



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ  
ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ**

**ΗΛΙΑΣ ΜΑΣΑΒΕΤΑΣ**

**ΔΙΠΛ. ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΑΓΓΕΛΙΚΗ ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ**

**ΑΘΗΝΑ 2017**







## **ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**A. Μουτσάτσου, Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα)**

**Σ. Τσίμας, Καθηγητής ΕΜΠ**

**Δ. Καλιαμπάκος, Καθηγητής ΕΜΠ**

## **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Δ. Καλιαμπάκος, Καθηγητής ΕΜΠ**

**Χ. Σ. Καραγιάννη, Καθηγήτρια ΕΜΠ**

**B. Κασελούρη- Ρηγοπούλου, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ**

**K. Κορδάτος, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ**

**M. Μενεγάκη, Επίκ. Καθηγήτρια ΕΜΠ**

**A. Μουτσάτσου, Καθηγήτρια ΕΜΠ**

**Σ. Τσίμας, Καθηγητής ΕΜΠ**

**«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»**

“Do you know that *if* is the middle word in *life*?”

Από την κινηματογραφική ταινία «Αποκάλυψη τώρα» του Φ.Φ. Κόπολα





## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με τίτλο: «Ανάπτυξη και διερεύνηση μεθόδων κατεργασίας για την ανάκτηση μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα» αποτελεί το επιστέγασμα της υπερδεκαπενταετούς προσωπικής μου πορείας στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η πορεία αυτή ξεκίνησε το 1999 με την εισαγωγή μου στη Σχολή και η πρώτη της φάση (προπτυχιακή) ολοκληρώθηκε το 2004.

Σε εκείνο το χρονικό σημείο (2004 – 2005) έπρεπε να επιλέξω την περαιτέρω πορεία μου. Η αγάπη μου για το *εργαστήριο* και τον *πάγκο* με ώθησε να ξεκινήσω την παρούσα διατριβή. Απόφαση συνειδητή, αλλά και ταυτόχρονα παρορμητική. Η πειραματική διαδικασία της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε κατά κύριο λόγο στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής κατά τα έτη 2005 – 2012. Πολύ γρήγορα, αφότου ξεκίνησα, η ανάγκη για βιοπορισμό με οδήγησε στην ενασχόληση με χημικές αναλύσεις και ερευνητικά προγράμματα. Με αυτό τον τρόπο μπόρεσα να εξασφαλίσω τους απαραίτητους πόρους, αλλά και να αποκτήσω ιδιαίτερα χρήσιμη επιστημονική και επαγγελματική εμπειρία. Η εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής κατέστη επομένως πολύ γρήγορα *part-time* απασχόληση. Εκ του αποτελέσματος η τόσο μακρόχρονη παραμονή μου στη Σχολή, για την οποία ευθύνομαι αποκλειστικά εγώ, κρίνεται ως λανθασμένη σε πολλούς τομείς (επαγγελματικό, οικονομικό, κοινωνικό κτλ). Ήταν όμως μια πορεία που ξεκίνησε κάτω από πολύ διαφορετικές συνθήκες, τόσο εντός όσο και εκτός ΕΜΠ. Με κάθε ειλικρίνεια και με ψύχραιμο πλέον μάτι θεωρώ πάντως ότι, όσον αφορά την εκπόνηση διατριβής, με τα τότε δεδομένα και πάλι την ίδια απόφαση θα είχα πάρει.

Φθάνοντας στην ολοκλήρωση αυτής της πορείας, οφείλω να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν και με στήριξαν, με τον ένα ή τον άλλο τρόπο. Καταρχήν ευχαριστώ από καρδιάς την Καθηγήτρια ΕΜΠ Αγγελική Μουτσάτσου για τη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια. Η παρουσία της έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην έναρξη, πραγματοποίηση και ολοκλήρωση της παρούσας. Με εμπιστεύτηκε με την ανάθεσή της το 2005 και με καθοδήγησε επιστημονικά σε ό,τι χρειάστηκα. Με τιμά ιδιαίτερα το ενδιαφέρον που δείχνει για εμένα τόσο σε επιστημονικό, όσο και σε προσωπικό επίπεδο. Σε μια πορεία τόσων χρόνων καθημερινής τριβής η φθορά είναι αναπόφευκτη. Χαίρομαι ιδιαίτερα διαπιστώνοντας ότι στην περίπτωση μας η φθορά αυτή περιορίστηκε στο ελάχιστο. Προσβλέπω και θα επιδιώξω τη συνέχιση της καλής μας σχέσης.

Θερμά ευχαριστώ και τον Καθηγητή ΕΜΠ Σταμάτη Τσίμα για την πολύχρονη συνεργασία μας στο εργαστήριο, κυρίως στα πλαίσια ερευνητικών προγραμμάτων, αλλά και για τη συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή. Επίσης, ευχαριστώ τον Καθηγητή ΕΜΠ Δημήτρη Καλιαμπάκο για τη βοήθειά του σε ό,τι χρειάστηκα και ιδιαίτερα στην αρχή της διατριβής. Επιπλέον ευχαριστώ για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή την Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ Βασιλεία Κασελούρη-Ρηγοπούλου, την Καθηγήτρια ΕΜΠ Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη, τον Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ Κωνσταντίνο Κορδάτο και την Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΜΠ Μαρία Μενεγάκη.

Τα πρώτα πειράματα ηλεκτροαπόθεσης πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής. Ευχαριστώ πολύ για τη συνεργασία και τη βοήθειά τους την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

ΕΜΠ Ευαγγελία Παυλάτου και τους διδάκτορες Αλέξανδρο Καραθανάση και Στέλλα Σπανού. Το μεγαλύτερο κομμάτι των πειραμάτων ηλεκτροαπόθεσης πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με τη Δρ. Μαρία Λέκκα από το Πανεπιστήμιο του Ούντινε στην Ιταλία. Της είμαι ειλικρινά ευγνώμων για τη μεθοδικότητα, τις γνώσεις και την καλή της διάθεση για συνεργασία, στοιχεία που βοήθησαν τα μέγιστα στην ολοκλήρωση του συγκεκριμένου πειραματικού κομματιού.

Επίσης, ευχαριστώ όλα τα παιδιά (συνάδελφοι πλέον) με τα οποία συνεργάστηκα στα πλαίσια των διπλωματικών τους εργασιών. Με βοήθησαν από την πλευρά τους και θεωρώ ότι και εγώ προσπάθησα να τους μεταφέρω τις όποιες γνώσεις μου.

Κεντρικό ρόλο στην πορεία όλων αυτών των χρόνων έπαιξαν οι άνθρωποι με τους οποίους συμπορευτήκαμε. Χρωστάω λοιπόν ένα τεράστιο ευχαριστώ στους φίλους μου (διδάκτορες όλοι πλέον!) Όλγα, Χρίστο, Χριστίνα, Αφροδίτη, Βασίλη και Κέλλυ. Είναι όλοι τους παιδιά που γνώρισα στη Σχολή και μοιραστήκαμε αμέτρητες «εργαστήριο-ώρες», αλλά και άλλες τόσες στιγμές εκτός ΕΜΠ. Ζήσαμε μαζί τις χαρές και τις απογοητεύσεις αυτής της μακρόχρονης πορείας στα εργαστήρια και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της.

Ένα πολύ ιδιαίτερο ευχαριστώ αξίζει και στην Ιωάννα Αντωνάκη, για τη συμπαράσταση, την κατανόηση και τη βοήθειά της. Ίσως περισσότερο από οτιδήποτε άλλο την ευχαριστώ επειδή μου ξαναέδωσε κίνητρο σε κάθε επίπεδο.

Τέλος, ίσως το μεγαλύτερο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου και τον αδερφό μου για τη συμπαράστασή τους, υλική (στο βαθμό που μπορούσαν) και ηθική (σε βαθμό... μεγαλύτερο και από αυτό που μπορούσαν) όλα αυτά τα χρόνια. Ελπίζω η ολοκλήρωση αυτής της πορείας να τους δίνει μια πολύ μεγάλη χαρά, που τόσο αξίζουν.

Ηλίας Μασαβέτας,

Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

Αθήνα, Δεκέμβριος 2016

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) αποτελούν μια πολύ ιδιαίτερη κατηγορία αποβλήτων. Αυτό μπορεί να αποδοθεί αρχικά στις συνεχώς αυξανόμενες ποσότητες στις οποίες παράγονται. Πράγματι, τις τελευταίες δεκαετίες η τεχνολογική εξέλιξη δημιουργεί ολοένα και περισσότερες ανάγκες που απαιτούν τη χρήση τέτοιου είδους συσκευών, με αποτέλεσμα οι ποσότητες στις οποίες διατίθενται στην αγορά να παρουσιάζουν γεωμετρική αύξηση. Ταυτόχρονα παρατηρείται και ταχύτατη ανάπτυξη νέων τεχνολογιών και εφαρμογών, οι οποίες καθιστούν σχεδόν αναγκαία την αντικατάσταση και αναβάθμιση αυτών των συσκευών με πολύ μεγάλη συχνότητα. Φυσικό επακόλουθο των ανωτέρω είναι να προκύπτουν μεγάλοι όγκοι συσκευών ως απόβλητα, τα οποία χρήζουν επεξεργασίας αλλά και εκμετάλλευσης για εξοικονόμηση πόρων και πρώτων υλών.

Ένα δεύτερο χαρακτηριστικό των ΑΗΗΕ το οποίο τα καθιστά εξαιρετικά «ελκυστικό» ρεύμα αποβλήτων είναι το γεγονός ότι εκ κατασκευής περιέχουν μεγάλο αριθμό υλικών που παρουσιάζουν μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον όσον αναφορά την ανάκτησή τους. Τα υλικά αυτά είναι κυρίως το γυαλί, τα πλαστικά και τα μέταλλα. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των μετάλλων, τα ΑΗΗΕ σε αρκετές περιπτώσεις εμφανίζουν περιεχόμενο σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές στις οποίες απαντώνται στα φυσικά ορυκτά και μεταλλεύματα από τα οποία μπορούν να εξαχθούν.

Με βάση τα προαναφερθέντα γίνεται εύκολα κατανοητό το γιατί κάποια στιγμή τα ΑΗΗΕ άρχισαν να προσελκύουν το ενδιαφέρον ως απόβλητα. Οι συζητήσεις για την νομοθετική αντιμετώπιση των ΑΗΗΕ στην Ευρώπη ξεκίνησαν στα μέσα της δεκαετίας του '90. Μετά από χρόνια διαβουλεύσεων οι συζητήσεις αυτές κατέληξαν στην έκδοση των οδηγιών 2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ, οι οποίες αποτέλεσαν την απαρχή για τη συντεταγμένη αντιμετώπιση των ΑΗΗΕ. Συγκεκριμένα, τέθηκαν περιορισμοί στη χρήση συγκεκριμένων επικινδύνων ουσιών, αλλά και στόχοι για τη συλλογή και επεξεργασία τους. Έκτοτε ακολούθησαν νέες οδηγίες οι οποίες συμπλήρωναν ή αναθεωρούσαν τις προαναφερθείσες, κινούμενες όμως πάντα προς την ίδια κατεύθυνση.

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η οριζόντια διερεύνηση των τριών κυριότερων «δρόμων» χημικής κατεργασίας ΑΗΗΕ (και πιο συγκεκριμένα πλακετών από ηλεκτρονικούς υπολογιστές), με απώτερο στόχο την ανάκτηση μετάλλων. Μελετήθηκαν λοιπόν η υδρομεταλλουργική, ηλεκτροχημική και πυρομεταλλουργική κατεργασία της πρώτης ύλης. Αρχικά προτάθηκε μια διαδικασία προκατεργασίας των πλακετών, ώστε να προκύψει μια σκόνη κατάλληλη για περαιτέρω κατεργασία. Η προκατεργασία συνίστατο στον μηχανισμό τεμαχισμού, τη θερμική κατεργασία και τη

λειτουργία των παραληφθέντων προϊόντων, με αποτέλεσμα την παραλαβή σκόνης πλακετών. Οι βιβλιογραφικές μελέτες που αφορούν τη χημική κατεργασία δεν προβλέπουν κάποιο τέτοιο στάδιο, αλλά αντιμετωπίζουν τις πλακέτες «ως έχουν», με αποτέλεσμα στην εκάστοτε μέθοδο κατεργασίας που ακολουθούν να απαιτούνται αλληπάλγηλα στάδια επεξεργασίας του υλικού. Στην παραληφθείσα σκόνη πλακετών πραγματοποιήθηκε πλήρης φυσικοχημικός χαρακτηρισμός. Από τις αναλύσεις αυτές επιβεβαιώθηκαν τα βιβλιογραφικά δεδομένα, σύμφωνα με τα οποία οι πλακέτες παρουσιάζουν υψηλό περιεχόμενο σε μέταλλα οικονομικού ενδιαφέροντος. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε υψηλό περιεχόμενο σε χαλκό, της τάξης του 20-22% κ.β., που αποτελούσε και το μέταλλο με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στις πλακέτες. Επίσης, ανιχνεύθηκαν κατά σειρά αργίλιο, μόλυβδος, κασσίτερος, νικέλιο και ψευδάργυρος. Από την ξεχωριστή στοιχειακή ανάλυση των επιμέρους διαφορετικών μερών που αποτελούν τις πλακέτες διαπιστώθηκε η ύπαρξη χρυσού στις επαφές.

Όσον αφορά στην υδρομεταλλουργική κατεργασία, πραγματοποιήθηκε μια πρώτη σειρά πειραμάτων που αφορούσε τη διαλυτοποίηση της σκόνης πλακετών με οξέα. Στόχος ήταν η εξαγωγή κάποιων πρώτων συμπερασμάτων σχετικά με τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης, αναφορικά με το χαλκό, το νικέλιο και τον ψευδάργυρο. Μελετήθηκε η διαλυτοποίηση με νιτρικό, υδροχλωρικό και θειικό οξύ, που αποτελούν τους ευρύτερα διαδεδομένους όξινους διαλύτες και διερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του οξέος (0,5, 1, 2 και 6M), της θερμοκρασίας (40°C, 60°C και 90°C) και του χρόνου κατεργασίας (1-2h) στη διεργασία της διαλυτοποίησης. Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε ένα νέο πειραματικό μέρος, με χρήση της μεθόδου Taguchi για το σχεδιασμό πειραμάτων και τη στατιστική επεξεργασία πειραματικών δεδομένων. Σε ένα πρώτο επίπεδο η συνεισφορά της μεθόδου συνίστατο στον καθορισμό 16 πειραμάτων που απαιτούνταν για τη διερεύνηση των 5 παραμέτρων που επιλέχθηκαν (είδος οξέος, συγκέντρωση, χρόνος κατεργασίας, θερμοκρασία, εφαρμοζόμενη ανάδευση), με 4 επίπεδα τιμών η καθεμία. Σε διαφορετική περίπτωση η πλήρης μελέτη όλων των δυνατών συνδυασμών θα απαιτούσε τη διεξαγωγή  $4^5 = 1024$  πειραμάτων. Από αυτά προέκυψαν συμπεράσματα σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζει τη διεργασία η κάθε παράμετρος, ποιοτικά και ποσοτικά. Στην περίπτωση του χαλκού και του νικελίου διαπιστώθηκε ότι η παράμετρος που επηρεάζει ισχυρότερα τη διεργασία είναι το είδος του οξέος (σε ποσοστά 88,48% και 67,78% αντίστοιχα), ενώ αντίθετα για τον ψευδάργυρο η επίδραση των παραμέτρων ακολουθούσε πιο ομοιόμορφη κατανομή και δεν υπήρχε κάποια που να κυριαρχεί.

Κατέστη έτσι δυνατή η βελτιστοποίηση της όλης υδρομεταλλουργικής διεργασίας, καθώς και ο καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών για την επεξεργασία στην περίπτωση καθενός από τα τρία

μέταλλα που μελετήθηκαν. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις μετάλλων στις συνθήκες αυτές ήταν 19,88% για το χαλκό, 1,94% για το νικέλιο και 1,65% για τον ψευδάργυρο.

Έχοντας πλέον μελετήσει διεξοδικά και βελτιστοποιήσει την διεργασία υδρομεταλλουργικής κατεργασίας της πρώτης ύλης, η προσοχή στράφηκε στην ηλεκτροχημική «αντιμετώπισή» της. Η πολυπλοκότητα της πρώτης ύλης, λόγω του μεγάλου αριθμού μετάλλων που περιέχει, οδήγησε στην ανάγκη μιας αρχικής σειράς πειραμάτων σε συνθετικά διαλύματα για τη διερεύνηση των διαφόρων δράσεων που λαμβάνουν χώρα. Διαπιστώθηκε ότι το ισχυρά όξινο περιβάλλον ( $\text{pH} \approx 0$ ) από τη διαλυτοποίηση οδηγούσε σε αναδιαλύσεις των προϊόντων ηλεκτροαπόθεσης και κρίθηκε αναγκαία η μελέτη σε διαφορετικές τιμές  $\text{pH}$ . Οι δοκιμές σε τιμές  $\text{pH} \approx 9$  οδήγησαν σε καταβυθίσεις των προϊόντων ηλεκτροαπόθεσης. Τα καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν σε τιμές  $\text{pH} \approx 4$ . Με βάση τη συγκεκριμένη αρχική διερεύνηση πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαλύματα που είχαν προκύψει από διαλυτοποίηση της πραγματική σκόνης πλακετών σε νιτρικό, υδροχλωρικό και θειικό οξύ συγκέντρωσης 4M. Διαπιστώθηκε η δυνατότητα παραλαβής του χαλκού με ηλεκτροαπόθεση από τα προαναφερθέντα διαλύματα με ηλεκτρολύσεις στα -0,45 V, -0,35 V και -0,30 V vs.  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  αντίστοιχα. Οι αποθέσεις του χαλκού παρουσίαζαν υψηλή καθαρότητα και βρίσκονταν σε σπογγώδη μορφή, γεγονός που την καθιστούσε δυνατή την εύκολη παραλαβή τους.

Ακολούθως, το ενδιαφέρον εστιάστηκε στην προσπάθεια ανάκτησης του χρυσού που περιέχεται στις επαφές των πλακετών. Παρά το μικρό ποσοστό στο οποίο βρίσκεται ο χρυσός, αλλά και την επικάλυψη των κορυφών του στα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας από αυτές του χαλκού, η ανάκτησή του με ηλεκτροαπόθεση κατέστη δυνατή, με καθαρότητα σχεδόν 100%. Η ανάκτηση του χρυσού πραγματοποιήθηκε από διάλυμα της σκόνης επαφών σε βασιλικό ύδωρ, με ηλεκτρόλυση στα 0,55 V vs.  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ . Η μορφή του αποθέματος ήταν κοκκώδης, με αποτέλεσμα να είναι εύκολη και σε αυτή την περίπτωση η παραλαβή του. Σημειώνεται ότι η ανάκτηση τόσο του χαλκού, όσο και του χρυσού επετεύχθη από διαλύματα διαλυτοποίησης της σκόνης, χωρίς καμιά προηγούμενη κατεργασία για την απομάκρυνση άλλων μετάλλων.

Στο τελευταίο πειραματικό κομμάτι της διατριβής πραγματοποιήθηκε μελέτη της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας της σκόνης των πλακετών. Η πυρόλυση των  $\text{AlH}_2$  και των πλακετών κατ' επέκταση είναι μια ευρέως διαδεδομένη πρακτική, ελάχιστες είναι όμως οι βιβλιογραφικές μελέτες που ασχολούνται με τη χλωριωτική φρύξη τέτοιων υλικών. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη δυσκολία εφαρμογής μιας τέτοιας διεργασίας σε εργαστηριακή κλίμακα. Πραγματοποιήθηκαν δύο ξεχωριστές σειρές δοκιμών, με απώτερο στόχο τον εκλεκτικό διαχωρισμό των μεταλλικών στοιχείων,

βάσει της πτητικότητας των χλωριούχων ενώσεων. Η πρώτη αποσκοπούσε στη διερεύνηση της δυνατότητας χλωρίωσης της πρώτης ύλης σε διάφορες θερμοκρασίες, μέσω διοχέτευσης αέριου χλωρίου υψηλής καθαρότητας. Από τη χημική ανάλυση των στερεών προϊόντων διαπιστώθηκε ότι η χλωρίωση επιτυγχάνεται σε υψηλό ποσοστό. Η παρουσία του χλωρίου είναι ελαφρώς υψηλότερη στους 300°C, σε σύγκριση με τους 500°C και τους 750°C, ενώ είναι σαφώς χαμηλότερη στους 900°C.

Έχοντας πιστοποιήσει τη δυνατότητα χλωρίωσης της πρώτης ύλης, ακολούθησε μια δεύτερη σειρά δοκιμών με πρότυπες χλωριούχες ενώσεις. Στόχος της ήταν η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη δυνατότητα διαχωρισμού και εκλεκτικής παραλαβής τους. Η κρίσιμη για τη διεργασία θερμοκρασία είναι αυτή των 500°C ή των 750°C. Σε θερμοκρασίες έως τους 500°C οι χλωριούχες ενώσεις βρίσκονται σε στερεή μορφή και τα μέταλλα μπορούν να ανακτηθούν με αναγωγή με υδρογόνο και διαχωρισμό ενδιάμεσου ειδικού βάρους. Στους 750°C οι πτητικές χλωριούχες ενώσεις παρασύρονται και συλλέγονται σε διαλύματα, από τα οποία μπορούν να διαχωριστούν με συμπύκνωση και αναγωγή.

Συμπερασματικά η πρωτοτυπία της παρούσας διατριβής συνοψίζεται στα ακόλουθα σημεία:

- Διαμορφώθηκε μέθοδος προκατεργασίας των πλακετών, η οποία οδηγεί σε σκόνη κατάλληλη για περαιτέρω κατεργασία με οποιαδήποτε από τις προαναφερθείσες μεθόδους, χωρίς κανένα επιπλέον στάδιο κατεργασίας
- Η στατιστική επεξεργασία δεδομένων που αφορούν στην υδρομεταλλουργική κατεργασία της πρώτης ύλης, από την οποία εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με τις παραμέτρους που την επηρεάζουν ποιοτικά και ποσοτικά και προτάθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για τα μέταλλα που εξετάστηκαν
- Η ενδεδειγμένη μελέτη του ηλεκτροχημικού συστήματος των διαλυμάτων της σκόνης πλακετών και επαφών, η οποία κατέστησε δυνατή την ηλεκτροαπόθεση του χαλκού και του χρυσού, χωρίς καμιά πρότερη κατεργασία για την απομάκρυνση άλλων μετάλλων
- Η διερεύνηση της χλωριωτικής φρύξης της πρώτης ύλης και η μελέτη των παραμέτρων οι οποίες την επηρεάζουν.

## ABSTRACT

Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) constitute a special waste category. This fact can firstly be attributed to the ever rising quantities at which they are being produced. Indeed, during the last decades the technological progress has led to advanced needs that require such devices, leading to multiplying quantities of them being put to the market. At the same time the rapid development of new technologies and applications make the upgrade or replacement of the devices inevitable after a short period of time. As a result huge quantities of these devices end up as waste, demanding special treatment and exploitation for the recovery of materials and resources.

Another characteristic of WEEE that makes them a very “attractive” stream of waste is the fact that due to their construction they contain a large amount of valuable material that demonstrate financial interest regarding their recovery. These materials are namely glass, plastics and metals. In the case of metals in particular, WEEE contain them in concentrations higher than the ones at which they can be found in natural minerals and ores.

Considering all the above it can be easily apprehended that at some point WEEE started gaining attention as waste. The argumentation for their legislative determination in Europe started in the mid '90. After years of consultation the discussions led to the publication of directives 2002/95/EC and 2002/96/EC that set the foundations for dealing with WEEE. These directives set restrictions regarding the usage of certain hazardous materials, as well as targets for their recovery and exploitation. In the following years other directives were published, complementing or recasting the aforementioned ones, always aiming however towards the same direction.

Purpose of the present doctoral thesis was the investigation of three main approaches for the chemical treatment of WEEE [and specifically the printed circuit boards (PCB) from personal computers], aiming to the recovery of metals. It was towards that direction that hydrometallurgy, electrometallurgy and pyrometallurgy were studied. Firstly a pretreatment process was suggested for the PCB, in order to obtain a powder that would be suitable for further treatment. This process consisted of the mechanical cut, the thermal treatment and the pulverization of the product, so as to obtain a powder of the PCB. The respective research papers do not mention such a step, but rather treat PCB “as is”. This results in the need for multiple treatment steps. The obtained PCB powder was suggested to thorough physical and chemical characterization. This analysis confirmed the literature data, according to which PCB demonstrate high content in metals of financial interest. It was confirmed that PCB contain high

concentrations of copper (20-22 % wt), which was the metal with the highest percentage. In addition aluminum, lead, tin, nickel and zinc were observed. From elemental analysis of various different parts of the PCB gold was traced to be present in the contacts of PCB.

Regarding the hydrometallurgical treatment a first series of experiments was carried out regarding the dissolution of PCB powder by treatment with acids. The aim of these experiments was to draw some initial conclusions regarding the parameters affecting the dissolution process of copper, nickel and zinc. The dissolution using nitric, hydrochloric and sulfuric acid was investigated, given that they are the most commonly used acid solvents. The parameters that were studied included the acid concentration (0,5, 1, 2 and 6M), reaction temperature (40°C, 60°C and 90°C) and time (1-2h). Following that, a second experimental part was carried out with the application of the Taguchi method for design of experiments and statistical evaluation of experimental data. In a first stage the contribution of the Taguchi method is the determination of 16 experiments that were suggested in order to study the 5 selected parameters (type of acid, acid concentration, temperature, treatment time and stirring), at 4 levels for each one. If not for the Taguchi method, the complete study of all the possible combination would have required the prohibitive number of  $4^5 = 1024$  experiments. In addition conclusions were drawn regarding the way that each parameter affects the whole process, in both quantitative and qualitative manner. In the case of copper and nickel it was concluded that the dominant parameter of the process is the type of acid (88,48% and 67,78% respectively). Contrary to that, in the case of zinc the contribution of parameters follows a rather equal distribution and there is no prevailing one.

Based on these conclusions the optimization of the whole process was possible, as well as the determination of the optimum conditions for the treatment of each of the three metals. The highest achieved concentrations at these conditions were 19,88% for copper, 1,94% for nickel and 1,65% for zinc.

Having already studied and optimized the hydrometallurgical process of the PCB powder, attention was focused on the electrochemical approach. The complexity of the powder, due to its content of various metals, led to the decision for a preliminary series of experiments with synthetic solutions, in order to study the behavior of the electrochemical system. It was observed that in highly acidic environment (pH≈0) the products of electrodeposition demonstrated further dissolution and thus the study of different pH values was chosen. The experiments carried out at pH≈9 led to precipitation of the electrodeposition products. The best behavior of the solutions was finally achieved at pH≈4. Based on these conclusions a new series of experiments was carried out, this time using solutions from the



dissolution of the actual PCB powder in 4M nitric, hydrochloric and sulfuric acid. The recovery of copper by electrodeposition was achieved from these solutions with electrolysis at -0,45 V, -0,35 V and -0,30 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> respectively. The obtained copper deposits featured high purity and were in granular form, allowing easy recovery.

In a next step, the possibility of recovering gold that is present in the contacts of the PCB was explored. Despite its small percentage and the fact that overlap of its picks in the voltamographs with these of copper, the electrodeposition of gold was achieved with purity of almost 100%. The recovery of gold took place from solutions of dissolved PCB contacts' powder in aqua regia, via electrolysis at 0,55 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Similarly to copper, the deposits of gold were in granular form allowing their easy recovery. It is worth mentioning that the recovery of both copper and gold was achieved from solutions of dissolved powder with no other prior process for the removal of other metals.

In the last experimental part of the thesis a study of the pyrometallurgical treatment of the PCB powder was carried out. Pyrolysis of WEEE is a well-established industrial practice, however the chlorination of such materials has not been studied in extent. This can be attributed to the difficulty of applying such a method in laboratory scale. Two separate series of experiments were carried out aiming to the selective separation of metals, based on the volatility of chloride compounds. The first one focused on the feasibility of chlorination of the PCB powder at various temperatures, by applying gas chlorine of high purity. From the chemical analysis of the solid chlorination products it was concluded that high level of chlorination can be achieved. The chlorine content was observed to be a little higher at the solid samples obtained after treatment at 300°C, compared to the ones at 500°C and 750°C.

Having achieved the chlorination of the PCB powder, a second series of experiments was carried out, this time using standard chloride compounds. The goal was to study the feasibility of their separation and selective recovery. The crucial for the whole process temperature is 500°C or 750°C. At temperatures up to 500°C the solid chloride compounds remain in solid form and the metals can be recovered via reduction with hydrogen and separation based on specific gravity. At 750°C the volatile chloride compounds in gas form are collected in solutions, from which the metals can be recovered via condensation and reduction.

The originality of the present doctoral thesis consists in that:

- A pretreatment process was suggested, resulting in a PCB powder which was suitable for treatment via any of the three main methods, with no further required step.
- The statistical evaluation of the data regarding the hydrometallurgical treatment of the PCB powder led to qualitative and quantitative conclusions for the parameters that affect the process. Furthermore, the optimum conditions were set for the treatment of each of the studied metals.
- The thorough study of the electrochemical system of the solutions of PCB powder and PCB contacts' powder resulted in the recovery of copper and gold respectively, without any prior treatment for the removal of other metals
- The chlorination process for the treatment of the PCB powder was studied, along with the parameters affecting it.

## **Περιεχόμενα**

Ευρετήριο Σχημάτων .....	xv
Ευρετήριο Πινάκων.....	xix
Ευρετήριο Εικόνων .....	xxi
1 Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) .....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τα ΑΗΗΕ .....	5
1.2.1 Εισαγωγή.....	5
1.2.2 Ευρωπαϊκές Οδηγίες 2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ .....	7
1.2.3 Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΚ .....	12
Βιβλιογραφία κεφαλαίου .....	18
2 Παρούσα κατάσταση των ΑΗΗΕ – Στατιστικά στοιχεία .....	20
2.1 Η κατάσταση των ΑΗΗΕ στην Ευρώπη .....	20
2.2 Η κατάσταση των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα .....	28
2.2.1 Εισαγωγή.....	28
2.2.2 Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. – γενικά στοιχεία .....	28
2.2.3 Συλλογή ΑΗΗΕ.....	29
2.2.4 Επεξεργασία ΑΗΗΕ στην Ελλάδα .....	30
2.2.5 Στοιχεία επεξεργασίας ΑΗΗΕ στην Ελλάδα .....	33
Βιβλιογραφία κεφαλαίου .....	36
3 Τεχνολογίες κατεργασίας ΑΗΗΕ .....	37
3.1 Εισαγωγή.....	37
3.2 Μέθοδοι φυσικού ή μηχανικού διαχωρισμού .....	37
3.2.1 Μέθοδοι ξηρής διεργασίας διαχωρισμού .....	37
3.2.2 Μέθοδοι υγρής διεργασίας διαχωρισμού.....	38
3.2.3 Αποσυναρμολόγηση των ΑΗΗΕ .....	39
3.2.4 Χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση .....	40
3.2.5 Μηχανική αποσυναρμολόγηση .....	40
3.2.6 Τεχνολογίες θρυμματισμού.....	41
3.2.7 Ταξινόμηση .....	42
3.2.8 Μαγνητικός διαχωρισμός.....	44
3.2.9 Επαγωγικός διαχωρισμός .....	45
3.2.10 Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός.....	46

3.2.11	Τεχνικές διαχωρισμού πυκνότητας .....	47
3.2.12	Διαχωρισμός βαρύτητας (δονούμενη κλίνη).....	48
3.2.13	Τεχνική επίπλευσης .....	49
3.3	Μέθοδοι χημικού διαχωρισμού .....	50
3.3.1	Εισαγωγή.....	50
3.3.2	Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι κατεργασίας.....	50
3.3.3	Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι κατεργασίας .....	58
	Βιβλιογραφία κεφαλαίου .....	68
4	Τοποθέτηση προβλήματος .....	73
4.1	Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) – πλακέτες ηλεκτρονικών υπολογιστών .....	73
5	Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (Printed Circuit Boards – PCBs) .....	76
5.1	Ιστορική ανασκόπηση.....	76
5.2	Κατασκευή πλακετών .....	77
5.3	Σύσταση πλακετών .....	78
5.4	Ενδεικτική βιβλιογραφία ερευνητικών μεθόδων κατεργασίας πλακετών για την ανάκτηση μετάλλων .....	79
5.5	Πρώτη ύλη πειραματικής διαδικασίας.....	82
5.6	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πλακετών .....	82
5.7	Συμπεράσματα κεφαλαίου .....	93
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου .....	94
6	Υδρομεταλλουργική Κατεργασία.....	96
6.1	Εισαγωγή.....	96
6.2	Σχεδιασμός πειραμάτων διερεύνησης διαλυτοποίησης σκόνης πλακετών με οξέα.....	96
6.2.1	Αποτελέσματα και σχολιασμός .....	98
6.3	Μέθοδος Taguchi.....	104
6.3.1	Εισαγωγή.....	104
6.3.2	Γενικά στοιχεία για τη μέθοδο Taguchi .....	104
6.3.3	Αρχές για την εφαρμογή της μεθόδου Taguchi.....	106
6.3.4	Πειραματική εφαρμογή της μεθόδου Taguchi.....	109
6.3.5	Αποτελέσματα και στατιστική επεξεργασία.....	110
6.4	Συμπεράσματα κεφαλαίου .....	117
	Βιβλιογραφία κεφαλαίου .....	119
7	Ηλεκτρομεταλλουργική Κατεργασία .....	121

7.1	Εισαγωγή.....	121
7.2	Δοκιμές σε συνθετικά διαλύματα.....	122
7.2.1	Εισαγωγή.....	122
7.2.2	Προετοιμασία συνθετικών διαλυμάτων.....	122
7.3	Δοκιμές σε πραγματικά διαλύματα σκόνης πλακετών .....	159
7.3.1	Εισαγωγή.....	159
7.3.2	Δοκιμές σε πραγματικά διαλύματα σκόνης πλακετών για ανάκτηση χαλκού.....	159
7.3.3	Δοκιμές σε πραγματικά διαλύματα σκόνης πλακετών για ανάκτηση χρυσού .....	169
7.4	Συμπεράσματα κεφαλαίου .....	175
	Βιβλιογραφία κεφαλαίου .....	177
8	ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ .....	179
8.1	Εισαγωγή.....	179
8.2	Χλωριωτική φρύξη πρώτης ύλης .....	180
8.2.1	Πειραματική διάταξη - συνδεσμολογία.....	180
8.2.2	Σχεδιασμός πειραμάτων χλωρίωσης σκόνης πλακετών .....	181
8.2.3	Αποτελέσματα.....	182
8.2.4	Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των προϊόντων .....	185
8.3	Πειράματα μελέτης της θερμικής συμπεριφοράς προτύπων χλωριούχων ενώσεων .....	197
8.4	Συμπεράσματα κεφαλαίου .....	199
	Βιβλιογραφία κεφαλαίου .....	200
9	Γενικά συμπεράσματα.....	201
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	205
	Βιογραφικό Σημείωμα .....	205



## Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Παραγόμενα ΑΗΗΕ (Mt) στον κόσμο ανά έτος, ως προς την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (Twh) για το διάστημα 2011-2015 [1,6].....	2
Σχήμα 1.2 Μοντέλο κυκλικής οικονομίας. Βήμα 1: Συλλογή ΑΗΗΕ, Βήμα 2: Επεξεργασία και ανακύκλωση, Βήμα 3: Μεταπώληση ανακυκλωμένων πρώτων υλών στην αγορά, Βήμα 4: Παραγωγή νέων προϊόντων, Βήμα 5: Διοχέτευση στην αγορά των νέων προϊόντων ΗΗΕ [9].....	3
Σχήμα 1.3 Χρονολογική καταγραφή της υιοθέτησης της Οδηγίας 2012/19/ΕΚ από τα κράτη μέλη [27] .....	13
Σχήμα 2.1 Τάση των ποσοτήτων (Kt) ΑΗΗΕ που διοχετεύθηκαν στην αγορά της ΕΕ, συλλέχθηκαν και επεξεργάστηκαν, για το διάστημα 2007-2013 [1,3] .....	21
Σχήμα 2.2 Σύσταση ΗΗΕ ανά χώρα και ανά κατηγορία για το 2013 [1,3] .....	22
Σχήμα 2.3 Ποσοστά συλλογής ΑΗΗΕ ανά χώρα (σε Kg/κάτοικο) για το 2007 και το 2013 [1,3].....	23
Σχήμα 2.4 Ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν το 2013 ανά χώρα και μέσος όρος συλλογής 2010-2012 [1,3].....	25
Σχήμα 2.5 Ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν ανά χώρα το 2013, ως προς το μέσο βάρος νέων ΗΗΕ για τα έτη 2010-2012 – νέοι στόχοι 45% και 65% [1,3] .....	26
Σχήμα 2.6 Πηγές συλλογής (οικιακά vs. μη-οικιακά) ΑΗΗΕ ανά χώρα για το 2013 – εν δυνάμει διαθέσιμες ποσότητες για συλλογή [1,3] .....	27
Σχήμα 2.7 Αριθμός σημείων συλλογής ΑΗΗΕ στην Ελλάδα, ανά έτος (2007-2015) [7].....	29
Σχήμα 2.8 Ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν στην Ελλάδα, ανά έτος (2005-2015) [7] .....	30
Σχήμα 2.9 Διάγραμμα ροής ΑΗΗΕ στην Ελλάδα.....	30
Σχήμα 2.10 Γεωγραφική κατανομή μονάδων επεξεργασίας ΑΗΗΕ ανά την επικράτεια.....	31
Σχήμα 2.11 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επεξεργασίας των ΑΗΗΕ .....	32
Σχήμα 2.12 Συγκριτικό γράφημα επιτευχθέντων ποσοστών ανακύκλωσης και αξιοποίησης vsπροβλεπόμενων από τη σχετική νομοθεσία. ....	34
Σχήμα 3.1 Στάδια διαδικασίας φυσικού ή μηχανικού διαχωρισμού ΑΗΗΕ.....	38
Σχήμα 3.2 Αρχή λειτουργίας της τεχνικής του ηλεκτροστατικού διαχωρισμού .....	46
Σχήμα 3.3 Διάταξη υγρού διαχωρισμού πυκνότητας.....	48
Σχήμα 3.4 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής για τον υδρομεταλλουργικό διαχωρισμό μετάλλων από ΑΗΗΕ .....	51
Σχήμα 3.5 Διάγραμμα ροής κατεργασίας ΑΗΗΕ – τήξη χαλκού [37].....	60
Σχήμα 3.6 Διάγραμμα της διεργασίας του ολοκληρωμένου χυτηρίου της Boliden [37].....	62
Σχήμα 3.7 Διάγραμμα της διεργασίας του ολοκληρωμένου χυτηρίου της Umicore [42] .....	63
Σχήμα 3.8 Διάγραμμα ροής της πορείας των βαρέων μετάλλων κατά την αποτέφρωση ΑΗΗΕ [48] ...	65
Σχήμα 4.1 Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας .....	75
Σχήμα 5.1 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης σκόνης πλακετών .....	90
Σχήμα 5.2 Ακτινοδιάγραμμα σκόνης πλακετών .....	91
Σχήμα 6.1 Διαγράμματα ποσοστών ανάκτησης χαλκού από διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών με οξέα .....	99
Σχήμα 6.2 Διαγράμματα ποσοστών ανάκτησης νικελίου από διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών με οξέα.....	100

Σχήμα 6.3 Διαγράμματα ποσοστών ανάκτησης ψευδαργύρου από διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών με οξέα.....	101
Σχήμα 6.4 Διαγράμματα επίδρασης της θερμοκρασίας στη διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών σε οξέα .....	102
Σχήμα 6.5 Διαγράμματα επίδρασης του χρόνου κατεργασίας στη διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών σε οξέα.....	103
Σχήμα 6.6 Ποιοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση χαλκού .....	112
Σχήμα 6.7 Ποιοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση νικελίου.....	113
Σχήμα 6.8 Ποιοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση ψευδαργύρου.....	114
Σχήμα 6.9 Ποσοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση χαλκού .....	116
Σχήμα 6.10 Ποσοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση νικελίου.....	116
Σχήμα 6.11 Ποσοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση ψευδαργύρου.....	116
Σχήμα 7.1 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας «τυφλού» διαλύματος σε pH=0 .....	125
Σχήμα 7.2 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος κασιτέρου vs. «τυφλό» σε pH=0.....	126
Σχήμα 7.3 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ψευδαργύρου vs. «τυφλό» σε pH=0 .....	127
Σχήμα 7.4 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χαλκού vs. «τυφλό» σε pH=0.....	128
Σχήμα 7.5 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χαλκού σε pH=0. Εύρος σάρωσης -0,40 έως 1,00 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	129
Σχήμα 7.6 Διάγραμμα διπλής κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χαλκού σε pH=0. Εύρος σάρωσης -0,17 έως 1,00 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	130
Σχήμα 7.7 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χρυσού vs. «τυφλό» σε pH=0.....	132
Σχήμα 7.8 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χρυσού σε pH=0. Εύρος -0,40 έως 1,20 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	133
Σχήμα 7.9 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χρυσού σε pH=0. Ανεστραμμένη φορά .	134
Σχήμα 7.10 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού vs. «τυφλό».....	135
Σχήμα 7.11 Διαγράμματα πολλαπλής κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού σε pH=0, σε μικρότερο εύρος σάρωσης .....	136
Σχήμα 7.12 Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού σε pH=0, σε μεγαλύτερο εύρος σάρωσης.....	137
Σχήμα 7.13 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού vs. «τυφλό» σε pH=0.....	138
Σχήμα 7.14 Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικών βολταμετριών διαλυμάτων ιόντων μετάλλων με και χωρίς χρυσό και διαλύματος χρυσού σε pH=0.....	138
Σχήμα 7.15 Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH=0 σε διαφορετικό εύρος σάρωσης .....	139
Σχήμα 7.16 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH=0 – διακοπή σάρωσης στα -0,22 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	139
Σχήμα 7.17 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH=0 – διακοπή σάρωσης στα -0,11 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	140
Σχήμα 7.18 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH=0 – διακοπή σάρωσης στα 0 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	141



Σχήμα 7.19 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας «τυφλού» διαλύματος σε pH≈9 .....	143
Σχήμα 7.20 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος κασσιτέρου vs. «τυφλό» σε pH≈ 9 .....	143
Σχήμα 7.21 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ψευδαργύρου vs. «τυφλό» σε pH≈9 και (β) με μικρότερο εύρος σάρωσης .....	144
Σχήμα 7.22 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος χαλκού vs. «τυφλό» σε pH≈9 και (β) με μικρότερο εύρος σάρωσης .....	145
Σχήμα 7.23 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος χρυσού vs. «τυφλό» σε pH≈9 και (β) με μικρότερο εύρος σάρωσης .....	145
Σχήμα 7.24 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH≈9 – διακοπή σάρωσης στα -0,22 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	146
Σχήμα 7.25 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH≈9 – διακοπή σάρωσης στα -0,65 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	147
Σχήμα 7.26 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού vs. «τυφλό» σε pH≈9 και (β) συγκριτικό διάλυμα ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού vs. ιόντων χαλκού .....	148
Σχήμα 7.27 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού vs. «τυφλό» σε pH≈9 και (β) συγκριτικό διάλυμα ιόντων μετάλλων χωρίς χρυσό vs. με χρυσό vs. ιόντων χρυσού .....	148
Σχήμα 7.28 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) «τυφλού» διαλύματος σε pH≈4 και (β) διαλύματος ιόντων κασσιτέρου vs. «τυφλού» σε pH≈4 .....	150
Σχήμα 7.29 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) ιόντων ψευδαργύρου vs. «τυφλού» διαλύματος σε pH≈ 4 και (β) διαλύματος ιόντων ψευδαργύρου σε μικρότερο εύρος σε pH≈4 .....	150
Σχήμα 7.30 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ιόντων χαλκού vs. «τυφλού» διαλύματος σε pH≈4 και (β) διαλύματος ιόντων χαλκού σε μικρότερο εύρος σε pH≈4 .....	151
Σχήμα 7.31 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων χαλκού σε pH≈4 και (α) πρώτη κορυφή και (β) δεύτερη κορυφή .....	151
Σχήμα 7.32 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ιόντων χρυσού vs. «τυφλού» διαλύματος σε pH≈4 και (β) διαλύματος ιόντων χρυσού σε μικρότερο εύρος σε pH≈4 .....	152
Σχήμα 7.33 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων χρυσού σε pH≈4 – διακοπή σάρωσης στα 0,43 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	152
Σχήμα 7.34 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού vs. «τυφλού» διαλύματος σε pH≈ 4 και (β) διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε μικρότερο εύρος σε pH≈4 .....	153
Σχήμα 7.35 Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH≈4 σε μικρότερο εύρος .....	154
Σχήμα 7.36 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH≈4 – διακοπή σάρωσης στα 0,4 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	154
Σχήμα 7.37 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων χαλκού και χρυσού σε pH≈4 ....	156
Σχήμα 7.38 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων χαλκού και χρυσού σε pH≈4 – επίδραση της θερμοκρασίας και της ανάδευσης .....	157
Σχήμα 7.39 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε HNO <sub>3</sub> .....	160

Σχήμα 7.40 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε $\text{HNO}_3$ – 1 <sup>η</sup> και 2 <sup>η</sup> κορυφή χαλκού .....	161
Σχήμα 7.41 Ακτινοδιάγραμμα απόθεσης χαλκού από διάλυμα σκόνης πλακετών σε $\text{HNO}_3$ .....	162
Σχήμα 7.42 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε $\text{HCl}$ .....	163
Σχήμα 7.43 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε $\text{HCl}$ – 1 <sup>η</sup> και 2 <sup>η</sup> κορυφή χαλκού .....	163
Σχήμα 7.44 Ακτινοδιάγραμμα απόθεσης χαλκού από διάλυμα σκόνης πλακετών σε $\text{HCl}$ .....	165
Σχήμα 7.45 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	165
Σχήμα 7.46 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε $\text{H}_2\text{SO}_4$ – 1 <sup>η</sup> και 2 <sup>η</sup> κορυφή χαλκού .....	166
Σχήμα 7.47 Ακτινοδιάγραμμα απόθεσης χαλκού από διάλυμα σκόνης πλακετών σε $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	167
Σχήμα 7.48 Μέσος όρος ανάκτησης χαλκού (%) και απόδοσης ρεύματος (%) για καθένα από τα οξέα .....	168
Σχήμα 7.49 Συγκριτικά αποτελέσματα καθαρότητας απόθεσης χαλκού (%) για καθένα από τα οξέα .....	169
Σχήμα 7.50 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλυμάτων σκόνης πλακετών και σκόνης επαφών .....	171
Σχήμα 7.51 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλυμάτων σκόνης επαφών σε μικρότερο εύρος σάρωσης .....	171
Σχήμα 7.52 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλυμάτων σκόνης πλακετών και σκόνης επαφών σε μικρότερο εύρος σάρωσης .....	172
Σχήμα 7.53 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης επαφών και χρυσού .....	173
Σχήμα 7.54 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης επαφών – διακοπή σάρωσης στα 0,45 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}3\text{M}$ .....	174
Σχήμα 8.1 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 300°C για 30 min .....	187
Σχήμα 8.2 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 300°C για 60 min .....	187
Σχήμα 8.3 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 300°C για 120 min .....	188
Σχήμα 8.4 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 500°C για 30 min .....	189
Σχήμα 8.5 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 500°C για 60 min .....	189
Σχήμα 8.6 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 500°C για 120 min .....	190
Σχήμα 8.7 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 750°C για 30 min .....	191
Σχήμα 8.8 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 750°C για 60 min .....	191
Σχήμα 8.9 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 750°C για 120 min .....	192
Σχήμα 8.10 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 900°C για 60 min .....	193
Σχήμα 8.11 Απώλεια μάζας πρότυπων χλωριούχων ενώσεων κατά τη θέρμανση σε 300 °C, 500 °C και 750 °C .....	198

## Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1.1 Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία που διέπει τα ΑΗΗΕ.....	6
Πίνακας 1.2 Κατηγοριοποίηση ΑΗΗΕ με βάση την οδηγία 2002/96/ΕΚ .....	10
Πίνακας 1.3 Στόχοι αξιοποίησης και επεξεργασίας ανά κατηγορία ΑΗΗΕ με βάση την οδηγία 2002/96/ΕΚ.....	11
Πίνακας 1.4 Κατηγοριοποίηση ΑΗΗΕ με βάση την Οδηγία 2012/19/ΕΚ από τις 15 Αυγούστου 2018 και μετά .....	14
Πίνακας 1.5 Κατηγοριοποίηση των ΑΗΗΕ βάση των Οδηγιών 2002/96/ΕΚ και 2012/19/ΕΚ .....	15
Πίνακας 1.6 Στόχοι με βάση την Οδηγία 2012/19/ΕΚ για το διάστημα 13/08/2012– 14/08/2018 .....	16
Πίνακας 1.7 Στόχοι με βάση την Οδηγία 2012/19/ΕΚ για το διάστημα από τις 15/08/2018 κι έπειτα .	17
Πίνακας 2.1 Ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν ανά χώρα το 2013, για τις κυριότερες κατηγορίες, σε τόνους [1,3] .....	24
Πίνακας 2.2 Συντελεστές ανακύκλωσης και αξιοποίησης για τα έτη 2005-2014, ανά κατηγορία ΑΗΗΕ .....	33
Πίνακας 2.3 Σύσταση εξερχόμενου κλάσματος μετά την επεξεργασία, ανά κατηγορία ΑΗΗΕ, για το 2014 .....	34
Πίνακας 2.4 Τελική χρήση εξερχομένων κλασμάτων, ανά κατηγορία ΑΗΗΕ, για το 2014 .....	35
Πίνακας 3.1 Σύγκριση μεθόδων υδρομεταλλουργικής κατεργασίας για το διαχωρισμό μετάλλων [14] .....	52
Πίνακας 3.2 Βάρος και σύσταση σε πολύτιμα μέταλλα πλακετών φορητών υπολογιστών .....	55
Πίνακας 3.3 Συγκεντρώσεις στοιχείων που ανακτώνται από ΑΗΗΕ με πυρομεταλλουργικές μεθόδους, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μέσες συγκεντρώσεις σε ορυκτά [37] .....	59
Πίνακας 3.4 Ολοκληρωμένες βιομηχανικές μέθοδοι πυρομεταλλουργικής κατεργασίας ΑΗΗΕ [37] ..	61
Πίνακας 3.5 Συσχετισμός των παραμέτρων της διεργασίας και των προϊόντων της πυρόλυσης .....	66
Πίνακας 5.1 Αντιπροσωπευτικές συστάσεις πλακετών [2].....	79
Πίνακας 5.2 Μέση % κ.β. σύσταση υλικών μονάδας Η/Υ και εύρος τιμών τους.....	84
Πίνακας 5.3 Τυπική % κ.β. σύσταση μονάδας Η/Υ.....	84
Πίνακας 5.4 Κοκκομετρική κατανομή λειοτριβημένων προϊόντων θερμικής κατεργασίας πλακετών	86
Πίνακας 5.5 Χημική σύσταση (% κ.β.) σκόνης πλακετών με ΧRF .....	87
Πίνακας 5.6 Χημική σύσταση (% κ.β.) σκόνης διαφορετικών τμημάτων πλακετών με ΧRF .....	88
Πίνακας 5.7 Χημική σύσταση (% κ.β.) σκόνης διαφορετικών τμημάτων πλακετών με ΑΑΣ .....	89
Πίνακας 5.8 Τυπική χημική σύσταση (% κ.β.) πλακετών .....	89
Πίνακας 6.1 Συνθήκες πειραμάτων διαλυτοποίησης σκόνης πλακετών και ποσοστά ανάκτησης μετάλλων.....	97
Πίνακας 6.2 Συνθήκες πειραμάτων για τη διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στη διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών σε οξέα .....	102
Πίνακας 6.3 Συνθήκες πειραμάτων για τη διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου κατεργασίας στη διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών σε οξέα .....	103
Πίνακας 6.4 Πρότυπος ορθογώνιος πίνακας Taguchi L16 .....	108
Πίνακας 6.5 Εξεταζόμενες παράμετροι και επίπεδα τιμών τους .....	109
Πίνακας 6.6 Συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων που υποδεικνύει ο Πίνακας L16.....	110

Πίνακας 6.7 Μέσες τιμές συγκέντρωσης (%) Χαλκού, Νικελίου και Ψευδαργύρου στα πειράματα του πίνακα Taguchi L16 .....	110
Πίνακας 6.8 Ποσοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση, ανά μέταλλο .....	115
Πίνακας 6.9 Βέλτιστες συνθήκες διαλυτοποίησης ανά μέταλλα και αντίστοιχες μέγιστες συγκεντρώσεις .....	117
Πίνακας 7.1 Συνθετικά διαλύματα ιόντων μετάλλων .....	123
Πίνακας 7.2 Κοκκομετρική κατανομή απόθεσης χαλκού από διάλυμα σκόνης πλακετών σε HNO <sub>3</sub> ..	162
Πίνακας 7.3 Ποσοστά ανάκτησης χαλκού και αποδόσεις ρεύματος σε διαλύματα σκόνης πλακετών .....	167
Πίνακας 7.4 Καθαρότητα απόθεσης χαλκού (%) από διαλύματα σκόνης πλακετών .....	168
Πίνακας 7.5 Στοιχειακή ανάλυση διαλυμάτων σκόνης πλακετών και σκόνης επαφών .....	170
Πίνακας 8.1 Συνθήκες πειραμάτων χλωρίωσης σκόνης πλακετών.....	182
Πίνακας 8.2 Διαφορές βάρους δειγμάτων χλωρίωσης.....	182
Πίνακας 8.3 Χημική σύσταση (% κ.β.) στερεών προϊόντων χλωρίωσης με XRF .....	185
Πίνακας 8.4 Επί τοις εκατό ποσοστά αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στις πλυντρίδες κατά τα πειράματα χλωρίωσης .....	196

## Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 3.1 Πλακέτες, πλαστικά και κλάσματα πλούσια σε χαλκό που ανακτήθηκαν από μικρές οικιακές συσκευές με συνδυασμό μηχανικής και χειρωνακτικής διαλογής .....	39
Εικόνα 3.2 Τεμαχιστής που χρησιμοποιείται για τη μηχανική αποσυναρμολόγηση ΑΗΗΕ.....	41
Εικόνα 3.3 Βιομηχανικής κλίμακας θραυστήρας που χρησιμοποιείται για τη διαδικασία ανακύκλωσης ΑΗΗΕ.....	42
Εικόνα 3.4 Δονούμενα κόσκινα βιομηχανικής κλίμακας.....	43
Εικόνα 3.5 Υδροκυκλώνας που χρησιμοποιείται για τη διαδικασία ανακύκλωσης ΑΗΗΕ .....	44
Εικόνα 3.6 Ξηρός, χαμηλής έντασης μαγνητικός διαχωρισμός .....	45
Εικόνα 3.7 Επαγωγικός διαχωριστής, συνδυασμένος με χαμηλής έντασης μαγνητικό διαχωριστή ....	45
Εικόνα 3.8 Κλίνη αέρα για διαχωρισμό πυκνότητας .....	47
Εικόνα 3.9 Δονούμενη κλίνη .....	49
Εικόνα 3.10 Ανεξέλεγκτη καύση ΑΗΗΕ σε ανοιχτούς χώρους στην Κίνα. (α) Εκπομπές αερίων, (β) στερεό υπόλειμμα.....	64
Εικόνα 5.1 Ενισχυτές ηλεκτρικής κιθάρας (α) δεκαετίας '30 - κατασκευή point-to-point, (β) δεκαετίας '60 - κατασκευή through-hole και (γ) δεκαετίας '00 - κατασκευή με πλακέτα. ....	77
Εικόνα 5.2 Σχηματική απεικόνιση τομής πλακέτας. ....	78
Εικόνα 5.3 Μονάδα Ηλεκτρονικού Υπολογιστή πριν και μετά τη μηχανική αποσυναρμολόγηση .....	83
Εικόνα 5.4 Εργαστηριακός ηλεκτρικός κλίβανος για θερμική κατεργασία πλακετών.....	85
Εικόνα 5.5 Εργαστηριακός τριβέας για τη λειοτρίβηση προϊόντων θερμικής κατεργασίας πλακετών	85
Εικόνα 5.6 Στάδια προκατεργασίας πλακετών για παραγωγή σκόνης.....	87
Εικόνα 5.7 Συγκριτική παρουσίαση μητρικών πλακετών Η/Υ διαφορετικών τεχνολογικά γενεών.....	90
Εικόνα 5.8 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) σκόνης πλακετών .....	92
Εικόνα 7.1 Πειραματική διάταξη λουτρού .....	124
Εικόνα 7.2 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα χρυσού με $pH \approx 0$ .....	135
Εικόνα 7.3 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων μετάλλων και χρυσού με $pH \approx 0$ – Διακοπή σάρωσης στα $-0,22$ V vs. $Ag/AgCl/KCl_{3M}$ .....	140
Εικόνα 7.4 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων μετάλλων και χρυσού με $pH \approx 0$ – Διακοπή σάρωσης στα $-0,11$ V vs. $Ag/AgCl/KCl_{3M}$ .....	141
Εικόνα 7.5 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων μετάλλων και χρυσού με $pH \approx 9$ – Διακοπή σάρωσης στα $-0,22$ V vs. $Ag/AgCl/KCl_{3M}$ .....	146
Εικόνα 7.6 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων μετάλλων και χρυσού με $pH \approx 9$ – Διακοπή σάρωσης στα $-0,65$ V vs. $Ag/AgCl/KCl_{3M}$ .....	147
Εικόνα 7.7 Καταβυθίσεις στα διαλύματα (α) ιόντων χρυσού, (β) ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού και (γ) ιόντων μετάλλων και χρυσού σε $pH \approx 9$ .....	149

Εικόνα 7.8 Εικόνα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων χρυσού με pH=4 – Διακοπή σάρωσης στα 0,43 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	153
Εικόνα 7.9 Εικόνα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων μετάλλων και χρυσού με pH=4 – Διακοπή σάρωσης στα 0,4 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	155
Εικόνα 7.10 Εικόνα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων χαλκού και χρυσού με pH=4 – Διακοπή σάρωσης στα 0,4 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	158
Εικόνα 7.11 Υπόστρωμα με απόθεση χρυσού από διάλυμα ιόντων χαλκού και χρυσού με pH=4 – Διακοπή σάρωσης στα 0,4 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	158
Εικόνα 7.12 Διαλύματα οξέων από τη διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών για ανάκτηση χαλκού .....	160
Εικόνα 7.13 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα σκόνης πλακετών σε HNO <sub>3</sub> – Διακοπή σάρωσης στα -0,45 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	161
Εικόνα 7.14 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα σκόνης πλακετών σε HCl – Διακοπή σάρωσης στα -0,35 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	164
Εικόνα 7.15 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα σκόνης πλακετών σε H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – Διακοπή σάρωσης στα -0,3 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	166
Εικόνα 7.16 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα σκόνης επαφών – Διακοπή σάρωσης στα 0,55 V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> .....	175
Εικόνα 8.1 Πύρωση κεραμικών σκαφιδίων σε εργαστηριακό κλίβανο πριν τη χρήση τους για τα πειράματα χλωρίωσης.....	180
Εικόνα 8.2 Πειραματική διάταξη χλωρίωσης σκόνης πλακετών .....	181
Εικόνα 8.3 Στερεά προϊόντα χλωρίωσης σε θερμοκρασία 300°C για χρόνους κατεργασίας 30, 60 και 120 min .....	183
Εικόνα 8.4 Στερεά προϊόντα χλωρίωσης σε θερμοκρασία 500°C για χρόνους κατεργασίας 30, 60 και 120 min .....	184
Εικόνα 8.5 Στερεά προϊόντα χλωρίωσης σε θερμοκρασία 750°C για χρόνους κατεργασίας 30, 60 και 120 min .....	184
Εικόνα 8.6 Στερεό προϊόν χλωρίωσης σε θερμοκρασία 900°C για χρόνο κατεργασίας 60 min .....	184
Εικόνα 8.7 Δείγματα στερεών προϊόντων χλωρίωσης.....	184
Εικόνα 8.8 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) στερεών προϊόντων χλωρίωσης με κατεργασία στους 300°C για 2 ώρες.....	194
Εικόνα 8.9 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) στερεών προϊόντων χλωρίωσης με κατεργασία στους 500°C για 2 ώρες.....	194
Εικόνα 8.10 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) στερεών προϊόντων χλωρίωσης με κατεργασία στους 750°C για 2 ώρες.....	195
Εικόνα 8.11 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) στερεών προϊόντων χλωρίωσης με κατεργασία στους 900°C για 1 ώρα.....	195

## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**





# **1 Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)**

## **1.1 Εισαγωγή**

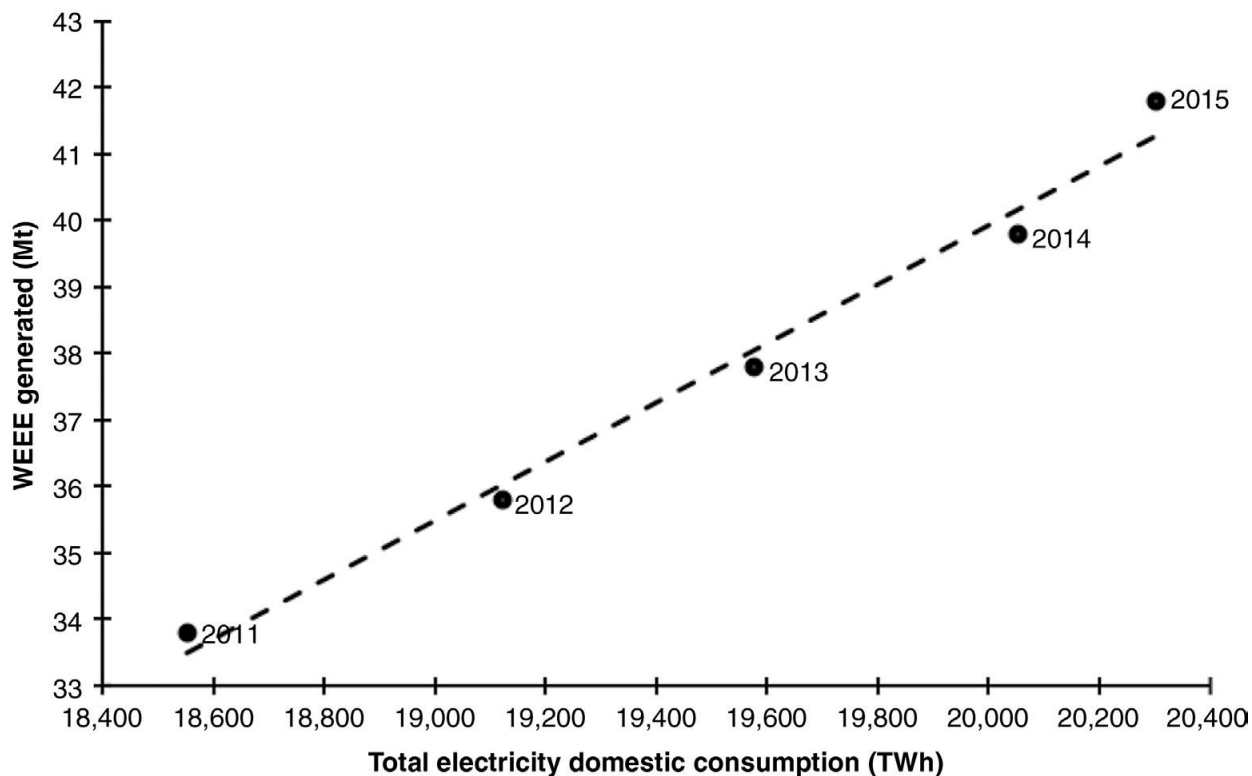
Τα απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), τα οποία αναφέρονται και ως Ηλεκτρονικά Απόβλητα (e-waste), αποτελούν ένα γενικό όρο που χρησιμοποιείται για να καλύψει όλα τα προϊόντα και τις συσκευές που απορρίπτονται από τους κατόχους τους χωρίς πρόθεση για επαναχρησιμοποίηση[1,2]. Αποτελούν δε ένα από τα ταχύτερα αναπτυσσόμενα ρεύματα αποβλήτων στον κόσμο, με αύξηση της ποσότητάς τους από 33,8 εκατομμύρια τόνους το 2010, σε 41,8 το 2014 και με πρόβλεψη να φτάσουν τους 50 εκατομμύρια τόνους το 2018[1].

Η κινητήρια δύναμη αυτής της τάσης μπορεί να αναζητηθεί σε δημογραφικούς, γεωπολιτικούς, κοινωνικούς και τεχνολογικούς παράγοντες της σύγχρονης ζωής, όπως οι ακόλουθοι:

- η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού. Από τον Ιούλιο του 2010 έως τον Ιούλιο του 2015 έχει αυξηθεί από 6,92 σε 7,32 δισεκατομμύρια κατοίκους, με πιθανότητα να φτάσει τα 10,8 δισεκατομμύρια έως το 2100[3].
- η ραγδαία κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη ενίσχυσε την αστικοποίηση που διευκόλυνε την πρόσβαση στις νέες τεχνολογίες. Το 2014 τα ΑΗΗΕ που παρήχθησαν ανά κάτοικο ευρύνονταν από 0,2 kg/κάτοικο σε χώρες με χαμηλό κατά κεφαλή εισόδημα όπως το Μπουρούντι και η Δημοκρατία του Κονγκό, έως 28,3 kg/κάτοικο στη Νορβηγία[1].
- η αλλαγή στη συμπεριφορά των καταναλωτών. Τον Μάρτιο του 2014 στις ΗΠΑ οι χρήστες του διαδικτύου από σταθερούς υπολογιστές ήταν ακόμα διπλάσιοι σε αριθμό από αυτούς που είχαν πρόσβαση από συσκευές κινητών τηλεφώνων. Ακριβώς ένα χρόνο αργότερα (Μάρτιος 2015), ο αριθμός των χρηστών διαδικτύου από συσκευές κινητής τηλεφωνίας ήταν πλέον μεγαλύτερος αυτού των χρηστών από σταθερούς υπολογιστές [4].
- η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας. Οι καταναλωτές πλέον αντικαθιστούν τις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές τους πολύ ταχύτερα απ' ό τι στο παρελθόν [5].

Οι συσχετισμοί που μπορούν να γίνουν μεταξύ της συνολικής ποσότητας των ΑΗΗΕ που παράγονται και παραμέτρων που είναι αντιπροσωπευτικές της εξέλιξης της κοινωνίας είναι πολλοί. Ως ενδεικτικό παράδειγμα, στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζεται η γραμμική σχέση των ΑΗΗΕ που παράγονται (σε εκατομμύρια τόνους) στον κόσμο ανά έτος σε σχέση με την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας ανά έτος

(σε Terrawatthour), για το διάστημα 2011-2015. Όπως είναι εύκολα αντιληπτό τα δύο αυτά μεγέθη παρουσιάζουν ταυτόχρονη αύξηση [6].

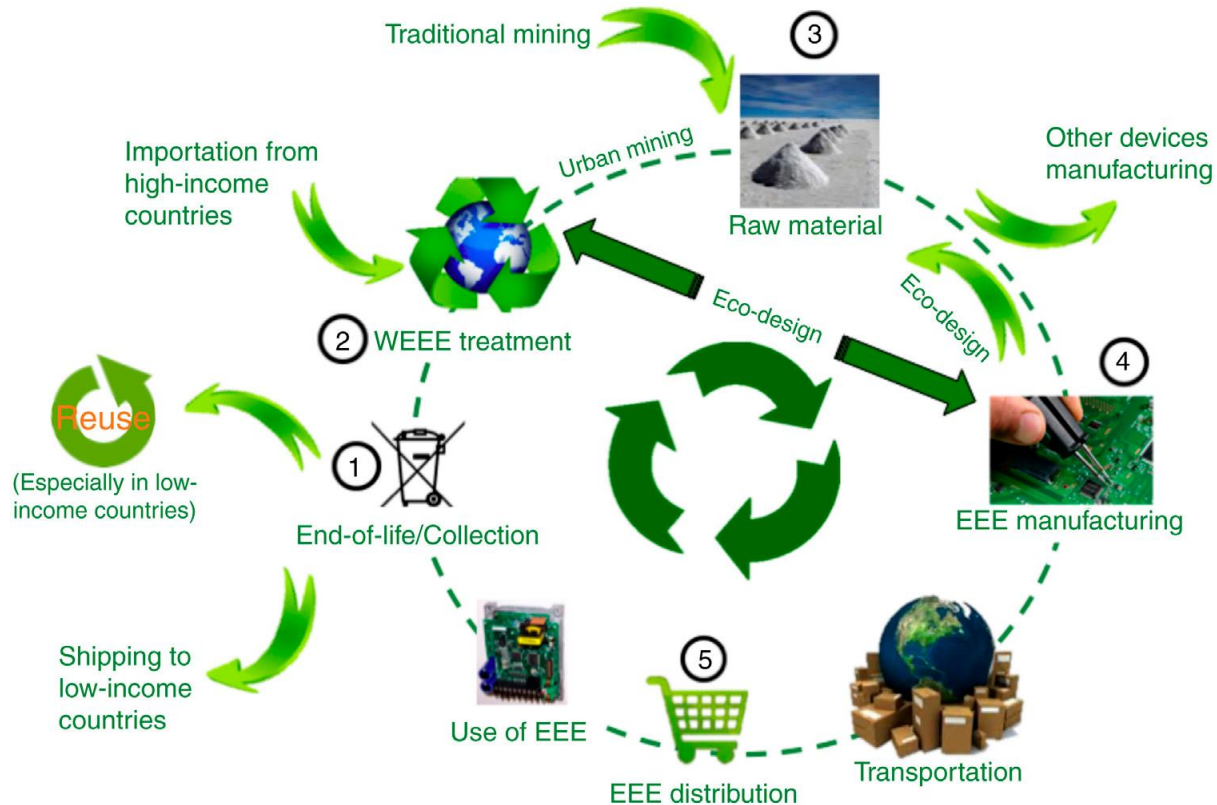


**Σχήμα 1.1 Παραγόμενα ΑΗΗΕ (Mt) στον κόσμο ανά έτος, ως προς την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (Twh) για το διάστημα 2011-2015 [1,6]**

Από τα προαναφερθέντα στοιχεία γίνεται σαφές το ότι το παγκόσμιο ρεύμα ΑΗΗΕ αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά κατά τις επόμενες δεκαετίες. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός πως τα ΑΗΗΕ περιέχουν 2,2% κ.β. πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (PCB), 4,6% κ.β. ορυκτό κλάσμα, 9,2% κ.β. υπολείμματα άλεσης, 44,7% κ.β. σιδηρούχα μέταλλα, 7,5% κ.β. μη-σιδηρούχα μέταλλα, 18,3% κ.β. πλαστικά, 12,2% κ.β. γυαλί και 1,3% κ.β. άλλα υλικά [7], γίνεται εύκολα αντιληπτό πως υπάρχουν τρεις κύριοι λόγοι για την επεξεργασία των ΑΗΗΕ:

- περιβαλλοντικοί λόγοι. Ο όγκος των παραγόμενων ΑΗΗΕ ισοδυναμεί με 5700 φορές το βάρος του πύργου του Άιφελ και σε αυτόν περιέχονται μεγάλες ποσότητες επικίνδυνων ουσιών.
- εξοικονόμηση ενέργειας, με βάση και όσα προκύπτουν από το γράφημα του Σχήματος 1.1.
- εξοικονόμηση πόρων από την ανακύκλωση πολύτιμων υλικών. Η οικονομική αξία των ηλεκτρονικών αποβλήτων παγκοσμίως, με βάση το περιεχόμενό τους σε διάφορα υλικά, υπολογίσθηκε σε 48 δισεκατομμύρια ευρώ το 2014 [1,8].

Επομένως είναι αναγκαία η οργάνωση και βελτιστοποίηση της διαχείρισης των ΗΗΕ τέλους κύκλου ζωής. Προς αυτή την κατεύθυνση ένα μοντέλο κυκλικής οικονομίας αναπτύσσεται παγκοσμίως, με σκοπό το να ελαχιστοποιηθεί κατά το δυνατόν ο όγκος των αποβλήτων, να προληφθούν περιβαλλοντικές επιπτώσεις (καθώς η απόθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής εξακολουθεί να αποτελεί πρακτική σε κάποιες χώρες) και να εξοικονομηθούν πρώτες ύλες. Στο ακόλουθο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται ένα τέτοιο μοντέλο κυκλικής οικονομίας.



**Σχήμα 1.2 Μοντέλο κυκλικής οικονομίας. Βήμα 1: Συλλογή ΑΗΗΕ, Βήμα 2: Επεξεργασία και ανακύκλωση, Βήμα 3: Μεταπώληση ανακυκλωμένων πρώτων υλών στην αγορά, Βήμα 4: Παραγωγή νέων προϊόντων, Βήμα 5: Διοχέτευση στην αγορά των νέων προϊόντων ΗΗΕ [9]**

Ένα τέτοιο μοντέλο κυκλικής οικονομίας περιλαμβάνει καταρχάς τη συλλογή των ΗΗΕ τέλους κύκλου ζωής. Εν συνεχεία πραγματοποιείται κατάλληλη επεξεργασία και ανακύκλωση συγκεκριμένων υλικών, ώστε να προκύψουν νέες πρώτες ύλες. Οι πρώτες αυτές ύλες μπορούν να αξιοποιηθούν είτε για την παραγωγή νέων ΗΗΕ, είτε σε άλλες εφαρμογές. Τέλος, τα νέα προϊόντα που παράγονται διοχετεύονται με τη σειρά τους στην αγορά.

Στην πραγματικότητα ένα μοντέλο κυκλικής οικονομίας όπως αυτό του Σχήματος 1.2 είναι σε κάποιο βαθμό θεωρητικής φύσεως, καθώς οι πρακτικές που ακολουθούνται ανά τον κόσμο διαφέρουν

κατά πολύ μεταξύ τους. Για παράδειγμα, η νομοθεσία που αφορά την επιστροφή/συλλογή είναι οργανωμένη μόνο σε ένα περιορισμένο αριθμό κρατών (κυρίως Ευρωπαϊκών) και καλύπτει περί τα 4 δισεκατομμύρια κατοίκους (περίπου το 57% του παγκόσμιου πληθυσμού), με αποτέλεσμα μόνον οι 6,5Μταπό τους 41,8 που παρήχθησαν το 2014 (δηλαδή το 15% του βάρους) να καταγραφούν και να ανακυκλωθούν σύμφωνα με υψηλά πρότυπα [1].

Το μοντέλο αυτό παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, αλλά η εφαρμογή του μπορεί να αντιμετωπίσει αρκετές δυσκολίες, μιας και τα διάφορα στάδιά του αποτελούν μια αλυσίδα η αποδοτικότητα της οποίας πρέπει να εξετασθεί με βάση αρκετά κριτήρια. Τα κριτήρια αυτά περιλαμβάνουν την κοινωνική αποδοχή, ανάλυση κύκλου ζωής και περιβαλλοντικών επιπτώσεων, οικονομική θεώρηση, ανάγκη για πρώτες ύλες κτλ. Πολλά από αυτά όμως συνήθως δρουν ανταγωνιστικά μεταξύ τους. Για παράδειγμα, η ανακύκλωση σημαντικών πρώτων υλών σαφώς και ενδείκνυται, αλλά η προώθησή τους στην αγορά μπορεί να συναντήσει εμπόδια, όπως η κανονική τους αξία στην αγορά ή η απόσταση μεταξύ του σημείου ανακύκλωσης (πχ Ευρώπη) και του τόπου εκ νέου χρησιμοποίησής τους (πχ Ασία) [10]. Ως προς την ανάγκη σε πρώτες ύλες η Ευρώπη είναι λογικό να ενδιαφέρεται για την ανακύκλωση σπάνιων ή πολύτιμων υλικών, όμως δεν ισχύει πάντοτε το ίδιο και από οικονομικής άποψης, καθώς οι τιμές τους στην αγορά παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις σε βάθος χρόνου. Μπορεί δηλαδή η ανακύκλωση ενός συγκεκριμένου υλικού να είναι οικονομικά συμφέρουσα κατά μια περίοδο, αλλά αυτό να αλλάξει ριζικά με το χρόνο. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση της ανακύκλωσης σπάνιων γαιών από φωσφορούχες ενώσεις, την οποία ξεκίνησε η εταιρεία Solvay το 2011 όταν η τιμή του υτρίου ήταν 136-141\$/kg οξειδίου του υτρίου και την εγκατέλειψε το 2016 όταν η τιμή είχε πέσει στα 8-9 \$/Kg οξειδίου του υτρίου[9]. Επιπλέον, πολλές μελέτες που εστιάζουν στην ανακύκλωση φωτοβολταϊκών πάνελ καταδεικνύουν ότι το οικονομικό ισοζύγιο είναι εύθραυστο και πως θα πρέπει να θεσπιστούν οικονομικά κίνητρα για να επιτευχθούν οι στόχοι που έχουν τεθεί από τη σχετική νομοθεσία.

Η αποδοτικότητα αυτής της οικονομικής αλυσίδας σε παγκόσμιο επίπεδο δεν είναι ακραιφνώς τεχνικής φύσεως. Υπάρχουν αρκετές κοινωνικές πλευρές του που επίσης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο. Συγκεκριμένα, είναι αναγκαίο να συμμετέχουν εθελοντικά οι καταναλωτές στο στάδιο της συλλογής των συσκευών ΗΗΕ τέλους κύκλου ζωής, κάτι το οποίο δε μπορεί να θεωρείται δεδομένο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα κινητά τηλέφωνα, των οποίων η επιστροφή δεν ξεπέρασε το 15% για το 2015 [11]. Είναι επίσης πολύ κρίσιμο το να αποδεχθεί ο καταναλωτής τα ανακυκλωμένα

υλικά σε νέες συσκευές. Μέχρι στιγμής για παράδειγμα το ανακυκλωμένο πλαστικό χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία αυτοκινήτων, αλλά δεν έχει μεγάλη παρουσία στις οικιακές συσκευές.

Προς το παρόν λοιπόν η συγκεκριμένη αλυσίδα δεν έχει πλησιάσει το βέλτιστο, παρά το ότι οι τεχνικές διαχωρισμού γυαλιού, πλαστικού, σιδηρούχων και μη μετάλλων έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται σε σχετικά ικανοποιητικό βαθμό. Μια πιθανή ώθηση θα μπορούσε να προέλθει από την εξέλιξη της τεχνολογίας. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι η ανάπτυξη μεθόδων διαλογής μαύρου πλαστικού και βρωμιούχου πλαστικού. Πάντως πέρα από την ανάπτυξη τέτοιου είδους μεθόδων η ανάγκη για αποσυναρμολόγηση και τεμαχισμό των ΑΗΗΕ για ανάκτηση μετάλλων με υδρομεταλλουργικές και βιο- υδρομεταλλουργικές μεθόδους εξακολουθεί να αποτελεί εμπόδιο. Για παράδειγμα, η σημερινή πρακτική στην επεξεργασία των κινητών τηλεφώνων τύπου smartphone είναι η κατεργασία τους πυρομεταλλουργικά για την ανάκτηση χαλκού, χρυσού και πλατίνας, όμως με τον τρόπο αυτό «θυσιάζονται» το γάλλιο, το ίνδιο και το ταντάλιο, τα οποία συγκεντρώνονται στη σκωρία που προκύπτει από την κατεργασία [12]. Πρόσφατα η εταιρεία Apple σχεδίασε ένα ρομπότ για την αποσυναρμολόγηση των προϊόντων της iPhone, με στόχο το να ανοίξει δρόμο σε νέες τεχνικές κατεργασίας για την ανάκτηση μετάλλων, πέραν της κλασικής πυρομεταλλουργίας και υδρομεταλλουργίας[13]. Η υδρογόνωση μαγνητών είναι άλλο ένα παράδειγμα καινοτόμας τεχνολογίας για την ανάκτηση σπάνιων γαιών από σκληρούς δίσκους χωρίς να απαιτείται αποσυναρμολόγηση [14].

Επομένως, καθίσταται σαφές ότι ο τομέας της ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ έχει μεγάλα περιθώρια βελτίωσης και ανάπτυξης. Η πορεία προς τη βιωσιμότητα του τομέα αυτού θα πρέπει να συμπεριλάβει κοινωνικά, πολιτιστικά, περιβαλλοντικά και οικονομικά κριτήρια. Αναγκαία κρίνεται και η ανάλυση κύκλου ζωής των ΗΗΕ, παράλληλα με τη συνεχή ανάπτυξη τεχνικών κατεργασίας.

## **1.2 Νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τα ΑΗΗΕ**

### **1.2.1 Εισαγωγή**

Όπως προαναφέρθηκε τα ΑΗΗΕ παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον ως ρεύμα αποβλήτων, λόγω της σύστασής τους που περιλαμβάνει υλικά υψηλού ενδιαφέροντος για ανακύκλωση, αλλά και λόγω του συνεχώς αυξανόμενου όγκου τους. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση το 2005 παρήχθησαν περί τα 9 εκατομμύρια τόνοι τέτοιων αποβλήτων, με πρόβλεψη να φτάσουν τα 12 εκατομμύρια τόνους το 2020 [15]. Παρουσιάζουν δε συνεχώς αυξητική τάση που αγγίζει το 3-5% ανά έτος [16]. Η ειδοποιός διαφορά των ΑΗΗΕ έναντι άλλων κατηγοριών αποβλήτων συνίσταται στο ότι περιέχουν συγχρόνως ουσίες που μπορούν να βλάψουν το περιβάλλον αν αποτεθούν ανεξέλεγκτα, αλλά και ουσίες των οποίων η

ανακύκλωση είναι οικονομικά επωφελής. Αυτό το χαρακτηριστικό τους καθιστά επιτακτική την ανάγκη της ορθής διαχείρισής τους και την κατά το δυνατόν μεγαλύτερη εκμετάλλευσή τους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το 10% της παγκόσμιας κατανάλωσης χρυσού χρησιμοποιείται για την παραγωγή συσκευών ΗΗΕ.

Με βάση τα προαναφερθέντα δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι κρίθηκε αναγκαία η θέσπιση νομοθετικού πλαισίου που θα αφορούσε τα συγκεκριμένα απόβλητα. Πράγματι, στην Ευρώπη οι σχετικές συζητήσεις ξεκίνησαν στα μέσα της δεκαετίας του '90 και χρειάστηκαν χρόνια έως ότου καταλήξουν σε κείμενα που θα αποτελούσαν νόμους. Την αρχή του νομοθετικού καθορισμού αποτέλεσαν οι οδηγίες της Ευρωπαϊκής Κοινότητας 2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ. Οι συγκεκριμένες υιοθετήθηκαν εν συνεχεία από την εθνικές νομοθεσίες των κρατών μελών.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι κυριότερες Ευρωπαϊκές οδηγίες και Ελληνικοί νόμοι που διέπουν τα ΑΗΗΕ με χρονολογική σειρά και μια σύντομη περιγραφή του περιεχομένου τους.

**Πίνακας 1.1 Ευρωπαϊκή και Ελληνική νομοθεσία που διέπει τα ΑΗΗΕ**

Ευρωπαϊκή Νομοθεσία	Ελληνική Νομοθεσία
Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΚ [17] <i>Σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)– αναδιατύπωση</i>	ΚΥΑ Η.Π. 23615/651/Ε.103 - ΦΕΚ 1184/2014 [18] <i>Ενσωμάτωση της 2012/19/ΕΚ στο Ελληνικό Δίκαιο</i>
Ευρωπαϊκή Οδηγία 2011/65/ΕΚ [19] <i>Σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού - αναδιατύπωση</i>	Προεδρικό Διάταγμα 114/2013 - ΦΕΚ 147/2013 [20] <i>Ενσωμάτωση της 2011/65/ΕΚ στο Ελληνικό Δίκαιο</i>
Ευρωπαϊκή Οδηγία 2003/108/ΕΚ [21] <i>Τροποποίηση Άρθρου 2 της 2002/96/ΕΚ</i>	Προεδρικό Διάταγμα 15/2006 - ΦΕΚ 12/2006 [22] <i>Τροποποίηση του ΠΔ 117/2004 – συμμόρφωση με 2003/108/ΕΚ</i>
Ευρωπαϊκή Οδηγία 2002/96/ΕΚ [23]	Προεδρικό Διάταγμα 117/2004 - ΦΕΚ 82/2004 [25]

<p>Σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)</p>	<p>Ενσωμάτωση 2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ στο Ελληνικό Δίκαιο</p>
<p>Ευρωπαϊκή Οδηγία 2002/95/ΕΚ [24]</p> <p>Σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού</p>	
	<p>Νόμος 2939/01 - ΦΕΚ 179/2001 [26]</p> <p>Συσκευασίες και εναλλακτική διαχείριση των συσκευών και άλλων προϊόντων</p>

### 1.2.2 Ευρωπαϊκές Οδηγίες 2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ

Οι οδηγίες 2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ έθεσαν τις πρώτες βάσεις για τη νομοθετική αντιμετώπιση των ΑΗΗΕ. Καταρχάς δόθηκαν οι ακόλουθοι ορισμοί:

- «Ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός» ή «ΗΗΕ»: ο εξοπλισμός του οποίου η ορθή λειτουργία εξαρτάται από ηλεκτρικά ρεύματα ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία και ο εξοπλισμός για την παραγωγή, τη μεταφορά και τη μέτρηση των ρευμάτων και πεδίων αυτών, ο οποίος υπάγεται στις κατηγορίες του παραρτήματος 1Α και ο οποίος έχει σχεδιαστεί για να λειτουργεί υπό ονομαστική τάση μέχρι 1000 V εναλλασσόμενου ρεύματος και μέχρι 1500 V συνεχούς ρεύματος.
- «Απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού» ή «ΑΗΗΕ»: ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που θεωρείται “απόβλητο” κατά την έννοια του άρθρου 1 στοιχείο α) της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ συμπεριλαμβανομένων όλων των κατασκευαστικών στοιχείων, των συναρμολογημένων μερών και των αναλωσίμων, που συνιστούν τμήμα του προϊόντος κατά τον χρόνο απόρριψής του.
- «Πρόληψη»: τα μέτρα που αποσκοπούν στη μείωση της ποσότητας των ΑΗΗΕ, καθώς και των υλικών και των ουσιών που περιέχουν, και στον περιορισμό των κινδύνων που συνεπάγονται για το περιβάλλον.

- «Επαναχρησιμοποίηση»: οιαδήποτε εργασία με την οποία τα ΑΗΗΕ ή τα κατασκευαστικά τους μέρη χρησιμοποιούνται για τους σκοπούς που σχεδιάστηκαν, συμπεριλαμβανομένης της συνέχισης της χρήσης του εξοπλισμού ή των κατασκευαστικών τους μερών που επιστρέφονται στα σημεία συλλογής ή στους διανομείς, τους ανακυκλωτές ή τους παραγωγούς.
- «Ανακύκλωση»: η επανεπεξεργασία, στο πλαίσιο της παραγωγικής διαδικασίας, των αποβλήτων υλικών, για τους σκοπούς που αρχικά είχαν σχεδιασθεί ή για άλλους σκοπούς εξαιρουμένης της ανάκτησης ενέργειας, η οποία συνίσταται στη χρήση καυσίμων αποβλήτων ως μέσων παραγωγής με άμεση καύση με ή χωρίς άλλα απόβλητα, αλλά με ανάκτηση θερμότητας.
- «Αξιοποίηση»: οιαδήποτε εφαρμόσιμη ενέργεια που αναφέρεται στο παράρτημα ΙΙΒ της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ.
- «Διάθεση»: οιαδήποτε εφαρμόσιμη ενέργεια που αναφέρεται στο παράρτημα ΙΙΑ της οδηγίας 75/442/ΕΟΚ.
- «Επεξεργασία»: οιαδήποτε δραστηριότητα μετά την παράδοση μετά την παράδοση των ΑΗΗΕ σε μονάδα απορρύπανσης, αποσυναρμολόγησης, τεμαχισμού, αξιοποίησης ή προετοιμασίας για διάθεση, καθώς και οιαδήποτε άλλη ενέργεια εκτελείται για την αξιοποίηση και/ή τη διάθεση των ΗΗΕ.
- «Παραγωγός»: οιοδήποτε πρόσωπο, ανεξάρτητα από το ποια τεχνική πωλήσεων χρησιμοποιεί, συμπεριλαμβανομένης της εξ αποστάσεως επικοινωνίας σύμφωνα με την οδηγία 97/7/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 20ής Μαΐου 1997, για την προστασία των καταναλωτών κατά τις εξ αποστάσεως συμβάσεις, το οποίο:
  - i. κατασκευάζει και πωλεί ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό με τη μάρκα του,
  - ii. μεταπωλεί με τη μάρκα του εξοπλισμό παραγόμενο από άλλους προμηθευτές, όπου ο μεταπωλητής δεν θεωρείται «παραγωγός» εφόσον η μάρκα του παραγωγού αναγράφεται στον εξοπλισμό σύμφωνα με το σημείο (i) ή
  - iii. εισάγει ή εξάγει κατ' επάγγελμα ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό σε ένα κράτος μέλος



- «Διανομέας»: οιοσδήποτε παρέχει ηλεκτρικό ή ηλεκτρονικό εξοπλισμό, επί εμπορικής βάσεως, σε εκείνον που πρόκειται να τον χρησιμοποιήσει.
- «ΑΗΗΕ οικιακής προέλευσης»: τα ΑΗΗΕ που προέρχονται από νοικοκυριά και από εμπορικές, βιομηχανικές, ιδρυματικές και άλλες πηγές, η φύση και η ποσότητα των οποίων είναι παρόμοιες με των προερχόμενων από νοικοκυριά.
- «Επικίνδυνες ουσίες ή παρασκευάσματα»: κάθε ουσία ή παρασκεύασμα που πρέπει να θεωρείται επικίνδυνο δυνάμει της οδηγίας 67/548/ΕΟΚ ή της οδηγίας 1999/45/ΕΚ.

Στόχος της οδηγίας 2002/95/ΕΚ ήταν ο περιορισμός στη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε συσκευές ΗΗΕ. Πιο συγκεκριμένα, η οδηγία όριζε ότι τα κράτη μέλη θα έπρεπε να εξασφαλίσουν το ότι ο νέος ΗΗΕ που θα διετίθετο στην αγορά από την 1<sup>η</sup> Ιουλίου του 2006 δεν θα έπρεπε να περιέχει μόλυβδο, υδράργυρο, κάδμιο, εξασθενές χρώμιο, πολυβρωμοδιφαινύλια (PBBS) ή πολυβρωμοδιφαιθυλαθέρη (PBDE). Σε σχετικό παράρτημα αναφέρονταν τα είδη ΗΗΕ που εξαιρούνταν από τον συγκεκριμένο περιορισμό, όπως πχ οι λαμπτήρες (υδράργυρος) ή το γυαλί καθοδικών λυχνιών (μόλυβδος).

Η ίδια οδηγία προέβλεπε τις 13 Φεβρουαρίου 2005 ως χρονικό όριο μέχρι το οποίο θα γινόταν επανεξέτασή της, ώστε να ληφθούν υπόψη τυχόν νέα επιστημονικά δεδομένα. Τελικά, το 2011 εκδόθηκε αναδιατύπωσή της (οδηγία 2011/65/ΕΚ) στην οποία, μεταξύ άλλων, τέθηκε για τις προαναφερθείσες ουσίες όριο ίσο σε όλες τις περιπτώσεις με 0,1% κατά βάρος ομοιογενούς υλικού. Και σε αυτή την περίπτωση υπήρχε σχετικό παράρτημα με περιπτώσεις εξαιρέσεων από τον περιορισμό.

Απότοκο της εισαγωγής περιοριστικών όρων στη χρήση συγκεκριμένων ουσιών σε συσκευές ΗΗΕ ήταν η έναρξη της χρήσης ειδικής σήμανσης. Παρότι δεν καθοριζόταν ως προαπαιτούμενο, η πλειοψηφία των κατασκευαστών άρχισε να τοποθετεί τη σήμανση “RoHS compliant” (συσκευές που είχαν κατασκευασθεί σύμφωνα με τις υποδείξεις για “Restriction of Hazardous Substances”) στα προϊόντα που τοποθετούσε στην αγορά της Ευρώπης. Η θέσπιση των συγκεκριμένων περιορισμών είχε σημαντικό αντίκτυπο στην αγορά ΗΗΕ, αφού οι μεγάλοι κατασκευαστές αναγκάστηκαν να προσαρμόσουν την κατασκευή των προϊόντων τους ώστε να είναι εναρμονισμένα με τη σχετική νομοθεσία. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν και εμπορικές ανακατατάξεις, καθώς για παράδειγμα αρκετοί μικρότερης κλίμακας παραγωγοί από την Αμερική (όπου ακόμα δεν ισχύουν παρόμοιοι περιορισμοί, με

εξαίρεση την πολιτεία της Καλιφόρνια) έπαψαν να εξάγουν τα προϊόντα τους στην Ευρώπη, για παράδειγμα θεωρώντας οικονομικά ασύμφορη ανέφικτο το να τροποποιήσουν τον τρόπο παραγωγής τους.

Η πρώτη οδηγία που αφορούσε συνολικά τα ηλεκτρονικά απόβλητα, θέτοντας κανόνες και μέτρα για τη διαχείρισή τους, ήταν η 2002/96/ΕΚ. Σκοπός της οδηγίας ήταν η πρόληψη της δημιουργίας αποβλήτων ΗΗΕ και επιπλέον η επαναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση και άλλες μορφές αξιοποίησής τους, ώστε να μειωθεί η ποσότητα των αποβλήτων προς διάθεση.

Προς αυτή την κατεύθυνση τα κράτη μέλη θα έπρεπε να ενθαρρύνουν το σχεδιασμό και την παραγωγή ΗΗΕ που θα λάμβανε πλέον υπόψη και θα διευκόλυne την αποσυναρμολόγηση, αξιοποίηση και κυρίως την επαναχρησιμοποίηση των ΑΗΗΕ, των κατασκευαστικών στοιχείων και των υλικών τους. Επιπλέον, τα κράτη μέλη όφειλαν να λαμβάνουν κατάλληλα μέτρα ώστε οι παραγωγοί να μην εμποδίζουν, με ειδικά χαρακτηριστικά σχεδίασης ή διαδικασίες κατασκευής, την επαναχρησιμοποίηση των ΑΗΗΕ, εκτός αν αυτά αποτελούσαν χαρακτηριστικά σχεδίασης ως προς πχ την ασφάλεια.

Επιπλέον, τα κράτη μέλη υποχρεούνταν να θεσπίσουν κατάλληλα μέτρα για την ελαχιστοποίηση της διάθεσης των ΑΗΗΕ ως αδιαχώριστων αστικών αποβλήτων, με σκοπό την επίτευξη υψηλού επιπέδου χωριστής συλλογής τους. Με χρονικό όριο την 13 Αυγούστου 2005 τα κράτη μέλη έπρεπε να έχουν μεριμνήσει ώστε να έχουν δημιουργηθεί συστήματα τα οποία θα επέτρεπαν στους τελικούς κατόχους και διανομείς να επιστρέψουν τα απόβλητα αυτά τουλάχιστον δωρεάν. Τέλος, ως κριτήριο ελέγχου του κατά πόσον θα καταγραφόταν πρόσδος προς τις κατευθύνσεις που έθετε η οδηγία ορίσθηκε ως όριο το να έχει επιτευχθεί συλλογή τουλάχιστον 4 Kg ΑΗΗΕ οικιακής προέλευσης ανά κάτοικο ανά έτος, μέχρι τις 31 Δεκεμβρίου 2006.

