

TREATMENT POSSIBILITIES OF CONSUMER ELECTRONICS BY MECHANICAL, THERMAL PRETREATMENT AND LEACHING

MOŽNOSTI SPRACOVANIA SPOTREBNEJ ELEKTRONIKY POMOCOU MECHANICKEJ, TEPELNEJ PREDÚPRAVY A LÚHOVANIA

Dušan Oráč^{1)*}, Tomáš Havlík¹⁾, Anja Maul²⁾, Mattias Berwanger²⁾

¹⁾ Technická univerzita v Košiciach Hutnícka fakulta Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko

²⁾ RWTH Aachen University, Department of Processing and Recycling, Wüllnerstr. 2, 52062 Aachen, Nemecko

* Corresponding author: e – mail: dusan.orac@tuke.sk, Tel.: +421 55 602 24 12, Technická univerzita v Košiciach Hutnícka fakulta Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko

Abstract

This work is focused on study of thermal pretreatment and leaching of copper and tin from printed circuit boards from used consumer electronics. Thermal treatment experiments were realized with and without presence of oxygen at 300 °C, 500 °C, 700 °C and 900 °C for 30 minutes. Leaching experiments were performed at 80 °C in 2M HCl in two stages. First stage consists of classic leaching experiments of samples without and after thermal treatment. Second stage consists of oxidative leaching experiments (blowing of air or oxygen) with aim to intensify metals leaching. The results of thermal treatment experiments show that maximal weight loss after burning was 53 % (700 °C) and after pyrolysis 47 % (900 °C). Oxidative leaching resulted in complete dissolution of copper and tin after 60. or 90 minutes of thermally treated samples. Pyrolysis and burning has positive effect on metals dissolution in compare with samples without thermal pretreatment. Moreover, the dissolution of metals is more effective and needs shorter leaching time.

Keywords: recycling, consumer electronics, pyrolysis, burning, leaching, copper, tin

Abstrakt

Táto práca je zameraná na štúdium vplyvu tepelnej predúpravy na lúhovanie kovov medi a cínu z dosiek plošných spojov z použitej spotrebnej elektroniky. Experimenty tepelnej predúpravy materiálu bez a za prístupu vzduchu sa realizovali pri teplotách 300 °C, 500 °C, 700 °C a 900 °C počas 30. minút. Lúhovanie prebiehalo v 2M HCl pri teplote 80 °C v dvoch etapách. Prvú etapu tvorilo klasické lúhovanie tepelne upravených a tepelne neupravených vzoriek. Druhú etapu tvorilo oxidačné lúhovanie (fúkanie vzduchu a kyslíka) s cieľom intenzifikácie prevodu kovov do roztoku. Výsledky tepelnej predúpravy ukázali, že spaľovaním sa podarilo odstrániť 53 % (pri 700 °C) vzorky a pyrolýzou 47 % (pri 900 °C). Úplné vylúhovanie medi a cínu sa podarilo získať oxidačným lúhovaním po 60. resp. 90 minútach lúhovania tepelne upravených vzoriek. V porovnaní s tepelne neupravenými vzorkami sa zistilo, že pyrolýza a spaľovanie pozitívne vplyva na prevod kovov do roztoku a výrazne zefektívňuje a skracuje dobu lúhovania kovov.

Kľúčové slová: recyklácia, spotrebná elektronika, pyrolýza, spaľovanie, lúhovanie, meď, cín

1 Úvod

Podiel elektrických a elektronických zariadení na trhu je značný a ich amortizácia je relatívne vysoká, čo má za následok ich neustálu obmenu a tým pádom aj vznik značného množstva odpadov elektrických a elektronických zariadení (OEEZ). Celosvetovo najväčší podiel na trhu predstavujú veľké domáce spotrebiče (43 %), za nimi nasledujú informačné technológie a telekomunikačné zariadenia (40 %), spotrebná elektronika (televízory, rádiá, audio, 8 %), malé domáce spotrebiče (3 %) a elektrické nástroje (3 %) [1].

