



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ  
ΑΠΟ ΠΛΑΚΕΤΕΣ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ  
ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ ΜΕ  
ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΓΑΛΑΚΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ**

**Επιβλέπων : Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019**

**(Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή)**



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ  
ΑΠΟ ΠΛΑΚΕΤΕΣ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ  
ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ ΜΕ  
ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΓΑΛΑΚΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ**

**Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας**

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή ...../...../2019

Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής.....(Υπογραφή)

Ξενίδης Άνθιμος, Καθηγητής .....(Υπογραφή)

Παπασιώπη Νυμφοδώρα, Καθηγήτρια .....(Υπογραφή)

**ΑΘΗΝΑ**

**ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019**

Copyright © Ιωάννης Γαλάκος, 2019

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

## Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με θέμα «*Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους*» εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η ερευνητική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π από τον Μάρτιο μέχρι τον Οκτώβριο του 2019, υπό την επίβλεψη του καθ. κ. Δημήτριου Πάνια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Στην επίβλεψη συμμετείχε ενεργά και ο καθ. Άνθιμος Ξενίδης, ενώ στην τριμελή επιτροπή συμμετείχε και η καθ. Νυμφοδόρα Παπασιάπη της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας ήταν μία εμπειρία μοναδική που θα με συντροφεύει για το υπόλοιπο της ζωής μου. Σε όλη την διάρκεια της εκπόνησης της υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που στάθηκαν δίπλα μου και με συμβούλεψαν σε κάθε δυσκολία που είχα να αντιμετωπίσω και θα ήθελα να τους αναφέρω ξεχωριστά, εκφράζοντας την θερμή ευγνωμοσύνη μου.

Πρωταρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, καθ. του ΕΜΠ Δημήτριο Πάνια καθώς επίσης και τον καθ. Άνθιμο Ξενίδη επίσης καθ. του Ε.Μ.Π., για την υποστήριξη τους στην ανάθεση ενός θέματος ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για εμένα, για τις ανεκτίμητες συμβουλές τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, αλλά και συνολικότερα για τα επιστημονικά συμπεράσματα στα οποία κατέληξε.

Μετάπειτα, θα ήθελα να εκφράσω ιδιαίτερες τις ευχαριστίες μου στην Δρ. Ιωάννα Γιαννοπούλου, όπου καθημερινά στεκόταν δίπλα μου με καθοδηγούσε με τις συμβουλές της, αλλά και ταυτόχρονα μου δίδασκε το πως λειτουργεί ένας σωστός επιστήμονας. Επίσης, δεν θα μπορούσα να μην αναφέρω τη Σωτηρία Παπαγιάννη, ερευνήτρια στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας η οποία με την εγκάρδια βοήθεια της συνείσφερε σημαντικά για την ολοκλήρωση της. Ακόμα οφείλω να ευχαριστήσω όλους τους υπόλοιπους ερευνητές και διδάκτορες του εργαστηρίου για την συνεισφορά τους, καθώς και για το ευχάριστο κλίμα που υπήρξε όσο καιρό πραγματοποιούσα τα πειράματα μου στο εργαστήριο. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Απόστολο

Κούρτη και Αντώνη Πέππα, μέλη Ε.ΔΙ.Π., για την πολύτιμη βοήθεια τους κατά την διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών, καθώς και τον Μανώλη Παπαδόπουλο, μέλος Ε.Τ.Ε.Π. για την υποστήριξη του .

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες, στους γονείς μου, Πέτρο και Παγόνα και στον αδερφό μου Νικηφόρο, για τον αγώνα που έδωσαν όλα αυτά τα χρόνια για να καταφέρω να φτάσω σε αυτό το σημείο, καθώς αποτέλεσαν την κύρια πηγή ενθάρρυνσης, παρότρυνσης και έμπνευσης μου.

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019

ΙΩΑΝΝΗΣ ΓΑΛΑΚΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	15
ABSTRACT.....	16
1 ΠΛΑΚΕΤΕΣ ΤΥΠΩΜΕΝΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ (PCBs) .....	18
1.1 Εισαγωγή .....	18
1.2 Αναγνώριση και κατηγοριοποίηση των PCBs.....	19
1.3 Οι σημαντικές μεταλλικές αξίες που περιέχουν οι PCBs και η αξιοποίηση τους.....	23
1.4 Οικονομικά Δεδομένα και Κατανάλωση Ενέργειας .....	25
1.4.1 Ενεργειακή κατανάλωση .....	26
1.5 Επικινδυνότητα περιεχόμενων μεταλλικών και μη μεταλλικών υλικών στα PCBs .....	28
1.6 Ευρωπαϊκός Κανονισμός-Κρισιμότητα Πρώτων Υλών για τη ΕΕ.....	28
2 ΕΓΚΕΦΑΛΟΙ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ .....	32
2.1 Γενικά .....	32
2.2 Μέρη του εγκεφάλου .....	34
2.3 Χρήσεις του εγκεφάλου.....	35
3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΩΝ PCBS .....	36
3.1 Γενικά .....	36
3.2 Κύριες μεταλλουργικές μέθοδοι επεξεργασίας των PCBs - επιμέρους διεργασίες.....	38
3.2.1 Πυρομεταλλουργική μέθοδος.....	38
3.2.1.1 Παραγόμενες Εκπομπές Πυρομεταλλουργικής μεθόδου.....	40
3.2.1.2 Μεταλλουργία υπό κενό.....	41
3.2.2 Υδρομεταλλουργική μέθοδος.....	43
3.2.3 Σύγκριση πυρομεταλλουργικής και υδρομεταλλουργικής μεθόδου .....	46
3.2.4 Βιοϋδρομεταλλουργικές διεργασίες εκχύλισης.....	47

3.2.5	Ηλεκτροχημική επεξεργασία.....	47
3.2.6	Ενδεικτικό διάγραμμα ροής για τη διαδικασία της ανακύκλωσης.....	48
4	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΕ FACTSAGE.....	49
4.1	Περιγραφή του Factsage .....	49
4.1.1	Αρχικό μενού.....	50
4.1.2	Υποπρόγραμμα Phase Diagram.....	50
4.1.3	Υποπρόγραμμα Equilib .....	53
4.1.4	Υποπρόγραμμα Viscosity .....	57
4.2	Βάσεις δεδομένων FactSage .....	59
4.2.1	Βάση δεδομένων FACT PS .....	60
4.2.2	Βάση δεδομένων FToxid.....	60
4.2.3	Βάση δεδομένων FTmisc .....	61
4.2.3.1	Το σύστημα S-Cu-Fe-Ni-Co-Cr-Mn .....	61
4.2.3.2	Το σύστημα τήξης mattes (σουλφιδίων)(S-Cu-Fe-Ni-Co-Pb-Zn-As).....	62
4.2.3.3	Αραιωμένα υγρά κράματα.....	63
4.2.3.4	Το σύστημα Hg-Cd-Zn-Te .....	63
4.2.3.5	(5) Διάφορα διαλύματα .....	63
5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ .....	65
5.1	Πρώτες Ύλες .....	65
5.2	Τεμαχισμός πλακετών – Προετοιμασία δείγματος εργασίας .....	65
5.3	Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών .....	66
5.3.1	Χημική ανάλυση.....	66
5.3.2	Ορυκτολογική ανάλυση.....	67
5.4	Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες.....	70
5.4.1	Εξοπλισμός.....	70
5.4.2	Πειραματικές δοκιμές.....	72



5.4.2.1	Δοκιμές σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.....	73
5.5	Θερμοδυναμική ανάλυση τους συστήματος με τη χρήση του FactSage. ....	75
5.5.1	Τήξη χωρίς την προσθήκη συλλιπασμάτων .....	76
5.5.2	Προσθήκη συλλιπάσματος SiO <sub>2</sub> .....	77
5.5.3	Προσθήκη συλλιπάσματος CaO.....	78
5.6	Πειραματικές δοκιμές .....	82
5.6.1	Ιξώδες .....	84
5.6.2	Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών .....	85
5.6.3	Δοκιμές σε υψηλές θερμοκρασίες .....	88
5.6.3.1	Θερμοδυναμική ανάλυση της παραχθείσας σκωρίας.....	91
5.6.3.2	Προσομοίωση της πειραματικής δοκιμής 7 .....	93
6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	103
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	105

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1 (α) Εγκέφαλος αυτοκινήτου της εταιρείας Bosch (β) Διαγνωστικό μηχανήμα τεχνολογίας OBD2 και (γ) Πρίζα διαγνωστικού μηχανήματος τεχνολογίας OBD2 16 επαφών .....	33
Εικόνα 2.2. Μικροεπεξεργαστής (μικροελεγκτής) εγκεφάλου αυτοκινήτου .....	35
Εικόνα 4.1. Κεντρική οθόνη του FactSage .....	50
Εικόνα 4.2. Οθόνες εισαγωγής συστατικών (Reactants Window) (α) και τύπου διαγράμματος (Variables Window) (β).....	51
Εικόνα 4.3. Οθόνες εισαγωγής παραμέτρων δημιουργίας διαγράμματος (πάνω) και διφασικό διάγραμμα SiO <sub>2</sub> -CaO (κάτω).....	52
Εικόνα 4.4. Τριφασικό διάγραμμα SiO <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	53
Εικόνα 4.5. Εισαγωγή συστατικών (αντιδρώντων) σε μεταβλητές ποσότητες .....	54
Εικόνα 4.6. Επιλογές παραμέτρων και εισαγωγή στοιχείων από το κύριο μενού του υποπρογράμματος Equilib .....	55
Εικόνα 4.7. Αποτελέσματα του υποπρογράμματος Equilib για μεταβλητές παραμέτρους εισαγωγής <A> σε μορφή FACT.....	56
Εικόνα 4.8. Αποτελέσματα του υποπρογράμματος Equilib για μεταβλητές παραμέτρους εισαγωγής <A> σε μορφή ChemSage.....	57
Εικόνα 4.9. Κεντρικό μενού του υποπρογράμματος Viscosity .....	58
Εικόνα 4.10. Μενού επιλογής βάσης δεδομένων .....	59
Εικόνα 5.1. Δείγμα πλακετών τυπωμένου κυκλώματος της πρώτης ύλης των πειραματικών διατάξεων.....	65
Εικόνα 5.2. Εγκιβωτισμένο δοκίμιο πλακετών τυπωμένου κυκλώματος προς εξέταση στο SEM.....	68
Εικόνα 5.3. Μορφολογία κατανομής φάσεων και μικροανάλυση περιοχής .....	68
Εικόνα 5.4. Κόκκος καθαρού χαλκού.....	69
Εικόνα 5.5. Χαρακτηριστική εικόνα δείγματος πλακετών όπου εμφανίζονται κορυφές τιτανίου και χρυσού .....	69

Εικόνα 5.6. Εργαστηριακή κάμιнос αντίστασης Εργ. Μεταλλουργίας ΕΜΠ .....	71
Εικόνα 5.7. Εργαστηριακή κάμιнос κενού Termolab του Εργ. Μεταλλουργίας ΕΜΠ .....	71
Εικόνα 5.8. Δοκίμια 1 <sup>ου</sup> και 2 <sup>ου</sup> πειράματος .....	74
Εικόνα 5.9. Τριμερές διάγραμμα SiO <sub>2</sub> , CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Ο κόκκινος κύκλος υποδηλώνει σκωρία με σύσταση 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 63% SiO <sub>2</sub> , 27% CaO .....	75
Σχήμα 5.9. Τριμερές διάγραμμα SiO <sub>2</sub> , CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Ο κόκκινος κύκλος υποδηλώνει σκωρία μετά την προσθήκη συλλιπασμάτων (34,73% SiO <sub>2</sub> , 24,92% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> και 39,94% CaO) .....	83
Εικόνα 5.10. Δοκίμιο πειραματικής δοκιμής 5 (αριστερά) και διαχωρισθέν κράμα (δεξιά) .....	85
Εικόνα 5.11. Χημική ανάλυση μετάλλου με φορητό XRF, Bruker S1- Titan(καλιμπράρισμα στην λειτουργία γενικών κραμάτων).....	86
Εικόνα 5.12. Φάσμα ανάλυσης μετάλλου με φορητό XRF, Bruker S1- Titan(καλιμπράρισμα στην λειτουργία γενικών κραμάτων).....	86
Εικόνα 5.13. Χημική ανάλυση σκωρίας με φορητό XRF, Bruker S1- Titan(καλιμπράρισμα στην λειτουργία γενικών κραμάτων).....	87
Εικόνα 5.14. Φάσμα ανάλυσης μετάλλου με φορητό XRF, Bruker S1- Titan(καλιμπράρισμα στην λειτουργία γενικών κραμάτων).....	87
Εικόνα 5.15. Αποτέλεσμα καύσης της πρώτης ύλης στους 900 °C.....	88
Εικόνα 5.16. Χωνευτήριο με τη σκωρία και το μέταλλο (αριστερά) και μέταλλο (δεξιά) της δοκιμής 7. ....	89

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ**

Σχήμα 1.2. Ενεργειακές απαιτήσεις για την παραγωγή Cu, Ag, Au και PGMs από PCBs κινητών τηλεφώνων.....	27
Σχήμα 3.1. Διάγραμμα ροής πυρομεταλλουργικής ανάκτησης χαλκού .....	41
Σχήμα 3.2. Υδρομεταλλουργική μέθοδος ανάκτησης μετάλλων .....	45
Σχήμα 3.3. Διάγραμμα ροής για τη διαδικασία ανάκτησης των μετάλλων.....	48
Σχήμα 5.1. Φάσεις στη σκωρία κατά την ισορροπία σε θερμοκρασίες έως 1800°C...	76
Σχήμα 5.2. Μεταβολή του βάρους στερεής και υγρής φάσης (σκωρίας) με την προσθήκη SiO <sub>2</sub> .....	77
Σχήμα 5.3. Μεταβολή του βάρους των στερεών και υγρών (SlagA) φάσεων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για προσθήκη 14 g SiO <sub>2</sub> .....	78
Σχήμα 5.4. Μεταβολή του βάρους των διαφόρων φάσεων (στερεών φάσεων και υγρής φάσης σκωρίας) με την προσθήκη CaO (επιπλέον προσθήκη 14 g SiO <sub>2</sub> ) στους 1300°C .....	79
Σχήμα 5.5. Μεταβολή του βάρους των διαφόρων φάσεων (στερεών φάσεων και υγρής φάσης σκωρίας) με την προσθήκη CaO (επιπλέον προσθήκη 14 g SiO <sub>2</sub> ) στους 1400°C .....	80
Σχήμα 5.6. Μεταβολή του βάρους των διαφόρων φάσεων (στερεών φάσεων και υγρής φάσης σκωρίας) με την προσθήκη CaO (επιπλέον προσθήκη 14 g SiO <sub>2</sub> ) στους 1500°C .....	80
Σχήμα 5.7. Μεταβολή του βάρους των διαφόρων φάσεων (στερεών φάσεων και υγρής φάσης σκωρίας) με την προσθήκη CaO (επιπλέον προσθήκη 14 g SiO <sub>2</sub> ) στους 1600°C .....	81
Σχήμα 5.8. Μεταβολή βάρους στερεών (melilite, wollastonite, anorthite) και υγρών (SlagA) φάσεων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (προσθήκη 33 g CaO και 14 g SiO <sub>2</sub> ).....	82
Σχήμα 5.10. Σταθερότητα φάσεων της σκωρίας σύνθεσης στα κύρια στοιχεία ίδιας με τις πειραματικές δοκιμές σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία .....	92
Σχήμα 5.11. Σταθερότητα φάσεων της σκωρίας με προθήκη επιπλέον 5 g SiO <sub>2</sub> σε	

συνάρτηση με τη θερμοκρασία της.....	92
Σχήμα 5.12. Σταθερότητα φάσεων της σκωρίας με προθήκη επιπλέον 10 g SiO <sub>2</sub> σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της.....	93
Σχήμα 5.13. Σταθερότητα φάσεων (μεταλλικών φάσεων (SnLQ και FeLQ), σκωρίας (SLAGA) και στερεών φάσεων) κατά την τήξη των πλακετών .....	95
Σχήμα 5.14. Μάζα συστατικών της φάσης SnLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία	96
Σχήμα 5.15. Περιεκτικότητα συστατικών φάσης SnLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.....	96
Σχήμα 5.16. Μάζα συστατικών φάσης FeLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.....	97
Σχήμα 5.17. Περιεκτικότητα συστατικών φάσης FeLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.....	98
Σχήμα 5.18. Σταθερότητα φάσεων (μεταλλικών φάσεων (SnLQ και FeLQ), σκωρίας (SLAGA) και στερεών φάσεων) κατά την τήξη των πλακετών .....	99
Σχήμα 5.19. Μάζα συστατικών της φάσης SnLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (τροφοδοσία με συλλιπάσματα).....	100
Σχήμα 5.20. Περιεκτικότητα συστατικών φάσης SnLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία(τροφοδοσία με συλλιπάσματα).....	101
Σχήμα 5.21. Μάζα συστατικών φάσης FeLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (τροφοδοσία με συλλιπάσματα).....	102
Σχήμα 5.22. Περιεκτικότητα συστατικών φάσης FeLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (τροφοδοσία με συλλιπάσματα).....	102

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Υλικά πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων .....	21
Πίνακας 1.2. Περιεκτικότητες των PCBs .....	22
Πίνακας 1.3. Περιεκτικότητες των PCBs .....	23
Πίνακας 1.4. Περιεκτικότητα μετάλλων στα μεταλλεύματα και στα PCBs.....	24
Πίνακας 1.5. Περιεχόμενα μέταλλα και η οικονομική αξία των PCBs (ανά τόνο).....	25
Πίνακας 3.1. Μέθοδοι διαχωρισμού και τα χαρακτηριστικά τους .....	38
Πίνακας 3.2. Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι και ανακτώμενες μεταλλικές αξίες.....	43
Πίνακας 3.3. Ανασκόπηση αντιδραστηρίων εκχύλισης για εξαγωγή μετάλλων.....	46
Πίνακας 5.1. Χημική ανάλυση δειγμάτων κονιοποιημένων πλακετών.....	67
Πίνακας 5.2. Πειραματικές συνθήκες.....	73
Πίνακας 5.3. Προσθήκη συλλιπασμάτων .....	73
Πίνακας 5.4. Ιξώδες σκωρίας για διάφορες θερμοκρασίες κα.....	84
Πίνακας 5.5. Χημική ανάλυση μετάλλου δοκιμής 7 .....	89
Πίνακας 5.6. Χημική ανάλυση σκωρίας.....	90
Πίνακας 5.7. Ανάκτηση στοιχείων .....	91
Πίνακας 5.8. Δεδομένα εισόδου για την προσομοίωση της δοκιμής 7 χωρίς την προσθήκη συλλιπασμάτων .....	94
Πίνακας 5.9. Δεδομένα εισόδου για την προσομοίωση της δοκιμής 7 με την προσθήκη συλλιπασμάτων .....	98

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αφορά την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων, έπειτα από την επεξεργασία με πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα, στη Διπλωματική Εργασία μελετώνται οι βασικοί παράμετροι των πυρομεταλλουργικών διεργασιών με την χρήση του προγράμματος FactSage, με στόχο τη βελτιστοποίηση της ανάκτησης των πολύτιμων μετάλλων από τις πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος.

Το περιεχόμενο της Διπλωματικής Εργασίας χωρίζεται σε δύο κύρια τμήματα: (i) στο θεωρητικό μέρος και (ii) στο πειραματικό μέρος που περιλαμβάνει την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και την παρουσίαση και αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Στο Θεωρητικό Μέρος συνοψίζονται βιβλιογραφικές αναφορές για την ανάκτηση του χαλκού και των πολύτιμων μετάλλων από όλες τις εφαρμοσμένες μεθόδους που ισχύουν μέχρι σήμερα, καθώς και μία αναλυτική περιγραφή των εγκεφάλων αυτοκινήτων που είναι και η πρώτη ύλη των πειραματικών διεργασιών.

Στο δεύτερο μέρος της Διπλωματικής Εργασίας περιγράφεται η πειραματική μελέτη που διεξήχθη και αξιολογούνται τα αποτελέσματά της. Αρχικά, αναφέρονται οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, η μελέτη του προγράμματος FactSage, οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν από τα αποτελέσματα του προγράμματος και οι αντίστοιχες πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια, ακολουθεί η παράθεση των πειραματικών αποτελεσμάτων και η αξιολόγησή τους, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί το ποσοστό της ανάκτησης .

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, ο σωστός χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης, η προσθήκη συλλιπασμάτων, η θερμοκρασία πύρωσης και το ιξώδες είναι οι πλέον βασικοί παράγοντες για την απόδοση της μεθόδου.

## **ABSTRACT**

This Diploma Thesis deals with the recovery of precious metals after treatment with pyrometallurgical methods. Specifically, in the Diploma Thesis, the basic parameters of pyrometallurgical processes are studied using the FactSage program, with the aim of optimizing the recovery of precious metals from printed circuit boards.

The content of the thesis is divided into two main sections: (i) the theoretical part and (ii) the experimental part which includes the description of the experimental process and the presentation and evaluation of the experimental results.

Theoretical section summarizes bibliographical references on the recovery of copper and precious metals from all the methods applied to date, as well as a detailed description of the car electric control unit which is the raw material of the experimental processes.

The second part of the thesis describes the experimental study that was carried out and evaluated its results. Initially, the raw materials used, the study of the FactSage program, the experimental procedures followed by the results of the program, and the corresponding experimental provisions are mentioned. Then, the experimental results are presented and evaluated in order to optimize the recovery rate.

Based on the experimental results, the correct characterization of the raw material, the addition of fluxes, the combustion temperature and the viscosity are the most important factors for the performance of the method.



## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **1 ΠΛΑΚΕΤΕΣ ΤΥΠΩΜΕΝΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ (PCBs)**

### **1.1 Εισαγωγή**

Στις μέρες μας, η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού σε συνάρτηση με την ανάγκη για βελτίωση των συνθηκών ζωής του σε καθημερινή βάση είχε ως αποτέλεσμα τη διόγκωση των ποσών ενέργειας, υλικών και πόρων που απαιτούνται για την κάλυψη τους. Συνεπώς καθίσταται απαραίτητη η ανάπτυξη της τεχνολογίας με ραγδαίους ρυθμούς, καθώς και η ανάγκη να παράγεται συνεχώς, μεγάλος αριθμός από ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές. Αυτές οι συσκευές, έχουν, όμως, ένα πεπερασμένο χρόνο ζωής, μετά το πέρας του οποίου, θεωρούνται Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (WEEEs). Ο ετήσιος ρυθμός αύξησης των αποβλήτων αυτών, ανέρχεται στα 3% έως 5%. Λόγω του αυξανόμενου αυτού όγκου, γίνεται επιτακτική η ανάγκη διαχείρισης και επεξεργασίας τους. Έτσι γίνεται λόγος για την ανακύκλωση των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, ανακτώντας με αυτό τον τρόπο χρήσιμα υλικά, τα οποία μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, μειώνοντας την εξόρυξη φυσικών πόρων για την εκ νέου εξασφάλιση αυτών, συμβάλλοντας στην προστασία του περιβάλλοντος (Luda, 2011, Kim et al., 2015).

Πιο συγκεκριμένα, η αυξανόμενη ψηφιοποίηση των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών έχει ωθήσει στη δημιουργία και χρήση ηλεκτρονικών πλακετών τυπωμένου κυκλώματος (PCBs). Οι πλακέτες, αποτελούν και αυτές μέρος των αποβλήτων. Η ανακύκλωση των PCBs θεωρείται φλέγον ζήτημα, διότι περιέχουν ουσίες οι οποίες είναι επικίνδυνες για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Ένας άλλος λόγος, που καθιστά σημαντική τη διαδικασία της ανακύκλωσής τους είναι η χρήση τεράστιων ποσοτήτων μεταλλικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων και των πολύτιμων μετάλλων που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους. Τα περιεχόμενα μεταλλικά στοιχεία μπορούν να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν για μια νέα παραγωγή, καλύπτοντας έτσι τις απαιτήσεις της μαζικής αγοράς και ωθώντας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σε μια πιο ορθολογική εκμετάλλευση των μη ανανεώσιμων φυσικών πόρων. Συνοψίζοντας λοιπόν, με την επεξεργασία των αποβλήτων των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και την ανάκτηση των μετάλλων, εξοικονομείται ενέργεια, τηρείται το απαιτητικό χρονοδιάγραμμα των γραμμών παραγωγής των συσκευών και μειώνεται το περιβαλλοντικό αποτύπωμα (Luda, 2011, Kim et al., 2015, Kaya, 2016).

Στην παρούσα διπλωματική εξετάζεται η ανάκτηση μεταλλικών στοιχείων από τις Μονάδες Ελέγχου Κινητήρα (Engine Control Unit / ECU) ή αλλιώς από την Κεντρική Ηλεκτρονική Μονάδα Ελέγχου, δύο από τις πολλές ονομασίες που χρησιμοποιούνται για τον εγκέφαλο των αυτοκινήτων, όπως έχει επικρατήσει να ονομάζεται από τους τεχνικούς των οχημάτων. Αποτελεί μια ολοκληρωμένη μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή, πάνω στην οποία λειτουργούν και ελέγχονται όλες οι διεργασίες του ηλεκτρικού συστήματος, καθώς επίσης και όλων των υποσυστημάτων του οχήματος. Η αρχιτεκτονική του είναι δομημένη με τέτοια κριτήρια ώστε να ελέγχει κάθε σύστημα το οποίο βρίσκεται σε λειτουργία πάνω σε ένα σύγχρονο αυτοκίνητο. Στις αρχές τα ηλεκτρονικά συστήματα ελέγχου του κινητήρα αποτελούνταν από αρκετά ξεχωριστά και αυτόνομα μεταξύ τους ηλεκτρονικά συστήματα ελέγχου, μετέπειτα όμως παρατηρήθηκε η τάση να χρησιμοποιείται μία και μοναδική κεντρική μονάδα ελέγχου η οποία όπως αναφέρθηκε χαρακτηρίζεται ως εγκέφαλος του αυτοκινήτου. Ωστόσο σημειώνεται ότι παρόλο που ο έλεγχος όλων των διεργασιών επικεντρώθηκε σε μία μονάδα ελέγχου, οι επιταγές της τεχνολογίας για περαιτέρω αύξηση των αυτοματισμών στα σύγχρονα αυτοκίνητα οδήγησε στην ανάπτυξη δευτερευόντων συστημάτων ελέγχου τα οποία λαμβάνουν και εκτελούν εντολές από την κεντρική μονάδα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ενώ οι λειτουργίες του αυτοκινήτου κεντρικά, να παρατηρούνται όλο και αυξανόμενες ποσότητες PCBs ανά αυτοκίνητο και αυτομάτως να καθίστανται ακόμα πιο αξιόλογες πηγές μετάλλων.

## **1.2 Αναγνώριση και κατηγοριοποίηση των PCBs**

Όπως προαναφέρθηκε, οι πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα λειτουργιών, καθώς απαντώνται σε πολλά είδη συσκευών, μεγάλο μέρος από τις οποίες συναντά ο άνθρωπος στην καθημερινή του ζωή. Οι κυριότερες κατηγορίες των PCBs, ανάλογα με τις συσκευές στις οποίες χρησιμοποιούνται, είναι οι ακόλουθες:

- Μεγάλες οικιακές συσκευές, όπως κουζίνες, φούρνοι, πλυντήρια, κ.ά.
- Μικρές οικιακές συσκευές, όπως ηλεκτρικές σκούπες, τοστιέρες
- Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών (π.χ. ηλεκτρονικοί υπολογιστές, κινητά, εκτυπωτές)
- Καταναλωτικά είδη (π.χ. ραδιόφωνα, τηλεοράσεις, κάμερες)
- Φωτιστικά είδη (λάμπες φθορισμού)

- Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία (π.χ. κομπιούτερ, τρυπάνια, πριόνια)
- Παιχνίδια και εξοπλισμός ψυχαγωγίας (π.χ. κονσόλες, ηλεκτρικά παιχνίδια)
- Ιατροτεχνολογικά προϊόντα, όπως ο ακτινοθεραπευτικός εξοπλισμός
- Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου (π.χ. συστήματα συναγερμού)
- Είδη μετακίνησης (π.χ. εγκέφαλος αυτοκινήτου)
- Εργαστηριακός εξοπλισμός (π.χ. XRD, SEM, TEM)

Από τις παραπάνω κατηγορίες οι πιο διαδεδομένοι τύποι πλακετών, οι οποίοι έχουν και τον πιο μικρό χρόνο ζωής, άρα αυτοί με την πιο συχνή καταναλωτική ζήτηση, είναι οι εξής (Kaya, 2016, Lee et al., 2012, Lu and Xu, 2016):

- Πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος που χρησιμοποιείται στη μονάδα του υπολογιστή
- Πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος που χρησιμοποιείται στα κινητά τηλέφωνα
- Πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος που χρησιμοποιείται σε άλλες συσκευές όπως, οι ηλεκτρονικές λυχνίες στις τηλεοράσεις, τα τροφοδοτικά ρεύματος, το ραδιόφωνο, η τηλεόραση, η αριθμομηχανή.

Περαιτέρω από τους πιο διαδεδομένους τύπους PCBs, υπάρχουν δύο τύποι (FR-4 και FR-2), που χρησιμοποιούνται σε κινητά τηλέφωνα και προσωπικούς υπολογιστές. Οι τύποι PCB τύπου FR-4 είναι φτιαγμένοι από πολυστρωματικά φύλλα, από πολυπροπυλένιο που είναι επικαλυμμένα με χαλκό και οι τύποι FR-2 είναι κατασκευασμένα από ένα μόνο στρώμα από ίνες υάλου ή κυτταρίνης ή από φαινολικό υλικό που είναι επίσης επικαλυμμένο με στρώμα χαλκού. Τα PCB τύπου FR-4 χρησιμοποιούνται για μικρό ηλεκτρονικό εξοπλισμό (κινητά τηλέφωνα) και το FR-2 χρησιμοποιείται για μεγαλύτερες συσκευές (υπολογιστές και τηλεόραση). Τα πολυμερή και τα βιομηχανικά πλαστικά είναι άλλα σημαντικά συστατικά των PCB που περιέχουν πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, εποξικά και πολυεστέρες (Yamane et al., 2011, Kaya, 2016, Hadi et al., 2015).

Οι πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος (PCBs) μπορούν να περιέχουν έως και 60 στοιχεία, ορισμένα από τα οποία είναι πολύτιμα και κάποια επικίνδυνα. Αυτή η ποικιλία στοιχείων μπορεί να ταξινομηθεί, σε γενικό βαθμό, σε τρεις ομάδες:

- Στα μέταλλα

- Στα μη μέταλλα → κεραμικά
- Στα οργανικά (πλαστικά)

Εν γένει, η περιεκτικότητα των πλακετών στα διάφορα στοιχεία ποικίλλει ανάλογα με το είδος του PCB (ηλεκτρικού ή ηλεκτρονικού), τον τύπο της συσκευής και το έτος κατασκευής.

Οι πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος σε γενικές γραμμές εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών υλικών όπως εμφανίζεται στον Πίνακα 1.1 (Kaya, 2016, Hadi, 2015, Khaliq & Rhamdhani, 2014, Tuncuk et al., 2012).

Πίνακας 1.1. Υλικά πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων

<b>Υλικά τυπωμένων κυκλωμάτων</b>	<b>Ποσοστό (%)</b>
Σιδηρούχα μεταλλικά υλικά	38
Μη σιδηρούχα μεταλλικά υλικά	28
Πλαστικά	19
Γυαλί	4
Ξύλο	1
Άλλα υλικά	10

Αναλυτικότερα, η σύσταση των PCBs, στα προαναφερόμενα υλικά, με κριτήριο τη συσκευή στην οποία χρησιμοποιούνται, παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα (Jerzolimskie, 2014). Στον πίνακα αυτό, οι πρώτες τρεις στήλες με τον όνομα PCB1, PCB2, PCB3 αναφέρονται σε περιεκτικότητες πλακετών που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, η στήλη με το όνομα PCB4 αναφέρεται σε περιεκτικότητες πλακετών που χρησιμοποιούνται σε κινητά τηλέφωνα και η στήλη με το όνομα PCB5 αναφέρεται σε περιεκτικότητες πλακετών που χρησιμοποιούνται σε άλλες συσκευές όπως, οι ηλεκτρονικές λυχνίες στις τηλεοράσεις, τα τροφοδοτικά ρεύματος, το ραδιόφωνο, η τηλεόραση, η αριθμομηχανή.

Πίνακας 1.2. Περιεκτικότητες των PCBs

PCB 1				PCB 2	PCB 3	PCB 4	PCB 5
Material	Element	Content (%) mass	Overall mass	Content (%) mass	Content (%) mass	Content (%) mass	Content (%) mass
Organic Epoxy resin	C	18.1	31.8%	n/a	24.69	4l	26.36
	H	1.8		n/a	1.38		2.8
	N	0.32		n/a	0.85		1
	O Org	6.03		n/a	n/a		15.58
	Br	5.07		n/a	4.94		6.5
	Sb	0.45		1.97	n/a		n/a
Nonmetals Glass fibers	SiO <sub>2</sub> /Si	24.7	37.6%	n/a	n/a	n/a	11.3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.35		n/a	n/a	n/a	n/a
	CaO/Ca	3.36		3.2	1.9	n/a	6.7
	MgO/Mg	0.081		0.096	0.22	n/a	n/a
	BaO/Ba	0.0022		0.16	n/a	n/a	n/a
	NaO/Na	0.09		0.002	n/a	n/a	n/a
	SrO/Sr	0.035		0.02	n/a	n/a	n/a
Metals Solder	Cu	14.6	30.1%	24.69	13.79	13	11.09
	Sn	5.62		2.31	n/a	1	n/a
Pb	2.96	0.63		n/a	0.6	n/a	
Construction Elements	Fe	4.79		0.22	1.97	7	n/a
	Ni	1.65		0.11	0.17	1.5	n/a
	Cr	0.356		0.025	0.003	n/a	n/a
	Mo	0.016		n/a	n/a	n/a	n/a
Connectors	Ag	0.045		0.0242	n/a	0.363	n/a
	Au	0.0205		0.0076	n/a	0.0347	n/a
	Pd	0.022		<0.0027	n/a	0.0151	n/a

Παρακάτω παρουσιάζεται και ένας άλλος πίνακας ο οποίος αναφέρεται και αυτός στις περιεκτικότητες των πλακετών σε μεταλλικά υλικά, βασισμένος στον χαρακτηρισμό των τυπωμένων κυκλωμάτων για ανάκτηση μετάλλων και ενέργειας μετά την άλεση και τον μηχανικό διαχωρισμό. Έτσι με τους δύο πίνακες δίνεται μια καλύτερη και πιο λεπτομερής εικόνα για το περιεχόμενο των PCBs (Bizzo et al., 2014).

Πίνακας 1.3. Περιεκτικότητες των PCBs

Metal content	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	This study
Cu (%)	19	20	22	12.5	26.8	15.6	19.66	28.7	27.6	14.6	12.58	19.19	28	14.2
Al (%)	4.1	2	-	2.04	4.7	-	2.88	1.7	-	-	2.38	7.06	2.6	-
Pb (%)	1.9	2	1.55	2.7	-	1.35	3.93	1.3	-	2.96	2.44	1.01	-	2.50
Zn (%)	0.8	1	-	0.08	1.5	0.16	2.10	-	2.7	-	-	0.73	-	0.18
Ni (%)	0.8	2	0.32	0.7	0.47	0.28	0.38	-	0.3	1.65	0.39	5.35	0.26	0.41
Fe (%)	3.6	8	3.6	0.6	5.3	1.4	11.47	0.6	2.9	4.79	3.24	3.56	0.08	3.08
Sn (%)	1.1	4	2.6	4.0	1.0	3.24	3.68	3.8	-	5.62	1.41	2.03	-	4.79
Sb (%)	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05
Cr (%)	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	0.356	-	-	-	-
Na (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.48
Ca (%)	-	-	-	-	-	-	1.13	-	1.4	-	-	-	-	1.69
Ag (ppm)	5210	2000	-	300	3300	1240	500	79	-	450	-	100	135	317
Au (ppm)	1120	1000	350	-	80	420	300	68	-	205	-	70	29	142
Pt (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-
Cd (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1183
K (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	180
In (ppm)	-	-	-	-	-	-	500	-	-	-	-	-	-	-
Mn (ppm)	-	-	-	-	-	-	9700	-	4000	-	-	-	-	81
Se (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21
As (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11
Mg (ppm)	-	-	-	500	-	-	1000	-	-	-	-	-	-	-
Pd (ppm)	-	50	-	-	-	-	-	33	-	220	-	-	-	-
Co (ppm)	-	-	-	-	-	-	300	-	-	-	-	400	-	-
Ti (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	400	-	-
<b>Total Metals (%)</b>	<b>31.9</b>	<b>39.3</b>	<b>30.1</b>	<b>22.6</b>	<b>40.2</b>	<b>22.2</b>	<b>46.5</b>	<b>36.1</b>	<b>35.3</b>	<b>30.1</b>	<b>22.5</b>	<b>39.1</b>	<b>31.1</b>	<b>27.6</b>

(a) Feldman (1993) [13]; (b) Menetti *et al.* (1995) [14]; (c) Iji *et al.* (1997) [15]; (d) Veit *et al.* (2002) [16]; (e) Zhao *et al.* (2004) [17]; (f) Kim *et al.* (2004) [18]; (g) Wang *et al.* (2005) [19]; (h) Creamer *et al.* (2006) [20]; (i) Marco *et al.* (2008) [21]; (j) Hino *et al.* (2009) [2]; (k) Das *et al.* (2009) [22]; (l) Yoo *et al.* (2009) [23]; (m) Oliveira *et al.* (2010) [4].

