pojedinim klasama usitnjenih TP proveli su jedino (Chao et al., 2011). Usporedbom njihovih rezultata s u ovom radu izmjerenim udjelima (slike 82 i 84) moguće je komparirati raspodjelu udjela pojedinih elemenata tek u samljevenim kompjuterskim TP. Apsolutni iznosi se teško mogu usporediti zbog ispitivanja uzoraka različitih klasa, korištenja različitih mlinova i ukupno većih količina obojenih metala koje navode, ali se može usporediti raspodjela udjela metala. U okviru ovog istraživanja utvrđeno je da je Al koncentriran u najkrupnijoj klasi za razliku od uspoređivanih podataka (slike 83 i 85). Bakra u uspoređivanim ispitivanjima ima najmanje u najsitnijoj klasi, a u ostalim klasama varira s maksimumom u klasi 0,6/0,3 mm odnosno 1,0/0,5 mm. Za Ni, Pb i Sn moglo bi se reći da se najvećim dijelom nalaze u srednjim ispitivanim klasama.

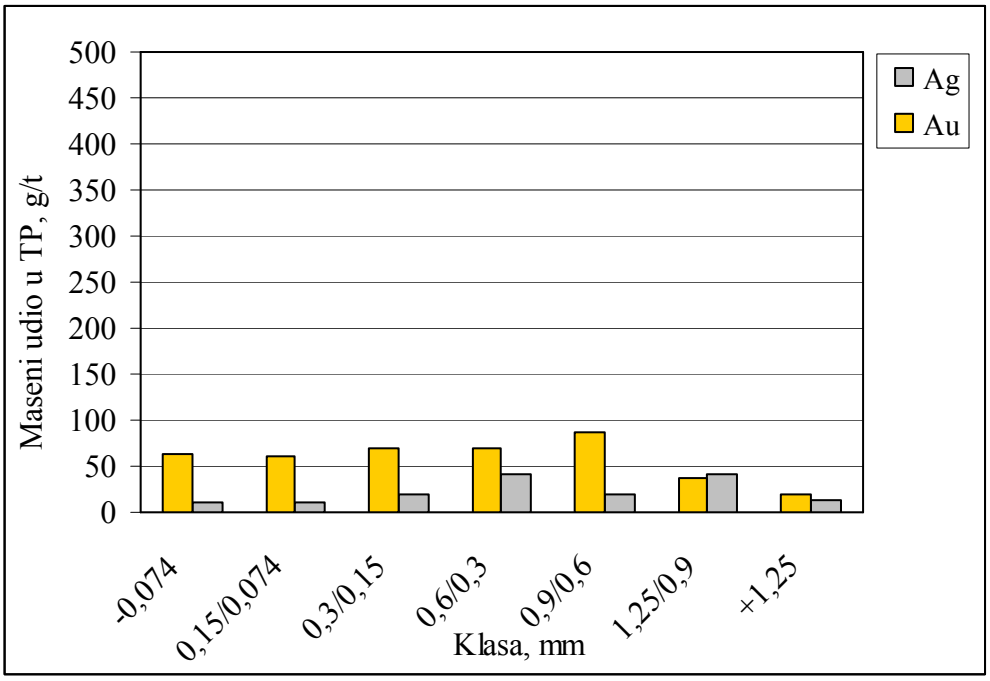
Plemeniti metali, odnosno Ag utvrđeni su u svim promatranim klasama, dok je Au u pravilu koncentriran u sitnijoj klasi.



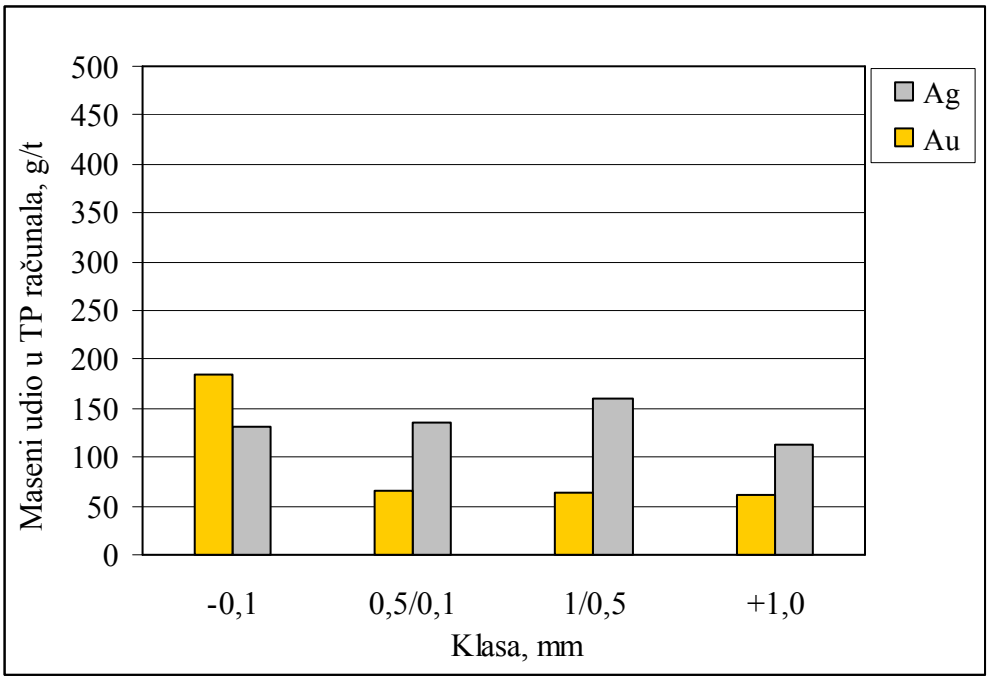
Slika 82. Maseni udio obojenih metala u pojedinim klasama kompjuterskih TP (Chao et al., 2011)



Slika 83. Maseni udio obojenih metala u pojedinim klasama kompletnih TP računala prema vlastitim mjerenjima (aritmetička sredina izmjerenih udjela u uzorcima K1 i K2)



Slika 84. Maseni udio plemenitih metala u pojedinim klasama TP računala (Chao et al., 2011)

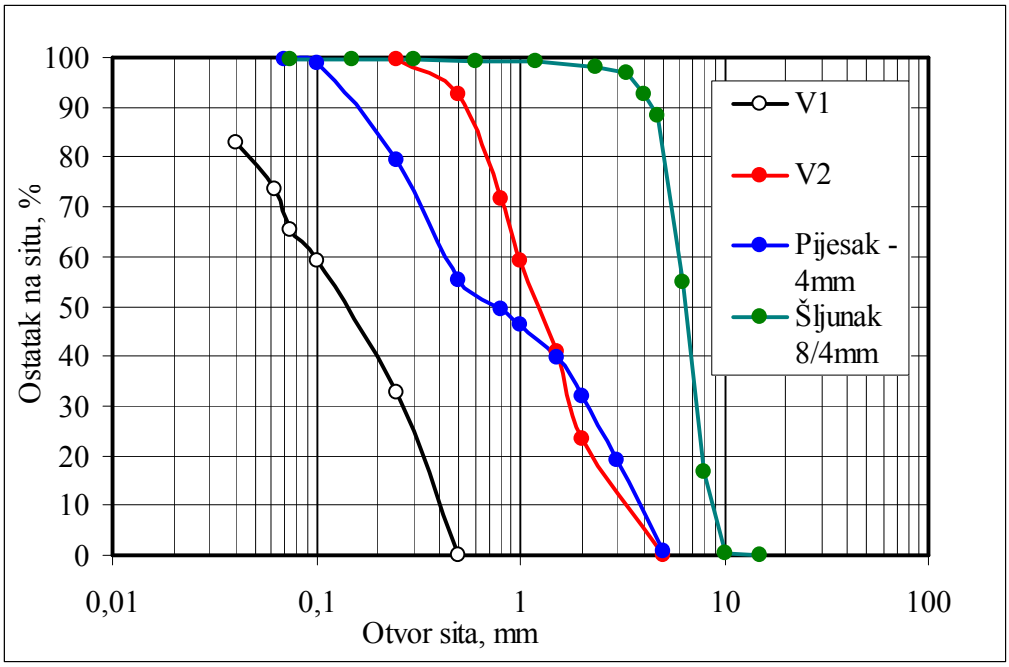


Slika 85. Raspored udjela plemenitih metala u pojedinim klasama kompletnih TP računala prema vlastitim mjerenjima (aritmetička sredina izmjerenih udjela u uzorcima K1 i K2)

4.4 Rezultati ispitivanja mogućnosti ugradnje NMF TP u beton

4.4.1 Rezultati ispitivanja materijala korištenih u izradi betonskih probnih tijela

Iz rezultata granulometrijskih analiza mineralnih agregata i uzoraka NMF korištenih u izradi probnih tijela, vidljivo je da pijesak klase -4 mm ima 19,18 % nadzrna (zrna promjera većeg od deklarirane gornje granice klase) klase 5/4 mm (slika 86). Klasa 8/4 mm ima 16,68 % nadzrna (zrna krupnijih od deklarirane gornje granice klase) uglavnom veličine 10/8 mm i 3,14 % podzrna (zrna promjera manjeg od deklarirane gornje granice klase). Udio nadzrna i podzrna u industrijskim agregatima je uobičajen i agregat zadovoljava uvjete za proizvodnju betona. Ispitivanja granulometrijskog sastava uzoraka NMF ukazuje na bitnu razliku u veličini zrna u uzorcima V1 i V2. Razlike su posljedica tehnološkog procesa obrade TP. Uzorak V2 ima mali udio sitnijih klasa jer su izdvojene otprašivanjem za vrijeme mljevenja i nalaze se u uzorku V1.



Slika 86. Dijagrami granulometrijskog sastava punila

U tablici 19 navedeni su i rezultati određivanja gubitka žarenjem i udjela topljivog u zlatotopci, kao i literaturni podaci (Zheng et al., 2009; Li et al., 2010). Analizama su i (Hino et al., 2009) došli do zaključka da je udio stakla i sitnijim klasama veći od udjela u krupnijim.

Promatranjem usitnjenih čestica baze TP pod povećanjem (Quan et al., 2012) ustanovili su da se zrna veća od 0,84 mm sastoje od sraslaca vitroplasta i bakra, zrna veličine 0,84/0,59 mm uglavnom od vitroplasta, dok se razdvajanje smole od stakla postiže usitnjavanjem na zrna manja od 0,45 mm.

Iz vrijednosti navedenih u tablici 19 uočava se bliskost podatka o udjelu stakla u vitroplastu za klasu 0,71/0,177 mm koje navode (Zheng et al., 2009) s udjelom stakla u uzorku V1. Rezultati se ne podudaraju u potpunosti zbog razlike u postupku obrade TP i načina uzorkovanja. Uočava se da sitnija NMF, uzorak V1, sadrži veći udio metala od 23,99 % i stakla 46,02 %, a manji plastičnih masa 29,99 %. Krupnija frakcija (uzorak V2) sadrži čak 82,71 % plastike, ali svega 11,54 % stakla i 5,75 % metala.

Tablica 19. Gubitak mase žarenjem i otapanjem u zlatotopci

Uzorak	g.ž., %	Udio metala, %	Udio stakla, %
V1	29,99	23,99	46,02
V2	82,71	5,75	11,54
Li et al.,**	29,92	70,08	
0,71/0,177 mm*	53,52	-	46,00
0,177/0,105 mm*	43,45	-	55,50
--0,107 mm*	26,86	-	71,50

* (Zheng et al., 2009) ; ** (Li et al., 2010)

Rezultati ispitivanja žarenjem uzoraka mogu se objasniti različitim ponašanjem sastojaka kompozita u procesu drobljenja (Guo et al., 2009; Oliveira, et al., 2010). Mikroskopskim promatranjem sitnijih klasa NMF nakon usitnjavanja autori su utvrdili da se NMF klase +0,09 mm sastoji uglavnom od pločastih sraslaca smole i staklenih vlakana, klasa 0,09/0,07 mm od zasebnih pločica smole i snopova površinski čistih staklenih vlakana, dok se klasa -0,07 mm sastoji uglavnom od snopova stopljenih vlakana. S obzirom na različita mehanička svojstva sastojaka NMF, ova pojava pokazala se kao vrlo bitnom u iskorištavanju NMF (Guo et al., 2008). Sitnjenjem na klasu -0,15 mm u potpunosti se razdvajaju staklena vlakna od smole. Ove činjenice objašnjavaju razlike u gubitku mase žarenjem uzoraka V1 i V2.

Rezultati ispitivanja nasipnih gustoća sastojaka betona korištenih u pokusu prikazani su u tablici 20. Nasipna gustoća pijeska klase -4 mm veća je u odnosu na nasipnu gustoću šljunka klase 8/4 mm. S obzirom da su gustoće minerala u obje klase približno jednake (približno 2,600 t/m^3), proizlazi da krupniji pijesak ima veći koeficijent pora (omjer $V_p/V_č$) e = 55,22 %, dok je koeficijent pora sitnijeg pijeska e = 40,02 %, pri čemu su V_p-volumen pora, a $V_č$-volumen čestica. Veći koeficijent pora šljunka 8/4 mm uobičajen je zbog uskih granica klase. Nasipne gustoće NMF znatno su manje zbog manje gustoće smola (reda veličine 1100 do 1300 kg/m^3). Uz navedeno primjetno je da krupnija NMF ima znatno manju nasipnu gustoću (600 kg/m^3) od sitnije (1119 kg/m^3).