Η συγκεκριμένη οδηγία εισήγαγε και την κατηγοριοποίηση των ΑΗΗΕ με βάση το είδος τους. Συγκεκριμένα, καθορίσθηκαν οι δέκα κατηγορίες που παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

#### **Πίνακας 1.2 Κατηγοριοποίηση ΑΗΗΕ με βάση την οδηγία 2002/96/ΕΚ**

A/A	Είδη που περιλαμβάνονται σε κάθε κατηγορία
1	<u>Μεγάλες οικιακές συσκευές</u> (ψυγεία, πλυντήρια, κουζίνες, κλιματιστικά κ.α.)
2	<u>Μικρές οικιακές συσκευές</u>

	(ηλεκτρικές σκούπες, ηλεκτρικά σίδερα, καφετιέρες, ρολόγια, ζυγαριές κ.α.)
3	<u>Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών</u> (ηλεκτρονικοί υπολογιστές κάθε είδους, οθόνες, εκτυπωτές, φαξ, φωτοαντιγραφικά, τηλέφωνα κάθε είδους κ.α.)
4	<u>Καταναλωτικά είδη</u> (τηλεοράσεις, ραδιόφωνα, κάμερες, ενισχυτές ήχου, μουσικά όργανα κ.α.)
5	<u>Φωτιστικά είδη</u> (λαμπτήρες κάθε είδους, φωτιστικά, εξοπλισμός προβολής φωτός κ.α.)
6	<u>Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία (εξαιρουμένων των μεγάλης κλίμακας σταθερών βιομηχανικών εργαλείων)</u> (τρυπάνια, πριόνια, εργαλεία συγκόλλησης, εξοπλισμός ψεκασμού κ.α.)
7	<u>Παιχνίδια και εξοπλισμός αναψυχής και αθλητισμού</u> (βιντεοπαιχνίδια, κονσόλες, αθλητικός εξοπλισμός με ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά κατασκευαστικά στοιχεία κ.α.)
8	<u>Ιατροτεχνολογικές συσκευές (εξαιρουμένων των εμφυτεύσιμων και μολυσμένων προϊόντων)</u> (ακτινοθεραπευτικός και καρδιολογικός εξοπλισμός, συσκευές αιμοκάθαρσης κ.α.)
9	<u>Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου</u> (ανιχνευτές καπνού, θερμοστάτες κ.α.)
10	<u>Συσκευές αυτόματης διανομής</u> (συσκευές διανομής ποτών, στερεών προϊόντων, χρημάτων κ.α.)

Όσον αφορά στην αξιοποίηση και επεξεργασία των ΑΗΗΕ η οδηγία έθεσε συγκεκριμένους στόχους οι οποίοι θα έπρεπε να έχουν επιτευχθεί έως τις 31 Δεκεμβρίου 2006. Οι στόχοι αυτοί ανά κατηγορία παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον ακόλουθο Πίνακα.

**Πίνακας 1.3 Στόχοι αξιοποίησης και επεξεργασίας ανά κατηγορία ΑΗΗΕ με βάση την οδηγία 2002/96/ΕΚ**

A/A	Βαθμός αξιοποίησης (% μέσου βάρους ανά συσκευή)	Επαναχρησιμοποίηση και Ανακύκλωση (%μέσου βάρους ανά συσκευή)
1	80	75
2	70	50

3	75	65
4	75	65
5	70	50
6	70	50
7	70	50
8	70	50
9	70	50
10	80	75

### 1.2.3 Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΚ

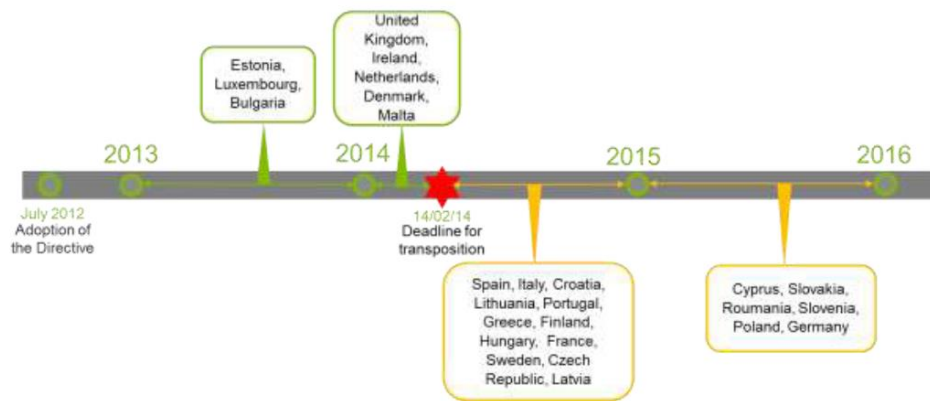
Η Οδηγία 2012/19/ΕΚ για τα ΑΗΗΕ τροποποίησε την Οδηγία 2002/96/ΕΚ η οποία είχε τεθεί σε ισχύ το 2003, διευρύνοντας το πεδίο εφαρμογής της, καθορίζοντας νέους στόχους και τροποποιώντας τις κατηγορίες των ΑΗΗΕ [27]. Η Οδηγία 2002/96/ΕΚ έθεσε αναμφίβολα τις βάσεις για την αντιμετώπιση των ΑΗΗΕ, αλλά μετά από τα πρώτα χρόνια εφαρμογής της και αποκόμισης σχετικής εμπειρίας ανέκυψαν διάφορα προβλήματα. Τα προβλήματα αυτά ήταν τεχνικής, διαχειριστικής και νομικής φύσεως και κατέστη σαφές ότι υπήρχε περιθώριο για αρκετές και σημαντικές βελτιωτικές κινήσεις [28].

Συγκεκριμένα οι κυριότερες ενστάσεις που μπορούσαν να διατυπωθούν ήταν οι εξής:

- έλλειψη σαφήνειας όσον αφορά τα προϊόντα που κάλυπτε και ο τρόπος με τον οποίο είχαν κατηγοριοποιηθεί. Αποτέλεσμα ήταν το να υπάρχουν διαφορετικές ερμηνείες μεταξύ των κρατών μελών.
- κοινός αποδεκτή αντίληψη ότι ο οριζόντιος στόχος της συλλογής 4Kg ΑΗΗΕ/κάτοικο δεν αντανακλούσε την πραγματική δυναμική της οικονομίας του εκάστοτε κράτους μέλους. Αυτό ουσιαστικά κατέστησε το στόχο υπερβολικά φιλόδοξο.
- υπήρχαν διαφορετικές απαιτήσεις για την εγγραφή των παραγωγών, γεγονός που δημιουργούσε επιπλέον περιττά οικονομικά βάρη στους συμμετέχοντες στο σχετικό κύκλο της οικονομίας.
- έλλειψη στόχων για την επαναχρησιμοποίηση ολόκληρων συσκευών.

- έλλειψη συνοχής με τις υπόλοιπες οδηγίες που αφορούσαν τη διαχείριση αποβλήτων στην Ευρώπη, οι οποίες εν τω μεταξύ είχαν αναθεωρηθεί (π.χ. η Οδηγία 2008/98/ΕΚ [29]).

Ενόψει όλων των προαναφερθέντων, κρίθηκε αναγκαία η εκ νέου αξιολόγηση του ζητήματος των ΑΗΗΕ και πράγματι οι σχετικές συζητήσεις ξεκίνησαν το 2008. Αποτέλεσμα της αξιολόγησης των δεδομένων ήταν η έκδοση της Οδηγίας 2012/19/ΕΚ η οποία τέθηκε σε ισχύ στις 13 Αυγούστου 2012. Η συγκεκριμένη ενσωματώθηκε σταδιακά στις εθνικές νομοθεσίες των κρατών μελών, παρότι οι περισσότερες απέτυχαν να συμμορφωθούν με το χρονικό όριο που είχε ορισθεί για τις 14 Φεβρουαρίου 2014.



**Σχήμα 1.3 Χρονολογική καταγραφή της υιοθέτησης της Οδηγίας 2012/19/ΕΚ από τα κράτη μέλη [27]**

Οι κυριότερες διαφοροποιήσεις που εισήγαγε η νέα Οδηγία σε σύγκριση με την 2002/96/ΕΚ μπορούν συνοπτικά να συνοψισθούν στις ακόλουθες:

- ορίσθηκαν δύο ξεχωριστές περιοδοι εφαρμογής της Οδηγίας, σε μια προσπάθεια να αντανakλούν καλύτερα τη διεύρυνση του πεδίου εφαρμογής της νέας Οδηγίας. Η πρώτη αναφέρεται στο διάστημα από τις 13 Αυγούστου 2012 (έναρξη ισχύος της Οδηγίας) έως τις 14 Αυγούστου του 2018 και αποτελεί τη «μεταβατική περίοδο». Η δεύτερη αφορά το διάστημα από τις 15 Αυγούστου 2018 και μετά.
- για τη μεταβατική περίοδο εξακολουθεί να ισχύει η κατηγοριοποίηση των ΑΗΗΕ στις δέκα κατηγορίες (EU10) που προέβλεπε η Οδηγία 2002/96/ΕΚ, με την προσθήκη των φωτοβολταϊκών πάνελ στην κατηγορία 4. Με την έναρξη της δεύτερης περιόδου, οι κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται τα ΑΗΗΕ μειώνονται σε έξι (EU6). Οι κατηγορίες αυτές θεωρείται ότι είναι πιο συναφείς με τα ΑΗΗΕ που συλλέγονται και επεξεργάζονται ξεχωριστά, με αποτέλεσμα να είναι

πιο εύκολη η σύγκριση των ΗΗΕ που συλλέγονται με τον αριθμό των καινούριων που διοχετεύονται στην αγορά.

- τα ΑΗΗΕ που συλλέγονται από οικιακούς και επαγγελματίες χρήστες νοούνται πλέον συνολικά ως οικιακά ΑΗΗΕ.
- τίθενται νέοι φιλόδοξοι στόχοι για τη συλλογή και ανάκτηση, αυτή τη φορά σε σύγκριση με τις ΗΗΕ που διοχετεύονται στην αγορά και όχι τη μάζα ΑΗΗΕ/κάτοικο. Από το 2016 ως ελάχιστος ετήσιος στόχος για τη συλλογή ορίζεται το 45% του μέσου βάρους των ΗΗΕ που διοχετεύθηκαν στην αγορά του εκάστοτε κράτους μέλους τα τελευταία τρία χρόνια. Από το 2019 ο ελάχιστος στόχος ορίζεται στο 65% ή εναλλακτικά στο 85% του βάρους των ΑΗΗΕ που παράγονται εντός της επικράτειας του κράτους μέλους.
- παρέχονται εφόδια στα κράτη μέλη για την αντιμετώπιση της παράνομης εξαγωγής ΑΗΗΕ εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης, με στόχο τη βελτίωση των περιβαλλοντικών αποδόσεων όλων των μερών που εμπλέκονται στον κύκλο ζωής των ΗΗΕ.

Μία λοιπόν από τις πιο θεμελιώδεις αλλαγές που εισήγαγε η Οδηγία 2012/19/ΕΚ είναι η αλλαγή στις κατηγορίες στις οποίες χωρίζονται τα ΑΗΗΕ. Στον ακόλουθο Πίνακα παρουσιάζονται οι έξι νέες κατηγορίες που θα τεθούν σε ισχύ από τις 15 Αυγούστου 2018.

**Πίνακας 1.4 Κατηγοριοποίηση ΑΗΗΕ με βάση την Οδηγία 2012/19/ΕΚ από τις 15 Αυγούστου 2018 και μετά**

A/A	Είδη που περιλαμβάνονται σε κάθε κατηγορία
1	<u>Εξοπλισμός ανταλλαγής θερμότητας</u> (ψυγεία, κλιματιστικά, θερμάστρες κ.α.)
2	<u>Οθόνες και εξοπλισμός που περιέχει οθόνες με επιφάνεια μεγαλύτερη των 100cm<sup>2</sup></u> (οθόνες, τηλεοράσεις, laptop, notebook κ.α.)
3	<u>Λαμπτήρες</u> (λαμπτήρες κάθε είδους)
4	<u>Μεγάλου μεγέθους εξοπλισμός</u> (πλυντήρια, κουζίνες, φωτιστικά είδη, καταναλωτικά είδη, μουσικός εξοπλισμός, μεγάλοι υπολογιστές, μεγάλες μηχανές εκτύπωσης, φωτοαντιγραφικά, μεγάλα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά

	βιομηχανικά εργαλεία, μεγάλα ιατρικά βοηθήματα, μεγάλα όργανα παρακολούθησης και ελέγχου, μεγάλα μηχανήματα αυτόματης διανομής, φωτοβολταϊκά πάνελ κ.α.)
5	<u>Μικρού μεγέθους εξοπλισμός</u> (ηλεκτρικές σκούπες φωτιστικά είδη, φούρνοι μικροκυμάτων, ανεμιστήρες, ηλεκτρικά σίδερα, ρολόγια ζυγαριές, ραδιόφωνα, μουσικά όργανα, κάμερες, ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά παιχνίδια, συσκευές αναπαραγωγής ήχου και εικόνων, αθλητικός εξοπλισμός, ανιχνευτές καπνού, μικρά ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία κ.α.)
6	<u>Μικρού μεγέθους εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών (καμία εξωτερική διάσταση μεγαλύτερη από 50 cm)</u> (κινητά τηλέφωνα, GPS, προσωπικοί υπολογιστές, εκτυπωτές, τηλέφωνα κ.α.)

Όπως είναι σαφές η νέα αυτή κατηγοριοποίηση εμπεριέχει συγχωνεύσεις κατηγοριών και δημιουργία υπέρ-κατηγοριών όπως οι 4 και 5. Φυσικό επακόλουθο ήταν είδη ΗΗΕ που ανήκαν σε μία και μόνο κατηγορία από τις δέκα (ΕΥ10) που είχε καθορίσει η Οδηγία 2002/96/ΕΚ, να ανήκουν πλέον σε αρκετές διαφορετικές. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται συγκεντρωτικά α αντιστοιχία στις κατηγορίες των ΑΗΗΕ μεταξύ των δύο Οδηγιών.

**Πίνακας 1.5 Κατηγοριοποίηση των ΑΗΗΕ βάση των Οδηγιών 2002/96/ΕΚ και 2012/19/ΕΚ**

Είδη προϊόντων	Κατηγορία με βάση την Οδηγία 2002/96/ΕΚ	Κατηγορία με βάση την Οδηγία 2012/19/ΕΚ (μετά το 2018)
Μεγάλες οικιακές συσκευές	1	1,4,5
Μικρές οικιακές συσκευές	2	5
Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών	3	2,4,6
Καταναλωτικά είδη	4	2,5
Φωτιστικά είδη	5	3,5
Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία	6	4,5

Παιχνίδια και εξοπλισμός αναψυχής και αθλητισμού	7	4,5,6
Ιατροτεχνολογικές συσκευές	8	4,5
Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου	9	4,5
Συσκευές αυτόματης διανομής	10	1,4

Οι στόχοι που έχουν τεθεί τόσο με βάση τη νέα Οδηγία (για το μεταβατικό διάστημα, αλλά και για μετά το 2018), παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στους Πίνακες που ακολουθούν.

**Πίνακας 1.6 Στόχοι με βάση την Οδηγία 2012/19/ΕΚ για το διάστημα 13/08/2012– 14/08/2018**

Κατηγορία Εξοπλισμού (ΕΥ10)	Βαθμός αξιοποίησης (% μέσου βάρους ανά συσκευή)		Επαναχρησιμοποίηση και Ανακύκλωση (%μέσου βάρους ανά συσκευή)	
	έως 14/08/2015	15/08/2015 – 14/08/2018	έως 14/08/2015	15/08/2015 – 14/08/2018
1	80	85	75	80
2	70	75	50	55
3	75	80	65	70
4	75	80	65	70
5	70	75	50	55
6	70	75	50	55
7	70	75	50	55
8	70	75	50	55
9	70	75	50	55
10	80	85	75	80



**Πίνακας 1.7 Στόχοι με βάση την Οδηγία 2012/19/ΕΚ για το διάστημα από τις 15/08/2018 κι έπειτα**

Κατηγορία Εξοπλισμού (ΕΥ6)	Βαθμός αξιοποίησης (% μέσου βάρους ανά συσκευή)	Επαναχρησιμοποίηση και Ανακύκλωση (%μέσου βάρους ανά συσκευή)
1	85	80
2	80	70
3	-	80
4	85	80
5	75	55
6	75	55

Από τα προαναφερθέντα γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η Οδηγία 2012/19/ΕΚ επέφερε αρκετές αλλαγές στο σύνολο της αντιμετώπισης των ΑΗΗΕ ως προς τις βάσεις που είχε θέσει η 2002/96/ΕΚ. Οι αλλαγές αυτές υπαγορεύτηκαν από την εμπειρία της πρακτικής εφαρμογής των όσων προέβλεπε η 2002/96/ΕΚ, των προβλημάτων που ανέκυψαν, καθώς και της ίδιας της τεχνολογικής εξέλιξης. Με δεδομένη την ταχύτατη αλλαγή των δεδομένων στον τομέα της τεχνολογίας και των ραγδαίων αλλαγών που επέρχονται συχνά, δε θεωρείται καθόλου απίθανο τα προσεχή χρόνια να κριθούν αναγκαίες και επιπλέον τροποποιήσεις και αναδιατυπώσεις σε νομοθετικό επίπεδο. Ως ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αναφέρεται το γεγονός ότι στην Οδηγία 2012/19/ΕΚ έγινε για πρώτη φορά λόγος και για το κατά πόσον ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που αποστέλλεται στο διάστημα εμπίπτει στα νομοθετικά όρια των ΑΗΗΕ ή όχι. Για την ιστορία, ο συγκεκριμένος εξοπλισμός τελικά εξαιρείται.

## **Βιβλιογραφία κεφαλαίου**

1. Baldé C.P., Wang F., Kuehr R., Huisman J., The Global E-waste Monitor 2014 Quantities, flows and resources, United Nations University, IAS–SCYCLE, Bonn, Germany, 2015. Διαθέσιμο: <https://i.unu.edu/media/unu.edu/news/52624/UNU-1stGlobal-E-Waste-Monitor-2014-small.pdf>, Ανάκτηση 2016.
2. Sahadat Hossain Md, Sulala MZF, Al-Hamadani, Toufiqur Rahman Md, E-waste: A challenge for sustainable development, J. Health Pollut., 5(9), 3–11, 2015.
3. Worldmeters population. Διαθέσιμο: <http://www.worldometers.info/fr/population-mondiale/>, Ανάκτηση 2016.
4. Lella A., Number of mobile-only Internet users now exceeds desktop-only in the U.S. Διαθέσιμο: <http://www.comscore.com/Insights/Blog/Number-of-Mobile-Only-Internet-Users-Now-Exceeds-Desktop-Only-in-the-U.S>, Ανάκτηση 2016.
5. Entner R., 2014 US Mobile Phone sales fall by 15% and handset replacement cycle lengthens to historic high. Διαθέσιμο: <http://reconanalytics.com/2015/02/2014-us-mobile-phone-sales-fall-by-15-and-handset-replacement-cycle-lengthens-to-historic-high/>, Ανάκτηση 2016.
6. Enerdata, Global Energy Statistical Yearbook 2015. Διαθέσιμο: <https://yearbook.enerdata.net/electricity-domestic-consumption-data-by-region.html>, Ανάκτηση 2016.
7. ADEME, Electric and Electronic Equipment—Annual Report. Διαθέσιμο: <http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/equipements-electriques-electroniques-2013-rapport-annuel.pdf>, Ανάκτηση 2016.
8. Abdul Khaliq, Muhammad Akbar Rhamdhani, Geoffrey Brooks, Syed Masood, Metal extraction processes for Electronic Waste and existing industrial routes: A review and Australian perspective, *Resources*, 3(1), 152-179, 2014.
9. A. Chagnes, G. Cote, WEEE Recycling: Research, Development, and Policies – Introduction, ix-xiv, Elsevier, 2016.
10. European Commission, Critical Raw Materials. Διαθέσιμο: [http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index_en.htm), Ανάκτηση 2016.
11. Tanskanen P., Electronics waste: recycling of mobile phones. Διαθέσιμο: <http://cdn.intechopen.com/pdfs/37110.pdf>, Ανάκτηση 2016.
12. Buchert M., Manhart A., Bleher D., Pingel D., Recycling critical raw materials from waste electronic equipment, Oeko-Institute.V. Darmstadt, 2012. Διαθέσιμο: <http://www.oeko.de/oekodoc/1375/2012-010-en.pdf>, Ανάκτηση 2016.
13. Cooke L., Apple just unveiled a blazing fast iPhone recycling robot. Διαθέσιμο: <http://inhabitat.com/apple-unveils-iphone-recycling-robot-and-launches-major-apple-renew-initiative>, Ανάκτηση 2016.
14. A. Walton , Han Yi , N.A. Rowson, J.D. Speight, V.S.J. Mann, R.S. Sheridan, A. Bradshaw, I.R. Harris, A.J. Williams, The use of hydrogen to separate and recycle neodymium-iron-boron-type magnets from electronic waste, *Journal of Cleaner Production*, 104, 236-241, 2015.
15. European Commission, Waste Electrical & Electronic Equipment. Διαθέσιμο: [http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm), Ανάκτηση 2016.

16. European Commission, Key waste streams: WEEE. Διαθέσιμο: <http://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/key-waste-streams/weee>, Ανάκτηση 2016.
17. Directive 2012/19/EU, On waste electrical and electronic equipment (WEEE) – recast.
18. ΦΕΚ 1184/2014, Καθορισμός κανόνων, όρων και προϋποθέσεων για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της Οδηγίας 2012/19/ΕΚ.
19. Directive 2011/65/EU, On the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment – recast.
20. ΦΕΚ 147/2013, Για τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό σε συμμόρφωση προς την Οδηγία 2011/65/ΕΕ.
21. Directive 2003/108/EC, Amending Directive 2002/96/EC on waste electrical and electronic equipment (WEEE).
22. ΦΕΚ 12/2006, Τροποποίηση του Προεδρικού Διατάγματος 117/2004 σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της Οδηγίας 2003/108.ΕΚ.
23. Directive 2002/96/EC, On waste electrical and electronic equipment (WEEE).
24. Directive 2002/95/EC, On the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
25. ΦΕΚ 82/2004, Μέτρα, όροι και πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού σε συμμόρφωση με τις διατάξεις των Οδηγιών 2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ.
26. Νόμος 2939/2001, Συσκευασίες και εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων
27. ADEME, Study on the transposition of the 2012 WEEE directive in Europe – Final report, 2016. Διαθέσιμο: <http://www.weee-forum.org/sites/default/files/documents/study-transposition-of-2012-weee-directive-europe.pdf>, Ανάκτηση 2016.
28. European Commission, Study on WEEE recovery targets, preparation for re-use targets and on the method for calculation of the recovery targets – Final report, 2015. Διαθέσιμο: [http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/16.%20Final%20report\\_approved.pdf](http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/16.%20Final%20report_approved.pdf), Ανάκτηση 2016.
29. Directive 2008/98/EC, On waste and repealing certain Directives.

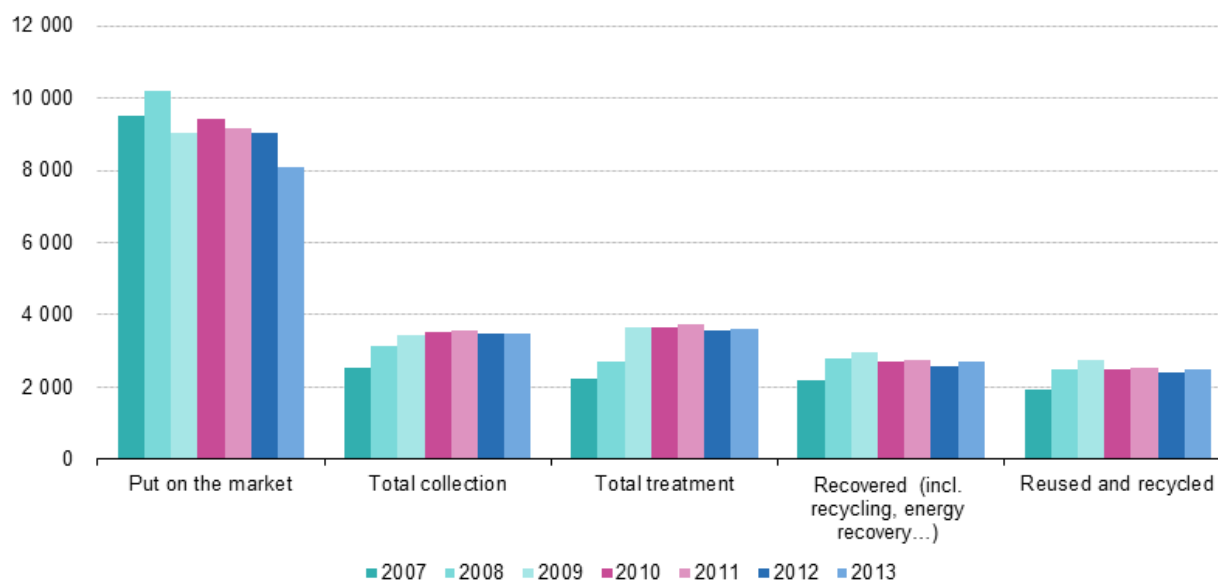
## **2 Παρούσα κατάσταση των ΑΗΗΕ – Στατιστικά στοιχεία**

### **2.1 Η κατάσταση των ΑΗΗΕ στην Ευρώπη**

Όπως προαναφέρθηκε η Οδηγία 2002/96/ΕΚ έθεσε τις βάσεις για το συνολικό πλαίσιο της διαχείρισης των ΑΗΗΕ στην Ευρώπη. Η Οδηγία αυτή προέβλεπε το σχηματισμό φορέων συλλογής, όπου οι καταναλωτές θα μπορούσαν να επιστρέψουν τα ΑΗΗΕ τους χωρίς κάποια οικονομική επιβάρυνση. Στόχος αυτών των φορέων θα ήταν του ποσοστού επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ. Η νεότερη Οδηγία 2012/19/ΕΚ, η οποία και την αντικατέστησε, εισήγαγε αυξημένους στόχους για τη συλλογή, οι οποίοι θα τεθούν σε ισχύ το 2016 και το 2019. Επιπλέον, από το 2018 το πεδίο εφαρμογής της Οδηγίας διευρυνθεί σε σχέση με τα σημερινά του όρια και θα αφορά όλες τις κατηγορίες ΗΗΕ. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα το να αλλάξει ο αριθμός και το περιεχόμενο κάθε κατηγορίας ΑΗΗΕ [1].

Τα στοιχεία που αφορούν τα ΑΗΗΕ αναφέρονται από το κάθε κράτος μέλος στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή, όπως ορίζεται από την Απόφαση 2005/369/ΕΚ [2]. Με αυτό τον τρόπο τίθενται κανόνες στην παρακολούθηση της συμμόρφωσης των κρατών μελών και συλλέγονται δεδομένα για τους σκοπούς που ορίζει η 2012/19/ΕΚ. Το κάθε κράτος μέλος οφείλει να παρέχει στην Κοινότητα τα αποτελέσματα που σχετίζονται με την επίτευξη των στόχων που έχουν τεθεί. Τα στοιχεία αυτά είναι διαθέσιμα από τη βάση δεδομένων της Eurostat σε διάστημα περίπου τριών μηνών από την κατάθεσή τους. Μέχρι στιγμής υπάρχουν δεδομένα για τις χρονολογίες από το 2005 έως το 2014.

Στο ακόλουθο Σχήμα παρουσιάζεται η τάση της ποσότητας των συσκευών ΗΗΕ που διοχετεύθηκαν στην αγορά, συλλέχθηκαν και επεξεργάσθηκαν στην Ευρώπη για το διάστημα από το 2007 έως το 2013. Σε κάποιες περιπτώσεις όπου δεν υπήρχαν διαθέσιμα τα αντίστοιχα στοιχεία, αυτά συμπληρώθηκαν κατ' εκτίμηση, ώστε να υπάρχει η πλήρης εικόνα. Το χρονικό διάστημα μεταξύ της διοχέτευσης ενός προϊόντος στην αγορά και της μετατροπής του σε απόβλητο δε λαμβάνεται υπόψη στην παρακολούθηση του στόχου για τη συλλογή. Αυτό όπως προαναφέρθηκε αναμένεται να αλλάξει από το 2016.

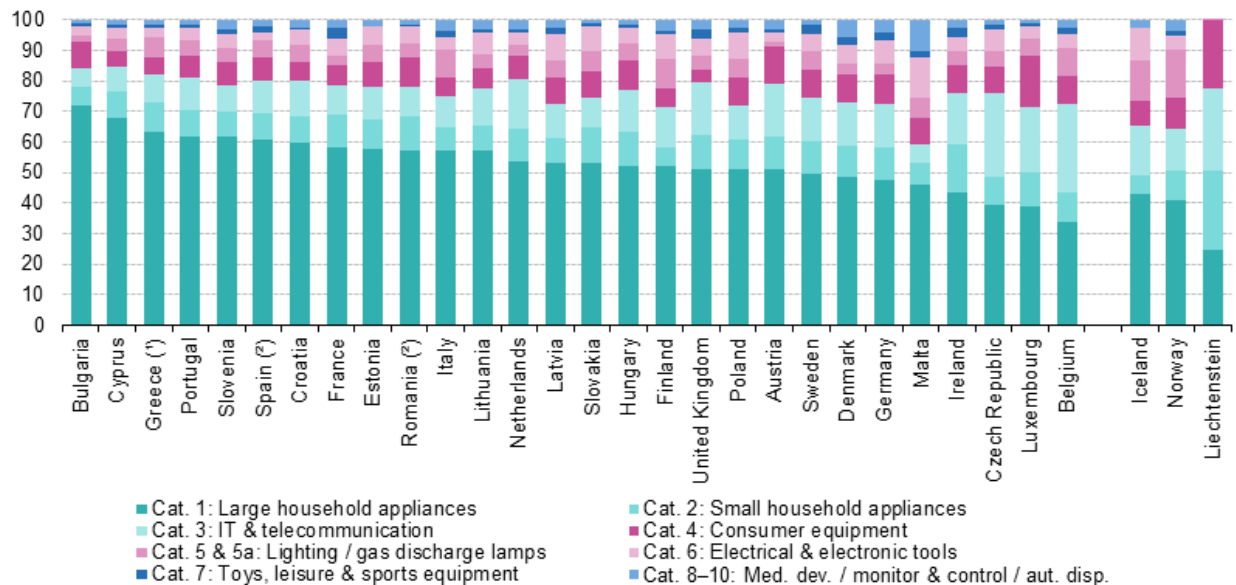


**Σχήμα 2.1 Τάση των ποσοτήτων (Kt) ΑΗΗΕ που διοχετεύθηκαν στην αγορά της ΕΕ, συλλέχθηκαν και επεξεργάστηκαν, για το διάστημα 2007-2013 [1,3]**

Στο διάστημα μεταξύ του 2007 και του 2008 οι ποσότητες του ΗΗΕ που κυκλοφόρησαν στην αγορά αυξήθηκε κατά 661.000 τόνους (6,9%), από τα 9,5 εκατομμύρια τόνους στα 10,2. Το 2009 η ποσότητά του μειώθηκε κατά 1,1 εκατομμύριο τόνους (11,1%) στους 9 εκατομμύρια τόνους, για να αυξηθεί ξανά το 2010 στους 9,4, πολύ κοντά στα επίπεδα του 2007. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε 19,3 Kg/κάτοικο. Η μείωση από το 2008 στο 2009 καταγράφηκε από την πλειονότητα των κρατών μελών (22 από τα 27) και μπορεί με βεβαιότητα να αποδοθεί στην παγκόσμια χρηματοοικονομική κρίση. Το 2011 η ποσότητα των συσκευών ΗΗΕ σημείωσε πτώση της τάξης του 2,8% και το 2012 είχε μια επιπλέον μικρή πτώση (1%) φτάνοντας τα 9 εκατομμύρια τόνους. Όμως, η μεγαλύτερη πτώση ήρθε το 2013 με πτώση περί το 10,6%, φτάνοντας τους 8,1 εκατομμύρια τόνους.

Από την άλλη πλευρά οι δείκτες της συλλογής και ανάκτησης από ΑΗΗΕ αυξήθηκαν σταθερά από το 2007 έως το 2011, με το ρυθμό αύξησης να μειώνεται κάθε χρόνο. Το 2012 και 2013 περίπου 3,5 εκατομμύρια τόνοι συλλέχθηκαν και επεξεργάστηκαν, κάτι που αντιστοιχεί σε σχεδόν 6,4 Kg/κάτοικο. Από τις ποσότητες αυτές το 2013 ανακτήθηκαν 2,7 εκατομμύρια τόνοι, ποσότητα που αντιστοιχούσε σε 2,4 εκατομμύρια τόνους ΑΗΗΕ που ανακυκλώθηκαν (πχ επανεπεξεργάστηκαν σε νέα προϊόντα) και 0,2 εκατομμύρια τόνους που χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή ενέργειας.

Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η σύσταση των συσκευών ΗΗΕ (σε τόνους) που διοχετεύθηκαν στην αγορά το 2013, ανά χώρα και ανά κατηγορία. Τα στοιχεία αυτά αντανακλούν την τάση κατανάλωσης σε κάθε χώρα.

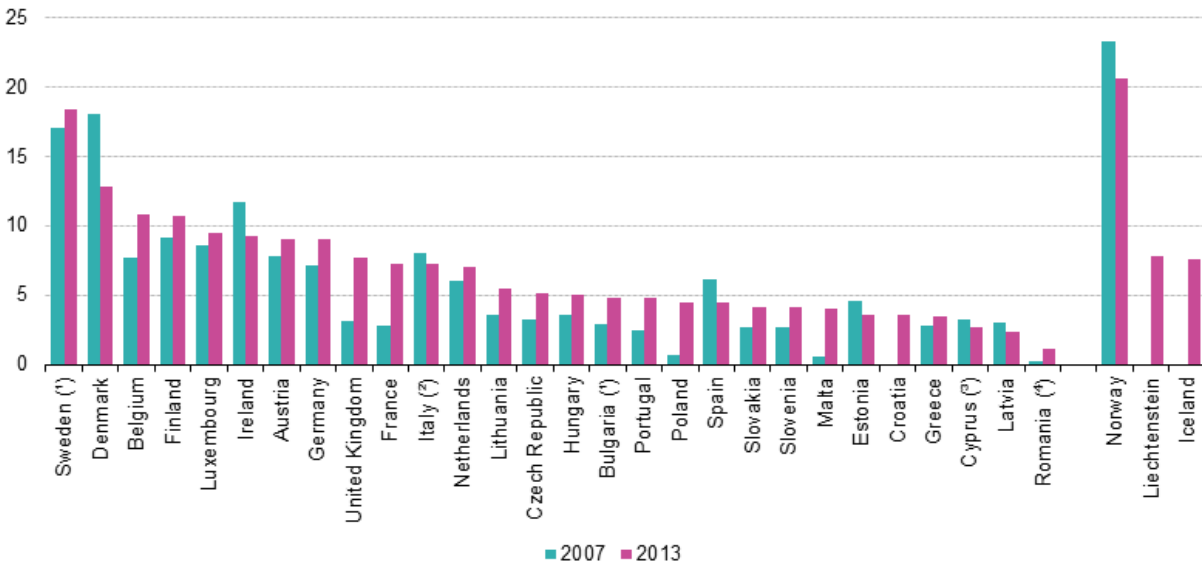


(\*) Estimate.  
(\*) 2012 data.

**Σχήμα 2.2 Σύσταση ΗΗΕ ανά χώρα και ανά κατηγορία για το 2013 [1,3]**

Οι μεγάλες οικιακές συσκευές (κατηγορία 1) αποτελούσαν την με διαφορά κυριότερη κατηγορία προϊόντων σε όλες τις χώρες, ακολουθούμενες από τον εξοπλισμό πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών (κατηγορία 3), ως δεύτερη πιο σημαντική κατηγορία στις περισσότερες χώρες (21 από τις 28). Οι μικρές οικιακές συσκευές (κατηγορία 2) και τα καταναλωτικά είδη (κατηγορία 4) κατέλαβαν την τρίτη και τέταρτη θέση στην πλειοψηφία των περιπτώσεων. Οι ιατροτεχνολογικές συσκευές (κατηγορία 8), τα όργανα παρακολούθησης και ελέγχου (κατηγορία 9) και οι αυτόματοι διανομείς (κατηγορία 10) παρουσιάζονται στο γράφημα ως μια ενιαία κατηγορία. Αυτό οφείλεται στο ότι αποτελούν συνολικά ένα μικρό ποσοστό, λιγότερο από 5% του συνόλου στις 26 από τις 28 χώρες. Μόνο η Δανία και η Μάλτα ανέφεραν μεγαλύτερα ποσοστά στις κατηγορίες αυτές.

Όσον αφορά στα ποσοστά συλλογής ΑΗΗΕ ανά χώρα, εκφρασμένα σε Kg/κάτοικο για τα έτη 2007 και 2013, τα σχετικά στοιχεία παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.3.



(\*) 2007: Eurostat estimate.

(\*) 2013: definition differs, see metadata.

(\*) 2013: estimate.

(\*) 2013: 2012 data instead.

### Σχήμα 2.3 Ποσοστά συλλογής ΑΗΗΕ ανά χώρα (σε Kg/κάτοικο) για το 2007 και το 2013 [1,3]

Το συγκεκριμένο γράφημα καταδεικνύει τόσο τα ξεχωριστά ποσοστά συλλογής σε κάθε χώρα, όσο και την πρόοδο που παρατηρήθηκε μεταξύ του 2007 και του 2013. Διευκρινιστικά αναφέρεται ότι τα στοιχεία που περιέχει αφορούν τις συνολικές ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν, δηλαδή το άθροισμα των ΑΗΗΕ από οικιακούς και άλλους χρήστες. Το 2013 η ποσότητα που συλλέχθηκε σε κάθε χώρα παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση μεταξύ των χωρών. Από τα 1,2Kg/κάτοικο στη Ρουμανία, έως τα 18,4 Kg/κάτοικο στη Σουηδία και τα 20,7 Kg/κάτοικο στη Νορβηγία (υψηλότερο ποσοστό). Οι διαφορές αυτές είναι ενδεικτικές τόσο των διαφορετικών επιπέδων κατανάλωσης, όσο και τα διαφορετικά επίπεδα απόδοσης των ανά χώρα φορέων διαχείρισης. Συγκρίνοντας τα ποσοστά των ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν μεταξύ του 2007 και του 2013 γίνεται σαφές ότι η ξεχωριστή συλλογή έχει βελτιωθεί σαφώς στις περισσότερες χώρες.

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι ποσότητες των ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν το 2013 σε κάθε χώρα, ξεχωριστά για τις κυριότερες κατηγορίες, σε τόνους.

Πίνακας 2.1 Ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν ανά χώρα το 2013, για τις κυριότερες κατηγορίες, σε τόνους [1,3]

	Total waste	Large household appliances	Small household appliances (*)	IT and telecommunications equipment (*)	Consumer equipment (*)	Other (*)
<b>EU-28</b>	<b>3 513 906</b>	<b>1 616 200</b>	<b>254 406</b>	<b>575 260</b>	<b>553 421</b>	<b>200 603</b>
Belgium	120 365	52 112	15 576	18 482	24 961	9 234
Bulgaria	35 162	26 341	1 677	2 851	2 224	2 069
Czech Republic	54 215	25 925	4 112	8 753	12 308	3 116
Denmark	72 080	32 342	5 053	12 797	19 250	2 638
Germany	727 998	274 093	91 677	157 357	147 818	57 053
Estonia	4 658	1 584	321	1 138	1 397	218
Ireland	42 629	19 463	1 883	7 197	8 954	5 132
Greece	38 268	21 722	2 961	4 641	7 305	1 639
Spain	209 505	127 972	9 636	23 510	37 486	10 901
France	479 694	264 468	29 682	64 151	98 673	22 720
Croatia	15 025	6 228	267	2 650	5 187	693
Italy (†)	437 090	123 070	:	:	:	:
Cyprus	2 283	1 124	279	477	326	77
Latvia	4 827	2 364	448	466	504	1 046
Lithuania	16 154	8 119	1 318	3 317	1 461	1 939
Luxembourg	5 176	2 364	466	754	1 239	354
Hungary	49 778	26 004	5 691	9 606	6 635	1 843
Malta	1 704	1 005	27	419	230	23
Netherlands	117 499	58 517	7 362	14 437	27 547	9 636
Austria	76 835	31 400	7 679	17 503	15 223	5 031
Poland	171 728	76 518	16 614	30 781	27 736	20 080
Portugal	50 051	30 851	5 938	7 151	4 868	1 242
Romania (‡)	23 083	11 399	864	4 976	3 514	2 331
Slovenia	8 539	4 124	515	1 497	1 775	628
Slovakia	22 584	11 299	2 000	3 629	2 665	2 990
Finland	57 919	28 862	3 453	8 230	14 329	3 046
Sweden	176 567	84 744	5 484	30 895	46 371	9 073
United Kingdom	492 490	262 186	33 423	137 595	33 435	25 851
Iceland	2 469	1 321	186	616	254	92
Liechtenstein	290	71	76	78	64	1
Norway	104 927	45 400	5 435	14 153	16 453	23 486

(\*) EU-28 estimate excluding Italy.

(†) Total waste: definition differs, see metadata.

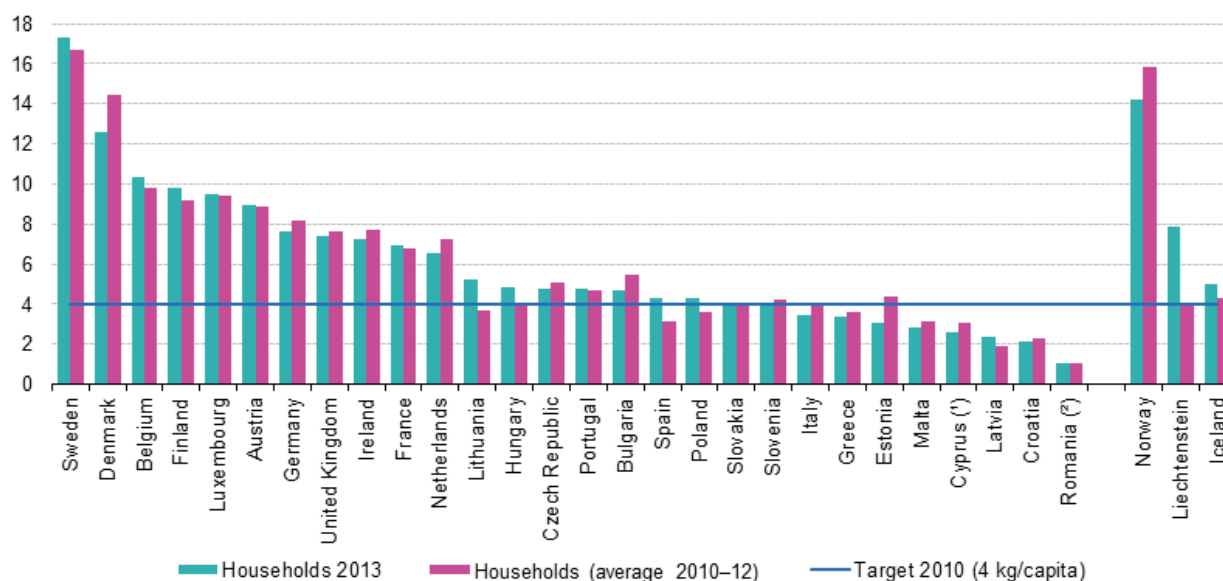
(‡) 2012 data.

Οι μεγάλες οικιακές συσκευές αποτελούσαν το 46% της συνολικής ποσότητας των ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν στην Ευρώπη των 28, με ποσότητα που ξεπερνά τα 1,6 εκατομμύρια τόνους. Ακολούθησαν οι συσκευές εξοπλισμού πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών και τα καταναλωτικά είδη, με ποσότητες 575.000 τόνων και 553.000 τόνων αντίστοιχα. Οι μικρές οικιακές συσκευές ανέρχονταν σε



254.000 τόνους, ενώ οι υπόλοιπες κατηγορίες μαζί συγκέντρωσαν 201.000 τόνους, αριθμός που αντιστοιχεί στο 5,7% των συλλεχθέντων ΑΗΗΕ.

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται συγκριτικά οι ποσότητες των ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν το 2013 από οικιακούς χρήστες. Ταυτόχρονα παρατίθενται και ο μέσος των ποσοτήτων που συλλέχθηκαν κατά τα έτη 2010-2012, καθώς και ο ελάχιστος στόχος των 4 Kg/κάτοικο (μπλε γραμμή) που θα έπρεπε να είχε επιτευχθεί από κάθε χώρα το αργότερο έως το 2009.



Note: ranked on 'Households 2013'.  
 (\*) 2013: estimate.  
 (†) 2013: 2012 data instead.

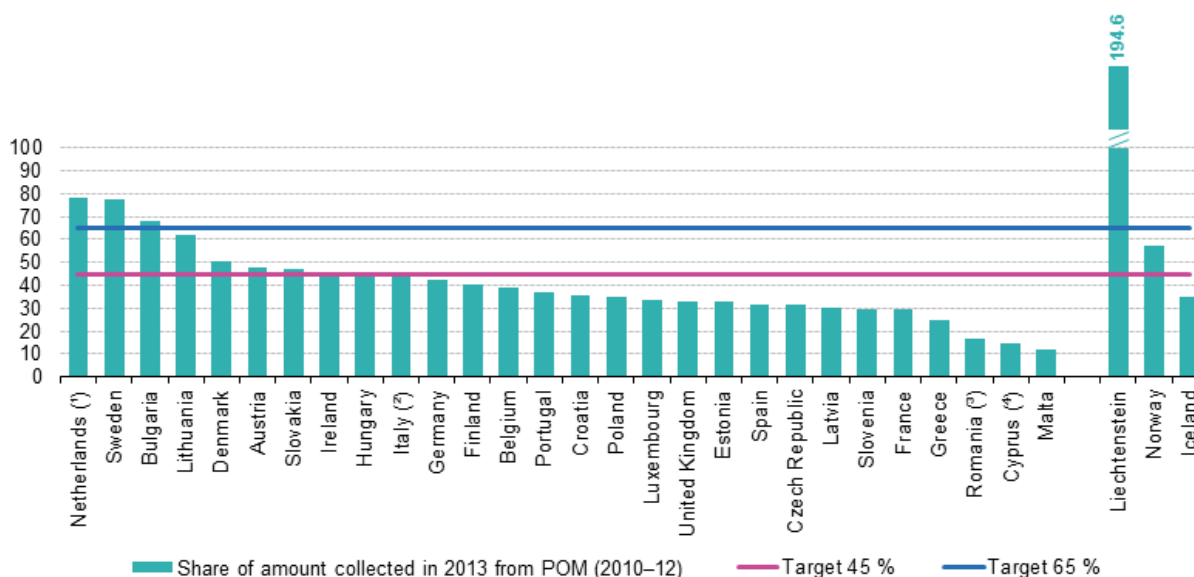
### Σχήμα 2.4 Ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν το 2013 ανά χώρα και μέσος όρος συλλογής 2010-2012 [1,3]

Συνολικά για το 2013, δέκα κράτη μέλη απέτυχαν να φτάσουν το στόχο της συλλογής 4 Kg/κάτοικο, μεταξύ των οποίων βρίσκονται η Ελλάδα και η Κύπρος. Σε δώδεκα κράτη μέλη, οι ποσότητες που συλλέχθηκαν το 2013 παρουσιάζουν αύξηση σε σύγκριση με τον μέσο των ετών 2010-2012 (συμπεριλαμβανομένων Ελλάδας και Κύπρου). Από τα δεκαπέντε κράτη μέλη που κατέγραψαν πτώση, τα πέντε (Δανία, Γερμανία, Ηνωμένο Βασίλειο, Ιρλανδία και Ολλανδία) είχαν ήδη υπερβεί το στόχο από τα προηγούμενα έτη. Σλοβακία, Σλοβενία, Ιταλία και Εσθονία είχαν πετύχει το στόχο για τα έτη 2010-2012, αλλά με την πτώση που σημείωσαν έπεσαν κάτω από αυτόν για το 2013.

Η αναθεωρημένη Οδηγία 2012/19/ΕΚ εισήγαγε μια κλιμακούμενη αύξηση στους στόχους συλλογής για το 2016 και το 2019. Από το 2016 ο ετήσιος στόχος συλλογής θα καθορίζεται ως η

αναλογία των ΑΗΗΕ που συλλέγονται και του μέσου βάρους ΗΗΕ που τέθηκαν στην αγορά τα τελευταία τρία έτη. Ο στόχος συλλογής ορίζεται στο 45% για το 2016 και θα αυξηθεί στο 65% για το 2019.

Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζονται οι ποσότητες των συλληφθέντων ΑΗΗΕ το 2013 ως % ποσοστό του μέσου βάρους των ΗΗΕ που διοχετεύθηκαν στην αγορά ανά χώρα τα έτη 2010-2012. Ως μέτρο σύγκρισης των προαναφερθέντων νέων στόχων, στο γράφημα περιλαμβάνονται και οι στόχοι για συλλογή του 45% και 65%.



(\*) Products put on the market in 2010 and 2011: definition differs, see metadata.

(\*) Waste collection: definition differs, see metadata.

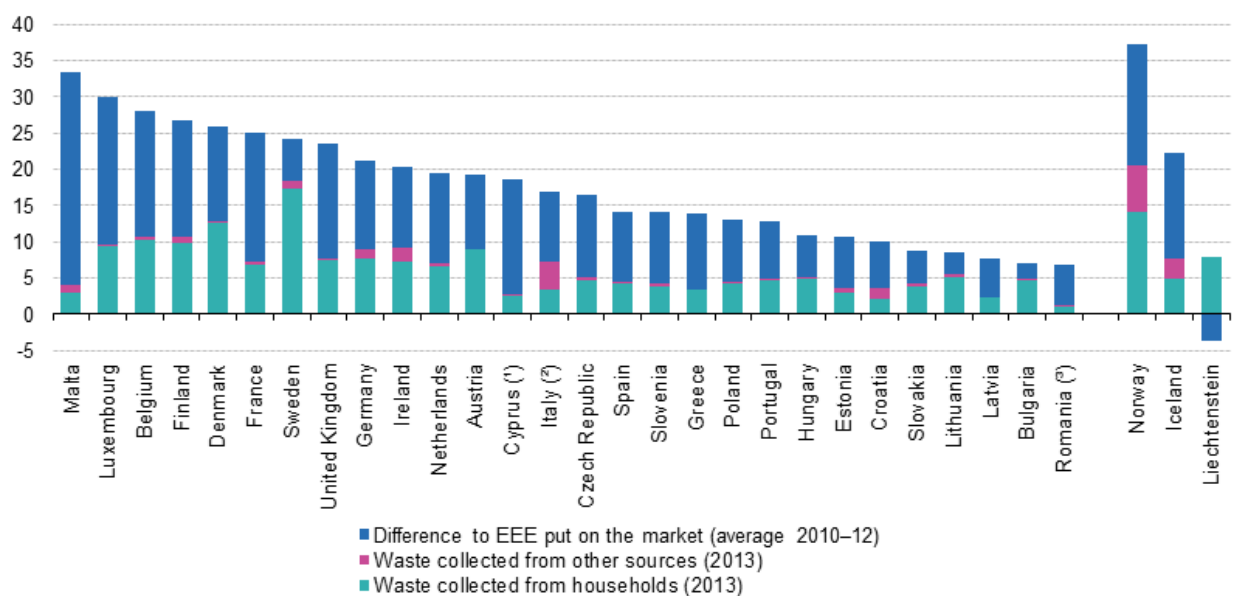
(\*) 2012 data.

(\*) 2013: estimate.

### Σχήμα 2.5 Ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν ανά χώρα το 2013, ως προς το μέσο βάρος νέων ΗΗΕ για τα έτη 2010-2012 – νέοι στόχοι 45% και 65% [1,3]

Από το γράφημα είναι εμφανές το πόσο απέχουν ακόμα οι περισσότερες χώρες από τους νέους στόχους. Από τα δεδομένα προκύπτει ότι εννέα χώρες (Ουγγαρία, Ιρλανδία, Σλοβακία, Αυστρία, Δανία, Λιθουανία, Βουλγαρία, Σουηδία και Ολλανδία), καθώς και η Νορβηγία και το Λιχτενστάιν κατάφεραν να πετύχουν το στόχο του 45% για το έτος 2013, ενώ η Ιταλία και η Γερμανία ήταν αρκετά κοντά σε αυτόν. Βουλγαρία, Σουηδία και Ολλανδία κατάφεραν να υπερβούν ακόμα και το στόχο του 65%. Το ποσοστό της Βουλγαρίας έχει πιθανώς προκύψει από χαμηλότερη εκτίμηση των ποσοτήτων που διοχετεύθηκαν στην αγορά της.

Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζονται οι πηγές των ξεχωριστά συλλεχθέντων ΑΗΗΕ το 2013, ανά χώρα (οικιακά και μη). Επιπλέον, καταγράφεται η διαφορά μεταξύ των ποσοτήτων που συλλέχθηκαν και των ποσοτήτων που είναι εν δυνάμει διαθέσιμες για συλλογή. Η ποσότητα των νέων συσκευών ΗΗΕ στην αγορά για τα έτη 2010-2012 (που αντιστοιχεί στο ολικό ύψος των ράβδων του γραφήματος) χρησιμοποιείται για να εκτιμηθούν οι ποσότητες των ΑΗΗΕ που είναι διαθέσιμες για συλλογή.



(\*) Waste collected: estimate.

(\*) Waste collected from other sources: definition differs, see metadata.

(\*) Waste collected 2013: 2012 data instead.

### Σχήμα 2.6 Πηγές συλλογής (οικιακά vs. μη-οικιακά) ΑΗΗΕ ανά χώρα για το 2013 – εν δυνάμει διαθέσιμες ποσότητες για συλλογή [1,3]

Όπως προκύπτει στη συντριπτική πλειοψηφία των χωρών η κυριότερη πηγή για τη συλλογή ΑΗΗΕ ήταν οι οικιακοί χρήστες, με εξαίρεση την περίπτωση της Ιταλίας. Σημαντικές ποσότητες συλλεχθέντων ΑΗΗΕ από εμπορικές πηγές αναφέρθηκαν από μερικές χώρες, όπως Ιταλία και Ιρλανδία, καθώς επίσης από Νορβηγία και Ισλανδία. Σε όλες τις υπόλοιπες χώρες οι ποσότητες των ΑΗΗΕ από άλλες πηγές (μη- οικιακά) ήταν μικρότερες του 1,5 Kg/κάτοικο. Οι πηγές αυτές αντιπροσώπευαν ποσοστό άνω του 10% μόνο στις περιπτώσεις της Ιταλίας, Κροατίας, Μάλτας, Ιρλανδίας, Γερμανίας, Εσθονίας και Ρουμανίας. Σε κάθε περίπτωση επισημαίνεται ότι η κάλυψη με στοιχεία της συλλογής από άλλες πηγές (πέραν από τους οικιακούς χρήστες) είναι περιορισμένη στις περισσότερες περιπτώσεις. Επομένως, το ποσοστό συλλογής ΑΗΗΕ από αυτές τις πηγές είναι πιθανώς αρκετά μεγαλύτερο από αυτό που καταγράφεται.

## **2.2 Η κατάσταση των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα**

### **2.2.1 Εισαγωγή**

Ήδη από τα προαναφερθέντα στοιχεία της Eurostat προκύπτει μια πρώτη εικόνα για την κατάσταση των ΑΗΗΕ και στην Ελλάδα. Το 2001 ο νόμος 2939/01 περιελάμβανε τα ΑΗΗΕ στο γενικότερο πλαίσιο της «εναλλακτικής διαχείρισης συσκευασιών και άλλων προϊόντων». Πολύ γρήγορα (2002) με τις οδηγίες 2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ το πλαίσιο διαχείρισης αυτών των αποβλήτων καθορίστηκε σαφέστερα και ενσωματώθηκε στο Ελληνικό δίκαιο. Προέκυψε λοιπόν αναπόφευκτα η ανάγκη για τη δημιουργία ενός συστήματος που θα είχε ως στόχο τη διαχείρισή τους.

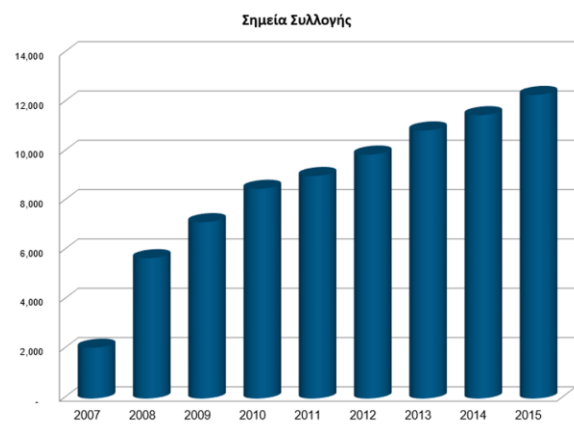
### **2.2.2 Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. – γενικά στοιχεία**

Πράγματι με το ΦΕΚ 905/2004[4] εγκρίθηκε η λειτουργία του συλλογικού συστήματος εναλλακτικής διαχείρισης ΑΗΗΕ, με την επωνυμία «Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε.». Η συγκεκριμένη εταιρεία αποτελεί τον αδειοδοτημένο φορέα στην Ελλάδα για την εναλλακτική διαχείριση των ΑΗΗΕ. Αντικείμενό της επομένως αποτελεί η δηλαδή η συλλογή, η μεταφορά, η προσωρινή αποθήκευση και η επεξεργασία των ΑΗΗΕ με τελικό στόχο την επανένταξη των αξιοποιήσιμων υλικών τους - ως δευτερογενείς πρώτες ύλες - στην παραγωγή νέων προϊόντων. Οι οικονομικοί πόροι της εταιρείας προέρχονται από τις εισφορές των συμβεβλημένων επιχειρήσεων που παράγουν, εισάγουν και μεταπωλούν ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό. Με τη συμμετοχή τους στην Ανακύκλωση Συσκευών, οι επιχειρήσεις αυτές εκπληρώνουν τις υποχρεώσεις τους σχετικά με την εναλλακτική διαχείριση των ΑΗΗΕ βάσει της Ευρωπαϊκής και Ελληνικής νομοθεσίας. Πρόκειται για ιδιωτική εταιρεία μη επιδίωξης κερδών. Το κέρδος χρήσης δε διανέμεται, αλλά μετασχηματίζεται σε αποθεματικό, το οποίο χρησιμοποιείται υποχρεωτικά για την κάλυψη πιθανών ζημιών επόμενων χρήσεων (Ν. 3220/2004, άρθρο 5), ώστε το σύστημα να είναι σε θέση να συνεχίσει να ανακυκλώνει ΑΗΗΕ. Η εταιρεία είναι μέλος του WEEE forum, ενός μη-κερδοσκοπικού οργανισμού με μέλη πάνω από 32 συστήματα εναλλακτικής διαχείρισης στην Ευρώπη. Ο στόχος του WEEE forum είναι να παρέχει μια κοινή πλατφόρμα για τα συστήματα που είναι βασισμένα στην ευθύνη του παραγωγού, για την ανταλλαγή ιδεών και βέλτιστων πρακτικών, βελτιστοποιώντας παράλληλα τις περιβαλλοντικές επιδόσεις μέσα από την ορθή διαχείριση των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων [5].

### 2.2.3 Συλλογή ΑΗΗΕ

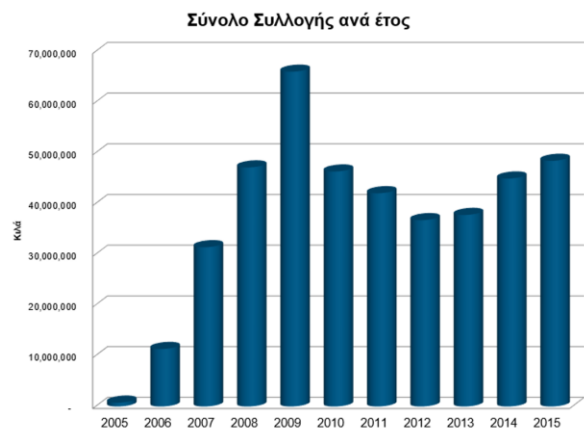
Για τη συλλογή των ΑΗΗΕ ανά την επικράτεια η εταιρεία συνεργάζεται με ένα δυναμικό δίκτυο αλυσίδων λιανικής και ανεξαρτήτων καταστημάτων, στα οποία έχουν τοποθετηθεί χωρίς χρέωση μέσα συλλογής, όπως κάδοι μικροσυσκευών, ειδικοί κάδοι για την ανακύκλωση λαμπτήρων και container για την προσωρινή αποθήκευση μεγάλων συσκευών. Επίσης, με την εταιρεία έχει συμβληθεί η πλειοψηφία των δήμων, σε χώρους των οποίων έχουν τοποθετηθεί όλα τα κατάλληλα μέσα συλλογής. Το 2016 το δίκτυο συλλογής καλύπτει περισσότερο από το 90% του πληθυσμού της χώρας και εξυπηρετεί όλες τις αστικές και ημιαστικές περιοχές της χώρας μας, συμπεριλαμβανομένων των περισσότερων νησιών. Σημαντικό μέρος της συλλογής ΑΗΗΕ προέρχεται από εμπόρους παλαιών μεταλλικών απορριμμάτων, οι οποίοι έχουν συνάψει σύμβαση με το σύστημα. Με την εταιρεία συνεργάζονται επίσης πολλές ιδιωτικές επιχειρήσεις και δημόσιοι οργανισμοί. Οι συσκευές που συγκεντρώνονται προέρχονται από την απόσυρση πάγιου ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, επαγγελματικών μηχανημάτων, καθώς και οικιακών συσκευών υπαλλήλων. Το δίκτυο της Ανακύκλωσης Συσκευών περιλαμβάνει σήμερα συνολικά περισσότερα από 12,000 σημεία συλλογής [6].

Στο ακόλουθο Σχήμα παρουσιάζεται ο αριθμός των σημείων συλλογής σε όλη τη χώρα από το 2007 μέχρι το 2015. Όπως φαίνεται από το γράφημα, υπάρχει μια σαφής αυξητική τάση στον αριθμό των σημείων συλλογής. Η τάση αυτή ήταν πιο έντονη τα πρώτα χρόνια (2007-2009), κάτι που είναι φυσιολογικό αφού το σύστημα ήταν τότε ακόμα σε στάδιο αρχικής ανάπτυξης. Και τα επόμενα όμως χρόνια εξακολουθεί να παρατηρείται αύξηση στον αριθμό των σημείων συλλογής, κάτι που είναι αφενός απαραίτητο και αφετέρου ενθαρρυντικό για την μελλοντική πορεία της συλλογής ΑΗΗΕ στην Ελλάδα.



Σχήμα 2.7 Αριθμός σημείων συλλογής ΑΗΗΕ στην Ελλάδα, ανά έτος (2007-2015) [7]

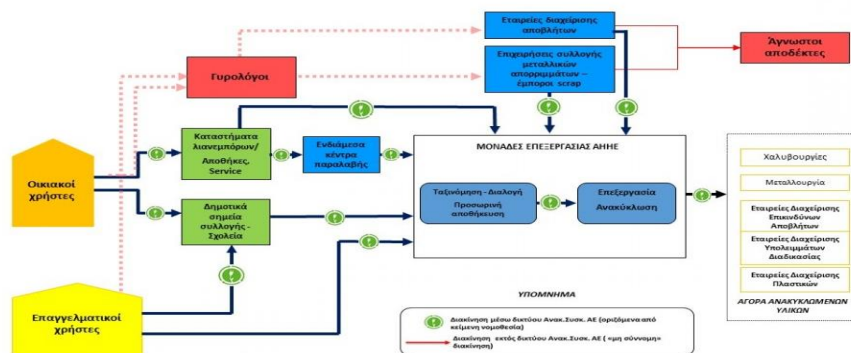
Όσον αφορά τις ποσότητες των ΑΗΗΕ που έχουν συλλεχθεί ανά έτος, όπως αυτές προκύπτουν από στοιχεία της Ανακύκλωσης Συσκευών Α.Ε., η κατάσταση παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8. Το 2008 υπήρξε έτος σταθμός για το Σύστημα. Τη χρονιά αυτή υπερκαλύφθηκε ο εθνικός στόχος συλλογής (44.000tn), συλλέγοντας και ανακυκλώνοντας 47.141 tn ΑΗΗΕ. Το 2009 η συλλογή έφθασε τους 66.000tn, συμπεριλαμβανομένων και των αποσυρθέντων 140.000 set παλαιών κλιματιστικών με το επιδοτούμενο πρόγραμμα του Υπουργείου Ανάπτυξης. Το 2010 παρά τη μεγάλη κρίση που διέρχονται όλοι οι τομείς της εμπορικής δραστηριότητας, αλλά και την πολύ υψηλή τιμή του scrap, που ωθεί την παράνομη διακίνηση των σιδηρούχων ΑΗΗΕ προς τη χαλυβουργία, η συλλογή έφτασε στα επίπεδα του 2008 (46.338tn), υπερκαλύπτοντας και πάλι τον εθνικό και κοινοτικό στόχο [8].



Σχήμα 2.8 Ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν στην Ελλάδα, ανά έτος (2005-2015) [7]

### 2.2.4 Επεξεργασία ΑΗΗΕ στην Ελλάδα

Στο ακόλουθο Σχήμα παρουσιάζεται ένα συνοπτικό διάγραμμα ροής της πορείας των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα, με όλους τους εμπλεκόμενους τομείς [9].



Σχήμα 2.9 Διάγραμμα ροής ΑΗΗΕ στην Ελλάδα

Όπως προκύπτει, ένα κομμάτι της διαδικασίας «ελέγχεται» από «κανάλια» εκτός του συστήματος, όπως π.χ. οι γυρολόγοι. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αφενός τη μη ορθή διαχείριση των ΑΗΗΕ και αφετέρου την αλλοίωση των στοιχείων συλλογής και επεξεργασίας σε κάποιο βαθμό.

Μετά τη συλλογή των συσκευών, ένα δίκτυο 33 αδειοδοτημένων μεταφορικών εταιρειών αναλαμβάνει τη μεταφορά τους στις 8 μονάδες επεξεργασίας, που δραστηριοποιούνται σε κομβικά σημεία της Ελλάδας και με τις οποίες η εταιρεία έχει συνάψει σύμβαση συνεργασίας. Όλες οι μονάδες επεξεργασίας διαθέτουν τις κατάλληλες υποδομές, αδειοδοτήσεις και συστήματα περιβαλλοντικής διαχείρισης και λειτουργούν βάσει Ευρωπαϊκών προδιαγραφών και βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών [10]. Στο ακόλουθο Σχήμα παρουσιάζεται η γεωγραφική κατανομή των συνεργαζόμενων με το σύστημα μονάδων επεξεργασίας ΑΗΗΕ [11].

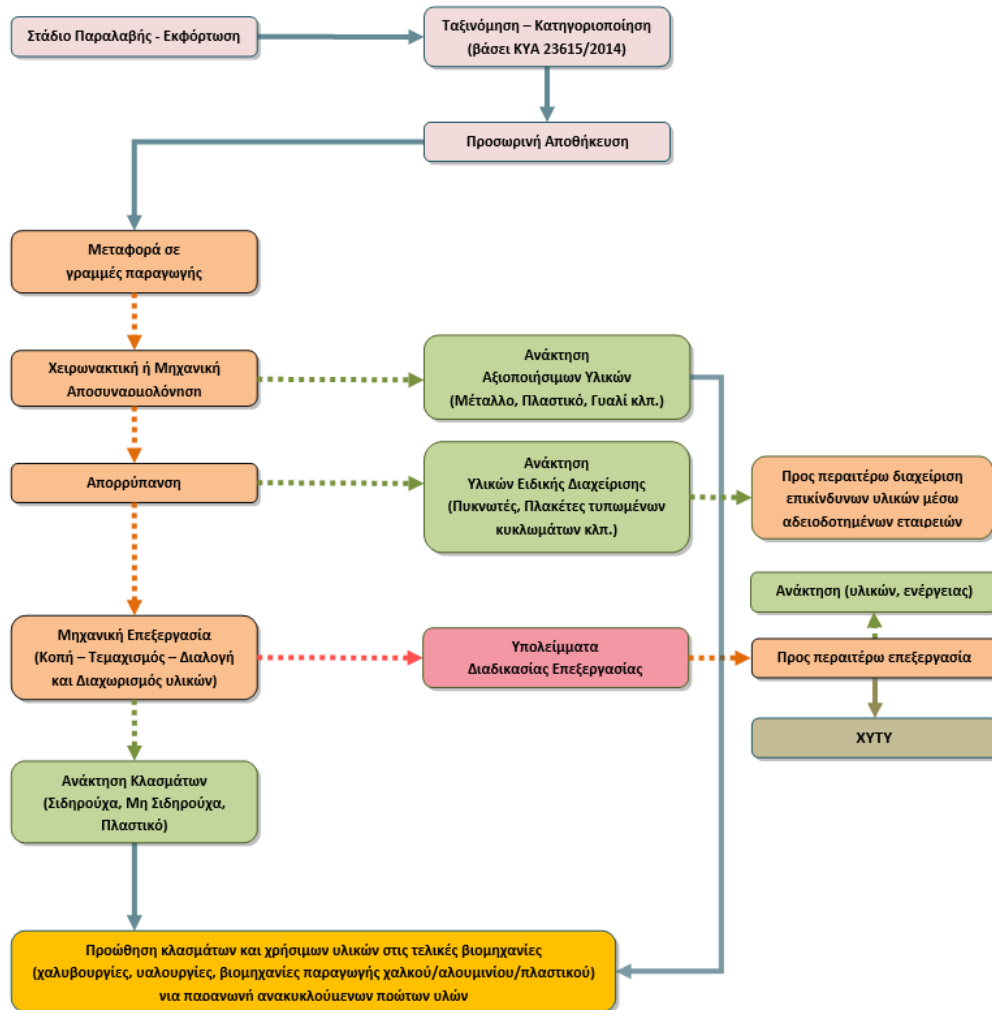


**Σχήμα 2.10 Γεωγραφική κατανομή μονάδων επεξεργασίας ΑΗΗΕ ανά την επικράτεια.**

Μετά τη συλλογή τους στους ειδικούς κάδους ανακύκλωσης, όλες οι ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές προωθούνται στις αδειοδοτημένες μονάδες επεξεργασίας, που είναι συμβεβλημένες με την Ανακύκλωση Συσκευών ΑΕ και βρίσκονται σε κομβικά σημεία της χώρας. Οι μονάδες αυτές είναι αδειοδοτημένες και πιστοποιημένες με τις αυστηρότερες προδιαγραφές για την περιβαλλοντική διαχείριση των ΑΗΗΕ. Έτσι, με απόλυτα ορθό περιβαλλοντικό τρόπο, αναλαμβάνουν την επεξεργασία των συσκευών ακολουθώντας εξειδικευμένα βήματα, ανάλογα με την κατηγορία τους. Τα βασικά στάδια που ακολουθούνται στις μονάδες επεξεργασίας είναι τα εξής: υποδοχή και ζύγιση των φορτίων, εκφόρτωση των ΑΗΗΕ από τα φορτηγά, ταξινόμηση των ΑΗΗΕ ανάλογα με το είδος της

συσκευής, προσωρινή αποθήκευση αυτών στους χώρους του εργοστασίου, αποσυναρμολόγηση των ΑΗΗΕ και ανάκτηση των κατασκευαστικών μερών που εμπεριέχουν επικίνδυνες ουσίες.

Ακολουθεί η μηχανική επεξεργασία των ΑΗΗΕ σε μηχανικές διατάξεις, η ανάκτηση των κλασμάτων επεξεργασίας, η αποθήκευση των επικίνδυνων υλικών και η περαιτέρω διαχείρισή τους από κατάλληλα αδειοδοτημένες εταιρείες. Με την ολοκλήρωση της επεξεργασίας των παλιών συσκευών, τα αξιοποιήσιμα υλικά τους επιστρέφουν στην παραγωγή νέων προϊόντων ως πρώτη ύλη. Ο σίδηρος που ανακτάται διατίθεται στις ελληνικές χαλυβουργίες. Το γυαλί και το πλαστικό προωθούνται στις αντίστοιχες βιομηχανίες της Ελλάδας και του εξωτερικού. Ακολούθως παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία επεξεργασίας των ΑΗΗΕ [12].



Σχήμα 2.11 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επεξεργασίας των ΑΗΗΕ



## 2.2.5 Στοιχεία επεξεργασίας ΑΗΗΕ στην Ελλάδα

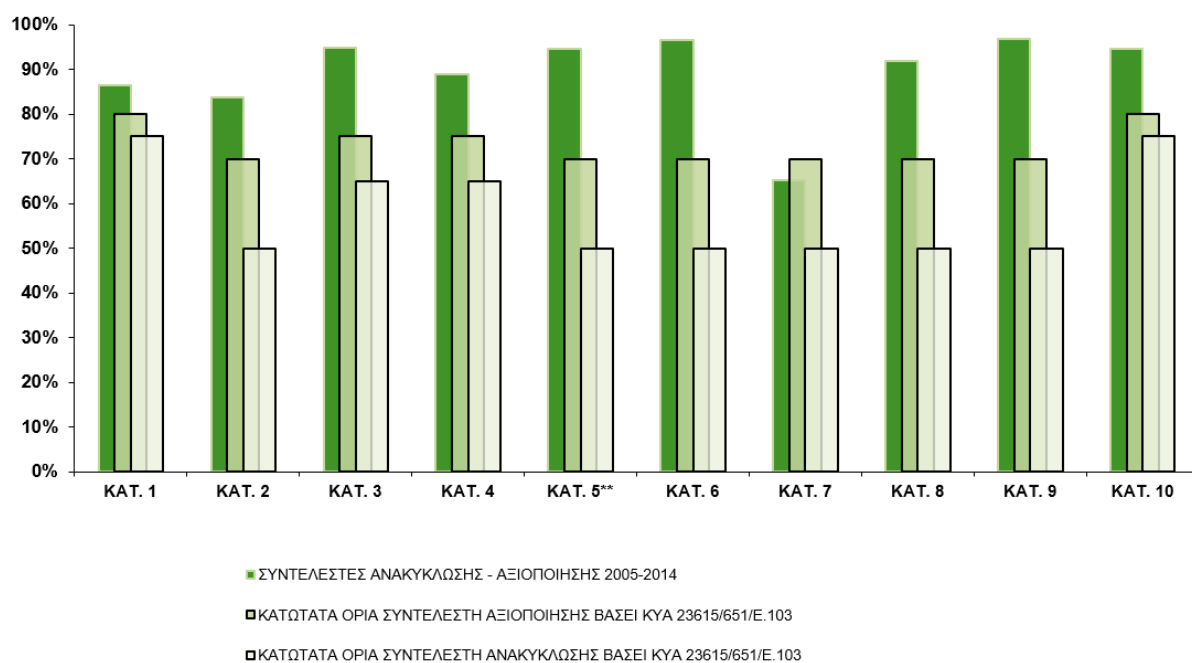
Όσον αφορά το αποτέλεσμα των προαναφερθέντων, ακολούθως παρατίθενται κάποια στοιχεία σχετικά με την επεξεργασία των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα, όπως αυτά δημοσιεύονται από την Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι συντελεστές ανακύκλωσης και αξιοποίησης ανά έτος, για κάθε μια από τις δέκα κατηγορίες ΑΗΗΕ ξεχωριστά [13].

**Πίνακας 2.2 Συντελεστές ανακύκλωσης και αξιοποίησης για τα έτη 2005-2014, ανά κατηγορία ΑΗΗΕ**

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΑΗΗΕ	2005 & 2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ & ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ 2005-2014	ΚΑΤΩΤΑΤΑ ΟΡΙΑ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΒΑΣΕΙ ΚΥΑ 23615/651/Ε.103	ΚΑΤΩΤΑΤΑ ΟΡΙΑ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΒΑΣΕΙ ΚΥΑ 23615/651/Ε.103
1	97%	82,4%	81%	87,4%	88,1%	90,2%	90,23%	86,5%	84,3%	87%	80%	75%
2	92,4%	81,7%	81,3%	83,1%	81,7%	81,4%	79,34%	86,8%	87,8%	84%	70%	50%
3	88,6%	95,2%	93,8%	92,4%	94,7%	95,5%	95,95%	96,8%	96,7%	95%	75%	65%
4	89,2%	82,1%	82,2%	84,9%	87,1%	87,9%	91,81%	93,7%	94%	89%	75%	65%
5	91,1%	88,6%	84,5%	96,4%	94,9%	95,7%	96,11%	97%	96,9%	95%	70%	50%
6	97,8%	99,2%	96,3%	96%	93,7%	96,4%	95,58%	97,3%	96,9%	97%	70%	50%
7	94,2%	53,5%	43,2%	61%	63,1%	59,9%	85,04%	74,8%	74,5%	65%	70%	50%
8	86,7%	91,7%	87,6%	93,2%	93,9%	90,4%	94,91%	92%	94,3%	92%	70%	50%
9		97,7%	92,3%	86,4%	91,8%	92,8%	99,32%	99,2%	96,1%	97%	70%	50%
10	99%	98,3%	92,8%	92,8%	90,8%	94,7%	95,81%	91,8%	94,4%	95%	80%	75%

Από τα συγκεκριμένα στοιχεία εμφανίζεται να υπάρχει πράγματι υψηλό ποσοστό αξιοποίησης, με τις όποιες αναμενόμενες διακυμάνσεις μεταξύ των ετών. Αυτό ισχύει δε για όλες τις κατηγορίες των ΑΗΗΕ, ενώ οι συντελεστές αυτοί είναι εντός των ορίων που ορίζονται από την ΚΥΑ Η.Π. 23615/651/Ε.103. Αυτό γίνεται εναργέστερα αντιληπτό από το Σχήμα 2.12, όπου παρουσιάζονται σε συγκριτικά ραβδο- διαγράμματα οι επιτευχθέντες συντελεστές σε σύγκριση με τους προβλεπόμενους [13].

**ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΣΤΟΧΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ - ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ  
ΑΝΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΑΗΗΕ (2005 - 2014 )**



**Σχήμα 2.12 Συγκριτικό γράφημα επιτευχθέντων ποσοστών ανακύκλωσης και αξιοποίησης νσπροβλεπόμενων από τη σχετική νομοθεσία.**

Πιο αναλυτικά τώρα ως προς τη σύσταση του εξερχόμενου από την επεξεργασία κλάσματος ΑΗΗΕ, ανά κατηγορία, τα αντίστοιχα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3 [14]. Σημειώνεται ότι τα συγκεκριμένα στοιχεία αφορούν το έτος 2014.

**Πίνακας 2.3 Σύσταση εξερχόμενου κλάσματος μετά την επεξεργασία, ανά κατηγορία ΑΗΗΕ, για το 2014**

2014 ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΗ ΜΑΖΑ		Β. ΕΞΕΡΧΟΜΕΝΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ					
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΑΗΗΕ	ΣΥΝΟΛΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ (%)	ΣΙΔΗΡΟΥΧΟ ΚΛΑΣΜΑ (%)	ΜΗ ΣΙΔΗΡΟΥΧΟ ΚΛΑΣΜΑ (%)	ΓΥΑΛΙ (%)	ΠΛΑΣΤΙΚΟ (%)	ΛΟΙΠΑ (Η/Μ ΜΕΡΗ, κλπ) (%)	ΜΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΙΜΑ ΥΛΙΚΑ (%)
1	100%	60,99%	3,69%	0,60%	5,51%	13,53%	15,68%
2	100%	29,53%	5,33%	0,16%	43,15%	9,66%	12,17%
3	100%	35,61%	3,30%	13,79%	18,72%	25,30%	3,28%

4	100%	13,02%	1,02%	46,87%	17,08%	16,04%	5,97%
5	100%	19,90%	11,69%	41,01%	6,37%	17,95%	3,08%
6	100%	36,09%	14,15%	0,00%	13,30%	33,39%	3,07%
7	100%	34,14%	1,34%	13,26%	17,40%	8,35%	25,51%
8	100%	47,58%	26,76%	2,15%	9,17%	8,64%	5,70%
9	100%	43,90%	5,91%	0,00%	10,77%	35,55%	3,87%
10	100%	62,13%	3,80%	0,51%	11,23%	16,76%	5,56%

Όσον αφορά τη χρήση των εξερχομένων αυτών κλασμάτων, τα αντίστοιχα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4 [14]. Και πάλι τα στοιχεία είναι ανά κατηγορία ΑΗΗΕ και αφορούν το έτος 2014.

**Πίνακας 2.4 Τελική χρήση εξερχομένων κλασμάτων, ανά κατηγορία ΑΗΗΕ, για το 2014**

2014 ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΗ ΜΑΖΑ		Α. ΤΕΛΙΚΗ ΧΡΗΣΗ ΕΞΕΡΧΟΜΕΝΩΝ ΚΛΑΣΜΑΤΩΝ						ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ
ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΑΗΗΕ	ΣΥΝΟΛΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ (%)	ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΥΛΙΚΩΝ (ΕΚΤΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΕΙΔΙΚΗΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ) (%)	ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗ ΣΗ (%)	ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (%)	ΜΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΙΜΑ ΥΛΙΚΑ (%)	ΥΛΙΚΑ ΕΙΔΙΚΗΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ (%)	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ Σ (%)	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ (%)
1	100%	83,6%	0%	0%	15,68%	0,66%	84,32%	84,32%
2	100%	85,0%	0%	0%	12,17%	2,80%	87,83%	87,83%
3	100%	84,1%	0,02%	0%	3,28%	12,51%	96,72%	96,72%
4	100%	82,3%	0%	0%	5,97%	11,64%	94,03%	94,03%
5	100%	83,1%	0%	0%	3,08%	13,82%	96,92%	96,92%
6	100%	90,1%	0%	0%	3,07%	6,83%	96,93%	96,93%
7	100%	70,2%	0%	0%	25,51%	4,23%	74,49%	74,49%
8	100%	89,2%	0%	0%	5,70%	5,07%	94,30%	94,30%
9	100%	68,2%	0%	0%	3,87%	27,89%	96,13%	96,13%
10	100%	92,6%	0%	0%	5,56%	1,80%	94,44%	94,44%

Από τα στοιχεία αυτά προκύπτει ότι υπάρχουν και πάλι υψηλοί συντελεστές αξιοποίησης. Τα κλάσματα αυτά όπως προκύπτει ανακυκλώνονται στο σύνολό τους, χωρίς να χρησιμοποιούνται για ανάκτηση ενέργειας ή να επαναχρησιμοποιούνται.

## **Βιβλιογραφία κεφαλαίου**

1. Eurostat, Waste statistics – electrical and electronic equipment. Διαθέσιμο: [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste\\_statistics\\_-\\_electrical\\_and\\_electronic\\_equipment#Further\\_Eurostat\\_information](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics_-_electrical_and_electronic_equipment#Further_Eurostat_information), Ανάκτηση 2016.
2. Commission Decision 2005/369/EC, Laying down rules for monitoring compliance of Member States and establishing data formats for the purposes of Directive 2002/96/EC.
3. Eurostat, Waste electrical and electronic equipment (WEEE) by waste operations. Διαθέσιμο: [http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env\\_waselee&lang=en](http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_waselee&lang=en), Ανάκτηση 2016.
4. ΦΕΚ 905/2004, Έγκριση του Συλλογικού Συστήματος Εναλλακτικής Διαχείρισης Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού «ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΣΥΣΚΕΥΩΝ ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ»
5. Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. – Ποιοι είμαστε. Διαθέσιμο: <http://www.electrocycle.gr/basic-page/5/poioi-eimaste>, Ανάκτηση 2016.
6. Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. – Συλλογή. Διαθέσιμο: <http://www.electrocycle.gr/basic-page/6052/syllogi>, Ανάκτηση 2016.
7. Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. – Στοιχεία συλλογής. Διαθέσιμο: <http://www.electrocycle.gr/basic-page/55/stoiheia-syllogis>, Ανάκτηση 2016.
8. Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε., <http://www.electrocycle.gr/>, Ανάκτηση 2013.
9. Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. – Διάγραμμα ροής ΑΗΗΕ στην Ελλάδα. Διαθέσιμο: <http://www.electrocycle.gr/basic-page/6055/diagramma-rois-aiie-stin-ellada>, Ανάκτηση 2016.
10. Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. – Επεξεργασία. Διαθέσιμο: <http://www.electrocycle.gr/basic-page/6053/epexergasia>, Ανάκτηση 2016.
11. Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. – Γεωγραφική κατανομή συνεργαζόμενων μονάδων στην επικράτεια. Διαθέσιμο: <http://www.electrocycle.gr/basic-page/5855/geografiki-katanomi-synergazomenon-monadon-stin-epikrateia>, Ανάκτηση 2016.
12. Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. – Περιγραφή επεξεργασίας ΑΗΗΕ. Διαθέσιμο: <http://www.electrocycle.gr/basic-page/5850/perigrifi-epexergasias-aiie>, Ανάκτηση 2016.
13. Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. – Στοιχεία επεξεργασίας. Διαθέσιμο: <http://www.electrocycle.gr/basic-page/5852/stoiheia-epexergasias>, Ανάκτηση 2016.
14. Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε. – Υλικά που ανακτώνται. Διαθέσιμο: <http://www.electrocycle.gr/basic-page/5853/ylika-poy-anaktontai>, Ανάκτηση 2016.

### **3 Τεχνολογίες κατεργασίας ΑΗΗΕ**

#### **3.1 Εισαγωγή**

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί τα ΑΗΗΕ έχουν εξελιχθεί σε μια σημαντική και πολλά υποσχόμενη πηγή για την ανακύκλωση υλικών, ειδικά την τελευταία δεκαετία. Η επεξεργασία τους απαιτεί ιδιαίτερες τεχνικές λόγω της σύστασής τους σε πολλά διαφορετικά υλικά τα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον ως προς την ανακύκλωση, τόσο από πλευράς οικονομικής, όσο και από πλευράς εξοικονόμησης πόρων. Σε γενικές γραμμές δύο είναι οι μεγάλες κατηγορίες στις οποίες θα μπορούσαν να χωρισθούν οι τεχνολογίες με τις οποίες τέτοια απόβλητα μπορούν να κατεργασθούν. Από τη μία πλευρά υπάρχει ο φυσικός ή μηχανικός διαχωρισμός των υλικών και από την άλλη ο χημικός. Ο φυσικός ή μηχανικός διαχωρισμός περιλαμβάνει σχετικά απλές τεχνικές οι οποίες αποτελούν το πρώτο βήμα στην επεξεργασία των ΑΗΗΕ, με στόχο κυρίως το διαχωρισμό τους σε ξεχωριστά κλάσματα. Ο χημικός διαχωρισμός περιλαμβάνει πιο πολύπλοκες χημικές διεργασίες των κλασμάτων και τελικό στόχο έχει συνήθως την ανάκτηση υλικών.

#### **3.2 Μέθοδοι φυσικού ή μηχανικού διαχωρισμού**

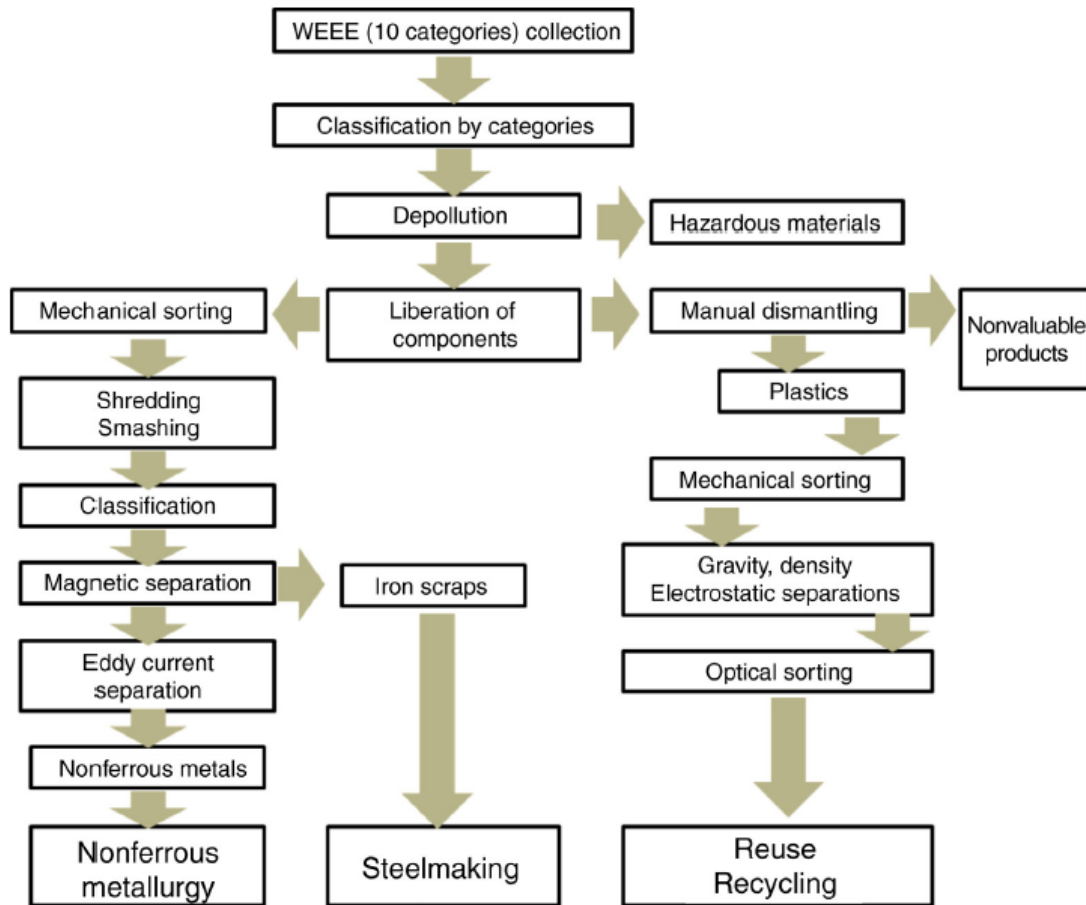
Σε γενικές γραμμές ο φυσικός ή μηχανικός διαχωρισμός θα μπορούσε να χωρισθεί σε δύο κατηγορίες. Αυτή της υγρής και αυτή της ξηρής διεργασίας.

##### **3.2.1 Μέθοδοι ξηρής διεργασίας διαχωρισμού**

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2 [1], η καθιερωμένη διαδικασία για την ανακύκλωση ΑΗΗΕ περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

1. Χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση για την ανάκτηση όλων των επικίνδυνων συστατικών (όπως π.χ. ο υδράργυρος στις μπαταρίες). Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται απορρύπανση και ανάκτηση κάποιων χρήσιμων υλικών πριν τον τεμαχισμό.
2. Τεμαχισμός των ΑΗΗΕ σε μικρά τεμάχια, ώστε να διαχωριστούν τα μέταλλα από τα πλαστικά και το ξύλο.
3. Χαμηλής έντασης μαγνητικός διαχωρισμός για την ανάκτηση σιδηρούχων μετάλλων.
4. Επαγωγικός διαχωρισμός για την ανάκτηση μη-σιδηρούχων μετάλλων.
5. Οπτική διαλογή για την ανάκτηση πλακετών, ή το διαχωρισμό βρωμιούχων και μη πλαστικών.

6. Άλλες μέθοδοι διαχωρισμού: διαχωρισμός ρευστοποιημένης κλίνης, διαλογή με ακτίνες X, ηλεκτροστατική διαλογή κτλ.



**Σχήμα 3.1** Στάδια διαδικασίας φυσικού ή μηχανικού διαχωρισμού ΑΗΗΕ

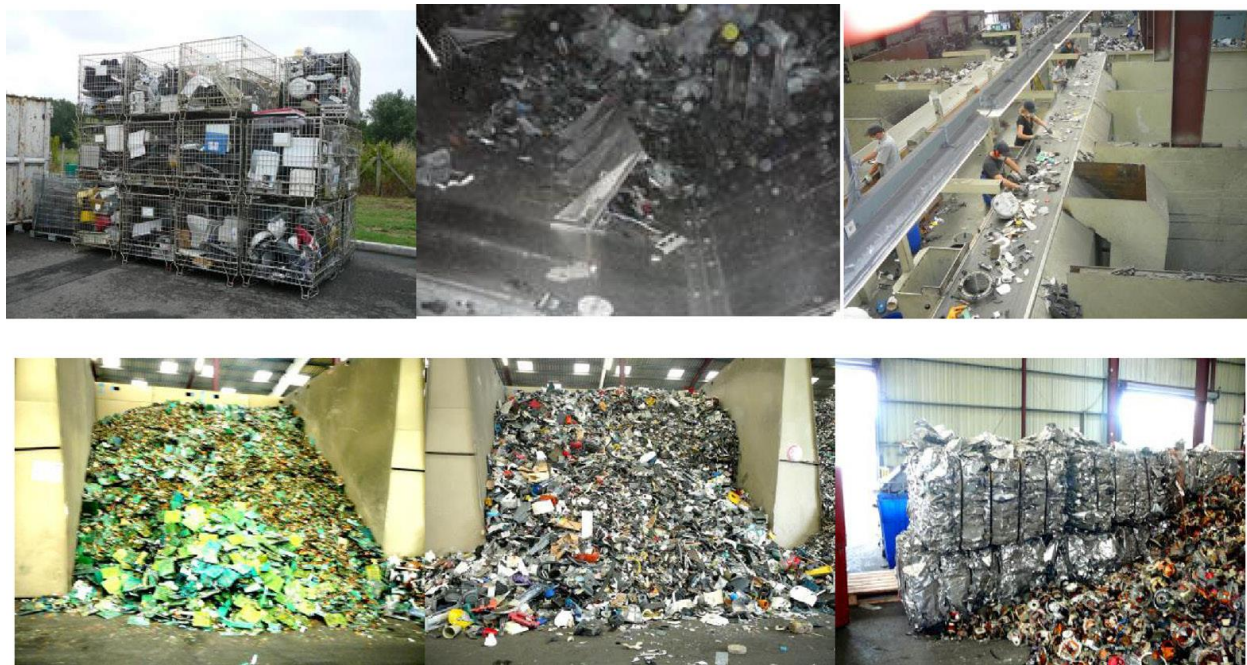
### 3.2.2 Μέθοδοι υγρής διεργασίας διαχωρισμού

Οι μέθοδοι υγρής διεργασίας διαχωρισμού περιλαμβάνουν:

1. Επίπλευση-βύθιση για την ανάκτηση διαφορετικών ειδών πλαστικών και μετάλλων.
2. Δοκιμές επίπλευσης για το διαχωρισμό διαφορετικών ειδών πλαστικών.
3. Ισχυρούς υδροκυκλώνες και δονούμενες κλίνες για το διαχωρισμό μετάλλων από πλαστικά.

Μετά το διαχωρισμό τους, αυτά τα προϊόντα κατεργάζονται ευθέως ή καθαρίζονται χρησιμοποιώντας άλλες τεχνικές πριν την ανακύκλωσή τους. Το ρεύμα υλικών των ΑΗΗΕ περνάει από

αρκετά στάδια διαλογής. Τα κυριότερα εξερχόμενα κλάσματα προέρχονται από τη χειρωνακτική διαλογή, χαμηλής έντασης μαγνητικό διαχωρισμό για την ανάκτηση σιδηρούχου scrap, διαχωρισμό πλαστικών και άλλα. Για παράδειγμα όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1, στις μικρές οικιακές συσκευές η διαλογή γίνεται με συνδυασμό μηχανικής (θραύση) και χειρωνακτικής διαλογής [2].



**Εικόνα 3.1** Πλακέτες, πλαστικά και κλάσματα πλούσια σε χαλκό που ανακτήθηκαν από μικρές οικιακές συσκευές με συνδυασμό μηχανικής και χειρωνακτικής διαλογής

Ακολουθως περιγράφονται τα διαφορετικά στάδια που περιλαμβάνονται τόσο στις ξηρές, όσο και στις υγρές διεργασίες φυσικού διαχωρισμού.

