ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος
στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών

Βιοϋδρομεταλλουργική ανάκτηση μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Γκίνη Νερίντ

Επιβλέπουσα: Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, Καθηγήτρια

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος
στη Μεταλλουργία και Τεχνολογία Υλικών

Βιοϋδρομεταλλουργική ανάκτηση μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Γκίνη Νερίντ

Επιβλέπουσα: Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις …..

Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Καθηγήτρια ΕΜΠ ..... (Υπογραφή)

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

Κούση Παυλίνα, ΕΔΙΠ ΕΜΠ ..... (Υπογραφή)

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022

Πρόλογος

Τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) είναι το ταχύτερα αυξανόμενο ρεύμα αποβλήτων στον κόσμο ενώ η πλειονότητα των αποβλήτων αυτών απορρίπτεται ελεύθερα στις αναπτυσσόμενες χώρες. Τα απόβλητα πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ) αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των ηλεκτρονικών αποβλήτων και η ακατάλληλη διαχείρισή τους τους μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντική ρύπανση και κινδύνους για την υγεία. Επιπλέον, οι ΠΤΚ περιέχουν σημαντικές ποσότητες βασικών και πολύτιμων μετάλλων, πολύ μεγαλύτερες από αυτές των μεταλλευμάτων, και είναι σημαντική πηγή ανάκτησης μετάλλων ενδιαφέροντος αποτελώντας αξιόλογες πρώτες ύλες δευτερογενούς μεταλλουργίας. Εντάσσονται λοιπόν στις πρώτες ύλες του κλάδου της δευτερογενούς μεταλλευτικής (urban mining) και μεταλλουργίας. Οι συμβατικές πρακτικές και τεχνολογίες ανακύκλωσης που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση πολύτιμων και βασικών μετάλλων μπορεί να είναι ενεργοβόρες και ρυπογόνες και άρα μη συμβατές με τις αρχές της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας. Η υδρομεταλλουργία που βασίζεται στη χημική εκχύλιση είναι γρήγορη και αποτελεσματική, αλλά μπορεί να προκαλεί δευτερογενή ρύπανση. Η βιολογική εκχύλιση είναι μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση, φιλική προς το περιβάλλον και οικονομικά ενδιαφέρουσα, παρότι είναι πιο αργή. Στην παρούσα διπλωματική εξετάζονται οι δυνατότητες της βιοεκχύλισης για την ανάκτηση μεταλλικών στοιχείων από απόβλητα ΠΤΚ. Συγκεκριμένα εξετάζονται τα είδη των μικροοργανισμών που έχουν χρησιμοποιηθεί, από μεμονωμένα στελέχη έως μεικτές καλλιέργειες, η αποδοτικότητά τους και οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση διεργασιών βιοεκχύλισης.

Ευχαριστίες: Ευχαριστώ θερμά την κυρία Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής εργασίας μου, για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθειά της σε όλα τα στάδια της εκπόνησης. Ευχαριστώ επίσης θερμά τα μέλη της τριμελούς επιτροπής εξέτασης της διπλωματικής, τον Καθηγητή κύριο Πέτρο Τσακιρίδη και την κυρία Παυλίνα Κούση ΕΔΙΠ για τα σχόλια και τις παρατηρήσεις τους.

Επίσης, ευχαριστώ τους γονείς μου για τη συμπαράσταση και την υποστήριξή τους.

Περίληψη

Οι ταχέως αναπτυσσόμενες ροές των ηλεκτρονικών αποβλήτων, αποτελούν προκλήσεις τόσο από την άποψη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από ακατάλληλες πρακτικές διαχείρισης όσο και από το γεγονός ότι αποτελούν αξιόλογες δευτερογενείς πηγές μετάλλων (πολύτιμων και βασικών) Τα απόβλητα πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ) αποτελούν μεγάλο μέρος των ηλεκτρονικών αποβλήτων που είναι πολύ πλούσια σε βασικά και πολύτιμα μέταλλα. Μέχρι πρόσφατα, χρησιμοποιούνταν ενεργοβόρες και μη φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές όσον αφορά τις διαδικασίες ανάκτησης μετάλλων. Συνήθεις τεχνολογίες ανάκτησης μετάλλων από ΑΗΕΕ βασίζονται στην πυρομεταλλουργία και την υδρομεταλλουργία. Πρόσφατα γίνεται προσπάθεια για την ανάπτυξη τεχνολογιών που βασίζονται στη βιοϋδρομεταλλουργία ή βιοεκχύλιση καθόσον αυτές παρουσιάζουν πλεονεκτήματα ως προς την εξοικονόμηση ενέργειας και υλικών και είναι φιλικότερες περιβαλλοντικά και από τις υδρομεταλλουργικές. Η παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζει τους βασικούς μηχανισμούς της βιοεκχύλισης, την τρέχουσα κατάσταση της έρευνας για τη βιοεκχύλιση βασικών και πολύτιμων μετάλλων από ΑΗΗΕ, την επίδραση των παραμέτρων στην απόδοση της βιοεκχύλισης και τις προκλήσεις που συνδέονται με την απόδοση και την ανάπτυξη σε πλήρη κλίμακα τεχνολογιών βιοεκχύλισης.

Η εργασία αποτελείται από έξι κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο, γίνεται αναφορά στο πρόβλημα των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού και αναδεικνύεται το μέγεθός του. Επίσης, αναφέρεται η σπουδαιότητα των ΑΗΗΕ και συγκεκριμένα των ΠΤΚ ως δευτερεύουσες πηγές μετάλλων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, αναφέρονται οι διεργασίες μηχανικής προπαρασκευής, οι τεχνικές ανάκτησης (πυρομεταλλουργία-υδρομεταλλουργία) που εφαρμόζονται αυτήν τη στιγμή σε βιομηχανική κλίμακα και οι περιορισμοί κάθε τεχνικής.

Στο τρίτο κεφάλαιο, αναφέρονται οι αρχές της βιοϋδρομεταλλουργίας, ή αλλιώς βιοεκχύλισης, τα είδη και οι συνθήκες ανάπτυξης και δράσης των μικροοργανισμών και οι κύριοι μηχανισμοί κινητοποίησης μετάλλων από αυτούς.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, γίνεται μία εκτενής αναφορά σε δημοσιευμένα δεδομένα όσον αφορά τη βιοεκχύλιση του χαλκού και έπειτα του χρυσού από ΠΤΚ.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, γίνεται αναφορά στους περιοριστικούς παράγοντες για τη βιοεκχύλιση των ΑΗΗΕ τόσο βιοτικούς όσο και αβιοτικούς και στους τρόπους αντιμετώπισης αυτών των παραγόντων.

Τέλος, γίνεται μία σύγκριση των τεχνικών επεξεργασίας των ΑΗΗΕ, έπειτα μία σύγκριση των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται στη βιοεκχύλιση, αναφέρονται στρατηγικές για την ανάπτυξη μίας βιώσιμης τεχνολογίας ανάκτησης μετάλλων από ΑΗΗΕ και παρουσιάζονται τα γενικά συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας.

Λέξεις-κλειδιά: βιοϋδρομεταλλουργία, βιοεκχύλιση, χαλκός, χρυσός, απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων

Summary

The rapidly growing flow of e-waste is a new environmental challenge in terms of management, recycling, reuse and recovery of base metals such as copper and precious metals such as gold. Waste Printed Circuit Boards (PCBs) represent an important part of e-waste as they are very rich in base and precious metals. So far, energy intensive and usually non-environmentally friendly technologies are used for the recovery of base and precious metals from PCBs. Pyrometallurgical and hydrometallurgical processes apply for the recovery of metals from PCBs., Recently, increasing efforts for the development of alternative processes include biohydrometallurgy, or bioleaching, because they may constitute more eco-friendly and cost-effective options. This diploma thesis presents the basic mechanisms of bioleaching, the current state of research on base and precious metals bioleaching from PCBs, the effect of process parameters on bioleaching efficiency and challenges linked to the performance and scaling up of this technology.

In the first chapter, the problem of waste electrical and electronic equipment is presented and its magnitude is highlighted. The importance of WEEE and in particular PCBs as a secondary source of metals is also mentioned.

The second chapter presents the physical pretreatment processes, the pyrometallurgical and hydrometallurgical processes currently used in industrial scale and their limitations.

The third chapter describes the principles of biohydrometallurgy, or bioleaching, the species of microorganisms used in bioleaching and their growth characteristics as well as the main mechanisms of metal immobilization by microorganisms.

A review of the existing data found in literature, on the bioleaching of copper and gold from PCBs, is presented in the fourth chapter.

The fifth chapter discusses the limiting factors, both biotic and abiotic, concerning the bioleaching of PCBs, and the ways to overcome these factors.

Finally, the various PCB treatment practices are compared; then the microorganisms used in bioleaching are compared; strategies for the development of a sustainable metal recovery technology from PCBs are mentioned; and the overall conclusions of the thesis are reported.

Keywords: biohydrometallurgy, bioleaching, copper, gold, waste electric and electronic equipment, printed circuit boards

Περιεχόμενα

Πρόλογος i

Περίληψη iii

Summary v

Περιεχόμενα vii

Κατάλογος σχημάτων xi

Κατάλογος πινάκων xv

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1

1.1 Παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ και ΠΤΚ 1

1.2 Δυνητικοί κίνδυνοι ακατάλληλης διαχείρισης ΑΗΗΕ 3

1.3 Κανονισμοί και διαχείριση ΑΗΗΕ 4

1.4 Μέταλλα σε ΑΗΗΕ και ΠΤΚ 5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΑΗΗΕ 9

2.1 Γενικά για τις τεχνολογίες ανάκτησης μετάλλων 9

2.2 Μηχανική προεπεξεργασία των ηλεκτρονικών αποβλήτων 11

2.2.1 Χειρωνακτική ταξινόμηση και διαχωρισμός 12

2.2.2 Μείωση μεγέθους 12

2.2.3 Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός και διαχωρισμός με δινόρρευμα 13

2.2.4 Μαγνητικός διαχωρισμός 13

2.2.5 Βαρυτικός διαχωρισμός 13

2.3 Πυρομεταλλουργικές διεργασίες ανάκτησης μετάλλων από ΠΤΚ 14

2.3.1 Προεπεξεργασία των ΠΤΚ 15

2.3.2 Καύση 17

2.3.3 Πυρόλυση 18

2.3.3.1 Μέθοδοι με βάση την πυρόλυση σε στάδιο διερεύνησης 19

2.3.4 Περιορισμοί πυρομεταλλουργικών διεργασιών 22

2.4 Υδρομεταλλουργικές διεργασίες ανάκτησης μετάλλων από ΠΤΚ 22

2.4.1 Εκχύλιση χαλκού 26

2.4.1.1 Με νιτρικό οξύ 26

2.4.1.2 Με αμμωνία - άλατα αμμωνίου 26

2.4.1.3 Με χλώριο 27

2.4.2 Εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων 28

2.4.2.1 Με κυάνιο 28

2.4.2.2 Με θειοθεικά 29

2.4.2.3 Με θειουρία 29

2.4.2.4 Με αλογόνα 30

2.4.3 Παράδειγμα ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την ταυτόχρονη ανάκτηση χαλκού και πολύτιμων μετάλλων από ΠΤΚ 30

2.4.4 Περιορισμοί υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας 33
2.4.5 Ηλεκτρανάκτηση μετάλλων 34

2.5 Βιοϋδρομεταλλουργική επεξεργασία ΑΗΗΕ 35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ 37

3.1 Ανάκτηση μετάλλων μέσω βιολογικών δράσεων 37

3.2 Αρχές και μηχανισμοί μικροβιακής εκχύλισης 38
3.2.1 Μηχανισμοί διαλυτοποίησης θειούχων ενώσεων των μετάλλων: μέσω θειοθειικών και πολυθειούχων 39
3.2.2 Φυσικοί μηχανισμοί: άμεσος, έμμεσος και συνδυασμός μηχανισμών εκχύλισης 41
3.2.3 Μηχανισμοί κινητοποίησης μετάλλων 43
3.2.3.1 Οξειδοαναγωγή (Redoxolysis) 43
3.2.3.2 Διαλυτοποίηση μέσω του σχηματισμού οργανικών ή ανόργανων οξέων (Acidolysis) 45
3.2.3.3 Συμπλοκοποίηση (Complexolysis) 45

3.3 Μικροοργανισμοί στη βιοεκχύλιση 47
3.3.1 Χημειολιθοαυτότροφα βακτήρια 47
3.3.2 Ετερότροφα βακτήρια 48
3.3.3 Ετερότροφοι μύκητες 49

3.4 Βιολογική εκχύλιση βασικών μετάλλων 53

3.5 Βιολογική εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων 55

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΠΛΑΚΕΤΕΣ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ 59

4.1 Βιοεκχύλιση χαλκού 59
4.1.1 Βιοεκχύλιση ΠΤΚ μικρής κλίμακας 59
4.1.2 Βιοεκχύλιση ΠΤΚ σε μεγαλύτερη κλίμακα 61

4.2 Βιοεκχύλιση χρυσού 64

4.3 Βιοεκχύλιση χαλκού και χρυσού 66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΠΕΡΙΟΡΙΣΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΠΤΚ 69

5.1 Περιορισμοί που οφείλονται σε βιοτικούς παράγοντες 69
5.1.1 Βακτηριακή προσκόλληση στα απόβλητα 69
5.1.1.1 Επιφανειακή τραχύτητα 69
5.1.1.2 Χημεία των μεταλλικών επιφανειών 70
5.1.1.3 Σύσταση και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του διαλύματος 70

5.2 Αντιμετώπιση των τοξικών επιδράσεων των ηλεκτρονικών αποβλήτων 72
5.2.1 Προσαρμογή των μικροοργανισμών στα βαρέα μέταλλα πριν από τη βιοεκχύλιση 73
5.2.2 Ανοχή των μεικτών καλλιεργειών σε βαρέα μέταλλα 74
5.2.3 Προσαρμογή μικροοργανισμών σε δύο ή περισσότερα στάδια στα βαρέα μέταλλα κατά τη βιοεκχύλιση 76

5.3 Περιορισμοί αβιοτικών παραγόντων 77

5.3.1 Επίδραση της περιεκτικότητας στην εκχύλιση χαλκού 77
5.3.2 Γαλβανικός δεσμός 79
5.3.3 Καταβύθιση 80
5.3.4 Επίδραση της πυκνότητας του πολφού στη βιολογική εκχύλιση των ηλεκτρονικών αποβλήτων 82

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 85

6.1 Εισαγωγή 85

6.2 Διαθέσιμες τεχνολογίες – συγκριτική παρουσίαση 87

6.3 Απόδοση των μικροοργανισμών στη βιοεκχύλιση 91

6.4 Σύνοψη συμπερασμάτων 93

Βιβλιογραφία 95

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1 Παραγωγή ΑΗΗΕ το 2014 (●) και προβλέψεις για το 2020 (●). (Ο ΕΟΧ-33 περιλαμβάνει τα 28 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης [ΕΕ] συν την Ελβετία, την Ισλανδία, τη Νορβηγία, το Λιχτενστάιν και την Τουρκία.) (Işıldar, 2018)

Σχήμα 2.1 Διάγραμμα ροής προτεινόμενης υβριδικής ανάκτησης μετάλλων από απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) όπου τα βασικά και τα πολύτιμα μέταλλα εκχυλίζονται και ανακτώνται σε δύο ξεχωριστές διεργασίες από τις απορριπτόμενες πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (Tuncuk *et al.* 2015)

Σχήμα 2.2 Διάγραμμα ροής που δείχνει την πορεία αποσυναρμολόγησης των ΗΕ (Park *et al.*, 2015)

Σχήμα 2.3 Σχηματικό διάγραμμα και διατάξεις αποσυναρμολόγησης των ΗΕ από τις ΠΤΚ (Lee *et al.*, 2012)

Σχήμα 2.4 Διάγραμμα ροής ανάκτησης ΠΤΚ με καύση (Wang *et al.* 2017)

Σχήμα 2.5 Σχηματική απεικόνιση του συστήματος πυρόλυσης: (1) κενόμετρο, (2) φούρνος ελεγχόμενης θερμοκρασίας, (3) αντιδραστήρας, (4) ψυχρή παγίδα, (5) σωλήνας ξήρανσης, (6) αντλία κενού, (7) αλκαλικό διάλυμα και (8) συλλέκτης αερίων (Zhou *et al.*, 2010)

Σχήμα 2.6 Σχηματικό διάγραμμα της προβλεπόμενης διεργασίας με αντιδραστήρα πλάσματος υψηλής θερμοκρασίας (Szałatkiewicz *et al.*, 2013)

Σχήμα 2.7 Διατομή αντιδραστήρα πλάσματος: απόβλητα και τηγμένο προϊόν (πορτοκαλί βέλη), ροή πλάσματος (μαύρο βέλος), καυσαέρια (κόκκινο βέλος) (Szałatkiewicz *et al.*, 2013)

Σχήμα 2.8 Διάταξη διαχωρισμού/πυρόλυσης ΠΤΚ εργαστηριακής κλίμακας: T = μετρητής θερμοκρασίας, F = μετρητής ροής αζώτου, N2 = άζωτο, α = 45°, 1 = δοχείο πυρόλυσης, 2 = συμπυκνωτής, 3 = γυάλινη φιάλη(Riedewald *et al.* 2015)

Σχήμα 2.9 Παράδειγμα υδρομεταλλουργικής ανακύκλωσης ΠΤΚ για την ανάκτηση πολύτιμων μετλαλλων (Park *et al.*, 2009)

Σχήμα 2.10 Προτεινόμενο διάγραμμα ροής για την ανάκτηση Cu, Ag, Au και Pd από απόβλητα ΠΤΚ (Ali Behnamfard *et al.*, 2013)

Σχήμα 2.11 Διάγραμμα ροής συνδυασμού πυρομεταλλουργικής - υδρομεταλλουργικής διεργασίας για την ανάκτηση μετάλλων (Tuncuk *et al.*, 2012)

Σχήμα 3.1 Μηχανισμοί εκχύλισης μέσω θειοθειικών και πολυθειούχων σε θειούχα μεταλλεύματα παρουσία οξεόφιλων μικροοργανισμών (Donati et al, 2007)

Σχήμα 3.2 Συγκριτική απεικόνιση των μηχανισμών (a) θειοθειικών και (b) πολυθειούχων στη (βιο)εκχύλιση θειούχων ενώσεων των μετάλλων (Schippers *et al.*, 2013)

Σχήμα 3.3 Απεικόνιση συνδυασμού μηχανισμών εκχύλισης: οξείδωση θείου (A), άμεσος (B) και έμμεσος (C) μηχανισμός (Brandl *et al.*, 2008)

Σχήμα 3.4 Μηχανισμοί (i) διαλυτοποίησης, (ii) άμεσης και έμμεσης οξειδοαναγωγής και (iii) συμπλοκοποίησης κατά τη βιοεκχύλιση μετάλλων από AHHE (Desmarais *et al.*, 2020)

Σχήμα 3.5 Μηχανισμός βιολογικής εκχύλισης πολύτιμων μετάλλων παρουσία κυανογόνων βακτηρίων (Desmarais *et al.*, 2020)

Σχήμα 5.1 Επίδραση της συγκέντρωσης Fe^{2+} στη βιολογική εκχύλιση χαλκού (Valix *et al.*, 2017)

Σχήμα 5.2 Ανοχή διαφόρων μικροοργανισμών στη συγκέντρωση χαλκού (Valix *et al.*, 2017)

Σχήμα 5.3 Επίδραση της περιόδου καλλιέργειας στην ανοχή των (αριστερά) *Acidithiobacillus thiooxidans* και (δεξιά) *Acidithiobacillus ferrooxidans* στο χαλκό καθώς και στην ανάκτηση του χαλκού (Liang et. al., 2010)

Σχήμα 5.4 Επίδραση της συγκέντρωσης στην ανάκτηση του χαλκού με θειο-/σιδηρο-οξειδωτικά βακτήρια (Valix *et al.*, 2017)

Σχήμα 5.5 Επίδραση της συγκέντρωσης στον ρυθμό εκχύλισης του χαλκού με θειο-/σιδηρο-οξειδωτικά βακτήρια (Valix *et al.*, 2017)

Σχήμα 5.6 Μέση σύσταση ΠΤΚ σε βασικά μέταλλα (Valix *et al.*, 2017)

Σχήμα 5.7 Ανάκτηση χαλκού από άμεση βιολογική εκχύλιση ΠΤΚ με οξεόφιλα θειο/σιδηρο-οξειδωτικά βακτήρια και χρησιμοποιημένο διάλυμα σε συνάρτηση με την πυκνότητα του πολφού (Valix *et al.*, 2017)

Σχήμα 6.1 Απεικόνιση μίας ολοκληρωμένης προσέγγισης για την ανάκτηση χαλκού και την ανακύκλωση των ΠΤΚ (Awasthi *et al.*, 2016)

Σχήμα 6.2 Σύγκριση της απόδοσης διαφόρων μικροοργανισμών για την εκχύλιση χαλκού από ηλεκτρονικά απόβλητα (Valix *et al.*, 2017)

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1.1 Περιεχόμενα μέταλλα και η οικονομική αξία των ΠΤΚ ενός προσωπικού υπολογιστή (ανά τόνο) (Hagelüken *et al.*, 2006)

Πίνακας 2.1 Σύγκριση τεχνικών ανάκτησης μετάλλων (Isildar, 2018)

Πίνακας 2.2 Επισκόπηση των υδρομεταλλουργικών μεθόδων ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα (Abdul Khaliq *et al.*, 2014)

Πίνακας 3.1 Σύνοψη των μηχανισμών βιοεκχύλισης και των μικροοργανισμών που εμπλέκονται στη διαδικασία (Desmarais *et al.*, 2020)

Πίνακας 3.2 Βιολογική εκχύλιση μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων μέσω διαφόρων μηχανισμών (Isildar *et al.*, 2016)

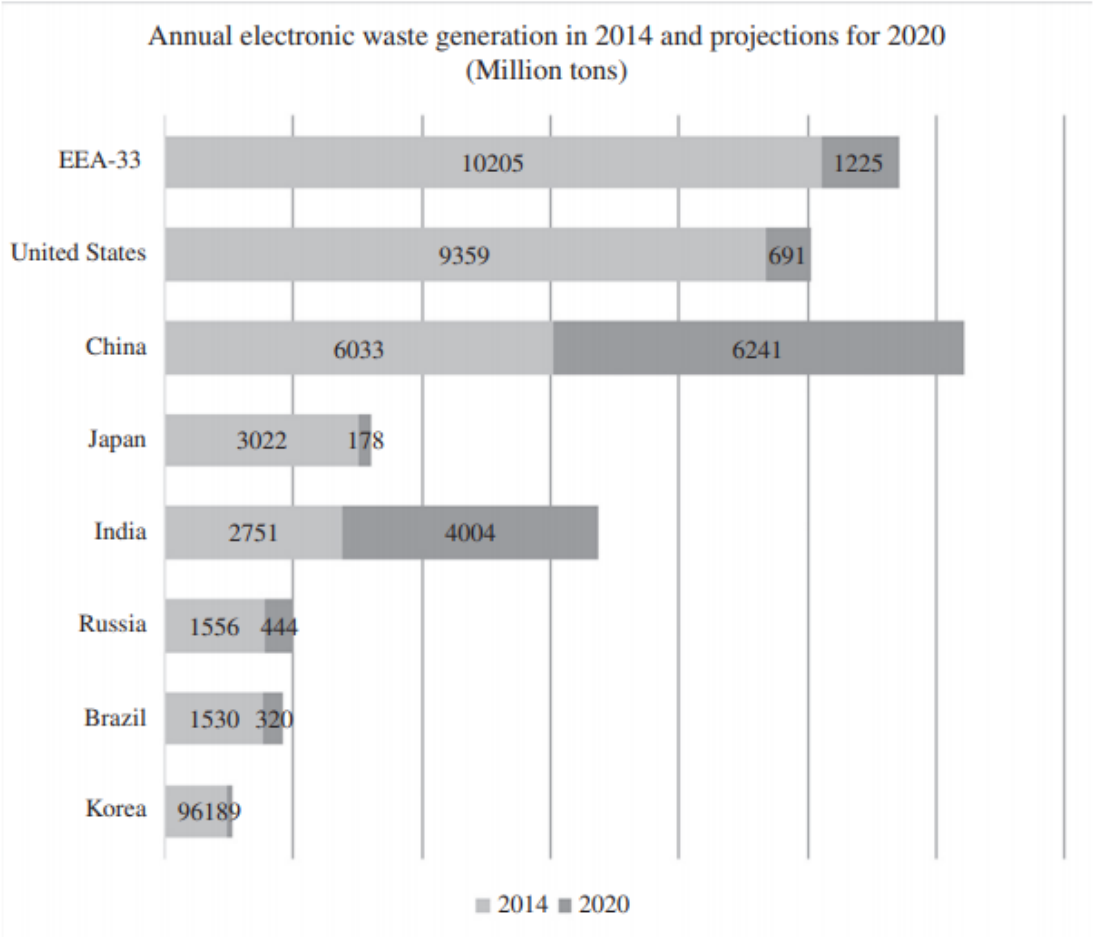
Πίνακας 6.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μεθόδων ανακύκλωσης για τις ΠΤΚ (Awasthi *et al.*, 2016)

Πίνακας 6.2 Οικονομική σκοπιμότητα και περιβαλλοντικές επιπτώσεις των μεθόδων ανακύκλωσης για τις ΠΤΚ (Akcil *et al.*, 2015)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ και ΠΤΚ

Η παγκόσμια παραγωγή αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) ήταν 41,8 εκατομμύρια τόνοι (Mt) το 2014, εκ των οποίων 9,8, 7,0 και 6,0 Mt ανήκαν σε χώρες του ΕΟΧ (οι χώρες του ΕΟΧ περιλαμβάνουν τα 28 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) συν την Ελβετία, την Ισλανδία, τη Νορβηγία, το Λιχτενστάιν και την Τουρκία), στις Ηνωμένες Πολιτείες (ΗΠΑ) και στην Κίνα, αντίστοιχα. Το Σχήμα 1.1 παρουσιάζει μια επισκόπηση των κυριότερων παραγωγών ΑΗΗΕ καθώς και των σχετικών προβλέψεων για το 2020. Η σύντομη οικονομική διάρκεια ζωής του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΗΗΕ) και η συνεχής καινοτομία στον τομέα των ηλεκτρονικών ειδών ευρείας κατανάλωσης, σε συνδυασμό με την αυξημένη οικονομική προσιτότητα των συσκευών, έχουν οδηγήσει σε πρωτοφανή αύξηση των ΑΗΗΕ σε παγκόσμια κλίμακα. Λόγω της φύσης των ροών ενέργειας και υλικών στην κατασκευή, χρήση και διάθεση ΗΗΕ, η διαχείριση αυτών των αποβλήτων προκαλεί παγκόσμια ανησυχία. Παρά την αυξανόμενη ευαισθητοποίηση των καταναλωτών και την προληπτική νομοθεσία, η διαχείριση σημαντικών ποσοτήτων ΑΗΗΕ περιλαμβάνει κυρίως είτε υγειονομική ταφή είτε μεταφορά σε αναπτυσσόμενες χώρες (μέσω νόμιμων ή παράνομων διαδρομών) είτε και απόρριψη χωρίς τήρηση νόμιμων προδιαγραφών. Στην Ευρώπη, συλλέγεται περίπου το 35% των ΑΗΗΕ, ενώ το υπόλοιπο είτε απορρίπτεται σε χώρους υγειονομικής ταφής, είτε αποστέλλεται στο εξωτερικό, είτε απλά χάνεται. Η παράνομη μεταφορά τέτοιων αποβλήτων είναι ένα καταστροφικό πρόβλημα, το οποίο επί του παρόντος αντιμετωπίζεται σε διεθνές επίπεδο, από πολλές νομοθετικές (Σύμβαση της Βασιλείας) και πολιτικές πρωτοβουλίες (καταπολέμηση του παράνομου εμπορίου ΑΗΗΕ, CWIT).



Σχήμα 1.1 Παραγωγή ΑΗΗΕ το 2014 (●) και προβλέψεις για το 2020 (●) (Ο ΕΟΧ-33 περιλαμβάνει τα 28 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης [ΕΕ] συν την Ελβετία, την Ισλανδία, τη Νορβηγία, το Λιχτενστάιν και την Τουρκία) (Işıldar *et al.* 2018)

Η ταχεία αύξηση της παραγωγής ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΗΗΕ) και η συνακόλουθη παραγωγή ΑΗΗΕ εξαρτώνται από την πρόσβαση σε διάφορες πρώτες ύλες. Η ανάκτηση του μεταλλικού κλάσματος των αποβλήτων είναι επιθυμητή λόγω του ότι αυτά περιέχουν μεγάλες ποσότητες βασικών μετάλλων όπως χαλκού αλλά και πολύτιμων: χρυσού, αργύρου, πλατίνας, παλλαδίου. Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ) 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. Συνήθως, η περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα των απορριφθέντων ΠΤΚ είναι ελκυστική για ανακύκλωση, αν και η σημασία των κρίσιμων μετάλλων συνδέεται όλο και περισσότερο

με τον επιχειρησιακό κίνδυνο στην αλυσίδα εφοδιασμού αυτών των στοιχείων. Πολλά μέταλλα που περιέχονται στα ΑΗΗΕ είναι κρίσιμα λόγω της περιορισμένης προσφοράς τους και της χρήσης τους σε υπερσύγχρονες εφαρμογές, π.χ. ηλεκτρικά οχήματα, ανεμογεννήτριες και ως εκ τούτου είναι σημαντικής οικονομικής σημασίας. Ο αριθμός των υλικών που χρησιμοποιούνται σε προϊόντα υψηλής τεχνολογίας έχει αυξηθεί σημαντικά (έως και 60 στοιχεία). Βρίσκονται κυρίως σε πολύπλοκα μείγματα ή σε μεταλλικές/κραματικές μορφές. Έτσι, η εκλεκτική ανάκτηση μετάλλων από ΑΗΗΕ έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον (Işıldar *et al.* 2018).

1.2 Δυνητικοί κίνδυνοι ακατάλληλης διαχείρισης ΑΗΗΕ

Η ακατάλληλη διαχείριση των ΑΗΗΕ προκαλεί πολλά παγκόσμια περιβαλλοντικά και κοινωνικά προβλήματα. Η υγειονομική ταφή είναι η συνηθέστερη μέθοδος διάθεσης των ΑΗΗΕ, όχι μόνο στις αναπτυσσόμενες χώρες αλλά και σε πολλές αναπτυγμένες χώρες. Περίπου το 40% των ΑΗΗΕ οδηγείται σε χώρους υγειονομικής ταφής (Cucchiella *et al.* 2015). Η ακατάλληλη διαχείριση των ΑΗΗΕ έχει σοβαρές συνέπειες ως προς τη ρύπανση και υποβάθμιση του περιβάλλοντος καθώς και ως προς τις απώλειες πολύτιμων πόρων. Τα ΑΗΗΕ περιέχουν πολλές επικίνδυνες ουσίες, όπως γυαλί που περιέχει μόλυβδο, βρωμιωμένα επιβραδυντικά φλόγας (BFRs), πολυβρωμιωμένα διφαινύλια (PBB), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB). Περιβαλλοντικοί κίνδυνοι όπως η εκχύλιση βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων στα υπόγεια ύδατα από τον χώρο υγειονομικής ταφής και η απελευθέρωση διοξινών από θερμική επεξεργασία είναι χαρακτηριστικοί για απόβλητα που προέρχονται από ΑΗΗΕ.

Η ανακύκλωση ΑΗΗΕ στις αναπτυσσόμενες χώρες αντιμετωπίζεται στο πλαίσιο ενός σε μεγάλο βαθμό άτυπου τομέα ανακύκλωσης που ενθαρρύνει την επαναχρησιμοποίηση των απορριφθέντων συσκευών και την υποβαθμισμένη ανακύκλωση. Εκτιμάται ότι 690.000 εργαζόμενοι συμμετείχαν σε άτυπη συλλογή και ανακύκλωση ΑΗΗΕ στην Κίνα, ωστόσο ο κλάδος αυτός μειώνεται σημαντικά λόγω της προληπτικής νομοθεσίας (Wang *et al.* 2012). Στην Ευρώπη, μόνο το 35% (3,3 εκατομμύρια τόνοι) των ΑΗΗΕ αναφέρεται ότι συλλέγεται επίσημα και το υπόλοιπο εικάζεται ότι αποστέλλεται στο εξωτερικό, υποβάλλεται σε επεξεργασία υπό υποβαθμισμένες συνθήκες ή απλώς ρίχνεται σε κάδους απορριμμάτων. Οι άτυπες πρακτικές ανακύκλωσης ΑΗΗΕ μπορεί να περιλαμβάνουν θέρμανση για αποσυναρμολόγηση και ανεξέλεγκτη καύση. Η τήξη των ΑΗΗΕ απελευθερώνει τοξικές ενώσεις ως δευτερογενείς ρύπους. Η επίσημη ανακύκλωση μπορεί

επίσης να είναι επιβλαβής για τους εργαζόμενους και τους κατοίκους της περιοχής όταν δεν τηρούνται αυστηρά οι κανονισμοί σχετικά με την ανθυγιεινή έκθεση σε μέταλλα. Εκτός από όλους τους κινδύνους που προέρχονται από τα ΑΗΗΕ, για την κατασκευή ΗΗΕ απαιτούνται πολλά μέταλλα. Περισσότεροι από ένα εκατομμύριο άνθρωποι σε 26 χώρες σε όλη την Αφρική, την Ασία και τη Νότια Αμερική εργάζονται στην εξόρυξη χρυσού, κυρίως υπό αδιευκρίνιστες και υποβαθμισμένες συνθήκες. Αυτό το ζήτημα έχει επιφέρει μια τάση περιορισμού της εκμετάλλεσης αυτών των ορυκτών και έχει ενισχύσει την κοινωνική ευθύνη ολόκληρης της αλυσίδας εφοδιασμού ηλεκτρονικών ειδών. Ορισμένες νεοσύστατες επιχειρήσεις με έδρα την ΕΕ, όπως η Fairphone με έδρα τις Κάτω Χώρες, έχουν σχεδιάσει και κατασκευάσει ηλεκτρονικά προϊόντα που είναι απαλλαγμένα από τα εν λόγω ορυκτά. Ομοίως, αρκετές μη κυβερνητικές οργανώσεις (ΜΚΟ), π.χ. WorldLoop και GoodElectronics, έχουν ξεκινήσει πρωτοβουλίες για την αποσύνδεση του περιβαλλοντικού και κοινωνικού κόστους που σχετίζεται με τη φάση κατασκευής, χρήσης και διάθεσης (Işıldar *et al.* 2018).

1.3 Κανονισμοί και διαχείριση ΑΗΗΕ

Η συλλογή και η επεξεργασία των ΑΗΗΕ ρυθμίζεται από την οδηγία ΑΗΗΕ στις 33 χώρες του ΕΟΧ (2012/19/ΕΕ), η οποία τροποποίησε την προηγούμενη οδηγία (2002/96/ΕΚ). Η οδηγία εισήγαγε το λεγόμενο "σύστημα επιστροφής", το οποίο αναθέτει την ευθύνη της συλλογής ΑΗΗΕ στους κατασκευαστές ηλεκτρονικών ειδών. Στην ΕΕ, τουλάχιστον το 85% των παραγόμενων αποβλήτων πρέπει να συλλέγεται χωριστά από τα αστικά απόβλητα μέχρι το 2020. Στις ΗΠΑ, τα ΑΗΗΕ είναι εδώ και πολύ καιρό ανοργάνωτα και οι παραγωγοί δεν υποχρεούνται να συνεισφέρουν στο περιβαλλοντικό και κοινωνικό κόστος των ΑΗΗΕ σε οποιοδήποτε στάδιο της διάρκειας ζωής της συσκευής. Από το 2017, 25 ομοσπονδιακά κράτη των ΗΠΑ ρυθμίζουν τα ΑΗΗΕ σε ένα σύμπλεγμα ετερογενών κανονισμών. Ο νομοθετικός κανονισμός της Κίνας, με τίτλο «Κανονισμοί για τη διαχείριση της ανακύκλωσης και επεξεργασίας αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού», υπαγόρευσε την υποχρεωτική ανακύκλωση των ΑΗΗΕ, την εφαρμογή της διευρυμένης ευθύνης των παραγωγών (EPR), τις καθιερωμένες επιδοτήσεις για την επίσημη ανακύκλωση και την υποχρεωτική πιστοποίηση για μεταχειρισμένο εξοπλισμό, με στόχο τον περιορισμό της επέκτασης του άτυπου τομέα. Η Κίνα διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στους παγκόσμιους τομείς της ηλεκτρονικής, ως σημαντικός προμηθευτής υλικών, παραγωγός συσκευών και αποδέκτης βιοτεχνολογιών στο τέλος του κύκλου ζωής τους για την ανάκτηση μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα και ΠΤΚ. Οι εκτεταμένες

προσπάθειες της Κίνας έχουν επιτύχει την εξάλειψη των ξένων αποβλήτων που εισέρχονται στη χώρα και τον καθαρισμό της παγκοσμίως διαβόητης χωματερής ΑΗΗΕ του Γκουιγιού (Işıldar *et al.* 2018).

1.4 Μέταλλα σε ΑΗΗΕ και ΠΤΚ

Ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός είναι εξαιρετικά πολύπλοκες συσκευές με έως και 60 στοιχεία που σχετίζονται με την κατασκευή τους. Η βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής ορισμένων κρίσιμων, σπάνιων και πολύτιμων μετάλλων. Για παράδειγμα, το 13% της παγκόσμιας ζήτησης για Au, 33% του Sn και 79% του In χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σύγχρονων ηλεκτρονικών συσκευών. Από την άποψη των ανακυκλωτών, τα ΑΗΗΕ είναι ένα πολύ περίπλοκο μείγμα υλικών, συμπεριλαμβανομένων των μετάλλων, σε διάφορες ποσότητες και χημικές μορφές. Έτσι, απαιτούνται νέες τεχνολογίες απόληψης, διαχωρισμού και ανάκτησης μετάλλων για να επιτευχθεί βιώσιμη προμήθεια μετάλλων από αυτή τη δευτερογενή πρώτη ύλη. Επί του παρόντος, τα ΑΗΗΕ συλλέγονται και αποσυναρμολογούνται χειρωνακτικά σε κάποιο βαθμό, στον οποίο μεμονωμένα εξαρτήματα, π.χ. ΠΤΚ, σκληροί δίσκοι και οθόνες, υποβάλλονται σε ξεχωριστή επεξεργασία. Τα συστατικά των ΑΗΗΕ περιέχουν διάφορα στοιχεία, για παράδειγμα, η παραγωγή ενός smartphone απαιτεί μεγάλο αριθμό μετάλλων βασικών, πολύτιμων αλλά και σπάνιων (λίθιο (Li), χαλκό (Cu), ζιρκόνιο (Zr) και χρυσό (Au)). Το κρίσιμο βασικό συστατικό του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού είναι η πλακέτα τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ). Χρησιμοποιείται συχνά στις τηλεπικοινωνίες, την τεχνολογία πληροφοριών, τον αυτοματισμό, τον εξοπλισμό ψυχαγωγίας, τις αυτοκινητοβιομηχανίες, κ.λπ. Μία πλακέττα τυπωμένου κυκλώματος αποτελείται τόσο από μεταλλικά όσο και από μη μεταλλικά υλικά. Μία ΠΤΚ αποτελείται από 30% πολυμερή, 30% πυρίμαχα οξείδια (κυρίως διοξείδιο του πυριτίου, αλουμίνα, οξείδια σπανίων γαιών) και 40% μέταλλα (χαλκός, σίδηρος, κασσίτερος, νικέλιο, μόλυβδος, αλουμίνιο, χρυσός και άργυρος, μεταξύ άλλων) περίπου (Kasper *et al.*, 2011). Εκτός από αυτά τα ανόργανα στοιχεία, το οργανικό κλάσμα που περιέχεται στις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων περιλαμβάνει: πολυουρεθάνη, ακρυλικές και φαινολικές ρητίνες και φαινολικές ενώσεις που αποτελούν περίπου το 3% του συνολικού βάρους των ηλεκτρονικών απορριμμάτων.

Ανάλογα με τη λειτουργική ανάγκη του ηλεκτρονικού συστήματος του προϊόντος, κάθε ΠΤΚ σχεδιάζεται διαφορετικά. Τεχνολογικά, μπορεί να ταξινομηθεί ως μονής όψης (με

αγώγιμο κύκλωμα μόνο στη μία πλευρά του υποστρώματος), διπλής όψης (με αγώγιμο κύκλωμα και στις δύο πλευρές του υποστρώματος) και πολυστρωματικό (με κυκλώματα μεταξύ των στρώσεων υποστρώματος, τα οποία μπορεί να κυμαίνονται από 4 έως 16 στρώματα). Μπορεί επίσης να ταξινομηθεί με βάση το υλικό του υποστρώματος, όπου χαρακτηρίζεται εμπορικά ως FR-1, FR-2 και FR-4 (όπου το FR υποδεικνύει την παρουσία επιβραδυντικών φλόγας) και CEM-x. Τα υποστρώματα FR-1 και FR-2 είναι κατασκευασμένα από χαρτί κυτταρίνης εμποτισμένο με φαινολική ρητίνη, ενώ ο υαλοβάμβακας και η εποξική ρητίνη κάνουν τον τύπο FR-4. Το CEM-x αποτελείται από σύνθετα υλικά που παράγονται από υαλοβάμβακα και χαρτί κυτταρίνης εμποτισμένο με εποξική ρητίνη. Οι πλακέτες FR-4 χρησιμοποιούνται γενικά σε υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα και άλλο εξοπλισμό επικοινωνίας, ενώ τα υποστρώματα FR-2 χρησιμοποιούνται σε τηλεοράσεις και οικιακές συσκευές. Συνήθως, ο χαλκός χρησιμοποιείται για αγώγιμα κυκλώματα στις περισσότερες συσκευές. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν αλουμίνιο, νικέλιο, χρώμιο ή άλλα μέταλλα. Επιπλέον, υπάρχουν πολλά ακόμα στοιχεία, όπως το ταντάλιο (Ta) σε πυκνωτές, γάλλιο (Ga), ίνδιο (In), τιτάνιο (Ti), πυρίτιο (Si), γερμάνιο (Ge), αρσενικό (As), σελήνιο (Se) και τελούριο (Te) σε πλακέτες και άλλες μονάδες, κασσίτερος (Sn) και κάδμιο (Cd) σε συγκολλήσεις και γάλλιο (Ga), πυρίτιο (Si), σελήνιο (Se) και γερμάνιο (Ge) στους ημιαγωγούς (Kasper *et al.*, 2011).

