



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική εργασία

**Ανάκτηση χρήσιμων μετάλλων από θραύσματα πλακετών
τυπωμένων κυκλωμάτων με υδρομεταλλουργική διεργασία**

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΚΑΡΑΜΠΕΛΑΣ

Επιβλέπουσα: Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική εργασία

**Ανάκτηση χρήσιμων μετάλλων από θραύσματα πλακετών τυπωμένων
κυκλωμάτων με υδρομεταλλουργική διεργασία**

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΚΑΡΑΜΠΕΛΑΣ

Επιβλέπουσα: Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις

Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Καθηγήτρια ΕΜΠ (Υπογραφή)

Τσακιρίδης Πέτρος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ..... (Υπογραφή)

Ουσταδάκης Πασχάλης ΕΔΙΠ ΕΜΠ (Υπογραφή)

Αθήνα, Οκτώβριος 2021

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αλματώδης αύξηση στην παραγόμενη ποσότητα των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), η οποία μάλιστα έχει οδηγήσει στην παράλληλη αύξηση της τάσης συλλογής των αποβλήτων αυτού του τύπου τόσο σε παγκόσμιο επίπεδο όσο και στην Ελλάδα. Επιπροσθέτως, πρέπει να υπογραμμιστεί πως η στροφή προς την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ και συγκεκριμένα των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ) οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην οικονομική αξία των περιεχομένων μετάλλων αλλά και στο σοβαρό περιβαλλοντικό αντίκτυπο που παρουσιάζουν μερικά από αυτά. Για το λόγο αυτό, γίνονται όλο και περισσότερες έρευνες ώστε να πραγματοποιείται ανακύκλωση των ΠΤΚ με υδρομεταλλουργικές μεθόδους επεξεργασίας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, θα εξεταστούν οι πειραματικές συνθήκες για την ανάπτυξη υδρομεταλλουργικής διεργασίας εκλεκτικής ανάκτησης χαλκού (Cu) από λεπτόκοκκο υλικό, που προέρχεται από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ). Πιο συγκεκριμένα μετά από επεξεργασία του υλικού για την απομάκρυνση των μετάλλων μη ενδιαφέροντος γίνεται εκχύλιση για την ανάκτηση του χαλκού. Πρέπει να σημειωθεί πως οι συνθήκες κάτω από τις οποίες θα πραγματοποιηθούν τα πρώτα στάδια εκχύλισης βασίζονται σε προηγούμενες μελέτες και στοχεύουν στην ανάκτηση του κασσιτέρου προ της ανάκτησης του χαλκού.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Πρώτα από όλα, οφείλω ένα μεγάλο «Ευχαριστώ» στους ανθρώπους που στελεχώνουν το Εργαστήριο Μεταλλουργίας - Μονάδα Υδρομεταλλουργίας και το Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ). Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτριά μου και μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, κυρία Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη για την ανάθεση της εργασίας, την εμπιστοσύνη και την καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής που διάβασαν και αξιολόγησαν την εργασία μου, τον Καθηγητή κύριο Πέτρο Τσακίριδη και τον κύριο Πασχάλη Ουσταδάκη ΕΔΙΠ. Ιδιαίτερα ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κύριο Πασχάλη Ουσταδάκη, ο οποίος μου παρείχε πολύ μεγάλη βοήθεια, υποστήριξη και καθοδήγηση σε όλες τις πειραματικές δοκιμές που κλήθηκα να εκτελέσω καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε στη συγγραφή της εργασίας. Ο κύριος Πασχάλης Ουσταδάκης διαμόρφωσε ένα πολύ καλό κλίμα συνεργασίας και μάθησης συμβάλλοντας έτσι σε μεγάλο βαθμό στην επιτυχή έκβαση της διπλωματικής αυτής εργασίας.

Επιπροσθέτως, θέλω να ευχαριστήσω θερμά την Ομότιμο Καθηγήτρια κυρία Στυλιανή Αγατζίνη Λεονάρδου, για τις πολύτιμες συμβουλές που διαδραμάτισαν καθοριστικό ρόλο στην επιλογή της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Θέλω επίσης να την ευχαριστήσω για το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που έδειξε ώστε να καταφέρω να ολοκληρώσω την εργασία μου και για τις συμβουλές και την καθοδήγησή της τόσο κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών δοκιμών όσο και κατά τη διάρκεια της συγγραφής.

Επίσης, ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στο Δημήτρη Βλασόπουλο, Υποψήφιο Διδάκτορα, για τη βοήθεια και τις συμβουλές που μου παρείχε ανά πάσα στιγμή κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης των πειραμάτων. Τον ευχαριστώ θερμά για την καθοδήγηση και την υποστήριξη που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας, αλλά και για τη δημιουργία ενός φιλικού και ευχάριστου περιβάλλοντος συνεργασίας, συμβάλλοντας έτσι και αυτός με τον τρόπο του στην επιτυχή διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θέλω να αφιερώσω τη διπλωματική αυτή εργασία και να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Εστίνα και Θεοχάρη για τη διαχρονική και αμέριστη στήριξή τους αλλά και να ευχαριστήσω την αδερφή μου Διονυσία για την εμπύχωση όλα τα χρόνια της φοίτησής μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας – Μονάδα Υδρομεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Η εργασία αυτή εντάσσεται στο πλαίσιο ερευνητικού προγράμματος με στόχο την ανάπτυξη ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής διεργασίας για την ανάκτηση σημαντικών μετάλλων, όπως ο χαλκός (Cu), ο κασσίτερος (Sn) και πολύτιμων μετάλλων όπως ο χρυσός (Au) και ο άργυρος (Ag) από τα απόβλητα πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ).

Σκοπός της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας ήταν ο προσδιορισμός των καταλλήλων πειραματικών συνθηκών για την εκλεκτική ανάκτηση του Cu από σκόνη φίλτρων, η οποία παράγεται κατά τη μηχανική επεξεργασία ΠΤΚ στο εργοστάσιο ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων της εταιρίας ECORESET του Ομίλου της BIOΧΑΛΚΟ.

Προ της εκχύλισης του χαλκού, η σκόνη υποβλήθηκε σε προεπεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ (HCl) με σκοπό τον εμπλουτισμό της σε Cu. Συγκεκριμένα, μετά από τρία στάδια εκχυλίσεων με HCl επετεύχθη απομάκρυνση 90% του Sn, 92% του Zn, 60% του Ni και 94% του Fe, ενώ η περιεκτικότητα του χαλκού μετά τον εμπλουτισμό της σκόνης έφτασε το 51,26%. Οι προτεινόμενες συνθήκες εκχύλισης των τριών πρώτων σταδίων ήταν για το **α στάδιο:** 6N HCl και πυκνότητα πολφού 30%, **β στάδιο:** 5N HCl και πυκνότητα πολφού 75% και **γ στάδιο:** 2N HCl και πυκνότητα πολφού 95%.

Στη συνέχεια, στο υπόλειμμα των παραπάνω εκχυλίσεων, μελετήθηκαν οι συνθήκες εκχύλισης του Cu με χρήση HCl ως εκχυλιστικού μέσου και με προσθήκη οξειδωτικού μέσου (H₂O₂ 30% v/v). Για 4N HCl, πυκνότητα πολφού 10% και συγκέντρωση οξειδωτικού 3ml/g_{σκόνης} η ανάκτηση του Cu ξεπέρασε το 98%, ενώ ακόμη και σε χαμηλότερη συγκέντρωση (1 ml H₂O₂ /g_{σκόνης}) τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά (περίπου 95%). Πρέπει να σημειωθεί πως όλες οι δοκιμές, τόσο αυτές της προεπεξεργασίας της σκόνης όσο και αυτές της ανάκτησης του χαλκού, έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο χρόνος εκχύλισης κάθε δοκιμής ήταν 24h.

ABSTRACT

The present diploma thesis was carried out in the Laboratory of Hydrometallurgy of the Mining and Metallurgical Engineering School at the National Technical University of Athens. It was conducted in the framework of a research project aiming at the development of an integrated hydrometallurgical method for the recovery of valuable metals, such as copper (Cu), tin (Sn) and precious metals (gold and silver) from printed circuit boards (PCBs).

More specifically, the purpose of this diploma thesis was to search for and determine the experimental conditions for the selective recovery of Cu from a fine-grained material derived from printed circuit boards (PCBs). The material was given by ECORESET company of the VIOHALCO Group.

Before leaching of copper, the powder was pretreated with hydrochloric acid (HCl) in order to be enriched in Cu. After three leaching stages with HCl, 90% of Sn, 92% of Zn, 60% of Ni and 94% of Fe were removed, leaving a material with 51.26% of copper content. The conditions of the above leaching stages were as follows: **stage a:** 6N HCl and pulp density 30%, **stage b:** 5N HCl and pulp density 75% and **stage c:** 2N HCl and pulp density 95%.

The enriched in copper material was subsequently subjected to oxidative leaching using HCl as the leaching medium and H₂O₂ (30% v/v) as the oxidant. For 4N HCl, pulp density 10% and oxygen peroxide concentration of 3ml / g_{dust} Cu recovery reached 95%. It should be stressed that all leaching tests were conducted at ambient temperature while the residence time was 24h.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ	I
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	II
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	IV
ABSTRACT	V
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	IX
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	X
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ	XII
-ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-	13
1. ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (ΑΗΗΕ)	14
1.1. Ορισμός	14
1.2. Νομοθεσία για τα ΑΗΗΕ	15
1.3. Παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ	18
1.3.1. Παραγωγή ΑΗΗΕ στην Ευρώπη.....	20
1.3.2. Παραγωγή ΑΗΗΕ στην Ελλάδα	20
1.4. Λόγοι – Οφέλη ανακύκλωσης ΑΗΗΕ.....	22
1.4.1. Οικονομικά οφέλη.....	23
1.4.2. Περιβαλλοντικοί λόγοι.....	23
1.4.3. Λόγοι δημόσιας υγείας και ασφάλειας.....	24
1.5. Διαχείριση ΑΗΗΕ.....	25
1.5.1. Ανακύκλωση του scrap παραγωγής	26
1.5.2. Ανακύκλωση κλειστού τύπου	27
1.5.3. Ανακύκλωση ανοιχτού κυκλώματος.....	27
1.6. Κρισιμότητα Πρώτων Υλών για την ΕΕ	28
1.7. Στόχοι Βιώσιμης Ανάπτυξης (SDG's).....	30

2. ΠΛΑΚΕΤΕΣ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ (ΠΤΚ).....	31
2.1. <i>Αναγνώριση και κατηγοριοποίηση πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων</i>	<i>31</i>
2.2. <i>Μεταλλικά στοιχεία ΠΤΚ.....</i>	<i>34</i>
2.3. <i>Οικονομικά δεδομένα</i>	<i>36</i>
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΠΤΚ	38
3.1. <i>Μηχανική προκατεργασία</i>	<i>38</i>
3.1.1. <i>Αποσυναρμολόγηση – Στάδιο 1</i>	<i>39</i>
3.1.2. <i>Ελάττωση μεγέθους – Στάδιο 2.....</i>	<i>39</i>
3.1.3. <i>Εμπλουτισμός – Στάδιο 3.....</i>	<i>39</i>
3.2. <i>Μεταλλουργική επεξεργασία</i>	<i>41</i>
3.2.1. <i>Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι επεξεργασίας</i>	<i>41</i>
3.2.2. <i>Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι επεξεργασίας</i>	<i>45</i>
3.2.3. <i>Σύγκριση πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών μεθόδων.....</i>	<i>51</i>
3.2.4. <i>Βιο-υδρομεταλλουργικές διεργασίες εκχύλισης</i>	<i>52</i>
3.2.5. <i>Ηλεκτροχημική επεξεργασία</i>	<i>53</i>
4. ΧΑΛΚΟΣ – ΒΑΣΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ ΤΩΝ ΠΤΚ.....	54
4.1. <i>Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά χαλκού (Cu).....</i>	<i>54</i>
4.2. <i>Χημεία χαλκού</i>	<i>55</i>
4.2.1. <i>Cu(I)</i>	<i>55</i>
4.2.2. <i>Cu(II).....</i>	<i>56</i>
4.3. <i>Μεταλλεύματα χαλκού – Παγκόσμια κατανομή και αποθέματα χαλκού.....</i>	<i>57</i>
4.4. <i>Ανακύκλωση χαλκού.....</i>	<i>59</i>
4.5. <i>Χρήσεις χαλκού.....</i>	<i>60</i>
4.6. <i>Εφαρμογές κραμάτων χαλκού.....</i>	<i>61</i>
4.7. <i>Τιμή χαλκού</i>	<i>63</i>
4.8. <i>Ερευνητικές τεχνικές ανάκτησης χαλκού με υδρομεταλλουργικές μεθόδους από τη βιβλιογραφία.....</i>	<i>64</i>
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	69

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	70
5.1. Προέλευση υλικού.....	70
5.2. Μεθοδολογία.....	70
5.2.1. Χημική ανάλυση της σκόνης ΠΤΚ.....	71
5.2.2. Προεπεξεργασία και εμπλουτισμός σκόνης ΠΤΚ.....	73
5.2.3. Εκχύλιση για την ανάκτηση χαλκού.....	78
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	79
6.1. Αρχική σύσταση σκόνης.....	79
6.2. Δοκιμές προεπεξεργασίας και εμπλουτισμού της σκόνης με εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.....	82
6.2.1. Συνθήκες δοκιμών.....	82
6.2.2. Αποτελέσματα δοκιμών.....	83
6.2.3. Προεπεξεργασία και εμπλουτισμός σκόνης με υδροχλωρικό οξύ στις προτεινόμενες συνθήκες.....	85
6.2.4. Χημική ανάλυση στερεού υπολείμματος προεπεξεργασίας.....	87
6.3. Εκχύλιση στερεού υπολείμματος προεπεξεργασίας με υδροχλωρικό οξύ και προσθήκη H_2O_2	87
6.3.1. Συνθήκες δοκιμών εκχύλισης.....	88
6.3.2. Επίδραση συγκέντρωσης οξέος και πυκνότητας πολφού στην εκχυλισσιμότητα του Cu 89	
6.3.3. Επίδραση της ποσότητας του οξειδωτικού στην εκχυλισσιμότητα του Cu.....	91
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	94
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	95

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ σε εκ. τόνους & σε kg/άτομο [7].....	18
Εικόνα 1.2. Δίκτυο μεταφοράς ΑΗΗΕ [8].	20
Εικόνα 2.1. Χημικά στοιχεία των ΠΤΚ (όσο πιο έντονο το χρώμα του στοιχείου τόσο μεγαλύτερη η συγκέντρωσή του, [13]).	34
Εικόνα 4.1. Κράματα χαλκού.....	62
Εικόνα 5.1. Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (AAS).	72
Εικόνα 5.2. Ζυγός ακριβείας.	73
Εικόνα 5.3. Λειοτριβήση υλικού σε γουδί από αχάτη.....	74
Εικόνα 5.4. Εκχύλιση σκόνης με HCl.	74
Εικόνα 5.5. Διήθηση (αριστερά) - Μικροδιήθηση (δεξιά).....	75
Εικόνα 5.6. Ογκομέτρηση.	75
Εικόνα 5.7. Αραιώση με χρήση συσκευής Τιτρίνο.	76
Εικόνα 5.8. Σύντηξη σκόνης προεπεξεργασίας.....	76
Εικόνα 5.9. Διαλυτοποίηση δείγματος σύντηξης.....	77
Εικόνα 6.1. Ανίχνευση ινών γυαλιού (fiberglass).	80
Εικόνα 6.2. Ανίχνευση μαγνητικών φερριτών σπινελικού τύπου.....	80
Εικόνα 6.3. Χονδρόκοκκα μεταλλικά σωματίδια.....	81

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Κατηγορίες ΗΗΕ που περιέχει η οδηγία 2012/19/ΕΕ κατά τη μεταβατική περίοδο (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι άρθρου 2, παράγραφος 1, στοιχείο α).....	14
Πίνακας 1.2: Ευρωπαϊκή και Ελληνική Νομοθεσία πάνω στα ΑΗΗΕ.....	17
Πίνακας 1.3: Συγκέντρωση μετάλλων σε ηλεκτρονικές συσκευές και μεταλλεύματα [14].	23
Πίνακας 1.4: Ποσοστό εξοικονόμησης ενέργειας από την ανακύκλωση υλικών [14].....	24
Πίνακας 1.5: Επιπτώσεις επικίνδυνων ουσιών στην υγεία [14].	25
Πίνακας 1.6: Λίστα κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών ΕΕ.	29
Πίνακας 2.1: Περιεκτικότητες των ΠΤΚ ηλεκτρονικών υπολογιστών (PCB1, PCB2, PCB3), κινητών τηλεφώνων (PCB4) και άλλων συσκευών (PCB5) [20].	33
Πίνακας 2.2: Σύσταση ΠΤΚ [13].	33
Πίνακας 2.3: Περιεκτικότητες σε μεταλλικές αξίες [21].	35
Πίνακας 2.4: Πολύτιμα μέταλλα σε πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων από notebook [22].	35
Πίνακας 2.5: Περιεκτικότητα μετάλλων σε μεταλλεύματα & PCBs.....	36
Πίνακας 2.6: Τιμές χρηματιστηρίου μετάλλων Λονδίνου [26].	37
Πίνακας 3.1: Διαχωρισμός με βάση την ηλεκτρική αγωγιμότητα [28].	40
Πίνακας 3.2: Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι ανάκτησης μεταλλικών αξιών	43
Πίνακας 3.3: Σύγκριση υδρομεταλλουργικών μεθόδων [[2] & [31]].	47
Πίνακας 3.4: Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων.	50
Πίνακας 6.1: Αρχική σύσταση σκόνης.	79
Πίνακας 6.2: Προεπεξεργασία και εμπλουτισμός σκόνης με υδροχλωρικό οξύ (HCl) – Συνθήκες εκχύλισης.	82
Πίνακας 6.3: Δοκιμές εκχύλισης για καθαρισμό της σκόνης.	83

Πίνακας 6.4: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο διάλυμα κάθε σταδίου μετά από τις δοκιμές εκχύλισης στις προτεινόμενες συνθήκες (μέσος όρος τεσσάρων δοκιμών).....	85
Πίνακας 6.5: Μέσος όρος ανακτήσεων μετάλλων από τις δοκιμές εκχύλισης στις προτεινόμενες συνθήκες (μέσος όρος τεσσάρων δοκιμών).....	85
Πίνακας 6.6: Σύσταση υπολείμματος προεπεξεργασίας.....	87
Πίνακας 6.7: Δοκιμές εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ (HCl) παρουσία οξειδωτικού (H ₂ O ₂) – Συνθήκες.	88
Πίνακας 6.8: Δοκιμές εκχύλισης για την ανάκτηση χαλκού (ανάκτηση συναρτήσει συγκέντρωσης HCl & πυκνότητας πολφού).	89
Πίνακας 6.9: Δοκιμές εκχύλισης για την ανάκτηση χαλκού (ανάκτηση συναρτήσει συγκέντρωσης H ₂ O ₂).....	91

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1.1. Οι χώρες με τη μεγαλύτερη ετήσια παραγωγή ΑΗΗΕ [7].....	19
Γράφημα 1.2. Συνολικές ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2020 [11].....	21
Γράφημα 4.1. Μεγαλύτερες χώρες παραγωγού χαλκού 2010-2020.....	58
Γράφημα 4.2. Παγκόσμια παραγωγή χαλκού 2016.....	59
Γράφημα 4.3. Χρήσεις χαλκού.....	61
Γράφημα 4.4: Ιστορικό διάγραμμα τιμής χαλκού σε \$/tn [51].....	63
Γράφημα 4.5. Τιμή χαλκού 2021 σε \$/tn [52].....	63
Γράφημα 6.1. Μέση ανάκτηση διαφόρων μετάλλων στο τέλος του σταδίου προεπεξεργασίας.....	86
Γράφημα 6.3. Ανάκτηση Cu συναρτήσει της πυκνότητας πολφού. Συνθήκες πειράματος: συγκέντρωση 2N & 4N HCl, συγκέντρωση H ₂ O ₂ 2 ml/g σκόνης, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνος 24h.....	90
Γράφημα 6.4. Συγκέντρωση διαλύματος εκχύλισης σε Cu συναρτήσει της πυκνότητας πολφού. Συνθήκες πειράματος: συγκέντρωση 2N & 4N HCl, συγκέντρωση H ₂ O ₂	90
Γράφημα 6.5. Ανάκτηση Cu συναρτήσει της ποσότητας H ₂ O ₂ . Συνθήκες πειράματος: συγκέντρωση 4N HCl, συγκέντρωση H ₂ O ₂ 2 ml/g σκόνης, πυκνότητα πολφού 10%, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνος 24h.....	92
Γράφημα 6.6. Συγκέντρωση διαλύματος εκχύλισης σε Cu συναρτήσει της ποσότητας H ₂ O ₂ . Συνθήκες πειράματος: συγκέντρωση 4N HCl, συγκέντρωση H ₂ O ₂ 2 ml/g σκόνης, πυκνότητα πολφού 10%, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνος 24h.....	92

-ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-

1. ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (ΑΗΗΕ)

1.1. Ορισμός

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής αφορά στην ανάκτηση μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ). Οι ΠΤΚ απαντώνται στο εσωτερικό ηλεκτρονικών συσκευών, που όταν όμως έρθουν στο τέλος της ζωής τους εντάσσονται στην ευρύτερη κατηγορία των απόβλητων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Με βάση την οδηγία 2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4^{ης} Ιουλίου 2012 σχετικά με τα απόβλητα του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), ως Απόβλητο Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού ΑΗΗΕ ορίζεται: **«Κάθε απόβλητο εξοπλισμού του οποίου η ορθή λειτουργία εξαρτάται από ηλεκτρικά ρεύματα ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία και κάθε απόβλητο εξοπλισμού χρήσιμου για την παραγωγή, τη μεταφορά και τη μέτρηση των ρευμάτων και των πεδίων αυτών.»** [1] Στο Παράρτημα Ι της οδηγίας 2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου αναγράφονται οι κύριες κατηγορίες εξοπλισμού που συμπεριλαμβάνονται στα ΑΗΗΕ. Οι κατηγορίες αυτές είναι συνολικά 10 και παρουσιάζονται στον **Πίνακας 1.1**.

Πίνακας 1.1: Κατηγορίες ΗΗΕ που περιέχει η οδηγία 2012/19/ΕΕ κατά τη μεταβατική περίοδο (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι άρθρου 2, παράγραφος 1, στοιχείο α).

1	Μεγάλες οικιακές συσκευές (π.χ. ψυγεία, καταψύκτες, κλπ.)
2	Μικρές οικιακές συσκευές (π.χ. ηλεκτρικές σκούπες, ηλεκτρικά σίδερα, κλπ.)
3	Εξοπλισμός τεχνολογίας πληροφοριών και τηλεπικοινωνιών (π.χ. μεγάλοι υπολογιστές, φορητοί υπολογιστές, τηλέφωνα, κλπ.)
4	Καταναλωτικά είδη και φωτοβολταϊκά πλαίσια (π.χ. ραδιόφωνα, τηλεοράσεις, φωτοβολταϊκά πλαίσια, κλπ.)

5	Είδη φωτισμού (π.χ. ευθείς λαμπτήρες φθορισμού, λαμπτήρες νατρίου χαμηλής έντασης, κλπ.)
6	Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία εξαιρουμένων των σταθερών βιομηχανικών εργαλείων μεγάλης κλίμακας (π.χ. τρυπάνια, ραπτομηχανές, κλπ.)
7	Παιχνίδια και εξοπλισμός αναψυχής και αθλητισμού (π.χ. βιντεοπαιχνίδια, αθλητικός εξοπλισμός με ηλεκτρικά ή ηλεκτρονικά κατασκευαστικά στοιχεία, κλπ.)
8	Ιατρικά βοηθήματα εξαιρουμένων όλων των εμφυτευμένων και μολυσμένων προϊόντων (π.χ. ακτινοθεραπευτικός εξοπλισμός, καρδιολογικός εξοπλισμός, κλπ.)
9	Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου (π.χ. ανιχνευτές καπνού, θερμοστάτες, κλπ.)
10	Αυτόματοι διανομείς (π.χ. συσκευές αυτόματης διανομής θερμών ποτών, συσκευές αυτόματης διανομής χρημάτων, κλπ.)

1.2. Νομοθεσία για τα ΑΗΗΕ

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα των ΑΗΗΕ, έχουν θεσπιστεί δύο νομοθετικές πράξεις. Πιο συγκεκριμένα, έχει θεσπιστεί η οδηγία για τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (οδηγία ΑΗΗΕ) και η οδηγία για τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (οδηγία RoHS).

Η οδηγία 2002/96/ΕΚ, δηλαδή η πρώτη οδηγία, είναι σε ισχύ από το Φεβρουάριο του 2003. Η οδηγία αυτή αποσκοπεί στη δημιουργία συστημάτων συλλογής όπου οι καταναλωτές θα επιστρέφουν τα ΑΗΗΕ τους δωρεάν, με σκοπό την αύξηση της ανακύκλωσής τους και/ή της επαναχρησιμοποίησής τους. Επειδή, όμως, η οδηγία που θεσπίστηκε το 2003 δεν ήταν ικανή να ανταπεξέλθει στο γρήγορο ρυθμό αύξησης των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων, χρειάστηκε να αναθεωρηθεί, όπως και έγινε το

Δεκέμβριο του 2008. Έτσι, στις 13 Αυγούστου του 2012 άρχισε να ισχύει στην ΕΕ η νέα οδηγία WEEE (Waste Electric and Electrical Equipment) 2012/19/ΕΕ. Η οδηγία αυτή ενσωματώθηκε στο εθνικό πλαίσιο στις 14 Φεβρουαρίου του 2014.

Η δεύτερη οδηγία (οδηγία RoHS 2002/95/ΕΚ), η οποία έχει ως σκοπό τον περιορισμό της χρήσης επικίνδυνων ουσιών στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό, ξεκίνησε να ισχύει το Φεβρουάριο του 2003. Με βάση την οδηγία αυτή, πρέπει να βρεθεί τρόπος για την αντικατάσταση των βαρέων μετάλλων (π.χ. μόλυβδος, υδράργυρος, κάδμιο, εξασθενές χρώμιο) και των επιβραδυντικών φλόγας (πολυβρωμιωμένα διφαινύλια PBB ή πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες PBDE) από ασφαλέστερες εναλλακτικές λύσεις. Πέντε χρόνια αργότερα, το Δεκέμβριο του 2008, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε την αναθεώρηση της οδηγίας RoHS. Η οδηγία RoHS αναδιατυπώθηκε και η νέα οδηγία 2011/65/ΕΕ τέθηκε σε ισχύ στις 3 Ιανουαρίου του 2013. Στην Ελλάδα η νομοθεσία αυτή βρίσκει εφαρμογή μέσω του Π.Δ. 117/2003 και του Ν. 2339/2001. Με το Ν. 2339/2001 θεσπίστηκαν μέτρα που απέβλεπαν στη διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων ώστε να είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίηση ή αξιοποίηση των αποβλήτων τους. [2]

Πιο συγκεκριμένα, τα μέτρα του νόμου αυτού έχουν ως στόχο:

- Την πρόληψη δημιουργίας αποβλήτων συσκευασιών με τον περιορισμό του συνολικού όγκου των συσκευασιών, καθώς και με τον περιορισμό των βλαπτικών συνεπειών από τα απορρίμματα αυτά για την υγεία των καταναλωτών και για το περιβάλλον, για μία σταθερή και διαρκή ανάπτυξη.
- Τη μείωση της τελικής διάθεσης των αποβλήτων των συσκευασιών ή άλλων προϊόντων.
- Τον καθορισμό ποσοτικών στόχων για την ανακύκλωση και τις άλλες εργασίες αξιοποίησης των αποβλήτων των συσκευασιών και άλλων προϊόντων, καθώς και μεσοπρόθεσμων και μακροπρόθεσμων χρονικών ορίων.
- Το σχεδιασμό και την καθιέρωση συστημάτων επιστροφής (εγγυοδοσίας), συλλογής και αξιοποίησης με τη συμμετοχή όλων των εμπλεκόμενων μερών.
- Την πρόβλεψη σήμανσης των συσκευασιών.
- Τον καθορισμό των βασικών απαιτήσεων ως προς τη σύνθεση και τη φύση της επαναχρησιμοποιήσιμης και αξιοποιήσιμης συσκευασίας και άλλων προϊόντων συμπεριλαμβανομένης της ανακύκλωσης.

