



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

## **Ανάκτηση χαλκού από σκωρίες καμίνου τήξης σκραπ χαλκού**



Διπλωματική Εργασία

**Βουργίδα Χαρίκλεια**

Επιβλέπων Καθηγητής: Ανθimos Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

*Αθήνα, Οκτώβριος 2022*



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

## **Ανάκτηση χαλκού από σκωρίες καμίνου τήξης σκραπ χαλκού**

Διπλωματική Εργασία

**Βουργίδα Χαρίκλεια**

Επιβλέπων Καθηγητής: Άνθιμος Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις:        /        /

Άνθιμος Ξενίδης,

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δημήτριος Πάνιας,

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Σπυρίδων Παπαευθυμίου,

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

*Αθήνα, Οκτώβριος 2022*

Copyright©, Βουργίδα Χαρίκλεια, 2022

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια Πυρομεταλλουργίας και Υδρομεταλλουργίας του τομέα Μεταλλουργίας και Επιστήμης των Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021 – 2022.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να παραθέσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας κ. Ξενίδη Άνθιμο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π., αρχικά ως προς την επιλογή και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος, έπειτα για το συνεχές ενδιαφέρον και την βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής και τέλος για την ευκαιρία δουλέψω μαζί του.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος την εταιρεία Halcor του ομίλου Viohalco, για την παραχώρηση της πρώτης ύλης για την διπλωματική εργασία, καθώς και για την προθυμία τους να μας βοηθήσουν και να μας καθοδηγήσουν σε οποιαδήποτε δυσκολία αντιμετωπίσαμε.

Πρέπει να ευχαριστήσω ακόμη τους Δρ. Απόστολο Κούρτη, Πασχάλη Ουσταδάκη και Ευαγγελία Μυλωνά, μέλη Ε.Δι.Π. του τομέα Μεταλλουργίας και Επιστήμης των Υλικών, για την συνεχή προθυμία και βοήθεια τους για την διεξαγωγή και την επιτυχή ολοκλήρωση των πειραματικών δοκιμών, καθώς και για την άψογη συνεργασία που διατηρήσαμε από την αρχή ως το τέλος της παραμονής μου στους εργαστηριακούς χώρους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Υ.Δ. Ραφαέλλα – Αικατερίνη Μεγαλούδη, Κωνσταντίνο Μπέτση και Δημήτριο Σπάρη για την συνεχή βοήθεια τους στις εργαστηριακές δοκιμές και για την πολύτιμη συμπαράσταση και καθοδήγησή τους.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο χαλκός είναι ένα από τα σημαντικότερα μέταλλα της σύγχρονης εποχής με τεράστια τεχνολογική αξία και μεγάλο εύρος εφαρμογών, γι' αυτό η έρευνα για την εξαγωγή, επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση του είναι ιδιαίτερα σημαντική και διαδεδομένη. Η ανάκτηση του από απορρίμματα ή απόβλητα είναι επίσης μία σημαντική παράμετρος που εξετάζεται τα τελευταία χρόνια λόγω των περιβαλλοντικών αλλά και οικονομικών συνθηκών που έχουν προκύψει.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σκοπό την ανάκτηση χαλκού από σκωρία χαλκού με υψηλό ποσοστό σε χαλκό, η οποία λαμβάνεται από τη δευτερογενή παραγωγή με τήξη σε φούρνο ανόδου της εταιρείας Halcor. Η διαδικασία που ακολουθείται για να επιτευχθεί η ανάκτηση είναι η ανθρακοθερμική αναγωγή των οξειδίων του χαλκού της σκωρίας χαλκού χρησιμοποιώντας φούρνο τήξης αντιστάσεων. Στα πειράματα αναγωγικής τήξης που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε επίσης μεταλλουργικό κωκ και αδρανής ατμόσφαιρα αέρα. Στη σκωρία αρχικά πραγματοποιήθηκε χειροδιαλογή για την απομάκρυνση των μεγάλων μεταλλικών στοιχείων που είχαν απομακρυνθεί μαζί της και έπειτα λειοτριβήση. Για κάθε πειραματική διαδικασία ζυγίστηκε και χρησιμοποιήθηκε η ίδια ποσότητα σκωρίας χαλκού, στα 75g. Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν να μελετηθούν για τα πειράματα ήταν η θερμοκρασία τήξης, η ποσότητα μεταλλουργικού κωκ που προστίθενται στο δείγμα και ο χρόνος παραμονής στην επιλεγμένη θερμοκρασία. Οι θερμοκρασίες τήξης που επιλέχθηκαν να μελετηθούν είχαν τιμές 1350°C, 1400°C, 1450°C και 1500°C, οι χρόνοι παραμονής αφορούσαν τα 30, 60, 90 και 120 min, καθώς και οι ποσότητες μεταλλουργικού κωκ που προστέθηκαν είχαν τις τιμές 0,6g, 0,75gr, 0,9gr και 1,05gr στα 75 g σκωρίας.

Ο χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης, της σκωρίας χαλκού, όπως και των τελικών προϊόντων που προέκυψαν από τις διαδικασίες τήξης διεξήχθησαν για την ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιομετρία ακτινών X (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDS), και για τη χημική ανάλυση με φθορισμό ακτινών X (XRF) και υγρές μεθόδους διαλυτοποίησης σύντηξης με βόρακα και με βασιλικό νερό. Με αυτό τον τρόπο, αρχικά προσδιορίστηκαν η χημική ανάλυση και η δομή της πρώτης ύλης με σκοπό τον προσδιορισμό των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών για την ανάκτηση του χαλκού.

Ως αποτελέσματα η πρώτη ύλη αποτελεί φωσφορική σκωρία με βασικά συστατικά το Ca με 12,46%, τον Fe με 9,09%, το Si με 10,41% και τον P με 9,2% με την μορφή οξειδίων και περιέχει μεταλλικό χαλκό σε αρκετά υψηλή περιεκτικότητα, σε ποσοστό 25,36%. Τα αποτελέσματα των δοκιμών τήξης έδωσαν πολύ σημαντικά αποτελέσματα ως προς την ανάκτηση του περιεχόμενου χαλκού στην σκωρία ξεπερνώντας κατά μέσο όρο το 95%. Η ανάκτηση του Cu δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την αύξηση της θερμοκρασίας, της ποσότητας του αναγωγικού μέσου ή του χρόνου παραγωγής.

## ABSTRACT

Copper is one of the most important metals of the modern times with enormous technological value and a wide range of applications, that's why research on its extraction, reuse and recycling is particularly essential and widespread. Its recovery from trashes or waste is also a parameter that has been thoroughly considered in recent years due to the environmental and economic conditions that have arisen.

This thesis aims at the recovery of copper from waste slag with a high copper content, which is obtained from the secondary production by smelting in an anode furnace of the Halcór company. The process followed to achieve the recovery is the carbothermal reduction of the copper oxides in the copper slag by using a melting furnace. Metallurgical coke and an inert atmosphere of air were also used in the reduction melting experiments. Initially, the large metal pieces which were contained in the copper slag were removed with manual selection and then copper slag was grounded (crushed). For each experimental process, the same amount of 75 g of copper slag was weighed and used. The parameters chosen to be studied for the experiments were the melting temperature, the amount of metallurgical coke added to the sample and the residence time at the selected temperature. The melting temperatures chosen to be studied were 1350°C, 1400°C, 1450°C and 1500°C, the residence times were 30, 60, 90 and 120 min, as well as the amounts of metallurgical coke added were 0.6, 0.75, 0.9 and 1.05 g in 75 g of slag.

The characterization of the raw material, copper slag, as well as the final products which arose from the smelting processes was carried out for mineralogical analysis by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM/EDS), and for chemical analysis by fluorescence X-ray (XRF), liquid borax fusion dissolution methods and dissolution with aqua regia. In this way, initially the chemical analysis and structure of the raw material were determined in order to find the optimal experimental conditions for copper recovery.