### 1.3 Οι σημαντικές μεταλλικές αξίες που περιέχουν οι PCBs και η αξιοποίηση τους

Όπως προαναφέρθηκε, ένας λόγος που καθιστά την ανακύκλωση των πλακετών διαδικασία μεγάλης σημασίας, είναι η περιεκτικότητά τους σε διάφορα μεταλλικά υλικά. Στη συνέχεια, στον Πίνακα 1.4, παρουσιάζονται, οι κύριες μεταλλικές αξίες που υπάρχουν στα PCB, οι μέσες περιεκτικότητές τους καθώς και η μέση περιεκτικότητα των μεταλλικών αξιών σε αντίστοιχα κοιτάσματα (Bizzo *et al.*, 2014). Γίνεται φανερό πως οι περιεκτικότητες των μεταλλικών αξιών που υπάρχουν στις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων είναι από 4 έως και 300 φορές μεγαλύτερες από αυτές που απαντώνται στα μεταλλεύματά τους. Αυτό κυρίως ισχύει για τα πολύτιμα μέταλλα, που προσφέρουν και το μεγαλύτερο οικονομικό ενδιαφέρον, οι περιεκτικότητες των οποίων είναι συγκριτικά πολύ μεγαλύτερες των μεταλλευμάτων τους όπως για

παράδειγμα για το χρυσό και το παλλάδιο που παρουσιάζουν συγκέντρωση μεγαλύτερη κατά 224 και 333 φορές αντίστοιχα (Jerozolimskie, 2014, Fujita et al., 2014, Colledani, et al., 2014, Akcil et al., 2015).

Σύμφωνα με τα στοιχεία του Πίνακα 1.5, όπου εμφανίζεται η αξία των μετάλλων που εμπεριέχονται στα PCBs η οποία υπολογίστηκε με βάση τις τιμές χρηματιστηρίου μετάλλων Λονδίνου (LME, 2008), μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτό ότι η αξία μόνο του χρυσού και του παλλαδίου αγγίζει το 86% της συνολικής αξίας των περιεχομένων μετάλλων (Yu et al., 2009). Αξίζει βέβαια να αναφερθεί ότι η εξαγωγή των PGM (Platinum Group Metal) γίνεται από μεταλλεύματα που περιέχουν τουλάχιστον δύο από αυτά (Pt-Pd, Cu-Au-Ag, Cu-Ag, Fe-Ni), συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί ότι το κόστος παραγωγής τους μειώνεται ελαφρώς. Σημειώνεται ότι τα ως άνω αποτελέσματα είναι παλιότερης έρευνας με τις τιμές των πολύτιμων μετάλλων να μπορεί να διαφοροποιούνται, γεγονός που επηρεάζει θετικά ή αρνητικά τη σχετική αναλογία του κάθε μετάλλου στη συνολική αξία των PCBs.

Πίνακας 1.4. Περιεκτικότητα μετάλλων στα μεταλλεύματα και στα PCBs

Μεταλλο	Μετάλλευμα (%)	PCBs (%)
Cu	0,5-3,0	12,0-29,0
Zn	1,7-6,4	0,1-2,7
Sn	0,2-0,85	1,1-4,8
Pb	0,3-7,5	1,3-3,9
Fe	30-60	0,1-11,4
Ni	0,7-2,0	0,3-1,6
Au	0,0005	0,0029-0,112
Ag	0,0005	0,01-0,52
Pd	0,00003	0,01



Πίνακας 1.5. Περιεχόμενα μέταλλα και η οικονομική αξία των PCBs (ανά τόνο)

Μέταλλα	Περιεκτικότητα (%)	Τιμή (\$/kg)	Πιθανή αξία περιεκτικότητας (\$)	Αναλογία αξίας (%)
Cu	9,7	3,6	349,2	4,8
Al	5,8	1,7	98,6	1,35
Fe	9,2	0,4	36,8	0,51
Ni	0,69	10,5	72,5	0,99
Pb	2,24	1,2	27	0,37
Sn	2,15	13	279,5	3,84
Ag	0,06	315	189	2,6
Au	0,023	24434	5620	77,17
Pd	0,01	6100	610	8,38
Σύνολο	29,87		7282	

#### 1.4 Οικονομικά Δεδομένα και Κατανάλωση Ενέργειας

Οι παραπάνω πληροφορίες και συγκρίσεις, βάσει περιεκτικότητας, κάνουν σαφές ότι η ανάκτηση των μεταλλικών αξιών από τα PCBs είναι συμφέρουσα. Η διεργασία της ανακύκλωσης αποτελεί πολυδιάστατο ζήτημα για να λειτουργήσει, διότι πρέπει να εξετασθεί αν συμφέρει οικονομικά και ενεργειακά.

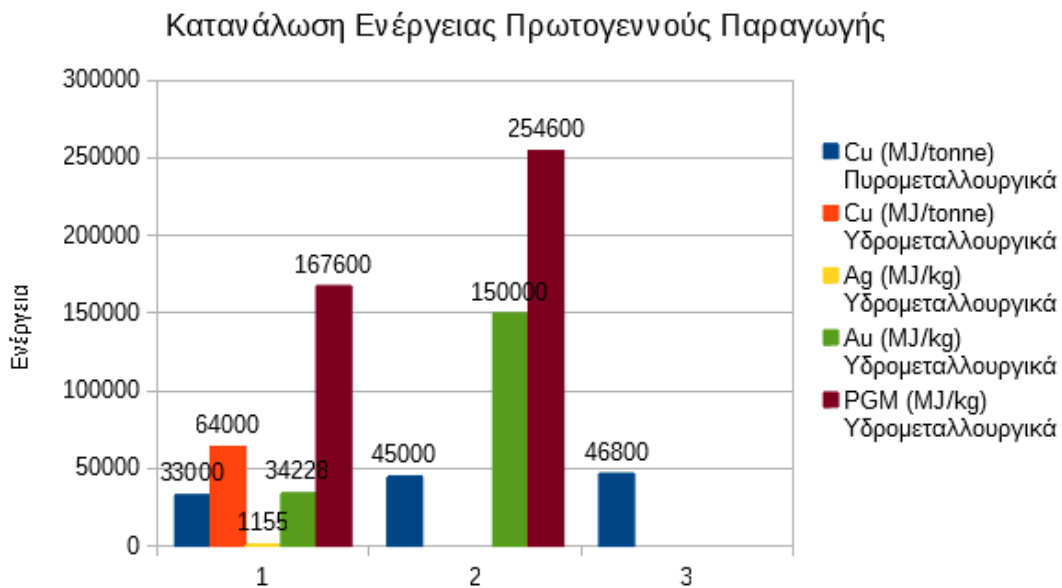
Οι βασικοί παράγοντες για την πρώτη εκτίμηση της οικονομικής εκμεταλλευσιμότητας των PCBs είναι οι εξής:

- Το 90 % της εγγενούς αξίας των θραυσμάτων των πλακών σχετίζεται με τις ποσότητες που περιέχει σε χρυσό και παλλάδιο.
- Οι εμπορικές επιχειρήσεις χυτηρίου συνήθως πιστώνονται μεταξύ 92% και 98% της αξίας του βάρους της πλακέτας που προκύπτει μετά τη δειγματοληψία.
- Η βασική χρέωση που εισπράττεται από μια μεταλλουργία για την κατεργασία PCBs είναι της τάξης των £ 400 - £ 1.000 ανά τόνο, συμπεριλαμβανομένων των ναυτιλιακών δαπανών και των δαπανών για δειγματοληψία (Goosey, M. and Kellner, R., 2003)

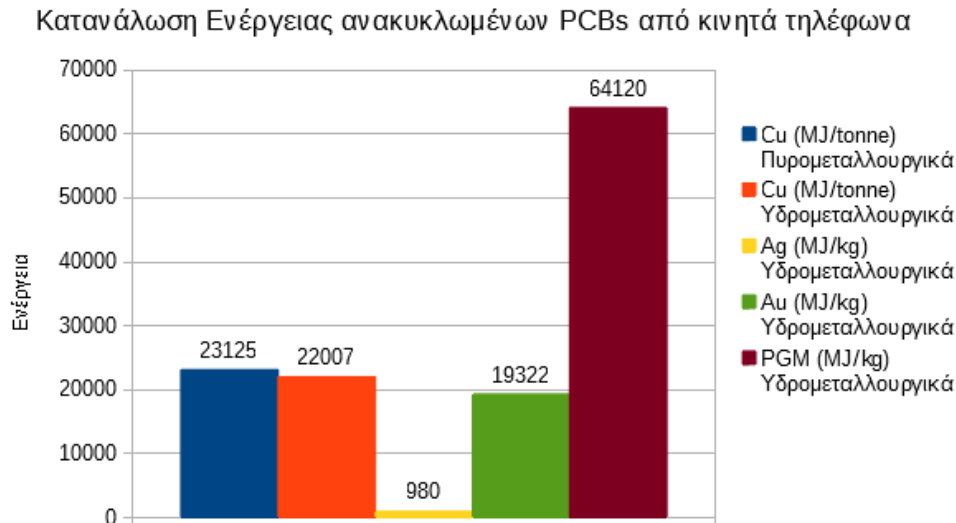
Είναι σαφές ότι για τα PCBs που περιέχουν μικρότερες ποσότητες πολύτιμων μετάλλων από αυτές που αναφέρονται στον Πίνακα 1.3, ταξινομούνται ως χαμηλής ποιότητας και είναι ασύμφορη η επεξεργασία μέσω τήξης. Είναι εξίσου σημαντικό, ότι οι υπεύθυνοι της ανακύκλωσης πρέπει να αγοράζουν συναρμολογούμενα απόβλητα PCB, ώστε να μεγιστοποιήσουν την περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα. Αυτό επιτυγχάνεται καλύτερα μέσω τεμαχισμού των πλακετών χωρίς τη χρήση οποιουδήποτε επιπλέον θρυμματισμού και ταξινόμησης για τη μείωση του όγκου.

#### 1.4.1 Ενεργειακή κατανάλωση

Για να γίνει κατανοητή η σημασία της ενεργειακής κατανάλωσης για την επεξεργασία των PCBs, παρουσιάζεται παρακάτω ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα που αναφέρεται σε μια συγκεκριμένη κατηγορία PCBs. Στα Σχήματα 1.1 και 1.2 συγκρίνεται η κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται για την ανάκτηση των αξιοποιήσιμων μετάλλων από την ανακύκλωση τυπωμένων κυκλωμάτων κινητών τηλεφώνων με την παραγωγή μετάλλων από μεταλλεύματα.



Σχήμα 1.1. Ενεργειακές απαιτήσεις για την πρωτογενή παραγωγή Cu, Ag, Au και PGMs



Σχήμα 1.2. Ενεργειακές απαιτήσεις για την παραγωγή Cu, Ag, Au και PGMs από PCBs κινητών τηλεφώνων.

Οι τιμές της απαιτούμενης ενέργειας για την ανακύκλωση των μετάλλων σε σύγκριση με αυτές από την πρωτογενή παραγωγή είναι από 2-7 φορές μικρότερες. Λαμβάνοντας υπόψη ότι στη συγκεκριμένη μελέτη συγκρίνεται η κατανάλωση ενέργειας μόνο για την ανακύκλωση πλακετών από κινητά τηλέφωνα, τα οποία αποτελούν ένα μόνο μικρό τμήμα του συνόλου των PCBs, φαίνεται και πάλι ότι οι διαφορές είναι αξιοσημείωτες. Για την εξαγωγή χρυσού από ανακύκλωση πλακετών απαιτούνται 19.322 MJ/τόνο ενώ για την εξαγωγή χρυσού πρωτογενώς απαιτείται ελάχιστη ενέργεια 34.228 MJ/τόνο και μπορεί να φτάσει έως 150.000 MJ/tonne. Για την εξαγωγή των πλατινοειδών η διαφορά είναι επίσης αρκετά ενδιαφέρουσα με την απαιτούμενη ενέργεια να είναι περίπου 64.000 MJ/τόνο για την ανακύκλωση τους η οποία ανέρχεται στα 167.000-250.000 MJ/τόνο για τη πρωτογενή παραγωγή τους. (Μουρατίδης και Κασσιμάτης, 2017).

Συμπερασματικά, η ανακύκλωση των PCBs για ανάκτηση μετάλλων είναι μια διαδικασία η οποία έχει αρκετά μεγαλύτερο περιθώριο κέρδους συγκριτικά με την εξόρυξη και πρωτογενή παραγωγή αυτών των μετάλλων. Αν και τα δεδομένα της ως άνω συγκριτικής έρευνας είναι μόνο για τα PCB κινητών τηλεφώνων (αρκετές έρευνες υποφέρουν από την έλλειψη στοιχείων δεδομένου ότι δύσκολα κανείς βρίσκει συγκεντρωτικές πληροφορίες από τα εργοστάσια λόγω εχεμύθειας), επειδή, η κατανάλωση ενέργειας είναι σε MJ/τόνο, είναι εύκολα δυνατό να βγει ένα γενικό αντιπροσωπευτικό συμπέρασμα για τα PCBs στο σύνολό τους, ανάλογα με το είδος της μεταλλικής αξίας που ανακτάται και τη μέθοδο που εφαρμόζεται (πχ.

υδρομεταλλουργική για Cu και PGM-Au. Πυρομεταλλουργική για Cu, Al, Co κλπ). (Μουρατίδης και Κασιμάτης, 2017).

### **1.5 Επικινδυνότητα περιεχόμενων μεταλλικών και μη μεταλλικών υλικών στα PCBs**

Ένας άλλος λόγος που καθιστά την ανακύκλωση των πλακετών, διαδικασία μεγάλης σημασίας, είναι ότι περιέχουν υψηλό φορτίο τοξικών ουσιών. Πιο συγκεκριμένα, αρκετά είδη πλακετών είναι πλούσια σε τοξικά στοιχεία, όπως το κάδμιο, ο υδράργυρος, το αντιμόνιο, το χρώμιο, ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο κασσίτερος και ο ψευδάργυρος. Για αυτόν τον λόγο, η διαχείρισή τους απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή.

Επιπλέον, αποτελούνται από ένα φύλλο πλαστικού, το οποίο είναι ενισχυμένο με ίνες γυαλιού και εποξειδική ρητίνη και κατά αυτόν τον τρόπο περιέχουν επιβραδυντικά φλόγας σε ποσοστό έως 15%. Το πιο σύνηθες, χρησιμοποιούμενο είδος επιβραδυντικού φλόγας για τέτοιες εφαρμογές είναι η τετραβρωμοδιφαινόλη-A (tetrabromobisphenol-A, TBBPA), μέλος της ομάδας των φαινολικών BFRs, η οποία αναφέρεται ότι έχει μικρότερο δυναμικό σχηματισμού βρωμιωμένων διοξινών σε σχέση με άλλα ευρέως χρησιμοποιούμενα είδη, σε θερμικές διεργασίες. Ο σχηματισμός αυτών των βρωμιωμένων διοξινών είναι ιδιαίτερα επιβλαβής για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

### **1.6 Ευρωπαϊκός Κανονισμός-Κρισιμότητα Πρώτων Υλών για τη ΕΕ**

Η Ευρώπη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις εισαγωγές πολλών πρώτων υλών, οι οποίες πλήττονται ολοένα και περισσότερο από την αυξανόμενη ζήτηση από τις αναδυόμενες οικονομίες και από όλο και περισσότερα μέτρα εθνικής πολιτικής που λαμβάνουν ορισμένες χώρες τα οποία διαταράσσουν την κανονική λειτουργία των παγκόσμιων αγορών. Λαμβάνοντας υπόψη το παραπάνω και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η παραγωγή πολλών υλικών συγκεντρώνεται σε μικρό αριθμό χωρών, παρουσιάζονται προβλήματα διαθεσιμότητας πρώτων υλών για την λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων παραγωγής προϊόντων. Για παράδειγμα, πάνω από το 90% των σπανίων γαιών και του αντιμονίου και πάνω από το 75% του γερμανίου και του βολφραμίου παράγονται στην Κίνα. Επιπροσθέτως, το 90% του νιόβιου παράγεται στη Βραζιλία και το 77% της πλατίνας στη Νότιο Αφρική (European Commission, 2010).

Στο πλαίσιο αυτό, η πρωτοβουλία για τις πρώτες ύλες, της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, κατά το Ευρωκοινοβούλιο, αποτελεί ένα σημαντικό πρώτο βήμα.

Το 2008, η Επιτροπή εγκαινίασε την «Πρωτοβουλία για τις πρώτες ύλες», με την οποία καθορίστηκε ολοκληρωμένη στρατηγική για την ανταπόκριση στις ποικίλες προκλήσεις που σχετίζονται με την πρόσβαση σε μη ενεργειακές και μη γεωργικές πρώτες ύλες. Η Πρωτοβουλία για τις πρώτες ύλες βασίζεται σε τρεις πυλώνες, που έχουν ως στόχο:

- να εξασφαλίσουν ίσους όρους πρόσβασης σε πόρους που βρίσκονται σε τρίτες χώρες
- να προωθήσουν τον βιώσιμο εφοδιασμό πρώτων υλών από ευρωπαϊκές πηγές και
- να ενισχύσουν την αποδοτική χρήση των πόρων και την ανακύκλωση.

Ένα στοιχείο της στρατηγικής αυτής είναι η ανάγκη για μια «διπλωματία των πρώτων υλών», η οποία θα πρέπει να εδράζεται σε ευρύτερες πολιτικές έναντι των τρίτων χωρών, όπως η προαγωγή των δικαιωμάτων του ανθρώπου, της χρηστής διακυβέρνησης, της επίλυσης των διαφορών, της μη διάδοσης των όπλων μαζικής καταστροφής και της περιφερειακής σταθερότητας.

Η Επιτροπή, από κοινού με τα κράτη μέλη και τους ενδιαφερομένους, έχει προσδιορίσει 14 πρώτες ύλες οι οποίες θεωρούνται ως κρίσιμης σημασίας σε επίπεδο ΕΕ, ενώ παράλληλα επεξεργάστηκε μια διαφανή, καινοτόμο και ρεαλιστική μεθοδολογική προσέγγιση για τον καθορισμό του «κρίσιμου χαρακτήρα»

Οι 14 πρώτες ύλες που απαριθμούνται θεωρούνται κρίσιμης σημασίας, διότι οι κίνδυνοι που απορρέουν από την ανεπάρκεια της προσφοράς και οι επιπτώσεις τους για την οικονομία είναι μεγαλύτεροι σε σύγκριση με την πλειονότητα των υπολοίπων πρώτων υλών. Ο υψηλός κίνδυνος όσον αφορά την προσφορά οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι μεγάλο μερίδιο της παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται ως επί το πλείστον από ελάχιστες χώρες: Κίνα (αντιμόνιο, αργυραδάμας, γάλλιο, γερμάνιο, γραφίτης, ίνδιο, μαγνήσιο, σπάνιες γαίες, βολφράμιο), Ρωσία (μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου), Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό (κοβάλτιο, ταντάλιο) και Βραζιλία (νιόβιο και ταντάλιο). Η υψηλή αυτή συγκέντρωση παραγωγής επαυξάνεται σε πολλές περιπτώσεις λόγω της χαμηλής υποκαταστασιμότητας και των χαμηλών ποσοστών ανακύκλωσης.

Ως κρίσιμης σημασίας πρώτες ύλες θεωρούνται εκείνες, οι οποίες εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλό κίνδυνο ανεπαρκούς προσφοράς κατά τα επόμενα 10 έτη και οι οποίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την αλυσίδα της προστιθέμενης αξίας.

Ο κίνδυνος προσφοράς σχετίζεται με τη συγκέντρωση της παραγωγής σε ελάχιστες χώρες, καθώς και με τη χαμηλή πολιτικοοικονομική σταθερότητα ορισμένων εκ των προμηθευτών.

Σε πολλές περιπτώσεις ο κίνδυνος αυτός επαυξάνεται λόγω της χαμηλής υποκαταστασιμότητας και των χαμηλών ποσοστών ανακύκλωσης. Συχνά, ο σταθερός εφοδιασμός έχει σημασία για την επίτευξη των στόχων της πολιτικής για το κλίμα, καθώς και για την τεχνολογική καινοτομία. Παραδείγματος χάρη, οι σπάνιες γαίες έχουν ζωτική σημασία για τους υψηλής απόδοσης μόνιμους μαγνήτες ανεμογεννητριών ή ηλεκτρικών οχημάτων, για τους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων και για τις κάρτες τυπωμένου κυκλώματος, τις οπτικές ίνες και τους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών.

Η ΕΕ εξαρτάται απολύτως από τις εισαγωγές, με την Κίνα να αντιπροσωπεύει το 97% της παγκόσμιας παραγωγής το 2009. Συγχρόνως, προς το παρόν δεν υπάρχουν εμπορικά βιώσιμες μέθοδοι ανακύκλωσης ή υποκατάστασης των σπάνιων γαιών.

Στο πλαίσιο των εργασιών για τον προσδιορισμό των κρίσιμης σημασίας πρώτων υλών, ήλθε επίσης στην επιφάνεια η ανάγκη για καλύτερα δεδομένα και γνώσεις, καθώς και η αναγκαιότητα τακτικής επικαιροποίησης του καταλόγου πρώτων υλών με γνώμονα τις εξελίξεις στις αγορές, τις τεχνολογικές εξελίξεις (π.χ. λίθιο, χάρνιο και νικέλιο) και τα νέα στοιχεία σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των διαφόρων πρώτων υλών.

Σύμφωνα με την Ε.Ε. οι πρώτες ύλες που θεωρούνται ως κρίσιμες, είναι οι παρακάτω (European Commission, 2010):

- **Αντιμόνιο**
- Βηρύλλιο
- **Κοβάλτιο**
- Γάλλιο
- Γερμάνιο
- Γραφίτη
- **Ίνδιο**

- Μαγνήσιο
- Νιόβιο
- **PGM (μέταλλα ομάδας πλατίνας: Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os )**
- Σπάνιες γαίες
- **Ταντάλιο**
- Βολφράμιο

Από τη λίστα κρίσιμων πρώτων υλών για την Ε.Ε οι μεταλλικές αξίες που απαντώνται αλλά και χρήζουν ιδιαίτερη σημασία για την ανακύκλωση των PCBs είναι αυτές που εμφανίζονται με έντονη γραφή, δηλαδή το αντιμόνιο (Sb), το κοβάλτιο (Co), το ίνδιο (In) (σε μικρές περιεκτικότητες και σε περιορισμένο αριθμό πλατφορμών), τα μέταλλα που ανήκουν στην ομάδα της πλατίνας (PGM) ( είναι και ο σημαντικότερος οικονομικός παράγοντας ανακύκλωσης των PCBs μετά το χρυσό) και το ταντάλιο (Ta) που επίσης χρησιμοποιείται σε περιορισμένο αριθμό τυπωμένων κυκλωμάτων.

## **2 ΕΓΚΕΦΑΛΟΙ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ**

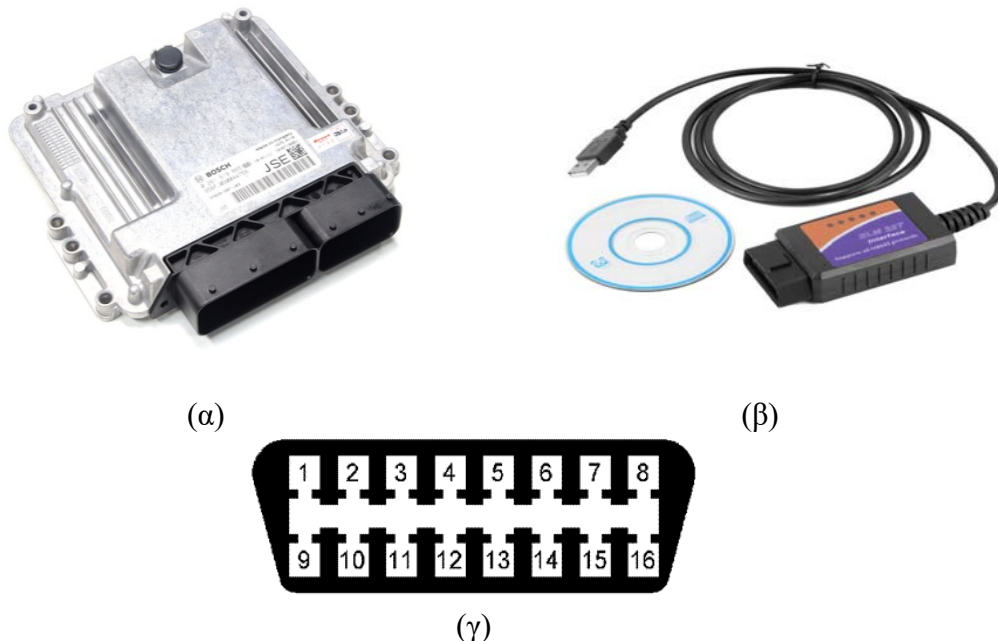
### **2.1 Γενικά**

Η μονάδα ελέγχου του κινητήρα ή αλλιώς εγκέφαλος (Engine Control Unit ή Engine Control Management), είναι στην ουσία ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής που ελέγχει όλες τις λειτουργίες του κινητήρα και γενικά όλων των υποσυστημάτων του οχήματος. Αρχικά, η χρήση του εγκέφαλου του αυτοκινήτου γινόταν αποκλειστικά και μόνο για τον έλεγχο των λειτουργιών του κινητήρα, όπως για παράδειγμα για την διαχείριση καυσίμου, την ανάφλεξη, την εκκίνηση, και την αποσφαλμάτωση, αργότερα όμως, με τη συνεχή εξέλιξη του κλάδου στις αρχές του 21<sup>ου</sup> αιώνα, εφευρέθηκαν νέες τεχνολογίες με τις οποίες ήταν πλέον δυνατόν να ελεγχθούν πολλές επιπλέον λειτουργίες του αυτοκινήτου εκτός του κινητήρα. Πλέον, όλα τα υποσυστήματα ενός αυτοκινήτου ελέγχονται από τον εγκέφαλο, ο οποίος αξιοποιεί όλους τους αισθητήρες που βρίσκονται τοποθετημένοι στο όχημα, αξιολογεί τα δεδομένα που δέχεται σαν είσοδο και στέλνει αντίστοιχα τις κατάλληλες εντολές. Οι συνηθέστερες θέσεις που βρίσκεται ο εγκέφαλος σε ένα αυτοκίνητο ανάλογα με τον κατασκευαστή της εκάστοτε εταιρείας είναι στον χώρο του κινητήρα κοντά στην ασφαλειοθήκη και στο σασί στην πίσω πλευρά του ή κάπου εσωτερικά στη καμπίνα επιβατών (συνήθως κάτω από το τιμόνι ή κάτω από το ντουλάπι στον συνοδηγό) ώστε σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις να είναι εύκολα προσβάσιμος.

Εξωτερικά ο εγκέφαλος διαθέτει ένα μεταλλικό περίβλημα που αποτελείται από διάφορα κράματα μετάλλων για να προστατεύεται από τη θερμική ακτινοβολία και το νερό στην περίπτωση που βρίσκεται στον χώρο της μηχανής, αλλά και σε κάθε περίπτωση για να μην δεχθεί κάποιου είδους παρεμβολή. Πάνω σε αυτό το μεταλλικό περίβλημα, διαθέτει μια ετικέτα όπου αναγράφονται όλες οι πληροφορίες (κωδικός κινητήρα, σειρά γραμμής παραγωγής, κυβισμός και τροφοδοσία καυσίμου κτλ.) και τα στοιχεία του κατασκευαστή, καθώς και μια υποδοχή-φύσα για να μπορεί να συνδεθεί με ένα καλώδιο ελέγχου. Όσον αφορά στην περίπτωση επέμβασης στον εγκέφαλο από τρίτους, η κάθε εταιρεία για να είναι σε θέση να διαγνώσει αυτήν την επέμβαση διαθέτει ένα συγκεκριμένο σύστημα ασφάλειας. Τέτοια συστήματα μπορεί να είναι είτε με συγκεκριμένη κόλλα στις βίδες, είτε μία ασφάλεια συνήθως πλαστική που όταν ανοιχτεί ο εγκέφαλος αυτή σπάει, είτε μία ταινία με έντονα χρώματα που κόβεται αμέσως μόλις λυθεί ο εγκέφαλος. Αυτή η διαδικασία γίνεται ώστε να μπορεί η κάθε εταιρεία να γνωρίζει πότε έχει γίνει επέμβαση στον εγκέφαλο του οχήματος και αυτός



κατά συνέπεια να καθίσταται εκτός εγγυήσεως. Παλαιότερα η φύσα που είχε σαν υποδοχή ο εγκέφαλος για την διάγνωση των σφαλμάτων του, ήταν διαφορετική ανά κατασκευαστή. Ωστόσο σήμερα τείνει να επικρατήσει σχεδόν σε όλα τα οχήματα η τεχνολογία OBD2 (On Board Diagnostics). Τα πρώτα OBD στην ουσία είναι μηχανήματα τα οποία επικοινωνούν με τον εγκέφαλο και ‘διαγνώσκουν’ την κατάσταση του κινητήρα, αλλά και τυχόν σφάλματα που προέκυψαν. Πολλές φορές ο εγκέφαλος εμφανίζει στον οδηγό σφάλματα τα οποία είναι προσωρινά, όπου με μία απλή εκκαθάριση δεδομένων διαγράφονται και το όχημα λειτουργεί και πάλι στην βέλτιστη κατάσταση του. Για τα οχήματα για την ευρωπαϊκή αγορά υπάρχει μια πρίζα 16 επαφών, που διατίθεται στα πλαίσια των κανονισμών και αναφέρεται επίσης η συμβατότητα αναφορικά με το OBD-II / EOBD και στα έγγραφα του οχήματος. Συνήθως καταλήγει σε καλώδιο USB θύρας ώστε να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έλεγχος και παραμετροποίηση μέσω υπολογιστή. Τα περισσότερα μηχανήματα έχουν λογισμικό το οποίο είναι συμβατό με όλα τα μοντέλα και τύπους οχημάτων που υπάρχουν στην αγορά. Ωστόσο σε πιο εξειδικευμένες βλάβες κάθε βιομηχανία έχει ειδικά διαγνωστικά με συγκεκριμένα λογισμικά που μόνο οι ίδιοι έχουν την άδεια και την τεχνογνωσία για να τα χειριστούν και επομένως να αποτελούν μονοπώλια στις επισκευές (Μουρατίδης και Κασιμάτης, 2017, Βικιπαίδεια, 2019).



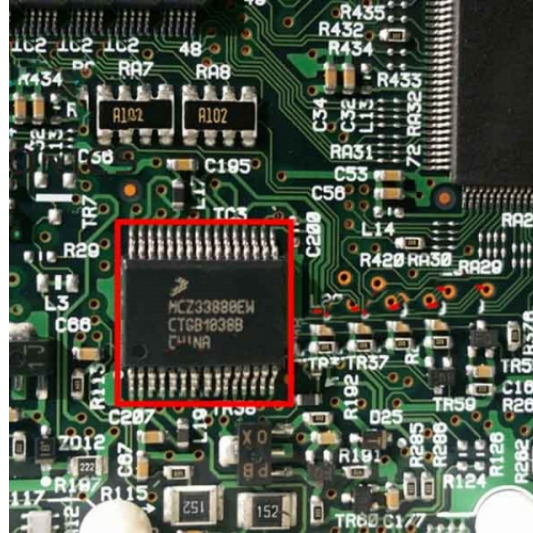
Εικόνα 2.1 (α) Εγκέφαλος αυτοκινήτου της εταιρείας Bosch (β) Διαγνωστικό μηχανήμα τεχνολογίας OBD2 και (γ) Πρίζα διαγνωστικού μηχανήματος τεχνολογίας OBD2 16 επαφών

Ο εγκέφαλος εσωτερικά αποτελείται από μία ή δύο πλακέτες (αναλόγως του κατασκευαστή παραγωγής) στις οποίες πάνω τους χαράσσονται τα ηλεκτρονικά κυκλώματα και τοποθετούνται τα απαραίτητα εξαρτήματα των ψηφιακών κυκλωμάτων, όπως μνήμη προσπέλασης, μετατροπέα αναλογικών σημάτων σε ψηφιακά, τον μικροεπεξεργαστή και ολοκληρωμένα κυκλώματα που το καθένα από αυτά έχει διαφορετικές αρμοδιότητες. Τα ολοκληρωμένα κυκλώματα συμμετέχουν στις λειτουργίες ανάφλεξης, καύσης, συστήματος έγχυσης, συστήματος φρένων, σταθεροποίησης τροχών και γενικά σε όλα τα κυκλώματα διαχείρισης του αυτοκινήτου.

## **2.2 Μέρη του εγκεφάλου**

Οι εγκέφαλοι των αυτοκινήτων έχουν την ίδια αρχιτεκτονική με αυτή των ηλεκτρονικών υπολογιστών, αποτελούνται δηλαδή από το hardware και από το software τους. Πρωταρχικά για το hardware όλα τα ηλεκτρονικά στοιχεία τυπώνονται σε μία πλακέτα κυκλώματος και αντίστοιχα πάνω σε αυτή υπάρχουν ο επεξεργαστής και όλα τα απαραίτητα ολοκληρωμένα κυκλώματα. Για την ομαλή διακύμανση της θερμοκρασίας υπάρχουν ειδικές ψήκτρες που προστατεύουν κάποια από αυτά τα ολοκληρωμένα κυκλώματα. Ο βασικός άξονας πάνω στον οποίο λειτουργεί ο εγκέφαλος είναι η σωστή διαχείριση όλων των υποσυστημάτων του αυτοκινήτου και κυρίως οι εντολές που προσδίδονται για την επίτευξη της τέλει καύσης, αξιοποιώντας τη πληθώρα πληροφοριών που λαμβάνει από τους αισθητήρες ώστε να επιτευχθεί η άριστη λειτουργία αλλά και η μέγιστη απόδοση του κινητήρα (Baechtel 2011). Οι αισθητήρες του αυτοκινήτου είναι οι «αγγελιοφόροι» που μεταβιβάζουν τα σήματα στον εγκέφαλο και αυτός με την σειρά του δίνει τις ανάλογες εντολές. Οι βασικοί ρόλοι επί του πρακτέου είναι η μείωση των εκπομπών των καυσαερίων στο ελάχιστο σε συνάρτηση με τις εντολές που λαμβάνει από τον αισθητήρα λάμδα. Οι περιβαλλοντικοί νόμοι είναι τόσο αυστηροί πλέον για την εκπομπή των καυσαερίων που πολλές φορές τα σύγχρονα αυτοκίνητα για να λαμβάνουν σωστές μετρήσεις και να δίνουν σωστές πληροφορίες στον εγκέφαλο, μπορεί να διαθέτουν σε αριθμό έως και 4 αισθητήρες λάμδα. Στους ρόλους είναι επίσης η ρύθμιση των στροφών (RPM) που έχει ο κινητήρας, όπως και το μέγιστο όριο το οποίο μπορεί να φθάσει για την ασφάλεια του κινητήρα. Επιπροσθέτως ένας άλλος ρόλος για την ομαλή λειτουργία του κινητήρα είναι η ρύθμιση του εκκεντροφόρου άξονα με αποτέλεσμα την βελτίωση απόδοσης του κινητήρα.

Όπως προαναφέρθηκε ο εγκέφαλος αποτελείται από ένα ή περισσότερα τυπωμένα κυκλώματα (πλακέτες) με ένα μικροεπεξεργαστή (μικροελεγκτής) που αναλαμβάνει όλη τη διαχείριση του οχήματος. Ο μικροελεγκτής αυτός διαθέτει μία μνήμη για το λογισμικό και για την αποθήκευση μόνιμων και προσωρινών πληροφοριών.



Εικόνα 2.2. Μικροεπεξεργαστής (μικροελεγκτής) εγκεφάλου αυτοκινήτου

### 2.3 Χρήσεις του εγκεφάλου

Πρωταρχικά η κύρια λειτουργία των εγκεφάλων είναι η ρύθμιση της τροφοδοσίας του καυσίμου στον κινητήρα του αυτοκινήτου, όπως και η ανάφλεξη εκκίνηση του. Με την πάροδο του χρόνου όλο και περισσότερες λειτουργίες ελέγχονταν από τον εγκέφαλο, με αποτέλεσμα σήμερα να τσεκάρονται μία πληθώρα υποσυστημάτων από αυτόν. Μερικά από τα πιο βασικά υποσυστήματα είναι τα εξής:

- TCS (Traction control system) αντι-ολίσθησης
- ABS (Anti-lock braking system) αντι-μπλοκαρίσματος φρένων
- ESP (Electronic stability system) ηλεκτρονικής ευστάθειας
- CC (Cruise control) διατήρηση σταθερής ταχύτητας
- 4x4 κίνησης με τους τέσσερις τροχούς
- AC (Air condition) ηλεκτρονικού κλιματισμού
- Σταθεροποίησης τάσης εξόδου του εναλλάκτη (δυναμό)
- Φόρτισης της μπαταρίας ( Βικιπαίδεια, 2019, Vantzios, 2019).