Ο χαλκός βρίσκεται στα απόβλητα των ΠΤΚ σε σημαντικό ποσοστό (10%-30%). Άλλα τοξικά μέταλλα και οργανικές ενώσεις όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο υδράργυρος και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια μπορεί να είναι ταυτόχρονα παρόντα στα απόβλητα των ΠΤΚ. Εκτιμάται ότι το 70% των τοξικών χημικών ουσιών που απελευθερώνονται στο περιβάλλον οφείλεται στη διάθεση των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Πολυβρωμιωμένα διφαινύλια και πολυχλωριωμένες διοξίνες βρίσκονται σε εδάφη που έχουν διατεθεί ηλεκτρονικά απόβλητα.

Αν τώρα δούμε τις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, ως δευτερογενή πηγή για την ανάκτηση μετάλλων, η συγκέντρωση πολύτιμων μετάλλων σε ΠΤΚ είναι 10 φορές υψηλότερη από εκείνη των ορυκτών υψηλής περιεκτικότητας. Τα μεταλλεύματα περιέχουν σχεδόν 10 g/t χρυσού και παλλαδίου, ενώ οι ΠΤΚ υπολογιστών μπορεί να περιέχουν πάνω από 250 g/t χρυσού και 110 g/t παλλαδίου. Επειδή τα ηλεκτρονικά απόβλητα αποτελούν μιά ξεχωριστή σημαντική ροή αστικών αποβλήτων από τα οποία μπορούν να ανακτηθούν διάφορα μέταλλα, έχει πρόσφατα επικρατήσει ο όρος της «αστικής» μεταλλευτικής

δραστηριότητας (urban mining) για τις διαδικασίες ανάκτησης μετάλλων από ΑΗΗΕ. Οι ποσότητες των μετάλλων ποικίλλουν σημαντικά με τον εξοπλισμό και τις προβλεπόμενες λειτουργίες του. Συνήθως, μία ΠΤΚ από έναν προσωπικό υπολογιστή περιέχει 7% Fe, 5% Al, 20% Cu, 1,5% Pb, 1% Ni, 3% Sn και 25% οργανικές ενώσεις, μαζί με (σε μέρη ανά εκατομμύριο, ppm) 250 Au, 1000 Ag και 100 Pd. Επιπλέον, υπάρχουν ίχνη As, Sb, Ba, Br και Bi (Hagelüken *et al.* 2006). Μία ΠΤΚ ενός κινητού τηλεφώνου μπορεί να περιέχει, κατά μέσο όρο, 20%-30% χαλκό, 6%-8% σιδηρούχα μέταλλα, περίπου 5% νικέλιο, 2,5% κασσίτερο, 1,1% ψευδάργυρο. 250 mg αργύρου, 24 mg χρυσού, 9 mg παλλαδίου και άλλα μέταλλα. Το ποσοστό των υλικών εξαρτάται από το μοντέλο και το έτος κατασκευής (Kasper *et al.* 2011). Ο Πίνακας 1.1 δείχνει την ποσότητα των κύριων μετάλλων που υπάρχουν στις ΠΤΚ και την οικονομική τους αξία (Işılda *et al.* 2018).

Πίνακας 1.1 Περιεχόμενα μέταλλα και η οικονομική αξία των ΠΤΚ ενός προσωπικού υπολογιστή (ανά τόνο) (Hagelüken *et al.*, 2006)

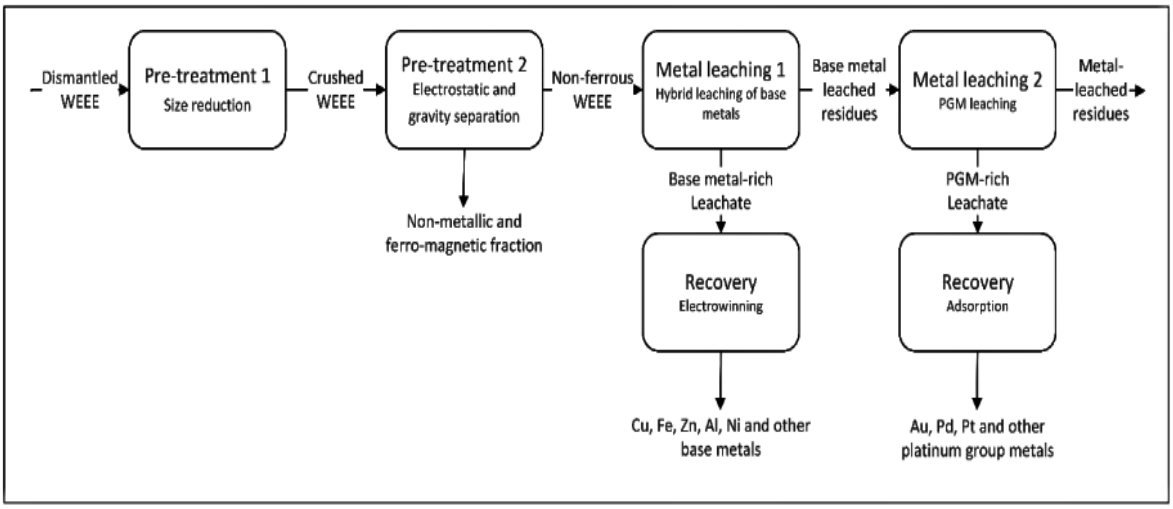
Μέταλλα	**Περιεκτικότητα (%)**	**Τιμή ($/kg)**	**Πιθανή αξία περιεκτικότητας ($)**	**Αναλογία αξίας (%)**
Cu	20	3,6	720	8,59
Al	5	1,7	85	1,01
Fe	7	0,4	28	0,33
Ni	1	10,5	105	1,25
Pb	1,5	1,2	18	0,21
Sn	3	13	390	4,65
Au	0,025	24434	6108,5	72,90
Ag	0,1	315	315	3,76
Pd	0,01	6100	610	7,28
Σύνολο	**37,635**		**8379,5**	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.
ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΑΗΗΕ

2.1 Γενικά για τις τεχνολογίες ανάκτησης μετάλλων

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται διάφορες προσεγγίσεις που εφαρμόζονται για την ανάκτηση μετάλλων, συμπεριλαμβανομένης της πυρομεταλλουργίας, της υδρομεταλλουργίας και της βιοϋδρομεταλλουργίας. Στη συντριπτική πλειονότητα των διαδικασιών ανάκτησης μετάλλων από ΑΗΗΕ χρησιμοποιούνται μηχανικές μέθοδοι προεπεξεργασίας και πυρομεταλλουργικές διεργασίες και, σε μικρότερο βαθμό, υδρομεταλλουργικές διεργασίες. Ο μηχανικός διαχωρισμός είναι μια κοινή τεχνική για την επεξεργασία όλων των τύπων ΑΗΗΕ. Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση αποδεικνύεται αναποτελεσματική για έναν τόσο σύνθετο τύπο αποβλήτων. Επιπλέον, η υψηλή κατανάλωση ενέργειας, η σχετικά χαμηλή απόδοση, καθώς και η απώλεια και η μόλυνση από μέταλλα αποτελούν σημαντικά εμπόδια για την ανάκτηση μετάλλων από ΑΗΗΕ με μηχανική επεξεργασία (Zhang *et al.*, 2012). Οι θερμοδυναμικοί περιορισμοί απαιτούν νέες στρατηγικές ανάκτησης και διαχωρισμού, ιδιαίτερα για τα μέταλλα που είναι ενσωματωμένα στα μη μεταλλικά εξαρτήματα. Οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες, που περιλαμβάνουν τήξη και πυρόλυση, απαιτούν τη θέρμανση των ΑΗΗΕ σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (έως 1500°C) για τον διαχωρισμό των υλικών. Οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες περιλαμβάνουν τη χρήση παραγόντων εκχύλισης σε υδατικά διαλύματα, όπως ισχυρά οξέα (π.χ. θειικό οξύ, νιτρικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ) ή/και βάσεις (π.χ. υδροξείδιο του νατρίου και υποχλωριώδες νάτριο) που συχνά εφαρμόζονται μαζί με οξειδωτικά (π.χ. υπεροξείδιο του υδρογόνου και σίδηρο) και σύνθετους παράγοντες (π.χ. κυάνιο και θειικά). Η βιοϋδρομεταλλουργία βασίζεται σε παρόμοιες αρχές όπου οι διαλύτες παράγονται βιολογικά. Οι ρυθμοί εκχύλισης υδρομεταλλουργικών διεργασιών είναι σχετικά ταχύτεροι από εκείνους των βιοϋδρομεταλλουργικών διεργασιών, ενώ οι βιολογικές διεργασίες είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον και ενδεχομένως οικονομικά ενδιαφέρουσες (Ilyas *et al.* 2015). Τα μικρόβια που μπορούν να προσαρμοστούν σε τοξικές συνθήκες, π.χ. τελικά να αυξήσουν την ανοχή τους στο μέταλλο, χρησιμοποιούνται σε βιοϋδρομεταλλουργικές διεργασίες. Πρόσφατα, εφαρμόστηκαν επίσης υβριδικές τεχνολογίες, οι οποίες ενσωματώνουν χημικές (πιο αποτελεσματικές) με βιολογικές (πιο φιλικές προς το

περιβάλλον) διεργασίες (Σχήμα 2.1), αξιοποιώντας έτσι τα οφέλη τόσο της χημικής όσο και της βιολογικής εκχύλισης (Ilyas *et al.*, 2015). Στην περίπτωση που η βιολογική εκχύλιση είναι ανεπαρκής, η χημική εκχύλιση αντισταθμίζει την οξειδωτική ικανότητα που απαιτείται για την εκχύλιση μετάλλων.



Σχήμα 2.1 Διάγραμμα ροής προτεινόμενης υβριδικής ανάκτησης μετάλλων από απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (AHHE) όπου τα βασικά και τα πολύτιμα μέταλλα εκχυλίζονται και ανακτώνται σε δύο ξεχωριστές διεργασίες από τις απορριπτόμενες πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (Tuncuk *et al.* 2012)

Μια υβριδική διαδικασία μπορεί να περιλαμβάνει μια αλληλουχία στην οποία το μετάλλευμα, πρωτεύον ή δευτερεύον, υποβάλλεται σε βιολογική επεξεργασία ακολουθούμενη από χημική διεργασία ή αντιστρόφως (Ilyas *et al.*, 2015). Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται ένα διπλό πλεονέκτημα: η κατανάλωση χημικών αντιδραστηρίων μειώνεται και βελτιώνεται το προφίλ του περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Δεδομένου του τεράστιου δυναμικού των βιολογικών διεργασιών, από την άλλη πλευρά, οι σαφώς καθορισμένες χημικές διεργασίες μπορούν να συνδυαστούν με βιολογικές διεργασίες. Αυτό περιλαμβάνει την προσθήκη καλλιεργειών σιδηρο-/θεοο-οξειδωτικών μικροοργανισμών που παράγουν θειικό οξύ για τη βελτίωση της εκχύλισης Cu, Al, Mg, Zn, την παραγωγή οργανικών οξέων από μύκητες για την αύξηση της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης Cu, Cd, Pb, Zn , ή συνδυασμένη βιολογική και χημική εκχύλιση σε πολλαπλά βήματα.

Πίνακας 2.1 Σύγκριση τεχνικών ανάκτησης μετάλλων (Isildar *et al.* 2018)

Παράμετροι	**ΠΥΡΟ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ**	**ΥΔΡΟ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ**	**ΒΙΟΫΔΡΟ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ**
Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	Υψηλές, λόγω καυσαερίων	Μέτριες, λόγω τοξικών χημικών	Χαμηλές
Επιλεκτικότητα	Χαμηλή	Υψηλή	Υψηλή
Οικονομία	Υψηλό κεφάλαιο, λίγες θέσεις εργασίας	Χαμηλό κεφάλαιο, υψηλό κόστος λειτουργίας	Χαμηλό κεφάλαιο και κόστος λειτουργίας
Κοινωνική αποδοχή	Χαμηλή	Μέτρια, τοξικά αντιδραστήρια	Υψηλή
Κατανάλωση ενέργειας	Πολύ υψηλή	Χαμηλή	Πολύ χαμηλή
Τελικά υπολλείμματα	Υψηλό	Χαμηλό	Χαμηλό
Συνθήκες επεξεργασίας	Υψηλή θερμοκρασία επεξεργασίας	Διαβρωτικά οξέα	Ασφαλείς συνθήκες

2.2 Μηχανική προεπεξεργασία των ηλεκτρονικών αποβλήτων

Οι μηχανικές διεργασίες είναι συνήθως το πρώτο βήμα στην ανάκτηση μετάλλων από τα ΑΗΗΕ και αποσκοπούν στην προεπεξεργασία για τον διαχωρισμό και τη λήψη μετάλλων ενδιαφέροντος που θα ανακτηθούν κατά τις μεταλλουργικές διεργασίες που ακολουθούν. Όπως η μηχανική προπαρασκευή και ο εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων είναι απαραίτητο στάδιο προεπεξεργασίας των μεταλλευμάτων για τις μεταλλουργικές διεργασίες που θα ακολουθήσουν, έτσι και για την ανάκτηση των μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα εφαρμόζονται ανάλογες διεργασίες.

Αναπτύχθηκαν διάφορες μέθοδοι μηχανικής επεξεργασίας, με βάση τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών που είναι ενσωματωμένα στα ΑΗΗΕ. Η τρέχουσα τελευταίας τεχνολογίας μηχανική προεπεξεργασία των ΑΗΗΕ περιλαμβάνει τεχνολογίες όπως: α) χειρωνακτικές και ημιαυτόματες μονάδες αποσυναρμολόγησης, β) μείωση του μεγέθους, γ) βαρυτικός διαχωρισμός, δ) μαγνητικός διαχωρισμός, ε) διαχωρισμός με δινόρρευμα (eddy current). Η υψηλή πολυπλοκότητα των εξαρτημάτων ΑΗΗΕ απαιτεί μια σχολαστική προσέγγιση για την απελευθέρωση των μετάλλων που παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Η μηχανική προεπεξεργασία περιλαμβάνει επίσης την απομάκρυνση επικίνδυνων υλικών, όπως Hg από τον φωτισμό της οθόνης LCD (Zhang *et al.*, 2015) και Be από ΠΤΚ. Ωστόσο,

με τις υπάρχουσες μηχανικές διεργασίες, είναι δυνατό να υπάρχει απώλεια και μόλυνση με ακαθαρσίες κρίσιμων μετάλλων που ανήκουν στην ομάδα του λευκόχρυσου (PGM) και σπανίων γαιών (REE). Επιπλέον, οι συμβατικές μονάδες ελάττωσης μεγέθους και μηχανικής θραύσης δεν έχουν ακόμη βελτιστοποιηθεί για την επεξεργασία των AHHE και η απώλεια κρίσιμων μετάλλων κατά τη θραύση καθώς και η μόλυνση με άλλα μέταλλα ή μη μεταλλικά κλάσματα των AHHE είναι αναπόφευκτη.

2.2.1 Χειρωνακτική ταξινόμηση και διαχωρισμός

Πολλά μέταλλα συγκεντρώνονται σε ορισμένα μέρη των εξαρτημάτων AHHE και συχνά απαιτείται χειρωνακτικός διαχωρισμός. Σε μια διαδικασία ανακύκλωσης, η αποσυναρμολόγηση αυτών των εξαρτημάτων είναι η πιο χρονοβόρα λειτουργία. Αποσυναρμολόγηση και διαχωρισμός μίας κύριας θήκης, μίας ΠΤΚ και ενός πάνελ LCD διαρκούν 133, 67 και 64 δευτερόλεπτα, αντίστοιχα. Η πεταμένη οθόνη LCD πρέπει να αποσυναρμολογηθεί για να σπάσει το πλαστικό κέλυφος και να αφαιρεθούν τα πάνελ. Έχουν αναπτυχθεί αυτόματα, ημιαυτόματα και χειρωνακτικά συστήματα αποσυναρμολόγησης και το τελευταίο είναι η κοινώς υιοθετημένη τεχνική. Η απόδοση ανάκτησης με χειρωνακτική επεξεργασία είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη των αυτόματων συστημάτων (Zhang *et al.*, 2015). Από την άλλη, από οικονομική άποψη, η χειρωνακτική διαλογή και αποσυναρμολόγηση δεν είναι εφικτή να εφαρμοστεί στις αναπτυγμένες οικονομίες, όπου το κόστος εργασίας είναι πολύ υψηλό. Για τον σκοπό αυτό, έχει προταθεί η λεγόμενη προσέγγιση "Best of two Worlds" (Bo2W) (Wang *et al.*, 2012). Η φιλοσοφία Bo2W υποστηρίζει τον συνδυασμό της εμπειρίας των αναπτυσσόμενων οικονομιών στη χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση με την τεχνογνωσία των αναπτυγμένων οικονομιών στην επεξεργασία μετάλλων για πιο αποτελεσματική ανάκτηση.

2.2.2 Μείωση μεγέθους

Η χειρωνακτική ταξινόμηση και αποσυναρμολόγηση ακολουθείται συνήθως από ένα ή περισσότερα βήματα μείωσης μεγέθους. Χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι θραυστήρων και, τεμαχιστών εξοπλισμένοι με κόσκινα για τον διαχωρισμό των τεμαχίων σε κλάσματα ορισμένου μεγέθους. Οι συμβατικοί θραυστήρες λειτουργούν λιγότερο αποδοτικά λόγω της παρουσίας ενισχυμένης ρητίνης, στρώματος χαλκού και γυάλινων ινών. Αντίθετα, ο τεμαχισμός είναι πιο αποτελεσματικός.

2.2.3 Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός και διαχωρισμός με δινόρρευμα

Η πολυπλοκότητα της σύστασης των ΑΗΗΕ επιτρέπει τον διαχωρισμό των υλικών με βάση τη διαφορά ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Στους ηλεκτροστατικούς διαχωριστές (corona separators), τα σωματίδια περνούν πάνω από ένα τύμπανο υψηλής ταχύτητας που διαθέτει έναν μόνιμο μαγνήτη υψηλής ενέργειας με σκοπό των διαχωρισμό των πλαστικών μερών, των μη σιδηρούχων μετάλλων και των σιδηρούχων μετάλλων (Li *et al.*, 2014). Οι διαχωριστές με δινόρρευμα (eddy current separators) λειτουργούν με βάση μια παρόμοια αρχή της διαφοράς αγωγιμότητας. Τα μικρά σωματίδια (συνήθως μικρότερα από 0,6 mm) μεταφέρονται κατά μήκος ενός δονητικού τροφοδότη σε περιστρεφόμενο τροχό όπου εφαρμόζεται ηλεκτροστατικό πεδίο υψηλής τάσης. Η απόδοση του διαχωρισμού εξαρτάται από τις διαφορετικές τροχιές κίνησης των μη σιδηρούχων σωματιδίων και το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, το οποίο εκτρέπει τα σωματίδια ανάλογα με την αγωγιμότητά τους (Ghosh *et al.*, 2015).

2.2.4 Μαγνητικός διαχωρισμός

Ο μαγνητικός διαχωρισμός εφαρμόζεται κυρίως για την απομάκρυνση του σιδήρου από τα άλλα χρήσιμα μέταλλα. Ο σίδηρος και το νικέλιο συγκεντρώνονται στο μαγνητικό κλάσμα (Kasper *et al.*, 2011). Ο χαλκός, από την άλλη πλευρά, συγκεντρώνεται στο μη μαγνητικό κλάσμα. Παρόμοια, όπως και με τον ηλεκτροστατικό διαχωρισμό, αυτή η διαδικασία εφαρμόζεται συνήθως μετά από μείωση μεγέθους. Το μαγνητικό κλάσμα της θρυμματισμένης ΠΤΚ κυμαίνεται μεταξύ 4,5% και 11% του συνολικού βάρους. Ένα μικρό ποσοστό μπορεί να παραμείνει στο μη μαγνητικό κλάσμα, πιθανώς λόγω της παρουσίας παραμαγνητικών ή διαμαγνητικών κραμάτων (Yoo *et al.*, 2009). Οι μαγνητικοί διαχωριστές είναι αναποτελεσματικοί για τις θρυμματισμένες ΠΤΚ (Ghosh *et al.*, 2015) λόγω των συσσωματωμάτων και της επακόλουθης απώλειας μη μαγνητικών υλικών. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή είναι ανεπαρκώς επιλεκτική προς τα μέταλλα και δεν μπορεί να διαχωρίσει μεμονωμένα μέταλλα από τα κράματά τους.

2.2.5 Βαρυτικός διαχωρισμός

Ο βαρυτικός διαχωρισμός εξαρτάται από την πυκνότητα και το μέγεθος των σωματιδίων: η κίνησή τους σε ένα υγρό, π.χ. αέρας, επιτρέπει τον διαχωρισμό διαφορετικών σωματιδίων. Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η ταυτόχρονη διαφορά του μεγέθους και της πυκνότητας των σωματιδίων. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων του θρυμματισμένου υλικού είναι μικρότερο από 0,45 mm, η απόδοση

διαχωρισμού του χαλκού μειώνεται δραματικά (Li *et al.*, 2014). Αυτό, ωστόσο, οφείλεται στα ζητήματα που σχετίζονται με την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων. Οι Yoo *et al.* (2009) εφάρμοσαν βαρυτικό διαχωρισμό χρησιμοποιώντας έναν ταξινομητή ζιγκ-ζαγκ για να διαχωρίσουν τα μεταλλικά και μη μεταλλικά συστατικά των αλεσμένων ΠΤΚ. Ο διαχωρισμός των μεταλλικών συστατικών στα βαριά κλάσματα αυξήθηκε με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Περίπου το 95% των μεταλλικών εξαρτημάτων διαχωρίστηκαν στα βαριά κλάσματα από αλεσμένες ΠΤΚ μεγέθους μικρότερου από 0,6 mm, αλλά αυτό μειώθηκε σημαντικά στο 60%, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων του αλεσμένων ΠΤΚ έγινε μικρότερο από 0,6 mm.

2.3 Πυρομεταλλουργικές διεργασίες ανάκτησης μετάλλων από ΠΤΚ

Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών έχουν χρησιμοποιηθεί πυρομεταλλουργικές διεργασίες για την ανάκτηση μετάλλων από διάφορα απόβλητα. Η τήξη σε φούρνους, η αποτέφρωση, η καύση και η πυρόλυση είναι τυπικές διαδικασίες ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων. Τα τελευταίας τεχνολογίας μεταλλουργεία μπορούν να εξάγουν χρήσιμα μέταλλα από διάφορα υλικά που θεωρούνται απόβλητα και να απομονώνουν αποτελεσματικά επικίνδυνες ουσίες. Τέτοιες εγκαταστάσεις ανακύκλωσης μπορούν να κλείσουν τον κύκλο των χρήσιμων μετάλλων και να μειώσουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκύπτουν από μεγάλες ποσότητες ηλεκτρονικών αποβλήτων. Επί του παρόντος, στην ανακύκλωση ΑΗΗΕ, κυριαρχούν οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες, ενώ η χαλυβουργία παίρνει τα σιδηρούχα κλάσματα για την ανάκτηση σιδήρου και η δευτερογενής βιομηχανία αλουμινίου παίρνει τα κλάσματα αλουμινίου.

Η τήξη είναι επί του παρόντος η βέλτιστη διαθέσιμη βιομηχανική τεχνολογία (ΒΔΤ) και ήδη λειτουργούν μερικές μονάδες επεξεργασίας ΑΗΗΕ πλήρους κλίμακας. Στο μεταλλουργικό εργοστάσιο Boliden Rönnskär (Skelleftehamn, Σουηδία), οι απορριφθείσες ΠΤΚ τροφοδοτούνται απευθείας σε μεταλλάκτη χαλκού για την ανάκτηση των Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se και Zn (Ghosh *et al.*, 2015). Στο μεταλλουργικό εργοστάσιο Umicore (Hoboken, Βέλγιο), οι ΠΤΚ υποβάλλονται για πρώτη φορά σε επεξεργασία σε φούρνο IsaSmelt για την ανάκτηση πολύτιμων και βασικών μετάλλων. Η διαδικασία αυτή επικεντρώνεται κυρίως στην ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από ΑΗΗΕ, συμπεριλαμβανομένων των Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ru και Ir, και περιλαμβάνει τα εξής βήματα (Tuncuk *et al.*, 2012):

- Αρχικά, τα ΑΗΗΕ υποβάλλονται σε προκαταρκτική επεξεργασία (δηλαδή αποσυναρμολόγηση, τεμαχισμός και μηχανική επεξεργασία).
- Στη συνέχεια, τα πολύτιμα μέταλλα τήκονται σε κλίβανο Isa Smelt. Σχεδόν όλα τα άλλα μέταλλα συγκεντρώνονται στη σκωρία μετά την τήξη.
- Έπειτα, η σκωρία υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία για την ανάκτηση των βασικών μετάλλων. Τα βασικά μέταλλα παραλαμβάνονται τελικά με ηλεκρανάκτηση για την παραγωγή μετάλλων υψηλής καθαρότητας, όπως ο χαλκός.

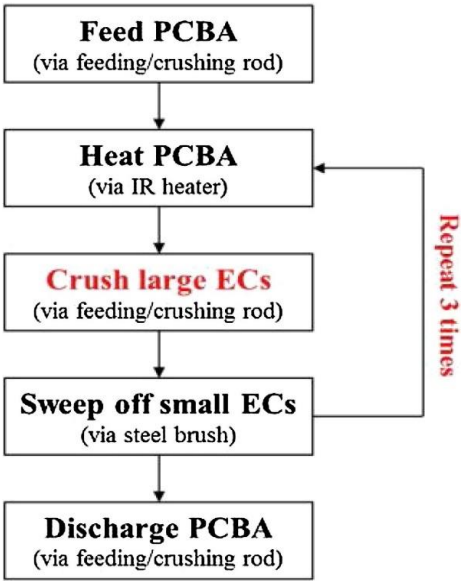
Στον αντιδραστήρα Ausmelt TSL της Outotec (Espoo, Φινλανδία), τα ΑΗΗΕ υποβάλλονται σε επεξεργασία σε μεταλλουργεία χαλκού/μολύβδου/ψευδαργύρου όπου εφαρμόζεται μια συνδυαστική διαδικασία ανάκτησης Zn, Cu, Au, Ag, In, Pb, Cd και Ge.

2.3.1 Προεπεξεργασία των ΠΤΚ

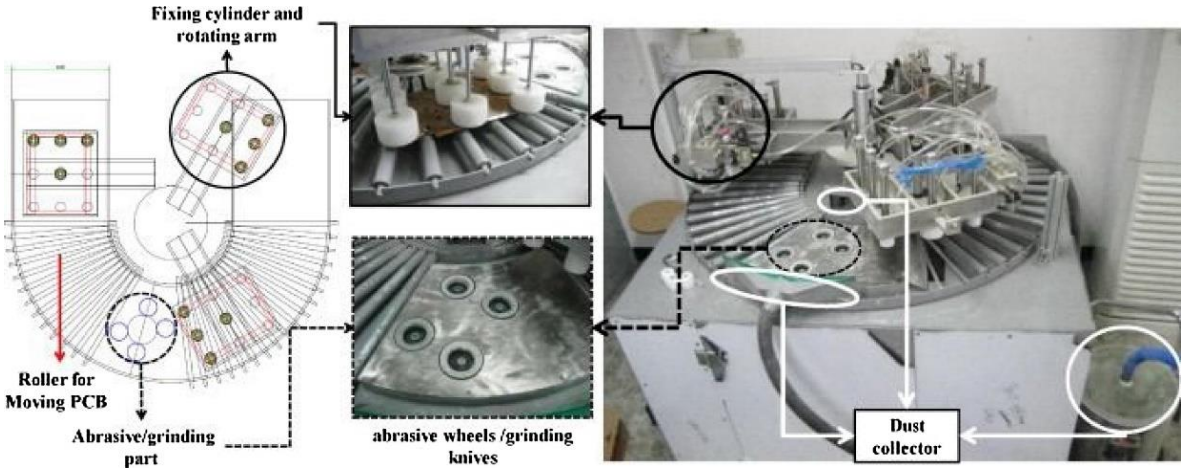
Για την απλούστευση των επακόλουθων διεργασιών και τη βελτίωση της ικανότητας επεξεργασίας, τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα (ΗΕ) των ΠΤΚ, όπως οι πυκνωτές και οι αντιστάτες, θα πρέπει να αποσυναρμολογούνται και να ταξινομούνται κατάλληλα. Ως εκ τούτου, η αποσυναρμολόγηση των ΗΕ από τις ΠΤΚ είναι το πρώτο βήμα για την ανακύκλωση των ΠΤΚ. Τα τελευταία δέκα χρόνια, για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των ΗΕ από το υπόστρωμα των ΠΤΚ, χρησιμοποιήθηκε τήξη των συγκολλήσεων και χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση. Αυτή η μέθοδος δεν μπορεί να εφαρμοστεί για την ανακύκλωση ΠΤΚ σε μεγάλη κλίμακα και προκαλεί επίσης σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση, αποτελώντας έτσι πραγματική απειλή για την ανθρώπινη υγεία (Guo *et al.*, 2016).

Για την επίλυση αυτού του προβλήματος, οι ερευνητές σχεδίασαν έναν νέο τύπο αυτόματης μονάδας απομάκρυνσης ΗΕ που θερμαίνεται μέσω ενός υπέρυθρου θερμαντήρα. Η απόδοση διαχωρισμού των ΗΕ μπορεί να φτάσει το 94% με τη χρήση αυτής της συσκευής (Park *et al.*, 2015). Το διάγραμμα ροής της διαδικασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2. ΟΙ ΠΤΚ οδηγούνται στη μονάδα αποσυναρμολόγησης και οι συγκολλήσεις θερμαίνονται στο σημείο τήξης μέσω του θερμαντήρα υπερύθρων. Για την αφαίρεση των ΗΕ από τις ΠΤΚ χρησιμοποιούνται περιστρεφόμενες χαλύβδινες βούρτσες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3, οι Lee *et al.* σχεδίασαν μια συσκευή για την πραγματοποίηση του διαχωρισμού των ΗΕ με τη χρήση ενός μύλου, αλλά η απόδοση του διαχωρισμού αυτής της συσκευής ήταν μόνο 75% περίπου (Lee *et al.*, 2012). Πρόσφατα, οι Wang *et al.* (2016) κατασκεύασαν ένα φιλικό προς το περιβάλλον και αυτόματο σύστημα αποσυναρμολόγησης ΗΕ, το οποίο

χρησιμοποιεί ηλεκτρικούς αγωγούς θέρμανσης για την τήξη των συγκολλήσεων σε μια ειδικά κατασκευασμένη μηχανή αυτόματης αποσυναρμολόγησης ΗΕ. Αυτό το αυτόματο σύστημα αποσυναρμολόγησης περιλαμβάνει επίσης εξοπλισμό καθαρισμού των καυσαερίων, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μηδενική εκπομπή ρύπων.



Σχήμα 2.2 Διάγραμμα ροής που δείχνει την πορεία αποσυναρμολόγησης των ΗΕ (Park *et al.*, 2015)



Σχήμα 2.3 Σχηματικό διάγραμμα και διατάξεις αποσυναρμολόγησης των ΗΕ από τις ΠΤΚ (Lee *et al.*, 2012)

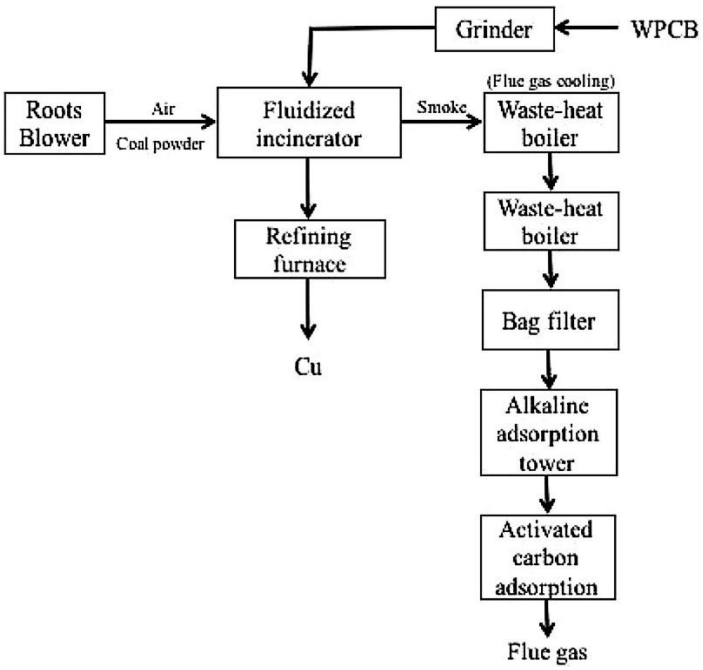
Όπως είναι γνωστό από προηγούμενες έρευνες, η θέρμανση των συγκολλήσεων με τη χρήση υπέρυθρου θερμαντήρα μπορεί να αυξήσει σημαντικά την αποδοτικότητα του διαχωρισμού. Όταν θερμαίνονται οι ΠΤΚ, δημιουργούνται ορισμένες τοξικές και

επιβλαβείς ουσίες. Αυτό απαιτεί την προσθήκη εξοπλισμού επεξεργασίας των καυσαερίων στη γραμμή παραγωγής. Η αποσυναρμολόγηση των ΗΕ μέσω θέρμανσης είναι πιο αποτελεσματική από τη μηχανική μέθοδο στην περίπτωση της ασφάλειας.

2.3.2 Καύση

Η καύση είναι μια διαδικασία επεξεργασίας που θέτει τη διεπιφάνεια των ΠΤΚ σε έναν κλίβανο αποτέφρωσης σε αερόβιες συνθήκες. Τα οργανικά συστατικά των ΠΤΚ αποσυντίθενται θερμικά και καίγονται σε υψηλή θερμοκρασία, παράγοντας CO_2 και H_2O. Οι ίνες γυαλιού και τα οξείδια μετάλλων στα υπολείμματα της αποτέφρωσης ανακυκλώνονται μέσω μηχανικών και χημικών επεξεργασιών.

Η Ένωση Εξοικονόμησης Ενέργειας και Προστασίας του Περιβάλλοντος της Κίνας ανέπτυξε μια μονάδα παραγωγής με βάση την τεχνολογία τήξης σε καμίνι, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ανακύκλωση των ΠΤΚ. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4, οι τεμαχισμένες ΠΤΚ τροφοδοτούνται απευθείας σε έναν κλίβανο καύσης και θερμαίνονται γρήγορα σε υψηλές θερμοκρασίες (>1250 °C). Κατά τη διαδικασία αυτή, οι οργανικές ουσίες αποσυντίθενται γρήγορα για να αποφευχθεί η δημιουργία διοξινών, ενώ τον ίδιο ρόλο παίζει και η ταχεία ψύξη των καυσαερίων της αποτέφρωσης.



Σχήμα 2.4 Διάγραμμα ροής ανάκτησης ΠΤΚ με καύση (Wang *et al.* 2017)

Για τη βελτίωση της απόδοσης και της ποιότητας των ανακυκλωμένων μετάλλων, οι συμβατικές διεργασίες καύσης συχνά συνδυάζονται με υδρομεταλλουργικές διεργασίες. Οι Havlik *et al.* (2010) χρησιμοποίησαν HCl 1 M στους 80 °C για την ανακύκλωση των

μετάλλων στα προϊόντα αποτέφρωσης. Διαπίστωσαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας καύσης μπορεί να βελτιώσει την εκχύλιση του χαλκού στο διάλυμα σε ποσοστό ανάκτησης 98% και μπορεί επίσης να βελτιώσει την εκχύλιση του Cu και του Sn.

Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας, η καύση είναι ένα είδος πρώιμης τεχνικής ανακύκλωσης. Αν και η πυρομεταλλουργική επεξεργασία ενέχει περιβαλλοντικούς κινδύνους, έχει πολύ μεγάλο οικονομικό πλεονέκτημα. Όπως είναι αναμενόμενο, η πυρομεταλλουργική επεξεργασία θα εξακολουθεί να χρησιμοποιείται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Κατά συνέπεια, η μείωση της παραγωγής ρύπων και των εκπομπών μέσω της βελτιστοποίησης της διαδικασίας αποτελεί το επίκεντρο της μελλοντικής έρευνας.

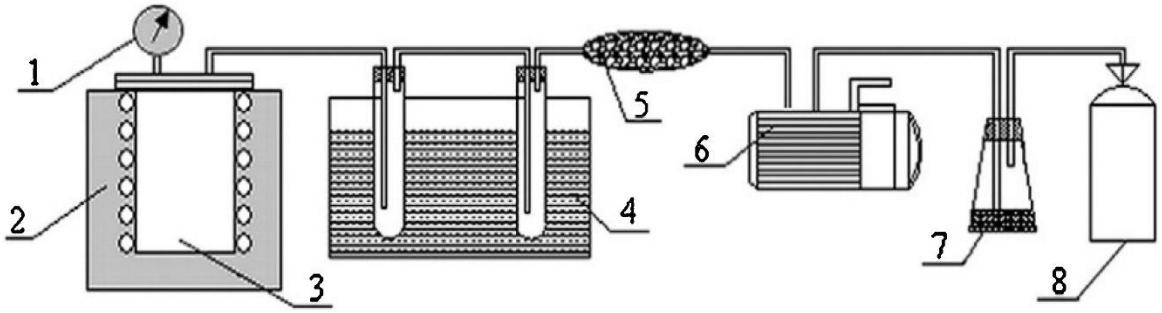
2.3.3 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι η θερμική αποσύνθεση οργανικών υλών σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου. Η διαφορά της με την καύση και τη χύτευση είναι ότι ενώ σε αυτές τις μεθόδους συμβαίνει αλλαγή χημικής σύστασης και φάσης, στην πυρόλυση μιλάμε για προϊόντα θερμικής διάσπασης με οικονομική αξία ως καύσιμα. Επίσης τα μεταλλικά μέρη απογυμνώνονται από τις συγκολλήσεις και τα οργανικά, μπορούν επομένως να ανακτηθούν εύκολα από το υπόλειμμα της πυρόλυσης με τον κατάλληλο διαχωρισμό. Σε σύγκριση με την απευθείας καύση, η πυρόλυση υπερτερεί ως προς την ενέργεια που απαιτεί και η ποσότητα των παραγόμενων αερίων και τέφρας είναι μικρότερη

Οι Li *et al.* (2010) εξέτασαν την πυρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες (100 °C - 400 °C) και χρησιμοποίησαν θερμοζυγό. Από τη μελέτη αυτή, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μέχρι τους 297 °C σημειώνεται απώλεια υγρασίας και διοξειδίου του άνθρακα, ενώ δεν κατέγραψαν διαφορές μεταξύ της κατεργασίας με οξυγόνο ή άζωτο. Στο εύρος 297 °C – 400 °C, αναφέρουν ότι απομακρύνονται τα επιβραδυντικά φλόγας και οι βρωμιούχοι πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες. Τέλος, αναφέρουν ότι σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C απομακρύνεται όλο το οργανικό περιεχόμενο των πλακετών. Με θερμοζυγό εξέτασαν τις πλακέτες και οι Guo *et al.* (2014). Η κατεργασία έγινε μέχρι τους 900 °C και ανέφεραν ότι η πυρόλυση είναι ατελής μέχρι τους 500 °C. Στα συμπεράσματά τους αναφέρουν ότι παρατηρήθηκε απότομη απώλεια βάρους στην περιοχή 300 °C – 380 °C ενώ δεν παρατήρησαν σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας άνω των 500 °C. Στην περιοχή 500 °C – 700 °C, διαπίστωσαν μείωση στην περιεκτικότητα σε άνθρακα αλλά και μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό λόγω συμπύκνωσης, δουλεύοντας σε σωληνοειδή φούρνο. Στους 700 °C, σε σωληνοειδή φούρνο, εστίασαν την έρευνά τους και οι Quan *et*

al. (2010) οι οποίοι κατέγραψαν προϊόντα αποτελούμενα κατά 17.8% κ.β. από υγρά, 5.4% αέρια, 76.8% στερεά. Αναφέρουν ότι το προϊόν της πυρόλυσης διατηρεί το αρχικό του σχήμα και ότι αποτελείται κατά 66.77% από ίνες γυαλιού, 5.56% άνθρακα και 27.67 % μέταλλα.

Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι η πυρόλυση είναι το επίκεντρο της τρέχουσας έρευνας. Το πλεονέκτημα της πυρόλυσης είναι ότι η ρητίνη στις ΠΤΚ ανακυκλώνεται αντί της απλής αποτέφρωσης. Κατά την πυρόλυση, το βρώμιο των ΠΤΚ μεταφέρεται στο έλαιο πυρόλυσης. Αυτό περιορίζει την επαναχρησιμοποίηση των ελαίων πυρόλυσης. Επιπλέον, λόγω του περιορισμού των συνθηκών αντίδρασης, οι αντιδραστήρες πυρόλυσης είναι δύσκολο να εφαρμοστούν σε μεγάλη κλίμακα και περιορίζουν τη βιομηχανική εφαρμογή της πυρόλυσης.