V Európskej únii vznikne ročne približne 8 miliónov ton OEEZ s ročným nárastom 3 – 5 % [2] a na celom svete približne 20 až 50 miliónov ton OEEZ ročne [3]. Takéto množstvo odpadu je veľmi významné nielen z pohľadu množstva, ale aj preto, že obsahuje látky, ktoré pri nesprávnom alebo nevhodnom nakladaní môžu mať nebezpečný charakter najmä ťažké kovy a plasty. Na druhej strane však predstavuje množstvo cenných zložiek, napr. 0.1 % Au, 0.2 % Ag, 20 % Cu, 4 % Sn. Len pre porovnanie: obsah zlata v primárnej surovine je 2 – 5 g/t, čo predstavuje 100 násobne menej ako v EEE [4]. Z toho vyplýva, že OEEZ netreba považovať za odpad, ale za cennú druhotnú surovinu.

V súčasnosti sa väčšina vedeckých prác zameriava hlavne na spracovanie dosiek plošných spojov z vyradených počítačov. Hlavný dôvod je, že tieto dosky obsahujú zaujímavé množstvá kovov a sú teda žiadanou, lukratívnou komoditou. Dosky plošných spojov nie sú prítomné len v osobných počítačoch ale v súčasnosti sú rozšírené takmer vo všetkých zariadeniach ako napríklad televízory, monitory, rádiá a iné. Avšak, dosky plošných spojov obsiahnuté v týchto zariadeniach nie sú z hľadiska zloženia také zaujímavé (lukratívne) [5] ako dosky z vyradených počítačov, tak ako to ukazuje Tab. 1. Preto sa oveľa väčšia pozornosť venuje spracovaniu dosiek z vyradených počítačov.

Tab. 1: Zloženie rôznych druhov OEEZ [5 – 8]

Druh materiálu	Obsah [%]					Obsah [ppm]		
	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
PC	20	7	14	6	0.85	189	16	3
Dosky z PC	7	20	5	1.5	1	1000	250	110
Matičné dosky z PC	4.5	14.3	208	2.2	1.1	639	566	124
Dosky z TV	28	10	10	1	0.3	280	20	10
TV bez CRT obrazovky	–	3.4	1.2	0.2	0.038	20	< 10	< 10
Mobilné telefóny	5	13	1	0.3	0.1	1380	350	210
Hi – fi zariadenia	23	21	1	0.14	0.03	150	10	4
DVD prehrávače	62	5	2	0.3	0.05	115	15	4

OEEZ je v podstate kompozitný materiál, tvorený zmesou rôznych kovov, plastov, keramiky a podobne a teda jeho spracovanie bude veľmi náročný proces. Principiálne ho možno spracovať pyrometalurgicky, hydrometalurgicky alebo kombinovanými spôsobmi. Najčastejšie sa elektronický odpad spracováva pyrometalurgicky v mediarenských agregátoch. Prítomné plasty v odpade však predstavujú problém kvôli ich veľkému množstvu a potenciálnemu vzniku nebezpečných prchavých látok v procese. Napriek tomu je však tepelné prepracovanie jedným z najefektívnejších spôsobov získavania kovov a preto sa skúmajú a hľadajú cesty, ako tento proces čo najviac zefektívniť a zoptimalizovať. Z tohto hľadiska možno OEEZ tepelne spracovať buď v prítomnosti vzduchu, resp. kyslíka, čiže spaľovať, alebo bez prítomnosti kyslíka, čiže pyrolyzovať.

Táto práca je zameraná na štúdium vplyvu tepelnej predúpravy na následné hydrometalurgické získavanie medi a cínu z dosiek plošných spojov zo spotrebnej elektroniky vylúhovaním.

2 Experimentálna časť

2.1 Materiál

Vzorku tvorili časti vyradených zariadení (Obr. 1), ktoré sa podľa vyhlášky MŽP SR č. 208/2005 o nakladaní s elektroodpadmi zaraďujú do štvrtej kategórie „Spotrebná elektronika“. Vstupná vzorka prešla mechanickou predúpravou, ktorej schéma je zobrazená na Obr. 2. Po mechanickej predúprave sa výsledná konečná vzorka podrobila kvartácii s cieľom odobrať reprezentatívnu vzorku na chemickú analýzu. Chemická analýza vzorky sa realizovala atómovou absorpčnou spektrometriou, ktorej výsledok je uvedený v Tab. 2.