### **3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΩΝ PCBS**

#### **3.1 Γενικά**

Ένα βασικό βήμα που αποτελεί την αφετηρία, για την ανακύκλωση των πλακετών τυπωμένου κυκλώματος είναι η προκατεργασία και ο διαχωρισμός των μεταλλικών τμημάτων από τα μη μεταλλικά τμήματα της πλακέτας.

Αποτελεί στάδιο μεγάλης σημασίας, διότι κατά την εφαρμογή των μεθόδων ανακύκλωσης, τα υλικά εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες και σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα, και λόγω της ύπαρξης και των μη μεταλλικών υλικών μπορεί να συμβούν αντιδράσεις οι οποίες πιθανόν να επηρεάσουν τις διεργασίες ανακύκλωσης. Επιπλέον, πολλά από τα μη μεταλλικά υλικά όταν εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να παράγουν ενώσεις επιβλαβείς για τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Κατά το πρώτο στάδιο οι πλακέτες υπόκεινται σε δράσεις κατάτμησης. Δηλαδή, κόβονται σε κομμάτια, περίπου, των 1-2 cm<sup>2</sup>, συνήθως με τεμαχιστές (shredders) ή κοκκοποιητές (granulators) δίνοντας μια πρώτη διευκόλυνση στη διαχείριση των πλακετών για να συνεχιστεί η περαιτέρω κατεργασία τους.

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται επιπρόσθετη μείωση του μεγέθους σε 5-10 mm, μέσω μύλων κοπής ή φυγοκεντρικών μύλων ή περιστρεφόμενων διαχωριστών, οι οποίοι είναι εξοπλισμένοι με κόσκινο πυθμένα. Λόγω της παραπάνω επεξεργασίας η θερμοκρασία των τμημάτων των πλακετών αυξάνεται ραγδαία, υπερβαίνοντας τους 250°C. Συνεπώς, λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας πραγματοποιείται πυρολυτική διάσπαση των χημικών δεσμών, η οποία παράγει βρωμιωμένες και μη βρωμιωμένες φαινόλες, καθώς και αρωματικούς / αλειφατικούς αιθέρες (Yamane et al., 2011, Kaya, 2016, Lee et al., 2012, Lu & Xu, 2016).

Αφού ολοκληρωθεί το στάδιο της θραύσης, ακολουθεί **το στάδιο της ταξινόμησης** των διαφόρων τμημάτων των πλακετών σε κοκκομετρικά κλάσματα. Αυτό το στάδιο πραγματοποιείται μέσω χρήσης κοσκίων και υδροκυκλώνων. Τα κόσκινα που χρησιμοποιούνται συχνά είναι τα δονούμενα, τα οποία αποτελούνται από πολλά καταστρώματα.

Μετά το πέρας της ταξινόμησης ακολουθεί **το στάδιο του διαχωρισμού** των μεταλλικών υλικών από τα μη μεταλλικά. Η επίτευξη αυτού του σταδίου βασίζεται στη διαφορά που εμφανίζουν τα υλικά στα φυσικά τους χαρακτηριστικά, δηλαδή στο μέγεθος, στο σχήμα, στην πυκνότητά τους και σε διάφορες άλλες φυσικές ιδιότητες,

όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η μαγνητική διαπερατότητα, κ.α. Μετά το πέρας της δημιουργίας των κοκκομετρικών κλασμάτων λαμβάνουν χώρα οι μέθοδοι διαχωρισμού.

Κάποιες από τις πιο γνωστές μεθόδους διαχωρισμού είναι οι εξής (Yamane et al., 2011, Hadi et al., 2015, Lu & Xu, 2016, Mandot et al., 2017, Colledani et al., 2014):

- Η χρήση **κεκλιμένης πλάκας και κοσκίνων για το διαχωρισμό** των διαφόρων υλικών βάσει του σχήματός τους
- Η χρήση **μαγνητικών διαχωριστών υψηλής και χαμηλής έντασης** για το διαχωρισμό των υλικών, εκμεταλλευόμενοι τη μαγνητική ή μη ιδιότητά τους. Οι μαγνητικοί διαχωριστές χαμηλής έντασης χρησιμοποιούνται ευρέως για την ανάκτηση σιδηρομαγνητικών μετάλλων από μη σιδηρούχα μέταλλα και άλλα μη μαγνητικά απόβλητα. Οι μαγνητικοί διαχωριστές υψηλής έντασης χρησιμοποιούνται την συλλογή των κραμάτων χαλκού.
- **Ο διαχωρισμός βάσει της ηλεκτρικής αγωγιμότητας** ο οποίος διαχωρίζει τα υλικά διαφορετικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, όπως τα μη σιδηρούχα μέταλλα από τα αδρανή υλικά. Τέτοιες μέθοδοι είναι ο επαγωγικός διαχωρισμός μέσω ρευμάτων Eddy, ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός και ο τριβοηλεκτρικός διαχωρισμός.
- **Ο διαχωρισμός βάσει πυκνότητας**, ο οποίος χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των μεταλλικών υλικών από τα μη μεταλλικά υλικά. Τέτοιες μέθοδοι είναι η χρήση βαρέων διαμέσων, ο διαχωρισμός βάσει βαρύτητας και ο υγρός διαχωρισμός εκμεταλλευόμενος τη δυναμική ενέργεια του νερού

Η επιλογή του κατάλληλου διαχωρισμού εξαρτάται από τη διαφορά που παρατηρείται στις φυσικές ιδιότητες μεταξύ των μεταλλικών και μη μεταλλικών υλικών, αλλά και από το ύψος κεφαλαίου που διατίθεται για το σκοπό αυτό.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους διαχωρισμού και κάποια χαρακτηριστικά τους (Yu et al., 2009).

Πίνακας 3.1. Μέθοδοι διαχωρισμού και τα χαρακτηριστικά τους

Μέθοδος	Μέγεθος Σωματιδίων	Υλικά Ενδιαφέροντος	Αποδοτικότητα	Κατάσταση Εφαρμογής
Κατακόρυφος διαχωρισμός κραδασμών	150-300 μm	Cu, Pb, Sn, Al, άλλα	85% μέταλλο ανακτάται, εκ των οποίων το 50% είναι χαλκός	Πειραματικό Στάδιο
Διαχωρισμός Βαρύτητας	5-150 mm	Διαχωρισμό μετάλλων και μη.	Ένα μεγάλο μέρος των βαρέων μετάλλων διαχωρίζονται	Ευρέως διαδεδομένο σε διαχωρισμό μετάλλων και μη.
Διαχωρισμός πεδίου Eddy	>5mm	Μη Φερριτικά μέταλλα /Διαχωρισμός Μη μετάλλων	Ανάκτηση μεγαλύτερη του 90% είναι εφικτή	Περιορισμένες εφαρμογές στην ανακύκλωση PCBs
Ηλεκτροστατικός Διαχωρισμός Corona	0.1–5 mm	Διαχωρισμό μετάλλων και μη.	Ανάκτηση Cu 99% Ανάκτηση Εποξικής ρητίνης 99.5%	Συγκεκριμένες εφαρμογές για ανακύκλωση PCBs
Μαγνητικός Διαχωρισμός	-	Φερομαγνητικά μέταλλα / άλλα	43% Fe κατά μέσο όρο ανακτάται	Ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος στην ανακύκλωση φερρομαγνητικών μετάλλων, ακατάλληλη για ανακύκλωση PCBs

### 3.2 Κύριες μεταλλουργικές μέθοδοι επεξεργασίας των PCBs - επιμέρους διεργασίες

Οι κυριότερες και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι εξαγωγής μετάλλων από PCBs είναι οι ακόλουθες (Mandot et al., 2017, Khaliq & Rhamdhani, 2014, Cui & Zhang, 2008, Tuncuk et al., 2012):

- Η πυρομεταλλουργική μέθοδος
- Η υδρομεταλλουργική μέθοδος
- Η βιουδρομεταλλουργική μέθοδος
- Η ηλεκτροχημική μέθοδος

Με το πέρασμα των χρόνων και την εξέλιξη της τεχνολογίας εξελίσσονται συνεχώς και οι μέθοδοι αυτοί. Επιπλέον, για την αύξηση της απόδοσής τους, συνηθίζεται ο συνδυασμός τους. Βέβαια, από τις παραπάνω τέσσερις μεθόδους η πυρομεταλλουργική και η υδρομεταλλουργική μέθοδος επιλέγονται πιο συχνά.

#### 3.2.1 Πυρομεταλλουργική μέθοδος

Σε γενικές γραμμές, η ανακύκλωση PCBs για την ανάκτηση στοιχείων με τη μέθοδο της πυρομεταλλουργίας διεξάγεται με τη θέρμανση των ήδη δημιουργηθέντων

κοκκομετρικών κλασμάτων από την θραύση και ταξινόμηση των πλακετών, σε κάμινο, υπό απουσία αέρα, είτε υπό παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας.

Τα ταξινομημένα τεμάχια με τα οποία τροφοδοτείται η κάμινο, πολύ πιθανόν να περιέχουν κάποια κεραμικά υλικά αλλά και κάποια πλαστικά μέρη, τα οποία δεν κατάφεραν να απομακρυνθούν κατά τις διεργασίες διαχωρισμού. Επιπροσθέτως, πριν την έναρξη της τήξης αλλά και κατά τη διάρκεια της, προστίθενται και τα απαραίτητα συλλιπάσματα για να βοηθήσουν στη διαδικασία του εξευγενισμού των πλακετών.

Καθώς αρχίζει η θέρμανση των τμημάτων σε υψηλές θερμοκρασίες, πριν το σημείο τήξης των μεταλλικών στοιχείων προηγείται η τήξη και η διάσπαση των οργανικών μερών. Δηλαδή, πραγματοποιείται η διαδικασία της πυρόλυσης κατά την οποία τα πλαστικά τμήματα υφίστανται διάσπαση. Επειδή οι αντιδράσεις αυτές είναι εξώθερμες, τροφοδοτούν το σύστημα της καμίνου με επιπλέον θερμική ενέργεια η οποία βοηθά την επερχόμενη τήξη των μεταλλικών και κεραμικών υλικών. Για αυτό το λόγο, τα πολυμερή λαμβάνονται υπόψη ως καύσιμα τα οποία αυξάνουν την ενεργειακή απόδοση του συστήματος. Βέβαια, συνήθως, με τη διάσπαση των πλαστικών και οργανικών μερών απελευθερώνονται πτητικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα, πολλές από τις οποίες, όπως οι διοξίνες, είναι επικίνδυνες. (Mandot, V., Saraswat, V. & Jaitawat, N.,2017, Khaliq, A.& Rhamdhani, M.A., 2014).

Κάποια επιπλέον συστατικά που περιέχονται στα πλαστικά καθώς και τα οξειδία που προέρχονται από τη μετέπειτα τήξη ανόργανων υλικών σχηματίζουν τη σκωρία. Στη σκωρία αυτή μπορούν να υπάρξουν και αρκετά οξειδία χρήσιμων μεταλλικών στοιχείων τα οποία δεν έχουν περάσει στο τελικό τήγμα. Το τελικό τήγμα ονομάζεται τήγμα συλλέκτης και ανάλογα με την τροφοδοσία περιέχει, συνήθως τα εξής μεταλλικά στοιχεία Fe, Cu, Ni, Pb-Cu, Ni matte, Pd, Au, Ag, Sn.

Ο εξοπλισμός που φέρει ένα εργοστάσιο ανακύκλωσης, σε γενικές γραμμές, είναι ο εξής :

- Ο φούρνος, ο οποίος στο εσωτερικό του έχει πυρίμαχη επένδυση
- Ανακομιστής θερμότητας για την ανάκτηση της θερμότητας από τα εξερχόμενες εκπομπές, όπως για παράδειγμα τις εκπομπές της πυρόλυσης
- Ένα ηλεκτροστατικό διαχωριστή για την ανάκτηση πιθανών μεταλλικών αξιών από την παραγόμενη σκόνη

- Μία μηχανή χύτευσης, ώστε το τηγμένο μέταλλο να χυτευτεί, είτε σε μορφή χελώνων είτε σε ράβδους και να οδηγηθεί για μετέπειτα χρήση

Κυρίως σε μεταλλουργικό επίπεδο ανακτάται ο χαλκός ο οποίος εμπλέκεται και με σκραπ χαλκού σε βιομηχανίες. Τα πολύτιμα μέταλλα χρειάζονται μια πιο εκλεκτική ανακύκλωση οπότε η καλύτερη μέθοδος για την εκλεκτική τους ανάκτηση είναι η υδρομεταλλουργία (Mandot et al., 2017, Khaliq & Rhamdhani, 2014, Cui & Zhang, 2008, Tuncuk et al., 2012).

### *3.2.1.1 Παραγόμενες Εκπομπές Πυρομεταλλουργικής μεθόδου*

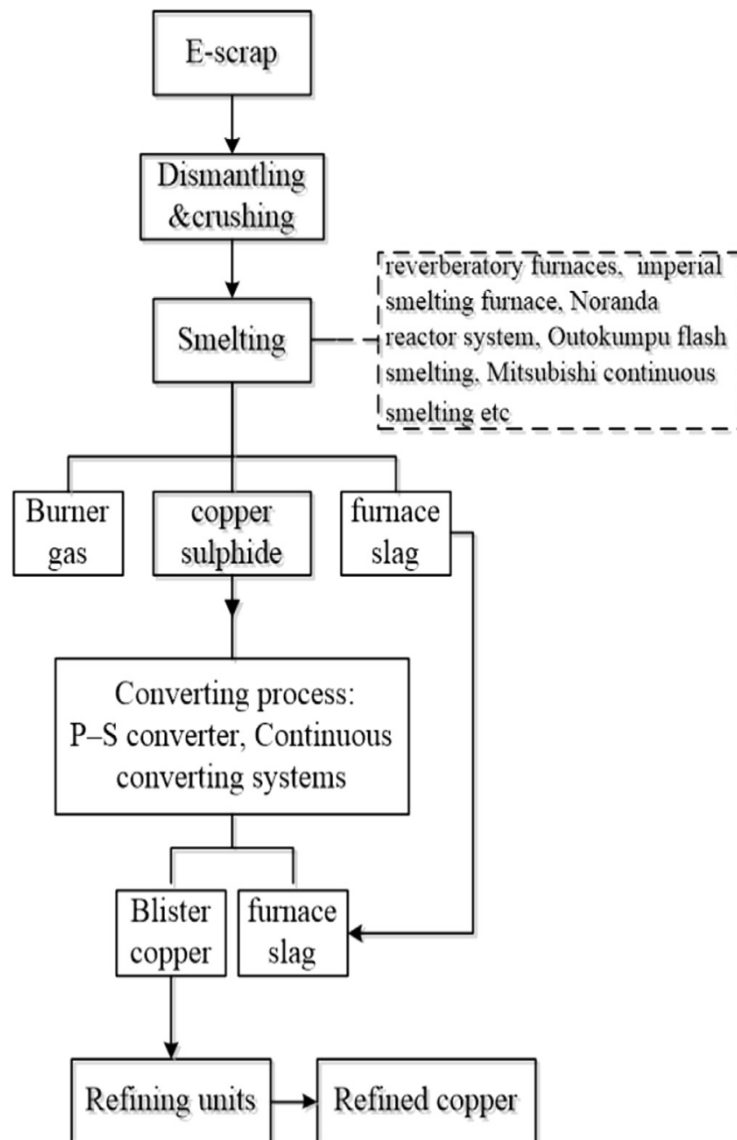
Οι πιο συνήθεις εκπομπές της πυρομεταλλουργικής διεργασίας είναι οι ακόλουθες (Khaliq & Rhamdhani, 2014):

- CO και CO<sub>2</sub> από τη διαδικασία της τήξης και της πυρόλυσης
- παραγωγή ρύπων μολύβδου
- παραγωγή διοξίνων λόγω της καύσης των βρωμιούχων ενώσεων (φαινόλων) που υπάρχουν στο οργανικό μέρος των πλακετών
- παραγωγή πτητικών ουσιών από την καύση του πλαστικού

Για τον περιορισμό των ρύπων είναι απαραίτητο να εξασφαλιστεί η προστασία του περιβάλλοντος. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με υδροκυκλώνες, σακκόφιλτρα και φίλτρα ενεργού άνθρακα. Αρχικά, τα καυσαέρια κατευθύνονται προς ένα σύστημα κυκλώνων, επιτυγχάνοντας κυρίως την απομάκρυνση σωματιδίων της σκόνης με μεγαλύτερες διαμέτρους. Στη συνέχεια τα απαέρια οδηγούνται προς τα σακκόφιλτρα, όπου εμφυσάται υδράσβεστος, έχοντας ως αποτέλεσμα την κατακράτηση αιωρούμενων σωματιδίων μικρότερης διαμέτρου και μετατροπή κάποιων θεικών ενώσεων στη μορφή θεικού ασβεστίου. Στη συνέχεια, τα απαέρια κατευθύνονται προς τα φίλτρα ενεργού άνθρακα τα οποία λόγω της μεγάλης πορώδους επιφάνειας του άνθρακα, κατακρατούν τυχόν εναπομείναντα αιωρούμενα σωματίδια και διοξίνες. Τέλος, τα απαέρια οδεύουν προς την καμινάδα, όπου υπάρχει ανιχνευτής εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα και αισθητήρας μέτρησης της θερμοκρασίας, καθώς τα όρια των αέριων αποβλήτων είναι συγκεκριμένα και πρέπει να τηρούνται αυστηρά. (Zhang et al., 2006).



Στη συνέχεια παρατίθεται διάγραμμα ροής που περιγράφει την πυρομεταλλουργική διεργασία ανάκτησης χαλκού (Zhang & Xu, 2016).



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα ροής πυρομεταλλουργικής ανάκτησης χαλκού

### 3.2.1.2 Μεταλλουργία υπό κενό

Πιο συγκεκριμένα, εάν εφαρμοσθεί η πυρομεταλλουργική μέθοδος υπό κενό, υπάρχουν κάποιες ιδιαιτερότητες που τη διαφοροποιούν από την κλασσική πυρομεταλλουργική μέθοδο παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας.

Η μεταλλουργία κενού διαχωρίζει τα καθαρά μέταλλα από μικτά μεταλλικά σωματίδια με βάση τις διαφορετικές τάσεις ατμών τους, στην ίδια θερμοκρασία. Τα μέταλλα με υψηλή τάση ατμών και χαμηλό σημείο ζέσεως μπορούν να διαχωριστούν από τα

αναμεμιγμένα μέταλλα μέσω απόσταξης ή εξάχνωσης και στη συνέχεια μπορούν να ανακυκλωθούν μέσω συμπύκνωσης (Hadi et al., 2015).

Σε σύγκριση με την πυρομεταλλουργική μέθοδο παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας, η μεταλλουργία κενού έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Υψηλό ποσοστό ανάκτησης χαλκού
- Μπορεί να ανακυκλώνει μέταλλα με υψηλές πιέσεις ατμών, όπως Pb και Cd, τα οποία είναι επικίνδυνα και χάνονται κατά τη διάρκεια της παραδοσιακής τήξης
- Μπορεί να μειώσει δραματικά τη ρύπανση επειδή δεν χρειάζεται δευτερογενή επεξεργασία αερίων ή αποβλήτων, όπως συμβαίνει με την παραδοσιακή τήξη.

Βέβαια, για τα μέταλλα με παρόμοια φυσικά χαρακτηριστικά, αυτή η διαδικασία μπορεί να είναι λιγότερο αποδοτική (Hadi et al., 2015, Mandot et al., 2017, Khaliq & Rhamdhani, 2014).

Παρακάτω στον Πίνακα 3.2 συνοψίζονται οι πυρομεταλλουργικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση των μεταλλικών αξιών (Khaliq & Rhamdhani, 2014).

### Πίνακας 3.2. Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι και ανακτώμενες μεταλλικές αξίες

TSL: top submerged lanced; PGMs: platinum group metals; and BM: base metal.

Industrial processes	Metals recovered	Main process features
Umicore's process [20,60,61]	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As, Sb	Isasmelt smelting, copper leaching & electrowinning and PMs refinery
Outotec TSL [66]	Zn, Cu, Au, Ag, In, Pb, Cd, Ge	Ausmelt TSL furnace (trials in Melbourne, Australia), smelting of e-waste in copper/lead/zinc processes
Rönnskär smelters [63,67]	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn, Pb	Smelting in Kaldor reactor, upgrading in copper and followed by refining, high PMs recovery
Noranda process [64]	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Ni	Smelting of e-waste and Cu concentrate. Upgrading in converter and anode furnaces. Electrorefining for metal recovery
Rönnskär smelters tests [63,68]	Cu and PMs	PC scrap feeding to Zn fuming process, Plastics is used as reducing agent, PMs are segregated in Cu and are recovered at later stage
Umicore's trials [69]	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As, Sb	Plastics from e-waste is tested at energy and reducing agent during smelting
Dowa mining Kosaka Japan [70]	Cu, Au, Ag	E-waste TSL smelting in secondary copper process
LS-Nikko's recycling facility, Korea [71]	Au, Ag & PGMs metals	Recycling in TSL smelting followed by electrolytic refining
Day's patent [72]	PMs, Pt and Pd	Smelting in plasma arc furnace at 1400 °C. PMs collected in BM. Ceramic residue went in the slag phase. Ag and Cu used to collect metals during process
Aleksandrovich patent [73]	PGMs and gold	Scrap combustion in a BM using carbon as reducing agent, Solidification and separation of solidified product are carried out by formed phase boundaries
Aurubis recycling Germany [74]	Cu, Pb, Zn, Sn and PMs	Smelting of Cu and e-waste in TSL reactor, black copper processing and finally electrorefining

#### 3.2.2 Υδρομεταλλουργική μέθοδος

Η μέθοδος αυτή χωρίζεται σε τρία στάδια :

- Στην εκχύλιση, δηλαδή την έκπλυση των τμημάτων των πλακετών με υδατικά διαλύματα, όπως οξέα. Συχνά μεταφέρονται στο διάλυμα όχι μόνο τα μεταλλικά στοιχεία που αποτελούν ενδιαφέρον, αλλά και μη επιθυμητά συστατικά που περιέχονται στα μέρη της πλακέτας.
- Στην εκλεκτική ανάκτηση των επιθυμητών μετάλλων από τα χρησιμοποιημένα διαλύματα, χωρίς να ανακτηθούν και τα ανεπιθύμητα.
- Στο καθαρισμό των διαλυμάτων από τα ανεπιθύμητα συστατικά που περιέχουν ώστε να ανακυκλωθούν, να ρυθμιστεί η σύστασή τους και να επαναχρησιμοποιηθούν.

Η εκχύλιση πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες και γίνεται είτε σε πίεση παρόμοια με την ατμοσφαιρική είτε σε υψηλές πιέσεις σε ειδικά αυτόκλειστα.

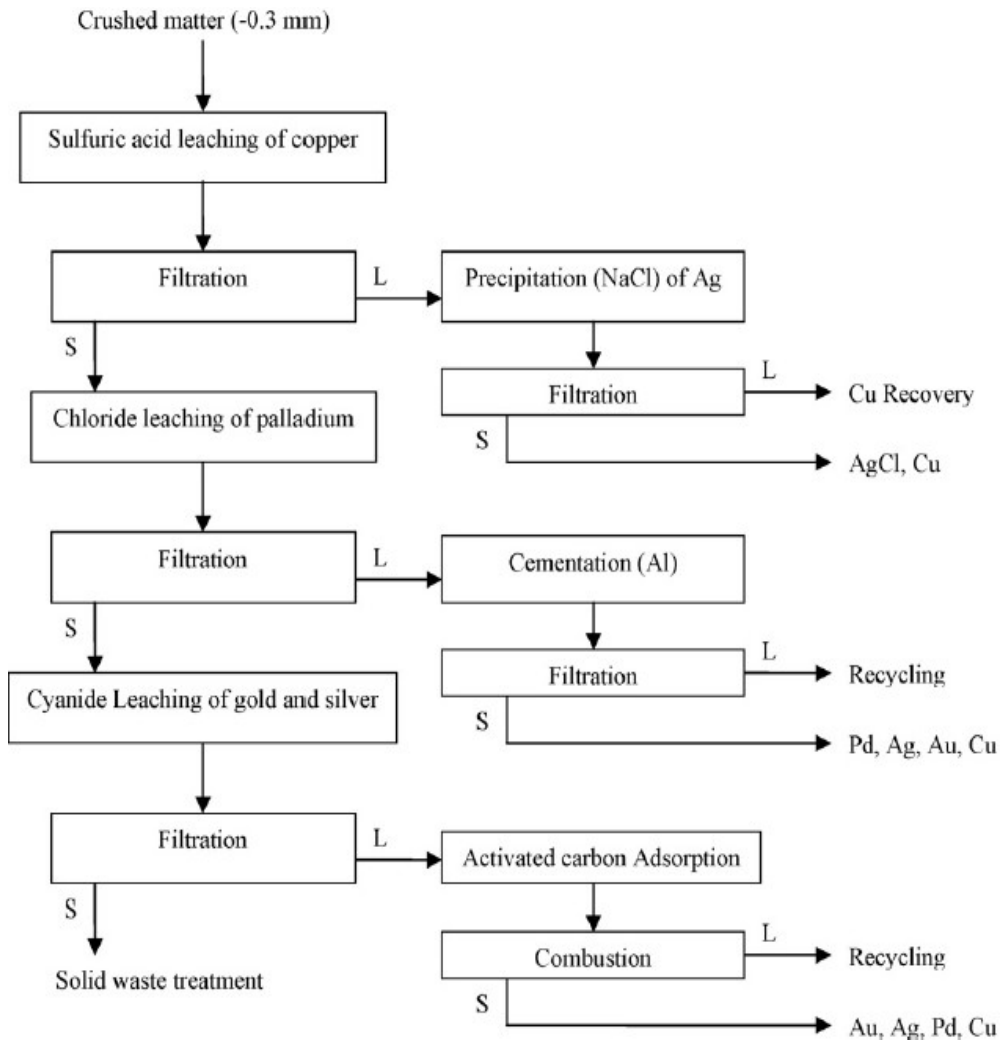
Μπορούν να διακριθούν δύο είδη εκχύλισεων: η εκχύλιση για τα βασικά μέταλλα, όπως ο χαλκός και η εκχύλιση για τα πολύτιμα μέταλλα (Au, Ag, Pd). Η υδρομεταλλουργική διαδικασία πραγματοποιείται σταδιακά σε βήματα για την εκλεκτική ανάκτηση του κάθε μετάλλου.

Αρχικά πραγματοποιείται εκχύλιση των πλακετών με θειικό οξύ. Με το θειικό οξύ πραγματοποιείται διάλυση του χαλκού (Cu) και ενός μέρους του αργύρου (Ag). Το διάλυμα, το οποίο είναι πλέον πλούσιο σε μεταλλική αξία, οδηγείται για ηλεκτροχημική επεξεργασία ώστε να ανακτηθεί ο χαλκός. Αμέσως μετά, προστίθεται σε αυτό NaCl, ώστε να καταβυθιστεί και να συλλεχθεί ο άργυρος.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται εκχύλιση των τμημάτων των πλακετών με διάλυμα οξειδωτικού χλωρίου ώστε να διαλυθεί το παλλάδιο και ένα μέρος του χαλκού που ίσως να μην κατάφερε να διαλυθεί στο προηγούμενο στάδιο. Το διάλυμα οδηγείται για προσθήκη αλουμινίου, ώστε να σχηματίσει σύμπλοκο με το παλλάδιο και να συλλεχθεί. Αν η ποσότητα του χαλκού που είναι διαλελυμένη στο διάλυμα χλωρίου είναι σημαντική ώστε να δικαιολογεί οικονομικά την ανάκτησή του, τότε εφαρμόζουμε ξανά ηλεκτροχημική επεξεργασία.

Μετά το πέρας του παραπάνω σταδίου, ακολουθεί η προσθήκη κυανιούχου διαλύματος, έτσι ώστε να συλλεχθούν ο χρυσός, ο εναπομείναν άργυρος, το εναπομείναν παλλάδιο και ο εναπομείναν χαλκός. Το δημιουργηθέν διάλυμα, το οποίο είναι πλούσιο σε πολλά μεταλλικά στοιχεία οδηγείται σε διαδικασία προσρόφησης ενεργού άνθρακα για την κατακράτηση των στοιχείων αυτών. Επίσης ο χρυσός μπορεί να ανακτηθεί μέσω της στερεοποίησης με ψευδάργυρο σε τιμές pH μεταξύ 8 και 11 (Mandot et al., 2017, Khaliq & Rhamdhani, 2014, Cui & Zhang, 2008, Tuncuk et al., 2012).

Η παραπάνω διαδικασία που περιγράφηκε παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 3.2, Tuncuk et al., 2012). Μετά το πέρας της υδρομεταλλουργικής διεργασίας, είναι πολύ σημαντικός ο καθαρισμός των χρησιμοποιούμενων διαλυμάτων και η σωστή, βάσει νομοθεσίας διάθεση τους.



Σχήμα 3.2. Υδρομεταλλουργική μέθοδος ανάκτησης μετάλλων

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένας πίνακας που αναφέρει, συνοπτικά, έρευνες που έχουν γίνει για τη χρήση συγκεκριμένων αντιδραστηρίων από τα οποία μπορούν να ανακτηθούν εκλεκτικά οι μεταλλικές αξίες (Khaliq & Rhamdhani, 2014).

Πίνακας 3.3. Ανασκόπηση αντιδραστηρίων εκχύλισης για εξαγωγή μετάλλων

Investigators	Leaching agent	Process conditions	Recovered metals
Park and Fray [41]	Aqua regia	Ratio of metals to leachant = 1:20 g/mL	Au, Ag and Pd
Sheng and Estell [49]	HNO <sub>3</sub> (1st stage), epoxy resin (2nd stage), and aqua regia (3rd stage)	Extraction was carried out in the three stages (self agitation)	Au
Quinet <i>et al.</i> [50]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , chloride, thiourea and cyanide leaching	Leaching & metals recovery by cementation, precipitation, ion exchange and carbon adsorption	Au, Ag, Pd and Cu
Chielewski <i>et al.</i> [51]	HNO <sub>3</sub> and aqua regia	Roasting of e-waste in the presence of carbon; leaching with HNO <sub>3</sub> and aqua regia; and solvent extraction with diethyle malonate	Au
Zhou <i>et al.</i> [52]	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and NaClO <sub>3</sub>	Combustion of e-waste at 400–500 °C followed by leaching	Ag, Au and Pd
Kogan [53]	HCl, MgCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dissolution of e-waste in different solvents and leaching conditions; and recovery of metals in stages	Al, Sn, Pb and Zn (1st stage), Cu and Ni (2nd stage), Au, Ag, Pd and Pt (last stage)
Veit <i>et al.</i> [11]	Aqua regia and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mechanical processing and then dissolution of e-waste in different solvents	Cu
Mecucci and Scott [54]	HNO <sub>3</sub>	Electrochemical deposition of Cu at cathode from solution	Pb and Cu

### 3.2.3 Σύγκριση πυρομεταλλουργικής και υδρομεταλλουργικής μεθόδου

- Με την εφαρμογή της πυρομεταλλουργικής μεθόδου τα μη μεταλλικά υλικά δε μπορούν να ανακτηθούν ενώ μέσω της υδρομεταλλουργικής υπάρχει η δυνατότητα
- Η πυρομεταλλουργική μέθοδος, λόγω του εξολπισμού της αποτελεί πιο δαπανηρή διεργασία.
- Η υδρομεταλλουργική μέθοδος είναι κατάλληλη για την εκλεκτική ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων, αν και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιεί δεν είναι οικονομικά.
- Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα που αφήνει η πυρομεταλλουργική μέθοδος σχετίζεται με τις εκπομπές αερίων και την παραγωγή σκόνης που έχουν προαναφερθεί, ενώ η υδρομεταλλουργική μέθοδος είναι υπεύθυνη για τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων νερού και για τη διαχείριση των χρησιμοποιημένων αντιδραστηρίων και υγρών αποβλήτων.

### **3.2.4 Βιοϋδρομεταλλουργικές διεργασίες εκχύλισης**

Αυτή η διεργασία σχετίζεται ουσιαστικά με τη διαδικασία της βιοαποικοδόμησης, η οποία θα μπορούσε να ωφελήσει την ανάκτηση υλικών από τα ηλεκτρονικά απόβλητα. Η χρήση μικροοργανισμών για την εξαγωγή μετάλλων, δημιουργώντας ασθενέστερα οργανικά οξέα, θα εξοικονομήσει την παραγωγή των ισχυρών ανόργανων οξέων που χρησιμοποιούνται σήμερα για την εκχύλιση μετάλλων. Επίσης βοηθά στην προστασία του περιβάλλοντος σημαντικά, διότι χρησιμοποιούνται ασθενέστερα και περισσότερο εύκολα κατεργάσιμα οργανικά οξέα που παράγονται από τις καλλιέργειες μικροοργανισμών, σε σχέση με τα ισχυρά απόβλητα ανόργανων οξέων τα οποία πρέπει να επεξεργασθούν πριν διατεθούν.

Η βιοϋδρομεταλλουργική διαδικασία λειτουργεί με εκλεκτική εξαγωγή των μετάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες από μικροοργανισμούς και αφήνει επίσης ένα μη ρυπογόνο μη μεταλλικό κατάλοιπο για περαιτέρω επεξεργασία. Επιπροσθέτως, είναι καλά εδραιωμένη ως μια εναλλακτική οδός για την ανάκτηση μετάλλων, ιδιαίτερα Cu και Au, από πολύ χαμηλής ποιότητας μεταλλεύματα και συμπυκνώματα.

Οι έρευνες έχουν επεκταθεί και σε άλλα μέταλλα λόγω του χαμηλού επενδυτικού κόστους, του λιγότερου περιβαλλοντικού αντίκτυπου, της μικρότερης κατανάλωσης ενέργειας και του καλύτερου ελέγχου από τις συμβατικές διαδρομές πυρομεταλλουργίας ή υδρομεταλλουργίας. Πιο συγκεκριμένα υπάρχουν αναφορές ότι το *Sulfo-bacillus thermosulfidooxidans* επέτυχε ανάκτηση 81% Ni, 89% Cu, 79% Al, 83% Zn σε 18 ημέρες σε 45 ° C από PCBs (Mandot et al., 2017, Khaliq & Rhamdhani, 2014, Cui & Zhang, 2008, Tuncuk et al., 2012).

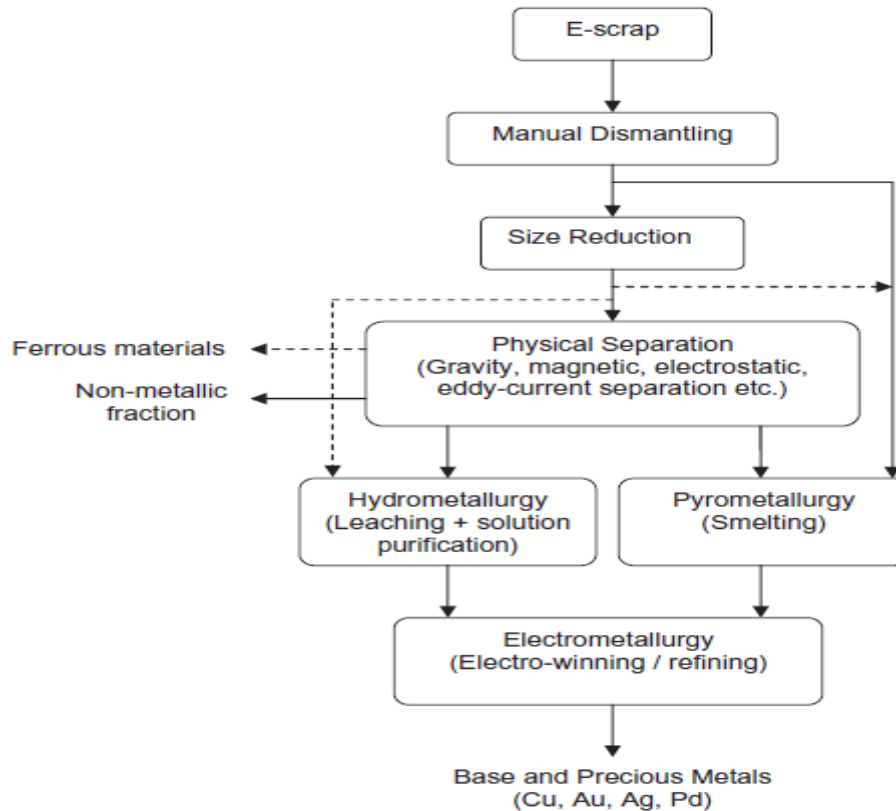
### **3.2.5 Ηλεκτροχημική επεξεργασία**

Οι μέθοδοι ηλεκτροχημικής επεξεργασίας πραγματοποιούνται σε ηλεκτρολύτες ή σε τήγματα αλάτων. Στη βιβλιογραφία μπορούν να βρεθούν πολύ λίγες περιπτώσεις άμεσης ηλεκτρόλυσης θραυσμένων υλικών.