### **3.2.3 Αποσυναρμολόγηση των ΑΗΗΕ**

Η αποσυναρμολόγηση των ΑΗΗΕ γίνεται ως επί το πλείστον χειρωνακτικά, αλλά σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να γίνει και μηχανικά. Ο κύριος σκοπός αυτού του σταδίου είναι ο εμπλουτισμός των αποβλήτων σε πολύτιμα συστατικά, ενώ ταυτόχρονα ελαττώνονται τα άχρηστα ή επικίνδυνα συστατικά. Τα προς ανακύκλωση ΑΗΗΕ υφίστανται κατεργασία με αυτές τις δύο μεθόδους, που διαφέρουν στην ανάκτηση του εμπλουτισμένου προϊόντος. Κάποια μέρη των ΑΗΗΕ απαιτούν ειδικά εργαλεία για την αποσυναρμολόγησή τους. Η κατανάλωση πόρων αποφεύγεται με την πλήρη εξαγωγή των υλικών από τα απόβλητα.

### 3.2.4 Χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση

Το εισερχόμενο κλάσμα ΑΗΗΕ αρχικά υφίσταται χειρωνακτική διαλογή και χωρίζεται σε διάφορες κατηγορίες ή προωθείται για άλλη διεργασία. Το τελικό εξερχόμενο κλάσμα μπορεί να αλλοιωθεί σημαντικά από στάδια προκατεργασίας[3]. Έχει μεγάλη σημασία το να απομακρυνθούν όλα τα μέρη (όπως πχ οι πλακέτες) που περιέχουν πολύτιμα μέταλλα με χειρωνακτικό τρόπο στην προκατεργασία, διαφορετικά ο τεμαχισμός και η άλεση θα οδηγήσουν στην απώλεια μεγάλου ποσοστού τους.

Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται ευρύτατα για την επεξεργασία ΑΗΗΕ και απαιτεί την άμεση επαφή ανθρώπων με απόβλητα τα οποία περιέχουν τοξικά συστατικά. Συχνά είναι αναγκαίο πριν τη μηχανική κατεργασία το να απομακρυνθούν τέτοια τοξικά συστατικά με χειρωνακτικό τρόπο χρησιμοποιώντας εργαλεία. Δεδομένου του ότι οι ποσότητες ΑΗΗΕ συνεχώς θα αυξάνονται, γίνεται επιτακτική η ανάγκη για αυτοματοποίηση του σταδίου αυτού, ώστε να γίνει μια ευέλικτη και χαμηλού κόστους διεργασία. Αρκετές σχετικές τεχνολογίες βρίσκονται σε στάδιο ανάπτυξης, ώστε να μειωθεί η έκθεση του ανθρώπου από την άμεση επαφή. Μια τέτοια ρομποτική τεχνολογία θα μπορούσε να αντικαταστήσει τον ανθρώπινο παράγοντα με επαναλαμβανόμενες κινήσεις από ρομποτικά μηχανήματα [4,5]. Πρέπει να επισημανθεί ότι η ρομποτική αποσυναρμολόγηση είναι μια πολύ γρήγορη διεργασία που μπορεί να διαχειρισθεί τεράστιες ποσότητες ΑΗΗΕ. Επιπλέον, σε μια τέτοια περίπτωση τα κλάσματα που ανακτώνται είναι καλύτερης ποιότητας από τα αντίστοιχα που προέρχονται από χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση. Όμως οι τεχνολογίες αυτές δεν έχουν αναπτυχθεί ακόμα πλήρως. Προς το παρόν περιορίζονται σε ερευνητικό επίπεδο [6,7].

### 3.2.5 Μηχανική αποσυναρμολόγηση

Η μηχανική αποσυναρμολόγηση περιέχει αρκετά διαδοχικά στάδια φυσικής διαλογής που ποικίλλουν από τη μία εγκατάσταση στην άλλη. Όμως η βασική αρχή είναι παραπλήσια σε όλες τις περιπτώσεις.

Η διεργασία για τη μηχανική αποσυναρμολόγηση έχει αναπτυχθεί, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η χειρωνακτική διαλογή [12]. Τα τεμαχισμένα μέρη υφίστανται χειρωνακτική διαλογή ώστε να απομακρυνθούν τα ρυπογόνα συστατικά, όπως πχ οι πυκνωτές. Το ελαστικό μέρος και ο χαλκός από τα καλώδια μπορούν να απομακρυνθούν σε αυτό το στάδιο και να πωληθούν. Οι σκόνες που παράγονται

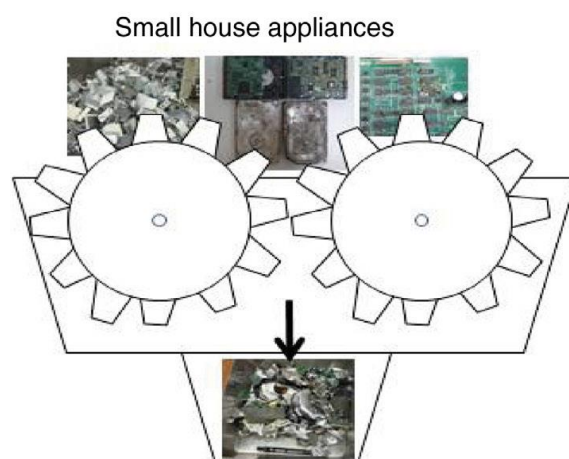


κατά τη διαδικασία αυτή συλλέγονται σε φίλτρα. Για την ακρίβεια οι σκόρες αυτές είναι εμπλουτισμένες σε πολύτιμα μέταλλα, παρά το ότι περιέχουν σημαντικές ποσότητες ρυπαντών [3]. Τέτοιες σκόρες συχνά αποστέλλονται για αξιοποίηση σε εργοστάσια αξιοποίησης μη σιδηρούχων μετάλλων, όπως της Umicoreστο Βέλγιο ή της Bolidenστη Σουηδία.

### 3.2.6 Τεχνολογίες θρυμματισμού

#### 3.2.6.1 Τεμαχισμός

Οι τεμαχιστές χρησιμοποιούνται συνήθως για να ελευθερωθούν τα ενωμένα μεταξύ τους μέρη μέσω φυσικής δύναμης μετά την απορρύπανσή τους. Ως τεχνολογία χρησιμοποιείται για να μειωθεί ο όγκος των μεγάλων συσκευών σε μικρά κομμάτια, με συνδυασμό συμπίεσης και θραύσης. Ένας κοινού τύπου τεμαχιστής παρουσιάζεται ακολούθως.



**Εικόνα 3.2 Τεμαχιστής που χρησιμοποιείται για τη μηχανική αποσυναρμολόγηση ΑΗΗΕ**

Τέτοιου είδους τεμαχιστές χρησιμοποιούνταν αρχικά για την επεξεργασία οχημάτων τέλους κύκλου ζωής. Πλέον αποτελούν μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνολογία για να απομονωθούν συστατικά που περιέχονται σε οικιακές συσκευές, όπως ψυγεία, πλυντήρια και υπολογιστές. Σε κάποιες περιπτώσεις, ανάλογα με τα διαφορετικά ενσωματωμένα υλικά, δύο είδη μύλων μπορούν να εφαρμοσθούν για να ξεχωριστούν τα μέταλλα από τα πλαστικά και τα κεραμικά [8].

#### 3.2.6.2 Θραύση

Για την αποφυγή χαμηλής ποιότητας εξερχόμενα κλάσματα από μια διεργασία τεμαχισμού, μπορεί να χρησιμοποιηθεί θραυστήρας, όπως αυτός της Εικόνας 3.3. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται

το αρχικό άνοιγμα των συσκευών, χωρίς να καταστραφούν πολύτιμα ή να ελευθερωθούν βλαβερά συστατικά.



**Εικόνα 3.3 Βιομηχανικής κλίμακας θραυστήρας που χρησιμοποιείται για τη διαδικασία ανακύκλωσης ΑΗΗΕ**

Η τεχνική αυτή βελτιώνει την αξία του εξερχόμενου κλάσματος (20-30%) και περιορίζει την κατανάλωση ενέργειας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το τύμπανο θραύσης απαιτεί τρεις φορές λιγότερη ενέργεια απ' ότι ένας τυπικός τεμαχιστής. Ένας τέτοιος θραυστήρας μπορεί να επεξεργαστεί έως και 5 τη/h ΑΗΗΕ.

Τα ΑΗΗΕ στα οποία έχει γίνει αρχική διαλογή τροφοδοτούνται στο θραυστήρα, με αποτέλεσμα να ξεχωρίζονται τα συστατικά τους. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στο να σπάσουν οι συσκευές στα διάφορα συστατικά τους, μέσω μιας αυτόνομης διαδικασίας που δεν εμπεριέχει μηχανήματα για κόψιμο. Σε περίπτωση που το εξερχόμενο κλάσμα δεν έχει το ζητούμενο μέγεθος, μπορεί είτε να ανατροφοδοτηθεί στον θραυστήρα, είτε να αποσυναρμολογηθεί χειρωνακτικά. Εξοπλισμός ή μέρη του που δεν περιέχουν επικίνδυνες ουσίες μπορούν να υποστούν περαιτέρω μείωση μεγέθους με τη χρήση τεμαχιστών, κονιορτοποιητών ή παρόμοιων μηχανημάτων.

### **3.2.7 Ταξινόμηση**

#### **3.2.7.1 Κόσκινα**

Κατά τη διαδικασία επεξεργασίας ενός ρεύματος αποβλήτων όπως τα ΑΗΗΕ η κοσκίνιση είναι συχνά χρήσιμη. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να ταξινομηθούν τα μέρη με βάση το μέγεθος και κάποιες φορές να απομακρυνθούν τα υλικά που δεν είναι αξιοποιήσιμα. Σε κόσκινα συνήθως καταλήγουν

κλάσματα που έχουν προηγουμένως ξεχωριστεί με τεμαχιστές. Το εισερχόμενο κλάσμα ξεχωρίζεται σε τουλάχιστον δύο νέα, διαφορετικού μεγέθους μεταξύ τους.

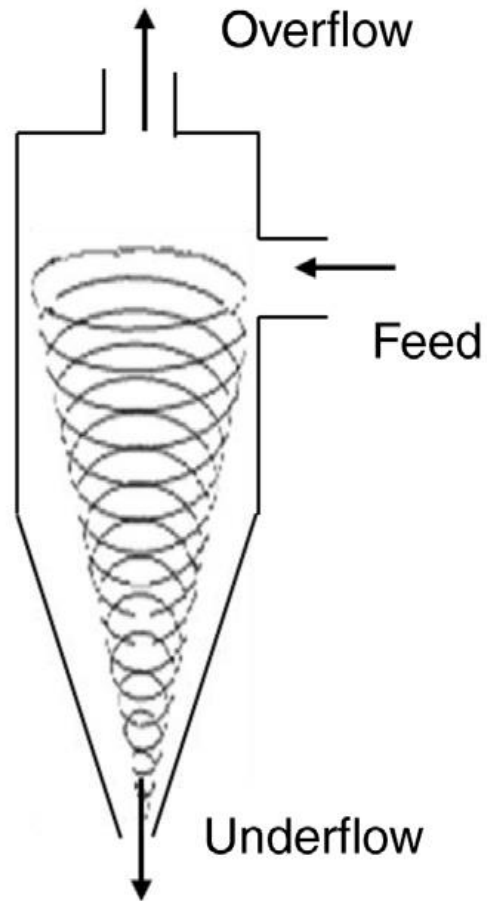
Υπάρχουν πολλά είδη κοσκίνων για χρήση σε ορυκτά (στατικά ή κινούμενα). Στην περίπτωση των ΑΗΗΕ στην πλειοψηφία των περιπτώσεων για τα ΑΗΗΕ η καθιερωμένη πρακτική είναι το να χρησιμοποιούνται δονούμενα κόσκινα, που αποτελούνται από διαδοχικές παράλληλες μπάρες.



**Εικόνα 3.4 Δονούμενα κόσκινα βιομηχανικής κλίμακας**

### 3.2.7.2 Υδροκυκλώνες

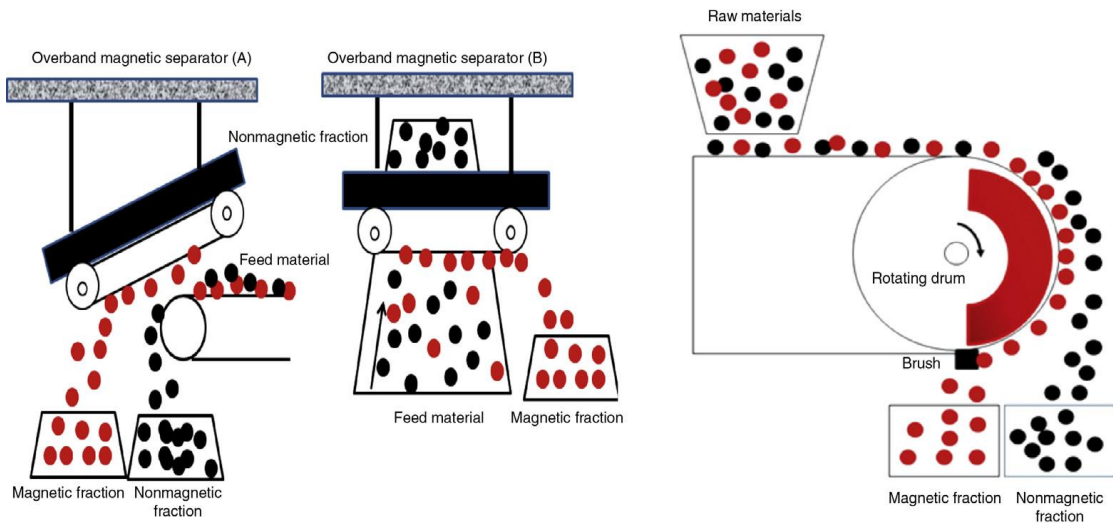
Οι υδροκυκλώνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνεχόμενα κατά τη διεργασία επεξεργασίας των ΑΗΗΕ. Βασίζονται στην εφαρμογή φυγοκεντρικής δύναμης, ώστε να επιστευσθεί η κατακάθιση σωματιδίων και είναι πολύ αποδοτικοί για μικρού μεγέθους σωματίδια. Και οι υδροκυκλώνες είναι μια τεχνολογία που έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα στην κατεργασία ορυκτών και έχει βρει εφαρμογή στην επεξεργασία σκόνης που παράγεται από διάφορα ρεύματα αποβλήτων. Μία από τις χρήσεις που μπορεί να βρει στα ΑΗΗΕ είναι και η απομάκρυνση ανεπιθύμητων υλικών.



Εικόνα 3.5 Υδροκυκλώνας που χρησιμοποιείται για τη διαδικασία ανακύκλωσης ΑΗΗΕ

### 3.2.8 Μαγνητικός διαχωρισμός

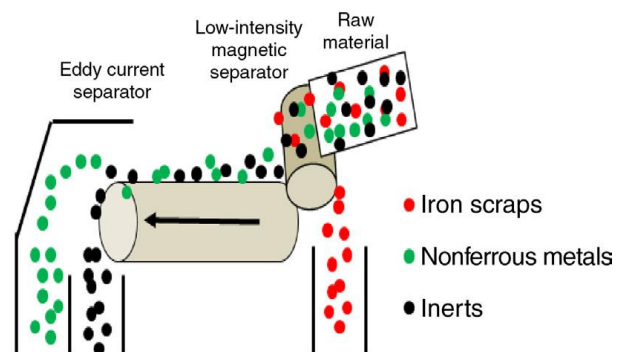
Η συγκεκριμένη τεχνολογία έχει αποδειχθεί πολύ πρακτική στους ανακυκλωτές, δεδομένου του ότι τα ΑΗΗΕ περιέχουν υλικά με διαφορετικές μαγνητικές ιδιότητες. Τα υλικά που περιλαμβάνουν εμφανίζουν μια από τις εξής μαγνητικές ιδιότητες: σιδηρομαγνητικό (σιδηρούχο scrap), παραμαγνητικό (διάφορα κράματα) και διαμαγνητικό (άλλα υλικά). Το σιδηρούχο scrap μπορεί εύκολα να ανακτηθεί με χρήση χαμηλής έντασης μαγνητικού διαχωρισμού, που είναι και η μέθοδος που εφαρμόζεται πιο συχνά στα ΑΗΗΕ. Τα μαγνητικά υλικά προσκολλώνται στους μαγνητικούς πόλους και διαχωρίζονται εύκολα. Τα ΑΗΗΕ μετά τον τεμαχισμό τους συνήθως διοχετεύονται σε μαγνητικούς διαχωριστές, όπου τα πιο κοινά μέρη συγκεντρώνονται στους υπερκείμενους μαγνήτες ή στα μαγνητικά τύμπανα.



**Εικόνα 3.6 Ξηρός, χαμηλής έντασης μαγνητικός διαχωρισμός**

### 3.2.9 Επαγωγικός διαχωρισμός

Ο επαγωγικός διαχωρισμός αποτελεί την πιο κατάλληλη τεχνολογία για την ανακύκλωση μη-σιδηρούχων μετάλλων, όπως ο χαλκός και το αλουμίνιο από βιομηχανικά απόβλητα. Εφαρμόζεται εκτενώς στην επεξεργασία scrap από οχήματα, ΑΗΗΕ και υλικών κατεδαφίσεων [9]. Σύμφωνα με τους κατασκευαστές τέτοιων μηχανημάτων, πάνω από 500 τέτοιοι διαχωριστές έχουν εγκατασταθεί στην Ευρώπη, οι περισσότεροι εκ των οποίων την τελευταία δεκαετία. Τα υλικά που επεξεργάζονται με αυτή την τεχνική πρέπει να είναι ελεύθερα σιδηρούχων, ώστε να επιτευχθεί καλύτερος διαχωρισμός. Για το λόγο αυτό οι περισσότεροι σύγχρονοι επαγωγικοί διαχωριστές συνδυάζονται με χαμηλής έντασης μαγνητικούς διαχωριστές (Εικόνα 3.7). Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται σε ηλεκτρικό φορτίο που σχηματίζεται σε έναν αγωγό, μέσω διακύμανσης της μαγνητικής ροής που εφαρμόζεται. Τέτοιες



**Εικόνα 3.7 Επαγωγικός διαχωριστής, συνδυασμένος με χαμηλής έντασης μαγνητικό διαχωριστή**

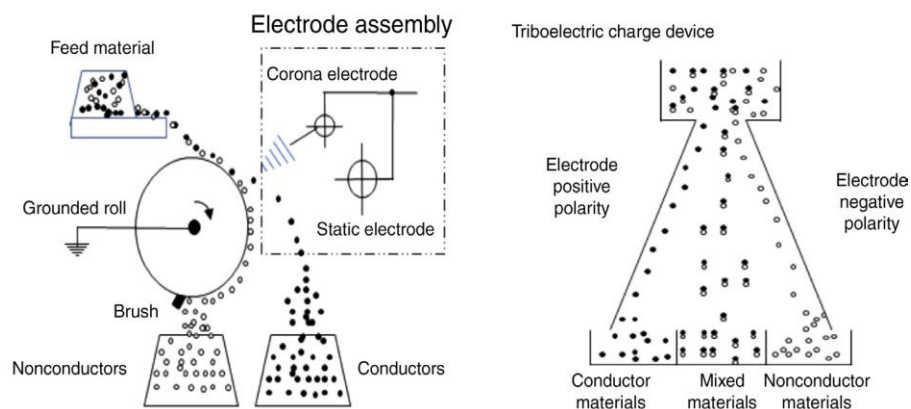
διακυμάνσεις μπορούν να επιτευχθούν με χρήση ενός περιστροφικού μόνιμου μαγνήτη και η ένταση της μαγνητικής ροής ρυθμίζεται με ηλεκτρικό αγωγό. Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργείται ένα

δευτερογενές μαγνητικό πεδίο του ρότορα γύρω από τα μη σιδηρούχα σωματίδια. Αυτό το πεδίο αντιδρά με το μαγνητικό πεδίο του ρότορα και οδηγεί σε δυνάμεις που απωθούν και εκδιώκουν τα επαγόμενα σωματίδια από το εισερχόμενο ρεύμα των υλικών.

### 3.2.10 Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός

Ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός αποτελεί μια τεχνική που κυρίως εφαρμόζοταν στην επεξεργασία ορυκτών για το διαχωρισμό ορυκτών που παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Ως τεχνική έχει περιορισμούς και χρησιμοποιούνταν για το διαχωρισμό συγκεκριμένων ορυκτών [10]. Έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποδοτική όμως μέθοδος για το διαχωρισμό μετάλλων και εφαρμόζεται ευρέως στη βιομηχανία ανακύκλωσης αποβλήτων και ιδιαίτερα στα ΑΗΗΕ.

Οι επαγωγικοί διαχωριστές είναι κατάλληλοι για το διαχωρισμό μη σιδηρούχων μετάλλων από τα μη μεταλλικά υλικά που περιέχονται στα ΑΗΗΕ. Αποτελούν αποδοτική μέθοδο μόνο για υλικά με μέγεθος μεταξύ 0,6 και 1,2 mm [11]. Καθώς σχεδόν όλα τα συστατικά στοιχεία των ΑΗΗΕ παρουσιάζουν διαφορά στην ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός χρησιμοποιείται κυρίως για το διαχωρισμό πλαστικών και μετάλλων [12], καθώς και για το διαχωρισμό διαφόρων ειδών πλαστικών στα απόβλητα. Μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου αποτελεί το ότι το εισερχόμενο κλάσμα πρέπει να είναι ξηρό και δεν παρέχει μεγάλη χωρητικότητα, σε περίπτωση που ενδιαφέρει ο πολύ εκλεκτικός διαχωρισμός λεπτών κλασμάτων. Για υψηλής απόδοσης διαχωρισμό το εισερχόμενο κλάσμα πρέπει να είναι μονοστρωματικό και να έχει μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 75 μm. Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας του ηλεκτροστατικού διαχωρισμού.



Σχήμα 3.2 Αρχή λειτουργίας της τεχνικής του ηλεκτροστατικού διαχωρισμού

### 3.2.11 Τεχνικές διαχωρισμού πυκνότητας

#### 3.2.11.1 Ξηρή τεχνική διαχωρισμού πυκνότητας

Η τεχνική διαχωρισμού πυκνότητας αναπτύχθηκε για τον εμπλουτισμό των ορυκτών στις βιομηχανίες επεξεργασίας τους. Έχει πλέον υιοθετηθεί και από τις βιομηχανίες ανακύκλωσης διαφόρων αποβλήτων, όπως ξύλο, πλαστικά και γυαλί. Η χωρητικότητα του εξοπλισμού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η πυκνότητά τους και η υγρασία του εισερχόμενου ρεύματος. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται συνήθως είναι η κλίνη αέρα (Εικόνα 3.8).



**Εικόνα 3.8 Κλίνη αέρα για διαχωρισμό πυκνότητας**

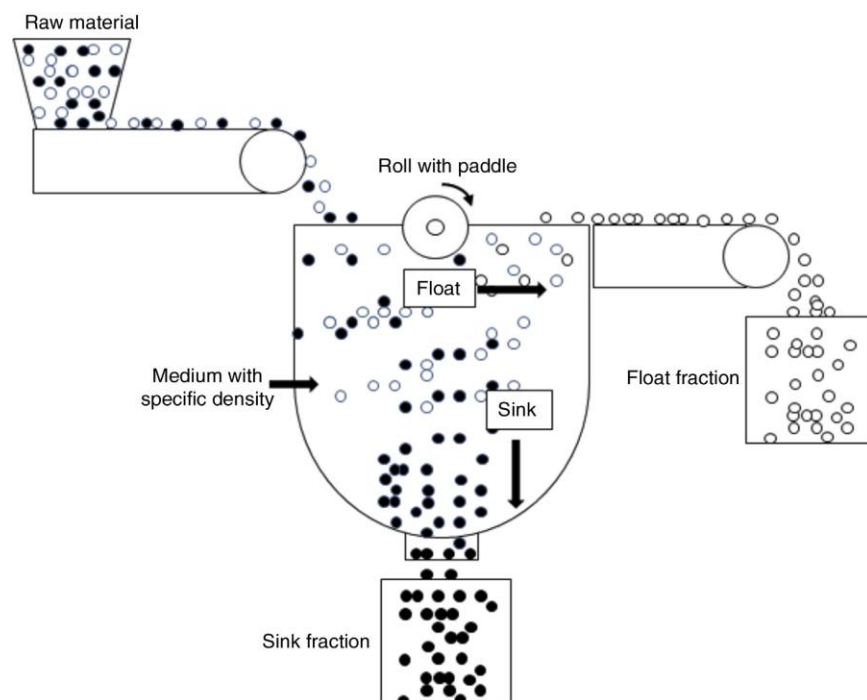
Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να διαχωριστεί το εισερχόμενο ρεύμα αποβλήτων σε ελαφρύ, ανάμικτο και βαρύ κλάσμα. Στην επεξεργασία ΑΗΗΕ εφαρμόζεται συνήθως για το διαχωρισμό διαφόρων ειδών πλαστικού από το ξύλο και το γυαλί.

#### 3.2.11.2 Υγρή τεχνική διαχωρισμού πυκνότητας

Ένα σημαντικό τμήμα των ΑΗΗΕ είναι τα πλαστικά με πυκνότητα γενικά μικρότερη από  $2 \text{ g/cm}^3$ . Ο διαχωρισμός πυκνότητας χρησιμοποιείται για να διαχωριστούν μίγματα πλαστικών από ΑΗΗΕ, παρά το ότι εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές πυκνότητας, οι οποίες συνήθως παρουσιάζουν αλληλοεπικάλυψη. Η τεχνική του διαχωρισμού πυκνότητας με χρήση ενός μέσου τύπου κυκλώνα θεωρείται ότι ενδείκνυται για υψηλής απόδοσης ανάκτηση πλαστικών [13]. Έχει τη δυνατότητα διαχωρισμού μεγάλων όγκων αποβλήτων, με μεγάλο εύρος μεγέθους σωματιδίων. Η απόδοση της τεχνικής αυτής βασίζεται στο σχεδιασμό του εξοπλισμού και τη βελτιστοποίηση της ανάκτησης και της καθαρότητας των δύο διαφορετικών κλασμάτων πυκνότητας που προκύπτουν.

Ο διαχωρισμός του βαρέος κλάσματος ή αλλιώς sink-float διαχωρισμός είναι η καλύτερη τεχνική. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για το διαχωρισμό ορυκτών και εξυπηρετεί αρκετούς σκοπούς [2]. Με δεδομένη την ανομοιογένεια μεταξύ των υλικών που υφίστανται επεξεργασία, και επομένως και τη διαφορά στις πυκνότητές τους, ο διαχωρισμός πυκνότητας (και ειδικότερα ο ξηρός), είναι οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον, καθώς το μόνο που παράγουν είναι ένα μικρό ποσοστό σκόνης. Για την υγρή τεχνική διαχωρισμού πυκνότητας υπάρχουν διαφορετικές διατάξεις, ανάλογα με τα προς επεξεργασία υλικά. Η τεχνική αυτή βασίζεται στις ιδιότητες της πυκνότητας των διαφόρων υλικών σε ένα συγκεκριμένης πυκνότητας μέσο.

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται μια τέτοια διάταξη. Συνήθως εφαρμόζεται για να διαχωριστούν διαφορετικά είδη πλαστικών με διαφορετικές πυκνότητες, αλλά και για το διαχωρισμό μετάλλων από τα πλαστικά. Το μέσο σταθερής πυκνότητας που χρησιμοποιείται συνήθως παρασκευάζεται από κάποιο ορυκτό, όπως πχ ο καλσίτης, η βαρυτίνη, το σιδηροπυρίτιο κτλ.



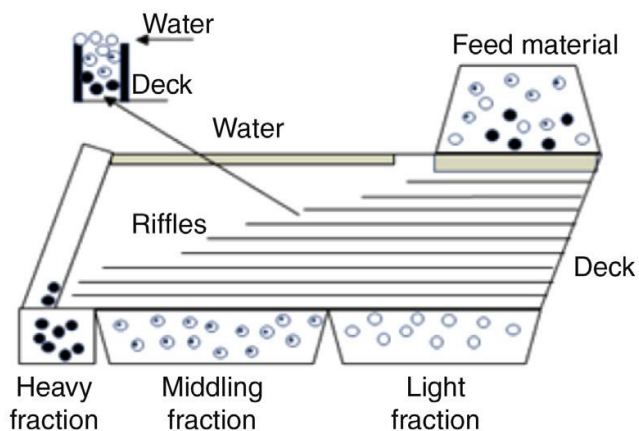
**Σχήμα 3.3** Διάταξη υγρού διαχωρισμού πυκνότητας

### 3.2.12 Διαχωρισμός βαρύτητας (δονούμενη κλίνη)

Ο διαχωρισμός βαρύτητας ή δονούμενη κλίνη (Εικόνα 3.9) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συμπύκνωση κλασμάτων μη σιδηρούχων μετάλλων, όπως ο χαλκός, που περιέχονται στα ΑΗΗΕ. Τα υλικά με ένα συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων διοχετεύονται με νερό πάνω στην κλίνη, η οποία



ταλαντεύεται σε διαγώνια διεύθυνση. Η κλίνη αποτελείται από πολλά αλληπάλληλα φύλλα. Ο διαχωρισμός των υλικών πραγματοποιείται χάρη στην ταλάντευση της κλίνης και της ροής νερού. Τα πιο βαριά συστατικά παραμένουν στην κλίνη και κινούνται προς την κατεύθυνση των φύλλων, ενώ τα πιο ελαφριά ρέουν με το νερό πάνω στα φύλλα. Τα δύο είδη των προϊόντων συλλέγονται τελικά ξεχωριστά.



**Εικόνα3.9 Δονούμενη κλίνη**

### **3.2.13 Τεχνική επίπλευσης**

Η τεχνική της επίπλευσης είναι μέθοδος διαχωρισμού που βασίζεται στη διαφορά του υδρόφοβου χαρακτήρα της επιφάνειας των προς διαχωρισμό σωματιδίων. Χρησιμοποιείται στην επεξεργασία μεταλλευμάτων για το διαχωρισμό ορυκτών και σε υγρά απόβλητα για την εξάλειψη λιπών. Για την εφαρμογή της απαιτούνται τα ακόλουθα:

- Συλλέκτες για να ενεργοποιηθούν οι επιφάνειες των σωματιδίων και να γίνουν υδρόφοβες. Η δραστηριότητα των συλλεκτών εξαρτάται από το pH του πολτού και τη συγκέντρωση των στερεών.
- Ουσίες που δρουν ως ενεργοποιητές για να μετασηματίσουν τις επιφάνειες των σωματιδίων των πολύτιμων υλικών.
- Ουσίες διασποράς για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση σωματιδίων.

Η συγκεκριμένη τεχνική εφαρμόζεται στην ανακύκλωση των ΑΗΗΕ για το διαχωρισμό διαφόρων ειδών πλαστικών, τα οποία είναι δύσκολο να διαχωριστούν με τεχνικές διαχωρισμού πυκνότητας.

### **3.3 Μέθοδοι χημικού διαχωρισμού**

#### **3.3.1 Εισαγωγή**

Οι μέθοδοι φυσικού ή μηχανικού διαχωρισμού που περιγράφηκαν προηγουμένως είναι μέθοδοι ευρύτατα εφαρμοζόμενες στην ανακύκλωση ΑΗΗΕ. Αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της όλης διεργασίας και συνήθως αποτελούν το πρώτο στάδιο επεξεργασίας. Έχουν το πλεονέκτημα του ότι αποτελούν σχετικά απλές τεχνικές, οι οποίες απαιτούν μόνο τον κατάλληλο εξοπλισμό. Από την άλλη πλευρά έχουν το μειονέκτημα του ότι δε μπορούν να οδηγήσουν σε εντελώς καθαρά τελικά κλάσματα και να παρέχουν υλικά έτοιμα για αξιοποίηση σε νέες εφαρμογές [14].

Ένα δεύτερο, σαφώς πιο προχωρημένο και σύνθετο στάδιο στην ανακύκλωση των ΑΗΗΕ αποτελούν οι χημικές μέθοδοι διαχωρισμού. Πρόκειται για μεθόδους που στοχεύουν στην τελική ανάκτηση υλικών, συνήθως υψηλής καθαρότητας και προδιαγραφών κατάλληλων για χρήση ως νέες πρώτες ύλες. Οι τρεις κλασικές μέθοδοι χημικής κατεργασίας είναι η υδρομεταλλουργική, η πυρομεταλλουργική και η ηλεκτροχημική[15]. Για την επιλογή της κατά περίπτωση κατάλληλης μεθόδου για την επεξεργασία ενός ρεύματος ΑΗΗΕ πρέπει να λαμβάνονται υπόψη αρκετοί παράγοντες, πέρα του οικονομικού. Τέτοιοι είναι η φύση του υλικού, η χημική του σύσταση, το περιεχόμενο σε μέταλλα, η διαλυτότητα, η θερμική σταθερότητα, καθώς και παράμετροι περιβαλλοντικές και ασφαλείας.

#### **3.3.2 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι κατεργασίας**

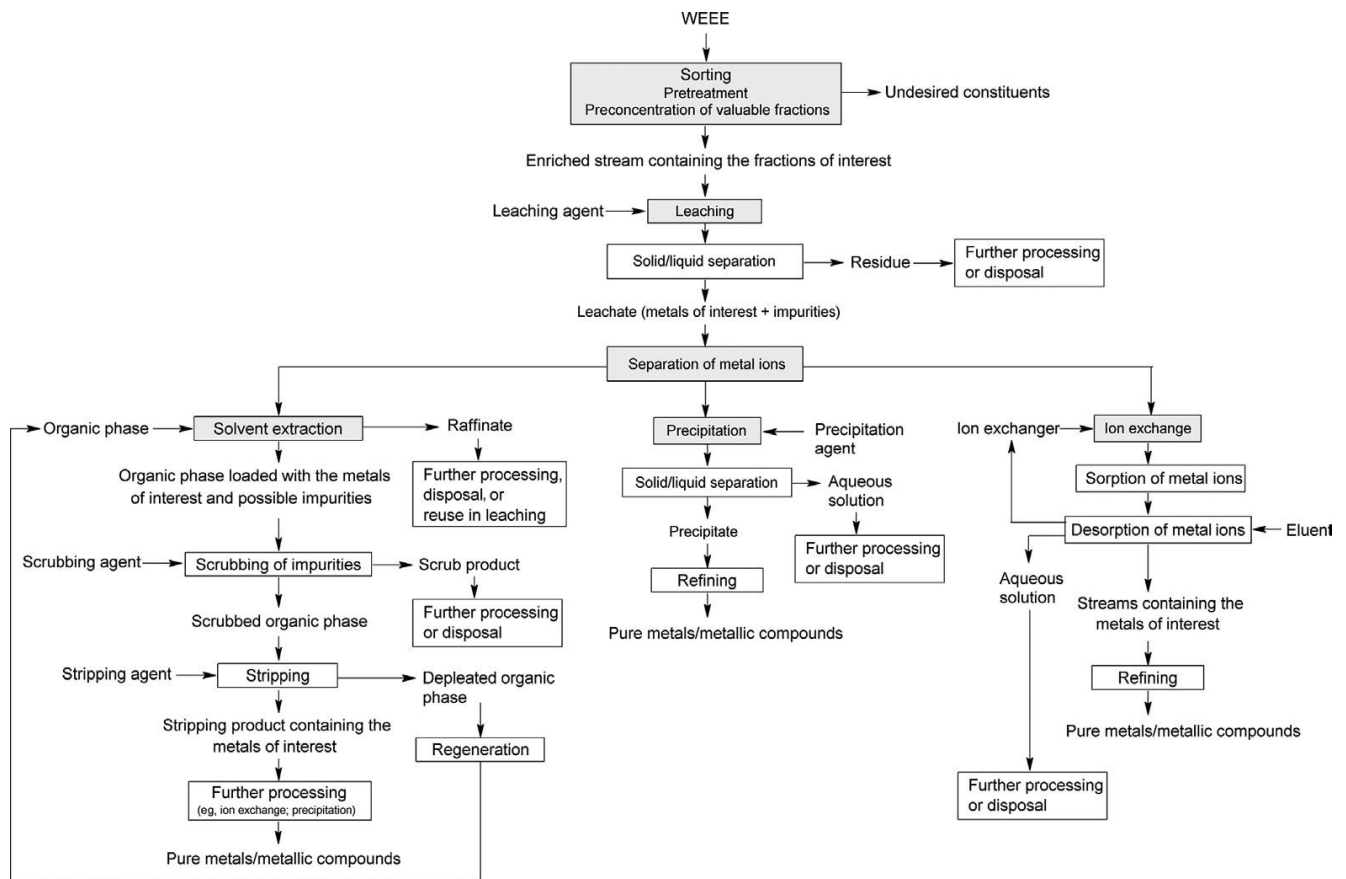
Τα τελευταία χρόνια η τάση στην αντιμετώπιση τέτοιων αποβλήτων στρέφεται ολοένα και περισσότερο προς υδρομεταλλουργικές μεθόδους, ως εναλλακτική έναντι των πυρομεταλλουργικών. Αυτό οφείλεται σε κάποια έμφυτα πλεονεκτήματά τους, ειδικά για χημικώς πολύπλοκα ρεύματα αποβλήτων. Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι απαιτούν υψηλή κατανάλωση ενέργειας και συχνά τα προκύπτοντα τελικά προϊόντα χρήζουν περαιτέρω κατεργασίας για να οδηγήσουν σε καθαρές ουσίες. Η πυρομεταλλουργική κατεργασία πολύπλοκων ρευμάτων μπορεί να οδηγήσει σε μικτά προϊόντα, όπως στην περίπτωση των σπάνιων γαιών. Για ρεύματα που περιέχουν σπάνιες γαίες και καταλήγουν σε ηλεκτρικούς κλιβάνους ή χυτήρια μη σιδηρούχων, οι σπάνιες γαίες συνήθως βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στις σκωρίες και είναι οικονομικά ασύμφορη η ανάκτησή τους [16]. Σε αυτή την περίπτωση για να επιτευχθεί η ανάκτηση καθαρών ουσιών πρέπει να ακολουθήσει νέο στάδιο κατεργασίας, υδρομεταλλουργικής ή ηλεκτροχημικής.

### 3.3.2.1 Βασικές αρχές για τον υδρομεταλλουργικό διαχωρισμό ΑΗΗΕ

Σε κάθε υδρομεταλλουργική διεργασία απαιτούνται τα δύο ακόλουθα στάδια:

- Η μεταφορά των μετάλλων από τη στερεή σε μια υδατική φάση. Το στάδιο αυτό ονομάζεται εκχύλιση και συχνά μεταφέρει στο διάλυμα όχι μόνο τα μέταλλα που ενδιαφέρουν, αλλά και μη επιθυμητά συστατικά που περιέχονται στο υλικό.
- Ο διαχωρισμός των μετάλλων που ενδιαφέρουν από τα υπόλοιπα συστατικά που περιέχονται στο διάλυμα.

Παράλληλα με αυτά τα δύο, συνήθως απαιτούνται επιπλέον στάδια κατεργασίας. Τέτοια είναι ένας αρχικός εμπλουτισμός των μετάλλων στο εκχύλισμα σε χαμηλής συγκέντρωσης συστατικά και η διύλιση και ο καθαρισμός των ξεχωριστών τροφοδοσιών. Μια απλουστευμένη αναπαράσταση τυπικής υδρομεταλλουργικής διεργασίας για το διαχωρισμό μετάλλων από ΑΗΗΕ παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4.



**Σχήμα 3.4** Απλοποιημένο διάγραμμα ροής για τον υδρομεταλλουργικό διαχωρισμό μετάλλων από ΑΗΗΕ

Η απόδοση της διεργασίας εκχύλισης επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες, όπως το εκχυλιστικό μέσο, η συγκέντρωσή του, το pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος κατεργασίας, η ανάδευση, η αναλογία στερεού-υγρού, το μέγεθος των σωματιδίων και άλλους [17]. Γρήγορη κινητική εκχύλισης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι η πιο επιθυμητή από οικονομικής πλευράς διεργασία. Αργή κινητική εκχύλισης για τα συστατικά που δεν ενδιαφέρουν είναι επίσης επιθυμητή. Έτσι καθίσταται δυνατή η εκλεκτική εκχύλιση, που οδηγεί σε προϊόντα υψηλής καθαρότητας. Η επιλογή του εκχυλιστικού μέσου επηρεάζει όχι μόνο την ίδια τη διεργασία, αλλά και την περαιτέρω ανάκτηση των ιόντων μετάλλων από το διάλυμα. Παρά το γεγονός ότι κάποιοι διαλύτες είναι σχετικά φθηνοί και αποδοτικοί, μπορεί να καταστήσουν δύσκολη την περαιτέρω κατεργασία αν δεν είναι χημικά συμβατοί με το σύστημα του διαχωρισμού.

Λόγω της χημικής μορφής στην οποία βρίσκονται πολλά μέταλλα στα ΑΗΗΕ (στοιχειακή, οξείδια, κράματα κτλ), διάφορα οξέα είναι οι διαλύτες που κυρίως χρησιμοποιούνται για αποδοτική εκχύλιση τους σε διαλύματα [18]. Καθώς η εκχύλιση με οξέα σε χαμηλό pH ευνοεί τη διαλυτοποίηση πολλών μετάλλων, ο διαχωρισμός των μεταλλικών ιόντων από τα διαλύματα αποτελεί πρόκληση από χημικής σκοπιάς. Σε τέτοιες περιπτώσεις ο πλήρης διαχωρισμός τους απαιτεί πολλαπλά στάδια.

Μερικές από τις πιο χρήσιμες υδρομεταλλουργικές μεθόδους για τον διαχωρισμό των μεταλλικών ιόντων είναι η εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης, η ιοντοεναλλαγή και η καταβύθιση. Στον Πίνακα Χ παρουσιάζεται η σύγκριση αυτών των μεθόδων με τα αντίστοιχα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους.

**Πίνακας 3.1 Σύγκριση μεθόδων υδρομεταλλουργικής κατεργασίας για το διαχωρισμό μετάλλων [14]**

<b>Method</b>	<b>Advantages</b>	<b>Disadvantages</b>
Solvent extraction	High product purity. High selectivity of extractants for various metals. Ability to tailor/develop extractants or combine multiple extractants to enhance separation. Ability to handle very complex chemical systems. Automated continuous process that is not as difficult to scale up compared to ion exchange. Ability to process large feed volumes in short time (given fast extraction kinetics).	Large consumption of chemicals (extractants, diluents, scrubbing, and stripping reagents). Some solvents can be expensive. Need to regenerate the organic phase. Large amounts of secondary wastes due to scrubbing/ stripping/regeneration steps. A need for more complex equipment compared to precipitation. Optimization/control of the process is more difficult compared to precipitation. Sensitive to solid impurities in the feed, that can lead to crud or third phase formation. The product is a solution that requires additional processing to obtain solid metallic

		compounds.
Ion exchange	Extremely high product purity (>99.999%). Very high selectivity. Ability to tailor/develop ion exchangers to meet the desired requirements for separation. Ability to handle very complex chemical systems.	Difficult to scale up. Significantly more expensive than the other two methods. Need to regenerate the ion exchanger. Large amounts of secondary waste due to elution/ regeneration steps. Difficult to process large volumes in short time. Optimization/control of the process is more difficult compared to precipitation. Sensitive to the presence of large amounts of impurities/ solids in the feed. The product is a solution that requires additional processing to obtain solid metallic compounds.
Precipitation	Simple, straightforward technique. Relatively cheap compared to the other two methods. Need for simple equipment. Easy to optimize/control. Relatively high product purities for chemically simple solutions. Less secondary waste compared to the other two methods due to the absence of scrubbing/elution steps. Ability to process large volumes of feed in short time. Obtaining a final product in solid form.	Lower product purity compared to the other two techniques. Coprecipitation issues. Difficult to apply/control in the case of chemically complex streams.

Η καταβύθιση εφαρμόζεται σε συστήματα όπου είναι δυνατή η εκλεκτική καταβύθιση των μετάλλων που ενδιαφέρουν και η συγκαταβύθιση είναι αμελητέα. Για διαλύματα που περιέχουν ιόντα πολλών μετάλλων ταυτόχρονα συνήθως επιλέγονται η εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης (που ενδείκνυται και για μεγάλης κλίμακας διαχωρισμό) ή η ιοντοεναλλαγή.

Η εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης είναι μια διεργασία κατά την οποία ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει μίγμα ιόντων έρχεται σε επαφή με μη αναμίξιμη οργανική φάση. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η εκλεκτική ανάκτηση ενός μετάλλου, ο διαχωρισμός δύο ή περισσότερων ή ακόμη

και η εκλεκτική απομάκρυνση προσμίξεων. Είναι δηλαδή μια διεργασία μεταφοράς μάζας μεταξύ δύο μη αναμίξιμων υγρών φάσεων. Η αντίδραση είναι αντιστρεπτή ώστε να είναι δυνατή η απογύμνωση του μετάλλου από τον οργανικό διαλύτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός υδατικού διαλύματος με μεγάλη συγκέντρωση του μετάλλου ενδιαφέροντος και την ανάκτηση του οργανικού διαλύτη για ανακύκλωση στη διεργασία [19].

Η ιοντοεναλλαγή, παρότι ακριβή τεχνική και αρκετά πιο δύσκολη στην εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα, επιτυγχάνει υψηλές καθαρότητες προϊόντων. Αυτές είναι απαραίτητες σε περιπτώσεις που ο στόχος είναι η ανάκτηση υλικών για εφαρμογή σε συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα σπάνιες γαίες καθαρότητας >99,99% [20]. Στο εμπόριο υπάρχουν διαθέσιμες πολλές ιοντοεναλλακτικές ρητίνες που έχουν μεγάλη εκλεκτικότητα στο διαχωρισμό ιόντων μετάλλων. Όμως, για διαλύματα που περιέχουν πολλά διαφορετικά χημικά είδη, απαιτείται περίπλοκη διεργασία που περιλαμβάνει πολλά στάδια εξαγωγής. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο διαχωρισμός ξεχωριστών σπάνιων γαιών. Λόγω των παραπλήσιων χημικών ιδιοτήτων τους, απαιτούν μέσα εξαγωγής υψηλής εκλεκτικότητας [21].

Παράμετροι όπως το pH, η συγκέντρωση ιόντων και η θερμοκρασία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην επιλογή του συστήματος διαχωρισμού. Για παράδειγμα καθοριστική στην εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης είναι η επιλογή του μέσου εξαγωγής και του μέσου αραιώσης [22].

### 3.3.2.2 Υδρομεταλλουργική κατεργασία ΑΗΗΕ

Δεδομένης της σχετικά απλής φύσης των μεθόδων και των διαθέσιμων εμπορικά υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτές, η υδρομεταλλουργία βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στην ανάκτηση μετάλλων από τα ΑΗΗΕ. Θεωρητικά είναι δυνατό να διαχωριστούν τα περισσότερα μέταλλα ενδιαφέροντος από τα ΑΗΗΕ, παρά την πολυπλοκότητά τους ως ρεύμα αποβλήτων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την επιλογή των κατάλληλων διαλυτών και την εφαρμογή πολλαπλών σταδίων διαχωρισμού. Από οικονομικής σκοπιάς οι μέθοδοι αυτές μπορεί να μειονεκτούν γενικά, αλλά το στοιχείο αυτό ισοσκελίζεται σε κάποιο βαθμό από το γεγονός ότι τα ΑΗΗΕ παρουσιάζουν υψηλό περιεχόμενο σε μέταλλα, κάποια εκ των οποίων έχουν υψηλή αξία όπως τα πολύτιμα μέταλλα και οι σπάνιες γαίες [23].

Τα μέταλλα που περιέχουν τα ΑΗΗΕ μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με πολλούς τρόπους, λόγω του εύρους τους. Μια τέτοια τυπική κατηγοριοποίηση είναι αυτή που τα χωρίζει στις εξής πέντε κατηγορίες:

1. Βασικά μέταλλα: χαλκός, αλουμίνιο, νικέλιο, ψευδάργυρος, σίδηρος κτλ.
2. Πολύτιμα μέταλλα: χρυσός και άργυρος.
3. Μέταλλα της ομάδας της πλατίνας: πλατίνα, παλλάδιο, ιρίδιο και ρουθένιο.
4. Τοξικά και επικίνδυνα μέταλλα: υδράργυρος, βηρρύλλιο, μόλυβδος, κάδμιο, αρσενικό κτλ.
5. Σπάνια μέταλλα: σπάνιες γαίες, τελλούριο, γάλλιο, σελήνιο, ταντάλιο, ίνδιο κτλ.

Η υδρομεταλλουργία μπορεί να εφαρμοσθεί ως τεχνική για την ανάκτηση βασικών, πολύτιμων και σπάνιων μετάλλων από τα ΑΗΗΕ.

### 3.3.2.3 Υδρομεταλλουργική ανάκτηση μετάλλων από πλακέτες

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για υδρομεταλλουργική κατεργασία παρουσιάζουν οι πλακέτες (PCB) από ΗΗΕ. Οι περισσότερες συσκευές περιέχουν μία ή περισσότερες πλακέτες. Το μέγεθος και η σύστασή τους εξαρτάται από την εφαρμογή για την οποία έχουν κατασκευασθεί, αλλά σε κάθε περίπτωση περιέχουν μεγάλη ποιοτική ποικιλία μετάλλων, λόγω του μεγάλου αριθμού ενσωματωμένων εξαρτημάτων. Μέταλλα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για ανακύκλωση βρίσκονται στην ίδια τη βάση της πλακέτας (χαλκός), τα ηλεκτρονικά μέρη, τις επαφές, τις κολλήσεις και στην προστατευτική επίστρωση.

Το μεγαλύτερο κίνητρο για την ανακύκλωση πλακετών αποτελούν η ανάκτηση χαλκού και πολύτιμων μετάλλων, όπως ο χρυσός, ο άργυρος και το παλλάδιο. Το βάρος και η σύσταση σε πολύτιμα μέταλλα των πλακετών που χρησιμοποιούνται σε φορητούς υπολογιστές παρουσιάζεται στον ακόλουθο Πίνακα.

**Πίνακας 3.2 Βάρος και σύσταση σε πολύτιμα μέταλλα πλακετών φορητών υπολογιστών**

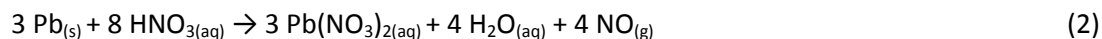
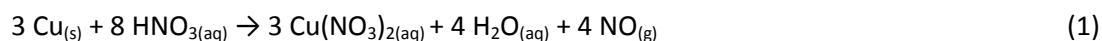
Component	Mass (g)	Ag content (mg/kg)	Au content (mg/kg)	Pd content (mg/kg)
Motherboard	310	800	180	80
Memory cards	20	1650	750	180
Small PCBs	28	800	180	80
Hard disk drive PCB	12	2600	400	280
PCB for optical drive	25	2200	200	70
Display PCB	37	1300	490	99

Τα μεγαλύτερα ποσά πολύτιμων μετάλλων περιέχονται στις συσκευές κινητών τηλεφώνων [18]. Έχει εκτιμηθεί ότι ένα smartphone βάρους 110g(χωρίς τη μπαταρία) περιέχει περίπου 350mg αργύρου,

30 mg χρυσού και 11 mg παλλαδίου. Η συγκέντρωση του παλλαδίου είναι 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή των φυσικών ορυκτών από στα οποία μπορεί να βρεθεί [24].

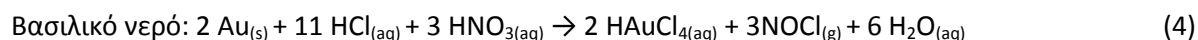
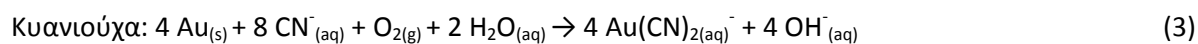
Η υδρομεταλλουργική τους κατεργασία προαπαιτεί το διαχωρισμό των πλακετών από τα υπόλοιπα ΑΗΗΕ. Μηχανική προκατεργασία απαιτείται σε κάθε περίπτωση, δεδομένης της πολυστρωματικής κατασκευής των πλακετών και διότι τα πλαστικά και κεραμικά μέρη μπορούν να εγκλωβίσουν το μεταλλικό περιεχόμενο. Γενικά οι πλακέτες υφίστανται απομείωση μεγέθους με τεμαχισμό και άλεση πριν την εκχύλιση τους. Σε αυτό το στάδιο η χρήση μαγνητικού και επαγωγικού διαχωρισμού μπορεί να επιτύχει την ανάκτηση επιθυμητών κλασμάτων [18].

Δύο ειδών εκχυλίσεις μπορούν να διακριθούν: η εκχύλιση για τα βασικά μέταλλα, όπως ο χαλκός και η εκχύλιση για τα πολύτιμα μέταλλα. Λόγω της υψηλής σταθερότητας των τελευταίων έναντι των οξέων είναι δυνατή η εκλεκτική τους εκχύλιση. Αποδοτική εκχύλιση χαλκού και μολύβδου μπορεί να επιτευχθεί με νιτρικό οξύ (εξισώσεις 1 και 2), ακολουθούμενη από ηλεκτρολυτική κατεργασία [25].

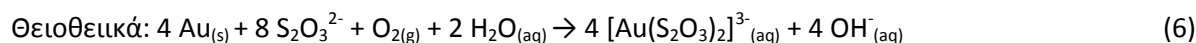
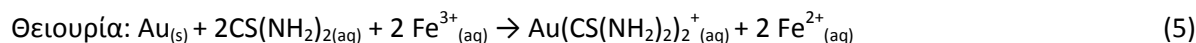


Η χρήση μίγματος οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου, σε συνδυασμό με αύξηση της θερμοκρασίας, βελτιώνει την απόδοση της εκχύλισης [26]. Σε υψηλή απόδοση της εκχύλισης χαλκού, νικελίου, σιδήρου και αργύρου οδηγεί η χρήση θειικού χαλκού και χλωριούχου νατρίου σε συνδυασμό με θειικό οξύ [27]. Σε αυτή την περίπτωση τα ιόντα χαλκού δρουν ως οξειδωτικά με την παρουσία οξυγόνου. Η πιο συνηθισμένη τακτική για την ανάκτηση του χαλκού από τα διαλύματα που προκύπτουν από την εκχύλιση είναι η ηλεκτροχημική κατεργασία. Καλύτερες αποδόσεις επιτυγχάνονται από διαλύματα που έχουν προκύψει από εκχύλιση με θειικό οξύ ή βασιλικό νερό [28].

Η εκχύλιση των πολύτιμων μετάλλων μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορα διαλύματα [18]. Ακολούθως παρατίθενται οι αντιδράσεις που αφορούν το χρυσό, παρουσία διαφόρων ιόντων:

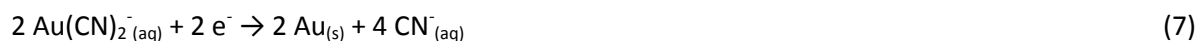






Η εκχύλιση με διαλύματα κυανιούχων εγείρει ζητήματα περιβαλλοντικής φύσεως, αλλά και ασφάλειας. Από την άλλη πλευρά η χρήση βασιλικού νερού μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση, ενώ οδηγεί και σε δημιουργία ατμών χλωρίου. Η εκχύλιση με θειουρία και θειοθειικά απαιτεί μεγάλη κατανάλωση χημικών και ακριβές μεθόδους κατεργασίας για την ανάκτηση [29]. Σε περιπτώσεις όπου τα βασικά μέταλλα δεν απομακρύνονται σε κάποιο προγενέστερο στάδιο, η εκχύλισή τους λαμβάνει χώρα παράλληλα με αυτή των πολύτιμων μετάλλων. Τα περισσότερα μέταλλα θα εκχυλιστούν με το βασιλικό νερό και ο χαλκός μπορεί επίσης να απελευθερωθεί με θειουρία[30].

Ο χρυσός μπορεί να ανακτηθεί από διαλύματα κυανιούχων με στερεοποίηση με Zn σε τιμές pH μεταξύ 8 και 11 (εξισώσεις 7 και 8) [31].



Από διαλύματα θειουρίας, θειοθειικών και θειοκυανιούχων μπορεί αν ανακτηθεί με αναγωγή με βοροϋδρίδιο του νατρίου [32]. Σε αυτή την περίπτωση οι προσμίξεις από μόλυβδο, χαλκό, αρσενικό, νικέλιο, αντιμόνιο και θειάφι εμποδίζουν τη διεργασία ανάκτησης, καθιστώντας την απομάκρυνση των βασικών μετάλλων σε προηγούμενο στάδιο πολύ σημαντική. Η εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης μπορεί να εφαρμοσθεί για την εξαγωγή των σύμπλοκων κυανιούχων ιόντων του χρυσού, με χρήση διάφορων εμπορικών αμινικών μέσων εξαγωγής όπως TBP, TOPO, άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου, παράγωγα γουανιδίνης και μίγματα τριαλκυλοφωσφίνης και αμινών. Το θειοθειικό σύμπλοκο μπορεί να εξαχθεί με TBP και η εξαγωγή ευνοείται από την προσθήκη αμμωνίας [29].

Ο χρυσός και ο άργυρος μπορούν να ανακτηθούν από διαλύματα χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα, καθώς και ιοντοεναλλαγή. Ρητίνες τεταρτοταγούς αμμωνίου έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την ανάκτηση χρυσού από θειοθειικά μέσα, παρά το ότι η διεργασία εμποδίζεται από την παρουσία του χαλκού, που είναι από τα κυριότερα μέταλλα που περιέχονται στις πλακέτες [33].

Η δυνατότητα κατεργασίας αποβλήτων συσκευών κινητής τηλεφωνίας για την ανάκτηση μετάλλων έχει μελετηθεί εκτενώς από οικονομικής πλευράς, λόγω του μεγάλου όγκου τους, αλλά και του υψηλού περιεχομένου τους σε πολύτιμα μέταλλα ανά μονάδα μάζας σε σύγκριση με τις πλακέτες από άλλα ΑΗΗΕ [26]. Πολλαπλές υδρομεταλλουργικές κατευθύνσεις έχουν δοκιμασθεί για το διαχωρισμό του χαλκού και των πολύτιμων μετάλλων: εκχύλιση με θειικό οξύ, υδροχλωρικό, θειουρία, κυανιούχα, καταβύθιση, ιοντοεναλλαγή και προσρόφηση ενεργού άνθρακα. Επιτεύχθηκε ανάκτηση σε ποσοστά 93% για τον άργυρο, 95% για το χρυσό και 99% για το παλλάδιο, από αρχικό υλικό που περιείχε 27,37% χαλκό, 0,52% άργυρο, 0,06% χρυσό και 0,04% παλλάδιο.

### **3.3.3 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι κατεργασίας**

Η πυρομεταλλουργία είναι μια από τις πιο σημαντικές τεχνικές που χρησιμοποιείται σε διεργασίες εξαγωγής μετάλλων από μεταλλεύματα και έχει βρει εφαρμογή και στην ανακύκλωση ΑΗΗΕ. Πρόκειται για μια τεχνική που συχνά συνδυάζεται με την υδρομεταλλουργία και τις ηλεκτροχημικές μεθόδους. Η τήξη, η καύση, η πυρόλυση και οι διεργασίες τηγμένων αλάτων είναι οι κυριότερες πυρομεταλλουργικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση μετάλλων από τα ΑΗΗΕ[34].

Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στην κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες για την εξαγωγή μετάλλων και ως εκ τούτου απαιτούν υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Παρόλα αυτά η ενεργειακή κατανάλωση και οι εκπομπές που προκύπτουν είναι χαμηλότερες σε σχέση με την πρωτογενή παραγωγή των μετάλλων. Το ίδιο ισχύει και για τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο, καθώς μειώνονται τα απόβλητα που θα προέκυπταν από εξόρυξη. Για παράδειγμα, η ανάκτηση χαλκού από scrap απαιτεί ενέργεια περίπου 6,3 MJ ανά κιλό χαλκού και συνοδεύεται από εκπομπές της τάξης των 0,44 kg CO<sub>2</sub> ανά κιλό χαλκού, τιμές που είναι σαφώς κατώτερες από τις διεργασίες κατεργασίας ορυκτού [35]. Σε αρκετές περιπτώσεις η συγκέντρωση ενός μετάλλου στα ΑΗΗΕ μπορεί να είναι σημαντικά υψηλότερη απ' ό τι στο αντίστοιχο ορυκτό, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.3[24,36]. Αυτό το γεγονός καθιστά τα ΑΗΗΕ μια πολύ «ελκυστική» πηγή για την ανάκτηση μετάλλων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους, καθώς σε αυτή την περίπτωση απαιτούνται λιγότερα στάδια κατεργασίας και ο όγκος που πρέπει να υποστεί θερμική κατεργασία είναι σημαντικά μικρότερος.

Η πυρομεταλλουργία αποτελεί λοιπόν έναν πολλά υποσχόμενο, εύκολο στην εφαρμογή και αποδοτικό δρόμο για την ανάκτηση μεταλλικών κλασμάτων από ΑΗΗΕ. Με τέτοιες μεθόδους μπορούν

να ανακυκλωθούν μέταλλα που περιέχονται στις συσκευές των περισσότερων κατηγοριών ΑΗΗΕ. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν τα μεταλλικά υλικά των καλωδίων (κυρίως ο χαλκός), οι πλακέτες, οι καθοδικές λυχνίες, οι οθόνες υγρών κρυστάλλων και οι πυκνωτές.

**Πίνακας 3.3 Συγκεντρώσεις στοιχείων που ανακτώνται από ΑΗΗΕ με πυρομεταλλουργικές μεθόδους, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μέσες συγκεντρώσεις σε ορυκτά [37]**

Element	Average minimum content in ore (%)	Average content in WEEE <sup>a</sup> (%)
Copper (Cu)	0.5	10–20
Iron (Fe)	30	1–5
Aluminum (Al)	30	2–6
Zinc (Zn)	4	0.5–6
Nickel (Ni)	1	0.1–2.5
Tin (Sn)	0.5	1.5–8
Lead (Pb)	4	0.3–5
Antimony (Sb)	3	0.2–1.8
Gold (Au)	0.0001	0.002–0.03
Silver (Ag)	0.01	0.03–0.3
Palladium (Pd)	0.0001	0.001–0.02
Indium (In)	0.001 (in zinc ores)	0.02–0.04 <sup>b</sup>

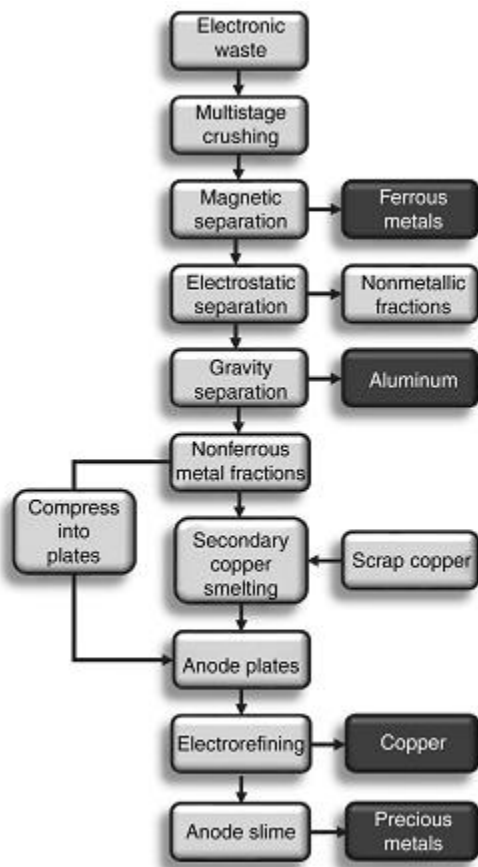
<sup>a</sup>Minimum and maximum values of heterogeneous WEEE stream, PCBs from PCs, mobile phones, and other electronics.

<sup>b</sup>Indium content in liquid crystal display (LCD) screens.

### 3.3.3.1 Τήξη για την ανάκτηση μετάλλων από ΑΗΗΕ

Η τήξη αποτελεί μια πολύ παλιά τεχνική που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή μετάλλων από ορυκτά. Στις μέρες μας εφαρμόζεται συχνά για την ανάκτηση μη σιδηρούχων μετάλλων από ΑΗΗΕ. Η τήξη για την εξαγωγή χαλκού είναι ο κυρίαρχος δρόμος στην ανακύκλωση ηλεκτρονικών αποβλήτων [15]. Ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής κατεργασίας ΑΗΗΕ που περιλαμβάνει και την τήξη χαλκού παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5. Όπως έχει προαναφερθεί συνήθως η όλη διεργασία για την ανακύκλωση ΑΗΗΕ αρχίζει με κάποιο στάδιο φυσικού ή μηχανικού διαχωρισμού. Μετά το πρώτο αυτό στάδιο το προς επεξεργασία scrap περιέχει κυρίως σίδηρο, αλουμίνιο, χαλκό, μόλυβδο, κασσίτερο, αντιμόνιο, ψευδάργυρο και διάφορα πολύτιμα μέταλλα σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Το μίγμα αυτό διοχετεύεται σε χυτήρια χαλκού και μολύβδου. Κατά την τήξη ο μόλυβδος, ο κασσίτερος, το αντιμόνιο και τα πολύτιμα μέταλλα συγκεντρώνονται στην κυρίαρχη φάση του χαλκού, η οποία χυτεύεται ως άνοδος στο τέλος της διεργασίας. Οι άνοδοι υφίστανται διύλιση με ηλεκτροχημικές μεθόδους, οδηγώντας στη δημιουργία καθόδων χαλκού με καθαρότητα έως και 99,99%. Οι διαλελυμένες άνοδοι αφήνουν ένα λασπώδες υπόλειμμα που περιέχει μη διαλυτοποιημένα μεταλλικά κλάσματα. Το

υπόλειμμα αυτό είναι πλούσιο σε πολύτιμα μέταλλα και υφίσταται περαιτέρω κατεργασία, η οποία οδηγεί σε ποσοστά ανάκτησης άνω του 90% [38]. Σημειώνεται ότι τα κλάσματα του σιδήρου και του αλουμινίου δεν ανακτώνται, αλλά οξειδώνονται και συλλέγονται σε μορφή σκωρίας [15].



**Σχήμα 3.5 Διάγραμμα ροής κατεργασίας ΑΗΗΕ – τήξη χαλκού [37]**

Παρά το γεγονός πως τα βασικά μέταλλα ανακτώνται από ΑΗΗΕ με την τεχνική της τήξης, η απώλεια των οργανικών και γυάλινων συστατικών αποτελεί ένα σημαντικό μειονέκτημα. Οι διεργασίες που εφαρμόζονται μέχρι τώρα πρέπει να αναλυθούν και να βελτιωθούν με βάση τις προκλήσεις που προκύπτουν στις μέρες μας για την ανάκτηση υλικών.

### 3.3.3.2 Επισκόπηση βιομηχανικών πυρομεταλλουργικών διεργασιών

Χυτήρια χαλκού και μολύβδου έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ως μέσα για την ανακύκλωση και ανάκτηση χαλκού, μολύβδου και πολύτιμων μετάλλων [39]. Τα ΑΗΗΕ διοχετεύονται μαζί με scrap χαλκού ή μολύβδου μέσα σε κλιβάνους όπου και λιώνουν. Τα μεταλλικά συστατικά (κυρίως ο χαλκός, ο μόλυβδος και τα πολύτιμα μέταλλα) παραμένουν λιωμένα στο λουτρό, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά

σηματίζουν σκωρία [15]. Πολλές ηγετικές στο χώρο εταιρείες, όπως η Boliden στη Σουηδία [40], η Umicore στο Βέλγιο [41-42], η Dowa στην Ιαπωνία [43], η Noranda στον Καναδά [44] και η Aurubis στη Γερμανία [45] χρησιμοποιούν διεργασίες τήξης στα συστήματά τους. Αυτά τα χυτήρια λειτουργούν με μεγάλα ποσοστά ανάκτησης μετάλλων. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι λόγω της προηγμένης του γραμμής χύτευσης και διύλισης, το σύστημα της εταιρείας Dowαμπορεί να ανακτήσει δεκαοκτώ διαφορετικά στοιχεία [38]. Στον ακόλουθο Πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωμένες κάποιες τέτοιες βιομηχανικές πρακτικές.

**Πίνακας 3.4 Ολοκληρωμένες βιομηχανικές μέθοδοι πυρομεταλλουργικής κατεργασίας ΑΗΗΕ [37]**

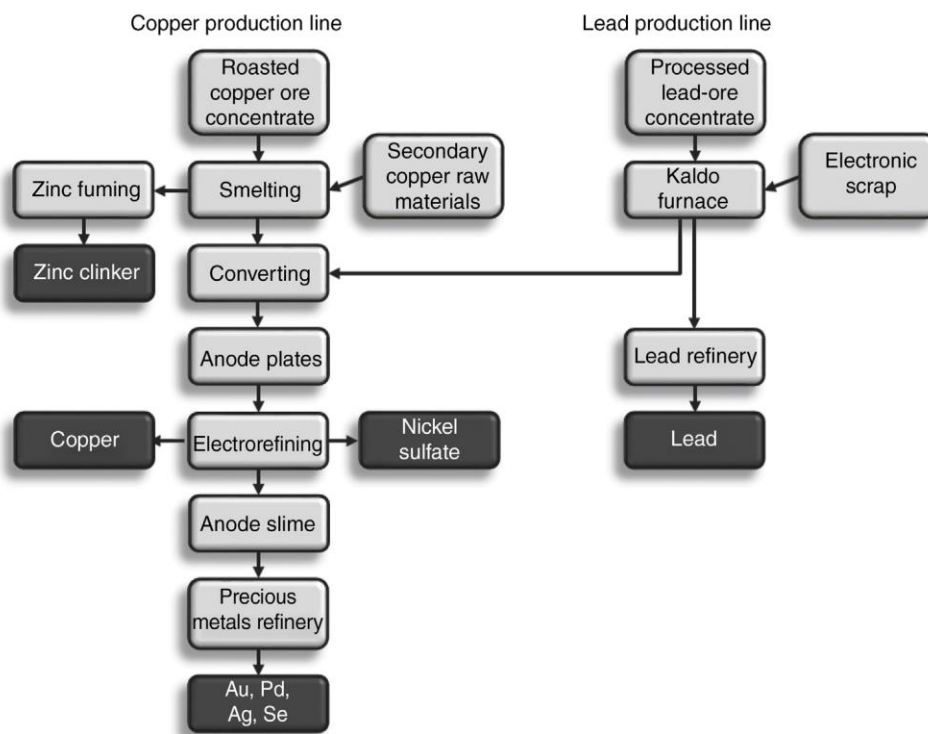
Process	Recovered elements	Description
Umicore, Belgium	Cu, Ni, As, Pb, Sn, Sb, Bi, Au, Ag, Pd, Pt, Ir, Ru, Rh, In, Se, Te	Copper line: Cu smelting (Isasmelt) → Cu bullion → Cu refinery → Cu + residue containing PMs Lead line: Pb blast furnace → Pb bullion + speiss (Ni, As) → Pb refinery → Pb, Sn, Sb, Bi + residue containing PMs PMs recovery: Residue from Cu and Pb lines → cupellation → PMs refineries → PGMs + In, Se, Te
Outotec, Finland	Zn, Cu, Au, Ag, In, Pb, Cd, Ge	Smelting (Ausmelt TSL reactor) of WEEE in copper/lead/zinc combined processes
Dowa, Japan	Cu, Au, PGMs, Ag, Ga	TSL copper smelting in combination with lead/zinc smelting and refining
Boliden Rönnskär, Sweden	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn, Pb	Copper line: Smelting → zinc fume (to clinkering) + molten black copper (to converter) → converting → Cu electrorefining → Cu + residue containing PMs → PMs refinery → PGMs + Se Lead line: Kaldo furnace → PMs containing fraction (fed to Cu converting step) + Pb fraction → Pb refinery → Pb
Noranda, Canada	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Ni	Cu smelting → converting → anode casting → electrorefining → Cu + PMs → PMs refinery → PMs + Se, Te
Aurubis, Germany	Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Sn, PGMs	Kayser recycling system: Smelting in TSL reactor → black copper + ZnO flue dust → converting + (Sn-Pb rotary furnace) → Cu anodes + SnSb alloy → Cu electrorefining → Cu + anode slime (bearing PGMs) → PGMs refinery → PGMs

### 3.3.3.3 Ολοκληρωμένα χυτήρια χαλκού και μολύβδου

Στη Σουηδική Boliden, η οποία ξεκίνησε ως χυτήριο χαλκού το 1930, ο χαλκός και ο μολύβδος χυτεύονται και υφίστανται διύλιση σε ολοκληρωμένο σύστημα υψηλής απόδοσης. Ρεύματα ΑΗΗΕ εισέρχονται για επεξεργασία και ανακτώνται χαλκός, μολύβδος, ψευδάργυρος και πολύτιμα μέταλλα

[40]. Τα πλαστικά μέρη δεν είναι απαραίτητο να απομακρυνθούν, αλλά διοχετεύονται σε κλίβανο μαζί με τα μεταλλικά κλάσματα των ΑΗΗΕ. Καίγοντας τα πλαστικά μειώνεται το ποσό της ενέργειας που χρειάζεται για τη χύτευση.

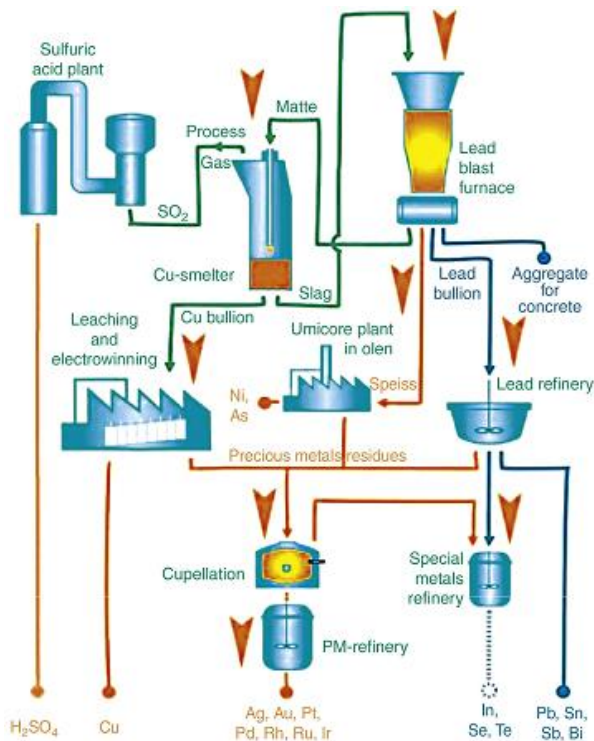
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6, ανάλογα με το περιεχόμενό του σε χαλκό το scrap εισάγεται στη διεργασία σε διαφορετικά στάδια.



**Σχήμα 3.6 Διάγραμμα της διεργασίας του ολοκληρωμένου χυτηρίου της Boliden [37]**

Το scrap με υψηλό περιεχόμενο σε χαλκό ψήνεται και ακολουθεί η χύτευση. Το scrap από τα ΑΗΗΕ που περιέχει χαμηλότερο ποσοστό χαλκού τροφοδοτείται σε κλίβανο μαζί με ρεύμα πλούσιο σε μόλυβδο, όπου παράγεται ένα λιωμένο κράμα χαλκού (που περιέχει χαλκό, άργυρο, χρυσό, παλλάδιο, νικέλιο και ψευδάργυρο), γνωστό και ως «μαύρος χαλκός» [29,40]. Η σκόνη από τον κλίβανο περιέχει ψευδάργυρο, μόλυβδο, ίνδιο και κάδμιο και προωθείται σε ξεχωριστή διεργασία διύλισης για ανάκτηση μετάλλων. Μετά τον κλίβανο το υλικό ενώνεται με το προϊόν της χύτευσης του χαλκού και διοχετεύονται σε έναν εναλλάκτη για περαιτέρω διύλιση. Εντός του εναλλάκτη υπάρχει παροχή ρεύματος αέρα για να απομακρυνθούν οι προσμίξεις (ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος και ο κασίτερος καίγονται και συλλέγονται ως τέφρα, ενώ ο σίδηρος οξειδώνεται και σχηματίζει σκωρία). Το 2014 η Boliden είχε δυνατότητα επεξεργασίας 845.000 τόνων (εκ των οποίων οι 120.000 τόνοι ήταν ΑΗΗΕ), χαλκού, εμπλουτισμένων ρευμάτων και δευτερευόντων υλικών [46].

Η Βελγική Umicore έχει αναπτύξει μια πυρομεταλλουργική μέθοδο για την ανάκτηση τόσο βασικών, όσο και πολύτιμων μετάλλων. Στο συγκεκριμένο εργοστάσιο η κατεργασία των βασικών και των πολύτιμων μετάλλων διαχωρίζονται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7.



**Σχήμα 3.7** Διάγραμμα της διεργασίας του ολοκληρωμένου χυτηρίου της Umicore [42]

Η γραμμή κατεργασίας των πολύτιμων μετάλλων περιλαμβάνει χυτήριο, μονάδα εκχύλισης και ηλεκτρόλυσης και τελική διύλιση. Η χύτευση του scrap των ηλεκτρονικών αποβλήτων περιλαμβάνει τρία κύρια προϊόντα: ράβδους χαλκού, σκωρία και αέρια. Η σκωρία τροφοδοτείται σε υψικάμινο και τα αέρια οδηγούνται σε μονάδα θεικού οξέος. Οι ράβδοι χαλκού που περιέχουν και μέταλλα της ομάδας της πλατίνας υφίστανται εν συνεχεία εκχύλιση και ηλεκτρόλυση. Τα πολύτιμα μέταλλα παραμένουν στη δεξαμενή ως ίζημα. Το ίζημα αυτό ενώνεται με το προϊόν της διύλισης του μολύβδου και προωθείται σε ειδικά δοχεία για ανάκτηση. Γενικά, το σύστημα χύτευσης και διύλισης της Umicore μπορεί να ανακτήσει 17 μέταλλα.

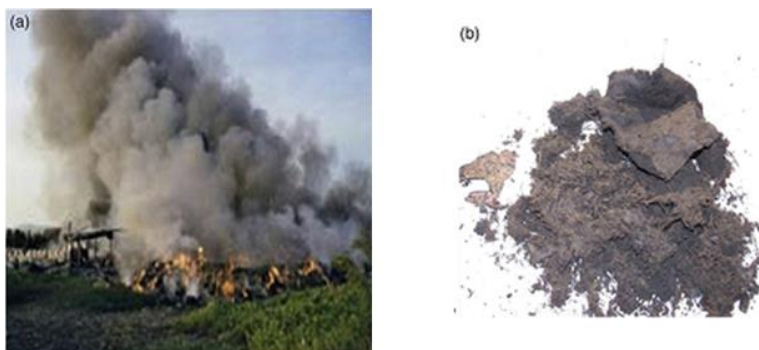
### 3.3.3.4 Αποτέφρωση και καύση ΑΗΗΕ

Η αποτέφρωση είναι μια ευρέως εφαρμοζόμενη μέθοδος που περιλαμβάνει την καύση των οργανικών ουσιών στα στερεά απόβλητα και οδηγεί σε απομείωση μεγέθους και παραγωγή ενέργειας. Η θερμότητα δύναμη των ΑΗΗΕ (που αποτελούν ένα ετερογενές μίγμα ανόργανων και οργανικών υλικών και περιέχουν σημαντικές ποσότητες οργανικών) καθιστά εφικτή την καύση τους. Επιπλέον, με

την αποτέφρωση των ΑΗΗΕ επιτυγχάνεται μείωση της μάζας τους, της τάξης του 70%. Όμως, συνοδεύεται και από υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων στη σκωρία και παραγόμενα αέρια. Τα επιβραδυντικά φλόγας που περιέχονται στα ΑΗΗΕ προκαλούν ρύπανση, λόγω του σχηματισμού βρωμιούχων ενώσεων, διοξινών και φουρανίων, ιδιαίτερα κατά την ανεξέλεγκτη καύση σε ανοιχτούς χώρους [47,48].

Η καύση σε ανοιχτούς χώρους είναι μια παρωχημένη τεχνολογικά μέθοδος που αποσκοπεί αποκλειστικά στη ανάκτηση μετάλλων. Υλικά όπως τα καλώδια συχνά καίγονται με αυτό τον τρόπο για να απομακρυνθεί η πλαστική μόνωση και να διευκολυνθεί η ανάκτηση χαλκού. Αντίστοιχα διάφορα μέρη αφαιρούνται από τις πλακέτες μετά την καύση για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων. Πρόκειται γενικά για μια πρακτική που εφαρμόζεται σε αναπτυσσόμενες χώρες, λόγω του χαμηλού κόστους και της εύκολης εφαρμογής της. Με τον τρόπο όμως αυτό προκύπτουν περιβαλλοντικά προβλήματα, ενώ αυξάνεται και ο κίνδυνος για την υγεία των εργατών [11,49]. Η Εικόνα 3.10 παρουσιάζει τα εκλυόμενα αέρια και το υπόλειμμα από ανεξέλεγκτη καύση ΑΗΗΕ σε ανοιχτούς χώρους στην Κίνα.

Αντίθετα, η αποτέφρωση είναι μια ελεγχόμενη καύση, που περιλαμβάνει και κατάλληλο εξοπλισμό για τις εκπομπές αερίων. Πιο κρίσιμος παράγοντας για την αποτέφρωση είναι η θερμοκρασία. Παρότι η καύση των ΑΗΗΕ ξεκινάει από χαμηλές θερμοκρασίες, όπως οι 400°C, η θερμοκρασία κατεργασίας πρέπει να είναι μεγαλύτερη, συνήθως περί τους 800°C. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία πάνω από τους 1200°C βελτιώνεται η καύση και μειώνεται το ποσοστό μονοξειδίου του άνθρακα στις εκπομπές. Η ιπτάμενη τέφρα και η τέφρα βάσης είναι πλούσιες σε βαρέα μέταλλα, τα οποία απαιτούν ειδική διαχείριση. Η συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων είναι δύσκολο να εκτιμηθεί στην αποτέφρωση, λόγω της ανομοιογένειας των ΑΗΗΕ όσον αφορά τη θερμογόνο δύναμη, την υγρασία και το περιεχόμενο σε βαρέα μέταλλα [48,49].

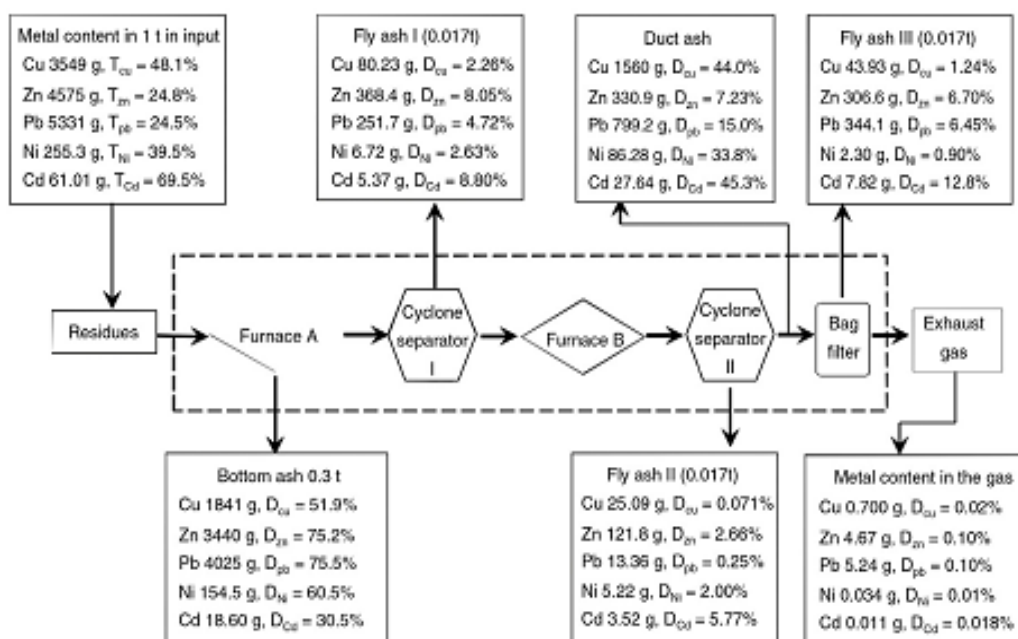


**Εικόνα 3.10** Ανεξέλεγκτη καύση ΑΗΗΕ σε ανοιχτούς χώρους στην Κίνα. (α) Εκπομπές αερίων, (β) στερεό υπόλειμμα



Ένα τυπικό διάγραμμα ροής της πορείας των βαρέων μετάλλων σε πιλοτικής κλίμακας αποτεφρωτήρα, δυναμικής 120 τη/ημέρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.8. Η διάταξη περιλαμβάνει δύο κλιβάνους: ο πρώτος για την καύση των ΑΗΗΕ σε θερμοκρασία άνω των 800°C και ο δεύτερος για την επεξεργασία των αέριων προϊόντων του πρώτου σε θερμοκρασία άνω των 1100°C. Παρά τη συλλογή βαρέων μετάλλων στην ιπτάμενη τέφρα και στην τέφρα βάσης, η ανάκτηση μετάλλων από ΑΗΗΕ με διεργασία αποτέφρωσης απαιτεί περαιτέρω κατεργασία με υδρομεταλλουργικές μεθόδους.

Υπολογίζοντας τις εκπομπές ρύπων και τη χαμηλή ανάκτηση κλάσματος μετάλλων, η αποτέφρωση δε θεωρείται η πιο ενδεδειγμένη λύση για την ανάκτηση μετάλλων από ΑΗΗΕ. Παρ' όλα αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μικρή κλίμακα, αναμιγνύοντας μικρούς όγκους ΑΗΗΕ, ιδιαίτερα οργανικά συστατικά τους, με δημοτικά στερεά απόβλητα για παραγωγή ενέργειας.



Σχήμα 3.8 Διάγραμμα ροής της πορείας των βαρέων μετάλλων κατά την αποτέφρωση ΑΗΗΕ [48]

### 3.3.3.5 Πυρόλυση των ΑΗΗΕ

Πυρόλυση είναι η θερμική αποσύνθεση οργανικών υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Κατά την πυρόλυση λαμβάνουν χώρα μη αντιστρεπτές αντιδράσεις, που οδηγούν σε ταυτόχρονη αλλαγή της χημικής σύστασης και της φάσης. Η χύτευση και η καύση των ΑΗΗΕ «θυσιάζουν» τα μέρη των ΑΗΗΕ που αποτελούνται από πολυμερή. Αντίθετα η πυρόλυση οδηγεί σε προϊόντα θερμικής διάσπασης (σε θερμοκρασίες μεταξύ 450°C και 1100°C) που παρουσιάζουν οικονομική αξία, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Επίσης, τα μεταλλικά μέρη

απογυμνώνονται από τα οργανικά και τις συγκολλήσεις. Τα ανόργανα συστατικά (μέταλλα και γυαλί) μπορούν επομένως να ανακτηθούν εύκολα με τον κατάλληλο διαχωρισμό.

Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που επιδρούν τόσο στα ανόργανα, όσο και στα οργανικά συστατικά των προϊόντων της πυρόλυσης και πρέπει να ληφθούν υπόψη για το σχεδιασμό της διεργασίας. Οι πιο σημαντικές παράμετροι είναι ο τύπος των πλαστικών των ΑΗΗΕ, η θερμοκρασία και ο χρόνος της πυρόλυσης, ο ρυθμός θέρμανσης, ο τύπος του αντιδραστήρα και η παρουσία καταλύτη [50]. Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται στοιχεία αναφορικά με το συσχετισμό των παραμέτρων της διεργασίας και των προϊόντων της πυρόλυσης [37].

**Πίνακας 3.5 Συσχετισμός των παραμέτρων της διεργασίας και των προϊόντων της πυρόλυσης**

Process parameters	Effects on pyrolysis products
Type of plastic in WEEE	The chemical nature of the resin determines the structure and the relative amount of primary pyrolysis products
Pyrolysis temperature and heating rate	Production of small molecules by bond breaking is favored by higher temperatures and high heating rates
Pyrolysis time	Conversion of primary products to more stable products is favored by longer residence times, yielding more residue and secondary volatile products
Reactor type	Reactor type controls heat transfer during pyrolysis, the quality of mixing, and residence times of gas and liquid phases
Operating pressure	Formation of coke and heavier products by condensing reactive fragments is favored by higher operative pressures
Presence of catalysts	Catalysts influence kinetics and mechanisms of degradation, so changing the pyrolysis products composition

Το κυριότερο πλεονέκτημα της πυρόλυσης είναι ότι διαφορετικά συστατικά των ΑΗΗΕ μπορούν να διαχωριστούν με ασφάλεια και όλα τα χρήσιμα συστατικά μπορούν να ανακτηθούν. Σε σύγκριση με την απευθείας καύση η πυρόλυση υπερτερεί ως προς την ενέργεια που απαιτεί και η ποσότητα των αερίων που παράγονται είναι μικρότερη. Η μείωση των εκπομπών ελαττώνει τον αριθμό των μονάδων καθαρισμού, την πολυπλοκότητα της διάταξης και το κόστος. Επιπλέον η πυρόλυση δεν απαιτεί ιδιαίτερη προκατεργασία των ΑΗΗΕ. Τα ορυκτά και τα μέταλλα μπορούν να ανακτηθούν εύκολα από το

υπόλειμμα της πυρόλυσης και η ποσότητα της τέφρας που παράγεται είναι μικρότερη από την αντίστοιχη της αποτέφρωσης. Τέλος, η πυρόλυση παρέχει καλύτερους περιβαλλοντικούς όρους σε σύγκριση με άλλες διεργασίες, όσων αφορά το στερεό υπόλειμμα, τα αέρια προϊόντα και την απόδοση ανάκτησης των υλικών [51].

#### 3.3.3.6 Πυροχημικές (θερμοχημικές) μέθοδοι κατεργασίας

Πυροχημικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για το διαχωρισμό και την ανακύκλωση του μεταλλικού περιεχομένου των ΑΗΗΕ. Οι μέθοδοι βασίζονται σε χημικές αντιδράσεις σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως η αναγωγή, σε αντιδιαστολή με την πυρόλυση και την καύση. Η προσέγγιση αυτή ενδείκνυται για ΑΗΗΕ που περιέχουν πολύτιμα μέταλλα ή βαρέα μέταλλα σε μορφή οξειδίων, όπως οι καθοδικές λυχνίες και οι οθόνες υγρών κρυστάλλων. Παρότι αρκετές υψηλής θερμοκρασίας αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν, οι αντιδράσεις χλωρίωσης για τα απόβλητα που προαναφέρθηκαν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ανακύκλωση πολύτιμων μετάλλων.

#### 3.3.3.7 Αντιδράσεις χλωρίωσης

Η χλωρίωση του ίνδιου με υδροχλωρικό οξύ ή χλωριούχο αμμώνιο αποτελεί μια πυροχημική προσέγγιση για την ανάκτησή του από οθόνες υγρών κρυστάλλων. Ο εκλεκτικός διαχωρισμός και ο καθαρισμός των μετάλλων με εκμετάλλευση της χαμηλής θερμοκρασίας εξάτμισης των χλωριδίων των μετάλλων είναι μια γνωστή πυρομεταλλουργική πρακτική. Η ταυτόχρονη αναγωγή και χλωρίωση του ίνδιου, από  $\text{In}_2\text{O}_3$  σε  $\text{InCl}_3$  μπορεί να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά στους  $350^\circ\text{C}$  [52-53]. Πειραματικές μελέτες καταδεικνύουν ότι υψηλά ποσοστά ανάκτησης ινδίου από σκόνη οθονών υγρών κρυστάλλων μπορούν να επιτευχθούν με διεργασία χλωρίωσης. Καθοριστικό ρόλο διαδραματίζουν η θερμοκρασία της αντίδρασης, ο χρόνος κατεργασίας και η δοσολογία του χλωριωτικού μέσου [52-53]. Η ανάκτηση μπορεί να φτάσει έως και το 99,48% στους  $400^\circ\text{C}$  σε συνθήκες κενού (0,09 MPa) με χρήση χλωριούχου αμμωνίου ως μέσου χλωρίωσης [54].

## **Βιβλιογραφία κεφαλαίου**

1. N.E. Menad, Physical separation processes in waste electrical and electronic equipment recycling, WEEE recycling – chapter 3, 53-74, Elsevier, 2016.
2. N. Menad, S. Guignot, J.A. Van Houwelingen, New characterisation method of electrical and electronic equipment wastes, Waste Management, 33, 3, 706-713, 2013.
3. Namias J., The future of electronic waste recycling in the United States: obstacles and domestic solutions, Master's thesis, Columbia University, 2013. Διαθέσιμο: [http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/Namias\\_Thesis\\_07-08-13.pdf](http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/Namias_Thesis_07-08-13.pdf), Ανάκτηση 2016.
4. Jakub Szalatkiewicz, Robotic disassembly of the waste of electrical and electronic equipment (WEEE), based on the criteria of identification and analysis of waste characteristics, presented on the example of computer hard disk drives, PLM11 8th International Conference on Product Lifecycle Management, 287-296, 2011. Διαθέσιμο: <http://www.phikpe.nl/docs/287%20Szalatkiewicz%20-%20Robotic%20disassembly%20of%20WEEE.pdf>, Ανάκτηση 2016.
5. Jirang Cui, Mechanical recycling of consumer electronic scrap, licentiate thesis, Licentiate thesis, Lulea university, 36, 2005. Διαθέσιμο: <http://epubl.ltu.se/1402-1757/2005/36/LTU-LIC-0536-SE.pdf>, Ανάκτηση 2016.
6. R. Knoth, M. Hoffmann, B. Kopacek, P. Kopacek, C. Lembacher, Intelligent disassembly of electronic equipment with a flexible disassembly cell. Διαθέσιμο: <https://www.environmental-expert.com/Files/0/articles/2269/disassembly.pdf>, Ανάκτηση 2016.
7. Jirang Cui, Eric Forssberg, Mechanical recycling of waster electric and electronic equipment: a review, Journal of Hazardous Materials, 99, 3, 243-263, 2003.
8. I.P. Birloaga, T. Buzatu, E. Matei, Physical methods for processing electronic and electrical equipment waste (WEEE) for non-ferrous metals recovery, U.P.B. Sci. Bull., B, 73, 4, 227-239, 2011. Διαθέσιμο: [http://www.scientificbulletin.upb.ro/rev\\_docs\\_arhiva/full97721.pdf](http://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/full97721.pdf), Ανάκτηση 2016.
9. T.J. Veasey, R.J. Wilson, D. M. Squires, The physical separation and recovery of metals from wastes, Gordon & Breach Science Publishers, 1, 1993.
10. Wills B.A., Mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery, 4th ed., Elsevier, 1988.
11. K.Huang, J. Guo, Z. Xu, Recycling of printed circuit boards: a review and current treatment status in China, Journal of Hazardous Materials, 164, 2-3, 399-408, 2009.
12. A. Tilmatine, S. Flazi, K. Medles, Y. Ramdani, L. Dascalescu, Separation electrostatique: complement des procedes mecaniques de recyclage des dechets industriels, Journal of Electrostatics, 61, 1, 21-30, 2004.
13. Gent M.R., Menendez M., Torano J., Torno S., Optimization of the recovery of plastics for recycling by density media separation cyclones, Resources, Conservation and Recycling, 55, 472-482, 2011.
14. C. Tunsu, T. Retegan, Hydrometallurgical processes for the recovery of metals from WEEE, WEEE recycling – chapter 6, 139-175, Elsevier, 2016.