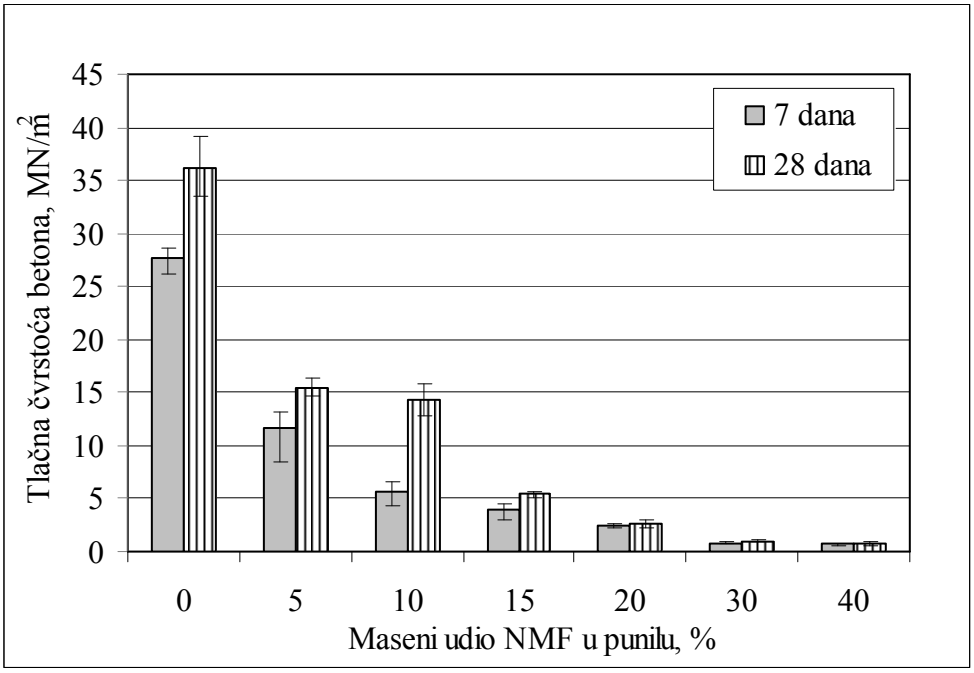
Tablica 20 . Rezultati određivanja nasipnih gustoća sastojaka betona.

Uzorak	V2	V1	Pijesak -4 mm	Šljunak 8/4 mm	Cement
Gustoća, kg/m^3	600,0	1119,0	1857,0	1675,0	1200,0

4.4.2 Rezultati ispitivanja utjecaja udjela NMF na tlačne čvrstoća betona

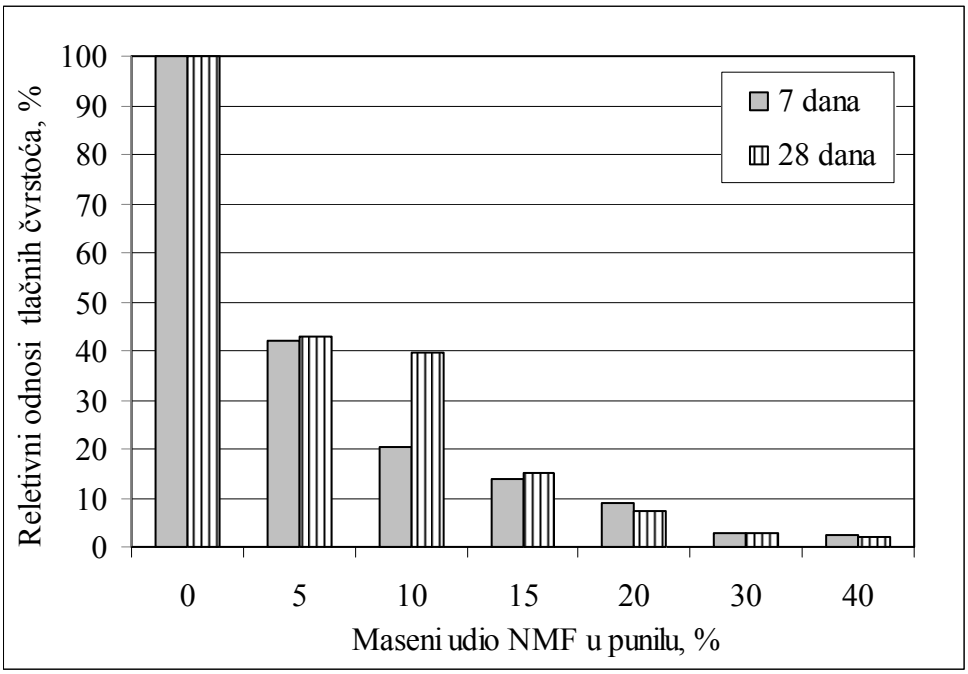
Rezultati određivanja tlačne čvrstoće betona s različitim masenim udjelima otpadne NMF prikazani su dijagramom (slika 87). Na slici su prikazane tlačne čvrstoće kocki f_c, brida 100 mm, ispitivane nakon 7, odnosno 28 dana kao i rasponi izmjerenih podataka. Također je vidljivo, bez obzira na starost betona, da s povećanjem masenog udjela NMF u punilu čvrstoća betona opada. Najveću čvrstoću ima uzorak bez dodatka NMF 36,12 MN/m^2. U skladu s podacima prikazanim u tablici 11, uzimajući u obzir dimenzije kocki, beton se svrstava u klasu 30/37 normalnog i teškog betona. Čvrstoća uzorka s 10 % NMF u punilu iznosi svega 14,30 MN/m^2 i na osnovu čvrstoće zadovoljava kriterij klase betona 12/15. Daljnjim povećanjem udjela NMF čvrstoća sporije opada i vrlo je mala te se zbog toga postavlja pitanje opravdanosti ispitivanja čvrstoće supstituiranjem punila s više od 20 % NMF. Ujedno dodavanjem više od 10 % NMF u punilo, čvrstoća betona opada te je u skladu s podacima navedenim u tablici 11 takav beton neupotrebljiv kao normalni i teški beton. Pravilnost povećanja čvrstoće s vremenom je jače izražena za uzorke s manje od 15 % NMF u

punilu. Porast čvrstoće betona u uzorcima s 20 % i više NMF u punilu bitno opada. To ukazuje da NMF usporava stvrdnjavanje betona nakon 7 dana.



Slika 87. Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće kocki f_c

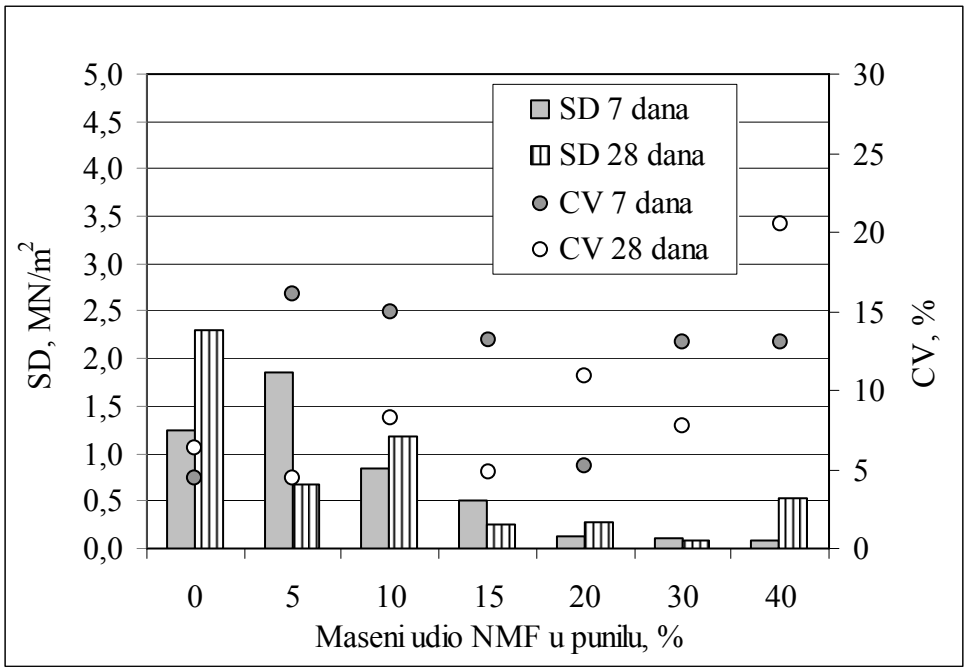
Na slici 88 prikazano je relativno smanjenje tlačne čvrstoće betonskih kocki s otpadnom NMF u punilu u odnosu na tlačnu čvrstoću betonskih kocki bez NMF. Iz omjera ovih veličina vidi se da već s 5 % NMF u punilu tlačna čvrstoća 7 dana starih probnih tijela pada na svega 41,90 % tlačne čvrstoće kocki referentnog uzorka odnosno bez NMF u punilu. S povećanjem udjela NMF na 10 %, čvrstoća iznosi 20,56 %, da bi s 20 % NMF čvrstoća iznosila svega 7,19 %. Tlačne čvrstoće probnih tijela s 30 %, odnosno 40 % NMF u punilu iznose svega 2,91 %, odnosno 2,41 % referentne čvrstoće. Ako razmotrimo odnose čvrstoća probnih tijela nakon 28 dana, uočava se da čvrstoća opada s povećanjem udjela NMF. Zapaža se anomalija tlačne čvrstoće kocki s 10 % NMF koja, za razliku od čvrstoće ispitane nakon 7 dana, bilježi opadanje čvrstoće vrlo blisko opadanju čvrstoće betonskih kocki s 5 % NMF.



Slika 88. Tlačne čvrstoće betonskih kocki s NMF u odnosu na referentni uzorak

Rezultati statističke obrade podataka tlačne čvrstoće, odnosno vrijednosti standardne devijacije (SD) i koeficijenta varijacije (CV) prikazani su grafički (slika 89). U pravilu su SD veće što je veći ukupno izmjereni iznos tlačne čvrstoće. Od pravila odskače SD izmjerenih čvrstoća betonskih kocki bez NMF i to 7 dana starih uzoraka. Najmanje SD izmjerenih vrijednosti tlačne čvrstoće kocki nakon 28 dana stvrdnjavanja su one s 40 % NMF u punilu, gdje SD iznosi 0,53 MN/m^3.

Standardne devijacije označavaju apsolutna odstupanja izmjerenih vrijednosti, ali zbog preglednosti, dijagramom su prikazani i relativni odnos odstupanja od izmjerenih vrijednosti, odnosno koeficijent varijacije (CV). Za uzorke starosti 28 dana, generalno vidljivo je da relativno odstupanje izmjerenih vrijednosti raste s povećanjem udjela NMF, odnosno sa smanjenjem čvrstoće probnih tijela. Iznosi između 4,41 % za probna tijela s 5 % NMF u punilu i 20,46 % za probna tijela s 40 % NMF. Posljednji navedeni rezultat je ekstrem koji gotovo dvostruko nadilazi vrijednost sljedećeg manjeg odstupanja. Veličina relativnog odstupanja 7 dana starih uzoraka nema prethodno uočenu pravilnost, ali nema niti tako izraženih ekstrema. Koeficijenti varijacije iznose između 4,47 % za uzorak bez NMF i 16,02 % za uzorak s 5 % NMF u punilu. Statistički pokazatelji ukazuju na dostatnu preciznost podataka kako bi se jasno istakle zakonitosti postavljenog ispitivanja.



Slika 89. Rezultati statističke obrade podataka tlačne čvrstoće kocki

Ugradnja različitih plastičnih masa u beton bila je predmet istraživanja više autora. Ispitivanja su bila potaknuta idejom zbrinjavanja velikih količina otpadne plastike ugradnjom u beton (Batayneh et al., 2007; Niu i Li, 2007; Panyakapo i Panyakapo, 2008; Siddique et al., 2008; Kou et al., 2012; Rahman et al., 2012; Saikia i De Brito, 2012; Wang et al., 2012; Gavela et al., 2014). U eksperimentima su korištene različite vrste otpadnih plastičnih masa, a uspješnost postupka određena ispitivanjima osnovnih svojstava svježeg i stvrdnutog betona. Beton je uglavnom ocjenjivan na osnovu tlačne i vlačne čvrstoće te je vidljiv široki raspon rezultata. Rezultate je vrlo teško uspoređivati zbog neuniformiranosti istraživanja u pogledu korištene NMF i punila (vrste, granulometrijskog, kemijskog i mineraloškog sastava) te primijenjenih receptura kao i načina prikazivanja rezultata. Zajedničko svima je ispitivanje tlačne čvrstoće nakon 28 dana te provedba ispitivanja na laboratorijskoj razini. Rezultati pokazuju da se, bez obzira na vrstu plastike koja se ugrađuje, čvrstoća betona smanjuje s povećanjem udjela plastičnih masa. Dodavanjem plastike više se utječe na tlačnu, a manje na vlačnu čvrstoću i neka druga mehanička svojstva. Uglavnom se navode tlačne čvrstoće betona s dodacima plastike u rasponu od 5 do 37 MN/m^2 . Izmjerene vrijednosti čvrstoća ukazuju da se dodavanjem plastike može proizvesti beton koji zadovoljava kriterije laganih betona, a rjeđe i konstrukcijskih betona. Utjecaj plastike na svježi beton može biti i pozitivan, a ovisi o vrsti i granulometrijskom sastavu dodane plastike.

Pregled utjecaja raznih vrsta plastičnih masa na svojstva betona proveli su (Siddique et al., 2008). Ispitivali su utjecaj različitih udjela polietilen tereftalata (PET), polietilena visoke gustoće (HDPE), polietilena niske gustoće (LDPE), polipropilena (PP) i polistirena (PS) na svojstva svježeg i očvrsnulog betona. Pokazalo se da s povećanjem masenog udjela plastičnih komponenti opadaju gustoća betona, tlačna i vlačna čvrstoća, vodopropusnost, otpornost na habanje, dok rastu plastičnost, brzina očvrsnjavanja te kemijska i temperaturna otpornost. Zaključuju da se otpadne plastične mase mogu uspješno ugrađivati u betone ali znatno utječu na njegova svojstva.

Utjecaj udjela termostabilnih smola na čvrstoće betona te gustoću lakih betona u svom radu opisali su (Panyakapo i Panyakapo, 2008). Ispitivanja su proveli laboratorijskim pokusima na probnim tijelima dimenzija 50 x 50 x 50 mm uz različite omjere cementa, vode, termostabilnih smola *(melamina)*, letećeg pepela i aluminijskog praha. Utvrdili su da su čvrstoća i gustoća obrnuto proporcionalni s povećanju udjela smola. U pokusima je korišten vodocementni faktor između 0,7 i 0,8, a odnos cementa i plastike od 1 : 1 do 1 : 4. Za navedene omjere postignuta je čvrstoća od 0,05 MN/m^2 do 3,31 MN/m^2, odnosno gustoća od 765 kg/m^3 do 1826 kg/m^3.