Παραδείγματα είναι η ιωδιούχος ηλεκτρόλυση, όπου ένα υδατικό διάλυμα KI / KOH χρησιμοποιείται για να ανακτηθεί χρυσός, ασήμι και παλλάδιο από επιμεταλλωμένα ή επικαλυμμένα μεταλλικά απόβλητα. Μια άλλη διαδικασία είναι η διεργασία Fe (Fe-Process) όπου τα απόβλητα με βάση το χαλκό εκχυλίζονται σε διάλυμα θεικού οξέος παρουσία τρισθενούς σιδήρου. Το διάλυμα εκχύλισης αναγεννάται ηλεκτρολυτικά. (Cui & Zhang, 2008, Tuncuk et al., 2012).

### 3.2.6 Ενδεικτικό διάγραμμα ροής για τη διαδικασία της ανακύκλωσης

Τέλος, παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ροής το οποίο παρουσιάζει όλη τη διαδικασία της ανακύκλωσης και το συνδυασμό πυρομεταλλουργικής, υδρομεταλλουργικής και ηλεκτροχημικής μεθόδου για την ανάκτηση των μεταλλικών αξιών (Tuncuk et al., 2012).



Σχήμα 3.3. Διάγραμμα ροής για τη διαδικασία ανάκτησης των μετάλλων



## **4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΕ FACTSAGE**

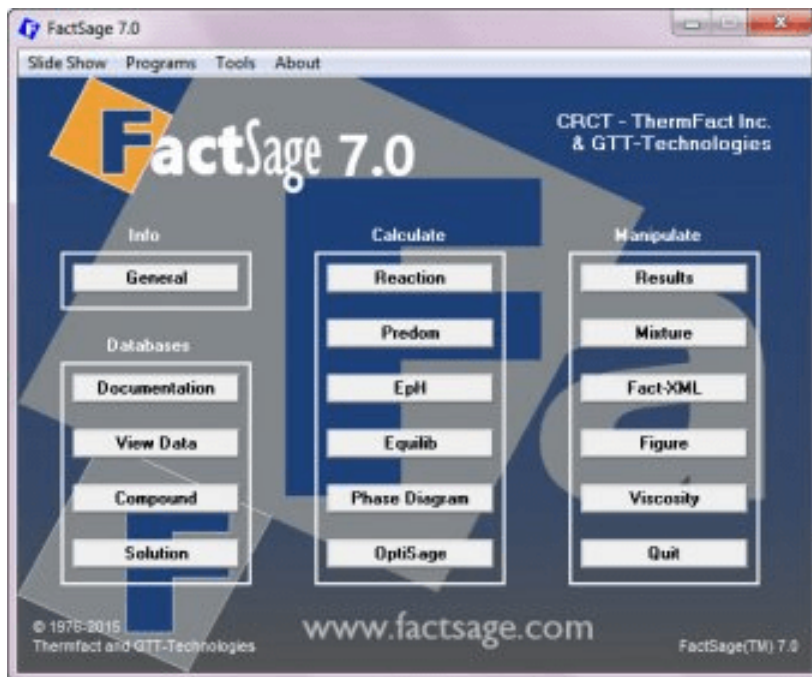
### **4.1 Περιγραφή του Factsage**

Το FactSage<sup>©</sup> είναι ένα από τα μεγαλύτερα πλήρως ολοκληρωμένα συστήματα υπολογιστικών βάσεων δεδομένων στη χημική θερμοδυναμική παγκοσμίως. Παρουσιάστηκε στην αγορά για πρώτη φορά το 2001 και αποτελεί τη συνένωση των θερμοχημικών πακέτων FACT-Win / F \* A \* C \* T και ChemSage / SOLGASMIX. Το FactSage είναι το αποτέλεσμα μίας συνεργασίας πάνω από 20 χρόνων των Thermfact / CRCT (Μόντρεαλ, Καναδάς) [www.crct.polymtl.ca](http://www.crct.polymtl.ca) και της GTT-Technologies (Aachen, Γερμανία) [www.gtt-technologies.de](http://www.gtt-technologies.de). Το πακέτο FactSage εκτελείται σε έναν υπολογιστή που λειτουργεί σε περιβάλλον Microsoft Windows<sup>®</sup> και αποτελείται από μια σειρά πληροφοριών, βάσεων δεδομένων, υπολογισμών και μοντέλων που έχουν προσπέλαση σε διάφορες βάσεις δεδομένων επίλυσης προβλημάτων, καθώς και σε βάσεις δεδομένων μοντελοποίησης των διεργασιών που αφορά καθαρές ουσίες. Το FactSage έχει εκατοντάδες βιομηχανικούς, κυβερνητικούς και ακαδημαϊκούς χρήστες σχετικούς με τους κλάδους της επιστήμης των υλικών, της πυρομεταλλουργίας, της υδρομεταλλουργίας, της ηλεκτρομεταλλουργίας, της διάβρωσης, της τεχνολογίας γυαλιού, της καύσης, της κεραμικής, της γεωλογίας κλπ. Χρησιμοποιείται διεθνώς στη μεταπτυχιακή και προπτυχιακή διδασκαλία και έρευνα. Οι χρήστες έχουν πρόσβαση σε βάσεις δεδομένων για θερμοδυναμικά δεδομένα για χιλιάδες ενώσεις καθώς και σε εκτιμημένες και βελτιστοποιημένες βάσεις δεδομένων για εκατοντάδες διαλύματα μετάλλων, διαλύματα υγρών και στερεών οξειδίων, mattes, διαλύματα τετηγμένου και στερεού άλατος, υδατικά διαλύματα κλπ. Επίσης, διαθέτει αξιολογημένες βάσεις δεδομένων για οξείδια, σκωρίες, mattes, κλπ., οι οποίες έχουν αναπτυχθεί από τη βελτιστοποίηση των δεδομένων της βιβλιογραφίας χρησιμοποιώντας προηγμένες τεχνικές μοντελοποίησης, αρκετές από τις οποίες έχουν αναπτυχθεί από το CRCT. Το FactSage μπορεί ακόμα να έχει πρόσβαση σε βάσεις δεδομένων για τον χαρακτηρισμό κραμάτων που αναπτύσσονται από τον ευρωπαϊκό όμιλο SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) και σε βάσεις δεδομένων για χάλυβες, κράματα ελαφρών μετάλλων και άλλα συστήματα κραμάτων που αναπτύσσονται από το The Spencer Group, το GTT Technologies και το CRCT. Τέλος, με το FactSage μπορούν να υπολογιστούν οι συνθήκες ισορροπίας για σύνθετα πολυφασικά συστήματα, με δυνατότητα επιλογής από μία μεγάλη πλατφόρμα εντολών και χειρισμών, όπου τελικά

τα αποτελέσματα εμφανίζονται σε μορφή πινάκων ή και γραφικών παραστάσεων, κάτω από ένα μεγάλο εύρος περιορισμών.

#### 4.1.1 Αρχικό μενού

Όταν ξεκινήσει το **FactSage 7.0** η εικόνα που παρουσιάζεται είναι η εξής:



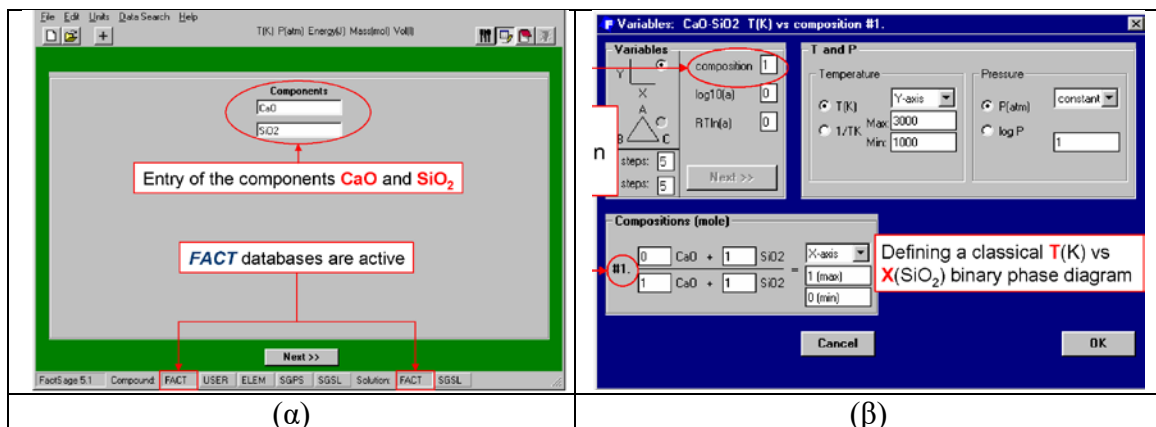
Εικόνα 4.1. Κεντρική οθόνη του FactSage

Όλες οι επιλογές που εμφανίζονται στην κεντρική οθόνη του FactSage (EpH, Phase Diagram, Equilib, Viscosity κλπ) αντιστοιχούν σε υποσυστήματα (modules) του προγράμματος. Όταν επιλεγεί κάποιο υποσύστημα, μεταφέρεται ο έλεγχος σε ένα διαφορετικό από τα άλλα υποπρόγραμμα, το οποίο έχει διαφορετικό περιβάλλον και διαφορετικές λειτουργίες. Για παράδειγμα το Viscosity χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ιξώδους της σκωρίας στην αντίστοιχη πυρομεταλλουργική διεργασία. Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα υποπρογράμματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα Phase Diagram, Viscosity και Equilibrium το οποίο εμφανίζεται στην κεντρική οθόνη με το ακρωνύμιο Equilib. Στη συνέχεια θα αναπτύσσονται περιληπτικά τα βασικά σημεία του καθενός υποπρογράμματος.

#### 4.1.2 Υποπρόγραμμα Phase Diagram

Το διάγραμμα φάσεων είναι μια γενικευμένη έννοια που επιτρέπει σε κάποιον να υπολογίζει, να σχεδιάζει και να επεξεργάζεται ενοποιημένες μονάδες μονοφασικού, διφασικού, τριφασικού και πολυφασικού διαγράμματος, όπου οι άξονες μπορούν να

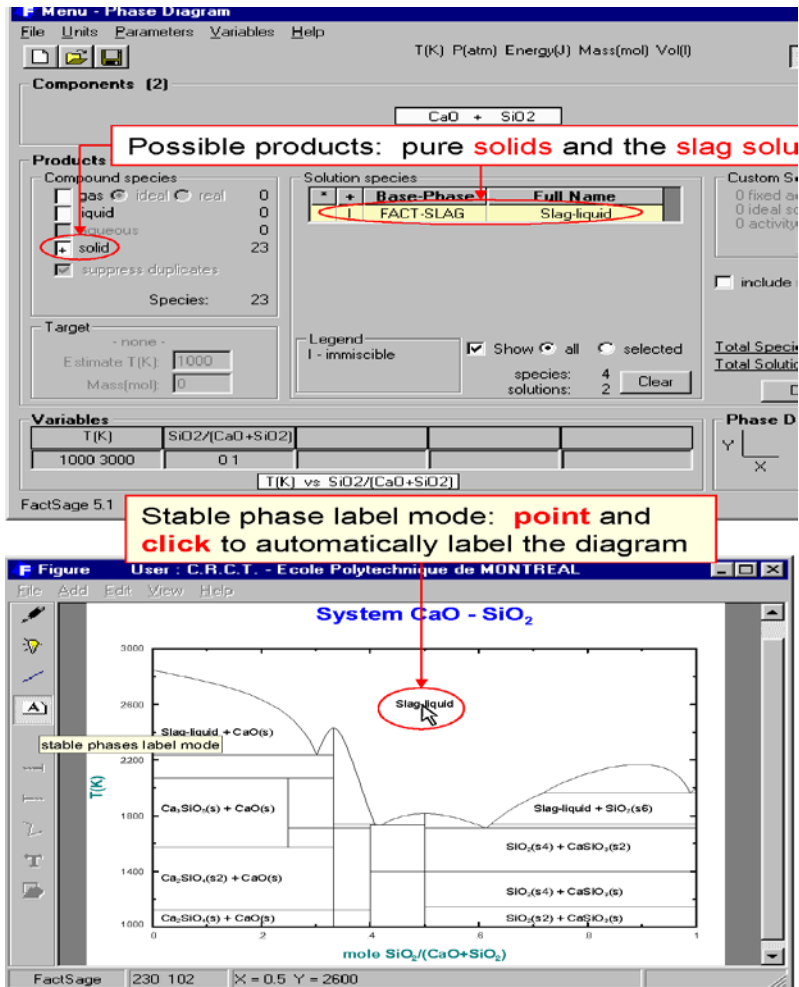
είναι διάφοροι συνδυασμοί θερμοκρασίας, πίεσης, όγκου, χημικής σύστασης, ενεργότητας κλπ. Το διάγραμμα φάσης σχεδιάζεται αυτόματα από το Figure module. Με την βοήθεια του Phase Diagram είναι δυνατόν να υπολογιστούν και να σχεδιαστούν κλασικά μονοδιάστατα διαγράμματα θερμοκρασίας σε συνάρτηση με την πίεση, δυαδικά διαγράμματα θερμοκρασίας και σύστασης καθώς επίσης και τριαξονικά ισόθερμα και ισοβαρή διαγράμματα φάσης. Με τα διαγράμματα φάσης παρέχεται η δυνατότητα στο χρήστη να μελετά ανάλογα με το πλήθος των αξόνων που χρησιμοποιεί τις φάσεις πολυσύνθετων συστημάτων, όπως σκωρίες, κράματα, σουλφίδια κλπ. σε συνάρτηση με μία πληθώρα παραμέτρων (π.χ. θερμοκρασία, πίεση, σύσταση, όγκος, ενεργότητα). Τα συστατικά του συστήματος – αντιδρώντα (π.χ. CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) εισάγονται πρώτα μέσα από ειδικό παράθυρο (Reactants Window). Στη συνέχεια στο Variables Window, ο χρήστης επιλέγει τον τύπο του διαγράμματος που θα χρησιμοποιήσει και τις αντίστοιχες παραμέτρους και τα όρια τους ώστε να λάβει τον επιθυμητό όγκο αποτελεσμάτων για συγκεκριμένες περιοχές.



Εικόνα 4.2. Οθόνες εισαγωγής συστατικών (Reactants Window) (α) και τύπου διαγράμματος (Variables Window) (β)

Στην συνέχεια στο Menu Window επιλέγεται η αντίστοιχη βάση δεδομένων που μπορεί να επεξεργαστεί και να αποδώσει όλα τα αποτελέσματα ισορροπίας καθαρών υγρών και στερεών φάσεων για τα συστατικά που έχουν επιλεγεί (π.χ. FACT-SLAG). Ο υπολογισμός ολοκληρώνεται επιλέγοντας Calculate >> που οδηγεί στον υπολογισμό των χαρακτηριστικών του διαγράμματος φάσεων. Όταν ολοκληρωθεί ο υπολογισμός, η ενότητα Figure είναι αυτή που προβάλλει το τελικό γράφημα. Πατώντας σε οποιοδήποτε σημείο του γραφήματος, παρουσιάζονται τα στοιχεία της κάθε ισόθερμης και οι σταθερές φάσεις αυτόματα. Προαιρετικά, μπορούν να εισαχθούν στο διάγραμμα γραμμές εξωτερικών συνδέσμων, η σύσταση της ισορροπίας, καθώς και η περιεκτικότητα της κάθε φάσης. Τα αποτελέσματα μπορούν να αποσπαστούν και να

παρουσιαστούν σε έναν ξεχωριστό πίνακα. Επίσης το διάγραμμα μπορεί να επεξεργαστεί προσθέτοντας πειραματικά δεδομένα, κείμενο, αλλάζοντας τη γραμματοσειρά και τα χρώματα.

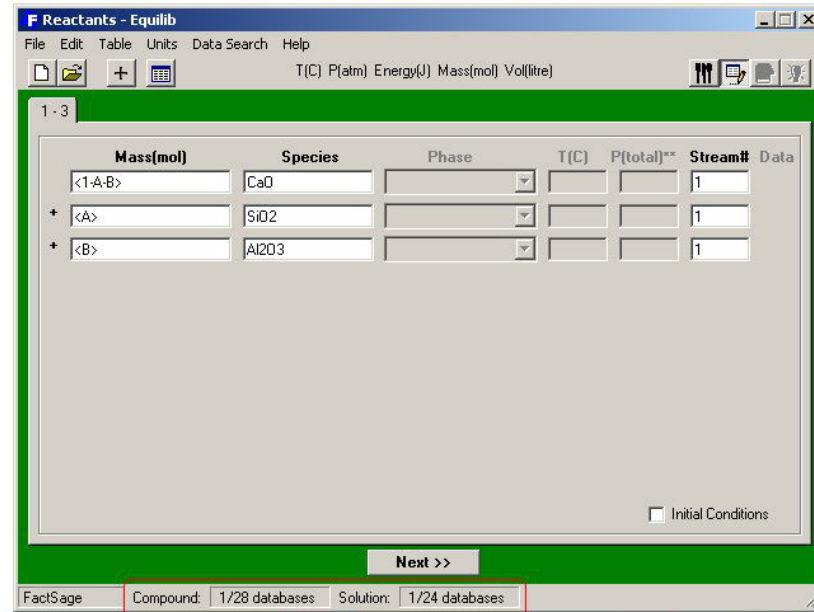


Εικόνα 4.3. Οθόνες εισαγωγής παραμέτρων δημιουργίας διαγράμματος (πάνω) και διφασικό διάγραμμα SiO<sub>2</sub>-CaO (κάτω)



Στο πρόγραμμα FactSage στις περισσότερες περιπτώσεις, ο χρήστης κάνει τρεις καταχωρήσεις :

- 1<sup>η</sup> καταχώρηση: Καθορισμός των συστατικών (ή αντιδρώντων) του προς μελέτη συστήματος στο Reactants Window. Οι ποσότητες των αντιδρώντων μπορούν να προστεθούν ως σταθερές τιμές ή ως μεταβλητές που συμβολίζονται με τα γράμματα A, B κλπ. ώστε να μελετάται η ισορροπία για ένα εύρος τιμών.

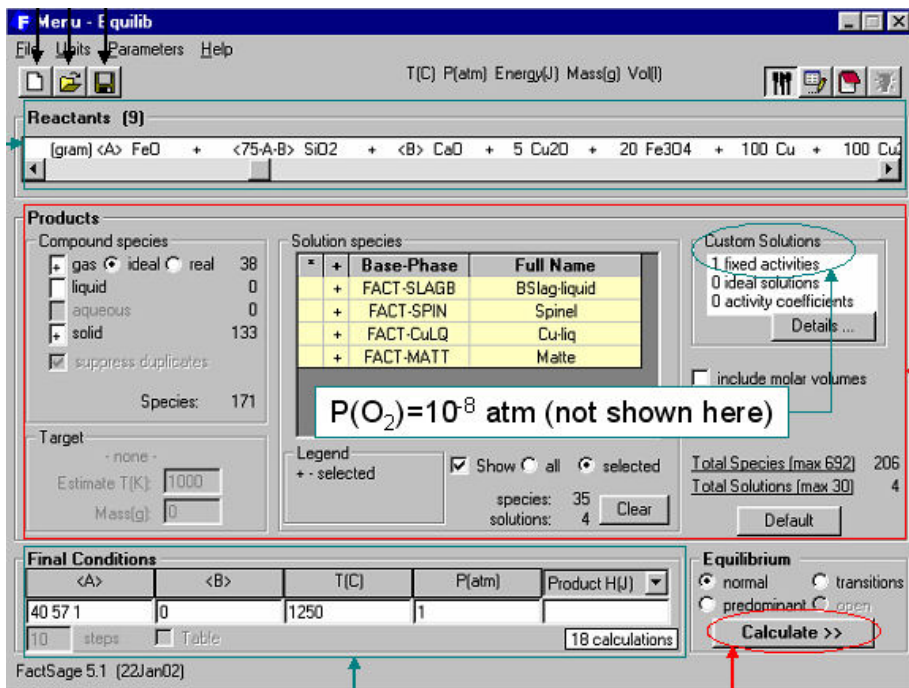


Εικόνα 4.5. Εισαγωγή συστατικών (αντιδρώντων) σε μεταβλητές ποσότητες

Στην Εικόνα 4.5 οι ποσότητες του SiO<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι μεταβλητές και συμβολίζονται με A και B αντιστοίχως, ενώ η ποσότητα του CaO είναι ίση με την διαφορά της συνολικής τροφοδοσίας από αυτές τις μεταβλητές. Επομένως το πρόγραμμα θα υπολογίσει τις συγκεντρώσεις των συστατικών που θα προκύψουν από την αντίδραση των τριών αντιδρώντων κατά την ισορροπία για διάφορες τιμές του A και του B.

- 2<sup>η</sup> καταχώρηση: Επιλογή των πιθανών χημικών ενώσεων που θα σχηματιστούν και των κατάλληλων βάσεων δεδομένων. Στο παράθυρο Menu Window εντοπίζονται τα πιθανά προϊόντα (gas phase, pure solids and slag, spinel, matte, copper alloy solution phases) που θα παρουσιαστούν σαν αποτελέσματα και εκεί ο χρήστης έχει την δυνατότητα να επιλέξει αυτά τα οποία τον ενδιαφέρουν.
- 3<sup>η</sup> καταχώρηση: Ορισμός των τελικών συνθηκών T και P ή άλλων περιορισμών (παραμέτρων A,B κλπ.) με το επιθυμητό εύρος τιμών και στην συνέχεια

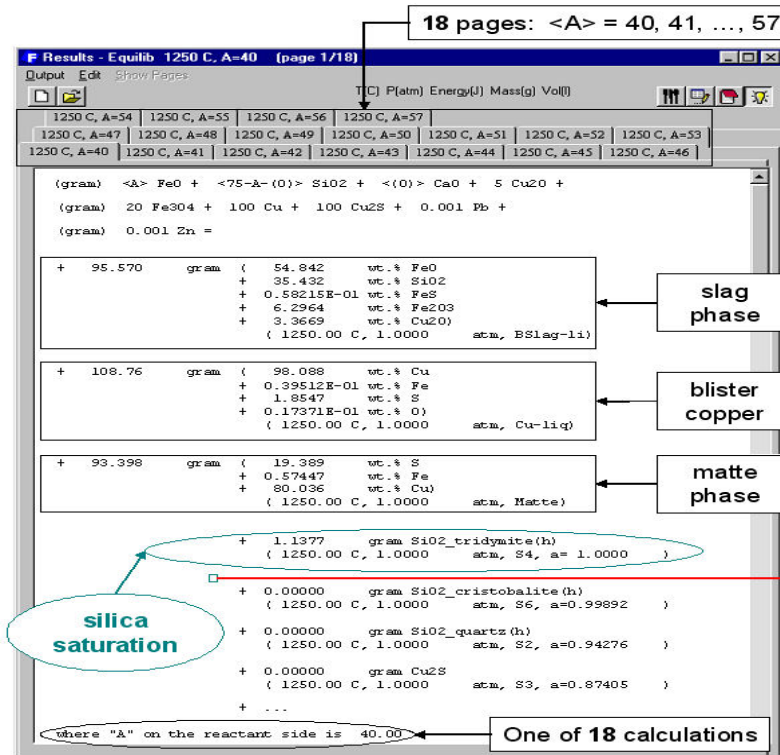
επιλογή Calculate >>’ για να εμφανιστούν τα αποτελέσματα .



Εικόνα 4.6. Επιλογές παραμέτρων και εισαγωγή στοιχείων από το κύριο μενού του υποπρογράμματος Equilib

Στην παραπάνω εικόνα απεικονίζονται σχηματικά τα τρία στάδια καταχωρήσεων.

Όταν ολοκληρωθεί ο υπολογισμός θα εμφανιστεί αυτόματα το παράθυρο αποτελεσμάτων Results Window όπου το Equilib παρουσιάζει τα προϊόντα ισορροπίας της αντίδρασης και τα αποτελέσματα μπορούν να εμφανιστούν υπό μορφές εξόδου F \* A \* C \* T και ChemSage. Τα ποσά των προϊόντων ισορροπίας είναι θετικοί αριθμοί, ικανοποιούν τους περιορισμούς της ισορροπίας του ισοζυγίου μάζας σε σχέση με τα συστατικά του συστήματος και αντιστοιχούν στη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια Gibbs για αυτή τη συγκεκριμένη επιλογή πιθανών προϊόντων.

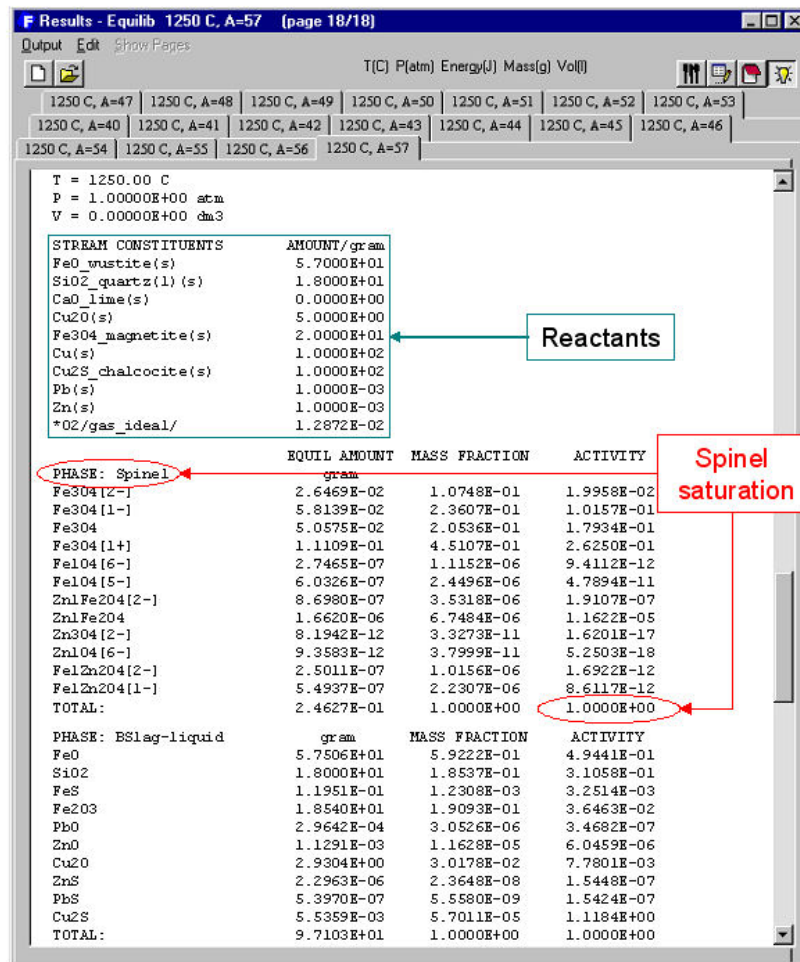


Εικόνα 4.7. Αποτελέσματα του υποπρογράμματος Equilib για μεταβλητές παραμέτρους εισαγωγής <A> σε μορφή FACT

Στην Εικόνα 4.7 εμφανίζονται τα αποτελέσματα με μορφή F \* A \* C \* T με τιμή μεταβλητής <A> = 40 στους 1200 °C στο σύστημα Cu-matte-σκωρία (slag) κορεσμένο σε πυριτία.

Στην Εικόνα 4.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μίας μορφής εξόδου ChemSage για τιμή της μεταβλητής <A> = 57 στους 1250 °C στο σύστημα Cu-matte-slag που τώρα αντιστοιχεί σε κορεσμό σπινελίου.





Εικόνα 4.8. Αποτελέσματα του υποπρογράμματος Equilib για μεταβλητές παραμέτρους εισαγωγής <A> σε μορφή ChemSage

#### 4.1.4 Υποπρόγραμμα Viscosity

Το FactSage δημιούργησε ένα νέο μοντέλο για το ιξώδες μονοφασικών υγρών σκωριών και γυαλιών. Διακρίνεται από τα άλλα μοντέλα ιξώδους κατά το ότι συνδέει άμεσα το ιξώδες με τη δομή του τήγματος και η δομή με τη σειρά της υπολογίζεται από τη θερμοδυναμική περιγραφή του τήγματος χρησιμοποιώντας το τροποποιημένο μοντέλο Modified Quasichemical Model. Το μοντέλο απαιτεί πολύ λίγες παραμέτρους οι οποίες βελτιστοποιήθηκαν για να ταιριάζουν τα πειραματικά δεδομένα για καθαρά οξειδία και επιλεγμένα δυαδικά και τριμερή συστήματα. Τα ιξώδη των πολυφασικών και πολυσυστατικών τηγμάτων και γυαλιών στη συνέχεια προβλέπονται από το μοντέλο εντός ορίων πειραματικού σφάλματος χωρίς τη χρήση οποιωνδήποτε πρόσθετων παραμέτρων. Το μοντέλο έχει ελεγχθεί με βάση τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για τα τήγματα  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $CaO$ - $FeO$ - $Fe_2O_3$ - $K_2O$ - $MgO$ - $MnO$ - $Na_2O$ - $NiO$ - $PbO$ - $SiO_2$ - $TiO_2$ - $Ti_2O_3$ - $ZnO$ - $F$  και για τα γυαλιά  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $K_2O$ - $MgO$ - $Na_2O$ - $PbO$ - $SiO_2$ .

Υπάρχουν δύο βάσεις δεδομένων ιξώδους. Η βάση δεδομένων για τήγματα ισχύει για υγρές και υπερψυγμένες σκωρίες με ιξώδη που δεν είναι πολύ υψηλά, δηλαδή όταν το  $\log_{10}$  (ιξώδες, poise) είναι μικρότερο από περίπου 7,5 ή  $\ln$  (ιξώδες, Pa·s) μικρότερο από 15. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτό αντιστοιχεί σε θερμοκρασίες άνω των 900 °C περίπου. Από την άλλη πλευρά, η βάση δεδομένων για τα γυαλιά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασίες δημιουργίας υαλώδους φάσης ή και σε κατώτερες από αυτές. Αυτή η βάση δεδομένων είναι έγκυρη σε όλο το εύρος θερμοκρασιών από τα υγρά τήγματα μέχρι τα γυαλιά, αλλά ορισμένες φορές μπορεί να είναι ελαφρώς λιγότερο ακριβής για τις υγρές σκωρίες από την πρώτη βάση δεδομένων. Κάνοντας κλικ στην επιλογή "Options" επιλέγεται μία από αυτές τις βάσεις δεδομένων. Το υποπρόγραμμα του ιξώδους λειτουργεί για όλους τους χρήστες που έχουν πρόσβαση στη βάση δεδομένων FToxid. Είναι πολύ εύκολο στη χρήση. Αρχικά ο χρήστης επιλέγει είτε τη βάση δεδομένων Melts είτε τη Glass, στην συνέχεια τις μονάδες για τη σύσταση, τη θερμοκρασία και το ιξώδες και τέλος εισάγει τις ποσότητες των οξειδίων που θα αντιδράσουν (σε γραμμομόρια ή γραμμάρια) και τη θερμοκρασία και επιλέγεται "Calculate". Μια σειρά από συστάσεις και θερμοκρασίες μπορούν να επικολληθούν από το Excel και τα αποτελέσματα μπορούν να αποθηκευτούν σε ένα αρχείο Excel ή σε μορφή Text File.

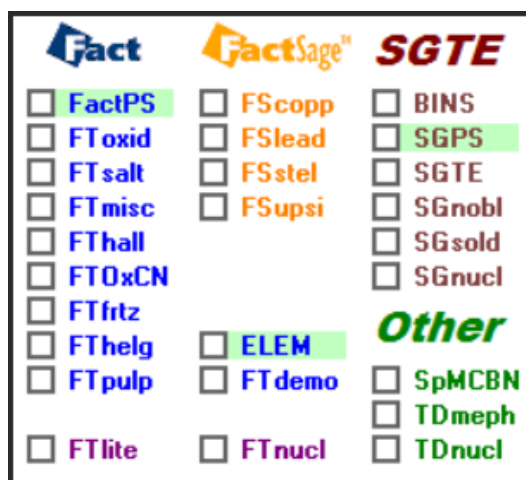
Εικόνα 4.9. Κεντρικό μενού του υποπρογράμματος Viscosity

Στην Εικόνα 4.9 παρουσιάζεται το κεντρικό μενού του υποπρογράμματος Viscosity και γίνονται οι υπολογισμοί του ιξώδους σε Pa·S για συγκεκριμένες τιμές θερμοκρασιών και ποσοτήτων οξειδίων.

## 4.2 Βάσεις δεδομένων FactSage

Οι βάσεις δεδομένων του FactSage αποτελούν το μεγαλύτερο σύνολο αξιολογημένων και βελτιστοποιημένων θερμοδυναμικών βάσεων δεδομένων για τα ανόργανα συστήματα παγκοσμίως. Οι βάσεις δεδομένων "Solution" (για διαλύματα οξειδίων, αλάτων, μετάλλων κ.λπ.) έχουν αναπτυχθεί όλες με αξιολόγηση και "βελτιστοποίηση" δεδομένων από τη βιβλιογραφία. Με βάση τα κατάλληλα θερμοδυναμικά μοντέλα για κάθε φάση, αξιολογούνται ταυτόχρονα όλα τα διαθέσιμα δεδομένα θερμοδυναμικής και χημικής ισορροπίας για ένα σύστημα προκειμένου να ληφθεί ένα σύνολο εξισώσεων μοντέλων για τις ενεργότητες Gibbs όλων των φάσεων ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας και της σύστασης. Σε μια τέτοια "βελτιστοποίηση", οι αποκλίσεις στα δεδομένα μπορούν συχνά να επιλυθούν και τα δεδομένα μπορούν να εξαχθούν και να χρησιμοποιηθούν σωστά. Συγκεκριμένα, οι ιδιότητες πολυσυστατικών διαλυμάτων μπορούν συνήθως να εκτιμηθούν με καλή ακρίβεια από τις μοντελοποιημένες τιμές των διμερών και τριμερών υποσυστημάτων τους. Η προκύπτουσα μοντελοποιημένη βάση δεδομένων παραμέτρων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ισορροπίας και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων χρησιμοποιώντας το λογισμικό ελαχιστοποίησης ενέργειας FactSage Gibbs.

Το FactSage έχει πρόσβαση σε βάσεις δεδομένων "solution" και σε βάσεις δεδομένων "pure compound". Οι πρώτες περιέχουν τις βελτιστοποιημένες παραμέτρους για τις φάσεις του διαλύματος. Οι τελευταίες περιέχουν τις ιδιότητες των στοιχειομετρικών χημικών ενώσεων, όπου είτε λαμβάνονται από βελτιστοποιήσεις της εκάστοτε βάσης δεδομένων είτε λαμβάνονται από την βιβλιογραφία. Στην Εικόνα 4.10 παρουσιάζεται το μενού επιλογής των βάσεων δεδομένων



Εικόνα 4.10. Μενού επιλογής βάσης δεδομένων

#### **4.2.1 Βάση δεδομένων FACTPS**

Αυτή η βάση δεδομένων περιέχει δεδομένα για περίπου 5000 χημικές ενώσεις. Περιέχει επιλεγμένα δεδομένα για χιλιάδες ενώσεις που λαμβάνονται από την βιβλιογραφία καθώς και τα περισσότερα δεδομένα για τις ενώσεις που έχουν αξιολογηθεί και βελτιστοποιηθεί ώστε να είναι θερμοδυναμικά συνεπείς με τις υπόλοιπες βάσεις δεδομένων FToxid, FTsalt, FThall κλπ. Δηλαδή, για αυτές τις ενώσεις, τα δεδομένα για τις στερεές και υγρές φάσεις στη βάση δεδομένων FactPS και στις FToxid, FTsalt, FThall κλπ. είναι ταυτόσημα. Σημειώνεται ότι τα δεδομένα για την αέρια φάση απαντώνται γενικά μόνο στη βάση δεδομένων FactPS. Σε μερικές περιπτώσεις, τα δεδομένα για μια φάση στη βάση δεδομένων FactPS ενδέχεται να διαφέρουν κάπως από εκείνα στις υπόλοιπες προαναφερθείσες βάσεις δεδομένων. Επίσης θα πρέπει να επισημανθεί ότι ποτέ δεν πρέπει να επιλέγεται ταυτόχρονα το ίδιο είδος από περισσότερες από μία σύνθετες βάσεις δεδομένων και κατά προτίμηση για την επίλυση να επιλέγονται οι βάσεις FToxid, FTsalt, FThall κλπ .