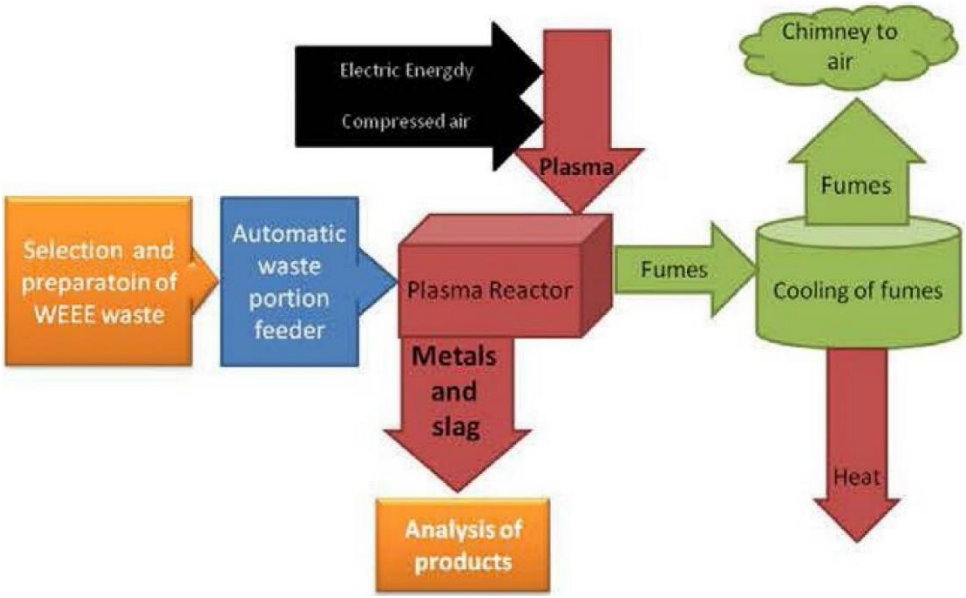
Σχήμα 2.5 Σχηματική απεικόνιση του συστήματος πυρόλυσης: (1) μανόμετρο, (2) φούρνος ελεγχόμενης θερμοκρασίας, (3) αντιδραστήρας, (4) ψυχρή παγίδα, (5) σωλήνας ξήρανσης, (6) αντλία κενού, (7) αλκαλικό διάλυμα και (8) συλλέκτης αερίων (Zhou *et al.*, 2010)

2.3.3.1 Μέθοδοι με βάση την πυρόλυση σε στάδιο διερεύνησης

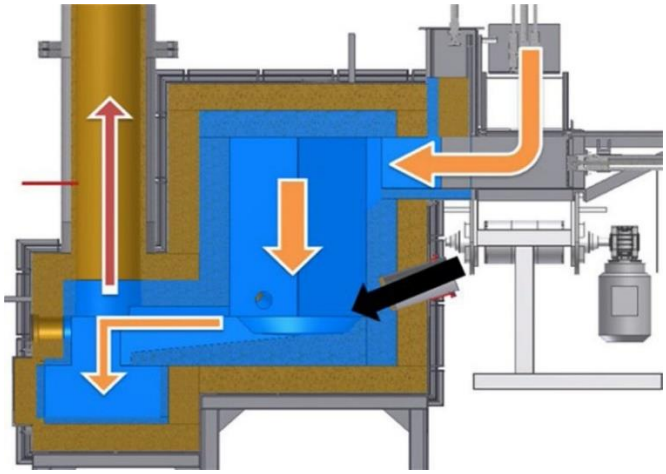
Με πλάσμα

Η ανακύκλωση των ΠΤΚ με πλάσμα περιλαμβάνει την αποσύνθεση της οργανικής ύλης σε αέρια και την τήξη των υαλοϊνών για να σχηματιστεί ένα υαλώδες σώμα σε φούρνους υψηλής θερμοκρασίας με τη χρήση πλάσματος υψηλής απόδοσης. Τα προκύπτοντα αέρια, το υαλώδες σώμα και τα εναπομείναντα μέταλλα μπορούν να διαχωριστούν αποτελεσματικά. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6, οι ΠΤΚ τροφοδοτούνται στον θάλαμο πλάσματος. Λιώνουν και αποτεφρώνονται από τρία ρεύματα πλάσματος. Τα αέρια από την αποτέφρωση απορρίπτονται στην ατμόσφαιρα μετά την ανακύκλωση, τα μέταλλα και οι σκωρίες του κλιβάνου ανακυκλώνονται και επαναχρησιμοποιούνται (Szałatkiewicz *et al.*, 2013). Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η διατομή του αντιδραστήρα. Αυτός ο εξοπλισμός

δοκιμών έχει ικανότητα ανακύκλωσης ΠΤΚ 700 kg/ημέρα και η κατανάλωση ενέργειας είναι 2 kWh/kg. Το μέσο ποσοστό ανάκτησης μετάλλων του εξοπλισμού δοκιμών είναι 76% και η μάζα των ΠΤΚ μειώθηκε κατά 45% μετά την ανάκτηση. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, το πλάσμα ωφελεί μόνο στην ανακύκλωση των ΠΤΚ που είναι εμπλουτισμένα σε πολύτιμα μέταλλα. Το εύρος εφαρμογής του είναι πολύ περιορισμένο.



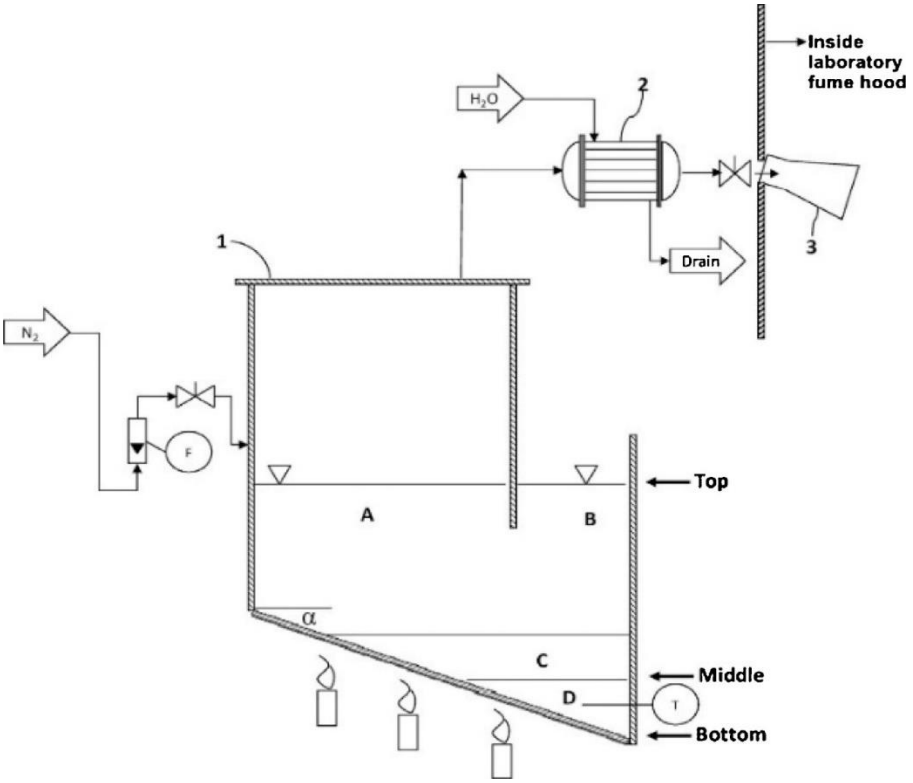
Σχήμα 2.6 Σχηματικό διάγραμμα της προβλεπόμενης διεργασίας με αντιδραστήρα πλάσματος υψηλής θερμοκρασίας (Szałatkiewicz *et al.*, 2013)



Σχήμα 2.7 Διατομή αντιδραστήρα πλάσματος: απόβλητα και τηγμένο προϊόν (πορτοκαλί βέλη), ροή πλάσματος (μαύρο βέλος), καυσαέρια (κόκκινο βέλος) (Szałatkiewicz *et al.*, 2013)

Με τήγμα αλάτων

Σε αυτήν τη διεργασία, για τον διαχωρισμό των μεταλλικών προϊόντων σε υγρή ή στερεά κατάσταση, χρησιμοποιείται αδρανές και σταθερό τήγμα αλάτων ως άμεσο θερμοαγώγιμο ρευστό. Ο αντιδραστήρας τήγματος αλάτων είναι ένας αντιδραστήρας σχήματος U του οποίου ο πυθμένας σχεδιάζεται με κλίση. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν τήγμα KOH-NaOH για να διαλύσουν το γυαλί, τα οξείδια και τα συστατικά ρητίνης των ΠΤΚ και επίσης εξασφάλισαν ότι τα πιο πολύτιμα μέταλλα δεν οξειδώνονται (Σχήμα 2.8) (Riedewald *et al.* 2015). Αυτή η μέθοδος μπορεί να ανακτά αποτελεσματικά τα πλούσια σε Cu κλάσματα μετάλλων και να απομακρύνει τα συστατικά των υαλοϊνών και της ρητίνης από τις ΠΤΚ. Τα εκπεμπόμενα αέρια είναι ως επί το πλείστον φιλικά προς το περιβάλλον. Επιπλέον, μπορεί να παραχθεί μεγάλη ποσότητα υδρογόνου, απουσία οξυγόνου, και να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Οι Flandinet *et al.* (2012) σχεδίασαν έναν αντιδραστήρα σχήματος U ως αντιδραστήρα ανάκτησης ΠΤΚ. Για λόγους ασφαλείας, χρησιμοποιήθηκε το αδρανές και σταθερό τήγμα LiCl-KCl ως συνεχές υγρό άμεσης μεταφοράς θερμότητας (Flandinet *et al.*, 2012).



Σχήμα 2.8 Διάταξη διαχωρισμού/πυρόλυσης ΠΤΚ εργαστηριακής κλίμακας: T = μετρητής θερμοκρασίας, F = μετρητής ροής αζώτου, N2 = άζωτο, α = 45°, 1 = δοχείο πυρόλυσης, 2 = συμπυκνωτής, 3 = γυάλινη φιάλη (Riedewald *et al.* 2015)

2.3.4 Περιορισμοί πυρομεταλλουργικών διεργασιών

Οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες είναι γενικά αποδοτικές ως προς την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων , ωστόσο, έχουν ορισμένους περιορισμούς που συνοψίζονται εδώ:

- Η ανάκτηση πλαστικών δεν είναι δυνατή επειδή τα πλαστικά αντικαθιστούν το κοκ ως πηγή ενέργειας.
- Η ανάκτηση σιδήρου και αλουμινίου δεν είναι εύκολη, καθώς καταλήγουν στη φάση της σκωρίας ως οξείδια.
- Επικίνδυνες εκπομπές, όπως διοξίνες, παράγονται κατά την τήξη των στοιχείων της τροφοδοσίας που περιέχουν επιβραδυντικά φλόγας. Ως εκ τούτου, απαιτούνται ειδικές εγκαταστάσεις για την ελαχιστοποίηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος.
- Απαιτείται μεγάλη επένδυση για την εγκατάσταση ολοκληρωμένων μονάδων ανακύκλωσης ηλεκτρονικών αποβλήτων που μεγιστοποιούν την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων και προστατεύουν επίσης το περιβάλλον ελέγχοντας τις εκπομπές επικίνδυνων αερίων.
- Η άμεση καύση λεπτής σκόνης οργανικών υλικών (π.χ. μη μεταλλικά κλάσματα ηλεκτρονικών αποβλήτων) μπορεί να συμβεί πριν από την επίτευξη του μεταλλικού λουτρού. Σε αυτές τις περιπτώσεις, μπορεί να απαιτηθεί συσσωμάτωσή τους για την αποτελεσματική αξιοποίηση του ενεργειακού περιεχομένου και επίσης για την ελαχιστοποίηση του κινδύνου για την υγεία που ενέχουν τα λεπτά σωματίδια σκόνης.
- Τα κεραμικά συστατικά στα στοιχεία τροφοδοσίας μπορούν να αυξήσουν τον όγκο της σκωρίας που παράγεται στις υψικαμίνους, γεγονός που αυξάνει έτσι τον κίνδυνο απώλειας πολύτιμων μετάλλων.
- Η μερική ανάκτηση και καθαρότητα των πολύτιμων μετάλλων επιτυγχάνεται με πυρομεταλλουργικές οδούς. Ως εκ τούτου, απαιτούνται μεταγενέστερες υδρομεταλλουργικές και ηλεκτροχημικές τεχνικές για την εξαγωγή καθαρών μετάλλων σε ό,τι αφορά τα βασικά μέταλλα.
- Ο χειρισμός της διαδικασίας τήξης και καθαρισμού είναι δύσκολος λόγω των σύνθετων στοιχείων της τροφοδοσίας. Η εμπειρία στον χειρισμό των διεργασιών και η θερμοδυναμική των πιθανών αντιδράσεων είναι δύσκολη.

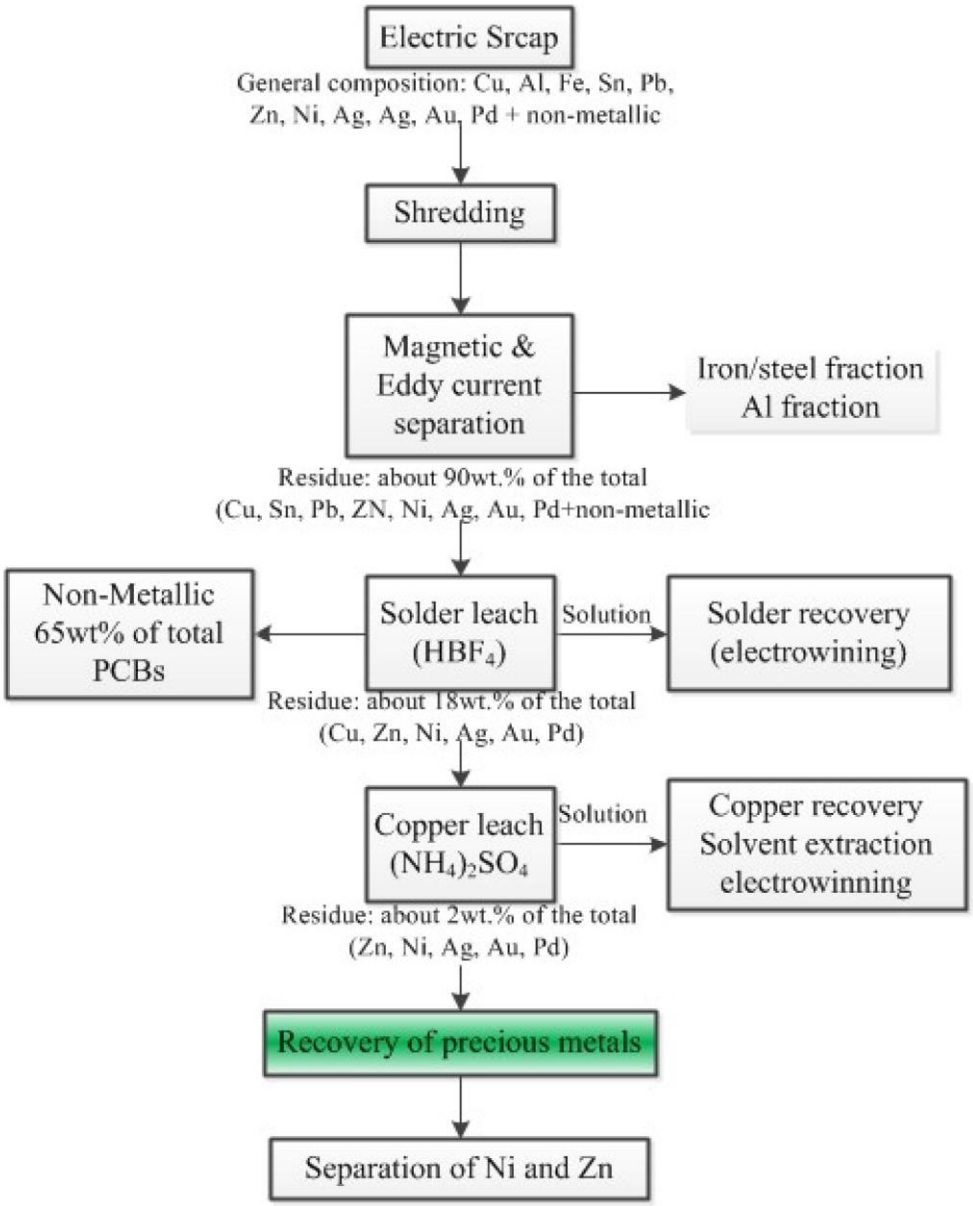
2.4 Υδρομεταλλουργικές διεργασίες ανάκτησης μετάλλων από ΠΤΚ

Διάφοροι ερευνητές μελέτησαν την εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων, χαλκού, μόλυβδου και ψευδαργύρου από ηλεκτρονικά απόβλητα χρησιμοποιώντας υδρομεταλλουργικές οδούς.

Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στη συμβατική υδρομεταλλουργική τεχνολογία ανάκτησης μετάλλων από τα πρωτογενή μεταλλεύματα τους. Παρόμοια στάδια όξινης ή αλκαλικής εκχύλισης χρησιμοποιούνται για την επιλεκτική διαλυτοποίηση πολύτιμων και βασικών μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα. Το μεταλλοφόρο διάλυμα διαχωρίζεται και καθαρίζεται για τον εμπλουτισμό της περιεκτικότητας σε μέταλλα, με αυτόν τον τρόπο οι ακαθαρσίες αφαιρούνται ως στείρα υλικά. Η απομόνωση του μετάλλου ενδιαφέροντος πραγματοποιείται μέσω διαδικασιών διαχωρισμού όπως, εκχύλιση με διαλύτη, προσρόφηση και ανταλλαγή ιόντων. Τέλος, τα καθαρά μέταλλα ανακτώνται από το διάλυμα μέσω ηλεκτρανάκτησης (ηλεκτρομεταλλουργία) ή χημικών διεργασιών αναγωγής. Έχει αναφερθεί ότι οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες έχουν πρόσθετα οφέλη σε σύγκριση με τις πυρομεταλλουργικές διεργασίες επειδή είναι πιο ακριβείς, προβλέψιμες και εύκολα ελεγχόμενες.

Για την εκχύλιση των πολύτιμων μετάλλων από τα πρωτογενή μεταλλεύματά τους, χρησιμοποιείται κυρίως το κυάνιο, τα αλογόνα, η θειουρία και τα θειοθειικά. Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία διαλυτοποίησης των μετάλλων είναι το pH, η θερμοκρασία και η ανάδευση. Παρόμοιες τεχνικές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα. Ωστόσο, ο πολύπλοκος χαρακτήρας τους καθιστά τη διαδικασία περίπλοκη σε σύγκριση με τα φυσικά μεταλλεύματα.

Οι Park *et al.* (2009) πρότειναν μια υδρομεταλλουργική μέθοδο για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από ΠΤΚ. Το βασιλικό νερό χρησιμοποιήθηκε ως εκχυλιστικό μέσο και εφαρμόστηκε σταθερή αναλογία μετάλλων: διαλύτη ίση με 1:20. Ο άργυρος και το παλλάδιο εξήχθησαν κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου με ανάκτηση 98% και 93%, αντίστοιχα. Για τον χρυσό, υιοθετήθηκε μια μέθοδος εκχύλισης υγρού-υγρού με τολουόλιο και αναφέρθηκε ανάκτηση 97%. Το διάγραμμα ροής για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από ΠΤΚ που προτείνεται από τους Park *et al.* (2009) παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.9. Άλλοι ερευνητές έχουν πραγματοποιήσει μελέτες σχετικά με την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από ΠΤΚ σε εργαστηριακή κλίμακα. Στον Πίνακα 2.2 παρατίθεται σύντομη επεξήγηση των διαδικασιών. Σημειώνεται ότι, για τη διαλυτοποίηση των μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα, χρησιμοποιούνται συνήθως διαλύματα HNO_3, H_2SO_4 και HCl. Σχετικά με τους διαλύτες, τα πολύτιμα μέταλλα ανακτώνται χρησιμοποιώντας μεθόδους παρόμοιες με εκείνες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ορυκτών.



Σχήμα 2.9 Παράδειγμα υδρομεταλλουργικής ανακύκλωσης ΠΤΚ για την ανάκτηση πολύτιμων μετλαλλων (Park *et al.*, 2009)

Πίνακας 2.2 Επισκόπηση των υδρομεταλλουργικών μεθόδων ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα (Abdul Khaliq *et al.*, 2014)

Βιβλιογραφική αναφορά	**Εκχυλιστικό μέσο**	**Συνθήκες**	**Ανακτήσιμα μέταλλα**
Park *et al.* 2009	Βασιλικό νερό	Αναλογία μετάλλου/εκχυλιστικού μέσου 1:20 g/L	Au, Ag και Pd
Sheng *et al. 2007*	HNO_3 (1° στάδιο), εποξειδική ρητίνη (2° στάδιο), βασικό νερό (3° στάδιο)	Εκχύλιση τριών σταδίων	Au
Quinet *et al. 2005*	H_2SO_4, Cl^-, θειουρία και εκχύλιση με κυάνιο	Εκχύλιση και ανάκτηση μετάλλων με συμπλοκοποίηση, ανταλλαγή ιόντων και καθίζιση	Au, Ag, Pd και Cu
Chielewski *et al. 1997*	HNO_3, βασιλικό νερό	Καύση ΑΗΗΕ παρουσία άνθρακα, εκχύλιση με HNO_3 και βασιλικό νερό και εκχύλιση με διαλύτη Diethyle Malonate	Au
Zhou *et al. 2005*	HCl, H_2SO_4, $NaCIO_3$	Πυρόλυση ΑΗΗΕ στους 400-500 °C, ακολουθούμενη από εκχύλιση	Au, Ag και Pd
Kogan *et al. 2006*	HCI, $MgCl_2$, H_2SO_4, H_2O_2	Διαλυτοποίηση ΑΗΗΕ με διάφορους διαλύτες και διάφορες συνθήκες εκχύλισης και ανάκτηση μετάλλων σε στάδια	Al, Sn, Pb, Zn (1° στάδιο), Cu και Ni (2° στάδιο), Au, Ag, Pd, Pt (3° στάδιο)
Viet *et al. 2006*	Βασιλικό νερό, H_2SO_4	Μηχανική επεξεργασία και διαλυτοποίηση ΑΗΗΕ με διάφορουσ διαλύτες	Cu
Mecucci *et al. 2002*	HNO_3	Ηλεκροχημική ανάκτηση Cu	Pb και Cu

2.4.1 Εκχύλιση χαλκού

Η όξινη εκχύλιση μετάλλων από ΑΗΗΕ έχει ερευνηθεί με τη χρήση διαφόρων οξέων και οξειδωτικών ή μειγμάτων τους. Πρόκειται για τη βασική διεργασία εξαγωγής μετάλλων ενδιαφέροντος από ΠΤΚ (Ghosh *et al.*, 2015). Στην εκχύλιση με μείγμα οξειδωτικού και οξέος, οι σημαντικές παράμετροι είναι η θερμοκρασία, η συγκέντρωση και ο χρόνος επαφής με το πρώτο να είναι το πιο σημαντικό. Η εκχύλιση μετάλλων σε διάφορα οξειδωτικά όξινα μέσα έχει διερευνηθεί για την αποτελεσματικότητά τους στην ανάκτηση μετάλλων από απόβλητα ΠΤΚ. Η εκχύλιση των αποβλήτων ΠΤΚ μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις τύπους: όξινη εκχύλιση, εκχύλιση με αμμωνία και εκχύλιση με άλατα αμμωνίου, εκχύλιση με χλωρίδια και άλλοι τρόποι εκχύλισης. Αναφέρονται βιομηχανικές εφαρμογές σε διάφορες κλίμακες.

2.4.1.1 Με νιτρικό οξύ

Ο χαλκός μπορεί να οξειδωθεί άμεσα για τη δημιουργία νιτρικού χαλκού με αραιό νιτρικό οξύ σε κανονική θερμοκρασία, οπότε δεν χρειάζεται πρόσθετο οξειδωτικό. Κατά την εκχύλιση, παράγονται αέρια οξείδια του αζώτου (αντιδράσεις (1) και (2)). Ο νιτρικός χαλκός δεν μπορεί να εφαρμοστεί στην παρασκευή χαλκού υψηλής καθαρότητας με ηλεκτρανάκτηση. Γι' αυτό, πρέπει να μετατραπεί σε διάλυμα καθαρού θειικού χαλκού με τεχνολογία εκχύλισης-αντίστροφης εκχύλισης πριν από την ηλεκτρανάκτηση.

$$3Cu + 8HNO_3(\text{αραιό}) \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O \quad (1)$$

$$Cu + 4HNO_3(\text{πυκνό}) \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O \quad (2)$$

Οι Zhang *et al.* (2008) χρησιμοποίησαν δύο είδη συστημάτων εκχύλισης: H_2SO_4-HNO_3-H_2O-NaOH και H_2SO_4-HNO_3-H_2ONO_X, για την προεπεξεργασία ηλεκτρονικών αποβλήτων. Το Lix84I και το θειικό οξύ χρησιμοποιήθηκαν ως μέσα εκχύλισης και η καθαρότητα του χαλκού υπερέβη το 99,9% ενώ η απόδοση ήταν άνω του 90%.

2.4.1.2 Με αμμωνία - άλατα αμμωνίου

Από τα μέσα του 20ου αιώνα, πολλοί ερευνητές έχουν αξιολογήσει τη διαδικασία διαλυτοποίησης του χαλκού με υγρή αμμωνία. Στα συστήματα αμμωνίας-αλάτων αμμωνίου, ο χαλκός υπάρχει με τη μορφή συμπλόκου ιόντος αμμωνίας-χαλκού. Ο διαχωρισμός του χαλκού και άλλων μεταλλικών στοιχείων επιτυγχάνεται με διαλυτοποίηση μοριακού οξυγόνου ως οξειδωτικό.

Παρουσία οξειδωτικού, η αμμωνία ή το άλας αμμωνίου μπορεί να αντιδράσει με τον χαλκό σχηματίζοντας σύμπλοκο ιόν αμμωνίας-χαλκού διαλυτοποιώντας τον μεταλλικό χαλκό. Οι κύριες χημικές αντιδράσεις (με υπεροξείδιο του υδρογόνου ως οξειδωτικό) παρατίθενται στη συνέχεια:

$$Cu + H_2O_2 + 4NH_3 + H_2O \rightarrow Cu\left(NH_3\right)_4^{2+} + 2OH^- + 4H_2O \quad (3)$$

$$Cu + H_2O_2 + 4NH_4^+ \rightarrow Cu\left(NH_3\right)_4^{2+} + 2H^+ + 2H_2O \quad (4)$$

$$Cu + Cu\left(NH_3\right)_4^{2+} \rightarrow 2Cu\left(NH_3\right)^{2+} \quad (5)$$

$$2Cu\left(NH_3\right)^{2+} + H_2O_2 + 4NH_3 + H_2O + 2H^+ \rightarrow 2Cu\left(NH_3\right)_4^{2+} + 6H_2O \quad (6)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, η τιμή του pH του συστήματος εκχύλισης επηρεάζει την ισορροπία της αντίδρασης, και αυτό επηρεάζει τον ρυθμό εκχύλισης του χαλκού. Ως εκ τούτου, μια απλή αμμωνία ή χλωριούχο αμμώνιο δεν μπορεί να είναι αποτελεσματικά για εκχύλιση του χαλκού από απόβλητα ΠΤΚ. Επειδή το διάλυμα συμπλόκου ιόντος αμμωνίας-χαλκού που παράγεται δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα για ηλεκτρανάκτηση, χρησιμοποιήθηκε η τεχνολογία εκχύλισης και η τεχνολογία αντίστροφης εκχύλισης για να μετατραπεί σε καθαρό διάλυμα θειικού χαλκού.

Αρκετές μελέτες επικεντρώθηκαν στην εκχύλιση του χαλκού από απόβλητα ΠΤΚ με αμμωνία/άλατα αμμωνίου. Ομοίως, οι Zhang *et al.* (2008) χρησιμοποίησαν χρησιμοποιημένες ΠΤΚ ηλεκτρονικών υπολογιστών ως πρώτες ύλες, αμμωνία και θειικό αμμώνιο ως αντιδραστήρια εκχύλισης. Κατά την εκχύλιση του χαλκού με παροχέτευση αέρα, επιτυγχάνεται απόδοση 96,3%. Επίσης, τα διαλύματα μπορούν να ανακυκλωθούν.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου εκχύλισης με αμμωνία είναι η καλή επιλεκτικότητα και ο υψηλός ρυθμός εκχύλισης. Ωστόσο, για τον σχεδιασμό της διάταξης εκχύλισης, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η πτητικότητα της αμμωνίας.

2.4.1.3 Με χλώριο

Οι Zhu *et al.* (2002) μελέτησαν την ανάκτηση του χαλκού από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων σε διάλυμα $CuSO_4$-NaCl-H_2SO_4 με και χωρίς ηλεκτροοξείδωση: με την προϋπόθεση της απουσίας ηλεκτρισμού, ο χαλκός στις ΠΤΚ οξειδώθηκε σε Cu^{2+}, ο οποίος σε συνδυασμό με το Cl^- στο διάλυμα σχημάτισε το σύμπλοκο χλωριούχου χαλκού $CuCl^{2-}$. Στη συνέχεια ο $CuCl^{2-}$ οξειδώθηκε σε $CuSO_4$ με O_2 παράγοντας $CuSO_4$-$5H_2O$. Το ποσοστό

εκχύλισης μπορεί να φθάσει το 100%. Ακολούθησε κρυστάλλωση με εξάτμιση. Αλλά λόγω του περιορισμού του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό, η όλη διαδικασία απαιτεί 5,5 h μέσω της ενίσχυσης της ηλεκτροοξείδωσης. Ο μηχανισμός αντίδρασης ήταν:

$$2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2 \tag{7}$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl \tag{8}$$

$$2H_2O + 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+ \tag{9}$$

$$ClO^- + Cu + Cl^- + H^+ \rightarrow CuCl^{2-} + H_2O \tag{10}$$

$$ClO^- + 2CuCl^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2CuCl^{2-} + H_2O + Cl^- \tag{11}$$

Με Cu^{2+}, O_2 και ClO^- ως οξειδωτικό μέσο, η μέθοδος βελτίωσε το όριο της χαμηλής διαλυτότητας του διαλυμένου οξυγόνου στην διαδικασία νωρίτερα, και συντόμευσε τη διάρκεια της αντίδρασης από 5,5 ώρες σε 3,5 ώρες. Οι Kim *et al.* (2010) έκαναν τη μελέτη για την εκχύλιση του χαλκού από απόβλητα ΠΤΚ σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος με αέριο χλώριο που παράγεται με ηλεκτρόλυση, από το οποίο το Cl_2, Cl_3^- και Cu^{2+} ως οξειδωτικά. Μετρώντας τη μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής ORP του διαλύματος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της αντίδρασης, διερεύνησαν τον μηχανισμό εκχύλισης του χαλκού και η εκχύλιση του χαλκού χωρίστηκε σε τρία στάδια: ORP ≈ 1300 mVSHE, 380 mVSHE < ORP < 490 mVSHE, ORP > 490 mVSHE (Yan Xu *et al.*, 2016).

2.4.2 Εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων

2.4.2.1 Με κυάνιο

Η εκχύλιση με κυάνιο είναι η συχνότερα βιομηχανικά εφαρμοζόμενη μέθοδος για την εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων από τα πρωτογενή μεταλλεύματά τους (Zhang *et al.*, 2012). Αλληλεπιδρά με σχεδόν όλα τα μέταλλα μετάπτωσης, εκτός από τις λανθανίδες και τις ακτινίδες, και σχηματίζει σύμπλοκα με υψηλή χημική σταθερότητα (Marsden και House, 2006). Από τα 875 ορυχεία χρυσού και αργύρου που λειτουργούσαν το 2000, περισσότερα από 90 χρησιμοποίησαν το κυάνιο ως εκχυλιστικό μέσο (Akcil *et al.*, 2015). Ο χρυσός (Au) δεσμεύεται από κυάνιο σε μια αντίδραση που ονομάζεται εξίσωση του Elsner:

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Au(CN)_2^{2-} + 4OH^- \tag{12}$$

Το κυάνιο προτιμάται για οικονομικούς λόγους. Ωστόσο, η επεξεργασία των αποβλήτων είναι προβληματική, καθώς οι υψηλές συγκεντρώσεις κυανίου είναι θανατηφόρες για τις

περισσότερες μορφές ζωής. Κατά συνέπεια, έχουν αναπτυχθεί διάφορες διαδικασίες εκχύλισης εκτός κυανίου (βλ. παρακάτω) λαμβάνοντας υπόψη την τοξική φύση και τα προβλήματα χειρισμού του CN^-. Ωστόσο, κανένα από αυτά δεν έχει ακόμη αποδειχθεί πιο αποδοτικό από το κυάνιο σε λειτουργία πλήρους κλίμακας. Οι Montero *et al.* (2012) μελέτησαν την εκχύλιση μετάλλων από απόβλητα ΠΤΚ χρησιμοποιώντας κυάνιο σε ημισυνεχές σύστημα. Οι συγγραφείς ανέφεραν έναν ανταγωνισμό μεταξύ Cu και πολύτιμων μετάλλων, δηλαδή Au, Ag που υπάρχουν στις ΠΤΚ. Επιτεύχθηκε απόδοση εκχύλισης 48% και 52% για Au και Ag, αντίστοιχα, παρά την υψηλή συγκέντρωση κυανίου (4 g/L). Συνέβη ταυτόχρονη διάλυση του Cu (77%), γεγονός που υποδήλωνε ανταγωνισμό μεταξύ Cu και των πολύτιμων μετάλλων για το CN^-. Οι συγγραφείς συνέστησαν βηματική επιλεκτική ή/και πολλαπλή εκχύλιση μετάλλων που παρουσιάζουν ενδιαφέρον.

2.4.2.2 Με θειοθεικά

Η εκχύλιση με θειοθεικά ($S_2O_3^{2-}$) είναι μια μη τοξική εναλλακτική λύση της εκχύλισης με κυάνιο για πρωτογενή και δευτερογενή μεταλλεύματα. Η εκχύλιση με θειοθειικά προσέλκυσε το ενδιαφέρον ως εναλλακτική για την εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων λόγω των περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων της (Zhang *et al.*, 2008). Η εκχύλιση με θειοθεικά μπορεί να θεωρηθεί ως μη τοξική διαδικασία και η διαλυτοποίηση του χρυσού μπορεί να επιτευχθεί ταχύτερα από τη συμβατική κυάνωση. Σε αλκαλικά ή σχεδόν ουδέτερα διαλύματα θειικών, ο Au διαλύεται παρουσία ήπιου οξειδωτικού, όπως παρακάτω:

$$4Au + 8S_2O_3^{2-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Au\left(S_2O_3\right)_2^{3-} + 4OH^- \qquad (13)$$

Επιπλέον, η διαδικασία θα μπορούσε να γίνει πιο οικονομική από την κυάνωση. Αρκετές μελέτες διερεύνησαν την εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων από απόβλητα ΠΤΚ, όπως η επίδραση της συγκέντρωσης $S_2O_3^{2-}$, του αλκαλικού παράγοντα (π.χ. NH_4OH) και του καταλυτικού παράγοντα (π.χ. ιόντα Cu^{2+}). Παρόμοια με το κυάνιο, ο διαλυόμενος χαλκός μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς τη διαδικασία εκχύλισης λόγω της κατανάλωσης του $S_2O_3^{2-}$. Στη συνέχεια, η αντίδραση γίνεται σχετικά αναποτελεσματική και αργή σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Η υψηλή κατανάλωση του παράγοντα εκχύλισης, η χημική αστάθεια και η χαμηλή σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας αποτελούν τους κύριους περιορισμούς αυτής της διαδικασίας για την εφαρμογή της στα ΑΗΗΕ (Akcil *et al.*, 2015).

2.4.2.3 Με θειουρία

Η θειουρία ($CS(NH_2)_2$) είναι μια οργανοθειική ένωση που σχηματίζει λευκά κρυσταλλικά σύμπλοκα με πολλά μέταλλα μετάπτωσης. Υπό όξινες συνθήκες, με την παρουσία

οξειδωτικού όπως ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{3+}), η θειουρία και ο χρυσός σχηματίζουν διαλυτά κατιονικά σύμπλοκα με Au (Li *et al.*, 2007). Ο ρυθμός διαλυτοποίησης του χρυσού καθορίζεται σημαντικά από το pH. Ο ρόλος του τρισθενούς σιδήρου στη διαδικασία συμπλοκοποίησης είναι να διευκολύνει την οξείδωση του μεταλλικού χρυσού (Au^0) προς ιόντα χρυσού (Au^+). Η αντίδραση διάλυσης του Au σε $CS(NH_2)_2$ με Fe^{3+} ως οξειδωτικό παράγοντα είναι:

$$Au + 2CS(NH_2)_2 + Fe^{3+} \rightarrow Au\left[CS(NH_2)_2\right]_2^+ + Fe^{2+} \quad (14)$$

Διάφορες στρατηγικές, συμπεριλαμβανομένης της προσθήκης πρόσθετου οξειδωτικού ή διαδικασίας εκχύλισης σε δύο στάδια, προτάθηκαν για την εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων με $CS(NH_2)_2$ (Behnamfard *et al.*, 2013). Οι αυξημένες θερμοκρασίες είναι αναποτελεσματικές λόγω της κακής θερμικής σταθερότητας του. Το υψηλό κόστος και η χημική αστάθεια του $CS(NH_2)_2$ αποτελούν προκλήσεις για την ανάπτυξη μιας διαδικασίας σε βιομηχανική κλίμακα.

2.4.2.4 Με αλογόνα

Τα αλογόνα, ιώδιο (I_2) και χλώριο (Cl_2), μπορούν να λειτουργήσουν ως οξειδωτικοί παράγοντες υπό ορισμένες συνθήκες. Αυτή η ιδιότητα τους δίνει ένα πλεονέκτημα για την επίτευξη επιλεκτικής ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων από τα απόβλητα (Serpe *et al.*, 2015). Η αντίδραση διαυλυτοποίησης του χρυσού με χλωριόντα και ιώδιο δίνεται παρακάτω στις αντιδράσεις (15) και (16), αντίστοιχα.

$$Au + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + 3e^- \quad (15)$$

$$2Au + 3I_3^- \rightarrow 2AuI_4^- + I^- \quad (16)$$

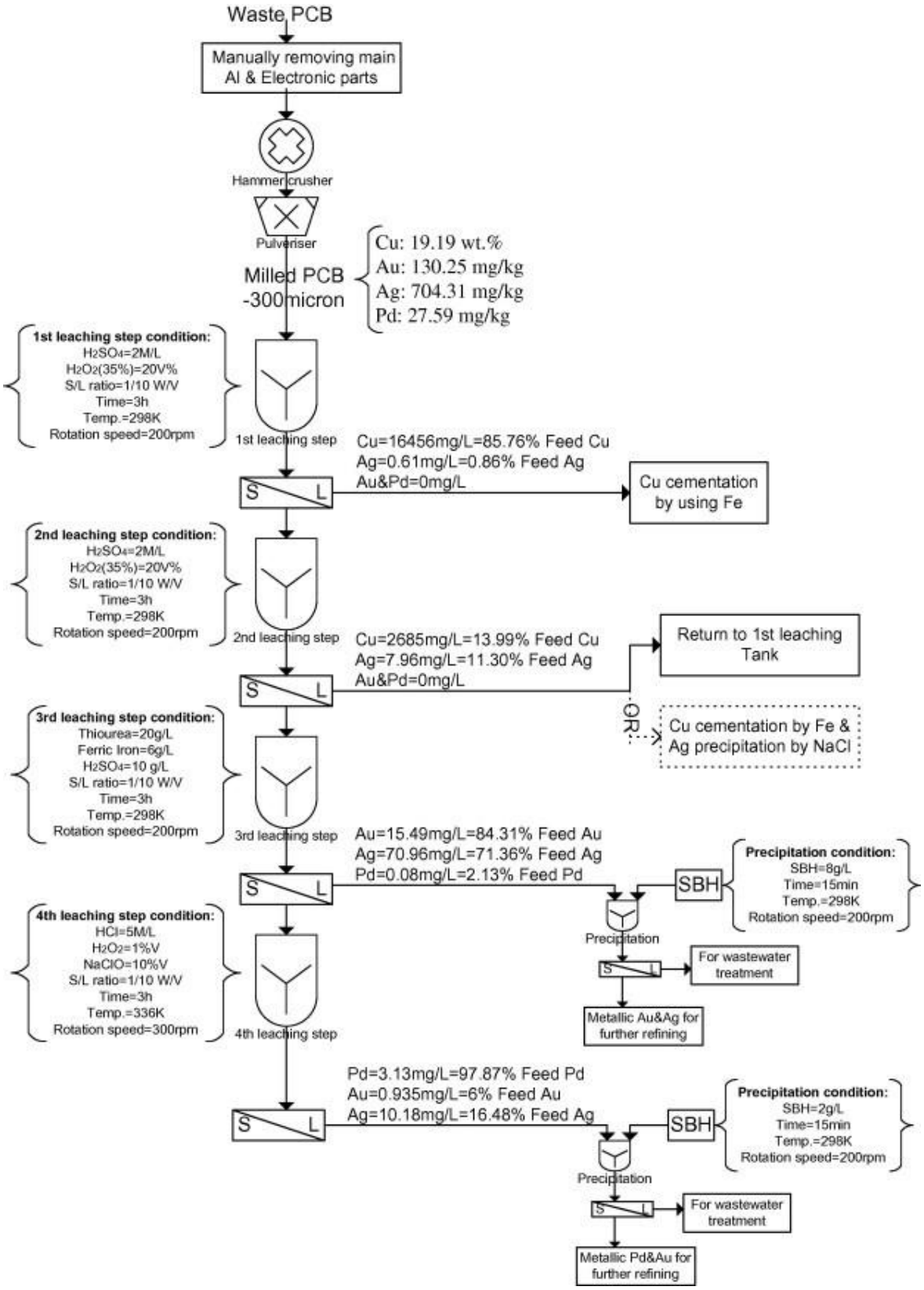
Παρά τη γρήγορη κινητική και την υψηλή αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου, τα πολύ υψηλά ποσοστά κατανάλωσης αντιδραστηρίων και το κόστος των αντιδραστηρίων είναι οι κύριοι περιορισμοί αυτής της διαδικασίας.