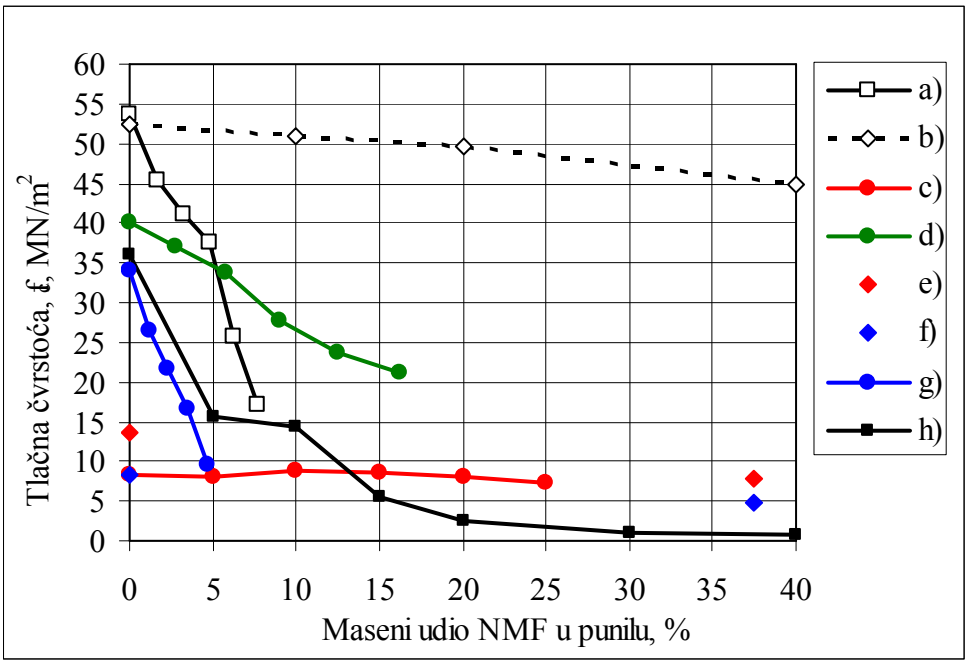
Mogućnošću korištenja plastike iz kompletnih računala u proizvodnji betona bavili su se (Kumar i Baskar, 2014). Svježem betonu određivali su ugradivost i gustoću, a očvrsnulom tlačnu i vlačne čvrstoću. U betonskoj smjesi plastkom su supstituirali dio mineralnog punila i ispitivali tlačne čvrstoće betonskih kocki brida 150 mm. Zaključili su da tlačna čvrstoća s povećanjem udjela plastike opada s 40,1 MN/m^2 za referentni uzorak bez plastike, na 21,2 MN/m^2 s udjelom plastike u punilu od 16,18%. (slika 90). Autori konstatiraju, kao i (Wang et al., 2012; Kumar i Baskar, 2014), da na ovu temu ima vrlo malo objavljenih radova.

Mineralno punilo supstituirali su usitnjenim TP klase 0,3/0,08 mm u omjerima od 0 %, 10 %, 20 % i 40 % (Ban et al., 2005) . Tlačne čvrstoće određene na probnim tijelima promjera 100 mm i visine 100 mm opadale su s povećanjem udjela NMF s 52,5 MN/m^2 na 45,0 MN/m^2 (slika 90). U pokusima je korišten veliki omjer cementa i punila od 2 : 1, što je rezultiralo mnogo većim čvrstoćama betona u odnosu na ostale dostupne rezultate. Navedeni omjer znatno odstupa od omjera koji su koristili ostali autori i od omjera koji se koriste u izradi komercijalnih betona.

Izrezane komade vitroplasta TP u betonska probna tijela ugrađivali su (Niu i Li, 2007). Udio vitroplasta u punilu iznosio je 37,5 %, uz omjer cementa i punila od 1 : 4. Osnovni cilj ispitivanja bio je ispitati mogućnost vezanja štetnih tvari sadržanih NMF TP u beton. Od pripremljene betonske smjese načinili su i probna tijela promjera 76,2 mm i visine 152 mm te im odredili tlačne čvrstoće. Utvrdili su da tlačne čvrstoće betona izrazito ovise o vrsti cementa koji se koristi. Tlačna čvrstoća betona pripremljenog s vitroplastom i pucolanskim cementom smanjila se s 13,7 MN/m^2 za beton bez NMF TP na 7,93 MN/m^2, dok je korištenjem cementa sa zgurom čvrstoća opala s 8,31 MN/m^2 na 4,89 MN/m^2.

Mogućnost pripreme betona dobrih mehaničkih svojstava uz adekvatan omjer bitnih sastojaka umješavanjem NMF TP potvrdili su (Mou et al., 2004). Navode čak mogući porast tlačne čvrstoće s 8,30 MN/m^2 (za referentni uzorak bez dodatka NMF) na 8,76 MN/m^2 uz odgovarajući omjer sastojaka. Najmanja tlačna čvrstoća koju spominju u radu iznosi 6,15 MN/m^2. Vrijednosti koje navode potrebno je promatrati s posebnom pažnjom jer autori ne navode niti recepturu, niti maseni udio punila pri izradi probnih tijela, kao niti starost ispitivanih uzoraka. Isti autor objavio je 2007. god. rad u kojem prezentira rezultate ispitivanja čvrstoće betona s dodatkom NMF TP u rasponu od 0 % do 25 % mase punila (Mou et al., 2007). NMF uglavnom se sastojala od usitnjenog vitroplasta klase -1,0 mm s dominacijom klase -200 μm. S porastom udjela NMF čvrstoća najprije raste da bi daljnjim povećanjem masenog udjela vitroplasta opala (slika 90).

Betonska probna tijela u obliku prizmi dimenzija 4x4x16 cm u koja je dodan prah NMF TP izradili su (Wang et al., 2012). Izrađivali su probna tijela s 23,5 do 25 % cementa uz variranje masenog udjela NMF u punilu u rasponu od 0 % do 7,69 %. Utvrdili su da tlačna čvrstoća betona s povećanjem masenog udjela NMF s 53,8 MN/m^2 za uzorke bez NMF, opada na svega 17,2 MN/m^2 za uzorak betona s 7,69 % NMF u punilu (slika 90).



Slika 90. Literaturni podaci za tlačne čvrstoće betona pripremljenog s različitim masenim udjelima plastičnih masa i NMF TP u punilu

a) - (Wang et al., 2012); b) - (Ban et al., 2005); c) - (Mou et al., 2007; d) - Kumar i Baskar, 2014); e) - (Niu i Li, 2007)- s pucolanskim cementom; f) - (Niu i Li, 2007) uz cement sa zgurom; g) - (Batayneh, 2007); h) – vlastita mjerenja

Usporedba izmjerenih tlačnih čvrstoća betona s literaturnim podacima prikazana je dijagramom (slika 90). Iz dijagrama je vidljiv široki raspon objavljenih tlačnih čvrstoća. Može se pretpostaviti da uzrok različitim izmjerenim čvrstoćama proizlazi iz korištenja NMF različitog porijekla i svojstava, omjera sastojaka betona te oblika i veličina ispitnih tijela. Prema obuhvaćenom rasponu masenog udjela NMF u betonu i načinu ispitivanja, čvrstoće izmjerene u svrhu izrade rada bilo bi najlakše usporediti s mjerenjima (Ban et al., 2005). No, rezultati se bitno razlikuju jer su spomenuti autori primijenili bitno drugačiju recepturu u kojoj je omjer cementa i punila iznosio čak 1 : 2. Uz razliku u omjerima, koristili su i sitniju NMF.

Iako su (Bataynecha et al., 2007) u beton umješavali otpadnu građevinsku plastiku u udjelu do 5 % punila, krivulja čvrstoća koju su dobili najbliža je krivulji koja predstavlja izmjerene čvrstoće u ovom radu (slika 90). Kako se provedbe pokusa razlikuju i u recepturi i granulometrijskom sastavu punila, može se pretpostaviti da je sličnost izmjerenih vrijednosti

splet više čimbenika kao što su vrste i maseni udjeli veziva, svojstava punila, načinu njegovanja betona i sl.

Uočava se sličnost izmjerenih vrijednosti s čvrstoćama koje su izmjerili i (Wang et al., 2012) te (Kumar i Baskar 2014). Zamjetan je vrlo veliki pad čvrstoće betona s malim povećanjem masenog udjela NMF TP. Autori su se koncentrirali na ispitivanje utjecaja kod masenog udjela do 7,69 % punila, odnosno 16,18 % punila, ali u mjerenom rasponu imaju veći broj podataka.

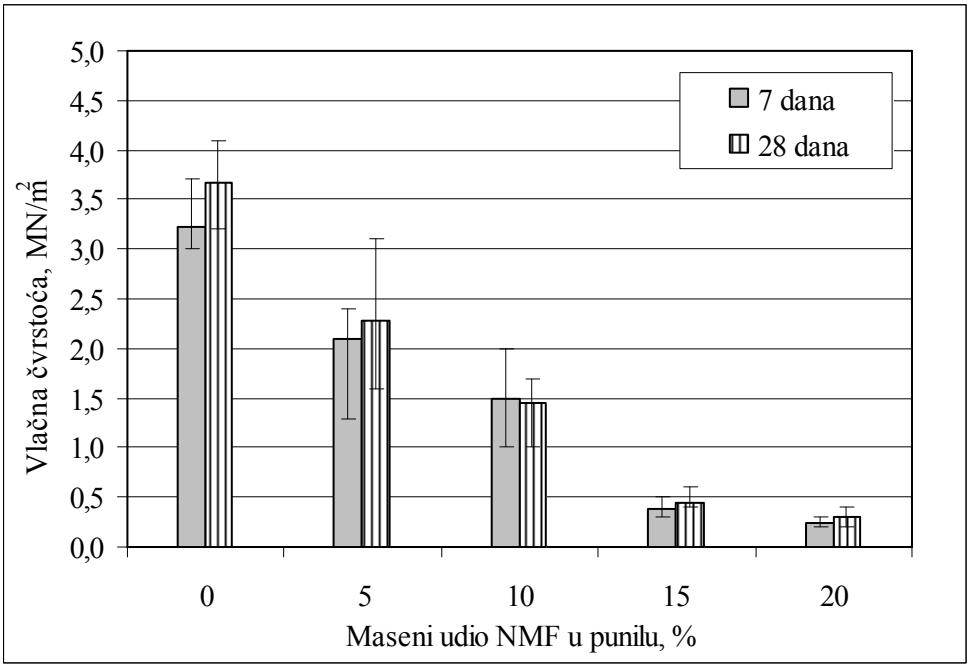
Rezultate ispitivanja podataka o tlačnoj čvrstoći betona s ugrađenom NMF TP (slika 90), teško je usporediti ili zbog metoda ispitivanja, receptura ili nedostatku podataka o načinu pripreme probih tijela. U svakom slučaju u svim mjerenjima, osim (Mou et al., 2007), ustanovljen je pad čvrstoća betona s povećanjem masenog udjela plastike ili NMF TP u punilu. Pravilnost se razlikuje samo u veličini utjecaja, odnosno u brzini opadanja čvrstoće s porastom masenog udjela NMF.

4.4.3 Rezultati ispitivanja utjecaja udjela NMF na vlačnu čvrstoću betonskih opločnika

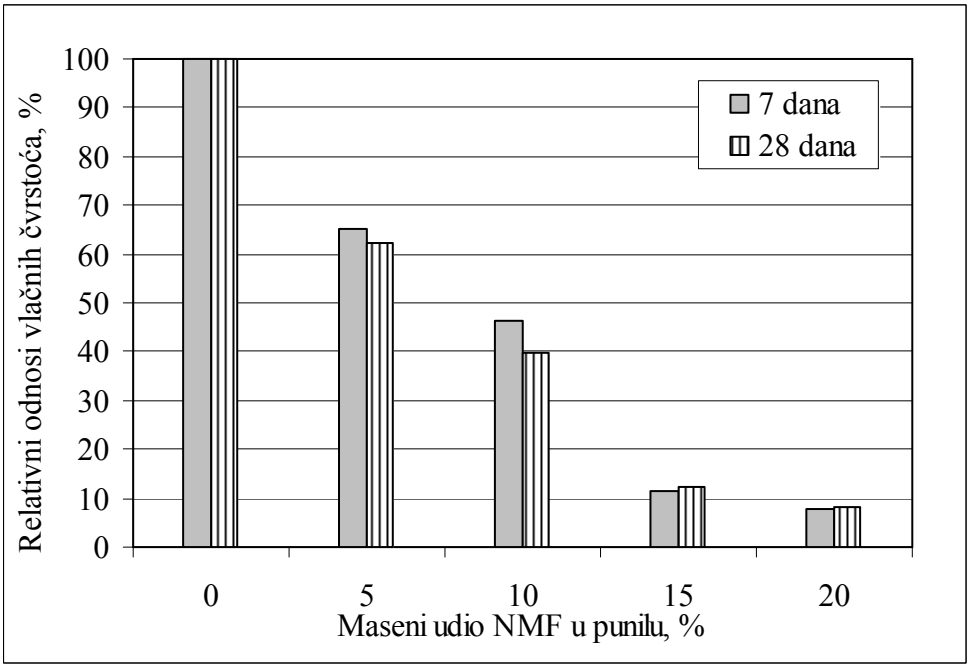
Rezultati ispitivanja vlačne čvrstoće betonskih opločnika f_s prikazani su dijagramom (slika 91). Uočava se smanjenje vlačne čvrstoće betonskih opločnika s povećanjem masenog udjela NMF u punilu. Vlačna čvrstoća opločnika starih 7 dana načinjenih bez NMF TP u punilu iznosi 3,25 MN/m^2, da bi s povećanjem masenog udjela NMF na 15 % opala na svega 0,37 MN/m^2. S 20 % NMF TP vlačna čvrstoća iznosi 0,25 MN/m^2. Zakonitost utjecaja na 28 dana stare opločnike istovjetna je kao i prethodno opisana, s tim da su konačno postignuta vlačna čvrstoća veća. Izuzetak predstavlja vlačna čvrstoća opločnika od betona s 10 % NMF u punilu. Vlačna čvrstoća referentnih opločnika (opločnik bez NMF) iznosi 3,66 MN/m^2, odnosno tek nešto iznad 3,6 MN/m^2 što predstavlja najmanju dozvoljenu čvrstoću komercijalnih opločnika.