As a result, the copper slag is phosphate slag with main components of Ca with 12.46%, Fe with 9.09%, Si with 10.41% and P with 9.2% in the form of oxides and contains metallic copper in a fairly high content, at a rate of 25.36%. The results of the smelting tests gave very significant results in terms of the recovery of the contained copper in the slag exceeding 95% on average. Copper (Cu) recovery does not appear to be significantly affected by increasing temperature, amount of reducing agent, or production time.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ABSTRACT .....	iii
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	vii
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	viii
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	ix
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2. ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ .....	8
2.1. Πρώτη Ύλη (Scrap) .....	8
2.2. Κάμινος Τήξης (Blast Furnace).....	11
2.3. Μεταλλάκτης .....	12
2.4. Φούρνος Ανόδων .....	13
2.5. Ηλεκτρόλυση – Εξευγενισμός.....	14
2.6. Προκαλούμενη Ρύπανση .....	16
3. ΣΚΩΡΙΑ .....	18
3.1. Δομή Οξειδίων Σκωρίας.....	18
3.1.1. Οξείδιο του πυριτίου .....	20
3.1.1.1 Φωσφορικές σκωρίες .....	21
3.2. Ιδιότητες Σκωρίας.....	22
3.2.1. Βασικότητα.....	22
3.2.2. Οξειδωτική Ισχύς και Θειοχωρητικότητα.....	22
3.2.3. Θερμική & Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Ιξώδες .....	23
3.2.4. Επιφανειακή Τάση και Διαχυτικότητα .....	25
4. ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΚΟΥ .....	26
4.1. Περιβαλλοντικά Ζητήματα.....	26

4.2.	Μέθοδοι Ανάκτησης Πολύτιμων Στοιχείων.....	28
4.2.1.	Πυρομεταλλουργική Ανάκτηση – Μέθοδος Ανθρακοθερμικής Αναγωγής .....	28
4.2.2.	Υδρομεταλλουργική Ανάκτηση – Μέθοδος Εκχύλισης .....	30
4.2.2.1	Εκχύλιση με Όξινο Διάλυμα .....	31
4.2.2.2	Εκχύλιση με Βασικό Διάλυμα και διάλυμα άλατος .....	32
4.2.3.	Μηχανική Ανάκτηση – Μέθοδος Επίπλευσης .....	33
4.3.	Άλλες Χρήσεις.....	35
4.3.1.	Δομικό υλικό .....	35
4.3.2.	Λειαντικά εργαλεία.....	36
4.3.3.	Γυαλί, πλακάκια και εργαλεία κοπής.....	36
4.3.4.	Κοκκώδη υλικά, αδρανή οδοποιίας και τσιμέντου.....	37
5.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	38
5.1.	Γενικά.....	38
5.2.	Προετοιμασία Δείγματος.....	39
5.2.1.	Λειοτρίβηση και Κοσκόνιση .....	39
5.3.	Χημική Ανάλυση .....	40
5.3.1.	Μέθοδος φθορισμού ακτινών X (XRF) .....	40
5.3.2.	Μέθοδος διαλυτοποίησης – Σύντηξη με βόρακα .....	41
5.3.3.	Μέθοδος διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό (Aqua Regia) .....	42
5.4.	Ορυκτολογική Ανάλυση.....	44
5.4.1.	Περιθλασιομετρία Ακτινών X (XRD) .....	44
5.4.2.	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS) .....	44
5.5.	Πειραματικές Δοκιμές Τήξης .....	45
5.5.1.	Συνθήκες Τήξης.....	45
5.5.2.	Φούρνος Τήξης.....	46
5.5.3.	Πειραματική Διαδικασία .....	47
5.5.4.	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	49



6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	51
6.1. Χαρακτηρισμός Σκωρίας Χαλκού .....	51
6.1.1. Υγρασία.....	51
6.1.2. Χημικές Αναλύσεις.....	51
6.1.3. Ορυκτολογική Ανάλυση .....	54
6.1.3.1 Ανάλυση XRD.....	54
6.1.3.2 Ανάλυση SEM.....	54
6.2. Αποτελέσματα ανθρακοθερμικής αναγωγής.....	58
6.2.1. Μεταβολή της Θερμοκρασίας Αναγωγικής Τήξης.....	58
6.2.2. Μεταβολή της Προσθήκης Μεταλλουργικού Κωκ .....	61
6.2.3. Μεταβολή του Χρόνου Παραμονής.....	64
6.2.4. Ορυκτολογικές αναλύσεις στις δευτερογενείς σκωρίες.....	66
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	68
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	70

## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 2.1.</b> Εκπομπές από την παραγωγή ημικατεργασμένων προϊόντων (ετήσια μέση συγκέντρωση) .....	16
<b>Πίνακας 2.2.</b> Ειδικές εκπομπές από την παραγωγή ημικατεργασμένων προϊόντων (ετήσια μέσα φορτία) .....	16
<b>Πίνακας 2.3.</b> Ρύποι στα διάφορα ρεύματα λυμάτων στην παραγωγή ημικατεργασμένων προϊόντων (ετήσιος μέσος όρος).....	17
<b>Πίνακας 5.1.</b> Σχεδιασμός Πειραματικών Δοκιμών .....	50
<b>Πίνακας 6.1.</b> Προσδιορισμός υγρασίας.....	51
<b>Πίνακας 6.2.</b> Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων με σύντηξη και XRF (% κ.β.).....	51
<b>Πίνακας 6.3.</b> Χημικές αναλύσεις πρώτης ύλης με διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό (% κ.β.) .....	52
<b>Πίνακας 6.4.</b> Ποσοστό αδιάλυτων στερεών υπόλειμμα της διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό (% κ.β.).....	53
<b>Πίνακας 6.5.</b> Χημική ανάλυση πρώτης ύλης σκωρίας χαλκού .....	53
<b>Πίνακας 6.6.</b> Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής της θερμοκρασίας τήξης.....	59
<b>Πίνακας 6.7.</b> Χημικές αναλύσεις δευτερογενών σκωριών με μεθόδους σύντηξης και XRF .....	59
<b>Πίνακας 6.8.</b> Χημική ανάλυση μεταλλικής φάσης με μεθόδους διαλυτοποίησης και XRF .....	60
<b>Πίνακας 6.9.</b> Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής της περιεκτικότητας μεταλλουργικού κωκ.....	62
<b>Πίνακας 6.10.</b> Χημικές Αναλύσεις δευτερογενών σκωριών από σύντηξη και XRF που έχουν προκύψει συναρτήσει της προσθήκης μεταλλουργικού κωκ .....	62
<b>Πίνακας 6.11.</b> Χημική ανάλυση μεταλλικών προϊόντων με διαλυτοποίηση και XRF .....	63
<b>Πίνακας 6.12.</b> Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής του χρόνου παραμονής .....	65
<b>Πίνακας 6.13.</b> Χημικές Αναλύσεις δευτερογενών σκωριών από σύντηξη και XRF που έχουν προκύψει συναρτήσει του χρόνου παραμονής στον φούρνο τήξης.....	65
<b>Πίνακας 6.14.</b> Χημική ανάλυση μεταλλικών προϊόντων από διαλυτοποίηση και XRF.....	66

## ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<b>Σχήμα 1.1.</b> Σχηματική απεικόνιση παραγωγής καθόδων χαλκού (International Copper Association, 2022).....	3
<b>Σχήμα 1.2.</b> Ισοζύγιο μάζας κύκλου του χαλκού (Copper Alliance , 2020).....	5
<b>Σχήμα 1.3.</b> Κύριες χρήσεις του χαλκού.....	6
<b>Σχήμα 2.1.</b> Διάγραμμα ροής δευτερογενής παραγωγή χαλκού (Rentz O. M. K., 1999).....	9
<b>Σχήμα 4.1.</b> Συνδυαστικό διάγραμμα ροής εκχύλισης σκωρίας χαλκού (Hongyu Tian, 2021).....	33
<b>Σχήμα 5.1.</b> Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας .....	38
<b>Σχήμα 6.1.</b> XRD σκωρίας χαλκού.....	54
<b>Σχήμα 6.2.</b> SEM σκωρίας χαλκού (φωσφορικό ασβέστιο) .....	55
<b>Σχήμα 6.3.</b> SEM σκωρίας χαλκού (οξειδίο του χαλκού).....	55
<b>Σχήμα 6.4.</b> SEM σκωρίας χαλκού ( $\text{Ca}_9(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$ ) .....	55
<b>Σχήμα 6.5.</b> SEM σκωρίας χαλκού (Μεταλλικός χαλκός $\text{Cu}^0$ ).....	56
<b>Σχήμα 6.6.</b> SEM σκωρίας χαλκού (φωσφορικό ασβέστιο) .....	56
<b>Σχήμα 6.7.</b> SEM σκωρίας χαλκού (φωσφορικός χαλκός).....	56
<b>Σχήμα 6.8.</b> SEM σκωρίας χαλκού (φωσφορικός χαλκός-ασβέστιο) .....	57
<b>Σχήμα 6.9.</b> SEM σκωρίας χαλκού ( $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ) .....	57
<b>Σχήμα 6.10.</b> SEM σκωρίας χαλκού (φωσφορικό ασβέστιο παρουσία οξειδίων μετάλλων) .....	57
<b>Σχήμα 6.11.</b> Μεταβολή της ανάκτησης χαλκού (Cu) από σκωρία σκραπ χαλκού σε συνάρτηση με την θερμοκρασία τήξης.....	58
<b>Σχήμα 6.12.</b> Μεταβολή της ανάκτησης χαλκού (Cu) από σκωρία σκραπ χαλκού σε συνάρτηση με την προσθήκη μεταλλουργικού κωκ ως αναγωγικό μέσο .....	61
<b>Σχήμα 6.13.</b> Μεταβολή της ανάκτησης χαλκού (Cu) από σκωρία σκραπ χαλκού σε συνάρτηση με τον χρόνο παραμονής τήξης στον φούρνο αντιστάσεων .....	64
<b>Σχήμα 6.14.</b> Διαγράμματα XRD των δευτερογενών σκωριών σε σύγκριση με την αρχική πρώτη ύλη σκωρίας χαλκού .....	67

## ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

<b>Εικόνα 1.1.</b> Ορυκτά χαλκού (Αργυροπούλου).....	1
<b>Εικόνα 1.3.</b> Ο κύκλος του χαλκού (International Copper Association, 2022) .....	2
<b>Εικόνα 1.4.</b> Παγκόσμια παραγωγή χαλκού σε μετρικούς τόνους από το 1960 έως το 2021 (International Copper Study Group, 2022) .....	2
<b>Εικόνα 1.5.</b> Παραστατικό διάγραμμα σχέσης πόρων - αποθεμάτων - χρήσης χαλκού.....	4
<b>Εικόνα 1.6.</b> Σχέση χρήσης και ανακύκλωσης χαλκού (Rattmann, 2022) .....	4
<b>Εικόνα 2.1.</b> Διάφοροι τύπου σκραπ χαλκού συγκεντρωμένοι (Linnenkoper, 2018) .....	11
<b>Εικόνα 2.2.</b> Διαδικασία ηλεκτρόλυσης χαλκού από κάθοδο χαλκού (Electrical4U, 2020).....	16
<b>Εικόνα 3.1.</b> Σχήμα τετράεδρου πυριτίου ιόντος $Si^{4+}$ και τεσσάρων ιόντων $O^{2-}$ .....	19
<b>Εικόνα 3.2.</b> Δομή του φαυλίτη σε α) στερεή και β) υγρή φάση .....	20
<b>Εικόνα 3.4</b> Θέση φωσφορικών σκωριών στο διάγραμμα φάσης $FeO-CaO-P_2O_5-SiO_2$ στους $1600^{\circ}C$ .....	21
<b>Εικόνα 3.5.</b> Επίδραση θερμοκρασίας στο ιξώδες της σκωρίας .....	24
<b>Εικόνα 3.6.</b> Επίδραση προσθηκών στο ιξώδες όξινης και βασικής σκωρίας .....	24
<b>Εικόνα 4.1.</b> Σωρός σκωρίας χαλκού (TradeFord.com, 2021).....	27
<b>Εικόνα 4.2.</b> Ηλεκτρικός Φούρνος Ανάκτησης Μετάλλων από Σκωρία Χαλκού (Slag Cleaning Furnace) .....	29
<b>Εικόνα 4.3.</b> Αναγωγή οξειδίου του χαλκού ( $Cu_2O$ ) από άνθρακα στο κενό .....	30
<b>Εικόνα 4.4.</b> Διάγραμμα ροής για την διαδικασία επίπλευσης σκωρίας χαλκού προς ανάκτηση χαλκού (Hongyu Tian, 2021).....	34
<b>Εικόνα 5.1.</b> Δείγμα σκωρίας χαλκού από την εταιρεία Halcor.....	39
<b>Εικόνα 5.2.</b> Λειοτρίβηση δείγματος σκωρίας χαλκού σε γουδί.....	40
<b>Εικόνα 5.3.</b> Τοποθέτηση πλατίνας με σκωρία χαλκού στο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος και διαλυτοποίηση.....	42
<b>Εικόνα 5.4.</b> Συσκευή χώνευσης ETHOS .....	43
<b>Εικόνα 5.5.</b> Διήθηση μεταλλικών δειγμάτων μετά την διαλυτοποίηση σε ογκομετρικές φιάλες .....	43
<b>Εικόνα 5.6.</b> Φούρνος ηλεκτρικών αντιστάσεων .....	46
<b>Εικόνα 5.7.</b> Ζύγισμα σκωρίας – μεταλλουργικού κωκ και ομογενοποίηση τους στο δοκίμιο τήξης .....	47
<b>Εικόνα 5.8.</b> Προϊόντα τήξης - Ενσωματωμένο μέταλλο με τη παραγόμενη δευτερογενή σκωρία .....	48
<b>Εικόνα 5.9.</b> Μεταλλικά προϊόντα δοκιμών τήξης .....	49

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι διαρκώς αυξανόμενες ανάγκες του σύγχρονου πολιτισμού, κυρίως στην τεχνολογία και στον ενεργειακό κλάδο έχουν οδηγήσει τα μέταλλα να θεωρούνται πλέον απαραίτητα. Πιο συγκεκριμένα το κόκκινο μέταλλο, ο χαλκός, που είναι άμεσα υπεύθυνος για την παροχή ενέργειας και καθαρού νερού, για τις μεταφορές και για την πρόοδο της τεχνολογίας, θεωρείται πλέον το μέταλλο του πολιτισμού. Αυτό οφείλεται στο ότι είναι ένα κοινό μέταλλο όπου ξεχωρίζει για τις φυσικές του ιδιότητες, καθώς έχει την πιο υψηλή μετά τον άργυρο ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Εκτός από τις φυσικές του ιδιότητες, ξεχωρίζει για τις χημικές του ιδιότητες καθώς θεωρείται ευγενής – αδρανής συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα, έχει υψηλή αντοχή στη διάβρωση, εμφανίζει πολλά σθένη και παραμαγνητικές ιδιότητες, αλλά επίσης και για τις μηχανικές του ιδιότητες αφού εμφανίζει υψηλή ολκιμότητα και ελατότητα (Ελληνικό Ινστιτούτο Ανάπτυξης Χαλκού, n.d.).

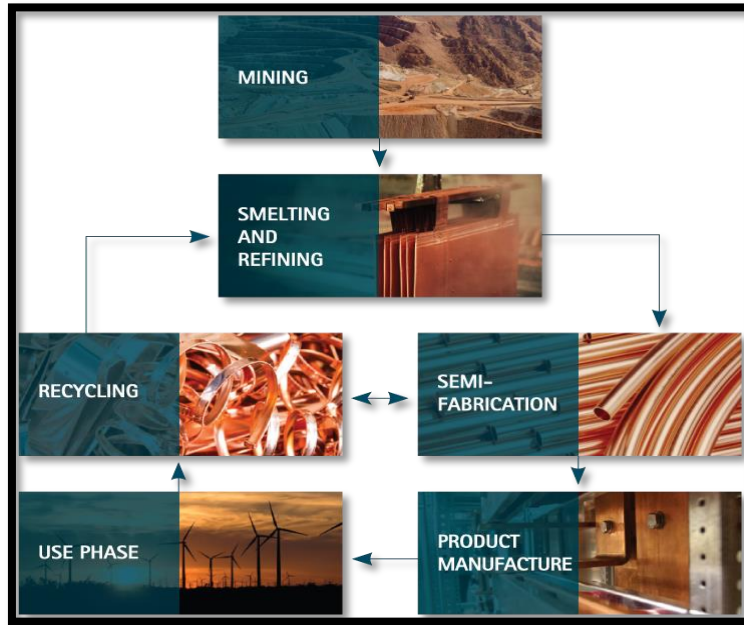
Ο χαλκός ως χημικό στοιχείο είναι μεταβατικό και ανήκει στην τρίτη ομάδα μεταπτώσεως του περιοδικού πίνακα. Η ηλεκτρονιακή του κατάταξη είναι  $3d^94s^2$ , όπου ενεργειακά τελικά μεταβάλλεται σε  $3d^{10}4s^1$ . Χαρακτηρίζεται ως ένα σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης και εξάχνωσης (Albert Cotton, 1972). Αποτελεί ένα απλό μέταλλο ως προς την μεταλλουργία του, έχει υψηλό ειδικό βάρος με θερμοκρασία τήξης στους  $1084,5^{\circ}\text{C}$  και κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (FCC). Ο χαλκός υψηλής καθαρότητας αποτελεί το μέταλλο με περιεκτικότητα τουλάχιστον 99.3% σε χαλκό (C80100 – C81200). Κατά την στερεοποίηση του παρατηρείται σχηματισμός φλοιού στο εξωτερικό τοίχωμα και κατά την χύτευση όσο είναι τηγμένος απορροφά αέρια που σχηματίζουν φυσαλίδες και οπές στη μάζα του, όπου ακόμα και σε πολύ μικρή ποσότητα μειώνουν σημαντικά τις ιδιότητες του. (Non-Ferrous Founders' Society, Copper Development Association), (Παπαευθυμίου, 2017).