2.4.3 Παράδειγμα ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την ταυτόχρονη ανάκτηση χαλκού και πολύτιμων μετάλλων από ΠΤΚ

Έχει προταθεί μία ολοκληρωμένη υδρομεταλλουργική διαδικασία για την ανάκτηση χαλκού, αργύρου, χρυσού και παλλαδίου από απόβλητα ΠΤΚ (Behnamfard *et al.*, 2013). Μια σχηματική αναπαράσταση αυτής της διαδικασίας και οι συνθήκες για την εκχύλιση και την καταβύθιση των μετάλλων παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.10. Αυτή η διαδικασία έχει

τα πλεονεκτήματα της εξαιρετικά αποτελεσματικής και εκλεκτικής ανάκτησης των Cu, Ag, Au και Pd από ΠΤΚ σε τέσσερα διαδοχικά βήματα. Οι εκχυλίσεις γίνονται με ικανοποιητική ταχύτητα, ο έλεγχος της διαδικασίας είναι σχετικά απλός και η επένδυση οικονομικά συμφέρουσα. Η διαδικασία είναι περιβαλλοντικά φιλική για την ανάκτηση Cu και πολύτιμων μετάλλων από ΠΤΚ, δεδομένου ότι χρησιμοποιείται αντιδραστήριο χαμηλής τοξικότητας για την εκχύλιση του χρυσού και δεν υπάρχει ένα αρχικό στάδιο αποτέφρωσης που απελευθερώνει τοξικά αέρια στο περιβάλλον. Μόνο που πρέπει να ληφθεί κάποια μέριμνα για τη διαχείριση των εξαιρετικά όξινων υγρών αποβλήτων.

Στο πρώτο στάδιο εκχύλισης, το 85,76% του Cu διαλυτοποιήθηκε με εκχύλιση με διάλυμα θειικού οξέος 2 M παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού παράγοντα ενώ η ανάκτηση χαλκού αυξήθηκε σε περισσότερο από 99% με εκχύλιση του στερεού υπολείμματος του 1^{ου} σταδίου εκχύλισης με διάλυμα θειικού οξέος 2 M παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στο 3^{ο} βήμα εκχύλισης, το 84,31% του χρυσού και το 71,36% του αργύρου διαλυτοποιήθηκαν με τη χρήση όξινης θειουρίας παρουσία τρισθενούς σιδήρου ως οξειδωτικού παράγοντα. Η καταβύθιση του χρυσού και του αργύρου από το διάλυμα θειουρίας επιτεύχθηκε με τη χρήση 8 g/L Sodium BoroHydride ως αναγωγικού παράγοντα σε θερμοκρασία δωματίου σε 15 λεπτά και η απόδοση έφθασε το 100%. Η εκχύλιση Pd και του υπολειπόμενου χρυσού είναι δυνατή με εκχύλιση με διάλυμα που περιέχει 2 M HCl, 1 % H_2O_2 και 10 % NaClO στους 336 K για 3 ώρες με λόγο στερεού/υγρού περίπου 10/1. Το παλλάδιο και ο χρυσός κατακρημνίστηκαν αποτελεσματικά από διάλυμα υδροχλωρικού οξέος με 2 g/L Sodium BoroHydride σε θερμοκρασία δωματίου σε 15 λεπτά.



Σχήμα 2.10 Προτεινόμενο διάγραμμα ροής για την ανάκτηση Cu, Ag, Au και Pd από απόβλητα ΠΤΚ (Behnamfard *et al.*, 2013)

2.4.4 Περιορισμοί υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας

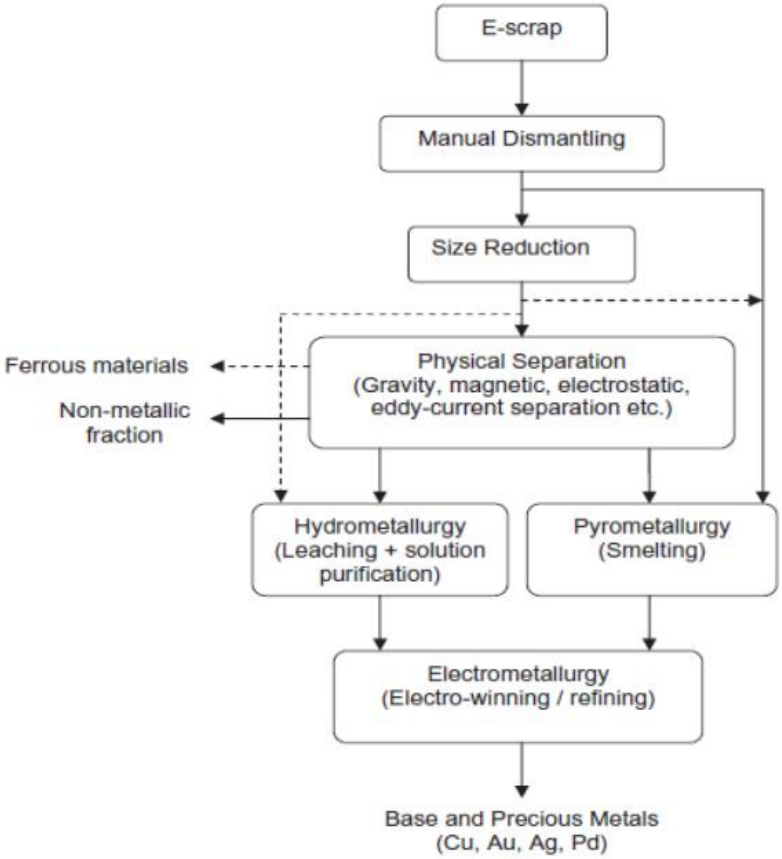
Οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για την ανάκτηση χαλκού και πολύτιμων μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα. Ωστόσο, αυτές οι διαδικασίες συνδέονται με ορισμένα μειονεκτήματα που περιορίζουν την εφαρμογή τους στη βιομηχανική κλίμακα. Ορισμένοι κοινοί περιορισμοί των υδρομεταλλουργικών μεθόδων ανάκτησης μετάλλων και κυρίως πολύτιμων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα παρατίθενται εδώ:

- Συνολικά, οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες είναι αργές και χρονοβόρες και επηρεάζουν την οικονομία της ανακύκλωσης. Υπάρχουν ενδοιασμοί σχετικά με την οικονομία των υδρομεταλλουργικών διαδρομών σε σύγκριση με τις πυρομεταλλουργικές διεργασίες για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα.
- Η μηχανική επεξεργασία των ηλεκτρονικών αποβλήτων διαρκεί περισσότερο χρόνο για τη μείωση του μεγέθους που είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική διαλυτοποίηση των μετάλλων στα εκχυλιστικά μέσα. Αναφέρεται ότι το 20% των ΠΜ χάνονται κατά τη μηχανική επεξεργασία, γεγονός που προκαλεί σημαντική απώλεια εσόδων.
- Το κυάνιο έχει αυξημένη τοξικότητα και, ως εκ τούτου, θα πρέπει να χρησιμοποιείται με υψηλές προδιαγραφές ασφάλειας. Μπορεί να προκαλέσει ρύπανση των ποταμών και του θαλασσινού νερού, ειδικά κοντά σε χρυσωρυχεία, γεγονός που εγκυμονεί σοβαρούς κινδύνους για την υγεία των κατοίκων.
- Η εκχύλιση με αλογόνα είναι δύσκολο να εφαρμοστεί λόγω των ισχυρών διαβρωτικών οξέων και οξειδωτικών συνθηκών. Απαιτείται εξειδικευμένος εξοπλισμός από ανοξείδωτο χάλυβα και καουτσούκ για την εκχύλιση χρυσού από ΑΗΗΕ με χρήση αλογόνων.
- Η χρήση θειουρίας είναι περιορισμένη για την ανάκτηση χρυσού λόγω του υψηλού κόστους και της σχετικά μεγάλης κατανάλωσης του αντιδραστηρίου. Επιπλέον, απαιτούνται περαιτέρω βελτιώσεις της τρέχουσας τεχνολογίας για την εκχύλιση χρυσού με θειουρία.
- Η κατανάλωση θειοθειικών είναι συγκριτικά υψηλότερη και η συνολική διαδικασία είναι βραδύτερη, γεγονός που περιορίζει την εφαρμογή της μεθόδου για ανάκτηση χρυσού από μεταλλεύματα καθώς και από ηλεκτρονικά απόβλητα.

2.4.5 Ηλεκτρανάκτηση μετάλλων

Η ηλεκτρανάκτηση καθαρών μετάλλων είναι δυνατή στα διαλύματα εκχύλισης των μετάλλων και βασίζεται στην αναγωγή τους. Συνήθως η ηλεκτρανάκτηση ενός μετάλλου-στόχου πραγματοποιείται σε διαλύματα όπου περιέχουν κυρίως το μέταλλο ενδιαφέροντος και ίσως και κάποια άλλα μέταλλα σε ίχνη. Το διάλυμα στο οποίο εφαρμόζεται η ηλεκτρανάκτηση θα πρέπει να είναι σχετικά καθαρό από άλλα μέταλλα. Για παράδειγμα, για να ανακτηθεί χρυσός, άργυρος και παλλάδιο από επιμεταλλωμένα μεταλλικά απόβλητα, χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα KI / KOH. Οι Fogarasi *et al.* (2014) έκαναν συγκριτική αξιολόγηση της ανάκτησης Cu από εκχυλίσματα ΠΤΚ με δύο διαφορετικές ηλεκτροχημικές διεργασίες. Και οι δύο ηλεκτροχημικές διεργασίες περιλάμβαναν τη διαλυτοποίηση του χαλκού από τα απόβλητα ΠΤΚ με ταυτόχρονη καθοδική ηλεκτροαπόθεση από το διάλυμα εκχύλισης. Η πρώτη διαδικασία χρησιμοποίησε άμεση ηλεκτροχημική αναγωγή σε θειικό οξύ 0,67 M, ενώ στη δεύτερη διαδικασία, η διάλυση του Cu έγινε μέσω ηλεκτροχημικής οξείδωσης, χρησιμοποιώντας το ζεύγος Fe^{3+}/Fe^{2+} σε χλωριούχο μέσο ($FeCl_3$). Διαπιστώθηκε ότι η τελευταία διαδικασία είχε χαμηλότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, επειδή η λύση Fe^{3+}/Fe^{2+} μπορεί να αναγεννηθεί.

Τέλος, παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό διάγραμμα ροής που παρουσιάζει τη διαδικασία της ανακύκλωσης με συνδυασμό πυρομεταλλουργικής, υδρομεταλλουργικής και ηλεκτροχημικής μεθόδου για την ανάκτηση των μετάλλων (Tuncuk *et al.*, 2012).



Σχήμα 2.11 Διάγραμμα ροής συνδυαστικής πυρομεταλλουργικής - υδρομεταλλουργικής διεργασίας για την ανάκτηση μετάλλων (Tuncuk *et al.*, 2012)

2.5 Βιοϋδρομεταλλουργική επεξεργασία ΑΗΗΕ

Η βιοϋδρομεταλλουργία, η χρήση δηλαδή μικροοργανισμών για την εξαγωγή χρήσιμων μετάλλων από πρωτογενή μεταλλεύματα, είναι μια αποτελεσματική τεχνολογία. Η βιοϋδρομεταλλουργία ορίζεται ως συνδυασμός βιοτεχνολογίας και μεταλλουργίας (Ilyas *et al.*, 2015). Είναι μια καθιερωμένη τεχνολογία για την ανάκτηση πολλών μετάλλων κυρίως από θειούχα μεταλλεύματα, συμπεριλαμβανομένου του χαλκού (Cu), του χρυσού (Au), του κοβαλτίου (Co), του νικελίου (Ni), του ψευδαργύρου (Zn), του αρσενικού (As), του μολυβδαινίου (Mo), του καδμίου (Cd) και του ουρανίου (U). Ετησίως, περισσότερο από το 15% της συνολικά παραγόμενης ποσότητας Cu (15 Mt), το 5% του Au (2,35 kt), μαζί με ένα μικρό κλάσμα Ni και Zn παράγονται με βιοϋδρομεταλουργικές διεργασίες. Η βιοϋδρομεταλλουργία χρησιμοποιεί βακτήρια, κυανογόνα ετερότροφα ή/και ετερότροφα βακτήρια που παράγουν οξέα για την επιλεκτική ανάκτηση μετάλλων από απόβλητα. Οι εφαρμογές βιοεκχύλισης σε πλήρη κλίμακα αντισταθμίζουν τις υψηλές αρχικές επενδύσεις κεφαλαίου με χαμηλότερο λειτουργικό κόστος για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, η

βιοτεχνολογία βασίζεται σε κύκλους φυσικών υλικών σε πιο φιλικές προς το περιβάλλον διαδικασίες από τις συμβατικές τεχνικές εξαγωγής μετάλλων. Παρά τη σχετική βραδύτερη κινητική σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους, η βιοεκχύλιση έχει εξελιχθεί σε μια καλά αναπτυγμένη τεχνολογία. Η βιοεκχύλιση των μεταλλευμάτων με μικρή περιεκτικότητα σε μέταλλα, και ιδίως του Cu, αποτελεί χρήσιμο υπόβαθρο για τη βιολογική επεξεργασία μεταλλικών υλικών, η οποία αναμένεται να είναι η μελλοντική τάση για απόβλητα πλούσια σε μέταλλα, όπως οι ΠΤΚ.

Υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για τη βιολογική επεξεργασία ΑΗΗΕ με σκοπό την ανάκτηση μετάλλων, λόγω των μειωμένων περιβαλλοντικών επιπτώσεων σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους. Επιπλέον, υπάρχουν μεγάλες δυνατότητες μελλοντικής βελτίωσης. Οι περισσότερες ερευνητικές εργασίες αναφέρονται σε χαμηλό επίπεδο ετοιμότητας τεχνολογίας (TRL), με λίγες πρακτικές εφαρμογές. Οι εφαρμογές πλήρους κλίμακας απαιτούν περαιτέρω έρευνα, βελτιστοποίηση των λειτουργικών συνθηκών και αξιολόγηση του κόστους και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Επιπλέον, για να προχωρήσει η βιολογική επεξεργασία των ΠΤΚ, απαιτείται συμπλήρωση των μελετών πλήρους κλίμακας με τεχνοοικονομική αξιολόγηση και ανάλυση περιβαλλοντικής βιωσιμότητας.

Στη συνέχεια, θα παρουσιαστούν οι μηχανισμοί που ελέγχουν τη μικροβιακή εκχύλιση των μετάλλων. Αυτό είναι απαραίτητο για να καταδειχτούν οι κύριες διαφορές που υπάρχουν μεταξύ των εφαρμογών της βιοεκχύλισης των μετάλλων από ορυκτά και μεταλλεύματα και των εφαρμογών σε ηλεκτρονικά απόβλητα και ιδιαίτερα σε απόβλητα που προκύπτουν από ΠΤΚ. Οι διαφορές αυτές, όπως θα δούμε, απαιτούν προσαρμογή των συνθηκών της βιοεκχύλισης και εκτεταμένες πειραματικές δοκιμές ώστε να βελτιστοποιηθούν οι παράμετροι των διεργασιών βιοεκχύλισης σε απόβλητα ΠΤΚ με στόχο τη μέγιστη απόδοση σε εξαγωγή μετάλλων ενδιαφέροντος υπό ήπιες και περιβαλλοντικά φιλικές συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΒΙΟΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

3.1 Ανάκτηση μετάλλων μέσω βιολογικών δράσεων

Η κινητοποίηση των μετάλλων με τη χρήση μικροοργανισμών, που ονομάζεται βιοεκχύλιση, αναφέρεται στη διαλυτοποίηση των μετάλλων από στερεά, στα οποία βρίσκονται με μορφές αδιάλυτων ενώσεών τους, προς διαλυτά είδη μετάλλων λόγω των βιοχημικών δράσεων που πραγματοποιούνται κατά τον μικροβιακό μεταβολισμό. Η εξαγωγή μετάλλων από μεταλλεύματα πραγματοποιείται παρουσία μικροοργανισμών που είναι εγγενείς σε αυτά τα περιβάλλοντα. Η βιοϋδρομεταλλουργία περιλαμβάνει διαδικασίες βιοεκχύλισης και βιοανάκτησης, όπου αξιοποιούνται γνώσεις περιβαλλοντικής μικροβιολογίας, βιοτεχνολογίας, υδρομεταλλουργίας, περιβαλλοντικής μηχανικής, ορυκτολογίας και μεταλλευτικής.

Τα φυσικά μεταλλεύματα υποβάλλονται σε επεξεργασία κυρίως μέσω συμβατικών μεθόδων. Η πυρομεταλλουργία, δηλαδή η θερμική επεξεργασία μεταλλευμάτων, αντικαταστάθηκε από τη σύγχρονη υδρομεταλλουργία στα τέλη του 19^{ου} αιώνα, όταν ανακαλύφθηκαν δύο σημαντικές εργασίες: (1) η διαδικασία κυάνωσης (διαδικασία MacArthur-Forrest) για πολύτιμα μέταλλα και (2) η διαδικασία Bayer για την επεξεργασία του βωξίτη, το κύριο μετάλλευμα αλουμινίου (Habashi *et al.*, 2005). Η βιοϋδρομεταλλουργία, από την άλλη πλευρά, θεωρείται ότι ξεκίνησε με την ταυτοποίηση του *Acidithiobacillus ferrooxidans*, ενός μικροοργανισμού που απαντάται στην όξινη απορροή μεταλλείων.

Τα πρώτα βήματα για μια διαδικασία βιοεκχύλισης πραγματοποιήθηκαν το 1958 στην εταιρεία εξόρυξης Kennecott, δείχνοντας τη συμμετοχή του *At. ferrooxidans* στην εκχύλιση Cu από μετάλλευμα χαμηλής περιεκτικότητας. Σε αυτήν τη διαδικασία, όπου χρησιμοποιείται διάλυμα θειικού σίδηρου ($FeSO_4$) και θειικού οξέος (H_2SO_4), ο θειικός σίδηρος αναγεννάται και επαναχρησιμοποιείται σε επόμενο στάδιο εκχύλισης καθιστώντας την αντίδραση κυκλική. Μετά τον εντοπισμό του *At. ferrooxidans* στα εκχυλίσματα του 1961, τα ορυχεία του Ρίο Τίντο στην Ιβηρική Χερσόνησο ήταν από τις πρώτες μεγάλης κλίμακας επιχειρήσεις όπου οι μικροοργανισμοί διαδραμάτισαν σημαντικό ρόλο (Brandl *et al.*, 2001). Η εμπορική εφαρμογή της βιοϋδρομεταλλουργίας ξεκίνησε αποτελεσματικά

το 1980 από το ορυχείο Lo Aguirre στη Χιλή. Το ορυχείο λειτούργησε μεταξύ 1980 και 1996 με δυναμικότητα περίπου 16.000 τόνων την ημέρα. Η επιχείρηση αυτή ακολουθήθηκε από την εμφάνιση ορισμένων μονάδων πλήρους κλίμακας (Brierley *et al.*, 2001).

Σήμερα, η βιοεκχύλιση χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο σε εμπορική κλίμακα για την παραγωγή βασικών μετάλλων, π.χ. χαλκού (Cu), νικελίου (Ni), ψευδαργύρου (Zn), μολυβδαινίου (Mo), κοβαλτίου (Co), μολύβδου (Pb) καθώς και αρσενικού (As), γαλλίου (Ga), αντιμονίου (Sb) από θειούχα ή οξειδωμένα μεταλλεύματα καθώς και μετάλλων που ανήκουν στην ομάδα του λευκόχρυσου, π.χ. λευκόχρυσος (Pt), ρόδιο (Rh), ρουβίδιο (Ru), παλλάδιο (Pd), όσμιο (Os) και ιρίδιο (Ir) από θειούχα ορυκτά (Brierley *et al.*, 2013). Στην περίπτωση του Cu, τις τελευταίες δεκαετίες έχει αρχίσει να λειτουργεί ένας αυξανόμενος αριθμός μονάδων βιοεκχύλισης πλήρους κλίμακας. Από την άλλη, η ανάκτηση μετάλλων από δευτερογενείς πηγές με χρήση μικροοργανισμών είναι ένα αναδυόμενο πεδίο έρευνας. Ορισμένα παραδείγματα πλούσιων σε μέταλλα αποβλήτων που θα μπορούσαν να θεωρηθούν δευτερεύουσα πηγή μετάλλων είναι τα απόβλητα ορυχείων, οι σκωρίες, τα ρυπασμένα με μέταλλα εδάφη, οι τέφρες, οι χρησιμοποιημένοι καταλύτες και τα ηλεκτρονικά απόβλητα.

3.2 Αρχές και μηχανισμοί μικροβιακής εκχύλισης

Διάφορες βιολογικά υποβοηθούμενες διεργασίες, όπως η βιεκχύλιση, η βιοοξείδωση, η βιοαναγωγή και η βιοκαταβύθιση, μεταβάλλουν τη χημεία και τη μορφολογία των φυσικών ορυκτών.

Οι μικροοργανισμοί που μπορούν να επιβιώσουν σε περιβάλλον χαμηλού pH ονομάζονται «οξεόφιλοι» (acidophiles). Τέτοιοι μικροοργανισμοί προκαλούν τη μικροβιακή οξείδωση ορυκτών, π.χ. του πυρίτη (FeS) με παραγωγή θειικού οξέος, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της όξινης απορροής μεταλλείων. Οι οξεόφιλοι μικροοργανισμοί μπορεί να είναι αερόβιοι, δυνητικά αναερόβιοι, ετερότροφοι προκαρυωτικοί καθώς και φωτοαυτότροφοι ευκαρυωτικοί. Σε περιβάλλον βιοεκχύλισης, απαντώνται συνήθως μεσόφιλα, θερμόφιλα και υπερθερμόφιλα είδη.

Οι οξεόφιλοι μικροοργανισμοί διατηρούν το ενδοκυτταρικό pH τους στην ουδέτερη περιοχή. Τα εξωκυττάρια ένζυμα είναι περισσότερο ενεργά σε χαμηλό pH. Τα σιδηρο- και θειο-οξειδωτικά οξεόφιλα βρίσκονται σε περιβάλλον χαμηλού pH και προσλαμβάνουν

ενέργεια κατά την οξείδωση ενώσεων του δισθενούς σιδήρου και ανόργανων ενώσεων του θείου.

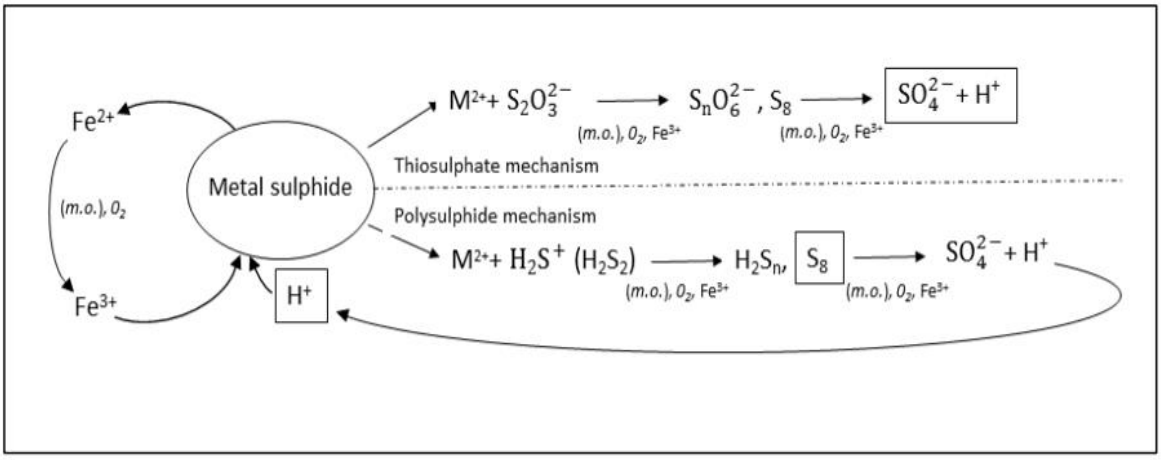
Η βιοεκχύλιση έχει προχωρήσει από τη μάλλον ανεξέλεγκτη εκχύλιση μεταλλευτικών απορριμμάτων στην επεξεργασία πυρίτη σε βιοαντιδραστήρες. Επίσης, η βιοεπεξεργασία σε δεξαμενές ανάδευσης έχει αναπτυχθεί και εμπορευματοποιηθεί σε πλήρη κλίμακα. Στη βιοεχκύλιση των μικτών θειούχων, οι μικροοργανισμοί διαδραματίζουν καταλυτικό ρόλο στην οξείδωση του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) προς τρισθενή (Fe^{3+}) και του στοιχειακού θείου (S^0) προς θειικό ιόν (SO_4 ^{2}. Κατά τη διαλυτοποίηση ορισμένων θειούχων ενώσεων των μετάλλων, παράγεται θειοθειικό ιόν ως ενδιάμεσο, το οποίο οξειδώνεται περαιτέρω προς θειικό οξύ. Οι περισσότεροι από αυτούς τους μικροοργανισμούς χρησιμοποιούν το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα ως πηγή άνθρακα.

Εκτός από τους οξεόφιλους χημειολιθότροφους μικροοργανισμούς, στη βιοεκχύλιση, χρησιμοποιούνται και ετερότροφοι ουδετερόφιλοι μικροοργανισμοί που παράγουν κυάνιο. Πολλοί μικροοργανισμοί που απαντώνται ευρέως στο περιβάλλον είναι γνωστό ότι παράγουν κυάνιο υπό ορισμένες συνθήκες. Κυάνιο είναι η γενική ονομασία για τις ενώσεις που αποτελούνται από ένα άτομο άνθρακα τριπλά συνδεδεμένο με ένα άτομο αζώτου. Έχουν μεγάλη συγγένεια με τα μέταλλα μετάπτωσης. Ορισμένα βακτήρια, π.χ. *Chromobacterium violaceum, Pseudomonas, Pseudomonas aeruginosa* (καθώς και μια σειρά από μύκητες, π.χ. *Pleurotus ostreatus* και φύκη, π.χ. *Chlorella vulgaris* έχουν τη δυνατότητα να παράγουν κυάνιο και χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία μετάλλων.

3.2.1 Μηχανισμοί διαλυτοποίησης θειούχων ενώσεων των μετάλλων: μέσω θειοθειικών και πολυθειούχων

Σε αυτή την παράγραφο, δίνονται εν συντομία οι μηχανισμοί διαλυτοποίησης των μετάλλων από τα θειούχα μεταλλεύματά τους με μικροβιακά παραγόμενα εκχυλιστικά μέσα όπως είναι το θειικό οξύ. Παρά τις ομοιότητες με τις θειούχες ενώσεις των μετάλλων, οι κύριοι μηχανισμοί εκχύλισης μετάλλων από απόβλητα εξακολουθούν να μην είναι απολύτως κατανοητοί. Η κύρια ιδιαιτερότητα των δευτερογενών πόρων, όπως τα απόβλητα, είναι οι μορφές στις οποίες βρίσκονται τα μέταλλα σε αυτά (Tuncuk *et al.*, 2012). Τα μέταλλα βρίσκονται στη στοιχειακή μορφή τους, συχνά σε διάφορα κράματα. Λόγω της διαφοράς στη χημική σύσταση μεταξύ μεταλλευμάτων και ηλεκτρονικών αποβλήτων, ο μηχανισμός διαλυτοποίησης παρουσιάζει επίσης διαφορές. Η διαλυτοποίηση των θειούχων ενώσεων των μετάλλων ακολουθεί δύο διαφορετικές οδούς: μέσω θειοθειικών και μέσω πολυθειούχων όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3. Γενικά, η

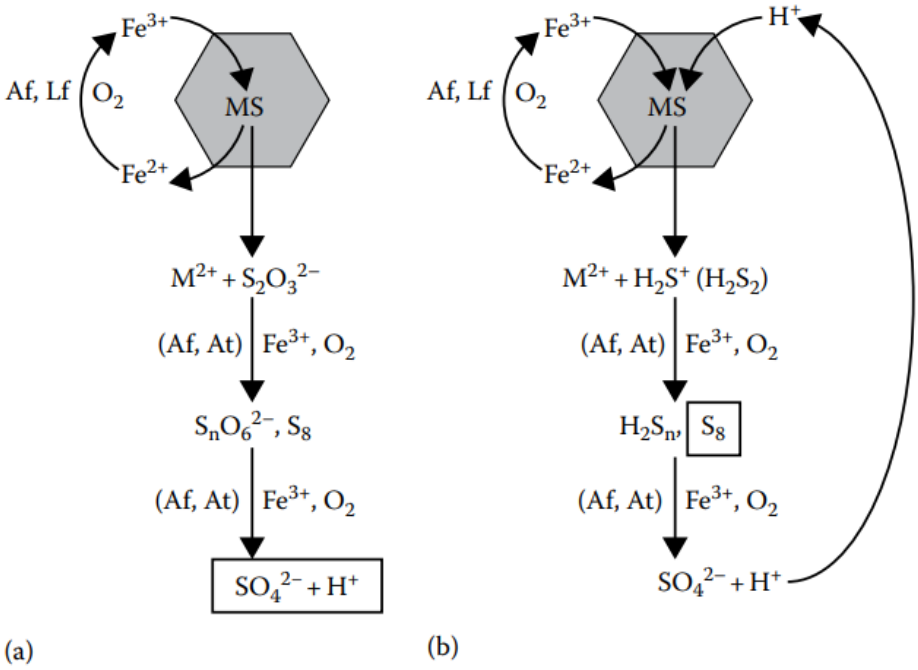
διαλυτοποίηση επιτυγχάνεται με συνδυασμό όξινης εκχύλισης (προσβολή με πρωτόνια) και διεργασιών οξείδωσης. Η οδός αντίδρασης καθορίζεται από τα ορυκτά είδη Η ικανότητα αντίδρασης των θειούχων ενώσεων των μετάλλων με τα πρωτόνια είναι ένα σημαντικό κριτήριο. Οι δυσδιάλυτες θειούχες ενώσεις, όπως ο σιδηροπυρίτης (FeS_2), προσβάλλονται μέσω του μηχανισμού των θειοθειικών, ο οποίος εξαρτάται από την οξειδωτική δράση του Fe^{3+} στο διάλυμα. Οι ευδιάλυτες θειούχες ενώσεις, όπως ο χαλκοπυρίτης ($CuFeS_2$), προσβάλλονται μέσω του μηχανισμού των πολυθειούχων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Τα ιόντα Fe^{3+} εξάγουν ηλεκτρόνια από το ορυκτό και έτσι ανάγονται στη μορφή Fe^{2+}. Κατά συνέπεια, το ορυκτό απελευθερώνει μεταλλικά στοιχεία και ενδιάμεσες ενώσεις του θείου. Τα οξειδωτικά βακτήρια καταλύουν τη συνέχιση του κύκλου Fe^{3+}/Fe^{2+}. Στην περίπτωση του μηχανισμού των θειοθειικών, γίνεται μια πρόσθετη προσβολή από πρωτόνια. Οι ενώσεις του θείου οξειδώνονται από βακτήρια που οξειδώνουν το θείο αβιοτικά. Στο Σχήμα 3.1, το H_2SO_4 (μηχανισμός πολυθειούχων) και το στοιχειακό θείο (μηχανισμός θειοθειικών) επισημαίνονται με πλαίσια. Αυτά τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης συσσωρεύονται απουσία παραγόντων οξείδωσης του θείου.



Σχήμα 3.1 Μηχανισμοί εκχύλισης μέσω θειοθειικών και πολυθειούχων σε θειούχα μεταλλεύματα παρουσία οξεόφιλων μικροοργανισμών (Donati et al, 2007)

Η διαλυτοποίηση των μετάλλων από ΑΗΗΕ εικάζεται ότι ακολουθεί παρόμοιο μηχανισμό (Ilyas *et al.*, 2007). Στα ΑΗΗΕ, τα μέταλλα βρίσκονται ως επί το πλείστον σε στοιχειακή μορφή δηλαδή με αριθμό οξείδωσης μηδέν, γεγονός που καθιστά τον μηχανισμό διαλυτοποίησης διαφορετικό. Τα μέταλλα σε στοιχειακή μορφή απαντώνται και σε διάφορα σύνθετα κράματα. Έτσι, απαιτείται η οξείδωσή τους προκειμένου να

διαλυτοποιηθούν στο εκχύλισμα. Επιπλέον, η διαλυτοποίηση των θειούχων ενώσεων των μετάλλων είναι εξώθερμη αντίδραση.



Σχήμα 3.2 Συγκριτική απεικόνιση των μηχανισμών (a) θειοθειικών και (b) πολυθειούχων στη (βιο)εκχύλιση θειούχων ενώσεων των μετάλλων. Τα ιόντα σιδήρου(III) προσβάλλουν τις θειούχες ενώσεις (MS) και ανάγονται προς ιόντα σιδήρου(II). Ως αποτέλεσμα, απελευθερώνονται μεταλλικά κατιόντα (M^{2+}) και υδατοδιαλυτές ενδιάμεσες ενώσεις του θείου. Τα σιδηρο(II)-οξειδωτικά βακτήρια όπως *At. ferrooxidans (Af)* και *L. ferrooxidans (Lf)* καταλύουν την ανακύκλωση των ιόντων σιδήρου(III) σε όξινα διαλύματα. Οι κύριοι αποδέκτες ηλεκτρονίων των αντιδράσεων οξείδωσης δίνονται στα δεξιά των βελών. Τα κύρια προϊόντα αντίδρασης που συσσωρεύονται απουσία παραγόντων οξείδωσης του θείου εμφανίζονται σε πλαίσιο, δηλαδή θειικό οξύ στο (a) και στοιχειακό θείο στο (b). Οι αντιδράσεις που δίνονται δεν είναι στοιχειομετρικές (Schippers *et al.*, 1996).

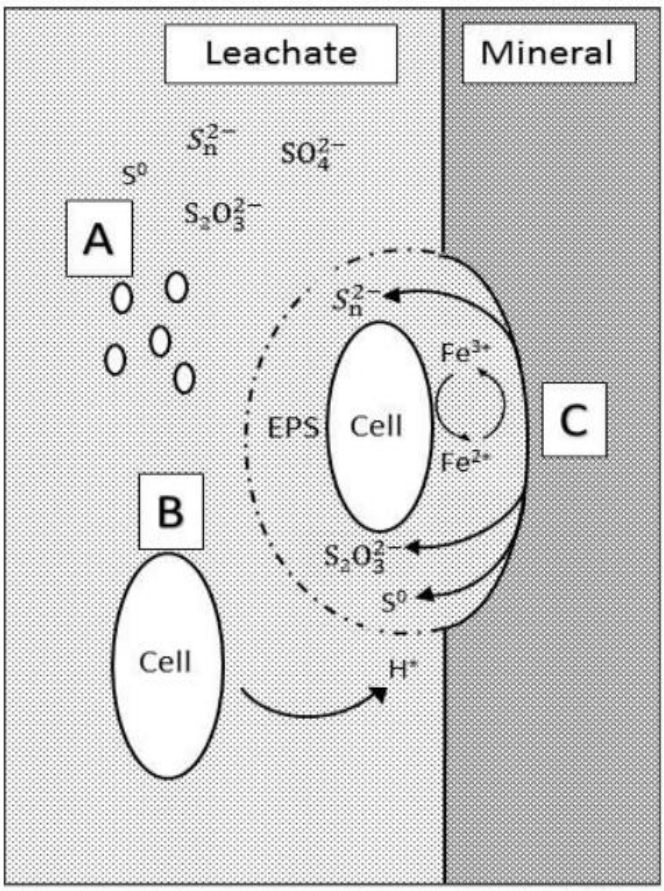
3.2.2 Φυσικοί μηχανισμοί: άμεσος, έμμεσος και συνδυασμός μηχανισμών εκχύλισης

Στο Σχήμα 3.3 παρατίθεται μια σχηματική εξήγηση της άμεσης, της έμμεσης και της συνδυαστικής εκχύλισης. Οι αλληλεπιδράσεις μικροοργανισμών-ορυκτών στη βιοεκχύλιση εξηγούνται από άμεσους και έμμεσους μηχανισμούς. Τα μέταλλα διαλυτοποιούνται είτε άμεσα κατά τον μεταβολισμό του κυττάρου είτε έμμεσα από τα μεταβολικά προϊόντα. Οι άμεσοι μηχανισμοί απαιτούν στενή επαφή με το ορυκτό, όπου οι μικροοργανισμοί λαμβάνουν ηλεκτρόνια απευθείας από το ορυκτό. Αυτός ο μηχανισμός

ονομάζεται επίσης μηχανισμός επαφής. Στον έμμεσο μηχανισμό ή μηχανισμό χωρίς επαφή, οι μικροοργανισμοί δεν συνδέονται με την επιφάνεια. Αντί αυτού, καταλύουν την οξείδωση των ορυκτών παράγοντας έναν παράγοντα εκχύλισης. Στην πράξη, εμπλέκεται ένας συνδυασμός μηχανισμών με και χωρίς επαφή, όπου τα προσκολλημένα βακτήρια και ο οξειδωτικός παράγοντας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο (Rohwerder *et al.*, 2003). Η οξείδωση της μήτρας βασίζεται στη δραστηριότητα των οξεόφιλων χημειολιθότροφων μικροοργανισμών.

Κατά τον μηχανισμό επαφής, απαιτείται στενή επαφή όταν τα κύτταρα συνδέονται με την επιφάνεια του ορυκτού. Έχει αποδειχθεί ότι ένα σημαντικό ποσοστό των κυττάρων αναπτύσσεται συνδεδεμένο με το ορυκτό. Η βιοεκχύλιση επαφής μπορεί να συμβεί ακόμη και απουσία ιόντων τρισθενούς σιδήρου. Έτσι, εξηγείται η βιοεκχύλιση θειούχων ενώσεων χωρίς σίδηρο (Rohwerder *et al.*, 2003).

Όταν τα ορυκτά βιοεκχυλίζονται, οι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν τον διαλύτη, είτε μέσω άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων είτε έμμεσα, και δημιουργούν τον χώρο όπου πραγματοποιείται η βιοεκχύλιση. Οι εξωκυτταρικές πολυμερικές ουσίες μπορούν να χρησιμεύσουν ως χώρος αντίδρασης και πολλές σύνθετες αντιδράσεις βιοεκχύλισης λαμβάνουν χώρα εντός αυτού του στρώματος και όχι στο διάλυμα. Ο χώρος μεταξύ του κυτταρικού τοιχώματος και της επιφάνειας θεωρείται χώρος αντίδρασης. Πολλά είδη σχηματίζουν ένα λεπτό βιολογικό στρώμα (biofilm) όταν προσκολλώνται στην επιφάνεια ενός ορυκτού. Η βιοεκχύλιση των μετάλλων από ΑΗΗΕ δείχνει ένα παρόμοιο μοτίβο.



Σχήμα 3.3 Απεικόνιση συνδυασμού μηχανισμών εκχύλισης: οξείδωση θείου (A), άμεσος (B) και έμμεσος (C) μηχανισμός (Brandl *et al.*, 2008)

3.2.3 Μηχανισμοί κινητοποίησης μετάλλων

Η ικανότητα μιας κατηγορίας μικροοργανισμών (π.χ. βακτήρια ή μύκητες) να κινητοποιούν μέταλλα από στερεά υλικά βασίζεται κυρίως σε τρεις μηχανισμούς: οξειδοαναγωγή (αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής), διαλυτοποίηση μέσω του σχηματισμού οργανικών ή ανόργανων οξέων και συμπλοκοποίηση (απελευθέρωση συμπλοκοποιητικών παραγόντων) (Brandl *et al.*, 2001).

3.2.3.1 Οξειδοαναγωγή (Redoxolysis)

Στον άμεσο μηχανισμό της βακτηριακής εκχύλισης μετάλλων μέσω οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, τα μέταλλα διαλυτοποιούνται λόγω των ενζυμικών δράσεων που συμβαίνουν κατά τη φυσική επαφή μεταξύ των μικροοργανισμών και των υλικών προς εκχύλιση. Στον έμμεσο μηχανισμό οξειδοαναγωγής, τα μέταλλα διαλυτοποιούνται με χημικό τρόπο από οξειδωμένες μορφές ιόντων που έχουν προκύψει από τη βακτηριακή οξείδωση των

ανηγμένων ειδών, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του Fe^{2+} σε Fe^{3+}, όπου το Fe^{3+} δρα ως οξειδωτικός παράγοντας.

Άμεσος μηχανισμός: Απευθείας εκχύλιση των μετάλλων από μια στερεή δομή μπορεί να συμβεί μέσω οξείδωσης ή αναγωγής, η οποία περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων είτε από τη στερεή δομή (δηλ. οξείδωση) σε έναν δέκτη ηλεκτρονίων (συνήθως οξυγόνο) ή τη μεταφορά ηλεκτρονίων στη στερεή δομή (δηλ. αναγωγή) από έναν δότη ηλεκτρονίων, όπως το H_2 (Ehrlich *et al.*, 1992). Για την άμεση εκχύλιση, απαιτείται φυσική επαφή μεταξύ των βακτηριακών κυττάρων και της επιφάνειας του θειούχου ορυκτού, οπότε η οξείδωση προς θειικά πραγματοποιείται μέσω διαφόρων ενζυμικά καταλυόμενων σταδίων. Η άμεση βακτηριακή εκχύλιση περιγράφεται γενικά ως εξής (Bosecker *et al.*, 1997):

$$MeS + 2O_2 \xrightarrow{\text{βακτήρια}} MeSO_4 \qquad (17)$$

όπου, MeS είναι η θειούχος ένωση του μετάλλου.

Η άμεση εκχύλιση ωφελεί τους αυτότροφους μικροοργανισμούς επειδή εξοικονομούν ενέργεια κατά τη διάρκεια της οξείδωσης (Ehrlich *et al.*, 1997).