Dosegnuta vlačna čvrstoća opločnika u odnosu na referentnu vrijednost prikazana je dijagramom (slika 92). Već supstitucijom punila s 5% otpadne NMF vlačna čvrstoća znatno se smanjuje na 62,46 %, odnosno 65,12 % referentne vrijednosti. S 20 % NMF u punilu vlačna čvrstoća opada na svega 7,75 %, odnosno 8,19 % vlačne čvrstoće referentnih opločnika. Ako povučemo paralelu sa smanjenjem tlačnih čvrstoća kocki zapažamo sličnost s

tim da je relativni gubitak vlačne čvrstoće nešto manji za manje udjele NMF, dok je veći ili jednak za veće masene udjele NMF.

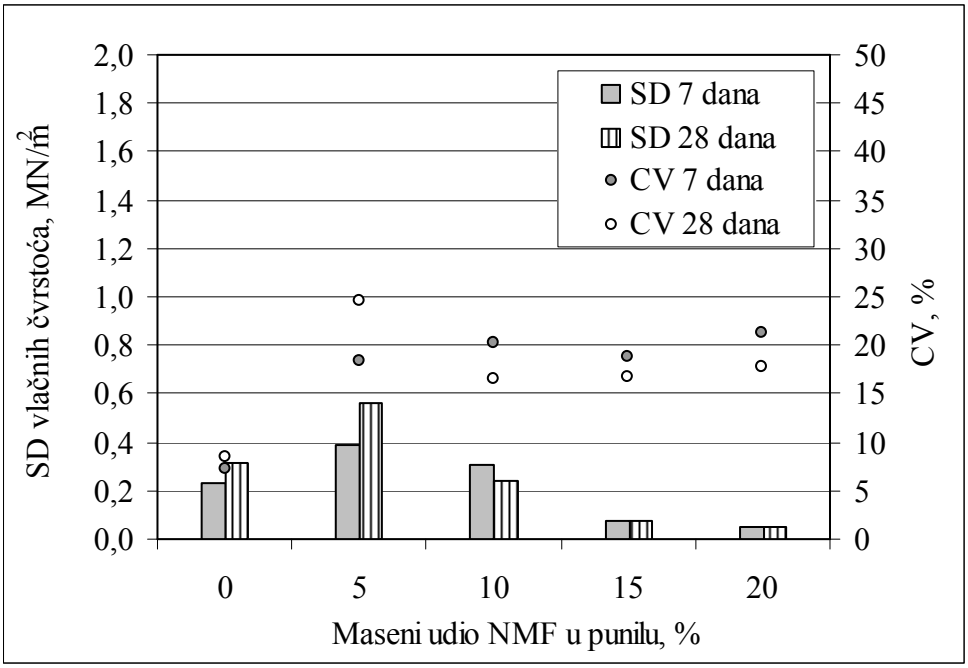


Slika 91. Vlačne čvrstoće opločnika f_s



Slika 92. Omjer vlačnih čvrstoća opločnika uzoraka s i bez NMF

Statističkom obradom izmjerenih čvrstoća utvrđena su najveća kvadratična odstupanja rezultata u uzorku s 5 % NMF, a najmanja u uzorcima s 20 % NMF u punilu (slika 93). No, CV pokazuje da su izmjerene vrijednosti vlačne čvrstoće pojedinih ispitnih tijela najujednačenije u referentnom uzorku (CV = 7,18 % odnosno 8,50 %). Ukoliko uzorku dodamo NMF, CV je u rasponu između 16,49 % i 24,67 %. Usporedbom izračunatih CV tlačnih i vlačnih čvrstoća (slika 89), uočava se nešto veća disperzija rezultata kod ispitivanja vlačne čvrstoće opločnika. Kako su opločnici proizvedeni u industrijskom pogonu, ispitani rutiniranim postupkom i broj pojedinačnih ispitnih je tijela veći, može se pretpostaviti da je uzrok veće disperzije tehnologija ugradnje betonske smjese u kalupe.



Slika 93. Rezultati statističke obrade izmjerenih vrijednosti vlačne čvrstoće opločnika

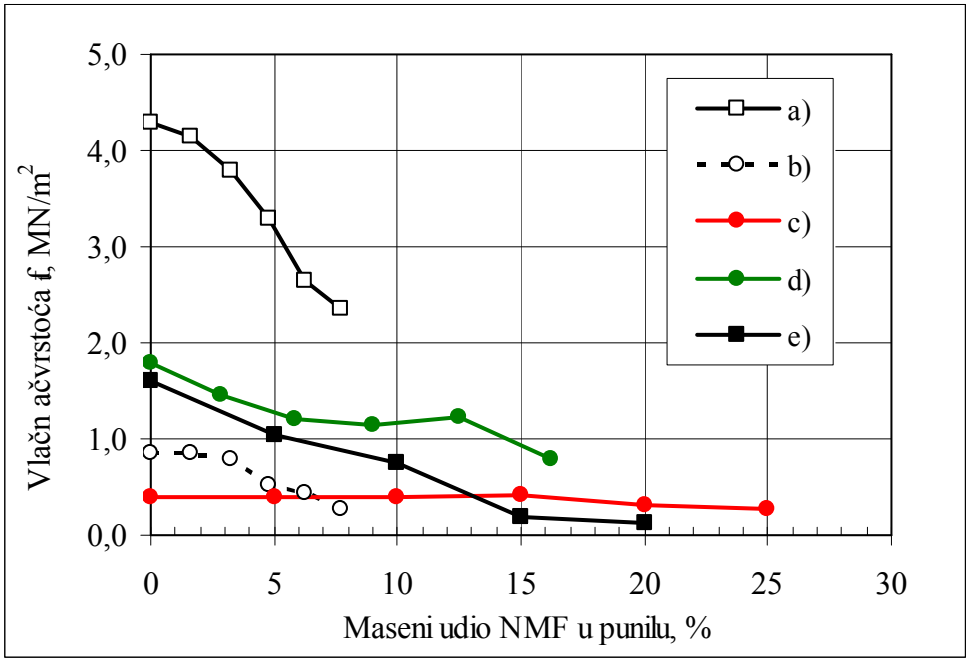
U objavljenoj literaturi nisu pronađeni rezultati bilo kakvog ispitivanja betona pripremljenog s dodatkom NMF TP na poluindustrijskoj ili industrijskoj razini. Stoga se ovu vrstu podataka ne može usporediti s rezultatima drugih mjerenja. No, autori su često ispitivali vlačnu čvrstoću na laboratorijski izrađenim probnim tijelima. Pojedini autori su uz tlačnu ispitivali i vlačnu čvrstoću betona izrađenog uz dodavanje plastičnih masa različitog sastava, granulacije i porijekla. Kao i kod tlačne čvrstoće, ne postoji uniformnost uzimanja uzoraka,

pripreme NMF, recepture pripreme betonske smjese i starosti ispitnih tijela. Njegovanje uzoraka betona je uglavnom jedinstveno, kao i činjenica da je većina ispitivanja obavljena na uzorcima starim 7 odnosno 28 dana. Dodatnu poteškoću predstavljaju načini ispitivanja tlačne čvrstoće. Naime, u određivanju vlačne čvrstoće betona autori su koristili ispitivanje vlačne čvrstoće izravnim vlakom (f_t), savijanjem (f_b) i cijepanjem (f_s). Mora se imati na umu da vrijednosti vlačne čvrstoće znatno ovisi o metodi ispitivanja i može se uzeti da:

$$f_t = 0{,}9\, f_s \quad \text{i} \qquad \text{Jednadžba 19}$$

$$f_t = 0{,}5\, f_b \qquad \text{Jednadžba 20}$$

Dijagramom na slici 94 prikazani su literaturni podaci vlačnih čvrstoća betona s različitim udjelima NMF u betonskoj smjesi.



Slika 94. Literaturni podaci vlačnih čvrstoća betona s različitim udjelima NMF TP

a) – (Wang et al., 2012) - izravno ispitana f_t; b – (Wang et al., 2012) - preračunato iz f_b prema jednadžbi 21; c) - (Mou i dr. 2007) - preračunato iz f_b; d) – Kumar i Baskar, 2014) - preračunato iz f_s prema jednadžbi 20; e) - vlastita mjerenja -preračunato iz f_s

Dijagramom na slici 94 prikazane su objavljene vlačne čvrstoće betona pripremljenog s NMF TP u betonskoj smjesi. Radi lakše komparacije rezultata, prikazane su samo izmjerene vrijednosti čvrstoće za betone stare 28 dana. Iz dijagrama se uočava velika sličnost dobivenih

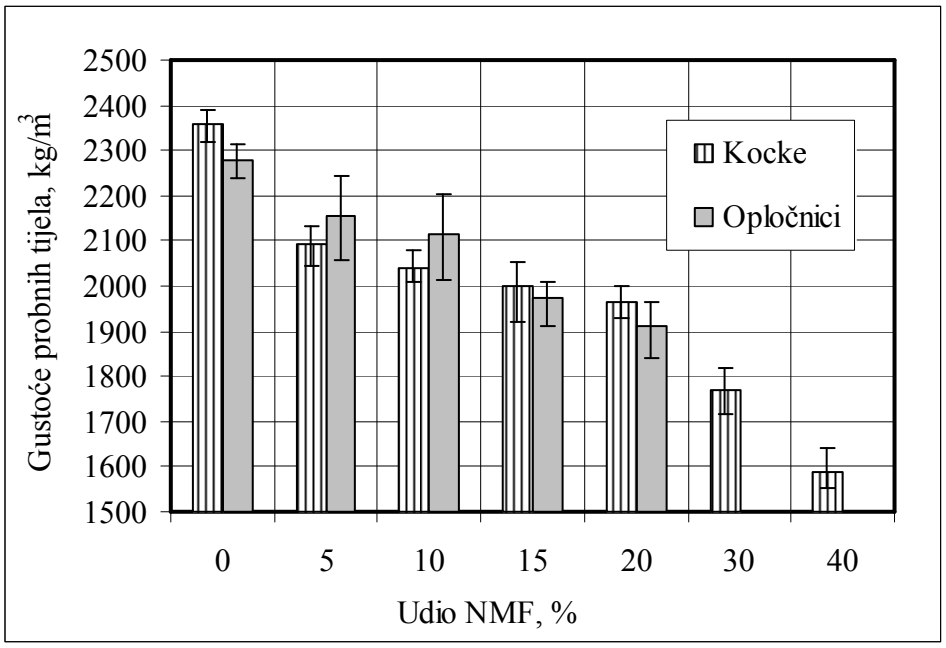
vrijednosti vlačne čvrstoće s rezultatima (Kumar i Baskar, 2014). Smjesu s bitno većim udjelom cementa u svojim pokusima imali su (Wang et al., 2012 i Mou-a et al., 2007). Kotištenje cementne smjese s čak 33,33 % cementa, vjerojatni je uzrok razlika u izmjerenim čvrstoćama. Iako postoje razlike u apsolutnim izmjerenim vlačnim čvrstoćama betona pripremljenog s NMF jasno je vidljiva pravilnost opadanja vlačne čvrstoće s povećanjem udjela NMF u punilu.

4.5 Rezultati određivanja gustoće betona

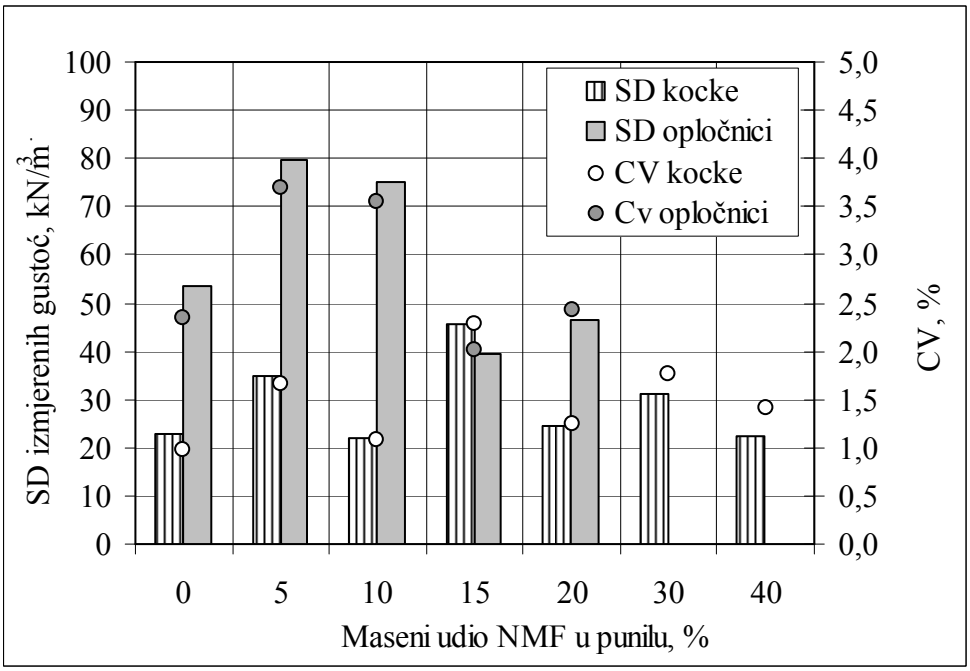
Određivanje gustoće betona, odnosno probnih tijela betona prikazano je dijagramom na slici 95. Rezultati ukazuju na zavisnost povećanja masenog udjela NMF u betonu i smanjenja gustoće. Pravilnost vrijedi kako za gustoće betonskih kocki pripremljenih u laboratorijskim uvjetima, tako i za opločnike proizvedene industrijskim postupkom. Gustoća referentnih kocki iznosi 2315 kg/m^3, da bi se dodavanjem 5% NMF u punilo smanjila na 2053 kg/m^3. Dodavanjem 10 % NMF u punilo, gustoća se smanji na 2001 kg/m^3, odnosno blizu granice za lake betone. Daljnjim povećanjem udjela NMF u punilu na 40 % gustoća pada na svega 1560 kg/m^3.