- Το διαχωρισμό των αποβλήτων στην πηγή, ώστε να επιτυγχάνεται υψηλό επίπεδο ανακύκλωσης και ανάκτησης υλικών.
- Την πρόβλεψη υιοθέτησης προτύπων τυποποίησης των συσκευασιών.
- Την πρόβλεψη μέτρων και όρων για τη συνεργασία όλων όσων προβαίνουν σε διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων στα πλαίσια της αρχής «ο ρυπαίνων πληρώνει» και τη συμμετοχή τους στην ευθύνη.
- Την καθιέρωση συστημάτων ενημέρωσης του καταναλωτή για την προσαρμογή της στάσης και συμπεριφοράς τους κατά τη διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων.
- Την καθιέρωση διαδικασίας πληροφόρησης του κοινού στον τομέα των τεχνικών προτύπων και προδιαγραφών.

Οι παραπάνω ρυθμίσεις του Ν. 2339/2001 αναφορικά με τις συσκευασίες και τα απόβλητα των συσκευασιών εναρμονίζονται με τις διατάξεις της οδηγίας 94/62/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 20^{ης} Δεκεμβρίου 1994 για τις «συσκευασίες και τα απόβλητα της συσκευασίας» (ΕΕΛ 365/10/31.12.1994). Στον πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 1.2**) παρουσιάζεται η Ευρωπαϊκή και η Ελληνική νομοθεσία που αφορά στα ΑΗΗΕ. [3]

Πίνακας 1.2: Ευρωπαϊκή και Ελληνική Νομοθεσία πάνω στα ΑΗΗΕ.

Ευρωπαϊκή Νομοθεσία	Ελληνική Νομοθεσία
Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΚ <i>Σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) - αναδιατύπωση</i>	ΚΥΑ Η.Π. 23615/651/Ε.103 – ΦΕΚ 1184/2014 <i>Ενσωμάτωση της 2012/19/ΕΚ στο Ελληνικό Δίκαιο</i>
Ευρωπαϊκή Οδηγία 2011/65/ΕΚ <i>Σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού - αναδιατύπωση</i>	Προεδρικό Διάταγμα 114/2013 – ΦΕΚ 147/2013 <i>Ενσωμάτωση της 2011/65/ΕΚ στο Ελληνικό Δίκαιο</i>
Ευρωπαϊκή Οδηγία 2003/108/ΕΚ	Προεδρικό Διάταγμα 15/2006 – ΦΕΚ 12/2006

<i>Τροποποίηση Άρθρου 2 της 2002/96/ΕΚ</i>	<i>Τροποποίηση του ΠΔ 117/2004 – συμμόρφωση με 2003/108/ΕΚ</i>
Ευρωπαϊκή Οδηγία 2002/96/ΕΚ <i>Σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)</i>	Προεδρικό Διάταγμα 117/2004 – ΦΕΚ 82/2004 Ενσωμάτωση 2002/95/ΕΚ και 2002/96/ΕΚ στο Ελληνικό Δίκαιο
Ευρωπαϊκή Οδηγία 2002/95/ΕΚ <i>Σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού</i>	
	Νόμος 2939/01 – ΦΕΚ 179/2001 <i>Συσκευασίες και εναλλακτική διαχείριση των συσκευών και άλλων προϊόντων</i>

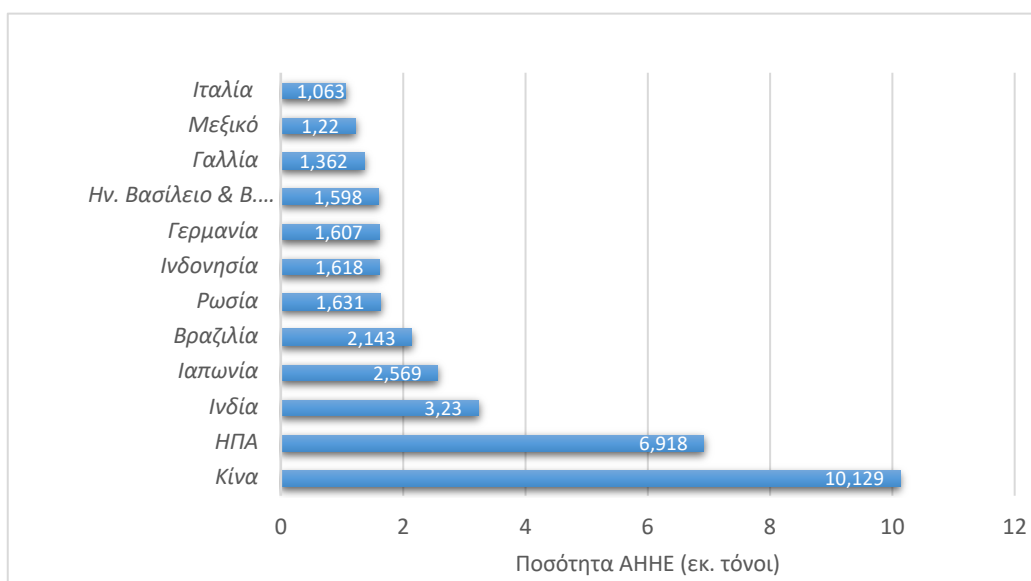
1.3. Παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ

Τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού αποτελούν την κατηγορία αποβλήτων με το γρηγορότερο ρυθμό αύξησης, της τάξης του 3 – 5% το χρόνο σε παγκόσμια βάση.[4] Σύμφωνα με τα δεδομένα του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών (ΟΗΕ) διαπιστώνεται πως από το 1992 μέχρι το 2016 η ετήσια ποσότητα των παραγόμενων ΑΗΗΕ έχει τριπλασιαστεί. Μάλιστα, το 1992 τα ΑΗΗΕ είχαν συνολικό βάρος 14 εκ. τόνους, το 2002 έφτασαν τους 24 εκ. τόνους, ενώ το 2016 τους 47,7 εκ. τόνους. [5] Στην εικόνα που ακολουθεί απεικονίζεται ο ρυθμός αύξησης της παγκόσμιας ποσότητας των ΑΗΗΕ.



Εικόνα 1.1. Παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ σε εκ. τόνους & σε kg/άτομο [7].

Στην **Εικόνα 1.1** παρουσιάζεται η ετήσια παραγόμενη ποσότητα ΑΗΗΕ σε εκ. τόνους και σε kg/άτομο. Οι τιμές μέχρι το 2019 βασίζονται σε πραγματικές μετρήσεις, ενώ από εκεί και μετά, οι τιμές που υπάρχουν βασίζονται σε προβλέψεις που έγιναν. Αξίζει να σημειωθεί πως με βάση τις προβλέψεις που έγιναν το 2017 η αναμενόμενη ποσότητα ΑΗΗΕ για το 2021 ήταν 52,5 εκ. τόνους, μέγεθος που έχει ξεπεραστεί ήδη το 2019.[6] Σύμφωνα, μάλιστα με τις νέες προβλέψεις το 2021 η ποσότητα θα είναι κατά 4,9 εκ. τόνους μεγαλύτερη από την αρχική πρόβλεψη, ενώ το 2030 αναμένεται να φτάσει τους 74,7 εκ. τόνους, που θα αντιστοιχούν σε 9 kg/άτομο. [7]



Γράφημα 1.1. Οι χώρες με τη μεγαλύτερη ετήσια παραγωγή ΑΗΗΕ [7].

Το **Γράφημα 1.1** **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.** περιέχει τις 12 χώρες με τις υψηλότερες ετήσιες ποσότητες ΑΗΗΕ. Όπως φαίνεται, η Κίνα διαθέτει την πρωτοκαθεδρία έχοντας σχεδόν τη διπλάσια ποσότητα από τη δεύτερη χώρα, τις Η.Π.Α., ενώ συγκριτικά με τις περισσότερες από τις υπόλοιπες χώρες έχει πάνω από 5 φορές μεγαλύτερη. Αξίζει, ακόμη, να σημειωθεί πως η πολιτική που ακολουθούν πολλές χώρες, όπως οι Η.Π.Α., η Αυστραλία αλλά και οι Ευρωπαϊκές χώρες, είναι να στέλνουν μεγάλο μέρος των ΑΗΗΕ σε άλλες. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών καταλήγει στην Ασία και πιο συγκεκριμένα στην Κίνα, ενώ οι ΗΠΑ στέλνουν επίσης ένα μέρος των ΑΗΗΕ στο Μεξικό και τη Νότια Αμερική. Στην **Εικόνα 1.2** παρουσιάζεται πιο αναλυτικά το δίκτυο μεταφοράς των ΑΗΗΕ. [8]



Εικόνα 1.2. Δίκτυο μεταφοράς ΑΗΗΕ [8].

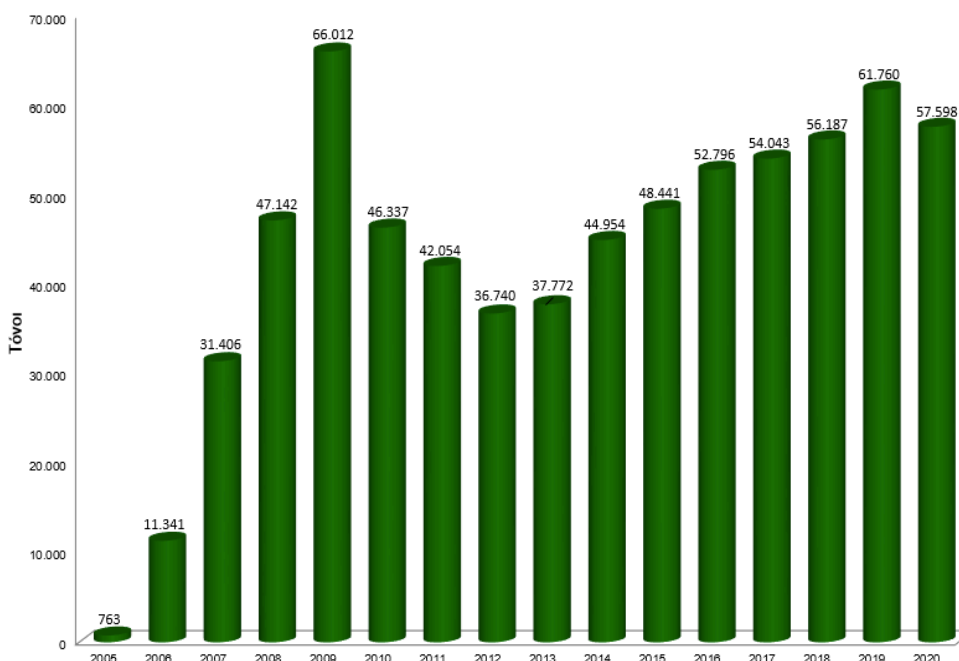
1.3.1. Παραγωγή ΑΗΗΕ στην Ευρώπη

Όπως και η παγκόσμια παραγωγή έτσι και η παραγωγή σε Ευρωπαϊκό επίπεδο των ΑΗΗΕ ακολουθεί αυξητική πορεία, με την ποσότητά τους μάλιστα να διπλασιάζεται σχεδόν από το 2005 (7 εκ. τόνοι) στο 2017 (12,3 εκ. τόνοι). [9] Σύμφωνα με τα δεδομένα του Global e-waste Monitor το σύνολο των ΑΗΗΕ που παράχθηκαν στην Ευρώπη το 2017 ήταν 12,3 εκ. τόνοι (16,6 kg/κάτοικο) από τα οποία ανακυκλώθηκε το 35%. [6] Όσον αφορά στο 2019 παράχθηκαν 12 εκ. τόνοι (16,2 kg/κάτοικο), που αντιστοιχούν στο 22,4% της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ ανακυκλώθηκαν 5,1 εκ. τόνοι, δηλαδή το 42,5%. Πρέπει επίσης να σημειωθεί, πως τα κράτη της Β. Ευρώπης έχουν το υψηλότερο ποσοστό ανακύκλωσης παγκοσμίως, που φτάνει το 59%. [7] Παρά την αυξητική τάση που εμφανίζει η Ευρώπη σε επίπεδο ανακύκλωσης ετησίως, δεν κατάφερε να πετύχει τον πρωταρχικό της στόχο που ήταν ανακύκλωση σε ποσοστό 45% των συσκευών που μπαίνουν στην αγορά για τα έτη 2016-2018. Επίσης, δεν έχει φτάσει ούτε στο ποσοστό του επόμενου στόχου της, τουλάχιστον μέχρι τώρα, που είναι 65% για τα έτη από το 2019 και μετά. [10]

1.3.2. Παραγωγή ΑΗΗΕ στην Ελλάδα

Με βάση το Global e-waste Monitor, τα ΑΗΗΕ της Ελλάδας το 2016 είχαν συνολικό βάρος 189.000 τόνους (17,5 kg/άτομο), [6] ενώ το 2019 το βάρος τους ανερχόταν στους 181.000 τόνους (16,9 kg/άτομο). [7] Η Ελλάδα παρότι μέχρι το 2015 ήταν κάτω από τον στόχο της Ε.Ε., όσον αφορά στο ποσοστό των ΑΗΗΕ που πρέπει να συλλέγονται ετησίως

συναρτήσει της παραγόμενης ποσότητας, ακολουθούσε αυξητική τάση μέχρι το 2019, της τάξης του 5-10% (**Γράφημα 1.2**). Η πτώση που παρατηρήθηκε το 2020 από τους 61.760 τόνους (2019) στους 57.598 τόνους πιθανότατα να οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην πανδημία του COVID-19. [11]



Γράφημα 1.2. Συνολικές ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2020 [11].

Οι εταιρίες που ασχολούνται με τη συλλογή και τη διαχείριση αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού στον ελλαδικό χώρο είναι:

- ANSY A.E.
- ΕΕΔΣΑ
- ECORESET (Ομιλος ΒΙΟΧΑΛΚΟ)
- VASTE_ECO EVOLUTION

1.4. Λόγοι – Οφέλη ανακύκλωσης ΑΗΗΕ

Ο ρυθμός αύξησης της παγκόσμιας ετήσιας ποσότητας ΑΗΗΕ είναι μεγάλος και οι λόγοι έγκεινται κυρίως στο γεγονός ότι η ζήτηση για τέτοιου είδους προϊόντα ακολουθεί αυξητική πορεία, πράγμα που αντικατοπτρίζεται από το υψηλό επίπεδο χρήσης τους σε καθημερινή βάση. Ακόμη, η αλματώδης ανάπτυξη της τεχνολογίας έχει οδηγήσει στη μείωση της διάρκειας ζωής του ηλεκτρονικού εξοπλισμού, με χαρακτηριστικό παράδειγμα να αποτελεί η μείωση της διάρκειας ζωής των ηλεκτρονικών υπολογιστών από 4-6 χρόνια (1997) σε 2-3 (2015) [4] και των τηλεφώνων από τους 24 μήνες στους 9. [12] Άλλος σημαντικός λόγος που έχει οδηγήσει σε αυτό το ρυθμό αύξησης των ΑΗΗΕ είναι πως η διαφορά του ρυθμού παραγωγής ΗΗΕ και της ανακύκλωσής τους είναι μεγάλη. Τα ΑΗΗΕ περιέχουν μεγάλο αριθμό μεταλλικών αξιών και μάλιστα σε περιεκτικότητες που ξεπερνούν κατά πολύ αυτές των μεταλλευμάτων. Τα μέταλλα αυτά ανήκουν σε 5 διαφορετικές κατηγορίες, που είναι:

- Πολύτιμα μέταλλα (PMs): χρυσός (Au) και άργυρος (Ag)
- Μέταλλα ομάδας πλατίνας (PGMs): παλλάδιο (Pd), πλατίνα (Pt), ρόδιο (Rh), ιρίδιο (Ir) και ρουθίνιο (Ru)
- Βασικά μέταλλα (BMs): χαλκός (Cu), αλουμίνιο (Al), νικέλιο (Ni), κασσίτερος (Sn), ψευδάργυρος (Zn) και σίδηρος (Fe)
- Επικίνδυνα μέταλλα (MCs, metals of concern (hazardous)): υδράργυρος (Hg), βηρύλλιο (Be), ίνδιο (In), μόλυβδος (Pb), κάδμιο (Cd), αρσενικό (As) και αντιμόνιο (Sb)
- Σπάνιες γαίες: τελλούριο (Te), γάλλιο (Ga), σελήνιο (Se), ταντάλιο (Ta) και γερμάνιο (Ge) [13]

Τα κύρια πλεονεκτήματα της ανακύκλωσης του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΗΗΕ) μπορούν να διακριθούν σε 3 κατηγορίες: οικονομικά, περιβαλλοντικά και δημόσιας υγείας και ασφάλειας. [14]

1.4.1. Οικονομικά οφέλη

Τα ηλεκτρονικά απόβλητα περιέχουν περίπου 60 διαφορετικά μέταλλα, μεταξύ των οποίων και αρκετά πολύτιμα, όπως είναι ο χρυσός και ο άργυρος. Επιπρόσθετα, εκτός από τα πολλά είδη μετάλλων που περιέχουν πρέπει να σημειωθεί πως και η συγκέντρωση αρκετών από αυτών είναι αρκετά σημαντική. Μάλιστα, σε πολλές περιπτώσεις ξεπερνάει κατά πολύ την τυπική τους συγκέντρωση στα μεταλλεύματα. Παρατηρώντας μάλιστα και τον Πίνακα 1.3, γίνεται αντιληπτή η μεγάλη διαφορά στη συγκέντρωση ορισμένων μετάλλων καθώς και η πιθανότητα τα ΑΗΗΕ να αποτελέσουν δευτερογενή πηγή πρώτων υλών. [14]

Πίνακας 1.3: Συγκέντρωση μετάλλων σε ηλεκτρονικές συσκευές και μεταλλεύματα [14].

	Χαλκός (Cu) (% wt)	Άργυρος (Ag) (ppm)	Χρυσός (Au) (ppm)	Παλλάδιο (Pd) (ppm)
Τηλεόραση	10	280	20	10
Υπολογιστής	20	1000	250	110
Τηλέφωνο	13	3500	340	130
Ηχείο	21	150	10	4
DVD player	5	115	15	4
Μέσος όρος ηλεκτρονικών	13,8	1009	127	51,6
Μετάλλευμα	0,6	215,5	1,01	2,7

1.4.2. Περιβαλλοντικοί λόγοι

Το μεγαλύτερο μέρος των ΑΗΗΕ μέχρι και σήμερα καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής. Ωστόσο, λόγω των επικίνδυνων και τοξικών μετάλλων που περιέχουν, η απόθεσή τους σε τέτοιους χώρους θα πρέπει να αποφεύγεται όσο το δυνατόν περισσότερο. Ορισμένα από τα επικίνδυνα/τοξικά μέταλλα που περιέχονται στα ηλεκτρονικά απόβλητα,

των οποίων ο τρόπος αντιμετώπισης απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, είναι ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb) και το χρώμιο (Cr). Η απλή απόρριψη αυτών των μετάλλων σε χώρους υγειονομικής ταφής ή με αποτέφρωση έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στο περιβάλλον. Ακολουθώντας, όμως, μια πολιτική βασισμένη στην ανακύκλωση των ηλεκτρονικών συσκευών, μπορεί να μειωθεί κατά πολύ η παραγωγή νέων μετάλλων. Το άμεσο αποτέλεσμα της μειωμένης παραγωγής μετάλλων είναι η μείωση της κατανάλωσης και συνεπώς των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, που απελευθερώνονται κατά την κατεργασία τους. Στον παρακάτω **Πίνακας 1.4** παρουσιάζεται το ποσό της ενέργειας που εξοικονομείται από την ανακύκλωση ορισμένων υλικών. [14]

Πίνακας 1.4: Ποσοστό εξοικονόμησης ενέργειας από την ανακύκλωση υλικών [14].

Υλικά	Εξοικονόμηση ενέργειας (%)
Αλουμίνιο	95
Χαλκός	85
Σίδηρος και ατσάλι	74
Μόλυβδος	65
Ψευδάργυρος	60
Χαρτί	64
Πλαστικό	>80

1.4.3. Λόγοι δημόσιας υγείας και ασφάλειας

Τα επικίνδυνα/τοξικά μέταλλα που περιέχονται στα ηλεκτρονικά και ηλεκτρικά απόβλητα δεν αποτελούν απειλή μόνο για το περιβάλλον, αλλά και για τη δημόσια υγεία και ασφάλεια. Πιο συγκεκριμένα, η απόθεσή τους σε υγειονομικούς χώρους ή η αποτέφρωση θέτει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και γενικότερα τους ζωντανούς οργανισμούς, καθώς μπορούν να εκτεθούν στις ουσίες αυτές μέσω του αέρα, του νερού, του εδάφους, της σκόνης και της τροφής. Όπως φαίνεται και στον **Πίνακας 1.5**, η έκθεση σε τέτοιου είδους χημικές ουσίες μπορεί να βλάψει την ανθρώπινη υγεία με πολλούς τρόπους. [14]

Πίνακας 1.5: Επιπτώσεις επικίνδυνων ουσιών στην υγεία [14].

Υλικά	Επίδραση στην υγεία
Αντιμόνιο	Σοβαρά δερματικά προβλήματα και άλλες επιπτώσεις στην υγεία
Κάδμιο	Προβλήματα στα νεφρά και τη δομή των οστών – Συσσώρευση του στο σώμα με την πάροδο του χρόνου
Μόλυβδος	Πολύ τοξικό για τον άνθρωπο, τα φυτά και τα ζώα – Μη αναστρέψιμες επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα, ιδίως των παιδιών – Συσσώρευση του στο σώμα με την πάροδο του χρόνου
Υδράργυρος	Πολύ τοξικό – Προβλήματα στα νευρικά συστήματα και τα νεφρά
Nonylphenol	Πρόκληση “intersex” στα ψάρια – Συσσώρευση στην τροφική αλυσίδα – Βλάβη στο DNA – Προβλήματα στη λειτουργία του σπέρματος
Polybrominated diphenyl ether	Παρεμπόδιση των αυξητικών ορμονών και της σεξουαλικής ανάπτυξης – Επίδραση στο ανοσοποιητικό σύστημα – Παρεμβολή στην ανάπτυξη του εγκεφάλου των ζώων
Polychlorinated biphenyls	Καταστολή ανοσοποιητικού συστήματος – Προβλήματα στο ήπαρ – Πρόκληση καρκίνου – Προβλήματα στο νευρικό σύστημα – Αλλαγές συμπεριφοράς – Προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα των δυο φύλων
Polychlorinated naphthalene	Επιπτώσεις στο δέρμα, το συκώτι, τα νευρικά συστήματα και το αναπαραγωγικό σύστημα
Triphenyl phosphate	Τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς – Ισχυρός καταστολέας του βασικού ενζυμικού συστήματος του αίματος – Πρόκληση δερματίτιδας εξ επαφής και ενδοκρινικού διαταράκτη

1.5. Διαχείριση ΑΗΗΕ

Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία αναφορικά με τα ΑΗΗΕ, η συλλογή αλλά και η ανακύκλωσή τους, πρέπει να γίνεται υποχρεωτικά σε πιστοποιημένες μονάδες ώστε να επιτυγχάνεται η ανάκτηση των επιθυμητών υλικών χωρίς τη διαρροή επικίνδυνων βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον. Τα υλικά που είναι δυνατόν να ανακτηθούν ως ποσοστό του βάρους των ΑΗΗΕ κατά την Ευρωπαϊκή Υπηρεσία Περιβάλλοντος είναι:

- Σίδηρος – ατσάλι 47,9%
- Πλαστικό 20,6%
- Χαλκός 7%
- Γυαλί 5,4%

-
- Αλουμίνιο 4,7%
 - Πίνακες κυκλωμάτων 3,1%
 - Άλλα 11,3% (πολύτιμα μέταλλα (π.χ. χρυσός, άργυρος) και επικίνδυνες ουσίες (π.χ. μόλυβδος, υδράργυρος))

Λόγω του μεγάλου ποσοστού των ΑΗΗΕ της Ευρώπης που καταλήγουν σε ΧΥΤΑ και σε τρίτες χώρες -πολλές φορές παράνομα- όπου ορισμένα πολύτιμα υλικά ανακυκλώνονται κατά τρόπο επικίνδυνο τόσο για το περιβάλλον όσο και για την υγεία, είναι πολύ σημαντικό να συλλέγονται και να ανακυκλώνονται σωστά. Για την αποφυγή των δυσμενών αποτελεσμάτων λαμβάνουν δράση συστήματα εναλλακτικής διαχείρισης αυτού του είδους των αποβλήτων μέσω της προώθησης εναλλακτικής μεθόδου διαχείρισης. Αυτό διασφαλίζεται με την οργάνωση συστημάτων συλλογής, μεταφοράς, προσωρινής αποθήκευσης, επαναχρησιμοποίησης και αξιοποίησης των ΑΗΗΕ.

Η ανακύκλωση στην ουσία αφορά την κατάλληλη επεξεργασία των αποβλήτων με σκοπό τα υλικά που περιέχουν να μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν είτε για τους σκοπούς που είχαν σχεδιαστεί είτε για άλλους σκοπούς, εκτός από την ανάκτηση ενέργειας (καύση). Οι μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανακύκλωση υλικών διακρίνονται σε 3 βασικές κατηγορίες:

- Ανακύκλωση του scrap παραγωγής
- Ανακύκλωση κλειστού τύπου (ανάκτηση εξαρτημάτων ή προϊόντων)
- Ανακύκλωση ανοιχτού κυκλώματος (ανάκτηση υλικών) [15]

1.5.1. Ανακύκλωση του scrap παραγωγής

Αυτή η μέθοδος ανακύκλωσης, δηλαδή η εκ νέου κατεργασία και χρήση του scrap είναι από τις πιο συχνά εφαρμοζόμενες και κυρίως λόγω του ότι το scrap βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες καθαρού υλικού. [15]

1.5.2. Ανακύκλωση κλειστού τύπου

Βασικός στόχος της μεθόδου αυτής είναι η αύξηση της διάρκειας ζωής των προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, ανακτώνται προϊόντα ή εξαρτήματα και αυτό επιτυγχάνεται με τους εξής τρόπους:

- **Επαναπώληση / Επαναχρησιμοποίηση (reusing)**

Όπως το λέει και ο ίδιος ο όρος, σε αυτήν την κατηγορία τα προϊόντα επαναχρησιμοποιούνται όπως είναι αυτούσια ή τμήματά τους. Πρέπει να σημειωθεί, πως τα προϊόντα που προορίζονται για επαναπώληση / επαναχρησιμοποίηση είναι προϊόντα που λειτουργούν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς να επισκευαστούν. Το κύριο πρόβλημα της επαναπώλησης είναι η αλματώδης ανάπτυξη της τεχνολογίας και παράλληλα η μείωση της τιμής των καινούριων προϊόντων με αποτέλεσμα την πολύ χαμηλή τιμή των μεταχειρισμένων.

- **Επισκευή / αναμόρφωση (refurbishing)**

Σε αντίθεση με την επαναπώληση / επαναχρησιμοποίηση, εδώ προτού επιστρέψει ένα προϊόν στην αγορά τροποποιείται. Ακριβέστερα, το κομμάτι της επισκευής έχει να κάνει με τη διόρθωση των λαθών, ενώ αυτό της αναμόρφωσης με τη βελτίωση της αξιοπιστίας του προϊόντος. Αυτό επιτυγχάνεται με τον καθαρισμό, την επιθεώρηση και την αντικατάσταση των ελαττωματικών εξαρτημάτων, ενώ παράλληλα μπορεί να βελτιωθεί το προϊόν με την ενσωμάτωση νέων υλικών.