Για την περίπτωση περισσότερων και πολυσύνθετων ενώσεων η βάση δεδομένων FactPS πραγματοποιεί στις τιμές του  $C_p$  για μία συγκεκριμένη φάση μία λογική παρέκκλιση εκτός του εύρους της θερμοκρασίας, όπου περιγράφεται αυτή η φάση. Εάν δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα σε μια μεταφασική περιοχή, τότε η εξίσωση  $C_p$  από την σταθερή περιοχή μπορεί να επεκταθεί για κάποια απόσταση εκτός της σταθερής περιοχής, υπό την προϋπόθεση ότι μια τέτοια επέκταση φαίνεται λογική. Ωστόσο, εάν μια τέτοια επέκταση θα είχε ως αποτέλεσμα μια ενθαλπία ή εντροπία ενός μετασχηματισμού φάσης να γίνει αδικαιολόγητα μικρή ή μεγάλη, τότε η έκφραση  $C_p$  για την μετασταθή φάση ρυθμίζεται ίση με εκείνη της σταθερής φάσης σε αυτή την περιοχή θερμοκρασίας. Σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν το ανώτερο όριο θερμοκρασίας της υψηλότερης κλίμακας  $C_p$  για μια φάση, το  $C_p$  είναι σταθερό και ίσο με την τιμή του σε αυτό το ανώτερο όριο θερμοκρασίας

#### **4.2.2 Βάση δεδομένων FToxid**

Η βάση δεδομένων διαλυμάτων FToxid solution database περιέχει διαλύματα οξειδίων που αξιολογούνται και βελτιστοποιούνται από το FACTgroup. Η βάση δεδομένων FToxid compound database περιέχει όλες τις στοιχειομετρικές ενώσεις στερεών και υγρών οξειδίων που αξιολογούνται και βελτιστοποιούνται από την ομάδα FACTgroup ώστε να είναι θερμοδυναμικά συνεπείς με την προαναφερθείσα βάση δεδομένων

διαλυμάτων FToxid solution database. Οι βάσεις δεδομένων FToxid περιέχουν στοιχεία για καθαρά οξείδια και διαλύματα οξειδίων από 20 στοιχεία (καθώς και για αραιά διαλύματα S, SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O / OH, CO<sub>3</sub>, F, Cl και I στη φάση τηγμένης σκωρίας). Δυστυχώς δεν έχει επιτευχθεί εξ ολοκλήρου η επιδιόρθωση και η βελτιστοποίηση όλων των διμερών και τριμερών υποσυστημάτων, με αποτέλεσμα να μην καλύπτονται όλες οι πιθανές συστάσεις που μπορεί να δώσει σαν τροφοδοσία ο χρήστης. Τα υποσυστήματα που δεν έχουν αξιολογηθεί και βελτιστοποιηθεί θεωρήθηκαν ιδανικά ή έχουν προσεγγιστεί.

#### 4.2.3 Βάση δεδομένων FTmisc

Η βάση δεδομένων FTmisc solution database περιέχει διαλύματα που αξιολογούνται και βελτιστοποιούνται από την ομάδα FACT group. Η βάση δεδομένων FTmisc compound database περιέχει όλες τις στοιχειομετρικές στερεές και υγρές ενώσεις που αξιολογούνται και βελτιστοποιούνται από την ομάδα FACTgroup ώστε να είναι θερμοδυναμικά συνεπείς με τη βάση δεδομένων διαλυμάτων FTmisc solution database.

Τα συστήματα στις βάσεις δεδομένων FTmisc μπορούν να χωριστούν σε έξι ομάδες ως εξής :

##### 4.2.3.1 Το σύστημα S-Cu-Fe-Ni-Co-Cr-Mn

Το σύστημα αυτό έχει πρόσφατα αξιολογηθεί και βελτιστοποιηθεί με μεγάλη ακρίβεια για όλες τις φάσεις, τις θερμοκρασίες και τις συστάσεις. Αυτή η βάση δεδομένων είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον υπολογισμό ισορροπιών μετάλλων, υγρών ή στερεών σουλφιδίων και αερίων, για παράδειγμα κατά τη διάρκεια της θερμής διάβρωσης ή για το σχηματισμό εγκιβωτισμών στη χαλυβουργία. Οι υπολογισμοί της ισορροπίας με τη βάση δεδομένων σκωρίας FToxid-SLAG δεν έχουν ελεγχθεί εκτενώς. Για τους υπολογισμούς που αφορούν τη λειτουργία τήξης παρουσία σκωρίας, συνιστάται η χρήση της βελτιστοποίησης <<optimization>> που περιγράφεται στην επόμενη ενότητα.

Το τεταρτομερές σύστημα Cu-Fe-Ni-S έχει αναλυθεί με μεγάλη ακρίβεια σε όλο το εύρος της σύστασης του. Επίσης το διμερές σύστημα Co-S και τα τριμερή συστήματα Fe-Cr-S και Fe-Mn-S έχουν διαμορφωθεί καλά σε ολόκληρο το εύρος των συστάσεων τους. Ωστόσο άλλα τριμερή συστήματα έχουν προσεγγιστεί χρησιμοποιώντας τα μοντέλα. Η υγρή φάση διαμορφώνεται με το τροποποιημένο μοντέλο quasicheical

model το οποίο λαμβάνει υπόψη την κρυσταλλική δομή τάξης μικρής εμβέλειας (short-range-ordering). Τα στερεά διαλύματα διαμορφώνονται χρησιμοποιώντας τα μοντέλα Compound Energy Formalism. Συμπερασματικά οι καλύτεροι υπολογισμοί για την βάση μπορούν να ληφθούν για τα συστήματα S-Fe-Ni-Co-Cr και S-Cu-Fe-Ni.

#### *4.2.3.2 Το σύστημα τήξης mattes (σουλφιδίων)(S-Cu-Fe-Ni-Co-Pb-Zn-As)*

Αυτό το σύστημα έχει αξιολογηθεί και βελτιστοποιηθεί κυρίως για υπολογισμούς ισορροπίας mattes, σκωρίας, μετάλλου και speiss (αρσενικός σίδηρος) που εμπλέκονται στην τήξη και επεξεργασία με Cu, Pb και Zn.

Η κύρια φάση αυτής της βάσης είναι η υγρή mattes [FTmisc-MATT]. Είναι σχεδιασμένο για τον υπολογισμό ισορροπίας που προαναφέρθηκαν και είναι σύμφωνο με τις βάσεις FToxid-SLAG, FTmisc-CuLQ και FTmisc-PbLQ. Ωστόσο, δεν έχει βελτιστοποιηθεί ώστε να είναι συνεπής με οποιεσδήποτε στερεές φάσεις σουλφιδίων διαφορετικές από αυτές που εμπεριέχονται στις βάσεις FTmisc-SPHA, FTmisc-WURT, FTmisc-Cu<sub>2</sub>S και στερεά PbS, ZnS και FeS, οι οποίες με την σειρά τους αντλούν δεδομένα από τη βάση δεδομένων χημικών ενώσεων FT53. Επομένως, οι υπολογισμοί της ισορροπίας μεταξύ υγρών ματ και οποιωνδήποτε άλλων στερεών φάσεων σουλφιδίου θα είναι μόνο προσεγγιστικοί. Για τον υπολογισμό της ισορροπίας μεταξύ υγρών και στερεών φάσεων σουλφιδίου, χρησιμοποιείται η FTmisc-MAT2 αντ' αυτού. Η υγρή φάση διαμορφώνεται με το τροποποιημένο μοντέλο quasicheical model το οποίο λαμβάνει υπόψη την κρυσταλλική δομή τάξης μικρής εμβέλειας (short-range-ordering). Τα στερεά διαλύματα διαμορφώνονται χρησιμοποιώντας τα μοντέλα Compound Energy Formalism.

Το FTmisc-MATT μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για mattes που περιέχει μεταξύ περίπου 30 έως 60 mol% θείου. Στις περισσότερες περιπτώσεις (ακόμη και όταν η μεταλλική φάση περιέχει λίγο Cu), οι ισορροπίες mattes (υγρού μετάλλου) υπολογίζονται καλύτερα επιλέγοντας τις βάσεις FTmisc-MATT και FTmisc-CuLQ. Εάν η μεταλλική φάση είναι πολύ πλούσια σε Pb, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί η βάση δεδομένων FTmisc-PbLQ αντί για την FTmisc-CuLQ. Ωστόσο, σε όλες τις περιπτώσεις, εάν η φάση mattes περιέχει τόσο μικρό ποσοστό Cu<sub>2</sub>S ώστε οι ματ και οι υγρές μεταλλικές φάσεις να είναι εντελώς αναμίξιμες, τότε οι υπολογισμοί με ταυτόχρονη επιλογή FTmisc-MATT και FTmisc-CuLQ ή FTmisc-PbLQ θα δώσουν λανθασμένα αποτελέσματα.

#### 4.2.3.3 Αραιωμένα υγρά κράματα

(i) Υγρός Fe που περιέχει Ag, Al, B, Ba, C, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, H, Hf, La, Mg, Pb, Pd, S, Si, Sn, Ta, Th, Ti, υ, V, W, Zr [FTmisc-FeLQ]

Αυτή η φάση έχει ενημερωθεί στο FactSage 6.0. Δεν είναι πλέον ταυτόσημη με την υγρή φάση σιδήρου στη βάση δεδομένων FSstel. Αυτή η φάση είναι αρμόζουσα για υπολογισμούς που αφορούν διαδικασίες παραγωγής σιδήρου και χάλυβα, ενώ η υγρή φάση σιδήρου στη βάση δεδομένων FSstel είναι κατάλληλη για υπολογισμούς που περιλαμβάνουν στερεοποίηση κραμάτων. Αυτή η φάση έχει αξιολογηθεί και βελτιστοποιηθεί μόνο για διαλύματα πλούσια σε σίδηρο (π.χ. δεν είναι για υπολογισμούς που περιλαμβάνουν ανοξειδωτους χάλυβα).

(ii) Υγρός Sn που περιέχει Al-Ca-Ce-Co-Cr-Cu-Fe-H-Mg-Mo-Na-Ni-O-P-S-Se-Si-Ti σε αραιωμένο διάλυμα.

Αυτό είναι το αποτέλεσμα μιας εκτεταμένης βελτιστοποίησης όλων των θερμοδυναμικών και ισορροπίας φάσης δεδομένων για λύσεις πλούσιες σε Sn. Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο ενιαίας παραμέτρου αλληλεπίδρασης (unified interaction parameter model).

(iii) Υγρός Pb που περιέχει Ag, As, Au, Βί, Cu, Fe, Na, O, S, Sb, Sn, Zn [FTmisc-PbLQ]

Ισχύει μόνο για συγκεντρώσεις Pb άνω των 80% mol.

#### 4.2.3.4 Το σύστημα Hg-Cd-Zn-Te

Αυτό το σύστημα έχει αξιολογηθεί και βελτιστοποιηθεί σε όλες τις πιθανές συστάσεις. Η υγρή φάση μοντελοποιήθηκε και σε αυτή την περίπτωση με τα μοντέλα Compound Energy

#### 4.2.3.5 (5) Διάφορα διαλύματα

(i) Τα FTmisc-ZnLQ, -CdLQ, -TeLQ, -SbLQ, -SeLQ, -SeTe, -SbPb και -PbSb είναι βάσεις δεδομένων με πληροφορίες για διαλύματα κραμάτων περιορισμένου αριθμού συστατικών, που ισχύουν σε περιορισμένες κλίμακες χημικών συστάσεων. Αυτές οι αξιολογήσεις αναπτύχθηκαν πρωτίστως για υπολογισμούς εξαγνισμού ορισμένων μετάλλων. Στην βιβλιογραφία του προγράμματος αναπτύσσονται αναλυτικές περιγραφές των φάσεων στην ενότητα "Description of solutions".

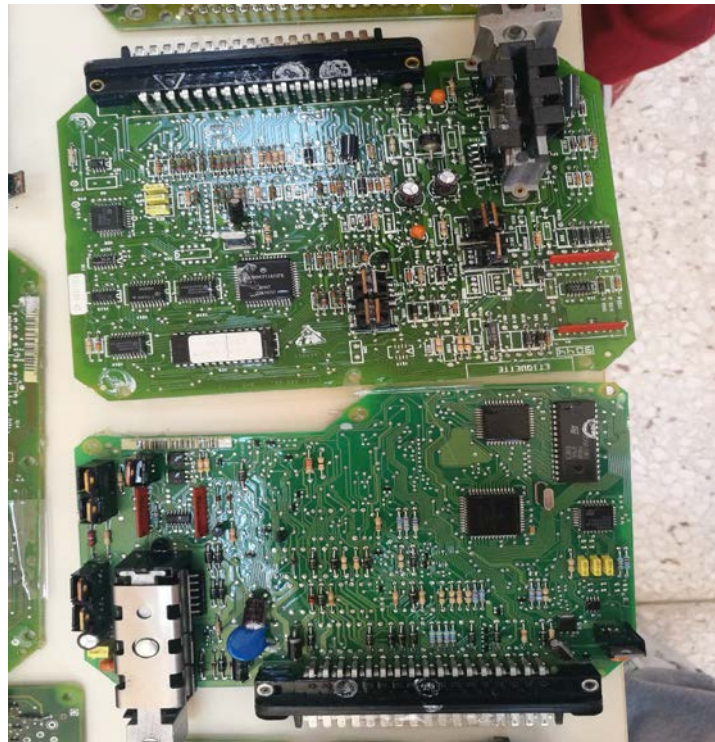
(ii) Η FTmisc-FeS είναι βάση δεδομένων για υγρό FeS με Fe-FeO-MgS-MnS-TiS-Na<sub>2</sub>S σε αραιό διάλυμα. Η αξιολόγηση αυτή έχει χαμηλή συνολική ακρίβεια. Επίσης στην βιβλιογραφία του προγράμματος αναπτύσσονται αναλυτικές περιγραφές των φάσεων στην ενότητα "Description of solutions".



## **5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ**

### **5.1 Πρώτες Ύλες**

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν εγκέφαλοι αυτοκινήτων (πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος). Οι εγκέφαλοι αυτοί συλλέχθηκαν από ανακυκλωμένα αυτοκίνητα χρονολογίας από το 1990 έως το 2004, με προέλευση παραγωγής κυρίως ευρωπαϊκές εταιρείες (Ford, Volkswagen, Audi, Citroen, Rover, Seat), αλλά και ιαπωνικές (Toyota, Nissan). Για τις πειραματικές δοκιμές από τους εγκέφαλους αφαιρέθηκε το μεταλλικό κέλυφος και παρέμεινε μόνο η πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος αυτούσια, μαζί με οτιδήποτε διαθέτει προσκολλημένο επάνω της και την φύσα σύνδεσης του με την καλωδίωση του αυτοκινήτου.



Εικόνα 5.1. Δείγμα πλακετών τυπωμένου κυκλώματος της πρώτης ύλης των πειραματικών διατάξεων

### **5.2 Τεμαχισμός πλακετών – Προετοιμασία δείγματος εργασίας**

Η παρασκευή του δείγματος εργασίας έγινε ύστερα από κατάτμηση των εγκεφάλων σε κοκκομετρία περίπου 4 mm. Η κατάτμηση πραγματοποιήθηκε σε τεμαχιστές στο εργοστάσιο της εταιρείας απορρύπανσης και επεξεργασίας Αποβλήτων Ηλεκτρικού & Ηλεκτρονικού BIANATT A.B.E.E., διότι ο εργαστηριακός εξοπλισμός του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ δεν επαρκούσε για το επιθυμητό αποτέλεσμα. Ακολούθησε κοσκίνιση με κόσκινο των 4 mm, και περαιτέρω θραύση του κλάσματος

+4 mm με σφυρόμυλο εφοδιασμένου με κόσκινο 4 mm. Έπειτα πραγματοποιήθηκε ανάμειξη και ομογενοποίηση όλου του υλικού με κοκκομετρία -4 mm. Στη συνέχεια έγινε δειγματοληψία με τη μέθοδο του σταυρού και συνολικά παρασκευάστηκαν πάνω από 30 δείγματα των 50 γραμμαρίων.

### **5.3 Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών**

#### **5.3.1 Χημική ανάλυση**

Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο δείγμα θρυματισμένων πλακετών στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας μετά από διαλυτοποίησή του. Κατά την διαδικασία αυτή έξι (6) αντιπροσωπευτικά δείγματα θρυματισμένης πρώτης ύλης λειοτριβήθηκαν σε κοκκομετρία -320 μm. Στη συνέχεια λήφθηκαν και ζυγίστηκαν επακριβώς δείγματα βάρους περίπου 2 g.

Στη συνέχεια το ξηρό δείγμα τοποθετήθηκε σε δοχεία Philips των 250 ml καλυμμένα με ύαλο. Τα δείγματα στην συνέχεια προσβλήθηκαν με βασιλικό νερό (Aqua Regia, 30 ml HCl (37%), 10 ml HNO<sub>3</sub> (65%) και 20 ml απιονισμένο νερό) και φέρθηκαν σε ήπιο βρασμό μέχρι να συμπυκνωθούν στο 1/3 του όγκου τους. Τα δείγματα ψύχθηκαν και διηθήθηκαν από ηθμούς σε ογκομετρικές φιάλες των 200 ml και συμπληρώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Τα διαλύματα που προέκυψαν ήταν έτοιμα προς μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS). Η χημική ανάλυση των διαλυμάτων έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry- AAS) με το φασματοφωτόμετρο τύπου 4100 του οίκου PERKIN ELEMER. Στα προς ανάλυση διαλύματα έγινε αραιώση 1:10, 1:100 και 1:1000 με αραιό HNO<sub>3</sub>, 1% κ.ό. και προστέθηκε λανθάνιο 1% για την καλύτερη μέτρηση κάποιων μετάλλων.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η χημική σύσταση του υλικού που προέκυψε ως μέσος όρος έξι (6) αναλύσεων.

Πίνακας 5.1. Χημική ανάλυση δειγμάτων κονιοποιημένων πλακετών

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4	Δείγμα 5	Δείγμα 6	Μέσος όρος
βάρος (g)	2,001	2,0011	2,0811	2,0578	2,0023	2,0296	
Όγκος (mL)	200	200	200	200	200	200	
<i>Στοιχεία / ενώσεις</i>							
Cu	19,59	21,59	18,26	30,91	22,37	17,84	21,76
Fe	7,38	1,94	4,29	1,98	2,01	1,83	3,24
Ni	0,14	0,13	0,42	0,14	0,14	0,11	0,18
Zn	1,47	2,33	1,07	1,25	3,08	0,94	1,69
Co	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Sn							2,5
Ag	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Au	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pd	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,67	21,80	23,06	20,27	21,68	23,50	21,83
SiO <sub>2</sub>	16,17	15,98	17,74	15,47	17,34	15,80	16,42
CaO	1,92	2,07	1,81	1,95	2,10	2,05	1,99
MgO	0,35	0,36	0,29	0,32	0,37	0,39	0,35
Οργανικά*							29,98
Σύνολο	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

\* Προσδιορίστηκαν υπολογιστικά

Στον πίνακα αυτόν τα στοιχεία Al, Si, Ca και Mg, αποδόθηκαν αυθαίρετα ως οξείδια, ενώ είναι γνωστό ότι το Al και το Si βρίσκονται σε υψηλά ποσοστά στη μεταλλική τους μορφή στις πλακέτες. Επίσης, δεν ήταν δυνατή η μέτρηση του Sn από το χημείο του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας και λήφθηκε με βάση βιβλιογραφικά στοιχεία ίση με 2.5%. Τέλος, η συγκέντρωση των οργανικών δεν μετρήθηκε, αλλά υπολογίστηκαν αφαιρετικά για να κλείσει η ανάλυση στο 100%.

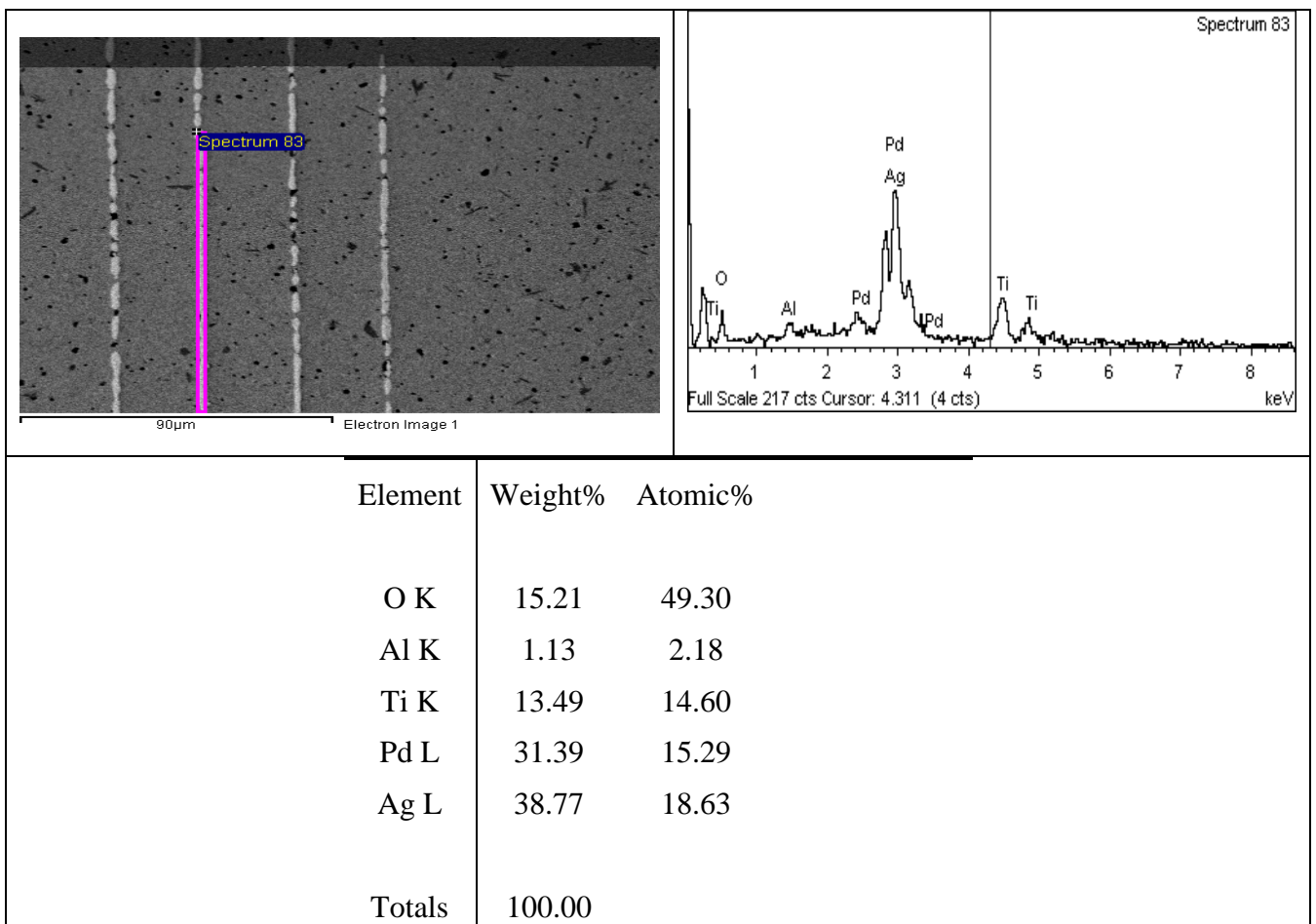
### 5.3.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Πραγματοποιήθηκαν παρατηρήσεις και μετρήσεις του υλικού με το σύστημα αναλυτικού ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) τύπου JEOL6380LV στο οποίο είναι προσαρμοσμένο και το σύστημα για στοιχειακή μικροανάλυση με φασματόμετρο ακτίνων X διασπαρμένης ενέργειας (EDS, Energy Dispersive System), για ποιοτική και ποσοτική μικροανάλυση. Η μέθοδος της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών, η διεύρυνση του χαρακτηρισμού της πρώτης ύλης. Εξετάστηκαν δύο

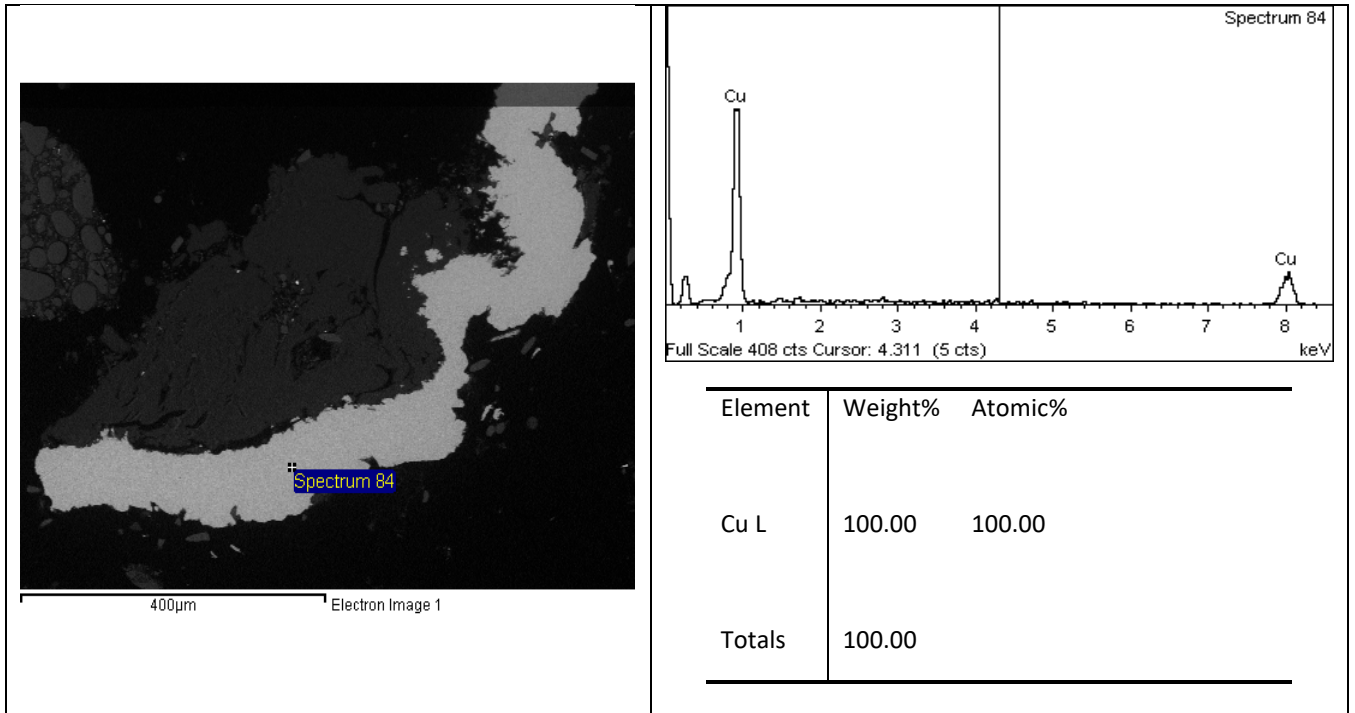
δείγματα πρώτης ύλης στο SEM, τα οποία αφού αρχικά εγκιβωτίστηκαν και στιλβώθηκαν, εντοπίστηκαν όλα τα μεταλλικά στοιχεία που έγιναν χημικές αναλύσεις με τον μικροαναλυτή.



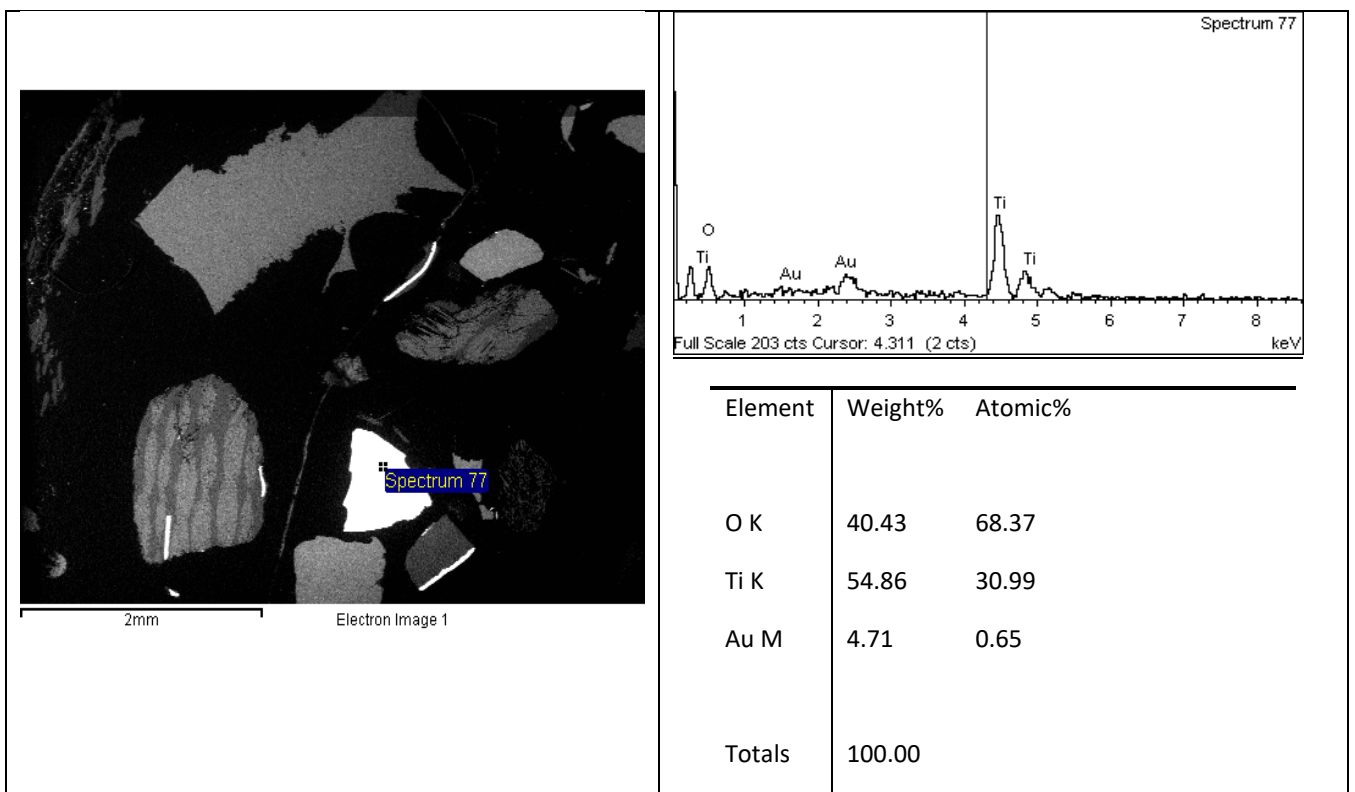
Εικόνα 5.2. Εγκιβωτισμένο δοκίμιο πλακετών τυπωμένου κυκλώματος προς εξέταση στο SEM



Εικόνα 5.3. Μορφολογία κατανομής φάσεων και μικροανάλυση περιοχής



Εικόνα 5.4. Κόκκος καθαρού χαλκού



Εικόνα 5.5. Χαρακτηριστική εικόνα δείγματος πλακετών όπου εμφανίζονται κορυφές τιτανίου και χρυσού

Από την αξιολόγηση των εικόνων και μικροανάλυσεων που έχουν γίνει στο αρχικό δείγμα προκύπτουν τα εξής:

- Οι ανοιχτόχρωμοι σχηματισμοί του υλικού αντιστοιχούν σε περιοχές αυξημένης περιεκτικότητας μετάλλων σε καθαρή μορφή. Επειδή το δείγμα ήταν αρκετά ανομοιογενές οι χημικές αναλύσεις της πρώτης ύλης είχαν απόκλιση με αυτές των μικροαναλύσεων. Επίσης, η περιεκτικότητα των άλλων στοιχείων (Si, Ca και Al) είναι μικρότεροι στους ανοιχτόχρωμους σχηματισμούς από όσο στους σκουρόχρωμους.
- Οι σκουρόχρωμοι σχηματισμοί του υλικού αντιστοιχούν σε πυριτικές ενώσεις που βρίσκονται στη ρητίνη των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων. Διακρίνονται από υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και Si. Λόγω όμως της συνύπαρξης και μικρών λευκόχρωμων σχηματισμών που αποδίδονται στην παρουσία μετάλλων, η ακριβής ανάλυση των σκουρόχρωμων σχηματισμών δεν μπορεί να γίνει με ασφάλεια.

Από τις εικόνες αυτές οι κύριες μακροσκοπικές παρατηρήσεις είναι :

- Υπάρχει σε όλες τις περιπτώσεις εξαιρετικά ανομοιογενές δείγμα, στο οποίο ωστόσο βρίσκονται όλα τα χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στην χημική ανάλυση με την μέθοδο AAS.
- Παντού εντοπίζονται μεγάλες συγκεντρώσεις πολύτιμων μετάλλων (χρυσός, άργυρος, παλλάδιο).
- Τα μεταλλικά στοιχεία εμφανίζονται είτε ως καθαρά μέταλλα ή ως οξειδία.

## **5.4 Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες**

### **5.4.1 Εξοπλισμός**

Οι δοκιμές τήξης των εγκεφάλων πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κάμινο αντίστασης THERMAWAT στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Για την επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών, άνω των 1800°C, στις πειραματικές δοκιμές 7 και 8 χρησιμοποιήθηκε και ο φούρνος κενού TERMOLAB (Εικόνα 5.7)



Εικόνα 5.6. Εργαστηριακή κάμινος αντίστασης Εργ. Μεταλλουργίας ΕΜΠ



Εικόνα 5.7. Εργαστηριακή κάμινος κενού Termolab του Εργ. Μεταλλουργίας ΕΜΠ

Στις πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν χωνευτήρια αλουμίνιας ή γραφίτη που πληρώθηκαν με την πρώτη ύλη. Στη συνέχεια τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στο φούρνο με ρυθμό προθέρμανσης 4,5 °C/λεπτό. Μετά την προθέρμανση τα δοκίμια αφέθηκαν στην επιθυμητή τελική θερμοκρασία για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα του εκάστοτε πειράματος (Πίνακας 5.2).

#### **5.4.2 Πειραματικές δοκιμές**

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν οκτώ (8) πειραματικές δοκιμές. Σε κάθε δοκιμή επαρκής ποσότητα από το μείγμα, ανάλογα με το είδος και το μέγεθος του χωνευτηρίου, τοποθετήθηκε στα προζυγισμένα χωνευτήρια και στην συνέχεια τα χωνευτήρια ζυγίστηκαν μαζί με το στερεό και τοποθετήθηκαν στο φούρνο σε διάφορες θερμοκρασίες, όπου θα αναφερθούν αναλυτικά παρακάτω. Τα μείγματα παρέμειναν στο φούρνο για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα που ξεκίνησε να μετράται μόλις η θερμοκρασία του φούρνου έφτασε στην επιθυμητή τιμή. Μόλις ολοκληρώθηκε ο χρόνος παραμονής των μειγμάτων στο φούρνο, διακόπηκε η λειτουργία του και το σύστημα φούρνου και χωνευτηρίου αφέθηκε να ψυχθεί. Μετά την ψύξη έγινε προσπάθεια διαχωρισμού του υλικού από τα χωνευτήρια. Στη συνέχεια, κάθε χωνευτήριο ζυγίστηκε μαζί με το στερεό και από τη διαφορά των βαρών πριν και μετά την πύρωση υπολογίστηκε η απώλεια μάζας του στερεού κατά την πύρωση. Το μέγεθος αυτό, χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση των αντιδράσεων που ελάμβαναν χώρα κατά την πύρωση, παράγοντας αέριες φάσεις (οργανικές ουσίες). Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται όλα τα απαραίτητα στοιχεία για τις πειραματικές διατάξεις που πραγματοποιήθηκαν:



Πίνακας 5.2. Πειραματικές συνθήκες

Δοκιμή	Βάρος δείγματος (g)	Είδος χωνευτηρίου	Χρόνος ανόδου (h)	Ατμόσφαιρα	Χρόνος παραμονής (h)	Θερμοκρασία (°C)
1	50,0443	Αλουμίνα	0,5	Ατμοσφαιρικές συνθήκες	1	1500
2	100,4100	Γραφίτης	0,5	Ατμοσφαιρικές συνθήκες	1	1500
3	50,0100	Γραφίτης	2	Αδρανή	4	1650
4	10,0144	Πυρότουβλο μαγνησίας	2	Αδρανή	4	1650
5	100,0001	Γραφίτης	2	Αδρανή	5	1650
6	100,1200	Αλουμίνα (κάψα)	0,5	Ατμοσφαιρικές συνθήκες	5	900
7	100,02	Γραφίτης	2	Υπό κενό	2	1850
8	50,02	Γραφίτης	2	Υπό κενό	2	1850

Πίνακας 5.3. Προσθήκη συλλιπασμάτων

Δοκιμή	Cu (g)	SiO <sub>2</sub> (g)	CaO (g)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Βάρος Σκωρίας (g)	Βάρος μετάλλου (g)
1	5,0160	6,2601	3,2557	0	44,6200	5,7263
2	10,495	12,5416	6,6095	0	88,2000	10,4956
3	0	7,0000	16,5000	0	-	-
4	0	1,4019	3,3020	0	2,2580	-
5	0	14,0016	32,9818	0	-	6,1021
6	0	0	0	0	76,1600	
7	0	14,00	33,01	0	-	31,16
8	5,01	7,02	16,53	0	-	21,23

Από τα αποτελέσματα των πειραματικών διατάξεων είναι εμφανές ότι πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός της σκωρίας από το μέταλλο, αλλά όχι πάντοτε στον επιθυμητό βαθμό.

#### 5.4.2.1 Δοκιμές σε ατμοσφαιρικές συνθήκες

Στη συνέχεια αναλύονται τα πρώτα δύο πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με τη βοήθεια της χρήσης του τριμερούς διαγράμματος σκωριών Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO.

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται η μορφή των δοκιμίων μετά την προσπάθεια εξαγωγής του δείγματος. Το δοκίμιο της αλουμίνας έσπασε αμέσως μετά την εξαγωγή του από την ηλεκτρική κάμινο, ενώ το δείγμα του γραφίτη είχε μερικώς οξειδωθεί.