Η πρωτογενής παραγωγή χαλκού, σε ποσοστό 80%, προέρχεται κυρίως από θειούχα ορυκτά με βασικά τον χαλκοπυρίτη ( $\text{CuFeS}_2$ ), τον βορνίτη ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) και τον χαλκοσίνη ( $\text{CuS}_2$ ), όπου η περιεκτικότητά τους σε χαλκό κυμαίνεται από 0,5 – 2% σε υπαίθριες και υπόγειες εκμεταλλεύσεις. Το υπόλοιπο 20% της πρωτογενούς παραγωγής αφορά οξειδωμένα ορυκτά. Οι χημικές ενώσεις του ως άλατα του δισθενούς χαλκού είναι υπεύθυνες για τα κυανά ή πράσινα χρώματα που προσδίδουν στα ορυκτά όπως ο αζουρίτης και ο μαλαχίτης.



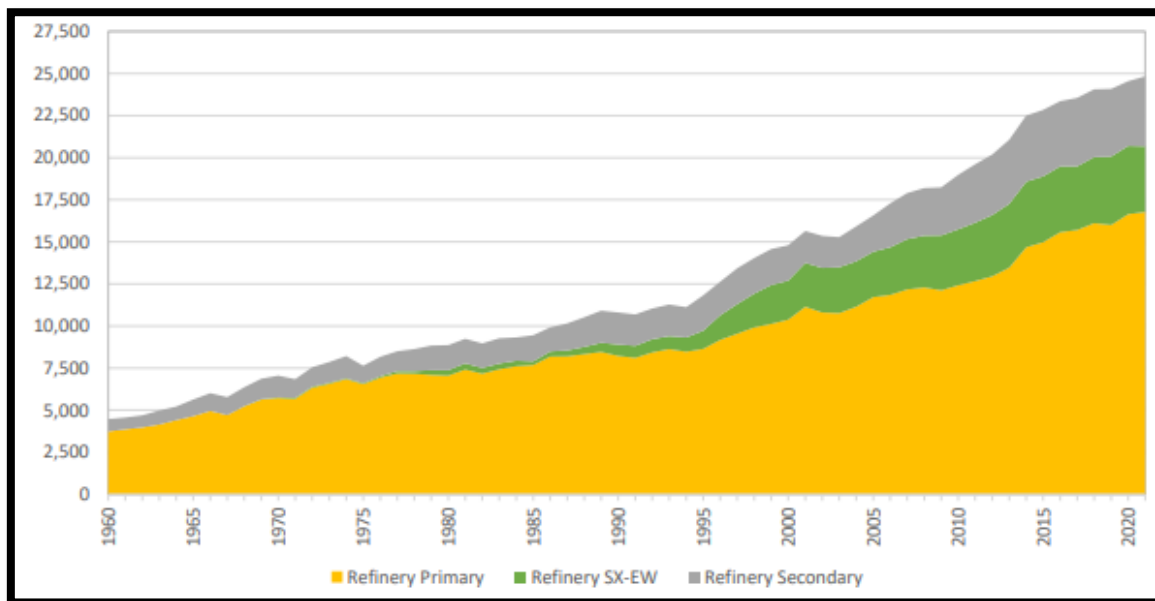
**Εικόνα 1.1.** Ορυκτά χαλκού (Αργυροπούλου)

Η δευτερογενής παραγωγή αφορά την ανακύκλωση χρησιμοποιημένων προϊόντων χαλκού (scrap) στο τέλος του κύκλου ζωής τους, καθώς ο χαλκός είναι ένα από τα μέταλλα που μπορεί να αξιοποιηθεί ξανά χωρίς να χάνει τις ιδιότητές του (W.G. Davenport, 2002). Παρακάτω, στην **Εικόνα 1.2** απεικονίζεται ο κύκλος του χαλκού από την πρωτογενή και δευτερογενή διαδικασία.



**Εικόνα 1.2.** Ο κύκλος του χαλκού (International Copper Association, 2022)

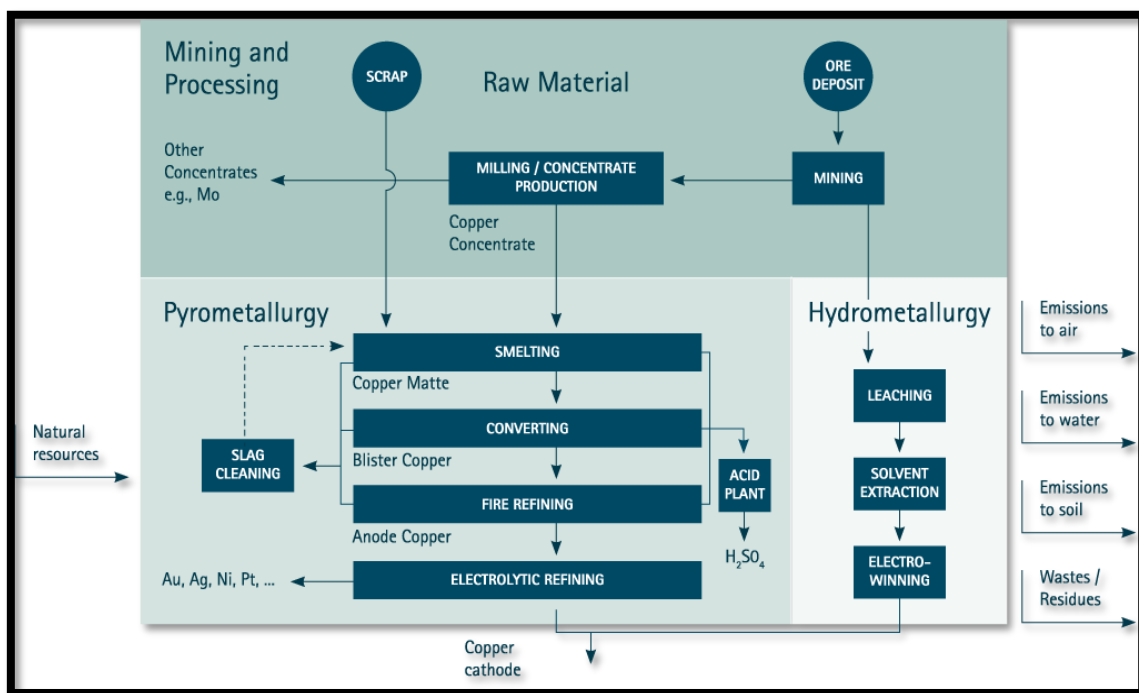
Σύμφωνα με την International Copper Study Group (ICSP) και το διάγραμμα το οποίο παρατίθενται παρακάτω, η παγκόσμια παραγωγή χαλκού αυξάνεται συνεχώς κάθε χρόνο.