15. A. Khaliq, M.A. Rahmdahni, G. Brooks, S. Masood, Metal extraction processes from electronic waste and existing industrial routes: a review and Australian perspective. *Resources*, 3, 1, 152–79, 2014.
16. K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, Recycling of rare earths: a review, *Journal of Cleaner Production*, 51, 1-22, 2013.
17. S.R. Rao, Resource recovery and recycling from metallurgical wastes, *Waste Management series* 7, 71-108, Elsevier, 2006.
18. A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E.Y Yazici, H. Devenci, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling, *Minerals Engineering*, 25, 1, 28-37, 2012.
19. Α. Μουτσάτσου, Μελέτη ανακτήσεως μετάλλων από scrap, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, 1987.
20. C. Tunsu, M. Petranikova, M. Gergoric, C. Ekberg, T. Retegan, Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: a review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations, *Hydrometallurgy*, 156, 239-258, 2015.
21. K. L. Nash, M. P. Jensen, Analytical-scale separations of the lanthanides: a review of the techniques and fundamentals, *Separation Science and Technology*, 36, 5-6, 1257-1282, 2001.
22. J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G. R. Choppin, *Solvent extraction principles and practice*, 2<sup>nd</sup> edition, New York – Marcel Dekker, 109-201, 2004.
23. U.S. Department of Energy, Critical materials strategy, 2011. Διαθέσιμο: [http://energy.gov/sites/prod/files/DOE\\_CMS2011\\_FINAL\\_Full.pdf](http://energy.gov/sites/prod/files/DOE_CMS2011_FINAL_Full.pdf), Ανάκτηση 2016.
24. Buchert M., Manhart A., Bleher D., Pingel D., Recycling critical raw materials from waste/electronic equipment, Oeko-Institute.V. Darmstadt, 2012. Διαθέσιμο: <http://www.oeko.de/oekodoc/1375/2012-010-en.pdf>, Ανάκτηση 2016.
25. A. Mecucci, K. Scott, Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 4, 449-457, 2002.
26. Quinet P., Proost J., Van Lierde A, Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes, *Minerals and Metallurgical Processing*, 22, 1, 17–22, 2005.
27. E. Y. Yazici, H. Devenci, Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – CuSO<sub>4</sub> – NaCl solutions, *Hydrometallurgy*, 139, 30-38, 2013.
28. H. M. Veit, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira, J. A. S. Tenorio, C. F. Malfatti, Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 3, 1704-1709, 2006.
29. J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste, a review, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 2-3, 228-256, 2008.
30. C. H. Lee, L. W. Tang, S. R. Popuri, A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching, *Waste Management & Research*, 29, 7, 677-685, 2011.
31. C. A. Fleming, Hydrometallurgy of precious metals recovery, *Hydrometallurgy*, 30, 1-3, 127-162, 1992.
32. F. T. Awadalla, G. M. Ritcey, Recovery of gold from thiourea, thiocyanate or thiosulfate solutions by reduction-precipitation with a stabilized form of sodium borohydride, *Separation Science and Technology*, 26, 9, 1207-1228, 2006.

33. H. Zhang, D. B. Dreisinger, The recovery of gold from ammoniacal thiosulfate solutions containing copper using ion exchange ion resin columns, *Hydrometallurgy*, 72, 3-4, 225-234, 2004.
34. Chancerel P., Rotter S., Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment, *Waste Management*, 29, 8, 2336-2352, 2009.
35. Grimes S., Donaldson J., Gomez G.C., Report on the environmental benefits of recycling, Bureau of International Recycling (BIR), 2008. Διαθέσιμο: [https://cari-acir.org/wp-content/uploads/2014/08/BIR\\_CO2\\_report.pdf](https://cari-acir.org/wp-content/uploads/2014/08/BIR_CO2_report.pdf), Ανάκτηση 2016.
36. C. K. Gupta, *Chemical Metallurgy – Principles and Practice*, Wiley-VCH, 2003.
37. B. Ebin, M. I. Isik, *Pyrometallurgical Processes for the recovery of metals from WEEE, WEEE recycling – chapter 5*, 107-137, Elsevier, 2016.
38. S. Zhang, Y. Ding, B. Liu, D. Pan, C. Chang, A.A. Volinsky, Challenges in legislation, recycling system and technical system of waste electrical and electronic equipment in China, *Waste Management*, 45, 361-373, 2015.
39. J.B. Legarth, Environmental decision making for recycling options, *Resources, Conservation and Recycling*, 19, 2, 109-135, 1997.
40. Lehner T., Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd. Ronnskar smelter. Proceedings of IEEE international symposium electronic environment, 42-47, Washington DC, 1998.
41. Hagelüken C., Recycling of e-scrap in a global environment: opportunities and challenges, 87–104, New Delhi, TERI Press, 2007.
42. Hagelüken C., Recycling of electronic scrap at Umicore’s integrated metals smelter and refinery, *World of Metallurgy*, 59, 3, 152-161, 2006.
43. Naka M., Metal recovery from e-waste, poly-metallic material. Asia 3R Conference, Tokyo, 2006, Διαθέσιμο: [http://www.env.go.jp/recycle/3r/en/asia/02\\_03-4/05.pdf](http://www.env.go.jp/recycle/3r/en/asia/02_03-4/05.pdf), Ανάκτηση 2016.
44. Veldhuizen H., Sippel B., Mining discarded electronics, *Ind. Environ.*, 17, 3, 1994.
45. Aurubis, Διαθέσιμο: <https://www.aurubis.com/en/en/corp/products/recycling/e-scrap-complex-raw-materials>, Ανάκτηση 2016.
46. Boliden, Διαθέσιμο: <http://www.boliden.com/Operations/Smelters/Ronnskar/>, Ανάκτηση 2015.
47. E. Dimitrakakis, A. Janz, B. Bilitewski, E. Gidaracos, Small WEEE: Determining recyclables and hazardous substances in plastics, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 2-3, 913-919, 2009.
48. Y. Long, Y. Feng, S. Cai, W. Ding, D. Sheng, Flow analysis of heavy metals in pilot-scale incinerator for residues from waste electrical and electronic equipment dismantling, *Journal of Hazardous Materials*, 261, 427-434, 2013.
49. M. Ni, H. Xiao, Y. Chi, J. Yan, A. Buekens, Y. Jin, S. Lu, Combustion and inorganic bromine emission of waste printed circuit boards in a high temperature furnace, *Waste Management*, 32, 3, 568-574, 2012.
50. M.P. Luda, *Pyrolysis of WEEE plastics, Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) handbook – Chapter 11*, 239-263, Woodhead Publishing Ltd., 2012.
51. X. Guo, F. Qin, X. Yang, R. Jiang, Study on low-temperature pyrolysis of large-size printed circuit boards, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 151-156, 2014.

52. K. Takahashi, A. Sasaki, G. Dodbiba, J. Sadaki, N. Sato, T. Fujita, Recovering Indium from Liquid Crystal Display of discarded cellular phones by means of chloride-induced vaporization at relatively low temperature, *Metallurgical and Materials Transaction*, 40, 4, 891-900, 2009.
53. K. Park, W. Sato, G. Grause, T. Kameda, T. Yoshioka, Recovery of indium from  $\text{In}_2\text{O}_3$  and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride, *Thermochimica Acta*, 493, 1-2, 105-108, 2009.
54. E. Ma, R. Lu, Z. Xu, An efficient rough vacuum-chlorinated separation method for the recovery of indium from waste liquid crystal display panels, *Green Chemistry*, 14, 12, 3395-3401, 2012.





## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## **4 Τοποθέτηση προβλήματος**

### **4.1 Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) – πλακέτες ηλεκτρονικών υπολογιστών**

Τα απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) παρουσιάζουν ξεχωριστό ενδιαφέρον μεταξύ των διαφόρων ρευμάτων αποβλήτων. Αυτό οφείλεται τόσο στις συνεχώς αυξανόμενες ποσότητές τους, όσο και στη σύστασή τους σε υλικά των οποίων η ανάκτηση αποφέρει εξοικονόμηση πόρων και οικονομικό όφελος. Τα κυριότερα υλικά που μπορούν να ανακτηθούν από τα ΑΗΗΕ είναι το γυαλί, τα πλαστικά και τα μέταλλα. Ιδιαίτερα όσον αφορά τα μέταλλα αξίζει να σημειωθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις απαντώνται στα ΑΗΗΕ σε ποσοστά μεγαλύτερα απ' ό τι στα αντίστοιχα φυσικά ορυκτά και μεταλλεύματα. Μεταξύ δε των ΑΗΗΕ, οι πλακέτες εμφανίζουν ακόμα μεγαλύτερα ποσοστά μετάλλων οικονομικού ενδιαφέροντος, αλλά και πολυτίμων μετάλλων.

Λόγω του ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν ως ρεύμα αποβλήτων, τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχουν συγκεντρώσει την προσοχή στην Ευρώπη για τη συστηματική αντιμετώπισή τους. Η αρχή στις σχετικές προσπάθειες έγινε με τις οδηγίες 2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ, οι οποίες έθεσαν περιορισμούς στη χρήση συγκεκριμένων επικινδύνων ουσιών και συγκεκριμένους στόχους για τη συλλογή, επεξεργασία και ανακύκλωση των ΑΗΗΕ. Τα επόμενα χρόνια ακολούθησαν αναθεωρήσεις των συγκεκριμένων οδηγιών, οι οποίες κινούνταν προς την ίδια κατεύθυνση και έθεταν ολοένα και πιο φιλόδοξους στόχους όσον αφορά τη συλλογή και επεξεργασία τους.

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια οριζόντιας διερεύνησης και ανάπτυξης μεθόδων κατεργασίας για την ανάκτηση μετάλλων από πλακέτες ηλεκτρονικών υπολογιστών. Αρχικά προτάθηκε μια μέθοδος προκατεργασίας των πλακετών, ώστε αυτές να μετατραπούν σε μια σκόνη, η οποία θα ήταν κατάλληλη για οποιαδήποτε μέθοδο περαιτέρω κατεργασίας. Οι βιβλιογραφικές μελέτες που αφορούν στην κατεργασία των ΑΗΗΕ ή των πλακετών δεν περιλαμβάνουν κάποια αντίστοιχη προκατεργασία και αντιμετωπίζουν τις πλακέτες «ως έχουν». Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το να απαιτούνται πολλαπλά στάδια επεξεργασίας με την εκάστοτε επιλεγόμενη μέθοδο κατεργασίας. Στη σκόνη που προέκυψε από την προκατεργασία (μηχανικός τεμαχισμός – θερμική κατεργασία – λειοτρίβηση) πραγματοποιήθηκε πλήρης φυσικοχημικός χαρακτηρισμός που επιβεβαίωσε το σημαντικό περιεχόμενο σε μέταλλα.

Εν συνεχεία επιλέχθηκε η οριζόντια διερεύνηση των τριών κυριότερων μεθόδων κατεργασίας για την ανάκτηση μετάλλων: η υδρομεταλλουργική, η ηλεκτροχημική και η πυρομεταλλουργική. Για την υδρομεταλλουργική κατεργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα επεξεργασίας της σκόνης των πλακετών με οξέα. Μελετήθηκαν οι παράγοντες που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη διεργασία, όπως το είδος του οξέος, η συγκέντρωσή του, η θερμοκρασία αντίδρασης και η ανάδευση. Έχοντας πλέον τα πρώτα δεδομένα ως προς τις διαλυτοποιήσεις, εφαρμόστηκε η μέθοδος σχεδιασμού πειραμάτων και στατιστικής επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων Taguchi. Η συντριπτική πλειοψηφία των βιβλιογραφικών μελετών υδρομεταλλουργικής κατεργασίας ΑΗΗΕ ή πλακετών αποσκοπεί στην πρόταση μιας κάθετης μεθόδου για την ανάκτηση κάποιου μετάλλου, με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολύ λίγα δεδομένα σχετικά με τους παράγοντες που επηρεάζουν την ίδια τη διεργασία. Από τη στατιστική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προέκυψαν συμπεράσματα για τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζουν οι διάφορες παράμετροι τη διεργασία, ποιοτικά και ποσοτικά. Επιπλέον κατέστη δυνατός ο καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών για την υδρομεταλλουργική κατεργασία του χαλκού, του νικελίου και του ψευδαργύρου.

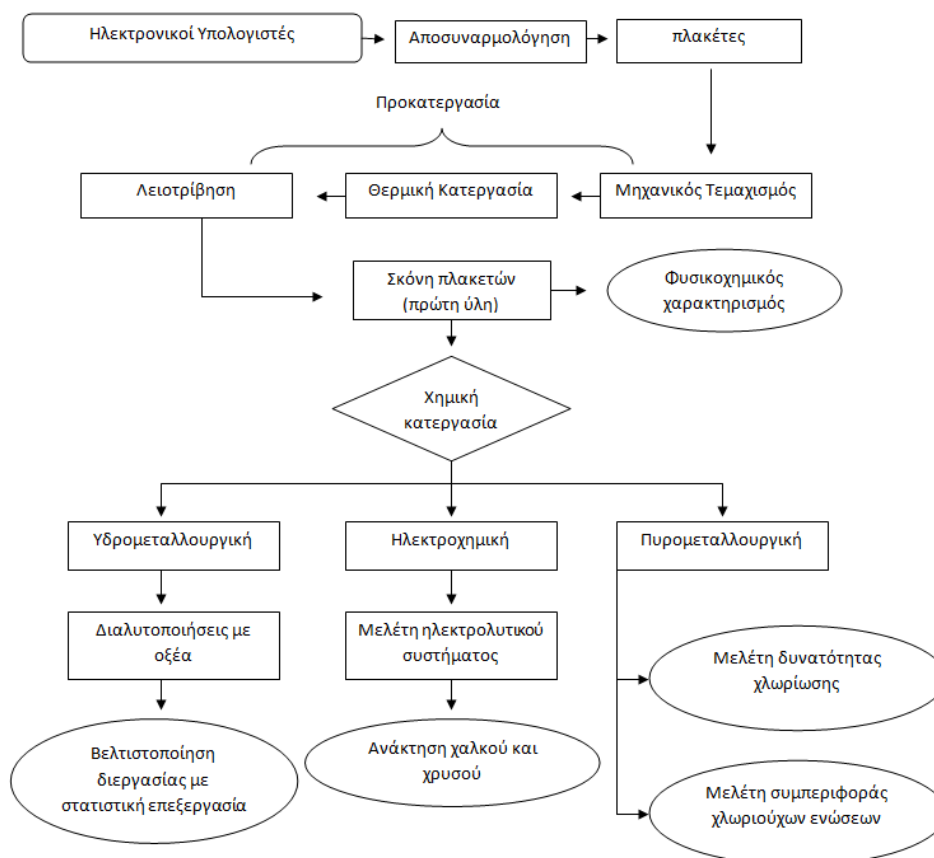
Όσον αφορά στην ηλεκτροχημική κατεργασία της σκόνης των πλακετών, αρχικά πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων με συνθετικά διαλύματα. Αυτό προέκυψε από την ανάγκη διερεύνησης των δράσεων που λαμβάνουν χώρα σε ένα διάλυμα το οποίο περιέχει μεγάλο αριθμό μετάλλων, λόγω της σύστασης της πρώτης ύλης. Μελετήθηκε η συμπεριφορά των διαλυμάτων σε διάφορες τιμές pH, παράγοντας ο οποίος διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην παραλαβή μετάλλου με ηλεκτροαπόθεση. Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση που έχουν στη διεργασία η θερμοκρασία του διαλύματος και η εφαρμοζόμενη ανάδευση.

Με βάση τις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν πραγματοποιήθηκε νέα σειρά δοκιμών με την πραγματική σκόνη πλακετών για την ανάκτηση του χαλκού. Πράγματι αυτό κατέστη δυνατό λαμβάνοντας μάλιστα χαλκό υψηλής καθαρότητας. Σημειώνεται ότι η παραλαβή του χαλκού κατέστη δυνατή από το συνολικό διάλυμα των μετάλλων που είχε προκύψει από τη διαλυτοποίηση της σκόνης, χωρίς να έχει προηγηθεί κάποιο άλλο στάδιο για την απομάκρυνση άλλων μετάλλων. Τέλος, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων για την ανάκτηση του χρυσού από τη σκόνη επαφών των πλακετών. Και αυτό κατέστη δυνατό παρά την παρουσία των υπολοίπων μετάλλων στο διάλυμα, ιδιαίτερα του χαλκού ο οποίος ήταν το μόνο μέταλλο που εμπλεκόταν με την απόθεση του χρυσού. Η ανάκτηση του χρυσού με τη μέθοδο αυτή υπερτερεί έναντι των συνηθισμένων βιβλιογραφικά μεθόδων

από διαλύματα κυανιούχων, θειοθειικών ή θειουρίας, λόγω των λιγότερων παραπροϊόντων που συνεπάγεται.

Τέλος, ως προς την πυρομεταλλουργική μέθοδο επιλέχθηκε η μελέτη της χλωριωτικής φρύξης της πρώτης ύλης. Στη σχετική βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές στην πυρόλυση των ΑΗΗΕ ή των πλακετών. Ελάχιστες όμως είναι οι εργασίες που αφορούν τη χλωρίωσή τους. Αρχικά πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της δυνατότητας χλωρίωσης της πρώτης ύλης και εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με τις παραμέτρους του χρόνου και της θερμοκρασίας κατεργασίας. Σε μια δεύτερη σειρά πειραμάτων με πρότυπες χλωριούχες ενώσεις μελετήθηκε η δυνατότητα εκλεκτικού διαχωρισμού τους.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στα προαναφερθέντα στάδια παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1 Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

## 5 Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (Printed Circuit Boards – PCBs)

### 5.1 Ιστορική ανασκόπηση

Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων ή απλά πλακέτες όπως έχει επικρατήσει να ονομάζονται αποτελούν ένα απαραίτητο τμήμα σχεδόν όλων των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών. Πρόκειται για μια τεχνολογία που αποτελεί το αποτέλεσμα της μετεξέλιξης και βελτίωσης παλαιότερων που χρησιμοποιούνταν πολύ πριν προκύψουν οι ανάγκες για μαζική παραγωγή συσκευών.

Τις δεκαετίες του '30 και του '40 τα ηλεκτρικά κυκλώματα που απαιτούνταν για τη λειτουργία των συσκευών κατασκευάζονταν με τη μη αυτόματη τεχνική "point-to-point". Η τεχνική αυτή βασιζόταν στην κατά κυριολεξία συγκόλληση των εξαρτημάτων που αποτελούσαν το κύκλωμα (πυκνωτές, αντιστάσεις, δίοδοι, τρανζίστορ κτλ) απευθείας μεταξύ τους, ένα-ένα σε σειρά. Με τα σημερινά τεχνολογικά δεδομένα γίνεται εύκολα αντιληπτό πόσο χρονοβόρα και περιοριστική ήταν αυτή η τεχνική. Σταδιακά η τεχνολογία αυτή εξελίχθηκε και αντικαταστάθηκε από τις τεχνικές κατασκευής "breadboard" και "through-hole", στις οποίες τα εξαρτήματα συναρμολογούνταν πάνω σε μια επίπεδη βάση, συνήθως φαινολικής προέλευσης. Οι τεχνικές αυτές μπορεί να καθιστούσαν ευκολότερη την κατασκευή των κυκλωμάτων σε σύγκριση με την τεχνική point-to-point, αλλά εξακολουθούσαν να έχουν περιορισμούς.

Η τεχνολογική ανάπτυξη και οι καταναλωτικές ανάγκες απαιτούσαν σταδιακά μεθόδους κατασκευής ευκολότερες, γρηγορότερες και πιο φθηνές. Έτσι από τη δεκαετία του '60 όλες αυτές οι μέθοδοι αντικαταστάθηκαν από τις πλακέτες, οι οποίες επέτρεπαν μαζική παραγωγή με χαμηλότερο κόστος παραγωγής. Οι πλακέτες οι οποίες από τη δεκαετία του '80 αποτελούν τη σχεδόν αποκλειστική μέθοδο παρασκευής κυκλωμάτων, ακολουθούν τη μέθοδο through-hole ή την "surface-mount-technology (SMT)", η οποία επιτρέπει την αυτόματη συναρμολόγηση των εξαρτημάτων πάνω στην πλακέτα.

Μια συγκριτική απεικόνιση δειγμάτων κατασκευών με την τεχνική point-to-point, through-hole και SMT παρουσιάζονται στις ακόλουθες Εικόνες.



(α)

(β)

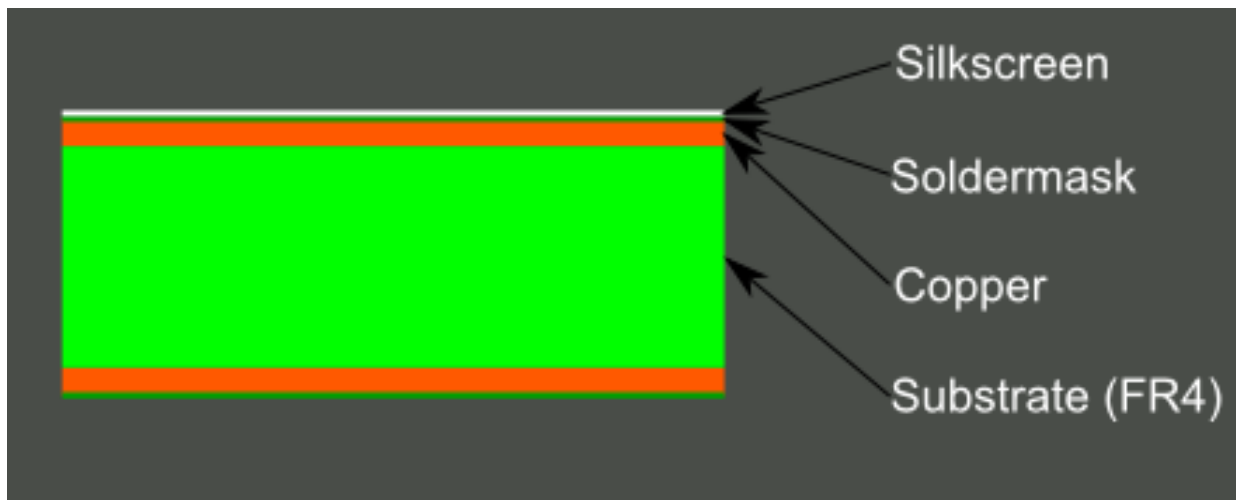


(γ)

Εικόνα 5.1 Ενισχυτές ηλεκτρικής κιθάρας (α) δεκαετίας '30 - κατασκευή point-to-point, (β) δεκαετίας '60 - κατασκευή through-hole και (γ) δεκαετίας '00 - κατασκευή με πλακέτα.

## 5.2 Κατασκευή πλακετών

Οι πλακέτες κατασκευάζονται από αλληπάλληλα στρώματα κατάλληλων υλικών. Το βασικό τους υπόστρωμα αποτελείται κυρίως από εποξικές ρητίνες με κάποιο υλικό για ενίσχυση. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό για κατασκευή πλακετών είναι το "FR4" (flame retardant 4) που είναι εποξική ρητίνη ενισχυμένη με ίνες γυαλιού [1]. Αυτό το μη αγώγιμο στρώμα είναι που δίνει τη σταθερότητα και την ακαμψία στην πλακέτα. Ακολουθεί λεπτό στρώμα από φύλλο χαλκού, συγκολλητική μάσκα και μεταξοτυπία. Σχηματικά η όψη της τομής μιας πλακέτας παρουσιάζεται στην Εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 5.2 Σχηματική απεικόνιση τομής πλακέτας.

### 5.3 Σύσταση πλακετών

Οι πλακέτες, πέρα από τις εποξικές ρητίνες και τις ίνες γυαλιού, συνήθως περιέχουν χαλκό, νικέλιο, σίδηρο, αλουμίνιο και πολύτιμα μέταλλα, τα οποία συγκρατούνται με κολλήσεις από μόλυβδο ή κασσίτερο. Μια τυπική σύσταση πλακετών παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1. Όπως φαίνεται από τα στοιχεία τα μέταλλα αποτελούν το 40% κ.β. Επιπλέον, η συγκέντρωση πολύτιμων μετάλλων στις πλακέτες είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ορυκτά τους. Σημειώνεται δε ότι οι πλακέτες αποτελούν περίπου το 3%-5% κ.β. των ΑΗΗΕ [2,3]. Τα στοιχεία αυτά καθιστούν τις πλακέτες ένα ιδιαίτερα «ελκυστικό» απόβλητο, του οποίου η ανακύκλωση για την ανάκτηση μετάλλων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Σε αυτό τον ισχυρισμό συμβάλλει και το γεγονός πως οι ποσότητες στις οποίες παράγονται είναι τεράστιες, δεδομένης της ευρύτατης χρήσης τους σε συσκευές ΗΗΕ. Το 2003 η Ιαπωνία ήταν η μεγαλύτερη παραγωγός χώρα πλακετών, με παραγωγή του 29% παγκοσμίως, ακολουθούμενη από την Κίνα με 17%, την Αμερική με 15% και την Ευρώπη με 10%. Από το 2006 η Κίνα έχει καταστεί η πρώτη χώρα σε παραγωγή πλακετών, η αξία των οποίων εκτιμήθηκε σε 10,6 εκατομμύρια δολάρια [4].



Πίνακας 5.1 Αντιπροσωπευτικές συστάσεις πλακετών [2]

Materials	% <sup>a</sup>	% <sup>b</sup>	% <sup>c</sup>	% <sup>d</sup>	% <sup>e</sup>	% <sup>f</sup>	% <sup>g</sup>
<b>Metals (max. 40%)</b>							
Cu	20	26.8	10	15.6	22	17.85	23.47
Al	2	4.7	7	–	–	4.78	1.33
Pb	2	–	1.2	1.35	1.55	4.19	0.99
Zn	1	1.5	1.6	0.16	–	2.17	1.51
Ni	2	0.47	0.85	0.28	0.32	1.63	2.35
Fe	8	5.3	–	1.4	3.6	2.0	1.22
Sn	4	1.0	–	3.24	2.6	5.28	1.54
Sb	0.4	0.06	–	–	–	–	–
Au/ppm	1000	80	280	420	350	350	570
Pt/ppm	–	–	–	–	–	4.6	30
Ag/ppm	2000	3300	110	1240	–	1300	3301
Pd/ppm	50	–	–	10	–	250	294
<b>Ceramic (max. 30%)</b>							
SiO <sub>2</sub>	15	15	–	41.86	30	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	–	–	6.97	–	–	–
Alkaline and alkaline earth oxides	6	–	–	CaO: 9.95; MgO: 0.48	–	–	–
Titanates, mica, etc.	3	–	–	–	–	–	–
<b>Plastics (max. 30%)</b>							
Polyethylene	9.9	–	–	–	16	–	–
Polypropylene	4.8	–	–	–	–	–	–
Polyesters	4.8	–	–	–	–	–	–
Epoxydes	4.8	–	–	–	–	–	–
Poly(vinylchloride)	2.4	–	–	–	–	–	–
Poly(tetrafluoroethane)	2.4	–	–	–	–	–	–
Nylon	0.9	–	–	–	–	–	–

#### 5.4 Ενδεικτική βιβλιογραφία ερευνητικών μεθόδων κατεργασίας πλακετών για την ανάκτηση μετάλλων

Λόγω του υψηλού ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν ως απόβλητο, υπάρχουν αρκετές ερευνητικές μελέτες σχετικά με την αξιοποίησή τους για την ανάκτηση μετάλλων, ειδικά την τελευταία δεκαετία. Όλες βασίζονται στις κλασικές μεθόδους που προαναφέρθηκαν προηγουμένως εκτενώς, με τις διαφοροποιήσεις, συνδυασμούς και πρωτοτυπίες που προσπάθησε να εισάγει η κάθε ερευνητική ομάδα. Σε όλες τις περιπτώσεις ακολουθείται κάποιο στάδιο προκατεργασίας που συνίσταται στη

θραύση και τον τεμαχισμό των πλακετών, ώστε να προκύψουν σχετικά μικρά τεμάχια για την περαιτέρω κατεργασία. Καμία όμως δεν περιλαμβάνει καύση για την παραγωγή σκόνης από τις πλακέτες.

Η πλειοψηφία τους αναφέρεται σε υδρομεταλλουργικές μεθόδους κατεργασίας, είτε εξ ολοκλήρου, είτε σε συνδυασμό με κάποια άλλη τεχνική σε επόμενο στάδιο. Στην ολότητά τους στοχεύουν στην ανάκτηση χαλκού και πολύτιμων μετάλλων. Επιπλέον, είναι μελέτες που ακολουθούν μια «κάθετη» προσέγγιση, στην προσπάθεια να προτείνουν μια ολοκληρωμένη διεργασία που να καταλήγει σε ανάκτηση μετάλλου. Αναπόφευκτα επομένως δε δίνεται μεγάλη βαρύτητα στη διερεύνηση των συνθηκών κατεργασίας και της επίδρασής τους στην εξαγωγή των μετάλλων.

Οι Birloaga et al. [5] πρότειναν μια διεργασία που περιλαμβάνει δύο στάδια εκχύλισης, αρχικά με  $H_2SO_4$  και  $H_2O_2$  και στη συνέχεια με  $HNO_3$  και  $HCl$  για την ανάκτηση του χαλκού, ελέγχοντας τη θερμοκρασία της διεργασίας, την ανάδευση και το μέγεθος των σωματιδίων. Κατά τους Ping et al. [6], ο χαλκός μπορεί να ανακτηθεί ηλεκτρολυτικά από  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Η διεργασία τους περιλαμβάνει αρχικά εκχύλιση χωρίς θέρμανση με  $H_2SO_4$ , προσθήκη  $NaCl$  για συμπλοκοποίηση και διοχέτευση αέρα ως οξειδωτικού μέσου. Ως  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  επεδίωξαν να παραλάβουν το χαλκό και οι Hanafi et al. [7], εφαρμόζοντας μια διεργασία πολλαπλών εκχυλίσεων. Αρχικά κατεργάστηκαν τις πλακέτες με μίγμα  $HNO_3$  και  $HCl$  υπό θέρμανση και ακολούθησαν νέες εκχυλίσεις με συνδυασμούς μιγμάτων οξέων  $H_2SO_4$  και  $HCl$  για μεγάλα χρονικά διαστήματα και εφαρμογή θέρμανσης.

Μια σχετικά πιο απλή διεργασία εξέτασαν οι Chaurasia et al. [8]. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν λουτρά οξέων,  $HNO_3$  και  $HCl$ , όπου ανέκτησαν το χαλκό και τον κασσίτερο, από τεμάχια πλακετών διαστάσεων  $3 \times 3$  cm. Ο κασσίτερος ανακτήθηκε από ίζημα μετά την επίδραση των οξέων και καύση στους  $600^\circ C$ , ενώ ο χαλκός με προσθήκη σταγόνων  $H_2SO_4$  και στερεοποίηση με  $CaCO_3$ . Τέλος, μια αρκετά ολοκληρωμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε από τους Jadhav et al. [9]. Ξεκινώντας από κομμάτια πλακετών διαστάσεων  $4 \times 4$  cm, διερεύνησαν την εκχύλιση με διάφορα οξέα ακόμα και πέρα των τριών κυριότερων ( $HNO_3$ ,  $HCl$  και  $H_2SO_4$ ). Συγκεκριμένα, εξέτασαν τη δυνατότητα εκχύλισης με οξικό και κιτρικό οξύ, τα οποία όμως οδήγησαν σε πολύ μικρές ανακτήσεις μετάλλων. Διερεύνησαν όμως την επίδραση της συγκέντρωσης των οξέων, της ανάδευσης και του μεγέθους των σωματιδίων στην ανάκτηση των μετάλλων. Κατέληξαν όμως σε μεγάλους χρόνους κατεργασίας.

Άλλη μία κατεύθυνση που έχει χρησιμοποιηθεί ερευνητικά για την ανάκτηση μετάλλων από πλακέτες είναι η εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης. Οι Yang et al. [10] πραγματοποίησαν αρχικά

εκχύλιση με διαλύματα αμμωνίας και θειικού αμμωνίου στους 35°C για 2 ώρες. Εν συνεχεία, ακολούθησε εξαγωγή του χαλκού με το εκχυλιστικό μέσο LIX84 σε ιδιαίτερα λεπτή κοκκομετρία. Αντίστοιχα, οι Oishi et al. [11] προχώρησαν σε εκχύλιση με διαλύματα που περιείχαν αμμωνία, αμμωνιακά, ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  κτλ. Στο προκύπτον διάλυμα με pH=10, πραγματοποιήθηκε εξαγωγή των προσμίξεων με το εκχυλιστικό μέσο LIX 26 και τελική παραλαβή του χαλκού ηλεκτρολυτικά.

Αρκετές μελέτες στοχεύουν και στην ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από πλακέτες. Οι Delfini et al. [12] επεξεργάζονται τις πλακέτες με βασιλικό νερό, το οποίο θεωρούν και καταλληλότερο διαλύτη, για την ανάκτηση χρυσού. Καταλήγουν δε στο ότι οι πλακέτες ηλεκτρονικών υπολογιστών περιέχουν το 96% του χρυσού που βρίσκεται σε πλακέτες από ΑΗΗΕ. Επίσης αναφέρουν ότι οι πλακέτες αποτελούσαν το 5% κ.β. του συνολικού ρεύματος ΑΗΗΕ το οποίο κατεργάσθηκαν. Από εκεί και έπειτα, οι περισσότερες μελέτες αναφέρουν κατεργασία των πλακετών με διαλύματα θειουρίας [5,13], κυανιούχων [3,13] και θειοθειικών [13] ιόντων για την ανάκτηση χρυσού. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις περιπτώσεις αυτές έχουν ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Τέλος, οι Park et al. [14] χρησιμοποίησαν αρχικά βασιλικό νερό για εκχύλιση του περιεχομένου των πλακετών και ακολούθως εφάρμοσαν εκχύλιση υγρής-υγρής φάσης με τολουένιο για την ανάκτηση του χρυσού.

Αρκετές ερευνητικές μελέτες αντιμετωπίζουν την ανάκτηση μετάλλων από πλακέτες με πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Συνήθως εφαρμόζονται σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 300°C και 900°C και οδηγούν σε συμπεράσματα για τις θερμοκρασίες που λαμβάνουν χώρα στις θερμοκρασίες αυτές.

Οι Li et al. [1] εξέτασαν την πυρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες (100°C με 400°C) και χρησιμοποίησαν θερμοζυγό. Από τη μελέτη αυτή κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μέχρι τους 297°C σημειώνεται απώλεια υγρασίας και διοξειδίου του άνθρακα, ενώ δεν κατέγραψαν διαφορές μεταξύ της κατεργασίας με οξυγόνο ή άζωτο. Στο εύρος 297°C με 400°C αναφέρουν ότι απομακρύνονται τα επιβραδυντικά φλόγας και οι βρωμιούχοι πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες. Τέλος, αναφέρουν ότι σε θερμοκρασίες άνω των 400°C απομακρύνεται όλο το οργανικό περιεχόμενο των πλακετών. Με θερμοζυγό εξέτασαν τις πλακέτες και οι Guo et al. [15]. Η κατεργασία τους έγινε μέχρι τους 900°C και ανέφεραν ότι η πυρόλυση είναι ατελής μέχρι τους 500°C.

Οι Sohaili et al. [16] εξέτασαν θερμοκρασίες από 300°C μέχρι 700°C. Στα συμπεράσματά τους αναφέρουν ότι παρατηρήθηκε απότομη απώλεια βάρους στην περιοχή μεταξύ 300°C και 380°C, ενώ δεν παρατήρησαν σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας για τιμές άνω των 500°C. Στους 500°C με

700°C οι Diaz et al. [17] διαπίστωσαν μείωση στο περιεχόμενο σε άνθρακα αλλά και μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό λόγω συμπύκνωσης, δουλεύοντας σε σωληνοειδή φούρνο. Στους 700°C σε σωληνοειδή φούρνο εστίασαν την έρευνά τους και οι Quan et al. [18], οι οποίοι κατέγραψαν προϊόντα αποτελούμενα κατά 17,8% κ.β. από υγρά, 5,4% αέρια και 76,8% στερεά. Αναφέρουν ότι το προϊόν της πυρόλυσης διατηρεί το αρχικό του σχήμα και ότι αποτελείται κατά 66,77% από ίνες γυαλιού, 5,56% άνθρακα και 27,67% μέταλλα.

Τέλος, σε μία αρκετά περιεκτική έρευνα οι Jie et al. [19] εξέτασαν εύρος θερμοκρασιών από 300°C έως 700°C σε σωληνοειδή φούρνο. Και σε αυτή τη μελέτη αναφέρεται ότι η πυρόλυση στους 300°C-400°C είναι ημιτελής, καθώς και ότι η επίδραση της θερμοκρασίας ελαττώνεται πάνω από τους 500°C.

## **5.5 Πρώτη ύλη πειραματικής διαδικασίας**

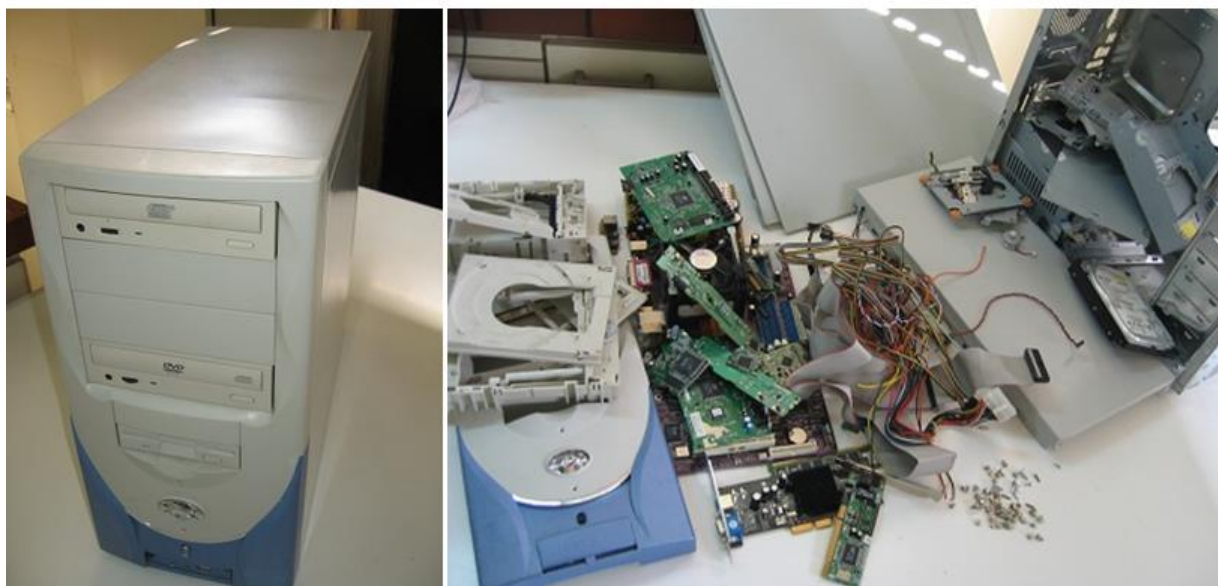
Η πρώτη ύλη για την πειραματική διαδικασία της διατριβής ήταν πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων – Printed circuit boards (PCB) -που προέρχονταν από ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Όπως προαναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος της διατριβής τα ΑΗΗΕ συνολικά, και ιδιαίτερα οι συσκευές πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών, αποτελούν μια πολύ «ελκυστική» πηγή για την ανάκτηση μετάλλων. Αυτό οφείλεται στο περιεχόμενό τους σε διάφορα μέταλλα ενδιαφέροντος, αρκετά εκ των οποίων περιέχονται στα απόβλητα αυτά σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις απ' ό,τι στα αντίστοιχα φυσικά ορυκτά και μεταλλεύματα. Οι πλακέτες, μεταξύ των υπολοίπων εξαρτημάτων των ηλεκτρονικών υπολογιστών παρουσιάζουν την ιδιαιτερότητα ότι περιέχουν αρκετά μέταλλα οικονομικού ενδιαφέροντος (ακόμα και πολύτιμα σε μικρότερα ποσοστά), γεγονός που τις καθιστά ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον «ρεύμα» αποβλήτου.

## **5.6 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά πλακετών**

Ως δείγματα χρησιμοποιήθηκαν υπολογιστές «τέλους κύκλου ζωής» (end-of-life), από τους οποίους απομονώθηκαν και αφαιρέθηκαν οι πλακέτες. Δεδομένης της εξέλιξης της τεχνολογίας και των αλλαγών που επιφέρει σε τέτοιου είδους συσκευές, έγινε μια προσπάθεια συλλογής υπολογιστών διαφορετικών τεχνολογικά γενεών, όσο αυτό ήταν δυνατό, ώστε να αποτελούν αντιπροσωπευτικό δείγμα της προς εξέταση πρώτης ύλης. Πέρα όμως από την αντιπροσωπευτικότητα ως προς την κατασκευή και τη σύσταση, σε αυτή την απόφαση οδήγησε και το γεγονός ότι στους υπολογιστές έχει ιδιαίτερη σημασία η έννοια των λεγόμενων «ιστορικών αποβλήτων». Πρόκειται δηλαδή για συσκευές

τις οποίες οι χρήστες πολλές φορές δεν απορρίπτουν, ακόμα και αν πρακτικά έχουν ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το να συσσωρεύονται μεγάλες ποσότητες τους, οι οποίες όμως κάποια στιγμή τελικά θα καταλήξουν ως απόβλητα.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μηχανική αποσυναρμολόγηση των μονάδων ηλεκτρονικών υπολογιστών (towers) με κοινά εργαλεία, όπως κατσαβίδια, κόφτες κτλ και διαχωρισμός των βασικών υλικών που τις αποτελούν. Πρόκειται για μια διαδικασία η οποία δεν απαιτεί ιδιαίτερο εξοπλισμό και διαρκεί λιγότερο από δέκα λεπτά για μια μονάδα [20]. Με τον τρόπο αυτό μπορούν εύκολα να διαχωριστούν: τα μεταλλικά μέρη («σκελετός»/κουτί), τα πλαστικά, τα καλώδια και οι επαφές, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.3.



**Εικόνα 5.3 Μονάδα Ηλεκτρονικού Υπολογιστή πριν και μετά τη μηχανική αποσυναρμολόγηση**

Σε ένα πρώτο στάδιο κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθεί διερεύνηση της κατά βάρος σύστασης στα διάφορα υλικά που αποτελούν μια μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή. Σε αυτή την κατεύθυνση επιλέχθηκαν ως αντιπροσωπευτικά δείγματα 20 μονάδες διαφόρων τύπων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2 (μέση % κ.β. σύσταση και εύρος).

**Πίνακας 5.2 Μέση % κ.β. σύσταση υλικών μονάδας Η/Υ και εύρος τιμών τους**

Είδος υλικού	Μέση σύσταση (% κ.β.)	Εύρος τιμών
Σιδηρούχα μέταλλα	69,26	61,80-75,20
Πλαστικά	8,46	7,08-11,15
Καλώδια	4,41	3,44-4,85
Πλακέτες	17,80	15,55-20,64
Επαφές πλακετών	0,07	0,04-0,09

Η συγκεκριμένη κατά βάρος ανάλυση παρουσιάζει διαφοροποιήσεις σε σύγκριση με βιβλιογραφικές [21], γεγονός που μπορεί με ασφάλεια να αποδοθεί στην πρόοδο της τεχνολογίας και την εξέλιξη των μεθόδων κατασκευής. Ενδεικτικά παρουσιάζεται μια τυπική βιβλιογραφική σύσταση [22] στον ακόλουθο Πίνακα.

**Πίνακας 5.3 Τυπική % κ.β. σύσταση μονάδας Η/Υ**

Είδος υλικού	Σύσταση (% κ.β.)
Μεταλλικά μέρη	77,00
Πλαστικά	5,30
Καλώδια	3,30
Πλακέτες	13,00

Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από στάδια προκατεργασίας που αποσκοπούσαν στη μετατροπή της πρώτης ύλης σε μορφή σκόνης, η οποία θα ήταν κατάλληλη για περαιτέρω αξιοποίηση [23]. Σε ένα πρώτο στάδιο οι πλακέτες τεμαχίστηκαν μηχανικά με κόφτες σε τεμάχια μεγέθους της τάξης των 2Χ2 cm. Ακολούθησε θερμική κατεργασία των τεμαχίων σε ηλεκτρικό κλίβανο (ThermoWatt) στους 550°C για χρονικό διάστημα 1 ώρας σε περιβάλλον αζώτου, ώστε να απομακρυνθούν τα μη μεταλλικά μέρη. Κατά τη διάρκεια της καύσης τα δείγματα παρουσίασαν απώλεια πύρωσης της τάξης του 22% και διατήρησαν την αρχική τους μορφολογία.



**Εικόνα 5.4 Εργαστηριακός ηλεκτρικός κλίβανος για θερμική κατεργασία πλακετών**

Τα προϊόντα της καύσης λειοτριβήθηκαν σε εργαστηριακό τριβέα (FRITSCH Pulverisette 2) για 5 λεπτά, γεγονός που οδήγησε στην παραλαβή σκόνης μεγέθους κόκκων μικρότερων των 90 μm.



**Εικόνα 5.5 Εργαστηριακός τριβέας για τη λειοτρίβηση προϊόντων θερμικής κατεργασίας πλακετών**

Στη σκόνη που προέκυψε από τη λειοτρίβηση των θερμικά κατεργασμένων πλακετών πραγματοποιήθηκε ανάλυση (Malvern Mastersizer). Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.4 προκύπτει ότι πράγματι το 50% των κόκκων έχει μέγεθος έως 11,42 μm, ενώ το 90% έχει μέγεθος έως 44,35 μm.

**Πίνακας 5.4 Κοκκομετρική κατανομή λειοτριβημένων προϊόντων θερμικής κατεργασίας πλακετών**

Result: Analysis Table							
ID:		Run No: 3		Measured: 13/9/2016 11:28δì			
File: EPAFES		Rec. No: 3		Analysed: 13/9/2016 11:28δì			
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Source: Analysed					
Sampler: Internal			Analysis: Poly disperse			Measured Beam Obscuration: 20.4 %	
Presentation: 4OHD						Residual: 1.160 %	
Modifications: None							
Conc. = 0.0172 %Vol		Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A.= 1.5909 m <sup>2</sup> /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 18.23 um		D[3, 2] = 3.77 um			
D(v, 0.1) = 1.32 um		D(v, 0.5) = 11.42 um		D(v, 0.9) = 44.35 um			
Span = 3.769E+00		Uniformity = 1.136E+00					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	13.37	12.21	53.16	76.32	94.92
0.36	0.36	2.28	14.89	14.22	60.58	88.91	96.89
0.42	1.05	2.65	16.49	16.57	67.89	103.58	98.55
0.49	2.01	3.09	18.16	19.31	74.55	120.67	99.61
0.58	3.17	3.60	19.93	22.49	80.08	140.58	100.00
0.67	4.44	4.19	21.86	26.20	84.22	163.77	100.00
0.78	5.75	4.88	24.09	30.53	86.97	190.80	100.00
0.91	7.03	5.69	26.82	35.56	88.63	222.28	100.00
1.06	8.26	6.63	30.24	41.43	89.63	258.95	100.00
1.24	9.47	7.72	34.56	48.27	90.47	301.68	100.00
1.44	10.69	9.00	39.86	56.23	91.55		
1.68	11.98	10.48	46.13	65.51	93.05		

Συγκεντρωτικά τα στάδια της προκατεργασίας που ακολουθήθηκε για την παραλαβή της πρώτης ύλης παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.6.





**Εικόνα 5.6** Στάδια προκατεργασίας πλακετών για παραγωγή σκόνης

Η συγκεκριμένη σκόνη αποτέλεσε την πρώτη ύλη με βάση την οποία πραγματοποιήθηκαν οι περαιτέρω κατεργασίες με τις μεθόδους που επιλέχθηκαν. Για το σκοπό αυτό ακολούθησε πλήθος αναλύσεων για τον πλήρη χαρακτηρισμό της ως υλικό.

Η Φασματομετρία Φθορισμού ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence XRF) χρησιμοποιήθηκε για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης της σκόνης. Τα αποτελέσματα του XRF (THERMO A.R.L. ADVANT'XP) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5.

**Πίνακας 5.5** Χημική σύσταση (% κ.β.) σκόνης πλακετών με XRF

Στοιχείο	Περιεκτικότητα(% κ.β.)	Στοιχείο	Περιεκτικότητα(% κ.β.)
Si	33,50	Fe	0,70
Ca	20,80	Mg	0,60
Cu	21,45	Ti	0,50

<b>Al</b>	7,50	<b>Sb</b>	0,30
<b>Pb</b>	4,10	<b>Ag</b>	930 ppm
<b>Sn</b>	3,10	<b>Zr</b>	160 ppm
<b>Ni</b>	2,05	<b>Cr</b>	130 ppm
<b>Zn</b>	1,84	<b>Mn</b>	120 ppm

Ως ηλεκτρονικό τμήμα συσκευών οι πλακέτες αποτελούνται από σημαντικό αριθμό διαφορετικών εξαρτημάτων, όπως η βάση, οι πυκνωτές, τα τσιπάκια κτλ. Σε μια προσπάθεια λεπτομερούς «χαρτογράφησης» τους από πλευράς σύστασης πραγματοποιήθηκαν παρόμοιες αναλύσεις σε επιλεγμένα τμήματα των πλακετών ξεχωριστά. Τα τμήματα αυτά ήταν η «βάση» της πλακέτας, τα μεταλλικά μέρη, οι επαφές και τα τσιπ ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και η ανάλυσή τους παρουσιάζεται ακολούθως στον Πίνακα 5.6 [24].

**Πίνακας 5.6 Χημική σύσταση (% κ.β.) σκόνης διαφορετικών τμημάτων πλακετών με XRF**

<b>Στοιχείο</b>	<b>% Επαφές</b>	<b>% Μεταλλικά Τμήματα</b>	<b>% Βάση Πλακέτας</b>	<b>% Chip</b>
Ca	41,31	22,03	21,18	25,19
Si	22,10	12,84	13,45	15,50
Cu	22,44	20,53	30,90	12,33
Sn	-	15,87	11,27	16,55
Pb	-	7,49	8,85	7,68
Br	7,67	5,54	7,17	3,52
Ni	1,59	4,08	0,44	0,29
Fe	0,78	2,06	-	4,41
Zn	0,23	2,88	-	5,06
Ti	0,75	0,53	2,21	1,17
I	-	2,96	1,49	2,11
Sr	0,36	0,19	0,27	0,21
Ag	-	0,14	1,75	-
Au	0,35	-	-	-

Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές διαλυτοποίησης της σκόνης των πλακετών με βασιλικό νερό και προσδιορισμό της σύστασής της με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα (VARIAN, AA240FS). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα 5.7.

**Πίνακας 5.7 Χημική σύσταση (% κ.β.) σκόνης διαφορετικών τμημάτων πλακετών με AAS**

Στοιχείο	Περιεκτικότητα(% κ.β.)	
	Ολικό	Επαφές
Cu	24,50	18,40
Ni	1,99	1,63
Zn	1,78	0,25
Pb	2,10	0,01
Fe	2,70	0,08
Al	2,45	3,70
Sn	1,97	35 ppm
Cr	75ppm	30ppm

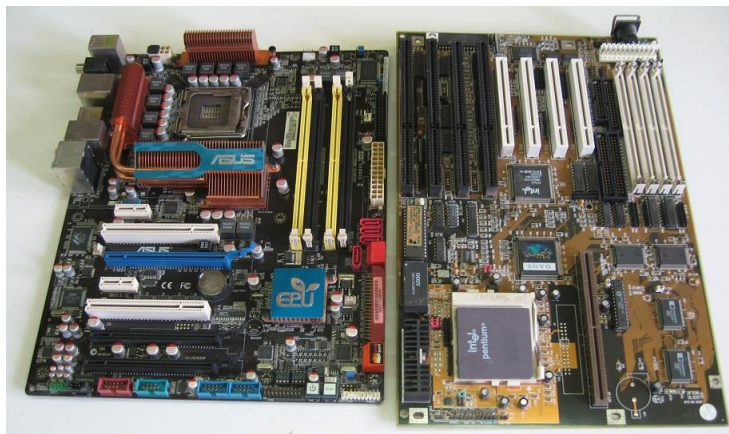
Η διακύμανση που παρατηρείται στη σύσταση δεν θα πρέπει να θεωρηθεί ως μη αναμενόμενη. Όπως προαναφέρθηκε οι πλακέτες αποτελούν ένα υλικό στο οποίο λόγω των σύγχρονων αναγκών σε ηλεκτρονικές συσκευές υπάρχει συνεχής εξέλιξη στις τεχνικές κατασκευής, καθώς και στα υλικά που χρησιμοποιούνται. Αυτό έχει ως φυσικό επακόλουθο τα ρεύματα τέτοιου είδους αποβλήτων να αποτελούνται από τεμάχια τα οποία μπορούν να διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους, όσον αφορά τον τρόπο κατασκευής τους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι Montero et al. [25] σημειώνουν ως τυπικό εύρος σύστασης των πλακετών το ακόλουθο του Πίνακα 5.8. Οι Oishi et al. [26], καθώς και οι Li et al. [27] αναφέρουν περιεκτικότητα σε χαλκό της τάξης του 26% κ.β.

**Πίνακας 5.8 Τυπική χημική σύσταση (% κ.β.) πλακετών**

Στοιχείο	Εύρος Περιεκτικότητας (%)
Cu	10,00-26,80
Pb	0,99-4,19
Zn	0,16-2,17
Au	80-1000 ppm

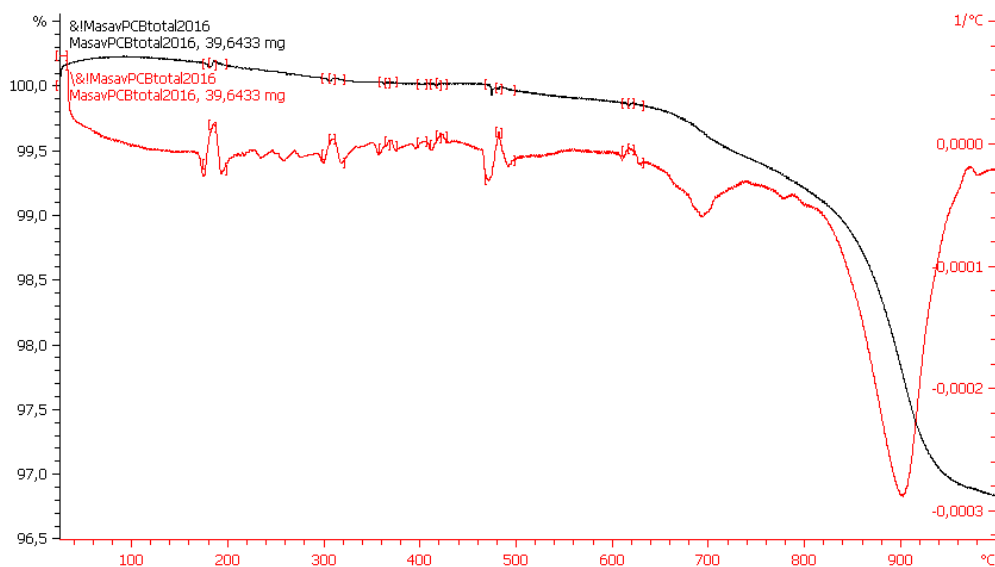
Η διαφοροποίηση στη σύσταση των πλακετών σε μέταλλα μπορεί να γίνει ακόμα και με οπτική σύγκριση μεταξύ πλακετών που προέρχονται από υπολογιστές παλαιότερης και νεότερης τεχνολογίας. Στην ακόλουθη Εικόνα 5.7 παρατίθενται δύο τέτοιες περιπτώσεις μητρικών πλακετών που προέρχονται

από διαφορετικές «τεχνολογικές γενεές» και στις οποίες είναι εμφανής η διαφορά στην κατασκευή και το περιεχόμενο σε μέταλλα και ιδίως σε χαλκό.



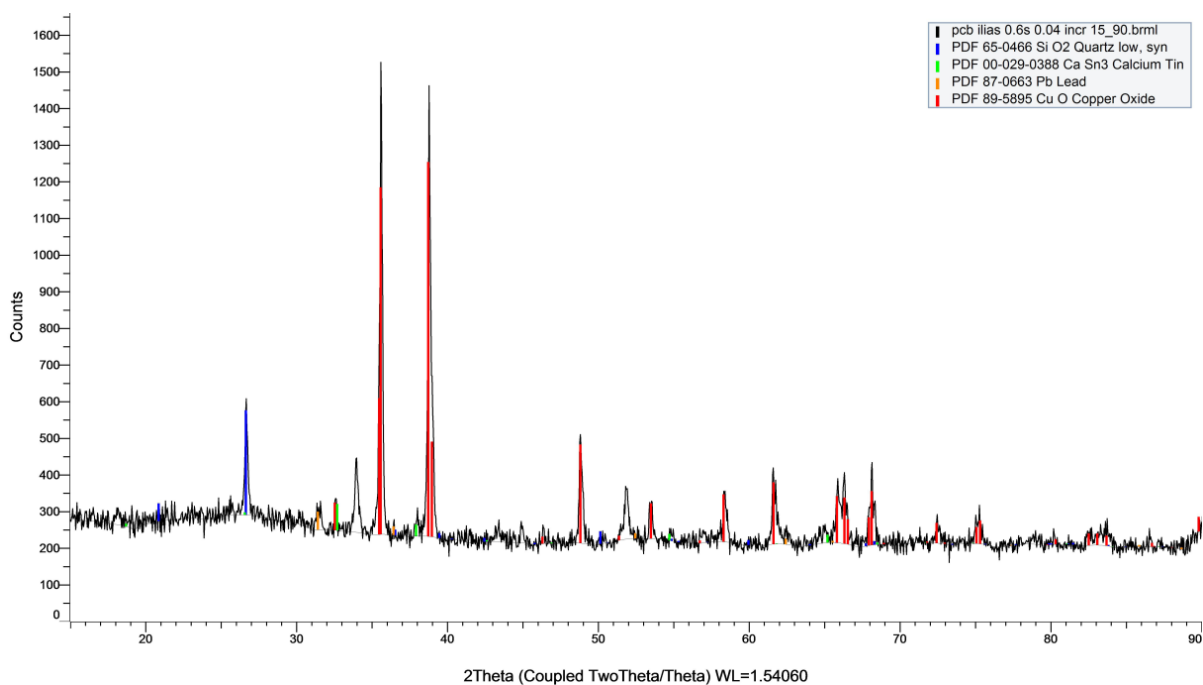
**Εικόνα 5.7 Συγκριτική παρουσίαση μητρικών πλακετών Η/Υ διαφορετικών τεχνολογικά γενεών**

Προκειμένου να ελεγχθεί η θερμική κατεργασία της σκόνης και οι πιθανές μεταβολές που θα μπορούσε να υποστεί κατά την πυρομεταλλουργική διεργασία που ακολουθήθηκε σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε δοκιμή σε θερμοζυγό (Mettler Toledo TGA/SDTA851) με χρήση χωνευτηρίου πλατίνας σε ατμόσφαιρα αζώτου, από τους 25°C έως τους 1000°C και ρυθμό ανάπτυξης θερμοκρασίας 10 °C/min. Το διάγραμμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1 και από το οποίο συνάγεται ότι κατά την πυρόλυση του οργανικού μέρους της ύλης δημιουργείται  $\text{CaCO}_3$  σε ένα ποσοστό 3% το οποίο και διασπάται στους 800-900 °C. Η απώλεια μάζας στους 700-750 °C αναφέρεται στην πιθανή ύπαρξη και  $\text{MgCO}_3$ .



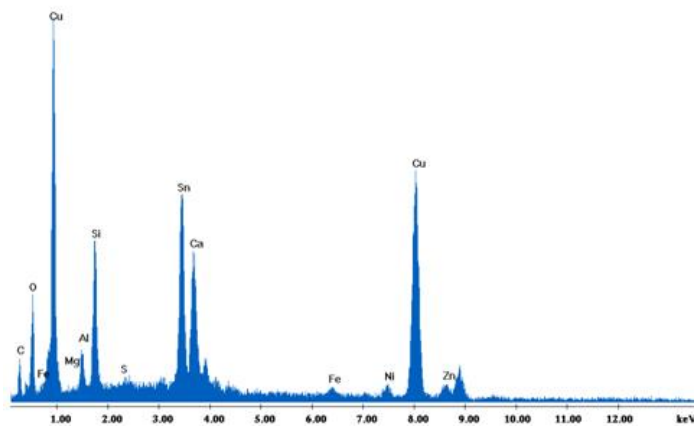
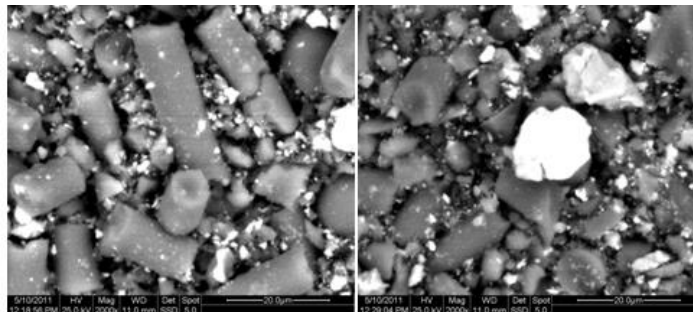
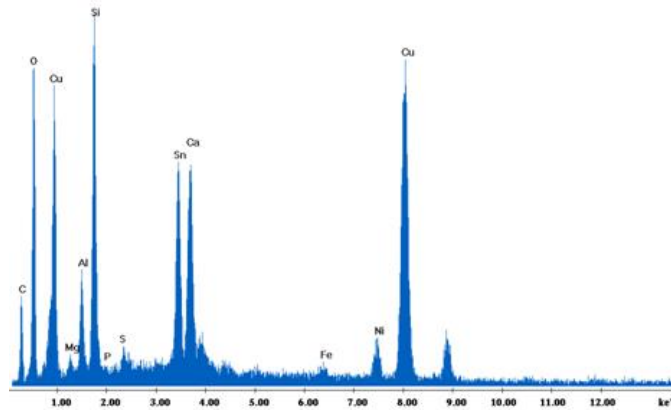
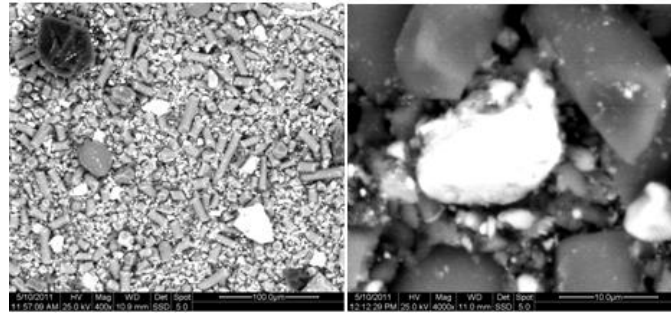
**Σχήμα 5.1 Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης σκόνης πλακετών**

Απαραίτητος κρίθηκε και ο έλεγχος της ορυκτολογικής σύστασης με τη μέθοδο της Περίθλασης ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction XRD) (Siemens D5000 Diffractometer, CuK $\alpha$  radiation, Ni Filter) η οποία και κατέδειξε την παρουσία κυρίως CuO και SiO $_2$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2 γεγονός που δικαιολογεί και τα ποσοστά συγκέντρωσης των καθαρών μετάλλων στο στάδιο της διαλυτοποίησης κατά την υδρομεταλλουργική διεργασία.



**Σχήμα 5.2 Ακτινοδιάγραμμα σκόνης πλακετών**

Σημαντικές πληροφορίες δίνει και η παρατήρηση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM (FEI Quanta 200, 30 keV with EDXS detector). Χαρακτηριστικό είναι το σχήμα των κόκκων οι οποίοι παρατηρούνται τόσο σφαιρικοί όσο και ραβδόμορφοι, γεγονός που αναφέρεται στη διαφορετική δομή των μετάλλων και των δυνάμεων που αναπτύσσονται κατά την άλεση του υλικού. Από τη στοιχειακή ανάλυση επιβεβαιώνεται και η ύπαρξη μικρής ποσότητας οργανικού φορτίου (ύπαρξη C), η οποία κατά την καύση του μπορεί να οδηγεί στη δημιουργία CaCO $_3$  που ανιχνεύθηκε και στη θερμική ανάλυση.



Εικόνα 5.8 Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) σκόνης πλακετών

## 5.7 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Οι πλακέτες Η/Υ αποτελούν ένα ιδιαίτερα «ελκυστικό» απόβλητο για την ανάκτηση μετάλλων, κάτι που αποδίδεται στη σύστασή τους. Πράγματι περιέχουν αρκετά μέταλλα οικονομικού ενδιαφέροντος, με το χαλκό να εμφανίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό (20-22% κ.β.), ακολουθούμενος από το αργίλιο, το μόλυβδο, τον κασσίτερο, το νικέλιο και τον ψευδάργυρο. Στις επαφές των πλακετών ανιχνεύεται και ο χρυσός σε μικρότερα ποσοστά. Σημειώνεται ότι λόγω της ταχύτατης τεχνολογικής εξέλιξης οι πλακέτες παρουσιάζουν διακυμάνσεις στη σύστασή τους.

Για την περαιτέρω κατεργασία τους με στόχο την ανάκτηση μετάλλων απαιτείται αρχικά η μηχανική αφαίρεσή τους από τους Η/Υ και ο τεμαχισμός τους. Ως προς αυτή την κατεύθυνση προτάθηκε μέθοδος προκατεργασίας που περιλαμβάνει την πυρόλυση και λειοτρίβηση των πλακετών. Η διεργασία αυτή κρίνεται ως απαραίτητη, δεδομένου του ότι οδηγεί σε μια σκόνη μικρής κοκκομετρίας, από την οποία έχουν αφαιρεθεί τα μη μεταλλικά μέρη. Η σκόνη αυτή είναι κατάλληλη για περαιτέρω κατεργασία με οποιαδήποτε από τις κλασσικές μεθόδους, χωρίς να απαιτούνται άλλα ενδιάμεσα στάδια.

## **Βιβλιογραφία Κεφαλαίου**

1. J. Li, H. Duan, K. Yu, L. Liu, S. Wang, Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere, *Resources, Conservation and Recycling*, 54, 810-815, 2010.
2. J. Li, X. Zeng, Recycling printed circuit boards, *WEEE handbook – chapter 13*, Woodhead Publishing Ltd, 287-311, 2012.
3. B. Ghosh, M.K. Ghosh, P. Parhi, P.S. Mukherjee, B. K. Mishra, Waste printed circuit boards recycling: an extensive assessment of current status, *Journal of Cleaner Production*, 94, 5-19, 2015.
4. LaDou J., Printed circuit board industry, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 209, 211-219, 2006.
5. I. Birloaga, I. De Michelis, F. Ferella, M. Buzatu, F. Veglio, Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery, *Waste Management*, 33, 935-941, 2013.
6. Z. Ping, F. ZeYun, L. Jie, L. Qiang, Q. Guang Ren, Z. Ming, Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 746-750, 2009.
7. J. Hanafi, E. Jobiliong, A. Christiani, D. C. Soenarta, J. Kurniawan, J. Irawan, Material Recovery and Characterization of PCB from Electronic Waste, *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 57, 331-338, 2012.
8. A. Chaurasia, K. K. Singh, T. R. Mankhand, Extraction of tin and copper by acid leaching of PCBs, *International Journal of Metallurgical Engineering*, 2, 2, 243-248, 2013.
9. Jadhav U., Hocheng H., Hydrometallurgical recovery of metals from large printed circuit board pieces, *Sci. Rep.*5, 14574, 2015.
10. J. Yang, Y. Wu, J. Li, Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards, *Hydrometallurgy*, 121-124, 1-6, 2012.
11. T. Oishi, T. Koyama, S. Alam, M. Tanaka, J. Lee, Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions, *Hydrometallurgy*, 89, 82-88, 2007.
12. M. Delfini, M. Ferrini, A. Manni, P. Massacci, L. Piga, A. Scoppettuolo, Optimization of precious metal recovery from waste electrical and electronic equipment boards, *Journal of Environmental Protection*, 2, 675-682, 2011.
13. A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E. Yazici, H. Deveci, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Minerals Engineering*, 25, 28-37, 2012.
14. Y. Park, D. Fray, Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1152-1158, 2009.
15. Q. Guo, X. Yue, M. Wang, Y. Liu, Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed, *Powder Technology*, 198, 422-428, 2010.
16. J. Sohaili, S. K. Muniyandi, S. S. Mohamad, A review of printed circuit board recycling technology, *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS)*, 3, 1, 12-18, 2012.



17. Diaz F., Florez S., Friedrich B., High recovery recycling route of WEEE: the potential of pyrolysis, Proceedings of EMC 2015. Διαθέσιμο: [http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/emc2015\\_fdiaez\\_id\\_5076.pdf](http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/emc2015_fdiaez_id_5076.pdf), Ανάκτηση 2016.
18. C. Quan, A. Li, N. Gao, Z. Dan, Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 89, 102–106, 2010.
19. G. Jie, L. Ying-Shun, L. Mai-Xi, Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 83, 185–189, 2008.
20. Shafizan Jaibee, Nik Hisyamudin Bin Muhd Nor, Abd Khalil Abd Rahim, Fariza Mohammad, Sia Chee Kiong, MdFauzi Ahmad, Saifulnizan Jamian, Yokoyama Seiji, Feasibility study of waste printed circuit board recycling through manual dismantling and hydrometallurgical process, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 11, 4, 2332-2335, 2016.
21. William J. Hall, Paul T. Williams, Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, Resources, Conservation and Recycling, 51, 691–709, 2007.
22. Menegaki M.E., Karachaliou T.I. and. Kaliampakos D.C, Critical parameters for the design of an e-waste management system in Greece, Proceedings of the 8th Conference for the Protection And Restoration of the Environment, Chania, Greece, 2006.
23. Moutsatsou A., Georgakopoulos L., Masavetas I., Waste electrical and electronic equipments' behaviour in acid media, Bio-Hydrometallurgy '07, Falmouth, UK, 2007.
24. I. Masavetas, A. Moutsatsou : “WEEE exploitation for the production of metal powder”, SDEWES, Dubrovnik, Croatia, 252, 2009.
25. Ricardo Montero, Alicia Guevara, Ernesto de la Torre, Recovery of Gold, Silver, Copper and Niobium from Printed Circuit Boards Using Leaching Column Technique, Journal of Earth Science and Engineering, 2, 590-595, 2012.
26. T. Oishi, K. Koyama, S. Alam, M. Tanaka, J.-C. Lee, Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions, Hydrometallurgy, 89, 82–88, 2007.
27. Jinhui Li, Huabo Duan, Keli Yu, Lili Liu, Siting Wang, Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere, Resources, Conservation and Recycling, 54,810–815, 2010.

## **6 Υδρομεταλλουργική Κατεργασία**

### **6.1 Εισαγωγή**

Όσον αφορά στην υδρομεταλλουργική επεξεργασία της πρώτης ύλης, πραγματοποιήθηκε μελέτη της κατεργασίας με οξέα για τη μέτρηση της εκλεκτικής διάλυσης των μετάλλων, καθώς και των παραμέτρων που την επηρεάζουν. Στόχος ήταν η παραλαβή ιόντων των μετάλλων που έχουν αφενός μεν οικονομικό ενδιαφέρον αφετέρου ευρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις ώστε να μπορούν να ανακτηθούν. Η περαιτέρω επεξεργασία για την παραλαβή του επιθυμητού προϊόντος αναφέρεται είτε σε ηλεκτρολυτική διεργασία είτε στη χρήση οργανικών εκχυλιστικών μέσων - απογύμνωση διαλύτη - κρυστάλλωση και περαιτέρω αναγωγής.

### **6.2 Σχεδιασμός πειραμάτων διερεύνησης διαλυτοποίησης σκόνης πλακετών με οξέα**

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν λουτρά για την εκχύλιση μετάλλων της σκόνης πλακετών που προέκυψε από τα προαναφερθέντα στάδια προκατεργασίας της πρώτης ύλης. Οι διαλύτες που επιλέχθηκαν ήταν τα οξέα  $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ ,  $\text{HCl}_{\text{aq}}$  και  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{aq}}$  υψηλής καθαρότητας (Sigma-Aldrich  $\geq 65\%$ ,  $\geq 37\%$  και  $95-97\%$  αντίστοιχα), δεδομένου του ότι αποτελούν τα ευρύτερα διαδεδομένα ανόργανα μέσα διαλυτοποίησης. Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν για κάθε οξύ ήταν η συγκέντρωσή του (0,5, 1, 2 και 6M), η θερμοκρασία ( $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  και  $90^\circ\text{C}$ ) και ο χρόνος κατεργασίας (1h - 2h). Το εύρος τιμών για κάθε μεταβλητή επιλέχθηκε με βάση τη σχετική βιβλιογραφία. Σε όλες τις περιπτώσεις, μετά από σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων, επιλέχθηκε ανάδευση 200 rpm, για τη βελτίωση της ικανότητας εκχύλισης. Οι Birloaga et al. [1] εξέτασαν τη διαλυτοποίηση του χαλκού εφαρμόζοντας χαμηλές θερμοκρασίες ( $30^\circ\text{C}$  -  $50^\circ\text{C}$ ), μεγάλο χρόνο κατεργασίας (3 h), με ανάδευση 200 rpm. Αντίστοιχα οι Yang et al. [2] κατεργάστηκαν πλακέτες στους  $35^\circ\text{C}$  για 2 h, με στόχο την ανάκτηση του χαλκού. Τέλος, οι Jadhav και Hocheng [3] διερεύνησαν την ανάκτηση μετάλλων από μεγάλα κομμάτια πλακετών με αραιά οξέα (συγκέντρωσης 1M), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με ανάδευση 150 rpm, καταλήγοντας όμως σε πολύ μεγάλους χρόνους κατεργασίας για την πλήρη ανάκτηση (22 h για το HCl και 96 h για το  $\text{HNO}_3$  και το  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Τα μέταλλα που επιλέχθηκε να εξετασθούν στο συγκεκριμένο κομμάτι ήταν ο χαλκός, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος. Η επιλογή του χαλκού έγινε με κριτήριο το ότι αποτελεί ένα μέταλλο με οικονομικό ενδιαφέρον, του οποίου η συγκέντρωση στις πλακέτες είναι υψηλό. Ακριβώς για αυτό σχεδόν στο σύνολό τους οι βιβλιογραφικές μελέτες κατεργασίας πλακετών στοχεύουν στην ανάκτηση

του χαλκού. Πέραν αυτού, το ενδιαφέρον συνήθως εστιάζεται σε πολύτιμα μέταλλα με αποτέλεσμα να μην μελετώνται άλλα μέταλλα. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε και η μελέτη της διαλυτοποίησης του νικελίου και του ψευδαργύρου που παρά το οικονομικό ενδιαφέρον που παρουσιάζουν δεν έχουν μελετηθεί ιδιαίτερα.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων μετρήθηκαν στα διαλύματα με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, VARIAN AA240FS), καθώς και με ICP-MS (Perkin Elmer – ELAN 6100). Τα ποσοστά ανάκτησής τους υπολογίσθηκαν συγκρίνοντας την εκχυλιζόμενη συγκέντρωση με την αντίστοιχη αρχική που προέκυπτε από πλήρη διαλυτοποίηση των δειγμάτων με βασιλικό ύδωρ. Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι συνθήκες των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, καθώς και τα αντίστοιχα ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων.

**Πίνακας 6.1 Συνθήκες πειραμάτων διαλυτοποίησης σκόνης πλακετών και ποσοστά ανάκτησης μετάλλων**

A/A	Μέσο Διαλυτοποίησης	Συγκέντρωση (M)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	% Ανάκτηση Cu	% Ανάκτηση Ni	% Ανάκτηση Zn
1	HCl	0.5	40	60	45,27	22,51	18,86
2	HCl	1	40	60	69,56	78,24	18,00
3	HCl	2	40	60	70,65	76,88	20,26
4	HCl	6	40	60	67,23	60,02	61,72
5	HCl	0.5	60	60	50,79	2,72	75,97
6	HCl	1	60	60	55,49	51,51	55,50
7	HCl	2	60	60	67,81	49,38	33,85
8	HCl	6	60	60	52,88	68,36	35,02
9	HCl	0.5	90	60	42,47	94,36	5,15
10	HCl	1	90	60	25,54	98,82	74,48
11	HCl	2	90	60	17,20	82,96	12,46
12	HCl	6	90	60	10,99	99,12	8,54
13	HNO <sub>3</sub>	0.5	40	60	99,51	32,26	77,98
14	HNO <sub>3</sub>	1	40	60	99,87	64,59	87,91
15	HNO <sub>3</sub>	2	40	60	99,76	70,56	87,59
16	HNO <sub>3</sub>	6	40	60	99,78	93,63	88,32
17	HNO <sub>3</sub>	0.5	60	60	99,45	31,99	88,14
18	HNO <sub>3</sub>	1	60	60	95,62	93,60	88,01
19	HNO <sub>3</sub>	2	60	60	68,96	92,23	32,45

20	HNO <sub>3</sub>	6	60	60	77,08	73,33	51,39
21	HNO <sub>3</sub>	0.5	90	60	98,37	73,38	88,32
22	HNO <sub>3</sub>	1	90	60	99,04	72,20	88,51
23	HNO <sub>3</sub>	2	90	60	99,31	75,36	87,85
24	HNO <sub>3</sub>	6	90	60	33,21	94,52	88,29
25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	40	60	80,53	27,34	73,34
26	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	40	60	80,98	11,53	74,37
27	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	40	60	77,98	54,00	48,12
28	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	40	60	81,07	94,67	32,46
29	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	60	60	80,33	35,96	73,77
30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	60	60	81,12	33,24	74,08
31	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	60	60	80,8	35,26	37,35
32	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	60	60	52,37	22,36	32,39
33	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	90	60	78,93	80,18	74,70
34	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	90	60	80,80	69,50	74,61
35	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	90	60	97,56	71,46	59,32
36	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	90	60	20,86	5,83	32,29

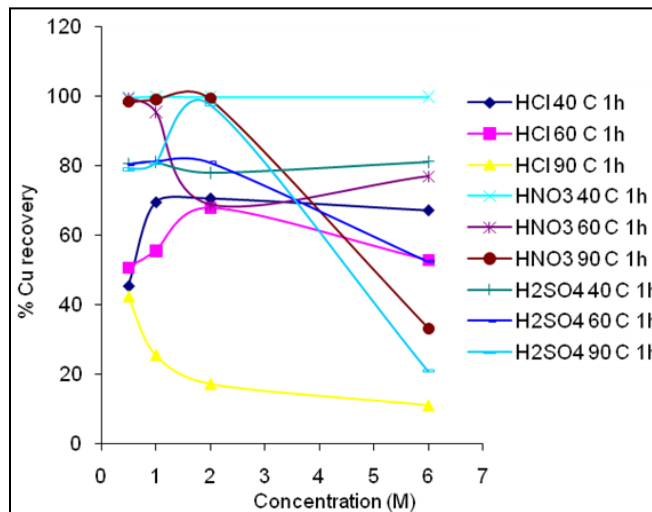
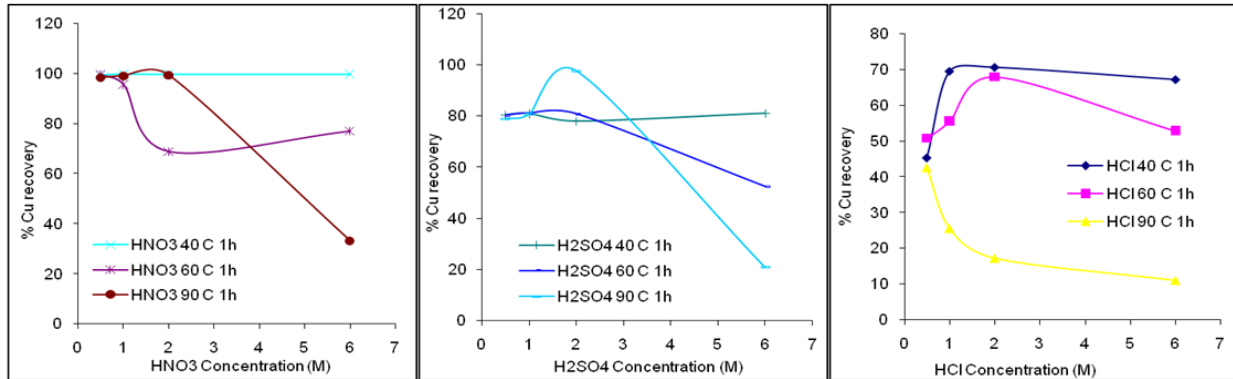
Τα επιτευχθέντα ποσοστά ανάκτησης για το χαλκό, το νικέλιο και τον ψευδάργυρο παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν. Σημειώνεται ότι τα διαγράμματα αυτά αναφέρονται σε χρόνο κατεργασίας 1h.

### 6.2.1 Αποτελέσματα και σχολιασμός

#### 6.2.1.1 Χαλκός

Όπως συμπεραίνεται από τα διαγράμματα, όσον αφορά στο HCl, καθόσον είναι γνωστό ότι σε πολύ αραιά διαλύματα οξέων ο μεταλλικός χαλκός δεν αντιδρά με υδρογονιόντα ή το νερό, παρατηρείται σημαντική ανάκτηση χαλκού από την αρχική σε συγκεντρώσεις >1M. Η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει αρνητικά την απόδοση της ανάκτησης σε συγκεντρώσεις >2M. Αυτό αποδίδεται στη δημιουργία συμπλόκων ενώσεων του Cu οι οποίες και καταβυθίζονται επιφανειακά στους κόκκους του στερεού, εμποδίζοντας την περαιτέρω επίδραση του οξέος κατά την διαλυτοποίηση.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η βέλτιστη συγκέντρωση οξέος είναι 1M και σε θερμοκρασία 40°C. Παρατηρείται όμως μία ταύτιση της % ανάκτησης στη συγκέντρωση 2M σε 40°C και 60°C.



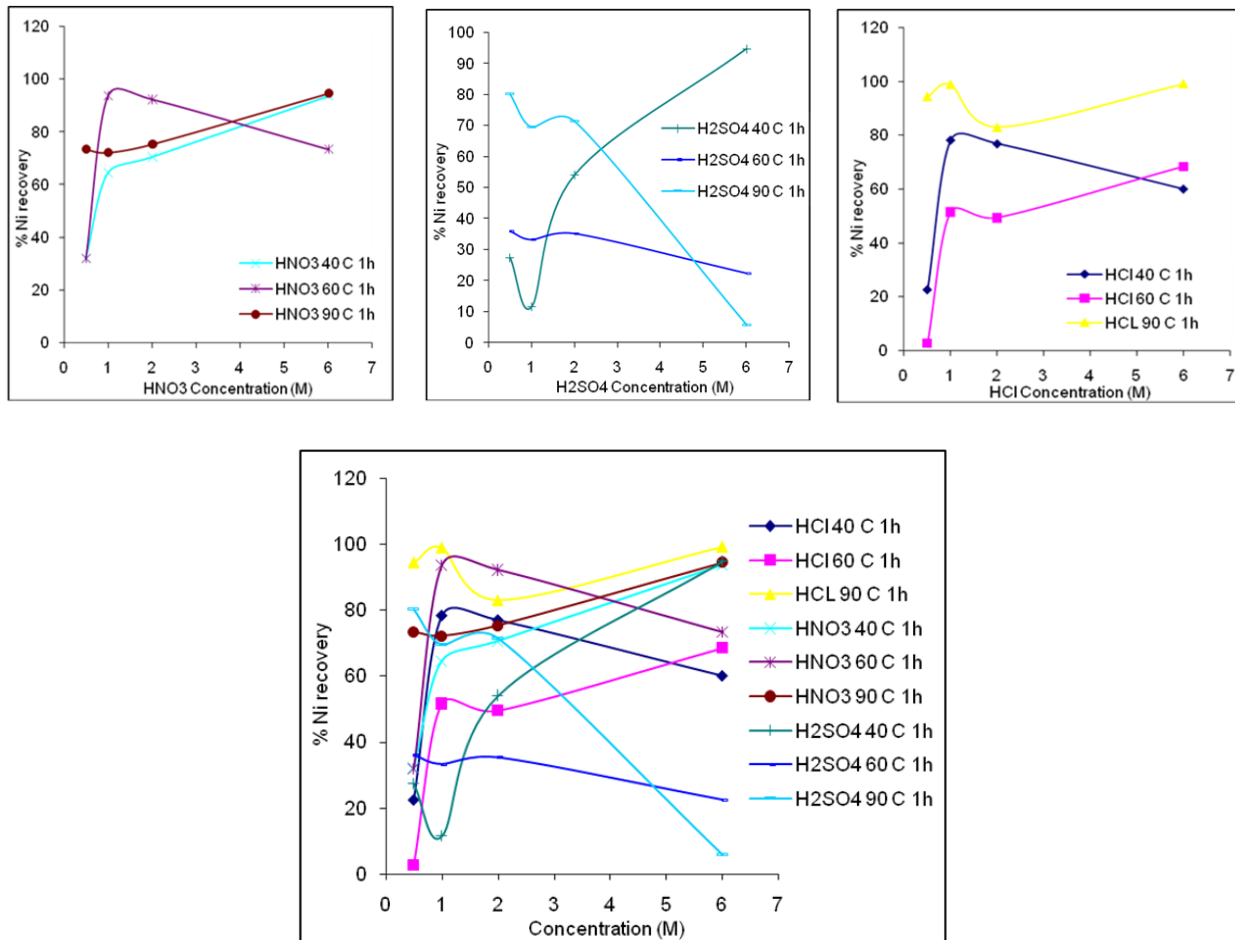
**Σχήμα 6.1 Διαγράμματα ποσοστών ανάκτησης χαλκού από διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών με οξέα**

Για το  $\text{HNO}_3$  γνωρίζοντας τη μεγάλη διαλυτότητα του  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , η θερμοκρασία δείχνει να μην επηρεάζει στις μικρές συγκεντρώσεις μέχρι 2M, ενώ μεταβάλλεται τελείως η συμπεριφορά λόγω δημιουργίας επιφανειακού επιστρώματος οξειδωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις εμποδίζοντας την περαιτέρω επαφή του διαλύματος.

Η εικόνα για το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  μεταβάλλεται, με μεγαλύτερη ανάκτηση στη συγκέντρωση 2M και την υψηλότερη θερμοκρασία καθώς υπάρχει μεγάλη διαφορά διαλυτότητας των θειικών ενώσεων του χαλκού σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες.

#### 6.2.1.2 Νικέλιο

Χαρακτηριστικό του Ni είναι ότι αντιδρά σχετικά αργά με τα υδρογονιόντα και αυτό γίνεται εμφανές ιδιαίτερα σε πολύ αραιά διαλύματα των οξέων. Το Ni σχηματίζει διμερή ή πολυμερή σύμπλοκα αρκετά σταθερά και γενικότερα ένα μείγμα οξέων  $\text{HCl-HNO}_3$  είναι αυτό που οδηγεί στην πλήρη διαλυτοποίηση του.



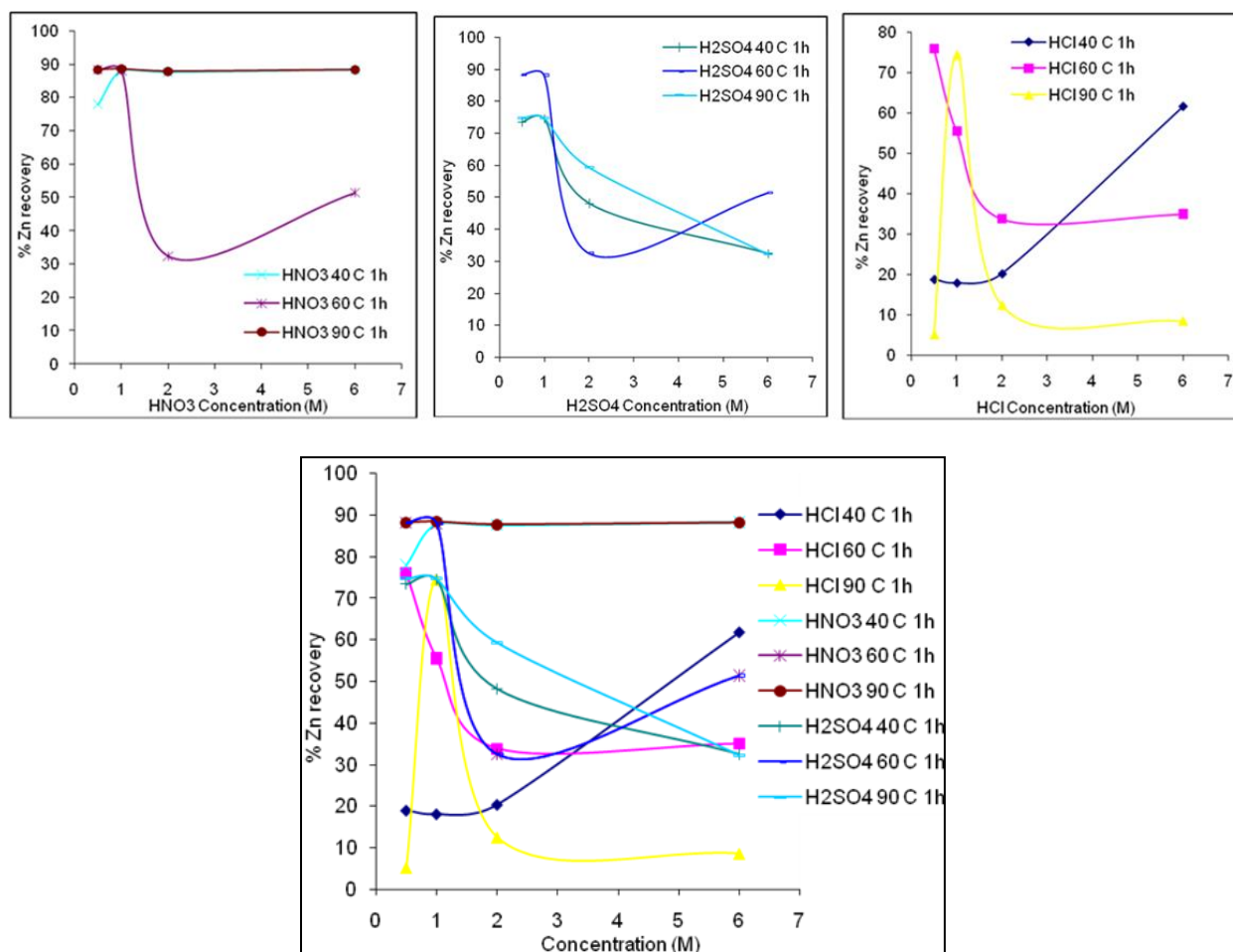
**Σχήμα 6.2 Διαγράμματα ποσοστών ανάκτησης νικελίου από διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών με οξέα**

Για το νικέλιο, το HCl και HNO<sub>3</sub> 1M σε θερμοκρασίες 90°C και 60°C αντίστοιχα είναι οι βέλτιστες συνθήκες, ενώ για το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6M και 40°C.

### 6.2.1.3 Ψευδάργυρος

Η ύπαρξη οξυγόνου, υδρατμών ή CO<sub>2</sub> εύκολα οξειδώνει την επιφάνεια του Zn εμποδίζοντας την προσβολή του από τα οξέα. Απουσία όμως αυτών εύκολα και γρήγορα αντιδρά με υδρογονιόντα ακόμη και σε αραιά διαλύματα ιδιαίτερα σε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Στη χρήση HCl τα αλογονίδια παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό λόγω μεγάλης ενέργειας κρυσταλλικού πλέγματος την οποία δε μπορεί να υπερκαλύψει η ενέργεια ενυδάτωσης και λόγω γενικότερα του ότι τα ιόντα Zn<sup>2+</sup> δρουν ως οξύ κατά Lewis κατά τον σχηματισμό συμπλόκων άρα έχουν σταθερά σύμπλοκα με ανιόντα αλογόνα και επομένως δεν παρατηρείται διαλυτοποίηση >80%. Η συμπεριφορά και στα άλλα δύο οξέα είναι περίπου η ίδια δείχνοντας όμως ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά στην περαιτέρω

διαλυτοποίηση. Γενικότερα τα υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης επετεύχθησαν με συγκέντρωση οξέος 1M, σε θερμοκρασία 60°C.

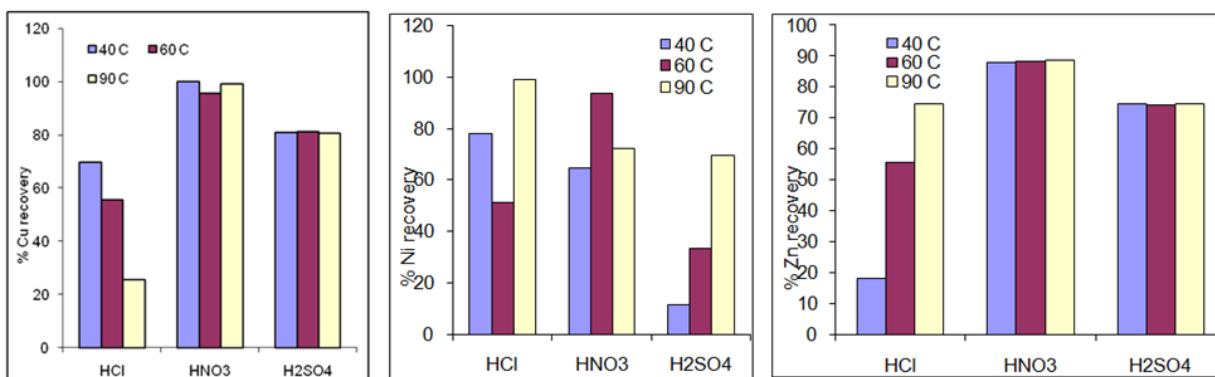


**Σχήμα 6.3 Διαγράμματα ποσοστών ανάκτησης ψευδαργύρου από διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών με οξέα**

Με βάση όλα τα διαγράμματα ανάκτησης των μετάλλων συμπεραίνεται συνολικά ότι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα βέλτιστα ποσοστά ανάκτησης προκύπτουν με συγκέντρωση οξέος 1M και χρόνο κατεργασίας 1h. Διατηρώντας τις τιμές αυτές σταθερές, η επίδραση της θερμοκρασίας, στο εύρος 40°C, 60°C και 90°C, μελετήθηκε στα ακόλουθα πειράματα.

Πίνακας 6.2 Συνθήκες πειραμάτων για τη διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στη διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών σε οξέα

A/A	Μέσο Διαλυτοποίησης	Συγκέντρωση (M)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	% Ανάκτηση Cu	% Ανάκτηση Ni	% Ανάκτηση Zn
2	HCl	1	40	60	69,56	78,24	18,00
6	HCl	1	60	60	55,49	51,51	55,50
10	HCl	1	90	60	25,54	98,82	74,48
14	HNO <sub>3</sub>	1	40	60	99,87	64,59	87,91
18	HNO <sub>3</sub>	1	60	60	95,62	93,60	88,01
22	HNO <sub>3</sub>	1	90	60	99,04	72,20	88,51
26	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	40	60	80,98	11,53	74,37
30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	60	60	81,12	33,24	74,08
34	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	90	60	80,80	69,50	74,61



Σχήμα 6.4 Διαγράμματα επίδρασης της θερμοκρασίας στη διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών σε οξέα

Παρατηρούνται διαφορές ανάλογα με το είδος του οξέος γεγονός που θα καθορισθεί τελικά από την διεργασία που θα ακολουθηθεί για την παραγωγή και παραλαβή της μεταλλικής κόνεως. Αν ληφθεί ως βασικός παράγων η % περιεκτικότητα του μετάλλου στη σκόνη των πλακετών και του οποίου απαιτείται η ανάκτηση, τότε οδηγό θα αποτελεί το οξύ με τη μεγαλύτερη διάλυση.

