



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών
Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Χαρακτηρισμός Αποβλήτου
από Πλακέτες Τυπωμένων Κυκλωμάτων
και Διερεύνηση Ανάκτησης Περιεχομένων Μετάλλων**

Κυριακή Παπαϊωάννου

Αθήνα, Οκτώβριος 2018

Επιβλέπων Καθηγητής Δρ. Μάριος Τσέζος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	7
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	8
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	9
ABSTRACT	10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
1. ΑΗΗΕ-ΠΛΑΚΕΤΕΣ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ: ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	12
1.1 Τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)	12
1.1.1 Ορισμός.....	12
1.1.2 Παραγωγή ΑΗΗΕ παγκοσμίως.....	16
1.1.3 Παραγωγή ΑΗΗΕ στην Ευρώπη	17
1.1.4 Παραγωγή και συλλογή ΑΗΗΕ στην Ελλάδα – Στόχοι.....	18
1.2 Διαχείριση των ΑΗΗΕ	18
1.2.1 Ανακύκλωση του Scrap παραγωγής	19
1.2.2 Ανακύκλωση Κλειστού Τύπου (ανάκτηση εξαρτημάτων ή προϊόντων).....	19
1.2.3 Ανακύκλωση Ανοιχτού κυκλώματος (ανάκτηση υλικών)	20
1.3 Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων.....	21
1.4 Μέθοδοι κατεργασίας ΠΤΚ	23
1.4.1 Μηχανική προκατεργασία	23
1.4.2 Μεταλλουργικές Μέθοδοι Ανάκτησης Μετάλλων	24
1.5 Αντικείμενο διπλωματικής.....	30
2. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ, ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	32
2.1 Συνοπτική περιγραφή του συστήματος από το οποίο προήλθε το υπό εξέταση δείγμα	32

2.2	Συνοπτική παρουσίαση προσδιορισμών και δοκιμών εκχύλισης μετάλλων.....	32
2.2.1	Συνοπτική παρουσίαση προσδιορισμών	32
2.2.2	Δοκιμές εκχύλισης μετάλλων	33
2.3	Φυσικοχημικές μη-καταστρεπτικές μέθοδοι.....	34
2.3.1	Προσδιορισμός Κοκκομετρίας.....	34
2.3.2	Μαγνητικός Διαχωρισμός.....	34
2.3.3	Προσδιορισμός Ορυκτολογικών φάσεων	34
2.3.4	Προσδιορισμός χαρακτηριστικών σκόνης με ηλεκτρονική μικροσκοπία.....	35
2.4	Προσδιορισμός μετάλλων	36
2.4.1	Προσδιορισμός μετάλλων με ICP-OES	36
2.4.2	Προσδιορισμός μετάλλων με AAS	40
2.4.3	Προσδιορισμός Au με τη μέθοδο της κυπέλλωσης.....	42
2.5	Δοκιμές εκχύλισης.....	42
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	44
3.1	Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υλικού	44
3.1.1	Κοκκομετρική κατανομή και μαγνητικό κλάσμα	44
3.1.2	Κύριες μεταλλικές φάσεις.....	45
3.1.3	Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.....	48
3.1.4	Χημική σύσταση.....	51
3.2	Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης.....	55
3.2.1	Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης Cu και Sn.....	55
3.2.2	Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης για Fe, Zn, Ni, Pb.....	60
4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	62
5.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	64

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ΑΣΑ	Αστικά Στερεά Απόβλητα
ΑΗΗΕ	Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού
ΗΗΕ	Ηλεκτρικός και Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός
ΠΤΚ	Πλακέτα Τυπωμένου Κυκλώματος
ΧΥΤΑ	Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων
PCB	Printed Circuit Board
SEM	Scanning Electron Microscope
WEEE	Waste Electronic and Electrical Equipment
AAS	Atomic Absorption Spectrometry

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 : Κατηγορίες ΗΗΕ που καλύπτει η οδηγία 2012/19/ΕΕ κατά τη μεταβατική περίοδο (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι άρθρου 2, παράγραφος 1, στοιχείο α).....	12
Πίνακας 2 : Σύσταση κατά βάρος δείγματος πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (εξαιρούνται υλικά σε πολύ μικρές ποσότητες).....	22
Πίνακας 3 : Βάρος και σύσταση σε πολύτιμα μέταλλα πλακετών φορητών υπολογιστών.....	23
Πίνακας 4 : Σύγκριση Υδρομεταλλουργικών Μεθόδων Ανάκτησης	29
Πίνακας 5: Πρόγραμμα χώνευσης δειγμάτων ProlaboMicrodigest 401.....	37
Πίνακας 6 : Συνοπτική παρουσίαση των συνθηκών εκχύλισης στο αρχικό δείγμα, στο μη μαγνητικό κλάσμα, έπειτα από λειοτρίβιση	43
Πίνακας 7 : Χημική σύσταση αρχικού δείγματος.....	51
Πίνακας 8 : Χημική σύσταση μαγνητικού κλάσματος, μη μαγνητικού κλάσματος και κοκκομετρικών κλασμάτων.....	53
Πίνακας 9: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης χαλκού και κασσίτερου χωρίς χρήση οξειδωτικού μέσου.....	57
Πίνακας 10: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης χαλκού και κασσίτερου με χρήση οξειδωτικού μέσου.....	57
Πίνακας 11: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης για άλλα μέταλλα χωρίς χρήση οξειδωτικού μέσου.....	61
Πίνακας 12: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης για άλλα μέταλλα με χρήση οξειδωτικού μέσου.....	61

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Διάγραμμα Ροής Επεξεργασίας Δείγματος	31
Εικόνα 2 : Μηχανή κοσκινίσματος TYPE ROTAP (W.STYLER) μοντέλο RX-29	34
Εικόνα 3: Γεωμετρική απεικόνιση του νόμου του Bragg.....	35
Εικόνα 4 : Αλληλεπιδράσεις δέσμης ηλεκτρονίων – δείγματος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	36
Εικόνα 5: Καμπύλη βαθμονόμησης χαλκού	39
Εικόνα 6: Καμπύλη βαθμονόμησης κασσίτερου	40
Εικόνα 7 : Όργανο μετρήσεων με AAS.....	41
Εικόνα 8 : Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) και στοιχειακή ανάλυση για το αρχικό δείγμα.	48
Εικόνα 9: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) και στοιχειακή ανάλυση για το μαγνητικό κλάσμα.....	49
Εικόνα 10 : Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) και στοιχειακή ανάλυση για το μη μαγνητικό κλάσμα.....	50
Εικόνα 11 : Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) και στοιχειακή ανάλυση για το υπόλειμμα των διαλυτοποιήσεων του λεπτόκοκκου υλικού	54

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1 : Κοκκομετρική Ανάλυση	44
Διάγραμμα 2 : Παρουσίαση Μαγνητικού υλικού	45
Διάγραμμα 3 : Ακτινοδιάγραμμα αρχικού υλικού, μαγνητικό κλάσμα.....	46
Διάγραμμα 4 : Ακτινοδιάγραμμα αρχικού υλικού, μη μαγνητικό κλάσμα.....	46
Διάγραμμα 5 : Ακτινοδιάγραμμα -0,090 μm, μαγνητικό κλάσμα	47
Διάγραμμα 6 : Ακτινοδιάγραμμα -0,090μm, μη μαγνητικό κλάσμα.....	47
Διάγραμμα 7: Επίδραση πυκνότητας πολφού και θερμοκρασίας στην εκχύλιση Cu	55
Διάγραμμα 8: Επίδραση πυκνότητας πολφού και θερμοκρασίας στην εκχύλιση Sn	56
Διάγραμμα 9: Επίδραση παρουσίας H ₂ O ₂ στην εκχύλιση Cu	58
Διάγραμμα 10: Επίδραση παρουσίας H ₂ O ₂ στην εκχύλιση Sn.....	59
Διάγραμμα 11: Διάγραμμα δυναμικού οξειδοαναγωγής συναρτήσει pH για τον κασσίτερο στους 25 °C	60

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μετά την πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με βοήθησαν στην επιτυχημένη ολοκλήρωση της.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κύριο Μάριο Τσέζο και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κυρία Εμμανουέλα Ρεμουντάκη για την ανάθεση της εργασίας, την καθοδήγηση, εμπιστοσύνη και την υποστήριξή τους. Η κυρία Εμμανουέλα Ρεμουντάκη διαμόρφωσε ένα πολύ καλό κλίμα συνεργασίας και μάθησης που συνέβαλλε σε μεγάλο βαθμό στην επιτυχή έκβαση της διπλωματικής αυτής εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στα μέλη του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Παυλίνα Κούση για την πολύτιμη και καθοριστική βοήθειά της στην πραγματοποίηση κάθε σταδίου των πειραμάτων, την επεξεργασία τους και τη συγγραφή της εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Αρτίν Χατζηκοσεγιάν για την υποστήριξή του και την ανταπόκρισή του σε οτιδήποτε χρειάστηκε. Ακόμα, ευχαριστώ πολύ τον κύριο Ουσταδάκη Πασχάλη για τη βοήθειά του στις χημικές αναλύσεις και την πρόσβαση στον εξοπλισμό του εργαστηρίου Μεταλλουργίας-Μονάδα Υδρομεταλλουργίας και τον κύριο Πέτρο Τσακιρίδη για τη βοήθειά του στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Επίσης, ευχαριστώ πολύ το τρίτο μέλος της επιτροπής εξέτασης την Καθηγήτρια κυρία Στυλιανή Αγατζίνη – Λεονάρδου που διάβασε και αξιολόγησε την εργασία αυτή.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου φοιτητές με τους οποίους συνεργάστηκα για τις ανταλλαγές απόψεων, το ειλικρινές ενδιαφέρον τους και τη βοήθειά τους αλλά και το όμορφο συναδελφικό κλίμα που αναπτύξαμε στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων / Μεταλλουργών στο ΕΜΠ.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Παναγιώτη και Αρετή για την διαχρονική και αμέριστη στήριξή τους καθώς και το φίλο μου Δημήτρη, που με υπομονή μου προσέφερε κουράγιο και ηθική συμπαράσταση, απαραίτητα για την ολοκλήρωση αυτού του έργου.

Η εργασία αυτή αφιερώνεται σε όλους του καθηγητές μου, τους οποίους και από τη θέση αυτή ευχαριστώ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διπλωματική αυτή εργασία έχει ως αντικείμενο τον χαρακτηρισμό αποβλήτου πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ) και την προκαταρκτική διερεύνηση ανάκτησης από αυτό μετάλλων, όπως ο χαλκός και ο κασσίτερος.

Το υπό εξέταση δείγμα προέρχεται από εργοστάσιο συλλογής και επεξεργασίας ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) και συγκεκριμένα από τη γραμμή επεξεργασίας πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων. Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων λειοτριβούνται και από τη λειοτρίβιση αυτή προκύπτει ένα λεπτόκοκκο απόβλητο πλούσιο σε μέταλλα.

Στο πρώτο κεφάλαιο, αρχικά, γίνεται αναφορά στον ορισμό και την παραγωγή των ΑΗΗΕ. Γίνεται επίσης αναφορά στα βασικά σημεία της ευρωπαϊκής νομοθεσίας σχετικά με την διαχείριση αποβλήτων. Ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή των μεθόδων διαχείρισης ηλεκτρονικών αποβλήτων. Τέλος, περιγράφονται και συγκρίνονται οι μέθοδοι κατεργασίας πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων που είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση χρήσιμων μετάλλων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιλαμβάνεται η περιγραφή της μεθοδολογίας που εφαρμόστηκε για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό του υλικού και των δοκιμών που στοχεύουν στην διερεύνηση ανάκτησης μετάλλων. Περιγράφονται οι μέθοδοι προσδιορισμού της κοκκομετρίας, των κύριων μεταλλικών φάσεων, της μορφολογίας και της χημικής σύστασης. Ακόμα, περιγράφονται δοκιμές εκχύλισης προκειμένου να προσδιοριστεί η δυνατότητα εκλεκτικής διαλυτοποίησης των μετάλλων ενδιαφέροντος συναρτήσει ορισμένων παραγόντων.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω προσδιορισμών και δοκιμών παρουσιάζονται και σχολιάζονται εκτενώς στο τρίτο κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας. Συνοπτικά, ως προς τα χαρακτηριστικά του υλικού, βασικά σημεία που προκύπτουν, είναι το πολύ μικρό μέγεθος των κόκκων (ενδεικτικά το 90% των κόκκων έχει διάμετρο έως 0,392 mm) και ότι αποτελείται κατά 88% από μεταλλικά στοιχεία. Ειδικότερα, αποτελείται από μαγνητικό κλάσμα πλούσιο σε σίδηρο και μη μαγνητικό κλάσμα πλούσιο σε χαλκό. Άλλα μέταλλα που απαντώνται σε μικρότερες περιεκτικότητες είναι κασσίτερος, ψευδάργυρος, μόλυβδος, αργίλιο, νικέλιο και πυρίτιο. Ο χαλκός εκχυλίζεται ποσοτικά μόνο για τη χαμηλές πυκνότητες πολφού, δηλαδή της τάξεως του 5% και για θερμοκρασίες 25 έως 50 °C. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται να έχει και ο κασσίτερος, με μέγιστη απόδοση εκχύλισης περίπου 60% αλλά με την βασική διαφορά ότι για την δική του εκχύλιση δεν απαιτείται χρήση οξειδωτικού μέσου, σε αντίθεση με τον χαλκό. Τέλος, βάσει των προηγούμενων αποτελεσμάτων, διαπιστώνεται ότι είναι δυνατόν να διαχωριστούν τα δύο μέταλλα μεταξύ τους ξεκινώντας την διαδικασία των εκχυλίσεων πρώτα με εκχυλιστικό μέσο θειικό οξύ απουσία οξειδωτικού μέσου, στο οποίο να εκχυλίζεται το 60% του κασσίτερου, χωρίς εκχυλίζεται ο χαλκός. Στη συνέχεια, είναι δυνατόν το υπόλειμμα να υποστεί εκχύλιση με θειικό οξύ παρουσία οξειδωτικού μέσου ώστε να έχουμε την ποσοτική εκχύλιση του χαλκού.

Στο τέταρτο και τελευταίο κεφάλαιο, γίνεται μια σύνοψη των συμπερασμάτων που προέκυψαν από τα αποτελέσματα των προσδιορισμών και των δοκιμών.

ABSTRACT

The purpose of this thesis is the characterization of a printed circuit boards (PCB) waste sample and also to investigate at an initial level the possible methods of precious metal recovery such as copper and tin.

The sample derives from a Waste Electronic and Electrical Equipment (WEEE) processing industry and more specifically from printed circuit boards processing. The boards are being crushed and as a result small grain sized waste is produced full of metals.

In the first chapter, a definition and production status of WEEE is given. The basic points of the European legislation on waste management are also given, along with a summary of WEEE management methods. The chapter ends with the description and comparison of possible PCB method treatments aiming for the recovery of useful metals.

The second chapter consists of the methodology which was implemented to determine the physicochemical characteristics of the sample and the description of the leaching tests that took place in order to form a view of the metal recover possibilities. The physical characteristics, the chemical composition, the mineralogical structure and the morphology of the sample are the basic characteristics that are determined. Also, a certain leaching method is used to determine the selective dissolution capability of the metals of interest in relation to some factors.

The results of the determinations and tests above are presented and discussed in detail at the third chapter of this thesis. In summary, as far as the physicochemical characteristics of the sample are concerned, the waste is very small grain sized (90% of the granules have diameter up to 0,392 mm) and consists of metal elements at a percentage of 88%. Moreover, it consists of a magnetic fraction rich in ferrum and a non-magnetic fraction rich in copper. Other metals present in smaller percentages are tin, zinc, plumbum, aluminium, nickel and silicon. The leaching of copper is successfully obtained for low density pulp around 5% and temperatures around 25-50°C. Tin displays similar behaviour, with a maximum leachate reaching a percentage of 60%. However, unlike copper, it does not need the presence of oxidant to be successfully dissolved. In the end, according to the previous results, it is noted that copper and tin can be separated by the dissolution via leaching of tin first with the use of acid solvent in absence of oxidant and then by the dissolution via leaching of copper with the presence of oxidant.

In the fourth and last chapter, a summary of the conclusions drawn from the results of the determinations and tests above is presented.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού παράγονται σήμερα, σε παγκόσμια κλίμακα, δύο έως τρεις φορές ταχύτερα από οποιαδήποτε άλλη κατηγορία αποβλήτων. Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, η ταχεία κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη και η αστικοποίηση που ευνοούν την πρόσβαση στην τεχνολογία, η αλλαγή στις συνήθειες των καταναλωτών και η ταχεία τεχνολογική πρόοδος είναι οι κυριότεροι λόγοι για τη ραγδαία αυξανόμενη ταχύτητα παραγωγής ηλεκτρονικών αποβλήτων.

Η «εξόρυξη πρώτων υλών από αστικά απόβλητα» μπαίνει σιγά-σιγά στη ζωή μας, καθώς κάθε είδους χρήσιμα υλικά μπορούν να ανακτηθούν και είναι οικονομικά αξιοποιήσιμα μέσω ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων.

Στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ μελετήσαμε και επεξεργαστήκαμε δείγμα σκόνης πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων με σκοπό να συμβάλλουμε στην ανάπτυξη μεθόδων ανάκτησης πρώτης ύλης από απόβλητα.

1. ΑΗΗΕ-Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων: Ανακύκλωση και ανάκτηση μετάλλων

1.1 Τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)

1.1.1 Ορισμός

Σύμφωνα με την οδηγία 2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4ης Ιουλίου 2012 σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) ως Απόβλητο Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού ΑΗΗΕ ορίζεται: «Κάθε απόβλητο εξοπλισμού του οποίου η ορθή λειτουργία εξαρτάται από ηλεκτρικά ρεύματα ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία και κάθε απόβλητο εξοπλισμού χρήσιμου για την παραγωγή, τη μεταφορά και τη μέτρηση των ρευμάτων και των πεδίων αυτών.» [1].

Οι κύριες κατηγορίες εξοπλισμού που συμπεριλαμβάνονται στο είδος ΑΗΗΕ αναφέρονται στο Παράρτημα Ι της οδηγίας 2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου και είναι οι παρακάτω:

Πίνακας 1 : Κατηγορίες ΗΗΕ που καλύπτει η οδηγία 2012/19/ΕΕ κατά τη μεταβατική περίοδο (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι άρθρου 2, παράγραφος 1, στοιχείο α)

1.	Μεγάλες οικιακές συσκευές
2.	Μικρές οικιακές συσκευές
3.	Εξοπλισμός τεχνολογίας πληροφοριών και τηλεπικοινωνιών
4.	Καταναλωτικά είδη και φωτοβολταϊκά πλαίσια
5.	Είδη φωτισμού
6.	Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία εξαιρουμένων των σταθερών βιομηχανικών εργαλείων μεγάλης κλίμακας
7.	Παιχνίδια και εξοπλισμός αναψυχής και αθλητισμού
8.	Ιατρικά βοηθήματα εξαιρουμένων όλων των εμφυτευμένων και μολυσμένων προϊόντων
9.	Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου
10.	Αυτόματοι διανομείς.

Στη συνέχεια, ακολουθεί ένας μη εξαντλητικός κατάλογος ΗΗΕ που αναφέρονται στον προηγούμενο πίνακα (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ, άρθρου 2, παράγραφος 1, στοιχείο α):

1) ΜΕΓΑΛΕΣ ΟΙΚΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

- Μεγάλες συσκευές ψύξης
- Ψυγεία
- Καταψύκτες
- Άλλες μεγάλες συσκευές που χρησιμοποιούνται για ψύξη, διατήρηση και αποθήκευση τροφίμων
- Πλυντήρια
- Στεγνωτήρια ρούχων
- Πλυντήρια πιάτων
- Συσκευές μαγειρικής
- Ηλεκτρικές κουζίνες
- Ηλεκτρικά μάτια
- Φούρνοι μικροκυμάτων
- Άλλες μεγάλες συσκευές χρησιμοποιούμενες για μαγείρεμα και άλλες επεξεργασίες τροφίμων
- Ηλεκτρικές θερμάστρες
- Ηλεκτρικά καλοριφέρ
- Άλλες μεγάλες συσκευές που χρησιμοποιούνται για θέρμανση χώρων, κρεβατιών, καθισμάτων
- Ηλεκτρικοί ανεμιστήρες
- Συσκευές κλιματισμού
- Άλλα είδη εξοπλισμού αερισμού, απαγωγής αερίων και κλιματισμού

2) ΜΙΚΡΕΣ ΟΙΚΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

- Ηλεκτρικές σκούπες
- Σκούπες χαλιών
- Άλλες συσκευές καθαριότητας
- Συσκευές χρησιμοποιούμενες για ράψιμο, πλέξιμο, ύφανση και άλλες κλωστοϋφαντουργικές εργασίες
- Ηλεκτρικά σίδερα και άλλες συσκευές για σιδέρωμα, καλάνδρισμα και, γενικά, για τη φροντίδα του ιματισμού
- Φρυγανιέρες
- Συσκευές τηγανίσματος (φριτέζες)
- Μύλοι, καφετιέρες και συσκευές ανοίγματος ή σφραγίσματος περιεκτών ή συσκευασιών
- Ηλεκτρικά μαχαίρια
- Συσκευές για κόψιμο και στέγνωμα μαλλιών, βούρτσισμα δοντιών, ξύρισμα, μασάζ και άλλες συσκευές περιποίησης του σώματος
- Ρολόγια κάθε είδους και εξοπλισμός μέτρησης, ένδειξης ή καταγραφής του χρόνου
- Ζυγοί

3) ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΩΝ ΚΑΙ ΤΗΛΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ

- Συστήματα κεντρικής επεξεργασίας δεδομένων:
 - Μεγάλοι υπολογιστές (mainframes)

- Μεσαίοι υπολογιστές (mini computers)
- Μονάδες εκτύπωσης
- Συστήματα προσωπικών υπολογιστών:
 - Προσωπικοί υπολογιστές [συμπεριλαμβανομένων των κεντρικών μονάδων επεξεργασίας (CPU), των ποντικών, των οθονών και των πληκτρολογίων]
 - Φορητοί υπολογιστές (lap-top) (συμπεριλαμβανομένων των CPU, των ποντικών, των οθονών και των πληκτρολογίων)
 - Υπολογιστές τσέπης (notebook)
 - Υπολογιστές χειρός (notepad)
 - Εκτυπωτές
 - Φωτοαντιγραφικά μηχανήματα
 - Ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές γραφομηχανές
 - Αριθμομηχανές τσέπης και επιτραπέζιες και άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για τη συλλογή, αποθήκευση, επεξεργασία, παρουσίαση ή διαβίβαση πληροφοριών με ηλεκτρονικά μέσα
 - Τερματικά και συστήματα χρηστών
 - Συσκευές τηλεομοιοτυπίας (φαξ)
 - Τηλέτυπα
 - Τηλέφωνα
 - Τηλεφωνικές συσκευές επί πληρωμή
 - Ασύρματα τηλέφωνα
 - Κινητά τηλέφωνα
 - Συστήματα τηλεφωνητών και άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για τη μετάδοση ήχου, εικόνων ή άλλων πληροφοριών με τηλεπικοινωνιακά μέσα