Tab. 2: Chemická analýza materiálu

Kov	Cu	Sn	Pb	Fe	Au	Ag	Al	Zn
Obsah [%]	26.37	3.12	1.57	0.21	0.002	0.01	3.85	1.3



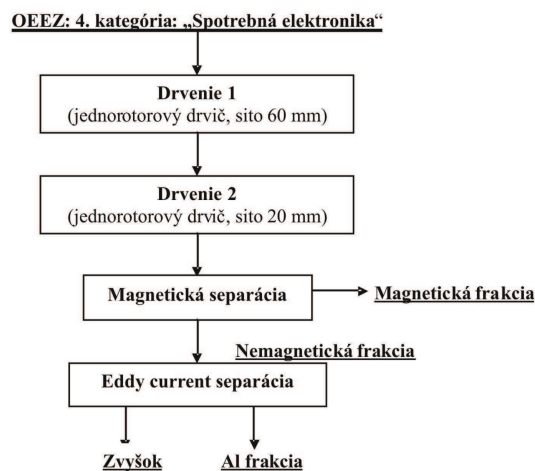
Obr. 1: Vstupný materiál na mechanickú predúpravu

2.2 Mechanická predúprava

Mechanická predúprava materiálu (Obr. 2) pozostávala z dvojnásobného drvenia na jednorotorovom drviči. Po drvení nasledovala magnetická separácia. Nemagnetická časť postúpila ďalej na eddy – current separáciu. Po tejto separácii sa získali dve frakcie t.j. frakcia s obsahom hliníka a zvyšná frakcia. Táto zvyšná frakcia sa ešte podrivila na kladivovom drviči s veľkosťou sita 8 mm (Obr. 3) a postupovala na ďalšie spracovanie (tepelná predúprava, lúhovanie).

2.3 Tepelná predúprava

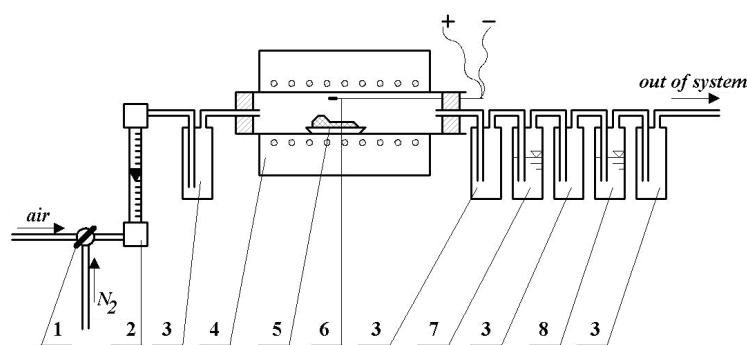
Experimenty tepelnej predúpravy materiálu bez a za prístupu vzduchu sa realizovali v laboratórnej aparatúre, ktorej schéma je zobrazená na Obr. 4. Podrvený materiál sa podrobil tepelnej úprave pri teplotách 300 °C, 500 °C, 700 °C a 900 °C počas 30 minút. Vsádzka sa dávkovala do keramickej lodičky, ktorá sa nasledovne vložila do kremennej trubice. Do trubice sa počas experimentu vŕhal buď dusík z tlakovej fľaše, alebo vzduch pomocou laboratórneho kompresoru. Plynné a kvapalné produkty, vznikajúce v procese, sa zachytávali v kondenzačnom systéme, ktorý pozostával z piatich premývacích nádob. Z týchto boli tri prázdne, poistné a v ďalších sa striedavo nachádzal 0.5M roztok NaOH a 0.5M roztok H₂SO₄. Úlohou týchto roztokov bolo zachytiť v nich rozpustné látky, ktoré boli súčasťou plynných emisií.