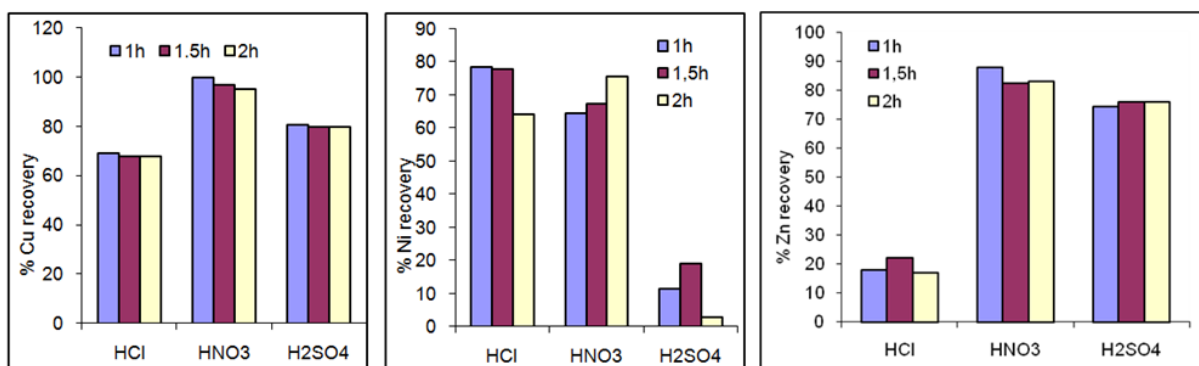
Όσον αφορά στην επίδραση του χρόνου κατεργασίας, πραγματοποιήθηκαν διαλυτοποιήσεις για 1h, 1,5h και 2h. Για τα πειράματα αυτά επιλέχθηκε συγκέντρωση οξέος 1M και θερμοκρασία 40°C, δεδομένου του ότι σε αυτές τις συνθήκες παρατηρήθηκαν τα καλύτερα ποσοστά ανάκτησης του



χαλκού που αποτελεί και το μέταλλο στη μεγαλύτερη συγκέντρωση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

**Πίνακας 6.3** Συνθήκες πειραμάτων για τη διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου κατεργασίας στη διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών σε οξέα

A/A	Μέσο Διαλυτοποίησης	Συγκέντρωση (M)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος(min)	% Ανάκτηση Cu	% ΑνάκτησηNi	% ΑνάκτησηZn
37	HCl	1	40	90	68,23	77,76	22,31
38	HCl	2	40	90	69,57	98,33	16,24
39	HCl	1	40	120	68,30	64,34	17,08
40	HCl	2	40	120	69,67	98,97	43,65
41	HNO <sub>3</sub>	1	40	90	97,31	67,29	82,46
42	HNO <sub>3</sub>	2	40	90	98,68	95,50	90,31
43	HNO <sub>3</sub>	1	40	120	95,72	75,46	83,01
44	HNO <sub>3</sub>	2	40	120	98,40	91,72	81,37
45	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	40	90	80,10	19,07	75,83
46	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	40	90	62,43	60,03	75,86
47	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	40	120	80,32	2,79	75,78
48	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	40	120	61,54	11,19	76,03



**Σχήμα 6.5** Διαγράμματα επίδρασης του χρόνου κατεργασίας στη διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών σε οξέα

## **6.3 Μέθοδος Taguchi**

### **6.3.1 Εισαγωγή**

Από τα προηγούμενα πειραματικά δεδομένα προέκυψαν κάποια πρώτα συμπεράσματα σχετικά με τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη διαδικασία της διαλυτοποίησης της σκόνης των πλακετών. Δεδομένης της σημασίας της διαδικασίας αυτής, είτε ως αυτόνομο τμήμα στην υδρομεταλλουργική διεργασία, είτε ως πρώτο βήμα για εφαρμογή άλλων διεργασιών, κρίθηκε αναγκαία η μελέτη της βελτιστοποίησής της. Ως προς αυτή την κατεύθυνση επιλέχθηκε η εφαρμογή της μεθόδου Taguchi για το σχεδιασμό πειραμάτων και τη στατιστική επεξεργασία πειραματικών δεδομένων. Συγκεκριμένα η μέθοδος Taguchi εφαρμόστηκε με στόχο την εξαγωγή ποιοτικών και ποσοτικών συμπερασμάτων σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο οι διάφορες εξεταζόμενες παράμετροι επηρεάζουν τη διαδικασία διαλυτοποίησης.

### **6.3.2 Γενικά στοιχεία για τη μέθοδο Taguchi**

Η διαδικασία σχεδιασμού και εκτέλεσης ενός πειράματος, έτσι ώστε να συλλεχθούν δεδομένα κατάλληλα για στατιστική ανάλυση που να μπορούν να δώσουν έγκυρα και αντικειμενικά αποτελέσματα ονομάζεται στατιστικός σχεδιασμός του πειράματος ή πειραματικός σχεδιασμός (experimental design) [4,5,6]. Ο σχεδιασμός και η ανάλυση πειραμάτων περιέχει όλες εκείνες τις στατιστικές τεχνικές οι οποίες καταδεικνύουν την επίδραση που έχουν τα διάφορα επίπεδα (τιμές) των παραγόντων (μεταβλητές) που επηρεάζουν τις ιδιότητες ενός τελικού προϊόντος και συνεπώς διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη βέλτιστη σχεδίαση της παραγωγικής διαδικασίας.

Οι στατιστικές μέθοδοι για τον έλεγχο και τη βελτίωση της ποιότητας έχουν αναγνωρισθεί εδώ και πολλά χρόνια για τον κεντρικό τους ρόλο στην ανάπτυξη και παραγωγή προϊόντων υψηλής ποιότητας με χαμηλό κόστος [7,8]. Μία από τις πλέον δημοφιλείς τέτοιων μεθόδων είναι γνωστή με το όνομα «Μέθοδοι του Taguchi» (Taguchi Methods). Η συλλογή αυτή αποσκοπεί στην ελάττωση του παραγωγικού κόστους και την ποιοτική βελτίωση των προϊόντων μέσω του στατιστικού ποιοτικού ελέγχου πριν από την έναρξη της μαζικής παραγωγής (“off-line” quality control). Σύμφωνα με τη μέθοδο ο off-line ποιοτικός έλεγχος μπορεί να αναλυθεί σε τρεις διακριτές φάσεις: σχεδιασμός συστήματος, σχεδιασμός παραμέτρων και σχεδιασμός ανοχής.

Η μέθοδος του Taguchi, με τη βοήθεια του παραμετρικού σχεδιασμού, εφαρμόζει την αρχή της αλλαγής πολλών παραγόντων κάθε φορά, πρακτική που κοστίζει λιγότερο και δίνει πιο αξιόπιστα

αποτελέσματα [4,8,9]. Υπάρχουν διάφοροι στατιστικοί σχεδιασμοί οι οποίοι προσαρμόζονται σε κάθε πειραματική δυνατότητα. Οι κλασικοί παραγοντικοί σχεδιασμοί χρησιμοποιούνται περισσότερο, αφού παρέχουν μια οικονομική μέθοδο μελέτης πολλών παραγόντων σε ένα πείραμα.

Η μέθοδος σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi συνεισφέρει στη βελτίωση του σχεδιασμού μιας διαδικασίας παραγωγής, οδηγώντας στον ιδανικότερο σχεδιασμό της και καθιστώντας τη λιγότερο ευαίσθητη σε επιδράσεις ανεξέλεγκτων παραγόντων. Η βελτίωση της διαδικασίας σχεδιασμού ενός προϊόντος απαιτεί τον καθορισμό του κατάλληλου συνδυασμού των παραμέτρων και των συνθηκών παραγωγής του, ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα. Όταν ένα προϊόν θεωρείται βέλτιστο, τότε παρουσιάζει καλύτερη απόδοση κάτω από τις οποιεσδήποτε συνθήκες χρήσης του.

Η μέθοδος βασίζεται σε μια προσέγγιση που είναι εντελώς διαφορετική από τις συμβατικές μεθόδους ποιοτικού ελέγχου. Δίνεται ιδιαίτερο βάρος στο σχεδιασμό της ποιότητας «μέσα» στα ίδια τα προϊόντα και τις διεργασίες, σε αντίθεση με την πρακτική του μετέπειτα ελέγχου. Ο Taguchi «έχτισε» πάνω στη θεωρία του W.E. Deming, σύμφωνα με την οποία η κακή ποιότητα ενός προϊόντος οφείλεται κατά 85% σε λανθασμένα σχεδιασμένη διαδικασία παραγωγής και κατά 15% σε αστοχίες κατά την πορεία της. Σε αυτές τις βελτιωμένες πρακτικές χρησιμοποιούνται ουσιαστικά στατιστικές τεχνικές που μπορούν να χαρακτηρισθούν συνήθεις, αλλά απλοποιούνται με την υπόδειξη μιας σειράς ισχυρών κατευθυντήριων γραμμών για το σχέδιο των πειραμάτων και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων τους.

Αξίζει να σημειωθεί ότι από τη δεκαετία του '50 αρκετές Ιαπωνικές βιομηχανίες άρχισαν να εφαρμόζουν τη συγκεκριμένη μέθοδο στη διαδικασία παραγωγής τους, για βελτίωση των προϊόντων και των διεργασιών τους, με πολύ θετικά αποτελέσματα. Η επιτυχία των Ιαπωνικών αυτοκινητοβιομηχανιών μπορεί να αποδοθεί σε κάποιο βαθμό και στην εφαρμογή αυτή. Αργότερα η μέθοδος αυτή υιοθετήθηκε και από δυτικές βιομηχανίες παραγωγής. Για παράδειγμα η Ford Motor Company θέσπισε την εκπαίδευση των μηχανικών της στη μέθοδο, ώστε να ελαχιστοποιήσει τα προβλήματα ποιότητας.

Ο Taguchi ανέπτυξε μια μέθοδο βασισμένη στα πειράματα «ορθογώνιας σειράς», με την οποία είναι εφικτός ο προσδιορισμός της βέλτιστης τιμής μιας παραμέτρου και του βαθμού επίδρασης των εξεταζόμενων μεταβλητών. Οι ορθογώνιες σειρές επιτρέπουν τη διεξαγωγή ελάχιστου δυνατού αριθμού πειραμάτων ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα και να βελτιστοποιηθούν οι εξεταζόμενες μεταβλητές. Η μέθοδος εφαρμόζεται καλύτερα όταν υπάρχει ένας ενδιάμεσος αριθμός

μεταβλητών (3 έως 50), με λίγες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών και όταν μερικές μόνο μεταβλητές συμβάλλουν σημαντικά στη μετρούμενη παράμετρο. Ένας περιορισμός της είναι ότι δεν ενδείκνυται για τη μελέτη δυναμικά μεταβαλλόμενων διαδικασιών. Επίσης δεδομένου του ότι όπως προαναφέρθηκε στοχεύει στη βελτιστοποίηση από την αρχή της ίδιας της διαδικασίας, είναι μάλλον αναποτελεσματική όταν εφαρμόζεται σε προχωρημένα στάδια του σχεδιασμού ή της παραγωγικής διαδικασίας.

Κύριο χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η εξαγωγή σημαντικών πληροφοριών για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών μιας διαδικασίας και ο προσδιορισμός της επίδρασης κάθε παραμέτρου που εξετάζεται, σε συγκεκριμένες ιδιότητες που μελετώνται, μέσω κατάλληλου σχεδιασμού πειραμάτων και στατιστικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων [4,8,10]. Για την επίτευξη των ανωτέρω απαιτείται ένας σχετικά μικρός αριθμός πειραμάτων για την εξαγωγή συμπερασμάτων, ενώ αντίθετα χωρίς την εφαρμογή της μεθόδου θα χρειαζόταν η πραγματοποίηση πλήθους πειραμάτων που καθιστούν απαγορευτική την πλήρη διερεύνηση όλων των παραμέτρων και μεταβλητών.

Χρησιμοποιούνται πρότυποι ορθογώνιοι πίνακες, οι οποίοι περιγράφονται στη μέθοδο Taguchi και καθορίζουν τα πειράματα τα πειράματα που πρέπει να πραγματοποιηθούν. Βασικά γνωρίσματα των ορθογώνιων πινάκων αποτελούν η ικανότητα αναπαραγωγής και η επαναληψιμότητα των συμπερασμάτων. Οι ορθογώνιοι πίνακες που επιλέγονται κάθε φορά εξαρτώνται από τον αριθμό των παραμέτρων που πρόκειται να μελετηθούν και αριθμό των επιπέδων που αυτές εμφανίζουν.

### **6.3.3 Αρχές για την εφαρμογή της μεθόδου Taguchi**

Σκοπός της εφαρμογής της μεθόδου Taguchi στη συγκεκριμένη διατριβή ήταν η εξέταση και βελτιστοποίηση της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας για τη διαλυτοποίηση της σκόνης των πλακετών. Χρησιμοποιώντας τεχνικές στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων και συγκεκριμένα τη μέθοδο Taguchi, το πρώτο βήμα ήταν να καθοριστεί το ποιες από τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη διαλυτοποίηση θα κριθούν πιο σημαντικές και ως εκ τούτου θα μελετηθούν περαιτέρω. Το επόμενο βήμα ήταν να καθοριστεί ο αριθμός των επιπέδων που θα εξεταστούν για κάθε παράμετρο. Ο κατάλληλος ορθογώνιος πίνακας υποδεικνύει ποια και πόσα των αριθμό πειράματα πρέπει να πραγματοποιηθούν, καθώς και τα συγκεκριμένα επίπεδα μεταβλητών που θα εφαρμοσθούν στο καθένα. Μετά την πραγματοποίηση της απαιτούμενης πειραματικής διαδικασίας, τα αποτελέσματα μπορούν σε ένα επόμενο επίπεδο να αναλυθούν στατιστικά με την τεχνική της Ανάλυσης Διακύμανσης (Analysis of Variance – ANOVA).

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονισθεί ότι η μέθοδος Taguchi παρά την ευρεία αναγνώριση και χρησιμότητά της δε μπορεί να προτείνει μια πειραματική διαδικασία «από το μηδέν». Ο εκάστοτε ερευνητής οφείλει να επιλέξει προσεκτικά τόσο τις μεταβλητές της διεργασίας που σκοπεύει να εξετάσει, όσο και τα επίπεδα αυτών. Ως προς αυτή την κατεύθυνση μπορεί να κινηθεί με βάση τη σχετική βιβλιογραφία, την εμπειρική πρακτική ή την πρότερη εφαρμογή. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το στάδιο αυτό είχε ήδη καλυφθεί με τα πειράματα διαλυτοποιήσεων που είχαν πραγματοποιηθεί σε προγενέστερο στάδιο. Τα ευρήματα αυτών των πειραμάτων συνετέλεσαν καθοριστικά στην επιλογή παραμέτρων και επιπέδων για την εφαρμογή της μεθόδου Taguchi.

Για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε ο ορθογώνιος πίνακας L16 ως ο κατάλληλος για σχεδιασμό πειραμάτων που περιλαμβάνουν 2 έως 5 μεταβλητές, οι οποίες εξετάζονται σε 4 επίπεδα η καθεμία (ο πίνακας αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης σε περιπτώσεις 12 έως 15 μεταβλητών με 2 επίπεδα η καθεμία). Με βάση το συγκεκριμένο πίνακα καθορίζονται 16 - μόλις - πειράματα τα οποία απαιτείται να πραγματοποιηθούν. Αυτή είναι η πρώτη πολύ σημαντική συμβολή της μεθόδου Taguchi, στο σχεδιασμό μιας πειραματικής διαδικασίας. Στην προκειμένη περίπτωση (5 μεταβλητές, 4 επιπέδων η καθεμία), η πλήρης πειραματική εξέταση της διεργασίας θα απαιτούσε την πραγματοποίηση  $4^5 = 1024$  πειραμάτων. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό κάτι τέτοιο θα απαιτούσε χρόνο και πόρους που πιθανότατα θα καθιστούσαν απαγορευτική την προσπάθεια διερεύνησης της διεργασίας. Όσο λοιπόν μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των μεταβλητών και των επιπέδων τους, τόσο πιο καθοριστική μπορεί να χαρακτηριστεί η εφαρμογή της μεθόδου στο να καταστεί «πραγματοποιήσιμη» η διερεύνηση μιας διεργασίας.

Χαρακτηριστικό των ορθογώνιων πινάκων είναι ότι οι στήλες τους, στις οποίες παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων, παρουσιάζουν διπλή συμμετρία. Καταρχάς, η κάθε στήλη παρουσιάζει συμμετρία με τον εαυτό της, δηλαδή μέσα στην ίδια στήλη παρουσιάζεται ίσος αριθμός των τεσσάρων τιμών της κάθε παραμέτρου. Επιπρόσθετα, οι τιμές στην ίδια στήλη ακολουθούν μια συγκεκριμένη σειρά πέραν της περιοδικής κατανομής τους. Αυτό επιβεβαιώνει το ότι η τιμή μιας παραμέτρου, σε όποια στήλη και αν βρίσκεται, έχει την ίδια πιθανότητα να επιδράσει στα αποτελέσματα. Η δεύτερη έννοια της συμμετρίας είναι ότι δύο οποιεσδήποτε στήλες του πίνακα είναι επίσης συμμετρικές, καθώς οι συνδυασμοί των τιμών των παραμέτρων είναι ίσοι σε αριθμό [10, 11, 12, 13, 14].

Ακολούθως παρατίθεται ο πρότυπος ορθογώνιος πίνακας L16 που εφαρμόστηκε και ο οποίος περιγράφει τα 16 πειράματα (πρώτη στήλη) που υποδείχθηκαν.

**Πίνακας 6.4 Πρότυπος ορθογώνιος πίνακας Taguchi L16**

Αριθμός πειράματος	Παράμετρος / τιμή				
	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

Για κάθε παράμετρο ορίσθηκαν τέσσερα επίπεδα τιμών. Η κάθε τιμή εμφανίζεται για κάθε παράμετρο τέσσερις φορές. Μετά από στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τη διεξαγωγή των δεκαέξι πειραμάτων μπορεί να προσδιοριστεί ο συνδυασμός τιμών που δίνει το βέλτιστο κάθε φορά αποτέλεσμα. Αυτή είναι η δεύτερη μεγάλη συμβολή της μεθόδου στη διαδικασία αξιολόγησης των αποτελεσμάτων αυτή τη φορά. Σημειώνεται ότι ο βέλτιστος συνδυασμός που προκύπτει δεν αντιστοιχεί κατ' ανάγκην σε κάποιο από τα δεκαέξι πειράματα που υποδεικνύει ο πίνακας L16, αφού όπως προαναφέρθηκε αυτά αποτελούν ένα μικρό μέρος των  $4^5 = 1024$  συνολικών πειραμάτων/συνδυασμών.

### 6.3.4 Πειραματική εφαρμογή της μεθόδου Taguchi

Όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος Taguchi εφαρμόστηκε με σκοπό τη βελτιστοποίηση της διεργασίας διαλυτοποίησης της σκόνης των πλακετών. Επιλέχθηκε ο πίνακας L16, ο οποίος μελετά πέντε μεταβλητές καθεμιά από τις οποίες εξετάζεται σε τέσσερα επίπεδα. Με βάση την προγενέστερη μελέτη των παραμέτρων και συνθηκών της διαδικασίας διαλυτοποίησης οι παράμετροι που επιλέχθηκαν ήταν οι ακόλουθες:

- το οξύ που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης
- η συγκέντρωση του οξέος
- η θερμοκρασία της διεργασίας
- ο χρόνος της διεργασίας
- η ταχύτητα της εφαρμοζόμενης ανάδευσης

Για κάθε μεταβλητή επιλέχθηκαν τέσσερα επίπεδα τιμών, τα οποία παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 6.5. Σημειώνεται ότι για την περίπτωση της χρήσης μίγματος υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος, οι τέσσερις «τιμές» που επιλέχθηκαν ήταν αναλογίες μεταξύ των δύο οξέων (HCl/HNO<sub>3</sub> 1:1, 2:1, 1:2 και 3:1).

**Πίνακας 6.5 Εξεταζόμενες παράμετροι και επίπεδα τιμών τους**

Παράμετρος	Επίπεδο 1	Επίπεδο 2	Επίπεδο 3	Επίπεδο 4
Οξύ	HCl	HNO <sub>3</sub>	HCl / HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Συγκέντρωση (M)	1	2	4	6
Θερμοκρασία (°C)	40	60	75	90
Χρόνος (h)	0,5	1,0	1,5	2,0
Ανάδευση (rpm)	0	100	250	400

Με βάση τα ανωτέρω, καθορίστηκαν από τον πίνακα L16 οι ακριβείς συνθήκες για τα 16 πειράματα τα οποία υποδεικνύει:

**Πίνακας 6.6 Συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων που υποδεικνύει ο Πίνακας L16**

A/A	Οξύ	Συγκέντρωση (M)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)	Ανάδευση (rpm)
1	HCl	1	40	0,5	0
2	HCl	2	60	1,0	100
3	HCl	4	75	1,5	250
4	HCl	6	90	2,0	400
5	HNO <sub>3</sub>	1	60	1,50	400
6	HNO <sub>3</sub>	2	40	2,0	250
7	HNO <sub>3</sub>	4	90	0,5	100
8	HNO <sub>3</sub>	6	75	1,0	0
9	HCl / HNO <sub>3</sub>	1:1	75	2,0	100
10	HCl / HNO <sub>3</sub>	2:1	90	1,5	0
11	HCl / HNO <sub>3</sub>	1:2	40	1,0	400
12	HCl / HNO <sub>3</sub>	3:1	60	0,5	250
13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	90	1,0	250
14	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	75	0,5	400
15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	60	2,0	0
16	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	40	1,5	100

Όσον αφορά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν λουτρά για τη διαλύτωση των μετάλλων. Κάθε πείραμα εκτελέστηκε τρεις φορές και σε τυχαία σειρά, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι επιδράσεις από πιθανούς ανεξέλεγκτους παράγοντες.

### 6.3.5 Αποτελέσματα και στατιστική επεξεργασία

Η μετρούμενη παράμετρος με βάση την οποία θα γινόταν και η στατιστική μελέτη με τη μέθοδο Taguchi ήταν η επί τοις εκατό (%) συγκέντρωση των τριών προς εξέταση μετάλλων (χαλκός, νικέλιο και ψευδάργυρος). Οι συγκεντρώσεις των τριών μετάλλων στα διαλύματα που προέκυψαν μετρήθηκαν με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS, VARIAN AA240FS) και οι μέσες τιμές τους παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

**Πίνακας 6.7 Μέσες τιμές συγκέντρωσης (%) Χαλκού, Νικελίου και Ψευδαργύρου στα πειράματα του πίνακα Taguchi L16**

A/A	Συγκέντρωση (%)		
	Χαλκός	Νικέλιο	Ψευδάργυρος
1	2,84	0,10	0,37
2	3,28	0,25	0,84

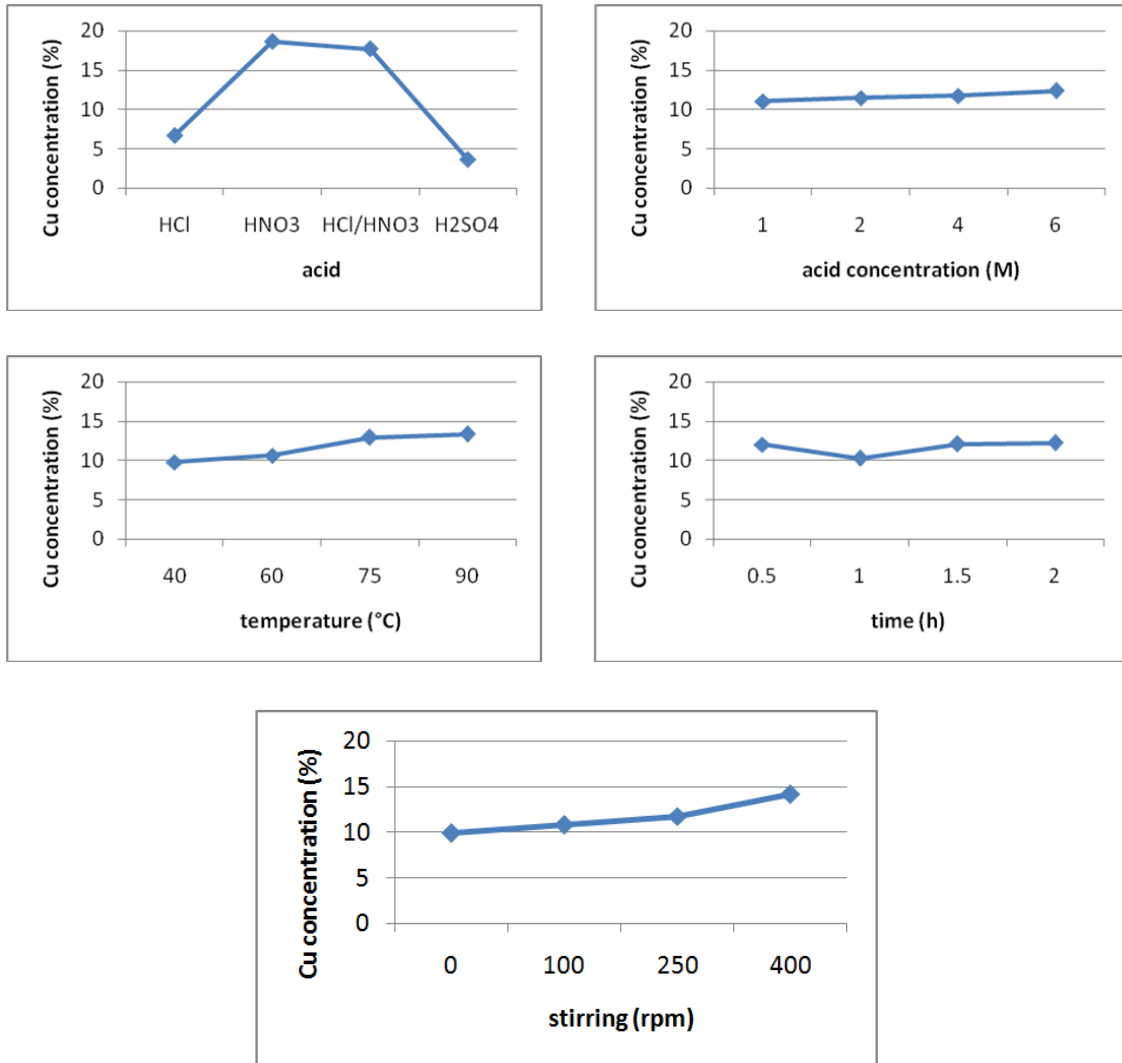


3	8,55	0,45	1,57
4	12,19	0,70	1,51
5	19,86	0,62	1,18
6	17,20	0,59	0,80
7	19,84	0,81	0,75
8	17,45	0,90	0,79
9	18,07	1,85	0,76
10	17,76	0,80	0,54
11	17,02	1,60	0,60
12	17,82	0,73	0,62
13	3,48	0,45	1,59
14	7,60	0,26	0,77
15	1,58	0,18	0,57
16	2,09	0,12	0,53

Η μέθοδος Taguchi με κατάλληλη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ποιοτική και ποσοτική επίδραση των εξεταζόμενων παραμέτρων. Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Minitab Statistical Software, version 16.1.1 της Minitab Inc. Από τον προηγούμενο πίνακα μπορούν να υπολογισθούν οι μέσες τιμές για καθένα από τα τέσσερα επίπεδα τιμών των παραμέτρων. Για παράδειγμα, στη συγκέντρωση του χαλκού το HCl (πρώτο επίπεδο τιμής της παραμέτρου «οξύ») εμφανίζεται στα πειράματα 1 έως 4. Έτσι, η μέση τιμή συγκέντρωσης στα πειράματα στα οποία «συμμετείχε» είναι:

$$C_{\text{mean}} = (2,84 + 3,28 + 8,55 + 12,19) / 4 = 6,715$$

Με βάση αυτές τις μέσες τιμές προέκυψαν τα ακόλουθα διαγράμματα των σχημάτων 6.6, 6.7 και 6.8, στα οποία απεικονίζεται εναργώς η ποιοτική επίδραση των μεταβλητών και των επιπέδων τους στη μετρούμενη παράμετρο. Καταρχάς, μπορεί πολύ εύκολα να διακριθεί το επίπεδο κάθε μεταβλητής το οποίο οδηγεί στο καλύτερο αποτέλεσμα. Επιπλέον, η κλίση κάθε γραφήματος καταδεικνύει το βαθμό επιρροής κάθε μεταβλητής στο τελικό αποτέλεσμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση του γραφήματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιρροή της μεταβλητής.

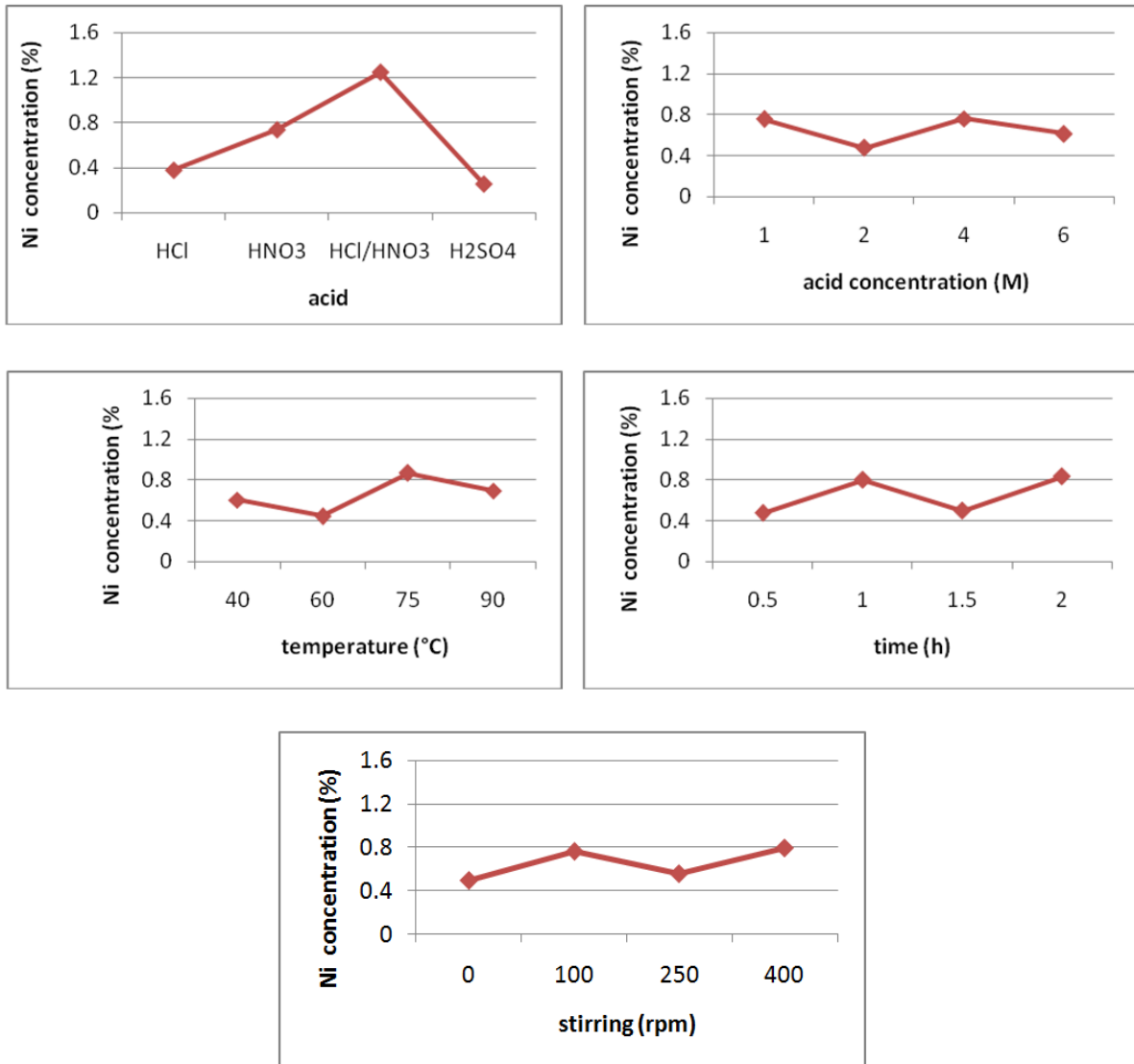


**Σχήμα 6.6 Ποιοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση χαλκού**

Από το Σχήμα 6.6, όσον αφορά την επιτευχθείσα συγκέντρωση Χαλκού μπορούν να προκύψουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- από τα οξέα τα καλύτερα αποτελέσματα έδωσε το νιτρικό, με μικρή όμως διαφορά από το μίγμα υδροχλωρικού-νιτρικού
- η βέλτιστη συγκέντρωση οξέος είναι τα 6M, χωρίς όμως μεγάλη διαφορά από τις μικρότερες
- προτιμότερη θερμοκρασία κρίνονται οι 90°C, με παραπλήσιο αποτέλεσμα σε σχέση με τους 75°C
- 2 ώρες αντίδρασης οδηγούν σε καλύτερο αποτέλεσμα, χωρίς όμως σημαντική διαφορά από τις υπόλοιπες τιμές

- αύξηση της ανάδευσης οδηγεί σταθερά σε καλύτερο αποτέλεσμα, με βέλτιστες τιμές για 400rpm
- από τις κλίσεις των γραφημάτων γίνεται σαφές ότι η μεταβλητή που επηρεάζει περισσότερο είναι με ξεκάθαρη διαφορά το οξύ που χρησιμοποιείται

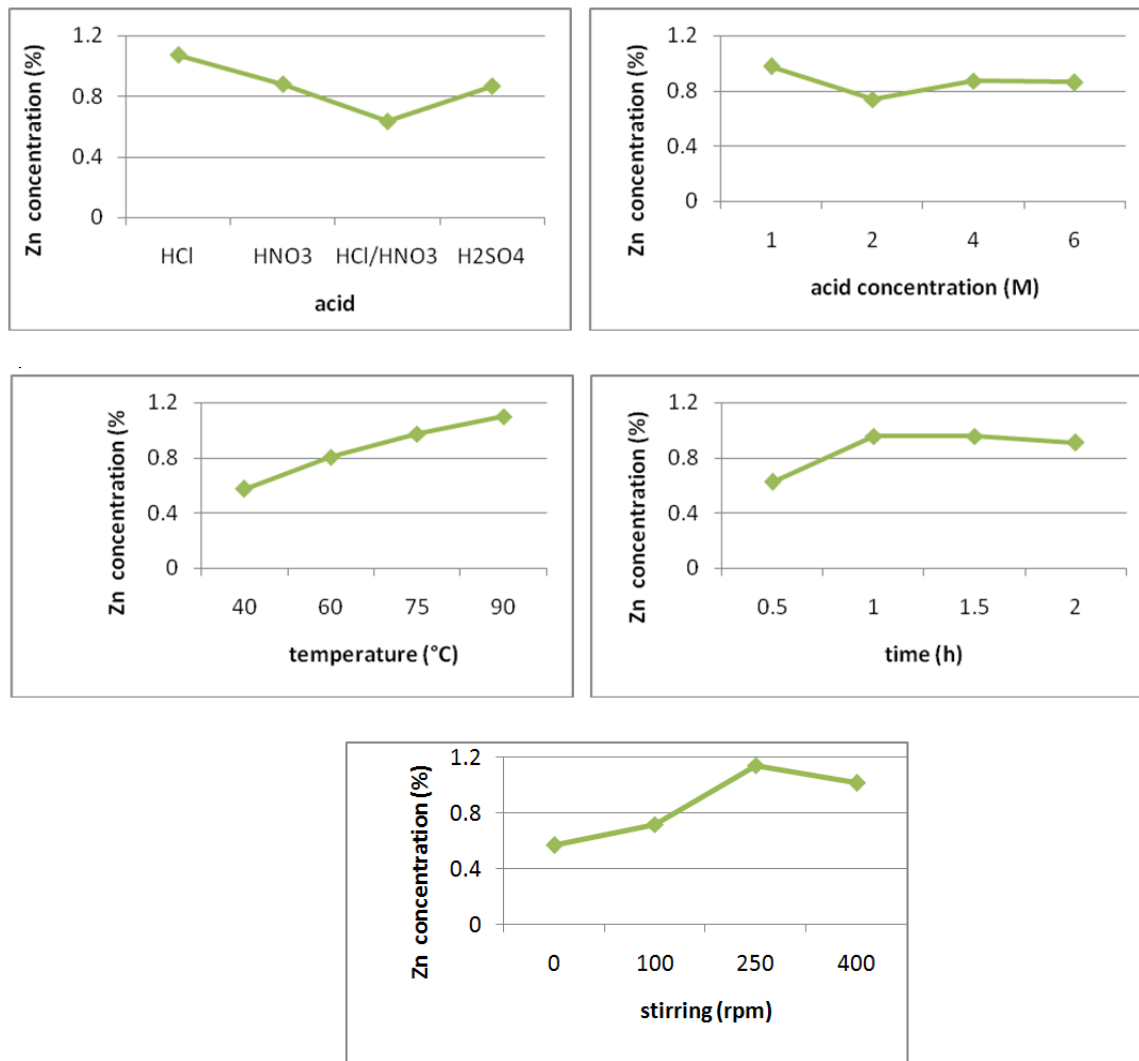


**Σχήμα 6.7 Ποιοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση νικελίου**

Για τη συγκέντρωση του Νικελίου, με βάση τα σχετικά γραφήματα, συμπεραίνονται τα εξής:

- ως οξύ υπερέχει με διαφορά από τα υπόλοιπα το μίγμα υδροχλωρικού/νιτρικού
- ως βέλτιστη αναλογία εμφανίζεται η 1:2, με ελάχιστη όμως διαφορά από την 1:1
- θερμοκρασία 75°C οδηγεί στο καλύτερο αποτέλεσμα
- χρόνος 2 ωρών δίνει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, με ελάχιστη όμως διαφορά από τη 1 ώρα

- ανάδευση 400rpm είναι η βέλτιστη, οδηγεί όμως σε παραπλήσιο αποτέλεσμα με αυτή των 100rpm
- με βάση τις κλίσεις γίνεται σαφές ότι και στην περίπτωση του Νικελίου η μεταβλητή που επηρεάζει περισσότερο είναι το οξύ, με τις υπόλοιπες να έχουν ελαφρώς πιο «ενισχυμένο» ρόλο, σε σχέση με την περίπτωση του Χαλκού.



**Σχήμα 6.8 Ποιοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση ψευδαργύρου**

Τέλος, όσον αφορά στον Ψευδάργυρο, από τα αντίστοιχα γραφήματα προκύπτει ότι:

- από τα οξέα, το υδροχλωρικό οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό μετάλλου
- συγκέντρωση οξέος 1M είναι επαρκής για τη διαλυτοποίηση
- αυξανόμενου του χρόνου κατεργασίας επιτυγχάνονται μεγαλύτερα ποσοστά μετάλλου, με βέλτιστη θερμοκρασία τους 90°C

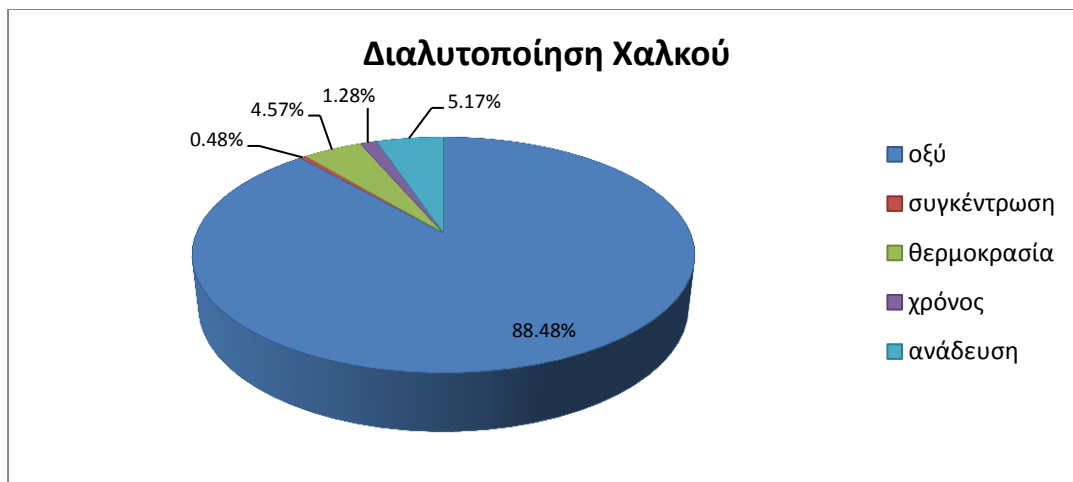
- χρόνος 1h επαρκεί, αφού οδηγεί σε ποσοστό ελαφρώς μεγαλύτερο αυτού της περαιτέρω συνέχισης της αντίδρασης
- βέλτιστη τιμή για την ανάδευση είναι οι 250 rpm
- από την παρατήρηση των γραφημάτων του Ψευδαργύρου γίνεται άμεσα αντιληπτό ότι (σε αντίθεση με τις περιπτώσεις των δύο προηγούμενων μετάλλων) δεν υπάρχει κάποιος κυρίαρχος παράγοντας που να έχει σαφώς τη μεγαλύτερη επίδραση στη διεργασία. Σε κάθε περίπτωση, η ανάδευση και ακολούθως η θερμοκρασία φαίνεται να διαδραματίζουν τον πιο σημαντικό ρόλο.

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο Taguchi μπορεί να προσδιορίσει και ποσοτικά την επίδραση κάθε μεταβλητής της διεργασίας διαλυτοποίησης για την υπό εξέταση παράμετρο [10,15,16,17]. Αυτό επιτυγχάνεται με εφαρμογή της τεχνικής της Ανάλυση Διακύμανσης (ANOVA). Ακριβέστερα, στην εφαρμόζεται «Ανάλυση Διακύμανσης κατά ένα παράγοντα» [ή όπως αλλιώς ονομάζεται «ανάλυση διακύμανσης κατά ένα παράγοντα» (One-Way Analysis of Variance, ή One-Factor Analysis of Variance, ή συντομογραφικά ANOVA-One)]. Στη συγκεκριμένη περίπτωση εφαρμόζεται Ανάλυση Διακύμανσης κατά ένα παράγοντα, γιατί τα πειραματικά δεδομένα διακρίνονται ως προς ένα και μόνον χαρακτηριστικό: το επιτευχθέν ποσοστό του μετάλλου [18].

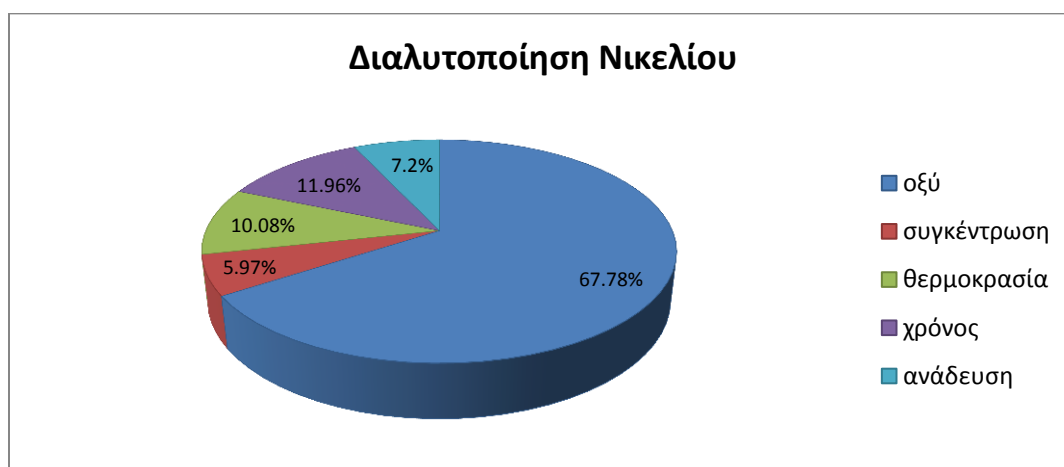
Στον Πίνακα 6.8 και τα Σχήματα 6.9, 6.10 και 6.11 παρουσιάζεται η επιρροή (% επίδραση) κάθε μεταβλητής της διεργασίας διαλυτοποίησης στο τελικό αποτέλεσμα. Σημειώνεται ότι για τις ανάγκες της επεξεργασίας των συγκεκριμένων πειραματικών δεδομένων ακολουθήθηκε η λογική «μεγαλύτερο ίσον καλύτερο» (“larger is better”), δεδομένου ότι στόχος ήταν η επίτευξη του μέγιστου ποσοστού μετάλλου.

**Πίνακας 6.8 Ποσοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση, ανά μέταλλο**

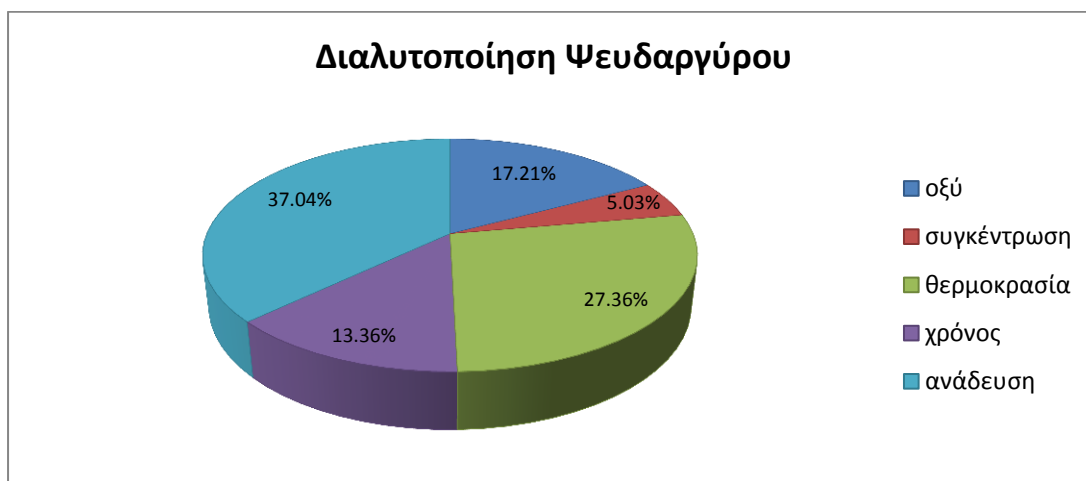
Μεταβλητή	Επίδραση (%)		
	Χαλκός	Νικέλιο	Ψευδάργυρος
Οξύ	88,48	67,78	17,21
Συγκέντρωση (M)	0,48	5,97	5,03
Θερμοκρασία (°C)	4,57	10,08	27,36
Χρόνος (h)	1,28	11,96	13,36
Ανάδευση (rpm)	5,17	7,20	37,04



Σχήμα 6.9 Ποσοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση χαλκού



Σχήμα 6.10 Ποσοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση νικελίου



Σχήμα 6.11 Ποσοτική επίδραση μεταβλητών στην % συγκέντρωση ψευδαργύρου

Ως αποτέλεσμα της στατιστικής επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων με τη μέθοδο Taguchi μπόρεσαν να καθοριστούν τα βέλτιστα σεντ τιμών για όλες τις μεταβλητές ξεχωριστά για την περίπτωση καθενός από τα τρία μέταλλα που εξετάστηκαν. Όπως προαναφέρθηκε η μέθοδος Taguchi αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο «εργαλείο» για τον ερευνητή, δεδομένου του ότι του επιτρέπει να πραγματοποιήσει μόνο ένα ποσοστό των πειραμάτων που θα απαιτούνταν για τη διερεύνηση όλων των πιθανών συνδυασμών. Έτσι, κάθε άλλο παρά ασυνήθιστο είναι οι βέλτιστες συνθήκες που προκύπτουν να μην αντιστοιχούν σε κάποιο από τα δεκαέξι πειράματα που αρχικά υποδειχθεί (υπενθυμίζεται ότι στην προκειμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκαν δεκαέξι πειράματα, σε αντίθεση με τα συνολικά  $4^5 = 1024$ ). Πράγματι, στην προκειμένη περίπτωση τα βέλτιστα σεντ τιμών δεν αντιστοιχούν σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Για το λόγο αυτό άλλα τρία πειράματα εκτελέστηκαν, τόσο για επαλήθευση, όσο και για την καταγραφή του μέγιστου ποσοστού μετάλλου για καθεμιά από τις τρεις περιπτώσεις. Στον Πίνακα 6.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι βέλτιστες συνθήκες για τα τρία μέταλλα, καθώς και το αντίστοιχο ποσοστό μετάλλου που προέκυψε από το καθένα [19].

**Πίνακας 6.9 Βέλτιστες συνθήκες διαλυτοποίησης ανά μέταλλα και αντίστοιχες μέγιστες συγκεντρώσεις**

Μεταβλητή	Βέλτιστες τιμές μεταβλητών		
	Χαλκός	Νικέλιο	Ψευδάργυρος
Οξύ	HNO <sub>3</sub>	HCl / HNO <sub>3</sub>	HCl
Συγκέντρωση (M)	6	1:2	1
Θερμοκρασία (°C)	90	75	90
Χρόνος (h)	2	2	1
Ανάδευση (rpm)	400	400	250
Μέγιστη συγκέντρωση (%)	19,88	1,94	1,65

#### 6.4 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Η αρχική σειρά πειραμάτων κρίνεται απαραίτητη, καθώς από αυτήν προέκυψαν συμπεράσματα σχετικά με τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη διαλυτοποίηση των μετάλλων. Επιπλέον μελετήθηκε ως ένα σημείο και ο τρόπος με τον οποίο επιδρούν στη διεργασία. Η εφαρμογή της μεθόδου Taguchi επέτρεψε την εξαγωγή ποιοτικών και ποσοτικών συμπερασμάτων για την επίδραση των παραμέτρων της διαλυτοποίησης των μετάλλων.

Όσον αφορά το χαλκό και το νικέλιο, ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει είναι ξεκάθαρα το οξύ που χρησιμοποιείται. Στην περίπτωση του ψευδαργύρου δεν υπάρχει κάποιος

κυρίαρχος παράγοντας, με τη θερμοκρασία και την ανάδευση να επηρεάζουν περισσότερο. Τα βέλτιστα σετ τιμών, όπως προέκυψαν από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων είναι:

- χαλκός: νιτρικό οξύ 6M, σε θερμοκρασία 90°C για 2 h, με ανάδευση 400 rpm
- νικέλιο: μίγμα υδροχλωρικού/νιτρικού οξέος αναλογίας 1:2, σε θερμοκρασία 75°C, για 2 h, με ανάδευση 400 rpm
- ψευδάργυρος: υδροχλωρικό οξύ συγκέντρωσης 1M, σε θερμοκρασία 90°C για 1 h, με ανάδευση 250 rpm

Τα μέγιστα ποσοστά μετάλλων που προέκυψαν στις ανωτέρω συνθήκες είναι 19,88% για το χαλκό, 1,94% για το νικέλιο και 1,65% για τον ψευδάργυρο.



## **Βιβλιογραφία κεφαλαίου**

1. Ionela Birloaga, Ida De Michelis, Francesco Ferella, Mihai Buzatu, Francesco Veglio, Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery, *Waste Management*, 33, 935–941, 2013.
2. Jian-guang Yang, Yong-tian Wu, Jing Li, Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards, *Hydrometallurgy*, 121–124, 1–6, 2012.
3. Jadhav, U. and Hocheng, H. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. *Sci. Rep.* 5, 14574; doi: 10.1038/srep14574, 2015.
4. D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 5<sup>th</sup> Edition, New York, John Wiley & Sons, 2001.
5. Δ. Αντζουλάκος, *Στατιστικός Έλεγχος Ποιότητας*, Πανεπιστήμιο Πειραιώς, 2008.
6. M.S. Phadke, *Quality Engineering Using Robust Design*, New Jersey, Prentice Hall, 1989.
7. Χ. Κουκουβίνος, *Στατιστικός Έλεγχος Ποιότητας*, Ε.Μ.Π., 2008.
8. Ranjit K. Roy, *A Primer on the Taguchi Method*, Society of Manufacturing Engineers, Michigan, 1990.
9. Β. Καραμπάτσου, *Ανάπτυξη περιβάλλοντος σχεδιασμού και ελέγχου εργονομίας παραγωγικών διαδικασιών με τη χρήση τεχνικών εικονικής πραγματικότητας*, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2004.
10. Ι. Πάλλη, Δ. Γριμανέλης, Ι. Κυριοπούλου, Χ. Παναγόπουλος, Βελτιστοποίηση των επικαλύψεων WC– Co με την τεχνική ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος μέσω σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, 1<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, Βόλος, σελ. 280–283, 2001.
11. P. Saravanan, V. Selvarajan, D.S. Rao, S.V. Joshi, G. Sundararajan, Influence of process variables on the quality of detonation gun sprayed alumina coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 123, 44–54, 2000.
12. P. Saravanan, V. Selvarajan, M.P. Srivastava, D.S. Rao, S.V. Joshi, G. Sundararajan, Study of plasma– and detonation–gun sprayed alumina coatings using Taguchi experimental design, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 9,4, 505–512, 2000.
13. L. Yang, Plasma surface hardening of ASSAB 760 steel specimens with Taguchi optimization of the processing parameters, *Journal of Materials Processing Technology*, 113, 521–526, 2001.
14. D.J. Varacalle, L.B. Lundberg, H. Herman, G. Bancke, Titanium carbide coatings fabricated by the vacuum plasma spraying process, *Surface and Coatings Technology*, 86 – 87, 70–74, 1996.
15. R. Senthilkumar, S. Vaidyanathan, B. Sivaraman, Thermal analysis of heat pipe using Taguchi method, *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2, 4, 564-569, 2010.
16. A. Choubey, V. Chaturvedi, J. Vimal, The implementation of Taguchi methodology for optimization of end milling process parameter of mild steel, *International Journal of Engineering Science and Technology*, 4, 7, 3261-3267, 2012.
17. E. Kuram, B.T. Simsek, B. Ozcelik, E. Demirbass, S. Askin, Optimization of the cutting fluids and parameters using Taguchi and ANOVA in milling, *World Congress in Engineering*, Vol. II, June 30-July 2, London, UK, 2010.
18. Κυριάκος Αθ. Μασαβέτας, *Σχεδιασμός πειραμάτων και μαθηματική επεξεργασία πειραματικών δεδομένων – Θεωρία Σφαλμάτων*, ΕΜΠ, 2001.

19. I. Masavetas, A. Moutsatsou, Application of the Taguchi method for design of experiments for optimization of the dissolution process of WEEE for the production of metal powder, SDEWES, Dubrovnik, Croatia, 230, 2011.

## **7 Ηλεκτρομεταλλουργική Κατεργασία**

### **7.1 Εισαγωγή**

Στο συγκεκριμένο κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας μελετήθηκε η συμπεριφορά της πρώτης ύλης σε ηλεκτροχημικά κελιά και διερευνήθηκε η δυνατότητα ανάκτησης συγκεκριμένων μετάλλων με ηλεκτροαπόθεση. Η ανάκτηση μετάλλων με ηλεκτροχημικές μεθόδους υπερτερεί έναντι άλλων τεχνικών σε αρκετά σημεία [1]. Από περιβαλλοντικής απόψεως είναι μέθοδοι που δεν οδηγούν σε πολλά ανεπιθύμητα παραπροϊόντα, ενώ είναι και οικονομικότερες μέθοδοι οι οποίες δεν απαιτούν μεγάλη κατανάλωση αντιδραστηρίων ή ενέργειας. Τα προϊόντα είναι συνήθως απαλλαγμένα από προσμίξεις, λόγω εκλεκτικότητας των δράσεων και επιτυγχάνεται εντοπισμένη παραγωγή προϊόντων στην περιοχή των ηλεκτροδίων. Μοναδικό μειονέκτημα είναι ότι συχνά δεν είναι δυνατή η εκλεκτική ηλεκτροαπόθεση από διαλύματα που περιέχουν μεγάλο αριθμό μετάλλων [2,3,4,5]. Σε αυτό το σημείο είναι που απαιτείται και η μεγαλύτερη προσοχή από τον εκάστοτε ερευνητή, ώστε να διαμορφώσει τις συνθήκες που θα ευνοούν την επιθυμητή ηλεκτροαπόθεση.

Έχοντας ήδη μελετήσει διεξοδικά και βελτιστοποιήσει τη διεργασία διαλυτοποίησης της σκόνης των πλακετών, η διερεύνηση της δυνατότητας παραλαβής σκόνης μετάλλων με ηλεκτροαπόθεση ήταν το φυσικό επόμενο βήμα. Πράγματι, η εξαγωγή του περιεχομένου της σκόνης σε διαλύματα ήταν απαραίτητο στάδιο, ώστε τα μέταλλα να βρίσκονται σε κατάλληλη μορφή για επεξεργασία με ηλεκτροχημικές μεθόδους. Βιβλιογραφικά, οι περισσότερες μελέτες που διερευνούν την ηλεκτροχημική επεξεργασία ΑΗΗΕ βασίζονται και αυτές σε κάποιο στάδιο προκατεργασίας με υδρομεταλλουργία. Η πλειοψηφία τους στοχεύει στην ανάκτηση χαλκού, λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού στο οποίο περιέχεται στα ΑΗΗΕ και ειδικά στις πλακέτες. Αρκετές από αυτές όμως προτείνουν πολύπλοκα στάδια που περιλαμβάνουν αλληπάλληλες εκχυλίσσεις [4,6]. Όσες από αυτές τις μελέτες αποσκοπούν στην ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων (και πιο συγκεκριμένα του χρυσού), χρησιμοποιούν διαλύματα ιόντων που συνήθως είναι κυανιούχα, θειουρία, θειοθειικά κτλ [7,8], που όμως έχουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις λόγω των παραπροϊόντων τους.

Οι Khaliq et al. [9] παρουσίασαν μια σύνοψη της υδρομεταλλουργικής ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων από ΑΗΗΕ. Οι Qinet et al. [10] διαχώρισαν χρυσό, άργυρο, παλλάδιο και χαλκό από πλακέτες με μια διαδικασία αρκετών σταδίων, η οποία περιελάμβανε εκχύλιση με θειικό οξύ για τη διαλυτοποίηση του χαλκού και μέρους του αργύρου, εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ για τη διαλυτοποίηση του χαλκού και του παλλαδίου και τέλος κατεργασία με κυανιούχα για την ανάκτηση

χρυσού, αργύρου και παλλαδίου. Η ανάκτηση έγινε με καταβύθιση, ιοντοεναλλαγή και προσρόφηση. Οι Sheng and Etsell [11] πραγματοποίησαν εξαγωγή του χρυσού από πλακέτες σε τρία στάδια. Η αρχική εκχύλιση έγινε με βασιλικό νερό και η ανάκτηση του χρυσού από το διάλυμα με καταβύθιση με θειικό σίδηρο. Οι Park and Fray [12] μελέτησαν την ανάκτηση χρυσού, αργύρου και παλλαδίου, μετά την ανάκτηση του χαλκού. Η μέθοδος περιελάμβανε εκχύλιση με βασιλικό νερό, καταβύθιση του παλλαδίου και ανάκτηση του χρυσού σε νανοσωματίδια με εκχύλιση υγρής-υγρής φάσης με τολουένιο. Τέλος, οι Barbieri et al. [13] πρότειναν μια μέθοδο για το διαχωρισμό πολύτιμων μετάλλων που βασίζεται στη οξειδωση των υπολοίπων μετάλλων με ηπιότερα εκχυλιστικά μέσα.

Όπως είναι προφανές, απώτερος στόχος της ηλεκτροαπόθεσης ήταν η ανάκτηση σκόνης μετάλλου, επομένως η απόθεση δε θα έπρεπε να έχει καλή πρόσφυση και συνεκτικότητα. Με αυτό τον τρόπο καθίσταται δυνατή η παραλαβή του τελικού προϊόντος σε μορφή σκόνης ή στερεού που θρυμματίζεται και λειοτριβείται εύκολα, σε αντίθεση για παράδειγμα με τις ηλεκτροαποθέσεις που πραγματοποιούνται για επικαλύψεις. Συγκεκριμένα, στο παρόν πειραματικό μέρος της διατριβής πραγματοποιήθηκε μελέτη της δυνατότητας ανάκτησης του χαλκού και του χρυσού.

## **7.2 Δοκιμές σε συνθετικά διαλύματα**

### **7.2.1 Εισαγωγή**

Όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού της πρώτης ύλης, η σκόνη από τις πλακέτες αποτελεί ένα πολύπλοκο υλικό, το οποίο περιέχει πολλά μέταλλα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι εκλούμενες σε διαλύματα ποσότητες πολλών από αυτά τα μέταλλα έχουν πολλαπλές οξειδωτικές βαθμίδες και οι μηχανισμοί αναγωγής κάποιων εξ αυτών δεν είναι πλήρως κατανοητοί. Με αυτό το δεδομένο κρίθηκε σκόπιμο αρχικά να γίνει μια προκαταρκτική εξέταση προτού χρησιμοποιηθούν τα διαλύματα από σκόνη πλακετών αυτούσια. Με τον τρόπο αυτό θα μπορούσαν να εξαχθούν συμπεράσματα για τις δράσεις που αναμένεται να λάβουν χώρα, καθώς και για πιθανές αλληλεπιδράσεις λόγω της παρουσίας όλων των μετάλλων στο συνολικό διάλυμα από σκόνη πλακετών.

### **7.2.2 Προετοιμασία συνθετικών διαλυμάτων**

Επιλέχθηκε λοιπόν η παρασκευή συνθετικών διαλυμάτων, μόνο-μεταλλικής φύσης, σε συγκεντρώσεις ανάλογες της σύστασης της πρώτης ύλης. Επιπλέον, παρασκευάστηκαν και δύο διαλύματα που περιείχαν το σύνολο των μετάλλων, ένα με και ένα χωρίς την παρουσία χρυσού. Για την

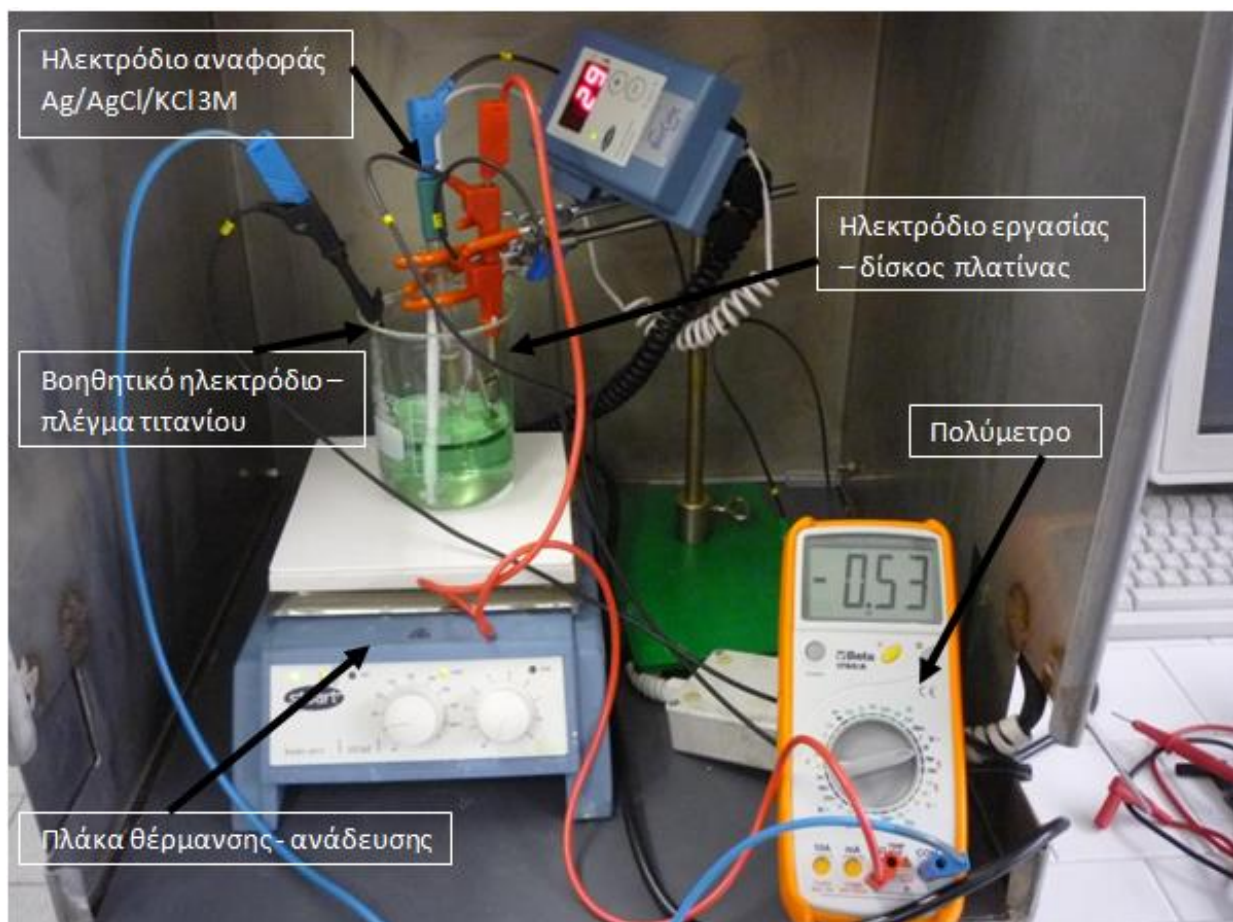
περίπτωση του χαλκού, του κασσιτέρου, του ψευδαργύρου και του μολύβδου χρησιμοποιήθηκαν άλατα  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  και  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  υψηλής καθαρότητας, ενώ ο χρυσός προέκυψε από πρότυπο διάλυμα. Το βασιλικό νερό παρασκευάστηκε από πυκνό νιτρικό και υδροχλωρικό οξύ αναλυτικής καθαρότητας. Η επιλογή του ως διαλύτη έγινε με βάση την προηγούμενη εμπειρία από τα αποτελέσματα διαλυτοποιήσεων, καθώς και για την μεγιστοποίηση της παραλαβής του χρυσού. Τα συνθετικά διαλύματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον ακόλουθο Πίνακα.

**Πίνακας 7.1 Συνθετικά διαλύματα ιόντων μετάλλων**

Όνομασία διαλύματος	Σύσταση διαλύματος
Τυφλό	150 mL/L HCl, 50 mL/L $\text{HNO}_3$
Διάλυμα Sn	150 mL/L HCl, 50 mL/L $\text{HNO}_3$ , 250 ppm Sn
Διάλυμα Zn	150 mL/L HCl, 50 mL/L $\text{HNO}_3$ , 150 ppm Zn
Διάλυμα Cu	150 mL/L HCl, 50 mL/L $\text{HNO}_3$ , 2000 ppm Cu
Διάλυμα Au	150 mL/L HCl, 50 mL/L $\text{HNO}_3$ , 100 ppm Au
Διάλυμα Sn + Zn + Pb + Cu	150 mL/L HCl, 50 mL/L $\text{HNO}_3$ , 250 ppm Sn, 150 ppm Zn, 300 ppm Pb, 2000 ppm Cu
Διάλυμα Sn + Zn + Pb + Cu + Au	150 mL/L HCl, 50 mL/L $\text{HNO}_3$ , 250 ppm Sn, 150 ppm Zn, 300 ppm Pb, 2000 ppm Cu, 100 ppm Au

#### 7.2.2.1 Κυκλικές βολταμετρίες σε συνθετικά διαλύματα ( $\text{pH} \approx 0$ )

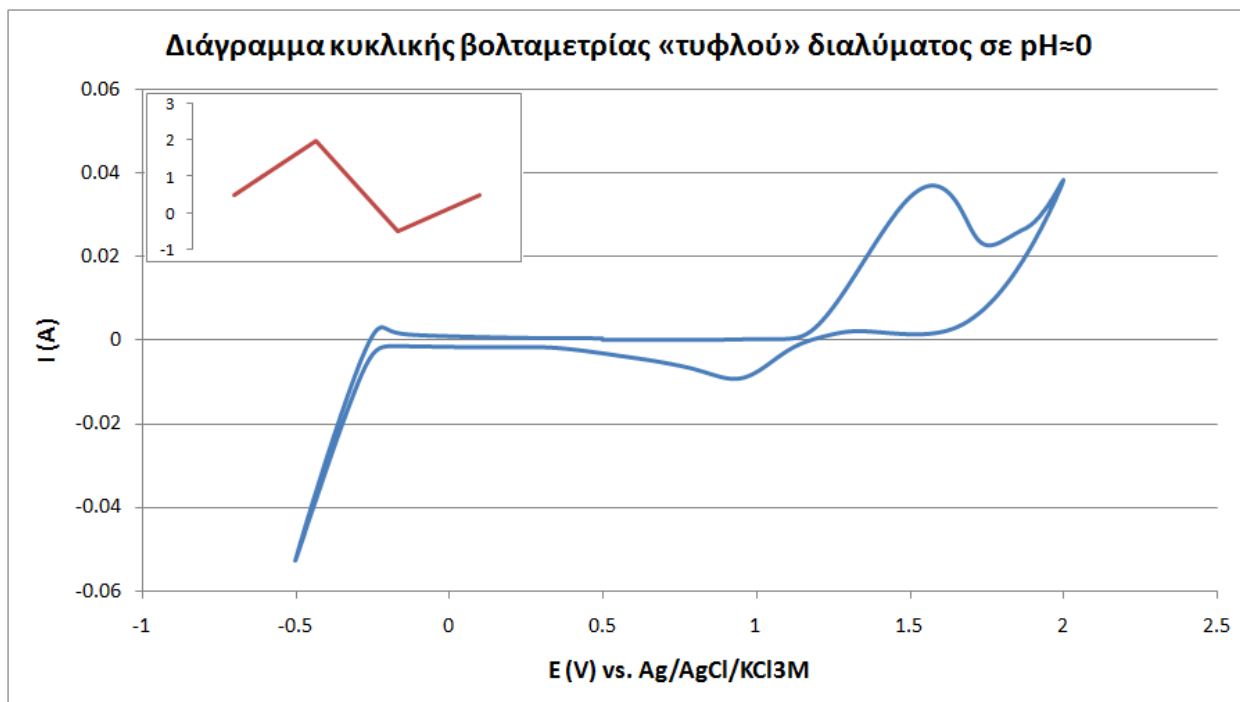
Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές κυκλικής βολταμετρίας σε γεωμετρία παράλληλων ηλεκτροδίων, με σύστημα τριών ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αυτό του  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{3\text{M}}$ , ως εργασίας δίσκος από πλατίνα και ως βοηθητικό πλέγμα τιτανίου με επικάλυψη πλατίνας. Το λουτρό που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.1.



**Εικόνα 7.1** Πειραματική διάταξη λουτρού

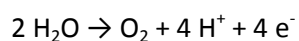
Ο ρυθμός σάρωσης του δυναμικού ορίστηκε στα 20mV/s. Όπως είναι εύκολα αντιληπτό οι συγκεκριμένες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε διαλύματα όπου η τιμή του pH ήταν κοντά στο μηδέν.

Αρχικά εξετάστηκε το «τυφλό» δείγμα που αποτελούταν από το βασιλικό νερό, με στόχο το να αποτελέσει τη «γραμμή βάσης» που θα αποτελούσε το μέτρο σύγκρισης για όλες τις μετέπειτα βολταμετρίες.

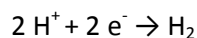


**Σχήμα 7.1** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας «τυφλού» διαλύματος σε pH=0

Η κορυφή ανοδικού ρεύματος που παρατηρείται στα 1,5 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> αντιστοιχεί στη διαλυτοποίηση της πλατίνας σε περιβάλλον χλωριόντων και στο σχηματισμό οξειδίων της. Ο σχηματισμός τους παρεμποδίζεται από την παρουσία υψηλής συγκέντρωσης χλωριόντων που ανταγωνίζεται το H<sub>2</sub>O στην επιφάνεια της πλατίνας. Σε υψηλότερα δυναμικά παρατηρείται η έκλυση οξυγόνου, σύμφωνα με την αντίδραση:

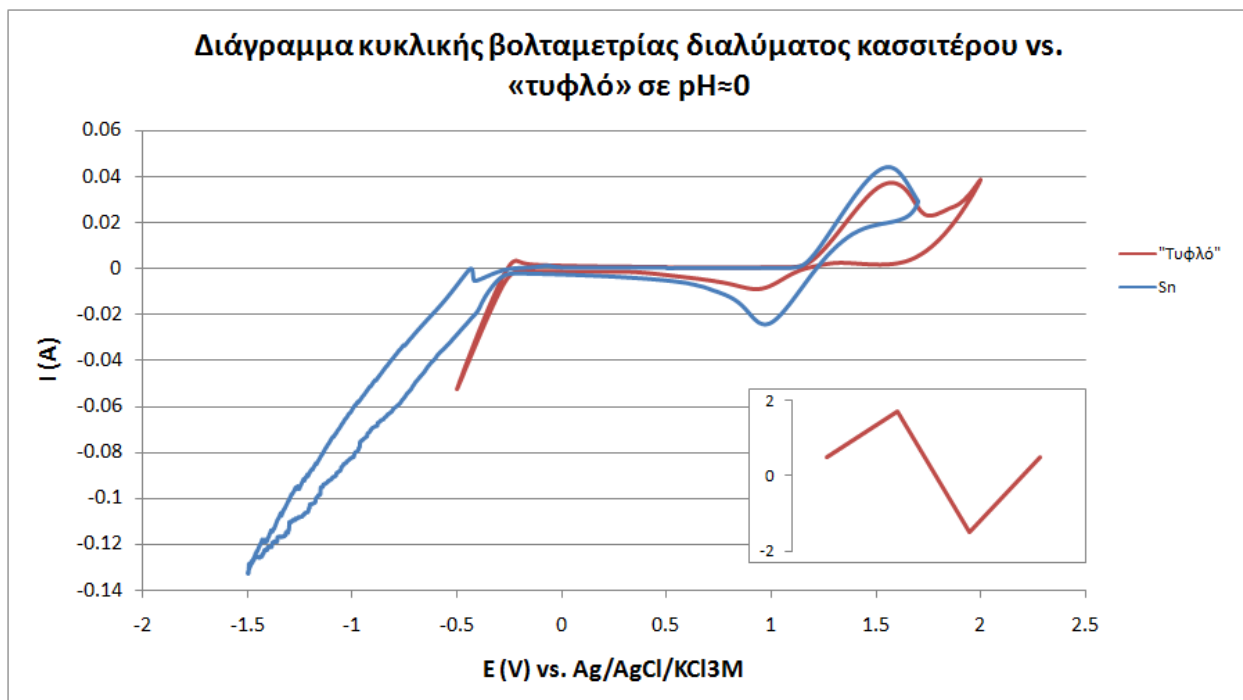


Με αντιστροφή της φοράς της σάρωσης, η κορυφή καθοδικού ρεύματος στα 0,95 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> αντιστοιχεί στην αναγωγή των οξειδίων της πλατίνας που σχηματίσθηκαν προηγουμένως. Σε δυναμικά κάτω από -0,26 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> παρατηρείται ο σχηματισμός H<sub>2</sub>, σύμφωνα με την αντίδραση:



και στα -0,30 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> η οξείδωση του υδρογόνου (H<sub>2</sub> → 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup>) [14].

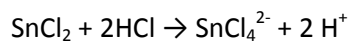
Από την εξέταση του διαλύματος ιόντων κασσιτέρου (Σχήμα 7.2) εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με την οξείδωση και την αναγωγή των αντίστοιχων ιόντων.



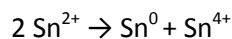
**Σχήμα 7.2** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος κασσιτέρου vs. «τυφλό» σε pH=0

Η παρουσία ιόντων κασσιτέρου μετατόπισε την αναγωγή του υδρογόνου προς πιο αρνητικές τιμές δυναμικού. Έχει βιβλιογραφικά καταγραφεί ότι ο κασσίτερος αποτίθεται αυθόρμητα σε υπόστρωμα πλατίνας σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος με υποτασική απόθεση (underpotential deposition) από διαλύματα που περιέχουν  $\text{SnCl}_2$  και  $\text{HCl}$  (Stalnionis et al., 2004), καθώς και με εφαρμογή 0,05 V vs. RHE (reverse hydrogen electrode) από διαλύματα  $\text{SnCl}_2$  και  $\text{HClO}_4$  [15].

Σε διαλύματα πυκνού υδροχλωρικού οξέος ο δισθενής χλωριούχος κασσίτερος σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις, σύμφωνα με την αντίδραση:



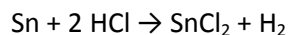
που σταθεροποιεί τα ιόντα δισθενούς κασσιτέρου και οδηγεί στο σχηματισμό μεταλλικού κασσιτέρου σύμφωνα με την αντίδραση:



Με αυτό τον τρόπο το ηλεκτρόδιο πλατίνας καλύπτεται μερικώς από κασσίτερο, γεγονός που δικαιολογεί τη μετατόπιση του δυναμικού της αναγωγής του υδρογόνου, καθώς το υπερδυναμικό για



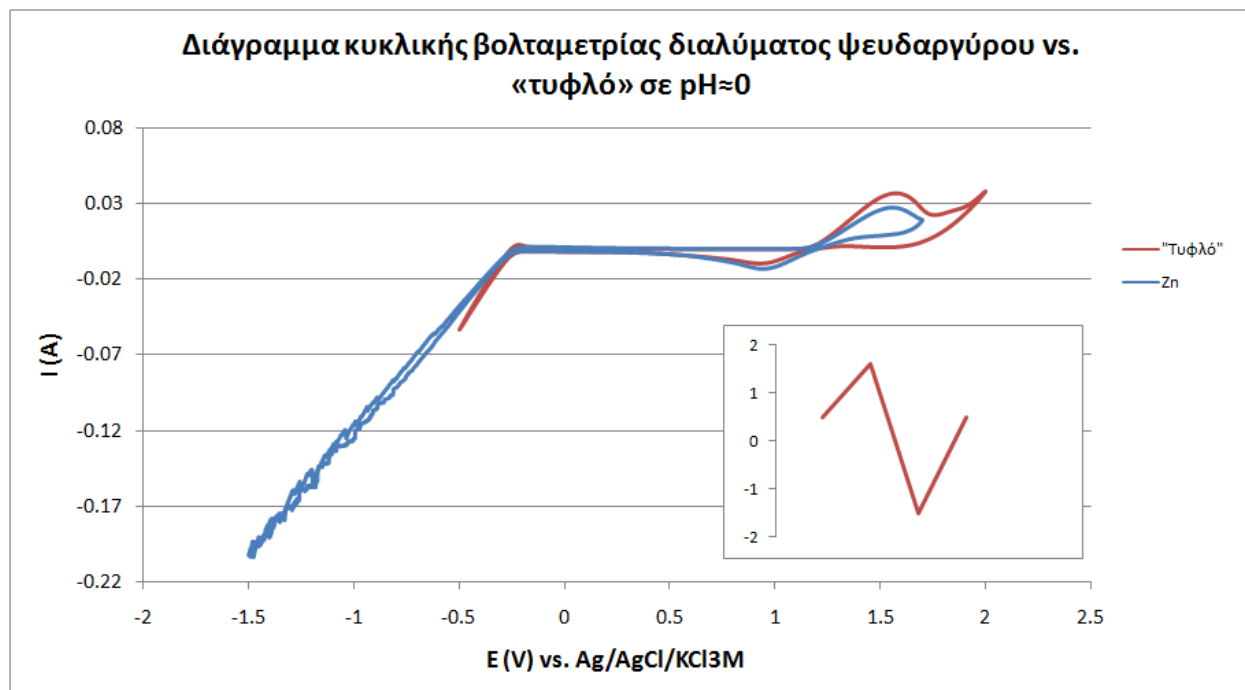
την έκλυση υδρογόνου είναι πιο αρνητικό σε υπόστρωμα κασσίτερου, σε σύγκριση με την πλατίνα. Το πυκνό HCl επαναδιαλύει τον κασσίτερο σύμφωνα με την αντίδραση:



Αποφεύγοντας έτσι την συνέχιση της κάλυψης της πλατίνας από στρώμα κασσίτερου.

Με αντιστροφή της φοράς σάρωσης, στην περιοχή μεταξύ  $-0,19 \text{ V}$  και  $-0,39 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  το ρεύμα ήταν χαμηλότερο απ' ό,τι στην απευθείας σάρωση, γεγονός που καταδεικνύει ότι στην απόθεση κασσίτερου δεν εμπλέκεται διεργασία ανάπτυξης πυρήνων κρυστάλλωσης. Αυτό κατέστη εμφανές σε επιπλέον δοκιμές βολταμετρίας στο συγκεκριμένο εύρος. Ο κασσίτερος που έχει αποτεθεί οξειδώνεται σε δυναμικά παραπλήσια αυτών του σχηματισμού οξειδίων της πλατίνας, γεγονός που εξηγεί την διαφορετική μορφή του γραφήματος, σε σχέση με αυτό του τυφλού διαλύματος.

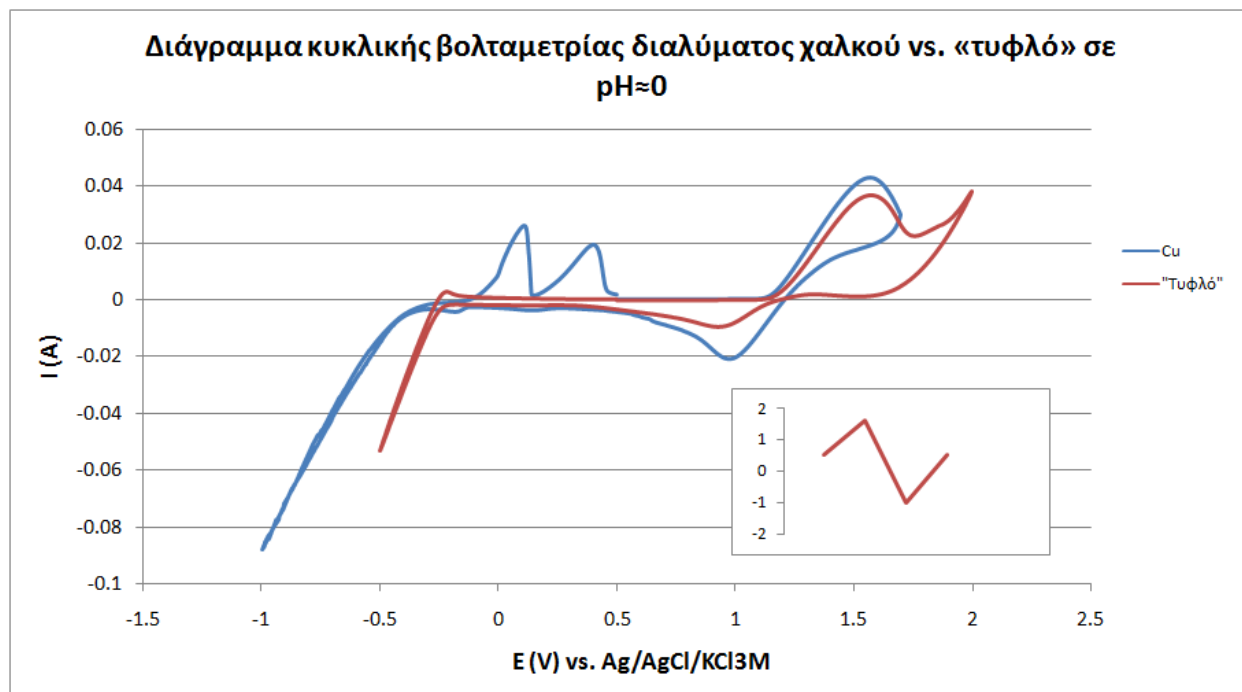
Όσον αφορά το διάλυμα με ιόντα ψευδαργύρου, το αντίστοιχο διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.3.



Σχήμα 7.3 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ψευδαργύρου vs. «τυφλό» σε pH=0

Όπως προκύπτει από το συγκεκριμένο γράφημα και σε αυτή την περίπτωση η παρουσία ιόντων μετάλλου (ψευδαργύρου εν προκειμένω) μετατόπισε την αναγωγή του υδρογόνου σε πιο αρνητικά δυναμικά. Εδώ πιθανώς να πραγματοποιείται και απόθεση ψευδαργύρου στην ίδια περιοχή τιμών δυναμικού με την αναγωγή του υδρογόνου, κάτι που έχει καταγραφεί βιβλιογραφικά [16].

Ακολούθως παρατίθεται το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του διαλύματος με ιόντα χαλκού.



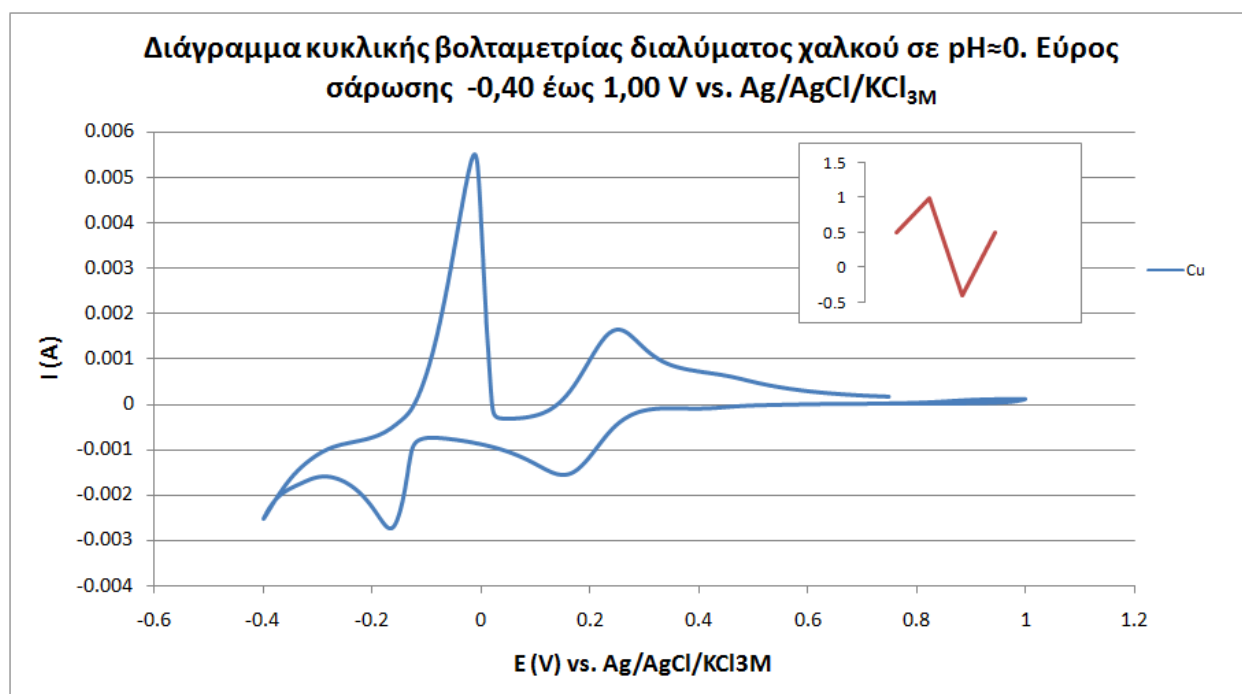
**Σχήμα 7.4** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χαλκού vs. «τυφλό» σε pH=0

Από τις συγκεκριμένες δοκιμές αναμένονταν να προκύψουν πληροφορίες για την οξειδωση και την αναγωγή των ιόντων χαλκού, αλλά και του μεταλλικού, καθώς θεωρείται απίθανος ο σχηματισμός οξειδίων του. Παρατηρήθηκαν δύο κορυφές αναγωγής στα -0,15 και στα 0,20 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> και οι αντίστοιχες κορυφές οξειδωσης στα 0,1 και 0,4 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Επιπλέον, η έκλυση υδρογόνου μετατοπίστηκε προς πιο αρνητικές τιμές δυναμικού, δεδομένου του ότι η υπέρταση για την έκλυση υδρογόνου είναι μεγαλύτερη στο χαλκό απ' ότι στην πλατίνα [17].

Αξίζει να σημειωθεί ότι η υποτασική απόθεση του χαλκού σε πλατίνα αποτελεί το πρώτο στάδιο της υπερτασικής ή μαζικής απόθεσής του. Η υποτασική απόθεση του χαλκού έχει μελετηθεί βιβλιογραφικά σε διαλύματα θεικού οξέος, σε pH από 0,3 έως 3,7 [18]. Σύμφωνα με τους συγγραφείς η απόθεση αυξάνει με την παρουσία οξυγόνου που έχει προσροφηθεί στην πλατίνα και η εξέταση με

μικροσκοπία του προσροφημένου στην πλατίνα χαλκού κατέδειξε ότι ακόμα και σε  $\text{pH}=0,3$  εντοπίζεται οξειδίο του χαλκού στην επιφάνεια. Επίσης, παρατηρήθηκε πως η επίδραση του  $\text{pH}$  στην απόθεση είναι μεγαλύτερη όταν αυτή γίνεται σε πλατίνα απ' ό τι σε χρυσό, λόγω της μειωμένης προσρόφησης ιόντων  $\text{OH}^-$  στο χρυσό. Τέτοιου είδους απόθεση δεν παρατηρείται στο συγκεκριμένο διάγραμμα, καθώς το συνολικό φορτίο είναι πολύ χαμηλό.

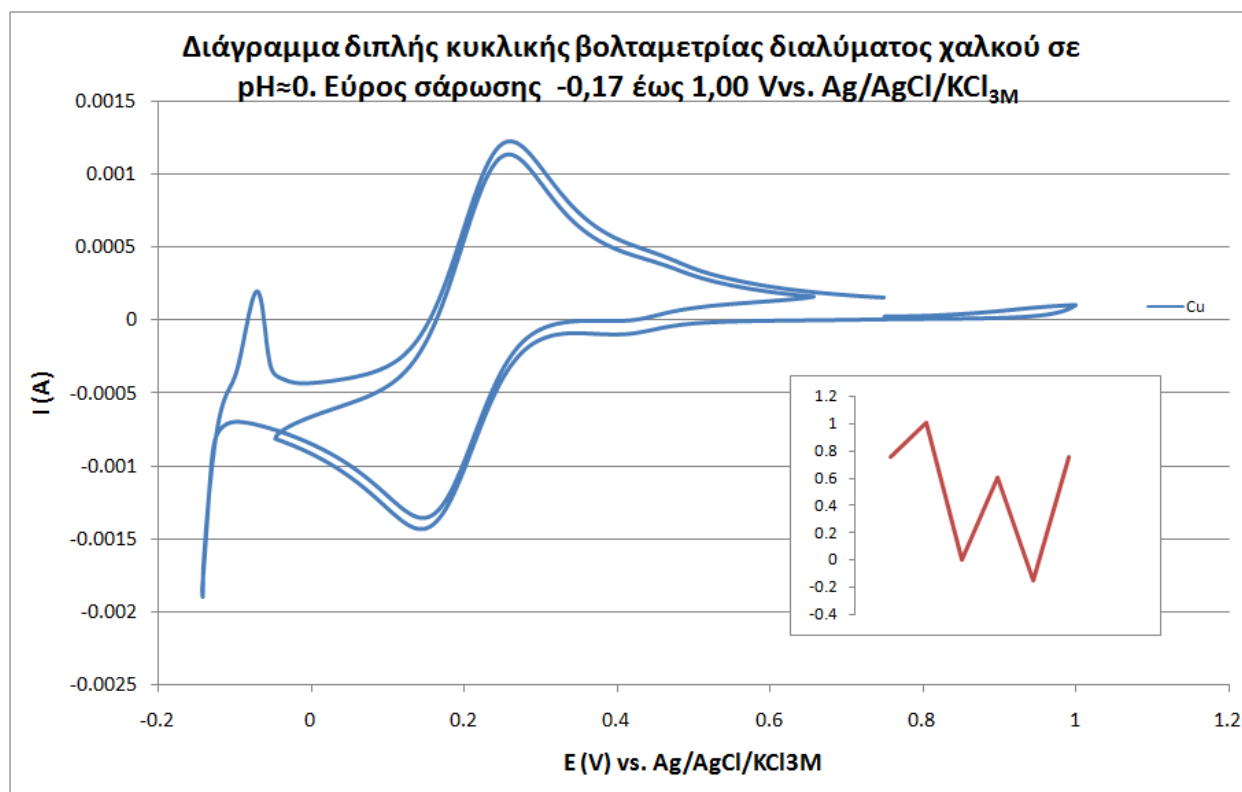
Για την λεπτομερέστερη εξέταση των τεσσάρων κορυφών του χαλκού πραγματοποιήθηκαν νέες κυκλικές βολταμετρίες, σε χαμηλότερο εύρος σάρωσης και με αντιστροφή της φοράς έγκαιρα, ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση της πλατίνας, Σχήματα 7.5 και 7.6.



**Σχήμα 7.5** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χαλκού σε  $\text{pH}=0$ . Εύρος σάρωσης  $-0,40$  έως  $1,00$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{3\text{M}}$

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα είναι εμφανείς οι δύο κορυφές αναγωγής στα  $-0,15$  και στα  $0,17$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{3\text{M}}$  και οι αντίστοιχες οξειδώσεις στα  $0,12$  και  $0,24$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{3\text{M}}$ . Από το σχήμα της ανοδικής καμπύλης προκύπτει ότι στα  $-0,13$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{3\text{M}}$  παρατηρείται ότι το ρεύμα μεταβάλλεται εκθετικά με το δυναμικό, γεγονός που υποδηλώνει ότι η κύρια διεργασία είναι η διαλυτοποίηση του χαλκού. Όταν δε η φορά σάρωσης αντιστρέφεται στην ίδια περιοχή παρατηρείται χαμηλότερο ρεύμα [19]. Σε υψηλότερα δυναμικά το σχήμα της καμπύλης μεταβάλλεται σημαντικά, κυρίως σε δυναμικά άνω του  $-0,04$  V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{3\text{M}}$  υποδηλώνοντας μερική παθητικοποίηση της

επιφάνειας. Για την περιοχή δυναμικού από 0,07 έως 0,14 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> η τιμή του ρεύματος μειώνεται, γεγονός που παραπέμπει σε διεργασία καταβύθισης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό αποδίδεται στο σχηματισμό CuCl από τον κορεσμό του διαλύματος γύρω από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Στο τέλος της ανοδικής κορυφής η ένταση του ρεύματος δεν είναι μηδενική καθώς το στρώμα άλατος είναι πορώδες εξαιτίας διαταραχών και διαλυτοποίησης του CuCl λόγω υψηλής συγκέντρωσης χλωριόντων. Η ανοδική κορυφή με κέντρο στα 0,37 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> αναφέρεται σε μια πολύπλοκη διεργασία λόγω της οξειδωσης του υπολειπόμενου στρώματος άλατος CuCl και του CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> που υπάρχει στο διάλυμα για το σχηματισμό διαλυτών ενώσεων Cu<sup>2+</sup>. Η συνεισφορά κάθε διεργασίας εξαρτάται από την συγκέντρωση χλωριόντων, το ρυθμό σάρωσης, την ταχύτητα ανάδευσης, αλλά όχι από το pH του διαλύματος [20].

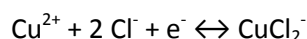


**Σχήμα 7.6** Διάγραμμα διπλής κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χαλκού σε pH=0. Εύρος σάρωσης - 0,17 έως 1,00 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>

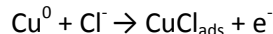
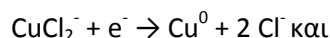
Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι η κορυφή αναγωγής περίπου στα 0,17 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> σχετίζεται με την κορυφή οξειδωσης περίπου στα 0,20 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και από την οποία προκύπτουν διαλυτά προϊόντα. Δεν παρατηρείται ανάπτυξη πυρήνων

κρυστάλλωσης. Πράγματι αν αντιστραφεί η φορά της στην αρχή της πτώσης του ρεύματος, το καθοδικό ρεύμα είναι χαμηλότερο από αυτό της αρχικής σάρωσης.