4) ΚΑΤΑΝΑΛΩΤΙΚΑ ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ

- Ραδιόφωνα
- Τηλεοράσεις
- Κάμερες μαγνητοσκόπησης (βιντεοκάμερες)
- Μαγνητοσκόπια (συσκευές αναπαραγωγής εικόνας)
- Συσκευές ηχογράφησης υψηλής πιστότητας
- Ενισχυτές ήχου
- Μουσικά όργανα και άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για την εγγραφή ή αναπαραγωγή ήχου ή εικόνων, συμπεριλαμβανομένων των σημάτων ή άλλων τεχνολογιών διανομής ήχου και εικόνας με άλλα πλην των τηλεπικοινωνιακών μέσα
- Φωτοβολταϊκά πλαίσια

5) ΦΩΤΙΣΤΙΚΑ ΕΙΔΗ

- Φωτιστικά για λαμπτήρες φθορισμού πλην των οικιακών φωτιστικών σωμάτων
- Ευθείς λαμπτήρες φθορισμού
- Λαμπτήρες φθορισμού μικρών διαστάσεων
- Λαμπτήρες εκκενώσεως υψηλής έντασης, συμπεριλαμβανομένων των λαμπτήρων νατρίου υψηλής πίεσης και των λαμπτήρων αλογονούχων μετάλλων

- Λαμπτήρες νατρίου χαμηλής πίεσης
- Άλλος φωτιστικός εξοπλισμός και εξοπλισμός προβολής ή ελέγχου του φωτός πλην των λαμπτήρων πυράκτωσης

6) ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΕΡΓΑΛΕΙΑ (ΕΞΑΙΡΟΥΜΕΝΩΝ ΤΩΝ ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΑΙΜΑΚΑΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΡΓΑΛΕΙΩΝ)

- Τρυπάνια
- Πριόνια
- Ραπτομηχανές
- Εξοπλισμός για την τόννευση, τη λείανση, την επίστρωση, το τρόχισμα, το πριόνισμα, το κόψιμο, τον τεμαχισμό, τη διάτμηση, τη διάτρηση, τη διάνοιξη οπών, τη μορφοποίηση, την κύρτωση και άλλες παρόμοιες επεξεργασίες ξύλου, μετάλλου και άλλων υλικών
- Εργαλεία για τη στερέωση με βίδες, καρφιά ή κοινωμάτια και την αφαίρεσή τους και για παρόμοιες χρήσεις
- Εργαλεία για συγκολλήσεις εν γένει και παρόμοιες χρήσεις
- Εξοπλισμός ψεκασμού, επάλειψης, διασποράς ή άλλης επεξεργασίας υγρών ή αέριων ουσιών με άλλα μέσα
- Εργαλεία κοπής χόρτου ή άλλων εργασιών κηπουρικής

7) ΠΑΙΧΝΙΔΙΑ ΚΑΙ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΨΥΧΑΓΩΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ

- Ηλεκτρικά τρένα ή αυτοκινητοδρόμια
- Φορητές κονσόλες βίντεο παιχνιδιών
- Βιντεοπαιχνίδια
- Υπολογιστές για ποδηλασία, καταδύσεις, τρέξιμο, κωπηλασία κ.λπ.
- Αθλητικός εξοπλισμός με ηλεκτρικά ή ηλεκτρονικά κατασκευαστικά στοιχεία
- Κερματοδέκτες τυχερών παιχνιδιών

8) ΙΑΤΡΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ (ΕΞΑΙΡΟΥΜΕΝΩΝ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΕΜΦΥΤΕΥΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΜΟΛΥΣΜΕΝΩΝ)

- Ακτινοθεραπευτικός εξοπλισμός
- Καρδιολογικός εξοπλισμός
- Συσκευές αιμοκάθαρσης
- Συσκευές πνευμονικής οξυγόνωσης
- Εξοπλισμός πυρηνικής ιατρικής
- Ιατρικός εξοπλισμός για in-vitro διάγνωση
- Συσκευές ανάλυσης
- Καταψύκτες
- Τεστ γονιμοποίησης
- Άλλες συσκευές για την ανίχνευση, την πρόληψη, την παρακολούθηση, την αντιμετώπιση ή την ανακούφιση ασθενειών, σωματικών βλαβών και αναπηριών

9) ΟΡΓΑΝΑ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΥ

- Ανιχνευτές καπνού
- Συσκευές θερμορύθμισης

- Θερμοστάτες
- Συσκευές μέτρησης, ζύγισης ή προσαρμογής για οικιακή ή εργαστηριακή χρήση
- Άλλα όργανα παρακολούθησης και ελέγχου χρησιμοποιούμενα σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις (π.χ. σε ταμπλώ ελέγχου)

10) ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΑΥΤΟΜΑΤΗΣ ΔΙΑΝΟΜΗΣ

- Συσκευές αυτόματης διανομής θερμών ποτών
- Συσκευές αυτόματης διανομής θερμών ή ψυχρών φιαλών ή μεταλλικών δοχείων
- Συσκευές αυτόματης διανομής στερεών προϊόντων
- Συσκευές αυτόματης διανομής χρημάτων
- Κάθε είδους συσκευές αυτόματης διανομής οποιουδήποτε προϊόντος

Με άλλα λόγια, ο όρος απόβλητα από ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό, αναφέρεται σε ένα ευρύ φάσμα υλικών και πρόκειται ουσιαστικά για **το πιο πολύπλοκο ρεύμα αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ)**. Η πολυπλοκότητα του οφείλεται στην μεγάλη ποικιλία υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΗΗΕ), καθώς και στο μεγάλο αριθμό ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών προϊόντων.

1.1.2 Παραγωγή ΑΗΗΕ παγκοσμίως

Τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού παράγονται σήμερα, σε παγκόσμια κλίμακα, δύο έως τρεις φορές ταχύτερα από οποιαδήποτε άλλη κατηγορία αποβλήτων. Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού από 6,92 (2010) σε 7,32 δισεκατομμύρια (2015), η ταχεία κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη και η αστικοποίηση που ευνοούν την πρόσβαση στην τεχνολογία, η αλλαγή στις συνήθειες των καταναλωτών και η ταχεία τεχνολογική πρόοδος (οι περισσότεροι καταναλωτές αναβαθμίζουν τα κινητά τους τηλέφωνα σε λιγότερο από 2 χρόνια), είναι οι κυριότεροι λόγοι για τη ραγδαία αυξανόμενη ταχύτητα παραγωγής ηλεκτρονικών αποβλήτων [2].

Μια εκτίμηση του μεγέθους της συνολικής παραγωγής ΑΗΗΕ παγκοσμίως γίνεται βάσει των εξής μεθόδων βασισμένων στην στατιστική και την πρόβλεψη: α) την μέθοδο μέτρησης οικιακής ζήτησης συνυφασμένη με τη διάρκεια ζωής του εκάστοτε εξοπλισμού β) την μέθοδο μέτρησης υπέρ καταπόνησης και χρήσης γ) και μια μέθοδο βασική υπόθεση της οποίας είναι ότι για κάθε νέα συσκευή μια παλιά έχει ολοκληρώσει την διάρκεια ζωής της. Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε μια μη κορεσμένη αγορά τέτοιου είδους, τέτοιες υποθέσεις για την ζωή και το βάρος των ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών συσκευών είναι απαραίτητο να γίνουν προκειμένου να διεξάγουμε κάποια συμπεράσματα [3]. Άλλες υποθέσεις για την ζωή των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών αφορούν τα εξής: ο μέσος όρος ζωής ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή έχει μειωθεί από 4,5 χρόνια στα 2 χρόνια από το έτος 1992 μέχρι το έτος 2005 και συνεχίζει να μειώνεται [4]. Γενικά μιλώντας, γίνεται φανερό ότι ναι μεν είναι απαραίτητη μια σταθερά για να ορίσουμε την διάρκεια ζωής των συσκευών [5] αλλά πρέπει να συνυπολογίσει κανείς ότι αυτή η σταθερά αλλάζει με το πέρασμα των χρόνων [6].

2014	<p>Η παγκόσμια παραγωγή σε ΑΗΗΕ έχει υπολογιστεί περίπου σε 41,8 εκ. τόνους για το έτος 2014 (5,9 kg κατ' άτομο) η πλειοψηφία των οποίων έχει παραχθεί σε οικονομικά ανεπτυγμένα κράτη κατά τους Balde et al. [7].</p> <p>Σε συμφωνία βρίσκεται αυτή η αναφορά με την διεθνή έκθεση του Global e-waste Monitor που υπογραμμίζει μια παραγωγή ΑΗΗΕ παγκοσμίως της τάξεως των 41,4 εκ τόνων για το ίδιο έτος (5,8 kg κατ' άτομο).</p>
2015	<p>Σε 9,8 Mt ανήλθαν επίσης τα απόβλητα ΗΥ, κινητών τηλεφώνων και τηλεοράσεων παγκοσμίως για το έτος 2015 σύμφωνα με το Global e-waste Monitor.</p>
2016	<p>Στους 44,7 εκ τόνους παγκοσμίως (6,1 kg κατ' άτομο) ορίζει την παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ το Global E-waste Monitor για το 2016 , περίπου 3,3 εκατ. τόνους περισσότερο έναντι του 2014 (αύξηση 5%) [8].</p>
2017	<p>Ακόμα πιο σύγχρονα είναι τα δεδομένα της διεθνούς έκθεσης του Global E-waste Monitor για το 2017 σύμφωνα με τα οποία τα ΑΗΗΕ που δημιουργούνται σε όλο τον κόσμο, έφθασαν να έχουν βάρος ισοδύναμο με εννέα μεγάλες πυραμίδες της Γκίζας ή 4.500 πύργους του Άιφελ ή 1,23 εκατομμύρια βαρυφορτωμένες νταλίκες των 40 τόνων η κάθε μία, δηλαδή 49,2 εκ. τόνους.</p>

Ειδικότερα, τα περισσότερα απόβλητα ανά κεφαλή γεννιούνται στην Αυστραλία και Νέα Ζηλανδία (17,3 κιλά ανά κάτοικο), όπου μόνο το 6% ανακυκλώνονται. Στην Αμερική (Βόρεια και Νότια) παράγονται 11,6 κιλά αποβλήτων ανά κάτοικο (ανακύκλωση 17%), στην Ασία 4,2 κιλά (ανακύκλωση 15%) και στην Αφρική μόνο 1,9 κιλά ανά κάτοικο (μη διαθέσιμα στοιχεία για την ανακύκλωση). [8]

Προβλέψεις

Καθώς οι συσκευές με μπαταρία ή πρίζα έχουν όλο και χαμηλότερο κόστος και ολοένα περισσότεροι άνθρωποι τις αγοράζουν, η συνολική παγκόσμια παραγωγή των ΑΗΗΕ αναμένεται να αγγίξει τα **50 εκατομμύρια τόνους ανά έτος** μέχρι το 2018. [7]

Γι' άλλη μια φορά, οι ειδικοί του Global E-waste Monitor στην έκθεση του 2017, προβλέπουν αύξηση στους **52,2 εκατ. τόνους έως το 2021** (6,8 kg κατ' άτομο).

1.1.3 Παραγωγή ΑΗΗΕ στην Ευρώπη

Για το έτος 2005 στην Ευρώπη έγινε ένας απολογισμός περίπου 7 εκ. τόνων ΑΗΗΕ τον χρόνο αντιστοιχίας 15 kg ανά κατ' άτομο για πληθυσμό 457 εκ. κατοίκων [9].

Πιο σύγχρονα και πάλι, είναι τα δεδομένα του Global e-waste Monitor που σημειώνουν μια παραγωγή ΑΗΗΕ της τάξεως των **12,3 εκ τόνων στην Ευρώπη για το 2017**. Αξίζει να σημειωθεί ότι η Ευρώπη (μαζί με τη Ρωσία) είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος δημιουργός αποβλήτων με 16,6 κιλά ανά κάτοικο, έχει όμως το υψηλότερο ποσοστό ανακύκλωσής τους διεθνώς (35%), που φθάνει σχεδόν το 50%

στη Βόρεια Ευρώπη (το υψηλότερο στον κόσμο). Τα περισσότερα ανά κεφαλή απόβλητα στην Ευρώπη «γεννά» η Νορβηγία (28,5 κιλά ανά κάτοικο) και ακολουθούν η Βρετανία και η Δανία (24,9 κιλά ανά κάτοικο) [8].

1.1.4 Παραγωγή και συλλογή ΑΗΗΕ στην Ελλάδα – Στόχοι

Σύμφωνα με το Global e-waste Monitor, η Ελλάδα το 2016 παρήγαγε ηλεκτρικά-ηλεκτρονικά απόβλητα βάρους 189.000 τόνων που αντιστοιχούν σε 17,5 κιλά ανά κάτοικο [8].

Σύμφωνα με την Eurostat, η χώρα μας συνέλεξε ΑΗΗΕ 45.000 tn για το 2014, 49.000 tn για το έτος 2015 και 52.800 για το έτος 2016 παρουσιάζοντας αυξητική τάση της τάξεως του 5-10%.

Σε επίπεδο Ε.Ε. η αύξηση της συλλογής αναμένεται να κυμαίνεται σε ποσοστό 3-5 % ενώ ήδη έχουμε αναφέρει ότι ανακυκλώνεται το 35%. Ο ευρωπαϊκός στόχος συλλογής ΑΗΗΕ είναι το 45 % των συσκευών που μπαίνουν στην αγορά για την τριετία 2016-2018 και 65 % για τα έτη από το 2019 και μετά.

Η Ελλάδα ήταν κάτω του στόχου μέχρι και το 2015 αλλά με σαφή αυξητική τάση, η οποία επιβεβαιώνεται από την αύξηση της συλλογής ΑΗΗΕ.

1.2 Διαχείριση των ΑΗΗΕ

Η ευρωπαϊκή νομοθεσία είδαμε ότι απαιτεί την συλλογή και ανακύκλωση των ΑΗΗΕ σε πιστοποιημένες μονάδες όπου ανακτώνται υλικά όπως ο χρυσός, χαλκός κλπ και εμποδίζεται η διαρροή στο περιβάλλον επικίνδυνων βαρέων μετάλλων όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο, το εξασθενές χρώμιο κ.α.

Με βάση τα στοιχεία της Ευρωπαϊκής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος, τα υλικά που μπορούν να ανακτηθούν ως ποσοστό του βάρους των ΑΗΗΕ είναι:

- Σίδηρος – ατσάλι 47,9%
- Πλαστικό 20,6%
- Χαλκός 7%
- Γυαλί 5,4%
- Αλουμίνιο 4,7%
- Πίνακες κυκλωμάτων 3,1%
- **Υπόλοιπα 11,3%** (πολύτιμα μέταλλα όπως χρυσός και άργυρος αλλά και επικίνδυνες ουσίες όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος κλπ.)

Από την άλλη, παρά τα στοιχεία Ευρωπαϊκής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος και την ίδια τη νομοθεσία, ένα μεγάλο ποσοστό των ΑΗΗΕ στην Ευρώπη εξακολουθεί να πηγαίνει σε ΧΥΤΑ, είτε να εξάγεται σε τρίτες χώρες, συχνά παράνομα όπου μέρη των πολύτιμων υλικών ανακυκλώνονται με τρόπο επικίνδυνο για την υγεία και το περιβάλλον. Αυτό καθιστά ακόμα πιο αναγκαία τη συλλογή και ανακύκλωση των ΑΗΗΕ.

Με τον όρο Ανακύκλωση θα ορίσουμε την ανάπτυξη και οργάνωση συστημάτων συλλογής μεταφοράς, προσωρινής αποθήκευσης, επαναχρησιμοποίησης και αξιοποίησης.

Οι μέθοδοι ανακύκλωσης ταξινομούνται στις εξής 3 βασικές κατηγορίες:

- Ανακύκλωση του Scrap παραγωγής
- Ανακύκλωση Κλειστού Τύπου (ανάκτηση εξαρτημάτων ή προϊόντων)
- Ανακύκλωση Ανοιχτού κυκλώματος (ανάκτηση υλικών) [10]

1.2.1 Ανακύκλωση του Scrap παραγωγής

Η εκ νέου κατεργασία και χρήση του σκράπ είναι από τις πιο εξελιγμένες μορφές ανακύκλωσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το σκράπ συνήθως βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες καθαρού υλικού (π.χ. υπολείμματα από κατεργασίες κοπής χάλυβα ή ελαστικού από χύτευση). Οι περισσότερες εταιρείες που γράφουν στα προϊόντα τους ότι περιέχουν «χ % από ανακυκλωμένο υλικό», αναφέρονται σε αυτό το είδος ανακύκλωσης.

1.2.2 Ανακύκλωση Κλειστού Τύπου (ανάκτηση εξαρτημάτων ή προϊόντων)

Επαναπώληση / Επαναχρησιμοποίηση (reusing)

Η επαναπώληση στόχο έχει να επαναφέρει το προϊόν αυτούσιο στο ρεύμα της αγοράς. Πολλά προϊόντα που είναι άχρηστα για έναν, μπορεί να είναι χρήσιμα για άλλον. Πολλές εταιρείες στην Ευρώπη έχουν ως αντικείμενο την συλλογή και επαναπώληση. Η επαναχρησιμοποίηση στόχο έχει την επαναπροώθηση στην αγορά οποιωνδήποτε εξαρτημάτων που η λειτουργία τους είναι ικανοποιητική. Πολλοί φορείς συλλέγουν, ελέγχουν το υλικό και τα σκάρτα τεμάχια στέλνονται για ανακύκλωση, ενώ τα υγιή πωλούνται μόνα τους ή ταιριάζοντας με άλλα για να δημιουργήσουν ένα νέο προϊόν. Σ' αυτήν την κατηγορία δεν λαμβάνει χώρα επισκευή, δηλαδή ότι λειτουργεί μόνο χρησιμοποιείται.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα στην επαναπώληση είναι η ταχέως αυξανόμενη επίδοση και η ταυτόχρονη μείωση της τιμής των νέων ηλεκτρονικών προϊόντων, ειδικά του εξοπλισμού γραφείου. Αυτό οδηγεί τις τιμές για μεταχειρισμένα αντικείμενα σε πολύ χαμηλά επίπεδα, και η αγορά είναι πολύ ευαίσθητη στις τιμές, αν και ο εξοπλισμός είναι σχεδόν καινούργιος.

Επισκευή / αναμόρφωση (refurbishing)

Η επισκευή και η αναμόρφωση διαφέρουν από την απλή επαναπώληση, γιατί περιλαμβάνουν κάποια τροποποίηση του προϊόντος. Η επισκευή ασχολείται με τα φανερά λάθη, ενώ η αναμόρφωση έχει ως στόχο να βελτιώσει τη γενικότερη αξιοπιστία του προϊόντος, καθαρίζοντας, επιθεωρώντας και αντικαθιστώντας εξαρτήματα όπου χρειάζεται, και σε μερικές περιπτώσεις βελτιώνοντας το προϊόν με ενσωμάτωση σε αυτό νέων υλικών που μπορεί να προέκυψαν από τότε που πωλήθηκε για πρώτη φορά η συσκευή.

Η αναμόρφωση συνήθως διεξάγεται από τους κατασκευαστές πρότυπων εξαρτημάτων που παίρνουν πίσω τον εξοπλισμό όταν λήξει ένα συμβόλαιο εκμίσθωσης ή όταν παύει να λειτουργεί. Οι κατασκευαστές πρότυπων εξαρτημάτων συχνά ανησυχούν για την επισκευή και την αναμόρφωση από ανεξάρτητες εταιρίες γιατί τα καινούργια τους προϊόντα πρέπει να ανταγωνιστούν τα αναμορφωμένα προϊόντα σε ευαίσθητες οικονομικά αγορές. Πιθανόν ο καλύτερος τρόπος για να αποφευχθούν αυτά τα προβλήματα είναι οι κατασκευαστές πρότυπων εξαρτημάτων να παίρνουν πίσω και να επισκευάζουν ή να αναμορφώνουν τα δικά τους προϊόντα. Έτσι κερδίζουν στην επαναπώληση και στην ποιότητα του προϊόντος.

Επανακατασκευή

Η επανακατασκευή συνήθως πραγματοποιείται από τους κατασκευαστές πρότυπων εξαρτημάτων που λαμβάνουν πίσω τον εξοπλισμό όταν λήξει ένα συμβόλαιο εκμίσθωσης ή όταν παύσει να λειτουργεί. Μετά την αποσυναρμολόγηση των παλαιών συσκευών ελέγχεται το υλικό και στη συνέχεια συναρμολογείται μία νέα συσκευή αφού αντικατασταθούν τα ελαττωματικά ή απαρχαιωμένα μέρη. Όταν ένα προϊόν που βρίσκεται στο τέλος της ζωής του επιστρέφεται στον κατασκευαστή του και όχι σε κάποια εταιρία επισκευής παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως:

- Οι κατασκευαστές έχουν όλες τις σχετικές πληροφορίες για την κατασκευή όλων των προϊόντων τους.
- Η ποικιλία των διαφορετικών προϊόντων με τα οποία πρέπει να ασχοληθούν είναι μικρότερη.

Αυτοί οι δύο παράγοντες καθιστούν σχετικά εύκολη την ορθολογική οργάνωση και την αυτοματοποίηση της διαδικασίας αποσυναρμολόγησης. Επίσης οι διαδικασίες που απαιτούνται για να αποσυναρμολογηθούν τα εξαρτήματα είναι ήδη έτοιμες. Η ασφάλεια της δοκιμής και της ποιότητας των επαναχρησιμοποιημένων προϊόντων αποτελεί ένα πιο δύσκολο θέμα. Οι διαδικασίες δοκιμών συνήθως υπάρχουν για τις μονάδες που παράγονται εσωτερικά όχι όμως για εξαρτήματα που προμηθεύονται από τρίτα μέρη.

1.2.3 Ανακύκλωση Ανοιχτού Κυκλώματος (ανάκτηση υλικών)

Η ανακύκλωση ανοιχτού κυκλώματος είναι μια μέθοδος η οποία εμπεριέχει την εκ νέου χρήση του υλικού από το οποίο είναι φτιαγμένο το απορριπτόμενο προϊόν για την κατασκευή ενός προϊόντος διαφορετικού τύπου.

Για παράδειγμα, ενώ είναι απίθανο να είναι οικονομική η αποσυναρμολόγηση οικιακών συσκευών για χρήση των εξαρτημάτων τους, μπορούν να τεμαχιστούν σε μηχανές τεμαχισμού που έχουν σχεδιαστεί πρωταρχικά για τον τεμαχισμό των αυτοκινήτων, ώστε να ανακτηθεί το περιεχόμενό τους σε σιδηρούχα και μη-σιδηρούχα μέταλλα.

Ο εξοπλισμός που αποσυναρμολογείται διαχωρίζεται σε τέσσερα κύρια προϊόντα:

- Μέταλλο
- Πλαστικό
- Καθοδικές λυχνίες
- Πλακέτες Τυπωμένων Κυκλωμάτων (ΠΤΚ) [10]

Οι Πλακέτες Τυπωμένων Κυκλωμάτων (ΠΤΚ) στέλνονται για χαρακτηρισμό της σύστασης των στοιχείων τους και υπόκεινται σε διαδικασίες ανάκτησης των μεταλλικών τους στοιχείων.