Έμμεσος μηχανισμός: Κατά την οξείδωση των ανηγμένων μετάλλων μέσω του "έμμεσου" μηχανισμού μεσολαβεί ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{3+}) που προέρχεται από τη μικροβιακή οξείδωση του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) που υπάρχει στα ορυκτά ή προστίθεται επιπλέον ως πηγή ενέργειας. Ο τρισθενής σίδηρος είναι ένας οξειδωτικός παράγοντας που μπορεί να οξειδώνει μέταλλα που βρίσκονται σε ανηγμένη μορφή (π.χ. θειούχα μέταλλα), με αποτέλεσμα να ανάγεται σε δισθενή σίδηρο, ο οποίος με τη σειρά του μπορεί να οξειδωθεί εκ νέου μικροβιακά (Brandl et al, 2001). Η έμμεση εκχύλιση των θειούχων μετάλλων περιγράφεται ως εξής (Ehrlich *et al.*, 1997):

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \xrightarrow{\text{βακτήρια}} 2Fe^{3+} + H_2O \qquad (18)$$

$$2Fe^{3+} + MeS \xrightarrow{\text{αβιοτικά}} Me^{2+} + 2Fe^{2+} + S^0 \qquad (19)$$

$$S^0 + \frac{3}{2}O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{βακτήρια}} H_2SO_4 \qquad (20)$$

όπου, MeS είναι η θειούχος ένωση του μετάλλου.

Οι αντιδράσεις (18)-(20) πραγματοποιούνται καλύτερα σε εύρος pH 1,5 έως 2,5.

Ένα παράδειγμα οξειδοαναγωγής στη βιοεκχύλιση από μύκητες είναι η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου και του μαγγανίου, με τη μεσολάβηση οξαλικού οξέος σε όξινο περιβάλλον. Ωστόσο, αυτή η αντίδραση οξειδοαναγωγής παίζει δευτερεύοντα ρόλο στη βιοεκχύλιση από μήκυτες σε σύγκριση με τη βιοεκχύλιση από αυτότροφα βακτήρια.

3.2.3.2 Διαλυτοποίηση μέσω του σχηματισμού οργανικών ή ανόργανων οξέων (Acidolysis)

Ο δεύτερος μηχανισμός διαλυτοποίησης των μετάλλων είναι μέσω του σχηματισμού οργανικών ή ανόργανων οξέων. Παραδείγματα περιλαμβάνουν την παραγωγή κιτρικού ή γλυκονικού οξέος από το *A. niger* και *P. simplicissimum*, και θειικού οξέος από *A. ferrooxidans* και *A. thiooxidans*. Σε αυτή τη διαδικασία, η διαλυτοποίηση γίνεται μέσω της πρωτονίωσης της ένωσης του μετάλλου, καθιστώντας την λιγότερο διαθέσιμη για το κατιόν του μετάλλου και προωθώντας τη διαλυτοποίηση του στερεού (Hughes *et al.*, 1991). Για παράδειγμα, τα πρωτόνια πρωτονιώνουν το ανιόν των στερεών μεταλλικών ενώσεων, καθώς τα άτομα οξυγόνου καλύπτουν την επιφάνεια του μετάλλου. Τα πρωτόνια και το οξυγόνο ενώνονται με το νερό και το μέταλλο αποκολλάται από την επιφάνεια (αντίδραση (21)). Τα πρωτόνια λαμβάνονται από τα παραγόμενα οξέα και η μέγιστη διαθέσιμη ποσότητα καθορίζει την ποσότητα των μεταλλικών οξειδίων που διαλύονται. Αυτή η διαδικασία είναι συνήθως γρήγορη και είναι ο πιο σημαντικός μηχανισμός για τη βιολογική εκχύλιση από μύκητες.

$$\mathrm{MeO} + 2\mathrm{H}^{+} \rightarrow \mathrm{Me}^{2+} + \mathrm{H_2O} \qquad (21)$$

όπου, MeO είναι το οξείδιο του μετάλλου.

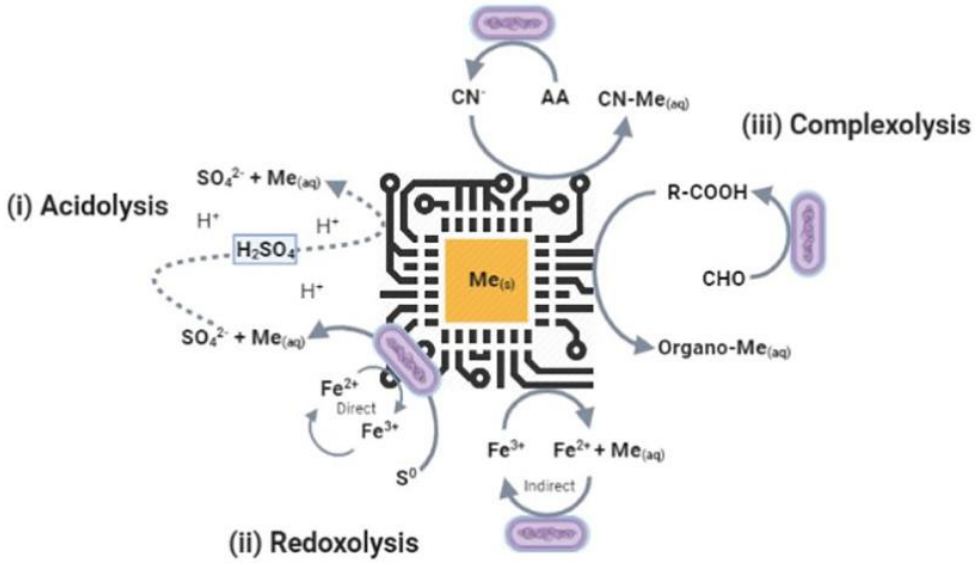
3.2.3.3 Συμπλοκοποίηση (Complexolysis)

Ο τρίτος μηχανισμός εκχύλισης μετάλλων είναι μέσω της εκχύλισης με συμπλοκοποιητικούς παράγοντες. Τα οργανικά οξέα μπορούν να εκχυλίσουν τα μέταλλα σχηματίζοντας διαλυτά μεταλλικά σύμπλοκα. Η συμπλοκοποίηση είναι ένας σχετικά πιο αργός μηχανισμός σε σύγκριση με τον μηχανισμό παροχής πρωτονίων από οξέα. Η διαλυτοποίηση των ιόντων μετάλλων βασίζεται στην ικανότητα συμπλοκοποίησης ενός μορίου. Εάν οι δεσμοί μεταξύ ιόντων μετάλλων και συμπλοκοποιητών είναι ισχυρότεροι από τους ιοντικούς δεσμούς μεταξύ μεταλλικών ιόντων στο στερεό, το μέταλλο θα εκχυλιστεί επιτυχώς από τα στερεά σωματίδια (Ehrlich *et al.*, 1992). Εκτός από τα οργανικά οξέα, άλλοι μεταβολίτες, όπως τα σιδεροφόρα μπορούν επίσης να συμπλοκοποιήσουν και να διαλύσουν τα μέταλλα. Τα σιδεροφόρα είναι χηλικοί παράγοντες μικρού μοριακού βάρους που μπορούν να διαλυτοποιήσουν σίδηρο, μαγνήσιο,

μαγγάνιο και χρώμιο. Επιπλέον, η συμπλοκοποίηση των βαρέων μετάλλων μπορεί να περιορίσει την τοξικότητα των μετάλλων για τους μύκητες παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων.

Πίνακας 3.1 Σύνοψη των μηχανισμών βιοεκχύλισης και των μικροοργανισμών που εμπλέκονται στη διαδικασία (Desmarais *et al.*, 2020)

Μηχανισμός	**Δράση**	**Αντιδρώντα μόρια**	**Μέταλλα**	**Μικροβιακός μεταβολισμός**	**Μικροοργανισμοί και αναφορές**
Διαλυτοποίηση μέσω του σχηματισμού οξέων	Πρωτονίωση ατόμων οξυγόνου σε οξείδια μετάλλων	Οργανικά και ανόργανα οξέα	Al, Cu, Ni, Zn, Pb	Χημειολιθότροφα βακτήρια και μύκητες	*Acidithiobacillus thioxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirilum ferrooxidans, Sulfobacillus thermosulfoxidan*s (Ilyas *et al.*, 2014)
Οξειδοαναγωγή	Οξείδωση-αναγωγή μετάλλων	Fe^{3+}	Al, Cu, Ni, Zn, Pb	Χημειολιθότροφα βακτήρια, ετερότροφα βακτήρια και μύκητες	*Acidithiobacillus thioxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirilum ferrooxidans, Sulfobacillus thermosulfoxidans* (Ilyas *et al.*, 2014)
Συμπλοκοποί-ηση	Συμπλοκο-ποίηση / εκχύλιση μετάλλων με μεταβολικά εκχυλιστικά μέσα	Κυανιούχα, οργανικά οξέα	Au, Ag, Zn, Cu, Mg, Fe, Pt, Pd	Ετερότροφα βακτήρια, μύκητες	*Chromobacterium violaceum, Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas flourescens, Bacillus megaterium* (Ilyas *et al.*, 2015)



Σχήμα 3.4 Μηχανισμοί (i) διαλυτοποίησης, (ii) άμεσης και έμμεσης οξειδοαναγωγής και (iii) συμπλοκοποίησης κατά τη βιοεκχύλιση μετάλλων από AHHE (Desmarais *et al.*, 2020)

3.3 Μικροοργανισμοί στη βιοεκχύλιση

Στη βιοεκχύλιση, χρησιμοποιούνται τρία είδη μικροοργανισμών: χημειολιθοαυτότροφα βακτήρια, ετερότροφα βακτήρια και ετερότροφοι μύκητες. Τα πιο αποτελεσματικά και κοινά βακτήρια για τη διαλυτοποίηση μετάλλων ανήκουν στο γένος *Bacillus*, από τα οποία τα χημειολιθοαυτότροφα *Acidithiobacillus ferrooxidans* και *Acidithiobacillus thiooxidans* έχουν βιομηχανική σημασία. Επιπλέον, τα *Aspergillus* και *Penicillium* είναι οι σημαντικότεροι μύκητες που χρησιμοποιούνται σε μελέτες βιοεκχύλισης. Ο Πίνακας 3.1 παρέχει μια επισκόπηση ορισμένων επιλεγμένων μικροοργανισμών που είναι γνωστό ότι μεσολαβούν στις αντιδράσεις βιοεκχύλισης μετάλλων.

3.3.1 Χημειολιθοαυτότροφα βακτήρια

Τα χημειολιθοαυτότροφα βακτήρια χρησιμοποιούν το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα ως πηγή άνθρακα για τη σύνθεση νέων κυτταρικών συστατικών. Η ενέργεια προέρχεται από την οξείδωση του ανηγμένου ή μερικώς ανηγμένου θείου συμπεριλαμβανομένων των θειούχων, του στοιχειακού θείου και των θειοθειικών, με τελικό προϊόν οξείδωσης το θειικό ιόν. Μεταξύ των χημειολιθοαυτότροφων βακτηρίων, τα οξεόφιλα *Acidithiobacillus thiooxidans* και *Acidithiobacillus ferrooxidans* έχουν ιδιαίτερη σημασία, δεδομένου ότι η βακτηριακή εκχύλιση πραγματοποιείται σε όξινο περιβάλλον με pH μεταξύ 1,5 και 3, στο οποίο τα περισσότερα μεταλλικά ιόντα παραμένουν διαλυτά

(Bosecker *et al.*, 1997). Πρόκειται για αρνητικά κατά Gram, ραβδοειδή βακτήρια, τα οποία αναπτύσσονται υπό αερόβιες συνθήκες.

Το *A. thiooxidans* είναι γνωστό για την ταχεία οξείδωση του στοιχειακού θείου, αλλά και άλλων ενώσεων του θείου, με αποτέλεσμα την παραγωγή θειικού οξέος και τη μείωση του pH του μέσου εκχύλισης σε 1,5 έως 1 ή ακόμη χαμηλότερα. Η εντατική παραγωγή θειικού οξέος οδηγεί σε ταχεία διαλυτοποίηση των ορυκτών, με αποτέλεσμα τα περιεχόμενα μέταλλα να περνούν στο διάλυμα ως θειικά (Bosecker *et al.*, 1997). Ωστόσο, τον σημαντικότερο ρόλο στη βακτηριακή εκχύλιση διαδραματίζει το *A. ferrooxidans*. Μορφολογικά, τα κύτταρά του είναι πανομοιότυπα με το *A. thiooxidans*. Το *A. ferrooxidans* μπορεί να αναπτυχθεί με ανηγμένες θειούχες ενώσεις ή δισθενή σίδηρο. Χρησιμοποιεί την ενέργεια που λαμβάνει από την οξείδωση ανόργανων ενώσεων του θείου (π.χ. FeS, CuFeS) καθώς και διαλυμένο δισθενή σίδηρο. Απουσία οξυγόνου, το *A. ferrooxidans* εξακολουθεί να αναπτύσσεται σε ανόργανες ενώσεις θείου όπου αυτό βρίσκεται σε ανηγμένη μορφή χρησιμοποιώντας τρισθενή σίδηρο ως εναλλακτικό δέκτη ηλεκτρονίων . Το *A. ferrooxidans* απαντάται σε νερά όξινης απορροής μεταλλείων σιδήρου και άνθρακα.

Τα *A. thiooxidans* και *A. ferrooxidans* έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την εκχύλιση σκόνης φίλτρου, ταινιοφιλτρόπρεσσας, ιζημάτων, χρησιμοποιημένων καταλυτών, χρησιμοποιημένων μπαταριών νικελίου-καδμίου, ηλεκτρονικών αποβλήτων (, ιπτάμενης τέφρας και ιπτάμενης τέφρας αστικών στερεών απορριμμάτων.

3.3.2 Ετερότροφα βακτήρια

Τα ετερότροφα βακτήρια απαιτούν μια πηγή οργανικού άνθρακα και ενέργειας. Ως τέτοια μπορούν να χρησιμοποιηθούν οργανικές ενώσεις όπως σάκχαρα, αλκοόλες και υδρογονάνθρακες. Η ανάπτυξη των ετερότροφων βακτηρίων επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του αζώτου, του θείου, του φωσφόρου και άλλων ιχνοστοιχείων, όπου η αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων σταματά εάν οι αζωτούχες και φωσφορικές ενώσεις βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Τα μέλη του γένους *Bacillus* και *Pseudomonas* είναι τα πιο αποτελεσματικά στη διαλυτοποίηση των μετάλλων (Bosecker *et al.*, 1997). Το γένος *Bacillus* το οποίο είναι γνωστό στην εκχύλιση μετάλλων περιλαμβάνει το *Bacillus licheniformis* και το *Bacillus polymyxa*. Το *Pseudomonas putida* χρησιμοποιήθηκε στην εκχύλιση του ψευδαργύρου από

βιομηχανική σκόνη φίλτρου και την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από την ιπτάμενη τέφρα αστικών απορριμμάτων.

3.3.3 Ετερότροφοι μύκητες

Όλοι οι μύκητες είναι ετερότροφοι, απαιτώντας οργανικές ενώσεις για ενέργεια και άνθρακα. Οι μύκητες είναι αερόβιοι ή προαιρετικά αναερόβιοι. Μόνο λίγοι αναερόβιοι μύκητες είναι γνωστοί. Οι μύκητες διαλύουν τις μεταλλικές ενώσεις με την αποβαλλόμενη οξύτητα, κυρίως με τη μορφή οργανικών οξέων. Αυτό είναι πολύ πλεονεκτικό, διότι τα οργανικά οξέα αυξάνουν τη διαλυτότητα των μεταλλικών ιόντων σε μη όξινες τιμές pH μέσω συμπλοκοποίησης. Επιπλέον, η συμπλοκοποίηση μεταξύ ιόντων μετάλλων και ανιόντων οργανικών οξέων μπορεί να μειώσει την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων. Μεταξύ αυτών των ετερότροφων μικροοργανισμών, τα γένη *Aspergillus* και *Penicillium* είναι οι σημαντικότεροι μύκητες που χρησιμοποιούνται στη βιοεκχύλιση (Bosecker *et al.*, 1997).

Τα *A. niger* και *P. simplicissimum* έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την εκχύλιση και την μείωση της τοξικότητας για διάφορα υλικά, όπως πυρίτη, λατερίτη χαμηλής περιεκτικότητας, υπολείμματα μεταλλείων χαλκού, ιπτάμενη τέφρα αστικών στερεών απορριμμάτων, σκόνη φίλτρου και ηλεκτρονικά απόβλητα (Brandl *et al.*, 2001).

Πίνακας 3.2 Βιολογική εκχύλιση μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων μέσω διαφόρων μηχανισμών (Isildar *et al.*, 2016)

Είδη μικροοργανισμών βιοεκχύλισης	**Μηχανισμοί βιοεκχύλισης**	**Παράμετροι**			**Ανάκτηση μετάλλων (%, mg/g ΠΤΚ)**	**Αναφορές**
		T (C)	pH	Αναλογία S/L		
Βιοεκχύλιση με χημειολιθότροφα σιδηρο- και θειο-οξειδωτικά βακτήρια						
Sulfobacillus thermosulfidooxidans	Διαλυτοποίηση (H_2SO_4), Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	45	1,2-2,0	1/1000	Cu 89% (76 mg/g), Ni 81% (16,2 mg/g), Zn 83% (66,4 mg/g)	S. Ilyas *et al.*2014
A. ferrooxidans *A. thiooxidans*	Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	28	1,8-2,5	19/1000	Cu 99% (90 mg/g)	J. Wang *et al. 2009*
Acidithiobacillus sp. *Gallionella sp.* *Leptospirillum sp.*	Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	30	1,5-2,5	20/1000	Cu 95% (219 mg/g)	Y. Xiang *et al. 2010*
Sulfobacillus thermosulfidooxidans *Thermoplasma acidophilum*	Διαλυτοποίηση (H_2SO_4), Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	45	1,5-2,7		Cu 86% (76 mg/g) Zn 80% (71 mg/g) Ni 74% (15 mg/g) Al 64% (6,5 mg/g)	S. Ilyas *et al. 2015*
A. ferrooxidans *A. thiooxidans*	Διαλυτοποίηση (H_2SO_4), Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	28	1,5-3,5	30/1000	Cu (94%) Ni (89%) Zn (90%)	G. Liang *et al. 2013*
Μεικτός πληθυσμός οξεόφιλων μικροοργανισμών (Acidithiobacillus και Gallionella)	Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	30	2	12/1000	Cu 97% (626 mg/g), Al 88% (34 mg/g) Zn 92% (28 mg/g)	N. Zhu *et al. 2011*

Είδη μικροοργανισμών βιοεκχύλισης	**Μηχανισμοί βιοεκχύλισης**	**Παράμετροι**			**Ανάκτηση μετάλλων (%, mg/g ΠΤΚ)**	**Αναφορές**
		T (C)	pH	Αναλογία S/L		
A. ferrooxidans *Leptospirillum ferrooxidans* *A. thiooxidans*	Διαλυτοποίηση (H_2SO_4), Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	25	1,7	10/1000	Cu 95% (106 mg/g)	A.D. Bas *et al. 2013*
S. thermosulfidooxidans	Διαλυτοποίηση (H_2SO_4), Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	45	2	35/1000	Cu 95% (105 mg/g) Al 91% (19 mg/g) Zn 96% (18 mg/g) Ni 94% (18 mg/g)	S. Ilyas *et al. 2014*
A. thiooxidans	Διαλυτοποίηση (H_2SO_4)	30	0,5	10/1000	Cu 98% (832 mg/g)	Y. Hong *et al.* 2014
A. ferrooxidans	Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	30	2	12/1000	Cu 96% (604 mg/g)	H. Nie *et al. 2015*
A. caldus *Leptospirillum ferriphilum* *Sulfobacillus benefaciens* *Ferroplasma acidiphilum*	Διαλυτοποίηση (H_2SO_4), Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	37	1,7	10/1000	Cu 99% (29 mg/g)	Bryan *et al.* 2015
A. ferrooxidans	Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	30	2	16/1000	Cu 92% (582 mg/g) Zn 90% (37 mg/g) Al 59% (41 mg/g)	H. Nie *et al.* 2015
A. ferrooxidans *A. thiooxidans*	Διαλυτοποίηση (H_2SO_4), Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+})	28	1,1-1,6	10/1000	Cu 99% (151 mg/g)	J. Makinen *et al.* 2015

Είδη μικροοργανισμών βιοεκχύλισης	**Μηχανισμοί βιοεκχύλισης**	**Παράμετροι**			**Ανάκτηση μετάλλων (%, mg/g ΠΤΚ)**	**Αναφορές**
		T (C)	pH	Αναλογία S/L		
Βιοεκχύλιση με ετερότροφους μικροοργανισμούς που παράγουν οργανικά οξέα, συμπλοκοποιητές και εκχυλιστικά μέσα						
Aspergillus niger *Penicillium simplicissimum*	Διαλυτοποίηση (κιτρικό οξύ, οξαλικό οξύ)	30	3,5	10/1000	Cu 65% (52 mg/g) Al 95% (225 mg/g) Ni 95% (14 mg/g) Zn 95% (25 mg/g)	H. Brandl *et al.* 2008
Chromobacterium violaceum	Συμπλοκοποίηση (CN^-)	30	ουδέτερο	5/1000	Au 31% (0,04 mg/g)	Natarajan *et al.* 2015
Chromobacterium violaceum *Pseudomonas fluorescens* *Pseudomonas plecoglossicida*	Συμπλοκοποίηση (CN^-)	30	7,2-9,2	30/1000	Au 69%	H. Brandl *et al.* 2001
Chromobacterium violaceum *Pseudomonas aeruginosa*	Συμπλοκοποίηση (CN^-)	30	9,2	10/1000	Cu 83% (105 mg/g) Zn 49% (27 mg/g) Au 73% (0,01 mg/g) Ag 8% (0,03 mg/g)	J.K. Pradhan *et al.* 2012
Pseudomonas chlororaphis	Συμπλοκοποίηση (CN^-)	25	7	16/1000	Au 8% Ag 12% Cu 52%	J. Ruan *et al.* 2014
Υβριδικές προσεγγίσεις (βιοεκχύλιση με αυτότροφους και ετερότροφους μικροοργανισμούς ή/και χημική εκχύλιση)						

Είδη μικροοργανισμών βιοεκχύλισης	**Μηχανισμοί βιοεκχύλισης**	**Παράμετροι**			**Ανάκτηση μετάλλων (%, mg/g ΠΤΚ)**	**Αναφορές**
		T (C)	pH	Αναλογία S/L		
A. ferrooxidans *A. thiooxidans* *Thiobacillus denitrificans* *Thiobacillus thioparus* *Bacillus subtilis* *Bacillus cereus*	Διαλυτοποίηση (H_2SO_4), Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+}), Συμπλοκοποίηση (επιφανειοδρα-στικά)	22-37	5,0-7,0	10/1000	Cu 53% (22 mg/g) Ni 48,5% (6,4 mg/g) Zn 48% (6 mg/g)	E.Karwowska *et al.* 2013
A. ferrivorans *A. thiooxidans* *P. putida*	Διαλυτοποίηση (H_2SO_4), Οξειδοαναγωγή (Fe^{3+}), Συμπλοκοποίηση (CN^-)	23	1,0-2,0	10/1000	Cu 98% (164 mg/g)	T. Chi *et al.* 2011
Chromobacterium violaceum	Συμπλοκοποίηση (CN^-)	30	9	10/1000	Cu 71% (20,7 mg/g)	Akcil *et al.* 2015
Chromobacterium violaceum	Συμπλοκοποίηση (CN^-)	30	8	5/1000	Au 44% (3,2 mg/g)	Lawson *et al.* 1999

3.4 Βιολογική εκχύλιση βασικών μετάλλων

Τα βακτήρια χρησιμοποιούνται για να καταλύσουν τη βιοοξείδωση των θειούχων και να κινητοποιήσουν τα βασικά μέταλλα. Κατά τη διαδικασία αυτή, τα βακτήρια μπορούν να αποκτήσουν ενέργεια οξειδώνοντας Fe^{2+} σε Fe^{3+} και στοιχειακό θείο (S^0) σε H_2SO_4, το οποίο επιτρέπει επίσης τη διάθεση υδρογονοκατιόντων και τη διαλυτοποίηση των βασικών μετάλλων. Με βάση την έμμεση εκχύλιση από τη βιολογική παραγωγή H_2SO_4 που λαμβάνει χώρα στην αντίδραση, οι μηχανισμοί βιολογικής εκχύλισης του Cu από τις ΠΤΚ με χρήση του *A. ferrooxidans* είναι παρόμοιοι με εκείνους των θειούχων ενώσεων των μετάλλων (Ilyas *et al.*, 2010, Işıldar *et al.*, 2018). Για παράδειγμα, κατά τη βιοεκχύλιση του Cu σε μέσο που περιέχει S^0 και Fe^{2+}, ο δότης ηλεκτρονίων προστίθεται εξωτερικά στο μέσο εκχύλισης. Το στοιχειακό θείο οξειδώνεται σε H_2SO_4 και ο Fe^{2+} στη συνέχεια οξειδώνεται σε Fe^{3+}. Ο δισθενής σίδηρος λειτουργεί ως οξειδωτικό που ενισχύει την εκχύλιση του Cu προς σχηματισμό Cu^{2+}. Στη συνέχεια, ο βιολογικά παραγόμενος Fe^{3+} και το H_2SO_4 μπορούν να κινητοποιήσουν τον Cu από τις ΠΤΚ, κάτι που συμβαίνει πολύ αργά απουσία

βακτηρίων. Οι τρόποι εκχύλισης του Cu που καταλύονται από οξεόφιλα βακτήρια είναι οι εξής:

1) Μετατροπή του στοιχειακού θείου σε θειικό οξύ:

$$S^0 + \frac{3}{2}O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{βακτήρια}} H_2SO_4 \quad (22)$$

$$Cu + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O \quad (23)$$

2) Οξείδωση του σιδήρου:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H^+ \xrightarrow{\text{βακτήρια}} 4Fe^{3+} + H_2O \quad (24)$$

$$2Fe^{3+} + Cu^0 \rightarrow 2Fe^{2+} + Cu^{2+} \quad (25)$$

Από τις χημικές αντιδράσεις που παρατίθενται παραπάνω, τα μηδενικού σθένους μέταλλα μπορούν να εκχυλιστούν όχι μόνο με προσβολή πρωτονίων αλλά και με τη λειτουργία δύο μηχανισμών ταυτόχρονα. Οι παραπάνω αντιδράσεις μπορούν να μεταφραστούν σε έναν συνδυασμένο μηχανισμό βιοεκχύλισης παραγωγής πρωτονίων-οξειδοαναγωγής για την κινητοποίηση μετάλλων από ΑΗΗΕ (Işıldar *et al.*, 2018).

Ως εκ τούτου, υλικά που περιέχουν Fe και ανηγμένο θείο, όπως ο σιδηροπυρίτης (FeS_2) ή το S^0, μπορούν να προστεθούν στο μέσο για να λειτουργήσουν ως πρόσθετη πηγή Fe/S και ενέργειας (Bas *et al.*, 2013). Τα βακτήρια διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση ενός υψηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής εξισορροπώντας τον κύκλο Fe^{3+}/Fe^{2+} και μια υψηλή συγκέντρωση Fe^{3+} με την παραγωγή H_2SO_4 (Ilyas *et al.*, 2013). Η σταθεροποίηση του pH είναι απαραίτητη για τη διασφάλιση υψηλής απόδοσης της βιολογικής εκχύλισης των μετάλλων από τις ΠΤΚ. Η αλκαλικότητα των ΠΤΚ καταναλώνει οξύ κατά τη διαδικασία της βιολογικής εκχύλισης, ενώ η προσθήκη θείου μπορεί να σταθεροποιήσει το pH του μέσου. Επιπλέον, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρακολούθηση της προόδου των σταδίων της βιοεκχύλισης. Για παράδειγμα, η εκχύλιση χαλκού παρουσίασε αύξηση από 24% έως 84% με την προσθήκη συμπυκνώματος FeS_2 (50 g/L) και μειώθηκε σε 62% με τη σημαντική κατανάλωση οξέος (Bas *et al.*, 2013). Μια μελέτη των Choi *et al.* (2004) έδειξε ότι η προσθήκη Fe^{2+} στο μέσο εκχύλισης αντιστοιχούσε σε υψηλότερη τελική συγκέντρωση διαλυμένου Cu.

Τα οξεόφιλα βακτήρια (π.χ. *A. ferrooxidans και L. ferrooxidans*) χρησιμοποιούνται συνήθως για την ανάκτηση βασικών μετάλλων από βιομηχανικά απόβλητα και ΑΗΗΕ. Με

βάση τη θερμοκρασία ανάπτυξης, ταξινομούνται ως μεσόφιλα (20-35 °C) ή μέτρια θερμόφιλα (40-55 °C), παρουσιάζοντας βέλτιστη ανάπτυξη στην περιοχή pH 1,5 έως 2,5. Τα χημειολιθοαυτότροφα βακτήρια, όπως το *A. ferrooxidans* (σιδηρο- και θειο-οξειδωτικό βακτήριο), το *A. thiooxidans* (θειο-οξειδωτικό βακτήριο) και το *L. ferrooxidans* (σιδηρο-οξειδωτικό βακτήριο) χρησιμοποιούνται συνήθως στη διαδικασία της βιολογικής εκχύλισης (Arshadi *et al.*, 2014, Ilyas *et al.*, 2014). Η ενέργεια για την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό αυτών των βακτηρίων προέρχεται από την οξείδωση του Fe^{2+} και την αναγωγή των θειούχων ενώσεων των μετάλλων. Η πηγή άνθρακα για αυτά τα αυτότροφα βακτήρια προέρχεται από τον ανόργανο άνθρακα. Για τα ετερότροφα βακτήρια, η πηγή άνθρακα προέρχεται από την οργανική ύλη. Τα καρβοξυλικά οξέα, όπως το κιτρικό και το οξαλικό, που παράγονται από τα ετερότροφα βακτήρια μπορούν να αυξήσουν την αποτελεσματικότητα της βιολογικής εκχύλισης.

Για να μειωθούν οι τοξικές επιδράσεις του pH και της πυκνότητας του πολφού στους μικροοργανισμούς, πραγματοποιήθηκαν πειράματα βιοεκχύλισης με δύο στάδια: αρχικά, οι μικροοργανισμοί αναπτύχθηκαν απουσία ηλεκτρονικών αποβλήτων και έπειτα, σε δεύτερο στάδιο, οι παραγόμενοι μεταβολίτες χρησιμοποιήθηκαν για τη διαλυτοποίηση των μετάλλων. Αυτό έχει ήδη προταθεί για την κινητοποίηση μετάλλων από ιπτάμενη τέφρα με τη χρήση τόσο βακτηρίων όσο και μυκήτων με τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

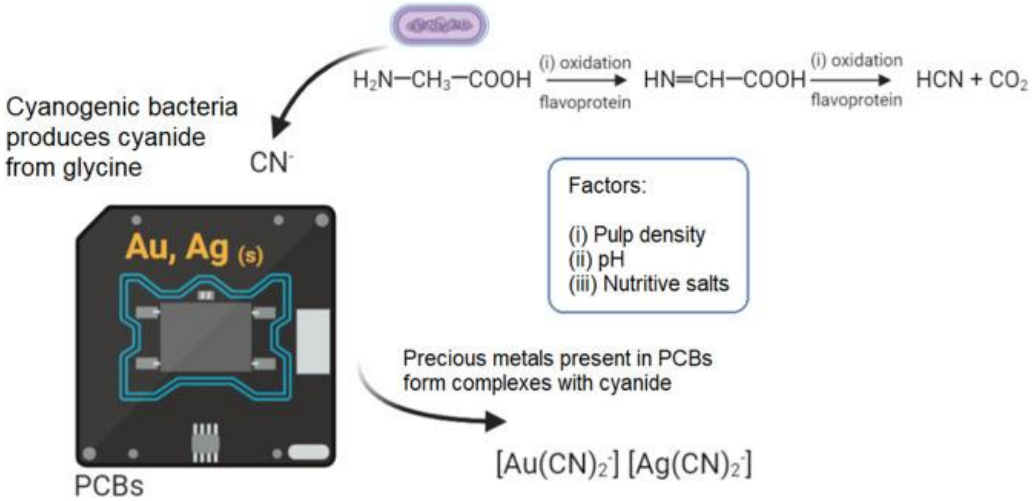
- Η βιομάζα δεν έρχεται σε άμεση επαφή με απόβλητα που περιέχουν μέταλλα και μπορεί να ανακυκλωθεί.
- Τα απόβλητα δεν μολύνονται από τη μικροβιακή βιομάζα.
- Ο σχηματισμός οξέων μπορεί να βελτιστοποιηθεί απουσία αποβλήτων.
- Μπορούν να εφαρμοστούν υψηλότερες συγκεντρώσεις αποβλήτων σε σύγκριση με τη διεργασία ενός σταδίου με αποτέλεσμα αυξημένες αποδόσεις μετάλλων.

3.5 Βιολογική εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων

Η βιοεκχύλιση των πολύτιμων μετάλλων γίνεται ως επί το πλείστον μέσω του μηχανισμού της συμπλοκοποίησης με κυάνωση από κυανογόνα βακτήρια . Η κυάνωση χρησιμοποιείται εδώ και αιώνες για την εξόρυξη πολύτιμων μετάλλων από τα μεταλλεύματά τους, ωστόσο η διαδικασία είναι ιδιαίτερα τοξική για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Κατά τη διάρκεια της βιοεκχύλισης πολύτιμων μετάλλων, κυανογόνα βακτήρια όπως τα *C. violaceum, P. aeruginosa, P. flourescens* και *Bascillus megaterium* παράγουν κυάνιο (Ilyas and Lee, 2014). Το εκκρινόμενο κυάνιο σχηματίζει στη συνέχεια διαλυτό σύμπλοκο

χρυσού-κυανίου [$Au(CN)^{2-}$] ή σύμπλοκο αργύρου-κυανίου [$Ag(CN)^{2-}$], το οποίο διαλυτοποιεί τα ιόντα πολύτιμων μετάλλων από τα ΑΗΗΕ υπό αλκαλικές συνθήκες (Σχήμα 3.5). Η βιοεκχύλιση των μετάλλων της ομάδας του λευκοχρύσου (PGMs) ακολουθεί πιθανώς την ίδια αντίδραση με αυξημένη πίεση και θερμοκρασία . Η αντίδραση διαλυτοποίησης του Au (αντίδραση του Elsner) είναι η εξής:

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Au\left(CN\right)_2^- + 4OH^- \quad (26)$$



Σχήμα 3.5 Μηχανισμός βιολογικής εκχύλισης πολύτιμων μετάλλων παρουσία κυανογόνων βακτηρίων (Desmarais *et al.*, 2020)

Η βιολογική εκχύλιση των πολύτιμων μετάλλων θεωρείται επίσης ως μια πιο οικολογική τεχνική/διαδικασία. Τα κυανογόνα βακτήρια, όπως το *C. violaceum*, είναι σε θέση να διασπάσουν και να αποτοξικοποιήσουν το κυάνιο σε β-κυανοαλανίνη μετά την κυάνωση. Στην περίπτωση των ΑΗΗΕ, όπως οι ΠΤΚ, όπου η σύνθεση των μετάλλων είναι ποικίλη, το κυάνιο μπορεί επίσης να αντιδράσει με τα βασικά μέταλλα. Για παράδειγμα, η παρουσία Cu μπορεί να παρεμποδίσει τη διαδικασία διαλυτοποίησης των πολύτιμων μετάλλων καταναλώνοντας κυάνιο (Ilyas *et al.*, 2014). Η εκλεκτικότητα του κυανίου για τον Cu είναι σχετικά υψηλή σε σύγκριση με τον Au. Επιπλέον, το σύμπλοκο χαλκού-κυανίου σχηματίζεται ταχύτερα από το σύμπλοκο χρυσού-κυανίου. Ως εκ τούτου, η παρουσία Cu μειώνει την ανάκτηση του Au (Arshadi *et al.*, 2015a). Για να ενισχυθεί η βιοεκχύλιση του Au, τα βασικά μέταλλα απομακρύνονται πρώτα είτε μέσω χημικής εκχύλισης είτε μέσω

βιοεκχύλισης. Χωρίς την παραπάνω προεπεξεργασία, η εκχύλιση του Au από κυανογόνα βακτήρια παρουσιάζει σχετικά χαμηλή απόδοση

Σε μια άλλη μελέτη, μόνο το 11,3%, 5,8% και 5,3% του Au ανακτήθηκε από τα *C. violaceum, P. aeruginosa* και *P. fluorescens* σε πυκνότητα πολφού 0,5% w/v, αντίστοιχα, χωρίς την αρχική απομάκρυνση των βασικών μετάλλων (Natrajan *et al.,* 2013). Εν τω μεταξύ, η ανεξάρτητη διαδικασία βιοεκχύλισης για την απομάκρυνση των βασικών μετάλλων με *Acidithiobacillus sp.* ακολουθούμενη από κυάνωση με *Pseudomonas putida* έδειξε ανάκτηση Au 44% σε πυκνότητα πολφού 0,5% (Işıldar *et al.*, 2016). Ομοίως, η προεπεξεργασία με *A. ferrooxidans* πριν από τη βιολογική εκχύλιση Au αύξησε επίσης την απόδοση ανάκτησης από 36,81% χωρίς προεπεξεργασία σε 63,80% με προεπεξεργασία (Arshadi *et al.,* 2015a). Σημαντική ανάκτηση Au παρατηρήθηκε επίσης (73,13%) όταν απομακρύνθηκε περισσότερο από 80% Cu (Pradhan *et al.,* 2012). Η κυάνωση του Ag ακολουθεί μια παρόμοια διαδικασία βιολογικής εκχύλισης με την κυάνωση του Au, όπου ο Ag κινητοποιείται ως $[Ag(CN)^{2-}]$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.
ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΠΛΑΚΕΤΕΣ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ

4.1 Βιοεκχύλιση χαλκού

Αρκετοί συγγραφείς μελέτησαν την εκχύλιση μετάλλων από ΑΗΗΕ σε διεργασίες με επίπεδα τεχνολογικής ετοιμότητας υψηλότερα του 4, πράγμα που μεταφράζεται σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε ημι-πιλοτικό επίπεδο. Οι αναφερόμενες αποδόσεις βιοεκχύλισης μετάλλων ήταν συνήθως μεταξύ 50% και 99% και μεταξύ 3-7 ημερών σε αναλογία στερεών προς υγρό μεταξύ 1-10% (w/v). Αρκετές μελέτες έχουν αναδείξει βελτιωμένη απόδοση βιοεκχύλισης σε μέσα που έχουν εμπλουτιστεί με θείο και δισθενή σίδηρο. Εμπόδια για την ανάπτυξη των διεργασιών ήταν σίγουρα η αποτελεσματικότητα της βιοεκχύλισης μετάλλων που γενικά μειωνόταν με την αύξηση της πυκνότητας του πολφού. Ορισμένα απορριπτόμενα υλικά ΑΗΗΕ είχαν αλκαλική φύση και, ως εκ τούτου, κατανάλωναν οξύ και δεν επέτρεπαν την ανάπτυξη οξεόφιλων μικροοργανισμών. Το μη μεταλλικό κλάσμα, δηλαδή το εποξειδικά επικαλυμμένο υπόστρωμα, το οργανικό κλάσμα κ.λπ. του υλικού μπορεί να είναι τοξικό για τα βακτήρια. Περαιτέρω, η αναστολή λειτουργίας κατά την άμεση επαφή των κυττάρων με τα πλούσια σε μέταλλα απόβλητα υλικά είναι ένα εμπόδιο στην ανάπτυξη της διεργασίας σε μεγαλύτερη κλίμακα (Xu et al. 2009).

4.1.1 Βιοεκχύλιση ΠΤΚ μικρής κλίμακας

Η μελέτη των Brandl *et al.* (2001) δείχνει ότι η παραγωγή ανόργανων και οργανικών οξέων από βακτήρια (*Thiobacillus thiooxidans, T. ferrooxidans*) και μύκητες (*A. niger, Penicillium simplicissimum*) οδήγησε στην κινητοποίηση των μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα. Στη διαδικασία χρησιμοποιήθηκε σκόνη που συλλέχθηκε από διεργασίες τεμαχισμού ηλεκτρονικών αποβλήτων. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας απορριμμάτων είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του αρχικού pH λόγω της αλκαλικής φύσης των απορριμμάτων. Για να αποφευχθεί η τοξικότητα, εφαρμόσθηκε μια διαδικασία δύο βημάτων, όπου η βιομάζα παρήχθη απουσία ηλεκτρονικού σκραπ ως πρώτο βήμα και στη συνέχεια, διαφορετικές συγκεντρώσεις σκραπ προστέθηκαν στις καλλιέργειες και

επωάστηκαν περαιτέρω για τη διαδικασία βιοεχκύλισης. Τα πειράματα εκχύλισης ενός σταδίου με τη χρήση μυκήτων έδειξαν ότι σε συγκέντρωση απορριμμάτων >10 g/L στο μέσο, η μικροβιακή ανάπτυξη αναστέλλεται. Σε μια διαδικασία εκχύλισης δύο σταδίων, ωστόσο, συγκεντρώσεις έως και 100 g/L ηλεκτρονικών απορριμμάτων μπορούσαν εύκολα να αντιμετωπιστούν μετά τον εγκλιματισμό των μυκήτων. Και τα δύο στελέχη μυκήτων ήταν σε θέση να κινητοποιήσουν τον Cu κατά 65%. Η διαδικασία εκχύλισης δύο σταδίων παρουσιάστηκε με τη χρήση ενός εμπορικού γλυκονικού οξέος (Nagluso™, 2,5 M) που παράγεται από τον *A. niger*.