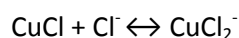
Η πιθανή συνολική αντίδραση οξειδοαναγωγής θα μπορούσε να είναι:



Αντίστοιχα, η κορυφή αναγωγής στα  $-0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  σχετίζεται με την κορυφή οξείδωσης στα  $0,12 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ . Αυτή η δεύτερη κορυφή αναγωγής έχει εμφανώς διαφορετικό σχήμα σε σχέση με την πρώτη, λόγω της ταχείας πτώσης της τιμής του ρεύματος στην αρχή της κορυφής. Με αντιστροφή της φοράς σάρωσης στην αρχή της πτώσης του ρεύματος, το καθοδικό ρεύμα είναι υψηλότερο από αυτό της αρχικής σάρωσης. Κάτι τέτοιο υποδηλώνει αύξηση της ενεργής επιφάνειας λόγω ανάπτυξης πυρήνων κρυστάλλωσης μεταλλικού χαλκού πάνω στην πλατίνα. Η κορυφή επομένως αυτή αντιστοιχεί στην απόθεση μεταλλικού χαλκού και η αντίστοιχη οξείδωση σε διαλυτοποίησή του, κυρίως με βάση τις αντιδράσεις:

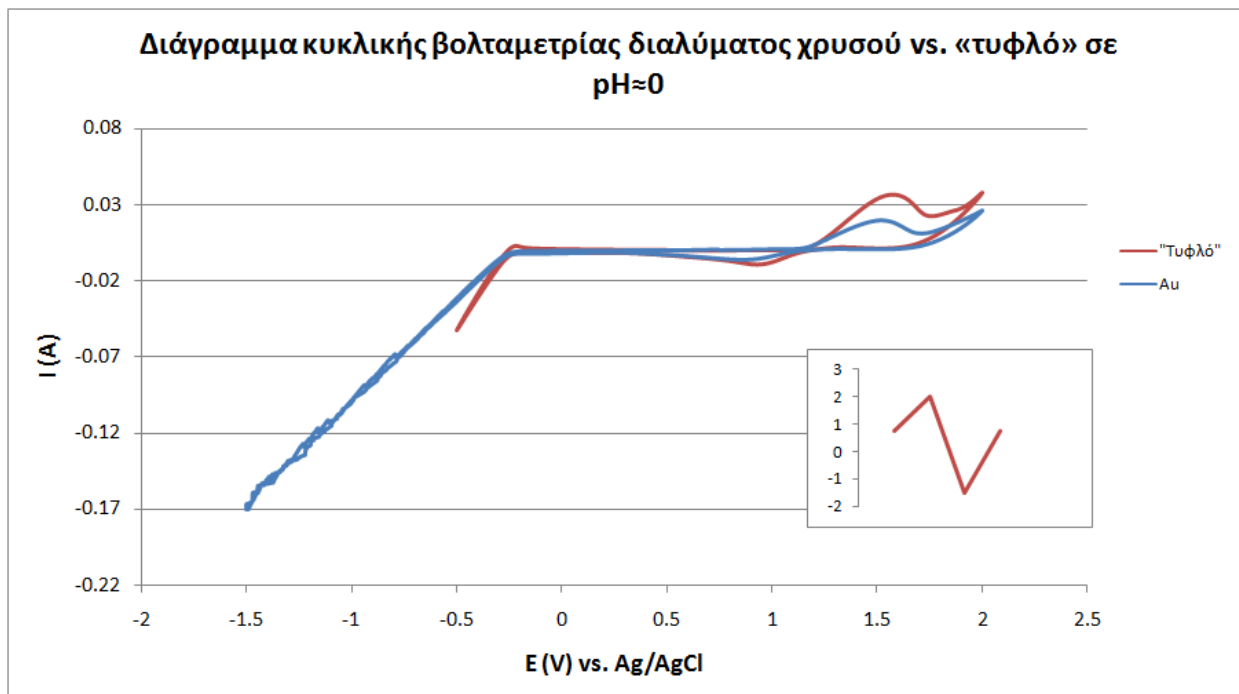


οι οποίες ακολουθούνται από την αντίδραση:



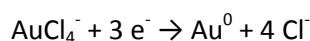
Επομένως οι δύο κορυφές αναγωγής στα  $-0,15$  και στα  $0,20 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  και οι αντίστοιχες κορυφές οξείδωσης στα  $0,1$  και  $0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ , οφείλονται σε δράσεις που περιγράφονται στις ανωτέρω αντιδράσεις. Αυτές οι αντιδράσεις έχουν προταθεί και βιβλιογραφικά για την εξήγηση της συμπεριφοράς της διεπιφάνειας χαλκού/χλωριόντων σε διάφορες συγκεντρώσεις χλωριόντων, με διαφορετικές τιμές pH [20].

Όσον αφορά το χρυσό το αντίστοιχο διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας σε σύγκριση με το «τυφλό» δείγμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.7.

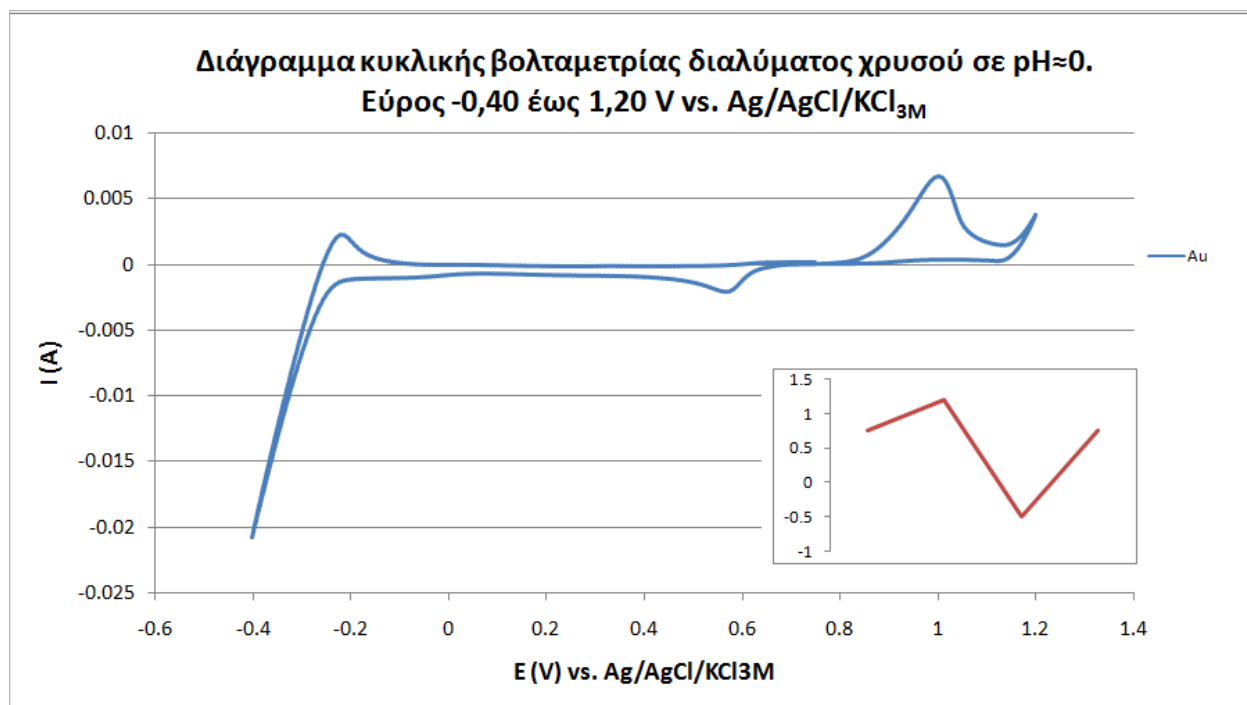


**Σχήμα 7.7** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χρυσού vs. «τυφλό» σε pH≈0

Όπως προκύπτει, η κορυφή αναγωγής της πλατίνας μετατοπίσθηκε προς πιο αρνητικές τιμές δυναμικού και παρουσιάζει αυξημένη ένταση. Επίσης, συμπεραίνεται ότι στο ίδιο δυναμικό, των 0,6 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>, υπάρχει και μια δεύτερη κορυφή η οποία αποδίδεται στην αναγωγή των ιόντων AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, σύμφωνα με την αντίδραση:



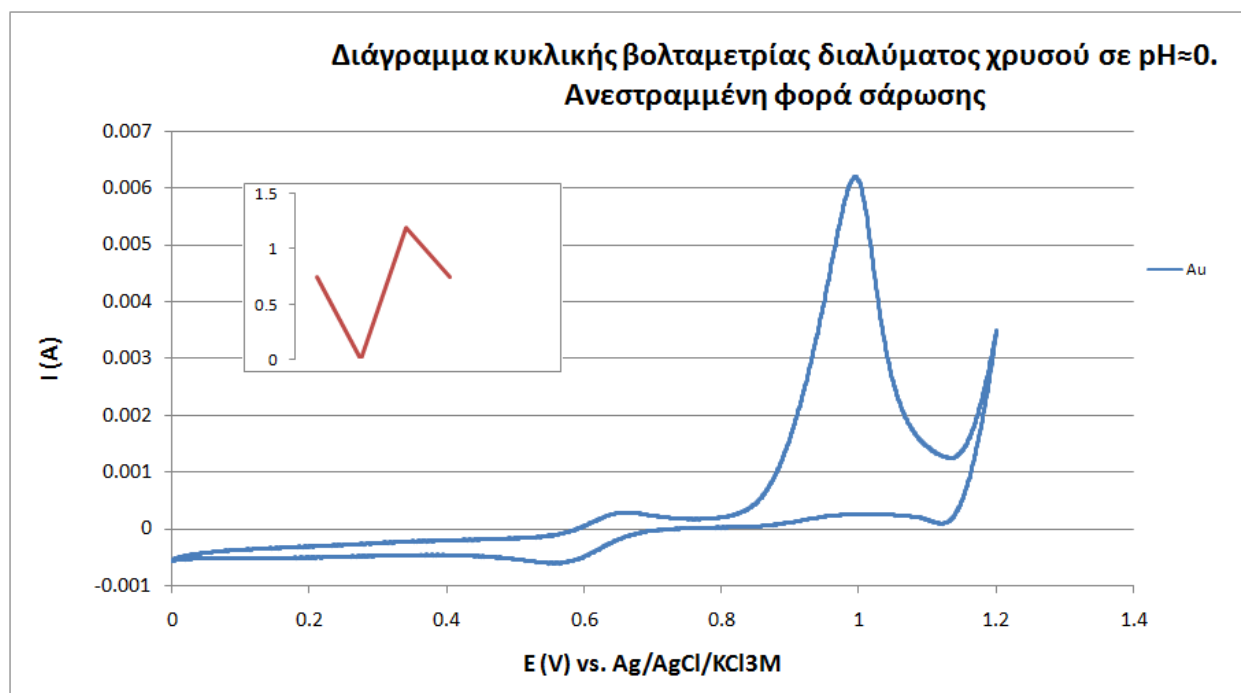
Η αντίστοιχη κορυφή οξειδωσης δεν είναι εμφανής στο συγκεκριμένο διάγραμμα. Για καλύτερη μελέτη της δράσης που λαμβάνει χώρα πραγματοποιήθηκε νέα κυκλική βολταμετρία σε εύρος δυναμικού από -0,40 έως 1,20 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> (Σχήμα 7.8).



**Σχήμα 7.8** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χρυσού σε pH=0. Εύρος -0,40 έως 1,20 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>

Τα δυναμικά των κορυφών στα δύο αυτά διαγράμματα διαφέρουν αρκετά. Στο Σχήμα 7.7 η κορυφή οξείδωσης εμφανίζεται στα 1,50 και αυτής της αναγωγής στα 0,99 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>, ενώ στο Σχήμα 7.8 εμφανίζονται στα 0,98 και 0,58 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> αντίστοιχα. Εν προκειμένω, στο Σχήμα 7.7 η κορυφή του σχηματισμού οξειδίου της πλατίνας δεν έχει καταγραφεί και οι κορυφές που παρατηρούνται πιθανώς οφείλονται στα ιόντα χρυσού στο διάλυμα.

Για τη διερεύνηση της συγκεκριμένης υπόθεσης πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία με ανεστραμμένες φορές σάρωσης: αρχίζοντας από τα 0,75 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> προς το 0 και αντιστρέφοντας τη φορά εν συνεχεία (Σχήμα 7.9).



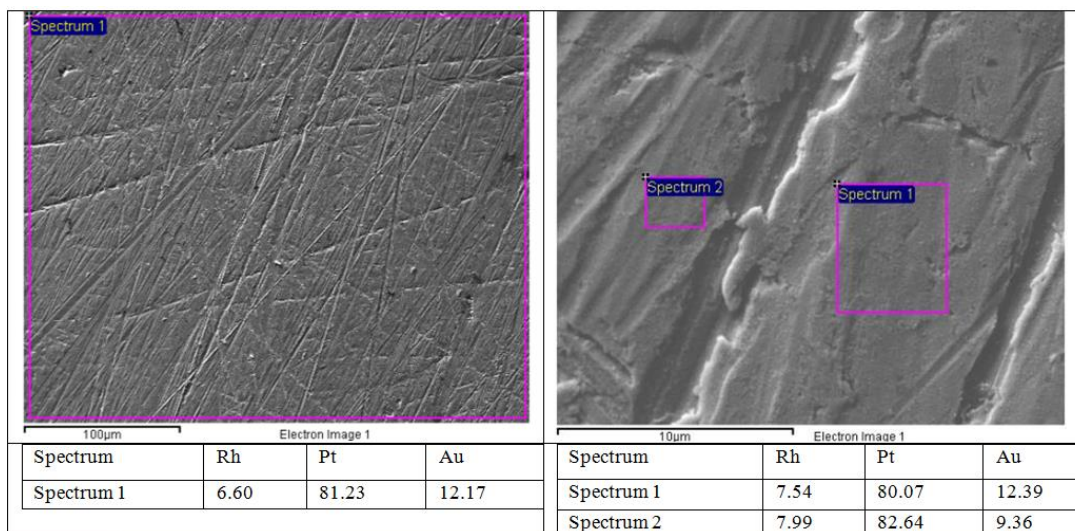
**Σχήμα 7.9** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος χρυσού σε pH=0. Ανεστραμμένη φορά

Στην περίπτωση αυτή η σάρωση του δυναμικού είχε κατεύθυνση προς αρνητικότερες τιμές, χωρίς οξείδωση της πλατίνας και αναστράφηκε πριν την έκλυση υδρογόνου. Η παρουσία της κορυφής καθοδικού ρεύματος στα 0,58 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> ενισχύει την υπόθεση ότι η κορυφή πιθανώς αντιστοιχεί στην αναγωγή των ιόντων AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. Με την αντιστροφή της φοράς, παρατηρήθηκαν δύο ανοδικές κορυφές στα 0,64 και τα 0,98 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Η τελευταία είχε παρατηρηθεί και στο Σχήμα 7.8 στο ίδιο δυναμικό.

Το θεωρητικό δυναμικό της αναγωγής των ιόντων AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> είναι 0,80 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Στην περίπτωση των υπό εξέταση διαλυμάτων μετατοπίστηκε σε πιο αρνητικές τιμές πιθανώς λόγω της χημικής τους συγκέντρωσης και του ρυθμού σάρωσης που εφαρμόστηκε.

Για την εξαγωγή συμπεράσματος σχετικά με το κατά πόσον όντως λαμβάνει χώρα αναγωγή του χρυσού και πραγματοποιείται ηλεκτροαπόθεσή του στη συγκεκριμένη κορυφή η σάρωση σταμάτησε για 20 λεπτά στα 0,43 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Μετά το διάστημα αυτό το υπόστρωμα εξετάστηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM-EDXS) και προέκυψαν οι ακόλουθες εικόνες με τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις τους.

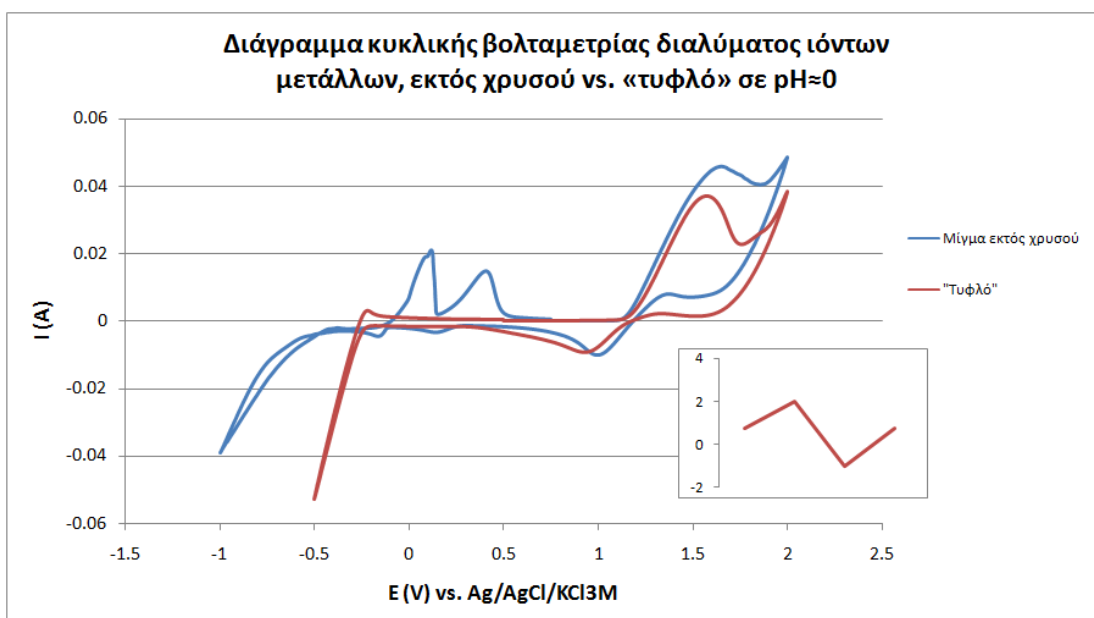




**Εικόνα 7.2** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα χρυσού με pH ≈ 0

Από τη συγκεκριμένη εξέταση προκύπτει ότι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου έχει καλυφθεί από ένα λεπτό στρώμα χρυσού. Αυτό επιβεβαιώνει την εκτίμηση ότι η κορυφή αναγωγής στα 0,58 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> αντιστοιχεί στην αναγωγή των ιόντων AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία στο διάλυμα που περιείχε το σύνολο των ιόντων μετάλλων, εκτός από τον χρυσό και πάλι με ρυθμό σάρωσης 20 mV/s και σε εύρος σάρωσης μεταξύ των δυναμικών έκλυσης οξυγόνου και υδρογόνου.

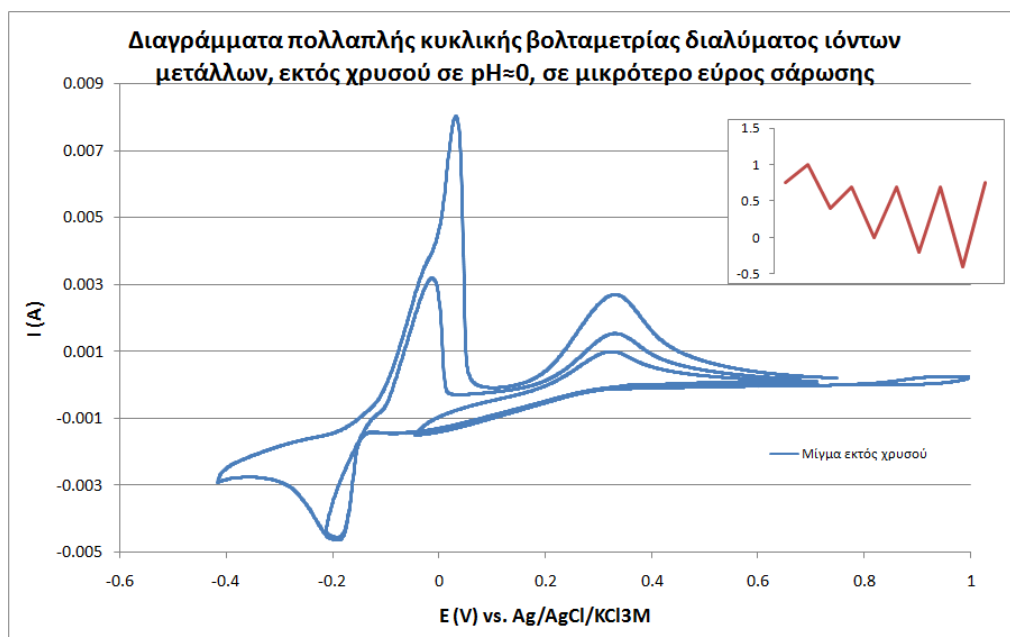


**Σχήμα 7.10** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού vs. «τυφλό»

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό το συγκεκριμένο διάγραμμα παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με εκείνο που περιείχε μόνο τα ιόντα του χαλκού. Παρατηρείται μια κορυφή αναγωγής στα 0,17 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> που αποδίδεται όπως και προηγουμένως στην αναγωγή των ιόντων Cu<sup>2+</sup> σε CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Η δεύτερη κορυφή αναγωγής, στα 0,20 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>, αντιστοιχεί στην απόθεση μεταλλικού χαλκού. Συνολικά η καμπύλη έχει μετατοπισθεί προς πιο αρνητικές τιμές δυναμικού σε σύγκριση με την αντίστοιχη των ιόντων χαλκού, γεγονός που αποδίδεται στην παρουσία των επιπλέον ιόντων στο διάλυμα. Σε δυναμικά χαμηλότερα του -0,52 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> παρατηρείται η αναγωγή των ιόντων Zn<sup>2+</sup>.

Στα 0,1 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> υπάρχει μια διπλή κορυφή οξείδωσης που μπορεί να αποδοθεί στη διαλυτοποίηση κράματος χαλκού και ψευδαργύρου που αποτέθηκε κατά τη σάρωση από -0,20 έως -1,00 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Η κορυφή αυτή έχει μετατοπισθεί προς πιο θετικές τιμές δυναμικών, σε σύγκριση με την κορυφή που έχει αποδοθεί στη διαλυτοποίηση του χαλκού στο αντίστοιχο διάγραμμα. Η δεύτερη κορυφή οξείδωσης, στα 0,36 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>, έχει επίσης μετατοπισθεί κατά παρόμοιο τρόπο.

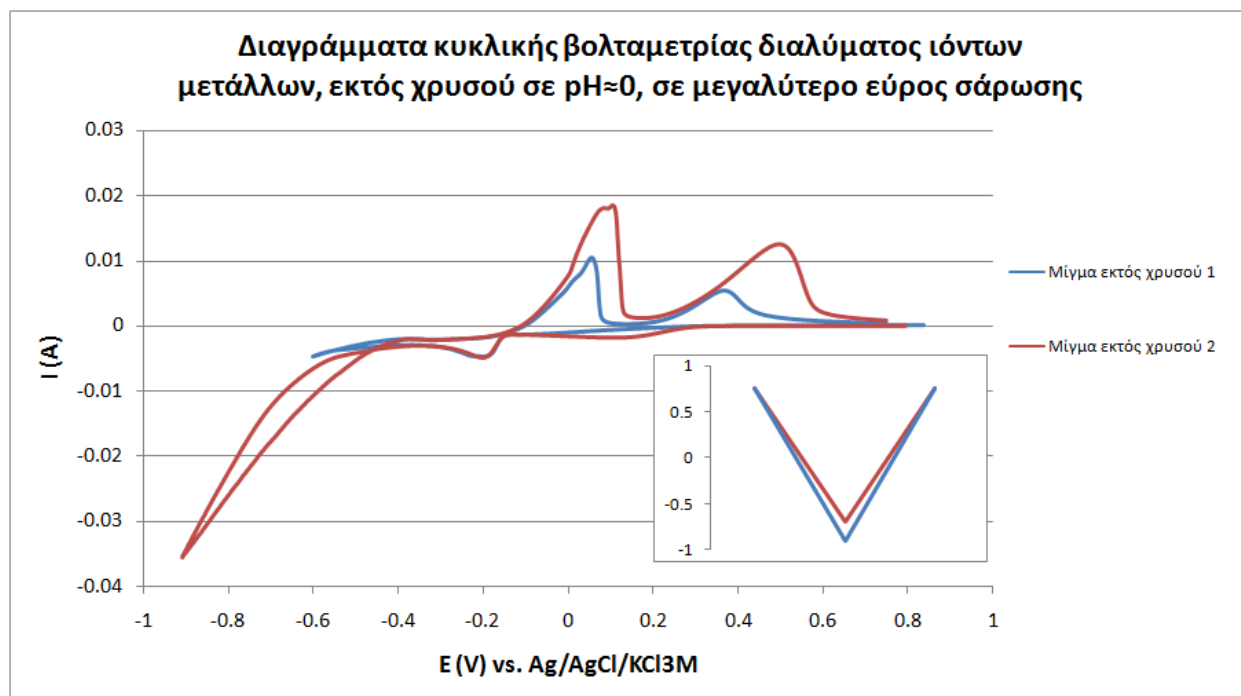
Για τη λεπτομερέστερη εξέταση των δράσεων, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον κυκλικές βολταμετρικές με μικρότερο εύρος σάρωσης και αντιστροφή της φοράς σάρωσης κατά τη διάρκεια της μέτρησης, Σχήμα 7.11.



**Σχήμα 7.11 Διαγράμματα πολλαπλής κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού σε pH=0, σε μικρότερο εύρος σάρωσης**

Από τη δεύτερη σάρωση προκύπτει ότι η κορυφή οξείδωσης περίπου στα 0,36 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> αντιστοιχεί στην κορυφή αναγωγής στα 0,17 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> και σχετίζεται με την αντίδραση οξειδοαναγωγής που περιλαμβάνει διαλυτά προϊόντα (Cu<sup>2+</sup> προς CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>). Από την τρίτη σάρωση, προκύπτει ότι η κορυφή αναγωγής στα -0,17 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> αναφέρεται στην αναγωγή των ιόντων CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> προς μεταλλικό χαλκό. Όταν αντιστραφεί η φορά σάρωσης παρατηρείται η αντίστοιχη κορυφή οξείδωσης του μεταλλικού χαλκού σε ιόντα CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>.

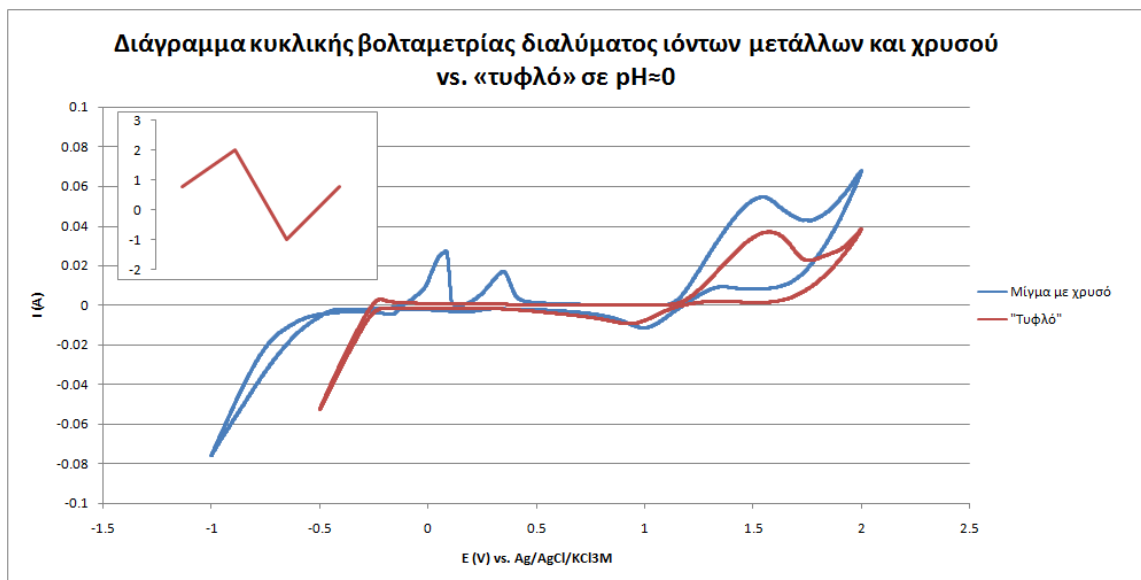
Όταν το εύρος της σάρωσης φτάνει μέχρι αυτό της αναγωγής του ψευδαργύρου (στα -0,40 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>) και εν συνεχεία αντιστρέφεται η κορυφή ανοδικού ρεύματος είναι διπλή. Μπορεί επομένως να υποθεθεί ότι η πρώτη αντιστοιχεί στη διαλυτοποίηση κράματος χαλκού-ψευδαργύρου, ενώ η δεύτερη στη διαλυτοποίηση του μεταλλικού χαλκού. Η συγκεκριμένη υπόθεση μπορεί να ενδυναμωθεί από τα ευρήματα των δύο βολταμετριών του Σχήματος 7.12.



**Σχήμα 7.12 Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού σε pH=0, σε μεγαλύτερο εύρος σάρωσης**

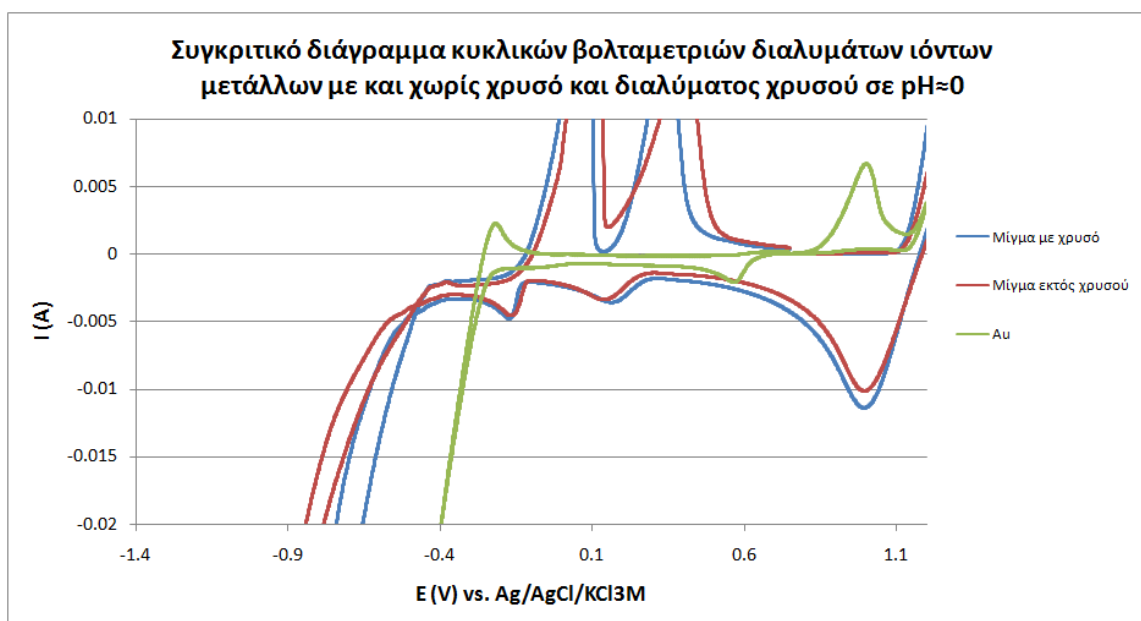
Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρουσιάζονται βολταμετρίες που εκτείνονται έως πιο αρνητικές τιμές δυναμικού (απόθεση χαλκού και ψευδαργύρου). Όπως φαίνεται καθαρά η διπλή κορυφή οξείδωσης μετατοπίζεται προς πιο θετικές τιμές δυναμικού και η έντασή της αυξάνεται.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του διαλύματος που περιείχε ιόντα όλων των μετάλλων και του χρυσού.



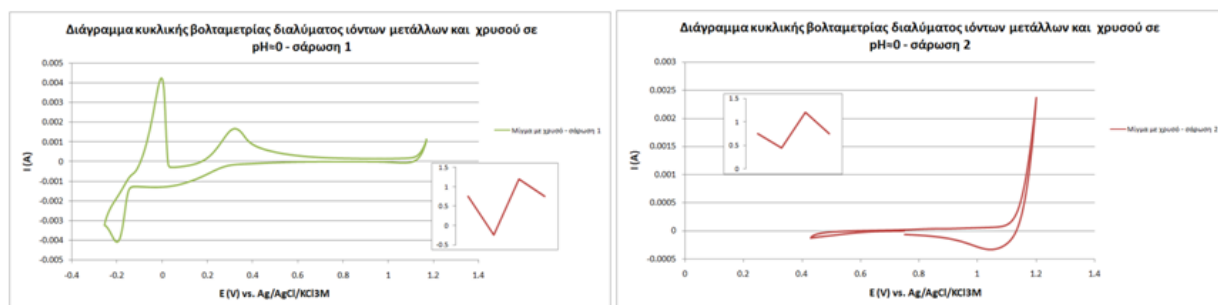
**Σχήμα 7.13** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού vs. «τυφλό» σε  $pH=0$

Το διάγραμμα παρουσιάζει πολύ μεγάλη ομοιότητα με το αντίστοιχο χωρίς το χρυσό. Η παρουσία χρυσού πιθανότατα επικαλύπτεται από άλλη κορυφή αναγωγής. Κάτι τέτοιο προκύπτει ως συμπέρασμα και από σύγκριση των βολταμετριών των διαλυμάτων ιόντων με και χωρίς χρυσό και του διαλύματος ιόντων χρυσού, Σχήμα 7.14.



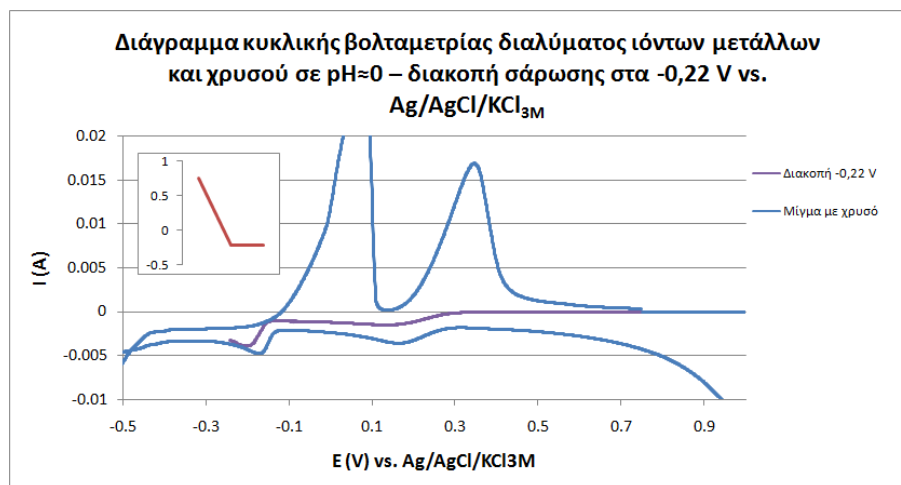
**Σχήμα 7.14** Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικών βολταμετριών διαλυμάτων ιόντων μετάλλων με και χωρίς χρυσό και διαλύματος χρυσού σε  $pH=0$

Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων φαίνεται ότι η κορυφή αναγωγής των ιόντων  $\text{AuCl}_4^-$  έχει μετατοπισθεί λόγω της παρουσίας των υπολοίπων ιόντων μετάλλων στο διάλυμα. Αυτό μπορεί να έχει συμβεί είτε προς πιο θετικές τιμές δυναμικού και επομένως καλύπτεται είτε από την κορυφή αναγωγής της πλατίνας, είτε προς πιο αρνητικές τιμές δυναμικού και καλύπτεται από αυτή της αναγωγής των ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$ . Για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω δοκιμές κυκλικής βολταμετρίας.



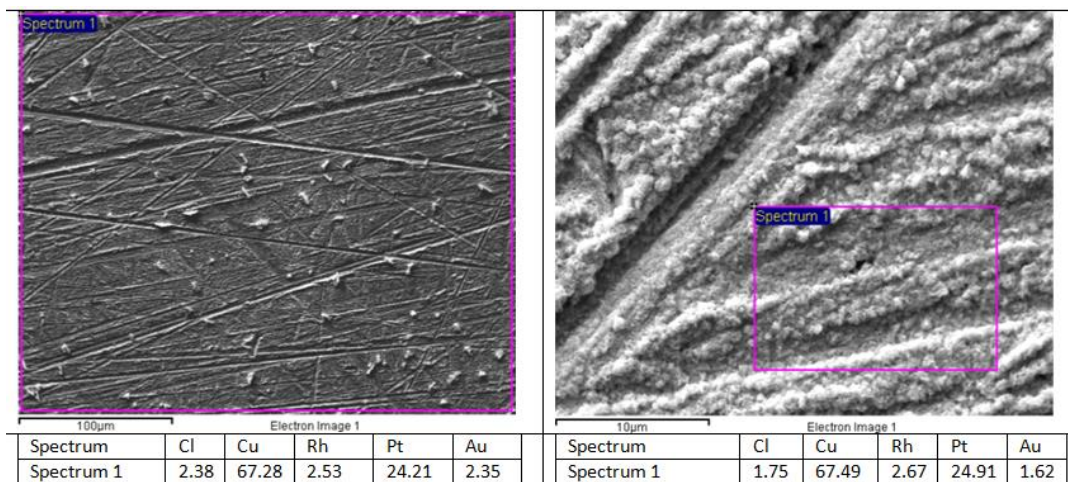
**Σχήμα 7.15 Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε  $\text{pH}=0$  σε διαφορετικό εύρος σάρωσης**

Όπως προκύπτει από τα ανωτέρω διαγράμματα, η κορυφή της αναγωγής του χρυσού έχει μετατοπισθεί προς πιο αρνητικές τιμές δυναμικού. Επομένως θα μπορούσε να έχει υπάρξει απόθεση χρυσού, η οποία όμως θα συνέπιπτε με την απόθεση του χαλκού. Σε μια προσπάθεια διερεύνησης του κατά πόσον όντως λαμβάνει χώρα απόθεση χρυσού, πραγματοποιήθηκαν βολταμετρίες στις οποίες η σάρωση διακοπτόταν για 20 λεπτά σε διαφορετικά δυναμικά. Στόχος ήταν η εξέταση του υποστρώματος σε καθεμία από την περιπτώσεις, ώστε να διαπιστωθεί η παρουσία ή μη του χρυσού. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών παρουσιάζονται στα ακόλουθα Σχήματα και Εικόνες.

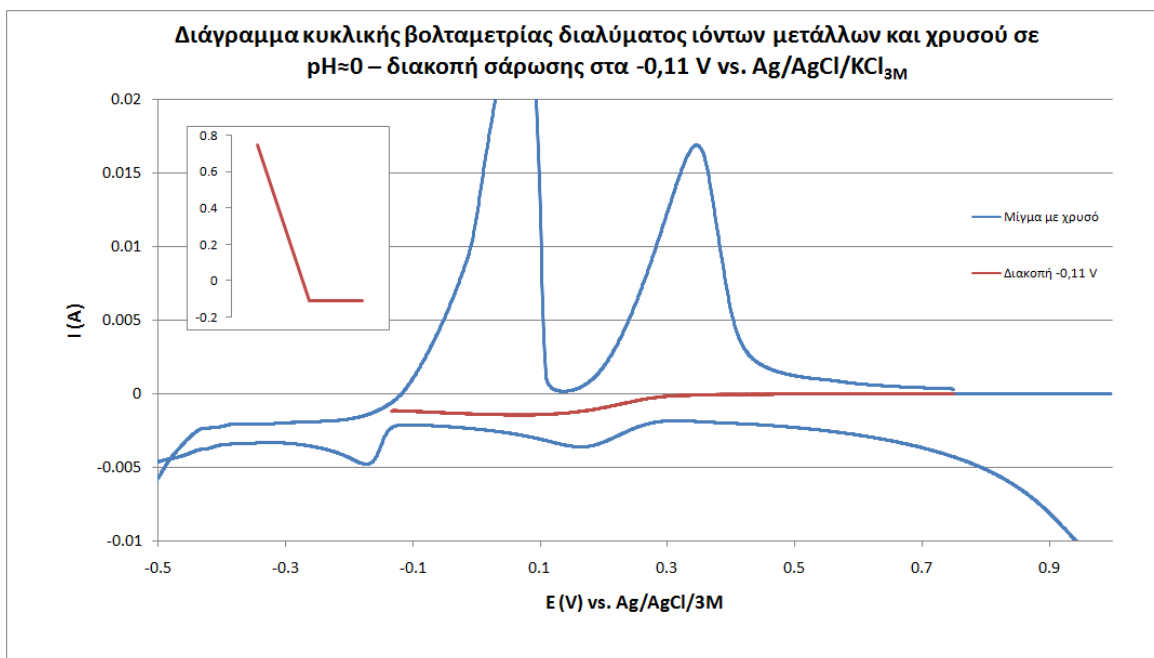


**Σχήμα 7.16 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε  $\text{pH}=0$  – διακοπή σάρωσης στα  $-0,22 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$**

Η πρώτη δοκιμή πραγματοποιήθηκε με διακοπή της σάρωσης στα  $-0,22 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  και η ανάλυση του υποστρώματος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και η αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση παρουσιάζονται ακολούθως. Η παρουσία Pt και Rh αποδίδεται στο υπόστρωμα πλατίνας, ενώ η παρουσία Au και Cu στο απόθεμα. Η ανίχνευση O συνδέεται με την μερική οξείδωση του επιστρώματος χαλκού ενώ η παρουσία Cl δείχνει την απόθεση κρυστάλλων  $\text{CuCl}$ . Όπως συμπεραίνεται από την ανάλυση υπάρχει συναπόθεση χαλκού και χρυσού.

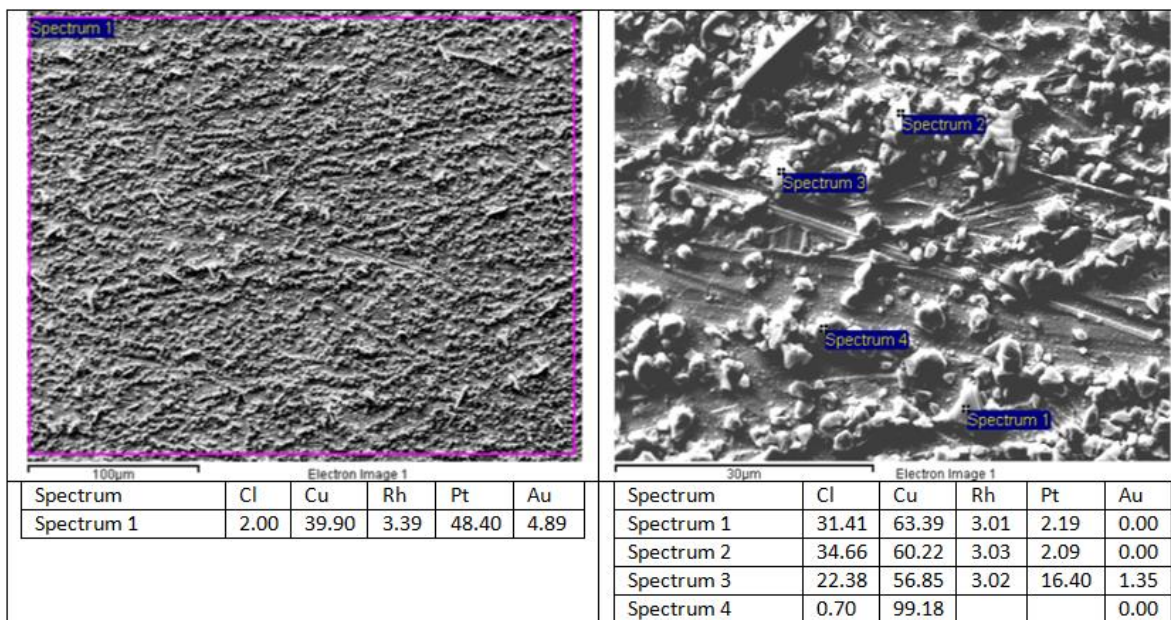


**Εικόνα 7.3** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων μετάλλων και χρυσού με  $\text{pH} \approx 0$  – Διακοπή σάρωσης στα  $-0,22 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$

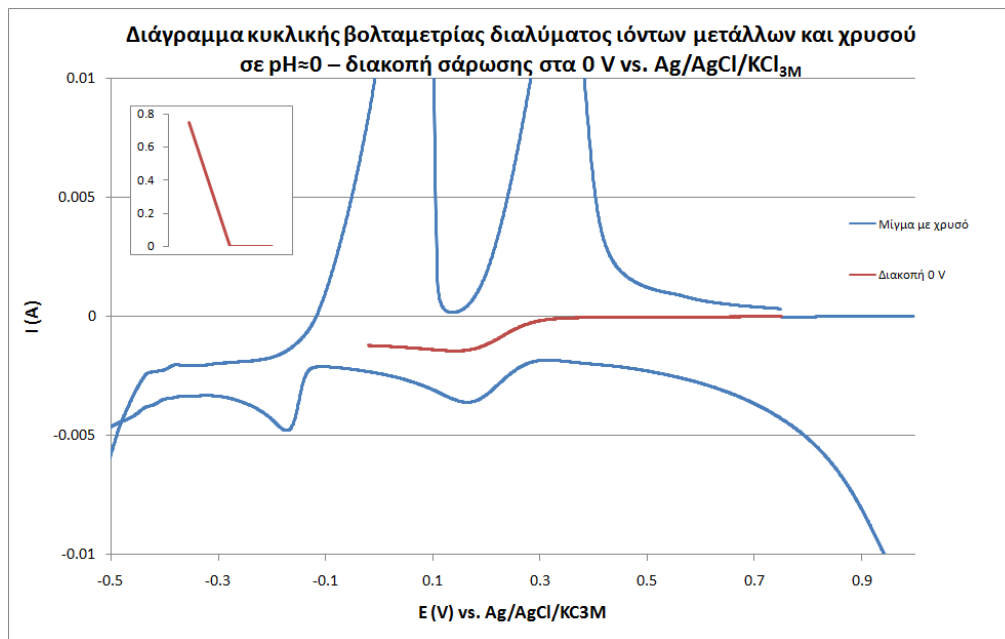


**Σχήμα 7.17** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε  $\text{pH}=0$  – διακοπή σάρωσης στα  $-0,11 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$

Στη δεύτερη δοκιμή η διακοπή της σάρωσης πραγματοποιήθηκε στα  $-0,11 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3M}$ . Η αντίστοιχη ανάλυση έδειξε και πάλι συναπόθεση χαλκού και χρυσού, με υψηλότερο μάλιστα ποσοστό χρυσού σε σύγκριση με την προηγούμενη. Και σε αυτή την περίπτωση η ανίχνευση Cl συνδέεται με την απόθεση  $\text{CuCl}$ . Στην Εικόνα 7.4 διακρίνονται καθαρά οι κρύσταλλοι  $\text{CuCl}$ .



**Εικόνα 7.4** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων μετάλλων και χρυσού με  $\text{pH} \approx 0$  – Διακοπή σάρωσης στα  $-0,11 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3M}$



**Σχήμα 7.18** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε  $\text{pH}=0$  – διακοπή σάρωσης στα  $0 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3M}$

Η τελευταία βολταμετρία διακόπηκε στα 0 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Και σε αυτή την περίπτωση από την ανάλυση προκύπτει συναπόθεση χαλκού και χρυσού, όμως είναι συνολικά μικρότερη σε σύγκριση με τις προηγούμενες. Και εδώ μπορούν να ανιχνευθούν κρύσταλλοι CuCl.

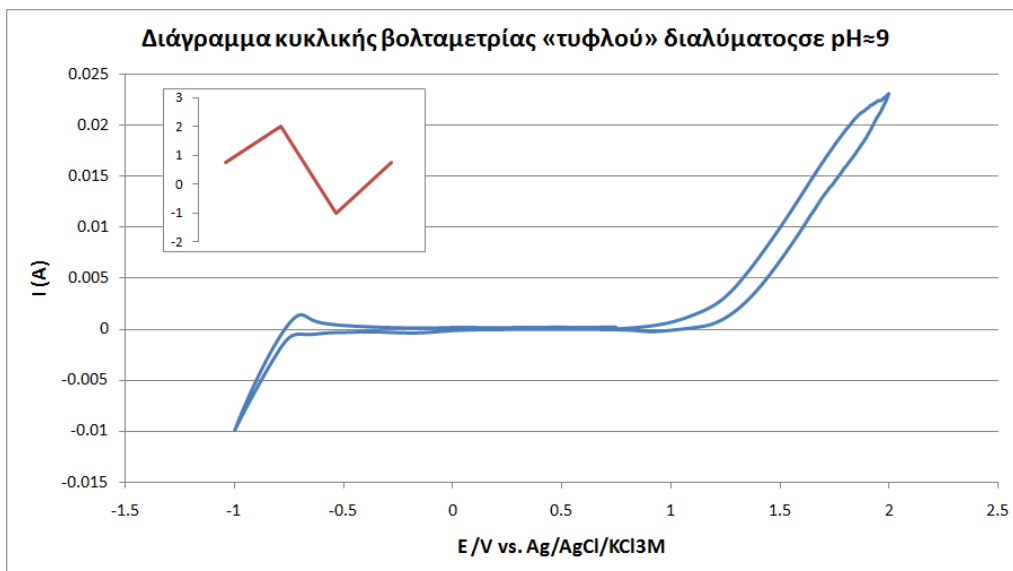
Ακόμα και αν ο τελικός στόχος της πειραματικής διαδικασίας είναι η ανάκτηση καθαρού χρυσού από τα διαλύματα, αξίζει να σημειωθεί ότι τα νανοκράματα χαλκού/χρυσού παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον ως καταλύτες. [21]. Με βάση τη συγκεκριμένη διερεύνηση που πραγματοποιήθηκε συμπεραίνεται ότι η απόθεση καθαρού χρυσού από διάλυμα που τον περιέχει μαζί με τα άλλα ιόντα μετάλλων δεν είναι δυνατή στις συγκεκριμένες συνθήκες. Ο χρυσός συναποτίθεται μαζί με το χαλκό, ενώ παρατηρούνται φαινόμενα αναδιάλυσης των προϊόντων αναγωγών, λόγω της πολύ όξινης φύσης των διαλυμάτων που εξετάστηκαν. Τα πρώτα αποτελέσματα σε όξινα λουτρά ήταν ενθαρρυντικά. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε η συνέχιση της έρευνας αυξάνοντας το pH των διαλυμάτων ώστε να αποφευχθεί η αναδιάλυση των προϊόντων αναγωγής.

#### 7.2.2.2 Κυκλικές βολταμετρίες σε συνθετικά διαλύματα (pH≈9)

Με βάση τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διερεύνηση της συμπεριφοράς των διαλυμάτων σε pH≈0, κρίθηκε αναγκαία η διεξαγωγή νέας σειράς δοκιμών, σε αλκαλικό αυτή τη φορά περιβάλλον. Πράγματι, μελετήθηκαν διαλύματα της ίδιας σύστασης με αυτά του Πίνακα 7.1, με το pH τους να έχει ρυθμιστεί σε τιμή pH≈9 με χρήση πυκνού διαλύματος αμμωνίας. Η επιλογή της αμμωνίας έγινε λόγω του ότι μπορεί να σχηματίσει πιο σταθερά μεταλλικά σύμπλοκα με τα ιόντα του λουτρού. Η γεωμετρία του κελιού που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ίδια με αυτή των προηγούμενων δοκιμών.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία στο τυφλό διάλυμα, στο οποίο πλέον είχε ρυθμιστεί το pH, ώστε να αποτελέσει εκ νέου τη «γραμμή βάσης» για σύγκριση των υπολοίπων.

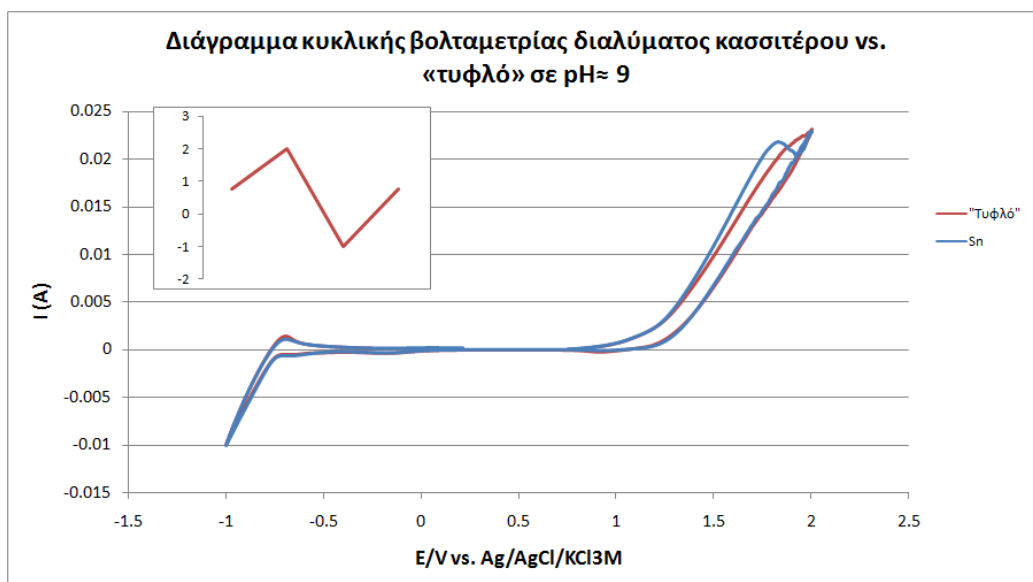




**Σχήμα 7.19** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας «τυφλού» διαλύματος σε pH=9

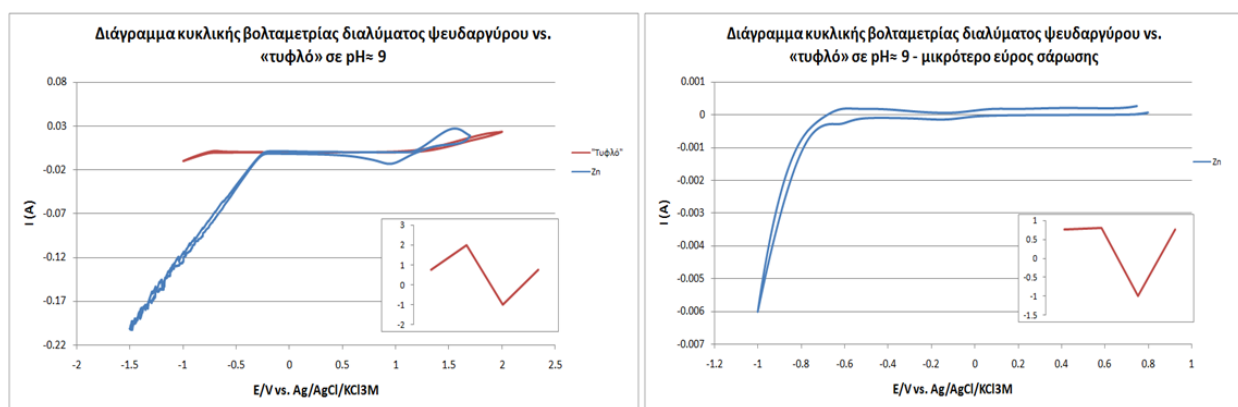
Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρείται η έκλυση οξυγόνου σε δυναμικά μεγαλύτερα των 1,2 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> και η έκλυση υδρογόνου σε δυναμικά χαμηλότερα των -0,7 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Σε σύγκριση με το αντίστοιχο διάγραμμα σε pH=0 σημειώνεται μετατόπιση της καμπύλης και φυσικά δεν υπάρχει η κορυφή οξείδωσης της πλατίνας.

Όσον αφορά το διάλυμα με τα ιόντα κασσιτέρου, η καμπύλη συμπίπτει σχεδόν ολοσχερώς με αυτή του «τυφλού» διαλύματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.20. Και εδώ παρατηρείται μετατόπιση της καμπύλης σε σύγκριση με την αντίστοιχη σε pH=0 προς πιο θετικές τιμές δυναμικού.



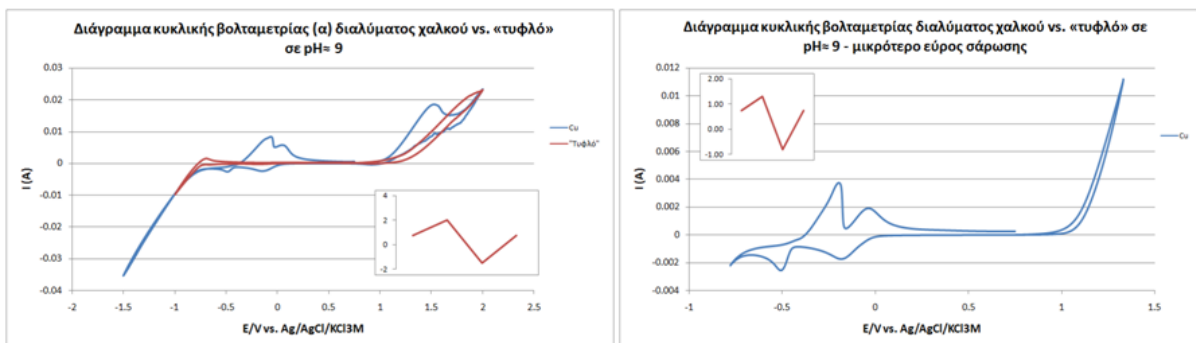
**Σχήμα 7.20** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος κασσιτέρου vs. «τυφλό» σε pH= 9

Στην περίπτωση του διαλύματος ιόντων ψευδαργύρου παρατηρείται απόθεσή του σε τιμές δυναμικού χαμηλότερες των  $-0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  και ακολουθεί η έκλυση υδρογόνου (Σχήμα 7.21.α). Πραγματοποιώντας σάρωση σε μικρότερο εύρος δυναμικού παρατηρούνται δύο κορυφές αναγωγής που αντιστοιχούν στα ιόντα του ψευδαργύρου (Σχήμα 7.21.β). Η μία στα  $-0,1 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  και η άλλη στα  $-0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ . Όταν αντιστρέφεται η φορά σάρωσης δεν υπάρχει ένδειξη αναδιάλυσης στερεού αποθέματος γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κατά την οξειδωση πιθανώς δημιουργούνται υδροξείδια.



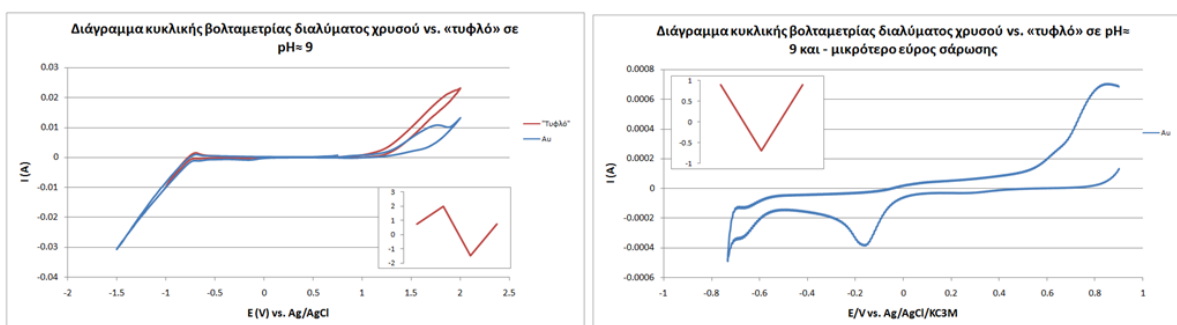
**Σχήμα 7.21** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ψευδαργύρου vs. «τυφλό» σε  $\text{pH} \approx 9$  και (β) με μικρότερο εύρος σάρωσης

Για το διάλυμα με τα ιόντα χαλκού, η καμπύλη έχει παραπλήσια μορφή με αυτή σε  $\text{pH} \approx 0$  απλώς μετατοπισμένη προς πιο αρνητικές τιμές δυναμικού. Οι δύο κορυφές του χαλκού που είχαν παρατηρηθεί είναι εμφανείς και σε αυτό το διάγραμμα (Σχήμα 7.22.α). Με νέα σάρωση σε μικρότερο εύρος δυναμικού οι κορυφές είναι πιο ευκρινείς (Σχήμα 7.22.β). Η κορυφή αναγωγής στα  $-0,15 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  αντιστοιχεί στην κορυφή οξειδωσης στα  $0,06 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  και σχετίζεται με την αλλαγή οξειδωτικής βαθμίδας του χαλκού μεταξύ  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Cu}^{1+}$ . Κατ' αντιστοιχία, η κορυφή αναγωγής στα  $-0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  αντιστοιχεί στην κορυφή οξειδωσης στα  $0,06 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  και σχετίζεται με την αλλαγή μεταξύ  $\text{Cu}^{1+}$  και  $\text{Cu}^0$ .



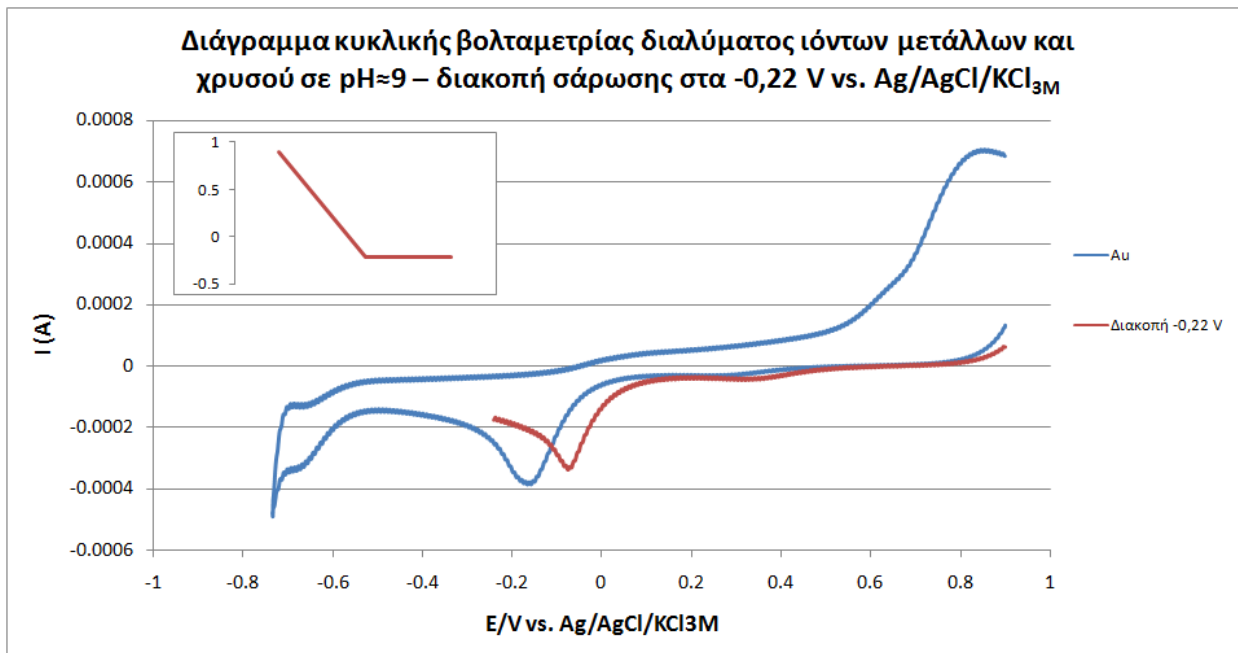
**Σχήμα 7.22 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος χαλκού vs. «τυφλό» σε pH=9 και (β) με μικρότερο εύρος σάρωσης**

Όσον αφορά το διάλυμα με ιόντα χρυσού, παρατηρείται διαφοροποίηση της καμπύλης σε σχέση με αυτή του «τυφλού» διαλύματος σε υψηλές τιμές δυναμικών (Σχήμα 7.23.α). Λιγότερο έντονες δράσεις δεν είναι όμως ορατές στο συγκεκριμένο διάγραμμα. Στη βολταμετρία του Σχήματος 7.23.β παρατηρούνται δύο κορυφές αναγωγής, στα -0,14 και -0,66 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> καθώς και δύο σημεία αύξησης του ρεύματος στην ανοδική σάρωση, στα 0,02 και 0,62 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Σε αυτές τις περιπτώσεις μπορεί να λαμβάνουν χώρα δράσεις που να σχετίζονται με το χρυσό.

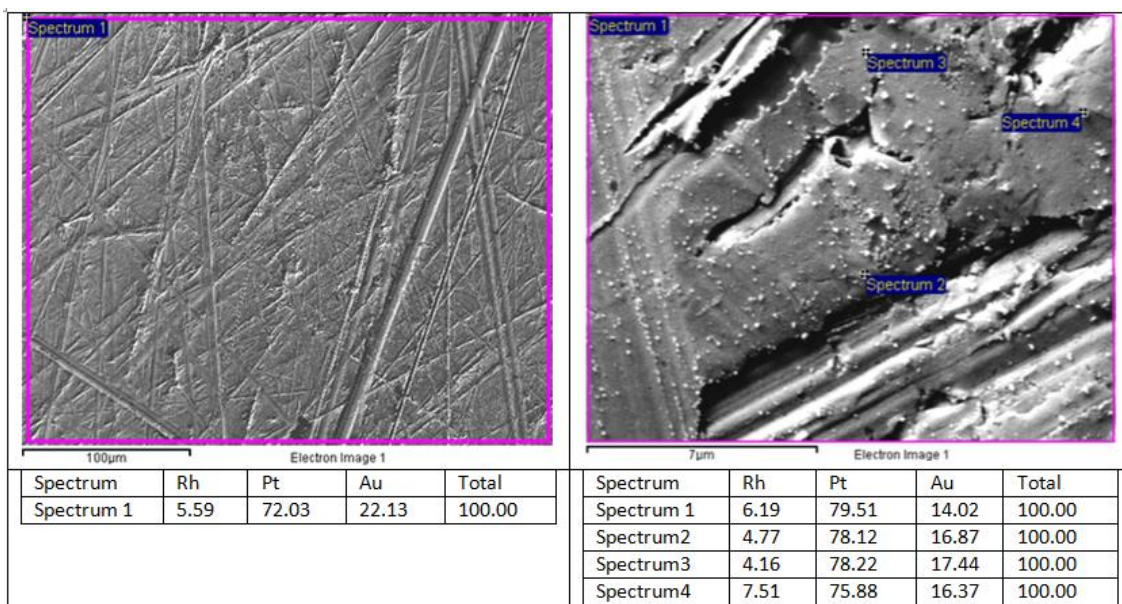


**Σχήμα 7.23 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος χρυσού vs. «τυφλό» σε pH=9 και (β) με μικρότερο εύρος σάρωσης**

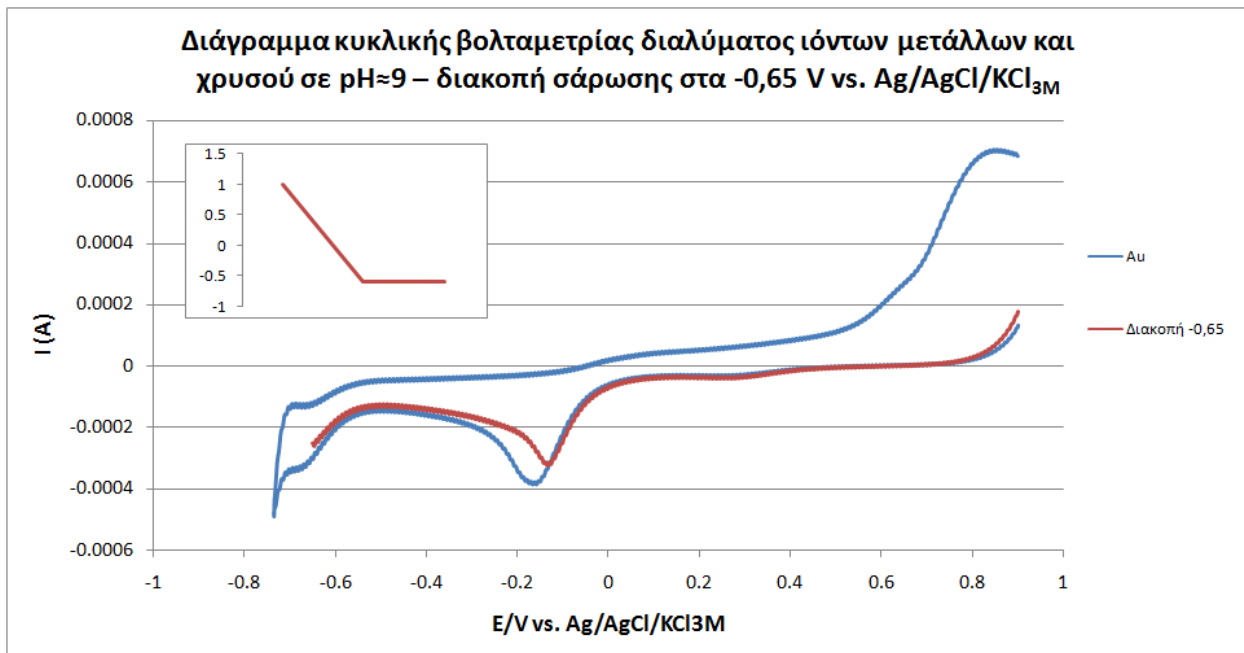
Για να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα αναφορικά με την απόθεση ή μη χρυσού πραγματοποιήθηκαν δύο βολταμετρίες οι οποίες διακόπηκαν για 20 λεπτά στα -0,22 και -0,65 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> και τα υποστρώματα εξετάστηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Σχήματα 7.24 και 7.25).



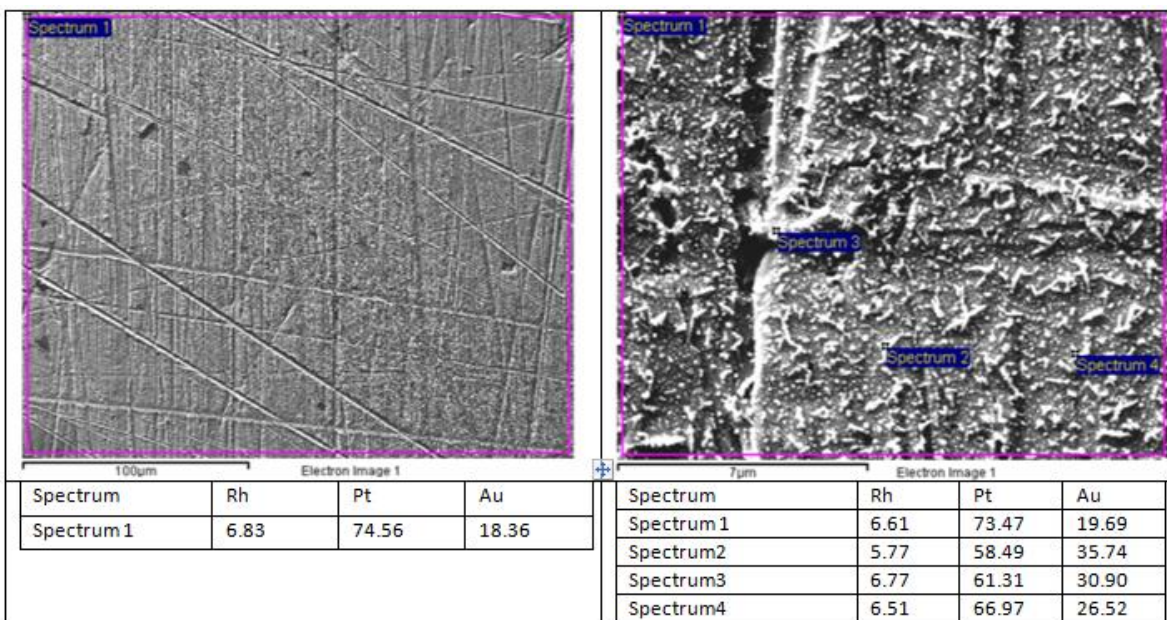
**Σχήμα 7.24** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH≈9 – διακοπή σάρωσης στα -0,22 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>



**Εικόνα 7.5** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων μετάλλων και χρυσού με pH≈9 – Διακοπή σάρωσης στα -0,22 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>



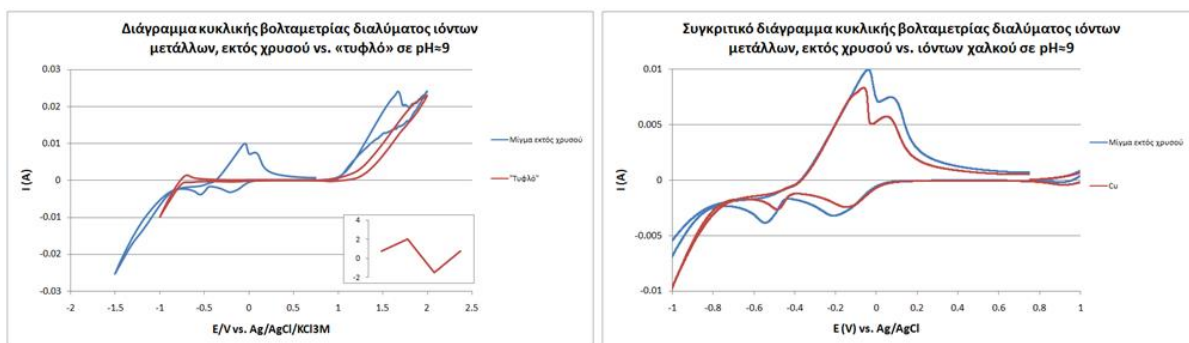
**Σχήμα 7.25** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH≈9 – διακοπή σάρωσης στα -0,65 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>



**Εικόνα 7.6** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων μετάλλων και χρυσού με pH≈9 – Διακοπή σάρωσης στα -0,65 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>

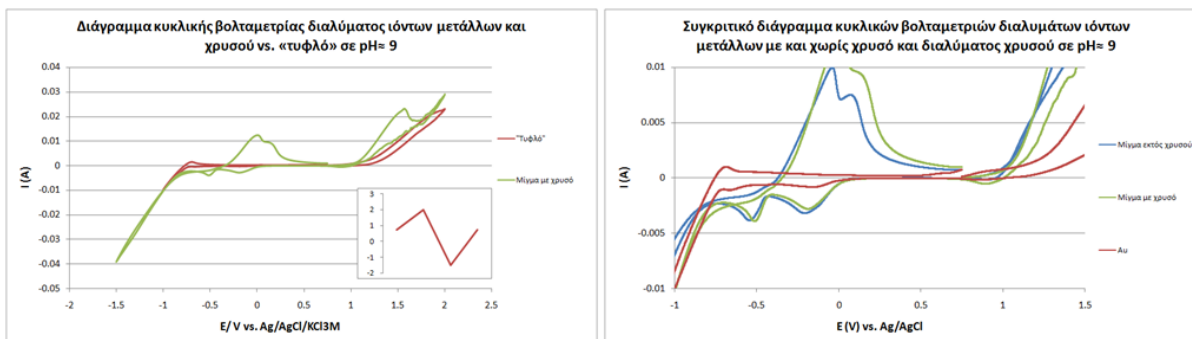
Και στις δύο περιπτώσεις ανιχνεύεται απόθεση χρυσού, σε ποσοστά πολύ υψηλότερα από το αντίστοιχο όξινο διάλυμα.

Ακολουθως παρουσιάζονται τα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας του διαλύματος που περιείχε όλα τα ιόντα μετάλλων, εκτός από το χρυσό. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 7.26.α η καμπύλη έχει διαφοροποιηθεί στην περιοχή που αντιστοιχεί στην οξείδωση της πλατίνας, λόγω της παρουσίας των υπολοίπων ιόντων στο διάλυμα. Επιπλέον παρατηρείται και τομή των καμπυλών στα 1,1 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Η έκλυση υδρογόνου μετατοπίστηκε προς πιο αρνητικές τιμές δυναμικού, λόγω αναγωγής χαλκού, κασσιτέρου και ψευδαργύρου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στο Σχήμα 7.26.β φαίνεται ότι η παρουσία των ιόντων ψευδαργύρου οδήγησε σε μετατόπιση των κορυφών αναγωγής του χαλκού προς πιο αρνητικές τιμές δυναμικού.



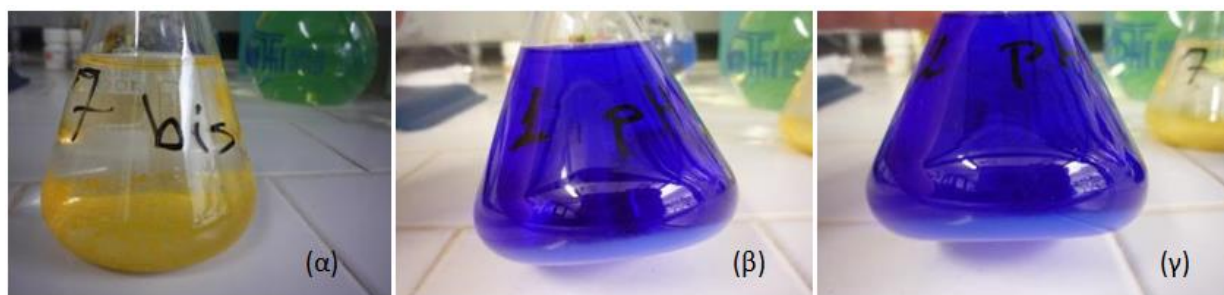
**Σχήμα 7.26** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού vs. «τυφλό» σε pH≈9 και (β) συγκριτικό διάλυματος ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού vs. ιόντων χαλκού

Η συμπεριφορά του διαλύματος που περιείχε τα ιόντα όλων των μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου και του χρυσού (Σχήμα 7.27.α), παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με αυτή του αμέσως προηγούμενου. Από σύγκρισή των δύο συνολικών διαλυμάτων (με και χωρίς χρυσό) με αυτό του χρυσού παρατηρείται ότι η κορυφή της αναγωγής του χρυσού καλύπτεται από την πρώτη κορυφή αναγωγής του χαλκού.



**Σχήμα 7.27** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού vs. «τυφλό» σε pH≈9 και (β) συγκριτικό διάλυματος ιόντων μετάλλων χωρίς χρυσό vs. με χρυσό vs. ιόντων χρυσού

Από τα ανωτέρω συμπεραίνεται ότι η συμπεριφορά των αλκαλικών διαλυμάτων είναι παραπλήσια με αυτή των όξινων, με τις αντίστοιχες κορυφές να παρουσιάζουν απλώς μετατόπιση. Και σε αυτή την περίπτωση πάντως είναι αδύνατη η απόθεση καθαρού χρυσού. Σε αυτό το συμπέρασμα συμβάλλει και το γεγονός ότι στα αλκαλικά διαλύματα παρατηρήθηκαν καταβυθίσεις με την πάροδο 7 ημερών, όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.7.



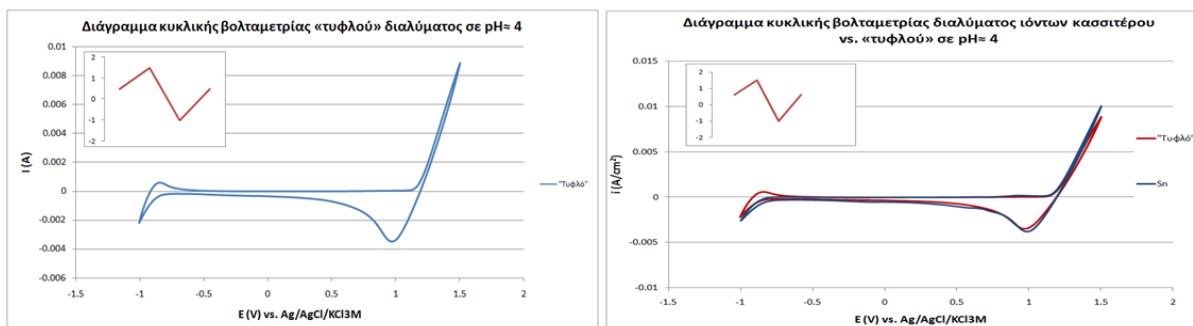
**Εικόνα 7.7 Καταβυθίσεις στα διαλύματα (α) ιόντων χρυσού, (β) ιόντων μετάλλων, εκτός χρυσού και (γ) ιόντων μετάλλων και χρυσού σε  $\text{pH}\approx 9$ .**

Το αλκαλικό  $\text{pH}$  οδήγησε στην απόθεση χρυσού από συνθετικό διάλυμα σε μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με το αντίστοιχο όξινο διάλυμα αποτρέποντας την αναδιάλυση των αποθεμάτων. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία  $\text{NH}_4^+$  δε βοήθησε στη δημιουργία σταθερών, διαλυτών μεταλλικών συμπλόκων. Μετά από μια βδομάδα όλα τα διαλύματα παρουσίασαν καταβυθίσεις υδροξειδίων.

#### 7.2.2.3 Κυκλικές βολταμετρίες σε συνθετικά διαλύματα ( $\text{pH}\approx 4$ )

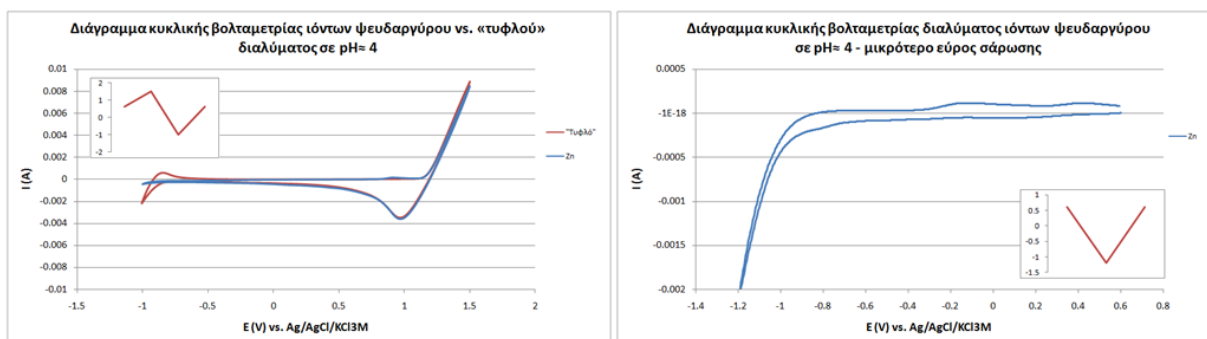
Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των διαλυμάτων σε  $\text{pH}\approx 0$  και  $\text{pH}\approx 9$ , κατέστη σαφές ότι δεν ήταν δυνατή η απόθεση καθαρού χρυσού, ενώ παρατηρήθηκαν και φαινόμενα αναδιάλυσης ή καταβύθισης των προϊόντων αντίστοιχα. Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθεί μια νέα σειρά δοκιμών κυκλικής βολταμετρίας στην οποία το  $\text{pH}$  των διαλυμάτων επιλέχθηκε να ρυθμίζεται στην τιμή 4 με χρήση  $\text{NaOH}$ .

Στο Σχήμα 7.28 παρουσιάζονται τα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας του «τυφλού» και του διαλύματος ιόντων κασσιτέρου. Όπως προκύπτει, η παρουσία των ιόντων κασσιτέρου δε διαφοροποιεί καθόλου τη μορφή της καμπύλης, κάτι που σημαίνει ότι στο συγκεκριμένο εύρος σάρωσης δε λαμβάνει χώρα καμία αντίδραση οξειδοαναγωγής που να σχετίζεται με τον κασσίτερο.



**Σχήμα 7.28** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) «τυφλού» διαλύματος σε pH≈4 και (β) διαλύματος ιόντων κασσιτέρου vs. «τυφλού» σε pH=4

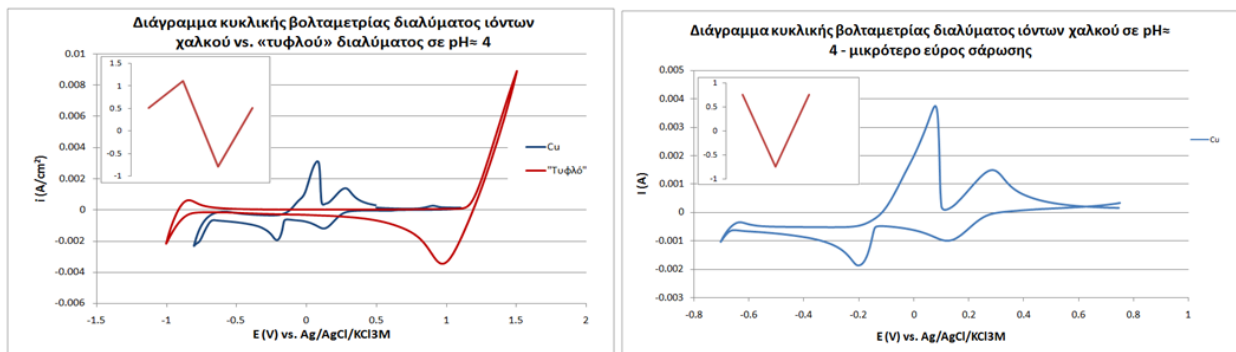
Όσον αφορά το διάλυμα με ιόντα ψευδαργύρου, προκύπτει ότι η παρουσία τους μετατοπίζει την έκλυση υδρογόνου προς πιο αρνητικές τιμές δυναμικού (Σχήμα 7.29.α). Συνεχίζοντας τη σάρωση προς πιο αρνητικές τιμές, παρατηρείται κορυφή στα -1,0 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> (Σχήμα 7.29.β) που πιθανώς αντιστοιχεί σε απόθεση του ψευδαργύρου (Horanyi et al., 1997, Mascaro et al., 2002).



**Σχήμα 7.29** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) ιόντων ψευδαργύρου vs. «τυφλού» διαλύματος σε pH≈ 4 και (β) διαλύματος ιόντων ψευδαργύρου σε μικρότερο εύρος σε pH=4

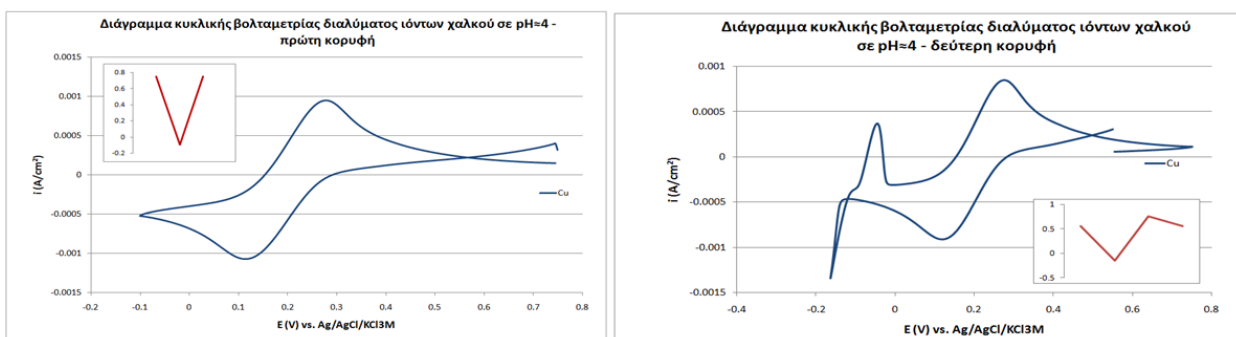
Στο διάλυμα με τα ιόντα χαλκού, από το αντίστοιχο διάγραμμα φαίνεται ότι η αναγωγή υδρογόνου μετατοπίζεται προς πιο θετικές τιμές δυναμικού (Σχήμα 7.30.α). Επιπλέον, παρατηρούνται και πάλι οι δύο κορυφές οξειδωσης (στα 0,02 και 0,27 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>) και οι δύο αναγωγής στα 0,14 και -0,02 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> (Σχήμα 7.30.β), όπως και προηγουμένως.





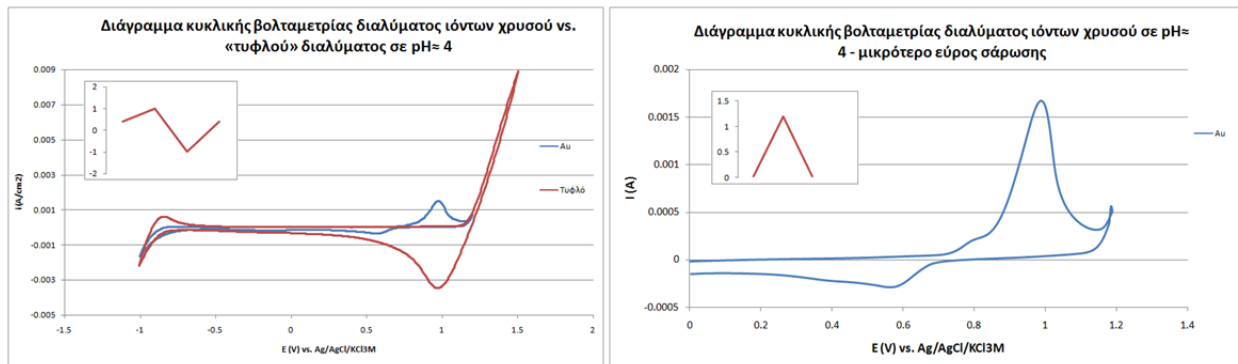
**Σχήμα 7.30** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ιόντων χαλκού vs. «τυφλού» διαλύματος σε pH=4 και (β) διαλύματος ιόντων χαλκού σε μικρότερο εύρος σε pH=4

Για τη διεξοδικότερη μελέτη των δύο κορυφών του χαλκού πραγματοποιήθηκαν δύο νέες βολταμετρίες με μικρότερο εύρος σάρωσης. Για την πρώτη κορυφή (Σχήμα 7.31.α), η κορυφή οξειδωσης στα 0,27 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> αντιστοιχεί στην κορυφή αναγωγής στα 0,14 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> και δεν παρατηρείται σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλωσης. Η αναγωγική δράση εμπλέκει μόνο διαλυτά είδη. Αναφορικά με τη δεύτερη κορυφή (Σχήμα 7.31.β), η μορφή της καμπύλης στα -0,2 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> είναι διαφορετική, λόγω ταχείας ελάττωσης της τιμής του ρεύματος. Με αντιστροφή της φοράς σάρωσης στην αρχή της πτώσης της έντασης του ρεύματος, το καθοδικό ρεύμα έχει μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με το αναγωγικό, υποδεικνύοντας μια αύξηση της ενεργής επιφάνειας λόγω κρυστάλλωσης μεταλλικού χαλκού στην πλατίνα (σχήμα 7.31.β).



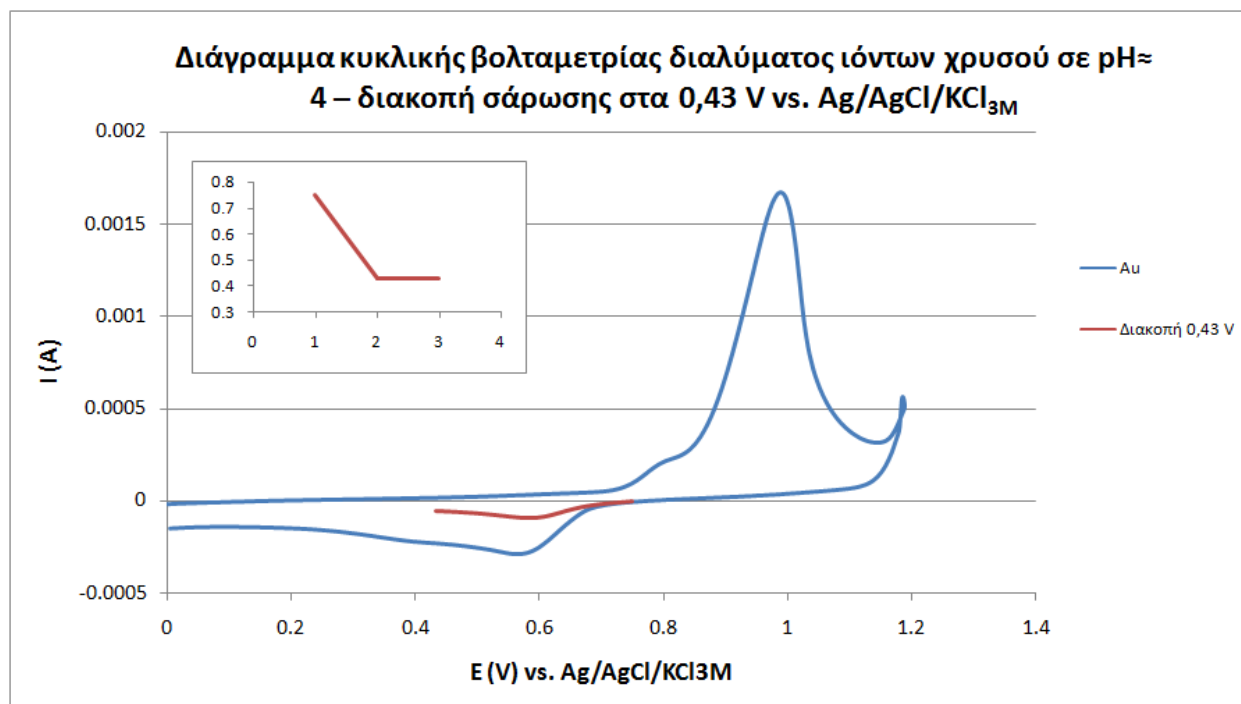
**Σχήμα 7.31** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων χαλκού σε pH=4 και (α) πρώτη κορυφή και (β) δεύτερη κορυφή

Από το διάγραμμα της κυκλικής βολταμετρίας του διαλύματος με ιόντα χρυσού προκύπτει ότι εμφανίζονται δύο κορυφές, που δε σχετίζονται με την οξείδωση της πλατίνας (Σχήμα 7.32.α). Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται στα 0,55 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>, όπως φαίνεται καλύτερα από σάρωσης σε μικρότερο εύρος δυναμικού (Σχήμα 7.32.β).

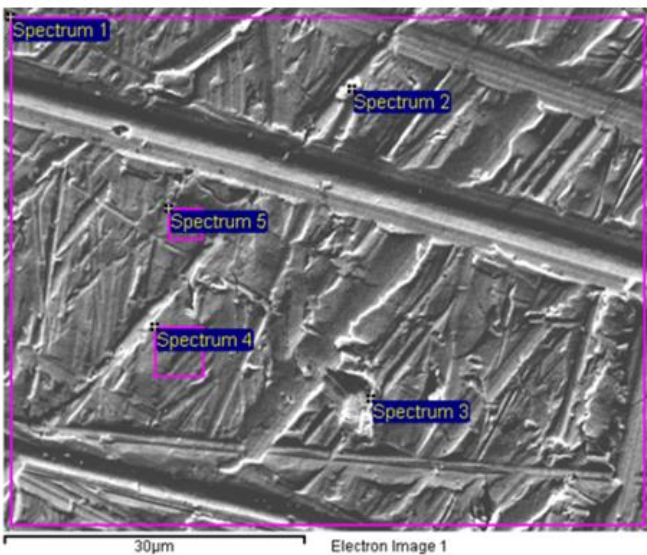


**Σχήμα 7.32** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ιόντων χρυσού vs. «τυφλού» διαλύματος σε pH=4 και (β) διαλύματος ιόντων χρυσού σε μικρότερο εύρος σε pH=4

Οι κορυφές αυτές αποδίδονται σε δράσεις που αφορούν το χρυσό, αλλά για να εξαχθεί συμπέρασμα σχετικά με την απόθεση ή μη χρυσού, η σάρωση διακόπηκε για 20 λεπτά στα 0,43 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> (Σχήμα 7.33) και το υπόστρωμα αναλύθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Εικόνα 7.8). Από τη στοιχειακή ανάλυση προκύπτει ότι έχει λάβει χώρα απόθεση χρυσού στο υπόστρωμα.