- **Επανακατασκευή**

Για να γίνει επανακατασκευή, που είναι προτιμότερο να γίνεται από τους ίδιους τους κατασκευαστές των προϊόντων, πρώτα αποσυναρμολογείται το εκάστοτε προϊόν και στη συνέχεια ακολουθεί το στάδιο της συναρμολόγησης ενός νέου έχοντας βέβαια αντικαταστήσει τα ελαττωματικά ή απαρχαιωμένα τμήματα. [15]

1.5.3. Ανακύκλωση ανοιχτού κυκλώματος

Σκοπός της συγκεκριμένης μεθόδου ανακύκλωσης είναι επαναχρησιμοποίηση του υλικού που εμπεριέχει το προς απόρριψη προϊόν για την κατασκευή ενός διαφορετικού προϊόντος. Για την επίτευξή της, λοιπόν, πρέπει πρώτα να αποσυναρμολογηθεί το προϊόν και έτσι διαχωρίζεται σε 4 κύρια υλικά: μέταλλο, πλαστικό, καθοδικές λυχνίες και πλακέτες

τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ). Μετά το στάδιο του διαχωρισμού, ένα μέρος των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων ανακτάται και επαναχρησιμοποιείται, τα επιβλαβή στέλνονται σε κατάλληλα διαμορφωμένες εγκαταστάσεις διαχείρισης επικίνδυνων αποβλήτων ή υφίστανται επεξεργασία, τα μεταλλικά κομμάτια οδηγούνται σε επεξεργαστές μετάλλου για τεμαχισμό και περαιτέρω επεξεργασία. [15]

1.6. Κρισιμότητα Πρώτων Υλών για την ΕΕ

Στις μέρες μας, η Ευρώπη μη έχοντας εξορυκτική βιομηχανία, βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στις εισαγωγές πολλών πρώτων υλών από τρίτες χώρες. Στη σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι πολλές από αυτές τις πρώτες ύλες πλήττονται όλο και πιο πολύ από την αυξανόμενη ζήτηση από τις αναδυόμενες οικονομίες και από τη διαρκή αύξηση των μέτρων εθνικής πολιτικής που παίρνουν ορισμένες χώρες και διαταράσσουν τη λειτουργία των παγκόσμιων αγορών. Προσθέτοντας στα προηγούμενα το γεγονός πως την παραγωγή πολλών υλικών διαθέτει μικρός αριθμός χωρών, προκύπτουν προβλήματα σχετικά με τη διαθεσιμότητα πρώτων υλών για τη λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων παραγωγής προϊόντων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι σπάνιες γαίες και το αντιμόνιο των οποίων το 90% και το 75% αντίστοιχα της παραγωγής τους προέρχεται από την Κίνα. Ακόμη, το 90% του νιόβιου παράγεται στη Βραζιλία ενώ το 77% της πλατίνας στη Ν. Αφρική. [16]

Όλα τα προηγούμενα, οδήγησαν στον εγκαινιασμό της «Πρωτοβουλίας για τις πρώτες ύλες» από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή το 2008. Η συγκεκριμένη πρωτοβουλία όρισε τη στρατηγική για την ανταπόκριση στις ποικίλες προκλήσεις αναφορικά με την πρόσβαση σε μη ενεργειακές και μη γεωργικές πρώτες ύλες. Οι άξονες πάνω στους οποίους βασίζεται έχουν σκοπό:

- Την εξασφάλιση ίσων όρων πρόσβασης σε πόρους που βρίσκονται σε τρίτες χώρες.
- Την προώθηση του βιώσιμου εφοδιασμού πρώτων υλών από ευρωπαϊκές πηγές.
- Την ενίσχυση της αποδοτικής χρήσης των πόρων και της ανακύκλωσης. [17]

Το 2011 η Ε.Ε. έχοντας παρατηρήσει τη συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση σε ορυκτές πρώτες ύλες, με έμφαση στην ελλιπή παραγωγή τους και στην εξάρτησή της από τις άλλες χώρες, δημιούργησε μια λίστα «Κρίσιμων Πρώτων Υλών». Σε αυτήν τη λίστα, η οποία ανανεώνεται κάθε 3 χρόνια, εξετάζεται τόσο η οικονομική σημασία, όσο και ο κίνδυνος

αποκλεισμού της από αυτές τις πρώτες ύλες. [1] Ο υψηλός κίνδυνος αποκλεισμού από αυτές τις πρώτες ύλες οφείλεται κατά κύριο λόγο στο γεγονός ότι μεγάλο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται ως επί το πλείστον από πολύ λίγες χώρες. Αναλυτικότερα, οι χώρες αυτές είναι: η Κίνα (αντιμόνιο, αργυραδάμας, γάλλιο, γερμάνιο, γραφίτης, ίνδιο, μαγνήσιο, σπάνιες γαίες, βολφράμιο), η Ρωσία (μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου), η Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό (κοβάλτιο, ταντάλιο) και η Βραζιλία (νιόβιο και ταντάλιο). Αξίζει να αναφερθεί πως, η υψηλή συγκέντρωση παραγωγής αρκετά συχνά επαυξάνεται εξαιτίας της χαμηλής υποκαταστασιμότητας και των μικρών ποσοστών ανακύκλωσης. [[17] & [18]] Στον πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 1.6**) με τις κρίσιμες πρώτες ύλες για την ΕΕ εμφανίζονται με έντονη γραφή αυτές που περιέχονται στα ΑΗΗΕ. [16]

Πίνακας 1.6: Λίστα κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών ΕΕ.

Αντιμόνιο (Sb)	Χάφνιο (Hf)	Φώσφορος (P)
Βαρίτης (Ba)	Βαριές Σπάνιες Γαίες (HREE)	Σκάνδιο (Sc)
Βηρύλλιο (Be)	Ελαφριές Σπάνιες Γαίες (LREE)	Πυρίτιο (Si)
Βισμούθιο (Bi)	Ίνδιο (In)	Ταντάλιο (Ta)
Βορικά Άλατα (B)	Μαγνήσιο (Mg)	Βολφράμιο (W)
Κοβάλτιο (Co)	Γραφίτης	Βανάδιο (V)
Άνθρακας Οπτανθρακοποίησης	Φυσικό Καουτσούκ	Βωξίτης
Φθορίτης	Νιόβιο (Nb)	Λίθιο (Li)
Γάλλιο (Ga)	Πλατινοειδή (PGM/PGE)	Τιτάνιο (Ti)
Γερμάνιο (Ge)	Φωσφορίτης	Στρόντιο (Sr)

1.7. Στόχοι Βιώσιμης Ανάπτυξης (SDG's)

Η υιοθέτηση των στόχων βιώσιμης ανάπτυξης των Η.Ε. (Ηνωμένων Εθνών - UN, SDG's) έγινε πραγματικότητα το 2015, μετά από ομόφωνη απόφαση των ηγετών του κόσμου. Κύριος λόγος για τον οποίο θεσπίστηκαν οι στόχοι αυτοί, οι οποίοι συνολικά ήταν 17, ήταν η καταπολέμηση της φτώχειας, της ανισότητας, της αδικίας και η προστασία του περιβάλλοντος. Οι στόχοι βιώσιμης ανάπτυξης έχουν ενταχθεί στη στρατηγική των επιχειρήσεων αλλά και των κρατών, που μάλιστα επιδιώκουν την ενσωμάτωση όλο και περισσότερων από αυτούς στον τρόπο λειτουργίας τους.

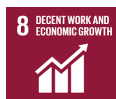
Ο μεγάλος ρυθμός αύξησης των ΑΗΗΕ και η παράλληλη απόθεσή τους σε υγειονομικούς χώρους ή η αποτέφρωση, δυσκολεύει την επίτευξη των στόχων αυτών. Τα ΑΗΗΕ συνδέονται άμεσα με αρκετούς από τους στόχους βιώσιμης ανάπτυξης και πιο συγκεκριμένα, από τους 17 στόχους που έχουν θεσπιστεί, οι 6 σχετίζονται με τη διαχείριση των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων. Οι στόχοι αυτοί είναι: [7]



- Στόχος 3: Καλή υγεία και ευημερία



- Στόχος 6: Καθαρό νερό και αποχέτευση



- Στόχος 8: Αξιοπρεπής εργασία και οικονομική ανάπτυξη



- Στόχος 11: Βιώσιμες πόλεις και κοινότητες



- Στόχος 12: Υπεύθυνη κατανάλωση και παραγωγή



- Στόχος 14: Ζωή στο νερό

2. ΠΛΑΚΕΤΕΣ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ (ΠΤΚ)

Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ), γνωστές και με τον αγγλικό όρο PCBs (Printed Circuit Boards), αποτελούν το κύριο μέρος των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) και χρησιμοποιούνται τόσο για μηχανικές όσο και για ηλεκτρικές συνδέσεις. Ακριβέστερα, χρησιμοποιούνται για την υποστήριξη και τη διασύνδεση ηλεκτρονικών στοιχείων μέσω αγώγιμων μονοπατιών τα οποία τυπώνονται πάνω σε αυτές. Οι πλακέτες μπορεί να είναι μονής όψης, διπλής όψης ή να αποτελούνται από πολλαπλά επίπεδα. Συνολικά οι ΠΤΚ συνιστούν το 3-6% του βάρους των ΑΗΗΕ, αφού αρκετές ηλεκτρονικές / ηλεκτρικές συσκευές περιέχουν πάνω από μια πλακέτα. Η ταχεία αύξηση της ποσότητας των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια, έχει ως επακόλουθο την αύξηση της παραγωγής ΠΤΚ, η ανακύκλωση των οποίων αποτελεί φλέγον ζήτημα. Πιο συγκεκριμένα, η σημασία που δίνεται στην ανακύκλωση των ΠΤΚ οφείλεται στο γεγονός ότι περιέχουν ουσίες επικίνδυνες για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, αλλά και στο ότι αποτελούνται από πολύ μεγάλο αριθμό μεταλλικών υλικών μεταξύ των οποίων και πολύτιμων μετάλλων, χωρίς τη συνδρομή των οποίων είναι αδύνατον να κατασκευαστούν. Ωστόσο, η ανακύκλωσή τους, εμφανίζει αρκετές δυσκολίες εξαιτίας της πολύπλοκης δομής και σύνθεσής τους. [19]

2.1. Αναγνώριση και κατηγοριοποίηση πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων

Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων χρησιμοποιούνται αν όχι σε όλες, στην πλειονότητα των κατηγοριών που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Οι τύποι, όμως, πλακετών που χρησιμοποιούνται περισσότερο από όλες είναι:

- Πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος μονάδας υπολογιστή
- Πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος κινητών τηλεφώνων
- Πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος που χρησιμοποιείται σε άλλες συσκευές όπως, ηλεκτρονικές λυχνίες τηλεοράσεων, τροφοδοτικά ρεύματος, ραδιόφωνα, τηλεοράσεις και αριθμομηχανές

Οι πιο διαδεδομένοι τύποι ΠΤΚ από όλους είναι δύο: FR-4 και FR-2. Οι πλακέτες τύπου FR-4 χρησιμοποιούνται σε μικρότερες ηλεκτρονικές συσκευές, όπως τα κινητά τηλέφωνα, ενώ αυτές τύπου FR-2 σε μεγαλύτερες όπως υπολογιστές και τηλεοράσεις. Οι ΠΤΚ τύπου FR-4 κατασκευάζονται από πολυστρωματικά φύλλα, πολυπροπυλένιο που είναι επικαλυμμένο με χαλκό (Cu) και οι τύπου FR-2 από ένα μόνο στρώμα ινών υάλου ή κυτταρίνης ή φαινολικό υλικό που και αυτό είναι επικαλυμμένο με στρώμα χαλκού.

Αυτό που χαρακτηρίζει ιδιαίτερα τις ΠΤΚ είναι η ποικιλία τους σε στοιχεία (έως και 60). Τα στοιχεία αυτά μπορούν να χωριστούν σε 3 μεγάλες κατηγορίες, που είναι: μέταλλα, μη μέταλλα (κεραμικά) και οργανικά (πλαστικά). [17] Παρακάτω ακολουθούν δυο πίνακες (**Πίνακας 2.1** & **Πίνακας 2.2**) που περιγράφουν τη σύσταση των ΠΤΚ. Στον **Πίνακας 2.1** δίνεται πιο αναλυτικά η σύσταση των ΠΤΚ στα συγκεκριμένα στοιχεία αναλόγως τη συσκευή για την οποία προορίζονται. Στον πίνακα υπάρχουν 5 κατηγορίες με τα ονόματα, PCB1, PCB2 και PCB3 που αφορούν τις πλακέτες ηλεκτρονικών υπολογιστών, PCB4 τις πλακέτες κινητών τηλεφώνων και PCB5 τις πλακέτες άλλων συσκευών (ηλεκτρονικές λυχνίες τηλεοράσεων, τροφοδοτικά ρεύματος, ραδιόφωνα, τηλεοράσεις και αριθμομηχανές).

Πίνακας 2.1: Περιεκτικότητες των ΠΤΚ ηλεκτρονικών υπολογιστών (PCB1, PCB2, PCB3), κινητών τηλεφώνων (PCB4) και άλλων συσκευών (PCB5) [20].

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 ₂ /Si	24.7	37.6%	n/a	n/a	n/a	11.3
	Al ₂ O ₃	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
	SiO/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

Πίνακας 2.2: Σύσταση ΠΤΚ [13].

Μέταλλα (40%)	%	Κεραμικά (30%)	%	Πλαστικά (30%)	%
Cu	6-27	SiO ₂	15-30	PE	10-16
Fe	1,2-8	Al ₂ O ₃	6-9,4	PP	4,8
Al	2-7,2	Alkali-earth oxides	6	PS	4,8
Sn	1-5,6	Titanates-micas	3	Epoxy	4,8
Pb	1-4,2			PVC	2,4
Ni	0,3-5,4			PTPE	2,4

Zn	0,2-2,2			Nylon	0,9
Sb	0,1-0,4				
Au (ppm)	250-2050				
Ag (ppm)	110-4500				
Pd (ppm)	50-4000				
Pt (ppm)	5-30				
Co (ppm)	1-4000				

2.2. Μεταλλικά στοιχεία ΠTK

Στις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων των ΑΗΗΕ εντοπίζονται οι περισσότερες μεταλλικές αξίες, πάνω από 60 (βλέπε **Εικόνα 2.1**) και για το λόγο αυτό η ανακύκλωσή τους έχει ιδιαίτερη σημασία. Από τις μεταλλικές αξίες που περιέχονται, οι κύριες είναι: χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), κασσίτερος (Sn), μόλυβδος (Pb), σίδηρος (Fe), νικέλιο (Ni), χρυσός (Au), άργυρος (Ag) και παλλάδιο (Pd).

The periodic table is color-coded as follows:

- Normal metals:** Blue (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Zr, Nb, Ta, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ag, Cu, Zn, Ga, In, Sn, Pb, Bi, Po, At, Rn, Al, Si, Ge, As, Se, Br, Kr, Xe, Ar, Ne, He)
- Precious metals:** Red (Pd, Ag, Au)
- Rare earth metals:** Orange (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)
- Heavy metals:** Green (B, C, N, O, F, P, S, Cl, Br, I, Te, Se, As, Ge, Sn, Sb, Te, I, Xe, Ar, Ne, He)
- Non-metals:** Grey (H, He, B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr)

Εικόνα 2.1. Χημικά στοιχεία των ΠTK (όσο πιο έντονο το χρώμα του στοιχείου τόσο μεγαλύτερη η συγκέντρωσή του, [13]).

Στη συνέχεια, ακολουθούν άλλοι 2 πίνακες, ένας που περιέχει τις συγκεντρώσεις ορισμένων από τις σημαντικότερες μεταλλικές αξίες σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, τηλεοράσεις και τηλέφωνα (**Πίνακας 2.3**) και άλλος αυτές των επιμέρους μερών των φορητών υπολογιστών (**Πίνακας 2.4**). Από τις τιμές που παρατίθενται στον πίνακα, γίνεται αντιληπτό πως τα κινητά τηλέφωνα και επομένως οι ΠΤΚ των τηλεφώνων, είναι αυτά που περιέχουν μέταλλα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Πίνακας 2.3: Περιεκτικότητες σε μεταλλικές αξίες [21].

Τύπος ηλεκτρονικού αποβλήτου	Fe (%)	Cu (%)	Al (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ni (%)	Au (g/ton)	Ag (g/ton)	Pd (g/ton)
H/Y	7	20	5	1,5	2,9	1	250	1000	110
H/Y	2,1	18,5	1,3	2,7	4,9	0,4	86	694	309
Τηλεόραση	0,04	9,2	0,75	0,003	0,72	0,01	3	86	3,7
Τηλεόραση	28	10	10	1	1,4	0,3	20	280	10
Τηλέφωνο	5	13	1	0,3	0,5	0,1	350	1380	210

Πίνακας 2.4: Πολύτιμα μέταλλα σε πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων από notebook [22].

Είδος ΠΤΚ	Μάζα (g)	Ag (mg/kg)	Au (mg/kg)	Pd (mg/kg)
Μητρικές πλακέτες H/Y	310	800	180	80
Κάρτες μνήμης	20	1650	750	180
Μικρές πλακέτες	28	800	180	80
ΠΤΚ σκληρών δίσκων	12	2600	400	280
ΠΤΚ μονάδων οπτικών μέσων	25	2200	200	70
ΠΤΚ καρτών οθόνης	37	1300	490	99

2.3. Οικονομικά δεδομένα

Στον παρακάτω πίνακα, δίνεται η μέση περιεκτικότητα των σημαντικότερων μεταλλικών αξιών που εντοπίζονται στις ΠΤΚ καθώς και οι συγκεντρώσεις τους σε αντίστοιχα κοιτάσματα (**Πίνακας 2.5**). Από τις τιμές που καταγράφονται γίνεται άμεσα αντιληπτή η πολύ μεγάλη διαφορά στην περιεκτικότητα των ΠΤΚ συγκριτικά με τα αντίστοιχα μεταλλεύματα σε μεταλλικές αξίες (4-1000 φορές μεγαλύτερη). Μάλιστα, οι μεγαλύτερες διαφορές απαντώνται στα πολύτιμα μέταλλα, τα οποία έχουν και το μεγαλύτερο οικονομικό ενδιαφέρον. Πιο συγκεκριμένα, ο χρυσός, ο άργυρος και το παλλάδιο έχουν συγκέντρωση μεγαλύτερη κατά 224, 1000 και 333 φορές αντίστοιχα. Επομένως, αν παράλληλα με τα πολύτιμα μέταλλα ανακτώνται και άλλα μέταλλα όπως ο χαλκός, του οποίου η μέση περιεκτικότητα (12-29%) είναι 4-58 φορές μεγαλύτερη από ότι στα κοιτάσματα, η ανακύκλωση των ΠΤΚ μπορεί να αποβεί ιδιαίτερα συμφέρουσα. [[20], [23], [24] & [25]]

Πίνακας 2.5: Περιεκτικότητα μετάλλων σε μεταλλεύματα & PCBs.

Μέταλλο	Μετάλλευμα (%)	PCBs (%)
Cu	0,5-3	12-29
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	0,3-1,6
Au	0,0005	0,0029-0,112
Ag	0,0005	0,01-0,52
Pd	0,00003	0,01

Η αξία των μετάλλων αυτών παρουσιάζεται στον **Πίνακας 2.6**. Οι συγκεκριμένες τιμές βασίζονται στις χρηματιστηριακές τιμές των μετάλλων Λονδίνου. [26]

Πίνακας 2.6: Τιμές χρηματιστηρίου μετάλλων Λονδίνου [26].

Μέταλλο	Τιμή
Cu	8.788,5 \$/ton
Zn	2.822 \$/ton
Sn	27,517 \$/ton
Pb	1.944 \$/ton
Fe	435,5 \$/ton
Ni	16.327 \$/ton
Au	54.180 \$/kg
Ag	775,56 \$/kg
Pd	82.186,5 \$/kg

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΠΤΚ

Ένα παγκόσμιο πρόβλημα, για την αντιμετώπιση του οποίου γίνονται αρκετές προσπάθειες και έρευνες τα τελευταία χρόνια, είναι η βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας της ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ, με στόχο την αναβάθμιση του κύκλου ζωής του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το τμήμα του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού του οποίου η ανακύκλωση εμφανίζει μεγαλύτερο ενδιαφέρον, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε μέταλλα, είναι οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ). Για την ανακύκλωση επομένως των ΑΗΗΕ και των ΠΤΚ που περιέχουν ακολουθούνται τρία βασικά στάδια:

- 1) Στάδιο συλλογής
- 2) Στάδιο φυσικής ή μηχανικής προκατεργασίας
- 3) Στάδιο μεταλλουργικής επεξεργασίας

Από τα στάδια αυτά θα αναλυθούν τα δυο τελευταία, αυτό της μηχανικής προκατεργασίας και της μεταλλουργικής επεξεργασίας.

3.1. Μηχανική προκατεργασία

Το στάδιο της μηχανικής προκατεργασίας είναι ένα από τα σημαντικότερα στάδια της ανακύκλωσης. Ο λόγος που το στάδιο αυτό θεωρείται τόσο σημαντικό, είναι πως εφόσον προηγείται αυτού της μεταλλουργικής επεξεργασίας, ο σωστός διαχωρισμός οργανικών, μη μεταλλικών και μεταλλικών στοιχείων είναι αυτός που θα κρίνει και σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα του επόμενου. Το συγκεκριμένο στάδιο μπορεί να διαιρεθεί σε τρία επιμέρους στάδια που είναι:

- 1) Αποσυναρμολόγηση για το διαχωρισμό των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων (ECs, πχ. μπαταρίες κυψέλης, πυκνωτές τσιπ) από πλακέτες βάσης (base boards) και ταξινόμηση των επικίνδυνων και πολύτιμων συστατικών.
- 2) Μείωση του μεγέθους με τεμαχισμό, θραύση και λειοτρίβηση (όχι απαραίτητα).
- 3) Διαχωρισμός και εμπλουτισμός μετάλλων / μη μετάλλων με βάση τις διαφορές των φυσικών ιδιοτήτων. [27]

3.1.1. Αποσυναρμολόγηση – Στάδιο 1

Η αποσυναρμολόγηση είναι το πρώτο στάδιο της ανακύκλωσης των ΠΤΚ. Το στάδιο αυτό εκτελείται είτε χειροκίνητα είτε με αυτοματοποιημένες μεθόδους. Η χειροκίνητη αποσυναρμολόγηση του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού αποτελεί επίπονη/εξαντλητική εργασία και εξαιρετικά ανασφαλής, για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη πιο περιβαλλοντικά καθαρών και αυτοματοποιημένων συστημάτων αποσυναρμολόγησης. [27]

3.1.2. Ελάττωση μεγέθους – Στάδιο 2

Το γεγονός ότι τα μέταλλα είναι πλαστικοποιημένα σε ρητίνες στρώμα προς στρώμα, καθιστά απαραίτητη την ελάττωση του μεγέθους των ΠΤΚ ώστε να ενισχυθεί η επαφή των μετάλλων με τα εκχυλιστικά μέσα. Η μείωση του μεγέθους μπορεί να επιτευχθεί με τους ίδιους τρόπους που ακολουθούνται και στη μεταλλευτική βιομηχανία, δηλαδή με τεμαχισμό, θραύση και λειοτρίβηση. [27] Έχει βρεθεί πως τα μέταλλα των PCBs αλλά και γενικότερα των H/Y απελευθερώνονται σε ποσοστό 99% όταν το μέγεθος τους μειωθεί κάτω από 5mm. Σε βιομηχανική κλίμακα, μετά από δυο στάδια λειοτρίβησης, η απελευθέρωση των μετάλλων του κλάσματος -5 mm κυμαίνεται μεταξύ 96,5-99,5%. [28]

3.1.3. Εμπλουτισμός – Στάδιο 3

Μετά από τα δυο πρώτα στάδια της μηχανικής προκατεργασίας, ακολουθεί αυτό του εμπλουτισμού. Εδώ, γίνεται διαχωρισμός των μεταλλικών από τα μη μεταλλικά συστατικά, ενώ παράλληλα τα μεταλλικά κλάσματα μπορούν να εμπλουτίζονται.

Ο εμπλουτισμός συνήθως γίνεται με την αξιοποίηση των παρακάτω ιδιοτήτων:

- **Σχήμα και μέγεθος**

Πάνω σε κεκλιμένες πλάκες και δονούμενα κόσκινα μπορεί να γίνει διαχωρισμός των συστατικών των ΠΤΚ με βάση το σχήμα και το μέγεθός τους.

- **Μαγνητικότητα**

Ο μαγνητικός διαχωρισμός επιτυγχάνεται με τη χρήση μαγνητικών διαχωριστών υψηλής και χαμηλής έντασης και τα υλικά διαχωρίζονται χάρη στη μαγνητική ή όχι ιδιότητά τους. Γενικά, χρησιμοποιούνται πιο πολύ οι μαγνητικοί διαχωριστές χαμηλής έντασης, με τους

οποίους μπορούν να ανακτηθούν τα φερρομαγνητικά μέταλλα από μη σιδηρούχα ή άλλα μη μαγνητικά απόβλητα. Απεναντίας, με τους μαγνητικούς διαχωριστές υψηλής έντασης, η χρήση των οποίων δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη λόγω των προβλημάτων που εμφανίζονται, γίνεται ανάκτηση των κραμάτων χαλκού. [27] Πιο συγκεκριμένα, τα κράματα χαλκού που μπορούν να διαχωριστούν είναι:

- ⇒ Κράματα χαλκού με σχετικά υψηλή ευαισθησία μάζας.
- ⇒ Κράματα χαλκού με μέση ευαισθησία μάζας.
- ⇒ Κράματα χαλκού με μέση ευαισθησία μάζας ή/και διαμαγνητική υλική συμπεριφορά. [28]

- **Ηλεκτρική αγωγιμότητα**

Σε αυτήν την περίπτωση, τα υλικά διαχωρίζονται χάρη στη διαφορά της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας. Ο διαχωρισμός αυτός, που έχει αποδειχθεί ότι σε βιομηχανική κλίμακα είναι πιο αποτελεσματικός για μεγέθη τεμαχίων 0,6-1,2 mm, χρησιμοποιείται για την ανάκτηση μη σιδηρούχων μετάλλων και διακρίνεται σε 3 διαφορετικούς τύπους: ηλεκτροστατικός διαχωρισμός, τριβοηλεκτρικός διαχωρισμός και διαχωρισμός μέσω ρευμάτων Eddy. Η ικανότητα ηλεκτροστατικού διαχωρισμού εξαρτάται από τη διαφορά στην πολικότητα και την ποσότητα φορτίου που πρέπει να αποκτήσουν τα σωματίδια προκειμένου να διαχωριστούν. [27]

Πίνακας 3.1: Διαχωρισμός με βάση την ηλεκτρική αγωγιμότητα [28].

Τύποι	Κριτήρια διαχωρισμού	Χρήση	Μέγεθος τεμαχίων
Διαχωρισμός μέσω ρευμάτων Eddy	Ηλεκτρική αγωγιμότητα και πυκνότητα	Διαχωρισμός μη σιδηρούχων μετάλλων/μη μετάλλων	+5 mm
Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός κορόνας	Ηλεκτρική αγωγιμότητα	Διαχωρισμός μετάλλων/μη μετάλλων	-5 +0,1 mm
Τριβοηλεκτρικός διαχωρισμός	Διηλεκτρική σταθερά	Διαχωρισμός πλαστικών	-10 mm

- **Πυκνότητα**

Ο διαχωρισμός αυτός βασίζεται στη διαφορά της πυκνότητας των υλικών και μπορεί να ξεχωρίσει τα μεταλλικά και μη μεταλλικά υλικά. Η μέθοδος που βασίζεται στη διαφορά πυκνότητας και χρησιμοποιείται είναι αυτή των βαρέων διαμέσων. Στην ουσία γίνεται βαρυτομετρικός διαχωρισμός, όπου εκτός από την πυκνότητα (κάθε υλικό έχει ξεχωριστή πυκνότητα) παίζει ρόλο και το μέγεθος των υλικών. [27]

3.2. Μεταλλουργική επεξεργασία

Μετά τη μηχανική προκατεργασία των ΠΤΚ ακολουθεί το στάδιο της μεταλλουργικής επεξεργασίας. Το στάδιο αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω διάφορων μεθόδων και πιο συγκεκριμένα:

- πυρομεταλλουργικών
- υδρομεταλλουργικών
- βιο-υδρομεταλλουργικών
- ηλεκτροχημικών [17]

Αφού, λοιπόν, προηγηθεί η χημική ανάλυση του υλικού για τον ακριβή φυσικοχημικό χαρακτηρισμό του και επιλεγεί το μέταλλο ή τα μέταλλα που αξίζει να ανακτηθούν, επιλέγεται συγκεκριμένη μέθοδος που θα ακολουθηθεί. Πρέπει να υπογραμμιστεί, πως μέχρι και σήμερα, σε βιομηχανική κλίμακα η οδός που ακολουθείται με σκοπό την τελική ανάκτηση υλικών υψηλής καθαρότητας είναι αυτή της πυρομεταλλουργίας. Δεν υπάρχουν ακόμα βιομηχανίες που να επεξεργάζονται χημικά τα ΑΗΗΕ και να βασίζονται μόνο σε υδρομεταλλουργικές ή ηλεκτροχημικές μεθόδους. [10]

3.2.1. Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι επεξεργασίας

Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι που εφαρμόζονται στο χώρο της ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ είναι η τήξη, η καύση και η πυρόλυση. Βασικό χαρακτηριστικό των πυρομεταλλουργικών μεθόδων επεξεργασίας είναι οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται (300 °C – 900 °C), πράγμα που συνεπάγεται και υψηλή κατανάλωση ενέργειας.