Σε συγκεντρώσεις απορριμμάτων 5-10 g/L, μια ομάδα στελεχών *Thiobacillus* ήταν σε θέση να εκχυλίσει περισσότερο από το 90% του διαθέσιμου Cu. Οι συγγραφείς προτείνουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα για μια διεργασία δύο σταδίων:

- Η βιομάζα δεν έρχεται σε άμεση επαφή με τα απόβλητα που περιέχουν μέταλλα και μπορεί να ανακυκλωθεί.
- Τα απόβλητα δεν μολύνονται από τη μικροβιακή βιομάζα.
- Ο σχηματισμός οξέων μπορεί να βελτιστοποιηθεί απουσία αποβλήτων.
- Μπορούν να εφαρμοστούν υψηλότερες συγκεντρώσεις αποβλήτων σε σύγκριση με τη διεργασία ενός σταδίου, με αποτέλεσμα αυξημένες αποδόσεις μετάλλων.

Οι Choi *et al.* (2004) μελέτησαν τη δυνητική χρήση του *At. ferrooxidans* για τη βιολογική εκχύλιση του χαλκού που περιέχεται στις ΠΤΚ των υπολογιστών. Οι συγγραφείς προτείνουν ότι το $Fe_2(SO_4)_3$ που σχηματίζεται από το *At. ferrooxidans* κατά τη διαδικασία εκχύλισης οξειδώνει τον στοιχειακό χαλκό από τις ΠΤΚ ως εξής (Choi *et al.*, 2004):

$$Fe_2\left(SO_4\right)_3 + Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+} + 3SO_4^{2-} \qquad (27)$$

Είναι σαφές ότι υπό συνθήκες αρχικής προσθήκης ιόντων Fe^{2+}, η συγκέντρωση του χαλκού στο στερεό υπόλειμμα ήταν ακόμη υψηλότερη από εκείνη που παρέμενε στο διάλυμα. Επομένως, μετά τη βιοεκχύλιση των τεμαχίων ΠΤΚ από το *At. ferrooxidans*, θα πρέπει να αναζητηθεί η επακόλουθη επεξεργασία του υπολείμματος της αντίδρασης με κατάλληλο τρόπο, σε μια προσπάθεια ανάπτυξης μιας πιο αποτελεσματικής μεθόδου για την ανάκτηση του χαλκού σε πρακτικές διεργασίες. Η προσθήκη 7 g/L ιόντων σιδήρου προτάθηκε ως βέλτιστη, με βάση τη συνολική ποσότητα χαλκού τόσο στο διάλυμα όσο και στο ίζημα, και η απόδοση ανάκτησης του χαλκού έναντι της τροφοδοσίας ήταν 24%.

Περαιτέρω, για να αυξηθεί η διαλυτότητα του χαλκού και να ενισχυθεί η αποτελεσματικότητα της διεργασίας βιοεκχύλισης, προστέθηκε κιτρικό οξύ ως παράγοντας συμπλοκοποίησης. Ο συνολικός χαλκός που εκχυλίστηκε και παρέμεινε διαλυμένος απουσία κιτρικού οξέος αυξήθηκε από 37% κ.β. σε περισσότερο από 80% κ.β. μετά την προσθήκη κιτρικού οξέος. Αυτό αποδεικνύει ότι η προσθήκη ενός παράγοντα συμπλοκοποίησης, όπως το κιτρικό οξύ, στο διάλυμα βιοεκχύλισης μπορεί να αυξήσει τη διαλυτότητα των ιόντων μετάλλων που έχουν εκχυλιστεί.

Οι Zhu *et al.* (2011) χρησιμοποίησαν μεταλλικά συμπυκνώματα ΠΤΚ για τη μελέτη της βιοεκχύλισης, από τα οποία αφαιρέθηκε το μη μεταλλικό μέρος των ΠΤΚ. Οι ΠΤΚ σε μορφή σκόνης υποβλήθηκαν σε προεπεξεργασία ώστε να απομακρυνθούν τα μη μεταλλικά συστατικά, κυρίως τα πλαστικά, από τη σκόνη ΠΤΚ, τα οποία μπορούν να προσδώσουν τοξικές ιδιότητες. Σε βέλτιστες συνθήκες pH 2,0, με αρχική συγκέντρωση Fe^{2+} 12 g/L, ποσότητα εμβολιασμού 10% και μεταλλικό συμπύκνωμα ΠΤΚ 60-80 mesh, σε βιοεκχύλιση δύο σταδίων, προέκυψε απότομη μείωση της χρονικής περιόδου που απαιτείται για την εκχύλιση, καθώς χρειάστηκαν μόνο 45 ώρες για την εκχύλιση του 96,8% του χαλκού. Έτσι, η απομάκρυνση του μη μεταλλικού μέρους από τις ΠΤΚ οδήγησε σε μείωση της χρονικής περιόδου εκχύλισης από 5 ημέρες σε μόλις 45 h, γεγονός που υποδηλώνει ότι το μη μεταλλικό μέρος του ΠΤΚ αποτελεί περιοριστικό παράγοντα της διεργασίας βιοεκχύλισης.

4.1.2 Βιοεκχύλιση ΠΤΚ σε μεγαλύτερη κλίμακα

Ένας αντιδραστήρας με περιστρεφόμενο τύμπανο χρησιμοποιήθηκε από τους Rodrigues *et al.* (2015) για τη βιολογική εκχύλιση των ΠΤΚ. Ο αντιδραστήρας ήταν ένα διάτρητο τύμπανο που περιστρεφόταν με κινητήρα. Το τύμπανο αυτό βρισκόταν σε μια κυλινδρική δεξαμενή γεμάτη με υγρό. Η θερμοκρασία του αντιδραστήρα διατηρήθηκε στους 50°C ± 1°C. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με ταχύτητα περιστροφής 80 σ.α.λ. χρησιμοποιώντας φύλλα ΠΤΚ μήκους 20 mm (πυκνότητα πολφού 25,0 g/L), βυθισμένα σε 12 L ενός μέσου που περιείχε 10% (v/v) του εμβολίου. Σε σύγκριση με τις φιάλες ανάδευσης, η εκχύλιση στον αεριζόμενο αντιδραστήρα περιστρεφόμενου τυμπάνου βρέθηκε να είναι αποτελεσματική και περίπου 85% Cu εκχυλίστηκε σε 8 ημέρες (44% για το αβιοτικό). Επίσης, η κατανάλωση οξέος ήταν περισσότερο από δύο φορές χαμηλότερη για τη βιολογική εκχύλιση από ό,τι για την αβιοτική εκχύλιση στην ίδια αρχική συγκέντρωση ιόντων σιδήρου (5,0 g/L). Οι αναλύσεις των δειγμάτων, πριν και μετά από την εκχύλιση, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπία ακτίνων

X ενεργειακής διασποράς (EDS), υποδηλώνουν ότι η διάλυση του μετάλλου από τα εσωτερικά στρώματα περιορίστηκε από το γεγονός ότι η επιφάνεια του μετάλλου δεν ήταν πλήρως διαθέσιμη και προσβάσιμη στο διάλυμα στην περίπτωση των φύλλων μήκους 20 mm. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν μια πολλά υποσχόμενη χρήση αυτής της τεχνολογίας για την ανάκτηση χαλκού από απόβλητα ΠΤΚ και θα μπορούσε να ενσωματωθεί σε μια συνολική διαδικασία ανακύκλωσης χαλκού από τέτοιες πηγές (Rodrigues *et al.* 2015).

Οι Ilyas *et al.* (2014) μελέτησαν τη βιοεκχύλιση Cu από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων με μικτή καλλιέργεια μέτρια θερμόφιλων οξεόφιλων, χημειολιθότροφων και ετερότροφων μικροοργανισμών που απομονώθηκαν από μια περιοχή. Το 86% του Cu απομακρύνθηκε μετά από μια περίοδο προ-εκχύλισης 27 ημερών και στη συνέχεια από μια περίοδο βιοεκχύλισης 280 ημερών. Οι Ilyas *et al.* (2010) πραγματοποίησαν μελέτες βιοεκχύλισης σε διάταξη αντιδραστήρα με μια προσαρμοσμένη μέτρια θερμόφιλη καθαρή καλλιέργεια του χημειολιθότροφου *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* και επέτυχαν σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του Cu σε πυκνότητα πολφού 10% (w/v). Το μέσο βιολογικής εκχύλισης συμπληρώθηκε με 25% O_2 + 0,03% CO_2 και 2,5% (κ.β.) βιολογικά παραγόμενο S° και διατηρήθηκε στους 45 °C. Ένα ενδιαφέρον εύρημα ήταν ο ταχύτερος ρυθμός οξείδωσης του βιολογικά παραγόμενου θείου σε σχέση με το θείο από χημικό αντιδραστήριο, ο οποίος μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη βιοδιαθεσιμότητα και υδρόφιλη φύση του βιολογικά παραγόμενου S°.

Η οξείδωση του Fe(II) και του Cu είναι μια αντίδραση που καταναλώνει οξύ. Έτσι, η αύξηση της συγκέντρωσης του Fe(II) είχε ως αποτέλεσμα αυξημένη κατανάλωση οξέος έως και 50%.

Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα και λαμβάνοντας υπόψη τα εγγενή χαρακτηριστικά της διεργασίας της βιοεκχύλισης (δηλ. κατανάλωση οξέος και ανάγκη για προσθήκη σιδήρου), οι Bas *et al.* (2013) πρότειναν μια νέα προσέγγιση: προσθήκη σιδηροπυρίτη ως πηγή σιδήρου και οξέος, δεδομένου ότι η βιοοξείδωση του σιδηροπυρίτη είναι μια αντίδραση που παράγει οξύ με ταυτόχρονη απελευθέρωση σιδήρου:

$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{βακτήρια}} 4Fe^{3+} + 8SO_4^{2-} + 4H^+ \quad (28)$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (29)$$

Έτσι, η εκχύλιση χαλκού παρατηρήθηκε να αυξάνεται από 24% σε 84% παρουσία συμπυκνώματος σιδηροπυρίτη 50 g/L. Επιπλέον, παρατηρήθηκε επίσης σημαντική μείωση (62%) στην κατανάλωση οξέος.

Οι Mäkinen *et al.* (2015) μελέτησαν τη βιολογική εκχύλιση απορριπτόμενου αφρού ΠΤΚ, χρησιμοποιώντας προεπεξεργασία (διαχωρισμός υδρόφιλων/υδρόφοβων κλασμάτων), προ-εμβολιασμό (για να ευνοηθεί η κυριαρχία των θειο-οξειδωτικών μικροοργανισμών έναντι των σιδηρο-οξειδωτικών) και τελικά λειτουργία CSTR, επιτυγχάνοντας τελικά διαλυτοποίηση του χαλκού σε ποσοστό 99% (μέγιστη συγκέντρωση χαλκού 6,8 g/L) σε 3 μέρες.

Οι Chen *et al.* (2015) διερεύνησαν την ικανότητα του *At. ferrooxidans* να εκχυλίζει χαλκό από ΠΤΚ και ανέλυσαν την κινητική της βιοεκχύλισης σε στήλες. Μέγιστη εκχύλιση χαλκού 94,8% επιτεύχθηκε με τη χρήση βιοεκχύλισης σε στήλες μετά από 28 ημέρες. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η οξείδωση του Cu επηρεάζεται αναπόφευκτα από τις μεταβολές της συγκέντρωσης Fe^{3+}, οπότε το γεγονός αυτό θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στα συμβατικά κινητικά μοντέλα της διαδικασίας βιοεκχύλισης. Περαιτέρω, τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι ο ρυθμός διαλυτοποίησης του χαλκού περιοριζόταν από τη διάχυση λόγω δευτερογενών κατακρημνισμάτων (ζαροσίτης, οξυϋδροξείδια του σιδήρου) που κάλυπταν την επιφάνεια του υλικού εκχύλισης.

Κατά τη διαδικασία της βιοεκχύλισης, ο σχηματισμός ιζήματος ζαροσίτη μπορεί να περιοριστεί με την προσθήκη αραιού H_2SO_4 και τη διατήρηση του όξινου χαρακτήρα του μέσου εκχύλισης. Με αυτόν τον τρόπο, η διαδικασία του κύκλου Fe^{3+}/Fe^{2+} μπορεί να συνεχιστεί για να δημιουργηθούν ευνοϊκές συνθήκες για τη βιοεκχύλιση Cu. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν τη σκοπιμότητα της βιοεκχύλισης Cu σε στήλες από ΠΤΚ με τη χρήση του *At. ferrooxidans*. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης του Fe^{3+} και της ταχύτητας του κύκλου του διαλύματος εκχύλισης μπορεί να αυξήσει την κινητική της βιοεκχύλισης του χαλκού.

Οι επιδράσεις των επιπέδων διαλυμένου οξυγόνου (DO) στο μέσο καλλιέργειας στην κυτταρική ανάπτυξη και την εξαγωγή χαλκού από ΠΤΚ διερευνήθηκαν στην περίπτωση του *At. ferrooxidans* από τους Liang *et al.* (2013). Το *At. ferrooxidans*, ως χημειολιθότροφο αερόβιο βακτήριο, μπορεί να λάβει ενέργεια από την οξείδωση των ιόντων δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) σε ιόντα τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) και να χρησιμοποιήσει μοριακό οξυγόνο (O_2) ως τελικό δέκτη ηλεκτρονίων, γεγονός που υποδεικνύει ότι η οξείδωση του Fe^{2+} επηρεάστηκε σημαντικά από το DO του μέσου. Έτσι, η διατήρηση του DO σε

κατάλληλο επίπεδο για την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας του Fe^{2+} είναι πολύ σημαντική για την ανάπτυξη των βακτηρίων και την ανάκτηση μετάλλων από τις ΠΤΚ.

Αρχικά, επιλέχθηκε ένα χαμηλότερο επίπεδο DO για να ικανοποιηθεί η βακτηριακή ανάπτυξη και να αποφευχθεί η υπερβολική οξείδωση του Fe^{2+}, ενώ σε μεταγενέστερο στάδιο, χρησιμοποιήθηκε ένα υψηλότερο επίπεδο DO για να ενισχυθεί η εκχύλιση του χαλκού. Η διατήρηση του DO σε 10% για τις αρχικές 64 ώρες με πυκνότητα πολφού 18 g/L και η αύξησή του αργότερα σε 20% είχε ως αποτέλεσμα την τελική ανάκτηση χαλκού 94,1%, αυξημένη κατά 37,6% και 48,3% σε σύγκριση με τη λειτουργία σε σταθερό επίπεδο DO 10% και 20%, αντίστοιχα. Επιπλέον, η περίοδος εκχύλισης μειώθηκε σε 60 h από 108 h. Έτσι, η εφαρμογή της στρατηγικής αύξησης του DO είναι χρήσιμη για την ενίσχυση της ανάκτησης χαλκού από ΠΤΚ σε μεγάλη κλίμακα (Liang *et al.* 2013).

4.2 Βιοεκχύλιση χρυσού

Οι Li *et al.* (2015) μελέτησαν τη βιολογική εκχύλιση χρυσού από ΠΤΚ χρησιμοποιώντας το *C. violaceum*. Πολλά μέταλλα και μεταλλοειδή σχηματίζουν σύμπλοκο με το κυάνιο, οπότε η υψηλή ποσότητα βασικών μετάλλων που διαλύονται από τη συμπλοκοποίηση του κυανίου κατά τη βιοεκχύλιση εμποδίζει την ανάκτηση του χρυσού. Συνεπώς, η περιεκτικότητα του δείγματος σε βασικά μέταλλα πρέπει να μειωθεί με τη χρήση κατάλληλων μεθόδων προτού προχωρήσουμε στην ανάκτηση χρυσού. Ως εκ τούτου, στην παρούσα μελέτη, τα ηλεκτρονικά απόβλητα υποβλήθηκαν σε προκαταρκτική επεξεργασία με *At. ferrooxidans* για την απομάκρυνση του χαλκού πριν από τη βιοεκχύλιση του χρυσού.

Μελετήθηκαν οι επιδράσεις διαφόρων παραμέτρων, όπως ο αερισμός, η προεπεξεργασία, το μέγεθος των σωματιδίων και τα διάφορα επίπεδα θρεπτικών αλάτων, στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης του χρυσού. Η τιμή του pH βρέθηκε να είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας, ενώ το μέγεθος των σωματιδίων ήταν ο παράγοντας με τη μικρότερη επιρροή. Η σειρά των παραγόντων που επηρέασαν ήταν η εξής: pH > προστιθέμενη ποσότητα σκόνης > ποσότητα βακτηρίων > θερμοκρασία αντίδρασης > μέγεθος σωματιδίων.

Το pH αυξήθηκε ελαφρώς κατά τη διάρκεια της παραγωγής OH^-. Η συγκέντρωση DO του διαλύματος μειώθηκε σε ελάχιστο επίπεδο μετά από 24 ώρες χωρίς συμπλήρωμα οξυγόνου ως αποτέλεσμα της βακτηριακής αναπνοής και της αντίδρασης του χρυσού με το κυάνιο. Η χρήση H_2O_2 για τη συμπλήρωση του DO δεν αύξησε σημαντικά το επίπεδο CN^- (Chi *et al.* 2011). Ως εκ τούτου, στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε ένας αυτοσχέδιος

αποστειρωμένος οξυγονωτής για τη συμπλήρωση του DO, ο οποίος αύξησε την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης του χρυσού. Μετά από μια αρχική πτώση, το pH αυξήθηκε σταδιακά τις επόμενες ημέρες και έφτασε στο 9,0-9,5, καθώς η αντίδραση μεταξύ χρυσού και κυανίου παράγει OH^-.

Με τη χρήση μη επεξεργασμένων ΠΤΚ, ανακτήθηκε μόνο 19,8% χρυσού, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην παρουσία άλλων ενώσεων τοξικών για τους μικροοργανισμούς. Σχεδόν το 80% του χαλκού και άλλων βασικών μετάλλων απομακρύνθηκαν με την προεπεξεργασία με τη χρήση του *At. ferrooxidans*, αυξάνοντας έτσι την αναλογία χρυσού/χαλκού στο υπολειπόμενο στερεό. Περίπου 40,1% της απόδοσης εκχύλισης του χρυσού επιτεύχθηκε σε περιεκτικότητα κυανίου 2,155 mg μετά από 7 ημέρες. Χρησιμοποιώντας το βέλτιστο μέγεθος σωματιδίων που προέκυψε (200 mesh), η απόδοση εκχύλισης χρυσού αυξήθηκε σε 46,3%. Ωστόσο, δεν υπήρξε μεγάλη διαφορά στην περιεκτικότητα σε κυάνιο. Η προσθήκη NaCl (0,17 mol/L) και $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,004 mol/L), οδήγησε σε μέγιστη απόδοση εκχύλισης χρυσού 70,6% και 52,4% και σε περιεκτικότητα κυανίου 6,425 και 4,918 mg αντίστοιχα. Η επιτευχθείσα απόδοση εκχύλισης χρυσού 70,6% στην παρούσα μελέτη είναι υψηλότερη από προηγούμενες αναφορές (Li *et al.* 2015).

Σε μια άλλη μελέτη εξετάστηκαν οι προσεγγίσεις βιοεκχύλισης δύο σταδίων και εκχύλισης με χρησιμοποιημένο μέσο. Στη βιοεκχύλιση δύο σταδίων, οι ΠΤΚ προστέθηκαν στη βακτηριακή καλλιέργεια αφού η τελευταία είχε αποκτήσει σημαντική πυκνότητα κυττάρων και η βακτηριακή παραγωγή κυανίου είχε φθάσει στο μέγιστο σημείο της. Στην εκχύλιση με χρησιμοποιημένο μέσο, αυτό είναι το υγρό μετά την κατανάλωση των θρεπτικών όπου η καλλιέργεια δεν έχει φαγητό να καταναλώσει, οπότε τα κύτταρα δεν πολλαπλασιάζονται άλλο. Όταν διαχωρίζονται τα κύτταρα από αυτό το υγρό, το υγρό περιέχει τα ιόντα κυανίου που έχουν ήδη παραχθεί από τα κύτταρα. Αυτό το διάλυμα λοιπόν των κυανιόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν εκχυλιστικό μέσο.

Η παραγωγή κυανίου από καθαρές και μεικτές καλλιέργειες κυανογόνων βακτηρίων (*C. violaceum, P. fluorescens* και *Pseudomonas aeruginosa)* συγκρίθηκε με σκοπό την επιλογή των βακτηρίων με την υψηλότερη παραγωγή κυανίου. Οι ΠΤΚ υποβλήθηκαν σε προκαταρκτική επεξεργασία για την απομάκρυνση του χαλκού και άλλων βασικών μετάλλων. Η υψηλότερη συγκέντρωση κυανίου 20 mg/L παρατηρήθηκε στην καθαρή καλλιέργεια *C. violaceum* (20 ώρες μετά από τον εμβολιασμό). Σε πυκνότητα πολφού 0,5% κ.β., το *C. violaceum* επέτυχε την υψηλότερη βιοεκχύλιση χρυσού (11,3%),

ακολουθούμενο από τη μεικτή καλλιέργεια *C. violaceum* και *P. aeruginosa* (10,2%) στη βιοεκχύλιση δύο σταδίων. Στην ίδια πυκνότητα πολφού, η βιοεκχύλιση με χρησιμοποιημένο μέσο πέτυχε ανάκτηση χρυσού 18%.

Η ανάκτηση χρυσού και χαλκού ήταν υψηλότερη στην εκχύλιση με χρησιμοποιημένο μέσο σε σύγκριση με την εκχύλιση δύο σταδίων. Οι συγγραφείς αποδίδουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- Απουσία βακτηρίων, το οξυγόνο χρησιμοποιείται στον σχηματισμό συμπλόκων χρυσού στην εκχύλιση με χρησιμοποιημένο μέσο.
- Το βιολογικά παραγόμενο κυάνιο χρησιμοποιείται πλήρως μόνο στην εκχύλιση του χρυσού, ενώ στην εκχύλιση δύο βημάτων καταναλώνεται επίσης κατά τη μετατροπή του σε β-κυανο-αλανίνη κατά τη διάρκεια της μέσης και της τελικής σταδιακής φάσης, καθώς η βακτηριακή ανάπτυξη/παραγωγή κυανίου δεν είναι ανεξάρτητη από τη διαδικασία της βιοεκχύλισης.
- Τα μέταλλα βιοαπορροφώνται και βιοσυσσωρεύονται κατά τη διάρκεια της εκχύλισης δύο σταδίων, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση του χρυσού στο διάλυμα βιοεκχύλισης.

Επιπλέον, η βακτηριακή ανάπτυξη και η συμπλοκοποίηση του χρυσού πραγματοποιήθηκαν σε ξεχωριστά στάδια χρησιμοποιώντας εξαντλημένο από θρεπτικό μέσο και ρυθμίζοντας το pH του στο 10. Η προσέγγιση αυτή αύξησε τη διαθεσιμότητα των ιόντων κυανίου για τη βιολογική εκχύλιση του χρυσού, ανακτώντας 30% Au και 95,7% Cu σε πυκνότητα πολφού 0,5% κ.β. Έτσι, η τροποποίηση του pH του εξαντλημένου από θρεπτικό μέσου βελτίωσε περαιτέρω τη διαλυτοποίηση των μετάλλων και απέδωσε μεγαλύτερη ανάκτηση μετάλλων (σε σύγκριση με τη βιοεκχύλιση δύο σταδίων) (Natarajan *et al.* 2015).

4.3 Βιοεκχύλιση χαλκού και χρυσού

Οι Isıldar *et al.* (2016) εξέτασαν την ανάκτηση χαλκού και χρυσού από ΠΤΚ χρησιμοποιώντας μια προσέγγιση βιολογικής εκχύλισης δύο βημάτων. Αναφερόμενοι σε προηγούμενες μελέτες που έδειξαν βελτιωμένη ανάκτηση χρυσού μετά από προηγούμενη ανάκτηση χαλκού (Pham *et al.* 2009), οι συγγραφείς πρότειναν μια νέα προσέγγιση δύο βημάτων με βάση τις διαφορετικές χημικές ιδιότητες και τους μηχανισμούς εκχύλισης των βασικών και πολύτιμων μετάλλων. Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν οξεόφιλα στελέχη *At. ferrivorans* και *At. thiooxidans* (DSM 9463) και στελέχη που παράγουν κυάνιο *Pseudomonas putida* (WSC361) και *Pseudomonas fluorescens* (E11.3). Στο

προκαταρκτικό στάδιο, τα *At. ferrivorans* και *At. thiooxidans* αναπτύχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση χαλκού από ΠΤΚ. Στο δεύτερο βήμα, τα *P. fluorescens* και *P. putida* αναπτύχθηκαν μέχρι το σημείο μέγιστης παραγωγής κυανίου και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για τη βιολογική εκχύλιση των ΠΤΚ από όπου έχει εκχυλιστεί ο Cu.

Για να αποφευχθεί η ανασταλτική επίδραση των ΠΤΚ στην ανάπτυξη των βακτηρίων, οι καλλιέργειες αναπτύχθηκαν απουσία αποβλήτων, ώστε να επιτραπεί η εγκατάσταση των βακτηρίων και η δημιουργία βέλτιστων συνθηκών βιοεκχύλισης. Σχεδόν το 94%, 89% και 98% του Cu ανακτήθηκε από καθαρές καλλιέργειες *At. ferrivorans, At. thiooxidans* και ένα μείγμα των δύο, αντίστοιχα, σε πυκνότητα πολφού 1% (10 g/L), pH 1,0-1,6 και θερμοκρασία περιβάλλοντος (23°C ± 2°C) σε 7 ημέρες. Ως αποτέλεσμα της αύξησης του pH, η βιολογική εκχύλιση μειώθηκε με την αύξηση της πυκνότητας του πολφού. Το χαμηλό pH και το υψηλό δυναμικό οξείδωσης-αναγωγής κατά την ανάπτυξη των οξεόφιλων υποδηλώνουν την εμπλοκή μηχανισμών οξέωσης και οξειδοαναγωγής.

Το *P. putida* παρήγαγε υψηλότερο κυάνιο 21,5 (±1,5) mg/L σε σύγκριση με 15,5 (±2,4) mg/L του *P. fluorescens* σε βέλτιστη συγκέντρωση γλυκίνης. Η γλυκίνη είχε ανασταλτική επίδραση στην παραγωγή κυανίου από το *P. fluorescens* σε συγκεντρώσεις άνω των 7,5 g/L. Η υψηλότερη ανάκτηση χρυσού 44% επιτεύχθηκε σε πυκνότητα πολφού 0,5%, σε αλκαλικές συνθήκες σε pH 7,3-8,6 και 30°C σε 2 ημέρες. Ωστόσο, παρατηρήθηκε πλήρης ανάκτηση του χρυσού με χημική εκχύλιση με κυάνιο σε συγκέντρωση κυανίου 100 mg/L (3,84 mM). Οι συγγραφείς προτείνουν την ανάγκη περαιτέρω μελετών για την ενίσχυση της βακτηριακής παραγωγής κυανίου και την αύξηση της χημικής σταθερότητας του ελεύθερου κυανίου στο διάλυμα. Αυτή η μελέτη παρείχε μια απόδειξη της έννοιας μιας προσέγγισης δύο σταδίων στη βιολογική εκχύλιση μετάλλων από ΠΤΚ με βακτηριακά παραγόμενα εκχυλιστικά μέσα (Isıldar *et al.*, 2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.
ΠΕΡΙΟΡΙΣΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΣΤΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΠΤΚ

5.1 Περιορισμοί που οφείλονται σε βιοτικούς παράγοντες

5.1.1 Βακτηριακή προσκόλληση στα απόβλητα

Η προσκόλληση βακτηρίων σε μεταλλικά απόβλητα προωθεί μια σειρά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που οδηγούν στη διαλυτοποίηση του μεταλλικού κλάσματος. Ο βαθμός με τον οποίο αυτός ο μηχανισμός συμβάλλει στη βιολογική εκχύλιση των ΠΤΚ δεν έχει εξεταστεί επαρκώς. Μια έρευνα που διεξήχθη από τους Nie *et al.* (2015) αποκάλυψε ότι η προσκόλληση των βακτηρίων συμβάλλει στη βιοοξείδωση του χαλκού και στην εκχύλιση. Ωστόσο, περιορίζεται στην αρχική φάση της διαδικασίας εκχύλισης (<3 ημέρες) και στη συνέχεια η διαλυτοποίηση του μετάλλου γίνεται κυρίως με έμμεση εκχύλιση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη μελέτη των Nie *et al.* παρουσιάζει η αποκάλυψη της καταλυτικής επίδρασης της επαφής των βακτηρίων στη διάλυση του χαλκού. Την ημέρα 2 της βιοεκχύλισης με βακτηριακή επαφή και Fe^{2+} (9 g/L) επιτεύχθηκε 41,7% εκχύλιση Cu, ενώ η ίδια διαδικασία εκχύλισης αλλά χωρίς βακτηριακή επαφή οδήγησε σε εκχύλιση μόνο 3,0% Cu. Αυτό υποδηλώνει ότι η βακτηριακή επαφή μπορεί να προωθήσει την ταχεία κινητική της διαλυτοποίησης του χαλκού που δεν μπορεί να επιτευχθεί μόνο από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Fe^{3+}/Fe^{2+}. Η προσκόλληση των βακτηρίων σε επιφάνειες επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως η τραχύτητα της επιφάνειας, η χημεία της επιφάνειας και του μέσου καθώς και το επιφανειακό φορτίο των βακτηριακών κυττάρων.

5.1.1.1 Επιφανειακή τραχύτητα

Η επιφανειακή τραχύτητα καθορίζεται από τυχόν επιφανειακές ατέλειες που οφείλονται στη διάβρωση και την κατασκευή των μεταλλικών αποβλήτων. Η μεγαλύτερη επιφανειακή τραχύτητα εισάγει μεγαλύτερο αριθμό σημείων επαφής που επιτρέπουν μεγαλύτερη προσκόλληση βακτηρίων. Τα συγκολλημένα εξαρτήματα των σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα, για παράδειγμα, προωθούν μεγαλύτερη προσκόλληση βακτηρίων σε σύγκριση με τα πιο λεία μέρη του σωλήνα. Τα προϊόντα διάβρωσης, συμπεριλαμβανομένων των Cr_2O_3 και Fe_2O_3, επηρεάζουν θετικά τόσο την επιφανειακή τραχύτητα όσο και τη θετικά

φορτισμένη επιφάνεια, τα οποία προάγουν τη μεγαλύτερη προσκόλληση των βακτηρίων. Τα απόβλητα είναι πιθανό να έχουν σχηματίσει ανωμαλίες που προκύπτουν από το θρυμματισμό, τη διαλογή και τη διάβρωση, οι οποίες θα επηρέαζαν την προσκόλληση βακτηρίων. Αυτές, ωστόσο, έχουν λάβει ελάχιστη προσοχή στη βιολογική εκχύλιση των ηλεκτρονικών αποβλήτων (Valix *et al.*, 2017).

5.1.1.2 Χημεία των μεταλλικών επιφανειών

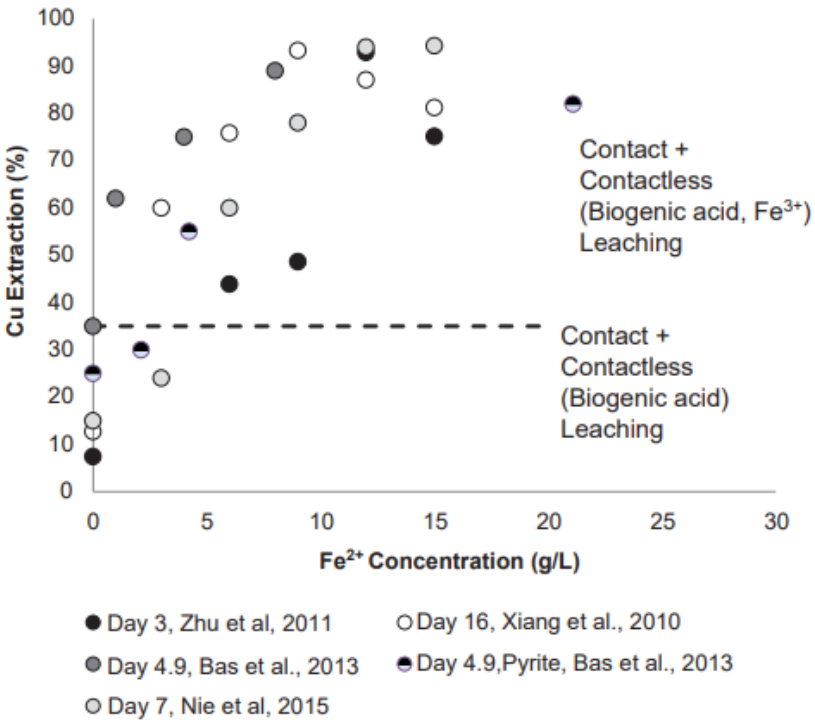
Η χημεία των μεταλλικών επιφανειών καθορίζει τις βακτηριοστατικές τους ιδιότητες και το επιφανειακό τους φορτίο. Η βακτηριακή προσκόλληση μπορεί να αποτραπεί λόγω της τοξικότητας των μετάλλων που υπάρχουν στην επιφάνεια των αποβλήτων. Η εισαγωγή διαφόρων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων των Cu, Ag, Ni, Mg και Cr στον ανοξείδωτο χάλυβα, για παράδειγμα, είναι ευρέως γνωστό ότι ελέγχει και ασκεί επιφανειακή αντίσταση στην προσκόλληση βακτηρίων. Ενώ οι χαμηλές συγκεντρώσεις ορισμένων μετάλλων είναι απαραίτητες για τη μικροβιακή ανάπτυξη, οι υψηλές συγκεντρώσεις θεωρούνται πρωτοπλασματικό δηλητήριο, προκαλώντας μετουσίωση των πρωτεϊνών και των νουκλεϊκών οξέων που είναι απαραίτητα για τις μεταβολικές δραστηριότητες. Τα ηλεκτρονικά απόβλητα περιέχουν πολυάριθμα μέταλλα με τοξικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων των Ag, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb και Zn, και με βάση την κατάταξη τοξικότητας ο Cu θεωρείται ο πιο τοξικός. Το ζήτημα με τα ηλεκτρονικά απόβλητα είναι ότι η τοξικότητα προσδίδεται και από άλλα συστατικά των αποβλήτων, τα πιο αξιοσημείωτα είναι τα βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας, τα οποία μαζί με τα βαρέα μέταλλα ενισχύουν τη γενική αντίσταση των ηλεκτρονικών αποβλήτων στη μικροβιακή προσκόλληση.

5.1.1.3 Σύσταση και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του διαλύματος

Διάφοροι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν το επιφανειακό φορτίο των μικροβίων, συμπεριλαμβανομένης της διαμόρφωσης των βακτηριακών κυττάρων και των περιβαλλοντικών συνθηκών, όπως η ιοντική ισχύς, η συγκέντρωση θρεπτικών ουσιών και το pH του διαλύματος. Τα μικροβιακά κύτταρα μπορεί να είναι είτε αρνητικά κατά Gram είτε θετικά κατά Gram, διαφοροποιούμενα από τη διαμόρφωση του κυτταρικού τοιχώματος. Τα αρνητικά κατά Gram βακτήρια προσκολλώνται σε θετικά φορτισμένες επιφάνειες ως αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής έλξης. Η παρουσία προϊόντων διάβρωσης όπως Cr_2O_3, Fe_2O_3, Fe_3O_4, TiO_2 και ZrO_2 και συμπληρωμάτων όπως SiO_2 μπορεί να προσδώσει θετικό επιφανειακό φορτίο στα ηλεκτρονικά απόβλητα που θα πρέπει να ευνοεί την προσκόλληση βακτηρίων. Το διάλυμα και το pH του περιβάλλοντος επηρεάζουν το

επιφανειακό φορτίο τόσο του υλικού όσο και των βακτηρίων. Έχει αποδειχθεί ότι μεγαλύτερη προσκόλληση επιτυγχάνεται σε pH κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο των βακτηρίων (pH 9,0) και παρατηρήθηκε μειωμένη προσκόλληση καθώς το μέσο γινόταν πιο όξινο. Ενώ η μεγαλύτερη ιοντική ισχύς είναι σε θέση να προωθήσει την ηλεκτροστατική προσρόφηση, η αυξημένη συγκέντρωση θρεπτικών ουσιών μπορεί να εμποδίσει την προσρόφηση.

Τα αποτελέσματα αυτά αποκαλύπτουν ότι υπάρχουν πτυχές των ηλεκτρονικών αποβλήτων που θα πρέπει να προάγουν τη βακτηριακή προσκόλληση, συμπεριλαμβανομένης της επιφανειακής τραχύτητας και του επιφανειακού φορτίου που προσδίδεται από τα προϊόντα διάβρωσης και άλλες επιφανειακές ατέλειες. Ωστόσο, παράγοντες όπως η τοξικότητα των αποβλήτων και η αυξανόμενη οξύτητα του μέσου μπορούν να αποκλείσουν τη βακτηριακή προσκόλληση. Αυτό συνάδει με τα ευρήματα των Nie *et al.* (2015) που δείχνουν ότι η βακτηριακή επαφή έχει μειωμένη επίδραση στη διάλυση του χαλκού σε μεταγενέστερες φάσεις της διαδικασίας βιοεκχύλισης, όταν διαλύονται μεγαλύτερες ποσότητες τοξικών βαρέων μετάλλων και με μεγαλύτερη οξύτητα του διαλύματος. Η συνέπεια αυτών των αποτελεσμάτων είναι η ανάγκη συμπλήρωσης της άμεσης βιοοξείδωσης με έμμεση βιοοξείδωση μέσω της χρήσης οξειδοαναγωγικών ζευγών (π.χ. Fe^{3+}/Fe^{2+}). Η επίδραση της συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου στην εκχύλιση χαλκού παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Τα αποτελέσματα για 0 g/L Fe^{2+} αντικατοπτρίζουν την εκχύλιση μόνο με βακτηριακή επαφή. Όπως φαίνεται, η ανάκτηση του χαλκού ήταν από 7,5% έως 35%. Για να επιτευχθούν οι υψηλότερες ανακτήσεις χαλκού, απαιτείται προσθήκη σιδήρου 10-15 g/L. Η χρήση δισθενούς σιδήρου έχει τις δικές της προκλήσεις, όπως η καταβύθιση και η πιθανή τοξικότητα για τα βακτήρια. Έχει σημειωθεί ότι ο δισθενής σίδηρος σε συγκέντρωση 20 g/L μπορεί να καθυστερήσει τη μικροβιακή ανάπτυξη.



Σχήμα 5.1 Επίδραση της συγκέντρωσης Fe^{2+} στη βιολογική εκχύλιση χαλκού (Valix *et al.*, 2017)

5.2 Αντιμετώπιση των τοξικών επιδράσεων των ηλεκτρονικών αποβλήτων

Ένα από τα τρέχοντα ζητήματα που θέτουν σε αμφισβήτηση την επανεπεξεργασία των ηλεκτρονικών αποβλήτων είναι η περιεκτικότητά τους σε τοξικά στοιχεία. Τα τοξικά στοιχεία των ηλεκτρονικών αποβλήτων περιλαμβάνουν τόσο βαρέα μέταλλα (κάδμιο, υδράργυρος, χαλκός, νικέλιο, μόλυβδος, βάριο, εξασθενές χρώμιο, βηρύλλιο και φώσφορος) όσο και οργανικά υλικά (εποξειδικά πλαστικά και βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας). Οι μικροοργανισμοί έχουν διφασική αντίδραση στα βαρέα μέταλλα. Σε χαμηλά επίπεδα, τα βαρέα μέταλλα ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να αναστείλουν την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Τα βρωμιούχα οργανικά επιβραδυντικά φλόγας δεν χρησιμοποιούνται από τους μικροοργανισμούς και επομένως θεωρούνται τοξικά μόνο σε ορισμένες συγκεντρώσεις. Η επίδραση αυτών των τοξινών μπορεί να θεωρηθεί είτε: (1) βακτηριοκτόνα, με την έννοια ότι η επίδραση είναι θανατηφόρα και οι οργανισμοί δεν μπορούν να αναπτυχθούν ακόμη και όταν απομακρυνθούν οι τοξίνες, ή (2) βακτηριοστατική, με την έννοια ότι η ανάπτυξη του οργανισμού αναστέλλεται, αλλά είναι αναστρέψιμη. Η αναγνώριση των τοξικών και ανασταλτικών επιδράσεων των συστατικών

των ηλεκτρονικών αποβλήτων έχει παρακινήσει διάφορους ερευνητές να χρησιμοποιήσουν την προσαρμογή των κυττάρων σε αυτές τις τοξίνες για να ξεπεράσουν τις τοξικές τους επιδράσεις. Οι μέθοδοι που υιοθετήθηκαν βασίζονται στη σταδιακή καλλιέργεια των μικροοργανισμών σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις του τοξικού υλικού. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τις φυσικές στρατηγικές ενδο- και εξωκυτταρικής αποτοξίνωσης των μικροοργανισμών για να αποκτήσουν ανοχή στο τοξικό τους περιβάλλον. Αυτό έχει επιτευχθεί σε διάφορες δοκιμές με (Valix *et al.*, 2017):

- προσαρμογή των μικροοργανισμών στα βαρέα μέταλλα πριν από τη βιοεκχύλιση
- χρήση μεικτών καλλιεργειών
- προσαρμογή των κυττάρων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας που ελέγχεται με την εισαγωγή αποβλήτων στη διαδικασία σε δύο ή περισσότερα στάδια

5.2.1 Προσαρμογή των μικροοργανισμών στα βαρέα μέταλλα πριν από τη βιοεκχύλιση

Η προσαρμογή των μικροοργανισμών στα βαρέα μέταλλα πριν από τη βιοεκχύλιση που επιτυγχάνεται με την καλλιέργεια των μικροοργανισμών σε μέσα αυξανόμενων συγκεντρώσεων μετάλλων είναι μακράν η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την ανάπτυξη κυτταρικής ανοχής στην τοξικότητα των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Η ανοχή στον χαλκό εκτιμήθηκε με βάση τον μέγιστο χαλκό που διαλύεται από τον προσαρμοσμένο οργανισμό. Όσον αφορά τα ηλεκτρονικά απόβλητα, η προσαρμογή σε βαρέα μέταλλα έχει εφαρμοστεί μόνο σε βακτήρια. Κατά την προσαρμογή των μικροοργανισμών εστιάζοντας μόνο στα βαρέα μέταλλα, δεν συμπεριλαμβάνονται οι τοξικές επιδράσεις των οργανικών συστατικών των αποβλήτων. Αυτό φαίνεται να έχει κάποια επίδραση στην ανοχή που αναπτύσσουν τα μικρόβια.