Obr. 2: Schéma mechanickej predúpravy vzorky



Obr. 3: Vstupný materiál použitý na experimenty



Obr. 4: Schéma aparatury na tepelnú predúpravu materiálu

1 – kúhútik, 2 – prietokomer, 3 – prázdna banka, 4 – laboratórna pec, 5 – keramická lodička, 6 – termočlánok, 7 – roztok NaOH, 8 – roztok H_2SO_4

2.4 Lúhovanie

Experimenty lúhovania dosiek plošných spojov prebiehali v aparatúre, ktorej schéma je znázornená na Obr. 5. Laboratórne experimenty sa realizovali v sklenených reaktoroch o objeme

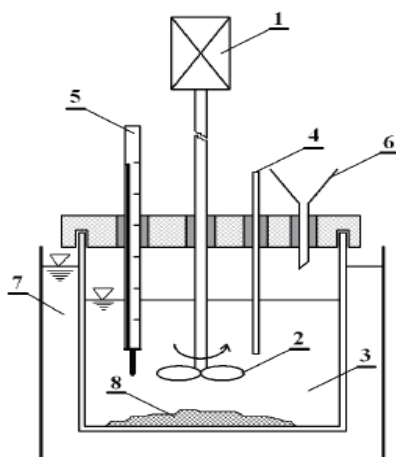
800 ml ponorených do vodného kúpeľa pri teplote 80 °C za stáleho miešania. Ako lúhovadlo sa použil vodný roztok kyseliny chlorovodíkovej o koncentrácii 2M. Objem lúhovacieho činidla bol 400 ml. Pre lúhovanie sa použila navážka 10 g, čo predstavuje pomer kvapalnej ku pevnej fáze K:P rovný 40. Celková dĺžka experimentu bola 120 minút. Interval odoberania kvapalných vzoriek počas experimentov bol 5, 10, 15, 30, 60, 90 a 120 min. Vzorky o objeme 10 ml sa analyzovali na obsah cínu a medi metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (Varian Spektrometer AA 20+). Všetky výsledky sa korigovali na zmenu objemu vzorky odberom a odparením.

Realizácia experimentov prebieha v dvoch etapách. Najprv sa realizovali experimenty bez oxidačného činidla a použili sa nasledujúce vzorky:

- tepelne neupravená vzorka o zrnitosti $-8 +0\text{ mm}$ a $-1 +0\text{ mm}$
- tepelne upravená vzorka (pyrolýza, spaľovanie)

Následne, na základe dosiahnutých výsledkov, sa realizovali experimenty s fúkaním vzduchu a kyslíka pre vzorky:

- tepelne neupravená vzorka o zrnitosti $-8 +0\text{ mm}$ a $-1 +0\text{ mm}$
- tepelne upravená vzorka pri 700 °C (pyrolýza, spaľovanie)



Obr. 5: Schéma aparatury na lúhovanie matičných dosiek

1 – pohon miešadla; 2 – sklenené miešadlo; 3 – lúhovací roztok; 4 – odber vzorky;
5 – teplomer; 6 – dávkovanie vzorky; 7 – vodný kúpeľ kontrolovaný termostatom; 8 – vzorka

3 Výsledky a diskusia

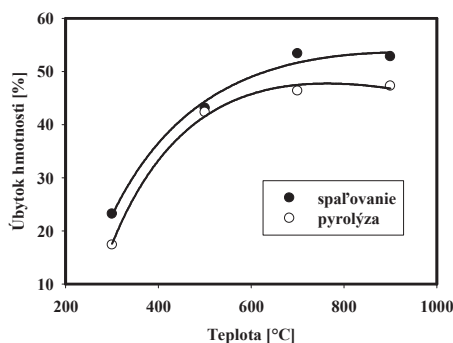
3.1 Tepelná predúprava

Obr. 6 znázorňuje porovnanie strát na hmotnosti vzorky po spaľovaní a po pyrolýze pri jednotlivých teplotách.

Pri teplote 300 °C sa odstránilo len okolo 20 % z hmotnosti navážky. Je to spôsobené tým, že táto teplota zrejme nie je postačujúca ani na odprchanie ani na vyhorenie plastov, ktoré sa nachádzajú vo vzorke. So zvyšovaním teploty narastal úbytok hmotnosti. Najvyšší úbytok pri spaľovaní predstavoval 53 % pri teplote 700 °C a pre pyrolýzu 47 % pri 900 °C. Pri pyrolýze predstavoval rozdiel medzi 700 °C a 900 °C iba 1 %.