[2] Οι μέθοδοι αυτές είναι απλές, αποδοτικές και πολλές φορές συνδυάζονται με υδρομεταλλουργικές και ηλεκτροχημικές. [3]

Γενικά, ένα εργοστάσιο ανακύκλωσης που βασίζεται στην πυρομεταλλουργία αποτελείται από τον εξής εξοπλισμό:

- Κάμινο, με εσωτερική πυρίμαχη επένδυση
- Εναλλάκτη θερμότητας (ανάκτηση θερμότητας από τις εξερχόμενες εκπομπές)
- Ηλεκτροστατικό διαχωριστή (ανάκτηση μεταλλικών αξιών από την παραγόμενη σκόνη)
- Μηχανή χύτευσης

Σε μεταλλουργικό επίπεδο, το μέταλλο του οποίου η ανάκτηση παρουσιάζει μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι ο χαλκός, ενώ η ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων που περιέχονται απαιτεί πιο εκλεκτική μέθοδο και για το λόγο αυτό ακολουθείται ο δρόμος της υδρομεταλλουργίας. [17]

Οι πιο βασικές εκπομπές της πυρομεταλλουργίας είναι:

- CO και CO₂ από τις διαδικασίες τήξης και πυρόλυσης
- Ρύποι μολύβδου
- Διοξίνες από την καύση βρωμιούχων ενώσεων που υπάρχουν στο οργανικό μέρος των πλακετών
- Πτητικές ουσίες από την καύση πλαστικού [29]

Τήξη

Η τήξη αποτελεί μέθοδο που χρησιμοποιείται πάρα πολλά χρόνια για την ανάκτηση μετάλλων από ορυκτά. Σήμερα, εφαρμόζεται και στον κλάδο της ανακύκλωσης όπου ανακτώνται τα μη σιδηρούχα μέταλλα των ΑΗΗΕ. Ακριβέστερα, το κύριο μέταλλο που ανακτάται μέσω της τήξης ΑΗΗΕ είναι ο χαλκός και μάλιστα σε καθαρότητα που φτάνει έως και 99,99%, ενώ ο σίδηρος και το αλουμίνιο που περιέχονται στο απόβλητο συλλέγονται σε μορφή σκωρίας. [3]

Καύση

Τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού είναι ένα ετερογενές μίγμα οργανικών και ανόργανων υλικών. Μάλιστα, περιέχουν μεγάλη ποσότητα οργανικών

υλικών και άρα η καύση τους, μέσω αποτέφρωσης, εφαρμόζεται σε μεγάλο βαθμό, καθώς παράγεται ενέργεια και μειώνεται και η μάζα των ΑΗΗΕ (κατά περίπου 70%). Ωστόσο, η ανεξέλεγκτη καύση εγκυμονεί πολλά προβλήματα, με κύρια τα παραγόμενα αέρια και τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στην ιπτάμενη τέφρα και την τέφρα βάσης, τα οποία απαιτούν ειδική διαχείριση. Ακόμη, οι ΠΤΚ περιέχουν επιβραδυντικά φλόγας που προκαλούν ρύπανση σχηματίζοντας διοξίνες και άλλες τοξικές ενώσεις. Γενικά, αποτελεί φτηνή και αποδοτική μέθοδο και συχνά χρησιμοποιείται για την καύση καλωδίων ώστε να απομακρυνθεί η πλαστική μόνωση και να ανακτηθεί ευκολότερα ο περιεχόμενος χαλκός. [3]

Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι η διαδικασία της θερμικής αποσύνθεσης οργανικών υλών σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς την παρουσία οξυγόνου. Η αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την πυρόλυση έχουν ως αποτέλεσμα την παράλληλη αλλαγή της χημικής σύστασης και της φάσης, και σε αντίθεση με την καύση και τη χύτευση παράγονται προϊόντα θερμικής διάσπασης με οικονομική αξία, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα. Ακόμη, από το υπόλειμμα της πυρόλυσης μπορούν να ανακτηθούν εύκολα με κατάλληλο διαχωρισμό τα ανόργανα συστατικά (μέταλλα και γυαλί), ενώ παράγεται λιγότερη ποσότητα τέφρας από ότι κατά τη διαδικασία της αποτέφρωσης. Εκτός, όμως, από τη δυνατότητα διαχωρισμού και ανάκτησης των χρήσιμων συστατικών, η πυρόλυση υπερτερεί έναντι της καύσης στο γεγονός ότι η ενέργεια που απαιτείται αλλά και η ποσότητα των αερίων που παράγονται είναι αρκετά μικρότερη. [3]

Στον πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 3.2**), παρουσιάζονται οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι που εφαρμόζονται με σκοπό την ανάκτηση μεταλλικών αξιών. [29]

Πίνακας 3.2: Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι ανάκτησης μεταλλικών αξιών

Βιομηχανικές διεργασίες	Ανακτημένες μεταλλικές αξίες
Umicore's process	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu Ni, Pb, In, Bi, Sn, As και Sb
Outotec TSL (top submerged lanced)	Zn, Cu, Au, Ag, In, Pb, Cd και Ge
Rönnskär smelters	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn και Pb

Noranda process	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te και Ni
Rönnskär smelters tests	Cu και PMs
Umicore's trials	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As και Sb
Dowa mining Kosaka Japan	Cu, Au και Ag
LS-Nikko's recycling facility, Korea	Au, Ag και PGMs metals
Day's patent	PMs, Pt και Pd
Aleksandrovich patent	PGMs και Au
Aurubis recycling, Germany	Cu, Pb, Zn, Sn και PMs

Περιορισμοί / Μειονεκτήματα πυρομεταλλουργικών μεθόδων

Οι μέθοδοι που βασίζονται σε πυρομεταλλουργικές διεργασίες είναι οικονομικότερες, αποδοτικότερες και μεγιστοποιούν την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων. Εντούτοις, οι διεργασίες αυτές παρουσιάζουν ορισμένους περιορισμούς, που επισημαίνονται παρακάτω:

- Η αδυναμία ανάκτησης πλαστικών, καθώς αντικαθιστούν τον οπτάνθρακα ως πηγή ενέργειας.
- Η δυσκολία στην ανάκτηση σιδήρου και αργιλίου καθώς καταλήγουν στη φάση της σκωρίας ως οξείδια.
- Η απελευθέρωση επικίνδυνων εκπομπών, όπως διοξίνες, που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της τήξης και περιέχουν αλογονωμένα επιβραδυντικά φλόγας. Άρα, απαιτούνται ειδικές εγκαταστάσεις που να ελαχιστοποιούν τη μόλυνση του περιβάλλοντος.
- Η εγκατάσταση ολοκληρωμένων μονάδων ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων με σκοπό την μεγιστοποίηση της ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων και την προστασία του περιβάλλοντος ελέγχοντας τις επικίνδυνες εκπομπές αερίων, απαιτεί μεγάλη επένδυση.

-
- Η άμεση καύση της λεπτής σκόνης των οργανικών υλικών μπορεί να συμβεί πριν αυτή φτάσει στο μεταλλικό λουτρό. Κάτι τέτοιο οδηγεί στην ανάγκη συσσωμάτωσης ώστε να επιτευχθεί αποτελεσματική αξιοποίηση του ενεργειακού περιεχομένου αλλά και να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος για την υγεία που μπορούν να προκαλέσουν τα λεπτά σωματίδια της σκόνης.
 - Τα κεραμικά που περιέχονται στην τροφοδοσία μπορούν να αυξήσουν τον όγκο της σκωρίας που παράγεται στην υψικάμινο, πράγμα που οδηγεί στην αύξηση του κινδύνου απώλειας πολύτιμων μετάλλων έναντι των βασικών.
 - Η μερική ανάκτηση και καθαρότητα των πολύτιμων μετάλλων που επιτυγχάνεται με τις πυρομεταλλουργικές διεργασίες δεν είναι επαρκής και για αυτό συμπληρωματικά εφαρμόζονται υδρομεταλλουργικές και ηλεκτροχημικές τεχνικές.
 - Η δυσκολία που υπάρχει στη διαχείριση της διαδικασίας τήξης και καθαρισμού εξαιτίας των πολύπλοκων πρώτων υλών. [29]

3.2.2. Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι επεξεργασίας

Η υδρομεταλλουργική κατεργασία των ΑΗΗΕ αποτελεί τη δεύτερη πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανακύκλωσής τους, αλλά δεν υπάρχουν ακόμη βιομηχανίες ανακύκλωσης που να βασίζονται πλήρως σε αυτήν. Γενικά, οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι δεν είναι τόσο οικονομικές όσο οι πυρομεταλλουργικές αλλά πλεονεκτούν στην εκλεκτικότητά τους, καθώς μπορούν να εφαρμοσθούν για την ανάκτηση βασικών, πολύτιμων και σπάνιων μετάλλων. Αυτός είναι ένας από τους κύριους λόγους που μπορεί να οδηγήσει στην κατασκευή εργοστασίων καθαρά υδρομεταλλουργικών. Ιδιαίτερο μάλιστα ενδιαφέρον, παρουσιάζουν οι ΠΤΚ οι οποίες περιέχουν μεγάλη ποιοτική ποικιλία μετάλλων.

Τα βασικά στάδια πάνω στα οποία βασίζεται ο υδρομεταλλουργικός διαχωρισμός είναι:

- Η εκχύλιση, δηλαδή η εκλεκτική διαλυτοποίηση των τμημάτων των ΠΤΚ με υδατικά διαλύματα (πχ. οξέα). Κατά τη διαδικασία της εκχύλισης μεταφέρονται στο εκχυλιστικό διάλυμα μαζί με τα μεταλλικά στοιχεία και μη επιθυμητά συστατικά που περιέχονται στις πλακέτες.
- Η εκλεκτική ανάκτηση των επιθυμητών μετάλλων από τα διαλύματα εκχύλισης, αποφεύγοντας παράλληλα την ανάκτηση των ανεπιθύμητων συστατικών.

-
- Ο καθαρισμός των διαλυμάτων από τα ανεπιθύμητα συστατικά που περιέχουν, με σκοπό την ανακύκλωσή τους, αφού πρώτα ρυθμιστεί η σύστασή τους και κριθεί δυνατή η επαναχρησιμοποίησή τους.

Η εκχύλιση είναι η διεργασία της εκλεκτικής διαλυτοποίησης στερεού από υγρό, που αποσκοπεί στην εξαγωγή ενός (ή περισσότερων) χρήσιμου μετάλλου από κάποιο μέταλλευμα, δια της διαλύσεως μόνο του ορυκτού ή των ορυκτών που περιέχουν το χρήσιμο μέταλλο. Το προϊόν είναι ένα μεταλλοφόρο διάλυμα, με σχετικά υψηλή συγκέντρωση στο χρήσιμο μέταλλο, ενώ το υπόλειμμα της εκχύλισης είναι ένα σταθερό προϊόν, το οποίο μπορεί να αποθεθεί με ασφάλεια, με την προϋπόθεση ότι έχει πρώτα καθαριστεί. Το πέρας της εκχύλισης σηματοδοτείται όταν δεν αυξάνεται περαιτέρω η συγκέντρωση του μεταλλοφόρου διαλύματος στο χρήσιμο μέταλλο. Η εκχύλιση των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων γίνεται σε αντιδραστήρες είτε υπό ατμοσφαιρική πίεση είτε σε υψηλές πιέσεις σε ειδικά αυτόκλειστα. Συνήθως γίνονται δυο είδη εκχυλίσεων, εκχύλιση για τα βασικά μέταλλα (πχ. Cu) και εκχύλιση για τα πολύτιμα μέταλλα (πχ. Au, Ag, Pd).

Η εκλεκτική ανάκτηση των μετάλλων από τις ΠΤΚ με υδρομεταλλουργικές μεθόδους γίνεται σταδιακά σε βήματα. Σχεδόν πάντα, πριν ξεκινήσουν τα στάδια της υδρομεταλλουργίας πρέπει να έχουν προηγηθεί και κάποια στάδια προπαρασκευής. Αξίζει να σημειωθεί πως σε αντίθεση με άλλες διαλυτοποιήσεις, η εκλεκτική βασίζεται σε διαφορές:

α) των θερμοδυναμικών ισορροπιών και

β) της κινητικής των αντιδράσεων

Είναι σημαντικό να δίνεται μεγάλη προσοχή κατά την επιλογή του εκχυλιστικού, επειδή επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Ακριβέστερα, το εκχυλιστικό μέσο επηρεάζει τόσο τη διεργασία όσο και την περαιτέρω ανάκτηση των ιόντων μετάλλων από το διάλυμα. Όσον αφορά στα ΑΗΗΕ, οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι όξινοι, λόγω της μορφής στην οποία απαντώνται πολλά από τα μέταλλα (στοιχειακή, οξειδία, κράματα).

Στη συνέχεια περιγράφονται ορισμένες χρήσιμες υδρομεταλλουργικές μέθοδοι διαχωρισμού, και πιο συγκεκριμένα η ανάκτηση μετάλλου με οργανικό διαλύτη (solvent extraction), η ιοντοεναλλαγή (ion-exchange) και η καταβύθιση μετάλλου υπό μορφή χημικού ιζήματος (chemical precipitation).

Εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες

Κατά την εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει μείγμα ιόντων έρχεται σε επαφή με μη αναμίξιμη οργανική φάση. Ακριβέστερα, μεταφέρεται μάζα μεταξύ δυο μη αναμίξιμων υγρών φάσεων, ενώ η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι αντιστρεπτή, ώστε να είναι εφικτή η απογύμνωση του μετάλλου από τον οργανικό διαλύτη. Κατά αυτόν τον τρόπο, παράγεται ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει το μέταλλο ενδιαφέροντος σε μεγάλη συγκέντρωση και ανακτάται ο οργανικός διαλύτης για να ανακυκλωθεί/επαναληφθεί η διεργασία.

Ιοντοεναλλαγή

Η ιοντοεναλλαγή παρότι αποτελεί μια ακριβής τεχνική, η εφαρμογή της είναι ιδιαίτερα δύσκολη και απαιτεί τη χρήση ιοντοεκλεκτικών ρητινών με εκλεκτικότητα στο διαχωρισμό ιόντων μετάλλων.

Καταβύθιση

Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται όπου μπορούν να καταβυθιστούν τα μέταλλα ενδιαφέροντος χωρίς όμως παράλληλα σημαντική συγκαταβύθιση. [[2], [3], [17], [21], [29] & [30]]

Πίνακας 3.3: Σύγκριση υδρομεταλλουργικών μεθόδων [[2] & [31]].

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Εξαγωγή με οργανικό διαλύτη	<ul style="list-style-type: none">• Υψηλή καθαρότητα• Καλή εκλεκτικότητα για ποικιλία στοιχείων• Δυνατή η ανάπτυξη ειδικής μεθόδου• Μπορεί να αυτοματοποιηθεί και να είναι συνεχής με ευελιξία στην τάξη μεγέθους παραγωγής	<ul style="list-style-type: none">• Απαιτούνται μεγάλες ποσότητες χημικών, συχνά ακριβών• Απαιτείται η επαναχρησιμοποίηση της οργανικής φάσης για να μην είναι ασύμφορη

<p>Ιοντοεναλλαγή</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Προϊόντα υψηλής καθαρότητας • Υψηλή εκλεκτικότητα • Δυνατή η ανάπτυξη ειδικής μεθόδου • Κατάλληλο για περίπλοκα συστήματα με συνύπαρξη πολλών στοιχείων 	<ul style="list-style-type: none"> • Δύσκολο για μεγάλη παραγωγή • Ακριβή μέθοδος • Πολλά στείρα παραπροϊόντα • Ανεπαρκές όταν υπάρχουν πολλές στερεές ακαθαρσίες
<p>Καταβύθιση</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Απλή και φθηνή μέθοδος • Εύκολα ελεγχόμενη • Λιγότερα παραπροϊόντα • Δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλων ποσοτήτων • Τελικό προϊόν σε στερεό 	<ul style="list-style-type: none"> • Ανεπαρκής καθαρότητα τελικού προϊόντος • Δημιουργία πολλών προβλημάτων συγκαταβύθισης

Ερευνητικές τεχνικές εκχύλισης από τη βιβλιογραφία

Η διεργασία που πρότειναν οι *Birloaga et al.* αποτελείται από δύο στάδια εκχύλισης. Το πρώτο στάδιο γίνεται με χρήση H_2SO_4 και H_2O_2 και το δεύτερο με HNO_3 και HCl . Με τα στάδια αυτά ανακτάται ο χαλκός, ελέγχοντας τη θερμοκρασία της διεργασίας, το μέγεθος και την ανάδευση των σωματιδίων. [32]

Σύμφωνα με τους *Ping et al.* ο χαλκός μπορεί να ανακτηθεί ηλεκτρολυτικά από $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Με βάση τη διεργασία των *Ping et al.* πρώτα γίνεται εκχύλιση χωρίς θέρμανση με H_2SO_4 και έπειτα προστίθεται $NaCl$ για συμπλοκοποίηση και διοχετεύεται αέρας, ο οποίος δρα ως οξειδωτικό μέσο. [33]

Οι *Hanafi et al.* μέσα από μια διεργασία πολλαπλών εκχυλίσεων πήραν το χαλκό σε μορφή $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Με βάση τη διεργασία τους, αρχικά γίνεται κατεργασία των ΠΤΚ με μείγμα HNO_3 και HCl (υπό θέρμανση) και στη συνέχεια νέες εκχυλίσεις με συνδυασμούς μιγμάτων οξέων H_2SO_4 και HCl , για μεγάλα χρονικά διαστήματα και εφαρμογή θέρμανσης. [34]

Η διεργασία των *Chaurasia et al.* πραγματοποιήθηκε σε λουτρά οξέων HNO_3 και HCl και είναι πιο απλή. Μέσω της διεργασίας αυτής ανακτώνται ο χαλκός και ο κασσίτερος από

τεμάχια πλακετών διαστάσεων 3x3 cm. Πιο συγκεκριμένα, ο κασσίτερος ανακτάται από ίζημα μετά την επίδραση των οξέων και καύση στους 600 °C. Ο δε χαλκός ανακτάται προσθέτοντας σταγόνες H₂SO₄ στερεοποιώντας με CaCO₃. [35]

Οι *Jadhan et al.* κατάφεραν να κάνουν μια αρκετά ολοκληρωμένη μελέτη σε τεμάχια πλακετών διαστάσεων 4x4 cm. Αναλυτικότερα, σε αντίθεση με άλλες μελέτες, διερευνήθηκε η εκχύλιση και με άλλα οξέα, το οξικό και το κιτρικό τα οποία δεν ανήκουν στα κυριότερα (HNO₃, HCl, H₂SO₄). Ωστόσο, διαπιστώθηκε πως οι ανακτήσεις μετάλλων ήταν πολύ μικρές. [36]

Οι *Yang et al.* και *Oishi et al.* προκειμένου να ανακτήσουν μέταλλα από ΠΤΚ βασίστηκαν στην εκχύλιση ανόργανης-οργανικής φάσης. Ακριβέστερα, οι *Yang et al.* ξεκίνησαν εκχυλίζοντας με διαλύματα αμμωνίας και θειικού αμμωνίου στους 35 °C για δύο ώρες και στη συνέχεια ανέκτησαν το χαλκό με το εκχυλιστικό μέσο LIX84 σε ιδιαίτερα λεπτή κοκκομετρία. [37] Οι *Oishi et al.* πραγματοποίησαν το στάδιο της εκχύλισης με διαλύματα που περιείχαν αμμωνία, αμμωνιακά, ιόντα Cu²⁺ κτλ., έπειτα έκαναν εξαγωγή των προσμίξεων με το εκχυλιστικό μέσο LIX26 από το προκύπτον διάλυμα και στο τέλος παρέλαβαν το χαλκό ηλεκτρολυτικά. [38]

Οι *Delphini et al.* ακολούθησαν άλλο δρόμο και πιο συγκεκριμένα επεξεργάστηκαν τις ΠΤΚ με βασιλικό νερό με σκοπό την ανάκτηση χρυσού. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν αρκετές μελέτες με διαλύματα θειουρίας, κυανιούχων και θειοθειικών ιόντων για ανάκτηση χρυσού. Όπως οι *Delphini et al.* έτσι και οι *Park et al.* για την εκχύλιση των τεμαχίων των πλακετών χρησιμοποίησαν στην αρχή βασιλικό νερό, αλλά στη συνέχεια πραγματοποίησαν εκχύλιση υγρής-υγρής φάσης με τολουένιο για την ανάκτηση του χρυσού. [39]

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ορισμένες υδρομεταλλουργικές μέθοδοι για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (Πίνακας 3.4). [29]

Πίνακας 3.4: Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων.

Πηγή/Συγγραφέας	Εκχυλιστικά μέσα	Ανακτημένες μεταλλικές αξίες
Park & Fray	Aqua regia	Au, Ag και Pd
Sheng & Estell	HNO ₃ (1 ^ο στάδιο) – εποξική ριτίνη (epoxy resin) (2 ^ο στάδιο) – aqua regia (3 ^ο στάδιο)	Au
Quinet et al.	H ₂ SO ₄ , χλωρίδια, θειουρία και κυανίδια	Au, Ag, Pd και Cu
Chielewski et al.	HNO ₃ και aqua regia	Au
Zhou et al.	HCl, H ₂ SO ₄ και NaClO ₃	Ag, Au και Pd
Kogan	HCl, MgCl ₂ , H ₂ SO ₄ και H ₂ O ₂	Al, Sn, Pb και Zn (1 ^ο στάδιο), Cu και Ni (2 ^ο στάδιο), Au, Ag, Pd και Pt (3 ^ο στάδιο)
Veit et al.	Aqua regia και H ₂ SO ₄	Cu
Mecucci & Scott	HNO ₃	Pb και Cu

Περιορισμοί / Μειονεκτήματα υδρομεταλλουργικών μεθόδων

Οι υδρομεταλλουργικές τεχνικές ανάκτησης μετάλλων είναι εξαιρετικά αποτελεσματικές στην ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από ΑΗΗΕ. Εντούτοις, οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν ορισμένα μειονεκτήματα, τα οποία περιορίζουν τη βιομηχανική τους χρήση και πόσο μάλλον την εξολοκλήρου αντικατάσταση των πυρομεταλλουργικών τεχνικών από αυτές. Παρακάτω ακολουθούν τα πιο βασικά μειονεκτήματα των υδρομεταλλουργικών μεθόδων:

- Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι είναι αργές και χρονοβόρες, πράγμα που επηρεάζει την οικονομία της ανακύκλωσης.
- Το στάδιο της μηχανικής προπαρασκευής διαρκεί αρκετά καθώς απαιτείται λεπτόκκοκο υλικό, πράγμα που συνεπάγεται περισσότερη κατανάλωση ενέργειας και απώλεια έως 20% των περιεχόμενων πολύτιμων μετάλλων.

-
- Το κυανίδιο αποτελεί επικίνδυνο διαλύτη και για αυτό η χρήση του προϋποθέτει υψηλά πρότυπα ασφαλείας. Ακριβέστερα, το κυανίδο μπορεί να προκαλέσει τη μόλυνση ποταμών και θαλασσών, ειδικά κοντά σε ορυχεία χρυσού, με αποτέλεσμα να τίθεται σε κίνδυνο η υγεία των κατοίκων.
 - Η εκχύλιση με αλογονίδια είναι δύσκολο να εφαρμοστεί λόγω ισχυρών διαβρωτικών οξέων και οξειδωτικών συνθηκών. Έτσι, η εκχύλιση χρυσού με αλογονίδια από ΑΗΗΕ απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό.
 - Η θειουρία δε χρησιμοποιείται για την εξαγωγή χρυσού εξαιτίας του υψηλού κόστους και της κατανάλωσης. Επίσης, χρειάζονται περαιτέρω μελέτες για τη βελτίωση της συγκεκριμένης μεθόδου εκχύλισης.
 - Η κατανάλωση θειοθειικού είναι συγκριτικά υψηλότερη και η συνολική διαδικασία είναι πιο αργή. Αυτό, περιορίζει τη χρήση του για την εξαγωγή χρυσού από μεταλλεύματα και ηλεκτρικά / ηλεκτρονικά απόβλητα.
 - Οι κίνδυνοι απώλειας πολύτιμων μετάλλων κατά τη διαλυτοποίηση αλλά και στα επόμενα βήματα. [[29], [40], [41] & [42]]

3.2.3. Σύγκριση πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών μεθόδων

Γενικά, παρότι δεν έχει βρεθεί τρόπος ώστε να αντικατασταθεί πλήρως η πυρομεταλλουργική διεργασία που υφίστανται τα ΑΗΗΕ από υδρομεταλλουργικές μεθόδους, γίνονται πολλές έρευνες για την επίτευξη του στόχου αυτού. Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί δείχνουν πως η στροφή από την πυρομεταλλουργία στην υδρομεταλλουργία για την επεξεργασία των ΑΗΗΕ και πιο συγκεκριμένα των ΠΤΚ έχει αρκετά πλεονεκτήματα και είναι εφικτή. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της υδρομεταλλουργίας έναντι της πυρομεταλλουργίας είναι πως αποτελεί ηπιότερη ενεργειακά και φιλικότερη περιβαλλοντικά εναλλακτική. Εκτός, όμως, από τα δύο προηγούμενα θετικά, οι υδρομεταλλουργικές τεχνικές έχουν χαμηλότερο κόστος και μπορούν να εφαρμοστούν σε εγκαταστάσεις μικρότερης κλίμακας. Το χαρακτηριστικό αυτό των υδρομεταλλουργικών μεθόδων είναι πολύ σημαντικό από οικονομικής άποψης για τη σχετική βιομηχανία της χώρας, αφού καθιστά δυνατή την ανάκτηση μετάλλων από τα ίδια τα εργοστάσια συλλογής και διαχωρισμού των ΠΤΚ από τις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές. Πρέπει να τονιστεί, πως η επέκταση των εργοστασίων αυτών σε μονάδες ανάκτησης μετάλλων θα τους

παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής και διάθεσης στην εγχώρια αλλά και τη διεθνή αγορά καθαρών μετάλλων. Προϊόντων, δηλαδή, με πολύ πιο υψηλή χρηματική αξία από αυτήν των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.

Παρακάτω αναφέρονται τα βασικότερα πλεονεκτήματα των υδρομεταλλουργικών διεργασιών συγκριτικά με τις πυρομεταλλουργικές:

- Χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας.
- Αποφυγή ρυπογόνων και τοξικών αέριων εκπομπών, τα οποία δημιουργούνται από τα αλογονωμένα επιβραδυντικά καύσης που περιέχουν οι ΠΤΚ και που οδηγούν στο σχηματισμό διοξινών και φουρανών.
- Αποφυγή παραγωγής εκπομπών σκόνης που έχουν επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον.
- Αποφυγή παραγωγής υπολειμμάτων καύσης που θα οδηγηθούν για διάθεση. [2]

3.2.4. Βιο-υδρομεταλλουργικές διεργασίες εκχύλισης

Κατά τις βιο-υδρομεταλλουργικές διεργασίες εκχύλισης χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί, οι οποίοι μέσω του μεταβολισμού τους, παράγουν χημικά είδη που συμβάλλουν στην εκχύλιση μετάλλων από μεταλλεύματα όπως για παράδειγμα τα θεϊκά ανιόντα (βιοεκχύλιση χαλκού) και τα κυανιούχα ιόντα (βιοεκχύλιση χρυσού). Με τη χρήση μικροοργανισμών, αποφεύγεται η χρήση των ισχυρών ανόργανων οξέων που χρησιμοποιούνται στις κλασικές υδρομεταλλουργικές διεργασίες.