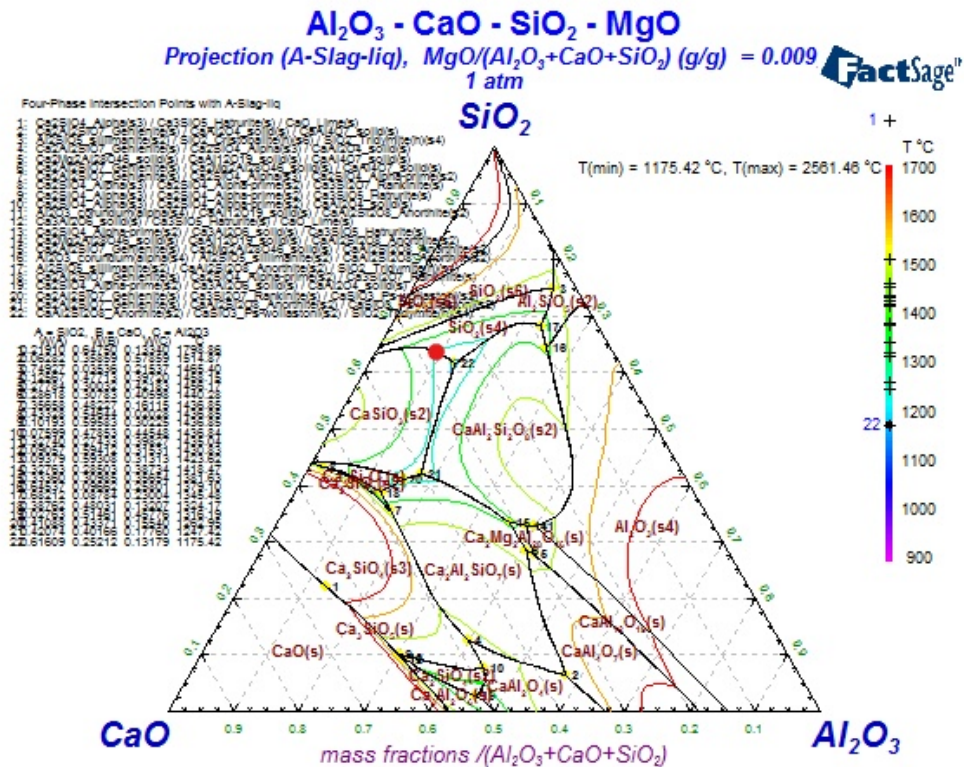
Δοκίμιο αλουμίνας 1<sup>ου</sup> πειράματος



Δοκίμιο Γραφίτη 2<sup>ου</sup> πειράματος

Εικόνα 5.8. Δοκίμια 1<sup>ου</sup> και 2<sup>ου</sup> πειράματος

Σύμφωνα με τα στοιχεία της δοκιμής 1 και 2, που περιγράφονται στον Πίνακα 5.2 και τις προσθήκες συλλιπασμάτων που περιγράφονται στον Πίνακα 5.3, υπολογίζεται ότι η σκωρία που θα παραχθεί ως προς τα κύρια στοιχεία θα είναι 10%  $Al_2O_3$ , 63%  $SiO_2$ , 27%  $CaO$ . Με βάση το τριμερές διάγραμμα  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  (Εικόνα 5.9) για αυτήν την σύσταση σκωρίας το σημείο τήξης της σκωρίας θα είναι  $1345^{\circ}C$ , παρόλα αυτά στην θερμοκρασία των  $1500^{\circ}C$  που έγινε η δοκιμή δεν πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός της σκωρίας από το μέταλλο. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται το ευτηκτικό σημείο στο τριμερές διάγραμμα  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ .



Εικόνα 5.9. Τριμερές διάγραμμα  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ο κόκκινος κύκλος υποδηλώνει σκωρία με σύσταση 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 63%  $\text{SiO}_2$ , 27%  $\text{CaO}$

Το γεγονός αυτό εκτιμάται ότι οφείλεται στο ότι η σκωρία με αυτή την σύσταση ενώ έχει χαμηλό σημείο τήξεως, έχει υψηλό ιξώδες με αποτέλεσμα να δυσκολεύεται αρκετά ο διαχωρισμός. Επίσης ένας ακόμη παράγοντας θα μπορούσε να είναι ο χρόνος παραμονής του μείγματος στην θερμοκρασία τήξεως, ώστε να προλάβει να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός. Γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιήθηκε το FactSage για τα υπόλοιπα πειράματα ώστε να βρεθεί η βέλτιστη δυνατή λύση χαμηλού ευτηκτικού σημείου και χαμηλού ιξώδους ταυτόχρονα σε συνδυασμό με τον κατάλληλο χρόνο παραμονής

### 5.5 Θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος με τη χρήση του FactSage.

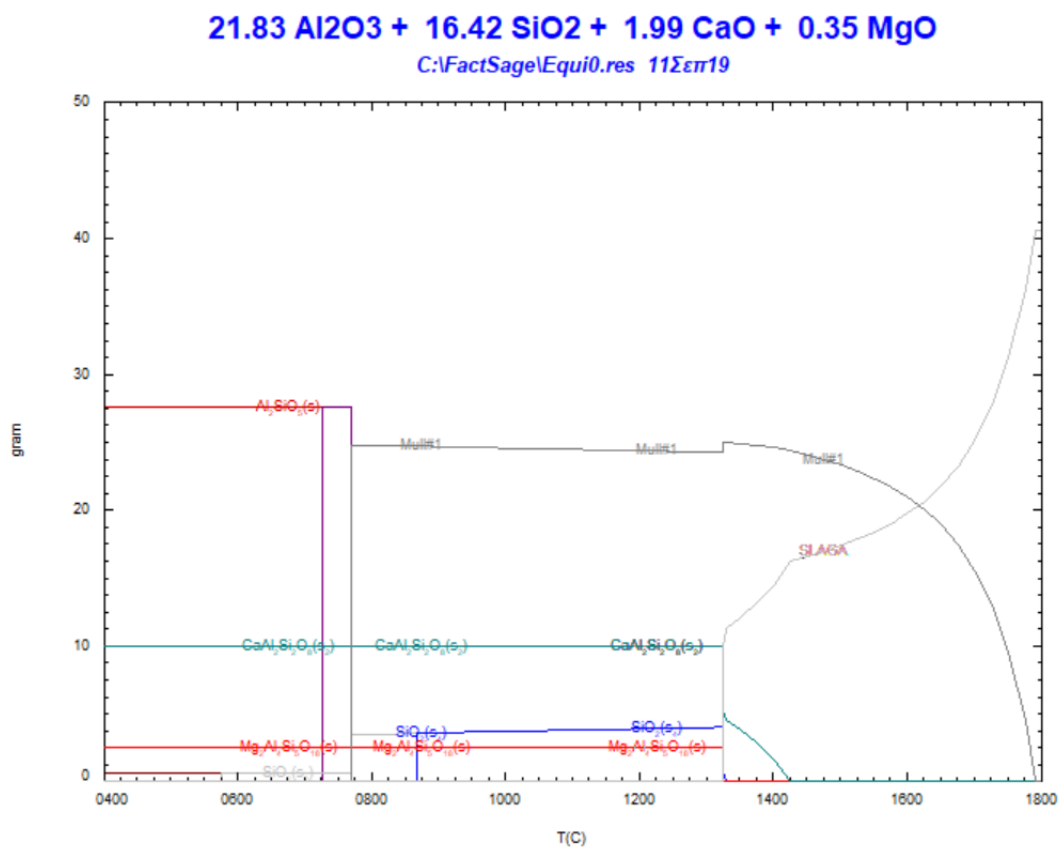
Για την περαιτέρω μελέτη της ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους έγιναν θερμοδυναμικοί υπολογισμοί με τη χρήση του λογισμικού FactSage. Οι υπολογισμοί αυτοί αφορούσαν την πρόβλεψη των φάσεων που σχηματίζονται στη σκωρία υπό διάφορες συνθήκες, και των θερμοκρασιών τήξης των υπό εξέταση συστημάτων. Με τα στοιχεία αυτά είναι δυνατόν να κατανοηθούν και τα προβλήματα διαχωρισμού της σκωρίας από το μέταλλο

που προέκυψαν. Αναλύθηκαν τα συστήματα σκωριών κατά την τήξη των πλακετών χωρίς την προσθήκη συλλιπασμάτων αλλά και με προσθήκες σε διάφορες ποσοστά. Παράλληλα προσδιορίστηκε και το ιξώδες της σκωρίας και εξετάστηκε και η επίδραση των προσθηκών στο ιξώδες.

### 5.5.1 Τήξη χωρίς την προσθήκη συλλιπασμάτων

Με βάση την χημική ανάλυση των πλακετών (Πίνακας 5.1) και θεωρώντας ότι τα στοιχεία Al, Si, Ca και Mg θα καταλήξουν στο σύνολο τους στη σκωρία με την μορφή των οξειδίων, και παράλληλα, ότι αυτά θα είναι τα μόνα οξειδία της σκωρίας, τότε από τα 100 g πλακετών θα προκύψουν συνολικά 40,59 g σκωρίας που θα αποτελείται από η χημική 21,83, 16,42, 1,99 και 0,35g  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , CaO και MgO αντίστοιχα. Η σκωρία σε αυτήν την περίπτωση θα έχει σύσταση 53,78, 40,45, 4,90 και 0,86%  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , CaO και MgO αντίστοιχα.

Στο επόμενο γράφημα δίδεται η μάζα των διαφόρων φάσεων των τεσσάρων αυτών συστατικών που σχηματίζονται στη σκωρία σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία όπως αυτό έχει προκύψει από το πρόγραμμα FactSage / υποπρόγραμμα Equilib.

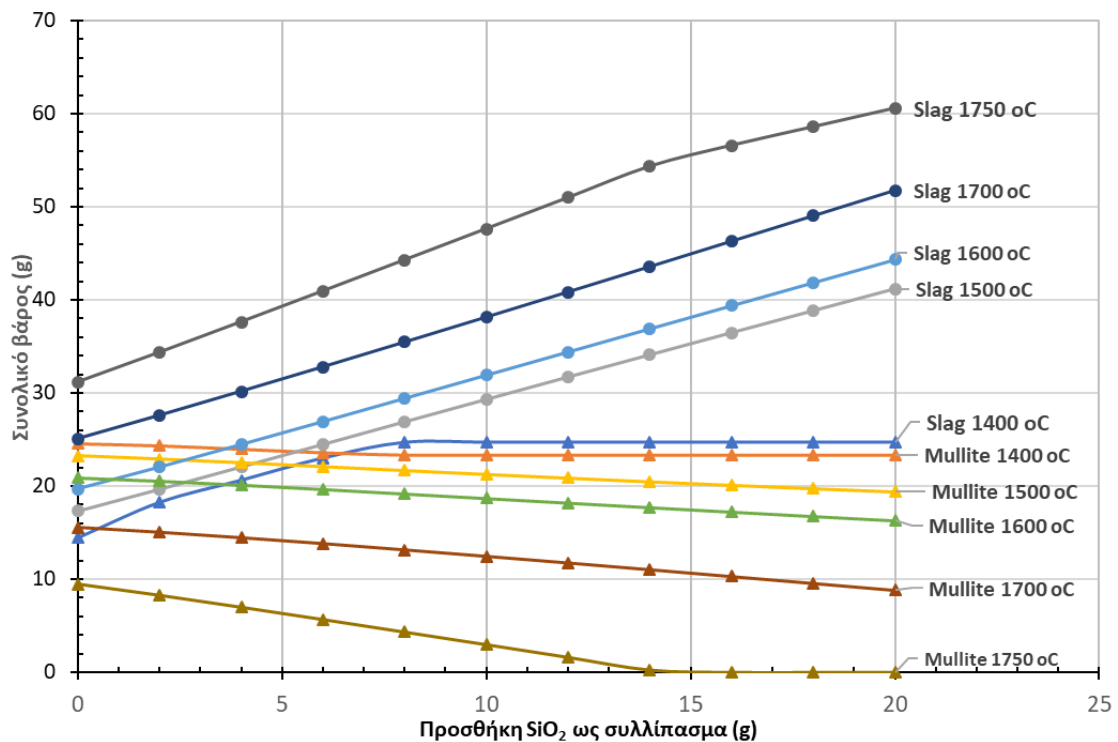


Σχήμα 5.1. Φάσεις στη σκωρία κατά την ισορροπία σε θερμοκρασίες έως 1800°C

Όπως εμφανίζεται από το Σχήμα 5.1 μέχρι τους 1324 °C δεν υπάρχει υγρή φάση. Στη συνέχεια γίνεται απότομη αύξηση της ποσότητας της σκωρίας που είναι σε ισορροπία με μουλίτη, ενώ η πλήρης τήξη του υλικού συμβαίνει στους 1791°C. Είναι φανερό από το Σχήμα 5.1 ότι ακόμα και σε θερμοκρασίες ανώτερες των 1600°C, το κλάσμα της στερεής φάσης είναι υψηλό, οπότε η σκωρία δεν παρουσιάζει τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά ρευστότητας με αποτέλεσμα να απαιτείται η προσθήκη συλλιπασμάτων που θα μειώσουν το σημείο τήξης και θα επιτρέψουν τη συλλογή των μεταλλικών στοιχείων στο κράμα χαλκού και το διαχωρισμό του από τη σκωρία.

### 5.5.2 Προσθήκη συλλιπάσματος $\text{SiO}_2$

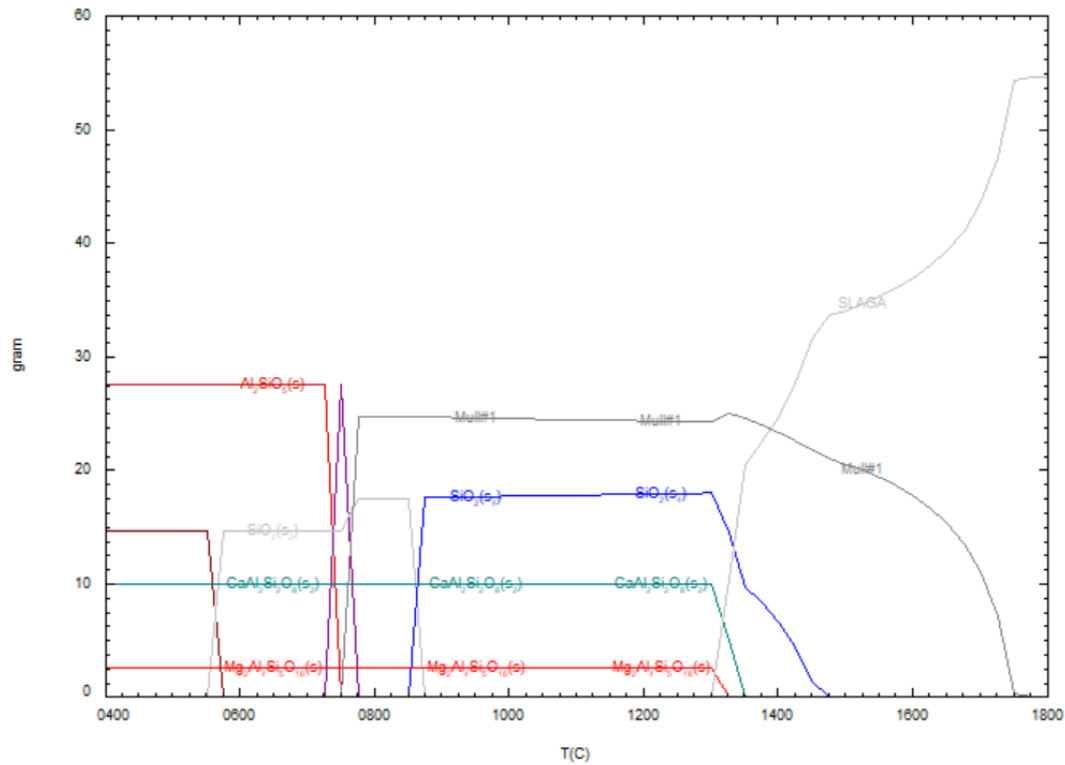
Εξετάστηκε με το FactSage η προσθήκη  $\text{SiO}_2$  ως συλλίπασμα σε ποσά από 0 έως 20 g στα 100 g πλακετών. Η θερμοδυναμική ανάλυση έδειξε συνύπαρξη υγρής σκωρίας με δύστηκτο στερεό διάλυμα μουλίτη ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) σε θερμοκρασίες 1400 – 1750 °C για σχεδόν όλες τις προσθήκες που εξετάστηκαν. Η προσθήκη  $\text{SiO}_2$  οδηγεί στη μείωση της ποσότητας του μουλίτη κατά την ισορροπία με αντίστοιχη αύξηση της μάζας της υγρής σκωρίας. Με την προσθήκη 14 g  $\text{SiO}_2$  η στερεή φάση μηδενίζεται στους 1750°C, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.2 και 5.3.



Σχήμα 5.2. Μεταβολή του βάρους στερεής και υγρής φάσης (σκωρίας) με την προσθήκη  $\text{SiO}_2$



C:\FactSage\Equi0.res 12Σεπ19



Σχήμα 5.3. Μεταβολή του βάρους των στερεών και υγρών (SlagA) φάσεων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για προσθήκη 14 g SiO<sub>2</sub>

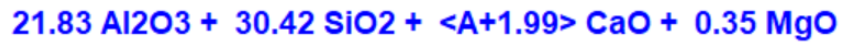
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.3, πέραν της φάσης του μουλίτη, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σχηματίζονται και άλλες στερεές φάσεις (SiO<sub>2</sub>, CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>). Η σκωρία αρχίζει να εμφανίζεται ως υγρή φάση στους 1300°C ενώ η πλήρης τήξη του συστήματος ολοκληρώνεται στους 1750°C.

### 5.5.3 Προσθήκη συλλιπάσματος CaO

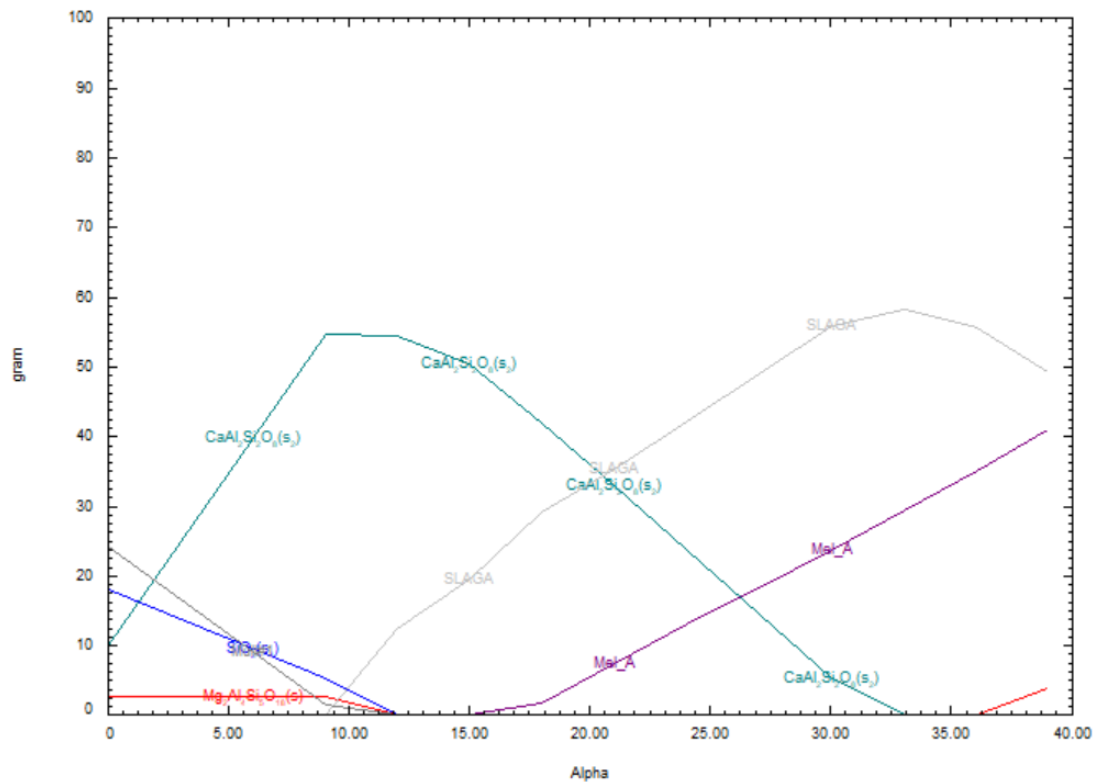
Είναι φανερό ότι η προσθήκη SiO<sub>2</sub> μόνη της δεν οδηγεί στην παραγωγή μίγματος με αρκούντως χαμηλό σημείο τήξης. Για το λόγο αυτό εξετάζεται και η παράλληλη προσθήκη CaO σε ποσά από 0 έως 40 g στα 100 g πλακετών. Τα αποτελέσματα μεταβολής της μάζας των φάσεων που προκύπτουν κατά την ισορροπία σε διάφορες θερμοκρασίες παρουσιάζονται στα επόμενα σχήματα.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.4, φάση υγρής σκωρίας εμφανίζεται για επίπεδα προσθήκης μεγαλύτερα των 9g στους 1300°C, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες εμφανίζεται σκωρία για όλες τα ποσά προσθήκης CaO που μελετήθηκαν. Ωστόσο, πλήρης τήξη του μίγματος συμβαίνει σε ορισμένες περιοχές προσθήκης CaO για την κάθε θερμοκρασία. Έτσι, η περιοχή πλήρους τήξης είναι στα 24-27 g CaO στους

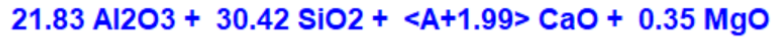
1400°C, 18-36 g στους 1500°C, 6-40 g στους 1600°C, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες υπάρχει πλήρης τήξη της σκωρίας σε όλη την περιοχή ποσών προσθήκης που μελετήθηκε.



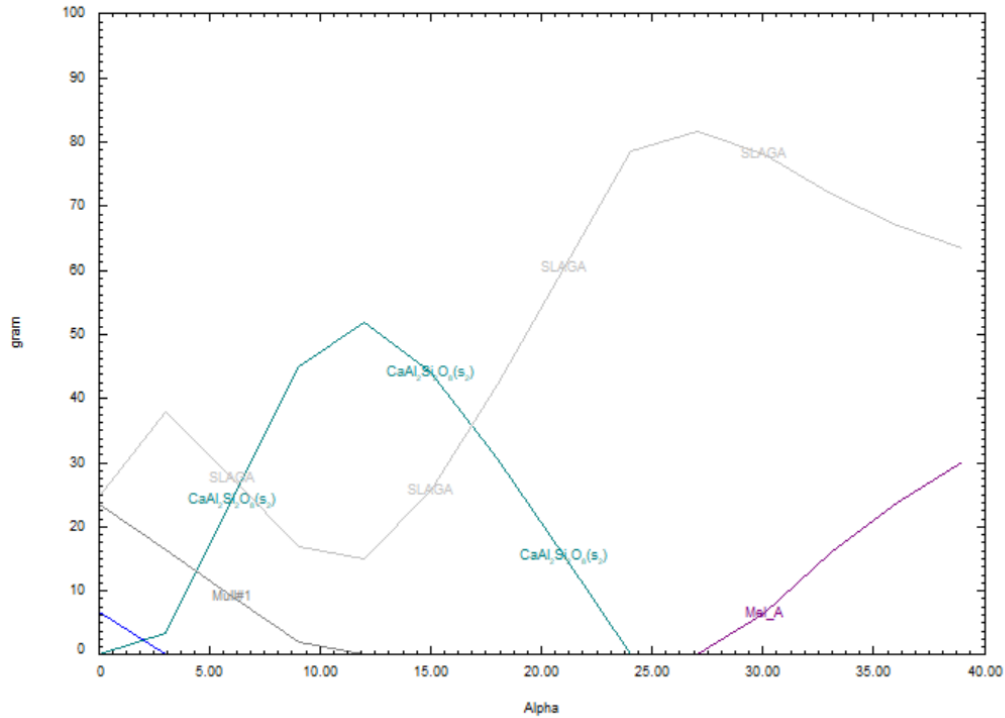
C:\FactSage\Equi0.res 12Σεπ19



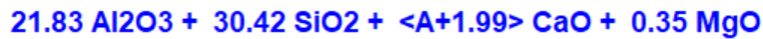
Σχήμα 5.4. Μεταβολή του βάρους των διαφόρων φάσεων (στερεών φάσεων και υγρής φάσης σκωρίας) με την προσθήκη CaO (επιπλέον προσθήκη 14 g SiO<sub>2</sub>) στους 1300°C



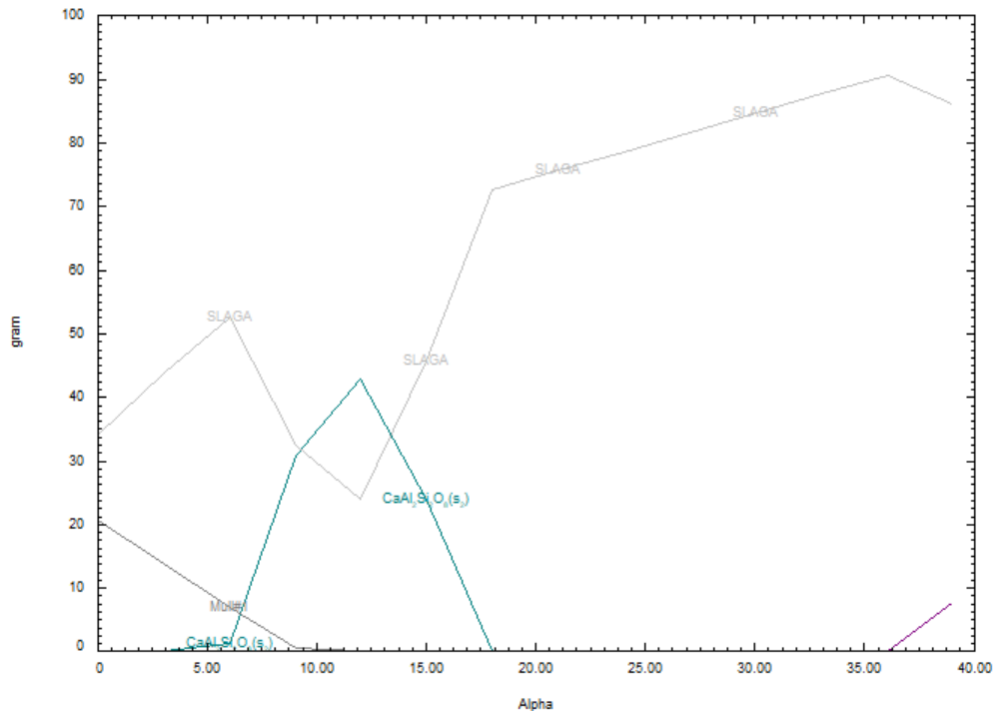
C:\FactSage\Equi0.res 12Σεπ19



Σχήμα 5.5. Μεταβολή του βάρους των διαφόρων φάσεων (στερεών φάσεων και υγρής φάσης σκωρίας) με την προσθήκη CaO (επιπλέον προσθήκη 14 g SiO<sub>2</sub>) στους 1400°C

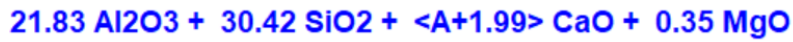


C:\FactSage\Equi0.res 12Σεπ19

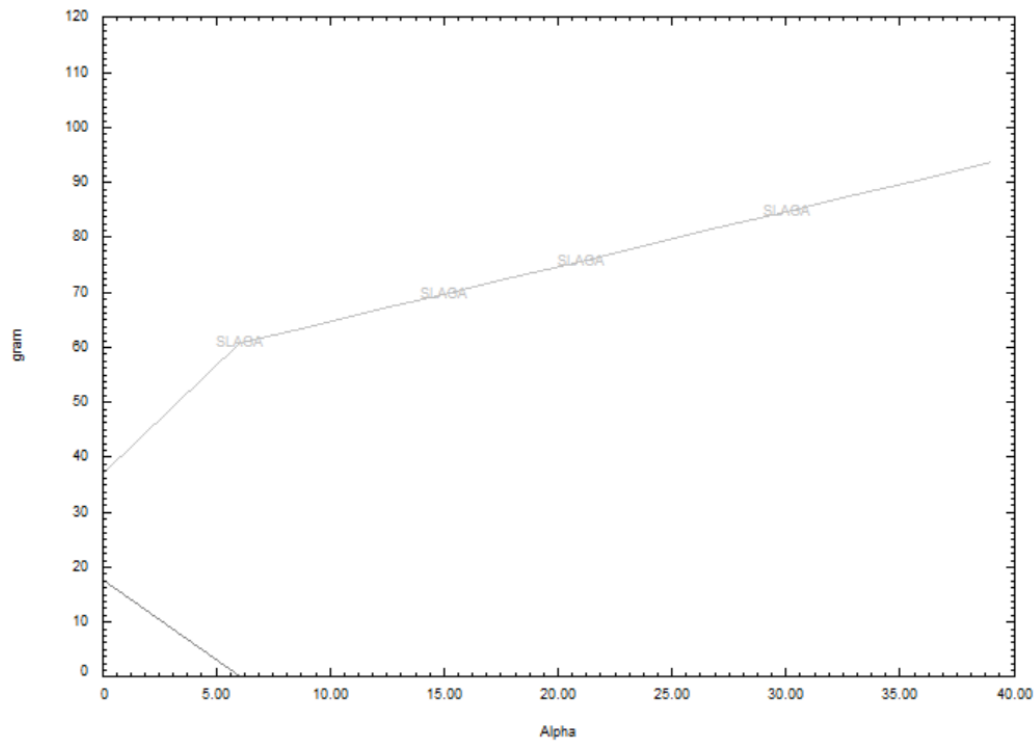


Σχήμα 5.6. Μεταβολή του βάρους των διαφόρων φάσεων (στερεών φάσεων και υγρής φάσης σκωρίας) με την προσθήκη CaO (επιπλέον προσθήκη 14 g SiO<sub>2</sub>) στους 1500°C

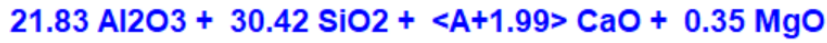




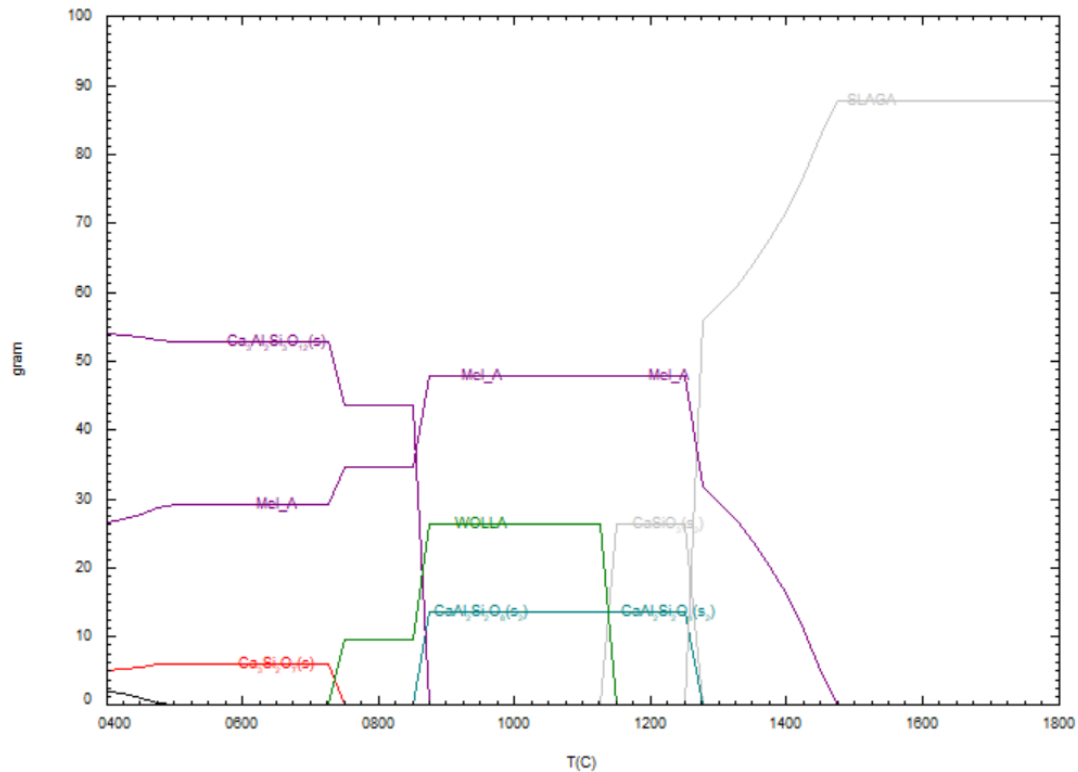
C:\FactSage\Equi0.res 12Σεπ19



Σχήμα 5.7. Μεταβολή του βάρους των διαφόρων φάσεων (στερεών φάσεων και υγρής φάσης σκωρίας) με την προσθήκη CaO (επιπλέον προσθήκη 14 g SiO<sub>2</sub>) στους 1600°C. Λαμβάνοντας υπόψη τα ως άνω στοιχεία καθώς επίσης και τα στοιχεία ιξώδους που περιγράφονται σε επόμενες παραγράφους επιλέχθηκε ποσό προσθήκης 33 g CaO και 14 g SiO<sub>2</sub> στα 100 g δείγματος πλακετών για την εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών. Στο Σχήμα 5.8 δίδονται τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής ανάλυσης του συστήματος σε θερμοκρασίες 400 – 1800°C. Με βάση τη χημική ανάλυση της σκωρίας που αναμένεται να παραχθεί και μετά τις προσθήκες το ποσοστό των SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO και MgO είναι 34,73, 24,92, 39,94 και 0,41% αντίστοιχα. Υπό αυτές τις συνθήκες η σκωρία αρχίζει να τήκεται στους 1210°C ενώ η τήξη της ολοκληρώνεται στους 1475°C (Σχήμα 5.8).



C:\FactSage\Equi0.res 12Σεπ19

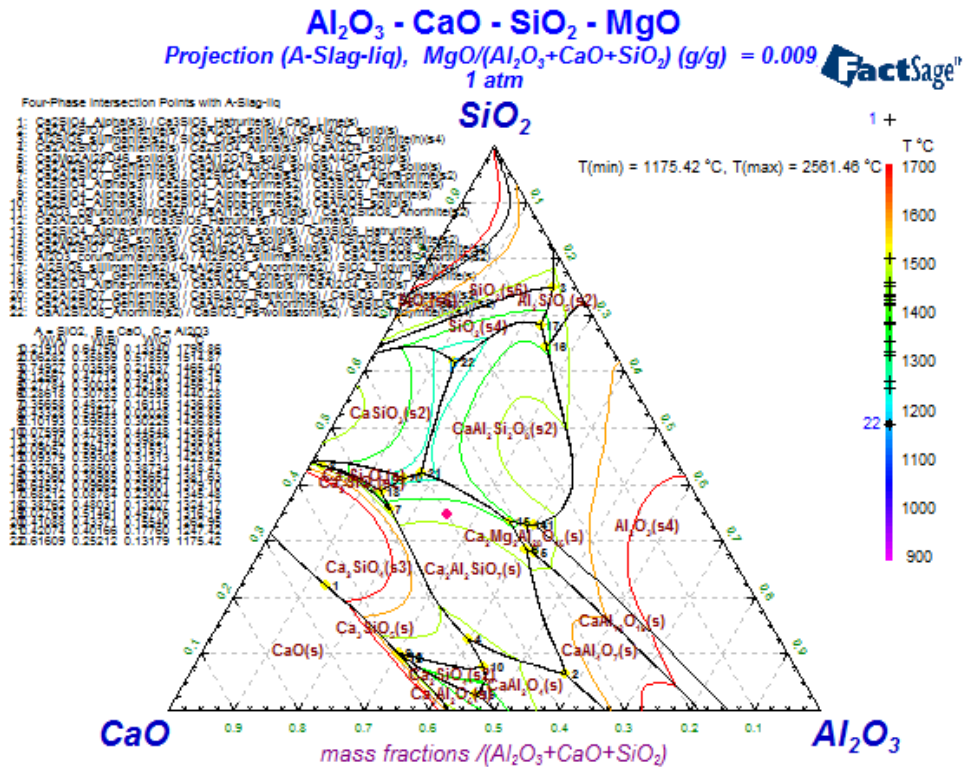


Σχήμα 5.8. Μεταβολή βάρους στερεών (melilite, wollastonite, anorthite) και υγρών (SlagA) φάσεων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία (προσθήκη 33 g CaO και 14 g SiO<sub>2</sub>)

## 5.6 Πειραματικές δοκιμές

Βασικός σκοπός της εργασίας ήταν με την χρήση του προγράμματος να βρεθεί το καταλληλότερο ανηγμένο ποσοστών οξειδίων στην σκωρία, ώστε αυτή να διαθέτει ταυτόχρονα σχετικά χαμηλό σημείο τήξεως για τη εκτέλεση της διεργασίας σε χαμηλές θερμοκρασίες και κατ' επέκταση τον περιορισμό του κόστους ενέργειας και καθώς επίσης και χαμηλό ιξώδες για τον εύκολο διαχωρισμό της σκωρίας από το μέταλλο. Αυτό το γεγονός οδήγησε στην κατ' αρχήν επιλογή μιας βασικής σκωρίας όπου η χημική της σύσταση έπειτα από αρκετές μετρήσεις και επαληθεύσεις για τα βασικά οξείδια SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO να είναι 34,73, 24,92 και 39,94 % αντίστοιχα. Όπως αποδείχθηκε με αυτή η σύσταση η σκωρία μετά τους 1450 °C τήκονταν πλήρως και παρουσίαζε ταυτόχρονα χαμηλό ιξώδες. Τα ακριβή στοιχεία θα αναλυθούν αμέσως παρακάτω.