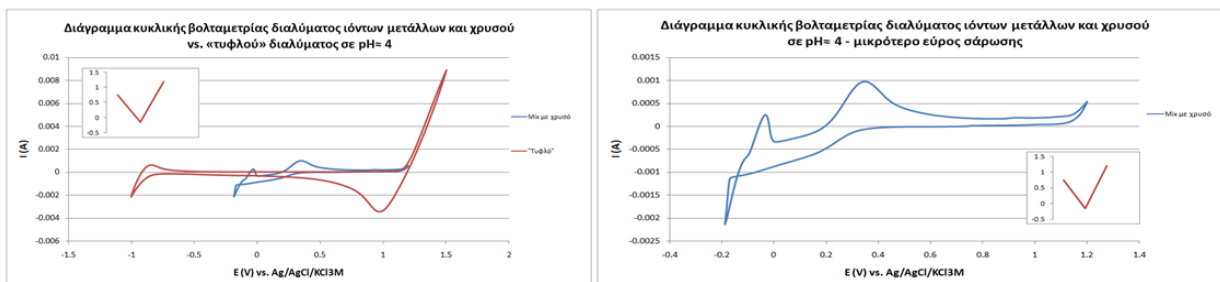
**Σχήμα 7.33** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων χρυσού σε pH=4 – διακοπή σάρωσης στα 0,43 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>



Spectrum	Rh	Pt	Au
Spectrum 1	6.90	81.45	10.34
Spectrum 2	8.02	78.42	13.25
Spectrum 3	8.83	82.33	8.34
Spectrum 4	6.94	82.68	10.00
Spectrum 5	6.95	83.49	9.18

**Εικόνα 7.8** Εικόνα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων χρυσού με  $pH=4$  – Διακοπή σάρωσης στα  $0,43 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3M}$

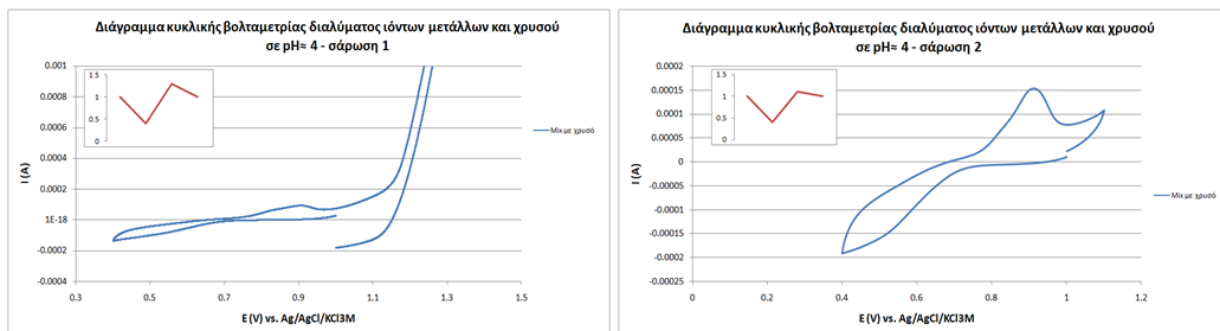
Στο Σχήμα 7.34.α παρουσιάζεται η κυκλική βολταμετρία του διαλύματος που περιείχε τα ιόντα όλων των μετάλλων και του χρυσού. Από δοκιμή σε μικρότερο εύρος τιμών δυναμικού (Σχήμα 7.34.β) προκύπτει ότι στα  $-0,125 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3M}$  λαμβάνει χώρα ηλεκτροαπόθεση χαλκού. Κορυφές που να οφείλονται σε δράσεις που σχετίζονται με το χρυσό δεν παρατηρούνται στο συγκεκριμένο διάγραμμα.



**Σχήμα 7.34** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας (α) διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού vs. «τυφλού» διαλύματος σε  $pH \approx 4$  και (β) διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε μικρότερο εύρος σε  $pH=4$

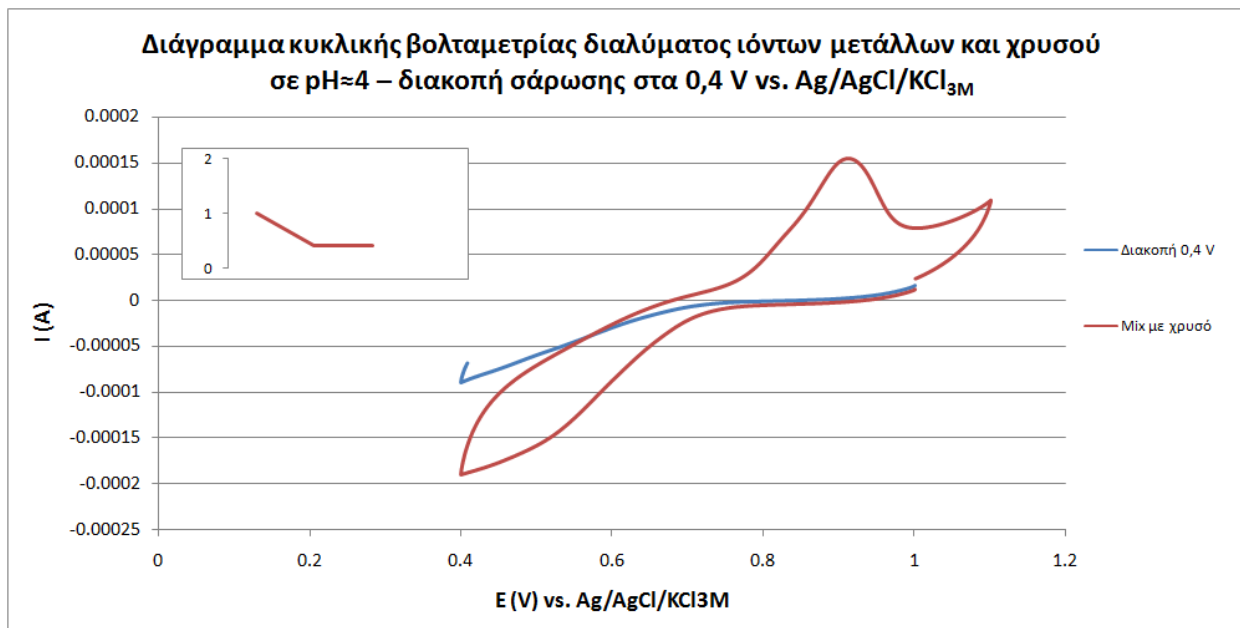
Για περαιτέρω διερεύνηση της ύπαρξης κορυφών που να σχετίζονται με το χρυσό πραγματοποιήθηκαν δύο νέες βολταμετρίες σε στενό εύρος σάρωσης (Σχήμα 7.35). Από τα διαγράμματα αυτά προκύπτει ότι παρατηρείται μια κορυφή αναγωγής στα  $0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3M}$  και

μα κορυφή οξείδωσης στα 0,6 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Και οι δύο αυτές κορυφές αποδίδονται σε δράσεις που σχετίζονται με το χρυσό.

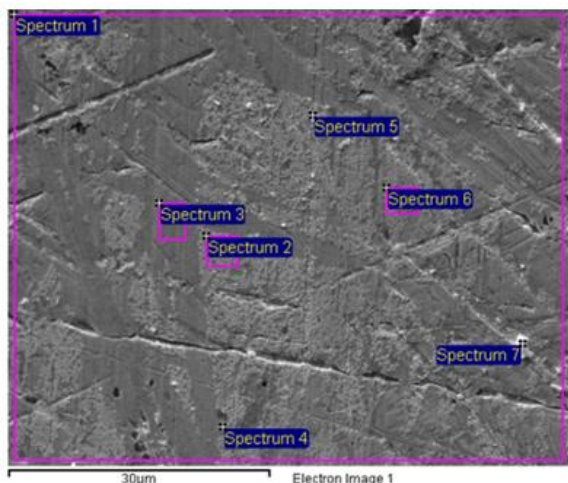


**Σχήμα 7.35** Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH=4 σε μικρότερο εύρος

Για την εξαγωγή ασφαλούς συμπεράσματος σχετικά με την απόθεση ή μη χρυσού η σάρωση διακόπηκε για 20 λεπτά στα 0,4 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> (Σχήμα 7.36) και το υπόστρωμα αναλύθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Εικόνα 7.9).



**Σχήμα 7.36** Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων μετάλλων και χρυσού σε pH=4 – διακοπή σάρωσης στα 0,4 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>



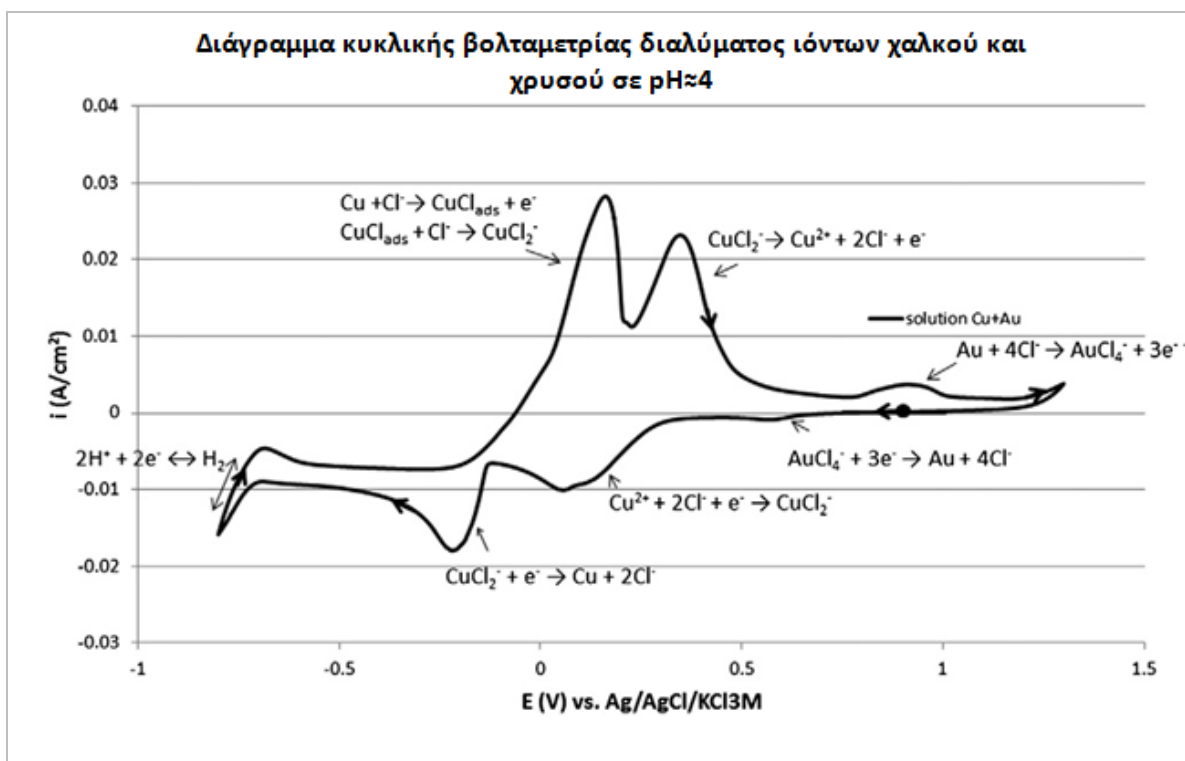
Spectrum	Rh	Pt	Au
Spectrum 1	6.59	82.33	10.81
Spectrum 2	6.05	80.12	13.58
Spectrum 3	7.20	86.96	5.59
Spectrum 4	2.92	35.17	61.32
Spectrum 5	3.77	46.04	49.55
Spectrum 6	5.32	80.36	13.96
Spectrum 7	8.34	84.27	7.13

**Εικόνα 7.9** Εικόνα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων μετάλλων και χρυσού με  $pH \approx 4$  – Διακοπή σάρωσης στα 0,4 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>

Από τις προηγούμενες δοκιμές συμπεραίνεται ότι είναι εφικτή η ηλεκτροαπόθεση του χρυσού από διάλυμα που περιείχε τα ιόντα όλων των μετάλλων σε  $pH \approx 4$ . Επιπλέον δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα αναδιάλυσης των αποθεμάτων ή καταβύθισης αλάτων στα συνθετικά διαλύματα.

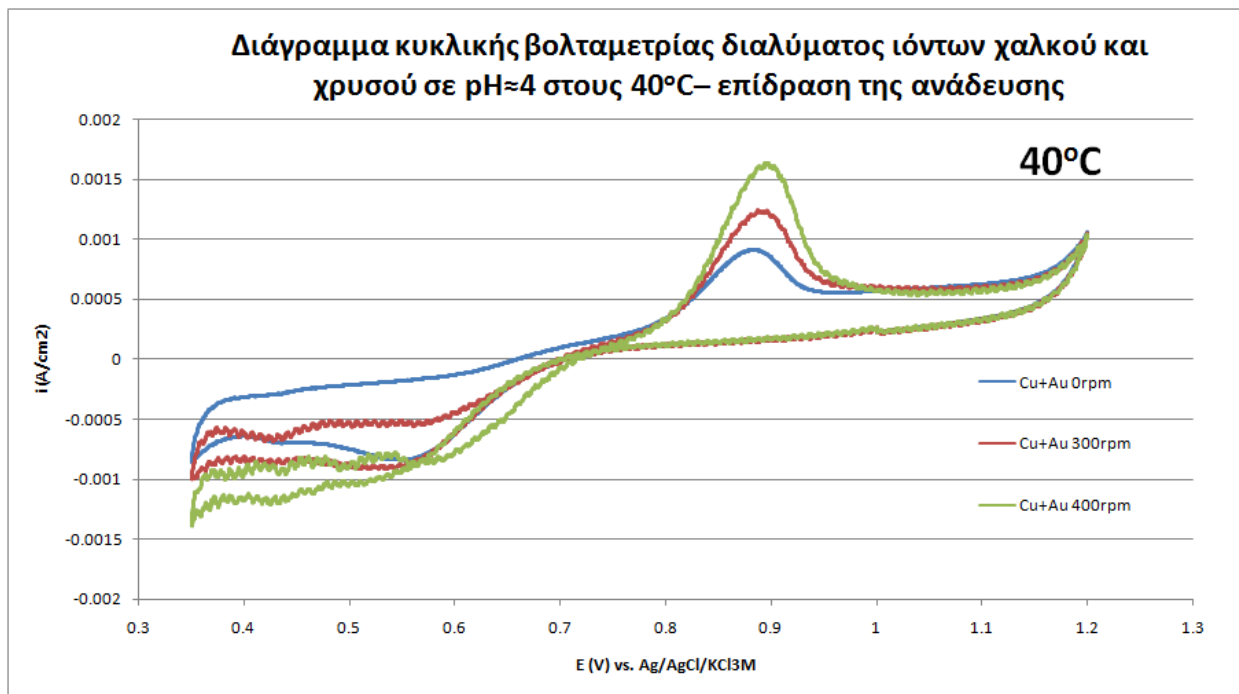
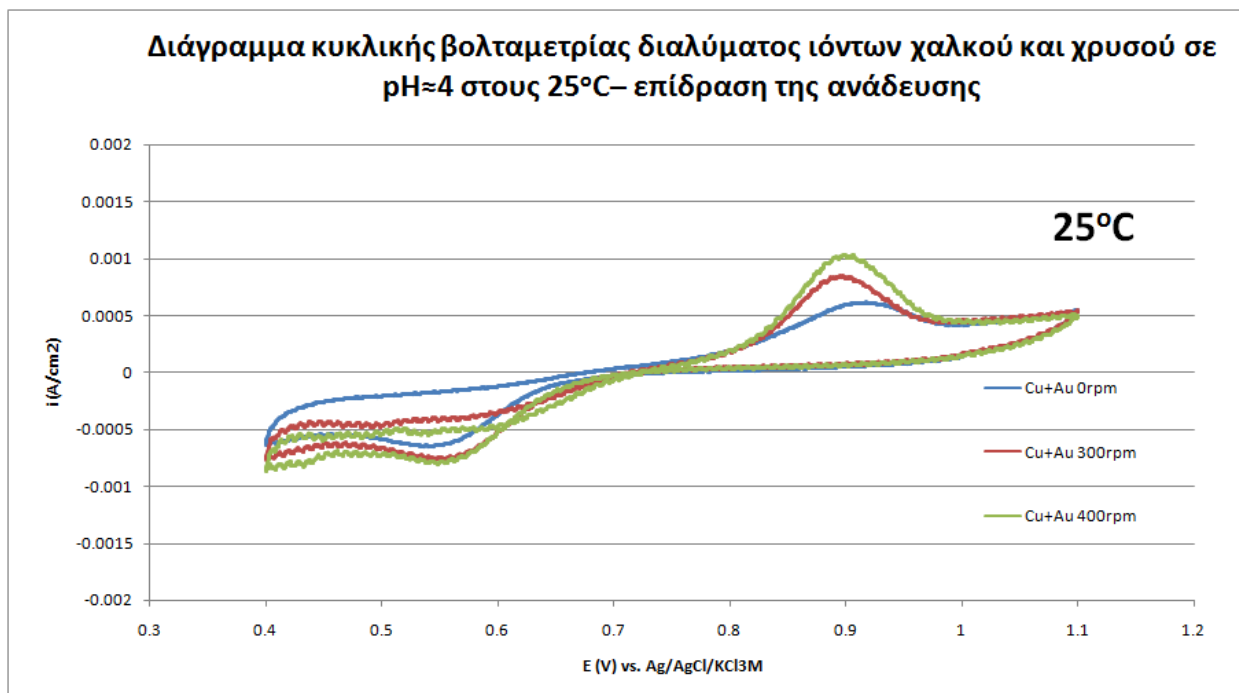
Έχοντας αποδείξει πλέον ότι είναι δυνατή η απόθεση του χρυσού από διαλύματα που περιείχαν ιόντα όλων των μετάλλων, η προσοχή στράφηκε στη βελτιστοποίηση της όλης διαδικασίας. Συγκεκριμένα επιλέχθηκε η διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας του διαλύματος και της εφαρμογής ανάδευσης στο ηλεκτρολυτικό κελί. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τις συγκεκριμένες δοκιμές είχε σύσταση: 150 mL/L HCl, 50 mL/LHNO<sub>3</sub>, 2000 ppm Cu και 100 ppm Au, με το pH να έχει ρυθμιστεί στην τιμή 4. Η επιλογή του διαλύματος έγινε κυρίως με κριτήριο το ότι ο χαλκός και ο χρυσός ήταν τα δύο μέταλλα τα οποία ενδιέφεραν για ανάκτηση. Επιπλέον, οι δοκιμές που είχαν πραγματοποιηθεί έδειχναν ότι ο χαλκός ήταν το μόνο στοιχείο που παρενέβαινε στην ηλεκτροαπόθεση του χρυσού.

Η κυκλική βολταμετρία του συγκεκριμένου διαλύματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.37. Παρατηρούνται τέσσερις κορυφές αναγωγής και τέσσερις κορυφές οξειδωσης. Με βάση την προηγούμενη μελέτη, η κορυφή αναγωγής στα 0,57 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> και η αντίστοιχη κορυφή οξειδωσης στα 0,8 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> αποδίδονται στην αναγωγή των ιόντων AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. Οι κορυφές αναγωγής στα 0,12 και -0,21 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>, με τις αντίστοιχες κορυφές οξειδωσης στα 0,12 και 0,35 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> σχετίζονται με το χαλκό. Τέλος, οι κορυφές στα -0,74 και -0,7 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> οφείλονται στο υδρογόνο.



**Σχήμα 7.37** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων χαλκού και χρυσού σε pH=4

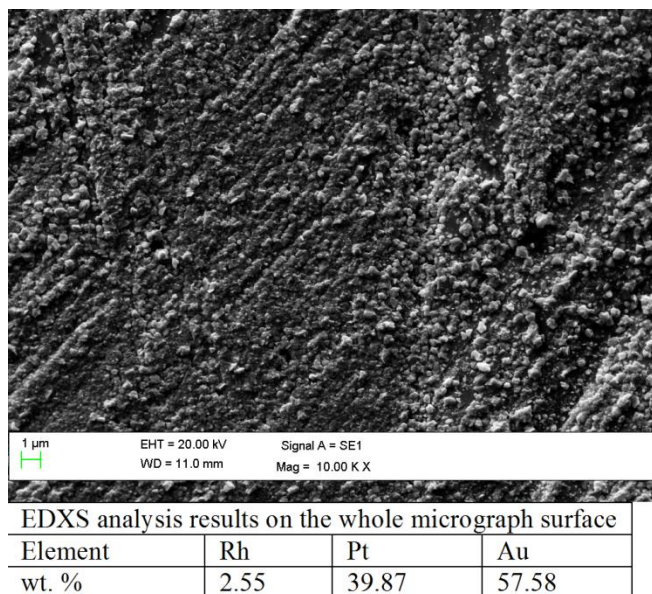
Είναι γνωστό ότι η θερμοκρασία και η ανάδευση του λουτρού μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά οξειδοαναγωγικές δράσεις στις οποίες το καθοριστικό στάδιο είναι αυτό της διάχυσης. Χρησιμοποιώντας την ίδια διάταξη, η θερμοκρασία αυξήθηκε μέχρι 60°C με θερμαινόμενη πλάκα, ενώ για την ανάδευση χρησιμοποιήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας από 0 έως 600 rpm. Στο Σχήμα 7.38 παρουσιάζονται τα αντιπροσωπευτικά διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για τα αποτελέσματα της μεταβολής της θερμοκρασίας και του ρυθμού ανάδευσης στο συγκεκριμένο διάλυμα. Η εφαρμογή ανάδευσης εισήγαγε «θόρυβο» στο διάγραμμα, όμως η επίδραση και των δύο παραμέτρων είναι εμφανής. Στους 25°C σημειώνεται μια μικρή αύξηση των τιμών αναγωγικού και οξειδωτικού ρεύματος, ως αποτέλεσμα της εφαρμογής ανάδευσης. Η αύξηση αυτή γίνεται πιο εμφανής στους 40°C, υποδηλώνοντας ότι ελέγχον μηχανισμός της διεργασίας είναι η διάχυση. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας άνω των 40°C προκάλεσε ισχυρά φαινόμενα καταβύθισης στο διάλυμα, ενώ αύξηση της ανάδευσης άνω των 400 rpm οδήγησε σε τυρβώδη ροή στο ηλεκτρολυτικό κελί.



**Σχήμα 7.38** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος ιόντων χαλκού και χρυσού σε pH≈4 – επίδραση της θερμοκρασίας και της ανάδευσης

Με βάση τα ευρήματα από τις σχετικές βολταμετρίες, πραγματοποιήθηκε απόθεση στα 0,4 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> για 60 min, στους 40°C και 300 rpm. Εν συνεχεία το υπόστρωμα αναλύθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης. Στην Εικόνα 7.11 παρουσιάζεται το δοκίμιο πλατίνας μετά την

απόθεση το οποίο αναλύθηκε. Στην Εικόνα 7.10 παρουσιάζεται μικρογραφία SEM και η αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση EDXS. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το απόθεμα χρυσού παρουσιάζει νανοκρυσταλλική δομή και καλύπτει ομοιόμορφα το υπόστρωμα. Από την ανάλυση EDXS προκύπτει ότι πρόκειται για καθαρό χρυσό.



**Εικόνα 7.10** Εικόνα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα ιόντων χαλκού και χρυσού με  $\text{pH}=4$  – Διακοπή σάρωσης στα 0,4 V vs.  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$



**Εικόνα 7.11** Υπόστρωμα με απόθεση χρυσού από διάλυμα ιόντων χαλκού και χρυσού με  $\text{pH}=4$  – Διακοπή σάρωσης στα 0,4 V vs.  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$



### **7.3 Δοκιμές σε πραγματικά διαλύματα σκόνης πλακετών**

#### **7.3.1 Εισαγωγή**

Από την προηγούμενη διεξοδική διερεύνηση σε συνθετικά διαλύματα προέκυψαν συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά διαλυμάτων με σύσταση παραπλήσια αυτών της σκόνης πλακετών. Με αυτό τον τρόπο αποκτήθηκε μια εναργής εικόνα των δράσεων που λαμβάνουν χώρα, την αλληλεπίδραση των ιόντων μετάλλων στο διάλυμα και τις δυσκολίες που μπορεί να προκύψουν στην προσπάθεια απόθεσης μετάλλων από ένα τέτοιο διάλυμα. Με γνώμονα τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές, σε πραγματικά πλέον διαλύματα σκόνης πλακετών, με στόχο τη διαπίστωση του κατά πόσον θα ήταν δυνατή η ανάκτηση μετάλλων με ηλεκτροαπόθεση από τα συγκεκριμένα διαλύματα. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η δυνατότητα ανάκτησης χαλκού και χρυσού. Ο χαλκός όπως προαναφέρθηκε περιέχεται στις πλακέτες σε σημαντικά ποσοστά και αποτελεί μέταλλο του οποίου η ανάκτηση παρουσιάζει οικονομικό ενδιαφέρον. Ο δε χρυσός περιέχεται σε μικρά ποσοστά και κυρίως στις επαφές των πλακετών, αλλά λόγω μεγάλης οικονομικής αξίας η προσπάθεια ανάκτησής του είναι ελκυστική.

#### **7.3.2 Δοκιμές σε πραγματικά διαλύματα σκόνης πλακετών για ανάκτηση χαλκού**

Για τις δοκιμές που αποσκοπούσαν στη διερεύνηση της δυνατότητας ανάκτησης του χαλκού χρησιμοποιήθηκε το ίδιο λουτρό με αυτό των προηγούμενων δοκιμών. Για τη διαλυτοποίηση της αρχικής σκόνης πλακετών χρησιμοποιήθηκαν νιτρικό, υδροχλωρικό και θειικό οξύ αναλυτικής καθαρότητας και συγκέντρωσης 4M, καθώς δεν είναι αναγκαία η διάλυση της σκόνης σε βασιλικό νερό για την ανάκτηση του χαλκού. Με βάση την προηγούμενη εμπειρία, το pH των διαλυμάτων που προέκυψαν ρυθμίστηκε στην τιμή 4 με χρήση NaOH. Ο ρυθμός σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις δοκιμές ήταν 20 mV/s. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων ήταν 40°C και εφαρμόστηκε ανάδευση 300 rpm.

Σε όλες τις περιπτώσεις η απόθεση χαλκού και το ποσοστό ανάκτησής του υπολογιζόταν με βάση μετρήσεις με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιούνταν μετρήσεις της συγκέντρωσης του χαλκού στα διαλύματα, πριν και μετά την ηλεκτρόλυση. Επιπλέον, υπολογιζόταν η απόδοση του ρεύματος με βάση το νόμο του Faraday. Τέλος, τα υποστρώματα εξετάζονταν με Περίθλαση Ακτινών Χ και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.

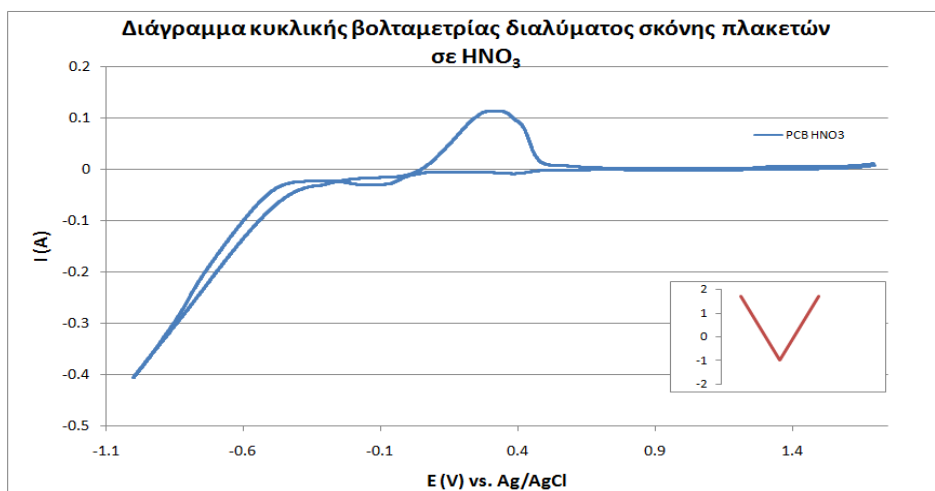
Τα αρχικά διαλύματα των τριών οξέων παρουσιάζονται στην ακόλουθη Εικόνα 7.12.



**Εικόνα 7.12 Διαλύματα οξέων από τη διαλυτοποίηση σκόνης πλακετών για ανάκτηση χαλκού**

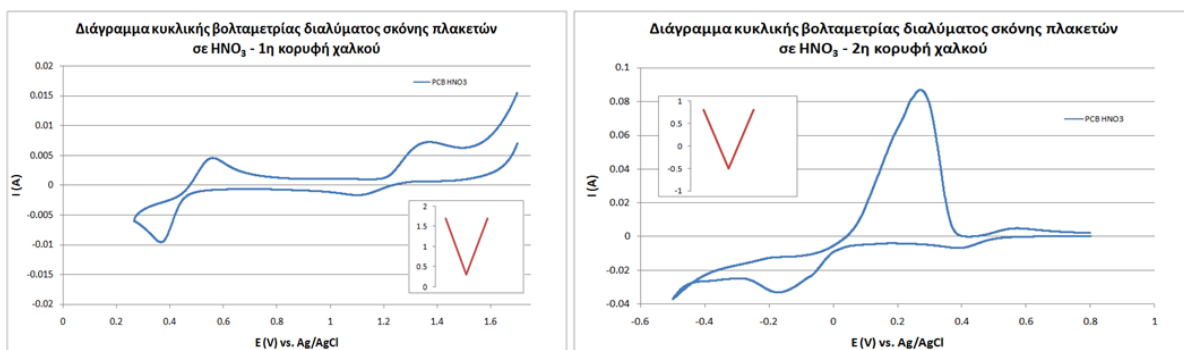
### 7.3.2.1 Ανάκτηση χαλκού από διάλυμα σκόνης πλακετών σε $\text{HNO}_3$

Το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του διαλύματος σκόνης πλακετών σε νιτρικό οξύ παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.39. Η μορφή του είναι παρεμφερής με αυτή των συνθετικών διαλυμάτων, φαίνεται όμως μια μόνο κορυφή οξείδωσης για το χαλκό.



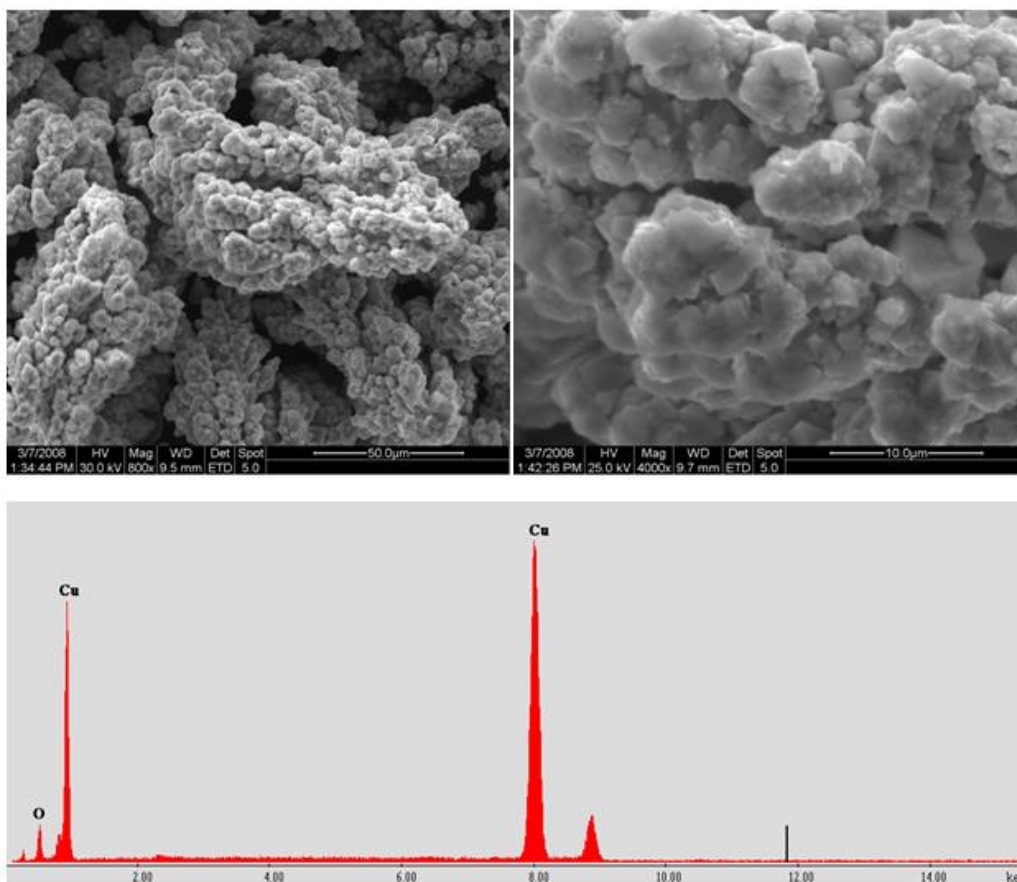
**Σχήμα 7.39 Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε  $\text{HNO}_3$**

Για την καλύτερη ανάλυση των οξειδοαναγωγικών δράσεων, πραγματοποιήθηκαν νέες δοκιμές βολταμετρίας σε μικρότερο εύρος σάρωσης. Πράγματι, στο Σχήμα 7.40 παρατηρούνται δύο κορυφές αναγωγής του χαλκού στα 0,4 και -0,42 V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{3\text{M}}$ , ενώ οι αντίστοιχες κορυφές οξείδωσης στα 0,5 και 0,12 V vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{3\text{M}}$ . Και σε αυτή την περίπτωση, η πρώτη αναγωγική δράση εμπλέκει διαλυτά είδη και μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή  $\text{Cu}^{2+}$  σε  $\text{Cu}^+$ , ενώ η δεύτερη αντιστοιχεί στη δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης όπως φαίνεται κατά την αντιστροφή της φοράς σάρωσης και μπορεί να αποδοθεί στην απόθεση μεταλλικού χαλκού.



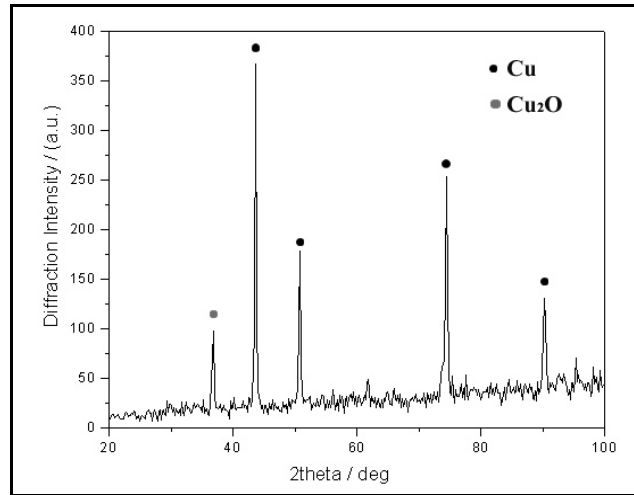
**Σχήμα 7.40** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε  $\text{HNO}_3$  – 1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> κορυφή χαλκού

Για την απόθεση του χαλκού πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση στα  $-0,45 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  για 40 λεπτά. Από ανάλυση του υποστρώματος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης προέκυψε απόθεση σε δενδριτική μορφή με καθαρότητα 91,16%. Το υπόλοιπο 8,84% είναι οξυγόνο, όπως προκύπτει από την αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 7.13). Η παρουσία οξυγόνου οφείλεται σε μερική οξείδωση του αποθέματος.



**Εικόνα 7.13** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα σκόνης πλακετών σε  $\text{HNO}_3$  – Διακοπή σάρωσης στα  $-0,45 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$

Η ανάλυση με ακτίνες Χ κατέδειξε την παρουσία Cu και Cu<sub>2</sub>O, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.41.



**Σχήμα 7.41** Ακτινοδιάγραμμα απόθεσης χαλκού από διάλυμα σκόνης πλακετών σε HNO<sub>3</sub>

Τέλος, η απόθεση εξετάστηκε και με κοκκομετρική ανάλυση (Malvern Mastersizer). Από τα αποτελέσματα (Πίνακας 7.2) προκύπτει ότι το 50% των κόκκων έχει μέγεθος έως 81,88 μm, ενώ το 90% έχει μέγεθος έως 178,62 μm.

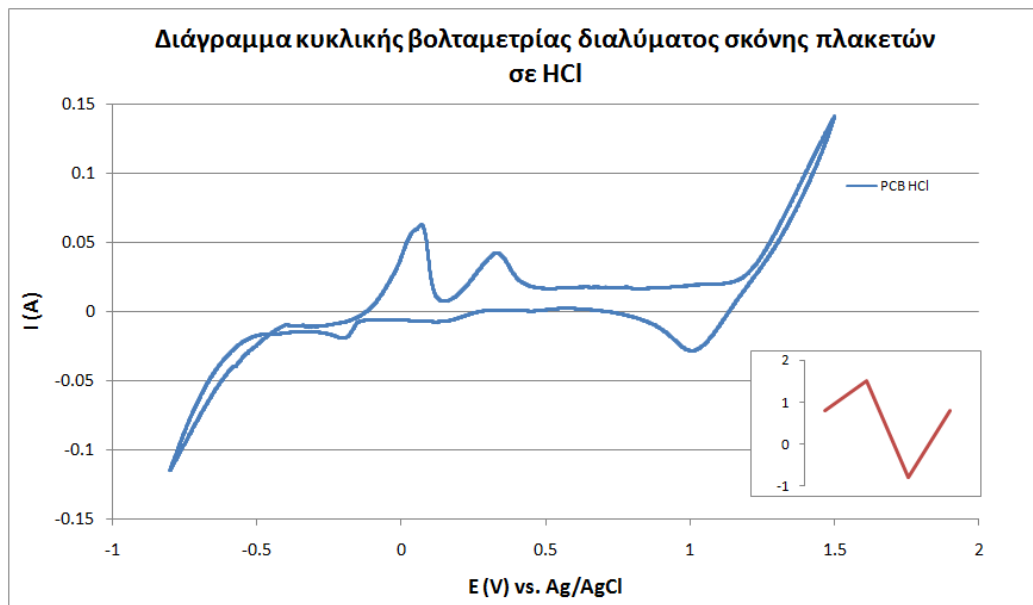
**Πίνακας 7.2** Κοκκομετρική κατανομή απόθεσης χαλκού από διάλυμα σκόνης πλακετών σε HNO<sub>3</sub>

**Result: Histogram Table**

ID:	Run No: 1	Measured: 12/3/2008 12:57ii					
File: COOPER1	Rec. No: 1	Analy sed: 12/3/2008 12:57ii					
Path: C:\SIZERMU\DATA\		Source: Analysed					
Sampler: Internal	Analysis: Poly disperse	Measured Beam Obscuration: 11.5 %					
Presentation: 4_METAL		Residual: 0.584 %					
Modifications: None							
Conc. = 0.0999 %Vol	Density = 1.000 g/cm <sup>3</sup>	S.S.A.= 0.1134 m <sup>2</sup> /g					
Distribution: Volume	D[4, 3] = 94.70 um	D[3, 2] = 52.93 um					
D(v, 0.1) = 31.71 um	D(v, 0.5) = 81.88 um	D(v, 0.9) = 178.62 um					
Span = 1.794E+00	Uniformity = 5.470E-01						
Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.335	0.00	1.87	0.15	10.40	1.35	57.97	30.76
0.359	0.00	2.00	0.16	11.14	1.51	62.10	34.26
0.384	0.00	2.14	0.18	11.93	1.69	66.51	37.96
0.411	0.00	2.29	0.19	12.78	1.90	71.25	41.82
0.441	0.00	2.46	0.21	13.69	2.12	76.31	45.81
0.472	0.00	2.63	0.22	14.66	2.38	81.74	49.90
0.506	0.00	2.82	0.23	15.71	2.67	87.56	54.03
0.542	0.00	3.02	0.25	16.83	3.00	93.79	58.17
0.580	0.00	3.23	0.27	18.02	3.39	100.5	62.27
0.621	0.00	3.46	0.29	19.30	3.83	107.6	66.28
0.666	0.00	3.71	0.31	20.68	4.34	115.3	70.17
0.713	0.00	3.97	0.33	22.15	4.93	123.5	73.89
0.764	0.01	4.26	0.36	23.73	5.62	132.2	77.41
0.818	0.01	4.56	0.39	25.41	6.43	141.7	80.71
0.876	0.02	4.88	0.42	27.22	7.36	151.7	83.77
0.938	0.03	5.23	0.46	29.16	8.45	162.5	86.57
1.01	0.03	5.60	0.51	31.23	9.70	174.1	89.12
1.08	0.04	6.00	0.56	33.45	11.13	186.5	91.40
1.15	0.06	6.43	0.62	35.83	12.77	199.7	93.41
1.24	0.07	6.89	0.69	38.38	14.62	213.9	95.16
1.32	0.08	7.38	0.77	41.11	16.71	229.2	96.67
1.42	0.09	7.90	0.86	44.04	19.03	245.5	97.91
1.52	0.11	8.46	0.96	47.17	21.60	262.9	98.84
1.63	0.12	9.06	1.08	50.53	24.41	281.6	99.50
1.74	0.13	9.71	1.21	54.12	27.47	301.7	100.00

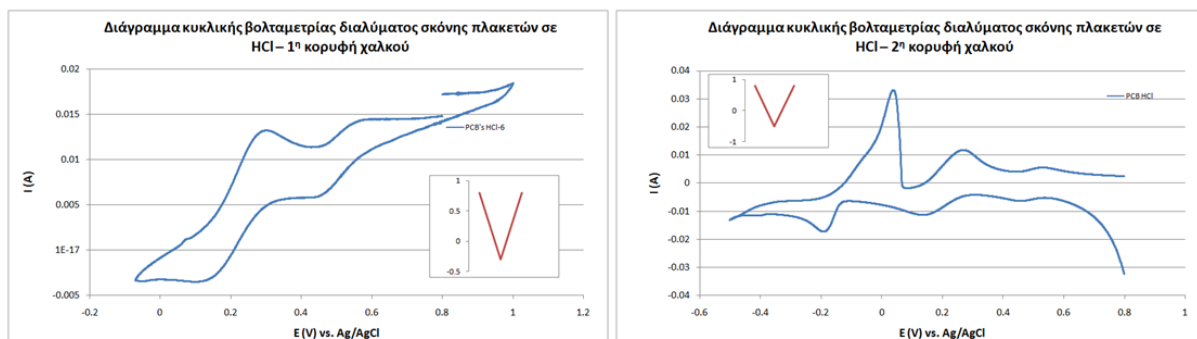
### 7.3.2.2 Ανάκτηση χαλκού από διάλυμα σκόνης πλακετών σε HCl

Στο Σχήμα 7.42 παρουσιάζεται το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του διαλύματος σκόνης πλακετών σε υδροχλωρικό οξύ. Η μορφή του διαγράμματος είναι η αναμενόμενη με κυρίαρχες τις δύο κορυφές του χαλκού.



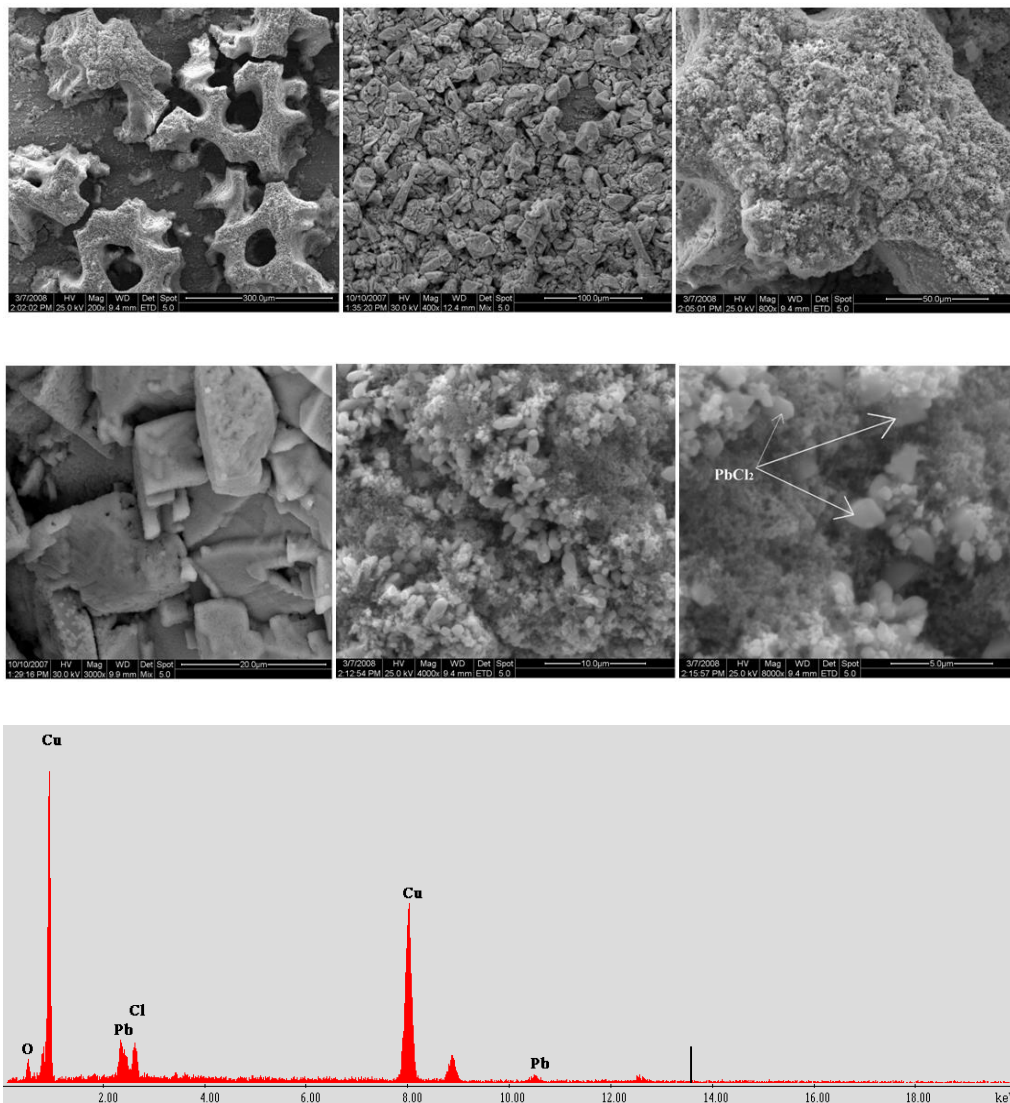
**Σχήμα 7.42** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε HCl

Νέες βολταμετρίες πραγματοποιήθηκαν σε μικρότερο εύρος σάρωσης για την καλύτερη εξέταση των κορυφών του χαλκού. Από το Σχήμα Χ προκύπτει ότι εμφανίζονται δύο κορυφές αναγωγής του χαλκού στα 0,25 και -0,18 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>, ενώ οι αντίστοιχες κορυφές οξειδωσης στα 0,28 και -0,12 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>.



**Σχήμα 7.43** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε HCl– 1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> κορυφή χαλκού

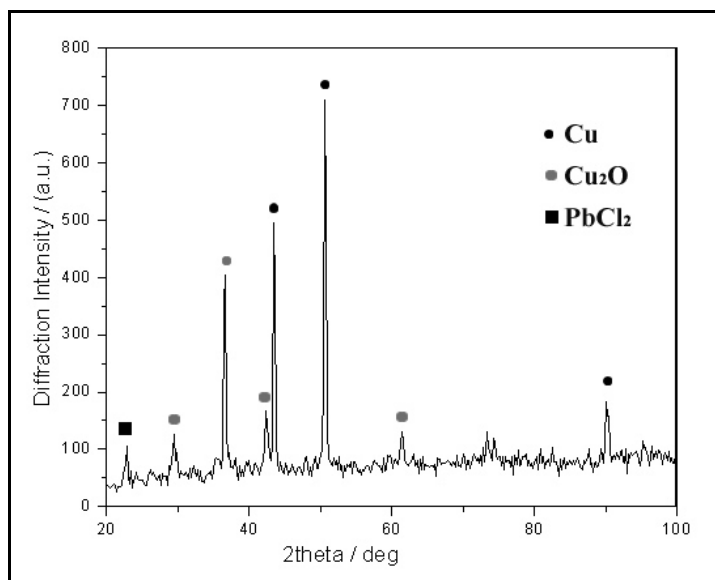
Στο συγκεκριμένο διάλυμα πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση στα  $-0,35 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3M}$  για 25 λεπτά. Η ανάλυση του υποστρώματος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης κατέδειξε απόθεση σε μορφή Boulder [22] με καθαρότητα 89,80% και 4,72% μόλυβδο, 3,01% χλώριο και 2,47% οξυγόνο, όπως προκύπτει από την αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 7.14).



**Εικόνα 7.14** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα σκόνης πλακετών σε  $\text{HCl}$  – Διακοπή σάρωσης στα  $-0,35 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3M}$

Και στο διάγραμμα από την ανάλυση με Ακτίνες Χ (Σχήμα 7.44) επιβεβαιώνεται η παρουσία  $\text{PbCl}_2$ . Η παρουσία του πιθανώς οφείλεται σε τοπική αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Έτσι ευνοείται η καταβύθιση  $\text{PbCl}_2$ , ο οποίος εγκλωβίζεται στο

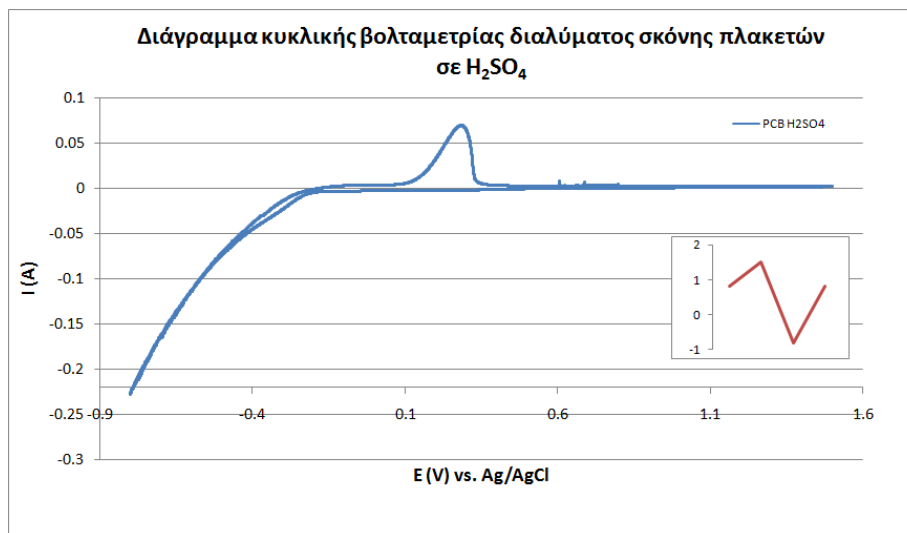
αναπτυσσόμενο απόθεμα. Ο  $\text{PbCl}_2$  δεν προκαλεί σημαντικό πρόβλημα ως προς την καθαρότητα του χαλκού, καθώς είναι διαλυτός σε θερμό νερό.



**Σχήμα 7.44** Ακτινοδιάγραμμα απόθεσης χαλκού από διάλυμα σκόνης πλακετών σε  $\text{HCl}$

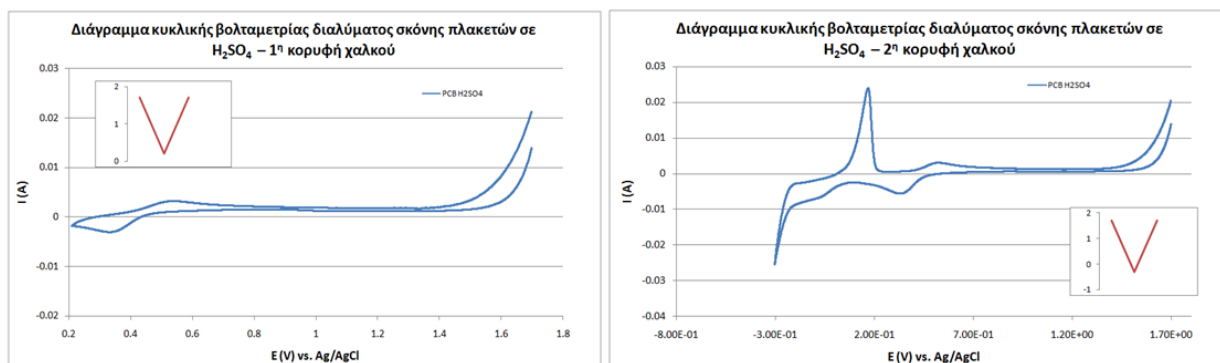
### 7.3.2.3 Ανάκτηση χαλκού από διάλυμα σκόνης πλακετών σε $\text{H}_2\text{SO}_4$

Στο Σχήμα 7.45 παρουσιάζεται το διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας του διαλύματος σκόνης πλακετών σε  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Η συγκεκριμένη καμπύλη παρουσιάζει ομοιότητα με την αντίστοιχη του διαλύματος σε  $\text{HNO}_3$  και μόνο η μία κορυφή του χαλκού είναι εύκολα διακριτή.



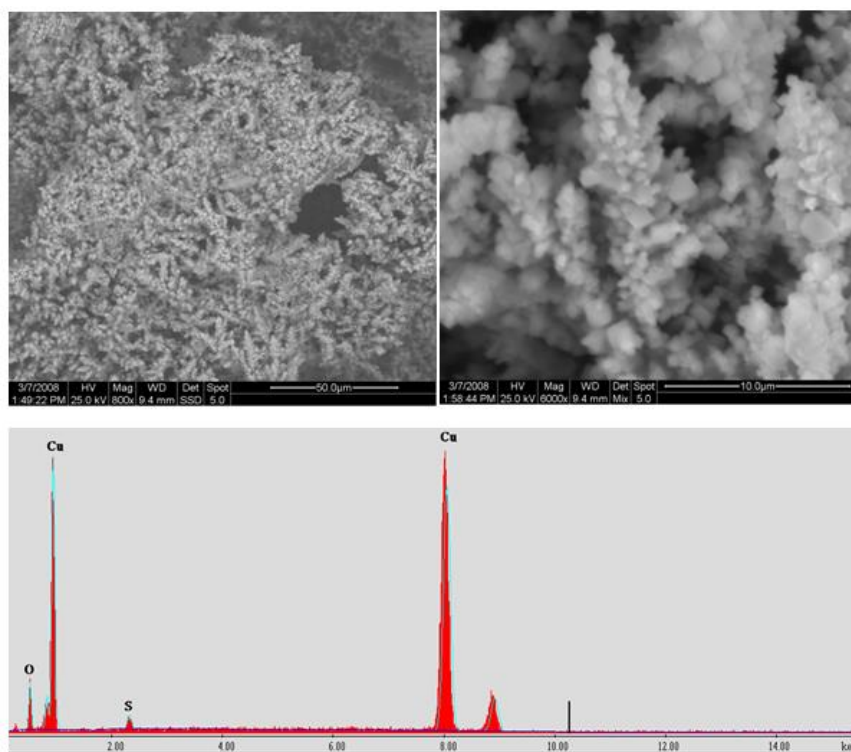
**Σχήμα 7.45** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν επιπλέον βολταμετρίες σε μικρότερο εύρος σάρωσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.46 οι δύο κορυφές αναγωγής του χαλκού εμφανίζονται στα 0,4 και -0,2 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>, ενώ οι αντίστοιχες κορυφές οξείδωσης στα 0,05 και 0,4 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>.



**Σχήμα 7.46** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης πλακετών σε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>– 1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> κορυφή χαλκού

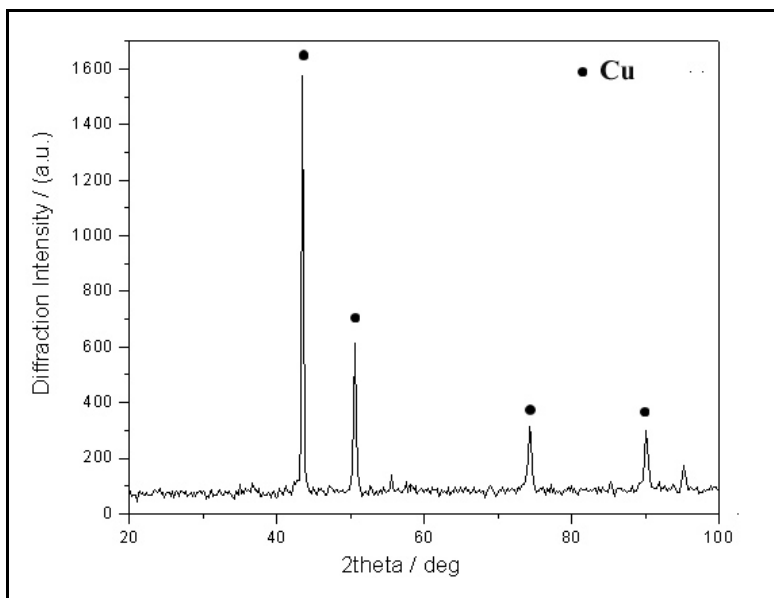
Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση στα -0,3 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> για 25 λεπτά. Το υπόστρωμα αναλύθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και παρατηρήθηκε απόθεση χαλκού δενδριτικής μορφής. Η σχετική στοιχειακή ανάλυση έδειξε χαλκό 90,66%, θειάφι 1,48% και οξυγόνο 7,86% (Εικόνα 7.15).



**Εικόνα 7.15** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα σκόνης πλακετών σε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Διακοπή σάρωσης στα -0,3 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>



Η ανάλυση του συγκεκριμένου αποθέματος με XRD κατέδειξε μόνο την παρουσία μεταλλικού χαλκού (Σχήμα 7.47).



**Σχήμα 7.47** Ακτινοδιάγραμμα απόθεσης χαλκού από διάλυμα σκόνης πλακετών σε  $H_2SO_4$

#### 7.3.2.4 Αποδόσεις ανάκτησης και ρεύματος

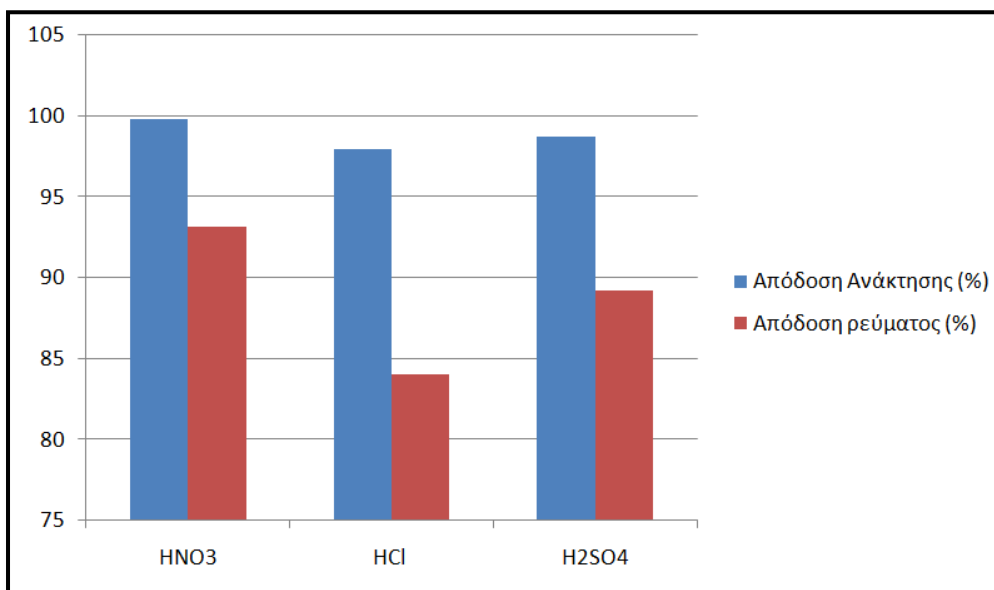
Όπως προαναφέρθηκε, για καθεμία από τις τρεις περιπτώσεις των οξέων που χρησιμοποιήθηκαν υπολογίσθηκε η απόδοση της ανάκτησης του χαλκού, καθώς και η απόδοση ρεύματος. Για κάθε οξύ, κατόπιν των αρχικών δοκιμών, πραγματοποιήθηκαν τρεις ηλεκτρολύσεις. Η απόδοση της ανάκτησης του χαλκού υπολογίσθηκε από μέτρηση της συγκέντρωσής του στο διάλυμα πριν και μετά την ηλεκτρόλυση, με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης. Η δε απόδοση ρεύματος υπολογίσθηκε από το νόμο του Faraday. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα αυτά.

**Πίνακας 7.3** Ποσοστά ανάκτησης χαλκού και αποδόσεις ρεύματος σε διαλύματα σκόνης πλακετών

A/A	Ανάκτηση Χαλκού (%)	Απόδοση ρεύματος (%)
HNO <sub>3</sub> Δοκιμή 1	99,68	92,91
HNO <sub>3</sub> Δοκιμή 2	99,84	93,74
HNO <sub>3</sub> Δοκιμή 3	99,84	92,84
HCl Δοκιμή 1	99,53	82,23
HCl Δοκιμή 2	98,92	86,53
HCl Δοκιμή 3	95,52	83,42

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Δοκιμή 1	99,89	91,93
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Δοκιμή 2	97,38	87,75
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Δοκιμή 3	99,05	87,90

Για κάθε οξύ υπολογίσθηκαν οι μέσοι όροι τόσο για το ποσοστό ανάκτησης του χαλκού, όσο και για την απόδοση ρεύματος και παρουσιάζονται συγκριτικά στο ακόλουθο Σχήμα 7.48.



**Σχήμα 7.48 Μέσος όρος ανάκτησης χαλκού (%) και απόδοσης ρεύματος (%) για καθένα από τα οξέα**

Από το γράφημα προκύπτει ότι όσον αφορά την απόδοση της ανάκτησης του χαλκού, όσο και την απόδοση ρεύματος τα καλύτερα αποτελέσματα επετεύχθησαν με το νιτρικό οξύ.

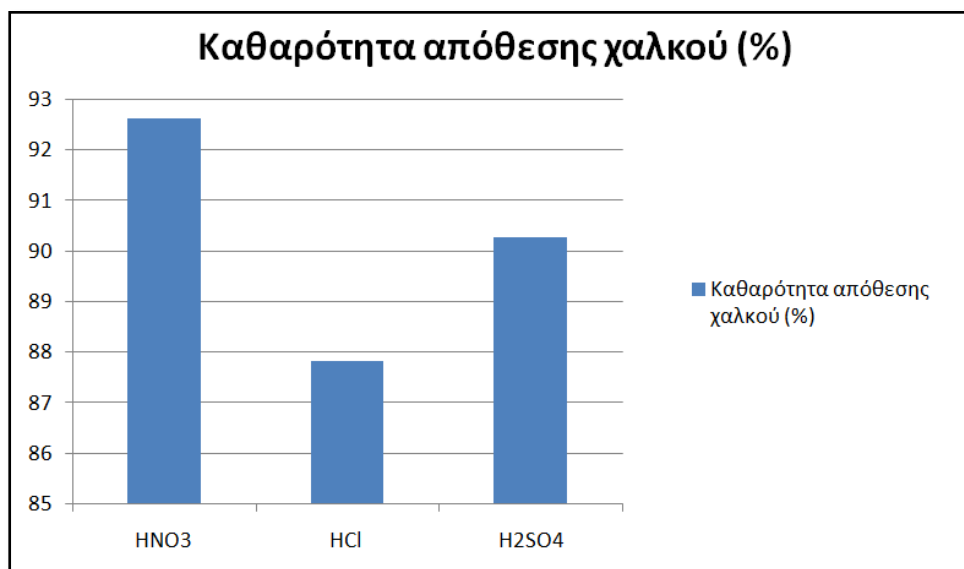
Όσον αφορά την καθαρότητα της απόθεσης του χαλκού, όπως αυτή υπολογίσθηκε με βάση τη στοιχειακή ανάλυση EDXS, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 7.4 Καθαρότητα απόθεσης χαλκού (%) από διαλύματα σκόνης πλακετών**

A/A	Καθαρότητα απόθεσης Χαλκού (%)
HNO <sub>3</sub> Δοκιμή 1	92,22
HNO <sub>3</sub> Δοκιμή 2	91,16
HNO <sub>3</sub> Δοκιμή 3	94,47
HCl Δοκιμή 1	87,58

HCl Δοκιμή 2	89,80
HCl Δοκιμή 3	86,12
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Δοκιμή 1	90,66
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Δοκιμή 2	92,17
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Δοκιμή 3	87,96

Με βάση τους μέσους όρους για κάθε οξύ, προκύπτει το ακόλουθο συγκριτικό γράφημα για τα τρία οξέα.



**Σχήμα 7.49 Συγκριτικά αποτελέσματα καθαρότητας απόθεσης χαλκού (%) για καθένα από τα οξέα**

Όπως προκύπτει από το συγκεκριμένο γράφημα η μεγαλύτερη καθαρότητα απόθεσης του χαλκού προήλθε από το νιτρικό οξύ. Ακολούθησε το θειικό οξύ, ενώ η χαμηλότερη καθαρότητα ήταν αυτή από το υδροχλωρικό οξύ.

### 7.3.3 Δοκιμές σε πραγματικά διαλύματα σκόνης πλακετών για ανάκτηση χρυσού

Όσον αφορά στη διερεύνηση της δυνατότητας ανάκτησης του χαλκού χρησιμοποιήθηκε και πάλι το ίδιο κελί. Για τη διαλυτοποίηση της αρχικής σκόνης πλακετών χρησιμοποιήθηκε βασιλικό νερό, δεδομένου του ότι ήταν ο μόνος διαλύτης με τον οποίο μπορούσε να γίνει παραλαβή του χρυσού. Με βάση τις αναλύσεις των διαφορετικών τμημάτων των πλακετών που είχαν προηγηθεί, αποφασίσθηκε η μελέτη διαλυμάτων που προέκυψαν τόσο από συνολική σκόνη πλακετών, όσο και από σκόνη των επαφών των πλακετών. Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 4 με χρήση NaOH. Ο ρυθμός σάρωσης που

χρησιμοποιήθηκε ήταν 20 mV/s, η θερμοκρασία των διαλυμάτων ήταν 40°C και εφαρμόσθηκε ανάδευση 300 rpm.

Δεδομένου του ότι το ποσοστό του χρυσού είναι χαμηλό στην πρώτη ύλη κρίθηκε σκόπιμο να γίνει προσδιορισμός του στα διαλύματα που παρασκευάσθηκαν. Η σύσταση που προέκυψε από ανάλυση με ICP-MS (Perkin Elmer – ELAN 6100) παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα 7.5.

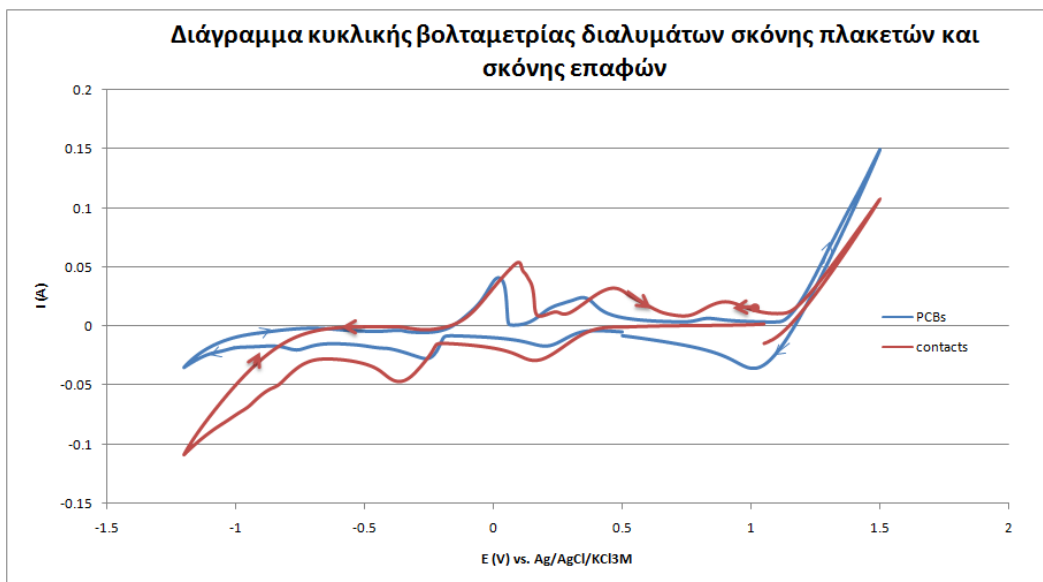
**Πίνακας 7.5 Στοιχειακή ανάλυση διαλυμάτων σκόνης πλακετών και σκόνης επαφών**

Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/L) διαλύματος σκόνης πλακετών	Συγκέντρωση (mg/L) διαλύματος σκόνης επαφών
Cu	1496	10066
Sn	935	18,5
Zn	758	7,3
Au	16,1	99,7
Ni	100	30
Al	20	80
Fe	1300	10
Pb	960	4

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές κυκλικής βολταμετρίας και στα δύο διαλύματα και τα σχετικά γραφήματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.50. Και στις δύο καμπύλες παρατηρούνται οι δύο κορυφές αναγωγής του χαλκού στα 0,37 και -0,2 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>, με τις αντίστοιχες κορυφές οξειδωσης στα 0,28 και -0,17 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Η υψηλότερη συγκέντρωση χαλκού στο διάλυμα της σκόνης επαφών έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες τιμές ρεύματος, τόσο στις κορυφές αναγωγής όσο και στις κορυφές οξειδωσης. Η κορυφή αναγωγής του χρυσού δε μπορεί να διακριθεί σε κανένα από τα δύο γραφήματα. Επιπλέον κορυφές αναγωγής παρατηρούνται επικαλύπτοντας την κορυφή αναγωγής του υδρογόνου σε πιο αρνητικές τιμές δυναμικού. Οι κορυφές αυτές είναι πιο ευδιάκριτες στο γράφημα του διαλύματος σκόνης επαφών.

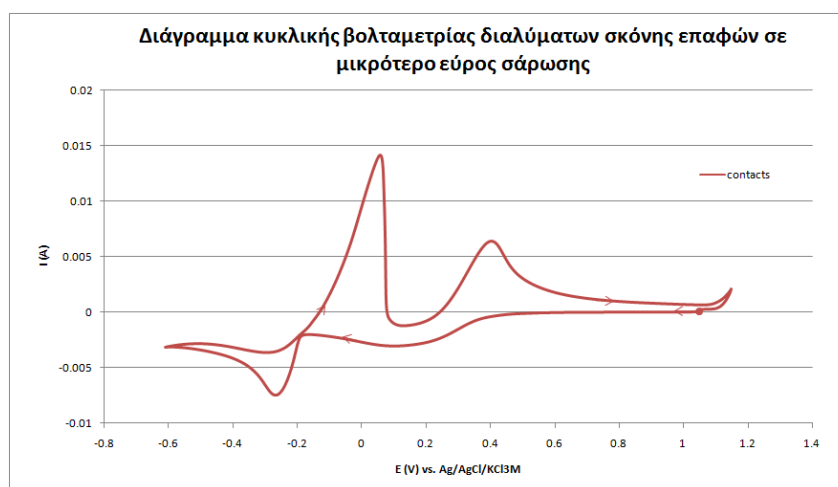
Αντιστρέφοντας τη φορά σάρωσης διακρίνονται άλλες τρεις κορυφές οξειδωσης στα 0,11, 0,18 και 0,75 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>, οι οποίες μερικώς επικαλύπτουν τις κορυφές οξειδωσης του χαλκού. Οι συγκεκριμένες κορυφές δεν είχαν παρατηρηθεί στις δοκιμές κυκλικής βολταμετρίας που είχαν

πραγματοποιηθεί στα συνθετικά διαλύματα. Επομένως πιθανώς οφείλονται σε άλλα μέταλλα τα οποία δεν περιέχονταν στα συνθετικά διαλύματα.



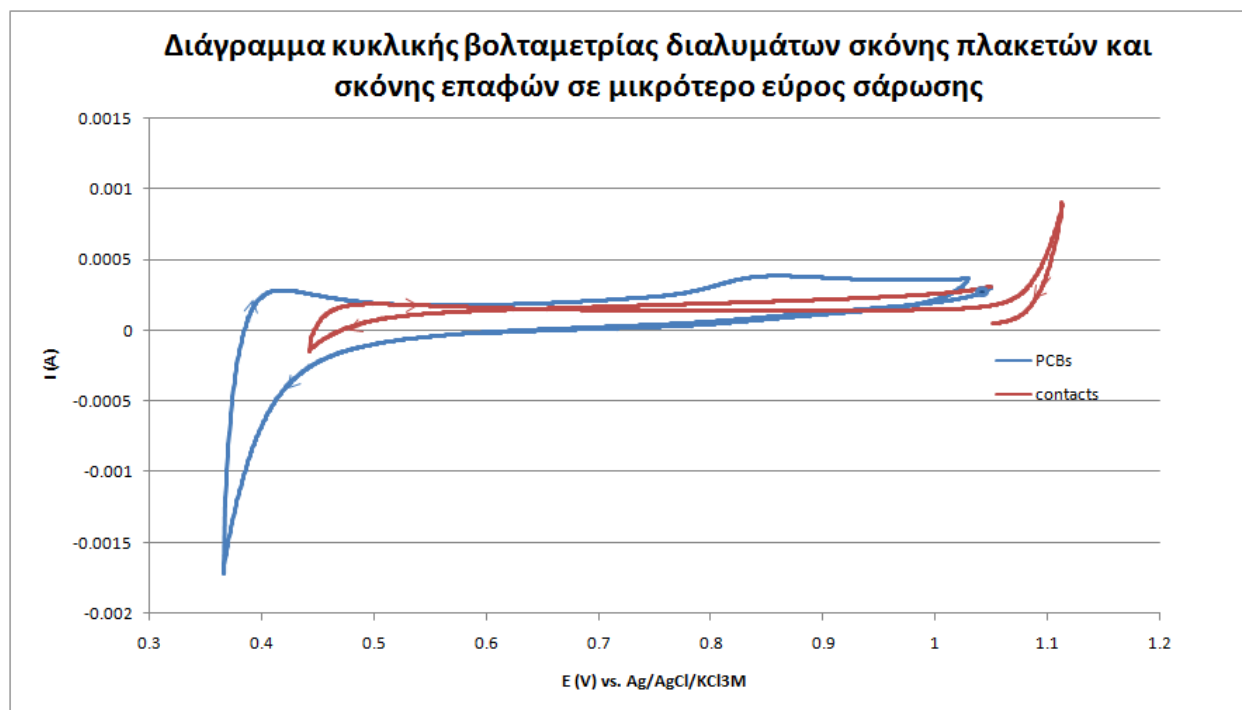
**Σχήμα 7.50** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλυμάτων σκόνης πλακετών και σκόνης επαφών

Δεδομένου του ότι αντικείμενο της συγκεκριμένης διερεύνησης ήταν η ανάκτηση του χρυσού και του ότι η μέχρι τώρα δοκιμές κατέδειξαν ότι μόνο ο χαλκός την επηρεάζει, πραγματοποιήθηκε νέα κυκλική βολταμετρία σε μικρότερο εύρος σάρωσης. Πράγματι, από το συγκεκριμένο γράφημα (Σχήμα 7.51) προκύπτει ότι οι προαναφερθείσες κορυφές δεν εμφανίζονται στο εύρος αυτό, οπότε ανήκουν σε μέταλλα των οποίων η αναγωγή λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού. Επομένως δεν επηρεάζουν την ανάκτηση του χρυσού.



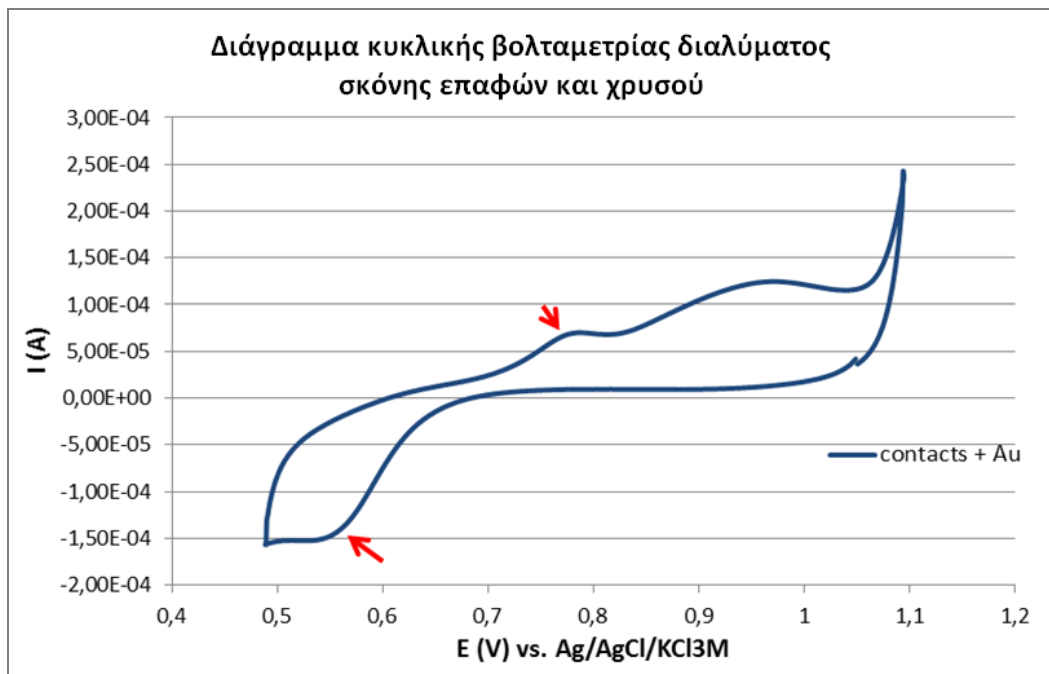
**Σχήμα 7.51** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλυμάτων σκόνης επαφών σε μικρότερο εύρος σάρωσης

Εστιάζοντας στην ανάκτηση του χρυσού, πραγματοποιήθηκαν νέες δοκιμές κυκλικής βολταμετρίας σε εύρος σάρωσης περί τα 0,65 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Η επιλογή του εύρους οφείλεται στο ότι σε αυτή την περιοχή τιμών δυναμικού είχε παρατηρηθεί η κορυφή αναγωγής του χρυσού στο συνθετικό διάλυμα ιόντων χαλκού και χρυσού. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 7.52 ούτε σε αυτή την περίπτωση μπορεί να διακριθεί η κορυφή αναγωγής του χρυσού στα δύο διαλύματα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί αφενός στη μικρή συγκέντρωση του χρυσού και αφετέρου στην παρουσία επιπλέον μετάλλων στα διαλύματα, η οποία μπορεί να μετατόπισε την αναγωγή του χαλκού και του χρυσού.



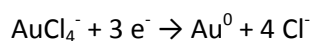
**Σχήμα 7.52** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλυμάτων σκόνης πλακετών και σκόνης επαφών σε μικρότερο εύρος σάρωσης

Για να καταστεί δυνατή η παρατήρηση της κορυφής αναγωγής του χρυσού το διάλυμα σκόνης επαφών εμπλουτίστηκε με την προσθήκη ποσότητας από το συνθετικό διάλυμα χρυσού. Στο διάλυμα που προέκυψε πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία σε εύρος σάρωσης από 0,5 έως 1,1 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> (Σχήμα 7.53).

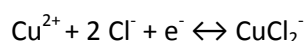


**Σχήμα 7.53** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης επαφών και χρυσού

Όπως προκύπτει από το συγκεκριμένο γράφημα εμφανίζεται μια κορυφή αναγωγής στα 0,55 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> και η αντίστοιχη κορυφή αναγωγής στα 0,78 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>. Αυτή η κορυφή αναγωγής θα μπορούσε να οφείλεται στην αναγωγή των ιόντων AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, σύμφωνα με την αντίδραση:

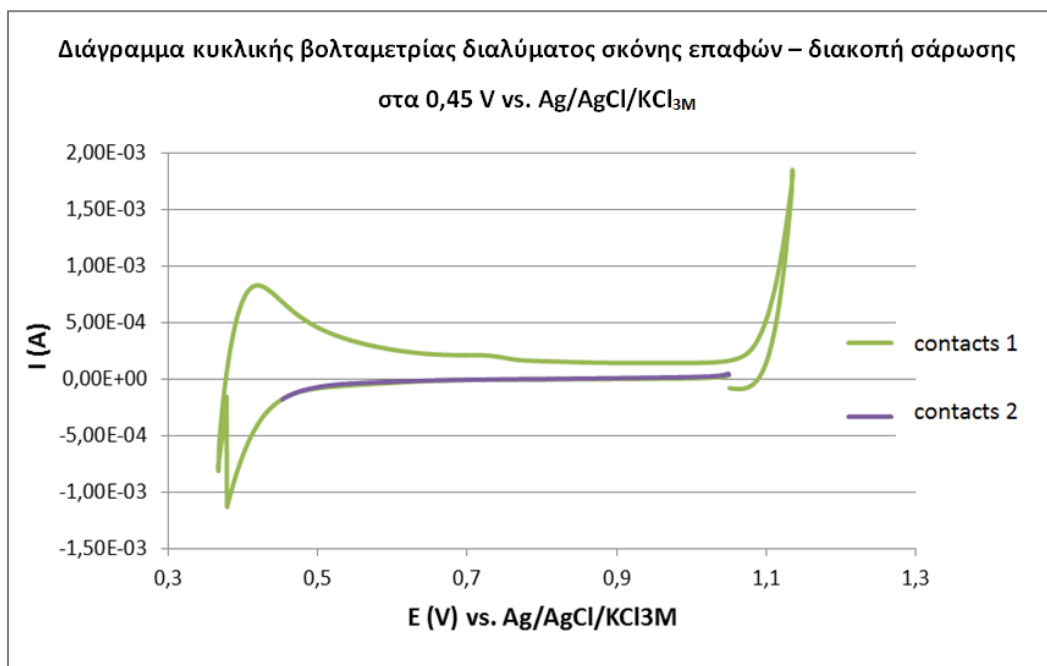


Επικαλύπτεται όμως από την πρώτη κορυφή αναγωγής του χαλκού, σύμφωνα με την αντίδραση:



Με βάση τα ανωτέρω προέκυψε το συμπέρασμα ότι η παρουσία επιπλέον μετάλλων στο διάλυμα, η μικρή συγκέντρωση του χρυσού, καθώς και η μεγαλύτερη αναλογία χαλκού ως προς χρυσό προκάλεσαν μετατόπιση της αναγωγής των ιόντων AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> προς πιο αρνητικές τιμές δυναμικού. Επιπλέον, μετατοπίσθηκε και η κορυφή αναγωγής του χαλκού προς πιο θετικές τιμές δυναμικού. Δεδομένου του ότι η συγκέντρωση του χαλκού ήταν αρκετά υψηλότερη σε σύγκριση με αυτή στα συνθετικά διαλύματα, η κορυφή αναγωγής των ιόντων AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> επικαλύφθηκε από την κορυφή αναγωγής του χαλκού, η οποία εμφανίζεται με μεγαλύτερο εύρος.

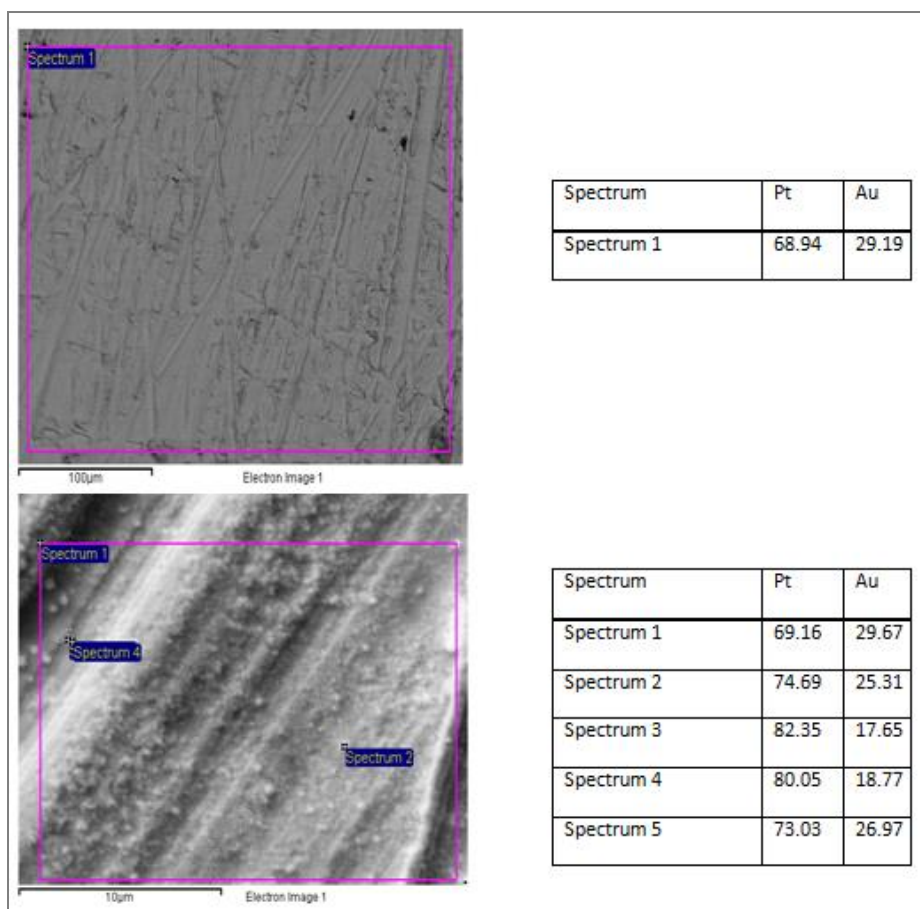
Για να διαπιστωθεί η ορθότητα του συμπεράσματος αυτού, πραγματοποιήθηκε κυκλική βολταμετρία με το διάλυμα σκόνης επαφών στα 0,55 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> για 3 ώρες, παρότι η κορυφή της αναγωγής του χρυσού δεν ήταν εμφανής (Σχήμα 7.54). Η συγκεκριμένη δοκιμή δεν κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθεί με το διάλυμα σκόνης πλακετών, λόγω της πολύ χαμηλότερης συγκέντρωσης σε χρυσό.



**Σχήμα 7.54** Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας διαλύματος σκόνης επαφών – διακοπή σάρωσης στα 0,45 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>

Με το πέρας της απόθεσης, το υπόστρωμα είχε καλυφθεί με ένα επίστρωμα σκούρου κίτρινου χρώματος, όμοιο με αυτό της εικόνας 7.11, το οποίο αναλύθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης. Όπως προκύπτει από την αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 7.16), η επιφάνεια του υποστρώματος έχει καλυφθεί ομοιόμορφα από νανοκρυσταλλική απόθεση καθαρού χρυσού. Δεν παρατηρείται παρουσία κανενός άλλου μετάλλου εκτός από τον χρυσό και την πλατίνα, η οποία οφείλεται στο υπόστρωμα. Επομένως μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η καθαρότητα του αποθέματος χρυσού είναι 100%.





**Εικόνα 7.16** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) αποθέσεων από διάλυμα σκόνης επαφών – Διακοπή σάρωσης στα 0,55 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών επιβεβαιώνεται η υπόθεση ότι η κορυφή αναγωγής του χρυσού επικαλύπτεται από αυτήν των ιόντων Cu<sup>2+</sup> σε CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Παρόλα αυτά η απόθεση καθαρού χρυσού ήταν δυνατή, παρά τη χαμηλή απόδοση, καθότι οι παράλληλες ανταγωνιστικές δράσεις οδηγούν σε διαλυτά μόνον προϊόντα.

#### 7.4 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Η διαλυτοποιημένη σκόνη πλακετών αποτελεί ένα περίπλοκο ηλεκτροχημικό σύστημα, λόγω της παρουσίας μεγάλου αριθμού μετάλλων στο διάλυμα. Για τη μελέτη ενός τέτοιου συστήματος απαραίτητη κρίνεται η αρχική διερεύνηση της συμπεριφοράς συνθετικών διαλυμάτων, μονομεταλλικών και συνολικών σύστασης παρόμοιας με αυτών της σκόνης πλακετών.

Δεδομένου του ότι το pH του διαλύματος είναι πολύ σημαντικό για την ηλεκτροαπόθεση, διερευνήθηκαν διαφορετικές τιμές του. Σε pH≈0 στα συνθετικά διαλύματα παρουσιάζονται φαινόμενα

αναδιάλυσης, λόγω του έντονα όξινου χαρακτήρα των διαλυμάτων. Αντίστοιχα σε pH≈9 επιτεύχθηκε καλύτερη ανάκτηση χρυσού, αλλά παρουσιάζονται φαινόμενα καταβύθισης. Σε pH≈4 παρατηρήθηκε η πιο σταθερή συμπεριφορά των συνθετικών διαλυμάτων. Σε όλες τις προαναφερθείσες τιμές pH η μορφή των αντίστοιχων διαγραμμάτων κυκλικής βολταμετρίας ήταν παρόμοια, με τις κορυφές να παρουσιάζουν απλώς μετατόπιση.

Όσον αφορά στη θερμοκρασία του διαλύματος, διαπιστώθηκε ότι αύξηση στους 40°C οδήγησε σε αύξηση του αναγωγικού ρεύματος και κατά συνέπεια της απόδοσης της ανάκτησης. Αντιθέτως αύξησή της άνω των 45°C προκαλεί φαινόμενα καταβύθισης. Εφαρμογή ανάδευσης 300 rpm επέφερε αύξηση του ρεύματος αναγωγής και κατά συνέπεια της απόδοσης, ενώ σε τιμές άνω των 400 rpm παρατηρήθηκε τυρβώδης ροή στο ηλεκτρολυτικό κελί.

Η ανάκτηση του χαλκού από διαλύματα σκόνης πλακετών είναι δυνατή από HNO<sub>3</sub>, HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Οι αποδόσεις ανάκτησής του, οι καθαρότητες των αποθεμάτων και οι αποδόσεις ρεύματος που επιτεύχθηκαν ήταν οι εξής:

Οξύ	Δυναμικό απόθεσης (V vs. Ag/AgCl/KCl <sub>3M</sub> )	Μέσος όρος ανάκτησης χαλκού (%)	Μέσος όρος καθαρότητας χαλκού (%)	Απόδοση ρεύματος (%)
HNO <sub>3</sub>	-0,45	99,79	92,62	93,16
HCl	-0,35	97,99	87,83	84,06
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,30	98,77	90,28	89,19

Η ανάκτηση του χρυσού κατέστη δυνατή από διάλυμα σκόνης επαφών σε βασιλικό νερό, με ηλεκτρόλυση στα 0,55 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub> με καθαρότητα σχεδόν 100%. Από τα ιόντα μετάλλων που περιέχονται στο διάλυμα μόνο ο χαλκός εμπλέκεται στην απόθεση του χρυσού, καθώς η κορυφή αναγωγής των ιόντων AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> και Cu<sup>2+</sup> παρουσιάζουν επικάλυψη.

Οι προτεινόμενες μέθοδοι δύνανται να οδηγήσουν στην ανάκτηση χαλκού και χρυσού, χωρίς να έχει προηγηθεί προκατεργασία για την απομάκρυνση/ανάκτηση άλλων μετάλλων προηγουμένως. Επιπλέον, τόσο στην περίπτωση του χαλκού, όσο και στην περίπτωση του χρυσού η τελική απόθεση δεν εμφανίζει καλή πρόσφυση και μπορεί εύκολα να παραληφθεί σε μορφή κόνεως.

## **Βιβλιογραφία κεφαλαίου**

1. Νίκη Κουλουμπή, Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις Συμείων, 2002.
2. Masavetas I., Moutsatsou A., Nikolaou E., Spanou S., Zoikis-Karathanasis A., Pavlatou E.A., Spyrellis N., Production of copper powder from printed circuit boards by electrodeposition. *Global Nest Journal*, 11(2), 241-247, 2009.
3. Mecucci A., Scott K., Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. *J. of Chemical Technology and Biotechnology* 77, 449-457, 2002.
4. Oishi T., Koyama K., Alam S., Tanaka M., Lee J-C., Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy* 89, 82-88, 2007.
5. Veit H. M., Bernardes A. M., Ferreira J. Z., Tenorio J. A. S., de FragaMalfatti C., Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *J. of Hazardous Materials B137*, 1704-1709, 2006.
6. Ionela Birloaga, Ida De Michelis, Francesco Ferella, Mihai Buzatu, Francesco Veglio, Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery, *Waste Management*, 33, 935-941, 2013.
7. A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E.Y. Yazici, H. Devenci, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Mineral Engineering*, 25, 28-37, 2012.
8. B. Ghosh, M.K. Ghosh, P. Parhi, P.S. Mukherjee, B.K. Mishra, Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status, *Journal of Cleaner Production*, 94, 5-19, 2015.
9. Khaliq A., Rhamdhani M. A., Brooks G., Masood S., Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: A review and Australian perspective, *Resources*, 3, 152-179, 2014.
10. Qinet P., Proost J., Van Lierde A., Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Minerals and Metallurgical Processing*, 22 (1), 17-22, 2005.
11. Sheng P.P., Etsell T. H., Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Management, Res* 25 (4), 380-383, 2007.
12. Park S. Y. J., Fray D. J., Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous materials*, 164, 1152-1158, 2009.
13. Barbieri L., Giovanardi R., Lancellotti I., Michelazzi M., A new environmental friendly process for the recovery of gold from electronic waste. *Environ. Chem. Lett.*, 8, 171-178, 2010.
14. Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E., Sharp W.B.A., The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces. Part I. Resolution of component processes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 43, 1, 9-36, 1973.
15. M.C. Santos, L.O.S. Bulhoes, The underpotential deposition of Sn on Pt in acid media. Cyclic voltammetric and electrochemical quartz crystal microbalance studies, *Electrochimica Acta* 48, 2607-2614, 2003.

16. L. H. Mascaro, M. C. Santos, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, Voltammetric and Rotating Ring-Disk Studies of the Influence of Anions in the Underpotential Deposition of Zinc on Platinum, *J. Braz. Chem. Soc.*, 13, 4, 529-534, 2002.
17. J. O'M Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2B*, Published by New York, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2000.
18. A.I. Danilov, E.B. Molodkina, A.V. Rudnev, Yu. M. Polukarov, J.M. Feliu., Kinetics of copper deposition on Pt (1 1 1) and Au (1 1 1) electrodes in solutions of different acidities, *Electrochimica Acta*, 50, 5032–5043, 2005.
19. R.L. Brossard, La dissolution de l'anode de cuivre dans les solutions faiblement chlorurees, *Can. J. Chem.*, 61, 2022, 1983.
20. J. Crousier, I. Bimaghra, Electrodeposition of copper from sulphate and chloride solutions, *Electrochimica Acta* 34, 8, 1205-1211, 1989.
21. C. Bracey, P. Ellis, J. Hutchings, Application of copper–gold alloys in catalysis: current status and future perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 38, 2231, 2009.
22. Karl Doblhofer, Sabine Wasle, David M. Soares, Konrad G. Weil, Gisela Weinberg, Gerhard Ertl, The Influence of Halide Ions on the Kinetics of Electrochemical Copper(II) Reduction, By Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2002.

## 8 ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

### 8.1 Εισαγωγή

Στο συγκεκριμένο πειραματικό κομμάτι της διατριβής μελετήθηκε η πυρομεταλλουργική κατεργασία της σκόνης πλακετών. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της δυνατότητας χλωριωτικής φρύξης της πρώτης ύλης, με στόχο τον εκλεκτικό διαχωρισμό των μεταλλικών στοιχείων με βάση την πτητικότητα των χλωριούχων ενώσεων.

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε δύο σειρές δοκιμών. Αρχικά αέριο χλώριο υψηλής καθαρότητας διοχετεύθηκε σε σκόνη πλακετών σε διάφορες θερμοκρασίες και καταγράφηκαν τα αποτελέσματα σε εναπομείναν στερεό και απομάκρυνση πτητικών προϊόντων. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν χλωρίδια μετάλλων υψηλής καθαρότητας και μελετήθηκε η θερμική τους συμπεριφορά στις συνθήκες πειραμάτων που εφαρμόστηκαν στην πρώτη σειρά ώστε να επιβεβαιώσουν τα ποσοστά χλωρίωσης των μετάλλων.