S povećanjem udjela NMF opadaju i gustoće opločnika. Referentni opločnici imaju gustoću od 2234 kg/m^3, a opločnici s 15 % MMF u punilu 1934 kg/m^3, odnosno mogu se svrstati u kategoriju lakih betona. Iz dijagrama se uočava sličnost opadanja gustoća betonskih kocki i opločnika, ali se uočavaju i razlike u njihovim vrijednostima. Gustoće kocki su veće od gustoća opločnika za beton pripremljen bez NMF te ukoliko se u punilo stavi 15 %, odnosno 20 % NMF. Ukoliko se u beton ugradi do10% NMF, gustoće opločnika su veće. Uzrok ovoj pojavi može biti razlika u vremenu sabijanja, amplitudi, frekvenciji, kao i u različitim vodocementnim faktorima.

Statističkom obradom podataka (slika 96), uočava se relativno mala disperzija izmjerenih vrijednosti, odnosno CV gustoća kocki iznosi do 2,20 %. Koeficijent varijacije gustoća opločnika nešto je veći i iznosi do 3,75 %. Podaci ukazuju na vrlo veliku ujednačenost izrade betonske smjese, odnosno na ujednačenije sabijanje uzoraka u laboratorijskim uvjetima.



Slika 95. Gustoće betonskih probnih tijela



Slika 96. Statistički podaci izmjerenih gustoća

Zakonitost smanjenja gustoća bila je i očekivana jer su i (Wang et al., 2012) uočili sličan trend. U njihovim pokusima gustoća je s 2234 kg/m^3 za uzorke betona bez dodataka

opala na 2096 kg/m^3 kod uzoraka s 7,69 % NMF u punilu. U svojim pokusima (Kumar i Baskar, 2014) utvrdili su opadanje gustoće betona s 2590 kg/m^3 za referentni uzorak bez MMF, na 2092 kg/m^3 ukoliko se u beton ugradi 16,18 % NMF. Sličnu zakonitost, s izmjerenih između 1923 kg/m^3 i 2040 kg/m^3, dobili su (Nui i LI, 2007) za betone s 37,5 % NMF u punilu, ali ugradnjom TP dimenzija 19,0 x 19,0 mm. Iako vrlo ograničeni, objavljeni rezultati kao i mjerenja provedena u ovom radu, razlikuju se međusobno. Zajedničko svim mjerenjima je opadanje gustoće s povećanjem masenog udjela NMF u betonu.

Ispitivanjima u svrhu izrade ovog rada nisu obuhvaćena ispitivanja kojima bi se stekao uvid u trajnost betona načinjenog s NMF u punilu. Informacije o trajnosti betona s ugrađenom NMF u punilu za beton mogu se pronaći samo u radu Bana (Ban et al., 2005). Ispitivali su tlačne čvrstoće betona podvrgnutog 5, 10, 15 i 20 ciklusa namakanja i sušenja u vodi, u 5 postotnoj sumpornoj kiselini i 5 postotnoj natrijevoj lužini. Utvrdili su da beton s 20 % NMF u punilu s porastom broja ciklusa namakanja u vodi dostiže čvrstoću netona bez NMF. Namakanjem u kiselini beton s NMF u punilu ima veći gubitak mase, ali veće čvrstoće od betona bez NMF. U lužnatim uvjetima beton pripremljen s NMF pokazuje brži trend gubitka mase u odnosu na beton bez NMF, dok lužnata sredina ima veći utjecaj na opadanje čvrstoće betona. Iz navedenog proizlazi da NMF neznatno utječe na mehaničku trajnost betona, ali smanjuje kemijsku.

4.6 Rezultati ispitivanja topljivosti štetnih tvari

Na osnovu rezultata izluživanja ocijenjena je uspješnost imobilizacije polutanata betonom. Probe izluživanja obavljene su na uzorku otpadne NMF koja se dodavala punilu, na referentnom uzorku opločnika, odnosno bez dodatka NMF i na uzorcima betonskih opločnika s različitim udjelima otpadne NMF u punilu. Uzorak NMF predstavljala je mješavina uzoraka V1 i V2 u omjeru 1 : 1. U tablici 21 prikazani su rezultati ispitivanja izluživanjem.

Iz rezultata je vidljivo da se As, u potpunosti imobilizira. Ba, Cr, Mo, Ni i Se ne izlužuju se vodom niti iz uzorka NMF niti iz betona. Na osnovu udjela Pb u eluatu može se zaključiti da se topi samo iz NMF TP, odnosno iz mješavini uzoraka V1 i V2. Analize eluata betona ukazuju da se Pb u potpunosti imobilizira ugradnjom NMF cementom.

Kadmij se u najvećoj mjeri zatvara u cementne čahure te su udjeli Cd u eluatu betona 130 do 175 puta manje nego u eluatu uzorka NMF. Zamjećuje se da je Cd identificiran u eluatu opločnika bez NMF te da ga nema u eluatima betona s 10 % i 15 % NMF. Ova pojava se može objasniti povećanom hidrofobnošću betona s dodatkom NMF. Pojavljivanje Cd u eluatu uzorka s 20 % NMF u punilu može se protumačiti kao posljedica unošenja veće količine Cd u beton.

Bakar se iz uzoraka NMF izlužuje s udjelom od 2,275 mg/kg suhe tvari. U eluatu betona pripremljenog s NMF TP, udjeli Cu su 7 do 32 puta manji. Bakar se oslobađa izluživanjem iz betona pripremljenog s NMF TP tako da ga se iz opločnika s 5 % NMF u punilu izlužuje 0,07 mg/kg. Povećanjem NMF raste i izluživanje Cu, ali ostaje znatno manje nego iz čistog uzorka NMF.

Promatrajući udjele Hg u eluatu vidimo da je, kao i u slučaju Cu, prisutna isključivo u betonu s umiješanom NMF. Iz NMF Hg se izlužuje s udjelom od 0,2 mg/kg s.t., dok s povećanjem udjela NMF u betonu izluživanje raste. Uočava se pojava da se iz betona s 20 % NMF u punilu, Hg izlužuje čak više nego iz uzorka čiste NMF. Uzrok ovoj pojavi mogu biti kemijske reakcije kojima se imobilizira Hg ili se otapanjem tvari iz betona stvaraju uvjeti pogodni za izluživanje žive.

U eluatima ispitivanih uzoraka najveća udio Zn od 2,48 mg/kg s.t. izmjeren je u eluatu NMF. U eluatu betona bez NMF ili s udjelom NMF u punilu od 5 %, Zn se ne detektira. U ostalim uzorcima topljivost Zn iznosi 0,03 do 0,11 mg/kg s.t., s tim da je udio Zn najveći u eluatu s 15 % NMF u punilu. Očito se ugradnjom u beton Zn u najvećoj mjeri veže cementom, slično kao i ostali ispitivani metali.

Udio klora u eluatu NMF s 213 mg/kg s.t. vrlo je velik. Izluživanjem NMF ugrađene u betonu, u eluatu udio Cl se smanjuje 1,6 do 5,8 puta. Također je zamjetno da je udio Cl najveći u uzorku s 15 % NMF u punilu, slično kao i za Zn.

Tablica 21. Rezultati izluživanja betona bez NMF, s NMF i uzorka čiste NMF

Pokazatelj (jedinica)	Udjeli pokazatelja za ispitivani uzorak						Kriterij I. mg/kg*			Kriterij II.** mg/l
	Udio NMF u uzorku					V1 : V2= = 1 : 1				
	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %		Inertni	Neopasni	Opasni	
As (mg/kg s.t.)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,1348	0,5	2	25	0,010
Ba (mg/kg s.t.)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	20	100	300	0,700
Cd (mg/kg s.t.)	<DL	0,0004	<DL	<DL	0,0003	0,0525	0,04	1	5	0,005
Cr (mg/kg s.t.)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,5	10	70	0,050
Cu (mg/kg s.t.)	<DL	0,07	0,165	0,203	0,328	2,275	2	50	100	2,000
Hg (mg/kg s.t.)	<DL	0, 06	0, 1	0,11	0,34	0,2	0,01	0,2	2	0,001
Mo (mg/kg s.t.)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,5	10	30	
Ni (mg/kg s.t.)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,4	10	40	0,020
Pb (mg/kg s.t.)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,11	0,5	10	50	0,010
Se (mg/kg s.t.)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0,06	0,7	5	0,010
Zn (mg/kg s.t.)	<DL	<DL	0,05	0,11	0,03	2,48	0,1	0,5	7	0,003
Cl (mg/kg s.t.)	31	37	41	135	122	213	4	50	200	0,250
F (mg/kg s.t.)	0,6	2,9	5,1	<DL	1,8	1,2	800	15 000	25 000	1,500
SO_4 (mg/kg s.t.)	150	340	230	740	910	<DL	10	150	500	
fenoli (mg/kg s.t.)	3,09	60	113	120	147	71,2	1000	20 000	50 000	
DOC (mg/kg s.t.)	72,8	280,8	214,6	813,5	977,5	525,3	1	-	-	
TDS (mg/kg s.t.)	1501	1904	2624	3080	4970	1356	500	800	1000	
pH	12,39	12,42	12,42	12,36	12,41	9,03				

*Pravilnik o načinima i uvjetima odlaganja otpada, kategorijama i uvjetima rada za odlagališta otpada, NN 117/07, 111/11, 17/13, 62/13

** Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, NN 125/13, 141/13 i 128/15

Nazočnost fluora je potvrđena u eluatu uzoraka NMF ali i referentnog uzorka betona. Mjerenjima je nešto više F detektirano u eluatima betona s NMF u punilu nešto više, ali ne i u betonu s 15% NMF. Vrlo teško je naći objašnjenje za ovu pojavu i mogla bi biti predmet daljnjih ispitivanja.

Promatranjem udjela SO_4^{2-}, iako ga ne nalazimo u eluatu NMF, vidljivo je da s povećanjem udjela NMF u punilu znatno raste udio SO_4^{2-} u eluatu. Izmjerene topljivosti SO_4^{2-} iz uzoraka betona s 15 % i 20 % NMF u punilu veće su nego u samoj NMF ili u čistom betonu. Očito, miješanjem NMF s cementom dolazi do reakcija kojima se proporcionalno udjelu NMF pospješuje oslobađanje SO_4^{2-}.

Izluživanje fenola iz referentnog uzorka betona i NMF je vrlo malo, ali s umješavanjem NMF u beton izluživanje raste.

Maseni udio otopljenog organskog ugljika (DOC – *Dissolved organic carbon*) u eluatu također raste s masenim udjelom NMF u uzorku. Ukoliko udio NMF ne prelazi 10 %, količina DOC je manja nego u uzorku čiste NMF. S povećanjem NMF očito raste otapanje organskog ugljika u vodi. Veći konačni udjeli ukazuju na stvaranje povoljnijih uvjeta za otapanje ugljika u nazočnosti cementa nego bez njega.

Mjerenjem ukupne otopljene čvrste tvari (TDS) utvrđen je veliki udio otopljenih tvari u eluatu, kako za uzorak NMF tako i za referentni uzorak betona. S umješavanjem NMF u punilo proporcionalno raste i ukupna topljivost betona te u slučaju betona s 20 % NMF u punilu dostiže vrijednost od 4970 mg/kg s.t. Na osnovu izmjerenih topljivosti zaključuje se da se miješanjem NMF i cementa ukupno pospješuje topljivost betona. Pretpostavlja se da se to dešava zbog kemijskih procesa koji nastaju miješanjem betona i NMF te promjene uvjeta u kojima se nađe NMF (pH i sl.).

Rezultati dobiveni u svrhu ovog ispitivanja djelomično se mogu usporediti s rezultatima (Niu i Li, 2007). Oni su ispitivali izluživanje Pb iz probnih tijela načinjenih od djelomično očišćenih TP računala. Proveli su probu izluživanja uz variranje pH vrijednosti medija te variranjem vremena luženja (*Dynamic* L*eaching T*est). Rezultati ukazuju na uspješno vezanje Pb cementom i to nešto efikasniju ukoliko se kao vezivo koristi cement s dodatkom zgure u odnosu na portland cement. Olovo u eluatu ustanovljeno je samo u uzorku

betona s portland cementom ukoliko se postupak provodi 3 do 7 dana i to koncentracije između 0,19 mg/l i 0,925 mg/l. Rezultati su samo djelomično usporedivi jer je korišten pripremljeni uzorak TP uniformne veličine fragmenata TP dimenzija 10 x 19 mm. Unatoč znatnim razlikama u omjeru pojedinih komponenti u betonu i primijenjenih normi rezultati mjerenja u ovom radu i objavljeni rezultati potvrđuju da se olovo uspješno imobilizira ugradnjom NMF u beton. Prema njihovim tvrdnjama, a i na osnovu rezultata ispitivanja i nekih drugih autora, od teških metala jedino Pb je element koji TP svrstava u opasni otpad prema kriteriju izluživanja. Rezultati provedeni u okviru ovog istraživanja samo potvrđuju navedenu konstataciju i u uvjetima izluživanja prema korištenim normama. Prekomjerne količine Cd (22,0 mg/l) i Pb (133 mg/l) u eluatu usitnjenih TP utvrdili su (Bizzo et al., 2014). Ispitivali su još i topljivosti As, Ba, Cr, Se, Ag, Hg i fluorida, međutim topljivost je bila zanemariva. Udjele osam teških metala u eluatu tiskanih pločica i pojedinih EK raznih proizvođača računala ispitivali su (Li et al., 2006). Utvrdili su da se jedino Pb oslobađa izluživanjem i da je izluživanje najintenzivnije iz očišćenih matičnih ploča, kao i da se približno 50 % Pb može osloboditi postupkom izluživanja. Izmjerili su koncentracije Pb u eluatu između 385 mg/l i 503 mg/l. Iz pojedinih usitnjenih komponenti otpadnih matičnih ploča osobnih računala (Komilis et al., 2013) ispitivali su izluživanje devet metala. Ispitivanje su proveli vrlo opsežno uspoređujući metode propisane od US EPA (*United States Environmental Protection Agency*) i normi koje su propisane u EU . Zaključili su da rezultati izrazito ovise o primijenjenoj metodi, vremenu izluživanja i odnosu čvrsto/tekuće. Za pojedine metale razlike su neusporedive i stavljaju pod upitnik komparaciju rezultata bez kritičkog sagledavanja u kontekstu uvjeta provedbe pokusa. Tako EPA metode u uvjetima prirodnog pH (lužnato) ističu Pb, Cu, Ni i Fe kao metale koji se izlužuju u količinama i do 3000 mg/kg s.t. Izluživanjem prema zahtjevima EU izdvajaju se Ni, Fe, Cu i Mn kao metali koji su najpodložniji izluživanju, ali svega do 9 mg/kg s.t. Oba postupka razvijena su radi utvrđivanja kategorizacije otpada na inertni, neopasni i opasni. Granične vrijednosti predviđene zakonskim okvirom prilagođene su metodama provedbe probe izluživanja. EPA metode na osnovu udjela Pb u eluatu uglavnom kvalificiraju TP kao opasni otpad, dok se prema metodama propisanim u EU samo procesorske TP karakteriziraju kao opasni otpad i to na osnovu koncentracije Ni u eluatu. Ispitivanja izluživanja teških metala iz betona pripremljenog s NMF TP spominju još i (Ban et al., 2005). Utvrdili su da se teški metali gotovo u potpunosti imobiliziraju ugradnjom NMF u beton, no ne navode metode i konkretne vrijednosti.