Με βάση τη χημική σύσταση της σκωρίας κατασκευάστηκε το τριγωνικό διάγραμμα  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ . Αντίθετα, η περιεκτικότητα σε οξείδια του μαγνησίου θεωρήθηκε σταθερή και ίση με την περιεκτικότητά του στη τροφοδοσία.



Σχήμα 5.9. Τριμερές διάγραμμα  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ο κόκκινος κύκλος υποδηλώνει σκωρία μετά την προσθήκη συλλιπασμάτων (34,73%  $\text{SiO}_2$ , 24,92%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και 39,94%  $\text{CaO}$ )

Για τον ακριβή υπολογισμό της προσθήκης των συλλιπασμάτων συλλέχθηκαν 100 γραμμάρια πρώτης ύλης, εκ των οποίων από την χημική ανάλυση τα 16,42 g είναι  $\text{SiO}_2$ , 21,83 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,99 g  $\text{CaO}$  και 0,35 g  $\text{MgO}$ . Προστέθηκαν 33 g  $\text{CaO}$  και 14 γρ.  $\text{SiO}_2$  ως συλλιπάσματα. Με βάση τη χημική ανάλυση της σκωρίας όπως αναφέρθηκε προηγουμένως το ανηγμένο ποσοστό των  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  είναι 34,73, 24,92 και 39,94 % αντίστοιχα, οπότε από το τριμερές διάγραμμα προκύπτει ότι το σύστημα βρίσκεται στην περιοχή σταθερότητας του  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7(\text{s})$  και  $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{20}\text{O}_{16}(\text{s})$  με θερμοκρασία τήξης τους 1450 °C.

Για το ίδιο σύστημα κατασκευάστηκε και το διάγραμμα του Σχήματος 5.8 από το οποίο παρατηρείται ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες στο σύστημα κυριαρχεί η στερεή φάση μίγματος ασβεστοαργιλοπυτικών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται η

σταδιακή παραγωγή υγρής σκωρίας, με σημείο έναρξης της τήξης τους 1210 °C. Σε αυτή τη θερμοκρασία λαμβάνει χώρα η τήξη των προαναφερθέντων ορυκτολογικών φάσεων προς παραγωγή ρευστής σκωρίας αλλά και αύξηση της ποσότητας του μείγματος των οξειδίων. Στη συνέχεια ακολουθεί η σταδιακή τήξη του μείγματος των στερεών οξειδίων μέχρις ότου όλη η ποσότητα μετατραπεί σε υγρή μεταλλουργική σκωρία (φάση SLAGA#1 στο διάγραμμα). Στους 1400 °C παρατηρείται ήδη σε ποσοστό περίπου 97 % υγρή σκωρία, ενώ στην θερμοκρασία των 1461 °C το σύστημα αποτελείται μόνο από φάση υγρής σκωρίας.

### 5.6.1 Ιξώδες

Από το διάγραμμα φάσης και το διάγραμμα ισορροπίας των οξειδίων παρατηρείται ότι με αυτή την χημική σύσταση σε μία σχετικά χαμηλή θερμοκρασία μπορεί να ληφθεί τήγμα σκωρίας χωρίς την παρουσία καμιάς άλλης στερεής φάσης. Ωστόσο θα πρέπει να επιβεβαιωθεί ότι το ιξώδες πληροί τις προϋποθέσεις όπως προαναφέρθηκε ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός της σκωρίας με το μέταλλο. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ιξώδους για την σκωρία με την ίδια χημική σύσταση που πραγματοποιήθηκαν οι προηγούμενοι υπολογισμοί.

Πίνακας 5.4. Ιξώδες σκωρίας για διάφορες θερμοκρασίες κα

SiO <sub>2</sub> (g)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	CaO (g)	MgO (g)	Θερμοκρασία (°C)	Ιξώδες (poise)	
30,42	21,83	34,99	35	1.400	14,073	τήγμα
30,42	21,83	34,99	35	1.450	9,498	τήγμα
30,42	21,83	34,99	35	1.500	6,587	τήγμα
30,42	21,83	34,99	35	1.550	4,682	τήγμα
30,42	21,83	34,99	35	1.600	3,403	τήγμα
30,42	21,83	34,99	35	1.650	2,524	τήγμα
30,42	21,83	34,99	35	1.700	1,907	τήγμα
30,42	21,83	34,99	35	1.750	1,465	τήγμα
30,42	21,83	34,99	35	1.800	1.142	τήγμα

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα παρατηρείται ότι το ιξώδες στην θερμοκρασία των 1450 °C είναι αρκετά υψηλό με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτός ο διαχωρισμός της σκωρίας από το μέταλλο. Ωστόσο σε μία θερμοκρασία της τάξης των 1600 °C παρατηρείται η ραγδαία μείωση του ιξώδους περίπου 4 φορές πιο

κάτω που είναι και μία πολύ καλή τιμή ώστε να επιτευχθεί αποτελεσματικά ο διαχωρισμός .

Επομένως προκύπτει ως συμπέρασμα ότι στους 1600°C η σκωρία θα έχει τηχθεί πλήρως και θα έχει ιξώδες που θα επιτρέπει τον άμεσο διαχωρισμό της σκωρίας από το μέταλλο.

### **5.6.2 Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών**

Πάνω σε αυτές τις παραδοχές στηρίχθηκαν τα επόμενα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν. Στο 3<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup> πείραμα δεν λήφθησαν ακριβή αποτελέσματα, διότι στην πρώτη περίπτωση υπήρξε πτώση του προστατευτικού καπακιού μέσα στο υλικό κατά την πειραματική διαδικασία και στην δεύτερη περίπτωση δεν εμφανίστηκε καθόλου μέταλλο ως προϊόν της καύσης πιθανά επειδή η ποσότητα της πρώτης ύλης ήταν πολύ μικρή για τόσο υψηλές θερμοκρασίες. Στο 5<sup>ο</sup> πείραμα υπήρξε διαχωρισμός του μετάλλου σαφέστατα καλύτερα από κάθε άλλο πείραμα, ωστόσο όχι στο επιθυμητό βαθμό. Στην συνέχεια απεικονίζονται η ποσότητα του μετάλλου που διαχωρίστηκε, καθώς και η χημική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με φορητό σύστημα φθορισμομετρίας ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF, Φορητό XRF, Bruker S1-Titan, calibration used: general alloys) για την σκωρία και το μέταλλο αντίστοιχα .



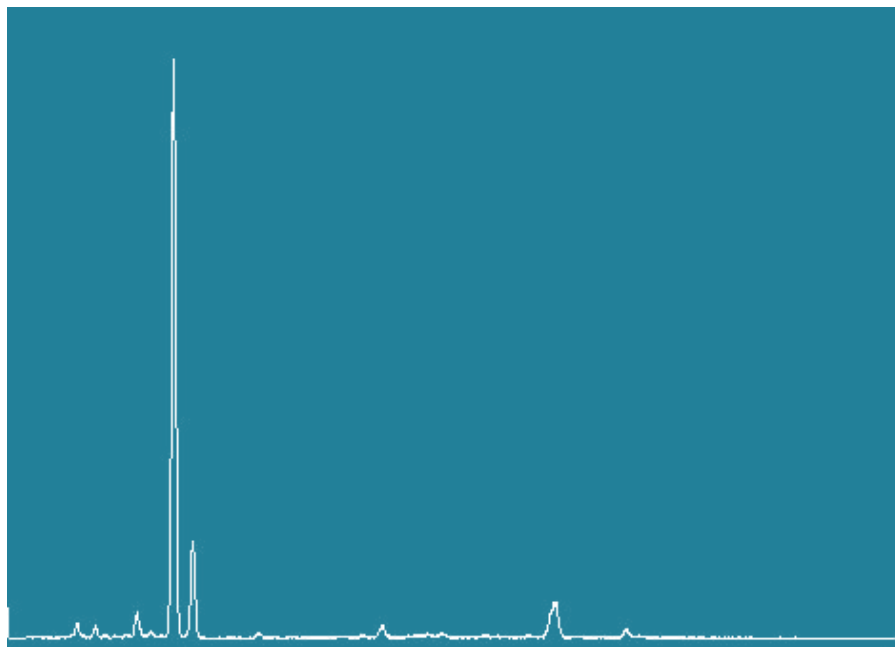
Εικόνα 5.10. Δοκίμιο πειραματικής δοκιμής 5 (αριστερά) και διαχωρισθέν κράμα (δεξιά)

**Not in Library**  
396 Match 0.0 09-04 17:52  
Time 15.0

El	Min	%	Max	+/- [*2]
Ti		5.148		0.431
V		0.022		0.018
Cr		0.206		0.094
Mn		0.227		0.052
Fe		3.098		0.205
Co		0.193		0.085
Ni		0.134		0.064
Cu		72.113		0.830
Zn		0.074		0.060
Mo		1.037		0.064
Ru		0.208		0.070
Rh		0.721		0.103
Ag		0.367		0.093
In		0.415		0.196
Sn		14.506		0.401
Sb		0.946		0.281
Ir		0.245		0.200
Pb		0.136		0.126

<  Use in Average >  
Averaging Calculate Average  
Spectrum Edit Info Back

Εικόνα 5.11. Χημική ανάλυση μετάλλου με φορητό XRF, Bruker S1-Titan(καλιμπράρισμα στην λειτουργία γενικών κραμάτων).



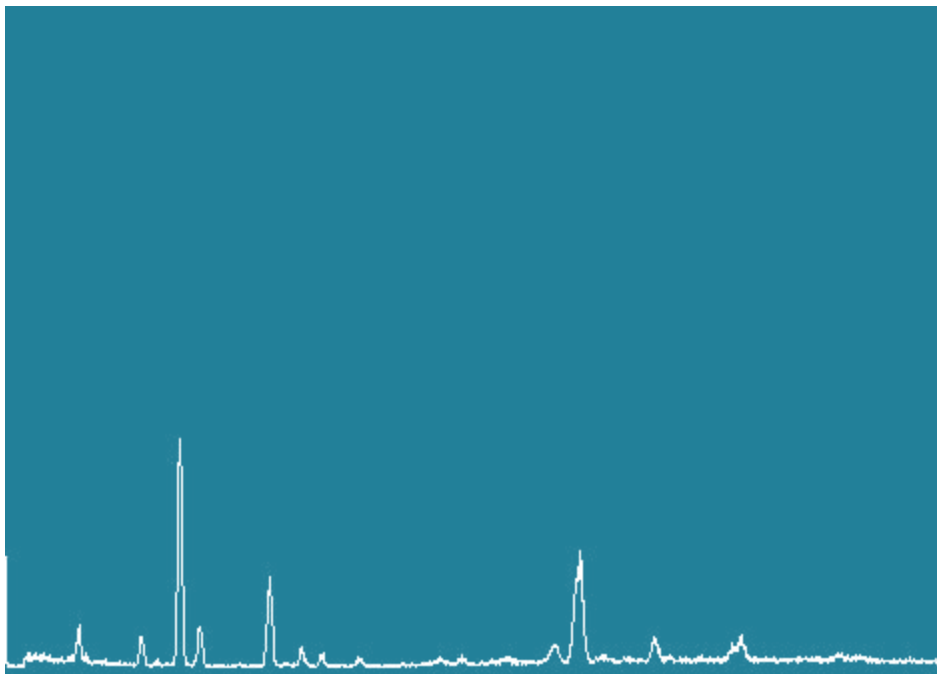
Εικόνα 5.12. Φάσμα ανάλυσης μετάλλου με φορητό XRF, Bruker S1-Titan(καλιμπράρισμα στην λειτουργία γενικών κραμάτων).

**Not in Library**  
399 Match 0.0 09-04 18:04  
Time 19.0

EI	%	+/- [*3]
Ca	20.965	3.516
Fe	1.928	0.208
Cu	4.919	0.191
Rb	0.053	0.008
Sr	0.027	0.005
Zr	0.009	0.003
Ag	0.147	0.067
Sn	1.732	0.074
Sb	0.025	0.013
Rb	0.053	0.008
Sr	0.027	0.005
Zr	0.009	0.003
Ag	0.147	0.067
Sn	1.732	0.074
Sb	0.025	0.013
Ba	0.305	0.038
Ta	3.927	3.193
Bi	0.010	0.005

<  Use in Average >  
Averaging Calculate Average  
Spectrum Edit Info Back

Εικόνα 5.13. Χημική ανάλυση σκωρίας με φορητό XRF, Bruker S1-Titan(καλιμπράρισμα στην λειτουργία γενικών κραμάτων).



Εικόνα 5.14. Φάσμα ανάλυσης μετάλλου με φορητό XRF, Bruker S1-Titan(καλιμπράρισμα στην λειτουργία γενικών κραμάτων).

Όπως φαίνεται από τα προηγούμενα αποτελέσματα προκύπτει ένα κράμα με υψηλή περιεκτικότητα σε χαλκό και πολύτιμα μέταλλα . Επίσης και η σκωρία είναι πλούσια σε αυτά τα μέταλλα, επομένως συμπεραίνεται ότι πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός μεταξύ της σκωρίας και του μετάλλου, αλλά όχι στον επιθυμητό βαθμό.

Στο 6<sup>ο</sup> πείραμα πραγματοποιήθηκε μία καύση σε χαμηλότερη θερμοκρασία απλώς για να υπολογισθούν οι ποσότητες των οργανικών που υπάρχουν στην πρώτη ύλη. Αρχικά ζυγίσθηκαν 100,12 γραμμάρια πρώτης ύλης και έπειτα από καύση στους 900 °C για 5 ώρες έμειναν 76,1600 γραμμάρια, άρα τα οργανικά που απομακρύνθηκαν ήταν 23,96 γραμμάρια και επομένως η περιεκτικότητά τους στο αρχικό δείγμα ήταν 23,93%. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται το αποτέλεσμα της διαδικασίας .



Εικόνα 5.15. Αποτέλεσμα καύσης της πρώτης ύλης στους 900 °C.

Η απώλεια των οργανικών ουσιών ήταν μικρότερη της τιμής που υπολογίστηκε αφαιρετικά (29,98%), επομένως επιβεβαιώνεται και πειραματικά η αρχική χημική ανάλυση.

### **5.6.3 Δοκιμές σε υψηλές θερμοκρασίες**

Με δεδομένο ότι ακόμα και με την προσθήκη συλλιπασμάτων υπήρξαν προβλήματα διαχωρισμού μετάλλου από τη σκωρία, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε υψηλή θερμοκρασία (1850°C), στην κάμινο κενού της TERMOLAB. Στις δοκιμές αυτές διατηρήθηκε η ίδια προσθήκη συλλιπασμάτων CaO και SiO<sub>2</sub>. Στις δοκιμές αυτές



υπήρξε πλήρης διαχωρισμός μετάλλου-σκωρίας όπως εμφανίζεται στην επόμενη εικόνα



Εικόνα 5.16. Χωνευτήριο με τη σκωρία και το μέταλλο (αριστερά) και μέταλλο (δεξιά) της δοκιμής 7.

Τα αποτελέσματα μάζας της σκωρίας και μετάλλου εμπεριέχονται στους Πίνακες 5.2 και 5.3, ενώ η χημική ανάλυση μετάλλου και σκωρίας της πειραματικής δοκιμής 7 δίδεται στους επόμενους πίνακες.

Πίνακας 5.5. Χημική ανάλυση μετάλλου δοκιμής 7

	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Μέσος όρος	XRF
<b>Στοιχείο</b>	(%)				
Cu	58,25	59,14	58,58	58,66	65,7-69,8
Fe	5,44	5,18	5,23	5,28	1.9-7.0
Ni	0,68	0,68	0,67	0,68	0.4-0,5
Al	0,95	0,96	0,94	0,95	-
Si	0,58	0,56	0,54	0,56	-
Ca	0,91	0,89	0,85	0,88	BL*
Mg	0,0215	0,0221	0,0219	0,0218	BL
Zn	0,0034	0,0029	0,0028	0,0030	BL
Co	0,0054	0,0053	0,0050	0,0052	BL
Sn					5,8-15,8
Ag	0,1683	0,1831	0,1611	0,171	0,35
Au	0,0239	0,0232	0,0219	0,023	-
Pd	0,0387	0,0404	0,0387	0,039	-
<b>Αδιάλυτα</b>	34,11	34,07	33,84	34,01	

\*BL: Μικρότερο από τα όρια ανίχνευσης

Πίνακας 5.6. Χημική ανάλυση σκωρίας

Συστατικό	Χημ. Ανάλυση %	Μάζα συστατικού (g)	Μάζα συστατικού προερχόμενη από PCBs (g)	Μάζα συστατικού με βάση την αρχική Χημική Ανάλυση PCBs (g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,96	23,85	23,85	21,83
SiO <sub>2</sub>	21,67	19,91	5,91	16,42
CaO	41,14	37,80	4,80	1,99
MgO	0,19	0,17	0,17	0,35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57	0,52	0,52	
Na <sub>2</sub> O	0,72	0,66	0,66	
CuO	0,79	0,73	0,73	
SnO	0,14	0,13	0,13	
BaO	0,50	0,46	0,46	
<b>Σύνολο</b>	<b>91,68</b>	<b>84,24</b>	<b>37,24</b>	

Η δεύτερη και η τρίτη στήλη στον Πίνακα 5.6 υπολογίστηκε γνωρίζοντας τη μάζα των πλακετών πριν την προσβολή (100 g), τη μάζα των συλλιπασμάτων (47 g) των οργανικών (23,93 g) και την τελική μάζα του παραχθέντος κράματος (31,16 g). Στην τελευταία στήλη του ίδιου πίνακα υπολογίστηκαν οι ποσότητες των ίδιων συστατικών που αναμένεται να συγκεντρωθούν στην σκωρία με βάση την αρχική χημική ανάλυση των πλακετών. Όπως προκύπτει από τη σύγκριση των δύο τελευταίων στηλών υπάρχει σαφής διαφοροποίηση στο SiO<sub>2</sub>, γεγονός που αποδίδεται στην μη ολική οξείδωση/μετατροπή του στοιχειακού πυριτίου σε SiO<sub>2</sub> και παραμονή του στο κράμα ως στοιχειακό πυρίτιο. Η ποσότητα αυτή εκτιμάται ότι ανέρχεται στα 16,42-5,91=10,51 g SiO<sub>2</sub> που αντιστοιχούν στα 4,9 g Si. Η χημική ανάλυση με τη μέθοδο της διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό έδωσε συγκέντρωση Si στο κράμα μόλις 0,56% που ισοδυναμεί με 0,17 g Si. Όμως, κατά τη χημική ανάλυση προέκυψαν αδιάλυτα σε ποσοστό 34% (Πίνακας 5.5). Τα αδιάλυτα αυτά εν μέρει αποδίδονται στην οξείδωση του Si από το νιτρικό οξύ του βασιλικού νερού και στη συνέχεια καταβύθιση του πυριτίου με την μορφή πυριτικών ενώσεων. Προγραμματίζεται η περαιτέρω ανάλυση του ιζήματος για την επαλήθευση αυτού του ισχυρισμού.

Με βάση τα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων πρώτης ύλης και μετάλλου προκύπτουν τα ακόλουθα ποσοστά ανάκτησης

Πίνακας 5.7. Ανάκτηση στοιχείων

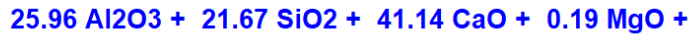
Στοιχείο	Ανάκτηση %
Cu	84
Fe	50,8
Ni	100*
Ag	100*
Pd	100*

\* Υπολογιστικά προκύπτει λόγω ακρίβειας αναλύσεων ποσοστά ανάκτησης >100%

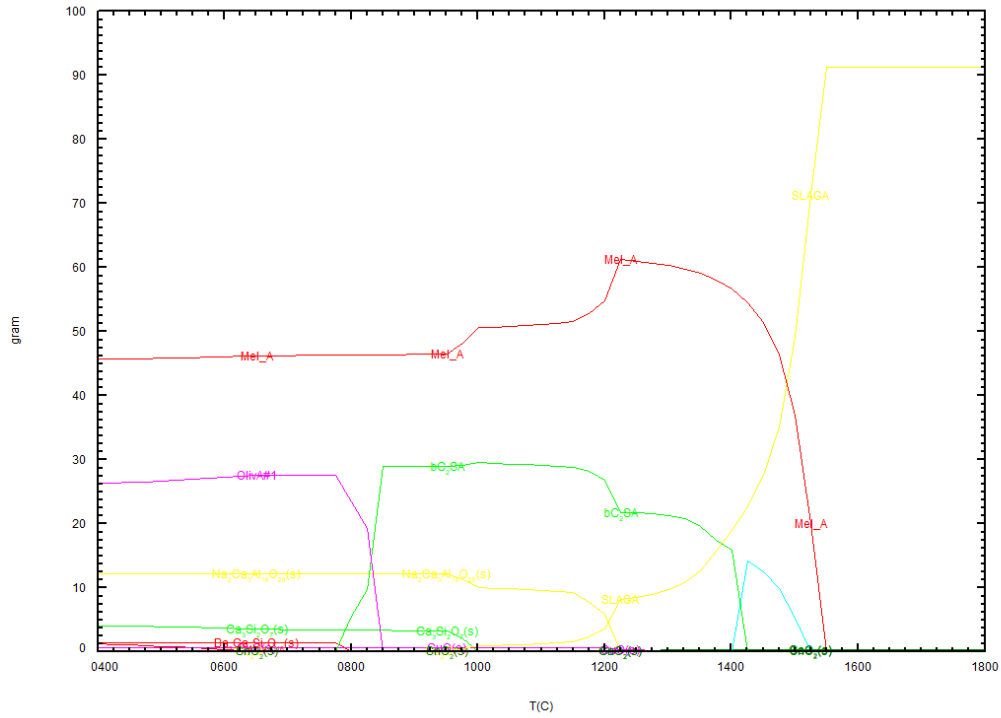
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.7 τα ευγενή στοιχεία (Ag, Pb) συλλέγονται στο σύνολο τους στο κράμα χαλκού-συλλέκτη που προκύπτει. Το ίδιο ισχύει βιβλιογραφικά και για το χρυσό, ωστόσο, η μέτρηση του στο αρχικό υλικό δεν ήταν ακριβής λόγω μικρής συγκέντρωσης. Το νικέλιο ανακτάται επίσης κατά 100%, ενώ ο Cu κατά 84%. Τέλος, ο σίδηρος κατά 50,8%. Σημειώνεται ότι οι δοκιμές έγιναν σε αδρανή ατμόσφαιρα. Αν γινόταν σε συνθήκες παρουσίας οξυγόνου, όλος ο σίδηρος θα κατέληγε στη σκωρία.

#### 5.6.3.1 Θερμοδυναμική ανάλυση της παραχθείσας σκωρίας

Με δεδομένο ότι δεν είναι γνωστός ο βαθμός οξείδωσης του Si, έγινε θερμοδυναμική ανάλυση για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων της σκωρίας που έχει προκύψει από τη δοκιμή 7. Χρησιμοποιήθηκε ως παράμετρος η θερμοκρασία και η ποσότητα του SiO<sub>2</sub> στη σκωρία. Τα αποτελέσματα δίδονται γραφικά στα επόμενα σχήματα



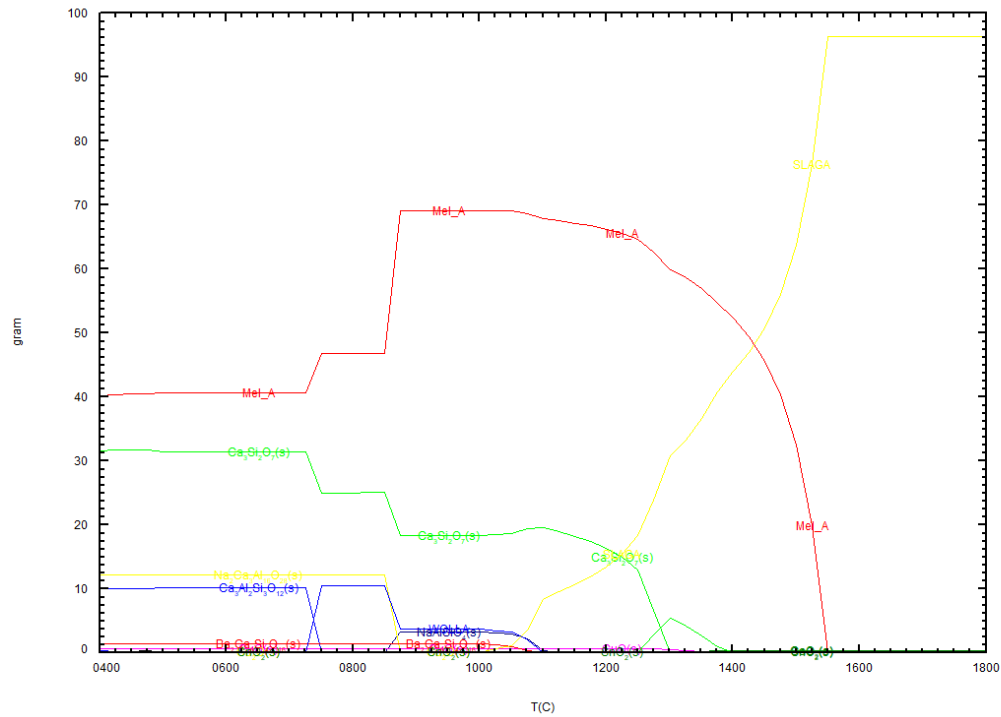
C:\FactSage\Equi0.res 24Σεπ19



Σχήμα 5.10. Σταθερότητα φάσεων της σκωρίας σύνθεσης στα κύρια στοιχεία ίδιας με τις πειραματικές δοκιμές σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία



C:\FactSage\Equi0.res 24Σεπ19



Σχήμα 5.11. Σταθερότητα φάσεων της σκωρίας με προθήκη επιπλέον 5 g SiO<sub>2</sub> σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της



C:\FactSage\Equi0.res 24Σεπ19



Σχήμα 5.12. Σταθερότητα φάσεων της σκωρίας με προθήκη επιπλέον 10 g SiO<sub>2</sub> σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.10, η σκωρία που σχηματίστηκε έχει σημείο πλήρους τήξης περίπου τους 1550°C. Περαιτέρω, στην περίπτωση που η τήξη εκτελούνταν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες παρουσία οξυγόνου, μεγάλο ποσοστό του Si θα κατέληγε στην οξειδωμένη μορφή του και επομένως η ολική περιεκτικότητα του SiO<sub>2</sub> στη σκωρία θα ήταν αυξημένη. Η επίδραση όμως αυτής της αύξησης στο σημείο τήξης θα ήταν μικρή και για ποσοστό επιπλέον παρουσίας 10g SiO<sub>2</sub>, η θερμοκρασία τήξης θα ήταν 1525°C.

### 5.6.3.2 Προσομοίωση της πειραματικής δοκιμής 7

Ο συνδυασμός των πειραματικών δοκιμών και αναλύσεων με τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής ανάλυσης σε επιμέρους στοιχεία της αναγωγικής τήξης ανέδειξε σημαντικές αβεβαιότητες με κυρίαρχη τη μορφή (οξειδωμένη ή στοιχειακή) του Si στο σύστημα και επομένως την κατανομή του στη σκωρία ή στο μέταλλο. Από την ανάλυση που έγινε προηγουμένως με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 5.6 εκτιμήθηκε ότι υπό τις συνθήκες εκτέλεσης της δοκιμής 7, απουσία αέρα, από το σύνολο του Si που υπάρχει σε 100 g πλακετών, τα 5,91 g θα καταλήξουν ως SiO<sub>2</sub> στη σκωρία και τα 4,9 g ως Si στο μέταλλο, ενώ το σύνολο του Al, Ca και Mg θα καταλήξουν στη σκωρία. Με βάση

αυτές τις υποθέσεις υπολογίστηκαν οι διαφορετικές φάσεις (υγρές μεταλλικές φάσεις, στερεές φάσεις, υγρές φάσεις σκωρίας) που σχηματίζονται κατά την ισορροπία εισάγοντας στο FactSage ως δεδομένα οι **ακριβείς ποσότητες τροφοδοσίας** χωρίς τη **χρήση συλλιπασμάτων** ή με χρήση τους τις ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν στη δοκιμή 7.

Χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου η μέση χημική ανάλυση των πλακετών λαμβάνοντας υπόψη την κατανομή του Si όπως αναφέρθηκε προηγουμένως και βιβλιογραφικά δεδομένα για την περιεκτικότητα του Sn, τα οποία δίδονται στον Πίνακα 5.8.

Πίνακας 5.8. Δεδομένα εισόδου για την προσομοίωση της δοκιμής 7 χωρίς την προσθήκη συλλιπασμάτων

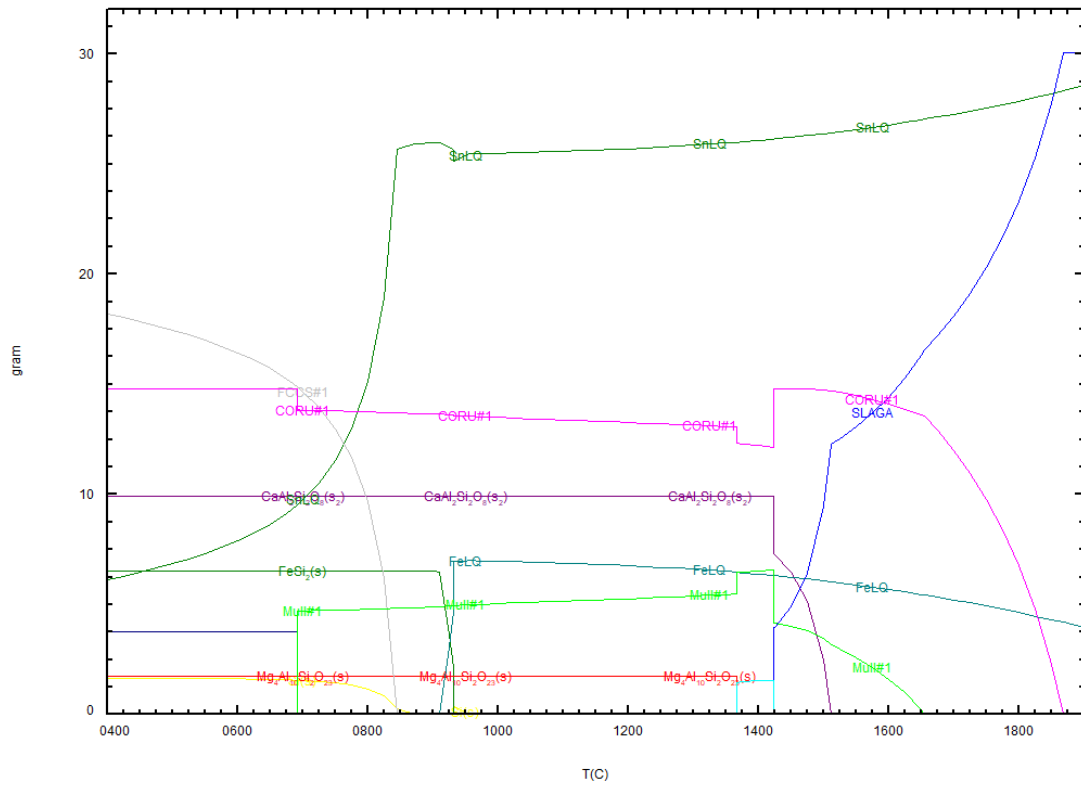
Στοιχείο / Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,83
SiO <sub>2</sub>	5,91
CaO	1,99
MgO	0,35
Cu	21,76
Fe	3,24
Si	4,9
Sn	2,5

Τα αποτελέσματα της σταθερότητας των φάσεων σε θερμοκρασίας έως 1900°C δίδονται στο Σχήμα 5.13. Τα βασικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από το σχήμα αυτό συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Σκωρία αρχίζει και σχηματίζεται από τους 1425°C, ωστόσο, η τήξη όλου του υλικού ολοκληρώνεται στους 1868°C.
- Σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 1600°C, οι στερεές φάσεις που παραμένουν στο σύστημα είναι το κορούνδιο (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και ο μουλίτης (κυρίως Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>).
- Θερμοδυναμικά προκύπτει ότι σχηματίζονται δύο διαφορετικές υγρές μεταλλικές φάσεις SnLQ (κράμα κυρίως Cu, Sn) και FeLQ (κράμα κυρίως Fe, Si, Cu). Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η μάζα της φάσης SnLQ και μειώνεται η μάζα της FeLQ.

21.83 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5.91 SiO<sub>2</sub> + 1.99 CaO + 0.35 MgO +

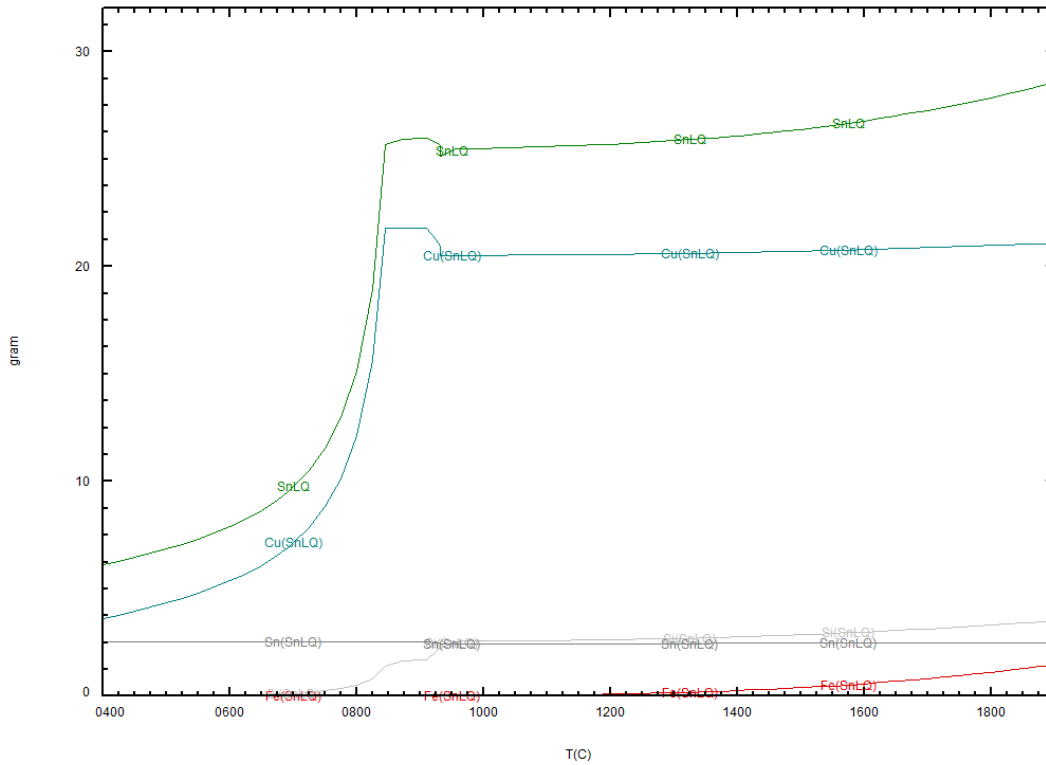
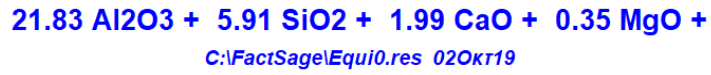
C:\FactSage\Equi0.res 02Οκτ19



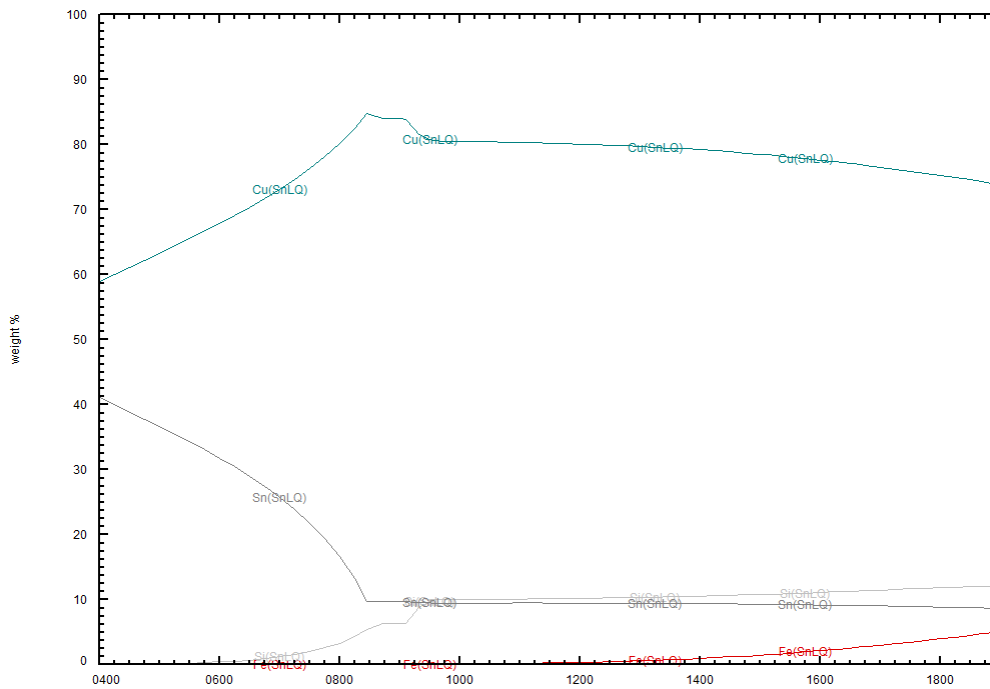
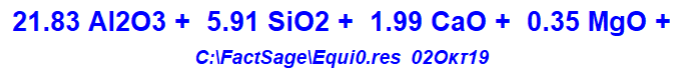
Σχήμα 5.13. Σταθερότητα φάσεων (μεταλλικών φάσεων (SnLQ και FeLQ), σκωρίας (SLAGA) και στερεών φάσεων) κατά την τήξη των πλακετών

Περαιτέρω στο Σχήμα 5.14, δίδεται η μάζα των συστατικών της φάσης SnLQ και στο Σχήμα 5.15 το ποσοστό των συστατικών στις υγρές μεταλλικές φάσεις, από όπου προκύπτουν τα εξής:

- Κύριο στοιχείο είναι ο Cu. Η περιεκτικότητά του στη φάση μεταβάλλεται από 73-77% κ.β. στις υψηλές θερμοκρασίες
- Η περιεκτικότητα του Sn είναι περίπου 9% μειούμενη ελαφρώς στις υψηλές θερμοκρασίες
- Η περιεκτικότητα του Si είναι 10-12% αυξανόμενη στις υψηλές θερμοκρασίες
- Η περιεκτικότητα του Fe είναι χαμηλή (0,9%) στους 1400°C, αλλά αυξάνεται στο 4,5% στους 1850°C.