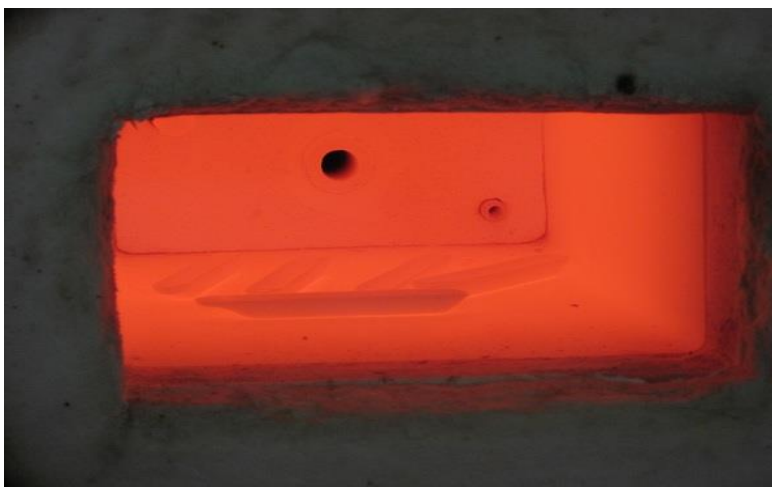
Η πυρομεταλλουργική κατεργασία των ΑΗΗΕ είναι μια ευρύτατα εφαρμοζόμενη βιομηχανικά πρακτική. Αντίστοιχα υπάρχουν και αρκετές ερευνητικές εργασίες που μελετούν και προτείνουν μεθόδους για τη θερμική κατεργασία των ΑΗΗΕ με τελικό στόχο την ανάκτηση μετάλλων. Για πρακτικούς λόγους στην πλειοψηφία τους χρησιμοποιούν οριζόντιους σωλήνες οι οποίοι αποτελούν μέρος κάποιου κλιβάνου με ρυθμιζόμενη θερμοκρασία [1, 2]. Ελάχιστες είναι όμως οι εργασίες που αναφέρονται σε χλωρίωση πλακετών -και εμφανίζονται από το 2010 και μετά - δεδομένης και της πρακτικής δυσκολίας της εφαρμογής μιας τέτοιου είδους διεργασίας. Οι Kato et al. [3] εφάρμοσαν διεργασία χλωρίωσης και παρατήρησαν εξαέρωση του κασσιτέρου, του χρωμίου, του σιδήρου και του ψευδαργύρου που ξεκινούσε στους 600°C, του χαλκού και του νικελίου στους 800 °C και του μολύβδου και του κοβαλτίου στους 1000 °C.

Σε μια πιο περιεκτική μελέτη οι Hosoi et al. [4] διερεύνησαν τη χλωρίωση σε εύρος 300°C-900°C, καθώς και διάφορες παραμέτρους που επηρεάζουν την όλη διεργασία. Αναφέρουν εξαέρωση του χαλκού στην περιοχή 600°C-800°C και αντίστοιχα του ψευδαργύρου, του νικελίου και του μολύβδου στην περιοχή 500°C-700°C. Όσον αφορά το χρόνο κατεργασίας δεν παρατήρησαν σημαντική διαφοροποίηση πάνω από τη μία ώρα, ενώ και ροή χλωρίου 100 mL/min κρίθηκε ικανοποιητική.

## 8.2 Χλωριωτική φρύξη πρώτης ύλης

### 8.2.1 Πειραματική διάταξη - συνδεσμολογία

Για την πρώτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η σκόνη πλακετών, η οποία είχε προκύψει με βάση τη διαδικασία που έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 5. Ποσότητα 2g της σκόνης τοποθετείτο σε προζυγισμένα κεραμικά σκαφίδια, τα οποία είχαν προηγουμένως πυρωθεί στους 1000°C, ώστε να διασφαλισθεί η μη μεταβολή βάρους τους κατά τη χλωρίωση (Εικόνα 8.1).



**Εικόνα 8.1** Πύρωση κεραμικών σκαφιδίων σε εργαστηριακό κλίβανο πριν τη χρήση τους για τα πειράματα χλωρίωσης

Εν συνεχεία τα σκαφίδια εισάγονταν σε οριζόντιο κεραμικό σωλήνα μήκους 50 cm και εσωτερικής διαμέτρου 1,7 cm ο οποίος ήταν τοποθετημένος κατά μήκος ηλεκτρικού κλιβάνου ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας. Στον ηλεκτρικό κλίβανο διοχετευόταν μέσω κατάλληλης συνδεσμολογίας αέριο χλώριο και άζωτο, καθαρότητας 99,5% και 99,9% αντιστοίχως. Η ροή του χλωρίου ορίσθηκε στα 100 mL/min μέσω πλυντρίδας  $H_2SO_4$  για την κατακράτηση υγρασίας και τον έλεγχο της ροής. Το άζωτο διοχετευόταν για 20 λεπτά πριν και μετά τη διεξαγωγή της εκάστοτε χλωρίωσης για την απομάκρυνση οξυγόνου και υπολειμμάτων των αερίων προϊόντων της διεργασίας εντός του κεραμικού σωλήνα. Μετά την έξοδο του κεραμικού σωλήνα τοποθετήθηκαν δύο επιπλέον πλυντρίδες (HCl 2M και NaOH 1M) για την κατακράτηση των αερίων προϊόντων. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.2.



**Εικόνα 8.2 Πειραματική διάταξη χλωρίωσης σκόνης πλακετών**

Οι παράμετροι που επιλέχθηκε να μελετηθούν ήταν η θερμοκρασία και ο χρόνος κατεργασίας. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν χλωρίώσεις σε θερμοκρασίες 300, 500, 750 και 900°C. Με βάση τη σχετική βιβλιογραφία αυτό είναι το εύρος θερμοκρασιών, στο οποίο μπορούν να παρατηρηθούν κλιμακούμενες διαφοροποιήσεις, η διερεύνηση των οποίων παρουσιάζει ενδιαφέρον. Μέχρι τους 400°C με 500°C η θερμική κατεργασία γενικά κρίνεται ως ατελής [1, 5, 6], ενώ πολλές μελέτες εστιάζουν στο εύρος 500 °C με 700 °C [7, 8]. Αρκετά διεξοδική ήταν η μελέτη των Jie et al. [1] οι οποίοι διερεύνησαν τη θερμική συμπεριφορά δειγμάτων πλακετών σε εύρος 300 °C - 900 °C. Όσον αφορά στο χρόνο κατεργασίας, οι περισσότερες μελέτες χρησιμοποιούν χρόνους όχι μεγαλύτερους από 60 λεπτά [1, 2]. Στα πλαίσια των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, οι χρόνοι κατεργασίας που επιλέχθηκαν ήταν 30, 60 και 120 λεπτά, ώστε να μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα με το πώς επηρεάζει ο χρόνος τη διεργασία.

### **8.2.2 Σχεδιασμός πειραμάτων χλωρίωσης σκόνης πλακετών**

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τις αντίστοιχες συνθήκες παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα 8.1. Κάθε πείραμα διεξαγόταν δύο φορές, ώστε να μειωθεί κατά το δυνατόν η επίδραση τυχαιών εξωτερικών παραγόντων.

**Πίνακας 8.1 Συνθήκες πειραμάτων χλωρίωσης σκόνης πλακετών**

A/A	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος κατεργασίας (min)
1	300	30
2	300	60
3	300	120
4	500	30
5	500	60
6	500	120
7	750	30
8	750	60
9	750	120
10	900	60

### 8.2.3 Αποτελέσματα

Με το πέρας του εκάστοτε πειράματος χλωρίωσης και κατόπιν διέλευσης χρονικού διαστήματος ώστε να επιτευχθεί θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα σκαφίδια απομακρύνονταν από τον ηλεκτρικό κλίβανο και ζυγίζονταν. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της διαφοράς βάρους των δειγμάτων σκόνης πλακετών πριν και μετά τη χλωρίωση. Οι τιμές αυτές αποτελούν μέσο όρο των δύο μετρήσεων που λάμβαναν χώρα σε κάθε περίπτωση.

**Πίνακας 8.2 Διαφορές βάρους δειγμάτων χλωρίωσης**

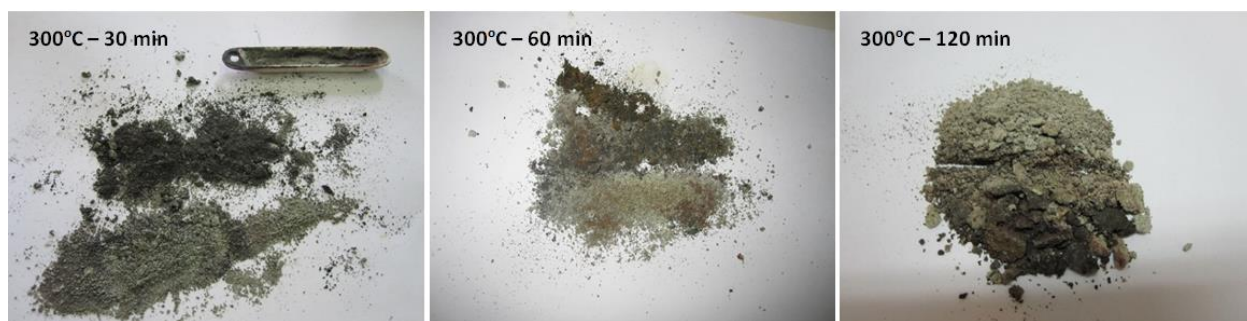
A/A	Συνθήκες [Θερμοκρασία (°C) – Χρόνος (min)]	Διαφορά βάρους (%)
1	300 - 30	+ 30,16
2	300 - 60	+ 30,77
3	300 - 120	+ 18,49
4	500 - 30	+ 6,47
5	500 - 60	+0,93
6	500 -120	- 2,05



<b>7</b>	750 - 30	- 64,75
<b>8</b>	750 - 60	- 61,66
<b>9</b>	750 - 120	- 62,69
<b>10</b>	900 - 60	-73,45

Από τις διαφορές βάρους προκύπτει ότι μέχρι τους 500 °C τα δείγματα παρουσιάζουν αύξηση του βάρους τους μετά τη χλωρίωση. Στους 750 °C η εικόνα μεταβάλλεται και παρατηρείται πλέον σημαντική μείωση του βάρους τους. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνεται ότι στη θερμοκρασία αυτή μεγάλο μέρος του δείγματος αεριοποιείται και παρασύρεται προς τις πλυντρίδες.

Στις ακόλουθες εικόνες παρουσιάζονται τα δείγματα της χλωριωμένης σκόνης πλακετών που λαμβάνονταν (Εικόνα 8.3). Με βάση την οπτική τους εξέταση, προκύπτει ότι το χρώμα της σκόνης έχει μετατραπεί από σκούρο γκρι σε πράσινο, κατά κύριο λόγο, αλλά και καφέ. Το πράσινο χρώμα είναι ενδεικτικό της ύπαρξης  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{FeCl}_3$ . Αντίστοιχα ο καφέ χρωματισμός υποδηλώνει την ανάμειξη λόγω του χρωματισμού από ενώσεις όπως  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  και  $\text{AlCl}_3$  στα δείγματα, γεγονός που επιβεβαιώνει την πραγματοποίηση της αποσκοπούμενης χλωρίωσης. Στα περισσότερα από τα δείγματα είναι επίσης εμφανής η αλλαγή χρώματος κατά στρώματα. Πράγματι, η αλλαγή του χρώματος είναι πιο εμφανής στο ανώτερο στρώμα κάθε δείγματος, ενώ προχωρώντας προς τα κατώτερα στρώματα το χρώμα είναι πλησιέστερο στο αρχικό γκρι. Από αυτό συμπεραίνεται ότι λόγω της μορφολογίας των σκαφιδίων που χρησιμοποιήθηκαν η χλωρίωση που επιτεύχθηκε περιορίστηκε κυρίως στην επιφάνεια των δειγμάτων.



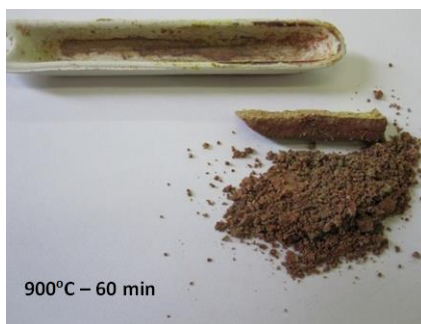
**Εικόνα 8.3** Στερεά προϊόντα χλωρίωσης σε θερμοκρασία 300°C για χρόνους κατεργασίας 30, 60 και 120 min



Εικόνα 8.4 Στερεά προϊόντα χλωρίωσης σε θερμοκρασία 500°C για χρόνους κατεργασίας 30, 60 και 120 min



Εικόνα 8.5 Στερεά προϊόντα χλωρίωσης σε θερμοκρασία 750°C για χρόνους κατεργασίας 30, 60 και 120 min



Εικόνα 8.6 Στερεό προϊόν χλωρίωσης σε θερμοκρασία 900°C για χρόνο κατεργασίας 60 min



Εικόνα 8.7 Δείγματα στερεών προϊόντων χλωρίωσης

#### 8.2.4 Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των προϊόντων

Στα στερεά προϊόντα χλωρίωσης έγινε ανάλυση με Περίθλαση Ακτινών Χ, Φασματομετρία Φθορισμού Ακτινών Χ και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης. Τα διαλύματα HCl2M που περιέχονταν στις πλυντρίδες αναλύθηκαν με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης.

Στον ακόλουθο Πίνακα 8.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων της χλωρίωσης με Φασματομετρία Φθορισμού Ακτινών Χ.

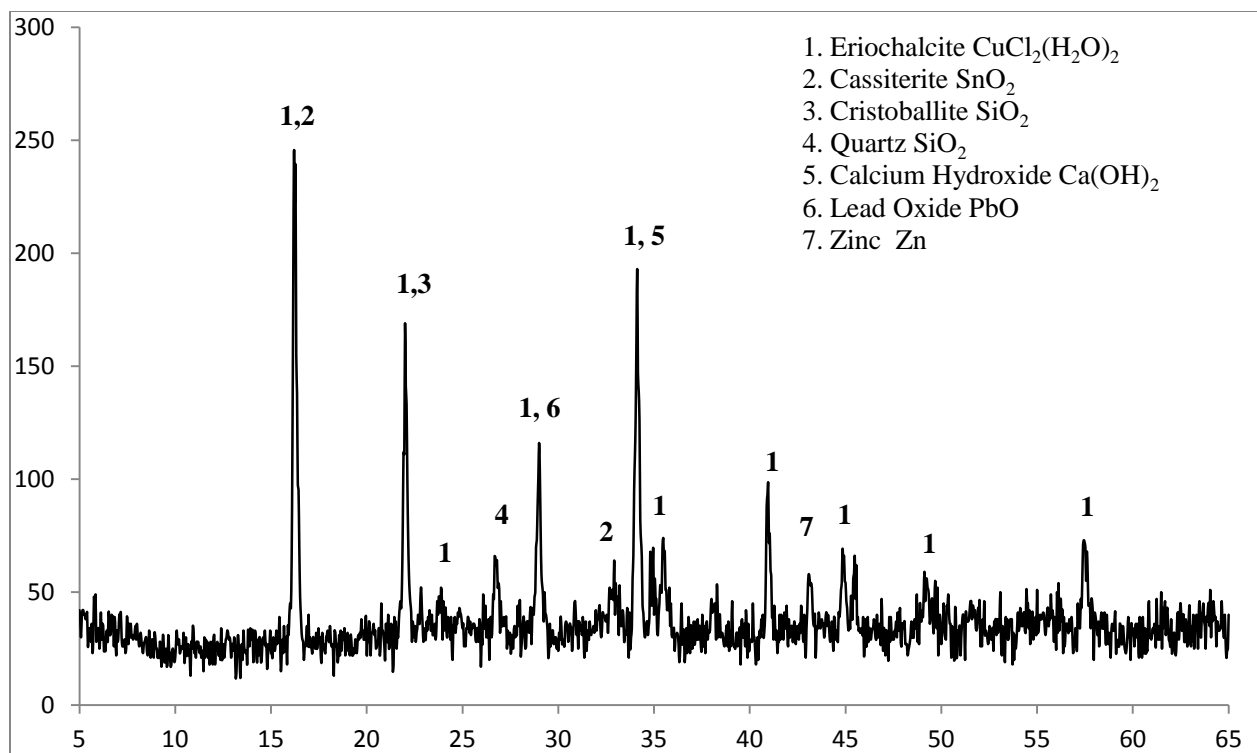
**Πίνακας 8.3 Χημική σύσταση (% κ.β.) στερεών προϊόντων χλωρίωσης με XRF**

	ΠΕΙΡΑΜΑ									
Στοιχείο(%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Cu</b>	28,10	28,90	30,40	30,20	28,40	28,70	5,40	4,48	4,40	2,10
<b>Si</b>	25,50	19,30	19,60	19,90	19,90	18,20	25,40	23,20	22,20	24,80
<b>Cl</b>	25,30	25,70	24,30	19,70	23,80	18,10	25,93	23,80	18,00	5,60
<b>Al</b>	4,20	4,09	4,31	5,13	5,01	3,99	6,29	5,63	5,00	2,30
<b>Ca</b>	7,03	7,71	9,69	9,00	8,65	9,49	15,30	15,90	15,40	16,10
<b>Fe</b>	3,70	3,83	3,36	3,85	3,73	5,35	4,25	2,13	2,35	0,89
<b>Ba</b>	0,50	0,52	0,82	0,95	0,53	0,87	1,81	0,93	1,48	1,45
<b>Ti</b>	0,30	0,31	0,31	0,44	0,33	0,41	0,71	0,40	0,57	0,22
<b>Ag</b>	980 ppm	750ppm	0,18	0,19	0,11	0,19	0,18	0,20	0,26	0,27

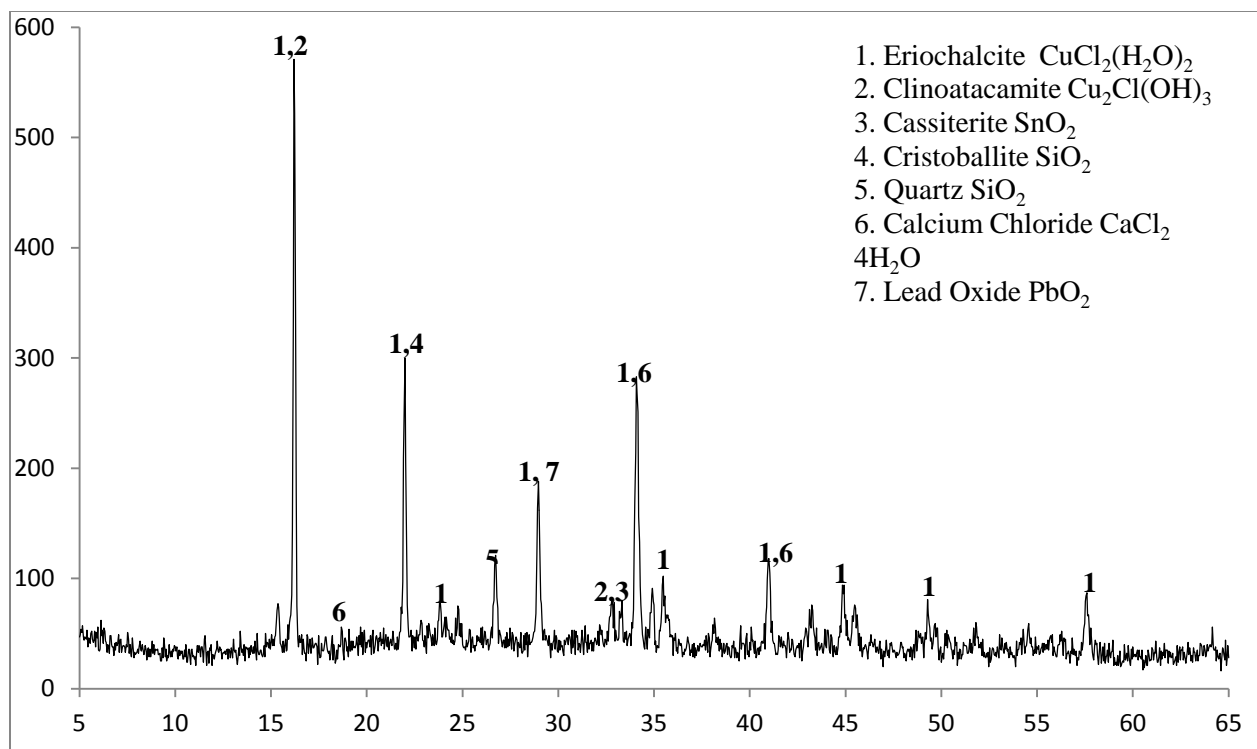
<b>Sn</b>	0,39	0,21	0,13	0,23	0,33	0,21	0,21	0,22	0,24	0,28
<b>K</b>	550ppm	510ppm	0,11	0,13	740ppm	0,12	0,15	0,32	0,19	0,31
<b>Zn</b>	0,96	1,12	0,43	0,28	1,23	0,21	0,17	780ppm	0,17	0,19
<b>Ni</b>	0,84	0,84	1,16	1,18	0,79	1,23	0,35	0,54	0,13	0,10
<b>Pb</b>	1,99	1,93	2,06	2,01	1,92	2,12	2,01	1,50	1,41	1,50
<b>Mn</b>	340ppm	300ppm	390ppm	420ppm	260ppm	510ppm	660ppm	560ppm	510ppm	560ppm
<b>Na</b>	0,13	850ppm	<10ppm	<10ppm	0,172	-	-	-	160ppm	850ppm
<b>Cr</b>	170ppm	160ppm	98ppm	160ppm	140ppm	160ppm	200ppm	150ppm	110ppm	-
<b>Au</b>	540ppm	570ppm	780ppm	590ppm	-	-	-	-	-	-
<b>Br</b>	670ppm	760ppm	140ppm	120ppm	930ppm	160ppm	86ppm	110ppm	110ppm	<10ppm

Από τον ανωτέρω πίνακα προκύπτει ότι όντως σε όλες τις περιπτώσεις έλαβε χώρα χλωρίωση των δειγμάτων σε σημαντικό ποσοστό. Όσον αφορά τη θερμοκρασία κατεργασίας, το ποσοστό του χλωρίου που ανιχνεύεται δε φαίνεται να ακολουθεί κάποιο συγκεκριμένο μοτίβο, για τους 300°C, 500°C και 750°C, αλλά είναι σαφώς μικρότερο στους 900°C. Κατά μέσο όρο, τα ποσοστά του χλωρίου είναι ελαφρώς μεγαλύτερα στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 300°C. Αντιθέτως, όσον αφορά το χρόνο κατεργασίας σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται ότι στα 120 λεπτά το ποσοστό του χλωρίου εμφανίζεται πάντοτε μικρότερο σε σχέση με τα 30 και 60 λεπτά.

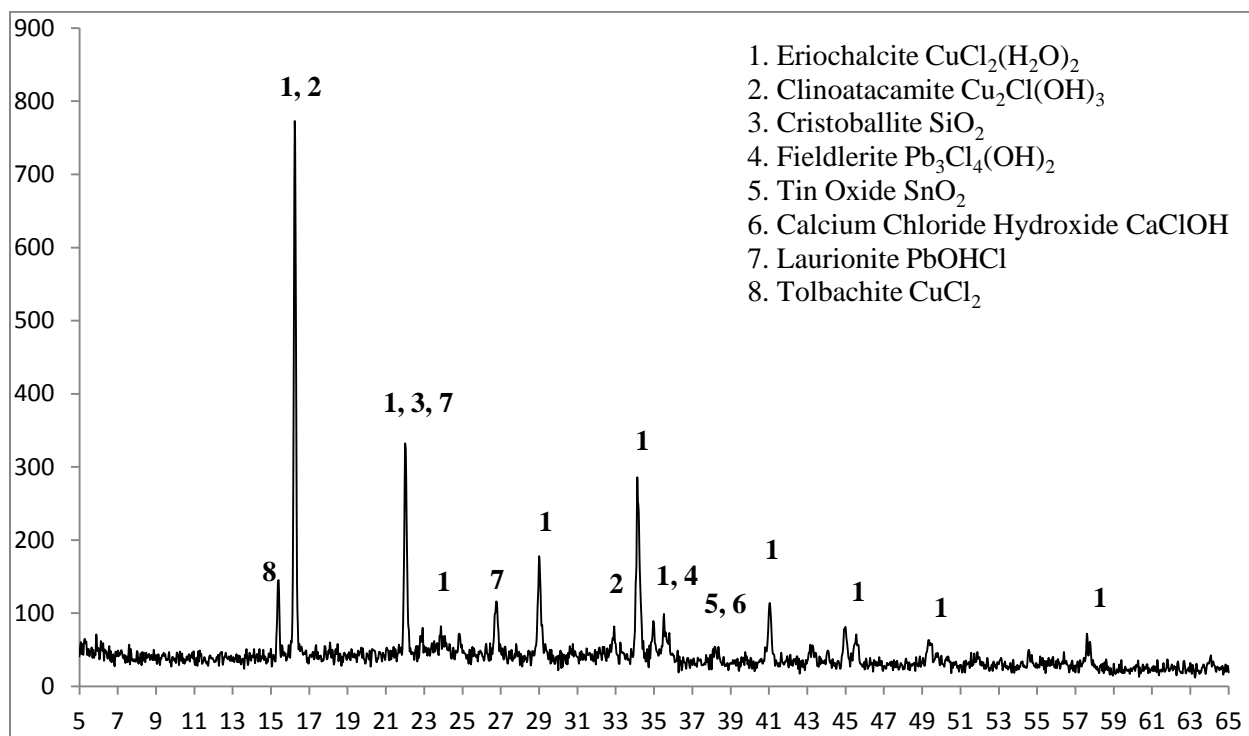
Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των στερεών δειγμάτων μετά από χλωρίωση στους 300°C.



Σχήμα 8.1 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 300°C για 30 min



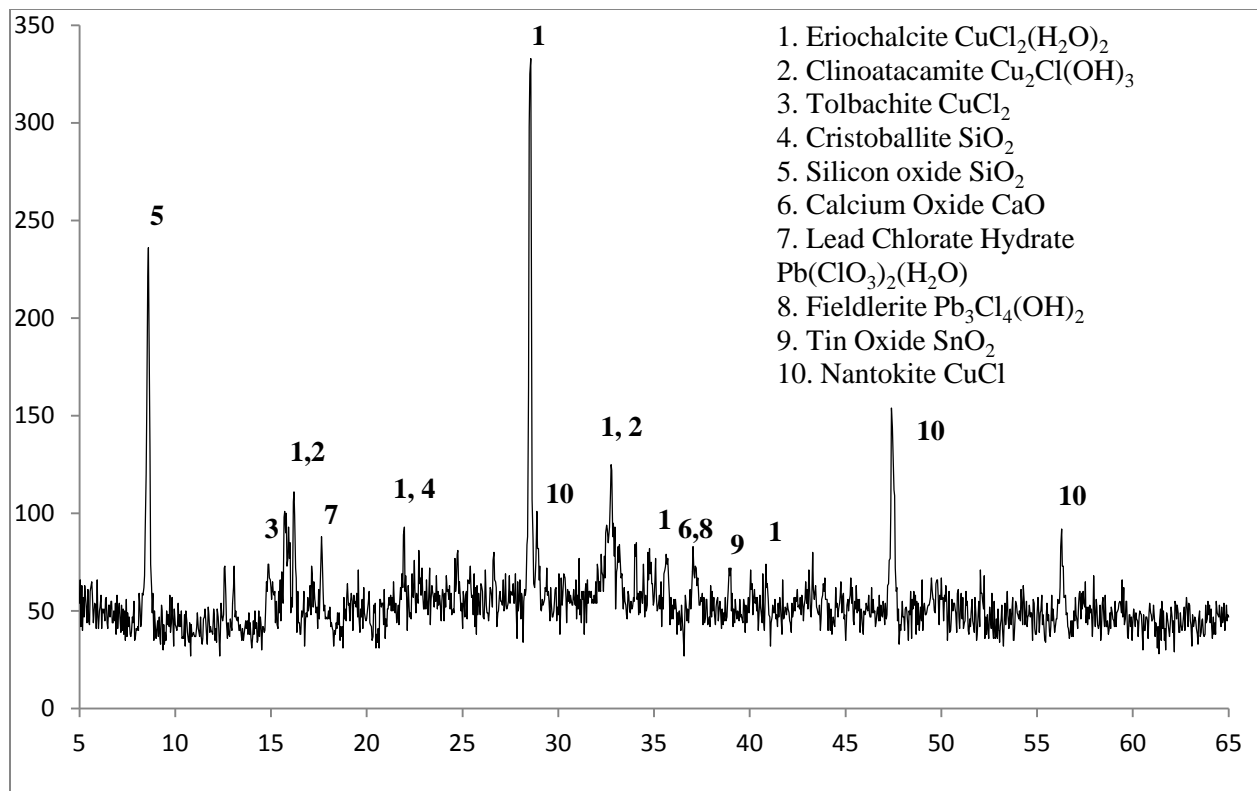
Σχήμα 8.2 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 300°C για 60 min



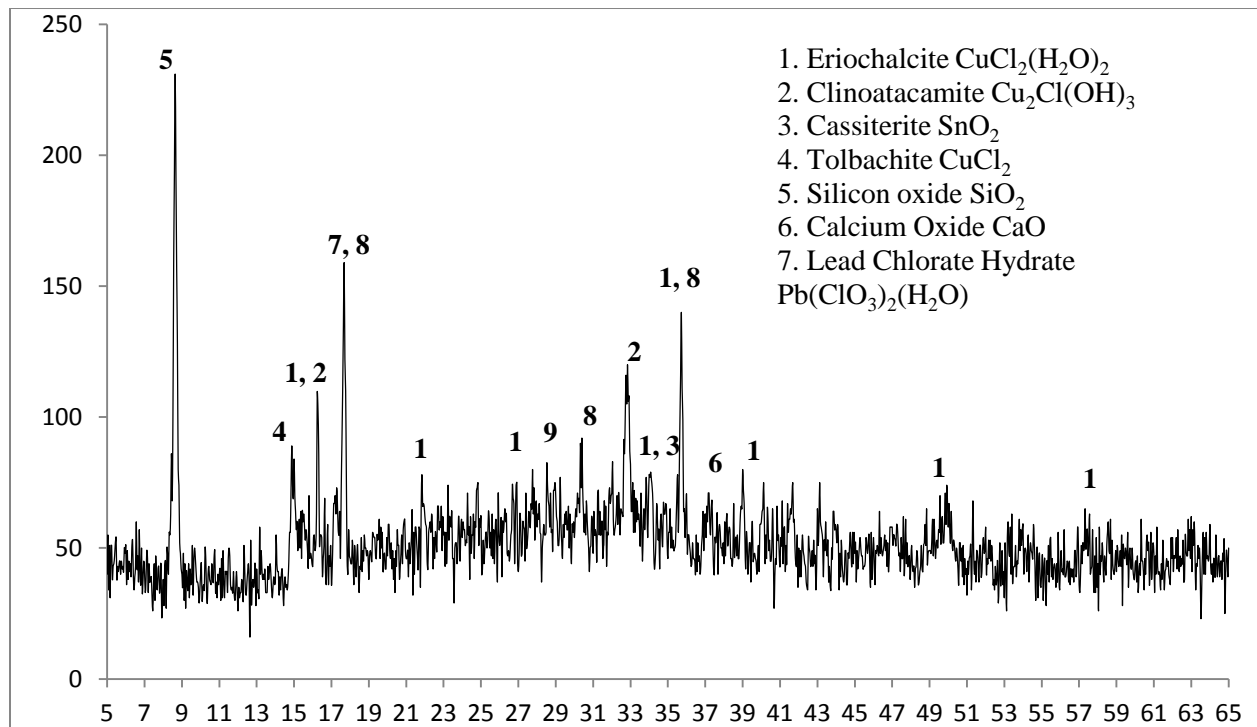
**Σχήμα 8.3** Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους  $300^\circ\text{C}$  για 120 min

Και για τους τρεις χρόνους κατεργασίας εμφανίζονται σύμπλοκα μετάλλων με χλώριο. Κυριότερη είναι η παρουσία συμπλόκων του χαλκού, ενώ στους μεγαλύτερους χρόνους ανιχνεύονται και χλωριούχες ενώσεις του ασβεστίου και του μολύβδου.

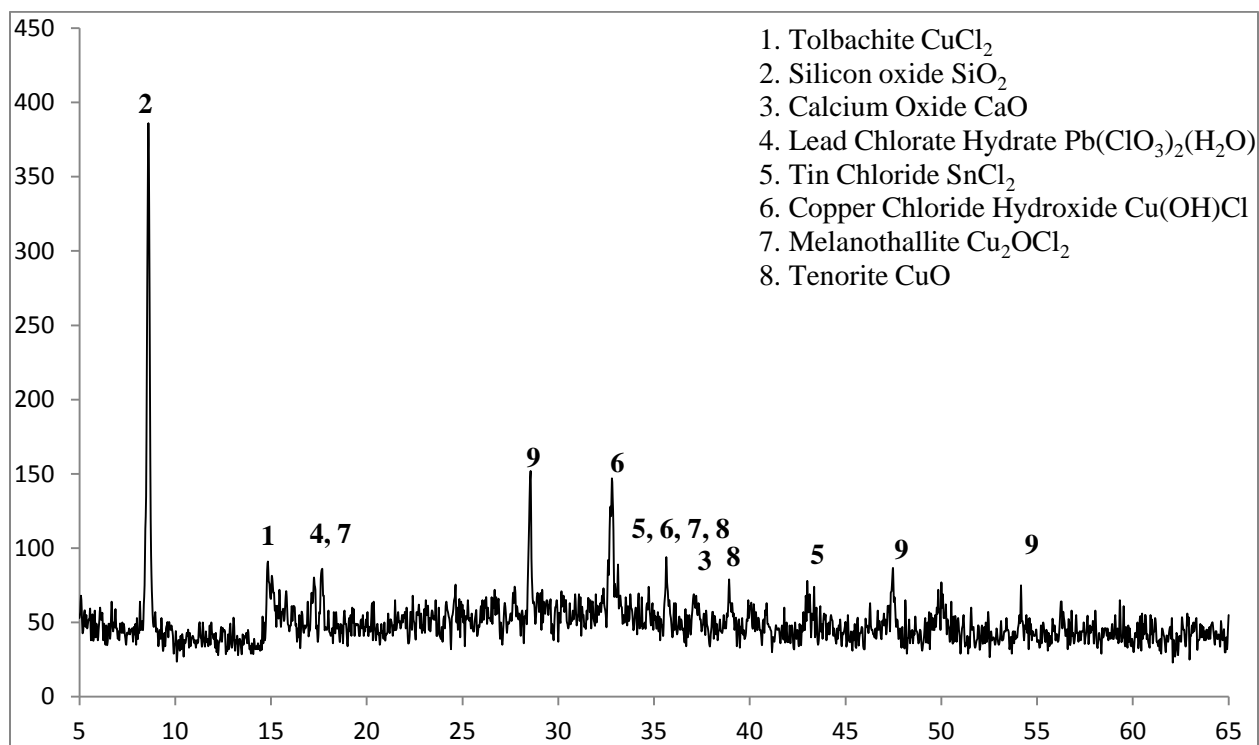
Τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα δείγματα που κατεργάστηκαν στους  $500^\circ\text{C}$  παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.4, 8.5 και 8.6.



Σχήμα 8.4 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 500°C για 30 min



Σχήμα 8.5 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 500°C για 60 min

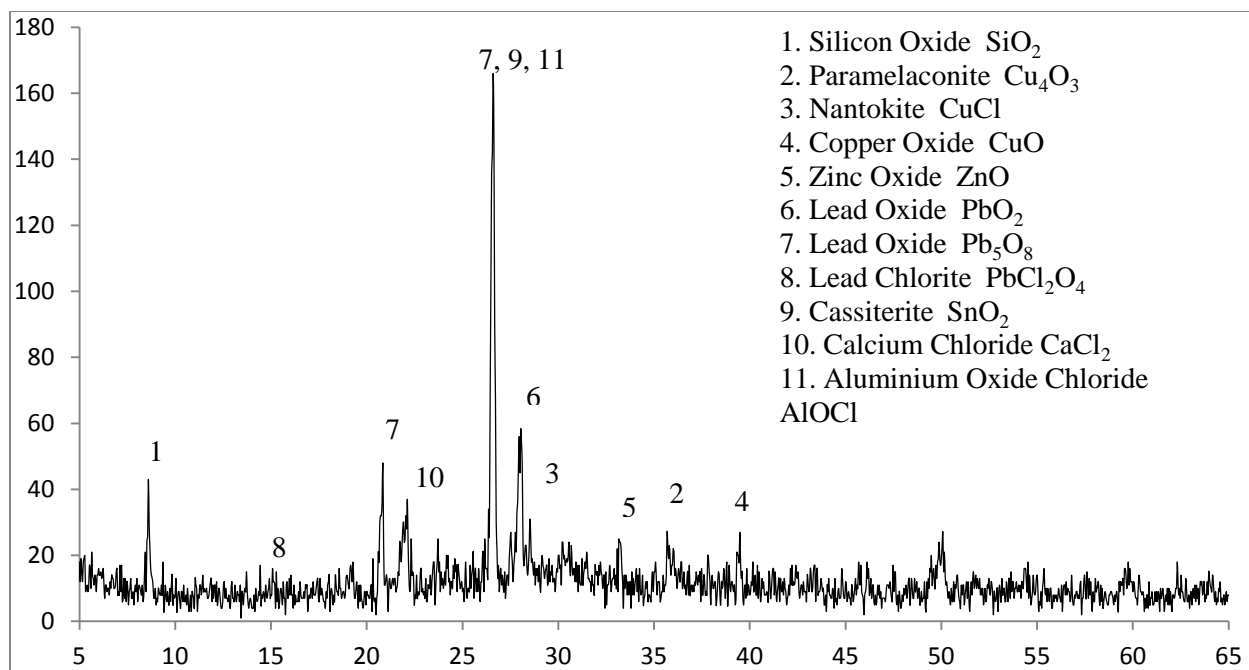


**Σχήμα 8.6** Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 500°C για 120 min

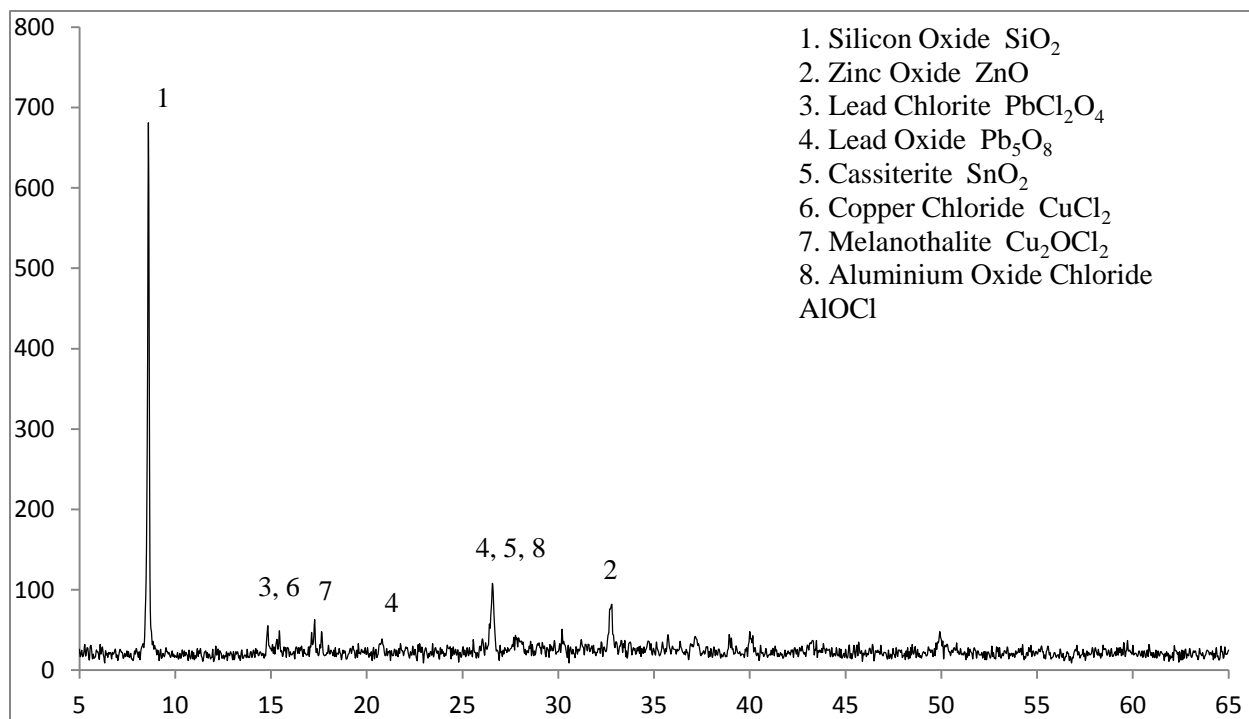
Και σε αυτή την περίπτωση η πλειοψηφία των χλωριούχων ενώσεων που ανιχνεύθηκαν είναι του χαλκού. Παρατηρείται όμως και η παρουσία ενώσεων του μολύβδου και στα 120 min και του κασσιτέρου.

Τα διαγράμματα των στερεών προϊόντων που προέκυψαν από κατεργασία στους 750°C παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.7, 8.8 και 8.9.

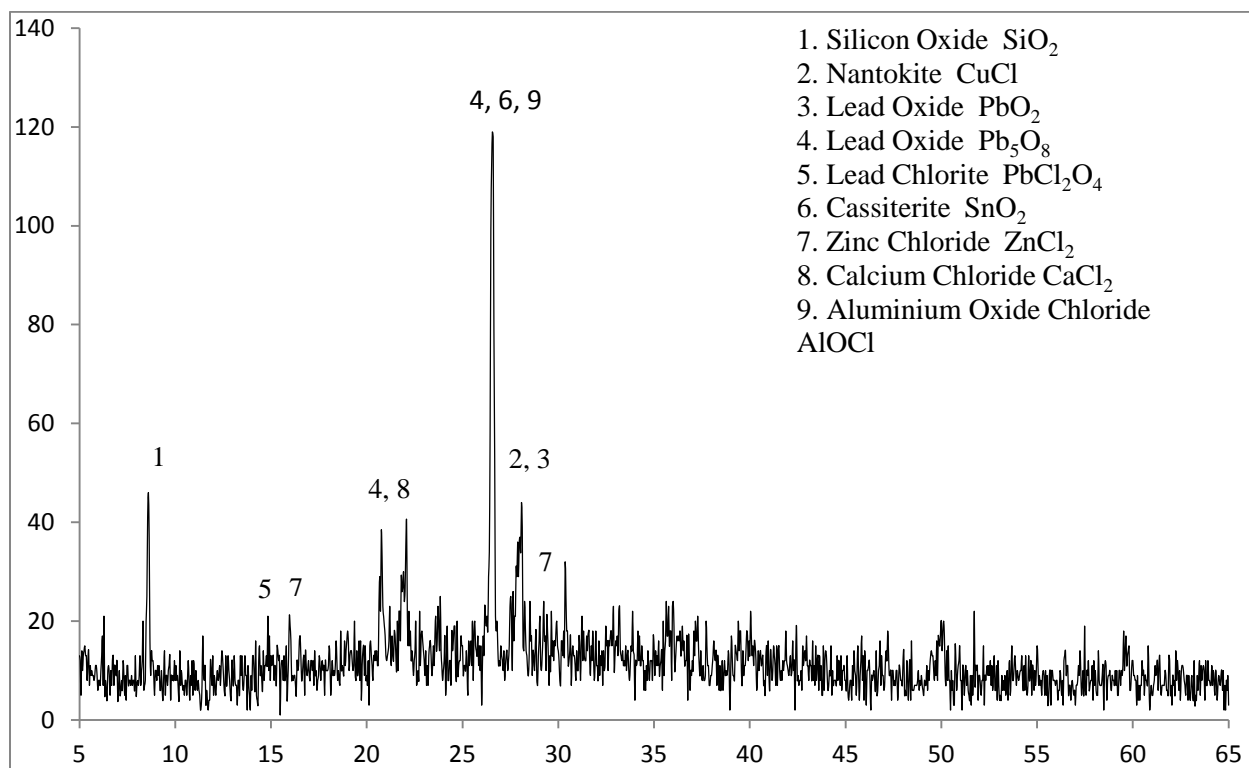




Σχήμα 8.7 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 750°C για 30 min



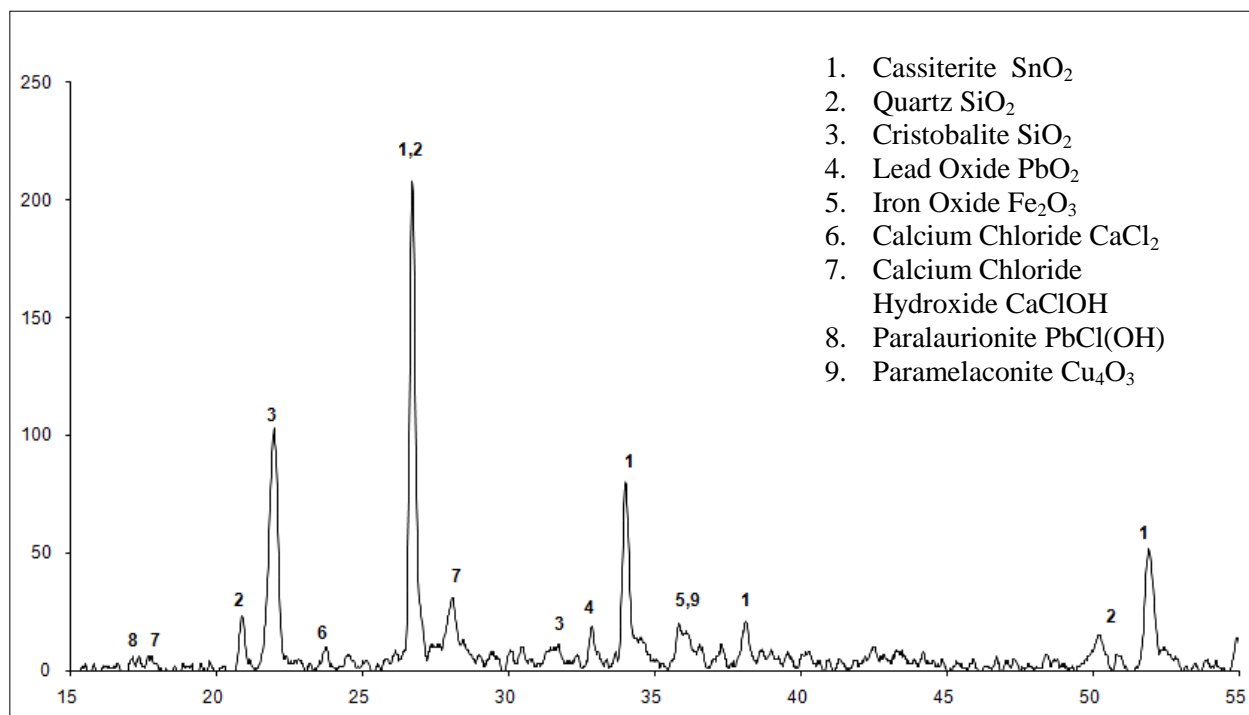
Σχήμα 8.8 Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 750°C για 60 min



**Σχήμα 8.9** Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους 750°C για 120 min

Στους 750°C ανιχνεύονται γενικά περισσότερες χλωριούχες ενώσεις σε σύγκριση με τους 300°C και τους 500°C. Σε αυτή την περίπτωση όμως οι περισσότερες κορυφές δεν αντιστοιχούν σε χλωριούχες ενώσεις του χαλκού, ο οποίος στο μεγαλύτερο ποσοστό του έχει αεριοποιηθεί. Αντιθέτως, ανιχνεύονται χλωριούχες ενώσεις του μολύβδου, του ασβεστίου, του αργιλίου και του ψευδαργύρου. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο δεδομένου του ότι οι χλωριούχες ενώσεις των συγκεκριμένων μετάλλων απαιτούν υψηλότερη θερμοκρασία για την αεριοποίησή τους.

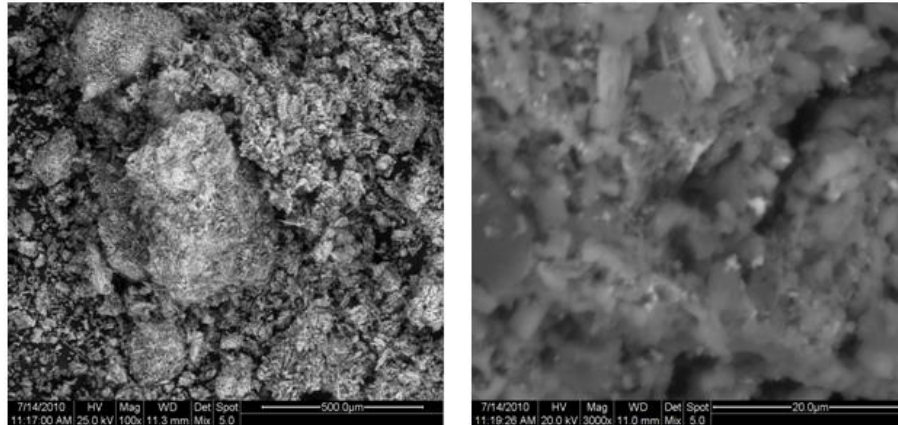
Από τα στερεά προϊόντα της κατεργασίας στους 900°C προέκυψε το διάγραμμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.10.



**Σχήμα 8.10** Ακτινοδιάγραμμα στερεού προϊόντος μετά από χλωρίωση στους  $900^\circ\text{C}$  για 60 min

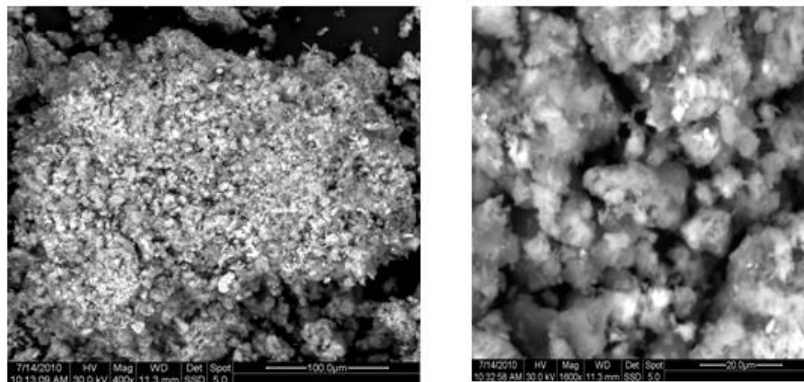
Στους  $900^\circ\text{C}$  φαίνεται να ανιχνεύονται λιγότερες χλωριούχες ενώσεις σε σύγκριση με τους  $500^\circ\text{C}$  και τους  $750^\circ\text{C}$ . Σημειώνεται ότι δεν ανιχνεύονται χλωριούχες ενώσεις του χαλκού, σε αντίθεση με όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις. Παρατηρούνται κυρίως ενώσεις του πυριτίου, του ασβεστίου και του μολύβδου.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης εφαρμόστηκε για την ανάλυση των στερεών προϊόντων που προέκυψαν από την κατεργασία 2 ωρών σε κάθε θερμοκρασία.



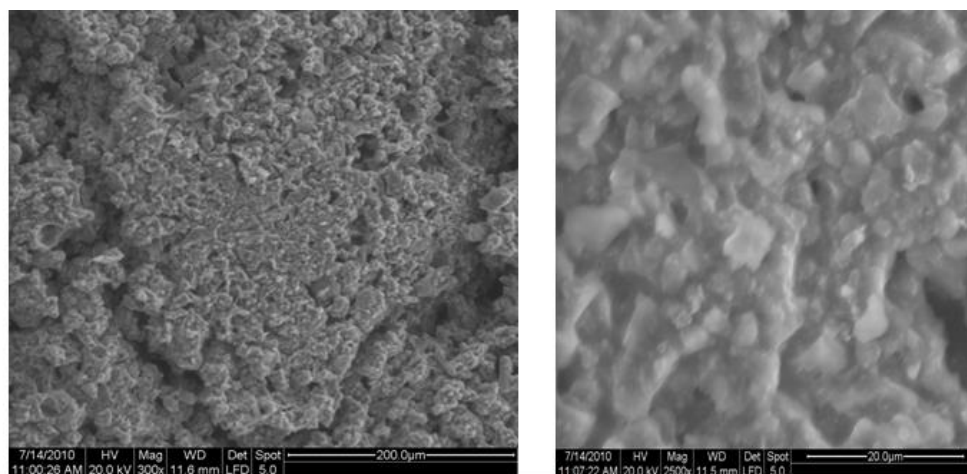
Στοιχείο	Ποσοστό κατά βάρος (wt %)	Στοιχείο	Ποσοστό κατά βάρος (wt %)
O K	12,30	O K	43,10
Al K	1,88	Al K	1,23
Si K	6,82	Si K	30,39
Cl K	11,51	Cl K	8,59
Ca K	3,00	Ca K	1,49
Ba L	1,18	Ba L	1,86
Fe K	10,99	Fe K	6,31
Cu K	19,69	Cu K	7,05
Pb L	32,63		

**Εικόνα 8.8** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) στερεών προϊόντων χλωρίωσης με κατεργασία στους 300°C για 2 ώρες



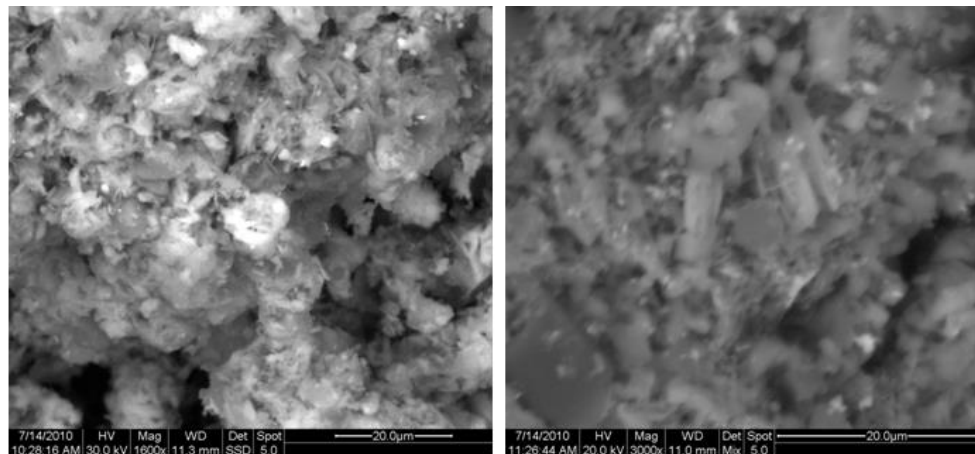
Στοιχείο	Ποσοστό κατά βάρος (wt %)	Στοιχείο	Ποσοστό κατά βάρος (wt %)
C K	7,26	C K	1,65
O K	22,20	O K	26,63
Al K	2,26	Cu L	23,77
Si K	10,01	Mg K	0,41
Cl K	13,91	Al K	3,75
Ca K	5,69	Si K	15,28
Ba L	1,46	Cl K	15,10
Co K	0,76	Ca K	7,26
Fe K	4,82	Ba L	1,72
Ni K	1,91	Co K	0,15
Cu L	21,47	Fe K	1,64
W L	3,05	Ni K	0,88
Pb L	5,18	Pb L	1,43

**Εικόνα 8.9** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) στερεών προϊόντων χλωρίωσης με κατεργασία στους 500°C για 2 ώρες



Στοιχείο	Ποσοστό κατά βάρος (wt %)	Στοιχείο	Ποσοστό κατά βάρος (wt %)
O K	44,62	O K	39,26
Al K	6,48	Al K	5,03
Si K	24,42	Si K	23,18
Cl K	9,95	Cl K	13,81
Ca K	9,76	Ca K	8,81
Ba L	1,85	Ba L	6,41
Fe K	1,51	Fe K	2,49
Cu K	1,43	Cu K	1,01

**Εικόνα 8.10** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) στερεών προϊόντων χλωρίωσης με κατεργασία στους 750°C για 2 ώρες



Στοιχείο	Ποσοστό κατά βάρος (wt %)	Στοιχείο	Ποσοστό κατά βάρος (wt %)
O K	46,48	O K	42,14
Al K	7,85	Al K	6,73
Si K	25,49	Si K	25,68
Cl K	7,61	Cl K	6,83
Ca K	9,12	Ca K	10,79
Ba L	0,95	Ba L	4,63
Fe K	1,37	Fe K	2,10
Cu K	1,14	Cu K	1,10

**Εικόνα 8.11** Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και Στοιχειακή Ανάλυση (EDXS) στερεών προϊόντων χλωρίωσης με κατεργασία στους 900°C για 1 ώρα

Από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι μεταξύ 500°C και 750°C λαμβάνει χώρα απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού μετάλλων και ιδιαίτερα του χαλκού.

Στα διαλύματα που παρελήφθησαν στις πλυντρίδες που περιείχαν HCl 2M μετά τις χλωρίώσεις πραγματοποιήθηκε ανάλυση με Ατομική Απορρόφηση. Στόχος ήταν ο προσδιορισμός του ποσοστού των μετάλλων που έχουν αεριοποιηθεί κατά τη διεργασία της χλωρίωσης και κατά συνέπεια παρασυρθεί προς την πλυντρίδα. Για το σκοπό αυτό οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα διαλύματα συγκρίθηκαν με αυτές που είχαν προκύψει με διαλυτοποίηση της αρχικής σκόνης πλακετών σε βασιλικό ύδωρ. Στον ακόλουθο Πίνακα παρουσιάζονται τα επί τοις εκατό ποσοστά της αρχικής συγκέντρωσης των κυριότερων μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στις πλυντρίδες για καθένα από τα πειράματα χλωρίωσης.

**Πίνακας 8.4 Επί τοις εκατό ποσοστά αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων που ανιχνεύθηκαν στις πλυντρίδες κατά τα πειράματα χλωρίωσης**

	ΠΕΙΡΑΜΑ									
Στοιχείο (%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Cu</b>	1,12	1,42	1,01	1,67	1,43	1,22	89,33	90,88	90,55	90,49
<b>Si</b>	1,50	1,48	1,46	1,69	1,64	1,87	1,85	1,85	1,84	1,30
<b>Al</b>	1,60	1,65	1,57	1,45	1,38	1,98	0,87	0,76	2,05	2,05
<b>Ca</b>	0,89	0,87	0,73	0,73	0,84	0,86	0,77	0,83	0,73	0,88
<b>Fe</b>	5,87	6,02	6,28	7,98	9,54	12,77	88,51	87,84	88,93	85,48
<b>Sn</b>	7,67	7,18	6,24	12,88	12,07	14,65	37,45	39,34	39,87	41,26
<b>Zn</b>	21,48	25,33	25,42	31,77	35,65	40,66	85,33	83,21	85,88	85,89
<b>Ni</b>	5,23	5,65	7,14	7,87	8,66	8,32	44,44	46,27	78,96	89,31
<b>Pb</b>	4,05	5,15	5,74	7,02	7,88	8,63	25,37	28,74	28,44	26,74

Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα των αναλύσεων των στερεών προϊόντων των πειραμάτων χλωρίωσης. Πράγματι, συμπεραίνεται ότι στην πλειοψηφία των μετάλλων που μελετήθηκαν το θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 500°C και 750 °C είναι το κρίσιμο για το αν παραμένουν σε στερεή μορφή ή αεριοποιούνται.

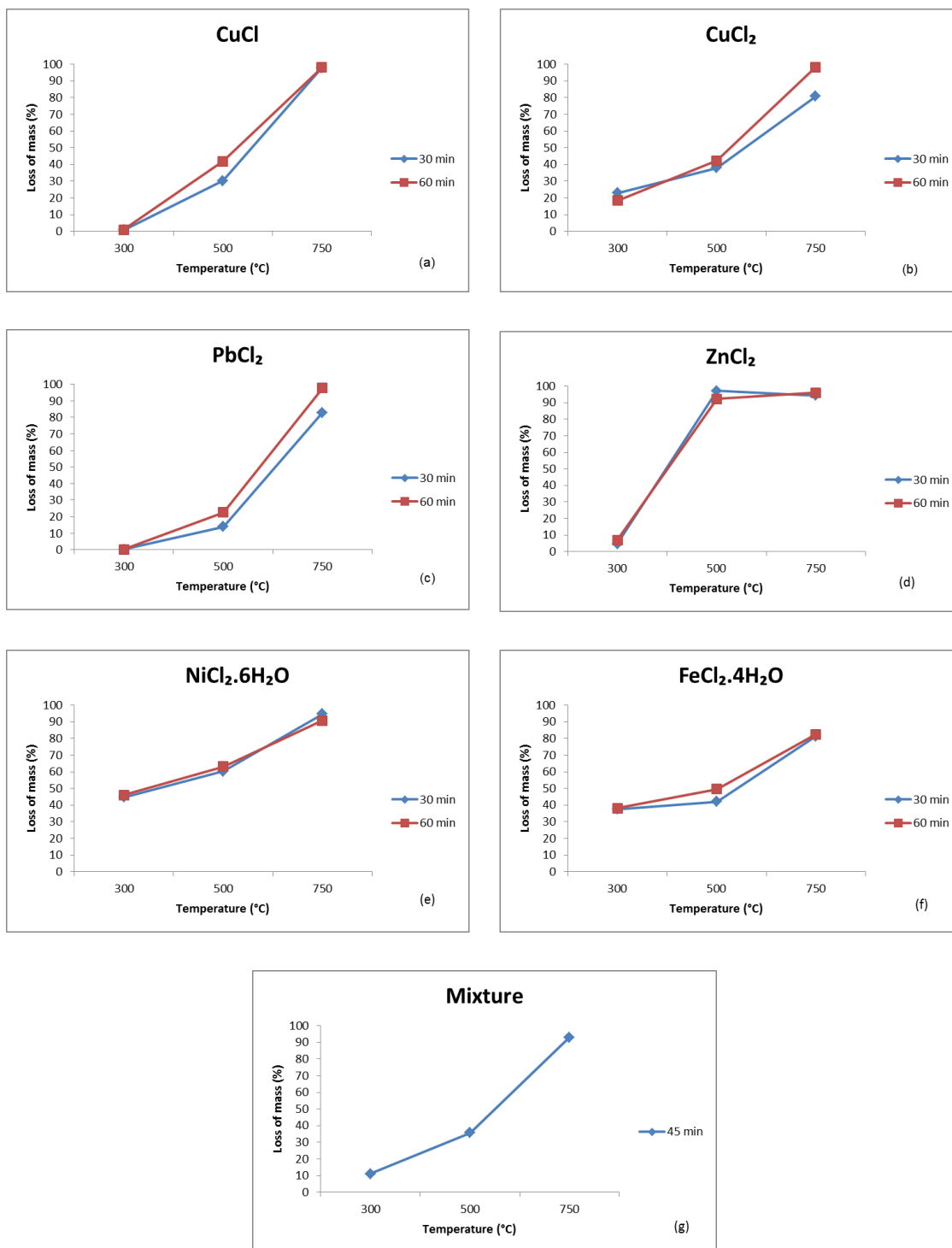
### Προσδιορισμός ποσοστού επιτευχθείσας χλωρίωσης

Στους 300°C και 500°C, θερμοκρασίες στις οποίες διαπιστώθηκε ότι οι χλωριωμένες ενώσεις παραμένουν σε στερεή μορφή, υπολογίσθηκε προσεγγιστικά το ποσοστό της επιτευχθείσας χλωρίωσης, με βάση το χαλκό δεδομένου του ότι αποτελεί το μέταλλο ενδιαφέροντος με την υψηλότερη συγκέντρωση. Αυτό κατέστη δυνατό με βάση την αρχική περιεκτικότητα της σκόνης πλακετών σε χαλκό, τη διαφορά βάρους του δείγματος κατά τη χλωρίωση και τις αναλύσεις με Περίθλαση και Φθορισμό ακτινών Χ. Επιλέχθηκαν τα πειράματα των 300°C για 30 λεπτά και των 500°C για 60 λεπτά, λόγω του ότι στα αντίστοιχα ακτινοδιαγράμματα εμφανίζονταν χλωριούχες ενώσεις μόνο του χαλκού στην πρώτη περίπτωση και του χαλκού και του μολύβδου στη δεύτερη. Τα ποσοστά χλωρίωσης που υπολογίσθηκαν ήταν της τάξης του 88% και 96% (με την παραδοχή ότι ο μολύβδος χλωριώνεται πλήρως) αντίστοιχα.

### **8.3 Πειράματα μελέτης της θερμικής συμπεριφοράς προτύπων χλωριούχων ενώσεων**

Στο συγκεκριμένο πειραματικό μέρος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για τη μελέτη της συμπεριφοράς προτύπων χλωριούχων ενώσεων μετάλλων στις θερμοκρασίες χλωρίωσης της πρώτης ύλης [9]. Μέσω αυτής της διεργασίας στόχος ήταν η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη διεργασία διαχωρισμού τους. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια με προηγουμένως πειραματική διάταξη και ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε μόνο το άζωτο. Ως δείγματα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες ενώσεις  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  και  $\text{ZnCl}_2$ , καθώς και μίγμα των προαναφερθέντων σε αναλογίες με βάση τη σύσταση της σκόνης πλακετών. Οι ποσότητες των ενώσεων αυτών ζυγίσθηκαν σε dry-box για να αποφευχθεί η πιθανή απορρόφηση υγρασίας. Τα μόνο-μεταλλικά δείγματα κατεργάσθηκαν στους 300°C, 500°C και 750°C για χρόνους 30 και 60 λεπτών, ενώ το μίγμα κατεργάσθηκε στις ίδιες θερμοκρασίες για 45 λεπτά.

Με το πέρας κάθε χλωρίωσης πραγματοποιούνταν ζύγιση του σκαφιδίου και έτσι προέκυψαν δεδομένα για την απώλεια βάρους σε κάθε περίπτωση. Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται σχηματικά οι απώλειες βάρους που καταγράφηκαν.



Σχήμα 8.11 Απώλεια μάζας πρότυπων χλωριούχων ενώσεων κατά τη θέρμανση σε 300 °C, 500 °C και 750 °C

Με βάση τα διαγράμματα αυτά συμπεραίνεται ότι ο PbCl<sub>2</sub> χρειάζεται κατεργασία σε θερμοκρασία άνω των 500°C για να απομακρυνθεί, ενώ αντίθετα για τον ZnCl<sub>2</sub> θερμοκρασία 500°C



αρκεί. Στις περιπτώσεις όλων των άλλων μετάλλων η αύξηση της θερμοκρασίας έχει πιο ομαλή επίδραση και με αύξησή της απομακρύνεται μεγαλύτερο ποσοστό της χλωριούχου ένωσης. Στους 750°C ο χαλκός απομακρύνεται πλήρως.

Όσον αφορά στην επίδραση του χρόνου κατεργασίας, τα 60 λεπτά παρουσιάζουν σε κάποιες περιπτώσεις μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης, αλλά σε γενικές γραμμές δεν παρουσιάζουν μεγάλη διαφοροποίηση από αυτά που επιτυγχάνονται με 30 λεπτά.

#### **8.4 Συμπεράσματα κεφαλαίου**

Η χλωριωτική φρύξη είναι μια πυρομεταλλουργική μέθοδος η οποία μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική έναντι της ευρέως εφαρμοζόμενης στα ΑΗΗΕ πυρόλυσης. Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν συμπεραίνεται ότι η χλωρίωση της σκόνης πλακετών είναι δυνατή στις θερμοκρασίες 300°C έως 900°C που εξετάστηκαν. Για τους 300°C, 500°C και 750°C η μεταβολή της θερμοκρασίας δε φαίνεται να επηρεάζει το ποσοστό του χλωρίου με κάποιο συγκεκριμένο τρόπο. Γενικά, στους 300°C τα ποσοστά του χλωρίου είναι ελαφρώς υψηλότερα κατά μέσο όρο, ενώ στους 900°C παρατηρείται το μικρότερο ποσοστό του. Όσον αφορά το χρόνο κατεργασίας καταγράφηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις χρόνος 2 ωρών οδηγούσε σε ελαφρώς χαμηλότερο ποσοστό χλωρίου.

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των στερεών προϊόντων χλωρίωσης κατέστησε σαφές ότι η κρίσιμη για τη διεργασία θερμοκρασιακή περιοχή είναι αυτή μεταξύ 500°C και 750°C. Πράγματι μεταξύ των θερμοκρασιών αυτών παρατηρείται η αεριοποίηση του χαλκού, του νικελίου και του ψευδαργύρου. Σε θερμοκρασίες ανώτερες των 750°C τα χλωρίδια των συγκεκριμένων μετάλλων απομακρύνονται εντελώς και καταγράφονται κυρίως χλωρίδια του μολύβδου και του ασβεστίου.

Όσον αφορά το διαχωρισμό των χλωριούχων ενώσεων αυτός μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε στα στερεά προϊόντα χλωρίωσης, είτε από τα διαλύματα που προκύπτουν από την απομάκρυνση πτητικών χλωριούχων ενώσεων. Με κατεργασία έως τους 500°C τα μέταλλα μετατρέπονται σε στερεά χλωρίδια και μπορούν εν συνεχεία να διαχωριστούν με αναγωγή με υδρογόνο και διαχωρισμό μέσω ενδιάμεσου ειδικού βάρους. Σε θερμοκρασίες από 750°C και πάνω οι πτητικές χλωριούχες ενώσεις παρασύρονται και συλλέγονται σε διαλύματα. Από αυτά μπορούν εν συνεχεία να διαχωριστούν με συμπύκνωση και αναγωγή.

## **Βιβλιογραφία κεφαλαίου**

1. G. Jie, L. Ying-Shun, L. Mai-Xi, Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 83, 185-189, 2008.
2. R. Cayumil, R. Khanna, R. Rajarao, P.S. Mukherjee, V. Sahajwalla, Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste, *Waste Management*, 57, 121-130, 2016.
3. T. Kato, K. Sugawara, T. Nakamura, Recovery of valuable elements from spent printed circuit boards by chlorination, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 49, 1, 60-67, 2016.
4. A. Hosoi, K. Hiruta, Y. Takasaki, A. Shibayama, Metal recovery from printed circuit board waste by chlorination-volatilization and the volatilization behavior of metals, *J. Japan Inst. Metals*, 76, 2, 155-163, 2012.
5. J. Li, H. Duan, K. Yu, L. Liu, S. Wang, Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere, *Resources, Conservation and Recycling*, 54, 810-815, 2010.
6. Q. Guo, X. Yue, M. Wang, Y. Liu, Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed, *Powder Technology*, 198, 422-428, 2010.
7. C. Quan, A. Li, N. Gao, Z. Dan, Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 102-106, 2010.
8. Diaz F., Florez S., Friedrich B., High recovery recycling route of WEEE: the potential of pyrolysis, *Proceedings of EMC 2015*. Διαθέσιμο: [http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/emc2015\\_fdiaz\\_id\\_5076.pdf](http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/emc2015_fdiaz_id_5076.pdf), Ανάκτηση 2016.
9. I. Masavetas, A. Nicolaidis, M. Lambrou, C.A. Drosou, A. Moutsatsou: "Investigation of the chlorination process of printed circuit boards for the production of metals' powder", *WASTES*, Braga, Portugal, 419-424, 2013.

## **9 Γενικά συμπεράσματα**

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε μια οριζόντια διερεύνηση των μεθόδων κατεργασίας πλακετών ηλεκτρονικών υπολογιστών. Στόχος ήταν η μελέτη της δυνατότητας εφαρμογής των συγκεκριμένων μεθόδων στην πρώτη ύλη, με απώτερο στόχο την ανάκτηση μετάλλων από αυτήν. Μελετήθηκαν και οι τρεις καθιερωμένες προσεγγίσεις για τέτοιου είδους κατεργασία, δηλαδή η υδρομεταλλουργική, η ηλεκτροχημική και η πυρομεταλλουργική. Πραγματοποιήθηκε εξέταση των παραμέτρων που επηρεάζουν την κάθε μία, εξήχθησαν τα αντίστοιχα συμπεράσματα και έγινε μια προσπάθεια βελτιστοποίησης των διεργασιών.

Με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα οι πλακέτες αποτελούν το 3-5% κ.β. των ΑΗΗΕ εν γένει. Στις κεντρικές μονάδες ηλεκτρονικών υπολογιστών που συλλέχτηκαν και αποσυναρμολογήθηκαν διαπιστώθηκε ότι οι πλακέτες αποτελούσαν το 15,55 - 20,64% κ.β. Για την επεξεργασία τους αρχικά προτάθηκε μια μέθοδος προκατεργασίας των πλακετών, ώστε να παραληφθεί το μεταλλικό τους περιεχόμενο σε μια μορφή κατάλληλη για την εν συνεχεία εφαρμογή οποιασδήποτε από τις προαναφερθείσες τεχνικές. Πράγματι, ακολουθήθηκε μια μέθοδος που περιελάμβανε το μηχανισμό τεμαχισμό των πλακετών, τη θερμική τους κατεργασία και τέλος τη λειοτρίβηση του προϊόντος. Το αποτέλεσμα της ήταν η παραλαβή μιας σκόνης από την οποία είχαν απομακρυνθεί τα μη μεταλλικά μέρη και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί απευθείας για οποιαδήποτε περαιτέρω κατεργασία. Η σημασία της προταθείσας προκατεργασίας συνίσταται στο ότι με την πρώτη ύλη σε αυτή τη μορφή, η κατεργασία της είναι αφενός πιο απλή και αφετέρου δυνατή ανεξαρτήτως της τελικής μεθόδου κατεργασίας που θα επιλεγεί. Οι βιβλιογραφικά προτεινόμενες διεργασίες δεν περιλαμβάνουν κάποιο αντίστοιχο στάδιο, με αποτέλεσμα στην εκάστοτε εφαρμοζόμενη μέθοδο κατεργασίας που ακολουθείται να απαιτείται η εφαρμογή πολλαπλών σταδίων κατεργασίας για να καταστούν αποδοτικές.

### Πρώτη ύλη

Η προκατεργασία που διαμορφώθηκε και περιελάμβανε την πυρόλυση και λειοτρίβηση των πλακετών κρίνεται ως αποτελεσματική, δεδομένου του ότι οδηγεί σε σκόνη η οποία είναι κατάλληλη για εφαρμογή οποιασδήποτε από τις κλασσικές μεθοδολογίες περαιτέρω κατεργασίας.

Οι πλακέτες περιέχουν πλειάδα μετάλλων οικονομικού ενδιαφέροντος. Μεταξύ αυτών το μέταλλο με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα είναι ο χαλκός, με ποσοστό 20-22% κ.β. Ακολουθούν το

αργίλιο (7,50% κ.β.), ο μόλυβδος (4,10% κ.β.), ο κασσίτερος (3,10% κ.β.), το νικέλιο (2,05 % κ.β.) και ο ψευδάργυρος (1,84% κ.β.). Σημειώνεται ότι στις επαφές των πλακετών ανιχνεύτηκε και ο χρυσός, ο οποίος παρά το μικρότερο ποσοστό του παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον για την ανάκτησή του ως πολύτιμο μέταλλο. Δεδομένου ότι τα ποσοστά αυτά είναι σε πολλές περιπτώσεις μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα στα οποία τα μέταλλα απαντώνται στα φυσικά ορυκτά και μεταλλεύματα από τα οποία μπορούν να παραληφθούν, γίνεται σαφές το ενδιαφέρον για αξιοποίηση των πλακετών ως ρεύμα αποβλήτων.

#### Υδρομεταλλουργική κατεργασία

Από τη μελέτη της διαλυτοποίησης του χαλκού, του νικελίου και του ψευδαργύρου προέκυψαν συμπεράσματα αναφορικά με τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη διεργασία. Η βέλτιστη συγκέντρωση του οξέος διαφέρει κατά περίπτωση μετάλλου. Σε γενικές γραμμές αύξηση της θερμοκρασίας άνω των 40°C ευνοεί τη διαλυτοποίηση, ενώ η επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης δεν επηρεάζει σημαντικά τη διαλυτοποίηση.

Με εφαρμογή της μεθόδου Taguchi για το σχεδιασμό πειραμάτων και τη στατιστική επεξεργασία πειραματικών δεδομένων κατέστη δυνατή η βελτιστοποίηση της διεργασίας διαλυτοποίησης του χαλκού, του νικελίου και του ψευδαργύρου. Με τη διεξαγωγή 16 μόνο πειραμάτων προέκυψαν ποιοτικά και ποσοτικά συμπεράσματα για την επίδραση πέντε παραμέτρων (είδος οξέος, συγκέντρωση, εφαρμοζόμενη ανάδευση, χρόνος και θερμοκρασία κατεργασίας) με τέσσερα επίπεδα τιμών η καθεμία. Στις περιπτώσεις του χαλκού και του νικελίου η παράμετρος που διαδραματίζει τον πιο σημαντικό ρόλο είναι το οξύ που επιλέγεται για τη διαλυτοποίηση, με ποσοστά 88,48% και 67,78% αντίστοιχα. Αντίθετα, στην περίπτωση του ψευδαργύρου δεν υπάρχει κάποια παράμετρος που να καθορίζει ξεκάθαρα τη διαλυτοποίηση (ανάδευση 37,04%, θερμοκρασία 27,36% και οξύ 17,21%).

Επιπλέον, από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με τη μέθοδο Taguchi προέκυψαν τα βέλτιστα σετ τιμών των για την ανάκτηση των τριών μετάλλων. Στις συνθήκες αυτές επετεύχθησαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις των μετάλλων, οι οποίες ήταν 19,88% για το χαλκό, 1,94% για το νικέλιο και 1,65% για τον ψευδάργυρο. Η διερεύνηση της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας της πρώτης ύλης που πραγματοποιήθηκε μπορεί να αποτελέσει ένα πολύ χρήσιμο «εφόδιο» για προσαρμογή στις ανάγκες μιας πιθανής πρακτικής εφαρμογής.

### Ηλεκτροχημική κατεργασία

Στη μελέτη της ηλεκτροχημικής κατεργασίας η εξέταση συνθετικών διαλυμάτων με κυκλική βολταμετρία κατέδειξε ότι οι κυριότερες κορυφές που παρατηρούνται είναι αυτές που οφείλονται σε δράσεις που αφορούν το χαλκό. Σημαντικό ρόλο στην απόθεση μετάλλων διαδραματίζει το pH του λουτρού. Σε  $\text{pH} \approx 0$  παρατηρήθηκαν φαινόμενα αναδιάλυσης των προϊόντων ηλεκτροαπόθεσης λόγω του ισχυρά όξινου χαρακτήρα των διαλυμάτων. Αντίστοιχα σε ισχυρά βασικά διαλύματα ( $\text{pH} \approx 9$ ) παρατηρήθηκαν φαινόμενα καταβύθισης. Η καλύτερη συμπεριφορά των διαλυμάτων παρατηρήθηκε σε  $\text{pH} \approx 4$ .

Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας του διαλύματος διαπιστώθηκε ότι αύξησή της έως τους  $40^\circ\text{C}$  οδήγησε σε αύξηση του αναγωγικού ρεύματος και κατά συνέπεια της απόδοσης ανάκτησης. Αντίθετα, αύξησή της άνω των  $45^\circ\text{C}$  προκάλεσε φαινόμενα καταβύθισης. Για την ανάδευση παρατηρήθηκε ότι αύξησή της στις 300 rpm επέφερε αύξηση του ρεύματος αναγωγής και κατά συνέπεια της απόδοσης ανάκτησης. Περαιτέρω αύξηση σε τιμές άνω των 400 rpm οδήγησαν σε τυρβώδη ροή στο ηλεκτρολυτικό κελί.

Ο χαλκός κατέστη δυνατό να παραληφθεί από διαλύματα της σκόνης πλακετών σε νιτρικό, υδροχλωρικό και θειικό οξύ συγκέντρωσης 4M, με ηλεκτρολύσεις στα  $-0,45\text{V}$ ,  $-0,35\text{V}$  και  $-0,30\text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$  αντίστοιχα. Οι μέγιστες καθαρότητες των αποθέσεων χαλκού για καθένα από τα τρία οξέα ήταν 94,47%, 89,80% και 92,17%. Οι αντίστοιχες αποδόσεις ρεύματος ήταν 92,84%, 86,53% και 87,75%. Στην περίπτωση του χρυσού η ανάκτηση πραγματοποιήθηκε από διαλύματα κατεργασίας των επαφών των πλακετών με βασιλικό ύδωρ με ηλεκτρόλυση στα  $0,55\text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{3\text{M}}$ . Από τα περιεχόμενα στα διαλύματα μέταλλα το μόνο που εμπλέκεται στην απόθεση του χρυσού ήταν ο χαλκός. Παρόλα αυτά η ηλεκτροαπόθεσή του με καθαρότητα σχεδόν 100% ήταν δυνατή, χωρίς καμία προηγούμενη κατεργασία των διαλυμάτων για απομάκρυνση άλλων μετάλλων.

### Πυρομεταλλουργική κατεργασία

Η πυρομεταλλουργική κατεργασία των πλακετών πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της χλωριωτικής φρύξης. Με τη διοχέτευση αέριου χλωρίου στη σκόνη πλακετών σε θερμοκρασίες  $300^\circ\text{C}$  έως  $900^\circ\text{C}$  διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό του χλωρίου που ανιχνεύεται στους  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  και  $750^\circ\text{C}$  παρουσιάζει διακυμάνσεις. Στους  $900^\circ\text{C}$  το ποσοστό αυτό είναι σαφώς χαμηλότερο. Η παρουσία του χλωρίου είναι ελαφρώς υψηλότερη στους  $300^\circ\text{C}$ , σε σχέση με τους  $500^\circ\text{C}$  και τους  $750^\circ\text{C}$ , ενώ χρόνοι

κατεργασίας 2 ωρών οδήγησαν σε μικρότερα ποσοστά χλωρίου έναντι αυτών για χρόνους κατεργασίας 0,5 και 1 ώρας.

Αναφορικά με τη δυνατότητα διαχωρισμού των χλωριδίων βάση της πτητικότητάς τους, διαπιστώθηκε ότι η καθοριστική θερμοκρασιακά περιοχή είναι αυτή μεταξύ 500°C και 750°C. Σε θερμοκρασίες έως τους 500°C τα περισσότερα μέταλλα ενδιαφέροντος βρίσκονται στα στερεά προϊόντα χλωρίωσης, από τα οποία μπορούν να παραληφθούν με αναγωγή με υδρογόνο και διαχωρισμό μέσω ενδιάμεσου ειδικού βάρους. Αντίθετα στους 750°C τα περισσότερα μέταλλα έχουν απομακρυνθεί ως πτητικά χλωρίδια και συλλεχθεί σε διαλύματα. Από τα διαλύματα αυτά μπορούν τελικά να παραληφθούν με συμπύκνωση και αναγωγή.

#### Σύγκριση μεθόδων κατεργασίας

Η υδρομεταλλουργική κατεργασία αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο για παραλαβή του μεταλλικού περιεχομένου των πλακετών σε διαλύματα. Η κατεργασία αυτή μπορεί να ακολουθηθεί από ένα επόμενο στάδιο εκλεκτικού διαχωρισμού με χρήση κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου, ώστε να οδηγήσει κάθετα σε ανάκτηση καθαρού μετάλλου.

Εναλλακτικά μπορεί να λειτουργήσει ως ενδιάμεσο στάδιο για την ανάκτηση μετάλλων σε συνδυασμό με ηλεκτροχημική κατεργασία. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η ηλεκτροχημική επεξεργασία συνοψίζονται στο ότι αποτελεί σχετικά οικονομική μέθοδο, η οποία οδηγεί σε προϊόντα υψηλής καθαρότητας με λίγα παραπροϊόντα.

Η πυρομεταλλουργική κατεργασία είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται ευρύτατα βιομηχανικά. Η χλωριωτική φρύξη μπορεί να οδηγήσει σε μετατροπή των μετάλλων σε χλωρίδια. Λόγω της πτητικότητας των χλωριδίων η θερμοκρασία κατεργασίας μπορεί να καθορίσει το κατά πόσο αυτά θα παραμείνουν σε στερεή μορφή (θερμοκρασίες κατεργασίας έως τους 500°C) ή θα παρασυρθούν ως αέρια για να δεσμευθούν σε διαλύματα (θερμοκρασίες κατεργασίας 750°C ή υψηλότερες). Η μία ή η άλλη εναλλακτική μπορούν να επιλεγούν ανάλογα με τις ανάγκες μιας πιθανής διεργασίας ανάκτησης μετάλλων.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ





## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Βιογραφικό Σημείωμα

#### Προσωπικά Στοιχεία

Επώνυμο : Μασαβέτας  
Όνομα : Ηλίας  
Ημερομηνία Γεννήσεως : 27 Δεκεμβρίου 1980  
Οικογενειακή κατάσταση : Άγαμος  
Στρατιωτικές υποχρεώσεις : Εκπληρωμένες



#### Επαγγελματική Εμπειρία

07/2016 – σήμερα : Erganal QC Laboratories -Τμημ. Περιβάλλοντος (Διεξαγωγή αναλύσεων - σχεδιασμός - προσφορές - επικοινωνία με πελάτες)  
03/2015 – 06/2016 : Life Science Chemilab S.A. - Υπεύθυνος Πωλήσεων (χημικά αντιδραστήρια, αναλώσιμα και μικροεξοπλισμός εργαστηρίου)  
2005 – 2016 : Αναλυτής-Ερευνητής Χημικός Μηχανικός. Παροχή υπηρεσιών στα πλαίσια ερευνητικών προγραμμάτων, χημικοτεχνικών μελετών και αναλύσεων σε εταιρείες και βιομηχανίες με συμβάσεις έργου πλήρους απασχόλησης στο ΕΜΠ.  
06/2013 – 02/2015 : Τμήμα Προμηθειών της Διεύθυνσης Οικονομικών Υπηρεσιών του ΕΜΠ (σύμβαση έργου)  
10/2011 – 02/2012 : Τμήμα υφασμάτων χημείου του Ελληνικού Στρατού ξηράς.  
10/2003 – 11/2003 : Τμήμα ποιοτικού ελέγχου, έρευνας και ανάπτυξης της εταιρείας Ερμής – Vitex A.E. στα πλαίσια της πρακτικής άσκησης της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

#### Συμμετοχή σε ερευνητικά προγράμματα

- “New generation of innovative orthopaedic biomaterials (Newbiogen)”, FP7-SME-2013, P.I.: An. Moutsatsou, Prof. at NTUA (2014-2016).
- «Ποιοτικός έλεγχος και χαρακτηρισμός υλικών σε εταιρείες και βιομηχανίες – Πρόγραμμα πλαίσιο». Επιστημονικός υπεύθυνος Α. Μουτσάτσου (2004-σήμερα).
- «Slag-Prod. Αξιοποίηση των σκωριών της βιομηχανίας χάλυβα: Παραγωγή προστιθέμενης αξίας προϊόντων που βασίζονται στις σκωρίες για εφαρμογές στην κατασκευή και στη δέσμευση τοξικών συστατικών προς όφελος του περιβάλλοντος». Επιστημονικός υπεύθυνος Α. Μουτσάτσου (2013-2015).
- «Ανάπτυξη υλικών σκυροδέματος για οδοποιία και ογκολίθους για προβλήτες. Κατασκευή πιλοτικών οδοστρωμάτων και προβλητών – ΤΕΦΡΟΔΟΣ». Επιστημονικός υπεύθυνος Ι. Παπαγιάννη (2011- 2014).
- «Χαρακτηρισμός των αγόνων υλικών που εξορύσσονται κατά την εκμετάλλευση του λιγνίτη στο λιγνιτικό κέντρο δυτικής Μακεδονίας». Επιστημονικός υπεύθυνος Α. Μουτσάτσου (2010-2011).

- «Διερεύνηση ανάπτυξης προηγμένων υλικών υψηλής προστιθέμενης αξίας από τέφρα φλοιών ρυζιού (PYRICE)». Επιστημονικός υπεύθυνος Σ. Τσίμας (2006- 2008).
- «Εφαρμογή προτύπων έκπλυσης σε τέφρες, ιλύες και στερεά προϊόντα αποθείωσης από σταθμούς παραγωγής ενέργειας της ΔΕΗ Α.Ε σύμφωνα με την απόφαση 2003/33/ΕΚ». Επιστημονικός υπεύθυνος Α. Μουτσάτσου (2003-2005).

#### Χημικοτεχνικές Μελέτες – Συμβουλευτικές Υπηρεσίες

Συμμετοχή σε περισσότερες από σαράντα χημικοτεχνικές εκθέσεις με κύριο αντικείμενο τη χημική ανάλυση και το χαρακτηρισμό στερεών και υγρών αποβλήτων και παραπροϊόντων εταιρειών και βιομηχανιών (μεταξύ των οποίων ΔΕΗ, Χαλυβουργική, ΑΚΤΩΡ, Μ.Ι. Μαΐλης, ΤΙΤΑΝ, Lafarge κ.α.)

#### Εργαστηριακή και διδακτική εμπειρία

- Εκτεταμένη εμπειρία στη χρήση μεθόδων ενόργανης (AAS, ICP, SEM, DLS, XRD, TG, UV-Vis, FT-IR, κοκκομετρική ανάλυση με laser), σταθμικής και ογκομετρικής ανάλυσης.
- Επικουρική διδασκαλία και εποπτεία στα εργαστήρια προπτυχιακών και μεταπτυχιακών φοιτητών στα πεδία Ανόργανης και αναλυτικής χημείας και Φυσικών μεθόδων ανάλυσης (διάρκεια 3,5 έτη).

#### Εκπαίδευση

2005 - σήμερα : Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής στον τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. με θέμα: «*Ανάπτυξη και διερεύνηση μεθόδων κατεργασίας για την ανάκτηση μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα*». Επιβλ. Α. Μουτσάτσου, Καθ. ΕΜΠ.

Η διδακτορική διατριβή βρίσκεται στο στάδιο της συγγραφής.

1999 – 2004 : Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού ΕΜΠ Βαθμός : 7,58 (λίαν καλώς)

1998 : Απολυτήριο Λυκείου

Ζάννειο Πειραματικό Λύκειο Πειραιά (Βαθμός : 17)

#### Λοιπά προσόντα και δεξιότητες

##### Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά: Certificate of proficiency in English (Cambridge& Michigan universities)

Γαλλικά : D.E.L.F., Diplôme D' études En Langue Française 1er Degré

##### Γνώσεις ηλεκτρονικών υπολογιστών

Χρήση Ms-Windows, Ms-Office και internet.

##### Σεμινάρια

- «Πρότυπα, πιστοποιήσεις και τεκμηρίωση», Υπεύθυνος Χ. Τσιτούρης, Business Development Manager, QACS, Σεπτέμβρης 2016.

- Agilent Technologies “New Hire Training – Consumable Products” theoretical and practical sessions about product knowledge, competitor analysis, sales skills for sample preparation products, gas chromatography, liquid chromatography and supplies, 25-29 January 2016, Middelburg, The Netherlands.
- «Ανάλυση Επικινδυνότητας στα Κρίσιμα Σημεία Ελέγχου (HACCP) στη βιομηχανία τροφίμων», Υπεύθυνος Κ. Τζιά Καθηγήτρια ΕΜΠ, 2003.

#### Συμμετοχή σε επαγγελματικούς συλλόγους

- Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας (ΤΕΕ) από 16/3/05 με αριθμό μητρώου 102394.
- Μέλος του Πανελληνίου Συλλόγου Χημικών Μηχανικών από το 2005.

#### Διακρίσεις

Θωμαΐδειο Βραβείο 2005-2011 : 7 βραβεία για δημοσίευση πρωτότυπης ερευνητικής εργασίας.

#### Δίπλωμα οδήγησης

Κάτοχος διπλώματος οδήγησης κατηγορίας Β.

#### Ανακοινώσεις - Δημοσιεύσεις

- 1) Α. Μουτσάτσου, Ό Κ. Καρακάση, Η. Μασαβέτας, Ο. Μαργαρίτη, Δ. Γεωργιλιάκη, Χ. Τσερέπα, Π. Γιαννούλη: «Εφαρμογή Ευρωπαϊκών Δοκιμών Εκπλυσιμότητας σε Στερεά Βιομηχανικά Απόβλητα», 5ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 26-28 Μαΐου 2005, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, pp 481-484.
- 2) F. Vrouzi, V. Protonotarios, E. Masavetas, A. Moutsatsou : “Review of potential uses of Greek lignite combustion by-products”, 6<sup>th</sup> International Conference on Role of Engineering towards a better environment, Alexandria, Egypt, 2006.
- 3) Moutsatsou A., Georgakopoulos L., Masavetas I. : “Waste electrical and electronic equipments’ behaviour in acid media”, Falmouth, UK, 2007.
- 4) Πρωτονοτάριος Β., Θεοδωρόπουλος Κ.-Χ., Μασαβέτας Η., Γκαλμπένης Χ., Μουτσάτσου Α. : «Η συνεισφορά της ορυκτολογικής και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης στον προσδιορισμό του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται κατά την πύρωση της πρώτης ύλης στην κεραμουργική βιομηχανία», 1<sup>ο</sup> Πανελλήνιο συνέδριο δομικών υλικών και στοιχείων, Αθήνα, 2008.
- 5) Α. Μουτσάτσου, Ν. Ξηρόκωστας, Η. Μασαβέτας, Α. Τζωρτζάτου, Γ. Πιστιόλας, Α. Κυρίτση, Α. Καραμπέρη : «Παραγωγή υδραλίου από τέφρα αγροτικών παραπροϊόντων και υπολειμμάτων», 1<sup>ο</sup> Πανελλήνιο συνέδριο δομικών υλικών και στοιχείων, Αθήνα, 2008.
- 6) I. Masavetas, A. Moutsatsou, E. Nikolaou, S. Spanou, A. Zoikis-Karathanasis, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis : “Printed circuit board’s (PCB) treatment by electrodeposition process for the production of copper powder”, WasteEng 08, Patra, Greece, 2008.
- 7) I. Masavetas, A. Moutsatsou, E. Nikolaou, S. Spanou, A. Zoikis-Karathanasis, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis : “Production of copper powder from printed circuit boards by electrodeposition”, Global nest journal, vol. 11, No.2, 2009.
- 8) I. Masavetas, A. Moutsatsou : “WEEE exploitation for the production of metal powder”, SDEWES, Dubrovnik, Croatia, 2009, pp. 252.
- 9) I. Masavetas, A. Moutsatsou : “Sampling, classification and characterization of Waste Electrical and Electronic Equipment for recycling and recovery of metals”, IMA’09, Athens, Greece, 2009, pp. 275.

- 10) I. Masavetas, A. Moutsatsou : “Application of the Taguchi method for design of experiments for optimization of the dissolution process of WEEE for the production of metal powder”, SDEWES, Dubrovnik, Croatia, 2011, pp. 230.
- 11) Tsimas Stamatis, Moutsatsou Angeliki, Zervaki Monika, Drosou Christina - Amalia, Karakasi Olga, Papadopoulos Achilleas, Masavetas Ilias, Tsimas Emmanouil, Vardaka Georgia, Karamberi Alexandra, Vavyloni Katerina, “Statistical analysis as a key for the selection of suitable fractions of lignite fly ashes towards their further exploitation”, EuroCoalAsh 2012, 25-27 Σεπτεμβρίου, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα.
- 12) I. Masavetas, A. Nicolaidis, M. Lambrou, C.A. Drosou, A. Moutsatsou: “Investigation of the chlorination process of printed circuit boards for the production of metals’ powder”, WASTES, Braga, Portugal, 2013, pp.419-424.
- 13) Ό.Κ.Καρακάση, Η. Μασαβέτας, Χ.-Α. Δρόσου, Ε. Κατσίκια, Α. Παπαδόπουλος, Ε. Τσίμας, Ε. Λάππα, Σ. Τσίμας, Α. Μουτσάτσου, Διερεύνηση της χρησιμοποίησης σκωρίας κάδου χαλυβουργίας στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων, 10ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 4-6 Ιουνίου 2015, Πάτρα, Ελλάδα.
- 14) Α. Μουτσάτσου, Σ. Τσίμας, Ό.Κ. Καρακάση, Η. Μασαβέτας, Ε. Κατσίκια, Χ.-Α. Δρόσου, Α. Παπαδόπουλος, Ε. Τσίμας, Ε. Λάππα, Αξιοποίηση σκωρίας χάλυβα στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων, ΕΒΙΠΑΡ 2015, 11-12 Ιουνίου, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα.
- 15) Moutsatsou A., Kordatos K., Tsimas S., Masavetas I., Ntziouni A., Drossou C.-A., Application of the Taguchi method for design of experiments for the study of parameters affecting the production process of materials intended for orthopaedic usage, Euro PM 2015, 4-7 October, Reims, France.
- 16) M. Lekka, I. Masavetas, A.V. Benedetti, A. Moutsatsou, L. Fedrizzi: “Gold recovery from waste electrical and electronic equipment by electrodeposition: A feasibility study”, Hydrometallurgy, Volume 157, October 2015, Pages 97-106.