**Εικόνα 1.3.** Παγκόσμια παραγωγή χαλκού σε μετρικούς τόνους από το 1960 έως το 2021 (International Copper Study Group, 2022)|

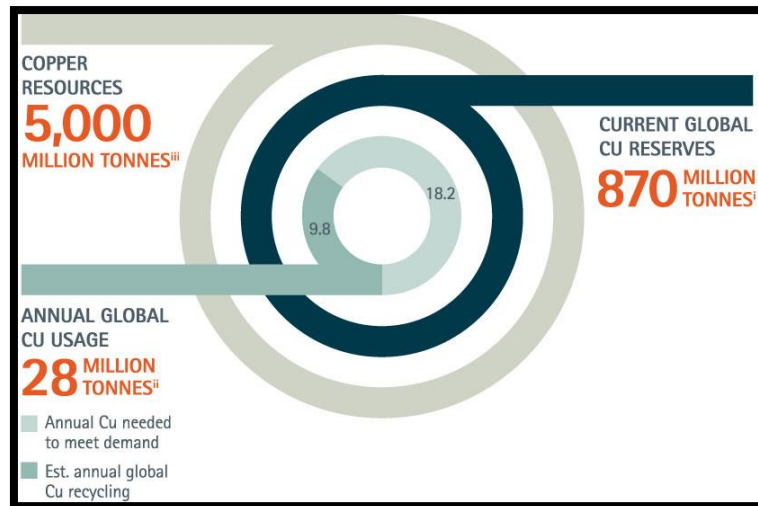
Το 2020 η συνεχώς αυξανόμενη πρωτογενής παραγωγή αγγίζει σχεδόν τους 25 εκατομμύρια μετρικούς τόνους και η δευτερογενής παραγωγή σημειώνει επίσης σημαντική αύξηση τα τελευταία χρόνια φτάνοντας το 2020 περίπου τους 4 εκατομμύρια μετρικούς τόνους, αποτελώντας πλέον περίπου το 20% της παγκόσμιας παραγωγής χαλκού (International Copper Study Group, 2021).

Οι τρόποι με τους οποίους πραγματοποιείται ο εξευγενισμός του χαλκού είναι τρεις. Στην περίπτωση της πρωτογενούς παραγωγής υπάρχουν δύο οδοί: η πυρομεταλλουργική και η υδρομεταλλουργική ενώ στην περίπτωση της δευτερογενούς παραγωγής εφαρμόζεται κυρίως η πυρομεταλλουργική οδός, που μόνο στο τελικό στάδιο εφαρμόζεται ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός. Οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες είναι σχεδόν ίδιες για την πρωτογενή και δευτερογενή παραγωγή, με σημαντική διαφορά στην πρώτη ύλη που στη μια περίπτωση είναι τα μεταλλεύματα και στην άλλη το σκραπ αντίστοιχα.



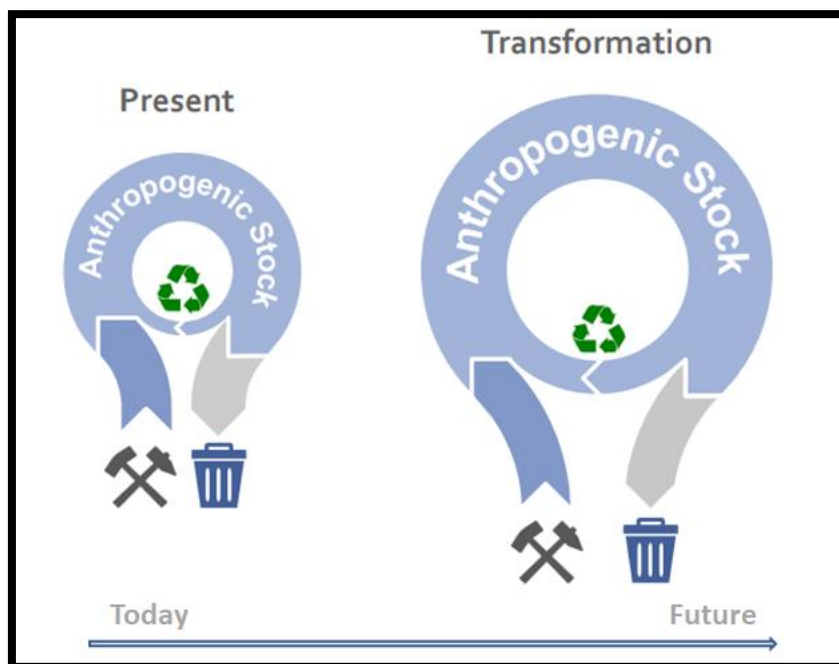
Σχήμα 1.1. Σχηματική απεικόνιση παραγωγής καθόδων χαλκού (International Copper Association, 2022)

Θετικός παράγοντας της ευρείας χρήσης χαλκού είναι πως δεν υπάρχει κίνδυνος να εξαντληθούν οι πόροι του. Σύμφωνα με την United States Geological Survey (USGS) το 2020, τα παγκόσμια αποθέματα χαλκού υπολογίζονταν στους 870 εκατομμύρια τόνους, ενώ οι σημερινοί πόροι χαλκού εκτιμάται ότι υπερβαίνουν τους 5 δισεκατομμύρια τόνους, με την ετήσια ζήτηση χαλκού να εκτιμάται στους 28 εκατομμύρια τόνους, σημαντικό μέρος της οποίας, περίπου το 35% να ανακυκλώνεται. Συμπερασματικά, η USGS αναφέρει πως υπάρχουν κατά μέσο όρο, πάνω από 40 χρόνια αποθεμάτων χαλκού και 200 χρόνια πόρων. Σε συνδυασμό με τον πολύ υψηλό ρυθμό ανακύκλωσης του μετάλλου, η εξάντληση του είναι σχεδόν αδύνατη (Copper Alliance , 2022).