Η οικονομική χρησιμότητα της ανάκτησης των μεταλλικών στοιχείων από τις ΠΤΚ αναλύεται εκτενώς στην παράγραφο 1.3 και αποτελεί ένα από τα κίνητρα δημιουργίας της παρούσας διπλωματικής.

1.3 Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων

«Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων είναι πλακέτες πάνω στις οποίες ενσωματώνονται ηλεκτρονικά τσιπ ημιαγωγών και πυκνωτών, με σκοπό την λειτουργία και συνδεσιμότητα ηλεκτρονικών στοιχείων απαραίτητων για τη λειτουργία της συσκευής μέσα από τα επιχάλκωμένα τμήματα της πλακέτας.» [11]

Με άλλα λόγια, οι **Πλακέτες Τυπωμένων Κυκλωμάτων (ΠΤΚ)** αποτελούν συμπαγές και αναπόσπαστο εξάρτημα κάθε είδους ηλεκτρονικού ή/και ηλεκτρικού εξοπλισμού και χρήζουν ειδικής επεξεργασίας.

«Κατασκευαστικά, οι ΠΤΚ αποτελούνται από φυλλάρια χαλκού και είδη θερμομονωτικών ινών FR, αναλόγως το υλικό. Τα επιβραδυντικά φλόγας τους, ή αλλιώς FR, αφορούν στην λιγότερο ή περισσότερη εύφλεκτη φύση των στρωμάτων υαλοβάμβακα επενδυμένων με εποξειδική ρητίνη. Ή αλλιώς, ανάλογα με τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά των FR τους, δηλαδή των επιβραδυντικών φλόγας τους, οι ΠΤΚ μπορεί να περιέχουν λιγότερο ή περισσότερο στοιχεία χαλκού, πυριτίου, σιδήρου, πλαστικού κ.α. Ο υψηλού κόστους εξοπλισμός συνίσταται συνήθως από ηλεκτρονικά στοιχεία πλακετών τάξεως FR-4.» [12]

Συνοπτικά, η βασική δομή των ΠΤΚ συνίσταται από επιχάλκωμένα φύλλα εποξειδικής ρητίνης με γυάλινες ίνες καθώς και άλλα πολύτιμα μέταλλα.

Ωστόσο, είναι πολύ δύσκολος ο ακριβής χαρακτηρισμός της σύστασης των στοιχείων μιας πλακέτας πόσο μάλλον περισσότερων από μία, δεδομένης της κατασκευαστικής τους πολυπλοκότητας και ποικιλίας σε χαρακτηριστικά συναρτήσεως του είδους λειτουργικότητάς τους.

Διατίθεται ένας ενδεικτικός πίνακας (Πίνακας 2) των στοιχείων που μπορεί να περιέχει μια πλακέτα από τον Parsons. [13]

*Πίνακας 2 : Σύσταση κατά βάρος δείγματος πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων
(εξαιρούνται υλικά σε πολύ μικρές ποσότητες)*

Υλικό	ΠΤΚ τύπου 1 %	ΠΤΚ τύπου 2 %	ΠΤΚ τύπου 3 %	ΠΤΚ τύπου 4 %
Χαλκός	7	27	36	27
Σίδηρος	12	2	10,7	2
Ίνες υάλου & πληρωτικό υλικό SiO ₂	23,8	15	13	15
Πλαστικό	23	5	7	5
Φερρίτης	5	0	7	0
Εποξειδική ρητίνη	7	8	0	8
Χρυσός	0,03	0,1	0	0,1
Βισμούθιο	0,005	0,05		3,45
Χρόμιο	0,002	0,1		0,1
Μόλυβδος	0,3	3	0,2	0
Νικέλιο	2,3	0,2	0,1	0,2
Άργυρος	0,3	0,04	0	0,1
Κασσίτερος	0,3	3	0,2	2,5
Ψευδάργυρος	3	0,5		0,5
Αλουμίνιο	7	1	22	1

Καθώς οι ηλεκτρονικές συσκευές περιέχουν μία ή και περισσότερες πλακέτες τέτοιας περίπου σύστασης, διαπιστώνεται ότι παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για Ανακύκλωση. Το μεγαλύτερο κίνητρο αποτελεί η ανάκτηση χαλκού και άλλων πολύτιμων μετάλλων.

Παρακάτω φαίνεται το βάρος και η σύσταση σε πολύτιμα μέταλλα πλακετών φορητών υπολογιστών.

Πίνακας 3 : Βάρος και σύσταση σε πολύτιμα μέταλλα πλακετών φορητών υπολογιστών

	Μάζα (g)	Ag (mg/kg)	Au (mg/kg)	Pd (mg/kg)
Μητρική πλακέτα	310	800	180	80
Κάρτες μνήμης	20	1650	750	180
Μικρές ΠΤΚ	28	800	180	80
ΠΤΚ σκληρού δίσκου	12	2600	400	280
ΠΤΚ οπτικού δίσκου	25	2200	200	70
ΠΤΚ οθόνης	37	1300	490	99

Τα μεγαλύτερα ποσά πολύτιμων μετάλλων περιέχονται στις συσκευές κινητών τηλεφώνων [14]. Έχει εκτιμηθεί ότι ένα smartphone βάρους 110g (χωρίς την μπαταρία) περιέχει περίπου 350 mg αργύρου, 30 mg χρυσού και 11mg παλλαδίου. Η συγκέντρωση του παλλαδίου είναι 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή των φυσικών ορυκτών στους οποίους μπορεί να βρεθεί [15].

Στην σύσταση των ΠΤΚ αναφέρθηκαν και οι Akcil et. al υπογραμμίζοντας ότι οι συγκεντρώσεις πολύτιμων μετάλλων ειδικά του χρυσού Au, του αργύρου Ag, του παλλαδίου Pd και του λευκόχρυσου Pt είναι πολύ μεγαλύτερη στις ΠΤΚ συγκριτικά με τις φυσικές πηγές τους καθιστώντας έτσι τα απόβλητα ΠΤΚ ένα πολύτιμο και οικονομικά ελκυστικό αστικό κοίτασμα προς ανακύκλωση. Αναφέρεται επίσης, ότι τα απόβλητα ΠΤΚ εμπεριέχουν πληθώρα τοξικών στοιχείων συμπεριλαμβανομένων βαρέων μετάλλων και επιβραδυντικών φλόγας, καθόλου φιλικά προς το οικοσύστημα δεδομένης της συμβατικής διαχείρισής τους [16].

Μια συγκριτική μελέτη ανάμεσα σε φυσικά και αστικά κοιτάσματα παρουσίασαν επίσης οι Grossman et al. διαπιστώνοντας ότι ένας περίπου τόνος ΠΤΚ μπορεί να περιέχει μια ποσότητα χρυσού της τάξεως των 80 με 1500 g χρυσό και 160 με 210 kg χαλκό. Με άλλα λόγια, ότι ένας τόνος ΠΤΚ μπορεί να περιέχει 40-800 φορές περισσότερο την ποσότητα χρυσού από ένα κοιτάσμα χρυσού και 30-40 φορές περισσότερο την ποσότητα χαλκού σε ένα κοιτάσμα χαλκού στις ηνωμένες πολιτείες [17].

1.4 Μέθοδοι κατεργασίας ΠΤΚ

1.4.1 Μηχανική προκατεργασία

Αναφέρθηκε ήδη πώς, κατά την Ανακύκλωση Ανοιχτού Κυκλώματος, τα απόβλητα υπόκεινται σε διαδικασίες αποσυναρμολόγησης. Συχνά ακολουθεί θραύση και διαχωρισμός των μερών τους με παρελκόμενο ή και ζητούμενο, την απομόνωση και επεξεργασία των ΠΤΚ. Οι ΠΤΚ οδηγούνται για περαιτέρω μηχανική προκατεργασία και μεταλλουργική επεξεργασία.

Η συνήθης διαδικασία για την μηχανική προκατεργασία των πλακετών περιλαμβάνει:

- Τον τεμαχισμό σε μικρά τεμάχια ώστε να διαχωριστούν τα μέταλλα από τα πλαστικά και το ξύλο
- Λειοτρίβιση
- Μαγνητικός διαχωρισμός όχι υψηλής έντασης για την ανάκτηση σιδηρούχων μετάλλων (αρκεί να έχουν προηγηθεί οι κατάλληλες διατάξεις μείωσης όγκου που εξασφαλίζουν ομοιογένεια των κομματιών)
- Επαγωγικός διαχωρισμός για την ανάκτηση μη-σιδηρούχων μετάλλων (eddy current, corona discharge κ.α)
- Άλλες μέθοδοι διαχωρισμού πλαστικού: ηλεκτροστατική διαλογή, επίπλευση-βύθιση, υδροκυκλώνες, δονούμενες κλίνες, διαχωρισμός πυκνότητας, διαχωρισμός βαρρύτητας

1.4.2 Μεταλλουργικές Μέθοδοι Ανάκτησης Μετάλλων

Το στάδιο της μηχανικής προκατεργασίας (αποσυναρμολόγηση-θραύση-τεμαχισμός-λειοτρίβιση-διαχωρισμοί) των πλακετών ακολουθεί η χημική επεξεργασία μέσω πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών μεθόδων. Οι μέθοδοι συχνά ακολουθούν στάνταρντ πρότυπα και στοχεύουν στην ανάκτηση μεταλλικού, συνήθως, υλικού για να χρησιμοποιηθεί ξανά ως πρώτη ύλη. Η επιλογή και τα υλικά της μεθόδου εξαρτώνται από παράγοντες όπως η χημική σύσταση του υλικού, η περιεκτικότητα του σε μέταλλα, οι προδιαγραφές ασφάλειας και περιβάλλοντος κ.α. Γι' αυτό και πριν από την μελέτη ανάκτησης κατά κύριο λόγο προηγείται ένας ακριβής φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του εκάστοτε αποβλήτου.

Πυρομεταλλουργικές Μέθοδοι Ανάκτησης

Οι κυριότερες πυρομεταλλουργικοί μέθοδοι που βρίσκουν εφαρμογή στην ανακύκλωση ΑΗΗΕ είναι η τήξη, η καύση και η πυρόλυση. Βασίζονται σε κατεργασίες υψηλών θερμοκρασιών (μεταξύ 300 °C και 900 °C) και έτσι απαιτούν υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Οι μέθοδοι αυτοί είναι κατά κύριο λόγο εύκολες και αποδοτικές και ακολουθούν συνήθως το όποιο στάδιο φυσικού ή μηχανικού διαχωρισμού έχει προηγηθεί.

Τήξη

Η τήξη αποτελεί μια παλιά τεχνική εξαγωγής μετάλλων από ορυκτά. Σήμερα εφαρμόζεται πάρα πολύ σε συνδυασμό με χύτευση-άνοδο για την ανάκτηση μη σιδηρούχων μετάλλων, ιδίως χαλκού, από ΑΗΗΕ.

Καύση

Η καύση αποτελεί αποτεφρωτική μέθοδο και είναι ευρέως εφαρμοζόμενη στα ΑΗΗΕ καθώς μέρος τους είναι οργανικό και τα καθιστά κατάλληλα για καύση. Η καύση οδηγεί σε μείωση μεγέθους και παραγωγή ενέργειας. Το πρόβλημα με την ανεξέλεγκτη καύση και ουσιαστικά αυτό που την καθιστά παρωχημένη, σε γενικές γραμμές, μέθοδο, είναι η συσσώρευση βαρέων μετάλλων στη σκωρία και τα παραγόμενα αέρια. Τα δε επιβραδυντικά φλόγας που περιέχονται στα ΑΗΗΕ και ειδικότερα στις ΠΤΚ, προκαλούν ρύπανση λόγω σχηματισμού διοξινών και άλλων

τοξικών ενώσεων. Μπορεί να φανεί χρήσιμη συνήθως στην ανάκτηση μετάλλων όταν μιλάμε πχ για καλώδια που θέλουμε να απομακρύνουμε την πλαστική μόνωση και να ανακτήσουμε τον χαλκό. Αποτελεί μια φθηνή και αποδοτική μέθοδο.

Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι η θερμική αποσύνθεση οργανικών υλών σε υψηλές θερμοκρασίες, απουσίας οξυγόνου. Η διαφορά της με την καύση και τη χύτευση είναι ότι ενώ σε αυτές τις μεθόδους συμβαίνει αλλαγή χημικής σύστασης και φάσης, στην πυρόλυση μιλάμε για προϊόντα θερμικής διάσπασης με οικονομική αξία ως καύσιμα. Επίσης τα μεταλλικά μέρη απογυμνώνονται από τις συγκολλήσεις και τα οργανικά, μπορούν επομένως να ανακτηθούν εύκολα από το υπόλειμμα της πυρόλυσης με τον κατάλληλο διαχωρισμό.

Σε σύγκριση με την απευθείας καύση, η πυρόλυση υπερτερεί ως προς την ενέργεια που απαιτεί και η ποσότητα των παραγόμενων αερίων και τέφρας είναι μικρότερη [2],[18].

Ερευνητικές μέθοδοι από την βιβλιογραφία βασισμένες στην πυρόλυση

Οι Li et al εξέτασαν την πυρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες (100°C-400 °C) και χρησιμοποίησαν θερμοζυγό. Από την 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. [19] Με θερμοζυγό εξέτασαν τις πλακέτες και οι Guo et al. Η κατεργασία τους έγινε μέχρι τους 900 °C και ανέφεραν ότι η πυρόλυση είναι ατελής μέχρι τους 500 °C [20].

Οι Johan Sohaili et al. εξέτασαν θερμοκρασίες από 300 °C έως 700 °C. Στα συμπεράσματά τους αναφέρουν ότι παρατηρήθηκε απότομη απώλεια βάρους στην περιοχή μεταξύ 300 °C με 380 °C ενώ δεν παρατήρησαν σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας για τιμές άνω των 500 °C [21]. Στους 500 °C με 700 °C οι Diaz et al διαπίστωσαν μείωση στο περιεχόμενο σε άνθρακα αλλά και μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό λόγω συμπύκνωσης, δουλεύοντας σε σωληνοειδή φούρνο [22]. Στους 700 °C σε σωληνοειδή φούρνο εστίασαν την έρευνά τους και οι Quan et al οι οποίοι κατέγραψαν προϊόντα αποτελούμενα κατά 17,8% κ.β από υγρά, 5,4% αέρια, 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 [23].

Υδρομεταλλουργικές Μέθοδοι Ανάκτησης

Η ασύμφορη, ενεργειακά, φύση των πυρομεταλλουργικών μεθόδων και τα μικτά προϊόντα που συχνά προκύπτουν, καθιστούν τις μεθόδους αυτές παρωχημένες. Σήμερα υποκαθίστανται από εναλλακτικές υδρομεταλλουργικές μεθόδους.

Βασικές αρχές για υδρομεταλλουργικό διαχωρισμό

Σε κάθε υδρομεταλλουργική διεργασία απαιτούνται τα δύο ακόλουθα στάδια:

- A)** Η εκλεκτική μεταφορά των μεταλλικών στοιχείων (πολλές φορές όχι μόνο των προς ανάκτηση) από την στερεή φάση του υλικού στην υδατική φάση μέσω **διαλυτοποίησης (εκχύλιση)** και
- B)** Ο διαχωρισμός υγρών/στερεών, δηλαδή απομάκρυνση του στείρου, πλέον, στερεού. Τον διαχωρισμό ακολουθεί η εξαγωγή και ανάκτηση των μετάλλων ενδιαφέροντος από το κυοφορούν διάλυμα που έχει προκύψει με το πέρας της εκχύλισης.

Γενικά, σχεδόν σε κάθε περίπτωση, θα είναι απαραίτητα και κάποια στάδια προπαρασκευής του υλικού, δηλαδή λειοτρίβηση, ενδεχομένως μαγνητικός διαχωρισμός και συγκεκριμένου μεγέθους κόκκων.

Σημειώνεται ότι η εκλεκτική, έναντι των λοιπών, διαλυτοποίηση βασίζεται σε διαφορές:

- α) των θερμοδυναμικών ισορροπιών
- β) της κινητικής των αντιδράσεων.

Δυστυχώς, καμία διεργασία εκχύλισης δεν είναι απολύτως εκλεκτική. Γι' αυτό, το μεταλλοφόρο διάλυμα, που προκύπτει μετά το πέρας της εκχύλισης, περιέχει, εκτός από το χρήσιμο μέταλλο, και άλλα μέταλλα, ανεπιθύμητα, τα οποία απομακρύνονται στη συνέχεια.

Πολύ σημαντική είναι και η επιλογή του κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου διότι επηρεάζει όχι μόνο την διεργασία αλλά και την περαιτέρω ανάκτηση των ιόντων μετάλλων από το διάλυμα. Λόγω της χημικής μορφής στην οποία βρίσκονται πολλά μέταλλα στα ΑΗΗΕ (στοιχειακή, οξείδια, κράματα) οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι διαφόρων τύπων οξέα.

Μερικές χρήσιμες υδρομεταλλουργικές μέθοδοι διαχωρισμού είναι η εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης, η ιοντοεναλλαγή και η καταβύθιση [2],[18],[24].

Καταβύθιση

Η καταβύθιση εφαρμόζεται όπου είναι δυνατή η καταβύθιση των μετάλλων ενδιαφέροντος χωρίς σημαντική συγκαταβύθιση. Για πολλά μέταλλα που συνυπάρχουν ταυτόχρονα επιλέγεται η ιοντοεναλλαγή και η εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης.

Εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης

Η εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης είναι μια διεργασία κατά την οποία ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει μείγμα 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 ακόμα 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 [25].

Ιοντοεναλλαγή

Η ιοντοεναλλαγή είναι μια δύσκολη αν και ακριβής τεχνική που απαιτεί τη χρήση ιοντοεκλεκτικών ρητινών με εκλεκτικότητα στον διαχωρισμό ιόντων μετάλλων.

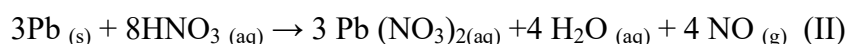
Υδρομεταλλουργικές Μέθοδοι Ανάκτησης σε ΠTK

Οι μέθοδοι ανάκτησης στις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων στοχεύουν κυρίως στην ανάκτηση χαλκού και πολύτιμων μετάλλων όπως ο χρυσός, ο άργυρος κ.α.

Συνοψίζονται σε δύο βασικά είδη εκχύλισεων:

- Στην εκχύλιση για τα βασικά μέταλλα όπως ο χαλκός
- Και η εκχύλιση για τα πολύτιμα μέταλλα.

Λόγω της υψηλής σταθερότητας των πολύτιμων έναντι των οξέων, είναι δυνατή η εκλεκτική τους εκχύλιση. Πχ στην περίπτωση συνύπαρξης χαλκού και μόλυβδου είναι δυνατή η αποδοτική τους εκχύλιση με νιτρικό οξύ (εξισώσεις I και II) ακολουθούμενη από ηλεκτρολυτική κατεργασία.



Η χρήση μίγματος οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου, σε συνδυασμό με αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνει την απόδοση της εκχύλισης.

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 [2],[24].

Ερευνητικές τεχνικές εκχύλισης από την βιβλιογραφία

Οι Birloaga et al πρότειναν μια διεργασία που περιλαμβάνει δύο στάδια εκχύλισης, αρχικά με H_2SO_4 και H_2O_2 και στην συνέχεια με HNO_3 και HCl για την ανάκτηση του χαλκού, ελέγχοντας την θερμοκρασία της διεργασίας, το μέγεθος και την ανάδευση των σωματιδίων [26]. Κατά τους Ping et al ο χαλκός μπορεί να ανακτηθεί ηλεκτρολυτικά από $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [27]. Η διεργασία τους περιλαμβάνει αρχικά εκχύλιση χωρίς θέρμανση με H_2SO_4 , προσθήκη NaCl για συμπλοκοποίηση και διοχέτευση αέρα ως οξειδωτικού μέσου. Ως $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ επέλεξαν να πάρουν τον χαλκό και οι Hanafi et al εφαρμόζοντας μια διεργασία πολλαπλών εκχυλίσεων. Αρχικά κατεργάστηκαν τις πλακέτες με μείγμα 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 [28].

Μια πιο απλή διεργασία εξέτασαν οι Chaurasia et al. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν λουτρά οξέων, HNO_3 και HCl , όπου ανέκτησαν τον χαλκό και τον κασσίτερο από τεμάχια πλακετών διαστάσεων 3×3 cm. Ο κασσίτερος ανακτήθηκε από ίζημα μετά την επίδραση των οξέων και καύση στους 600°C ενώ ο χαλκός με προσθήκη σταγόνων H_2SO_4 και στερεοποίηση με CaCO_3 [29].

Τέλος, μια αρκετά ολοκληρωμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε και απ' τους Jadhan et al οι οποίοι ξεκινώντας από κομμάτια πλακετών 4×4 cm διερεύνησαν την εκχύλιση και με οξέα πέρα των κυριότερων (HNO_3 , HCl , H_2SO_4). Συγκεκριμένα, εξέτασαν την

δυνατότητα εκχύλισης με οξικό και κιτρικό οξύ, τα οποία όμως οδήγησαν σε πολύ μικρές ανακτήσεις μετάλλων [30].

Άλλη μια κατεύθυνση που έχει που έχει χρησιμοποιηθεί ερευνητικά για την ανάκτηση μετάλλων από πλακέτες είναι η εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης. Οι Yang et al πραγματοποίησαν αρχικά εκχύλιση με διαλύματα αμμωνίας και θειικού αμμωνίου στους 35 °C για δύο ώρες. Εν συνεχεία ακολούθησε εξαγωγή του χαλκού με το εκχυλιστικό μέσο LIX84 σε ιδιαίτερα λεπτή κοκκομετρία [31]. Αντίστοιχα οι Oishi et al προχώρησαν σε εκχύλιση με διαλύματα που περιείχαν αμμωνία, αμμωνιακά, ιόντα Cu^{2+} κτλ. Στο προκύπτον διάλυμα με $\text{pH}=10$ πραγματοποιήθηκε εξαγωγή των προσμίξεων με το εκχυλιστικό μέσο LIX26 και τελική παραλαβή του χαλκού ηλεκτρολυτικά [32].

Οι Delphini et al 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 στις πλακέτες από ΑΗΗΕ. Επίσης αναφέρουν ότι οι πλακέτες αποτελούσαν το 5% κ.β του συνολικού ρεύματος ΑΗΗΕ το οποίο κατεργάστηκαν. Από εκεί και έπειτα πολλές μελέτες αναφέρουν κατεργασία των πλακετών με διαλύματα θειουρίας, κυανιούχων και θειοθειικών ιόντων για ανάκτηση χρυσού [33].

Τέλος, οι Park et al χρησιμοποίησαν αρχικά βασιλικό νερό για εκχύλιση του περιεχομένου των πλακετών και ακολούθως εφάρμοσαν εκχύλιση υγρής-υγρής φάσης με τολουένιο για την ανάκτηση του χρυσού.