Spaľovaním sa dosiahli vyššie straty hmotnosti, ako pyrolýzou, rozdiel predstavuje okolo 7 %. Spaľovaním dochádza k vyhoriavaniu plastov za vzniku plynných spodín horenia, ktoré sa zrejme uvoľňujú ľahšie, ako odparujúce sa zložky plastov pri pyrolýze. Navyše, strata hmotnosti

pri spaľovaní môže byť oveľa vyššia kvôli vzniku oxidov, čo má za následok prírastok hmotnosti.



Obr. 6: Úbytok hmotnosti vzorky po spaľovaní a pyrolýze

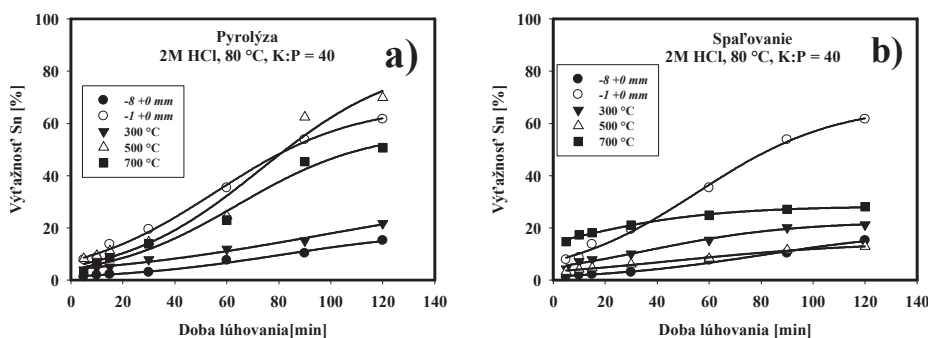
3.2 Lúhovanie

Experimenty lúhovania pozostávali z dvoch etáp. V prvej etape sa sledovalo správanie sa kovov (meď, cín) pri lúhovaní v neoxidačných podmienkach. Cieľom tejto etapy bolo zistiť vplyv tepelnej predúpravy na lúhovanie kovov a porovnať to s tepelne neupravenou vzorkou. Na základe výsledkov z prvej etapy sa následne zvolili podmienky pre oxidačné lúhovanie (fúkanie vzduchu a kyslíka) s cieľom intenzifikácie prevodu kovov do roztoku.

Na Obr. 7a,b) sú zobrazené kinetické krivky lúhovania cínu pyrolyzovaných a spaľovaných vzoriek ako aj tepelne neupravených vzoriek s rozdielnou zrnitosťou ($-8 + 0$ mm, $-1 + 0$ mm). Z grafov môžeme vidieť, že správanie sa cínu je rozdielne pri lúhovaní pyrolyzovaných a spaľovaných vzoriek. Rozdielne výťažnosti sa dosiahli aj lúhovaním tepelne neupravených vzoriek, kde zrnitosť $-1 + 0$ mm dosiahla výrazne vyššie výťažnosti (o 50 % viac) v porovnaní so zrnitosťou $-8 + 0$ mm. Je to spôsobené zväčšením reakčnej plochy a tým lepším prístupom lúhovacieho činidla.