Πρέπει να υπογραμμιστεί πως, οι βιο-υδρομεταλλουργικές διεργασίες εφαρμόζονται εναλλακτικά για την ανάκτηση μετάλλων και κυρίως χαλκού (Cu) και χρυσού (Au), από μεταλλεύματα χαμηλής περιεκτικότητας σε μέταλλα ενδιαφέροντος και συμπυκνώματα. Ωστόσο, γίνονται αρκετές έρευνες προκειμένου να βρεθεί μια οικονομικά αποδοκτή μέθοδος ανάκτησης άλλων μετάλλων πέρα των προηγούμενων με βιο-υδρομεταλλουργικές τεχνικές εκχύλισης. Ο λόγος για τον οποίο αναζητούνται βιο-υδρομεταλλουργικές μέθοδοι ανάκτησης άλλων μετάλλων είναι το χαμηλό επενδυτικό κόστος, το μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, η μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και ο καλύτερος έλεγχος σε σχέση με τις συμβατικές διαδρομές πυρομεταλλουργίας ή υδρομεταλλουργίας. Ακριβέστερα, με βάση αναφορές ο μικροοργανισμός *Sulfo-bacillus thermosulfidooxidans* έχει πετύχει ανάκτηση

81% Ni, 89% Cu, 79% Al και 83% Zn μέσα σε διάστημα 18 ημερών και σε θερμοκρασία 45 °C από ΠΤΚ. [[17], [21], [29], [40] & [43]]

3.2.5. Ηλεκτροχημική επεξεργασία

Εκτός από τις τρεις προηγούμενες μεταλλουργικές μεθόδους επεξεργασίας των ΑΗΗΕ και πιο συγκεκριμένα των ΠΤΚ, υπάρχει και τέταρτη η οποία πραγματοποιείται σε ηλεκτρολύτες ή τήγματα αλάτων. Στη βιβλιογραφία δεν περιέχονται πολλές περιπτώσεις άμεσης ηλεκτρόλυσης θραυσμένων υλικών, αλλά δύο από αυτές είναι η ιωδιούχος ηλεκτρόλυση και η διεργασία με Fe (Fe-Process). Στην ιωδιούχο ηλεκτρόλυση ανακτώνται ο χρυσός (Au), το ασήμι (Ag) και το παλλάδιο (Pd) από επιμεταλλωμένα ή επικαλυμμένα μεταλλικά απόβλητα με χρήση υδατικού διαλύματος KI / KOH. Στη διεργασία με Fe τα απόβλητα με βάση το χαλκό εκχυλίζονται σε διάλυμα θεικού οξέος παρουσία τρισθενούς σιδήρου. Μετά το πέρας της εκχύλισης γίνεται αναγέννηση του διαλύματος ηλεκτρολυτικά. [[17], [21] & [40]]

4. ΧΑΛΚΟΣ – ΒΑΣΙΚΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ ΤΩΝ ΠΤΚ

Το μέταλλο αυτό ξεκίνησε να χρησιμοποιείται από την 4^η χιλιετία π.Χ. και είναι το πρώτο με το οποίο ήρθε σε επαφή ο άνθρωπος. Αυτό που συνέβαλε κατά κύριο ρόλο στην χρήση του χαλκού είναι οι μηχανικές του ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, πέρα από την ευρεία σχετικά διάδοσή του υπό αυτοφυή μορφή, οι ιδιότητες που τράβηξαν την προσοχή και το ενδιαφέρον του πρωτόγονου ανθρώπου είναι η ελατότητά του, δηλαδή η δυνατότητά του να σφυρηλατηθεί, η αντοχή του σε εφελκυσμό, η πλαστικότητα και η ολκιμότητά του, δηλαδή η μεγάλη ικανότητά του να υφίσταται μόνιμη επιμήκυνση με απλή έλξη. Έτσι, ο άνθρωπος άρχισε να αντικαθιστά τα λίθινα αντικείμενα, όπλα και σκεύη με το μέταλλο αυτό. Αργότερα, ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται και κράματα χαλκού, όπως ο μπρούντζος (κράμα χαλκού-κασσιτέρου) και ο ορείχαλκος (κράμα χαλκού-ψευδαργύρου). Τα κράματα αυτά μέχρι και σήμερα είναι τα βασικότερα και αποτελούνται από 75% χαλκό και 25% κασίτερο το πρώτο, ενώ το δεύτερο από 60-80% χαλκό και 20-40% ψευδάργυρο. [[44] & [45]]

4.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά χαλκού (Cu)

Ο χαλκός είναι ένα μεταλλικό χημικό στοιχείο, που συμβολίζεται ως Cu, με ατομικό αριθμό 29, ατομικό βάρος 63,546 και ηλεκτρονική διαμόρφωση $[Ar]4s^13d^{10}$. Είναι ένα όλκιμο και ελατό μέταλλο με πολύ υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και έχει χρώμα κοκκινωπό. Στον περιοδικό πίνακα το χημικό στοιχείο Cu ανήκει στην ομάδα της πρώτης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης (ομάδα IB, περίοδος 4).

Ορισμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του είναι:

- Πυκνότητα: 8,96 g/cm³
- Σημείο τήξης: 1084,62 °C
- Σημείο βρασμού: 2652 °C
- Σκληρότητα: 2,5-3 (Mohs)
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα: 58,7*10⁶ Siemens/m
- Θερμική αγωγιμότητα: 401 W/(m K)

Από τα παραπάνω, λοιπόν, διαπιστώνεται πως εκτός από υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, δεύτερη υψηλότερη μετά τον άργυρο (Ag), ο χαλκός είναι μαλακό και δύστηκτο μέταλλο. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορα κράματα και αναμειγνύεται πλήρως με το χρυσό. Ακόμη, έχει την τάση να οξειδώνεται επιφανειακά στον αέρα και να σχηματίζει ένα πράσινο επίστρωμα από βασικά ανθρακικά και θειικά άλατα. Κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (FCC) και δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες και σχιστότητα. Μερικές ακόμη χημικές ιδιότητές του, είναι πως έχει δύο αριθμούς οξείδωσης (+1 και +2) και δεν είναι ιδιαίτερα δραστικός. [[44], [45] & [46]]

4.2. Χημεία χαλκού

Παρότι ο χαλκός αποτελεί ένα $3d104s1$ ηλεκτρονιακό σύστημα, δεν εμφανίζει καμία κοινή ιδιότητα με αυτές των αλκαλίων. Το μόνο κοινό που έχει με την ομάδα των αλκαλίων είναι ανάλογες στοιχειομετρίες των ενώσεων για την οξειδωτική κατάσταση +I. Αξίζει να σημειωθεί πως η πρώτη ενθαλπία ιονισμού του χαλκού είναι μεγαλύτερη από αυτήν των αλκαλίων, ενώ από την άλλη η δεύτερη και η τρίτη είναι μικρότερες. Ο χαλκός απαντάται στις εξής οξειδωτικές καταστάσεις: 0, +I, +II, +III και +IV. Από αυτές οι συνηθέστερες είναι +I και +II, και κυρίως η δεύτερη. Όσον αφορά στις άλλες οξειδωτικές καταστάσεις, υπάρχει ένας πολύ μικρός αριθμός συμπλόκων του Cu^{III} που έχει χαρακτηριστεί, ενώ οι μορφές Cu^0 και C^{IV} δεν απαντώνται σχεδόν ποτέ. [46]

4.2.1. Cu(I)

Ο Cu(I) δημιουργεί δυαδικές ενώσεις. Από αυτές, οι ενώσεις του οξειδίου (Cu_2O) και του σουλφιδίου (Cu_2S) είναι πιο σταθερές συγκριτικά με τις αντίστοιχες που σχηματίζει ο Cu(II). Άλλες ενώσεις του Cu(I) είναι ο χλωριούχος χαλκός ($CuCl$) και ο βρωμιούχος χαλκός ($CuBr$), που αποτελούν πολυμερείς ενώσεις στην αέρια κατάσταση. Ακόμη, ο Cu(I) σχηματίζει ενώσεις και με ιόντα φθορίου. Ωστόσο, οι ενώσεις αυτές είναι ελάχιστες και απαιτούν τη συμμετοχή υποκαταστατών. Τα αλογονίδια του Cu(I) είναι αδιάλυτα στο νερό, όμως κατά τη συμπλοκοποίησή τους, αυξάνουν τη διαλυτότητά τους. Κάτι αντίστοιχο παρατηρείται και κατά τη συμπλοκοποίησή του με ιόντα CN^- και NH_3 . Εκτός των παραπάνω, ο χαλκός (I) σχηματίζει και ενώσεις με καρβοξυλικά ιόντα ($[CuO_2CPh]_4$), αλκοξείδια

(CuOR), τριφθορομεθανοσουλφονικά ιόντα ($[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]_2$) και διαλκυλοαμίδια ($[\text{Cu}(\text{Net}_2)_2]_4$).

Τα σύμπλοκα του Cu(I) είναι διαμαγνητικά και σχεδόν πάντα άχρωμα. Οι λίγες περιπτώσεις που εμφανίζουν κάποιο χρώμα οφείλονται στη μεταφορά φορτίου ή στα αντισταθμιστικά ιόντα. Χαρακτηριστικό των συμπλόκων αυτών είναι πως συχνά οξειδώνονται γρήγορα σε ενώσεις του Cu(II). Τα αλογονίδια του Cu(I) και άλλα σύμπλοκά του προκύπτουν συνήθως μέσω:

- Απευθείας αντίδρασης των υποκαταστατών με αλογονίδια του χαλκού(I)
- Αναγωγής των αντίστοιχων ενώσεων του Cu(II)
- Αναγωγής του Cu(II) παρουσία του υποκαταστάτη ή από τον υποκαταστάτη

Άλλη κατηγορία ενώσεων του Cu(I) είναι αυτή με δεσμούς Cu-C. [46]

4.2.2. Cu(II)

Με βάση την ταξινόμηση HSAB το ιόν του δισθενούς χαλκού (Cu^{2+}) βρίσκεται μεταξύ σκληρών και ενδιάμεσων οξέων. Ο δισθενής χαλκός (d^9) σχηματίζει κατά κανόνα τετραγωνικό περιβάλλον ένταξης, το οποίο περιέχει τέσσερις μικρού μήκους ισημερινούς δεσμούς και έναν ή δύο μεγαλύτερου, όμως, μήκους αξονικούς δεσμούς (φαινόμενο Jahn-Teller).

Τα ιόντα του χλωρίου (Cl) και του βρωμίου (Br) όπως συμβαίνει στη χημεία του Cu^{+1} έτσι και στη χημεία του Cu^{+2} εμφανίζονται ως υποκαταστάτες σε μεγάλο βαθμό. Από την άλλη τα ιόντα φθορίου εμφανίζουν μεγαλύτερη άνεση συμπλοκοποίησης με τον Cu^{2+} παρά με τον Cu^{+1} . Άλλοι υποκαταστάτες που εμφανίζονται αρκετά στη χημεία του Cu^{2+} και καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα συμπλόκων είναι οι υποκαταστάτες με δότες άτομα αζώτου και οξυγόνου. Για παράδειγμα, οι N-δότες περιλαμβάνουν τις κορεσμένες αμίνες (π.χ. αμμωνία), τις χηλικές αμίνες (π.χ. αιθυλενοδιαμίνη), τα νιτρίτο ιόντα (N-ενταγμένο NO_2^-), τα αζίδια (N_3^-), τα N-ενταγμένα κυανικά ιόντα (NCO^-) και τους υποκαταστάτες που περιέχουν αρωματικό ετεροκυκλικό άζωτο. Ακόμη, άλλος μεγάλος αριθμός υποκαταστατών που είναι γνωστοί είναι αυτοί που περιέχουν θείο.

Ο δισθενής χαλκός (Cu^{2+}) έχει μελετηθεί περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη οξειδωτική του κατάσταση, κυρίως εξαιτίας της δυνατότητας μελέτης του με διάφορες φασματοσκοπικές και φυσικοχημικές τεχνικές (π.χ. EPR, Electron Paramagnetic Resonance

και UV-VIS φασματοσκοπία). Στην πλειονότητά τους, οι ενώσεις του Cu^{2+} έχουν χρώμα πράσινο ή μπλε. [46]

4.3. Μεταλλεύματα χαλκού – Παγκόσμια κατανομή και αποθέματα χαλκού

Το ποσοστό χαλκού που απαντάται σε αυτοφυή μορφή είναι μόλις το 1% του συνολικού χαλκού. Η μεγαλύτερη ποσότητα, το 90%, βρίσκεται σε θειούχα μεταλλεύματα υπό τη μορφή σουλφιδίων ενώ το 9% σε οξειδωμένα μεταλλεύματα. Ορισμένα κύρια ορυκτά του χαλκού είναι τα εξής:

- χαλκοσίνης (Cu_2S)
- βορνίτης (Cu_5FeS_4)
- χαλκοπυρίτης (CuFeS_2)
- κοβελλίνης (CuS)
- κυπρίτης (Cu_2O)
- μαλαχίτης ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)

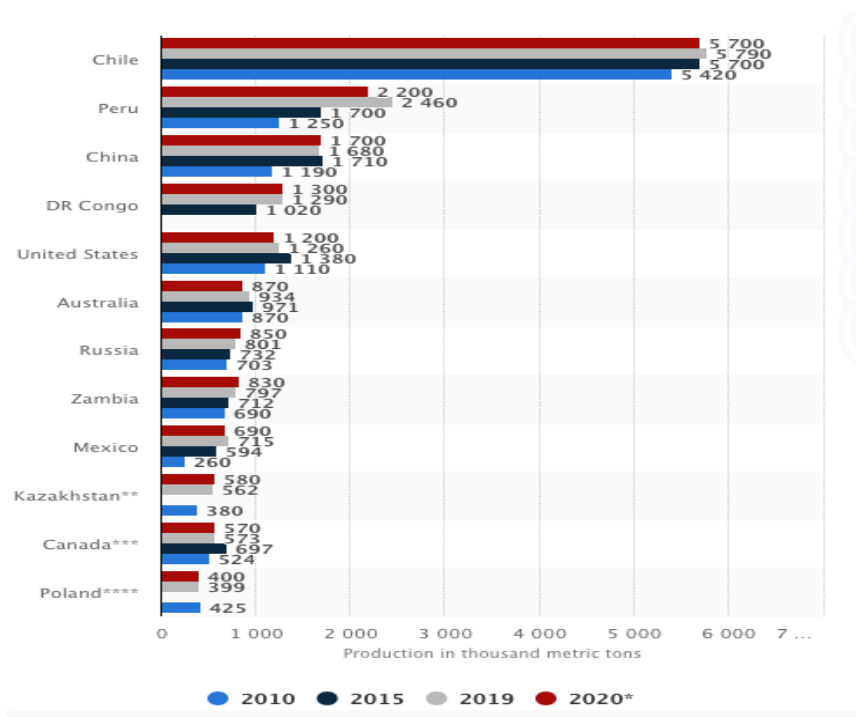
Μια τρίτη σημαντική πηγή χαλκού τα τελευταία χρόνια είναι αυτή που προέρχεται από την ανακύκλωση αντικειμένων (scrap). Ο χαλκός που παράγεται παγκοσμίως καλύπτει το 10-15% της παραγωγής, ενώ γίνονται διαρκώς προσπάθειες ώστε να αυξηθεί το ποσοστό αυτό. Κατά τη διαδικασία της ανακύκλωσης των scrap γίνεται διαχωρισμός και ταξινόμηση με βάση τη χημική τους σύσταση και μετά αξιοποιούνται με δύο τρόπους:

(α) Με ανάκτηση του χαλκού σε μορφή κράματος.

(β) Με εξαγωγή του χαλκού ως καθαρό μέταλλο.

Η δευτερογενής παραγωγή χαλκού (μέσω ανακύκλωσης) είναι διαδικασία που απαιτεί πολύ λιγότερη ενέργεια από ότι η πρωτογενής και επίσης εξασφαλίζει την ύπαρξη χαλκού στο μέλλον. [[44] & [47]]

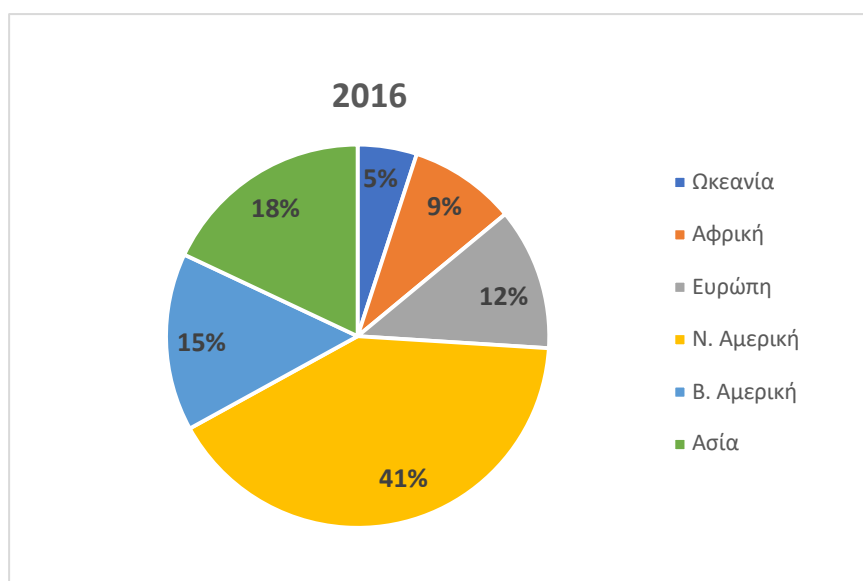
Στο διάγραμμα που ακολουθεί (**Γράφημα 4.1**) υπάρχουν οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή χαλκού τα τελευταία 10 χρόνια. [48]



Γράφημα 4.1. Μεγαλύτερες χώρες παραγωγής χαλκού 2010-2020.

Σύμφωνα με το USGS (United States Geological Survey) τα συνολικά αποθέματα χαλκού το 2015 ήταν 2,1 δισεκατομμύρια τόνοι, ενώ αυτά που δεν είχαν ανακαλυφθεί ακόμα (και μάλλον δεν έχουν ανακαλυφθεί ούτε σήμερα) 3,5 δισεκατομμύρια τόνοι. Η Ν. Αμερική, χάρη κυρίως στη Χιλή αλλά και το Περού αποτελεί την ήπειρο με το υψηλότερο ποσοστό παραγωγής χαλκού στον πλανήτη. Ακριβέστερα, στη Λατινική Αμερική εξορύσσεται το 41% του παγκόσμιου χαλκού ετησίως (Γράφημα 4.2). Η Χιλή είναι η χώρα στην οποία εξορύσσεται το μεγαλύτερο μέρος του χαλκού. Το 2016, μάλιστα, μόνο στη Χιλή εξορύχθηκαν 5,6 εκατομμύρια τόνοι, από τους οποίους οι 1,270 εκατομμύρια τόνοι προέρχονταν από το ορυχείο Escondida, το μεγαλύτερο ορυχείο χαλκού στον κόσμο.

Παράλληλα, αξίζει να σημειωθεί πως από το 1960 μέχρι το 2016 η Ασία είναι η δεύτερη ήπειρος που σημείωσε μεγάλη αύξηση στην παραγωγή χαλκού, με την παραγωγή της να αυξάνεται κατά 12% χάρη κυρίως στην Κίνα. Από την άλλη, η Β. Αμερική στο ίδιο διάστημα έχει μειώσει την παραγωγή της, πέφτοντας από 36% στο 15% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής και η Αφρική από 25% στο 9%. [47]



Γράφημα 4.2. Παγκόσμια παραγωγή χαλκού 2016.

4.4. Ανακύκλωση χαλκού

Ο χαλκός ανήκει στα μέταλλα των οποίων οι χημικές και φυσικές ιδιότητες δεν επηρεάζονται από τη διεργασία της ανακύκλωσης. Για το λόγο αυτό, η μεγάλη ποσότητα χαλκού που έχει εξορυχθεί έως σήμερα μπορεί να θεωρηθεί μέρος των παγκόσμιων αποθεμάτων. Μάλιστα, πρέπει να σημειωθεί πως πάνω από το 65% του χαλκού που έχει παραχθεί από το 1900 και μετά είναι ακόμα σε χρήση. Σύμφωνα επίσης με τη Διεθνή Ομάδα Μελέτης Χαλκού (ISGC), το 32% του χαλκού που χρησιμοποιήθηκε το 2018 προερχόταν από την ανακύκλωσή του. Από μελέτη πάλι της ISGC βρέθηκε πως το 44,8% του χαλκού που χρησιμοποιείται στην Ευρώπη προέρχεται από ανακύκλωση. Αυτό αποδεικνύει και την ανάγκη που υπάρχει στην Ευρώπη για ανακύκλωση του χαλκού καθώς οι τόνοι που εξορύσσονται εντός αυτής (700.000) δε φτάνουν για να καλύψουν τη ζήτηση της βιομηχανίας επεξεργασμένου χαλκού (2,3 εκατ. τόνοι), με αποτέλεσμα την εισαγωγή πρώτης ύλης από άλλες χώρες. Εξαιρέση αποτελεί μόνο η Πολωνία.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η διαπίστωση πως από 1 τόνο χαλκού μπορούν να κατασκευαστούν:

- 100.000 κινητά τηλέφωνα
- 10.000 φορητοί υπολογιστές

-
- 500 μονάδες κλιματιστικών
 - 50 αυτοκίνητα
 - 10 σπίτια

Τα πλεονεκτήματα της ανακύκλωσης του χαλκού συγκριτικά με την πρωτογενή παραγωγή του είναι:

- Αποφυγή έκλυσης επικίνδυνων αερίων, όπως διοξείδιο του θείου, σκόνη, κλπ.
- Εξοικονόμηση περίπου του 85% της απαιτούμενης ενέργειας.
- Μείωση της ετήσιας εκπομπής σε CO₂ κατά 40 εκατομμύρια τόνους.

Οι πηγές από τις οποίες συνήθως ανακυκλώνεται ο χαλκός είναι:

- Στάχτες και υπολείμματα μεταλλουργικών εργασιών
- Scrap ημιτέτοιμων προϊόντων (φύλλα, ρολά σωλήνες, καλώδια)
- Ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές με ολοκληρωμένο κύκλο ζωής
- Οικοδομικά υλικά κατεδάφισης (σωλήνες, ηλεκτρικά καλώδια και υδρορροές)

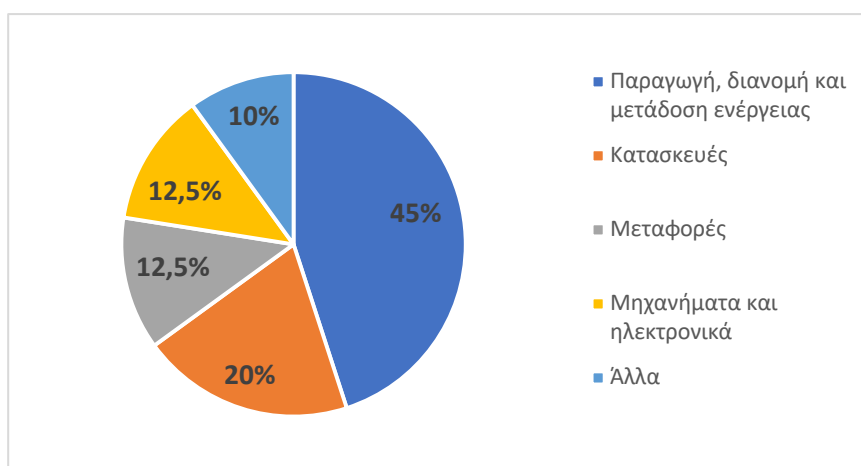
[[44], [47], [49] & [50]]

4.5. Χρήσεις χαλκού

Οι κύριες χρήσεις του χαλκού είναι:

- Παραγωγή, διανομή και μετάδοση ενέργειας
- Κατασκευές
- Μεταφορές
- Συσκευές και ηλεκτρονικά
- Άλλα

Στο **Γράφημα 4.3** παρουσιάζονται οι χρήσεις του χαλκού και το ποσοστό που καταλαμβάνει η κάθε μια. [47]



Γράφημα 4.3. Χρήσεις χαλκού.

4.6. Εφαρμογές κραμάτων χαλκού

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ο καθαρός χαλκός είναι το μη πολύτιμο μέταλλο με την καλύτερη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και για το λόγο αυτό είναι κατάλληλος τόσο για ηλεκτρικές όσο και για μη ηλεκτρικές (μηχανικές) εφαρμογές. Μάλιστα, σήμερα πάνω από τη μισή ποσότητα του χαλκού που παράγεται καταλήγει σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές. Εκτός, όμως, από το καθαρό χαλκό σημαντική είναι η ποσότητα των κραμάτων χαλκού που χρησιμοποιείται αλλά και τα είδη τους. Συνολικά υπάρχουν περισσότερα από 400 κράματα χαλκού (**Εικόνα 4.1**) και το καθένα έχει μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων ώστε να μπορεί να ταιριάζει σε πολλές εφαρμογές.

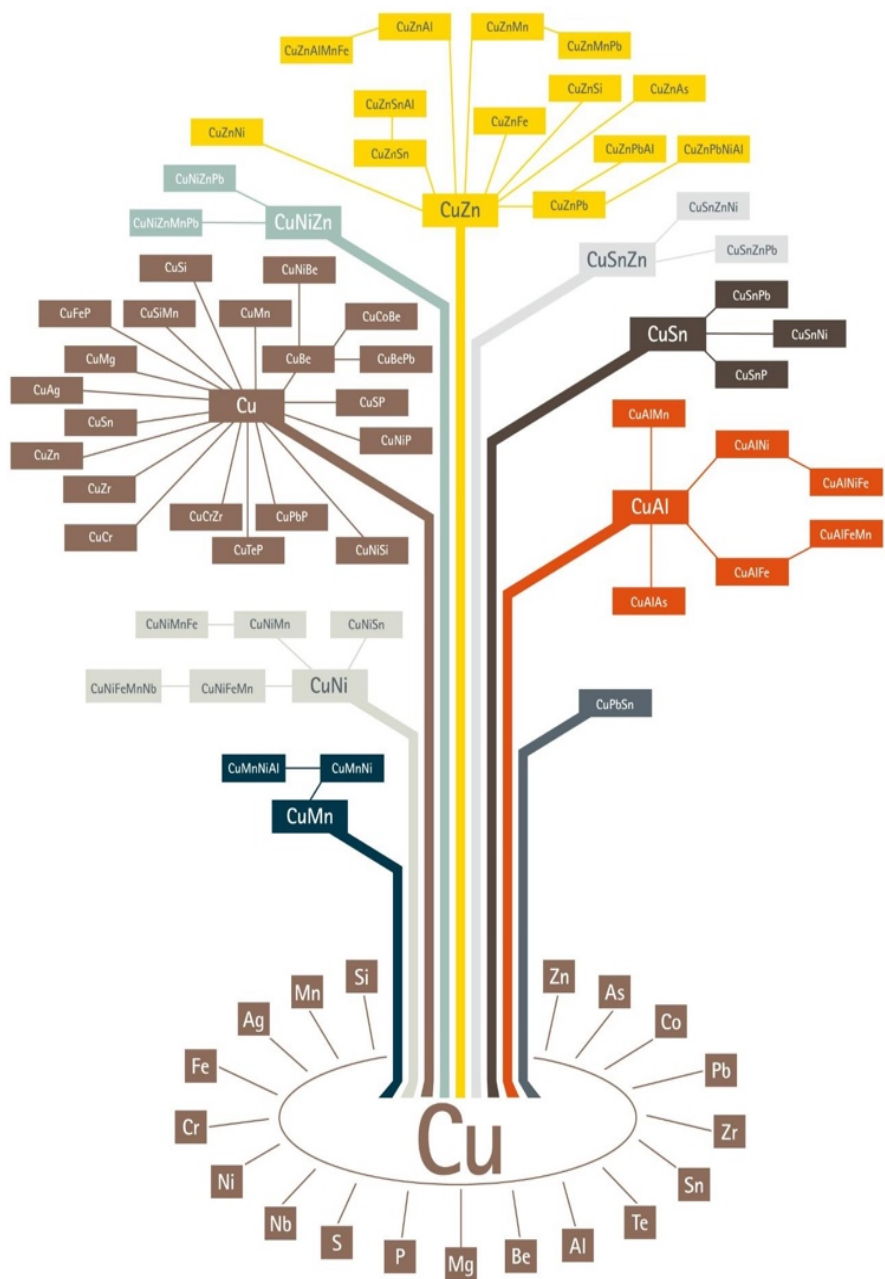
Ορισμένα από τα κράματα αυτά είναι:

α) *Ο ορείχαλκος*: είναι μια σειρά κραμάτων χαλκού ψευδαργύρου με διαφορετικούς συνδυασμούς ιδιοτήτων, όπως κατεργασιμότητα, ολκιμότητα, αντίσταση κατά της φθοράς και της διάβρωσης, σκληρότητα, χρώμα, αντιμικροβιακή δράση, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και υψηλή θερμική αγωγιμότητα.

β) *Ο μπρούντζος*: είναι κράμα χαλκού – κασσιτέρου και αποτελεί το πρώτο κράμα που δημιουργήθηκε.

γ) *Το χαλκονικέλιο*: είναι κράμα χαλκού – νικελίου και έχει πολύ καλή αντοχή στη θαλάσσια διάβρωση. Με την προσθήκη νικελίου δε βελτιώνεται μόνο η αντοχή σε διάβρωση αλλά και η ολκιμότητα.