**Εικόνα 1.4.** Παραστατικό διάγραμμα σχέσης πόρων - αποθεμάτων - χρήσης χαλκού

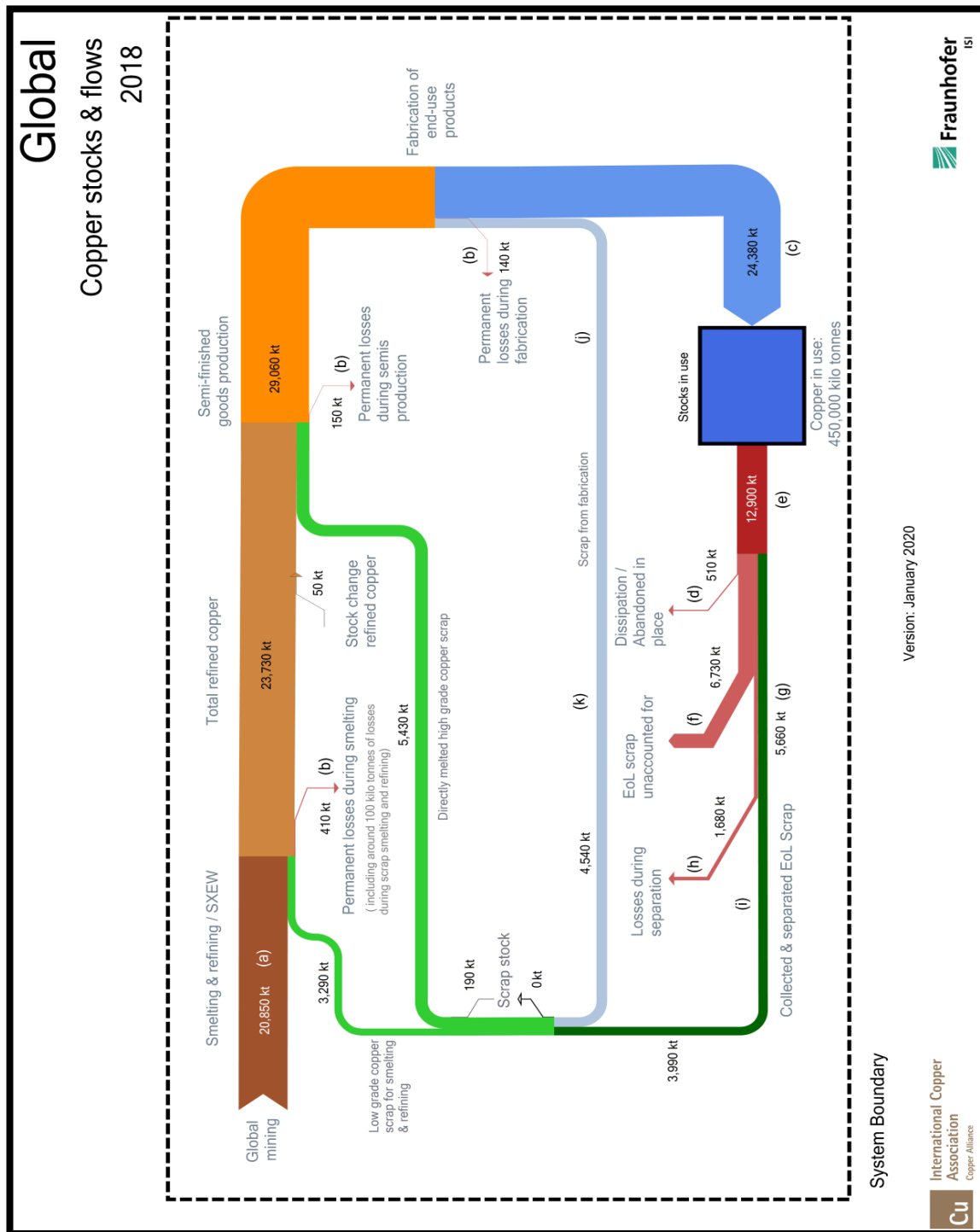
Σύμφωνα με τα υπάρχοντα δεδομένα ο μέσος όρος ζωής των προϊόντων χαλκού ανέρχεται περίπου στα 33 χρόνια. Αυτό είναι ένας αριθμός που προκύπτει κατά μέσο όρο από τις κύριες εφαρμογές του χαλκού οι οποίες ποικίλουν σημαντικά και αφορούν χρόνο ζωής 6 – 10 χρόνια για απλές μηχανές, 10 – 12 χρόνια για ηλεκτροκινητήρες, 60 – 80 χρόνια για κτήρια (σωληνώσεις – καλώδια) και σημαντικά λιγότερα χρόνια για ηλεκτρονικό εξοπλισμό (Michael Scharp, 2006). Ως εκ τούτου, εκτιμάται ότι πάνω από το 80% του συνόλου του χαλκού που έχει διαχρονικά εξορυχτεί από την ανθρωπότητα εξακολουθεί να χρησιμοποιείται (Anthropogenic stock). Αυτό συνεπάγεται, ότι ταυτόχρονα με την αύξηση της παραγωγής χαλκού από την πρωτογενή διαδικασία, θα αυξάνεται όλο και περισσότερο η παραγωγή χαλκού από την δευτερογενή διαδικασία (Klassert, 2008).



**Εικόνα 1.5.** Σχέση χρήσης και ανακύκλωσης χαλκού (Rattmann, 2022)



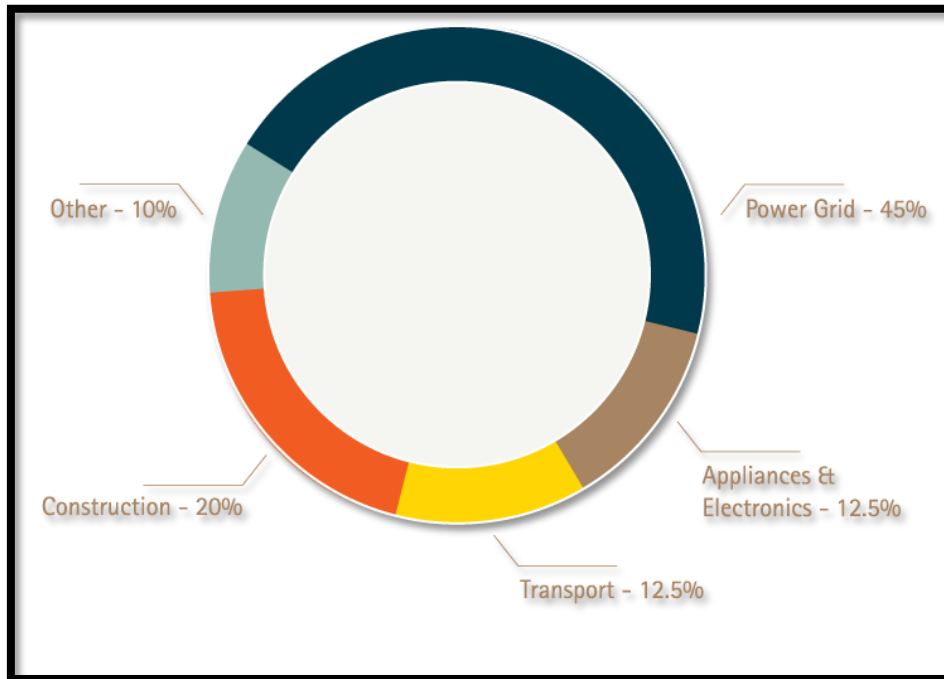
Η ετήσια ποσότητα χαλκού που προέρχεται από την ανακύκλωση υπολογίζεται στους 8,5 – 9 εκατομμύρια τόνους, που αντιστοιχεί στο 30% της συνολικής παραγωγής. Σημαντικός παράγοντας της αυξημένης ανακύκλωσης του χαλκού αποτελεί η εξοικονόμηση έως και 90% της ενέργειας που θα απαιτούνταν για την παραγωγή ίδιας ποσότητας χαλκού από την πρωτογενή παραγωγή καθώς και οι μειωμένες εκπομπές αέριων του θερμοκηπίου. Στο παρακάτω Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται το συνολικό ισοζύγιο μάζας του κύκλου ζωής του χαλκού.



Σχήμα 1.2. Ισοζύγιο μάζας κύκλου του χαλκού (Copper Alliance , 2020)

Η ραγδαία αύξηση της ζήτησης του χαλκού για την ευρεία εφαρμογή του, όπου έχει σχεδόν διπλασιαστεί τα τελευταία δέκα χρόνια έχει οδηγήσει την βιομηχανία να προσεγγίζει μεγαλύτερη παραγωγή και μείωση του χρόνου παραγωγής με τις βέλτιστες ιδιότητες, καθώς και εναλλακτικούς τρόπους ανάκτησης. Επίσης, η αυξημένη χρήση του χαλκού σε πολλές εφαρμογές και σε όλο πιο εξειδικευμένα και λεπτομερή αντικείμενα αποτέλεσε πυρήνα έρευνας για κάποιες διαδικασίες παραγωγής.

Οι χρήσεις του χαλκού πιο συγκεκριμένα αφορούν κατά 60% τις εφαρμογές του ηλεκτρισμού και της θερμότητας, δηλαδή σε καλώδια, σύρματα, ζυγούς, μετασχηματιστές και αποτελούν την βασική συνιστώσα της ενεργειακής απόδοσης (Ελληνικό Ινστιτούτο Ανάπτυξης Χαλκού, n.d.). Επίσης, ο χαλκός χρησιμοποιείται στη χημεία είτε με την μεταλλική του μορφή, είτε με τη μορφή οξειδίου ως καταλύτης και για τον χρωματισμό του γυαλιού κ.ά., στην ιατρική καθώς θεωρείται βιοστατικός και εμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνεια του, στην αρχιτεκτονική, στις τέχνες και ως κυρίαρχο συστατικό του κράματος των νομισμάτων (Hellas GOLD, n.d.) (Τζαμτζής, Greek Mineral Wealth, 2013) (International Copper Association, 2022).



**Σχήμα 1.3.** Κύριες χρήσεις του χαλκού

Εξαιτίας αυτής της σημαντικής αύξησης στην ζήτηση χαλκού εκτός από την αύξηση της σημασίας της ανακύκλωσής του, οι μεταλλουργικές βιομηχανίες παραγωγής παγκοσμίως προσπαθούν να βρουν τεχνολογίες οικονομικά συμφέρουσες και φιλικές προς το περιβάλλον για την παραγωγή του. Επίσης, η χαμηλή περιεκτικότητα του χαλκού στα μεταλλεύματά του ώθησε προς την ιδέα επεξεργασίας των παραπροϊόντων που προκύπτουν κατά την διαδικασία εξευγενισμού της πρώτης ύλης, καθώς τις περισσότερες φορές η περιεκτικότητά τους σε χαλκό ξεπερνάει αυτή των μεταλλευμάτων. Πιο συγκεκριμένα η ως άνω επεξεργασία αφορά την βιώσιμη επαναχρησιμοποίηση των μεταλλουργικών αποβλήτων προς δημιουργία προϊόντος, συμβάλλοντας στο περιβάλλον και σε κοινωνικοοικονομικά ζητήματα. Η

επεξεργασία των παραπροϊόντων που θεωρούνταν απορρίμματα, συμβάλει επίσης στην ενίσχυση της κυκλικής οικονομίας και μετριάξει το πρόβλημα που έχουν να αντιμετωπίσουν οι βιομηχανίες σχετικά με τον όγκο των αποβλήτων που δημιουργούνται κατά την διαδικασία παραγωγής του χαλκού.