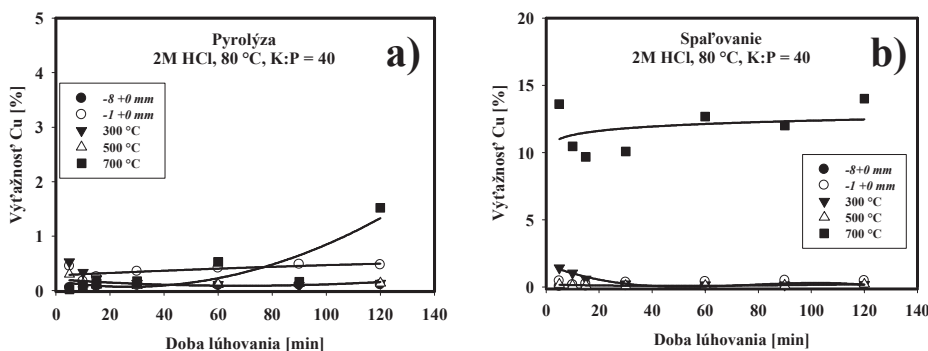
Experimenty lúhovania pyrolyzovaných vzoriek ukázali, že pyrolýza pozitívne vplýva na lúhovanie cínu. Najvyššiu výťažnosť cínu (okolo 70 %) sa podarilo získať lúhovaním vzorky po pyrolýze pri 500 °C, v porovnaní s tepelne neupravenou vzorkou s frakciou $-1 + 0$ mm, kde to bolo okolo 60 %. Navyše, z tvaru kriviek môžeme pozorovať, že predĺženie doby lúhovania by napomohlo k dosiahnutiu vyšších výťažností cínu. Z experimentov lúhovania pyrolyzovaných vzoriek jednoznačne vyplýva, že procesom pyrolýzy dochádza k uvoľneniu cínu zo vzorky. Dôkazom toho je fakt, že lúhovanie tepelne neupravenej frakcie $-8 + 0$ mm sa dosiahla výťažnosť len okolo 10 %, zatiaľ čo lúhovaním pyrolyzovanej vzorky to bolo okolo 70 %. Na dosiahnutie porovnateľných výsledkov výťažností cínu po pyrolýze je potrebné vzorku pomlieť na zrnitosť pod 1 mm.

Z experimentov lúhovania cínu zo spaľovaných vzoriek vyplýva, že spaľovanie nevplýva pozitívne na prevod cínu do roztoku. Je to spôsobené tým, že počas spaľovania dochádza k tvorbe oxidov cínu, na rozdiel od pyrolýzy, ktorá prebieha pri inertných podmienkach. Oxidy cínu sa následne nelúhujú, tak ako to popisuje Havlík a kol. v práci [9].



Obr. 7a,b: Kinetické krivky lúhovania cínu a) pyrolazovaných vzoriek; b) spaľovaných vzoriek

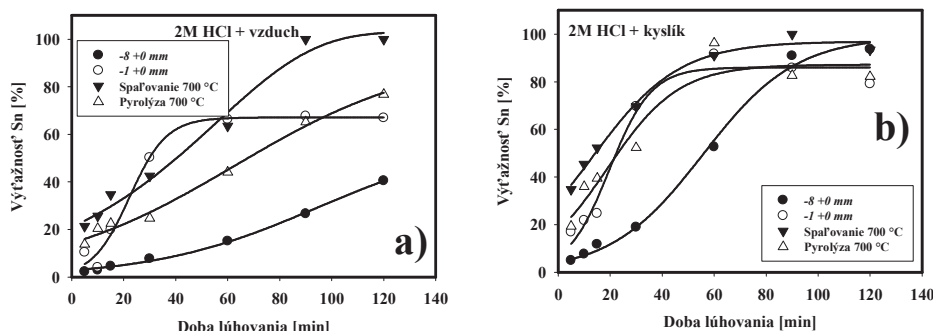
Na Obr. 8a,b) sú zobrazené kinetické krivky lúhovania medi z pyrolizovaných a spaľovaných vzoriek ako aj tepelne neupravených vzoriek s rozdielnou zrnitosťou (-8 +0 mm, -1 +0 mm). Z grafov je vidieť, že lúhovanie pyrolizovaných vzoriek je odlišné od lúhovania spaľovaných vzoriek. Najvyššie výťažnosti medi pyrolizovaných vzoriek sa pohybovali okolo 2 %, zatiaľ čo najvyššia výťažnosť medi spaľovaných vzoriek pri 700 °C bola 15 %. Rozdiel vo výťažnostiach je spôsobený tým, že počas pyrolýzy nedochádza ku oxidácii medi. Keďže kyselina chlorovodíková je neoxidačná kyselina a meď vyžaduje oxidačné podmienky, tak neprechádza do roztoku. Na druhej strane, počas spaľovania dochádza ku oxidácii medi. Oxidy medi sa lúhujú v HCl a keďže, meď sa zoxidovala len čiastkovo, jej výťažnosť je len 15 %. Tento princíp popisuje opäť Havlík a kol. v práci [9].