δ) Το βηρόλλιο: ανήκει στην κατηγορία των πιο σκληρών και ισχυρών κραμάτων χαλκού. Οι μηχανικές ιδιότητες αυτού του κράματος και η αντοχή του είναι παρόμοιες με αυτές των χαλύβων. Αλλά έχει καλύτερη αντοχή στη διάβρωση από αυτούς. [44]



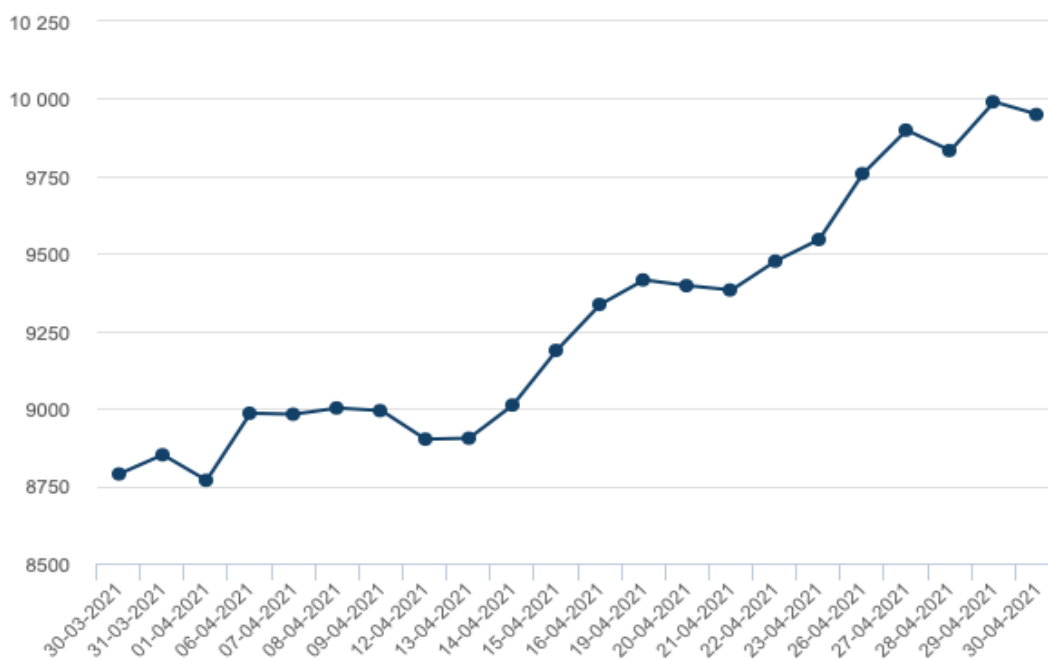
Εικόνα 4.1. Κράματα χαλκού.

4.7. Τιμή χαλκού

Μέχρι το 2005 η τιμή του χαλκού δεν ξεπερνούσε τα 3.000 \$/tn. Από εκεί και μετά άρχισε να αυξάνεται η τιμή του εξαιτίας της υψηλής ζήτησης που είχε αλλά και που εξακολουθεί να έχει. Από το 2011 περίπου μέχρι και το 2020 κυμαινόταν μεταξύ 5.000 και 7.000 \$/tn (Γράφημα 4.4), ενώ τον τελευταίο χρόνο έχει παρατηρηθεί υψηλή αύξηση της τιμής, κοντά στα 10.000 \$/tn (Γράφημα 4.5).



Γράφημα 4.4: Ιστορικό διάγραμμα τιμής χαλκού σε \$/tn [51].



Γράφημα 4.5. Τιμή χαλκού 2021 σε \$/tn [52].

4.8. Ερευνητικές τεχνικές ανάκτησης χαλκού με υδρομεταλλουργικές μεθόδους από τη βιβλιογραφία

Wang et al.:

Η μέθοδος που εξέτασαν βασίζεται σε εκχύλιση δυο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό μέσο απόβλητο διάλυμα επεξεργασίας χάλυβα (SPWL) και στη συνέχεια γίνεται βιοεκχύλιση με χρήση μικροοργανισμών *A. ferrooxidans*. Όλα τα πειράματα γίνονται σε δοχείο Erlenmeyer 250 mL και κατά τη διαδικασία της βιοεκχύλισης περιστρέφονται με ταχύτητα 180 rpm σε θερμοκρασία 30 °C. Το κυοφορούν διάλυμα που προκύπτει περιέχει διάφορα μέταλλα και κυρίως σίδηρο, ο οποίος επηρεάζει την ανάκτηση του χαλκού. Πιο συγκεκριμένα τα μέταλλα που περιέχονται είναι: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} κ.ά.. Μετά την εκχύλιση, προκειμένου να εξαχθεί ο χαλκός γίνεται επεξεργασία με τον οργανικό διαλύτη ACORGA M5640 σε δοχείο 250 mL που ανακατεύεται με ταχύτητα 150 rpm για 3 λεπτά και ύστερα αφήνεται να ηρεμήσει για 10 λεπτά. Οι βέλτιστες συνθήκες για την εξαγωγή του χαλκού και μάλιστα σε ποσοστό 88,6% από το κυοφορούν διάλυμα είναι: pH 1,1, αναλογία φάσεων (O/A) 1/1, συγκέντρωση M5640 16% (v/v), συγκέντρωση H_2SO_4 2,5 mol/L. Επιπροσθέτως, πρέπει να σημειωθεί πως στις συνθήκες αυτές το ποσοστό εξαγωγής σιδήρου είναι πολύ μικρό (2,4%). Από τα αποτελέσματα αυτά και το γεγονός ότι ο οργανικός διαλύτης M5640 μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί πάνω από 10 φορές με την ίδια αποτελεσματικότητα, συμπεραίνεται πως ο οργανικός αυτός διαλύτης είναι κατάλληλος να χρησιμοποιηθεί και σε βιομηχανική κλίμακα. [53]

Isildar et al.:

Οι *Isildar et al* προτείνουν μια διεργασία δυο σταδίων για την εξαγωγή του χαλκού και του χρυσού από τις ΠΤΚ. Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο στάδιο γίνεται εκχύλιση για την ανάκτηση του χαλκού ενώ στο δεύτερο για την ανάκτηση του χρυσού. Για το χαλκό χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικό μέσο θειικό οξύ με προσθήκη οξειδωτικού, το οποίο δρα γρήγορα και αποτελεσματικά. Η βέλτιστη ανάκτηση που μπορεί να επιτευχθεί αγγίζει το ποσοστό του 99,2%. Οι συνθήκες που απαιτούνται στην προκειμένη περίπτωση είναι συγκέντρωση H_2SO_4 3,92M, συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου 3,93M, πυκνότητα πολφού 6,98% (w/v) και χρόνος ίσος με 3,7 h. Η μέγιστη ανάκτηση χρυσού φτάνει το

ποσοστό 92,2%, με συγκέντρωση θειικού χαλκού 0,038M, 0,3M (S₂O₃²⁻), 0,38M υδροξειδίου του αμμωνίου, πυκνότητα πολφού 10,76% (w/v) και σε χρόνο ίσο με 6,73 h. [54]

Yang et al.:

Σύμφωνα με τη μελέτη των *Yang et al.*, αν γίνει εκχύλιση ΠΤΚ με θειικό οξύ και χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικό σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να επιτευχθεί εξαγωγή χαλκού σε ποσοστό 96%. Ακριβέστερα, με βάση τη μελέτη αυτή, οι βέλτιστες παράμετροι για την επίτευξη τέτοιου ποσοστού ανάκτησης από 10 gr ΠΤΚ, είναι 100 ml 15 wt% θειικού οξέος 10 ml 30 wt% υπεροξειδίου του υδρογόνου, αναλογία φάσεων (O/A) 1/10 και χρόνος ίσος με 3h. Ακόμη, η μέθοδος είναι πιο αποδοτική για μεγέθη κάτω από 1mm, ενώ για μεγέθη κάτω από 0,5mm δεν παρατηρείται αύξηση του ποσοστού ανάκτησης χαλκού, αλλά αντιθέτως το ποσό ενέργειας που απαιτείται για τη λειοτρίβηση είναι αρκετά πιο υψηλό. Από το εκχυλιστικό διάλυμα, το οποίο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί 5 φορές χωρίς να παρατηρηθεί πτώση στην απόδοση, παράγεται CuSO₄·5H₂O. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι: [55]



Choubey et al.:

Οι *Choubey et al.* ερεύνησαν την ανάκτηση του χαλκού αλλά και του νιτρικού οξέος από εκχυλιστικό διάλυμα. Για τη διεργασία αυτή χρησιμοποίησαν οργανικούς διαλύτες. Με βάση τη μεθοδό τους, η ανάκτηση του χαλκού γίνεται με εμπορικό οργανικό διαλύτη LIX 84IC ενώ του νιτρικού οξέος με TRI-BUTYL PHOSPHATE. Η πλήρης εξαγωγή του νιτρικού οξέος (HNO₃) από το κυοφορούν διάλυμα γίνεται σε τρία στάδια με αναλογία φάσεων (O/A) 3/1 και ο χρόνος ανάμειξης είναι 15 min. Στη συνέχεια, το κυοφορούν διάλυμα, το οποίο είναι απαλλαγμένο από το οξύ, επεξεργάζεται περαιτέρω για την εξαγωγή του χαλκού με οργανικό διαλύτη LIX 84IC. Με τη χρήση 30% LIX 84IC σε δύο στάδια και σε pH 2, αναλογία φάσεων (O/A) 1/1, για χρόνο 15 min μπορεί να επιτευχθεί ανάκτηση σε ποσοστό 99,9%. Έπειτα, για την απομάκρυνση του χαλκού από την οργανική φάση στην υδατική χρησιμοποιείται 10% θειικό οξύ (H₂SO₄) με αναλογία φάσεων (O/A) 1/1 και για χρόνο 15min. Υπό αυτές τις συνθήκες όλος ο χαλκός της οργανικής φάσης μεταφέρεται στην υδατική. Το νιτρικό οξύ που απομακρύνθηκε αρχικά μαζί με τους αναγεννημένους διαλύτες (TBP και LIX 84IC) μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν με την ίδια

αποδοτικότητα. Από την υδατική φάση μπορεί να παραχθεί καθαρός μεταλλικός χαλκός ή άλας του με εξάτμιση, κρυσταλλοποίηση και ηλεκτρόλυση/ηλεκτρανάκτηση. [56]

Le et al.:

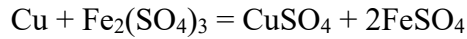
Οι *Le et al.* ασχολήθηκαν με την ανάκτηση του χαλκού από ΠΤΚ με εκχύλιση και οργανικό διαλύτη. Ακριβέστερα, μελέτησαν εμπλουτισμένο δείγμα ΠΤΚ, με περιεκτικότητα σε χαλκό 49,3%. Στη συγκεκριμένη μέθοδο, η εκχύλιση γίνεται στους 50 °C, με 3,5 mol/L νιτρικού οξέος (HNO₃), πυκνότητα πολφού 120 g/L και για μία ώρα. Υπό αυτές τις συνθήκες προκύπτει κυοφορούν διάλυμα που περιέχει μαζί με άλλα μέταλλα και το 99% του αρχικού χαλκού. Για μέγιστη ανάκτηση χαλκού (99,7%) από το διάλυμα πρέπει να γίνουν τρία στάδια αντιρροής σε pH 1,5 και με 50% v/v LIX 984N σε αναλογία φάσεων (O/A) 1/1,5. Έπειτα, ο χαλκός που πλέον βρίσκεται στην οργανική φάση μεταφέρεται στην υδατική με θειικό οξύ (H₂SO₄) και από εκεί μπορεί να παραχθεί είτε χαλκός σε μεταλλική μορφή είτε σε μορφή σκόνης. [57]

Hossain et al.:

Οι *Hossain et al.* ερεύνησαν τη δυνατότητα εκχύλισης ΠΤΚ με θειικό οξύ για την ανάκτηση χαλκού. Με βάση τα πειράματα που διεξάχθηκαν, βρέθηκε πως η χρήση θειικού οξέος για την ανάκτηση του Cu(II) από τις ΠΤΚ είναι εφικτή. Μάλιστα, τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι βέλτιστες συνθήκες είναι pH 5, θερμοκρασία 80 °C και χρόνος 90 min. [58]

Sethurajan και Hullebusch:

Για την έρευνα που διεξήγαγαν πάνω στην εκχύλιση και την εκλεκτική εξαγωγή χαλκού από ΠΤΚ έγινε χρήση θειικού σιδήρου (Fe₂(SO₄)₃) ως εκχυλιστικό μέσο. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, χρησιμοποιώντας θειικό σίδηρο είναι δυνατό να επιτευχθεί ανάκτηση χαλκού σε ποσοστό μεγαλύτερο από 98%. Το ποσοστό ανάκτησης επηρεάζεται από το μέγεθος των τεμαχίων, αλλά από όσο φάνηκε η θερμοκρασία δεν το επηρεάζει ιδιαίτερα, αν κυμαίνεται στο εύρος στο οποίο έγιναν τα πειράματα (20-40 °C). Άλλη παράμετρος που επηρεάζει τη διαδικασία της εκχύλισης είναι η συγκέντρωση των ιόντων σιδήρου. Υψηλή συγκέντρωση συνεπάγεται καλύτερη εκχύλιση του χαλκού, αλλά παράλληλα δυσκολεύει το μετέπειτα στάδιο της εκλεκτικής ανάκτησής του. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι:



Μετά το στάδιο της εκχύλισης ακολουθεί αυτό της εκλεκτικής ανάκτησης του χαλκού μέσω καθίζησης (precipitation). Το μέγιστο ποσοστό χαλκού που μπορεί να ανακτηθεί μέσω καθίζησης είναι 98%. Για την επίτευξη αυτής της απόδοσης, πρέπει η μοριακή αναλογία χαλκού/σουλφιδίου να ισούται με 1:3, το pH να κυμαίνεται μεταξύ 1-2 και η συγκέντρωση του $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ να είναι 100 ppm. [59]

Correa et al.:

Οι *Correa et al.* ερεύνησαν τη δυνατότητα ανάκτησης χαλκού και άλλων μετάλλων από τις ΠΤΚ με το συνδυασμό υδρομεταλλουργικών μεθόδων. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τις μελέτες τους πρώτα γίνεται εκχύλιση με θειικό οξύ με χρήση οξειδωτικού και μετά εξαγωγή με διαλύτη (solvent extraction). Στο στάδιο της εκχύλισης, χρησιμοποιώντας θειικό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1M και προσθήκη οξειδωτικού στους 75 °C και για 6 h. Μετά το πέρας της εκχύλισης, το κυοφορούν διάλυμα που παράγεται περιέχει το 94% του χαλκού, το 60% αλουμινίου, το 76% του ψευδαργύρου και το 50% του νικελίου.

Για την εξαγωγή του χαλκού από το κυοφορούν διάλυμα χρησιμοποιείται ο οργανικός διαλύτης D2EHPA. Ακριβέστερα, εξάγονται πρώτα ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο. Η απομάκρυνσή τους, από το διάλυμα γίνεται σε δύο στάδια, σε pH 3,5, με 10% (v/v) D2EHPA αραιωμένο με 90% (v/v) κηροζίνη, με αναλογία φάσεων A/O 2:1 σε θερμοκρασία 25 °C και για 10 min. Μετά την απομάκρυνση του ψευδαργύρου και του αλουμινίου ακολουθεί ο διαχωρισμός του χαλκού από το νικέλιο. Και σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιείται D2EHPA, με τη διαφορά πως εδώ χρειάζεται 20% (v/v) D2EHPA αραιωμένο με 80% (v/v) κηροζίνη. Ακόμη, η αναλογία φάσεων A/O πρέπει να είναι 1:1, η θερμοκρασία 25 °C, το pH 3,5 και ο χρόνος 10 min. Όπως και στο προηγούμενο στάδιο έτσι και εδώ για να εξαχθεί ο χαλκός σε ποσοστό 100% πρέπει να υποστεί τη διαδικασία αυτή δυο φορές. [60]

Li et al.:

Οι *Li et al.* ασχολήθηκαν και σύγκριναν τρεις διαφορετικές μεθόδους ανάκτησης του χαλκού που περιέχεται στο εκχυλιστικό διάλυμα ΠΤΚ. Για την εκλεκτική εκχύλιση του χαλκού από ΠΤΚ χρησιμοποίησαν γλυκίνη (glycine). Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματά

της, είναι πως είναι μη τοξική, μη πτητική, φτηνή, οικολογική και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί. Με τη χρήση γλυκίνης μπορεί να επιτευχθεί, ανάκτηση χαλκού σε ποσοστό 72,5% αν η διαδικασία πραγματοποιηθεί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για 24 ώρες και η συγκέντρωσή της είναι 0,4M, ενώ αν διαρκέσει 72 ώρες και η συγκέντρωση της γλυκίνης είναι 0,5M το ποσοστό εξαγωγής του χαλκού μπορεί να φτάσει και 96,5%.

Από το εκχυλιστικό διάλυμα, λοιπόν, οι Li et al. ερεύνησαν τρεις μεθόδους για την ανάκτηση του χαλκού και αυτές είναι: αναγωγή με υδραζίνη (hydrazine reduction), καταβύθιση ως σουλφίδιο και εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες. Η πρώτη μέθοδος (hydrazine reduction), εκτός των άλλων, επηρεάζεται αρκετά από την τιμή του pH. Ενώ η μοριακή αναλογία Cu/υδραζίνης επηρεάζει την καταβύθιση του χαλκού μέσα από τη καθίζηση μολύβδου και κασσιτέρου. Από την άλλη, με τη μέθοδο αυτή δεν παρατηρείται καθίζηση νικελίου, ψευδαργύρου και αργιλίου. Σε μοριακή αναλογία Cu/υδραζίνης 1:0,7 και 1:1 παράγονται κυπρίτης (Cu_2O) και αυτοφυής χαλκός σε ποσοστά 96,9% και 98,6% αντίστοιχα. Κατά την καταβύθιση ως σουλφίδιο μπορεί να επιτευχθεί υψηλή καθίζηση χαλκού, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 99,5% και σε χρόνο 5 min. Σε αυτήν την περίπτωση η αναλογία Cu/ HS^- πρέπει να είναι 1:1,2. Μαζί με το χαλκό γίνεται καθίζηση μολύβδου, κασσιτέρου και ψευδαργύρου σε ποσοστά 100%, 100% και 67,7% αντίστοιχα, ενώ αυτή του αλουμινίου και του νικελίου είναι κάτω από 3%. Ο χαλκός κατά την καταβύθιση ως σουλφίδιο ανακτάται υπό τη μορφή κοβελίτη (covellite) (CuS) και σε καθαρότητα 87,9%, πράγμα που συνεπάγεται την ανάγκη περαιτέρω επεξεργασίας (refining). Τέλος η τρίτη μέθοδος, αυτή της εξαγωγής με οργανικό διαλύτη, έγινε με τη χρήση Mextral 84H και Mextral 54-100. Αν και η απαίτηση σε H_2SO_4 στην πρώτη περίπτωση είναι υψηλότερη (200g/L H_2SO_4 έναντι 80 g/L), συνολικά είναι πιο αποδοτική. Ακριβέστερα, με 15% Mextral 84H μπορεί να ανακτηθεί το 91,6% του χαλκού ενώ με 30% Mextral 54-100 μόλις το 86,7%.

[61]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1. Προέλευση υλικού

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των εργαστηριακών δοκιμών προέρχεται από εργοστάσιο συλλογής αποβλήτων της εταιρίας ECORESET του Ομίλου της ΒΙΟΧΑΛΚΟ. Ακριβέστερα, η σκόνη των ΠΤΚ προέρχεται από τη γραμμή μηχανικής επεξεργασίας των πλακετών. Το υπό εξέταση υλικό προκύπτει ως απόρριμμα που συγκρατείται στα φίλτρα καθαρισμού αέρα από την παραγόμενη σκόνη κατά την κατάτμηση, δηλαδή τη μείωση του μεγέθους, των υλικών των ΠΤΚ.

Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ) περνάνε από στάδιο λειοτρίβησης, από το οποίο παράγεται ένα λεπτόκοκκο απόβλητο πλούσιο σε μέταλλα (Cu, Zn, Sn, Pb, Fe, Ni, Au, Ag και Pd). Μάλιστα, η σκόνη αυτή των ΠΤΚ έχει κριθεί πως μπορεί να αξιοποιηθεί για την ανάκτηση των περισσότερων από τα προαναφερθέντα μέταλλα. Η ανάκτηση των μετάλλων από το υλικό αυτό προτιμάται από τη διάθεσή του στο περιβάλλον προκειμένου να καταστεί οικονομικά αξιοποιήσιμο αλλά και να αποφευχθούν περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη διάθεσή του. Από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, οι πιο σημαντικές είναι αυτές που σχετίζονται με την απελευθέρωση βαρέων μετάλλων από το υλικό αυτό στους υδάτινους αποδέκτες.

5.2. Μεθοδολογία

Οι δοκιμές εκχύλισης έγιναν στο λεπτόκοκκο υλικό που συγκρατούν τα φίλτρα καθαρισμού αέρα της εταιρίας ECORESET. Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που εμφανίζει η ανάκτηση του χαλκού οφείλεται όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στην οικονομική του αξία, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης στην οποία απαντάται στις ΠΤΚ. Στο σημείο αυτό, όμως, πρέπει να υπογραμμιστεί πως για να ανακτηθεί ο χαλκός πρέπει πρώτα να προηγηθούν άλλα στάδια εκχύλισης με τα οποία θα απομακρυνθούν τα υπόλοιπα μη πολύτιμα μέταλλα. Ακριβέστερα, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε:

- χημική ανάλυση της σκόνης ΠΤΚ
- προεπεξεργασία και εμπλουτισμός της σκόνης ΠΤΚ
- εκχύλιση για την ανάκτηση χαλκού

5.2.1. Χημική ανάλυση της σκόνης ΠTK

Το πρώτο στάδιο της διπλωματικής αφορούσε στη χημική ανάλυση της λεπτόκοκκης σκόνης που προερχόταν από το εργοστάσιο συλλογής αποβλήτων της εταιρίας ECORESET. Για την ανάλυση, λοιπόν, χρειάστηκε πρώτα να ληφθούν αντιπροσωπευτικά δείγματα από τη σκόνη ώστε να γίνει η σύντηξή τους. Έπειτα, το διάλυμα της σύντηξης που περιείχε όλα τα μέταλλα της σκόνης οδηγήθηκε σε ένα από τα φασματόμετρα ατομικής απορρόφησης της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών (EMΠ). Στο συγκεκριμένο μηχάνημα έγινε ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των δειγμάτων στα διάφορα μέταλλα (Εικόνα 5.1).

Στην ουσία με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) φλόγας, μια δέσμη ακτινοβολίας κατευθύνεται στο δείγμα και συγκρίνεται η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας όταν το δείγμα αποτελείται από χημικά είδη που την απορροφούν, με την ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας όταν δεν περιέχει χημικά είδη. Ανάλογα με το μέταλλο που πρόκειται να αναλυθεί χρησιμοποιείται και η κατάλληλη λυχνία. Το βέλτιστο μήκος κύματος είναι αυτό στο οποίο η απορρόφηση εμφανίζει μέγιστη τιμή στο διάγραμμα πλήρους φάσματος της προς προσδιορισμό ουσίας. Στο μήκος κύματος αυτό, η μοριακή απορροφητικότητα ϵ είναι σχεδόν σταθερή.

Η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από την ύλη περιγράφεται και μοντελοποιείται από το νόμο του Beer, ακριβέστερα:

$$A = \epsilon bc = -\log T$$

όπου,

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

Η AAS μπορεί να προσδιορίσει περίπου 70 διαφορετικά στοιχεία (μέταλλα) με όριο ανίχνευσης το 1 ppm και η ποσοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων επιτυγχάνεται με τη

βοήθεια καμπύλης αναφοράς. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αναλύσεις νερών, υγρών αποβλήτων, υγρών επιμεταλλώσεων, εδαφών, μετάλλων, φαρμάκων, κεραμικών, καλλυντικών και γενικότερα πρώτων υλών. Ακόμη, η μέθοδος της AAS μπορεί να εφαρμοσθεί και σε οργανικά διαλύματα, καθώς γίνεται να χρησιμοποιηθεί σε καύσιμα και λιπαντικά αλλά και για τον προσδιορισμό των μεταλλοκατιόντων που περιέχονται σε τρόφιμα.



Εικόνα 5.1. Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (AAS).

Το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS) χρησιμοποιεί ως πηγή ακτινοβολίας λυχνίες καθόδου, που όπως προαναφέρθηκε είναι συγκεκριμένη για κάθε στοιχείο. Η λυχνία εκπέμπει μια μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία διέρχεται από τη φλόγα όπου και γίνεται η ατμοποίηση του στοιχείου. Στο σημείο εκείνο απορροφάται μέρος της ακτινοβολίας και η υπόλοιπη οδηγείται στον ανιχνευτή. Πριν από τον ανιχνευτή υπάρχει ένα διπλό πρίσμα η λειτουργία του οποίου έγκειται στην ενίσχυση και τον καθαρισμό του σήματος λήψης. Ο ανιχνευτής δημιουργεί ένα ηλεκτρικό σήμα (ανάλογο της έντασης της ακτινοβολίας) που στην συνέχεια μεταφέρεται σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος είναι υπεύθυνος για τον έλεγχο του οργάνου, την αποθήκευση και την αναλυτική

επεξεργασία των δεδομένων και τέλος των υπολογισμών της τελικής συγκέντρωσης του δείγματος. [2]

Η σκόνη αναλύθηκε επίσης σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Το SEM είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο, μόνο που, αντί για φως, χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, για να εξετάσει αντικείμενα σε υπομικροσκοπική κλίμακα. Η μέγιστη μεγέθυνση στο SEM μπορεί να φτάσει και έως 50.000.

5.2.2. Προεπεξεργασία και εμπλουτισμός σκόνης ΠΤΚ

Μετά το στάδιο της χημικής ανάλυσης της σκόνης των ΠΤΚ και γνωρίζοντας πλέον τη σύστασή της, στα μέταλλα ενδιαφέροντος, ήταν εφικτή η έναρξη του επόμενου σταδίου, δηλαδή, αυτού της προεπεξεργασίας και του εμπλουτισμού της σκόνης. Πρέπει να σημειωθεί, πως η μέθοδος που επιλέχθηκε τόσο στο στάδιο της προεπεξεργασίας όσο και σε αυτό της ανάκτησης του χαλκού βασιζόταν στην υδρομεταλλουργία. Πιο συγκεκριμένα, η υδρομεταλλουργική μέθοδος επεξεργασίας που ακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων είναι αυτή της εκχύλισης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με υδροχλωρικό οξύ (HCl).

Η διαδικασία της εκχύλισης περιλάμβανε τα εξής στάδια:

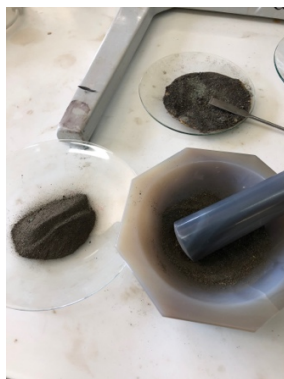
A) Ζύγιση του δείγματος

Αφού, λοιπόν, το υλικό έχει περάσει από μηχανική προκατεργασία και είναι έτοιμο να εκχυλιστεί, ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας η ποσότητα που θα πάει προς εκχύλιση.



Εικόνα 5.2. Ζυγός ακριβείας.

Για την εκχύλιση των επόμενων σταδίων, όπου εκχυλίζεται κάθε φορά το υπόλειμμα της διήθησης, πρέπει το υλικό αυτό να λειοτριβηθεί. Αυτό πραγματοποιείται σε γουδί από αχάτη.



Εικόνα 5.3. Λειοτρίβηση υλικού σε γουδί από αχάτη.

B) Προετοιμασία εκχυλιστικού μέσου και εκχύλιση

Για την προετοιμασία του διαλύματος της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν ογκομετρικοί σωλήνες, ποτήρια ζέσεως και κωνικές φιάλες. Τόσο η προετοιμασία όσο και η εκχύλιση γινόταν μέσα στον απαγωγό λόγω της χρήσης πυκνών οξέων, που απελευθερώνουν απαέρια. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί πως τα διαλύματα βρίσκονταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν τη χρήση τους για την εκχύλιση της σκόνης.



Εικόνα 5.4. Εκχύλιση σκόνης με HCl.