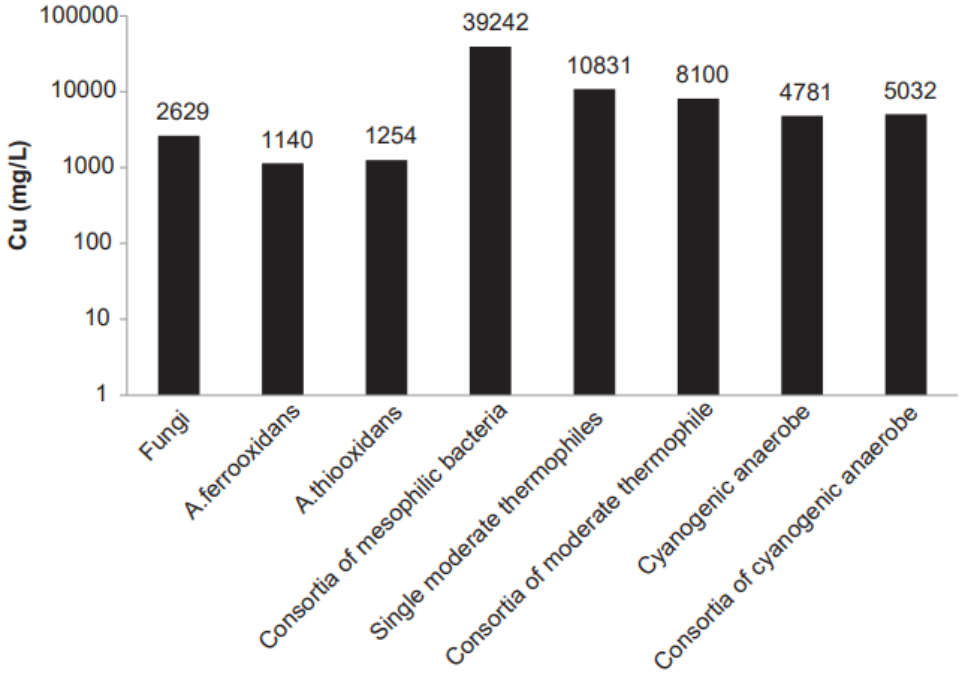
Οι Ilyas *et al.* (2010) έδειξαν ότι η εκχύλιση πλυμένων ηλεκτρονικών απορριμμάτων με προσαρμοσμένο στα μέταλλα *S. thermosulfidooxidans* έδωσε ποσοστά εκχύλισης χαλκού 39,0 mg/L/ημέρα σε σύγκριση με 23,4 mg/L/ημέρα για μη πλυμένα ηλεκτρονικά απορρίμματα. Τα γενικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η προπροσαρμογή σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων οδηγεί σε μεγαλύτερη ανοχή και φαίνεται να ενισχύει την αποτελεσματικότητα της βιοεκχύλισης. Αυτό είναι εμφανές στην ανοχή χαλκού που επιτυγχάνεται από μέτρια θερμόφιλα και ιδιαίτερα από μεσόφιλα που έχουν προπροσαρμοστεί σε 20 g/L Cu.

5.2.2 Ανοχή των μεικτών καλλιεργειών σε βαρέα μέταλλα

Οι μεικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών είναι παρούσες σε πολλά περιβάλλοντα όπου συνυπάρχουν και αλληλεπιδρούν θετικά για να συμβάλλουν σε βιοχημικές διεργασίες με αποτέλεσμα πολύ μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε σύγκριση με αυτή που επιτυγχάνεται από καθαρές καλλιέργειες οργανισμών. Με τη συνεργιστική δράση τους, επιδεικνύουν μοναδικές και εξελιγμένες μεταβολικές ικανότητες που τους επιτρέπουν να επιτελούν πολύπλοκες λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένης της παροχής υποστήριξης που τους επιτρέπει να επιβιώνουν σε τοξικές συνθήκες. Αν και η προσαρμογή ξεπερνά τις ανασταλτικές επιδράσεις της τοξικότητας των ηλεκτρονικών αποβλήτων στα μικρόβια, η χρήση συνεργαζόμενων κατάλληλων κυτταρικών στελεχών μπορεί επίσης να ξεπεράσει τις τοξικές επιδράσεις στο μικροβιακό σύστημα. Οι Ilyas *et al.* (2010) έδειξαν ότι, ενώ μια προσαρμοσμένη μέτρια θερμόφιλη μεικτή βακτηριακή καλλιέργεια *S. thermosulfidooxidans* και *T. acidophilum* αναπαράγεται ανεπαρκώς με 20 g/L μεταλλικών ιόντων, μια μεικτή καλλιέργεια *S. thermosulfidooxidans* και *S. acidophilus* αναπαράγεται καλά με έως και 20 g/L μεταλλικών ιόντων μετά την ίδια περίοδο προσαρμογής. Αυτό αποδόθηκε σε διάφορους παράγοντες, όπως π.χ. η παρουσία πρωτεϊνών που δεσμεύουν μέταλλα.

Η διαλυτοποίηση του χαλκού από ανιλίτη ενισχύεται με εμβολιασμό του *A. ferrooxidans* με το ετερότροφο *Acidithiobacillus caldus*. Το *Acidithiobacillus caldus* από μόνο του δεν προάγει τη διαλυτοποίηση του χαλκού. Ωστόσο, η προστατευτική του δράση επιτρέπει στον *A. ferrooxidans* να επιβιώσει και να διατηρήσει τις εκχυλιστικές του ιδιότητες. Η συνέργεια των μεικτών μικροβιακών καλλιεργειών αποδεικνύεται περαιτέρω από τις δράσεις των θειο- και σιδηρο-οξειδωτικών βακτηρίων (*A. ferrooxidans, A. thiooxidans*) για την πρόσβαση σε θρεπτικά συστατικά. Το *Acidithiobacillus ferrooxidans* λειτουργεί συνεργατικά με το *A. thiooxidans* εκχυλίζοντας τρισθενή σίδηρο, ο οποίος στη συνέχεια αντιδρά με θειούχα ορυκτά για να παραχθεί θειικό οξύ και δισθενής σίδηρος. Οι διαλυμένες θειούχες ενώσεις, οι οποίες είναι διαφορετικά απρόσιτες, χρησιμοποιούνται ως θρεπτικά συστατικά και οξειδώνονται από το *A. thiooxidans* σε θειικό οξύ. Έτσι, η χρήση αυτότροφων και ετερότροφων παρέχει πλεονεκτήματα που περιλαμβάνουν τη μείωση των τοξικών επιδράσεων του διαλυμένου οργανικού άνθρακα κατά τη διάρκεια της βακτηριακής ανάπτυξης, τη βελτίωση της προσκόλλησης των κυττάρων στη μεταλλική επιφάνεια και την αύξηση της παραγωγής οξέος, της ανάκτησης και των ρυθμών εκχύλισης.

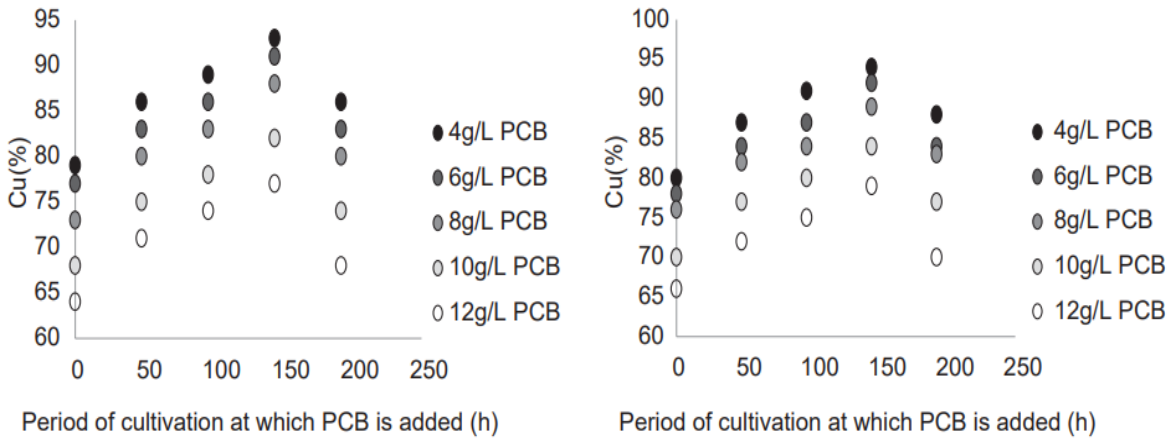
Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται μια σύγκριση της ανοχής διαφόρων μικροοργανισμών στον χαλκό, η οποία καταδεικνύει σαφώς το πλεονέκτημα της χρήσης μεικτών καλλιεργειών σε σύγκριση με μεμονωμένα στελέχη. Παρατηρήθηκαν βελτιώσεις της τάξης του 4-25% απευθείας από τον συνδυασμό των *A. thiooxidans* και *A. ferrooxidans*. Η προσθήκη του *L. ferrooxidans* σε αυτό το μείγμα φαίνεται να μεταβάλλει την ανοχή σημαντικά, με αύξηση της ανοχής κατά 810%. Με μέτριους θερμόφιλους μικροοργανισμούς, οι Ilyas et. al. (2010) έδειξαν ότι η εκχύλιση πλυμένων ηλεκτρονικών απορριμμάτων με προσαρμοσμένο στα μέταλλα *S. thermosulfidooxidans* έδωσε ποσοστά εκχύλισης χαλκού 39,0 mg/L/ημέρα. Ωστόσο, η χρήση μεικτής καλλιέργειας *S. thermosulfidooxidans* και οξεόφιλων ετερότροφων οδήγησε σε σχεδόν διπλάσιο ποσοστό 58,3 mg Cu/L/ημέρα, αποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα αυτών των σχηματισμών. Τα αποτελέσματα αυτά καταδεικνύουν ότι οι «συνεργαζόμενοι» μικροοργανισμοί μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά την επιβίωσή τους σε τοξικό περιβάλλον εκχύλισης και, συνεπώς, την αποτελεσματικότητά τους στη βιοεκχύλιση μεταλλικών αποβλήτων από τοξικά ηλεκτρονικά απόβλητα.



Σχήμα 5.2 Ανοχή διαφόρων μικροοργανισμών στη συγκέντρωση χαλκού (Valix *et al.*, 2017)

5.2.3 Προσαρμογή μικροοργανισμών σε δύο ή περισσότερα στάδια στα βαρέα μέταλλα κατά τη βιοεκχύλιση

Η εφαρμογή μιας διεργασίας δύο σταδίων προκειμένου να επιτραπεί στους μικροοργανισμούς να αναπτυχθούν πριν από την εισαγωγή των αποβλήτων είναι επίσης μια καθιερωμένη μέθοδος για τη μείωση της ανασταλτικής επίδρασης των τοξινών στα μικρόβια. Η σημασία της διεργασίας δύο σταδίων αποτυπώνεται ενδεικτικά στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3. Τα αποτελέσματα αυτά συσχετίζουν την επίδραση της περιόδου καλλιέργειας των κυττάρων πριν από την εισαγωγή του αποβλήτου με την ανάκτηση του χαλκού σε διάφορες πυκνότητες πολφού. Αυτό ισχύει τόσο για το *A. thiooxidans* όσο και για το *A. ferrooxidans*. Είναι προφανές ότι η εφαρμογή διεργασίας δύο σταδίων μπορεί να αυξήσει την ανάκτηση χαλκού κατά επιπλέον 13,15% σε σύγκριση με τη διεργασία ενός σταδίου (εισαγωγή αποβλήτου μετά από 0 ώρες καλλιέργειας). Η επιλογή της περιόδου καλλιέργειας είναι επίσης κρίσιμη για την επίτευξη της βέλτιστης ανάκτησης, η οποία σε αυτές τις δοκιμές συνέβη μετά από 150 h καλλιέργειας. Οι Liang *et al.* (2010) επέκτειναν την ιδέα της διεργασίας σε στάδια, εξετάζοντας διεργασίες τριών και τεσσάρων σταδίων. Η μετάβαση από δύο σε τρία στάδια αύξησε την ανάκτηση του χαλκού κατά 18-19%. Η χρήση μεικτών καλλιεργειών έναντι ενός μόνο οργανισμού σε μια διαδικασία τριών σταδίων αύξησε την ανάκτηση χαλκού κατά 40-50%. Η αύξηση των συγκεντρώσεων μετάλλων στις οποίες προσαρμόσθηκαν οι καλλιέργειες, αύξησε την ανάκτηση χαλκού κατά 100-148%. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν περαιτέρω τα οφέλη της χρήσης μεικτών καλλιεργειών για την ανάκτηση υψηλότερων συγκεντρώσεων μετάλλων.



Σχήμα 5.3 Επίδραση της περιόδου καλλιέργειας στην ανοχή των (αριστερά) *Acidithiobacillus thiooxidans* και (δεξιά) *Acidithiobacillus ferrooxidans* στο χαλκό καθώς και στην ανάκτηση του χαλκού (Liang et. al., 2010)

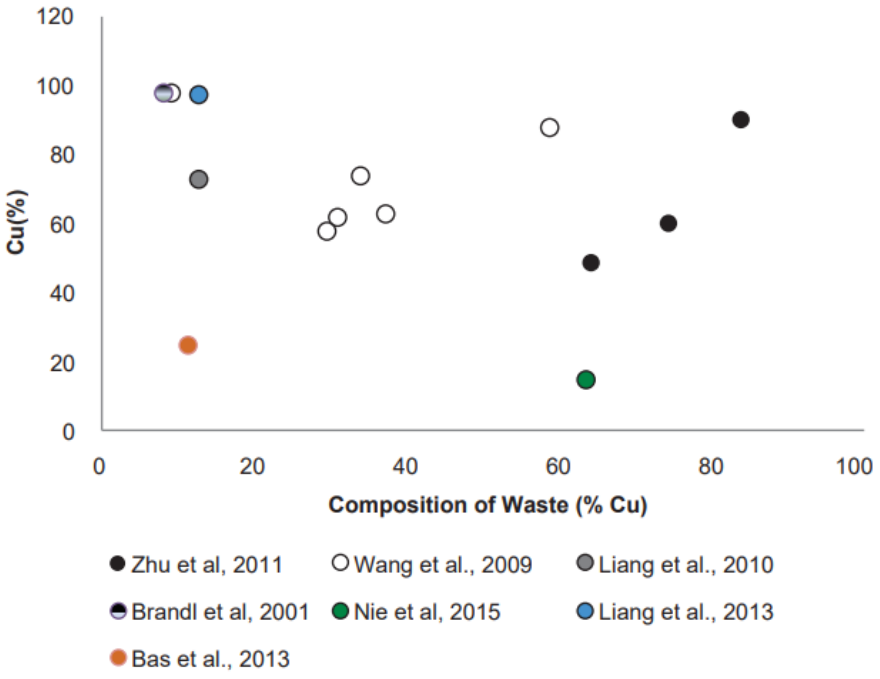
5.3 Περιορισμοί αβιοτικών παραγόντων

Η πρακτική εφαρμογή των διεργασιών βιοεκχύλισης μετάλλων από ΠΤΚ σε μεγαλύτερη κλίμακα περιορίζεται από τη δυσκολία αύξησης της πυκνότητας του πολφού των αποβλήτων και τη χρήση αποβλήτων με χαμηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού. Αυτά θα εξεταστούν στο πλαίσιο των επιδράσεων των αβιοτικών παραγόντων, συμπεριλαμβανομένων των συστατικών και της σύστασης των αποβλήτων και του ρόλου τους στην προώθηση δευτερογενών δράσεων, όπως προσρόφηση, καταβύθιση και συγκαταβύθιση ή δημιουργία γαλβανικού δεσμού. Οι δευτερογενείς δράσεις θα μπορούσαν να προωθήσουν ή εναλλακτικά να παρεμποδίσουν τη διαλυτοποίηση και την ανάκτηση των μεταλλικών κλασμάτων με εκχύλιση.

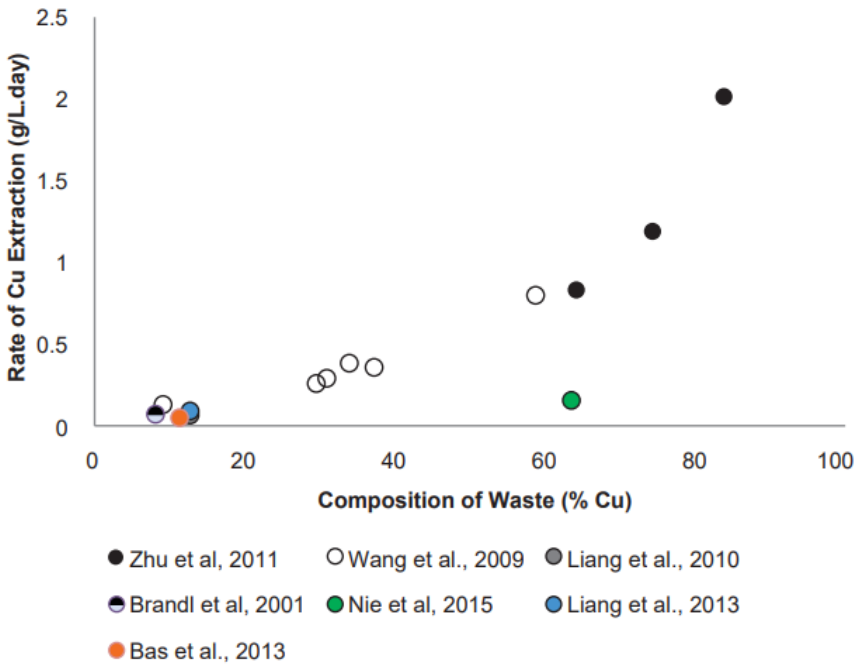
5.3.1 Επίδραση της περιεκτικότητας στην εκχύλιση χαλκού

Η συγκέντρωση του μετάλλου και ουσιαστικά η παρουσία άλλων μεταλλικών προσμίξεων μπορεί να επηρεάσει την εκλεκτική εκχύλιση των μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα. Το Σχήμα 5.4 δείχνει ότι η επίδραση της συγκέντρωσης του χαλκού στην εκχύλισή του παρουσιάζει σημαντική διασπορά. Αυτό οφείλεται στην επίδραση των συνθηκών εκχύλισης, συμπεριλαμβανομένης της πυκνότητας του πολφού, των συγκεντρώσεων του εμβολίου και της συγκέντρωσης των χρησιμοποιούμενων οξειδοαναγωγικών ζευγών. Από αυτούς τους παράγοντες, η πυκνότητα του πολφού έχει μεγαλύτερη επίδραση. Οι Zhu *et al.* (2011), χρησιμοποιώντας πυκνότητα πολφού 8 g/L,

πέτυχαν 48,6% ανάκτηση Cu, ενώ οι Nie *et al.* (2015) πέτυχαν μόνο 15% ανάκτηση Cu με υψηλότερη πυκνότητα πολφού 12 g/L. Το Σχήμα 5.5, το οποίο συσχετίζει τα ποσοστά ανάκτησης χαλκού, δείχνει πιο ευδιάκριτα την επίδραση της συγκέντρωσης του χαλκού. Όπως φαίνεται, κάτω από 20% Cu, ο ρυθμός ανάκτησης χαλκού είναι μικρότερος από 0,1 g/L/ημέρα. Η αύξηση της συγκέντρωσης χαλκού στο 80% αύξησε τον ρυθμό ανάκτησης χαλκού περισσότερο από 20 φορές. Η επίπτωση αυτών των αποτελεσμάτων για την πρακτική εφαρμογή της βιοεκχύλισης γίνεται πιο εμφανής όταν εξετάζεται η σύσταση των διαφόρων ηλεκτρονικών αποβλήτων. Η πλειονότητα των αποβλήτων ΠΤΚ έχει περιεκτικότητα σε χαλκό κάτω από 20% κ.β.. Το συμπέρασμα είναι ότι λόγω της ετερογένειας των αποβλήτων, η βιοεκχύλιση των ΠΤΚ είναι πιθανό να είναι γενικά 20 φορές πιο αργή από ό,τι μπορεί δυνητικά να επιτευχθεί.



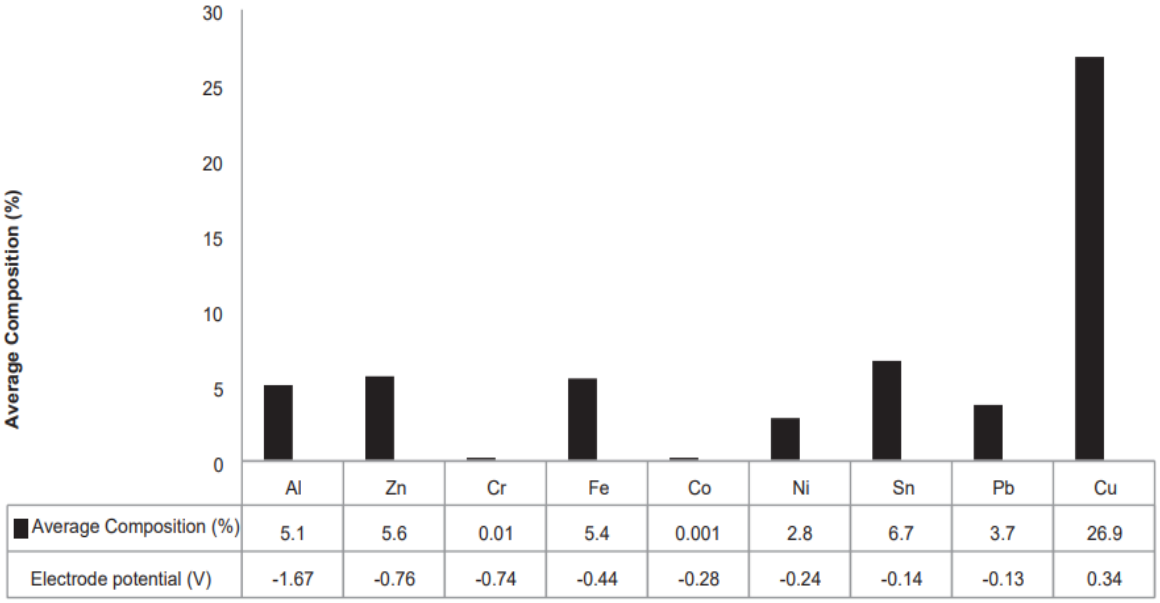
Σχήμα 5.4 Επίδραση της συγκέντρωσης στην ανάκτηση του χαλκού με θειο-/σιδηρο-οξειδωτικά βακτήρια (Valix *et al.*, 2017)



Σχήμα 5.5 Επίδραση της συγκέντρωσης στον ρυθμό εκχύλισης του χαλκού με θειο-/σιδηρο-οξειδωτικά βακτήρια (Valix *et al.*, 2017)

5.3.2 Γαλβανικός δεσμός

Η αναστολή της εκχύλισης του χαλκού που προκύπτει από την παρουσία άλλων μεταλλικών συστατικών έχει αποδοθεί στον γαλβανικό δεσμό. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την ηλεκτροχημική αλληλεπίδραση των μετάλλων, κατά την οποία τα μέταλλα με πιο ηλεκτροθετικό δυναμικό αναγωγής έχουν την τάση να ανάγονται, ενώ εκείνα με χαμηλότερο πρότυπο δυναμικό οξειδώνονται και διαλυτοποιούνται. Η μέση σύσταση των ΠΤΚ σε βασικά μέταλλα και η σχετική κατάταξη των αντίστοιχων πρότυπων δυναμικών αναγωγής (στους 25 °C) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6. Όπως φαίνεται, η διαλυτοποίηση του χαλκού παρεμποδίζεται στις περισσότερες περιπτώσεις λόγω του υψηλότερου δυναμικού αναγωγής σε σύγκριση με άλλα μέταλλα που γενικά υπάρχουν στα ηλεκτρονικά απόβλητα.



Σχήμα 5.6 Μέση σύσταση ΠΤΚ σε βασικά μέταλλα (Valix *et al.*, 2017)

Σχετικές μελέτες αποκαλύπτουν ότι, εκτός από το πρότυπο δυναμικό αναγωγής, διάφοροι άλλοι παράγοντες, όπως η θερμοκρασία του διαλύματος, το pH, η συγκέντρωση, η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, τα εκχυλιστικά μέσα και ο χρόνος, μπορούν επίσης να επηρεάσουν την επιλεκτική απομάκρυνση ή την εκλεκτική διαλυτοποίηση των μετάλλων. Οι επιδράσεις του pH, της θερμοκρασίας και του χρόνου στον γαλβανικό δεσμό των μετάλλων εξετάστηκαν στη μελέτη της έμμεσης βιοεκχύλισης των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι η μείωση του pH στην εκχύλιση με θειικό οξύ, αλλά η αύξηση του pH έως 2,8 στην περίπτωση του κιτρικού οξέος μπορεί να βελτιώσει την εκλεκτικότητα ως προς την εκχύλιση του χαλκού. Η αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου εκχύλισης φάνηκε επίσης ότι βελτιώνει την εκλεκτικότητα ως προς την εκχύλιση του χαλκού. Τα αποτελέσματα αυτά υπογραμμίζουν τη σημασία της εφαρμογής της εκχύλισης με διάλυμα στο οποίο έχει εξαντληθεί το θρεπτικό στην πρακτική εφαρμογή της βιοεκχύλισης πολύτιμων μετάλλων από ηλεκτρονικά απόβλητα.

5.3.3 Καταβύθιση

Η παρουσία άλλων μεταλλικών προσμίξεων αυξάνει επίσης τον σχηματισμό κατακρημνισμάτων που μπορούν να μειώσουν την ανάκτηση μετάλλων αναστέλλοντας τον ρυθμό εκχύλισης ή/και μειώνοντας την ανάκτηση μετάλλων μέσω της συγκαταβύθισης των χρήσιμων μετάλλων. Η καταβύθιση κατά την υδρομεταλλουργική επεξεργασία θα μπορούσε να προαχθεί με κορεσμό των διαλυμένων μετάλλων και παρουσία

κατακρημνιστικών παραγόντων, όπως υδροξείδια, θειούχα, θειικά και οξαλικά ιόντα. Η καταβύθιση στη βιολογική εκχύλιση ηλεκτρονικών αποβλήτων έχει επικεντρωθεί κυρίως σε υδρολυμένα ιζήματα σιδήρου. Τα ιόντα σιδήρου υπάρχουν σε σημαντικές ποσότητες στα διαλύματα βιοεκχύλισης επειδή υπάρχουν στα απόβλητα και χρησιμοποιούνται συχνά ως το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Fe^{3+}/Fe^{2+} για την υποστήριξη της βιοοξείδωσης και της διαλυτοποίησης του χαλκού καθώς και για την υποστήριξη της ανάπτυξης των μικροοργανισμών που οξειδώνουν τον Fe:

$$Cu^{0} + 2Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+} \tag{30}$$

Σε αυτή τη διαδικασία, το ιόν σιδήρου αναγεννάται κατά τη βιοοξείδωσή του που καταλύεται από τα βακτήρια:

$$Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^{+} \xrightarrow{(\text{A.ferrooxidans})} Fe^{3+} + H_2O \tag{31}$$

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανακύκλωση Fe^{2+}/Fe^{3+} που προωθεί τη διαλυτοποίηση του μεταλλικού χαλκού, αλλά αυξάνει το pH. Η αύξηση του pH (pH>2,0) προκαλεί τον σχηματισμό οξυ-υδροξειδίων του Fe μέσω της υδρόλυσης του σιδήρου:

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^{+} \tag{32}$$

Ο σχηματισμός υδροξειδίου του σιδήρου παράγει H^{+}, ελαττώνοντας το pH. Καθώς το pH μειώνεται μεταξύ pH 1,5 και pH 2,3, το υδροξείδιο του σιδήρου αντιδρά με μονοσθενή κατιόντα (π.χ. H_3O^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, NH_4^{+}) και θειικά ιόντα σχηματίζοντας ιζήματα υδροθειικού Fe ή γιαροσίτη:

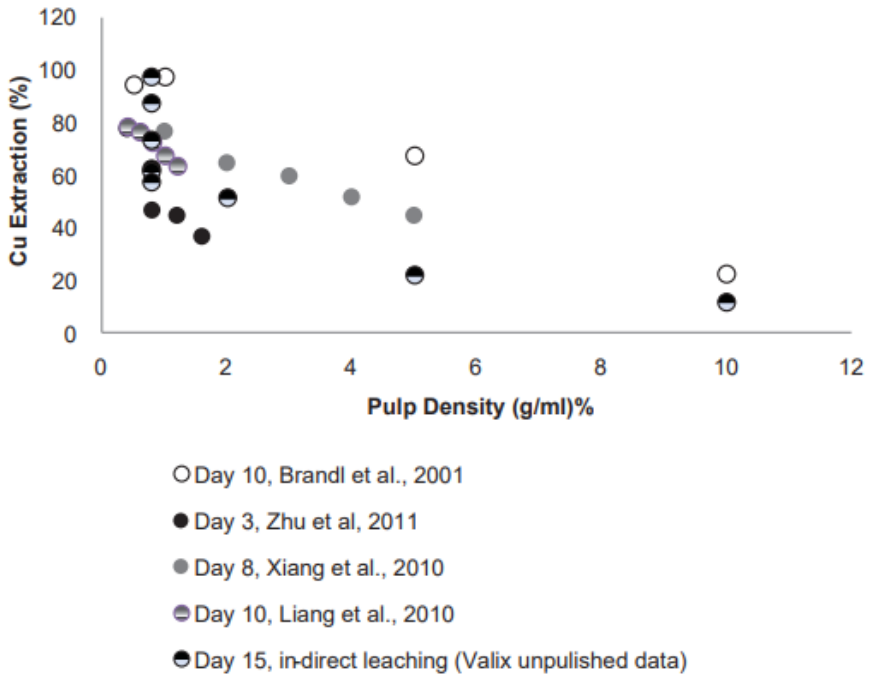
$$3Fe(OH)_3 + K^{+} + 2SO_4^{2-} \rightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 3OH^{-} \tag{33}$$

Οι συγκεντρώσεις άλλων διαλυμένων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων των Cu, Ni, Co και Zn στο διάλυμα, ρυθμίζονται μέσω της δέσμευσής τους με προσρόφηση και συγκαταβύθιση τόσο στο υδροξείδιο του σιδήρου όσο και στα ιζήματα γιαροσίτη. Οι περισσότεροι ερευνητές τονίζουν την ανάγκη ελέγχου του pH εκχύλισης σε χαμηλές τιμές (pH<2,5) για τον έλεγχο του σχηματισμού ιζημάτων υδρολυμένου σιδήρου κατά τη βιολογική εκχύλιση των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Αυτό παρεμποδίζεται από την αλκαλικότητα που προσδίδουν τα ηλεκτρονικά απόβλητα.

5.3.4 Επίδραση της πυκνότητας του πολφού στη βιολογική εκχύλιση των ηλεκτρονικών αποβλήτων

Η αύξηση της πυκνότητας του πολφού είναι γνωστό ότι παρεμποδίζει την εκχύλιση του χαλκού. Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται η επίδραση της αύξησης της πυκνότητας του πολφού στην ανάκτηση του χαλκού. Είναι προφανές ότι η πλειονότητα των δοκιμών πραγματοποιήθηκε σε πυκνότητα πολφού 2% ή 20 g/L, όπου περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας του πολφού οδηγεί σε σημαντική μείωση της εκχύλισης του Cu (10-60%). Αυτό έχει και πάλι σοβαρές συνέπειες για την πρακτική εφαρμογή της βιοεκχύλισης. Η χαμηλή πυκνότητα πολφού θα απαιτούσε μεγαλύτερους αντιδραστήρες και συνεπώς υψηλότερες επενδύσεις κεφαλαίου. Οι απαιτήσεις για τη θέρμανση και την ανάδευση αυτών των αντιδραστήρων θα δημιουργούσαν επίσης υψηλότερο κόστος λειτουργίας. Η επίδραση της πυκνότητας του πολφού έχει συχνά αποδοθεί στην τοξική επίδραση των αποβλήτων στους μικροοργανισμούς. Όπως φαίνεται, η πυκνότητα του πολφού έχει παρόμοια αποτελέσματα ανεξάρτητα από την παρουσία των βακτηρίων. Αυτό υποδηλώνει ότι οι επιδράσεις που παρατηρούνται είναι αβιοτικής φύσης.

Η αρνητική επίδραση της πυκνότητας πολφού μπορεί να ξεπεραστεί με προσαρμογή των κυττάρων και χρήση μεικτών καλλιεργειών, όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Τα ηλεκτρονικά απόβλητα είναι γνωστό ότι αυξάνουν το pH του μέσου εκχύλισης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Αυτό φαίνεται να οφείλεται στον αποπολυμερισμό των πλαστικών συστατικών των ηλεκτρονικών αποβλήτων. Καθώς αυξάνεται η πυκνότητα του πολφού, αυξάνεται και η συγκέντρωση των πλαστικών στη διεργασία, η οποία αυξάνει το pH. Η αύξηση του pH μπορεί να επηρεάσει τη μικροβιακή ανάπτυξη, η οποία είναι γνωστό ότι εξαρτάται από το pH, και να προωθήσει δευτερογενείς δράσεις όπως η καταβύθιση και η εξουδετέρωση των οξέων, που θα έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της εκχύλισης. Αυτά, ωστόσο, φαίνεται, να έχουν λάβει πολύ λίγη προσοχή στη βιολογική εκχύλιση των ηλεκτρονικών αποβλήτων (Valix *et al.*, 2017).



Σχήμα 5.7 Ανάκτηση χαλκού από άμεση βιολογική εκχύλιση ΠΤΚ με οξεόφιλα θειο/σιδηρο-οξειδωτικά βακτήρια και χρησιμοποιημένο διάλυμα σε συνάρτηση με την πυκνότητα του πολφού (Valix *et al.*, 2017)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.
ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Εισαγωγή

Τα ΑΗΗΕ αποτελούν ταυτόχρονα περιβαλλοντική απειλή αλλά και ευκαιρία για την αξιοποίηση σημαντικών δευτερογενών «μεταλλευμάτων» ιδιαίτερων μειγμάτων μετάλλων δημιουργώντας έναν νέο κλάδο, την αστική μεταλλευτική, και αντίστοιχες μεταλλουργικές διεργασίες για την ανάκτηση καθαρών μετάλλων από αυτά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προσελκύουν οι ΠΤΚ λόγω της παρουσίας τους σε όλες τις ηλεκτρονικές συσκευές αφ' ενός και των αξιόλογων ποσοτήτων χαλκού και πολύτιμων μετάλλων που μπορούν να ανακτηθούν από αυτές αφ' ετέρου. Ανάμεσα στα κύρια οικονομικά κίνητρα για την ανακύκλωση των απορριπτόμενων ΠΤΚ είναι η ανάκτηση Cu και Au. Αυτά τα δύο μέταλλα αποτελούν το 82,3% έως 97,8% της συνολικής αξίας. Οι ΠΤΚ είναι ένα υλικό κυρίως πλούσιο σε Cu (από 10% έως 38% κ.β.), γεγονός που καθιστά την ανάκτηση αυτού του μετάλλου προτεραιότητα (Wang *et al.*, 2012). Η εκλεκτική ανάκτηση του Cu από τις ΠΤΚ, αποτελεί προτεραιότητα όχι μόνο λόγω της αξίας αυτού του μετάλλου αλλά και για να διευκολύνει την ανάκτηση άλλων πιο πολύτιμων μετάλλων από τις ΠΤΚ μειώνοντας έναν πιθανό ανταγωνισμό στο επόμενο στάδιο ανάκτησης. Τα πολύτιμα μέταλλα βρίσκονται σε χαμηλές ποσότητες σε σχέση με τον Cu όπως, για παράδειγμα, σε ΠΤΚ από φορητούς υπολογιστές, ο λόγος της περιεκτικότητας Cu και Au είναι 8500:1.

Η συγκέντρωση αυτών των μετάλλων στις απορριπτόμενες ΠΤΚ είναι πολλές φορές υψηλότερη από εκείνη των πρωτογενών μεταλλευμάτων (Akcil *et al.*, 2015). Η κάλυψη των απαιτήσεων της παγκόσμιας αγοράς σε μέταλλα απαιτεί την ανάκτηση βασικών πολύτιμων και σπάνιων/κρίσιμων μετάλλων από τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα. Για παράδειγμα, θα μπορούσε να επιτευχθεί 80% λιγότερη κατανάλωση πόρων όταν ανακυκλώνονται υπολογιστές και ανακτώνται τα μέταλλα . Έως και 60 μέταλλα μπορεί να συνυπάρχουν σε ΠΤΚ, τα οποία βρίσκονται κυρίως στη στοιχειακή τους μορφή (ανόμοια με τα πρωτογενή μεταλλεύματα) μαζί με πλαστικά, πυριτικά κ.λπ. αναμεμειγμένα σε μια πολύπλοκη μήτρα.

Η επιλογή της τεχνολογίας για την ανάκτηση μετάλλων από νέα ρεύματα ΑΗΗΕ πρέπει να γίνεται λαμβάνοντας υπόψη όλους τους πυλώνες της βιώσιμης ανάπτυξης,

συμπεριλαμβανομένων των περιβαλλοντικών και κοινωνικών παραγόντων. Η απόφαση για την επιλογή τεχνολογίας πρέπει να ενσωματώνει παράγοντες που αφορούν τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων, τις διαθέσιμες τεχνολογίες και την αποτελεσματικότητά τους στην ανάκτηση καθώς και τις κοινωνικές επιπτώσεις και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους.

Η σημερινή σύγχρονη ανακύκλωση ΑΗΗΕ περιορίζεται στην πυρομεταλλουργική και σε μικρότερο βαθμό στην υδρομεταλλουργική προσέγγιση. Επί του παρόντος, στην Ευρώπη λειτουργεί ένας αριθμός εγκαταστάσεων τήξης, ιστορικά μεταλλουργεία πρωτογενούς μεταλλεύματος, που επεξεργάζονται επίσης ΑΗΗΕ για ανάκτηση μετάλλων: Umicore στο Βέλγιο, Aurubis στη Γερμανία, Boliden στη Σουηδία και Glencore στην Ελβετία. Η αρχή της πυρομεταλλουργικής ανάκτησης μετάλλων από ΑΗΗΕ βασίζεται στην τήξη των αποβλήτων σε κλιβάνους. Λόγω του υψηλού κεφαλαίου που απαιτείται, περιορίζεται μόνο σε υψηλής ποιότητας ΑΗΗΕ, εκπέμπει επικίνδυνα αέρια και είναι μη επιλεκτική ως προς τα επιμέρους μέταλλα (Mäkinen *et al.*, 2015). Επιπλέον, η τήξη έχει προκαλέσει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με την ατμοσφαιρική ρύπανση και την έκθεση σε βαρέα μέταλλα.

Η βιοϋδρομεταλλουργία είναι μια καθιερωμένη τεχνολογία για την εξαγωγή μετάλλων από τις πρωτογενείς πηγές τους, και σήμερα περισσότερο από το 15% του Cu και το 5% του Au παράγεται από μικροοργανισμούς (Johnson *et al.*, 2014). Η εφαρμογή της και οι μηχανισμοί της είναι καλά κατανοητοί όσον αφορά στα πρωτογενή μεταλλεύματα, ωστόσο η εφαρμογή της στις δευτερογενείς πρώτες ύλες βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο. Τα ΑΗΗΕ και, όπως εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, ειδικότερα οι ΠΤΚ, σε αντίθεση με τα πρωτογενή μεταλλεύματα θειούχων ενώσεων των μετάλλων, είναι ένα μη θειούχο υλικό, που σημαίνει ότι το απορριπτόμενο υλικό δεν περιλαμβάνει τα ορυκτά που παρέχουν στοιχεία απαραίτητα για τα βακτήρια όπως το θείο σε ανηγμένη μορφή. Έτσι, η βιολογική επεξεργασία των ΠΤΚ απαιτεί εξωτερική πηγή κυρίως θείου και σιδήρου για την βιοεκχύλιση του χαλκού από θειο-οξειδωτικά βακτήρια όπως τα *Acidithiobacillus ferrivorans* και *Acidithiobacillus thiooxidan*s.