Ως βασικό παραπροϊόν της μεταλλουργίας του χαλκού και των υπόλοιπων μετάλλων είναι η σκωρία, η οποία δημιουργείται κατά την πυρομεταλλουργική διαδικασία ανάκτησης του χαλκού και αποτελεί ένα στερεό απόβλητο. Υπολογίζεται πως κατά την πρωτογενή παραγωγική διεργασία παράγονται από 2,2 έως 3 τόνοι σκωρίας ανά τόνο παραγόμενου χαλκού. Σύμφωνα με την U.S. Geological Survey κατά την χρονική περίοδο 1999 – 2019 παρήχθησαν περίπου 752 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτου σκωρίας χαλκού, ενώ από το 2018 μέχρι σήμερα η ετήσια παραγόμενη σκωρία χαλκού ξεπερνάει τους 45 εκατομμύρια τόνους. (Tina Chanda Phiri P. S., 2022)

Η διαδικασία παραγωγής του χαλκού με πυρομεταλλουργία είτε από πρωτογενή είτε από δευτερογενή πρώτη ύλη, έχει πολλά στάδια τήξης και καθαρισμού του υλικού. Αυτό οφείλεται στην χαμηλή περιεκτικότητα της πρώτης ύλης, με αποτέλεσμα σε κάθε στάδιο τήξης να δημιουργείται και η ανάλογη σκωρία. Οι σκωρίες απορρίπτονται σε σωρούς, οι οποίες συσσωρεύονται σε εκατομμύρια τόνους με την πάροδο του χρόνου και αποτελούν επικίνδυνες για το περιβάλλον καθώς καταλαμβάνουν κενή γη και ορισμένα στοιχεία τους όπως βαρέα μέταλλα μπορεί να προκαλέσουν σημαντική ρύπανση σε αυτό (Plotlo Solomon Gabasiane, 2021).

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μία ευαισθητοποίηση στην επεξεργασία σκωρίας χαλκού ως πρώτης ύλης για την ανάκτηση χαλκού, με αποτέλεσμα να έχουν διεξαχθεί διάφορες μελέτες για την κατανόηση της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων της ως υλικό, με σκοπό την αποδοτική επαναχρησιμοποίηση της ή της χρήσης μεθόδων για την ανάκτηση πολύτιμων στοιχείων που περιέχει. Οι μέθοδοι ανακύκλωσης της για την ανάκτηση των περιεχόμενων μετάλλων έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον, με τις πιο σημαντικές μεθόδους να αφορούν την επίπλευση από μεθόδους εμπλουτισμού, την εκχύλιση από την υδρομεταλλουργική οδό και τέλος την ανθρακοθερμική αναγωγή που αφορά την πιο σημαντική πυρομεταλλουργική μέθοδο.

## 2. ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Σύμφωνα με την International Copper Study Group (ICSG) πάνω από το 40% του χαλκού που χρησιμοποιείται στην Ευρώπη προέρχεται από την ανακύκλωση του. Αυτό οφείλεται φυσικά στην δυνατότητα του χαλκού να μην αποδομείται και να μην αλλοιώνονται οι χημικές και οι φυσικές του ιδιότητες όσες φορές κι αν ανακυκλωθεί. Τα περισσότερα από τα προϊόντα που παράγονται από χαλκό μπορούν να ανακυκλωθούν. Η αυξημένη ζήτηση του μετάλλου έως και 250% από το 1960 οδήγησε στην αύξηση της ανακύκλωσης του, ώστε να καλυφθούν πιο γρήγορα οι ανάγκες. Εκτός από την αυξημένη ζήτηση, αυτό που επίσης οδηγεί όλο και περισσότερο στην ανακύκλωση του χαλκού είναι η εξοικονόμηση χρημάτων, ενέργειας και εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Με την ανακύκλωση αποφεύγεται η διαδικασία εξόρυξης και μειώνεται ο συνολικός όγκος των εκπομπών και παραπροϊόντων που παράγονται. Επίσης, παρατηρείται μείωση στην απαιτούμενη ενέργεια από την πρωτογενή παραγωγή περίπου 85%, καθώς εξοικονομούνται εκατό εκατομμύρια MWh ηλεκτρικής ενέργειας και 40 εκατομμύρια τόνοι εκπεμπόμενου διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) ετησίως. (Ελληνικό Ινστιτούτο Ανάπτυξης Χαλκού, n.d.) (International Copper Study Group, accessed 2022) Η δευτερογενής παραγωγή χαλκού από ανακυκλώσιμα υλικά μπορεί να διαφέρει σημαντικά στο στάδιο τήξης ανάλογα με την περιεκτικότητα της πρώτης ύλης στο επιθυμητό μέταλλο και τον τύπο της τροφοδοσίας. Η καθαρότητα και η σύνθεση των πρώτων υλών που περιέχουν χαλκό, καθορίζουν σε ποια στάδια διεργασίας θα προστεθούν (Rentz O. M. K., 1999).

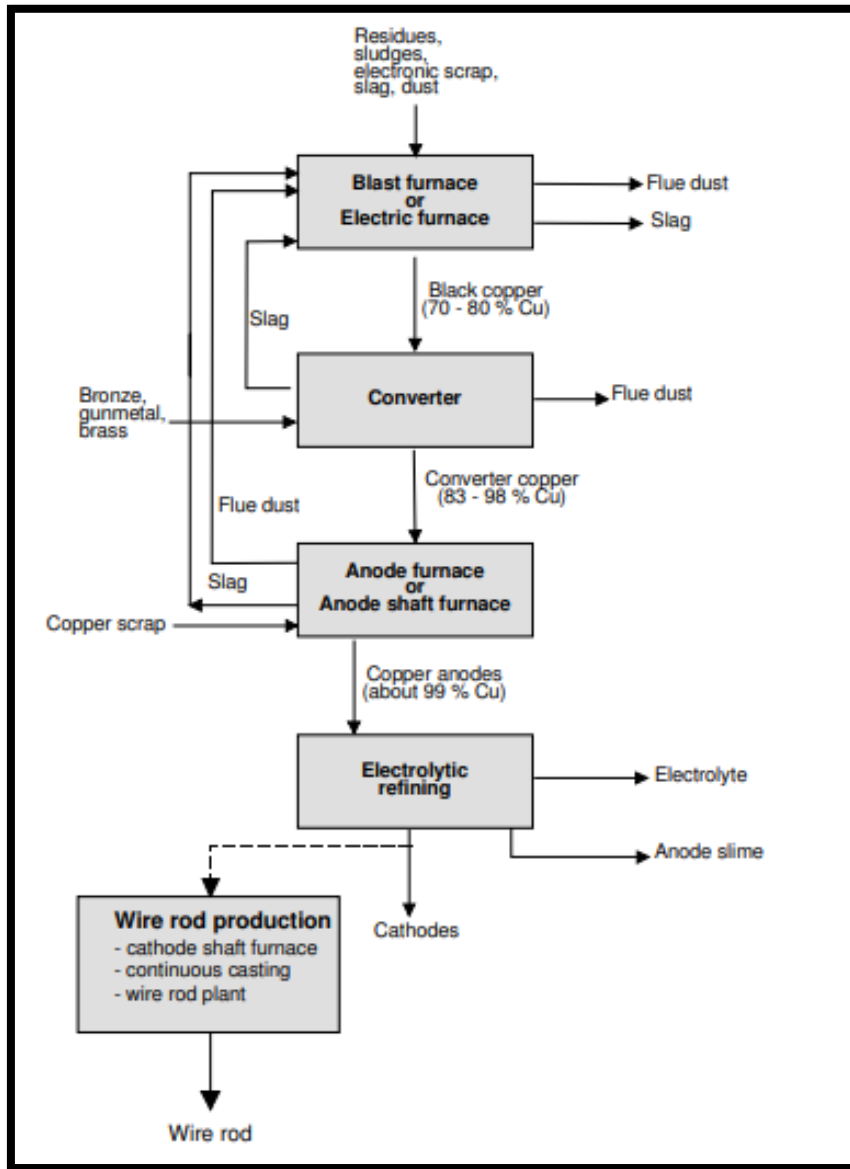
Στο **Σχήμα 2.1** παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής για την διαδικασία δευτερογενούς παραγωγής χαλκού. Περιλαμβάνει τα κύρια υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες, τα στάδια παραγωγής με τα προϊόντα και απόβλητα κάθε διεργασίας, καθώς και όλες τις εισροές και εκροές της διαδικασίας. Τα στάδια της διαδικασίας καθώς και οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται θα αναλυθούν εκτενώς παρακάτω.