U tablici 21. Prikazane su i najveće dozvoljene vrijednosti koncentracije analiziranih tvari koje se odnose na vodu za piće, a propisane su Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13, 141/13 i 128/15). Iz postavljenih uvjeta vidljivo je da se iz betona otapaju štetne tvari u količinama koje višestruko nadilaze propisane vrijednosti, što znaći da se beton proizveden s NMF TP ne smije naći u kontaktu s pitkom vodom.

U svjetlu objavljenih rezultata posve su logične i vrijednosti izluživanja teških metala izmjerene u okviru ovog istraživanja. Rezultati se moraju kritički promatrati jer se u spomenutim radovima postupak izluživanja provodio drugačijim.

5 ZAKLJUČAK

Proizvodnja velikih količina materijalnih dobara obilježava trenutni razvoj društva, što uzrokuje porast količine otpada. Ova činjenica se posebno odnosi na EE otpad kojeg u svijetu nastaje približno 50 mil. t godišnje, dok ga je u 2013. god. u RH sakupljeno 15 000 t. Zbog heterogenosti EE otpada, opasnih tvari i elemenata koje sadrži, njegovo zbrinjavanje je zahtjevno, kako financijski tako i tehnološki. Stoga se u svijetu još uvijek veliki dio EE otpada zbrinjava odlaganjem ili obradom na neadekvatan način u manje razvijenim zemljama. Zbrinjavanje se provodi u zemljama s niskom cijenom rada i zastarjelom tehnologijom, poglavito afričkim i azijskim zemljama. Odlaganjem se onečišćuju vode, a neadekvatnom obradom, uglavnom zrak i tlo. Razvijene zemlje nastoje riješiti problem zbrinjavanja EE otpada prenošenjem odgovornost na proizvođače EE uređaja.

TP su sastavni dio gotovo svih EE uređaja, izuzetno su heterogenog sastava s puno vrijednih, ali isto tako nekoliko po okoliš štetnih elemenata i spojeva. U RH godišnje ih se prikupi približno 500 t. U obradi otpadnih TP neophodno je korištenje, kako ljudskog rada, tako i napredne tehnologije. Vrijedne sirovine kao zlato, srebro, paladij i bakar te potreba za očuvanjem okoliša motivi su obrade otpadnih TP. Primjenjivane tehnologije mogu se podijeliti na mehaničke, termičke, kemijske i biološke. Mehanički postupci trenutno su najzastupljeniji i baziraju se na postupcima razvijenim u oplemenjivanju mineralnih sirovina, termički se koriste uz velike rizike, kemijskima se iskorištava uglavnom Au i Cu, dok su biološki tek u ranoj razvojnoj fazi. Nakon izdvajanja vrijednih i toksičnih metala preostaje približno 30 % nemetalne komponente koju je neophodno adekvatno zbrinuti ili korisno upotrijebiti.

Tehnologija obrade otpadnih TP u RH tek je na razini pilot postrojenja i kreće se u smjeru mehaničke obrade. Proces dijelom koristi metode preuzete iz oplemenjivanja mineralnih sirovina. Sastoji se od ručnog rastavljanja EK od baze TP, sitnjenja, klasiranja na sitima ili u zračnoj struji, koncentracije u magnetskom polju, električnom polju i/ili gravitacijske koncentracije, najčešće koncentracijskim stolom. Prednost navedenih metoda je velika efikasnost uz vođenje procesa s malim rizicima po okoliš. Svrha mehaničkih postupaka je postizanje raščina i koncentriranje metala da bi se omogućilo njihovo efikasnije recikliranje. Koncentrati metala imaju tržišnu vrijednost i izvoze se na daljnju obradu.

Da bi se uspostavio efikasan način obrade otpadnih TP, koristeći metode oplemenjivanja mineralnih sirovina, neophodno je što bolje poznavati maseni udio korisne komponente u masi koja se obrađuje. Pregledom literaturnih podataka utvrđena je vrlo velika razlika u objavljenim masenim udjelima pojedinih metala. Razlike proizlaze iz neujednačenosti metoda uzorkovanja, generacijske pripadnosti uzoraka te zbog uzorkovanja s prostora izrazito velikih socijalnih i društvenih različitosti. Podaci o trendu promjene masenog udjela metala u otpadnim TP ne postoje. Na osnovu prethodno navedenog, zaključuje se da su literaturni podaci o masenom udjelu metala samo djelomično primjenjivi za definiranje procesa obrade otpadnih TP sakupljenih na prostoru RH. Kako podaci o masenom udjelu metala u TP koji se prikupljaju na području RH ne postoje, u cilju utvrđivanja primjenjivih vrijednosti provedena su ispitivanja udjela metala na uzorcima otpadnih TP sakupljenih na prostoru RH. Ispitan je maseni udio deset metala najzanimljivijih s ekonomskog, ekološkog i energetskog stanovišta i to: Al, Cu, Ni, Pb, Sn, Zn, Ag, Au, Pd i Pt. Uzorci otpadnih TP podijeljeni su u pet grupa, ovisno o vrsti uređaja iz kojeg potječu.

Rezultati ispitivanja masenog udjela metala pokazuju da veći udio vrijednih metala sadrže TP iz uređaja više tehnološke razine, odnosno TP iz mobitela. Glavni izvor vrijednosti tih TP leži u udjelu Au s udjelom od 1071,4 g/t u otpadnim TP novijih mobitela. Vrijednost spomenutih TP povećava i udio Ag s udjelom od 331,6 g/t te Pd s 61,7 g/t. Uz plemenite metale, Cu je s prosječno 22,32 % u otpadnim TP potvrđen kao najvredniji obojeni metal u svim TP. Njegov udio varira te je s 42,85 % u uzorku M2 4,3 puta veći od udjela u uzorku TV1 koji sadrži svega 10,00 % Cu. Usporedbom rezultata udjela pojedinog metala s objavljenim podacima, utvrđeno je da se neki podaci izmjereni u ovom radu gotovo podudaraju s prosječnim objavljenim vrijednostima kao npr. za Al, dok se udjeli vrijednih metala u pojedinim vrstama TP znatno razlikuje. Bez obzira radi li se o literaturnim podacima ili izmjerenim u ovom radu, sve TP sadrže Au, Ag i Cu s udjelima koji višestruko nadilaze udjele u rudama.

Postojeća tehnologija obrade otpadnih TP bazira se na prethodnom odvajanju EK od baze TP. Stoga su udjeli metala ispitani odvojeno u uzorcima EK TP i preostalim bazama TP. Izmjereni udjeli pokazuju da veći dio mase otpadnih TP čine EK od preostalih baza TP, s izuzetkom TP iz mobitela. Također se došlo do saznanja da EK sadrže veći udio metala ali i da očišćene baze TP sadrže znatne količine metala. U EK, kao u ostalom i kompletnim TP, dominira Cu s najvećim udjelom od 331,3 kg/t u uzorku LKE. Od plemenitih metala uočava se znatno veći udio Au i Pd u EK nego u kompletnim TP. Masenim udjelom od 19,62 %

mase, u očišćenim bazama TP ističe se Cu. U nekim slučajevima u očišćenim bazama TP udio bakra je veća nego u EK (uzorka TV1). Očekivano, ukupni udio Sn i Pb na bazi TP veći je nego u EK. Od plemenitih metala iznenađuje vrlo veliki udio Ag i Pd na očišćenoj bazi TP te udio Au na bazi TP uzorka O2.

U svakom slučaju podaci pokazuju se da se odvajanjem EK s baze TP niti u jednom uzorku u potpunosti ne odvajaju pojedini elementi, ali u pravilu udjeli metala u EK su veće. I preostale očišćene baze TP sadrže metale s udjelima koji opravdavaju njihovu daljnju obradu, kao i metale koji ih svrstavaju u opasni otpad.

Komparacijom masenog udjela metala u TP iz novijeg i starijeg EE otpada potvrđena je hipoteza o promjeni udjela metala s razvojem tehnologije. U svakom slučaju u proizvodnji TP mobitela sve više se koriste Al, Au, Cu, Ni, i Sn, a sve manje Ag, Pd, Pt, Pb i Zn. U otpadnim TP iz računala evidentan je porast udjela svih obojenih metala osim Sn. Udio plemenitih metala u TP računala raste ukoliko se promatra Ag i Au, dok udio Pt i Pd opada. U TP TV uređaja opada korištenje Ni i Zn, a raste udio svih ostalih metala. Očito s razvojem tehnologije raste udio većine obojenih i plemenitih metala, s izuzetkom Zn i Pb. Uzrok tek blagom smanjenju udjela Zn i Pb u novijim uzorcima je činjenica da je u RH udio otpadnih EE uređaja proizvedenih u skladu s RoHs direktivom još zanemariv. Kod ostalog otpada usporedba se ne odnosi na starost već više na porijeklo i mjesto sakupljanja, ali je vidljivo da uzorak O2 sadrži više Al, Pb, Sn, Ag, Au i Pt.

Kako u oplemenjivanju mineralnih sirovina, tako i u obradi TP sitnjenje se provodi u svrhu ostvarivanja raščina sastojaka kao preduvjeta uspješne koncentracije. Stoga se u procesu obrade TP usitnjavaju u dva stupnja. TP su vrlo heterogenog sastava s različitim vrstama termoplastičnih i termostabilnih masa, udjelom keramike i metala izrazito različitih mehaničkih i drugih svojstava te komponentama različitih dimenzija. Stoga, unatoč identičnim uvjetima mljevenja korištenim u ovom radu, granulometrijski sastavi usitnjenih uzoraka se bitno razlikuju. Efikasnost usitnjavanja EK starijih uređaja s većim komponentama manja je od efikasnosti usitnjavanja EK ostalih uređaja. Za razliku od EK, očišćene baze TP nakon mljevenja imaju vrlo sličan granulometrijski sastav s izuzetkom uzorka TV1P. Razlog odstupanju je činjenica da su baze starijih TV prijemnika načinjene od petrinaksa, za razliku od vitroplasta koji se koristi u ostalim uređajima.

Analizama masenog udjela metala u uzorcima podijeljenim na četiri klase: 4/1 mm, 1/0,5 mm, 0,5/0,1 mm i klasu -0,1 mm potvrđena je hipoteza o neujednačenim udjelima metala u pojedinim klasama usitnjenih uzoraka, odnosno utvrđeno je da se u krupnijim klasama nalaze veći udjeli metala nego u sitnijim. Pojava je izraženija kod usitnjenih EK nego kod usitnjenih očišćenih baza TP. Ovu činjenicu može se objasniti većom čvrstoćom i žilavosti metala od čvrstoće i žilavosti NMF. Zakonitost vrijedi generalno, ali zbog veličine metala korištenih u izradi elektroničkih komponenti, raspored svakog pojedinog metala po klasama treba razmatrati zasebno. Karakteristična je dominantnost Cu u klasi 1/0,5 mm EK uzoraka, kao i smanjenje udjela Pb s veličinom zrna. U očišćenim i usitnjenim bazama TP s veličinom zrna zapaža se rast udjela Pb i Sn, ali i pad udjela Al.

Nakon izdvajanja metala iz otpadnih TP, približno 70 % mase predstavlja NMF sa svojstvima opasnog otpada. Nema tržišnu vrijednost i predstavlja jalovinu tehnološkog procesa. U NMF uz preostale štetne metale, vrlo bitan sastojak su usporivači gorenja na bazi broma s masenim udjelom do 3 %. NMF TP najvećim dijelom sastoji se od kompozita, termostabilnih smola sa staklenim vlaknima. Njeno zbrinjavanje predstavlja trošak i u nerazvijenim zemljama se spaljuje na otvorenom ili nekontrolirano odlaže, dok se u razvijenim zemljama zbrinjava spaljivanjem ili pirolizom.

Istraživanja iskorištavanja NMF otpadnih TP uglavnom su u razvojnoj fazi i kreću se u smjeru ispitivanja mogućnosti ugradnje usitnjene NMF TP kao punila u proizvodnji drugih plastičnih masa i sporadično kao punila za beton. Beton se zbog masovne proizvodnje prepoznao kao mogući „potrošač“ otpadne NMF TP. Dostupni rezultati ocjenjivanja uspješnosti ugradnje NMF u beton teško su usporedivi s rezultatima dobivenim u ovom radu. Poteškoće proizlaze iz neuniformnosti provedenih ispitivanja u pogledu korištenja sirovina, udjela NMF, granulometrijskih i kemijskih sastava NMF i mineralnog punila, metoda izrade probnih tijela, metoda ispitivanja čvrstoća te načina prikazivanja rezultata. Sva ispitivanja provedena su na laboratorijski pripremljenim uzorcima, a težište valorizacije upotrebljivosti stavljeno je na utjecaj NMF na čvrstoću proizvedenog betona.