Σύγκριση μεθόδων

Οι Chagnes et al.[2] συνέκριναν τις Υδρομεταλλουργικές Μεθόδους Ανάκτησης με τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 4 : Σύγκριση Υδρομεταλλουργικών Μεθόδων Ανάκτησης

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Εκχύλιση με οργανικό διαλύτη	Υψηλή καθαρότητα Καλή επιλεκτικότητα για ποικιλία στοιχείων Είναι δυνατή η ανάπτυξη ειδικής μεθόδου Γίνεται να αυτοματοποιηθεί και να είναι συνεχής με ευελιξία στην τάξη μεγέθους παραγωγής	Απαιτούνται μεγάλες ποσότητες χημικών συχνά ακριβών Για να μην είναι ασύμφορη απαιτείται η επαναχρησιμοποίηση της οργανικής φάσης
Ιοντοεναλλαγή	Εξαιρετικά υψηλή καθαρότητα προϊόντων Υψηλή εκλεκτικότητα Είναι δυνατή η ανάπτυξη ειδικής μεθόδου Κατάλληλο για περίπλοκα συστήματα με συνύπαρξη πολλών στοιχείων	Δύσκολο για μεγάλη παραγωγή Ακριβή μέθοδος Πολλά στείρα παραπροϊόντα Ανεπαρκές όταν υπάρχουν πολλές στερεές ακαθαρσίες
Καταβύθιση	Απλή, φθηνή μέθοδος Εύκολα ελεγχόμενη Λιγότερα παραπροϊόντα Δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλων ποσοτήτων Τελικό προϊόν σε στερεό	Όχι επαρκής καθαρότητα τελικού προϊόντος Για συνύπαρξη με πολλά στοιχεία δημιουργούνται προβλήματα συγκαταβύθισης

Συγκριτική παρουσίαση πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών μεθόδων

Η υδρομεταλλουργία παρουσιάζει ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες προοπτικές έναντι της πυρομεταλλουργίας καθώς αποτελεί ηπιότερη ενεργειακά και φιλικότερη περιβαλλοντικά εναλλακτική. Επιπλέον, είναι χαμηλότερου κόστους με δυνατότητες εφαρμογής σε εγκαταστάσεις μικρότερης κλίμακας. Το τελευταίο αυτό χαρακτηριστικό είναι ιδιαίτερα σημαντικό από οικονομικής άποψης για τη σχετική βιομηχανία της χώρας, καθόσον γίνεται δυνατή η ανάκτηση των μετάλλων από τα ίδια τα εργοστάσια συλλογής και διαχωρισμού των ΠΤΚ από τις συσκευές. Τα εργοστάσια αυτά θα έχουν τη δυνατότητα παραγωγής και διάθεσης στην αγορά

(εγχώρια αλλά και διεθνή) καθαρών μετάλλων, προϊόντων δηλαδή σημαντικά υψηλότερης αξίας αυτής των ΠΤΚ, που σήμερα διατίθενται σε πολύ χαμηλότερες τιμές σε μεγάλες μονάδες του εξωτερικού.

Ειδικότερα, τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των υδρομεταλλουργικών διεργασιών έναντι των πυρομεταλλουργικών συνοψίζονται στα παρακάτω:

- Μικρότερες απαιτήσεις σε κατανάλωση ενέργειας.
- Αποφυγή ρυπογόνων και τοξικών αέριων εκπομπών που προκαλούνται από την παρουσία αλογονωμένων επιβραδυντικών καύσης στις ΠΤΚ και οδηγούν στον σχηματισμό διοξινών και φουρανών.
- Αποφυγή παραγωγής εκπομπών σκόνης με επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον.
- Αποφυγή παραγωγής υπολειμμάτων καύσης που θα πρέπει να προοριστούν για διάθεση.

Αν και έχει μελετηθεί εκτεταμένα η ανάκτηση διαφόρων μετάλλων και στοιχείων από ηλεκτρονικά απόβλητα με υδρομεταλλουργικές μεθόδους, η εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα δεν είναι εκτεταμένη και τα περισσότερα μέταλλα που παρουσιάζουν ενδιαφέρον να ανακτηθούν από ηλεκτρονικά απόβλητα έχουν σήμερα πολύ χαμηλούς ρυθμούς ανακύκλωσης (<1%) [34].

1.5 Αντικείμενο διπλωματικής

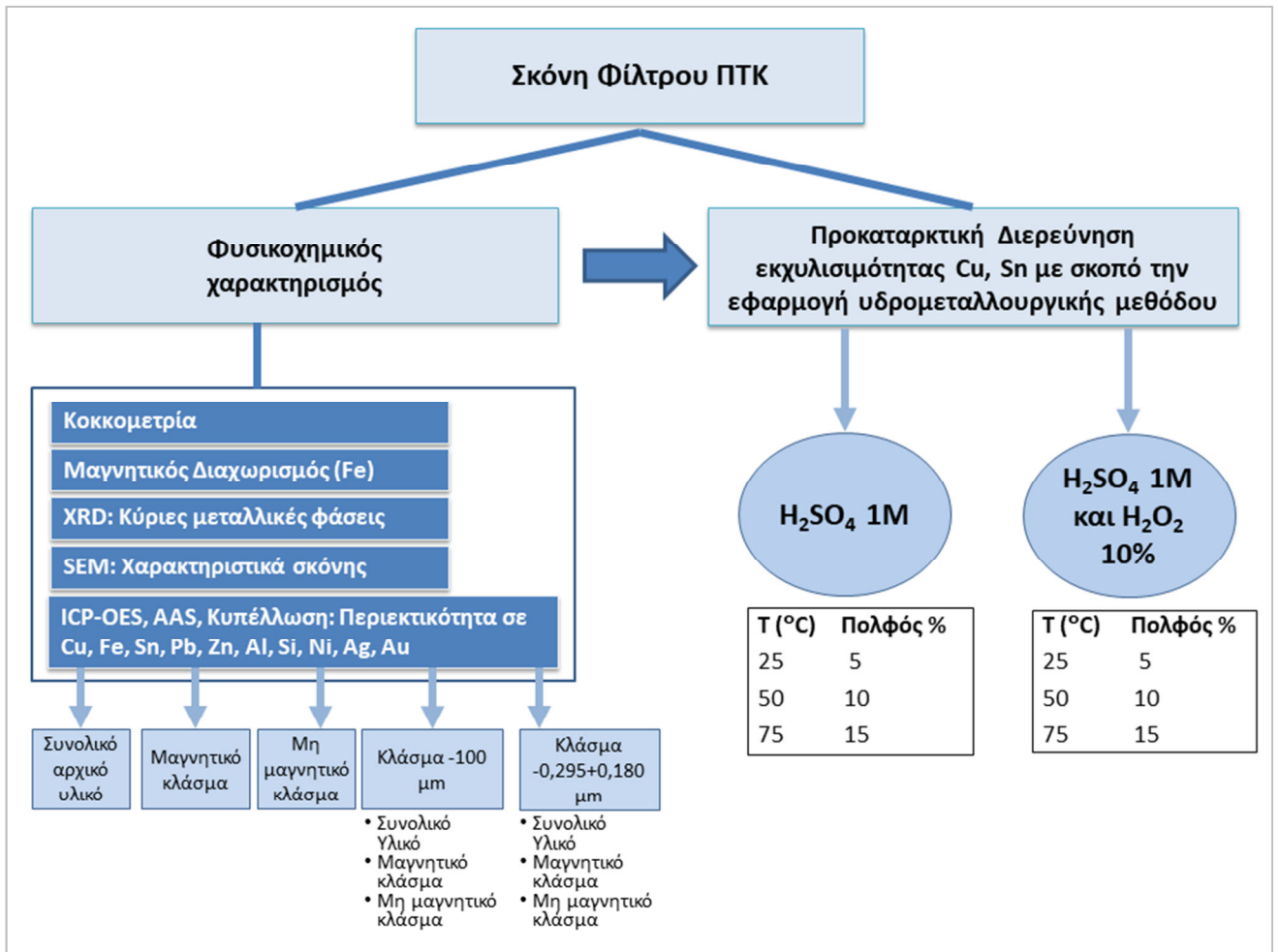
Έχοντας ήδη, λοιπόν, μιλήσει για αύξηση της συλλογής ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού προς ανακύκλωση στην Ελλάδα και έχοντας υπογραμμίσει την οικονομική του αξία, φαίνεται καθαρά απ όσα αναφέρθηκαν στο παρόν κεφάλαιο ότι είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν εναλλακτικές-περιβαλλοντικά φιλικές μέθοδοι ανάκτησης μετάλλων ενδιαφέροντος από ΠΤΚ οι οποίες να βασίζονται σε υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Προκειμένου να αναπτυχθούν τέτοιες μέθοδοι, είναι απαραίτητος ο λεπτομερής φυσικο-χημικός χαρακτηρισμός των προς κατεργασία υλικών που προκύπτουν από τις ΠΤΚ. Αυτό θα επιτρέψει την εκτίμηση/αξιολόγηση της καταλληλότητας της πρώτης ύλης για υδρομεταλλουργική κατεργασία και περαιτέρω προτάσεις για ενδεχόμενες βελτιώσεις στην μηχανική προκατεργασία των υλικών με στόχο την ανάπτυξη αποδοτικών υδρομεταλλουργικών μεθόδων.

Αντικείμενο της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι ο χαρακτηρισμός δείγματος σκόνης πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων και η προκαταρκτική διερεύνηση ανάκτησης σημαντικών μετάλλων όπως ο χαλκός και ο κασσίτερος.

Το υλικό που επεξεργαστήκαμε στην παρούσα εργασία προέρχεται από ένα τμήμα της μηχανικής προκατεργασίας ΠΤΚ από γραμμή παραγωγής της μεγαλύτερης εταιρείας συλλογής και ανακύκλωσης ΑΗΗΕ στην Ελλάδα. Το υλικό προκύπτει σαν απόρριμμα που συγκρατείται σε φίλτρα καθαρισμού αέρα από την παραγόμενη σκόνη κατά τη μείωση του μεγέθους των υλικών των ΠΤΚ. Το υλικό που μας παραδόθηκε ήταν απαλλαγμένο από το πλαστικό.

Στο σχήμα που ακολουθεί (Εικόνα 1) παρουσιάζεται ένα συνοπτικό διάγραμμα ροής των σταδίων/μεθόδων του χαρακτηρισμού του υλικού, της σύνδεσής τους με τις

προκαταρκτικές δοκιμές εκχύλισης μετάλλων καθώς και της συνοπτικής παρουσίασης των δοκιμών αυτών.



Εικόνα 1: Διάγραμμα Ροής Επεξεργασίας Δείγματος

2. Προέλευση δείγματος, υλικά και μεθοδολογία

2.1 Συνοπτική περιγραφή του συστήματος από το οποίο προήλθε το υπό εξέταση δείγμα

Το υπό εξέταση δείγμα προέρχεται από εργοστάσιο συλλογής και επεξεργασίας ηλεκτρονικών αποβλήτων και συγκεκριμένα από τη γραμμή επεξεργασίας πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων. Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων λειοτριβούνται και από τη λειοτρίβιση αυτή προκύπτει ένα λεπτόκοκκο απόβλητο πλούσιο σε μέταλλα. Το λεπτόκοκκο αυτό υλικό έχει κριθεί ότι μπορεί να αξιοποιηθεί για την ανάκτηση μετάλλων από αυτό όπως ο χαλκός και ο κασσίτερος. Η αξιοποίηση του υλικού αυτού προκρίνεται σε σχέση με την επιλογή της διάθεσης του στο περιβάλλον προκειμένου όχι μόνο να καταστεί οικονομικά αξιοποιήσιμο αλλά και να αποφευχθούν επιπτώσεις από τη διάθεση του. Οι πιο προφανείς απ' τις επιπτώσεις αυτές σχετίζονται με την απελευθέρωση βαρέων μετάλλων από το υλικό αυτό σε περιβαλλοντικές συνθήκες.

2.2 Συνοπτική παρουσίαση προσδιορισμών και δοκιμών εκχύλισης μετάλλων

Αρχικά, εκτελέστηκαν μια σειρά προσδιορισμοί των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του δείγματος. Την διαδικασία του χαρακτηρισμού ακολούθησαν μερικές δοκιμές εκχύλισης με στόχο να διερευνηθεί η δυνατότητα ανάκτησης χαλκού και κασσίτερου. Πολύ σημαντική ήταν η παρατήρηση της συμπεριφοράς του χαλκού και του κασσίτερου στις συνθήκες εκχύλισης που επιλέχθηκαν. Το ενδιαφέρον για τον χαλκό προκύπτει από τα βιβλιογραφικά δεδομένα που, όπως είδαμε στο πρώτο κεφάλαιο, υπογραμμίζουν την οικονομική αξία της συγκέντρωσης του στις ΠΤΚ. Ο κασσίτερος επιλέχθηκε ως μέταλλο που έχει αξία να ανακτηθεί διότι περιέχεται σε σημαντικές ποσότητες στις ΠΤΚ και αποτελεί σήμερα ένα από τα «κρίσιμα» στοιχεία.

2.2.1 Συνοπτική παρουσίαση προσδιορισμών

Το προς μελέτη δείγμα υποβλήθηκε στους παρακάτω φυσικοχημικούς προσδιορισμούς:

- Προσδιορισμός Κοκκομετρίας
- Μαγνητικός διαχωρισμός
- Προσδιορισμός Ορυκτολογικών φάσεων

- Προσδιορισμός χαρακτηριστικών σκόνης με ηλεκτρονική μικροσκοπία
- Προσδιορισμός μετάλλων με ICP-OES
- Προσδιορισμός μετάλλων με AAS
- Προσδιορισμός Au με τη μέθοδο της κυπέλλωσης

Το δείγμα χωρίστηκε σε δύο μέρη με διαχωριστή Jones. Το πρώτο (Α) μέρος πέρασε από λειοτρίβηση, ενώ το δεύτερο (Β) μέρος πέρασε από κόσκινα προκειμένου να γίνει κατανομή κοκκομετρίας.

Το λειοτριβημένο Α οδηγήθηκε για μαγνητικό διαχωρισμό και εν μέρει για όξινη χώνευση για προσδιορισμό συγκέντρωσης μετάλλων. Το υπόλοιπο οδηγήθηκε για δοκιμές εκχύλισης προς μελέτη ανάκτησης χαλκού και κασσιτέρου.

Τα κοκκομετρικά κλάσματα που προέκυψαν από το Β λειοτριβήθηκαν και οδηγήθηκαν και αυτά σε όξινη χώνευση.

Η όξινη χώνευση αποτελεί απαραίτητο προκαταρκτικό στάδιο για την παραλαβή των μετάλλων σε διαλυτή μορφή και τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεών τους με ICP-OES και ατομική απορρόφηση.

2.2.2 Δοκιμές εκχύλισης μετάλλων

Οι δοκιμές εκχύλισης έγιναν προκειμένου να προσδιοριστεί σε γενικές γραμμές η δυνατότητα εκλεκτικής διαλυτοποίησης των μετάλλων ενδιαφέροντος συναρτήσει ορισμένων παραγόντων.

Έγιναν:

- Δοκιμές εκχύλισης με H_2SO_4 χωρίς χρήση οξειδωτικού μέσου
 - Σε θερμοκρασία $25^\circ C$ και με πολφό 5%
 - Σε θερμοκρασία $50^\circ C$ και με πολφό 10%
 - Σε θερμοκρασία $75^\circ C$ και με πολφό 15%
- Δοκιμές εκχύλισης με H_2SO_4 και με χρήση οξειδωτικού μέσου
 - Σε θερμοκρασία $25^\circ C$ και με πολφό 5%
 - Σε θερμοκρασία $50^\circ C$ και με πολφό 10%
 - Σε θερμοκρασία $75^\circ C$ και με πολφό 15%

Τελικά, τα ποσοστά της απόδοσης των εκχυλίσεων θα υπολογιστούν με σύγκριση της εκχυλιζόμενης συγκέντρωσης με την αντίστοιχη αρχική που προκύπτει από την πλήρη διαλυτοποίηση μέσω όξινης χώνευσης.

2.3 Φυσικοχημικές μη-καταστρεπτικές μέθοδοι

2.3.1 Προσδιορισμός Κοκκομετρίας

Το προς εξέταση υλικό με μακροσκοπική παρατήρηση, στην ξηρή του μορφή, φάνηκε να είναι λεπτόκοκκο. Ο προσδιορισμός του μεγέθους και της κατανομής επιλέχθηκε να γίνει με χρήση μηχανής κοσκινίσματος TYPE ROTAP (W.STYLER) μοντέλο RX-29 η οποία φαίνεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2 : Μηχανή κοσκινίσματος TYPE ROTAP (W.STYLER) μοντέλο RX-29

2.3.2 Μαγνητικός Διαχωρισμός

Έγινε χειροκίνητος μαγνητικός διαχωρισμός στο αρχικό δείγμα και για κάθε ένα από τα επιμέρους κοκκομετρικά κλάσματα.

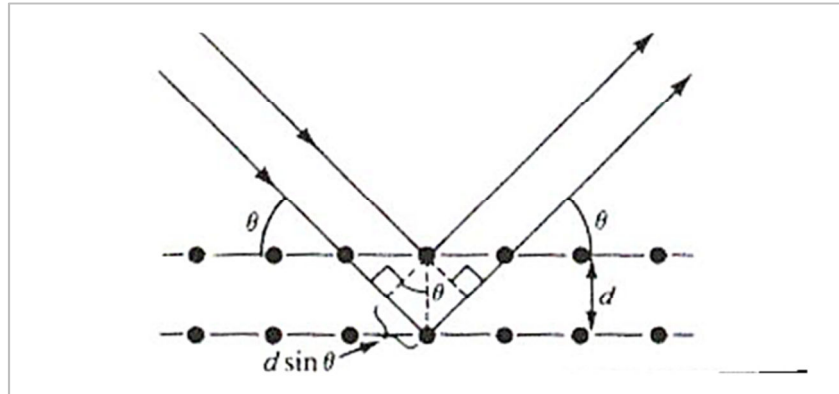
2.3.3 Προσδιορισμός Ορυκτολογικών φάσεων

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης του αρχικής σκόνης, εφαρμόστηκε μέθοδος περίθλασης ακτίνων X (XRD), η οποία βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X και γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα κρυσταλλικού πλέγματος του εξεταζόμενου υλικού και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της γωνίας πρόσπτωσης θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg (σχέση i., Εικόνα 3) [35].

$n * \lambda = 2 * d * \sin\theta$ (i) όπου: n η τάξη περίθλασης ($n=1,2,3,\dots$), λ το μήκος κύματος των ακτίνων X, d η πλεγματική απόσταση και θ η γωνία πρόσπτωσης.

Στην Εικόνα 3 απεικονίζεται ο νόμος του Bragg. Οι ακτίνες της προσπίπτουσας δέσμης είναι συνεχώς σε φάση και παράλληλες μέχρι του σημείου όπου η πρώτη χτυπά πάνω στο επίπεδο (άτομο Α) και η δεύτερη ακτίνα συνεχίζει στο επόμενο στρώμα, όπου ανακλάται από το άτομο Γ. Δεδομένου ότι η γωνία πρόσπτωσης ισούται με τη γωνία ανάκλασης, η δεύτερη ακτίνα πρέπει να διανύσει την επιπλέον

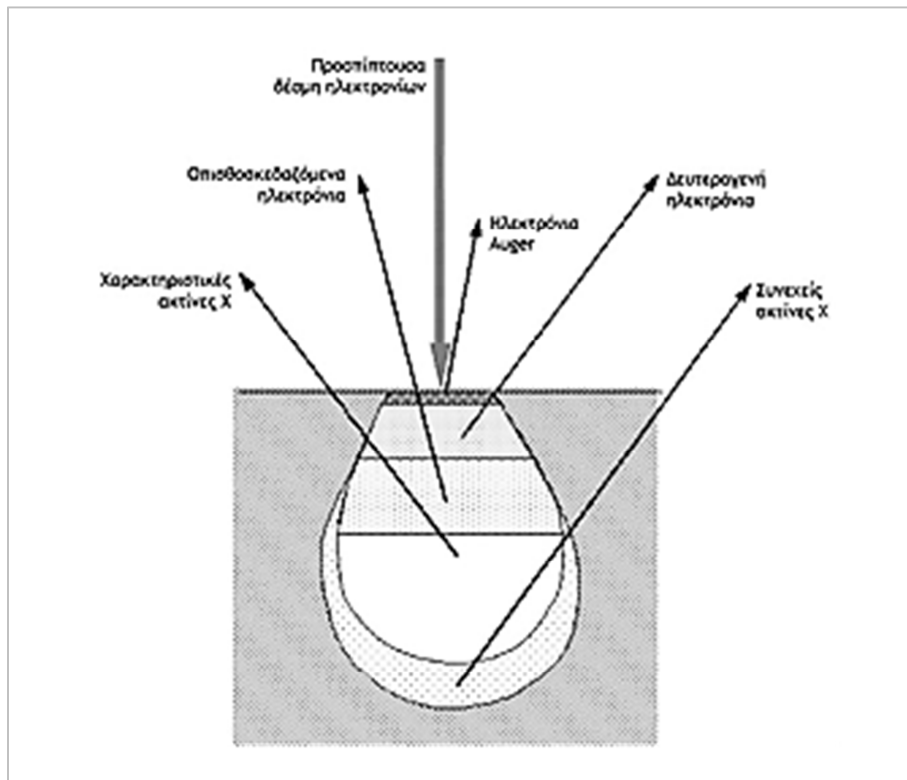
απόσταση (ΒΓ+ΓΔ) προκειμένου να παραμείνουν σε φάση και παράλληλες οι ακτίνες της δέσμης. Η απόσταση αυτή είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ . Από την τριγωνομετρία του σχήματος προκύπτει ότι $\widehat{B\hat{A}\Gamma}=\widehat{\Gamma\hat{A}\Delta}=\theta$ και $B\Gamma=\Gamma\Delta=d*\sin\theta$. Επομένως $n*\lambda=2* d*\sin\theta$.



Εικόνα 3: Γεωμετρική απεικόνιση του νόμου του Bragg

2.3.4 Προσδιορισμός χαρακτηριστικών σκόνης με ηλεκτρονική μικροσκοπία

Για την μελέτη της μορφολογίας της αρχικής σκόνης χρησιμοποιήθηκε σύστημα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) , του οποίου η λειτουργία βασίζεται στην αλληλεπίδραση του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνει την επιφάνειά του (Εικόνα 4) [36].



Εικόνα 4 : Αλληλεπιδράσεις δέσμης ηλεκτρονίων – δείγματος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

2.4 Προσδιορισμός μετάλλων

2.4.1 Προσδιορισμός μετάλλων με ICP-OES

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των Fe, Cu, Sn, Pb, Zn, Al, Ni, Ag έγινε με τη χρήση ICP-OES έπειτα από προκατεργασία 27 δειγμάτων με όξινη χώνευση. Πιο συγκεκριμένα, το αρχικό δείγμα και κάποια κοκκομετρικά κλάσματα από αυτό πέρασαν από όξινη χώνευση και τα διαλύματα που προέκυψαν οδηγήθηκαν για μέτρηση συγκεντρώσεων με τη μέθοδο του ICP-OES.