Η επιλεκτική ανάκτηση μετάλλων από πολύπλοκα διαλύματα εκχύλισης είναι το επόμενο ουσιαστικό βήμα σε κάθε υδρομεταλλουργική διεργασία. Συνήθως, σε ένα διάλυμα βιολογικής εκχύλισης βρίσκονται διάφορα μέταλλα σε διάφορες συγκεντρώσεις σε όξινο θειικό μέσο μαζί με μεταβολίτες που προκύπτουν από την αντίδραση βιολογικής εκχύλισης. Το διάλυμα βιοεκχύλισης τυπικά περιλαμβάνει υψηλές συγκεντρώσεις των

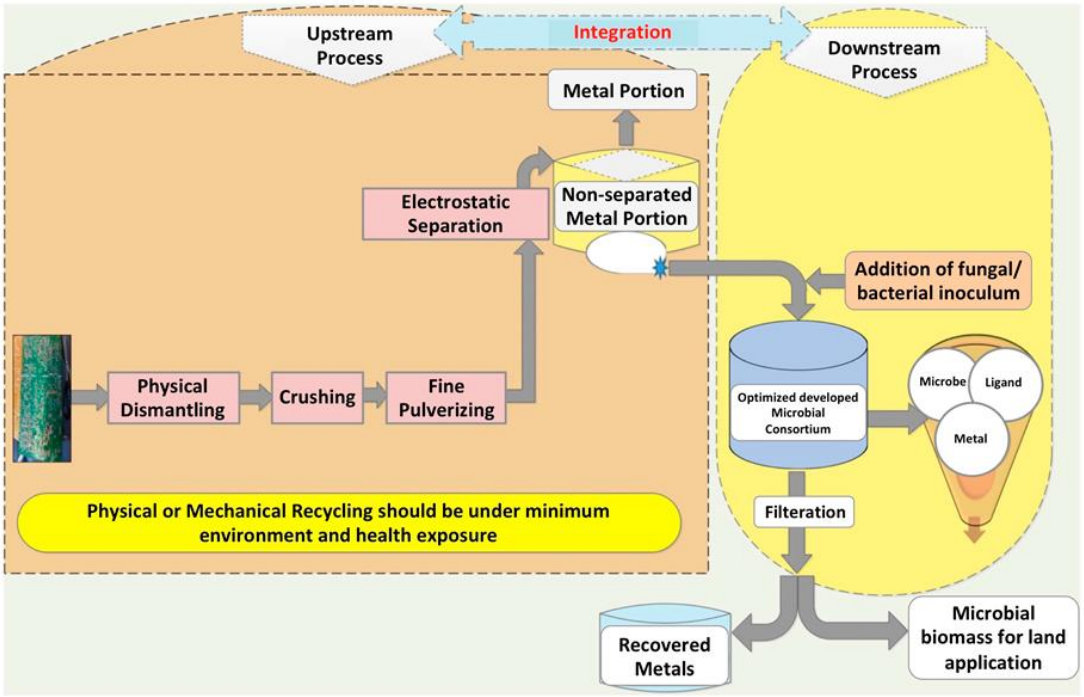
μετάλλων βιολογικής εκχύλισης από τις απορριπτόμενες ΠΤΚ, όπως Cu, Ni, Fe, Al και Zn. Η κύρια πρόκληση είναι η επίτευξη εκλεκτικής ανάκτησης μετάλλων με παρόμοια επίπεδα δραστικότητας. Η εκλεκτική ανάκτηση των μετάλλων από ένα υδατικό διάλυμα εκχύλισης εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως το pH, η σύσταση του διαλύματος και οι συγκεντρώσεις των μετάλλων.

6.2 Διαθέσιμες τεχνολογίες – συγκριτική παρουσίαση

Οι τρέχουσες βέλτιστες διαθέσιμες τεχνολογίες (ΒΔΤ) ενθαρρύνουν την ανάκτηση μετάλλων μέσω πυρομεταλλουργικών οδών με βάση τη θερμική επεξεργασία του υλικού. Επί του παρόντος, λειτουργούν ορισμένα μεταλλουργεία για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από τα ΑΗΗΕ. Ωστόσο, περιορίζεται μόνο σε ΑΗΗΕ υψηλής ποιότητας και συνήθως μόνο οι ΠΤΚ με υψηλή περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα μπορούν να υποστούν οικονομικά ενδιαφέρουσα επεξεργασία (Schluep *et al.*, 2009). Η συγκέντρωση των πολύτιμων μετάλλων, και κυρίως του Au, αναμένεται να μειωθεί λόγω των μεταβαλλόμενων τεχνολογιών κατασκευής και της αναδυόμενης τεχνολογίας εξαιρετικά λεπτών επιστρώσεων, με πάχος στρώματος επαφής μέχρι μερικά άτομα στις σύγχρονες συσκευές (Akcil *et al.*, 2015).

Από την άλλη πλευρά, καθώς αυξάνεται η πολυπλοκότητα των συσκευών, ιδίως στις πιο πρόσφατες συσκευές, στο τέλος του κύκλου ζωής των ΑΗΗΕ, βρίσκονται περισσότερα στοιχεία σε μικρότερες ποσότητες και πιο πολύπλοκες μορφές. Ως εκ τούτου, η επιλεκτικότητα προς μεμονωμένα μέταλλα αποτελεί βασική προτεραιότητα στην ανάκτηση μετάλλων από ΑΗΗΕ. Η ανάκτηση κρίσιμων μετάλλων από αυτό το ρεύμα αστικών αποβλήτων μπορεί να αποδειχθεί αναποτελεσματική μέσω πυρομεταλλουργικών οδών, δεδομένων των χημικών ιδιοτήτων αυτών των μετάλλων. Επομένως, για το μέλλον της ανάκτησης μετάλλων από ΑΗΗΕ και συγκεκριμένα από ΠΤΚ πρέπει να αναπτυχθούν τεχνολογίες που να αντιμετωπίζουν την επιλεκτικότητα προς μεμονωμένα μέταλλα. Από την άποψη αυτή, η υδρομεταλλουργική και η βιοϋδρομεταλλουργική επεξεργασία ενδέχεται να έχουν πλεονεκτήματα έναντι της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας. Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα των υδρομεταλλουργικών και βιοϋδρομεταλλουργικών διεργασιών είναι ότι μπορούν να εφαρμοστούν σε βιομηχανικές μονάδες πολύ μικρότερης κλίμακας κι άρα να υπάρξει αποκεντρωμένη παραγωγή μετάλλων από ΠΤΚ σε τοπικό εγχώριο επίπεδο χωρίς να είναι απαραίτητη η χρήση των μεγάλων πυρομεταλλουργικών βιομηχανιών που προαναφέρθηκαν. Τέλος, η πυρομεταλλουργική επεξεργασία θα

μπορούσε να αναβαθμιστεί σε πιο φιλικές προς το περιβάλλον διαδικασίες, περιορίζοντας τις επικίνδυνες αέριες εκπομπές και την κατανάλωση ενέργειας.



Σχήμα 6.1 Απεικόνιση μίας ολοκληρωμένης προσέγγισης για την ανάκτηση χαλκού και την ανακύκλωση των ΠΤΚ (Awasthi *et al.*, 2016)

Φυσικά, κάθε τεχνολογία έχει τα δικά της μοναδικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, αλλά όλες τους είτε δεν είναι οικονομικά αποδοτικές είτε είναι περιβαλλοντικά καταστροφικές είτε και τα δύο: εξαρτώνται πολύ από την ενέργεια, απελευθερώνουν ρύπους όπως διοξίνες, φουράνια (λόγω της παρουσίας BFR), όξινα ή αλκαλικά υγρά απόβλητα ή ιλύ (Awasthi *et al.*, 2016). Στην πραγματικότητα, αν και οι συμβατικές τεχνολογίες είναι συχνά σε θέση να ανακυκλώνουν γρήγορα τα απόβλητα ΠΤΚ, οι βλαβερές επιπτώσεις τους είναι απαράδεκτες (Arshadi *et al.*, 2015). Ως εκ τούτου, είναι κρίσιμο να σχεδιαστούν νέες τεχνολογίες για την ανακύκλωση αποβλήτων ΠΤΚ ιδίως όσον αφορά την ανάκτηση χαλκού.

Πίνακας 6.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μεθόδων ανακύκλωσης για τις ΠΤΚ (Awasthi *et al.*, 2016)

Διαδικασία ανακύκλωσης	**Πλεονεκτήματα**	**Μειονεκτήματα**
Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι	Γρήγορος ρυθμός ανακύκλωσης	Υψηλό κεφάλαιο, μεταλλικές ακαθαρσίες, αέρια ρύπανση
Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι	Υψηλότερη ανάκτηση μετάλλων στον ίδιο χρόνο	Μεγάλες ποσότητες αντιδραστηρίων, δύσκολη τεχνολογία λειτουργίας, μεγαλύτερη πιθανότητα δευτερογενούς ρύπανσης
Βιοϋδρομεταλλουργικές μέθοδοι	Απλή τεχνολογία λειτουργίας, οικονομικά βιώσιμη και οικολογική	Αργός ρυθμός ανακύκλωσης

Η βιολογική εκχύλιση παρουσιάζει πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών υδρομεταλλουργικών, κυρίως κατά το ότι είναι περιβαλλοντικά φιλικότερη. Όμως συνήθως συνδυάζονται τεχνολογίες στην ανάπτυξη μιας διεργασίας πολλών σταδίων. Για παράδειγμα, μια διεργασία τριών σταδίων θα μπορούσε να περιλαμβάνει τρία κύρια στάδια:

1) Μηχανική προπαρασκευή των ΠΤΚ για τη μείωση του μεγέθους και την απαλλαγή τους από τα μη μεταλλικά μέρη.
2) Χωριστή ανάπτυξη των μικροβιακών πληθυσμών, απουσία του υλικού από το οποίο θέλουμε να εκχυλίσουμε τα μέταλλα.
3) Χρήση του κύριου συστατικού του εκχυλιστικού μέσου (π.χ. H_2SO_4, CN^-) που σχηματίζεται κατά το στάδιο της μικροβιακής ανάπτυξης, ως μέσο διαλυτοποίησης των μετάλλων.

Οι κρίσιμες μελέτες των μηχανικών, χημικών και βιολογικών μεθόδων και διεργασιών αφαίρεσης χαλκού πρέπει να εξετάζουν τόσο την οικονομική σκοπιμότητα όσο και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2. Έχει σημειωθεί ότι η βιολογική εκχύλιση πλεονεκτεί και από τις δύο αυτές απόψεις, αλλά ο ρυθμός εκχύλισης της είναι βραδύτερος από εκείνον της χημικής εκχύλισης. Ωστόσο, λεπτομερέστερη έρευνα στον τομέα αυτό θα μπορούσε να βρει τρόπους να ξεπεραστεί αυτό το μειονέκτημα, ιδίως λαμβάνοντας υπόψη το κόστος και τις επιπτώσεις των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στη χημική εκχύλιση.

Πίνακας 6.2 Οικονομική σκοπιμότητα και περιβαλλοντικές επιπτώσεις των μεθόδων ανακύκλωσης για τις ΠΤΚ (Akcil *et al.*, 2015)

Μέθοδος	**Οικονομκή αποδοτικότητα**			**Περιβαλλοντική επίδραση**	**Αξιοπιστία έρευνας**
	Ρυθμός εκχύλισης	**Κόστος αντιδρα-στηρίων**	**Διαβρω-τικότητα**	**Τοξικότητα**	
Υδρομεταλλουργία					
HCl	++++	++++	++++	++++	++++
H2SO4	++++	++++	++++	++++	++++
Βιοϋδρομεταλλουργία					
Βακτηριακή εκχύλιση	+++	++	+	+	+++
Μυκητιακή εκχύλιση	++	++	+	+	++

(Από κλίμακα 0 έως 5)

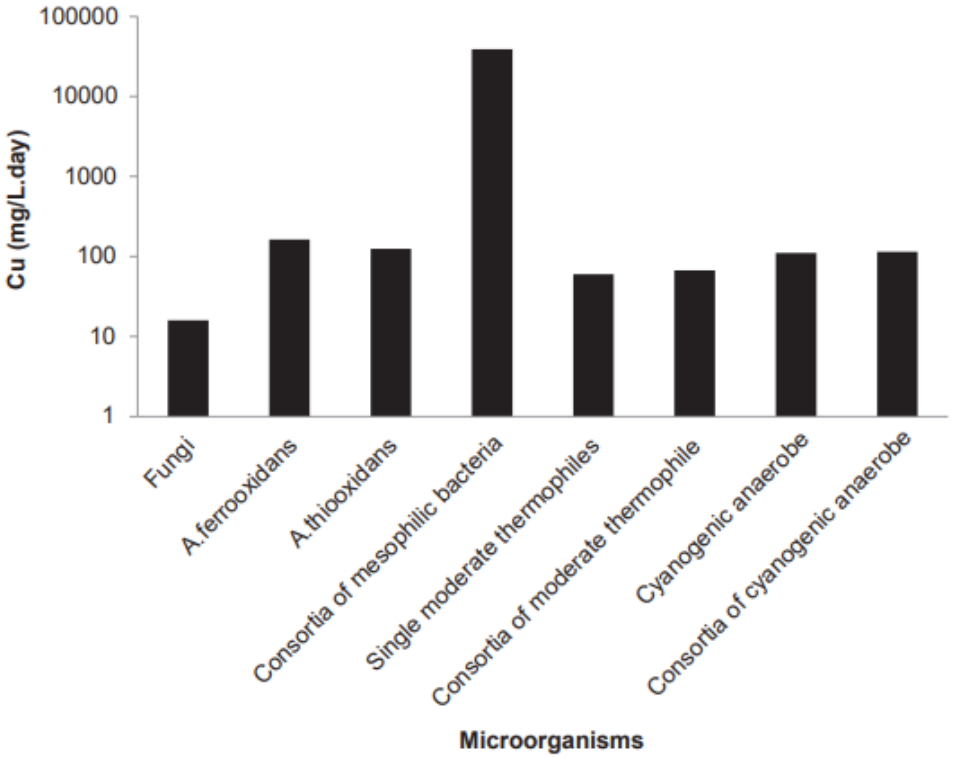
Αρκετοί ερευνητές εκτίμησαν τις διάφορες μεθόδους τόσο από οικονομική όσο και από περιβαλλοντική άποψη και διαπίστωσαν ότι η μικροβιακή εκχύλιση πλεονεκτεί όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.2. Η περιεκτικότητα σε μέταλλα στις πλακέτες κυκλωμάτων καθορίζει την οικονομική τους σημασία, για την οποία η βιολογική εκχύλιση και η ανάκτηση μετάλλων από ΠΤΚ θα μπορούσε να είναι επιθυμητή στο εγγύς μέλλον (Akcil *et al.*, 2015). Η οικονομική αξία κάθε τεχνολογίας πρέπει να συγκρίνεται με εκείνες των υπαρχουσών τεχνολογιών. Το κόστος κεφαλαίου της βιοεκχύλισης, που καλύπτει την κατασκευή, το κόστος λειτουργίας και τα αντιδραστήρια, είναι πάντα χαμηλότερο για τη βιοεκχύλιση από ό,τι για τη χημική εκχύλιση. Τα κύρια πλεονεκτήματα μιας διεργασίας βιοεκχύλισης είναι οι περιορισμένες απαιτήσεις βελτιστοποίησης, όπως το σύστημα ελέγχου του pH, το διαλυμένο οξυγόνο και η ενέργεια που απαιτείται για τη διατήρηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, η διαδικασία θα μπορούσε να βελτιωθεί με επιλογή μικροβίων και, όπως φάνηκε από τη μέχρι σήμερα βιβλιογραφία, μεικτών καλλιεργειών που έχουν την ικανότητα ταχύτερης και αποτελεσματικότερης επεξεργασίας από αυτά που χρησιμοποιούνται στην υπάρχουσα τεχνολογία βιοεκχύλισης.

6.3 Απόδοση των μικροοργανισμών στη βιοεκχύλιση

Μια γενική σύγκριση των επιδόσεων των διαφόρων κατηγοριών μικροοργανισμών στην εκχύλιση του χαλκού παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.2. Διάφοροι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τη βιοεκχύλιση μεταλλικών αποβλήτων. Επειδή οι περισσότερες μελέτες διαφέρουν ως προς τις συνθήκες που δοκιμάζονται, η σύγκριση που πραγματοποιείται εδώ παρέχει απλώς μια γενική επισκόπηση της μικροβιακής απόδοσης. Οι τιμές που απεικονίζονται είναι οι μέγιστες τιμές που αναφέρονται από διάφορες μελέτες. Τα δεδομένα δείχνουν ότι τα βακτήρια που οξειδώνουν S/Fe, τόσο τα μεσόφιλα όσο και τα μετρίως θερμόφιλα, και τα κυανογόνα βακτήρια παρέχουν μεγαλύτερη απόδοση σε σύγκριση με τους μύκητες. Είναι επίσης σαφές ότι υπάρχει σημαντικό όφελος από τη χρήση μεικτών καλλιεργειών μικροοργανισμών και αυτό φαίνεται ενδεικτικά από τη μεικτή καλλιέργεια μεσόφιλων που περιλαμβάνει *A. thiooxidans, A. ferrooxidans* και *L. ferrooxidans*, όπου υπάρχει 143-πλάσια αναλογία μεταξύ του ρυθμού αυτής της μεικτής καλλιέργειας και του αμέσως υψηλότερου μεταξύ των μεμονωμένων οργανισμών, *A. ferrooxidans*.

Οι μεικτές καλλιέργειες οξεόφιλων βακτηρίων απομονώνονται απευθείας από φυσική όξινη απορροή μεταλλείων, οι εν λόγω μεικτές καλλιέργειες έχουν αποδειχθεί ότι παρέχουν μεγαλύτερη απόδοση στην ανάκτηση μετάλλων σε σύγκριση με μεμονωμένα βακτήρια στην εκχύλιση ηλεκτρονικών αποβλήτων. Για τις πρακτικές εφαρμογές, το πρόσθετο πλεονέκτημα που προσφέρει η χρήση μεικτών καλλιεργειών είναι ότι οι οργανισμοί μπορούν να ληφθούν απευθείας από την πηγή τους χωρίς την ανάγκη απομόνωσης μεμονωμένων οργανισμών. Επιπλέον, η ανάγκη αντιμετώπισης προβλημάτων που σχετίζονται με τον έλεγχο των μικροβιακών πληθυσμών σε εφαρμογές που δεν είναι στείρεςς, όπως στα ηλεκτρονικά απόβλητα, ξεπερνιέται με τη χρήση μεικτών καλλιεργειών.

Παρόλο που η εφαρμογή τους στην εκχύλιση των ηλεκτρονικών αποβλήτων βρίσκεται ακόμη στα πρώτα της βήματα, ο αντίκτυπος της χρήσης μεικτών μικροβιακών καλλιεργειών στη βιολογική εκχύλιση μεταλλευμάτων είναι σημαντικός.



Σχήμα 6.2 Σύγκριση της απόδοσης διαφόρων μικροοργανισμών για την εκχύλιση χαλκού από ηλεκτρονικά απόβλητα (Valix *et al.*, 2017)

Η περαιτέρω έρευνα στις διεργασίες βιοεκχύλισης μετάλλων από τις ΠΤΚ φαίνεται να είναι απαραίτητη και να πρέπει να εστιάσει στην παραγωγή νέων δεδομένων σχετικών με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ΠΤΚ και των μικροοργανισμών. Οι προκλήσεις για την ανάπτυξη αποτελεσματικότερων τεχνολογιών είναι:

- Η μελέτη μεικτών καλλιεργειών θα πρέπει να συνεχιστεί. Επίσης, είναι πιθανό να λειτουργούν και μεικτές καλλιέργειες μυκήτων και βακτηρίων.
- Η διάρκεια της εκχύλισης πρέπει να μειωθεί και το ποσοστό ανάκτησης να αυξηθεί.

Συνεπώς, η παρούσα ανασκόπηση υπέδειξε ότι απαιτείται λεπτομερέστερη διερεύνηση για τον σχεδιασμό μικροβιακών συστημάτων με υψηλότερο περιβαλλοντικό και οικονομικό δυναμικό. Τα οφέλη της βιολογικής διαλυτοποίησης του χαλκού, ωστόσο, θα άξιζαν την προσπάθεια. Συνθετικά, η βιώσιμη ανάκτηση μετάλλων από δευτερογενείς πηγές περιλαμβάνει μια διεπιστημονική προσέγγιση, η οποία απαιτεί συνεισφορές από τη βιολογία, την περιβαλλοντική βιοτεχνολογία και μηχανική καθώς και την υδρομεταλλουργία.

6.4 Σύνοψη συμπερασμάτων

Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ) αποτελούν σημαντική δευτερογενή πηγή μετάλλων, κυρίως Cu και Au, τα οποία αξίζει να ανακτηθούν με βιώσιμες και περιβαλλοντικά φιλικές τεχνολογίες. Οι περισσότερες εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας περιορίζονται σε πυρομεταλλουργικές μεθόδους που εφαρμόζονται σε ένα μικρό κλάσμα των πλούσιων σε μέταλλα ΑΗΗΕ. Στην τρέχουσα κατάσταση, η τεχνολογία αυτή περιορίζεται σε ΠΤΚ με υψηλή περιεκτικότητα σε χαλκό, χρυσό και μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου. Η εκλεκτικότητα για ανάκτηση μετάλλων υψηλής καθαρότητας αποτελεί κύριο στόχο της ερευνητικής στρατηγικής. Συνεπώς, απαιτείται η ανάπτυξη τεχνολογιών που να αφορούν συγκεκριμένα μέταλλα και προϊόντα.

- Οι ΠΤΚ είναι πολύ σύνθετα υλικά όσον αφορά την αφθονία μετάλλων, τη συγκέντρωση και χημική δομή. Σε αντίθεση με τα πρωτογενή μεταλλεύματα, τα μέταλλα βρίσκονται στις μεταλλικές τους μορφές, συχνά σε συνδυασμό με κράματα. Η διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ των μετάλλων μπορεί να είναι πολύ υψηλή. Ο Cu και ο Au είναι τα ανακτήσιμα μέταλλα με το μεγαλύτερο οικονομικό ενδιαφέρον και συνήθως έχουν διαφορά συγκέντρωσης πάνω από 1000 φορές περίπου.
- Η υδρομεταλλουργία και η βιοϋδρομεταλλουργία είναι δύο βιώσιμες εναλλακτικές λύσεις. Η υδρομεταλλουργία έχει σχετικά πιο έντονες συνθήκες ως προς τις συγκεντρώσεις των χρησιμοποιούμενων οξέων και ίσως και τη θερμοκρασία, ταχύτερη κινητική, αξιόπιστη εφαρμογή και υψηλότερη απόδοση από ό,τι η βιοϋδρομεταλλουργία. Οι εκτεταμένες ερευνητικές προσπάθειες είχαν ως αποτέλεσμα την καλή κατανόηση των θεμελιωδών εννοιών για την εφαρμογή της σε πρωτογενή μεταλλεύματα. Ωστόσο, η βιολογική ανάκτηση των μετάλλων από δευτερογενείς πηγές, όπως τα ηλεκτρονικά απόβλητα, βρίσκεται ακόμη στα αρχικά της στάδια. Υπάρχουν πολλές άγνωστες θεμελιώδεις πτυχές και έλλειψη μελετών μεγάλης κλίμακας.
- Δεδομένης της επιτυχίας της βιοϋδρομεταλλουργίας με πρωτογενή μεταλλεύματα τις τελευταίες δύο δεκαετίες και της δυνατότητας βελτίωσης, αναμένονται νέες εξελίξεις στο εγγύς και άμεσο μέλλον. Οι ερευνητικές προσπάθειες πρέπει να εστιάσουν στη βελτίωση της κινητικής της διεργασίας και στην αύξηση του ποσοστού τροφοδοσίας του αποβλήτου στο στάδιο της εκχύλισης, προκειμένου να καταστεί η διαδικασία πιο αποτελεσματική και βιώσιμη.
- Η τρέχουσα έρευνα σχετικά με τη βιολογική επεξεργασία ΠΤΚ για την ανάκτηση μετάλλων περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό στην εκχύλιση Cu από οξεόφιλα βακτήρια και

σε μικρότερο βαθμό, στην εκχύλιση Au και μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου από κυανογόνα βακτήρια από θρυμματισμένες ΠΤΚ.

- Τα μέσα βιολογικής εκχύλισης εμβολιάζονται με καλλιέργειες χημειολιθότροφων οξεόφιλων μικροοργανισμών που οξειδώνουν το θείο και τον σίδηρο, όπου το βιολογικά παραγόμενο θειικό οξύ και ο σίδηρος δρουν ως εκχυλιστικά μέσω, αντίστοιχα, μηχανισμών προσθήκης υδρογονοκατιόντων και οξειδοαναγωγής. Σε αυτούς τους μηχανισμούς, τα μέταλλα κινητοποιούνται στην ιοντική τους κατάσταση στο υδατικό διάλυμα λόγω της προσβολής με πρωτόνια μέσω σχηματισμού οξέων ή αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Οι ετερότροφοι μικροοργανισμοί που παράγουν κυάνιο παράγουν ελεύθερο κυάνιο (CN^-) το οποίο συμπλοκοποιείται και κινητοποιεί τα μέταλλα μέσω ενός διαφορετικού μηχανισμού διαλυτοποίησης, που ονομάζεται συμπλοκοποίηση.
- Αρκετές μελέτες έχουν καταδείξει βελτιωμένη αποτελεσματικότητα της βιοεκχύλισης σε διαλύματα με προσθήκη θείου και δισθενούς σιδήρου.
- Για να αποφευχθεί η ανασταλτική επίδραση των ΠΤΚ στην ανάπτυξη των βακτηρίων, οι καλλιέργειες αναπτύχθηκαν απουσία αποβλήτων, ώστε να επιτραπεί η εγκατάσταση των βακτηρίων και η δημιουργία βέλτιστων συνθηκών βιοεκχύλισης.
- Οι μεικτές καλλιέργειες οξεόφιλων βακτηρίων έχουν αποδειχθεί ότι παρέχουν μεγαλύτερη απόδοση στην ανάκτηση μετάλλων σε σύγκριση με μεμονωμένα βακτήρια στην εκχύλιση ΠΤΚ.
- Πολλά μέταλλα και μεταλλοειδή σχηματίζουν σύμπλοκο με το κυάνιο, οπότε η υψηλή ποσότητα βασικών μετάλλων που διαλύονται με σύμπλοκο κυανίου κατά τη βιοεκχύλιση εμποδίζει την ανάκτηση χρυσού από το διάλυμα. Συνεπώς, η περιεκτικότητα του υλικού σε βασικά μέταλλα πρέπει να μειωθεί με τη χρήση κατάλληλων μεθόδων προτού προχωρήσουμε στην ανάκτηση χρυσού. Ως εκ τούτου, τα ηλεκτρονικά απόβλητα υφίστανται προκαταρκτική επεξεργασία με μεικτές καλλιέργειες οξεόφιλων βακτηρίων για την απομάκρυνση του χαλκού πριν από τη βιοεκχύλιση του χρυσού.

Βιβλιογραφία

Akcil A, Erust C, Gahan CS, Ozgun M, Sahin M, Tuncuk A (2015) Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. Waste Management 45:258-271. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017

Anindya A, Swinbourne DR, Reuter MA, Matusewicz RW (2013) Distribution of elements between copper and FeOx–CaO–SiO_2 slags during pyrometallurgical processing of WEEE. Mineral Processing and Extractive Metallurgy 122(3):165-173. https://doi.org/10.1179/1743285513Y.0000000043

Antrekowitsch H, Potesser M, Spruzina W, Prior F (2006) Metallurgical recycling of electronic scrap. In: Proceedings of the EPD Congress, San Antonio, TX, USA, 12–16 March.

Arshadi M, Mousavi SM (2015) Enhancement of simultaneous gold and copper extraction from computer printed circuit boards using *Bacillus megaterium*. Bioresource Technology 175:315-324. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.083

Awasthi AK, Zeng X, Li J (2016) Integrated bioleaching of copper metal from waste printed circuit board-a comprehensive review of approaches and challenges. Environmental Science and Pollution Research 23(21):21141-21156. https://doi.org/10.1007/s11356-016-7529-9

Baldé, C.P., Wang, F., Kuehr, R. & Huisman, J. (2015). The global e-waste monitor – 2014. Bonn, Germany: United Nations University, Institute for the Advanced Study of Sustainability (IAS), Operating unit SCYCLE

Bas AD, Deveci H, Yazici EY (2013) Bioleaching of copper from low grade scrap TV circuit boards using mesophilic bacteria. Hydrometallurgy 138:65-70. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.015

Behnamfard, A., Salarirad, M.M., Vegliò, F., 2013. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. Waste Manag. 33, 2354–2363. doi:10.1016/j.wasman.2013.07.017

Bosecker, K., 1997. Bioleaching: Metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiol. Rev. 20, 591–604. doi:10.1016/S0168-6445(97)00036-3.

Brandl H, Bosshard R, Wegmann M (2001) Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. Hydrometallurgy 59(2–3):319-326. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00188-2

Brandl, H., 2008. Microbial leaching of metals, in: Biotechnology Set, Second Edition. pp. 191–206. doi:10.1002/9783527620999.ch8k

Brierley, C.L., Brierley, J.A., 2013. Progress in bioleaching: Part B: Applications of microbial processes by the minerals industries. Appl. Microbiol. Biotechnol. 97, 7543–7552. doi:10.1007/s00253-013-5095-3.

Bryan CG, Watkin EL, McCredden TJ, Wong ZR, Harrison STL, Kaksonen AH (2015) The use of pyrite as a source of lixiviant in the bioleaching of electronic waste. Hydrometallurgy 152:33-43. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.004

Chen, S., Yang, Y., Liu, C., Dong, F., Liu, B., 2015. Column bioleaching copper and its kinetics of waste printed circuit boards (WPCBs) by Acidithiobacillus ferrooxidans. Chemosphere 141, 162–168. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.06.082.

Chi TD, Lee J-c, Pandey BD, Yoo K, Jeong J (2011) Bioleaching of gold and copper from waste mobile phone PCBs by using a cyanogenic bacterium. Minerals Engineering 24(11):1219-1222. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.05.009

Chmielewski, A.G.; Urbański, T.S.; Migdał, W. Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy* **1997**, *45*, 333–344.

Choi M-S, Cho K-S, Kim D-S, Kim D-J (2004) Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Journal of Environmental Science and Health, Part A 39(11-12):2973-2982. https://doi.org/10.1081/LESA-200034763

Cucchiella F, D'Adamo I, Lenny Koh SC, Rosa P (2015) Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. Renewable and Sustainable Energy Reviews 51:263-272. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.010

Desmarais M, Pirade F, Zhang J, Rene ER (2020) Biohydrometallurgical processes for the recovery of precious and base metals from waste electrical and electronic equipments: Current trends and perspectives. Bioresource Technology Reports 11:100526. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100526

Donati, E.R., Sand, W., 2007. Microbial processing of metal sulfides, Microbial Processing of Metal Sulfides. Springer. doi:10.1007/1-4020-5589-7.

Flandinet L, Tedjar F, Ghetta V, Fouletier J (2012) Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts. Journal of Hazardous Materials 213-214:485-490. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.037

Fogarasi, S., Imre-Lucaci, F., Imre-Lucaci, Á., Ilea, P., 2014. Copper recovery and gold enrichment from waste printed circuit boards by mediated electrochemical oxidation. J. Hazard. Mater. 273, 215–221. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.03.043.

Ghosh B, Ghosh MK, Parhi P, Mukherjee PS, Mishra BK (2015) Waste printed circuit boards recycling: An extensive assessment of current status. Journal of Cleaner Production 94:5-19. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.024

Guo, M., Murphy, R.J., 2012. LCA data quality: Sensitivity and uncertainty analysis. Sci. Total Environ. 435–436, 230–243. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.006.

Habashi, F., 2005. A short history of hydrometallurgy. Hydrometallurgy 79, 15–22. doi:10.1016/j.hydromet.2004.01.008.

Havlik, T., Orac, D., Petranikova, M., Miskufova, A., Kukurugya, F., Takacova, Z., 2010. Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment. J. Hazard. Mater. 183, 866–873. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.07.107

Hocheng H, Chakankar M, Jadhav U (2017) Biohydrometallurgical recycling of metals from industrial wastes. Taylor & Francis, a CRC title, Boca Raton

Hong, Y., Valix, M., 2014. Bioleaching of electronic waste using acidophilic sulfur oxidising bacteria. J. Clean. Prod. 65, 465–472. doi:10.1016/j.jclepro.2013.08.043.

Ilyas S, Lee J-c (2014) Bioleaching of metals from electronic scrap in a stirred tank reactor. Hydrometallurgy 149:50-62. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.07.004

Ilyas S, Lee J-c (2015) Hybrid leaching: an emerging trend in bioprocessing of secondary resources. In: Abhilash, Pandey BD, Natarajan KA (eds) Microbiology for Minerals, Metals, Materials and the Environment. 1st edn. CRC Press, Boca Raton, pp 359-382.

Ilyas S, Ruan C, Bhatti HN, Ghauri MA, Anwar MA (2010) Column bioleaching of metals from electronic scrap. Hydrometallurgy 101(3–4):135-140. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.12.007

Işıldar A (2018) 10 - Biotechnologies for metal recovery from electronic waste and printed circuit boards. In: Vegliò F, Birloaga I (eds) Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling. Woodhead Publishing, pp 241-269. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00010-X

Işıldar A, van de Vossenberg J, Rene ER, van Hullebusch ED, Lens PNL (2016) Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB). Waste Management 57:149-157. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.033

Johnson, D.B., 2014. Biomining-biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. Curr. Opin. Biotechnol. 30, 24–31. doi:10.1016/j.copbio.2014.04.008

Karwowska, E., Andrzejewska-Morzuch, D., Łebkowska, M., Tabernacka, A., Wojtkowska, M., Telepko, A., Konarzewska, A., 2014. Bioleaching of metals from printed circuit boards supported with surfactant-producing bacteria. J. Hazard. Mater. 264, 203–210. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.11.018.

Kasper AC, Berselli GBT, Freitas BD, Tenório JAS, Bernardes AM, Veit HM (2011) Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. Waste Management 31(12):2536-2545. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.08.013

Khaliq A, Rhamdhani M, Brooks G, Masood S (2014) Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: a review and Australian perspective. Resources 3(1):152-179. https://doi.org/10.3390/resources3010152

Kim E-y, Kim M-s, Lee J-c, Yoo K, Jeong J (2010) Leaching behavior of copper using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution. Hydrometallurgy 100(3):95-102. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.009

Kogan, V. Process for the Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by Hydrometallurgical Technique. Int. Patent WO/2006/013568, 9 February 2006.

Lawson E.N., M. Barkhuizen, D.W. Dew. Gold solubilisation by the cyanide producing bacteria Chromobacterium violaceum Process Metallurgy Volume 9, 1999, Pages 239-246 https://doi.org/10.1016/S1572-4409(99)80023-6

Lee, J., Pandey, B., 2012. Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction–a review. Waste Manag. 32, 3–18. doi:10.1016/j.wasman.2011.08.010.

Li J, Zeng X, Chen M, Ogunseitan OA, Stevels A (2015) "Control-Alt-Delete": Rebooting Solutions for the E-Waste Problem. Environmental Science & Technology 49(12):7095-7108. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00449

Li, J., Zhou, Q., Xu, Z., 2014b. Real-time monitoring system for improving corona electrostatic separation in the process of recovering waste printed circuit boards. Waste Manag. Res. 32, 1227–34. doi:10.1177/0734242X14554647.

Liang G, Mo Y, Zhou Q (2010) Novel strategies of bioleaching metals from printed circuit boards (PCBs) in mixed cultivation of two acidophiles. Enzyme and Microbial Technology 47(7):322-326. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2010.08.002

Liang, G., Tang, J., Liu, W., Zhou, Q., 2013. Optimizing mixed culture of two acidophiles to improve copper recovery from printed circuit boards (PCBs). J. Hazard. Mater. 250–251, 238–245. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.01.077.

Mäkinen J, Bachér J, Kaartinen T, Wahlström M, Salminen J (2015) The effect of flotation and parameters for bioleaching of printed circuit boards. Minerals Engineering 75:26-31. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.009

Mecucci, A.; Scott, K. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 449–457.

Montero R, Guevara A, dela Torre E (2012) Recovery of gold, silver, copper and niobium from printed circuit boards using leaching column technique. Journal of Earth Science and Engineering 2(10):590

Natarajan G, Tay SB, Yew WS, Ting Y-P (2015) Engineered strains enhance gold biorecovery from electronic scrap. Minerals Engineering 75:32-37. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.002

Navarro CA, von Bernath D, Jerez CA (2013) Heavy metal resistance strategies of acidophilic bacteria and their acquisition: importance for biomining and bioremediation. Biological Research 46(4):363-371. https://doi.org/10.4067/s0716-97602013000400008

Nie H, Yang C, Zhu N, Wu P, Zhang T, Zhang Y, Xing Y (2015) Isolation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain Z1 and its mechanism of bioleaching copper from waste printed circuit boards. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 90(4):714-721. https://doi.org/10.1002/jctb.4363

Park, Seongmin Kim, Yosep Han, JaikooPark, 2015. Apparatus for electronic component disassembly from printed circuit board assembly in e-wastes. Department of Natural Resources and Environmental Engineering, Hanyang University, Republic of Korea. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.09.013

Park, Y.J., Fray, D.J., 2009. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. J. Hazard. Mater. 164, 1152–1158. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.043.

Pham VA, Ting YP (2009) Gold Bioleaching of Electronic Waste by Cyanogenic Bacteria and its Enhancement with Bio-Oxidation. Advanced Materials Research 71-73:661-664. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.71-73.661

Pilone D, Kelsall GH (2006) Prediction and measurement of multi-metal electrodeposition rates and efficiencies in aqueous acidic chloride media. Electrochimica Acta 51(18):3802-3808. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.10.045

Pradhan, J.K., Kumar, S., 2012. Metals bioleaching from electronic waste by Chromobacterium violaceum and Pseudomonads sp. Waste Manag. Res. 30, 1151–1159. doi:10.1177/0734242X12437565

Quan C, Li A, Gao N (2010) Synthesis of carbon nanotubes and porous carbons from printed circuit board waste pyrolysis oil. Journal of Hazardous Materials 179(1):911-917. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.092

Quinet, P.; Proost, J.; van Lierde, A. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Miner. Metall. Process.* **2005**, *22*, 17–22.

Riedewald F, Sousa-Gallagher M (2015) Novel waste printed circuit board recycling process with molten salt. MethodsX 2:100-106. https://doi.org/10.1016/j.mex.2015.02.010

Rodrigues MLM, Leão VA, Gomes O, Lambert F, Bastin D, Gaydardzhiev S (2015) Copper extraction from coarsely ground printed circuit boards using moderate thermophilic bacteria in a rotating-drum reactor. Waste Management 41:148-158. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.001

Rohwerder, T., Gehrke, T., Kinzler, K., Sand, W., 2003. Bioleaching review part A: progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. Appl. Microbiol. Biotechnol. 63, 239–48. doi:10.1007/s00253-003-1448-7

Ruan J, Zhu X, Qian Y, Hu J (2014) A new strain for recovering precious metals from waste printed circuit boards. Waste Management 34(5):901-907. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.014

Schippers, A., Jozsa, P.G., Sand, W., 1996. Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite. Appl. Environ. Microbiol. 62, 3424–3431.

Schluep M, Hagelueken C, Kuehr R, Magalini F, Maurer C, Meskers C, Mueller E, Wang F (2009) Recycling - From e-waste to resources. United Nations Envrionment Programme. https://wedocs.unep.org/20.500.11822/33112

Serpe, A., Rigoldi, A., Marras, C., Artizzu, F., Laura Mercuri, M., Deplano, P., 2015. Chameleon behaviour of iodine in recovering noble-metals from WEEE: towards sustainability and "zero" waste. Green Chem. 17, 2208–2216. doi:10.1039/C4GC02237H.

Sheng, P.P.; Etsell, T.H. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Manag. Res.* **2007**, *25*, 380–383.

Silva RA, Park J, Lee E, Park J, Choi SQ, Kim H (2015) Influence of bacterial adhesion on copper extraction from printed circuit boards. Separation and Purification Technology 143:169-176. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.038

Szalatkiewicz, Metals Recovery from Waste of Printed Circuit Boards Processed in Plasmatron Plasma Reactor (2013), pp. 478-483

Tuncuk A, Stazi V, Akcil A, Yazici EY, Deveci H (2012) Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. Minerals Engineering 25(1):28-37. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019

Valix M (2017) Bioleaching of electronic waste: milestones and challenges. In: Wong JW-C, Tyagi RD, Pandey A (eds) Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. Elsevier, pp 407-442. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63664-5.00018-6

Vanbellen F, Chintinne M (2007) "Extreme Makeover": UPMR's Hoboken Plant. Proceedings of EMC 2007

Veit, H.M.; Bernardes, A.M.; Ferreira, J.Z.; Tenório, J.A.; de Fraga Malfatti, C. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 1704–1709

Vera M, Schippers A, Sand W (2013) Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation—part A. Applied Microbiology and Biotechnology 97(17):7529-7541. https://doi.org/10.1007/s00253-013-4954-2

Wang H, Zhang S, Li B, Pan Da, Wu Y, Zuo T (2017) Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review. Resources, Conservation and Recycling 126:209-218. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.001

Wang J, Bai J, Xu J, Liang B (2009) Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture. Journal of Hazardous Materials 172(2–3):1100-1105. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.102

Wang X, Gaustad G (2012) Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards. Waste Management 32(10):1903-1913. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.005

Xiang Y, Wu P, Zhu N, Zhang T, Liu W, Wu J, Li P (2010) Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage. Journal of Hazardous Materials 184(1–3):812-818. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.113

Xu Y, Li J, Liu L (2016) Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards. Procedia Environmental Sciences 31:162-170. https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.022

Xu, T.J., Ting, Y.P., 2009. Fungal bioleaching of incineration fly ash: Metal extraction and modeling growth kinetics. Enzyme Microb. Technol. 44, 323–328. doi:10.1016/j.enzmictec.2009.01.006.

Yang H, Liu J, Yang J (2011) Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. Journal of Hazardous Materials 187(1):393-400. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.051

Yang T, Xu Z, Wen J, Yang L (2009) Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Hydrometallurgy 97(1–2):29-32. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.12.011

Yoo, J.M., Jeong, J., Yoo, K., Lee, J. chun, Kim, W., 2009. Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill. Waste Manag. 29, 1132–1137. doi:10.1016/j.wasman.2008.06.035.

Zeng X, Zheng L, Xie H, Lu B, Xia K, Chao K, Li W, Yang J, Lin S, Li J (2012) Current Status and Future Perspective of Waste Printed Circuit Boards Recycling. Procedia Environmental Sciences 16:590-597. https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.081

Zhang Y, Liu S, Xie H, Zeng X, Li J (2012) Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards. Procedia Environmental Sciences 16:560-568. https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.077

Zhang, X., 2008. The dissolution of gold colloids in aqueous thiosulfate solutions. Murdoch University.

Zhou, P.; Zheng, Z.; Tie, J. Technological Process for Extracting Gold, Silver and Palladium from Electronic Industry Waste. Chin. Patent 1603432, 6 April 2005.

Zhu N, Xiang Y, Zhang T, Wu P, Dang Z, Li P, Wu J (2011) Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria. Journal of Hazardous Materials 192(2):614-619. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.062