Obr. 8a,b: Kinetické krivky lúhovania medi a) pyrolazovaných vzoriek; b) spaľovaných vzoriek

Ako už bolo uvedené na začiatku, cieľom druhej etapy lúhovania bola intenzifikácia prevodu kovov medi a cínu pomocou oxidačných podmienok (fúkание vzduchu a kyslíka). Pretože najlepšie výsledky sa dosahovali so vzorkou, ktorá bola tepelne upravená pri 700 °C (pyrolýza, spaľovanie), v druhej etape sa realizovali experimenty práve s touto vzorkou. Navyše sa použila aj tepelne neupravená vzorka (frakcie -8 +0 mm a -1 +0 mm), pre porovnanie.

Na Obr. 9a,b sú uvedené kinetické krivky lúhovania cínu s fúkaním vzduchu a kyslíka. Z grafov jednoznačne vyplýva, že fúkание vzduchu a kyslíka má pozitívny vplyv na prevod cínu do roztoku. Fúkание vzduchu a kyslíka spôsobili, že sa podarilo úplne vylúhovať cín. Keďže kyslík je silnejšie oxidačné činidlo, lepšie výsledky sa podarilo dosiahnuť, pri sledovaných vzorkách, práve pre tieto experimenty. Navyše, úplné vylúhovanie cínu sa podarilo dosiahnuť už po 90 minútach, pričom klasické lúhovanie v prvej etape by vyžadovalo predĺženie doby lúhovania.

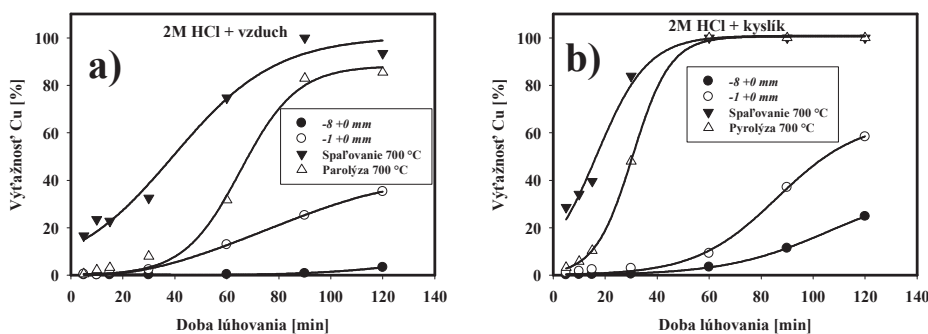


Obr. 9a,b: Kinetické krivky lúhovania cínu v 2M HCl s fúkaním vzduchu a kyslíka

Na Obr. 10a,b sú zobrazené kinetické krivky lúhovania medi s fúkaním vzduchu a kyslíka. Ako bolo spomenuté vyššie, prevod medi do roztoku vyžaduje oxidačné podmienky. Tento fakt sa odzrkadlil na výtťažnostiach medi, keď sa do roztoku fúkal vzduch a kyslík. V prvej etape lúhovania bola najvyššia výtťažnosť medi pyrolyzovaných vzoriek okolo 2 %. V experimentoch s fúkaním vzduchu sa podarilo dosiahnuť výtťažnosť okolo 90 % a s fúkaním kyslíka to bolo úplné vylúhovanie už po 60 minútach experimentu. V prípade spaľovaných vzoriek to bolo obdobné a dosiahlo sa úplné vylúhovanie medi.

Na druhej strane, výtťažnosti medi tepelne neupravených vzoriek sa oproti prvej etape výrazne zvýšili, ale nedosiahlo sa úplné vylúhovanie, len maximálna výtťažnosť 60 %.

Práve pri porovnaní výtťažností medi z tepelne upravených vzoriek a tepelne neupravených vzoriek dostane jednoznačný záver vplyvu tepelnej úpravy. Počas tepelnej predúpravy dochádza k odstráneniu plastov z materiálu a tým k uvoľneniu medi, čo spôsobí lepší prístup lúhovacieho činidla. Výsledkom toho je úplné vylúhovanie medi a taktiež skrátenie doby lúhovania.