Προκατεργασία δειγμάτων με όξινη χώνευση

Η όξινη χώνευση, γενικά, έχει ως στόχο το σπάσιμο των δεσμών των διαφόρων στερεών ενώσεων που περιλαμβάνονται στο προς εξέταση υλικό και την απελευθέρωσή όλων των στοιχείων σε υγρή φάση. Περιλαμβάνει την επίδραση ισχυρών οξέων όπου διαλυτοποιείται σχεδόν κάθε στερεή δομή, απελευθερώνοντας στο διάλυμα κάθε στοιχείο του προς εξέταση υλικού. Εξαιρέση αποτελούν οι πυριτικές ενώσεις, οι οποίες είναι ιδιαίτερα σταθερές. Η διαδικασία της όξινης χώνευσης που υπέστη το δείγμα μας βασίστηκε στην μέθοδο του Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed [37]. Η μέθοδος αναφέρει: «Ζυγίζονται 0,5 g (ανάλογα με την % περιεκτικότητα σε μέταλλα) ξηρού δείγματος σε ποτήρι ζέσεως ή Philips 200-400ml με ύαλο. Προστίθενται 5ml HNO₃ (65%) και

το δείγμα αφήνεται σε χώνευση μέχρι να σταματήσει η έντονη δράση. Επαναλαμβάνεται η προσθήκη μέχρις ότου σταματήσουν να εκλύονται νιτρώδεις ατμοί (περίπου 4 φορές). Το δείγμα φέρεται σε θερμαντική πλάκα με ήπια θέρμανση σχεδόν μέχρι ξηρού, ψύχεται και προστίθενται 30ml HCl (37%), 10ml HNO₃ (65%) και 20ml απιονισμένο νερό. Επαναλαμβάνεται η θέρμανση φέροντας το δείγμα σε ήπιο βρασμό και μέχρι να συμπυκνωθεί στο 1/3 του όγκου του. Αφήνεται να ψυχθεί, προστίθενται 40ml HCl (37%), νερό μέχρι τα 100ml και φέρεται σε βρασμό για 10 λεπτά. Το δείγμα ψύχεται και διηθείται από ηθμό «μεσαίας ταχύτητας» σε ογκομετρική φιάλη 200-500ml. Γίνονται εκπλύσεις με ζεστό απιονισμένο νερό και αραιό διάλυμα HCl και συμπληρώνεται η ογκομετρική με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Ο ηθμός μεταφέρεται σε πυρωμένο και προζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης, αν απαιτείται προσδιορισμός του αδιάλυτου υπολείμματος της διαλυτοποίησης.»

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας προσαρμόσαμε την μέθοδο ως εξής: Τα οξέα που επιλέξαμε ήταν ένας συνδυασμός βασιλικού νερού HCl:HNO₃, HCl και HNO₃. Η διαδικασία για κάθε ένα από τα 27 δείγματα έλαβε χώρα για 15' σε συσκευή χώνευσης μικροκυμάτων (Prolabo Microdigest 401). Η μονάδα αυτή μας παρείχε τη δυνατότητα να προγραμματίσουμε κατάλληλη παροχή ενέργειας εξασφαλίζοντας ομογενή θέρμανση των δειγμάτων. Αποτελείται από τα κέντρα τοποθέτησης των οξέων προς χρήση, την θέση τοποθέτησης του δείγματος προς θέρμανση και σωλίνες εκτόνωσης και φιλτραρίσματος των παραγόμενων αερίων.

Πίνακας 5: Πρόγραμμα χώνευσης δειγμάτων ProlaboMicrodigest 401

	Volume	Power
Βήμα 1: Ρίψη HNO ₃	20ml	30% full (200Watt)
Βήμα 2: Ρίψη βασιλικού νερού (HCl:HNO ₃)	15 ml:5 ml	30% full (200Watt)
Βήμα 3: Ρίψη HCl	20 ml	30% full (200Watt)

Αρχή λειτουργίας ICP-AES.

Κατά τη μέθοδο αυτή, το δείγμα θερμαίνεται και τα ελεύθερα μεταλλικά άτομα που δημιουργούνται κατά την φάση της ατομοποίησης μπορούν να διεγερθούν όταν ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στοιβάδας απορροφήσει ποσό ενέργειας κατάλληλης έντασης και ωθηθεί σε μια ανώτερη νέα ηλεκτρονική στοιβάδα. Λόγω της αστάθειας της νέας κατάστασης, το ηλεκτρόνιο επανέρχεται άμεσα και αυθόρμητα στην αρχική του τροχιακή θέση (βασική θέση), εκπέμποντας την απορροφούμενη ενέργεια, η οποία αντιστοιχεί σε ορισμένο μήκος κύματος και διαφορετικής έντασης για κάθε στοιχείο, καθώς κάθε στοιχείο έχει μια μοναδική ηλεκτρονική δομή. Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης πάνω από 70 στοιχείων, με μια μόνο ανάλυση, διάρκειας δύο περίπου λεπτών.

Οι προσδιορισμοί μετάλλων με ICP-MS είναι σχετικά νέα αναλυτική τεχνική, που σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους (AAS, ICP-OES) προσφέρει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- α) Πολυστοιχειακή ανάλυση για όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα (εκτός από τα αλογόνα και τα αέρια)
- β) Ιδιαίτερα χαμηλά όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης (στα περισσότερα μέταλλα, το όριο ανίχνευσης είναι από 2 έως 50 ng/l)
- γ) Μεγαλύτερη ταχύτητα ανάλυσης και καλύτερη ορθότητα αποτελέσματος.

Τα βασικά στοιχεία μιας τυπικής διάταξης είναι τα εξής:

- 1) Η πηγή αερίων για το πλάσμα και οι ρυθμιστές παροχών.
- 2) Η γεννήτρια ραδιοσυχνότητας.
- 3) Ο πυρσός.
- 4) Το σύστημα εισαγωγής δείγματος.
- 5) Το οπτικό σύστημα μέσω του οποίου θα ανιχνευθούν οι ακτινοβολίες.
- 6) Ο Η/Υ με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η διαχείριση και η αποτίμηση των δεδομένων.

Για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος γίνεται σάρωση της φασματικής περιοχής από 160 – 900 nm και τα μήκη κύματος όπου λαμβάνονται παλμοί εντάσεως τουλάχιστον τριπλάσιας του υποστρώματος συγκρίνονται με τις φασματικές γραμμές που βρίσκονται αποθηκευμένες στην βιβλιοθήκη του λογισμικού, ώστε να ταυτοποιηθούν τα στοιχεία. Για την ποσοτική ανάλυση ενός στοιχείου γίνεται εμβαδομέτρηση της καμπύλης που προκύπτει από την ανάλυση και προσδιορίζεται η συγκέντρωση χρησιμοποιώντας καμπύλη αναφοράς της έντασης της ακτινοβολίας έναντι της συγκέντρωσης του στοιχείου σε πρότυπα διαλύματα ίδιας σύστασης όπως και το δείγμα.

Μεθοδολογία

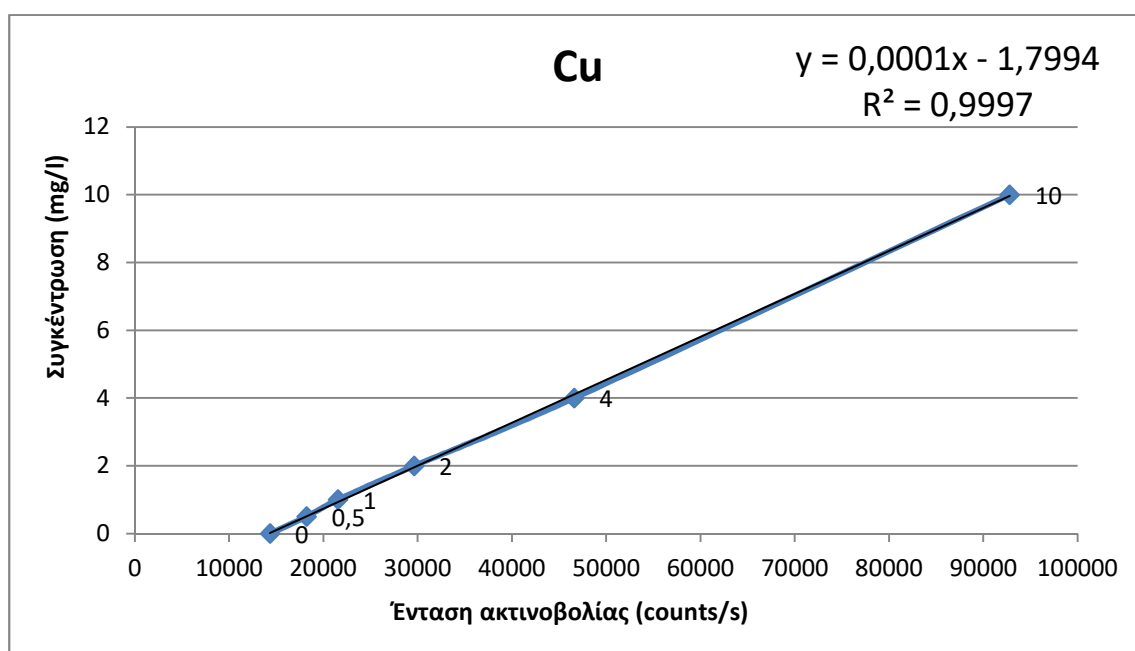
Η τυπική μεθοδολογία μιας ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης με ICP – AES περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Προετοιμασία δείγματος (διαλυτοποίηση με όξινη χώνευση, αραίωση) και κατάλληλων προτύπων που θα προσδιοριστούν ποσοτικά
- Είσοδος του δείγματος στην περιοχή του πλάσματος και την διέγερση του.
- Εισαγωγή των ακτινοβολιών στο οπτικό σύστημα και διαχωρισμός της κάθε φασματικής γραμμής.
- Επιλογή της βέλτιστης φασματικής γραμμής για κάθε στοιχείο.
- Επιλογή εύρους σχισμών του μονοχρωμάτορα, ενίσχυση του σήματος και επιλογή χρόνου και είδους ολοκλήρωσης.
- Βαθμονόμηση της θέσης ενός στοιχείου στο φάσμα με βάση μια πρότυπη φασματική γραμμή.
- Βελτιστοποίηση των παραμέτρων λειτουργίας του οργάνου για την συγκεκριμένη φασματική γραμμή (ροές αερίων, ισχύς γεννήτριας κ.α.)
- Επιλογή ύψους παρατήρησης του πλάσματος.

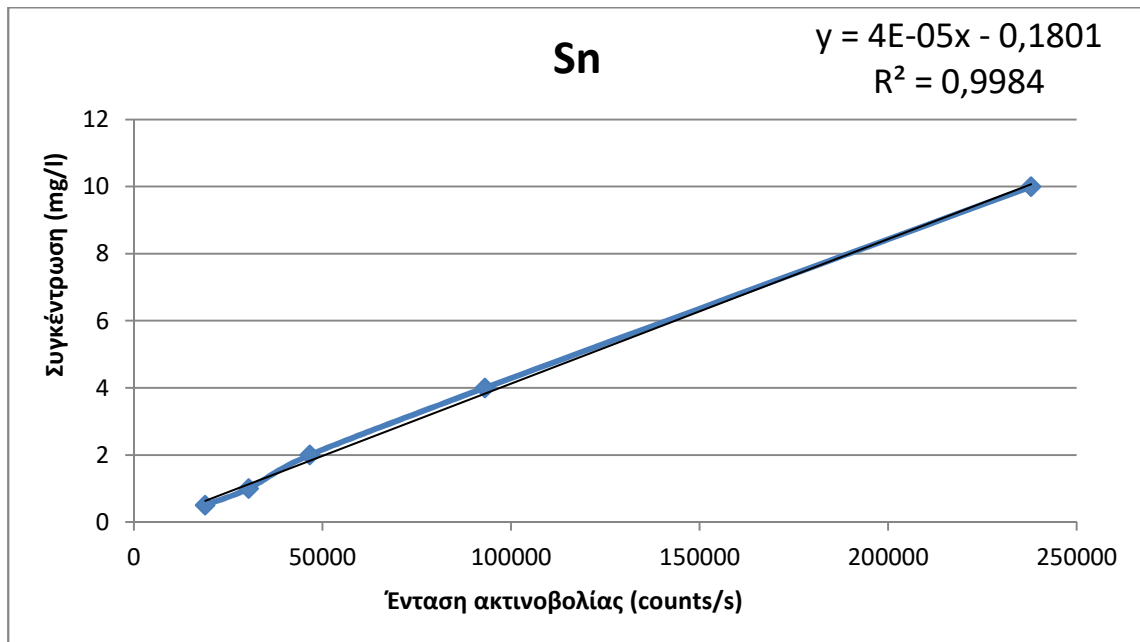
- Βαθμονόμηση της έντασης της φασματικής γραμμής με πρότυπα διαλύματα, δημιουργία καμπύλης αναφοράς.
- Αποτίμηση των αποτελεσμάτων και αξιολόγηση της μεθοδολογίας.

Το όργανο βαθμονομήθηκε με πολυπρότυπο διάλυμα UN2031 Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn μετά από κατάλληλες αραιώσεις με υπερκάθαρο νερό 18ΜΩ (purelab UHQ, Elga).

Δίνονται ακόμα οι καμπύλες βαθμονόμησης βάσει των οποίων υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ενδιαφέροντος (Εικόνα 5, Εικόνα 6):



Εικόνα 5: Καμπύλη βαθμονόμησης χαλκού



Εικόνα 6: Καμπύλη βαθμονόμησης κασσίτερου

2.4.2 Προσδιορισμός μετάλλων με AAS

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των δειγμάτων σε πυρίτιο εφαρμόστηκε η μέθοδος της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης AAS φλόγας. Συνοπτικά, μια δέσμη ακτινοβολίας κατευθύνεται σε δείγμα και συγκρίνεται η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας, όταν το δείγμα περιέχει χημικά είδη που την απορροφούν, με την ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας όταν το δείγμα δεν περιέχει χημικά είδη που να την απορροφούν. Το καταλληλότερο μήκος κύματος είναι αυτό στο οποίο η απορρόφηση παρουσιάζει μέγιστη τιμή στο διάγραμμα πλήρους φάσματος της προς προσδιορισμό ουσίας. Στο σημείο αυτό η μοριακή απορροφητικότητα ϵ είναι σχεδόν σταθερή.

Πιο συγκεκριμένα, ο νόμος που περιγράφει και μοντελοποιεί την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από την ύλη είναι του Beer (σχέση ii). Σύμφωνα με αυτόν:

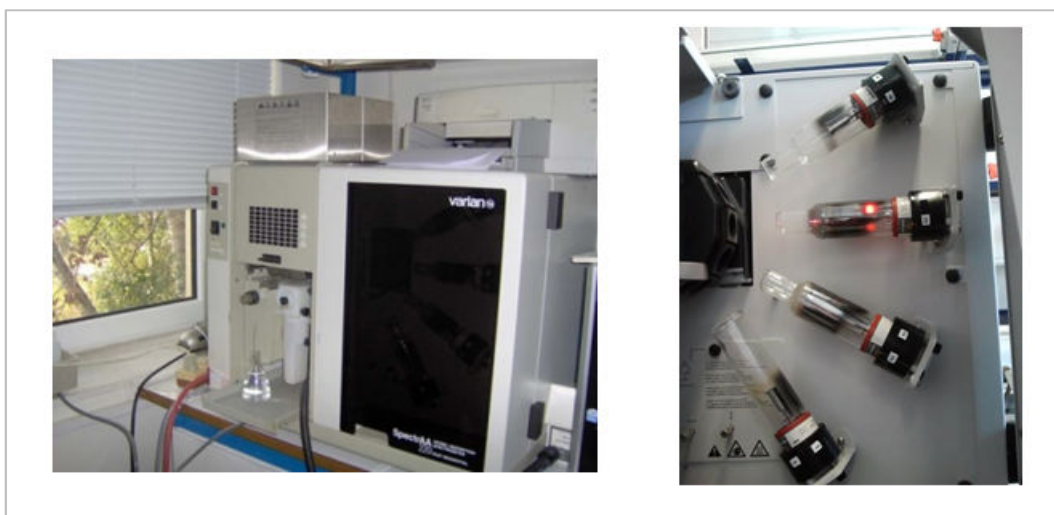
$A = \epsilon bc = -\log T$ (ii), όπου:

- A: απορροφητικότητα αραιών διαλυμάτων (συγκέντρωσης $< 10^{-2}$ M) μιας μονοχρωματικής ακτινοβολίας
- T: διαπερατότητα %
- ϵ : σταθερά μοριακής απορρόφησης
- b : απόσταση που διανύει η ακτινοβολία μέσα στο δείγμα (άρα πρακτικά απόσταση που διανύει στην κυψελίδα όπου τοποθετούμε το δείγμα)
- c: η συγκέντρωση του δείγματος

Η προετοιμασία των δειγμάτων εξαρτάται από τη φύση τους αλλά και από τη μέθοδο που εφαρμόζεται. Όταν χρησιμοποιείται φούρνος γραφίτη δεν χρειάζεται χημική κατεργασία του δείγματος ενώ στην ατομοποίηση με φλόγα αυτό πρέπει πρώτα να διαλυθεί στον κατάλληλο διαλύτη. Η ποσοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς. Με την AAS προσδιορίζονται 70 περίπου στοιχεία (μέταλλα), με όριο ανίχνευσης στη φλόγα το 1 ppm και στο γραφίτη το 0,001 ppm. Σε περίπτωση μικρότερης συγκέντρωσης ενδείκνυται η συμπύκνωση του δείγματος ή η χρήση διαφορετικής μεθόδου.

Η AAS χρησιμοποιείται για αναλύσεις νερών, υγρών αποβλήτων, υγρών επιμεταλλώσεων, εδαφών, μετάλλων, φαρμάκων, κεραμικών, καλλυντικών, και γενικότερα πρώτων υλών, και έχει μεγάλη εφαρμογή στο πεδίο έρευνας του περιβάλλοντος. Επίσης προσδιορίζονται μεταλλοκατιόντα σε τρόφιμα. Σε καύσιμα δε και λιπαντικά, δίδει μία εικόνα της καλής ή μη λειτουργίας των τουρμπινών των αεροπλάνων. Από τα δύο αυτά παραδείγματα γίνεται εμφανές ότι η AAS είναι δυνατόν να εφαρμοσθεί και σε οργανικά διαλύματα.

Στην Εικόνα 7 απεικονίζεται το όργανο με το οποίο διενεργείται η μέθοδος μετρήσεων με AAS.



Εικόνα 7 : Όργανο μετρήσεων με AAS

Ως πηγή ακτινοβολίας το όργανο διαθέτει καθοδικές λυχνίες και λυχνίες εκκένωσης αερίων για πτητικά στοιχεία, όπως υδράργυρο, ρουβίδιο και καίσιο. Κάθε λυχνία αναγράφει πάνω της τα στοιχεία για τα οποία είναι κατάλληλη η χρήση της, κι αυτό διότι θέλουμε εκπομπή όσο πιο στενού φάσματος του στοιχείου προς ανάλυση. Σε αυτό συμβάλλει και ο μονοχρωμάτορας ο οποίος σκεδάζει τα μήκη κύματος του ήδη στενού φάσματος και απομονώνει εκείνα που ενδιαφέρουν.

Η μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από το ατομοποιημένο δείγμα μας (έχει ατμοποιηθεί στον καυστήρα έτσι ώστε ατμοί του δείγματος, που περιέχουν ελεύθερα ουδέτερα άτομα του στοιχείου στη θεμελιώδη κατάσταση, να παρεμβάλλονται στην πορεία του παραγόμενου από την λυχνία φωτός) και απορροφάται από αυτό. Έπειτα η ακτινοβολία οδηγείται στον ανιχνευτή, πριν από τον οποίο υπάρχει ένα διπλό πρίσμα για την ενίσχυση και τον καθαρισμό του σήματος λήψης, ο οποίος δημιουργεί ένα ηλεκτρικό σήμα (ανάλογο της έντασης της ακτινοβολίας) που με τη σειρά του

μεταφέρεται σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο υπολογιστής ελέγχει όλα τα μέρη του οργάνου, αποθηκεύει και επεξεργάζεται αναλυτικά τα δεδομένα και υπολογίζει την τελική συγκέντρωση του δείγματος.

Το όργανο διαθέτει επίσης καυστήρα για τη διάσπαση των χημικών ενώσεων έτσι ώστε να επιτευχθεί η ατομική απορρόφηση. Χρησιμοποιείται αποκλειστικά καυστήρας προανάμειξης. Ο συνηθέστερος συνδυασμός αερίων είναι μείγμα ακετυλενίου-αέρα. Το καθαρό οξυγόνο αποφεύγεται, αφενός μεν για λόγους ασφαλείας, λόγω της μεγάλης ταχύτητας καύσης που δημιουργεί κίνδυνο έκρηξης και μετάδοσης της φωτιάς, αφετέρου δε για να αποφευχθούν ανεπιθύμητες υψηλές θερμοκρασίες [38].

2.4.3 Προσδιορισμός Au με τη μέθοδο της κυπέλλωσης

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των δειγμάτων σε Au έγινε από εξωτερικό φορέα με τη μέθοδο της κυπέλλωσης (fire assay). Η κυπέλλωση είναι μεταλλουργική μέθοδος αποχωρισμού με οξείδωση ενός ή περισσότερων στοιχείων από ρευστό μείγμα. Εφαρμόζεται ιδιαίτερα στον άργυρο, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον εξευγενισμό του χρυσού. Το υλικό που θα υποστεί την κυπέλλωση τοποθετείται σε ένα πυρίμαχο (πήλινο) κύπελλο, που έχει μορφή κάψουλας και πορώδη πυθμένα, φρύσσεται και μετά ανάγεται. Το κράμα αυτό τήκεται σε ειδικά καμίνια και ταυτόχρονα διοχετεύεται ισχυρό ρεύμα αέρα. Έτσι τα μέταλλα (αν υπάρχουν) πλην του χρυσού, οξειδώνονται προς τα αντίστοιχα οξειδιά τους τα οποία επιπλέουν στο τήγμα και απομακρύνονται με απόχυση ενώ τα υπολείμματά τους απορροφώνται από τον πορώδη πυθμένα. Ο τελικός διαχωρισμός γίνεται με χρήση νιτρικού οξέος [39], [40]. Στο διάλυμα που προκύπτει ο χρυσός προσδιορίζεται με αναλυτική μέθοδο όπως αυτή της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη.

2.5 Δοκιμές εκχύλισης

Τέλος, έγιναν δοκιμές εκχύλισης προκειμένου να προσδιοριστεί η δυνατότητα εκλεκτικής διαλυτοποίησης των μετάλλων ενδιαφέροντος συναρτήσει ορισμένων παραγόντων.

Οι συνθήκες που επιλέξαμε ήταν σχετικά ήπιες, δηλαδή σχετικά αραιά διαλύματα σε όχι πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Οι κυριότεροι παράγοντες που έπαιξαν ρόλο στην επιλογή των συνθηκών εκχύλισης είναι το pH, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό (Eh) και η σύσταση του διαλύματος.

Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκε να γίνουν δοκιμές εκχύλισης σε 14 δείγματα από το αρχικό, μη μαγνητικό, υλικό έπειτα από λειοτρίβιση. Κάποια δείγματα είχαν πυκνότητα πολφού 5%, άλλα 10% και άλλα 15%. Ως μέσο εκχύλισης επιλέχθηκε διάλυμα οξέος, συγκεκριμένα θεικού οξέος H_2SO_4 1M (16% w/w). Επίσης, έγινε επιλεκτική χρήση οξειδωτικού μέσου H_2O_2 . Τα πειράματα διήρκησαν από 4 h το καθένα (Πίνακας 6).

Πίνακας 6 : Συνοπτική παρουσίαση των συνθηκών εκχύλισης στο αρχικό δείγμα, στο μη μαγνητικό κλάσμα, έπειτα από λειοτρίβιση

Δείγμα	Μέσο εκχύλισης	Θερμοκρασία °C	Οξειδωτικό μέσο	Χρόνος	Πυκνότητα πολφού
1	H ₂ SO ₄ 1M 16%	50	H ₂ O ₂ 10%	4h	5%
2	H ₂ SO ₄ 1M 16%	50	H ₂ O ₂ 10%	4h	10%
3	H ₂ SO ₄ 1M 16%	50	H ₂ O ₂ 10%	4h	15%
4	H ₂ SO ₄ 1M 16%	50	0	4h	5%
5	H ₂ SO ₄ 1M 16%	50	0	4h	10%
6	H ₂ SO ₄ 1M 16%	50	0	4h	15%
7	H ₂ SO ₄ 1M 16%	25	H ₂ O ₂ 10%	4h	5%
8	H ₂ SO ₄ 1M 16%	25	H ₂ O ₂ 10%	4h	10%
9	H ₂ SO ₄ 1M 16%	25	H ₂ O ₂ 10%	4h	15%
10	H ₂ SO ₄ 1M 16%	25	0	4h	5%
11	H ₂ SO ₄ 1M 16%	75	H ₂ O ₂ 10%	4h	5%
12	H ₂ SO ₄ 1M 16%	75	H ₂ O ₂ 10%	4h	10%
13	H ₂ SO ₄ 1M 16%	75	H ₂ O ₂ 10%	4h	15%
14	H ₂ SO ₄ 1M 16%	75	0	4h	5%

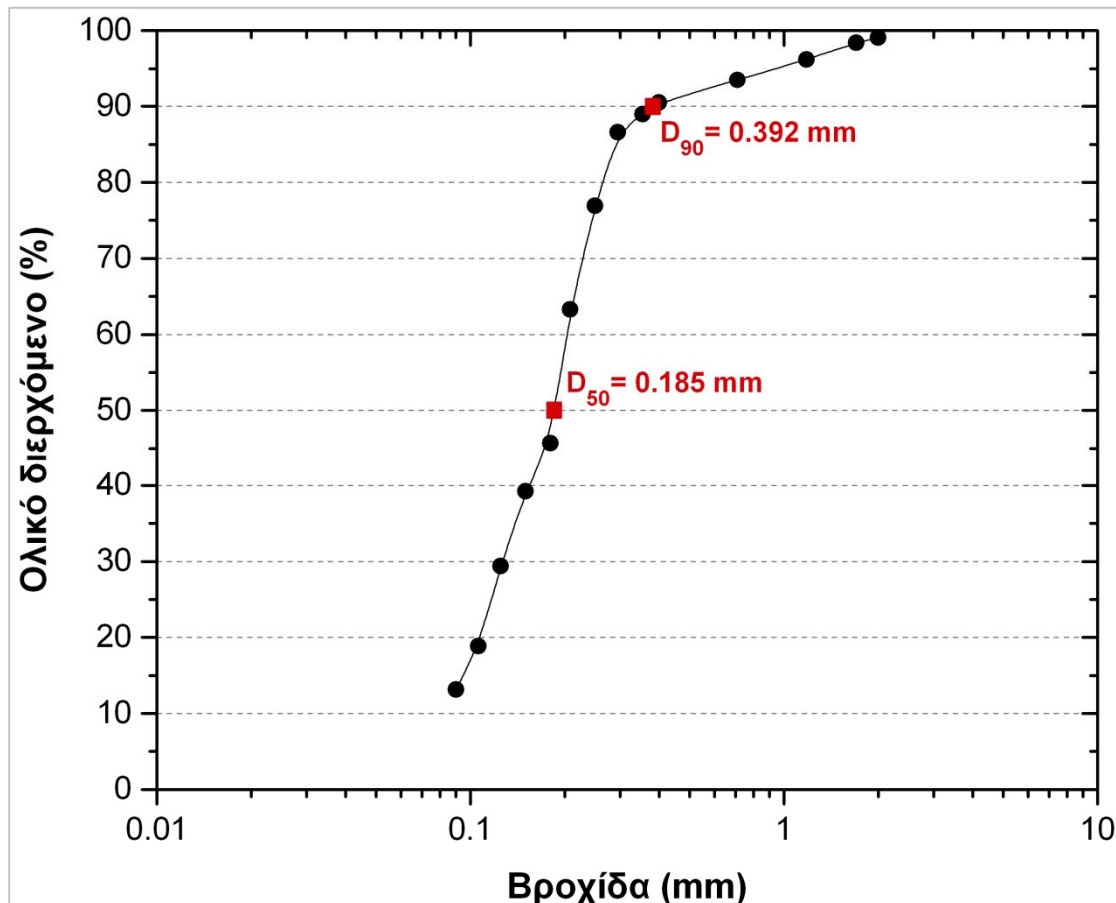
3. Αποτελέσματα και συζήτηση

3.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός υλικού

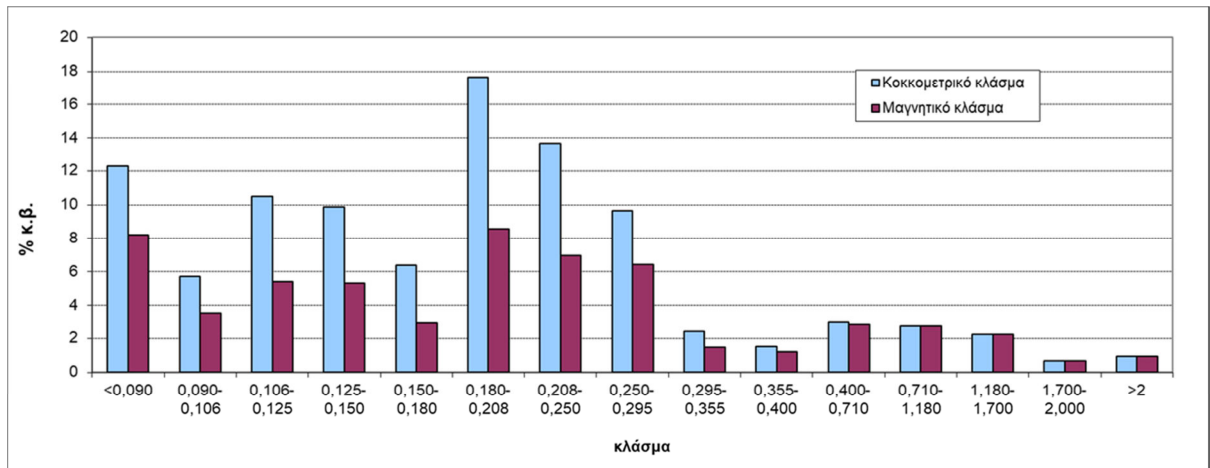
3.1.1 Κοκκομετρική κατανομή και μαγνητικό κλάσμα

Από το διάγραμμα της κοκκομετρικής ανάλυσης του υλικού (Διάγραμμα 1) προκύπτει ότι το 50% των κόκκων έχει μέγεθος έως 0,185 mm και το 90% έως 0,392 mm.

Στο Διάγραμμα 2 φαίνονται τα αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού κατά τα οποία το υλικό αποτελείται περίπου κατά 60% από μαγνητικό υλικό πλούσιο σε σίδηρο Fe.



Διάγραμμα 1 : Κοκκομετρική Ανάλυση



Διάγραμμα 2 : Παρουσίαση Μαγνητικού υλικού

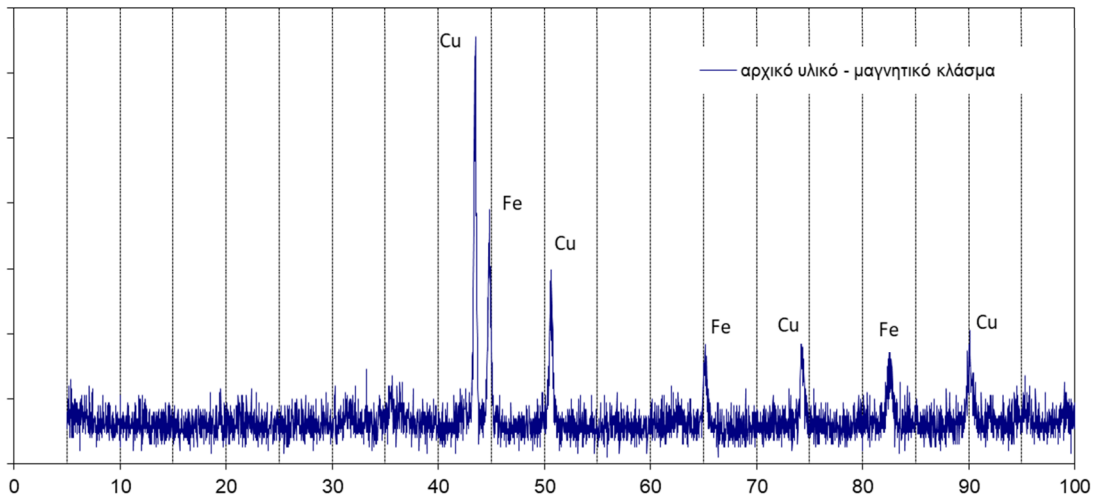
3.1.2 Κύριες μεταλλικές φάσεις

Οι κύριες κορυφές των ακτινοδιαγραμμάτων αναγνωρίστηκαν από βάση δεδομένων κρυσταλλικής δομής με ακτινοδιαγράμματα αναφοράς.

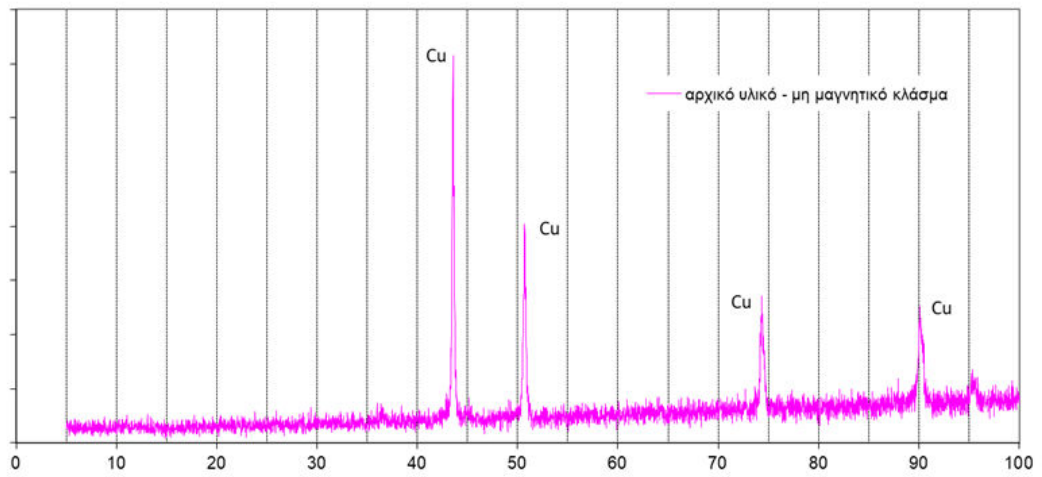
Τα αποτελέσματα-σχήματα Διάγραμμα 3, Διάγραμμα 4, Διάγραμμα 5, Διάγραμμα 6, φανερώουν ότι τόσο το αρχικό δείγμα όσο και το κλάσμα -90 μm είναι πλούσιο σε Cu και Fe που εμφανίζονται ως καθαρά μέταλλα.

Από τα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι η παρουσία του σιδήρου Fe υπερισχύει για τα μαγνητικά κλάσματα. Επιπλέον, οι μεγάλες περιεκτικότητες σε χαλκό και σίδηρο έχουν σαν συνέπεια την εμφάνιση ισχυρών σημάτων και δεν επιτρέπουν την ταυτοποίηση της πιθανής παρουσίας και άλλων μετάλλων λόγω του ότι αυτά βρίσκονται σε πολύ μικρότερες περιεκτικότητες από αυτή του χαλκού και του σιδήρου.

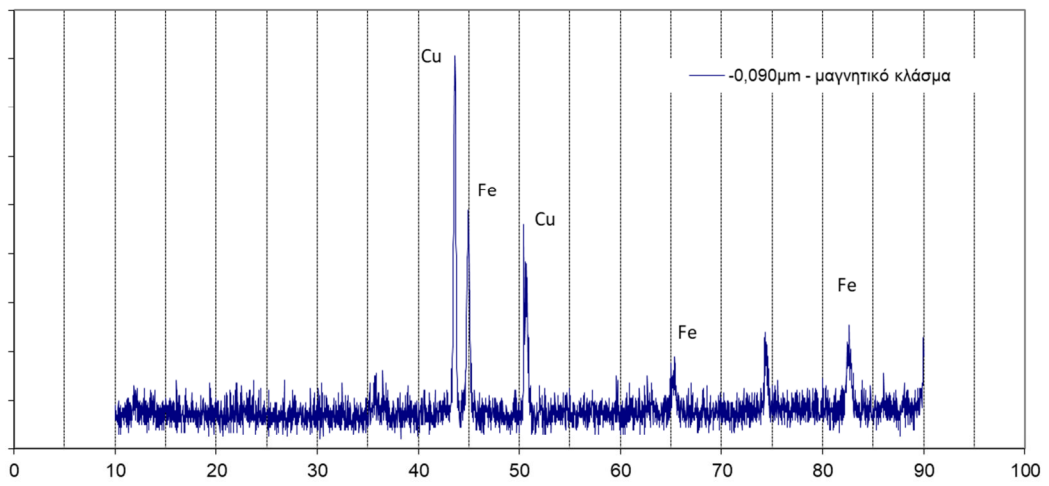
Κύριο συμπέρασμα των ακτινοδιαγραμμάτων είναι ότι σ' αυτά που αντιστοιχούν στο μαγνητικό υλικό εμφανίζεται ο σίδηρος, ενώ στα ακτινοδιαγράμματα του μη μαγνητικού υλικού ο σίδηρος εκλείπει εντελώς πράγμα που φανερώνει τον επιτυχή μαγνητικό διαχωρισμό.



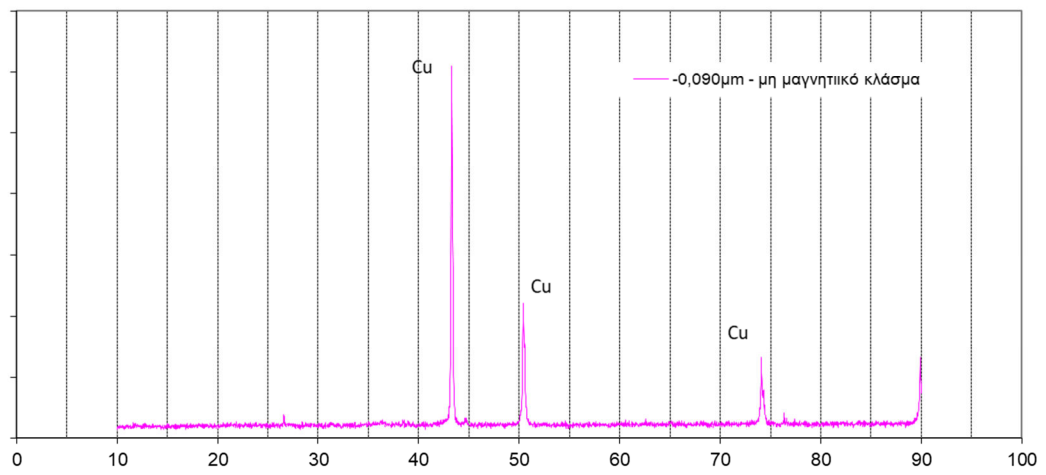
Διάγραμμα 3 : Ακτινοδιάγραμμα αρχικού υλικού, μαγνητικό κλάσμα



Διάγραμμα 4 : Ακτινοδιάγραμμα αρχικού υλικού, μη μαγνητικό κλάσμα



Διάγραμμα 5 : Ακτινοδιάγραμμα -0,090 μm, μαγνητικό κλάσμα



Διάγραμμα 6 : Ακτινοδιάγραμμα -0,090μm, μη μαγνητικό κλάσμα

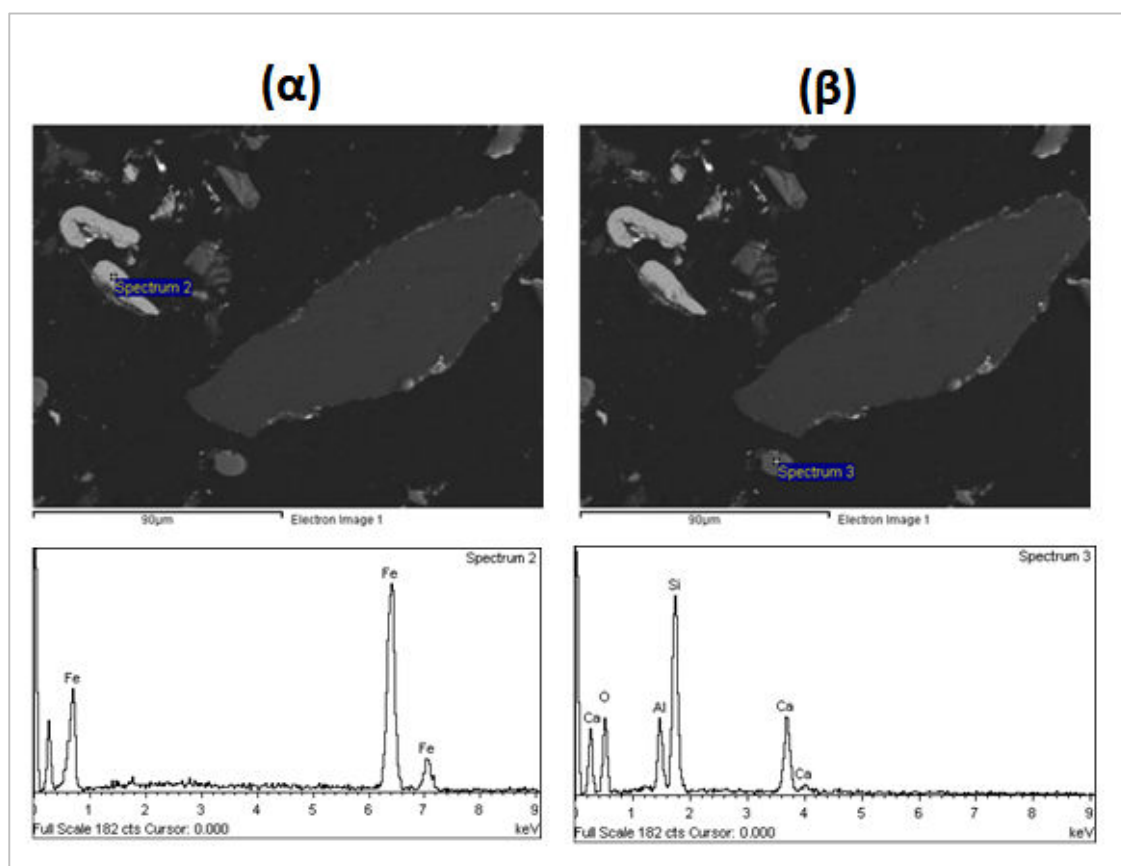
3.1.3 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα από τα αποτελέσματα της ανάλυσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Η Εικόνα 8 (α) αφορά το αρχικό δείγμα προ επεξεργασίας. Σε αυτήν εντοπίζεται επιμήκης κόκκος μεγέθους περίπου 30μm πλούσιος σε σίδηρο Fe.

Η Εικόνα 8 (β) αφορά επίσης το αρχικό δείγμα προ επεξεργασίας. Σε αυτήν εντοπίζεται κόκκος ακανόνιστου σχήματος μεγέθους περίπου 10μm πλούσιος σε πυρίτιο.

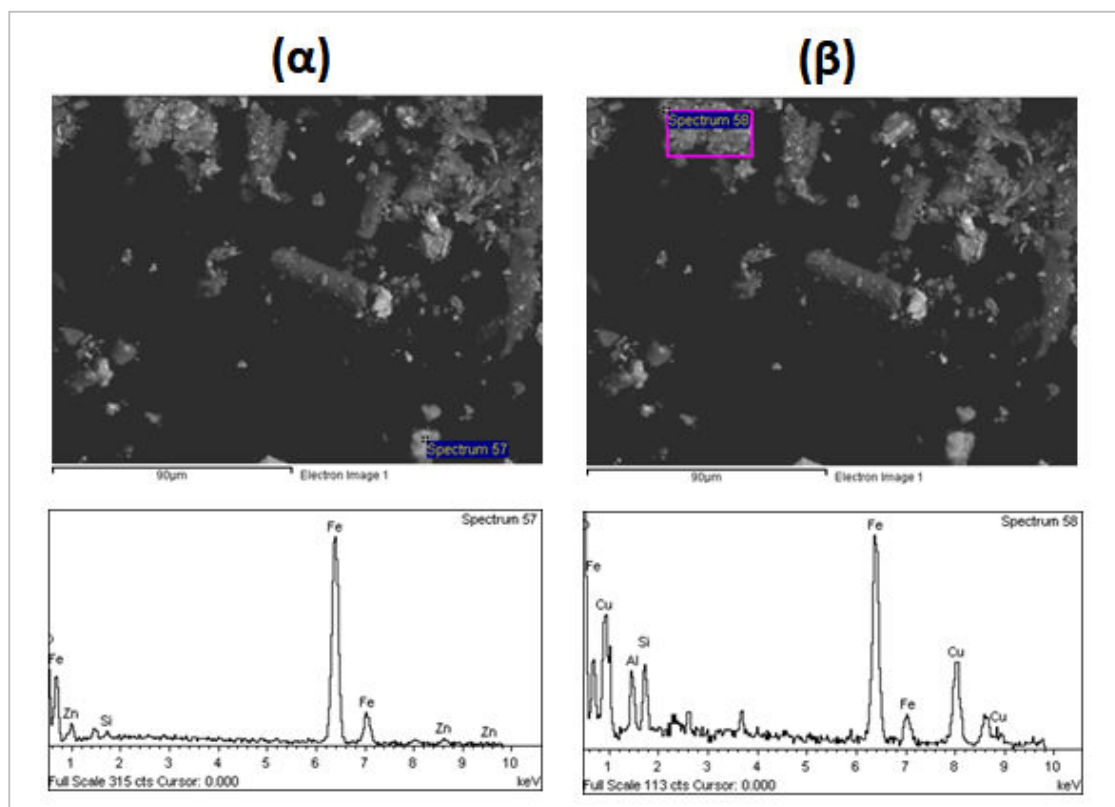
Στα ακτινοδιαγράμματα και των δύο εικόνων δημιουργούνται επίσης μικρότερες κορυφές από άλλα περιεχόμενα στοιχεία όπως Al και Ca.