Temeljem rezultata određivanja čvrstoća betona proizvedenog u laboratorijskim i industrijskim uvjetima potvrđena je hipoteza o mogućnosti prevođenja otpadne NMF u sirovinu za proizvodnju betona. U laboratorijskim i industrijskim ispitivanjima korištena je receptura za beton istovjetna recepturi proizvodnje komercijalnih opločnika. Dio mineralnog punila u laboratorijskim probama zamijenjen je s 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, i 40 % NMF.

Na osnovu rezultata potvrđena je zakonitost opadanja tlačne čvrstoće betona s porastom udjela NMF. Već s 5 % NMF u punilu tlačna čvrstoća betona opada na 43,0 % čvrstoće referentnog betona, odnosno s 36,12 MNm^2 na 15,53 MN/m^2. Ukoliko se 10 % mineralnog punila zamijeni s NMF, tlačna čvrstoća opada na 39,58 % referentne vrijednosti. Dodavanjem do 10% NMF u punilu beton je upotrebljiv i može se svrstati u klasu C8/10 normalnih betona. S povećanjem udjela NMF betonu čvrstoća se dodatno smanjuje, tako da beton postaje neupotrebljiv za gradnju.

Provedbom industrijske probe potvrđena je mogućnost ugradnje NMF u betonske opločnike, ali je utvrđeno da s porastom udjela NMF TP u punilu opada njihova vlačna čvrstoća. Referentni uzorak opločnika, bez dodatka NMF u punilo, ima vlačnu čvrstoću određenu cijepanjem od 3,66 MN/m^2. Dodavanjem 5 %, odnosno, 10 % NMF u punilo čvrstoća opločnika se smanji na 2,29 MN/m^2 odnosno, 1,45 MN/m^2. Kako su recepture za proizvodnju komercijalnih opločnika prilagođene proizvodnji opločnika čvrstoće tek nešto veće od donje propisane vrijednosti, svakim dodavanjem NMF vlačne čvrstoća opada ispod vrijednosti prihvatljive za komercijalni proizvod. Pretpostavlja se da je uz korekciju udjela ili vrste cementa te s manjim udjelom NMF u punilu, moguće proizvesti opločnik koji bi zadovoljavao kriterije čvrstoće.

Industrijskom probom utvrđena je sličnost utjecaja udjela NMF između industrijski i laboratorijski pripremljenog betona. Uz navedeno, došlo se do zaključka da dodavanje NMF ima manji negativan utjecaj na vlačnu čvrstoću nego na tlačnu. S obzirom na brzo opadanje čvrstoće betona s povećanjem masenog udjela NMF u punilu, daljnja ispitivanja trebalo bi usmjeriti na povećanje udjela cementa i dodavanje NMF u punilo u rasponu od 1 % i 5 %.

U cilju potvrđivanja ekološke prihvatljivosti postupka provedena su ispitivanja izluživanja štetnih tvari iz betonskih opločnika s NMF. Na osnovu, u ovom radu izmjerenih topljivosti i literaturnih podataka, potvrđena je hipoteza o smanjenju negativnog utjecaja otpadne NMF ugradnjom u beton. Što se tiče nemetala, postupak ima obrnuti efekt, odnosno povećava se mobilnost štetnih nemetala.

Utvrđeno je da se metali kao Ba, Cr, Mo, Ni i Se ne izlužuju u destiliranoj vodi kako iz uzorka NMF, tako niti iz betona pripremljenog dodavanjem NMF TP. Arsen koji se izlužuje iz NMF TP u koncentraciji od 0,1348 mg/kg s.t. i Pb koji se izlužuje iz uzorka NMF u količini od 0,11 mg/kg s.t., ugradnjom u beton u potpunosti se imobiliziraju. U eluatu

uzorka NMF nalazi se vrlo mala koncentracija Hg, a ugradnjom u beton se dodatno imobilizira. Kadmij se u najvećoj mjeri veže cementom te su koncentracije Cd u eluatu betona približno 150 puta manje nego u eluatu uzorka NMF. Bakar je vrlo zastupljen u uzorku NMF, a ugradnjom u beton se gotovo u potpunosti imobilizira.

Iz rezultata mjerenja zaključuje se da se Hg ugradnjom NMF u beton uspješno veže cementom ukoliko udio NMF u punilu ne prelazi 15 %. Na osnovu izmjerenih koncentracija Zn u eluatima ispitivanih uzoraka, zaključuje se da se izluživanje ugradnjom u beton bitno smanjuje. Ugradnjom NMF u beton udio Cl^- u eluatu se smanjuje 1,4 do 5,8 puta, ovisno o udjelu NMF. Koncentracije SO_4^{2-} su kod udjela od 15 % i 20 % NMF u punilu veće nego u samoj NMF ili u referentnom betonu. Pretpostavlja se da se miješanjem NMF s cementom stvaraju uvjeti za kemijske reakcije kojima se iz NMF oslobađa SO_4^{2-}. Koncentracije otopljenog organskog ugljika DOC u eluatu također rastu s udjelom NMF u betonu. Mjerenjima je ustanovljeno da se umješavanjem NMF u beton pospješuje ukupna topljivost smjese.

6 LITERATURA

Achillas, C., Moussiopoulos, N., Karagiannidis, A., Banias, G., Perkoulidis, G. (2013): The use of multi-criteria decision analysis to tackle waste management problems: a literature review, Waste Management and Research, 31, 115-129.

Anić Vučinić, A., Vujević, D., Premur, V., Lilek, H., Blažić, D., Lenček, S., Mikić, A., Kaniški, M. (2012): Karakterizacija i mogućnosti upravljanja otpadom nastalim u procesu oporabe tiskanih pločica,. XII. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom, 29.-30. 11. 2012, Zagreb.

AZO (2014): Izvješće o električnom i elektroničkom otpadu za 2013. godinu, Agencija za zaštitu okoliša, (2014), Zagreb.

Ban, B. C., Song, J. Y., Lim, J. Y., Wang, S. K., An, K., G; Kim. D., S. (2005): Studies on the Reuse of Waste Printed Circuit Bord as an Aditive for Cement Mortar, Journal of Environmental Science and Health 40, 645-656.

Batayneh, M., Marie, I., Asi, I. (2007): Use of selected waste materials in concrete mixes, Waste Management, 27, 1870–1876.

Bizzo, W. A., Figueiredo, R. A., De Andrade, V. F. (2014): Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation, Materials, 7, 4555-4566.

Blažić, D. (2011): Iskorištavanje vrijednih svojstava otpadne prašine od recikliranja tiskanih pločica, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, 42 str., Varaždin.

Burke, M. (2007): The gadget scrap heap, Chemistry World, June, 45-448.

Chao, G., Hui, W., Wei, L., Jiangang, F., Xin, Y. (2011): Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB), Waste Management, 31, 2161–2166.

Chatterjee, S. (2012): Sustainable Electronic Waste Management and Recycling Process, American Journal of Environmental Engineering, 2, 23-33.

Chien, Y.-C., Wang, H.P., Lin, K.-S., Yang, Y. W. (2000): Oxidation of Printed Circuit Board Wastes in Supercritical Water, Water Research, 34, 4279-4283.

Cui. J., Forssberg. E., (2003): Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review, Journal of Hazardous Materials B99, 243–263.

Cui. J., Zhang, L (2008): Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, Journal of Hazardous Materials 158, 228–256

Duan, H., Hou, K., Li, J., Zhu, X. (2011): Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns, Journal of Environmental Management 92 392-399

Duan, C., Changsheng, X., Zhao, Y., Wen, B., He, Y. (2009): Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium, Journal of Hazardous Materials, 166, 478–482.

Friege, H. (2012): Review of material recovery from used electric and electronic equipment-alternative options for resource conservation, Waste Management and Research 30, 3-16.

Fuk, B. (2012): Separacija otpadnih tiskanih pločica u elektrostatičkom separatoru, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 25, 93-101, Zagreb.

Gavela, S., Karakosta, C., Nydriotis, C., Kaselouri – Rigopoulou, V., Kolias, S., Tarantili, P.A., Magoulas, C., Tassios, D., Andreopoulos, A. (2004): A Study of Concretes Containing Thermoplastic Wastes as Aggregates, International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures, Barcelona 8-11 12 2004, Proceedings of PRO 40, Vol 2, 911-919., dostupno na: http://congress.cimne.upc.es/rilem04/admin/Files/FilePaper/p270.pdf

Goosey, M. and Kellner, R. (2002): Scoping Study End of Life Printed Circuit Boards, Shipley Europe Limited.

Guo, J., Cao, B., Guo, J, Xu, Z. (2008): A plate Produced by Nonmetallic Materials of Pulverized Waste Printed Circuit Boards, Environmental Sciience & Technology, 42, 5267–5271,

Guo, J., Li, J., Rao, Q., Xu, Z. (2008b): Phenolic molding compound filled with nonmetals of waste PCBs, Environmental Science & Technology, 42, 624–628.

Guo, J., Guo, J., Xu, Z. (2009): Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review, Journal of Hazardous Materials, 168, 567–590.

Guo, J., Guo, J., Cao, B., Tang, Y., Xu, X. (2009b): Manufacturing process of reproduction plate by nonmetallic materials reclaimed from pulverized printed circuit boards, Journal of Hazardous Materials, 163, 1019–1025.

Guo, X., Qin, F.G.F., Yang, X., Jiang, R. (2014): Study on low-temperature pyrolysis of large-size printed circuit boards, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 105, 151–156.

Gupta, D. (2012): E- Waste: A Global Problem and related issues, International Journal of Scientific & Engineering Research, 3, 1 -12.

Gupta, S., Modi, G., Saini, R., Agarwala, V. (2014): A review on various electronic waste recycling techniques and hazards due to its improper handling, International Refereed Journal of Engineering and Science, 3, 5-17.

Hadi, P., Gao, P., Barford, J. P., McKay, G. (2013): Novel application of the nonmetallic fraction of the recycled printed circuit boards as a toxic heavy metal adsorbent, Journal of Hazardous Materials 252– 253 166– 170

Hagelueken, C. (2006): Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling, Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment 8-11 May 2006, 218 – 223.

He, Y., Xu, Z. (2014): The status and development of treatment techniques of typical waste electrical and electronic equipment in China: A review, Waste Management and Reseach, 32, 254-269

He, W., Li, G., Ma, X., Wang, H., Huang, J., Xu, M., Huang, C. (2006): WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China, Journal of Hazardous Materials, 136, 502–512.

Hino, T., Narahara, D., Agawa, R., Tsugita, Y., Nishida, M., Araki, T. (2003): Pulverization of waste printed circuit boards, Journal of Material Cycles and Waste Management, 5, 137–142

Hino, T., Agawa, R., Moriya, M., Nishida, M., Tsugita, Y., Araki, T. (2009): Techniques to separate metal from waste printed circuit boards from discarded personal computers, Journal of Material Cycles and Waste Management, 11, 42–54.

Huang, K., Guo, J., Xu, Z. (2009): Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. Journal of Hazardous Materials 164: 399–408.

Jovičić, N., Kalambura, S.(2012): Zbrinjavanje električnog i elektroničkog otpada u RH - rezultati i izazovi, Znanstveno-stručni skup Gospodarenje otpadom Varaždin 2012. 26.01.2012 - 27.01.2012, Varaždin.

Kasper, A. C., Bernardes, A. M., Veit, H. M. (2011): Characterization and recovery of polymers from mobile phone scrap, Waste Management and Research, 29, 714–726.

Komilis, D., Tataki, V., Tsakmakis, T. (2013): Leaching of Heavy Metals from Personal Computer Components: Comparison of TCLP with a European Leaching Test, Journal of Environmental Engineering, 139, 1375–1381.

Kong, S., Liu, H., Zeng, H., Liu, Y. (2012): The status and progress of resource utilization technology of e-waste pollution in China, The 7th International Conference on Waste Management and Technology, Procedia Environmental Sciences 16, 515 – 521

Kou, S.-C., Poon, C.-S., Wan, H.-W. (2012): Properties of concrete prepared with low-grade recycled aggregates, Construction and Building Materials, 36, 881–889.

Kuehr, R. (2012): Global e-waste initiatives, iz Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook, Published by Woodhead Publishing Limited, 80 High Street, Sawston, Cambridge CB22 3HJ, UK, str. 3 do 16 od 724

Kumar, K.S., Baskar, K. (2014): Recycling of E-plastic waste as a construction material in developing countries, Journal of Material Cycles and Waste Management, 16, 1-7.

LaDou, J. (2006): Printed circuit board industry, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 209, 211–219.

Lee, Y., Kim, Y., Lee, J. C. (2012): Disassembly and physical separation of electric/electronic components layered in printed circuit boards (PCB), Journal of Hazardous Materials, 241– 242, 387– 394

Legarth, J.B., Alting, L., Baldo, G.L. (1995): Sustainability Issues in Circuit Board Recycling, Proceedings of the 1995 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment 1-3 May 1995, 126 - 131.

Li, Y., Richardson, J., Walker, A., Yuan, P. (2006). TCLP Heavy Metal Leaching of Personal Computer Components, Journal of Environmental Engineering, 132, 497–504.

Li, J., Lu, H., Guo, J., Xu, Z., Zhou, Y. (2007): Recycle technology for recovering resources and products fromwaste printed circuit boards, Environmental Science &. Technology, 41, 1995–2000.

Li, J., Duan, H., Yu, K., Liu, L., Wang, S. (2010): Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere, Resources, Conservation and Recycling, 54, 810–815.

Li, J., Lopez N.B.N., Liu, L., Zhao, N., Yu, K, Zheng, L. (2013): Regional or global WEEE recycling. Where to go?, Waste Management, 33, 923–934.

Luda, P.M (2011): Recycling of Printed Circuit Boards, In: Kumar, S.(Ed): Integrated Waste Management - Volume II, Ed., InTech, 285-298, Rijeka.