Γ) Διήθηση σε κενό

Στο στάδιο αυτό γίνεται η διήθηση σε κενό του προϊόντος της εκχύλισης. Η διήθηση πραγματοποιούταν σε χαρτί με άνοιγμα πόρων 2,5μm. Από εκεί το διάλυμα που προέκυπτε αν ήταν διαυγές πήγαινε για ογκομέτρηση αλλιώς γινόταν δεύτερη διήθηση ή ακόμη και μικροδιήθηση για την απομάκρυνση του χλωριούχου μολύβδου ($PbCl_2$), ο οποίος σχηματιζόταν λόγω αραιώσης του διαλύματος κατά την έκπλυση του στερεού. Το δε υπόλειμμα της διήθησης τοποθετούταν μέσα σε φούρνο για να ξηραθεί.



Εικόνα 5.5. Διήθηση (αριστερά) - Μικροδιήθηση (δεξιά).

Δ) Ογκομέτρηση

Ανάλογα με τον όγκο του διαλύματος που προέκυπτε από τη διήθηση επιλεγόταν η κατάλληλη ογκομετρική φιάλη, ώστε να γίνει ογκομέτρηση.



Εικόνα 5.6. Ογκομέτρηση.

Είναι απαραίτητο να επισημανθεί πως, πριν οδηγηθεί το δείγμα στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS) γίνονται οξινίσεις και αραιώσεις μετά το στάδιο της ογκομέτρησης. Στην περίπτωση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας οι αραιώσεις - οξινίσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση τιτρίνο (συσκευή ακριβείας για αραιώσεις) και πιπέτας (**Εικόνα 5.7**). Οι περισσότερες αραιώσεις που έγιναν ήταν 1:5, 1:50, 1:500 και 1:5000, ενώ στα διαλύματα της διήθησης από εκχύλιση για ανάκτηση χαλκού έφταναν μέχρι και 1:10000.



Εικόνα 5.7. Αραίωση με χρήση συσκευής Τιτρίνο.

Τόσο για το στάδιο της προεπεξεργασίας όσο και για αυτό της εκχύλισης με σκοπό την ανάκτηση του Cu είναι απαραίτητη η γνώση της σύστασης της σκόνης. Για το λόγο αυτό, το υλικό και των δυο σταδίων υποβλήθηκε σε χημική ανάλυση.



Εικόνα 5.8. Σύντηξη σκόνης προεπεξεργασίας.

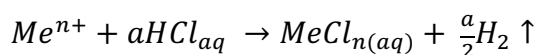
Ακριβέστερα, έγινε σύντηξη της σκόνης σε φούρνο στους 1000 °C και για χρόνο 45-60 λεπτών (**Εικόνα 5.8**). Προκειμένου να διευκολυνθεί η τήξη προστίθεται ευτηκτικό και συγκεκριμένα $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_2$ σε αναλογία 2:1. Σκοπός της σύντηξης είναι η διαλυτοποίηση του δείγματος ώστε μετέπειτα να είναι δυνατή η επίτευξη ανάλυσης στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS).



Εικόνα 5.9. Διαλυτοποίηση δείγματος σύντηξης.

Καθώς ο χαλκός βρίσκεται χαμηλότερα από τα υπόλοιπα μέταλλα στην ηλεκτροχημική σειρά, και μάλιστα και από το υδρογόνο, είναι απαραίτητη η παρουσία οξειδωτικού μέσου για την εκχύλιση του. Αυτό είναι που κάνει εφικτό το στάδιο της προεπεξεργασίας. Στόχος του συγκεκριμένου σταδίου ήταν ο εμπλουτισμός της σκόνης σε Cu και επομένως, η εκχύλιση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας των περιεχόμενων μετάλλων και πιο συγκεκριμένα Sn, Zn, Fe αλλά και Ni, με την παράλληλη ελάχιστη/μηδαμινή συνεκχύλιση Cu. Για τους παραπάνω λόγους, οι εκχυλίσεις για την προεπεξεργασία και τον εμπλουτισμό της σκόνης έγιναν απουσία οξειδωτικού (H_2O_2). Έτσι, σε όλα τα στάδια προεπεξεργασίας (3 στο σύνολό τους) έγινε εκχύλιση με χρήση υδροχλωρικού οξέος, ως εκχυλιστικού μέσου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για χρόνο 24 ώρες.

Η γενική αντίδραση οξείδωσης των μετάλλων με υδροχλωρικό οξύ (HCl) χωρίς την παρουσία οξειδωτικού (H_2O_2) είναι η εξής:



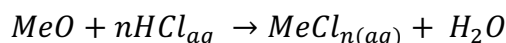
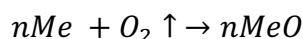
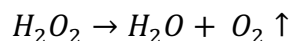
5.2.3. Εκχύλιση για την ανάκτηση χαλκού

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στη σκόνη των φίλτρων είχαν ως κύριο στόχο την ανάκτηση όσο το δυνατόν περισσότερου χαλκού (Cu). Προκειμένου να γίνει ανάκτηση του χαλκού ήταν αναγκαίο να καθαριστεί η σκόνη των ΠΤΚ στο μέγιστο δυνατό από τα υπόλοιπα μέταλλα, τα οποία περιέχονται επίσης σε υψηλές συγκεντρώσεις.

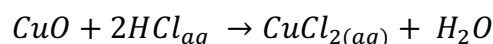
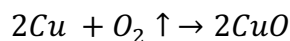
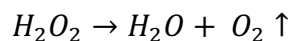
Μετά, λοιπόν, από τα στάδια προεπεξεργασίας και εμπλουτισμού της σκόνης έγινε εκ νέου χημική ανάλυση όπως και στο στάδιο της προεπεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, το υπόλειμμα των σταδίων της προεπεξεργασίας λειοτριβήθηκε και στη συνέχεια ελήφθη δείγμα και οδηγήθηκε προς σύντηξη. Από εκεί το διάλυμα οδηγήθηκε και αυτό με τη σειρά του στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης. Έτσι, βρέθηκε η καινούρια σύσταση της σκόνης, εμπλουτισμένης πλέον σε Cu (περίπου 50% w/w).

Στη σκόνη αυτή, λοιπόν, εκτελέστηκαν δοκιμές εκχύλισης για την ανάκτηση Cu. Για την εκχύλιση χρησιμοποιήθηκε πάλι υδροχλωρικό οξύ (HCl), αλλά αυτή τη φορά παρουσία οξειδωτικού (H₂O₂), ώστε να μπορεί να αντιδράσει και να οξειδωθεί ο χαλκός. Όπως και προηγουμένως έτσι και εδώ όλα τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για χρόνο ίσο με 24 ώρες.

Η γενική αντίδραση οξείδωσης των μετάλλων με υδροχλωρικό οξύ (HCl) και παρουσία οξειδωτικού (H₂O₂) είναι:



Για το χαλκό (Cu) που απαιτείται και η παρουσία οξειδωτικού (H₂O₂) είναι η παρακάτω:



6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

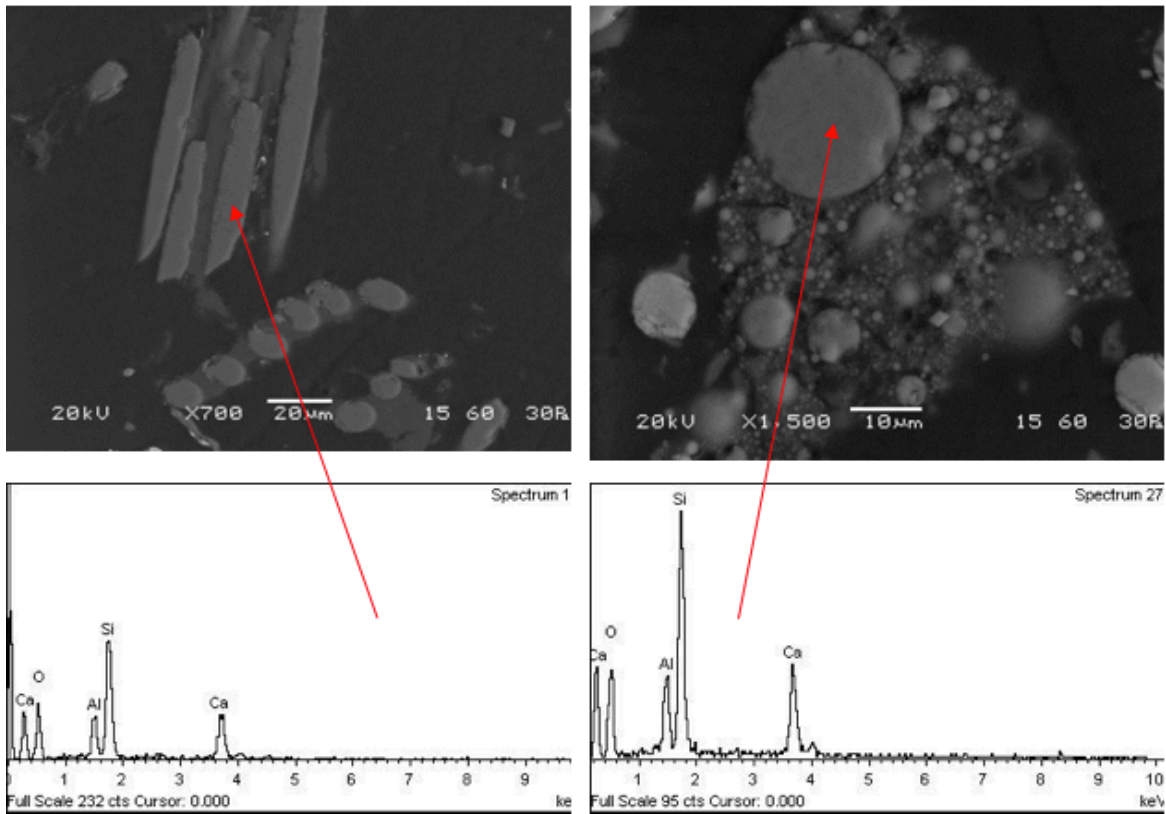
6.1. Αρχική σύσταση σκόνης

Η αρχική σύσταση της σκόνης των ΠΤΚ ήταν η εξής:

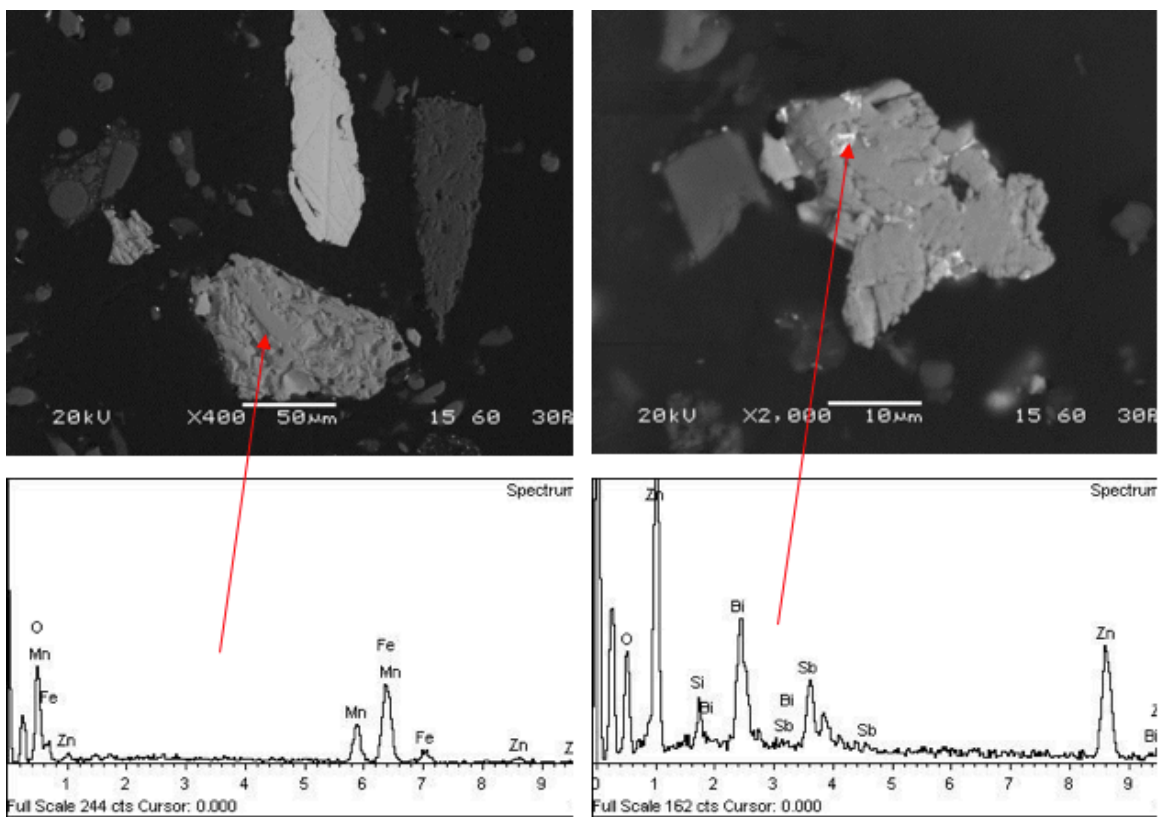
Πίνακας 6.1: Αρχική σύσταση σκόνης.

	Περιεκτικότητα (w/w %)
Μέταλλα	
Fe	17,84
Ni	1,45
Zn	3,36
Cu	23,86
Sn	12,74
Au	0,10
Ag	0,60
Άλλα υλικά και κυρίως πλαστικά και κεραμικά	40,05

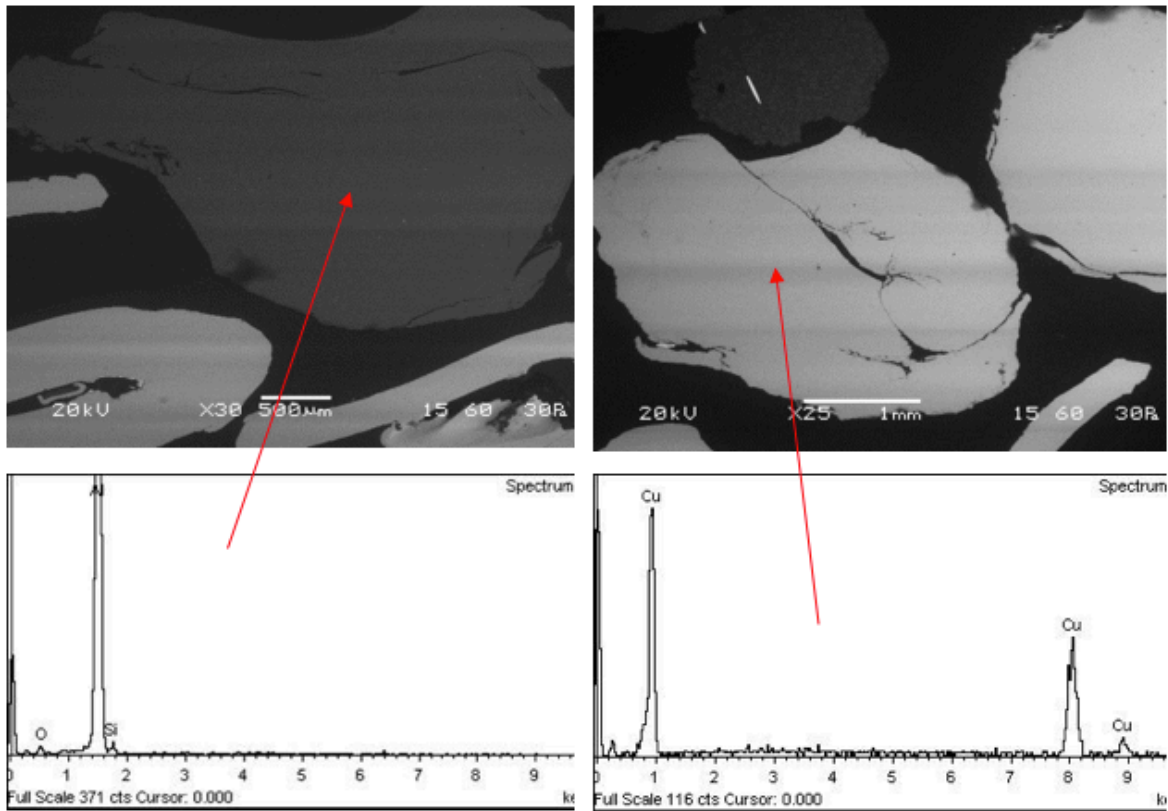
Κατά τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων στο SEM – EDS, ο χαλκός (Cu) ανιχνεύτηκε κυρίως με τη μορφή καθαρού μεταλλικού χαλκού, καθαρότητας $\geq 99.95\%$, ο οποίος και παρουσιάζει τη μέγιστη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επίσης, ανιχνεύτηκαν σε μικρό βαθμό κράματα χαλκού-νικελίου, διαφόρων συστάσεων (60/40 – 40/60), αλλά και χαλκού-νικελίου-ψευδαργύρου διαφόρων συστάσεων. Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες με τα αποτελέσματα από το SEM (**Εικόνα 6.1**, **Εικόνα 6.2** και **Εικόνα 6.3**).



Εικόνα 6.1. Ανίχνευση ινών γυαλιού (fiberglass).



Εικόνα 6.2. Ανίχνευση μαγνητικών φερριτών σπινελικού τύπου.



Εικόνα 6.3. Χονδρόκοκκα μεταλλικά σωματίδια.

6.2. Δοκιμές προεπεξεργασίας και εμπλουτισμού της σκόνης με εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ

6.2.1. Συνθήκες δοκιμών

Στον πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 6.2**) παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες της κάθε δοκιμής εκχύλισης.

Πίνακας 6.2: Προεπεξεργασία και εμπλουτισμός σκόνης με υδροχλωρικό οξύ (HCl) –
Συνθήκες εκχύλισης.

Στάδια Προεπεξεργασίας	Δοκιμή	[HCl] (N)	Πυκνότητα πολφού (%)	H ₂ O ₂ (ml/g)	t (h)
Α στάδιο	A _{1,1}	6	30	-	24
	A _{1,II}	6	30	-	24
Β στάδιο	B ₁	5	15	-	24
	B ₂	4	15	-	24
	B ₃	5	75	-	24
Γ στάδιο	Γ ₁	2	30	-	24
	Γ ₂	2	95	-	24

6.2.2. Αποτελέσματα δοκιμών

Παρακάτω ακολουθεί πίνακας με τα αποτελέσματα των δοκιμών που έγιναν για την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών εκχύλισης για τα στάδια προεπεξεργασίας της σκόνης των ΠΤΚ (Πίνακας 6.3).

Πίνακας 6.3: Δοκιμές εκχύλισης για καθαρισμό της σκόνης.

Δοκιμή	Fe		Ni		Zn		Cu		Sn	
	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %
A _{1, I}	32,50	54,65	0,78	16,21	8,75	78,13	0,30	0,38	35,69	84,05
A _{1, II}	35,00	58,86	0,77	15,99	8,75	78,13	0,29	0,36	34,47	81,18
B ₁	17,62	41,48	1,11	32,07	0,86	10,71	5,94	10,46	2,01	6,61
B ₂	10,00	29,43	0,30	11,03	0,26	4,02	0,31	0,69	1,49	6,16
B ₃	58,97	28,10	1,72	10,09	1,91	4,84	0,24	0,08	14,43	9,63
Γ ₂	4,65	4,69	1,25	15,52	0,88	4,69	2,42	1,82	1,23	1,74
Γ ₃	15,09	4,57	7,22	26,90	5,18	8,33	9,03	2,04	0,18	0,08

Μετά από το πρώτο στάδιο, διαπιστώθηκε πως χρειαζόνταν άλλα δύο στάδια εκχύλισης ώστε να καθαριστεί η σκόνη στο βέλτιστο δυνατό βαθμό. Έτσι, ακολούθησε δοκιμή εκχύλισης στο υπόλειμμα του πρώτου σταδίου με 5N HCl και πυκνότητα πολφού 15% (δοκιμή B₁). Παρατηρήθηκε πως με το δεύτερο αυτό στάδιο εκχυλίστηκε και άλλο μέρος των μετάλλων, αλλά ταυτόχρονα εκχυλίστηκε γύρω στο 10% του χαλκού. Για το λόγο αυτό, έγιναν άλλες δυο δοκιμές μία με σταθερή την πυκνότητα πολφού στο 15% και μείωση της συγκέντρωσης σε 4N (δοκιμή B₂) και μία με σταθερή τη συγκέντρωση στο 5N και πυκνότητα πολφού στο 75% (δοκιμή B₃). Τα αποτελέσματα των δύο αυτών εκχυλίσεων ήταν παρόμοια και έτσι οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ήταν 5N HCl και πυκνότητα πολφού 75%, καθώς ο όγκος του διαλύματος εκχύλισης ήταν μικρότερος και άρα προέκυπταν διαλύματα πλουσιότερα σε μέταλλα. Για το τρίτο στάδιο έγιναν 2 δοκιμές σε συγκέντρωση 2N HCl (πυκνότητα πολφού: 30%, δοκιμή Γ₂ και 95%, δοκιμή Γ₃). Οι ανακτήσεις και στις

δου περιπτώσεις ήταν παραπλήσιες, με αυτές σε πυκνότητα πολφού 95% να υπερτερούν ελάχιστα.

Μετά από τα τρία στάδια εκχύλισης για την προεπεξεργασία της σκόνης ανακτήθηκε περίπου το 93% του κασσιτέρου, το 94% του σιδήρου, το 92% του ψευδαργύρου, το 60% του νικελίου ενώ η απώλεια σε χαλκό ήταν κατά μέσο όρο 2,5-3% και σε καμία δοκιμή πάνω από 4%. Αυτό αποδεικνύει και το γεγονός ότι χωρίς την παρουσία οξειδωτικού το υδροχλωρικό οξύ (HCl) δεν μπορεί να εκχυλίσει τον χαλκό. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών ήταν αρκετά ενθαρρυντικά καθώς καθαρίστηκε σχεδόν εξολοκλήρου η σκόνη, με καθαρά υδρομεταλλουργική μέθοδο και μάλιστα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και ήταν έτοιμη για την ανάκτηση του χαλκού.

Από τα αποτελέσματα λοιπόν των δοκιμών εκχύλισης για την προεπεξεργασία της σκόνης με σκοπό να ακολουθήσει η εκχύλιση για την ανάκτηση χαλκού, οι βέλτιστες ανακτήσεις επιτεύχθηκαν στις συγκεκριμένες συνθήκες:

α στάδιο: συγκέντρωση 6N HCl, πυκνότητα πολφού 30%, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνος 24h

β στάδιο: συγκέντρωση 5N HCl, πυκνότητα πολφού 75%, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνος 24h

γ στάδιο: συγκέντρωση 2N HCl, πυκνότητα πολφού 95%, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνος 24h

6.2.3. Προεπεξεργασία και εμπλουτισμός σκόνης με υδροχλωρικό οξύ στις προτεινόμενες συνθήκες

Στους πίνακες που ακολουθούν (**Πίνακας 6.4** & **Πίνακας 6.5**) παρουσιάζεται ο μέσος όρος των ανακτήσεων και των συγκεντρώσεων των μετάλλων μετά το στάδιο της προεπεξεργασίας. Ο μέσος όρος αυτός προέκυψε από τις τέσσερις επαναληπτικές δοκιμές που έγιναν στις προτεινόμενες συνθήκες, οι οποίες είναι οι βέλτιστες σύμφωνα με την **Ενότητα 6.2.2**.

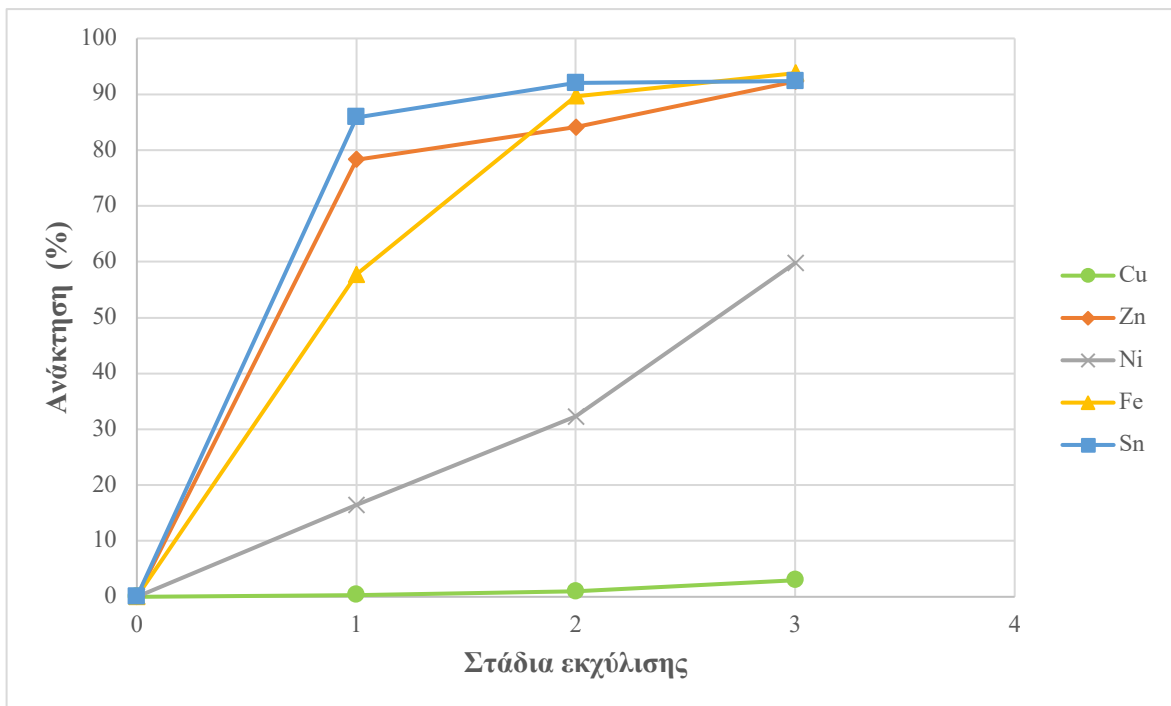
Πίνακας 6.4: Μέσος όρος των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο διάλυμα κάθε σταδίου μετά από τις δοκιμές εκχύλισης στις προτεινόμενες συνθήκες (μέσος όρος τεσσάρων δοκιμών).

Στάδιο εκχύλισης	Fe	Ni	Zn	Cu	Sn
	Συγκέντρωση g/l	Συγκέντρωση g/l	Συγκέντρωση g/l	Συγκέντρωση g/l	Συγκέντρωση g/l
A στάδιο	34,31 ± 1,37	0,79 ± 0,01	8,77 ± 0,32	0,28 ± 0,05	36,46 ± 2,21
B στάδιο	68,09 ± 3,49	2,75 ± 0,36	2,32 ± 0,43	1,11 ± 2,06	9,83 ± 1,60
Γ στάδιο	13,06 ± 1,64	7,10 ± 0,23	4,90 ± 0,43	7,7 ± 1,05	1,04 ± 0,59

Πίνακας 6.5: Μέσος όρος ανακτήσεων μετάλλων από τις δοκιμές εκχύλισης στις προτεινόμενες συνθήκες (μέσος όρος τεσσάρων δοκιμών).

Στάδιο εκχύλισης	Fe (%)	Ni (%)	Zn (%)	Cu (%)	Sn (%)
A στάδιο	57,70 ± 2,31	16,42 ± 0,26	78,31 ± 2,90	0,32 ± 1,36	85,85 ± 5,20
B στάδιο	89,67 ± 3,64	32,29 ± 2,33	84,10 ± 2,68	0,98 ± 0,78	91,98 ± 4,74
Γ στάδιο	93,78 ± 4,06	59,79 ± 3,11	92,30 ± 2,59	2,97 ± 0,62	92,36 ± 4,63

Οι τυπικές αποκλίσεις έχουν υπολογιστεί με τρεις βαθμούς ελευθερίας.



Γράφημα 6.1. Μέση ανάκτηση διαφόρων μετάλλων στο τέλος του σταδίου προεπεξεργασίας.

Οι ανακτήσεις κάθε σταδίου ισούνται με τη συνολική ανάκτηση κάθε μετάλλου μέχρι το σημείο αυτό. Δηλαδή, η τιμή της ανάκτησης του τρίτου σταδίου ισούται με το άθροισμα των ανακτήσεων των προηγούμενων σταδίων και του τρίτου.

6.2.4. Χημική ανάλυση στερεού υπολείμματος προεπεξεργασίας

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης που έγινε στο στερεό υπόλειμμα της προεπεξεργασίας.

Πίνακας 6.6: Σύσταση υπολείμματος προεπεξεργασίας.