Σχήμα 5.14. Μάζα συστατικών της φάσης SnLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία



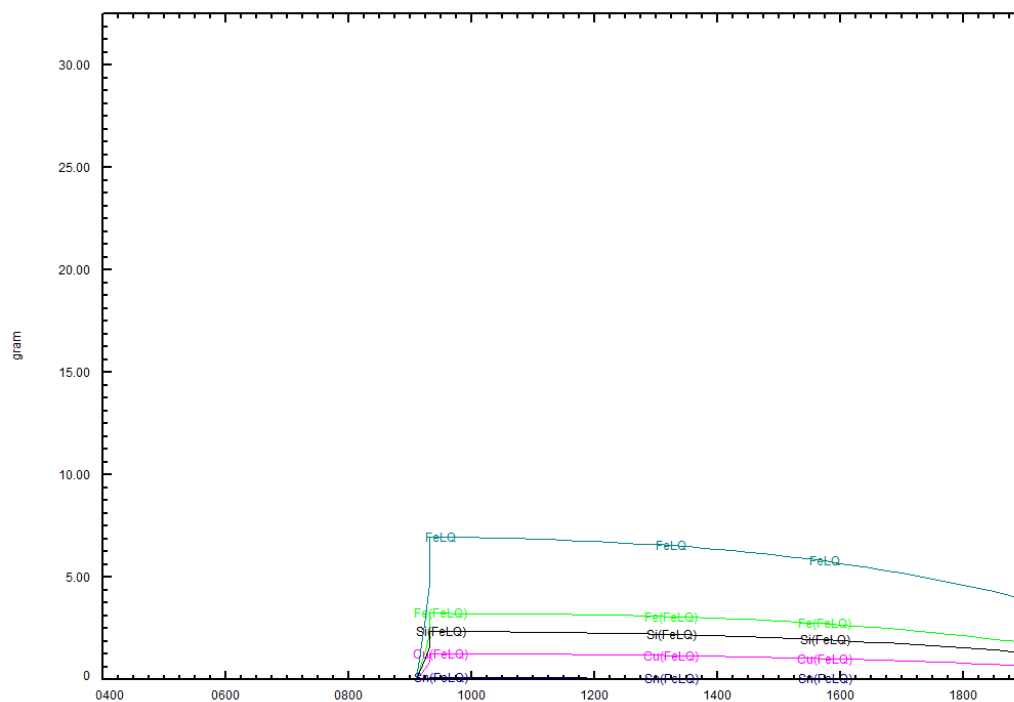
Σχήμα 5.15. Περιεκτικότητα συστατικών φάσης SnLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία



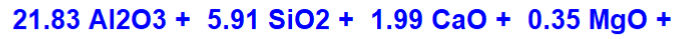
Στη συνέχεια στα Σχήματα 5.16 και 5.17 δίδονται αντίστοιχα η μάζα και το ποσοστό των συστατικών της φάσης FeLQ. Από όπου προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η φάση αυτή δημιουργείται στους περίπου 925°C σε ποσότητα περίπου 7g που στη συνέχεια μειώνεται στα 4 g στους 1850°C.
- Κύριο στοιχείο είναι ο Fe. Η περιεκτικότητά του στη φάση είναι περίπου 47% κ.β. και παραμένει σταθερή και στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Η περιεκτικότητα του Si είναι σταθερή στο 33% στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Η περιεκτικότητα του Cu είναι μικρότερη (17,5%) αλλά σταθερή στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Τέλος, η περιεκτικότητα του Sn είναι μικρή 0,9%

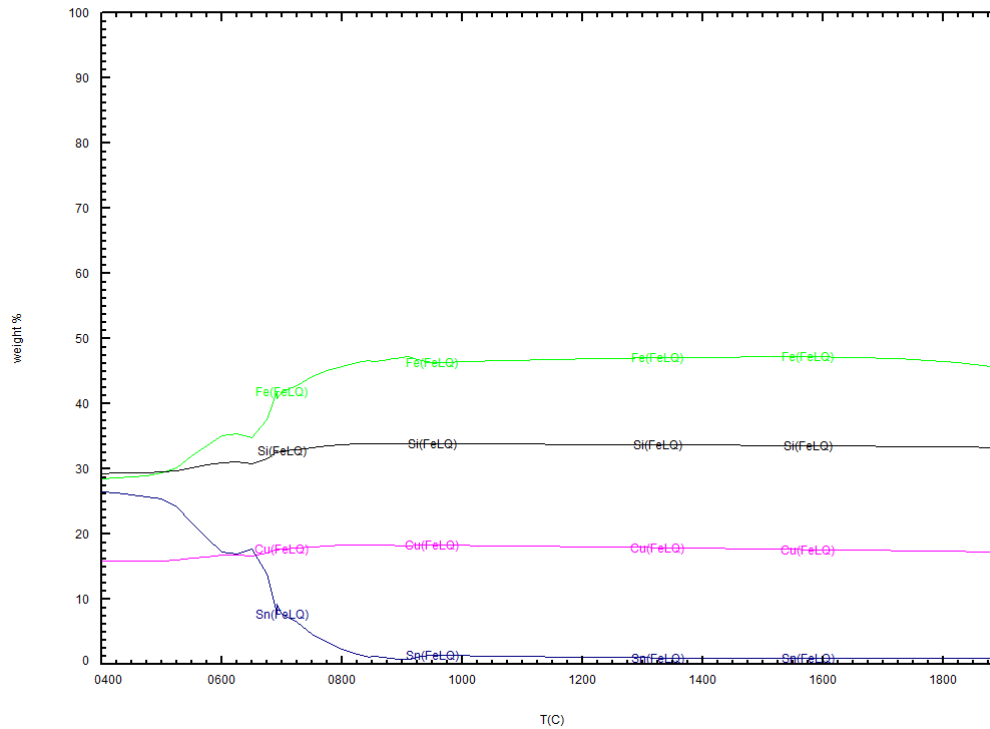
21.83 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5.91 SiO<sub>2</sub> + 1.99 CaO + 0.35 MgO +  
C:\FactSage\Equi0.res 02Okr19



Σχήμα 5.16. Μάζα συστατικών φάσης FeLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία



C:\FactSage\Equi0.res 02Οκτ19



Σχήμα 5.17. Περιεκτικότητα συστατικών φάσης FeLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

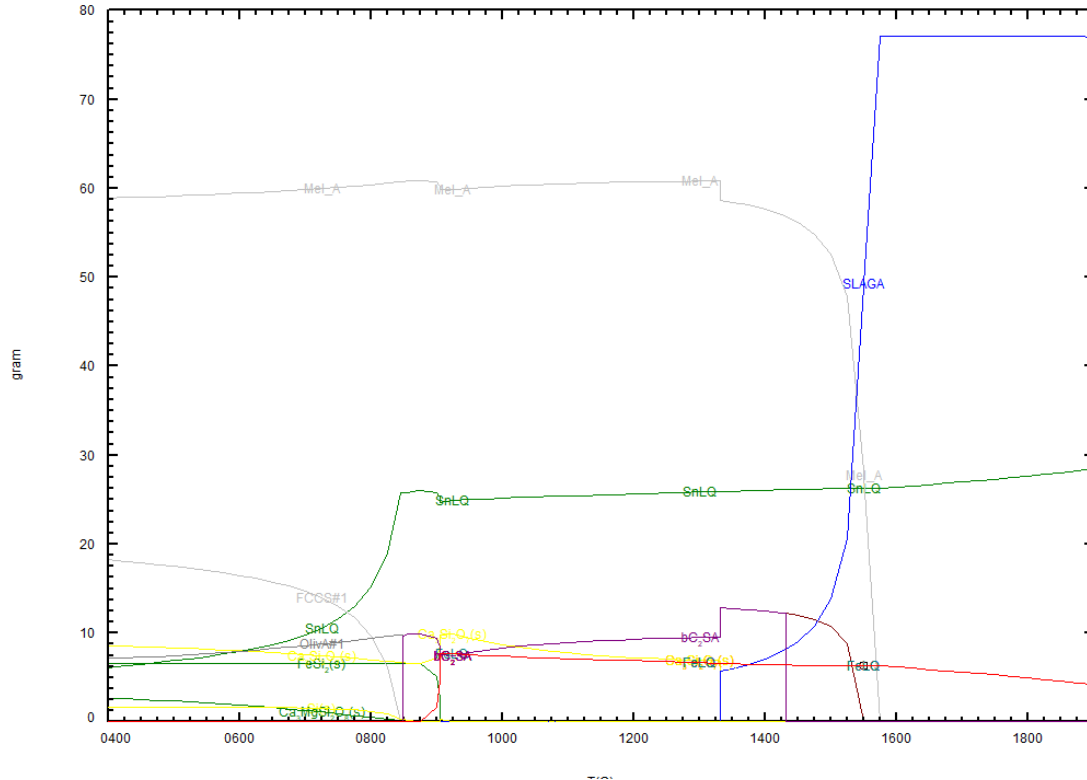
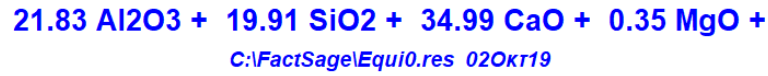
Συμπερασματικά, θεωρώντας ότι μέρος του Si δεν θα οξειδωθεί, χωρίς την προσθήκη συλλιπασμάτων προκύπτει ότι θα παραχθεί μια εξαιρετικά δύστηκτη σκωρία.

Με την προσθήκη συλλιπασμάτων, η τροφοδοσία της καμίνου στη δοκιμή 7 θα έχει την εξής σύσταση

Πίνακας 5.9. Δεδομένα εισόδου για την προσομοίωση της δοκιμής 7 με την προσθήκη συλλιπασμάτων

Στοιχείο / Συστατικό	Αρχική σύσταση πλακετών (%)	Συλλιπάσματα (g / 100 g πλακετών)	Μάζα τροφοδοσίας (g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,83		21,83
SiO <sub>2</sub>	5,91	14	19,91
CaO	1,99	33	44,99
MgO	0,35		0,35
Cu	21,76		21,76
Fe	3,24		3,24
Si	4,9		4,9
Sn	2,5		2,5

Τα αποτελέσματα της σταθερότητας των φάσεων σε θερμοκρασίας έως 1900°C δίδονται στο Σχήμα 5.18.



Σχήμα 5.18. Σταθερότητα φάσεων (μεταλλικών φάσεων (SnLQ και FeLQ), σκωρίας (SLAGA) και στερεών φάσεων) κατά την τήξη των πλακετών

Τα βασικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από το σχήμα αυτό συνοψίζονται στα ακόλουθα:

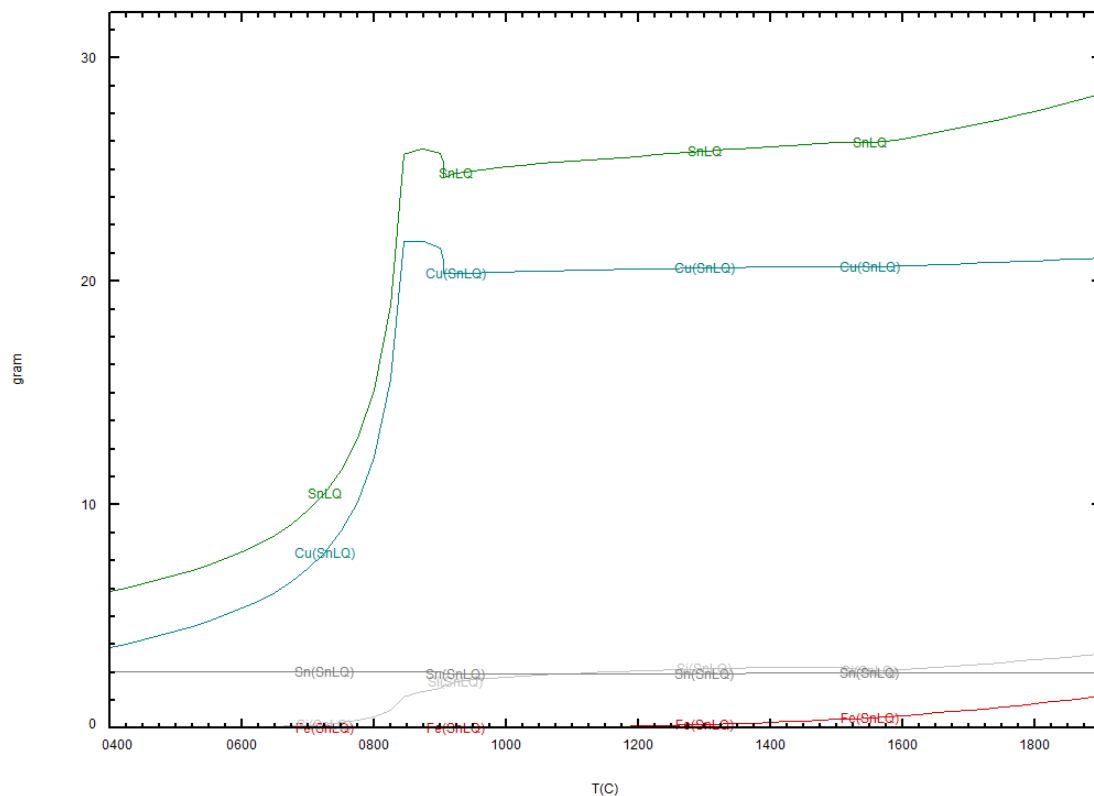
- Σκωρία αρχίζει και σχηματίζεται από τους 1331°C, ωστόσο, η τήξη όλου του υλικού ολοκληρώνεται στους 1574,3 °C δηλαδή σχεδόν 300°C χαμηλότερα από τους 1868°C που είναι η θερμοκρασία πλήρους τήξης του υλικού χωρίς την προσθήκη συλλιπασμάτων.
- Η τελευταία στερεή φάση που τηκεται πλήρως στους 1574,3 °C είναι ο μελιτίτης (κυρίως Ca<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)
- Θερμοδυναμικά προκύπτει ότι σχηματίζονται επίσης δύο διαφορετικές υγρές μεταλλικές φάσεις SnLQ (κράμα κυρίως Cu, Sn) και FeLQ (κράμα κυρίως Fe, Si, Cu). Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η μάζα της φάσης SnLQ και μειώνεται η μάζα της FeLQ.

Περαιτέρω στα Σχήμα 5.19-5.21 δίδονται η μάζα και το ποσοστό των συστατικών των υγρών μεταλλικών φάσεων SnLQ και FeLQ. Τα σχήματα 5.19 και 5.20 είναι όμοια με τα αντίστοιχα χωρίς την προσθήκη συλλιπασμάτων από όπου προκύπτουν τα εξής:

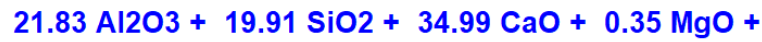
- Κύριο στοιχείο είναι επίσης ο Cu. Η περιεκτικότητά του στη φάση στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες κυμαίνεται από 75 έως 80% κ.β. μειούμενος στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες
- Η περιεκτικότητα του Sn είναι περίπου 9% μειούμενη ελαφρώς στις υψηλές θερμοκρασίες
- Η περιεκτικότητα του Si είναι 10-12% αυξανόμενη στις υψηλές θερμοκρασίες
- Η περιεκτικότητα του Fe είναι χαμηλή (0,9%) στους 1400°C, αλλά αυξάνεται στο 4,5% στους 1850°C.

**21.83 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 19.91 SiO<sub>2</sub> + 34.99 CaO + 0.35 MgO +**

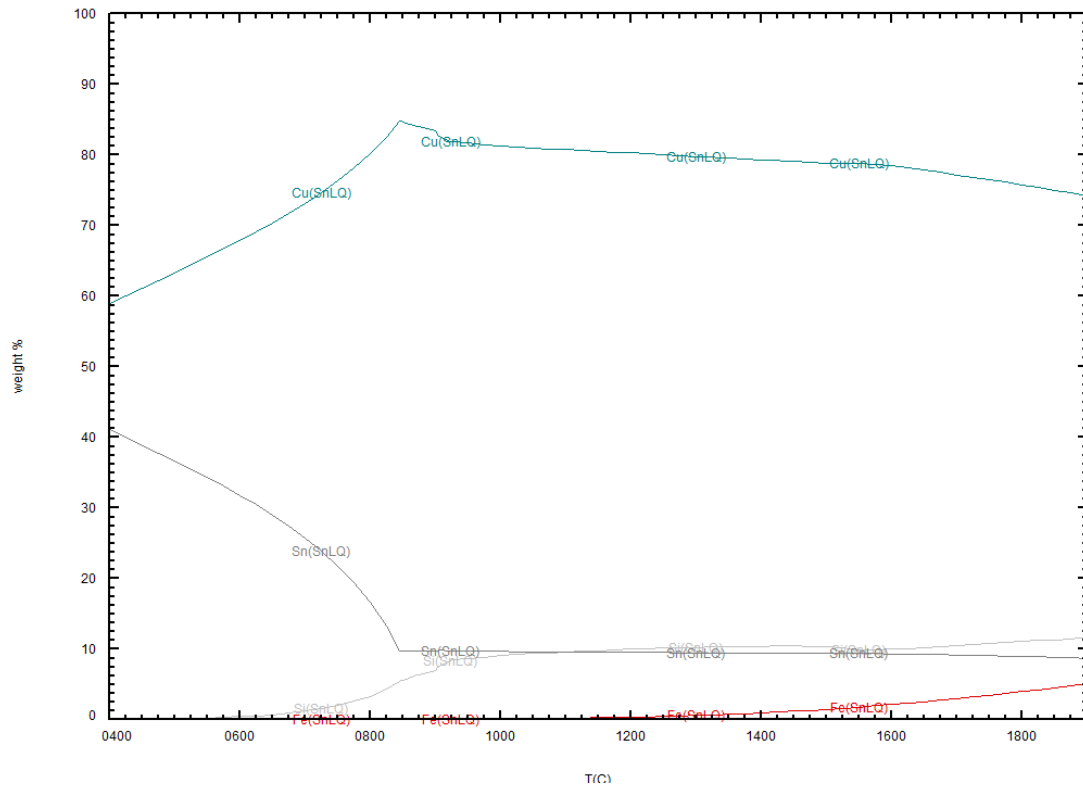
**C:\FactSage\Equi0.res 020kr19**



Σχήμα 5.19. Μάζα συστατικών της φάσης SnLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (τροφοδοσία με συλλιπάσματα)



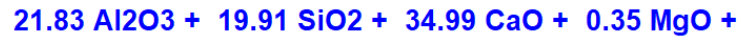
C:\FactSage\Equi0.res 02Οκτ19



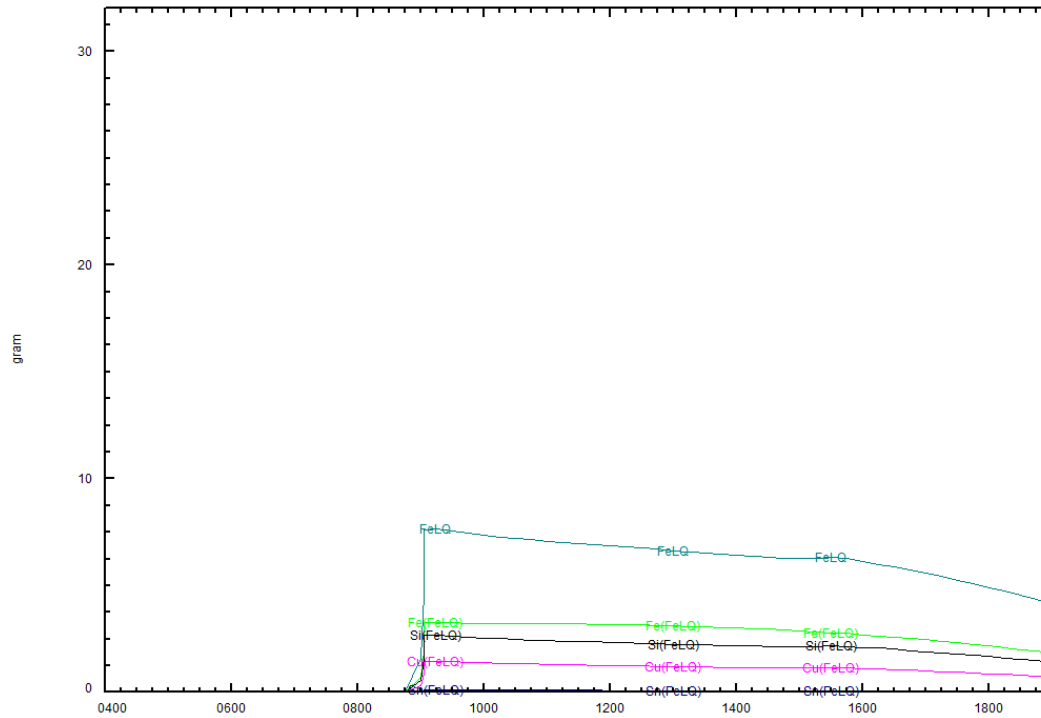
Σχήμα 5.20. Περιεκτικότητα συστατικών φάσης SnLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία(τροφοδοσία με συλλιπάσματα)

Στη συνέχεια από τα Σχήματα 5.21 και 5.22 που αφορούν τη φάση FeLQ προκύπτουν όμοια συμπεράσματα με την περίπτωση της μη προσθήκης συλλιπασμάτων που συνοψίζονται στα εξής:

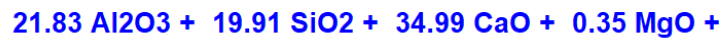
- Η φάση FeLQ σχηματίζεται στους περίπου 900°C, στους 950°C έχει ποσότητα περίπου 7,6g που στη συνέχεια μειώνεται στα 4,5 g στους 1850°C.
- Κύριο στοιχείο είναι ο Fe. Η περιεκτικότητά του στη φάση είναι περίπου 45% κ.β. και παραμένει σταθερή και στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Η περιεκτικότητα του Si είναι σταθερή στο 33% στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Η περιεκτικότητα του Cu είναι μικρότερη (17,5%) αλλά σταθερή στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Τέλος, η περιεκτικότητα του Sn είναι μικρή 0,8%



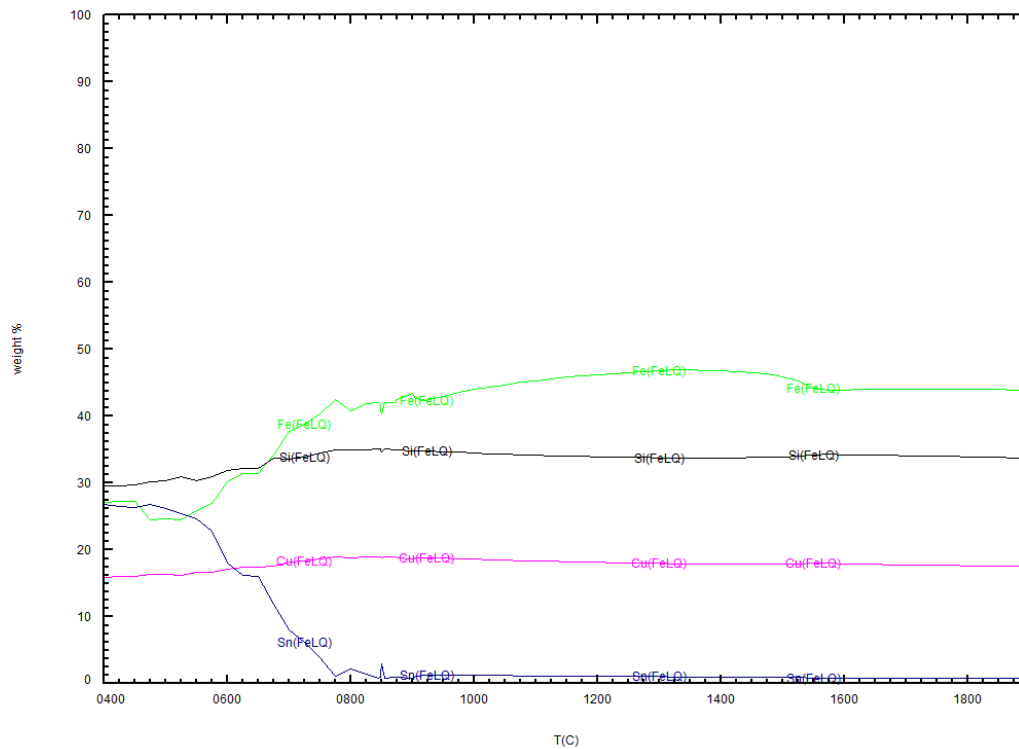
C:\FactSage\Equi0.res 02Οκτ19



Σχήμα 5.21. Μάζα συστατικών φάσης FeLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (τροφοδοσία με συλλιπάσματα)



C:\FactSage\Equi0.res 02Οκτ19



Σχήμα 5.22. Περιεκτικότητα συστατικών φάσης FeLQ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (τροφοδοσία με συλλιπάσματα)

## **6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία μελετήθηκε η ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος με πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν με σκοπό τη βελτιστοποίηση της μεθόδου συνολικά, οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν κυρίως την πυρομεταλλουργική διεργασία.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα, που εξάγονται από τη μελέτη αυτή είναι τα ακόλουθα:

1. Η ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος είναι εφικτή, μετά από τη θερμική τους κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες με την προσθήκη κατάλληλων συλλιπασμάτων. Τα ευγενή στοιχεία (Ag, Pb) συλλέγονται στο σύνολο τους στο κράμα χαλκού-συλλέκτη που προκύπτει. Το ίδιο ισχύει βιβλιογραφικά και για το χρυσό, ωστόσο, η μέτρηση του στο αρχικό υλικό δεν ήταν ακριβής λόγω μικρής συγκέντρωσης. Το νικέλιο ανακτάται επίσης κατά 100%, ενώ ο Cu κατά 84%.
2. Για την κατεργασία απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, υψηλότερες από το σημείο τήξης του συστήματος που προβλέφθηκε θεωρητικά ίσο με 1574°C. Οι βέλτιστες συνθήκες κατεργασίας προσδιορίστηκαν με χρήση του υπολογιστικού προγράμματος FactSage. Ωστόσο τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών δεν επιβεβαίωσαν τις θεωρητικά υπολογισμένες βέλτιστες συνθήκες σε ικανοποιητικό βαθμό. Αυτό αποδόθηκε στην απουσία οξειδωτικής ατμόσφαιρας που οδήγησε στη παραμονή στοιχείων όπως το Si στη στοιχειακή τους μορφή.
3. Για την ταπείνωση του σημείου τήξης επιβάλλεται η προσθήκη συλλιπασμάτων SiO<sub>2</sub> και CaO. Υπολογίστηκε ότι απαιτούνται 14 g SiO<sub>2</sub> και 33 g CaO ως συλλιπάσματα ανά 100 g πλακετών. Ωστόσο, μπορεί η ποσότητα αυτή να διαφοροποιηθεί, εξαρτώμενη από τη μορφή των κύριων στοιχείων στις πλακέτες και από τις συνθήκες κατεργασίας.
4. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν σε ό,τι αφορά στην πυρομεταλλουργική διεργασία, ήταν η θερμοκρασία πύρωσης, το ιξώδες, ο χρόνος παραμονής και ο φούρνος που πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές δοκιμές. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα:
  - i. η θερμοκρασία πύρωσης της πρώτης ύλης αποδείχτηκε η πλέον κρίσιμη παράμετρος για την απόδοση της διεργασίας. Πρακτικά, η

θερμοκρασία αυτή καθορίζει το προϊόν που θα σχηματιστεί, καθώς δημιουργείται ευτηκτική σκωρία και πραγματοποιείται διαχωρισμός της σκωρίας από το μέταλλο.

- ii. το ιξώδες αποτελεί επίσης ένα πολύ σημαντικό παράγοντα για τον βέλτιστο διαχωρισμό της σκωρίας από το μέταλλο. Παρόλο που το ιξώδες προσδιορίστηκε με την χρήση του υπολογιστικού προγράμματος FactSage, οι πειραματικές δοκιμές δεν δημιούργησαν χαμηλές τιμές στο ιξώδες της σκωρίας ,με αποτέλεσμα να μην επιτευχθεί ο αναμενόμενος διαχωρισμός.
- iii. ο χρόνος παραμονής επηρεάζει τη διεργασία. Τα δείγματα που παρέμειναν περισσότερο χρόνο κατά την διάρκεια της πύρωσης στον φούρνο πέτυχαν καλύτερο διαχωρισμό.

5. Κατά τις πειραματικές δοκιμές διαχωρίστηκαν και άλλα πολύτιμα και κρίσιμα μέταλλα που υπάρχουν στις πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος , όπως Co, Ru, Rh, Sb, Mn, V και Cr, ωστόσο, δεν έγινε ακριβής υπολογισμός της ανάκτησής τους στα πλαίσια αυτής της Διπλωματικής Εργασίας.

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα, αλλά και τα πειραματικά αποτελέσματα της Διπλωματικής Εργασίας προκύπτει ότι, με τις πυρομεταλλουργικές μεθόδους πραγματοποιείται ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από εγκεφάλους αυτοκινήτων . Παρόλα αυτά, η δυσκολία διαχωρισμού της σκωρίας από το μέταλλο αποτελεί ένα σημαντικό ζήτημα για την επιτυχή εφαρμογή του, όπως εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Για το λόγο αυτόν, προτείνεται να μελετηθούν εκ νέου και να βελτιστοποιηθούν οι παράμετροι που επηρεάζουν το διαχωρισμό της σκωρίας από το μέταλλο, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη επιθυμητή ανάκτηση.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 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
- Bizzo, W.A., Figueiredo, R.A. and de Andrade, V.F., 2014, Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation. *Materials*, 7(6), 4555-4566.
- Colledani, M., Copani, G., Rosa, P., 2014, Zero Waste PCBs: a new integrated solution for key-metals recovery from PCBs, Proceedings SUM 2014, Second Symposium on Urban Mining, Bergamo, Italy, 19 – 21 May 2014 CISA Publisher, Italy
- Cucchiella, F, D’Adamo, I., Lenny Koh, S.C., Rosa, P, 2015, Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams a *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 263-272,
- Cui, J., Zhang, L., 30 October 2008, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, v. 158(2-3), pp 228-256.
- European Commission, 2010, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials Critical raw materials for the EU. The ad-hoc Working Group is a sub-group of the Raw Materials Supply Group and is chaired by the European Commission Version of 30 July 2010,
- Fujita, T., Ono, H., Dodbiba, G., Yamaguchi, K., 2014, Evaluation of a recycling process for printed circuit board by physical separation and heat treatment, *Waste Management*, 34(7), 1264-1273.
- Gautam, P., Sharma, A.K., Sharma, S., 2018, Extraction of metals from the discarded printed circuit board by leaching *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*, 2018
- Goosey, M. and Kellner, R. (2003), "Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs)", *Circuit World*, Vol. 29 No. 3, pp. 33-37
- Hadi, P., Xu, M., Lin, C.S.K., Hui, C.-W., McKay, G., 2015, Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization, *Journal of Hazardous Materials*, v 283, pp 234-243

- Jerzolimskie, A., 2014, Metals Content in Printed Circuit Board Waste *Pol. J. Environ. Stud.* 23(6), 2365-2369 *Short Communication*
- Kaya, M., 2016, Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes, *Waste Management*, 57 pp. 64-90.
- Khaliq, A., Rhamdhani, M.A., 2014, Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective, *Resources*, 3(1), 152-179.
- Kim, B-S, Lee, J.-C., Seo, S.-P., Park, Y.-K. and Sohn H.Y., 2015, A Process for Extracting Precious Metals from Spent Printed Circuit Boards and Automobile Catalysts, *JOM*, 2015
- Lee, J., Kim, Y., Lee, J.-C., 2012, Disassembly and physical separation of electric/electronic components layered in printed circuit boards (PCB), *Journal of Hazardous Materials*, v 241–242, pp. 387-394.
- Li, J., Lu, H., Guo, J., Xu, Z., Zhou, Y., 2007, Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 1995-2000
- Lu, Y., Xu, Z., 2016, Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective, *Resources, Conservation and Recycling*, v113, pp. 28-39
- Luda, M.P., 2011, Recycling of Printed Circuit Boards, *Integrated Waste Management - Volume II*, 23, Dipartimento di Chimica IFM dell' Università di Torino Italy
- Luda, MP, 2012, Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook, Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, Woodhead Publishing Limited
- Mandot, V., Saraswat, V. & Jaitawat, N., 2017, Recycling Technologies of PCBs, *Journal of Scientific Approach*, 2017, 1, 6-11
- Ning C., Lin C.S.K., Hui D.C.W., Gordon McKay, 2017, Waste Printed Circuit Board (PCB) Recycling Techniques. In: Lin C. (eds) *Chemistry and Chemical Technologies in Waste Valorization. Topics in Current Chemistry Collections*. Springer, Cham

- 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.
- Valero Navazo, J.N., Méndez, G.V., Peiró L.T., 2014, LCA of waste management systems Material flow analysis and energy requirements of mobile phone material recovery processes, *Int J Life Cycle Assess*, 19: 567
- Van Eygen, E., De Meester, S., Trana, H.P., Dewul, J., 2016, Resource savings by urban mining: The case of desktop and laptop computers in Belgium, *Resources, Conservation and Recycling*, 107, 53-64
- Vantzou automotive engineering, Αύγουστος 2019
- Wang, Y.-X., Kuo, C.-H., Song, R., Hu, A.H. and Zhang, S.-S., 2017, Potentials for Improvement of Resource Efficiency in Printed Circuit Board Manufacturing: A Case Study Based on Material Flow Cost Accounting. *Sustainability*, 9(6), 907
- Xiang, D., Mou, P., Wang, J., Duan, G., Zhang, H., C., 6 October 2006, Printed circuit board recycling process and its environmental impact assessment. Springer-Verlag London Limited 2006
- Yamane, L.H., Tavares de Moraes, V., Espinosa, D.C.R., Tenório J.A.S., 2011, Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, *Waste Management*, v31(12), pp. 2553-2558
- Yu, J., Williams, E., Ju M., 2009, Review and Prospects of Recycling Methods for Waste Printed Circuit Boards, 2009 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology, DOI: 10.1109/ISSST.2009.5156727
- Zhang, L., Xu, Z., 2016, A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production*.
- Βασιλικής Κ., και Κλαπανάρης Σ., 2010, ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΣΕ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ ΚΑΙ ΡΟΔΟ - ΣΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΛΗΨΕΙΣ ΤΩΝ ΠΟΛΙΤΩΝ, Πανεπιστήμιο Αιγαίου Σχολή Περιβάλλοντος Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη
- ΒΙΚΗΠΑΙΔΕΙΑ, 2019, Εγκέφαλος αυτοκινήτου

Μασαβέτας, Η., 2017, ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ, Διδακτορική διατριβή, ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ.

Μουρατίδης Δ., Κασιμάτης Δ., 2017, Μέθοδοι πυρόλυσης των τυπωμένων ηλεκτρονικών πλακετών με σκοπό την ανάκτηση υλικών και την παραγωγή ενέργειας. Ανώτατο Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Πειραιά Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών Τ.Ε.