Εικόνα 8 : Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) και στοιχειακή ανάλυση για το αρχικό δείγμα.

Η Εικόνα 9 (α) και (β) αφορά το μαγνητικό κλάσμα του δείγματος μας έπειτα από μαγνητικό διαχωρισμό. Και στις δύο εικόνες εντοπίζονται κόκκοι ακανόνιστου σχήματος και μεγέθους 10 έως 45 μm πλούσιοι σε σίδηρο.

Στα ακτινοδιαγράμματα και των δύο εικόνων δημιουργούνται επίσης μικρότερες κορυφές από άλλα περιεχόμενα στοιχεία όπως Zn, Si, Cu, Al. Ο χαλκός εντοπίζεται σε αρκετά μεγάλη συγκέντρωση.

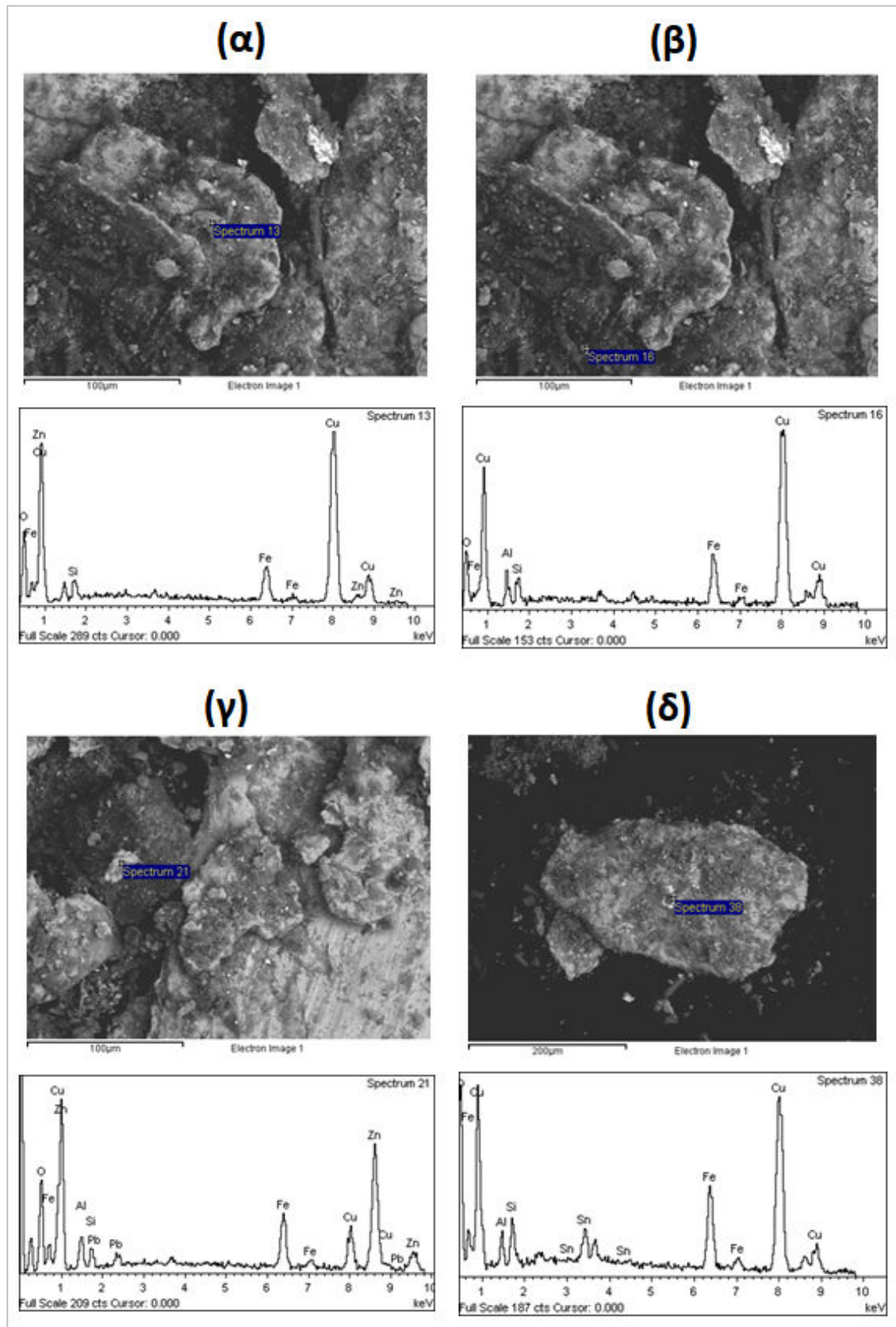


Εικόνα 9: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) και στοιχειακή ανάλυση για το μαγνητικό κλάσμα.

Η Εικόνα 10 (α), (β), (γ), (δ) αφορά το μη μαγνητικό κλάσμα του δείγματος. Και στις τέσσερις εικόνες εντοπίζονται κόκκοι ακανόνιστου σχήματος και μεγέθους 10 έως 400 μm πλούσιοι σε χαλκό.

Ειδικά στα ακτινοδιαγράμματα των (α) και (γ) εμφανίζονται υψηλές κορυφές όχι μόνο σε χαλκό αλλά και σε ψευδάργυρο Zn. Ακόμα εμφανίζονται μικρότερες κορυφές άλλων στοιχείων σε όλα τα ακτινοδιαγράμματα, όπως Fe, Si, Al, Pb και Sn.

Οι χαμηλές κορυφές του Fe σε συνδυασμό με τις υψηλές κορυφές του χαλκού δείχνουν την καλή απόδοση του μαγνητικού διαχωρισμού και ότι το μη μεταλλικό μέρος του δείγματος είναι όντως πλούσιο σε χαλκό.



Εικόνα 10 : Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) και στοιχειακή ανάλυση για το μη μαγνητικό κλάσμα.

Συνοψίζοντας, από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και τα αντίστοιχα φάσματα ποιοτικής ανάλυσης φαίνεται ότι το υλικό μας είναι πλούσιο σε σίδηρο και χαλκό πρωτίστως και δευτερευόντως σε ψευδάργυρο, μόλυβδο, νικέλιο, πυρίτιο, αργίλιο κ.α. Επιβεβαιώνεται επίσης το πολύ μικρό μέγεθος των κόκκων του υλικού το οποίο κυμαίνεται από 10μm έως 400 μm.

3.1.4 Χημική σύσταση

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων της χημικής σύστασης του αρχικού υλικού παρουσιάζονται στον πίνακα παρακάτω (Πίνακας 7).

Σύμφωνα με τον πίνακα, η περιεκτικότητα σε χαλκό του αρχικού δείγματος είναι **45,73%**. Περιέχονται ακόμα σίδηρος Fe σε ποσοστό 34,74 %, ενώ τα στοιχεία κασσίτερος Sn, ψευδάργυρος Zn και πυρίτιο Si απαντώνται σε ποσοστά 1-3%. Τα υπόλοιπα στοιχεία μόλυβδος Pb, αργίλιο Al, μαγγάνιο Mn απαντώνται σε ποσοστό <1%. Ως ίχνη θα πρέπει να αναφερθούν ο άργυρος Ag, το νικέλιο Ni και ο χρυσός Au. Επιπλέον, το σύνολο των περιεχομένων μετάλλων έτσι όπως προσδιορίστηκαν με τις χημικές αναλύσεις αθροίζει στο 88% περίπου. Το υπόλοιπο 12% αναμένεται να αντιστοιχεί στο περιεχόμενο πλαστικό και σε ίχνη άλλων μετάλλων. Δηλαδή, παρότι το υλικό μας, μας παραδόθηκε απαλλαγμένο από το πλαστικό, τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι ο διαχωρισμός πλαστικού μετάλλου δεν ήταν πλήρης και ένα υπόλειμμα του πλαστικού γύρω στο 10% κ.β παρέμεινε στο δείγμα. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται από θερμική ανάλυση του δείγματος με θερμοζυγό σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Πίνακας 7 : Χημική σύσταση αρχικού δείγματος

Μέταλλο	Περιεκτικότητα % κ.β
Fe	34,74
Cu	45,73
Sn	1,68
Pb	0,80
Zn	2,72
Al	0,73
Si	1,07
Mn	0,31
Σύνολο	87,78
	Περιεκτικότητα mg/100g
Ni	168,05
Ag	51,14
Au	1,66

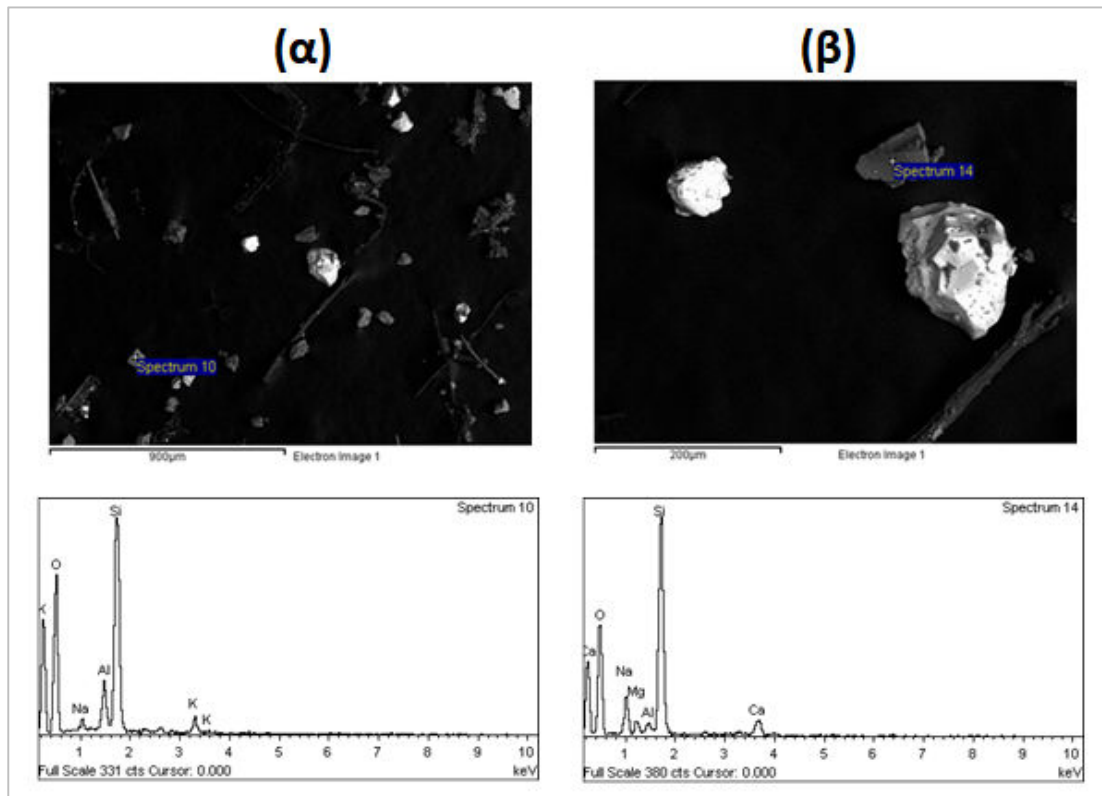
Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 8) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής σύστασης του μαγνητικού και του μη μαγνητικού κλάσματος, όπως επίσης και επιμέρους κοκκομετρικών κλασμάτων. Το μη μαγνητικό κλάσμα εμφανίζεται εμπλουτισμένο κυρίως σε χαλκό ενώ ο σίδηρος (μαγνητικός) έχει περιέλθει στο μαγνητικό κλάσμα. Ως προς τα άλλα μέταλλα, κατανέμονται περίπου ισομερώς πλην του ψευδαργύρου ο οποίος εμφανίζεται εμπλουτισμένος στο μη μαγνητικό κλάσμα.

Σε σχέση με τα αποτελέσματα που αφορούν τα δύο κοκκομετρικά κλάσματα παρατηρούμε ότι αυτά περιέχουν περίπου σταθερά ποσοστά για τα μέταλλα που μας ενδιαφέρουν στο μη μαγνητικό κλάσμα και επομένως για το λόγο αυτό η μελέτη μας συνεχίστηκε κάνοντας χρήση μόνο του μη μαγνητικού μέρους του αρχικού υλικού.

Πίνακας 8 : Χημική σύσταση μαγνητικού κλάσματος, μη μαγνητικού κλάσματος και κοκκομετρικών κλασμάτων

Είδος δείγματος	Περιεκτικότητα κ.β								
	Fe (%)	Cu (%)	Sn (%)	Pb (%)	Zn (%)	Al (%)	Σύνολο	Ni (mg/100g)	Ag (mg/100g)
Αρχικό υλικό	34,74	45,73	1,68	0,80	2,72	0,73	86,38	168,05	51,14
Μαγνητικό κλάσμα	61,53	19,48	1,03	0,56	1,82	0,78	85,20	210,72	40,14
Μη μαγνητικό κλάσμα	5,84	79,32	1,63	1,01	3,46	0,78	92,04	95,29	55,76
-0,295+0,180 μm	39,13	48,40	0,75	0,46	2,40	0,55	91,69	80,00	40,00
-0,295+0,180 μm μαγνητικό κλάσμα	76,94	13,24	0,41	0,17	1,48	0,48	92,72	130,00	30,00
-0,295+0,180 μm μη μαγνητικό κλάσμα	1,50	85,31	0,92	0,73	3,12	0,45	92,03	50,00	50,00
-100 μm	36,60	35,98	1,30	1,69	2,53	0,81	78,91	200,00	50,00
-100 μm μαγνητικό κλάσμα	36,37	18,60	0,47	0,14	0,98	0,64	57,20	150,00	30,00
-100 μm μη μαγνητικό κλάσμα	2,96	72,10	2,34	1,52	3,52	0,70	83,14	50,00	50,00

Στην Εικόνα 11 (α) και (β) παρουσιάζουμε την μορφολογία και την σύσταση του στερεού υπολείμματος που προέκυψε από τις διαλυτοποιήσεις του υλικού μας με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης του σε μέταλλα. Οι εικόνες αυτές δείχνουν ότι το υπόλειμμα του υλικού μετά από τις διαλυτοποιήσεις είναι κυρίως αργίλιο και πυρίτιο. Αυτό αποτελεί μια επιβεβαίωση της επιτυχούς διαδικασίας διαλυτοποίησης η οποία είχε σαν στόχο την ποσοτική παραλαβή των μετάλλων για τον ποσοτικό χημικό τους προσδιορισμό.



Εικόνα 11 : Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) και στοιχειακή ανάλυση για το υπόλειμμα των διαλυτοποιήσεων του λεπτόκοκκου υλικού

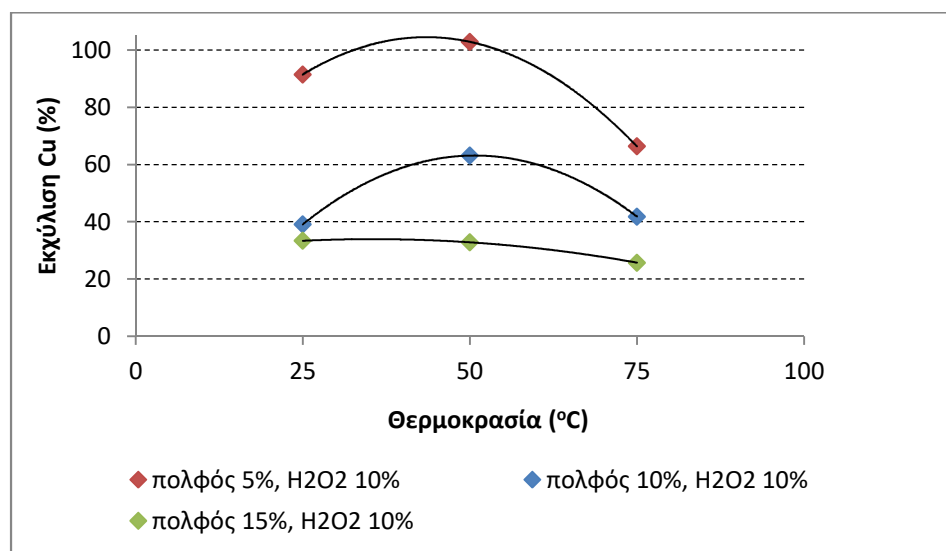
3.2 Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης

3.2.1 Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης Cu και Sn

Για τις δοκιμές των εκχυλίσεων μετάλλων επιλέχθηκε το μη μαγνητικό κλάσμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες:

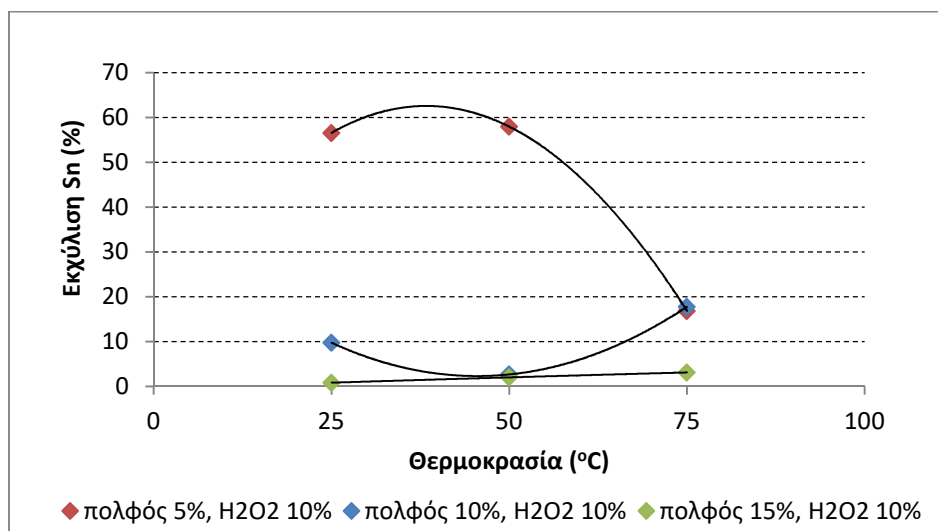
- Πίνακας 9: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης χαλκού και κασσίτερου χωρίς χρήση οξειδωτικού μέσου
- Πίνακας 10: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης χαλκού και κασσίτερου με χρήση οξειδωτικού μέσου

Από τους πίνακες αυτούς και το Διάγραμμα 7 είναι προφανές ότι ο χαλκός εκχυλίζεται ποσοτικά μόνο για τη χαμηλότερη πυκνότητα πολφού 5% που ως φαίνεται, από τα αποτελέσματα αυτά, αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο για τις αποδόσεις των εκχυλίσεων.



Διάγραμμα 7: Επίδραση πυκνότητας πολφού και θερμοκρασίας στην εκχύλιση Cu

Το ίδιο σχόλιο θα πρέπει να κάνουμε και για τον κασσίτερο, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 8. Αν και το μέγιστο ποσοστό της εκχύλισης που παρατηρήσαμε γι' αυτόν είναι περίπου 60%, αυτό λαμβάνεται επίσης για πολφού πυκνότητας 5%.



Διάγραμμα 8: Επίδραση πυκνότητας πολφού και θερμοκρασίας στην εκχύλιση Sn

Σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχυλισιμότητα των μετάλλων, από τα αποτελέσματά μας (Πίνακας 9, Πίνακας 10, Διάγραμμα 7, Διάγραμμα 8) φαίνεται ότι η βέλτιστη θερμοκρασία είναι γύρω στους 50 °C ενώ όταν η θερμοκρασία αυξάνεται στους 75 °C η εκχυλισιμότητα και των δύο μετάλλων μειώνεται σημαντικά.

Επιπλέον, δεν παρατηρούμε μεγάλη διαφορά στην εκχυλισιμότητα των μετάλλων μεταξύ των θερμοκρασιών 25 °C και 50 °C. Αυτό σημαίνει ότι ο χαλκός και ο κασσίτερος μπορούν να εκχυλιστούν σε σχετικά ήπιες συνθήκες χωρίς μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις για τη θέρμανση των διαλυμάτων εκχύλισης.

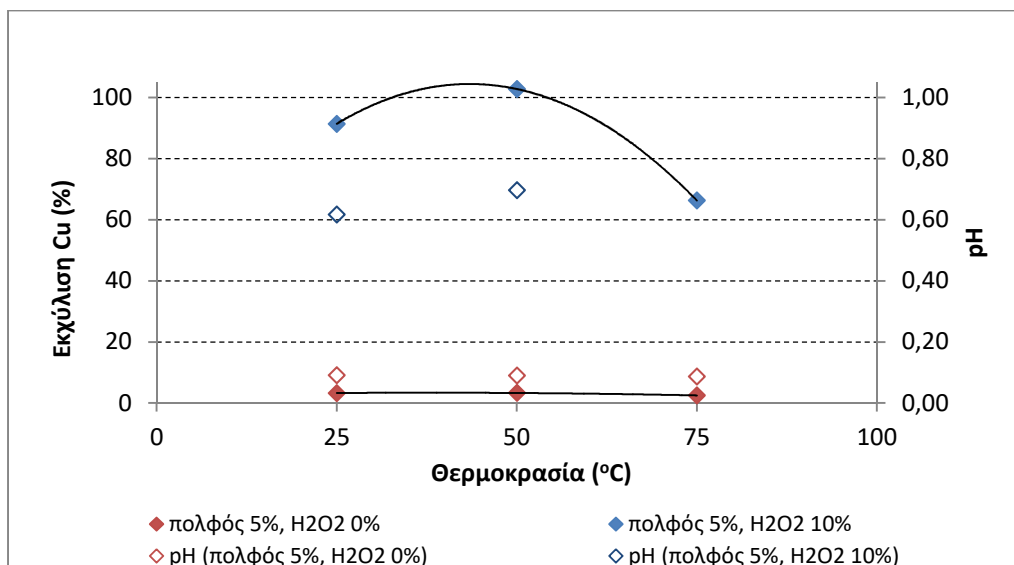
Πίνακας 9: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης χαλκού και κασσίτερου χωρίς χρήση οξειδωτικού μέσου

Δείγμα	Εκχυλιστικό μέσο	Οξειδωτικό μέσο	Πυκνότητα πολφού	Θερμοκρασία °C	Χρόνος (h)	pH	Εκχύλιση Cu (%)	Εκχύλιση Sn (%)
1	H ₂ SO ₄ 1M	0	5%	25	4	0,09	3,29	59,92
2	H ₂ SO ₄ 1M	0	5%	50	4	0,09	3,30	19,27
3	H ₂ SO ₄ 1M	0	10%	50	4	0,06	0,99	47,76
4	H ₂ SO ₄ 1M	0	15%	50	4	0,19	0,04	21,36
5	H ₂ SO ₄ 1M	0	5%	75	4	0,09	2,50	9,75

Πίνακας 10: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης χαλκού και κασσίτερου με χρήση οξειδωτικού μέσου

Δείγμα	Εκχυλιστικό μέσο	Οξειδωτικό μέσο	Πυκνότητα πολφού	Θερμοκρασία °C	Χρόνος (h)	pH	Εκχύλιση Cu (%)	Εκχύλιση Sn (%)
1	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	5%	25	4	0,62	91,40	56,52
2	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	10%	25	4	1,33	39,06	9,73
3	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	15%	25	4	2,53	33,36	0,83
4	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	5%	50	4	0,70	102,83	57,92
5	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	10%	50	4	1,55	63,11	2,67
6	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	15%	50	4	1,51	32,82	2,01
7	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	5%	75	4		66,32	16,84
8	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	10%	75	4		41,78	17,72
9	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	15%	75	4	0,73	25,72	3,12

Σχετικά με τη σύσταση και τη συγκέντρωση του εκχυλιστικού μέσου που χρησιμοποιήσαμε σε αυτές τις δοκιμές, θα θέλαμε να επισημάνουμε ότι το εκχυλιστικό μέσο μπορεί να θεωρηθεί σχετικά ήπιο ως προς την συγκέντρωση θεικού οξέος (1M) αλλά και ως προς την περιεκτικότητα του οξειδωτικού μέσου (H_2O_2 10%). Στο Διάγραμμα 9 φαίνεται ότι ο χαλκός δεν εκχυλίζεται απουσία H_2O_2 ενώ εκχυλίζεται ποσοτικά παρουσία H_2O_2 10%.