	Περιεκτικότητα (w/w %)
Μέταλλα	
Fe	1,51
Ni	1,20
Zn	0,52
Cu	51,26
Sn	1,62
Άλλα υλικά και κυρίως πλαστικά και κεραμικά	43,89

6.3. Εκχύλιση στερεού υπολείμματος προεπεξεργασίας με υδροχλωρικό οξύ και προσθήκη H₂O₂

Το στερεό υπόλειμμα που παραλαμβάνεται μετά από τα τρία στάδια εκχυλίσεων χρησιμοποιείται για το στάδιο εκχύλισης του χαλκού. Στις δοκιμές εκχύλισης για ανάκτηση του χαλκού οι συνθήκες που εξετάστηκαν ήταν η επίδραση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος (HCl), η πυκνότητα του πολφού αλλά και η ποσότητα του οξειδωτικού (H₂O₂) που χρησιμοποιήθηκε.

6.3.1. Συνθήκες δοκιμών εκχύλισης

Στον πίνακα που ακολουθεί (**Πίνακας 6.7**) παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες της κάθε δοκιμής εκχύλισης με σκοπό την ανάκτηση του χαλκού από το στερεό υπόλειμμα της προεπεξεργασίας:

Πίνακας 6.7: Δοκιμές εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ (HCl) παρουσία οξειδωτικού (H_2O_2) – Συνθήκες.

Δοκιμή	[HCl] (N)	Πυκνότητα πολφού (%)	H_2O_2 (ml/g)	t (h)
X ₁	2	5	2	24
X ₂	2	10	2	24
X ₃	2	20	2	24
X ₄	4	5	2	24
X ₅	4	10	2	24
X ₆	4	20	2	24
X ₇	4	10	1	24
X ₈	4	10	3	24

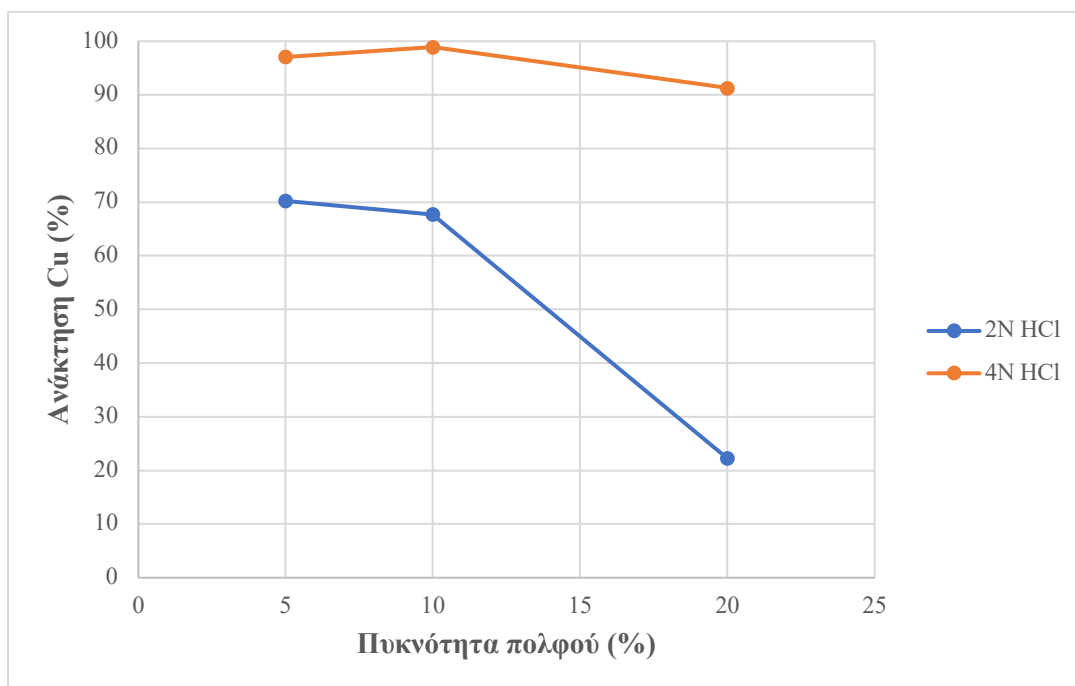
6.3.2. Επίδραση συγκέντρωσης οξέος και πυκνότητας πολφού στην εκχυλισσιμότητα του Cu

Διερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του HCl και αυτή της πυκνότητας του πολφού στην εκχυλισσιμότητα του χαλκού για τις τιμές 2N, 4N και 5, 10, 20% αντίστοιχα.

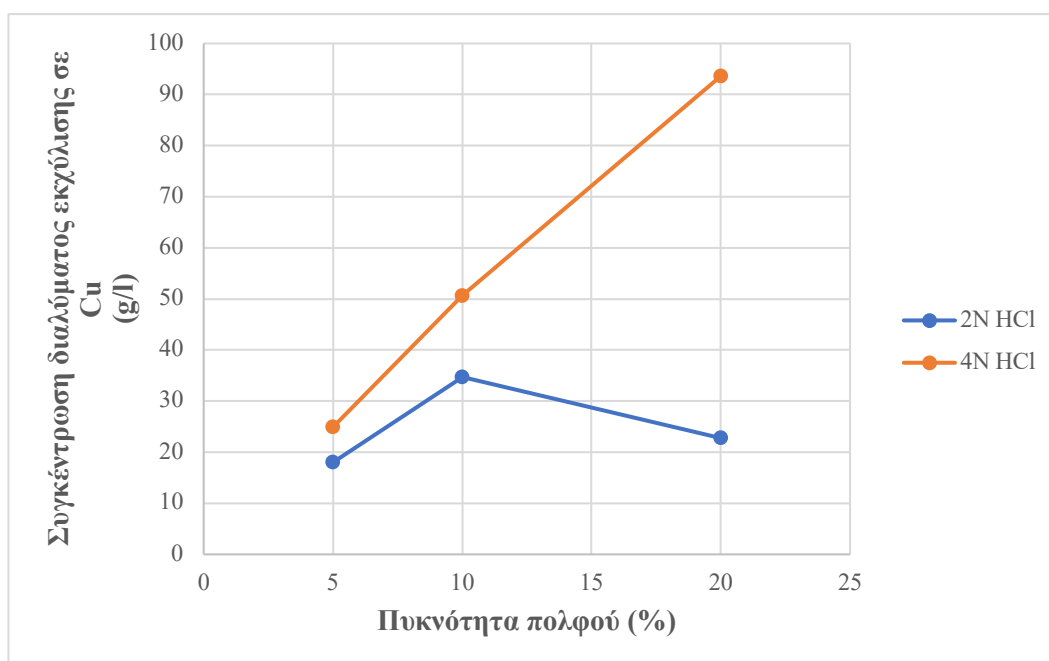
Πίνακας 6.8: Δοκιμές εκχύλισης για την ανάκτηση χαλκού (ανάκτηση συναρτήσει συγκέντρωσης HCl & πυκνότητας πολφού).

Δοκιμή	Fe		Ni		Zn		Cu	
	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %
X ₁	0,32	41,72	0,89	100	0,56	100	18,00	70,23
X ₂	0,82	54,37	1,74	100	1,43	100	34,70	67,69
X ₃	0,51	17,02	1,56	65	1,00	96,15	22,80	22,24
X ₄	0,48	63,91	1,06	100	0,68	100	24,88	97,05
X ₅	1,01	66,89	1,96	100	1,38	100	50,70	98,91
X ₆	1,61	53,25	3,64	100	2,56	100	93,60	91,30

Από τις δοκιμές αυτές διαπιστώθηκε πως σε συγκέντρωση εκχυλιστικού μέσου 4N τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα συγκριτικά με αυτά σε συγκέντρωση 2N σε οποιαδήποτε πυκνότητα πολφού. Με την ανάκτηση στη συγκέντρωση αυτή να ξεπερνάει το 90% σε όλες τις περιπτώσεις. Τα καλύτερα αποτελέσματα, όμως, βρέθηκαν σε συγκέντρωση εκχυλιστικού μέσου 4N και πυκνότητα πολφού 10%, όπου η ανάκτηση του χαλκού φτάνει το 98,91%.



Γράφημα 6.2. Ανάκτηση Cu συναρτήσει της πυκνότητας πολφού. Συνθήκες πειράματος: συγκέντρωση 2N & 4N HCl, συγκέντρωση H_2O_2 2 ml/g σκόνης, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνος 24h.



Γράφημα 6.3. Συγκέντρωση διαλύματος εκχύλισης σε Cu συναρτήσει της πυκνότητας πολφού. Συνθήκες πειράματος: συγκέντρωση 2N & 4N HCl, συγκέντρωση H_2O_2 2 ml/g σκόνης, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνος 24h.

Από τα παραπάνω διαγράμματα (Γράφημα 6.2 & Γράφημα 6.3) παρατηρείται πως τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων σε συγκέντρωση 4N HCl είναι πολύ πιο ικανοποιητικά, τόσο ως προς την ανάκτηση όσο και ως προς τη τελική συγκέντρωση του διαλύματος σε Cu. Μάλιστα, παρατηρείται πως στη συγκέντρωση αυτή του εκχυλιστικού μέσου, ακόμα και όταν πέφτει η ανάκτηση, η συγκέντρωση του διαλύματος σε Cu εξακολουθεί να αυξάνεται.

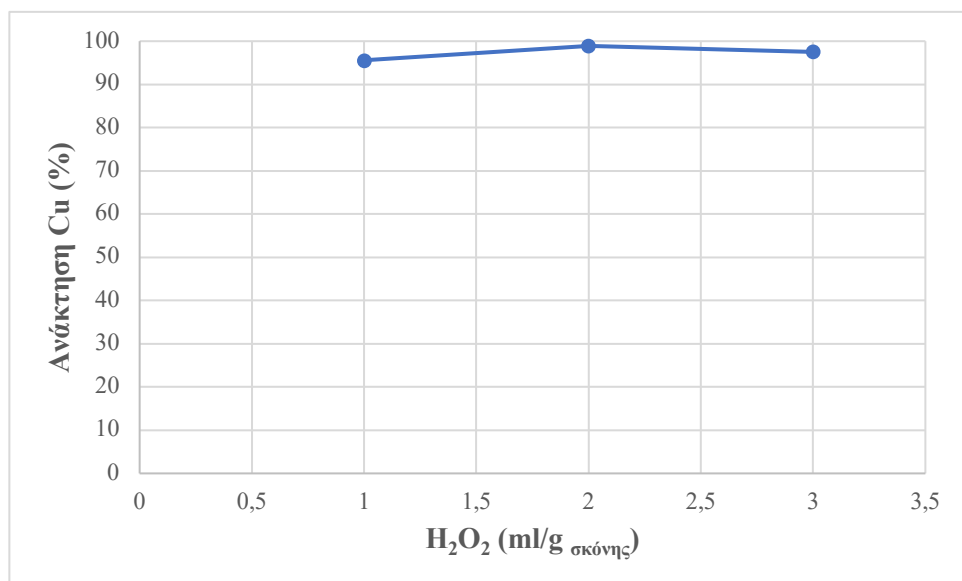
6.3.3. Επίδραση της ποσότητας του οξειδωτικού στην εκχυλισιμότητα του Cu

Στον Πίνακα 6.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που εκτελέστηκαν για τη διερεύνηση της επίδρασης της ποσότητας του H₂O₂ στην εκχυλισιμότητα του Cu.

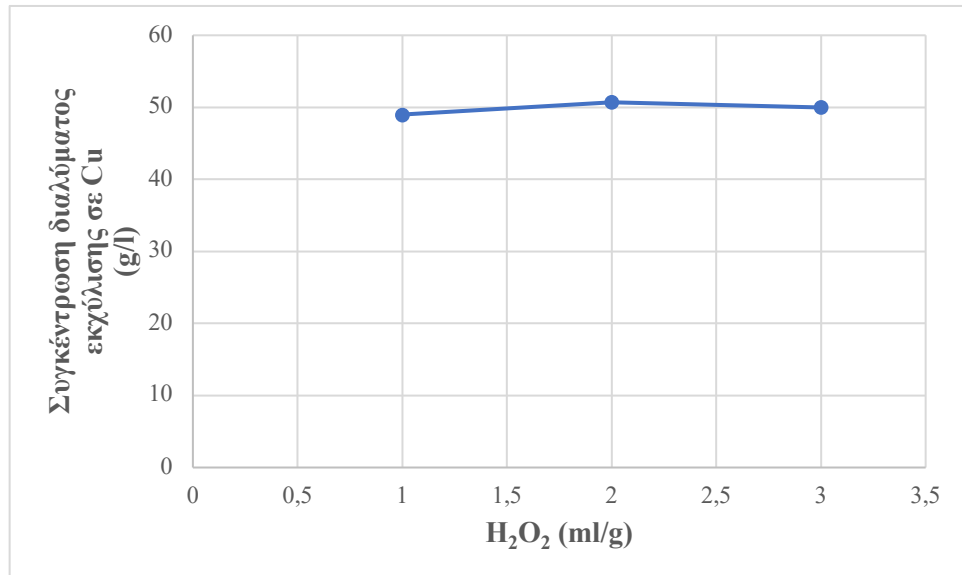
Πίνακας 6.9: Δοκιμές εκχύλισης για την ανάκτηση χαλκού (ανάκτηση συναρτήσει συγκέντρωσης H₂O₂).

Δοκιμή	Fe		Ni		Zn		Cu		Sn	
	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %
X ₇	1,01	66,89	1,83	100	1,60	100	49,00	95,59	0,54	33,05
X ₅	1,01	66,89	1,96	100	1,38	100	50,70	98,91	0,63	38,99
X ₈	0,86	56,95	1,70	100	1,39	100	50,00	97,54	0,58	36,02

Μετά τις πρώτες δοκιμές εκχύλισης για την ανάκτηση χαλκού και την επιλογή της κατάλληλης συγκέντρωσης του εκχυλιστικού μέσου (4N HCl) και πυκνότητας πολφού (10%), μελετήθηκε η επίδραση που έχει η ποσότητα του οξειδωτικού (H₂O₂). Έγιναν δοκιμές για 2 ml H₂O₂ /g σκόνης, 1ml H₂O₂ /g σκόνης και 3 ml H₂O₂ /g σκόνης. Από τα αποτελέσματα, διαπιστώθηκε πως και στις τρεις περιπτώσεις η ανάκτηση του χαλκού ξεπερνούσε το 95%.



Γράφημα 6.4. Ανάκτηση Cu συναρτήσει της ποσότητας H₂O₂. Συνθήκες πειράματος: συγκέντρωση 4N HCl, συγκέντρωση H₂O₂ 2 ml/g σκόνης, πυκνότητα πολφού 10%, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνος 24h.



Γράφημα 6.5. Συγκέντρωση διαλύματος εκχύλισης σε Cu συναρτήσει της ποσότητας H₂O₂. Συνθήκες πειράματος: συγκέντρωση 4N HCl, συγκέντρωση H₂O₂ 2 ml/g σκόνης, πυκνότητα πολφού 10%, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνος 24h.

Όπως φαίνεται και στα παραπάνω διαγράμματα (**Γράφημα 6.4 & Γράφημα 6.5**) τα 2ml H₂O₂ /gσκόνης εκχυλίζουν ποσοτικά το χαλκό (98% περίπου), ωστόσο και χαμηλότερη συγκέντρωση (1ml H₂O₂ /gσκόνης) έχει ικανοποιητική ανάκτηση σε χαλκό ξεπερνώντας το 95%.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Με βάση τα αποτελέσματα από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Αναπτύχθηκε μια φιλική ως προς το περιβάλλον μέθοδος καθώς:
 - ⇒ Καταναλώνεται ελάχιστη ενέργεια
 - ⇒ Δεν παράγονται αέρια του θερμοκηπίου
- Η ανάκτηση του Sn, προ της ανάκτησης του Cu, αποδείχτηκε εφικτή και μπορεί να γίνει σε τρία στάδια εκχύλισης με πολύ καλή ανάκτηση του Sn, της τάξης του 90%, και μάλιστα χωρίς σημαντικές απώλειες Cu (δεν ξεπερνούν το 4%). Στις συνθήκες αυτές, ανακτώνται και τα άλλα ενδιαφέροντα μέταλλα του Zn και Ni σε ποσοστά 92% και 60%, αντιστοίχως. Η συνεξαγωγή του σιδηρού είναι της τάξης του 94%.
- Μετά την απομάκρυνση του Sn, η περιεκτικότητα του Cu στη σκόνη ανήλθε στο 50% w/w.
- Οι δοκιμές εκχύλισης του Cu, στην εμπλουτισμένη στο στοιχείο αυτό σκόνη, έδειξαν ότι η ανάκτησή του μπορεί να είναι σχεδόν πλήρης σε συνθήκες εκχύλισης: 4N HCl, 2 ml H₂O₂ / g σκόνης, πυκνότητα πολφού 10%, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνος εκχύλισης 24 ώρες. Μείωση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος σε συγκεντρώσεις κάτω από 4N καθώς και αύξηση της πυκνότητας πολφού πάνω από 10% μειώνουν την ανάκτηση του Cu.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι ενθαρρυντικά για τη δεδομένη προσέγγιση του συγκεκριμένου συστήματος. Όμως, σαφώς απαιτείται λεπτομερέστερη μελέτη και αριστοποίηση τόσο του σταδίου προεπεξεργασίας της αρχικής σκόνης προς ανάκτηση του Sn όσο και του σταδίου ανάκτησης του Cu.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Directive of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) in 2012/19. 2012, OJ L 197, 24.7.2012: Greece. p. 38-71.
- [2] Τσελέκας Γ. (2019). «Προκατεργασία και χαρακτηρισμός αποβλήτου από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων με στόχο την ανάκτηση περιεχόμενων μετάλλων». Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [3] Μασαβέτας Η. (2017). «ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ». Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [4] Ilankoon I.M.S.K., Ghorbani Y., Chong M.N., Herath G., Moyo T. and Petersen J. (2018). “E-waste in the international context – A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery”. Waste Management, 8, pp. 258-275.
- [5] Hao J., Wang Y., Wu Y. and Guo F. (2020). “Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives”. Resources, Conservation & Recycling, 157, pp.1-15
- [6] Baldé C.P., Forti V., Gray V., Kuehr R. and Stegmann P. (2017). The Global E-waste Monitor 2017. Quantities, flows and the circular economy potential.
- [7] Forti V., Baldé C.P., Kuehr R. and Bel G. (2020). The Global E-waste Monitor 2020. Quantities, flows and the circular economy potential.
- [8] <http://worldloop.org/e-waste/illegal-flows/> (Πρόσβαση: 20/3/2021)
- [9] Zoeteman B.C.J., Krikke H.R. and Venselaar J. (2010). “Handling WEEE waste flows: on the effectiveness of producer responsibility in a globalizing world”. Int. J. Adv. Manuf. Technol., 47, pp. 415-436
- [10] Παπαϊωάννου Κ. (2018). «Χαρακτηρισμός Αποβλήτου από Πλακέτες Τυπωμένων Κυκλωμάτων και Διερεύνηση Ανάκτησης Περιεχομένων Μετάλλων». Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [11] <https://www.electrocycle.gr/basic-page/55/stoiheia-syllogis> (Πρόσβαση: 22/3/2021)
- [12] Isildar A., Hullebusch E.D., Lenz M., Laing G., Marra A., Cesaro A., Panda S., Akcil A., Kucuker A. and Kuchta K. (2019). “Biotechnological strategies for the recovery of

-
- valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) – A review”. Journal of Hazardous Materials, 362, pp. 467-481.
- [13] Kaya M. (2016). “Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes”. Waste Management, 57, 64-90.
- [14] Kumar A., Holuszko M. and Espinosa D.C.R. (2017). “E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices”. Resource, Conservation and Recycling, 122, pp. 32-42.
- [15] Ροκά Ε. (2012). «Τρόποι ανακύκλωσης Ηλεκτρικού, Ηλεκτρονικού και λοιπού εξοπλισμού επιπέδου 1 κατά OSI απαραίτητου για τη λειτουργία των απομακρυσμένων τηλεφωνικών κέντρων (RSS) βάση προτύπων ETSI, και του δικτύου διασύνδεσης αυτών». Πτυχιακή Εργασία, ΤΕΙ Πειραιά.
- [16] European Commission, Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability. presented at COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS. 2020.
- [17] Γαλάκος Ι. (2019). «ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΠΛΑΚΕΤΕΣ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ». Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [18] Bobba S., Carrara S., Huisman J., Mathieux F. and Pavel C. (2020). “Critical Raw Materials in Technologies and Sectors in the EU”. in European Commission, Publications Office of the European Union, pp. 15
- [19] Arshadi M., Yaghmaei S. and Mousavi S.M. (2018). “Content evaluation of different waste PCBs to enhance basic metals recycling”. Resource, Conservation and Recycling, 139, pp. 298-306.
- [20] Jerozolimskie A. (2014). “Metals Content in Printed Circuit Board Waste”. Pol. J. Environ. Stud., 23 (6), pp. 2365-2369.
- [21] Tuncuk A., Stazi V., Akcil A., Yazici E. and Deveci H. (2012). “Aqueous metal recovery techniques from e-scrap Hydrometallurgy in recycling”. Minerals Engineering, 25 (1), 28-37.
- [22] Chagnes A., Cote G., Ekberg C., Nilson M. and Retegan T. (2016). “WEEE RECYCLING: Research, Development and Policies”. Elsevier ISBN: 978-0-12-803363-0.

-
- [23] Fujita T., Ono H., Dodbiba G. and Yamaguchi K. (2014). “Evaluation of a recycling process for printed circuit board by separation and heat treatment”. Waste Management, 34 (7), pp. 1264-1273.
- [24] Colledani M., Copani G. and 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
- [25] Akcil A., Erust C., Gahan C.S., Ozgun M., Sahin M. and Tuncuk A. (2015). “Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants-A review”. Waste Management, 45, pp. 258-271.
- [26] <https://www.lme.com> (Πρόσβαση: 31/3/2021)31/03/2021
- [27] Li H., Eksteen J. and Oraby E. (2018). “Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review”. Resources, Conservation & Recycling, 139, pp. 122-139.
- [28] Cui J. and Forssberg E. (2003). “Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review”. Journal of Hazardous Materials, B99, pp.243-263.
- [29] Khaliq A., Rhamdhani M.A., Brooks G. and Masood S. (2014). “Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective”. Resources, 3 (1), pp. 152-179.
- [30] Αγατζίνη-Λεονάρδου Σ. (2017). «ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ». Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [31] Tunsu C. and Retegan T. (2016). Chapter 6 – Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE. WEEE Recycling, Chagnes A. et al., Editors, Elsevier. pp. 139-175.
- [32] Birloaga I., De Michelis I., Ferella F., Buzatu M. and Vegliò F. (2013). “Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery”. Waste Management, 33 (4), pp. 935-941.
- [33] Ping Z., ZeYun F., Jie L., Qiang L., GuangRen Q. and Ming Z. (2009). “Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board”. Journal of Hazardous Materials, 166 (2), pp. 746-750.
- [34] Hanafi J., Jobiliong E., Christiani A., Soenarta D. C., Kurniawan J. and Irawan J. (2012). “Material Recovery and Characterization of PCB from Electronic Waste”. Procedia – Social and Behavioral Sciences, 57, pp. 331-338.

-
- [35] Amit C., Singh K.K. and Mankhand T.R. (2013). “Extraction of Tin and Copper by Acid Leaching of PCBs”. International Journal of Metallurgical Engineering.
- [36] Jadhav U. and Hocheng H. (2015). “Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces”. (Vol. 5)
- [37] Yang J., Wu Y. and Li J. (2012). “Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards”. Hydrometallurgy, 121-124, 1-6.
- [38] Oishi T., Koyama K., Alam S., Tanaka M. and Lee J. C. (2007). “Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions”. Hydrometallurgy, 89 (1), pp. 82-88.
- [39] Delfini M., Ferrini M., Manni A., Massacci P., Piga L. and Scoppettuolo A. (2011). Optimization of Precious Metal Recovery from Waste Electrical and Electronic Equipment Boards, (Vol. 2011)
- [40] Cui J. and Zhang L. (2008). “Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review”. Journal of Hazardous Materials, 158 (2-3), pp. 228-256.
- [41] Xu R., Li Q., Meng F., Yang Y., Xu B., Yin H. and Jiang T. (2020). « Bio-Oxidation of a Double Refractory Gold Ore and Investigation of Preg-Robbing of Gold from Thiourea Solution”. Metals 2020, 10 (9).
- [42] La Brooy S.R., Linge H.G. and Walker G.S. (1994). “Review of gold extraction from ores”. Minerals Engineering, 7 (10), pp. 1213-1241.
- [43] Mandot V., Saraswat V. and Jaitawat, N. (2017). “Recycling Technologies of PCBs”. Journal of Scientific Approach, 1, pp.6-11.
- [44] Κάτσαρη X. M. (2015). «ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΚΑΛΩΔΙΩΝ». Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [45] Αντωνίου Μ. (2017). «Ο χαλκός της Κύπρου». Πτυχιακή Εργασία., Σχολή Εφαρμοσμένων Επιστημών, Τ.Ε.Ι. Κρήτης.
- [46] Βλαχοπούλου Κ. Γ. (2009). «ΧΗΜΕΙΑ ΠΛΕΙΑΔΩΝ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ(II) ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΤΗ ΔΙ-2-ΠΥΡΙΔΥΛΟΚΕΤΟΝΗ, ΤΗΝ ΠΥΡΙΔΙΝΗ-2,6-ΔΙΜΕΘΑΝΟΛΗ ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΠΟΛΥΔΟΝΤΙΚΕΣ ΟΞΙΜΕΣ». Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [47] Pietrzyk S. and Tora B. (2018). “Trends in global mining – a review”. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 427.
- [48] <https://www.statista.com/statistics/264626/copper-production-by-country/>
(Πρόσβαση: 10/4/2021)

-
- [49] <https://copperalliance.org/wp-content/uploads/2017/03/Infographic-recycling.pdf> (Πρόσβαση: 10/4/2021)
- [50] <http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/3046> (Πρόσβαση: 10/4/2021)
- [51] <https://www.mining.com/markets/commodity/copper/all/> (Πρόσβαση: 12/4/2021)
- [52] <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Copper#tabIndex=2> (Πρόσβαση: 12/4/2021)
- [53] Wang L., Li Q., Sun X. and Wang L. (2019). “Separation and recovery of copper from waste printed circuit boards leach solution using solvent extraction with Acorga M5640 as extractant”. *Separation Science and Technology*, **54** (8), pp. 1302-1311.
- [54] Isildar A., Rene R. E., Hullebusch E.D.V. and Lens P.N.L. (2017). “Two-Step Leaching of Valuable Metals from Discarded Printed Circuit Boards, and Process Optimization Using Response Surface Methodology”. *Adv recycling Waste Manag*, **2** (2).
- [55] Yang H., Liu J. and Yang J. (2011). “Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards”. *Journal of Hazardous Materials*, **187**, pp. 393-400.
- [56] Choubey P.K., Panda R., Jha M.K., Lee J. and Pathak D.D. (2015). “Recovery of copper and recycling of acid from the leach liquor of discarded Printed Circuit Boards (PCBs)”. *Separation and Purification Technology*, **156** (2), pp. 269-275.
- [57] Le H.L., Jeong J., Lee J.C., Pandey B.D., Yoo J.M. and Huyunh T.H. (2011). “Hydrometallurgical Process for Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards (PCBs)”. *An International Journal*, **32** (2), pp. 90-104.
- [58] Hossain M.S., Yahaya A.N.A., Yacob L.S., Rahim M.Z.A., Yusof N.N.M. and Bachmann R.T. (2018). “Selective recovery of Copper from waste mobile phone printed circuit boards using Sulphuric acid leaching”. *Materialstoday: PROCEEDINGS*, **5** (10), pp. 21698-21702.
- [59] Sethurajan M. and Hullebusch E.D.V. (2019). “Leaching and Selective Recovery of Cu from Printed Circuit Boards”. *Metals*, **9** (10).
- [60] Correa M.M.J., Silvas F.P.C., Aliprandini P., Moraes V.T., Dreisinger D. and Espinosa D.C.R. (2018). “SEPARATION OF COPPER FROM A LEACHING SOLUTION OF PRINTED CIRCUIT BOARDS BY USING SOLVENT EXTRACTION WITH D2EHPA”. *Braz. J. Chem. Eng.*, **35** (3).

[61] Li H., Oraby E and Eksteen J. (2021). “Recovery of copper and the deportment of other base metals from alkaline glycine leachates derived from waste printed circuit boards (WPCBs)”. Hydrometallurgy, 199.