Menad, N., Guignot, S., Van Houwelingen, J.A. (2013): New characterisation method of electrical and electronic equipment wastes (WEEE) Waste Management 33, 706-713.

Mankhand, T.R., Singh, K.K., Gupta, Somnath, S.K., Das, S. (2012): Pyrolysis of Printed Circuit Boards, International Journal of Metallurgical Engineering, 6, 102-107.

Mikić, A. (2012): Primjena koagulacije/flokulacije za pročišćavanje otpadnih voda nastalih u procesu obrade pirolitičkih dimnih plinova, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Varaždin.

Moltó, J., Egea, S., Conesa, J. A.; Font, R. (2011): Thermal decomposition of electronic wastes: Mobile phone case and other parts, Waste Management, 31, 2546–2552.

Mou, P., Layiding, W., Xiang, D., Gao, J., Duan, G. (2004): A Physical Process for Recycling and Reusing Waste Printed Circuit Boards, Conference Record Electronics and the Environment, 10-13 May 2004, Scottsdale, AZ USA, Publisher: IEEE, 237 – 242, Scottsdale

Mou, P., Xiang, D., Duan, G. (2007): Products Made from Nonmetallic Materials Reclaimed from Waste Printed Circuit Boards, Tsinghua Science and Technology, 12, 276–283, Peking.

Niu, X., Li, Y. (2007): Treatment of waste printed wire boards in electronic waste for safe disposal, Journal of Hazardous Material, 145, 410–416.

Oguchi, M., Murakami, S., Sakanakura, H., Kida, A., Kameya, T. (2011): A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources, Waste Management, 31, 2150–2160.

Oguchi, M., Sakanakura, H., Terazono, A. (2013): Toxic metals in WEEE: Characterization and substance flow analysis in waste treatment processes, Science of the Total Environment 463–464 1124–1132

Ogunniyi, I.O., Vermaak, M.K.G., Groot, D.R. (2009): Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations, Waste Management, 29, 2140–2146.

Oliveira, P.C.; Cabral, M.; Nogueira, C.A.; Margarido, F. (2010): Printed circuit boards recycling: Characterization of granulometric fractions from shredding process, Materials Science Forum, 636–637.

Ongondo, F. O., Williams, I. D., Cherrett, T. J. (2011b): How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes, Waste Management 31, 714–730.

Panyakapo, P., Panyakapo, M. (2008): Reuse of thermosetting plastic waste for lightweight concrete, Waste Management, 28, 1581–1588.

Premur, V., Anić Vučinić, A., Vujević, D., Bedeković, G. (2013): The Possibility for Environmental Friendly Recycling of Printed Circuit Boards, Book of Abstracts, 8th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environmental Systems, 367, Dubrovnik.

Quan, C., Li, A., Gao, N. (2012): Study on characteristics of printed circuit board liberation and its crushed Products, Waste Management and Research, 30, 1178–1186.

Rahman, M., Islam, A., Ahmed, M. (2012): Recycling of Waste Polymeric Materials as a Partial Replacement for Aggregate in Concrete, International Conference on Chemical, Environmental and Biological Sciences, 99-102, Penang.

Saikia, N., De Brito, J. (2012): Use of plastic waste as aggregate in cement mortar and concrete preparation: A review, Construction and Building Materials, 34, 385–401.

Shah, M. B., Tipre, D. R., Dave, S. R. (2014): Chemical and biological processes for multi-metal extraction from waste printed circuit boards of computers and mobile phones, Waste Management & Research, 32, 1134–1141.

Siddique, R., Khatib, J., Kaur, I. (2008): Use of recycled plastic in concrete: A review, Waste Management, 28, 1835–1852.

Sirkeck, G., Gupta, G.(2012): Managing E-Waste in India: (A Review) (2012):, International Journal of Scientific & Engineering Research, 3, 1 – 8.

Sohaili, J., Muniyandi, S. K., Mohamad, S. S. (2012): A Review on Printed Circuit Boards Waste Recycling Technologies and Reuse of Recovered Nonmetallic Materials, International Journal of Scientific & Engineering Research, 3, 12-18.

Tanskanen, P. (2013): Management and recycling of electronic waste, Acta Materialia 61, 1001–1011.

Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H. (2012): Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, Minerals Engineering, 25, 28–37.

Veit, H.M., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., Tenorio, J.A.S. and Malfatti, C.F. (2006): Recovery of Copper from Printed Circuit Board Scraps by Mechanical Processing and Electrometallurgy, Journal of Hazardous Materials, B137, 1704-1709.

Wang, X., Gaustad, G. (2012): Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards, Waste Management, 32, 1903-1913.

Wang, R., Zhang, T., Wang, P. (2012): Waste printed circuit boards nonmetallic powder as admixture in cement mortar, Materials and Structures, 45, 1439–1445.

Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., Bo, H. (2005): Global perspectives on e-waste, Environmental IMN/m2 ct Assessment Review, 25, 436–458.

Xue, M., Li, J., Xu, Z. (2013): Management strategies on the industr ial ization road of state-ofthe-art technologies for e-waste recycling: the case study of electrostatic separation—a review, Waste Management & Research, 31, 130 –140.

Yamane, L.H, Moraes, V.T., Espinosa, D.R.E., Tenório, J.A.S. (2011): Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers Waste Management, 31, 2553–2558.

Yang, H., Liu, J., Yang, J. (2011): Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards, Journal of Hazardous Materials, 187, 393–400

Yang, X., Sun, L., Xiang, J., Hu, S., Su, S. (2013): Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review, Waste Management, 33, 462-473.

Yazıcı, E., Deveci, H., Alp, I., Akçil, A., Yazıcı, R. (2010): Characterisation of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies,

Proceedings of XXV International Mineral Processing Congress, 6 - 10 September 2010, 4009-4015, Brisbane.

Yoo J.-M., Jeong, J., Yoo, K., Lee, J.-C., Kim, W. (2009): Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill, Waste Management, 29, 1132–1137.

Yu, J., Williams, E., Ju, M. (2009): Review and Prospects of Recycling Methods for Waste Printed Circuit Boards, Proceedings of the 2009 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology (ISSST) 18 - 20 May 2009, 1 - 5

Zeng, X., Zheng, L., Xie, H., Lu, B., Xia, K., Chao, K., Lie, W., Yang, J., Lin, S., Li, J. (2012): Current status and future perspective of waste printed circuit boards recycling, The Seventh International Conference on Waste Management and Technology, 5-7 rujan 2012 Peking, China, Procedia Environmental Sciences, 16, 590–597.

Zhang, S., Forssberg, E. (1997): Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap, Resources, Conservation and Recycling, 21, 247–269.

Zheng, Y., Shen, Z., Cai, C., Ma, S., Xing, Y. (2009): The reuse of nonmetals recycled from waste printed circuit boards as reinforcing fillers in the polypropylene composites, Journal of Hazardous Materials, 163, 600-606.

Zoeteman, B. C. J., Krikke, H. R., Venselaar, J. (2010): Handling WEEE waste flows: on the effectiveness of producer responsibility in a globalizing world, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 47, 415–436.

7 ŽIVOTOPIS

Rođen je u Varaždinu, 20.4.1960. god. a osnovnu školu pohađao u Kutjevu i Maću. Godine 1978. maturirao na gimnaziji u Požegi, 1981. god. diplomirao na Višoj geotehničkoj školi u Varaždinu, a 1985. god. diplomirao na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Magistrirao je 1992. god. obranom magistarskog rada na temu: Ispitivanje mogućnosti dobivanja peleta od letećeg pepela termoelektrana na matičnom fakultetu.

Od 1986. radio u jami "Petrovdol" u Bilokalniku - koprivničkim ugljenokopima u osnivanju. Od rujna 1987. do 1992. god. radio na Institutu za geotehniku-Varaždin (današnji Geotehnički fakultet Varaždin) na mjestu postdiplomanta. U školskoj godini 1992/3. radio u Rudarskoj i kemijskoj školi u Varaždinu kao voditelj odjela za geomehaniku i projektiranje te predavao rudarsku grupu predmeta.

Od 1993. god. zaposlen je na Geotehničkom fakultetu u Varaždinu, a 1995. god. izabran za asistenta iz područja rudarstva. Od prosinca 2003. god. do danas, u statusu višeg predavača na Geotehničkom fakultetu u Varaždinu, nositelj je i sudjeluje u izvođenju nastave iz nekoliko stručnih kolegija vezanih uz rudarstvo i zaštitu okoliša.

Istraživački rad usmjerio je pretežno na područje gospodarenja komunalnim i opasnim otpadom, a u stručnom dijelu kao odgovorni projektant načinio je desetak rudarskih projekata, elaborata o rezervama mineralnih sirovina, te rukovodio rudarskim istražnim radova. Oformio geomehanički laboratorij i terensku ekipu za provedbu geotehničkih istražnih radova te vodio provedbu više desetaka geotehničkih istražnih radova i 15 studija o utjecaju na okoliš.

Uz materinji, dobro se služi engleskim jezikom i njemačkim slabo.

Živi u Varaždinu, oženjen i otac je dvoje djece.

8 POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

1. Premur, V., Vujević, D., Anić Vučinić, A., Bedeković, G. (2015): The Possibility for Environmental Friendly Recycling of Printed Circuit Boards, Journal of Sustainable Development of Energy, Water And Environment Systems, 4, 1; 14-22.

2. Premur, V., Vujević, D., Anić Vučinić, A., Bedeković, G. (2015): Laboratorijska ispitivanja električnog i elektroničkog otpada. Zbornik sažetaka 11. međunarodne konferencije Kompetentnost laboratorija 2015, Zadar 23-25.10.2015, 64-70, Zadar.

3. Anić Vučinić, A., Vujević, D., Premur, V., Melnjak, I., Canjuga, D. (2014): Zbrinjavanje nemetalne komponente tiskanih pločica. Inženjerstvo okoliša, 1, 2; 67-76, Varaždin.

4. Anić Vučinić, A., Vujević, D., Premur, V., Melnjak, I., Canjuga, D, (2014): Zbrinjavanje nemetalne komponente tiskanih pločica. Zbornik radova XIII. Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb 2014, 6-7.11.2014, 224-234, Zagreb.

5. Premur, V., Anić Vučinić, A., Vujević, D., Bedeković, G. (2013): The possibility for environmental friendly recycling of printed circuit boards. Book of Proceedings 8th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environmental System, Dubrovnik 22-27.09.2013, 1-8, Zagreb.

6. Anić Vučinić, A., Vujević, D., Premur, V., Lilek, H., Blažić, D., Lenček, S., Mikić, A., Kaniški, M., (2012): Karakterizacija i mogućnosti upravljanja otpadom nastalim u procesu oporabe tiskanih pločica. Zbornik radova II. Međunarodni simpozij gospodarenja otpadom Zagreb 2012, Zagreb 29.-30.10.2012, 374-388, Varaždin.

7. Premur.V., Gotić. I. Levačić. E; (2003): The influence of landfil Radosavci on the surrounding soil and water quallity, Proceedings of VIII. int. symp. Water management and hydraulic engineering, pg. 353.-362., Oct. 5th-9th. Podbanske, Slovakia.

8. Premur. V; Braun, K; Levačić, E; (2002): Odabir najpovoljnije lokacije deponija otpada – primjer grad Slatina, VI Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb 2002. str: 537.-546., Zagreb.

9. Premur. V; Nuić, J; Mayer, D; Gotić, I; (2000): Korištenje napuštenog glinokopa u Turčinu za odlaganje komunalnog otpada, V Međunarodni simpozij gospodarenje otpadom Zagreb 2000. str: 371-382, Zagreb.

10. Pranjić, J; Krklec, N; Premur, V. (1999): Limestone extraction and environment protection at Marčan quarry, str. 29-42, Croatian Geotechnical Journal, Vol 7, No. 13-14, April 1999. Varaždin.

11. Gotić, I; Levačić, E; Premur, V; Dodigović, I; Štuhec, D: (1996): Mogućnost iskorištenja jalovine kamenoloma Donje Orešje, str. 73-79, Zaštita prirode i okoliša i eksploatacija mineralnih sirovina, 18.-21. rujan 1996. Varaždin.

12. Premur, V; Levačić, E; Gotić, I. (1996): Istraživanje otpadne kamene vune u cilju recikliranja, str. 79-89, Zaštita prirode i okoliša i eksploatacija mineralnih sirovina, 18.-21. rujan 1996. Varaždin.

13. Premur V. (1995): Ekološki aspekti oplemenjivanja pijeska u "Pješčari Jerovec", 2. savjetovanje HDMTT, 4-6. listopad 1995. Varaždin.

14. Gazarek, M. i Premur, V. (1993): Pelletizing of Fine Industrial Solid Wastes: A Contribution to the Protection of The Environment. XVIII International mineral processing congress, 23-28 May, Sydney, Australia.

15. Gazarek, M., V. Premur, E. Levačić. 1993. Phosphogypsum pelletization tests. Proc. of Int. Conference: Energy Waste and Environment, Pieštany, Slovakia, pp. 179-186.

16. Levačić, E., Gazarek, M., Premur, V. (1992): Investigation of Solubility of Fly Ash Pellets by means of Electrical Conductivity for Damping Purposes. Proc. Int. conference: Environment and Mineral Processing, Ostrava, pp. 54-57.

17. Premur, V., Gazarek, M. (1992): Rezultati ispitivanja peletiranog sitnozrnog anorganskog otpada te mogućnost korištenja u građevinarstvu. Simpozij industrija nemetala u obnovi i razvoju Hrvatske, str. 179-187, Zagreb. 04/23/92 to 04/24/92

18. Gazarek, M., Crnički, J., Premur, V. i Kreč, D. (1990): Granulometrijski sastav šljunaka i pijesaka i teški minerali u pijescima Dravskog bazena od Ormoža do Đurđevca. RGN Zbornik Vol. 2 str. 67-73.

19. Gazarek, M., Premur, V. (1987): Briketabilnost ugljena jame "Petrovdol", Zbornik IV Jugoslavensko-Poljskog simpozija o rudarstvu, Tuzla.