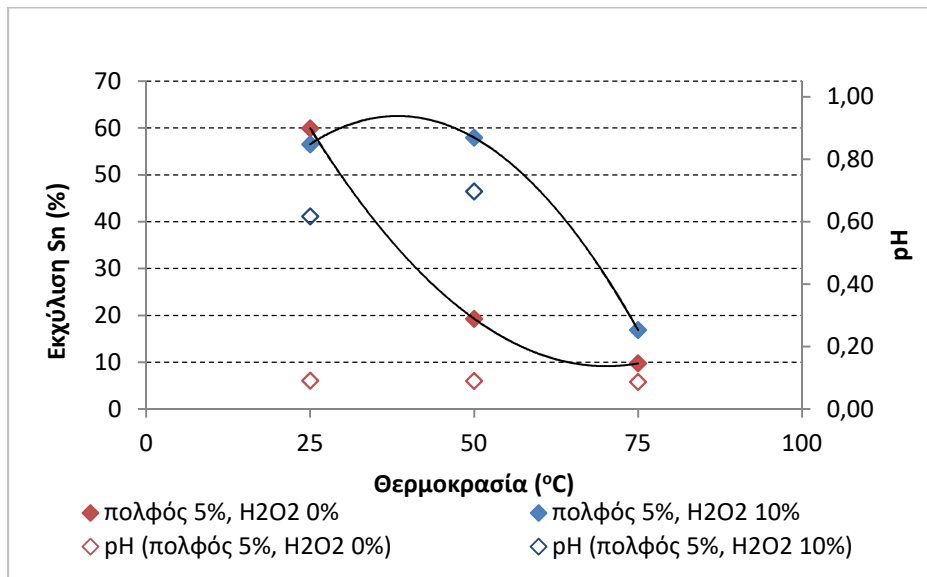


Διάγραμμα 9: Επίδραση παρουσίας H_2O_2 στην εκχύλιση Cu

Ένα σημαντικό αποτέλεσμα που φαίνεται στους πίνακες:

- Πίνακας 9: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης χαλκού και κασσίτερου χωρίς χρήση οξειδωτικού μέσου
- Πίνακας 10: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης χαλκού και κασσίτερου με χρήση οξειδωτικού μέσου
- και στο Διάγραμμα 10: Επίδραση παρουσίας H_2O_2 στην εκχύλιση Sn

είναι ότι ο κασσίτερος εκχυλίζεται σε ποσοστό 60% για πυκνότητα πολφού 5% και σε θερμοκρασία 25 °C και αυτό ισχύει είτε το εκχυλιστικό μέσο είναι θεικό οξύ H_2SO_4 με H_2O_2 είτε μόνο H_2SO_4 .

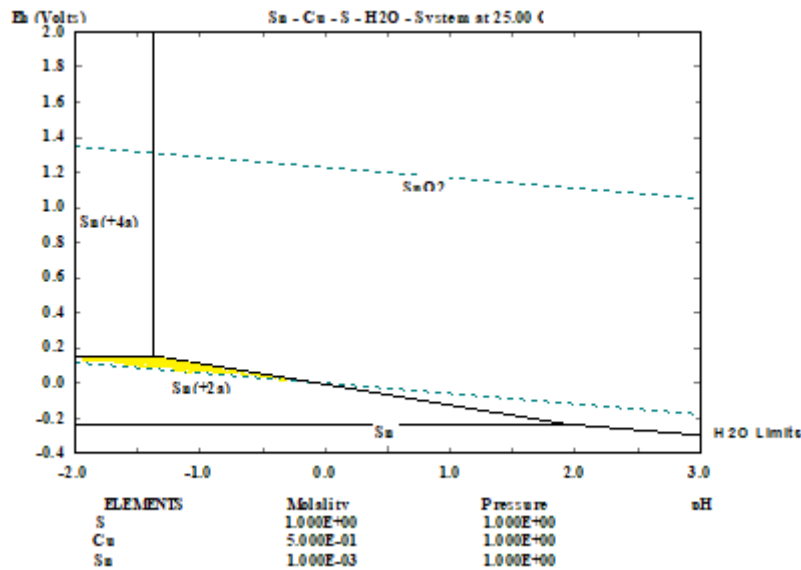


Διάγραμμα 10: Επίδραση παρουσίας H_2O_2 στην εκχύλιση Sn

Όταν όμως, το εκχυλιστικό μέσο δεν περιέχει οξειδωτικό, δηλαδή H_2O_2 και η εκχύλιση γίνεται μόνο με H_2SO_4 , τότε εκχυλίζεται μόνο ο κασσίτερος και δεν παρατηρούμε εκχύλιση του χαλκού. Για την εκχύλιση του χαλκού είναι απαραίτητη η παρουσία οξειδωτικού μέσου (H_2O_2). Οπότε, με τις μέχρι τώρα δοκιμές, μπορούμε να πούμε ότι είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα δύο μέταλλα μεταξύ τους ξεκινώντας την διαδικασία των εκχυλίσεων πρώτα με θειικό οξύ στο οποίο εκχυλίζεται το 60% του κασσίτερου και δεν εκχυλίζεται ο χαλκός. Στη συνέχεια, το υπόλειμμα μπορεί να υποστεί εκχύλιση με H_2SO_4 και H_2O_2 ώστε να έχουμε την ποσοτική εκχύλιση του χαλκού.

Προσπαθώντας να ερμηνεύσουμε την συμπεριφορά του κασσίτερου, ο οποίος διαλυτοποιείται απουσία οξειδωτικού μέσου, χρησιμοποιήσαμε το λογισμικό Hydra/Medusa προκειμένου να πάρουμε διαγράμματα δυναμικού οξειδοαναγωγής συναρτήσει pH για τον κασσίτερο στους 25 °C. Ένα από τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 11 όπου φαίνεται ότι ο κασσίτερος υφίσταται υπό διαλυτή μορφή στους 25 °C μόνο σε μια πολύ στενή περιοχή αρνητικού δυναμικού οξειδοαναγωγής και πολύ όξινου pH. Αυτό σημαίνει ότι προκειμένου να διαλυτοποιηθεί και να εκχυλιστεί ο κασσίτερος σε μεγάλο ποσοστό είναι απαραίτητο να δημιουργηθούν τέτοιες συνθήκες εκχύλισης.

Να τονίσουμε εδώ, ότι αν και ενθαρρυντικά, τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων είναι προκαταρκτικά και χρειάζεται να γίνουν προσπάθειες βελτιστοποίησης των συνθηκών με στόχο όχι μόνο την βελτιστοποίηση των ποσοστών εκχύλισης αλλά και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών για πληρέστερο διαχωρισμό μεταξύ των μετάλλων.



Διάγραμμα 11: Διάγραμμα δυναμικού οξειδοαναγωγής συναρτήσει pH για τον κασσίτερο στους 25 °C

3.2.2 Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης για Fe, Zn, Ni, Pb

Τέλος, στους πίνακες Πίνακας 11 και Πίνακας 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων για τα μέταλλα Fe, Zn, Ni, Pb. Από τον πρώτο (Πίνακας 11), όπου έχουμε παραθέσει τα αποτελέσματα που προέκυψαν με εκχυλιστικό μέσο, μόνο το θειικό οξύ και απουσία οξειδωτικού, φαίνεται ότι έχουμε ποσοτική εκχύλιση του Zn η οποία παρατηρείται για τον πολφό με πυκνότητα 5% και για όλες τις θερμοκρασίες που δοκιμάστηκαν. Ο Fe εκχυλίζεται και εκείνος σχεδόν ποσοτικά για πυκνότητα πολφού 5% ανεξαρτήτως θερμοκρασίας εκχυλίσεων. Το Ni εκχυλίζεται σε ποσοστό 70% για πυκνότητα πολφού 5%, ενώ ο Pb δεν εκχυλίζεται απουσία οξειδωτικού. Άρα, στο πρώτο στάδιο της εκχύλισης με θειικό οξύ διαχωρίζονται διαλυτοποιούμενα ο Fe και ο Zn καθώς και σημαντικό ποσοστό του Ni.

Από τον δεύτερο (Πίνακας 12), προκύπτει επίσης ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά εκχύλισης και για τα τέσσερα μέταλλα παρατηρήθηκαν για πυκνότητα πολφού 5% και θερμοκρασία 50 °C.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης που αφορούν τα «μη επιθυμητά» μέταλλα όπως Fe, Zn, Ni, Pb, μπορούμε να πούμε ότι όταν το εκχυλιστικό μέσο είναι μόνο το θειικό οξύ απουσία οξειδωτικού, θα έχουμε στο διάλυμα ταυτόχρονα την παρουσία Zn, Fe και Ni σε διαλυτή μορφή, ποσοτικά για τα δύο πρώτα μέταλλα και κατά 70% για το Ni σε θερμοκρασία γύρω στους 50 °C. Επιπλέον, εάν το εκχυλιστικό μέσο περιλαμβάνει και H₂O₂ σε ποσοστό 10%, τότε έχουμε ποσοτική εκχύλιση για τον Zn, τον Fe και το Ni και ποσοστό περίπου 30% για τον Pb.

Πίνακας 11: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης για άλλα μέταλλα χωρίς χρήση οξειδωτικού μέσου

Δείγμα	Εκχυλιστικό μέσο	Οξειδωτικό μέσο	Πυκνότητα πολφού	Θερμοκρασία °C	Χρόνος (h)	pH	Εκχύλιση Fe (%)	Εκχύλιση Zn (%)	Εκχύλιση Ni (%)	Εκχύλιση Pb (%)
1	H ₂ SO ₄ 1M	0	5%	25	4	0,09	86,43	100,63	61,90	2,76
2	H ₂ SO ₄ 1M	0	5%	50	4	0,09	93,65	97,68	70,69	3,94
3	H ₂ SO ₄ 1M	0	10%	50	4	0,06	101,26	122,38	61,79	2,16
4	H ₂ SO ₄ 1M	0	15%	50	4	0,19	86,38	87,63	33,29	1,32
5	H ₂ SO ₄ 1M	0	5%	75	4	0,09	92,58	104,25	86,55	1,58

Πίνακας 12: Απόδοση δοκιμών εκχύλισης για άλλα μέταλλα με χρήση οξειδωτικού μέσου

Δείγμα	Εκχυλιστικό μέσο	Οξειδωτικό μέσο	Πυκνότητα πολφού	Θερμοκρασία °C	Χρόνος (h)	pH	Εκχύλιση Fe (%)	Εκχύλιση Zn (%)	Εκχύλιση Ni (%)	Εκχύλιση Pb (%)
1	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	5%	25	4	0,62	73,88	106,34	96,45	26,76
2	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	10%	25	4	1,33	66,77	76,74	50,43	11,92
3	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	15%	25	4	2,53	66,30	90,29	41,21	9,44
4	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	5%	50	4	0,70	94,73	115,79	90,84	29,30
5	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	10%	50	4	1,55	99,04	117,01	62,05	17,57
6	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	15%	50	4	1,51	96,51	8,34	39,69	8,84
7	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	5%	75	4		69,50	85,91	109,36	17,54
8	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	10%	75	4		107,23	118,86	87,55	10,77
13	H ₂ SO ₄ 1M	H ₂ O ₂ 10%	15%	75	4	0,73	93,37	99,09	60,29	5,57

4. Συμπεράσματα και προοπτικές

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε ο χαρακτηρισμός αποβλήτου προερχόμενου από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων. Το απόβλητο είναι σκόνη φίλτρου που προκύπτει από λειοτρίβιση των πλακετών. Το απόβλητο αυτό που παραλάβαμε στο εργαστήριο για τον χαρακτηρισμό και την προκαταρκτική μελέτη της εκχυλισιμότητας χαλκού και κασσιτέρου ήταν απαλλαγμένο από το περιεχόμενο πλαστικό.

Σχετικά με το χαρακτηρισμό του υλικού, τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι:

- Το υλικό είναι λεπτόκοκκο και ότι το 50% των κόκκων έχει μέγεθος έως 0,185 mm και το 90% έως 0,392 mm.
- Το υλικό αποτελείται από ένα σημαντικό μαγνητικό κλάσμα πλούσιο σε σίδηρο Fe. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα XRD απ' τα οποία προκύπτει ότι το υλικό αποτελείται κύρια από χαλκό Cu και σίδηρο Fe. Ο τελευταίος μειώνεται σημαντικά στο μη μαγνητικό κλάσμα του υλικού.
- Οι εικόνες απ' το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα της κοκκομετρίας, έδωσαν στοιχεία σχετικά με τη μορφολογία των κόκκων οι οποίοι αποτελούνται κυρίως από καθαρές μεταλλικές φάσεις, και πέρα από την παρουσία του χαλκού και του σιδήρου φανέρωσαν την παρουσία και άλλων μετάλλων όπως Zn, Pb, Al, Si, Ni κ.α.
- Τα αποτελέσματα προσδιορισμού της χημικής σύστασης του δείγματος έδειξαν ότι στο αρχικό δείγμα η περιεκτικότητα σε χαλκό του δείγματος είναι 45,73%. Περιέχονται ακόμα σίδηρος Fe σε ποσοστό 34,74%, ενώ τα στοιχεία κασσίτερος Sn, ψευδάργυρος Zn και πυρίτιο Si απαντώνται σε ποσοστά 1-3%. Τα υπόλοιπα στοιχεία μόλυβδος Pb, αργίλιο Al, μαγγάνιο Mn απαντώνται σε ποσοστό <1%. Ως ίχνη εμφανίζονται ο άργυρος Ag, το νικέλιο Ni και ο χρυσός Au.
- Το συνολικό ποσοστό των μετάλλων αθροίζει στο 88% περίπου. Το υπόλοιπο 12% αντιστοιχεί σε υπόλειμμα του πλαστικού (10% κ.β) και σε ίχνη άλλων μετάλλων.
- Η συγκριτική μελέτη της σύστασης του μαγνητικού και του μη μαγνητικού κλάσματος έδειξε ότι το μη μαγνητικό κλάσμα εμφανίζεται εμπλουτισμένο κυρίως σε χαλκό ενώ ο σίδηρος (μαγνητικός) έχει περιέλθει στο μαγνητικό κλάσμα. Ως προς τα άλλα μέταλλα, κατανέμονται περίπου ισομερώς πλην του ψευδαργύρου ο οποίος εμφανίζεται εμπλουτισμένος στο μη μαγνητικό κλάσμα.

- Τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης με στόχο την ανάκτηση χαλκού και κασσίτερου, έδειξαν ότι με σχετικά ήπιο εκχυλιστικό μέσο H_2SO_4 1M και H_2O_2 10% είναι δυνατή η ποσοτική ανάκτηση του χαλκού για πυκνότητα πολφού 5% και σχετικά χαμηλή θερμοκρασία $<50^\circ\text{C}$.
- Ο κασσίτερος μπορεί να διαχωριστεί απ' τον χαλκό, χάρη στην ιδιότητα που έχει να διαλυτοποιείται σε μια πολύ στενή περιοχή σχεδόν μηδενικού δυναμικού οξειδοαναγωγής και πολύ όξινου pH.
- Στην παρούσα διπλωματική εργασία αποδείχθηκε πειραματικά ότι ο κασσίτερος μπορεί να διαλυτοποιηθεί σε ποσοστό 60% από θεϊκό οξύ απουσία οξειδωτικού μέσου.
- Ενδεικτικά αυτά τα προκαταρκτικά πειράματα έδειξαν ότι η διαδικασία της εκχύλισης των μετάλλων μπορεί να περιλαμβάνει ένα αρχικό στάδιο εκχύλισης με θεϊκό οξύ κατά το οποίο διαλυτοποιείται ο κασσίτερος αλλά ταυτόχρονα και ο υπολειπόμενος σίδηρος, ο ψευδάργυρος και σημαντικό ποσοστό του νικελίου.
- Το επόμενο στάδιο της εκχύλισης που χαρακτηρίζεται από προσθήκη οξειδωτικού με τη μορφή H_2O_2 αποδίδει ποσοτική εκχύλιση του χαλκού, του νικελίου και του μολύβδου σε ποσοστό περίπου 30%.
- Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα κρίνονται ενθαρρυντικά και φανερώνουν την αναγκαιότητα εκτέλεσης συστηματικών δοκιμών με στόχο ποσοτικές ανακτήσεις των επιθυμητών μετάλλων και επιτυχή διαχωρισμό μεταξύ τους αλλά και από τα άλλα μέταλλα που είναι παρόντα στο υλικό.

5. Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)
- [2] A. Chagnes, G. C., C. Ekberg, M. Nilsson, T. Retegan. (2016). WEE Recycling.
- [3] Cui, J., & Roven, H. J. (2011). Electronic waste. In T. M. Letcher & D. A. Vallero (Eds.), *Waste* (pp. 281-296). Boston: Academic Press.
- [4] Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., & Böni, H. (2005). Global perspectives on e-waste. *Environmental Impact Assessment Review*, 25(5), 436-458.
- [5] Townsend, T. G. (2011). Environmental issues and management strategies for waste electronic and electrical equipment. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 61(6), 587-610. doi:10.3155/1047-3289.61.6.587
- [6] Babbitt, C. W. (2009). Evolution of Product Lifespan and Implications for Environmental Assessment and Management: A Case Study of Personal Computers in Higher Education. *American Chemical Society*.
- [7] Baldé, C. P., Wang, F., Kuehr, R., & Huisman, J. (2015). *The global e-waste monitor – 2014*. Retrieved from Bonn, Germany
- [8] Global E-waste Monitor 2017
- [9] Zoeteman, B. C. J., Krikke, H. R., & Venselaar, J. (2010). Handling WEEE waste flows: on the effectiveness of producer responsibility in a globalizing world. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 47(5), 415-436
- [10] Ροκά Ελένη, Πτυχιακή Εργασία «Τρόποι ανακύκλωσης Ηλεκτρικού, Ηλεκτρονικού και λοιπού εξοπλισμού επιπέδου 1 κατά OSI απαραίτητου για τη λειτουργία των απομακρυσμένων τηλεφωνικών κέντρων (RSS) βάση προτύπων ETSI, και του δικτύου διασύνδεσης αυτών»
- [11] Canal Marques, A., Cabrera, J.-M., & de Fraga Malfatti, C. (2013). Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability. *Journal of Environmental Management*, 131, 298-306.
- [12] R. Sanapala, R. (2008). *Characterization of FR-4 Printed Circuit Board Laminates before and after Exposure to Lead-free Soldering Conditions*.

- [13] Parsons, D. (2006). *Printed circuit board recycling in Australia, in: 5th Aust. Conf. Life Cycle Assess.* Paper presented at the 5th Australian Conference on Life Cycle Assessment.
- [14] Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E. Y., & Deveci, H. (2012). Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering, 25*(1), 28-37.
- [15] Buchert M., Manhart A., Bleher D., Pingel D., Recycling critical raw materials from waste electronic equipment, Oeko-Institute .V. Darmstadt, 2012
- [16] Akcil, A., Erust, C., Gahan, C. S., Ozgun, M., Sahin, M., & Tuncuk, A. (2015). Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants – A review. *Waste Management, 45*, 258-271.
- [17] Grossman, E. (2007). High tech trash : digital devices, hidden toxics, and human health. Princeton, N.J.: Recording for the Blind & Dyslexic.
- [18] Μασαβέτας Η. Διατριβή «Ανάπτυξη και διερεύνηση μεθόδων κατεργασίας για την ανάκτηση μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα» 2017
- [19] Li, J., Duan, H., Yu, K., Liu, L., & Wang, S. (2010). Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere. *Resources, Conservation and Recycling, 54*(11), 810-815.
- [20] Guo, Q., Yue, X., Wang, M., & Liu, Y. (2010). Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed. *Powder Technology, 198*(3), 422-428
- [21] Johan Sohaili, S. K. M. a. S. S. M. (2012). Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere. *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences.*
- [22] Diaz, F. F. S. F., B. (2015). *High recovery recycling route of WEEE: The potential of pyrolysis.* Retrieved from IME Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University
- [23] Quan, C., Li, A., Gao, N., & dan, Z. (2010). Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 89*(1), 102-106.
- [24] Σ. Αγατζίνη –Λεονάρδου Εισαγωγικές Σημειώσεις Υδρομεταλλουργίας 2017
- [25] Α. Μουτσάτσου «Μελέτη ανακτήσεως μετάλλων από scrap» Ε.Μ.Π 1987
- [26] Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., & Vegliò, F. (2013). Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management, 33*(4), 935-941.

- [27] Ping, Z., ZeYun, F., Jie, L., Qiang, L., GuangRen, Q., & Ming, Z. (2009). Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2), 746-750.
- [28] Hanafi, J., Jobiliong, E., Christiani, A., Soenarta, D. C., Kurniawan, J., & Irawan, J. (2012). Material Recovery and Characterization of PCB from Electronic Waste. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 57, 331-338.
- [29] Amit Chaurasia, K. K. S., T. R. Mankhand. (2013). Extraction of Tin and Copper by Acid Leaching of PCBs. *International Journal of Metallurgical Engineering*.
- [30] Jadhav, U., & Hocheng, H. (2015). *Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces* (Vol. 5).
- [31] Yang, J.-g., Wu, Y.-t., & Li, J. (2012). Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards. *Hydrometallurgy*, 121-124, 1-6.
- [32] Oishi, T., Koyama, K., Alam, S., Tanaka, M., & Lee, J. C. (2007). Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 89(1), 82-88.
- [33] Delfini, M., Ferrini, M., Manni, A., Massacci, P., Piga, L., & Scoppettuolo, A. (2011). *Optimization of Precious Metal Recovery from Waste Electrical and Electronic Equipment Boards* (Vol. 2011).
- [34] UNEP, 2011
- [35] J. I. Goldstein, D. E. N., P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr, C. E. Lyman, C. Fiori & E. Lifshin (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists 1992*
- [36] Zhou, W., & Wang, Z. L. (2007). *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications*.
- [37] Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed, American Public Health Association, & American Water Works Association
- [38] Νικόλαος Τζαμτζής-Πιλάλης, 2009
- [39] Standard Test Method for Determination of Gold in Copper Concentrates by Fire Assay Gravimetry
- [40] Standard Test Methods for Determination of Gold in Bullion by Fire Assay Cupellation Analysis