Obr. 10a,b: Kinetické krivky lúhovania medi v 2M HCl s fúkaním vzduchu a kyslíka

4 Záver

Tepelná predúprava materiálu pri teplote 300 °C nemala výrazný vplyv na uvoľnenie plastov, pretože väčšina plastov sa tepelne rozkladá nad touto teplotou. So zvyšovaním teploty sa zvyšovalo aj množstvo odstránených plastov. Maximálne hodnoty úbytku hmotnosti pre spaľovanie predstavovali 53 % pri 700 °C a 47 % pre pyrolýzu pri 900 °C, avšak rozdiel medzi 700 °C a 900 °C predstavoval len 1 %, čo je zanedbateľné.

Správanie sa cínu pri klasickom lúhovaní (bez fúkania vzduchu alebo kyslíka) bolo odlišné pri pyrolýze a spaľovaní. Experimenty ukázali, že pyrolýza pozitívne vplyva na lúhovanie, zatiaľ čo spaľovanie nemá pozitívny vplyv. Najvyššia výtťažnosť cínu pyrolyzovaných vzoriek dosiahla 70 % čo je o 60 % viac ako pri rovnakej vzorke bez tepelnej predúpravy. Spaľovaním

sa dosiahli podstatne nižšie výtlačnosti, čo je spôsobené oxidáciou cínu a teda tvorbou oxidov, ktoré sa ťažšie lúhujú.

Správanie sa medi pri klasickom lúhovaní bolo taktiež odlišné pre pyrolýzu a spaľovanie. Najvyššia výtlačnosť medi sa dosiahla 15 % len pri spaľovanej vzorke, pretože vplyvom oxidačnej atmosféry počas spaľovania sa tvorili oxidy medi, ktoré sa lúhujú v HCl.

Z experimentov oxidačného lúhovania vyplýva, že sa podarilo úplné vylúhovanie cínu a medi z tepelne upravených vzoriek už po 60. resp. 90. minútach lúhovania. Lúhovanie tepelne neupravených vzoriek neprinieslo úplné vylúhovanie kovov ani po 120. minútach a proces by si vyžadoval výrazné predĺženie doby lúhovania. Tieto experimenty teda ukazujú, že tepelná predúprava pozitívne vplyva na zvýšenie efektívnosti lúhovacích procesov a výrazne skracuje dobu lúhovania.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla v rámci výmenného projektu DAAD s názvom „Treatment of printed circuit boards“, kde mechanická predúprava materiálu sa realizovala na RWTH Aachen University, Department of Processing and Recycling a tepelná predúprava a lúhovanie na Technickej univerzite v Košiciach, Hutníckej fakulte, Katedre neželezných kovov a spracovania odpadov. Táto práca sa vykonala aj v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

5 Použitá literatúra

- [1] N. I. Onwughara, I. C. Nnorom, O. C. Kanno, R. C. Chukwuma: International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 1, No. 4, October 2010, ISSN: 2010-0264.
- [2] EU – Richtlinie: Kampf den Müllbergen A3 Umwelt, 14, 1/2, 2001, p. 66 – 67.
- [3] M. Petrániková: Spracovanie vyradených osobných počítačov, Diplomová práca, TUKE, Košice, 2007
- [4] D. Oráč, F. Kukurugya, T. Havlík: *Možnosti spracovania odpadu z elektrických a elektronických zariadení*. In: Moderné trendy v spracovaní druhotných zdrojov neželezných kovov, Herľany, Február 2008, p. 92 – 95, ISBN 978-80-8073-966-9.
- [5] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E. Y. Yazici, H. Deveci: Minerals Engineering 25, 2012, p. 28 – 37.
- [6] S. Zhang, E. Forssberg: J. Waste Manage. Resour. Recov. 3 (4), 1997, p. 157 – 167.
- [7] J. Cui, E. Forssberg: Waste Manage. 27 (3), 2007, p. 415 – 424.
- [8] J. Cui, L. Zhang: Journal of Hazardous Materials 158, 2008, p. 228 – 256.
- [9] T. Havlík, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, F. Kukurugya, Z. Takacova: Journal of Hazardous Materials 183, 2010, p. 866 – 873.