### 2.1. Πρώτη Ύλη (Scrap)

Πρώτη ύλη της δευτερογενούς παραγωγής είναι το σκραπ χαλκού. Η προέλευση του σκραπ μπορεί να είναι είτε από την ίδια τη μεταλλουργία ή μεταποίηση κατά τα διάφορα στάδια παραγωγής χαλκού ή προϊόντων του ή των ίδιων των προϊόντων μετά το τέλος ζωής τους. Πιο συγκεκριμένα, το σκραπ μπορεί να προέρχεται από:

1. Διεργασίες παραγωγής πρωτογενούς χαλκού κυρίως από το στάδιο χύτευσης
2. Παραγωγή ημικατεργασμένων απλών προϊόντων μεγάλων διαστάσεων, όπως ράβδοι, σωλήνες και πλάκες.
3. Παραγωγή τελικών προϊόντων διαφορετικών ιδιοτήτων και διαστάσεων που προορίζονται για τελική χρήση, όπως καλώδια, σύρματα κ.ά.

4. Προϊόντα στο τέλος ζωής τους που έχουν απορριφθεί ή βρίσκονται εκτός λειτουργίας
5. Απόρριψη των προϊόντων στο τέλος ζωής τους σε χώρους υγειονομικής ταφής ή σε χώρους για ανακύκλωση μετάλλων.



Σχήμα 2.1. Διάγραμμα ροής δευτερογενής παραγωγή χαλκού (Rentz O. M. K., 1999)

Τα τελευταία χρόνια λόγω της περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης αλλά και των οικονομικών συμφερόντων, όλο και περισσότερα υλικά στο τέλος ζωής τους οδηγούνται προς ανακύκλωση. (Collection and Processing of Recycled Copper, 2011)

Το Institute of Scrap Recycling Industries, Inc. (ISRI) θεωρεί ότι υπάρχουν περίπου 53 κατηγορίες σκραπ χαλκού και κράματος χαλκού. Οι κατηγορίες χαλκού, καθορίζονται συνήθως είτε από την ποιότητα τους, δηλαδή την περιεκτικότητά τους σε χαλκό, είτε από την προέλευση τους (Jolly, 2013). Οι κατηγορίες προέλευσης του σκραπ αφορούν:

1. Το **home scrap**, όπου αφορά την πρώτη κατηγορία ανακυκλωμένου χαλκού που προέρχεται είτε από τις ίδιες τις εγκαταστάσεις παραγωγής δευτερογενούς χαλκού ή από την πρωτογενή παραγωγή είτε ως απόβλητα, είτε επειδή δεν μπορούν να τα επεξεργαστούν περαιτέρω (π.χ. άνοδοι, κάθοδοι, ράβδοι εκτός προδιαγραφών).
2. Το **νέο σκραπ (new scrap)**, που προέρχεται άμεσα από την βιομηχανική παραγωγή και δημιουργείται κατά την διαδικασία κατασκευής. Η διαφορά του με το home scrap είναι ότι μπορεί να έχει επεξεργαστεί αλλάζοντας την σύσταση του από κραματοποίηση ή με εφαρμογή επικαλύψεων. Η επεξεργασία απ' την οποία θα περάσει αυτή η κατηγορία εξαρτάται από την μεταβολή της χημικής σύστασης που έχει δεχθεί. Συνήθως τα υλικά αυτά ανακυκλώνονται εσωτερικά στις βιομηχανίες που παράγονται ή εξαλείφεται η επικάλυψη τους και επαναχρησιμοποιούνται.
3. Το **παλιό σκραπ (old scrap)**, όπου αποτελεί την μεγαλύτερη κατηγορία και αφορά τα υλικά που προέρχονται μετά την κατανάλωση τους, αφού δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άλλο πια. Αυτή η κατηγορία σκραπ όμως έχει πολύ δύσκολη επεξεργασία και συλλογή. Αρχικά, τα σκραπ υψηλών ποιοτήτων περιεκτικότητας σε χαλκό αναμειγνύονται με τα σκραπ χαμηλών ποιοτήτων και άλλων διάφορων υλικών και πρέπει να διαχωριστούν. Επίσης, τα αποθέματα των σκραπ και οι παραδόσεις δεν είναι σταθερά, δημιουργώντας μία ανομοιομορφία στην παροχή τους. Τέλος, οι πηγές από τις οποίες προέρχεται αυτή η κατηγορία σκραπ είναι ποικίλες και δεν είναι δυνατό να συγκεντρωθούν σε ένα μέρος. Αυτά τα σκραπ αφορούν υλικά από οχήματα στο τέλος κύκλου ζωής, απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων που συνήθως είναι καλωδιώσεις και σωλήνες, απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), λευκά είδη που είναι συνήθως χαλασμένες οικιακές συσκευές, απόβλητα βιομηχανικού ηλεκτρικού και μη εξοπλισμού και τα αστικά στερεά απόβλητα (Collection and Processing of Recycled Copper, 2011).

Εκτός από την κατηγορία προέλευσης, πολύ σημαντική για τις βιομηχανίες είναι η κατηγορία ποιότητας του σκραπ, όπου αφορούν την περιεκτικότητά τους σε χαλκό, την κατανομή του μεγέθους τους και τα άλλα συστατικά που περιέχονται. Οι κατηγορίες μη κραματοποιημένων σκραπ είναι:

1. Η **No. 1 κατηγορία** αφορά υπερκαθαρό σκραπ χαλκού με περιεκτικότητα μεγαλύτερη του 99% σε χαλκό, όπου συνήθως απλά επανατίκεται για παραγωγή νέων προϊόντων.
2. Η **No. 2 κατηγορία** που αφορά μη κραματοποιημένο χαλκό με περιεκτικότητα σε χαλκό συνήθως 96%, με ελάχιστη περιεκτικότητα 94%, όπου συνήθως απαιτείται η διαδικασία εξευγενισμού του.

Τέλος, υπάρχουν οι κατηγορίες κραματοποιημένου χαλκού, με υψηλή περιεκτικότητα σε χαλκό από 88 – 92%, ο ορείχαλκος με τουλάχιστον 61,5% περιεκτικότητα σε χαλκό, ο μπρούτζος με ελάχιστη περιεκτικότητα χαλκού 81%, καθώς κράματα χαλκού – αλουμινίου και χαλκού – νικελίου, και οι κατηγορίες απορριμμάτων προερχόμενων από την βιομηχανία παραγωγής όπως σκωρίες, ξαφρίσματα, σκόνες απαερίων με περιεκτικότητα σε χαλκό από 0,2 – 65% (Jolly, 2013).



Το σκραπ είναι ένα υλικό που μπορεί να ανακυκλωθεί με πολλούς τρόπους. Το παλιό σκραπ, τα απόβλητα καθώς και μερικά νέα σκραπ ακολουθούν μία περίπλοκη διαδρομή για να ανακυκλωθούν. Συνήθως ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε χαλκό, προστίθενται στο εκάστοτε στάδιο δευτερογενούς παραγωγής. Τα τρία κύρια στάδια που μπορεί να προστεθεί το σκραπ χαλκού είναι τα στάδια τήξης μετατροπής και ανόδου.



Εικόνα 2.1. Διάφοροι τύποι σκραπ χαλκού συγκεντρωμένοι (Linnenkoper, 2018)

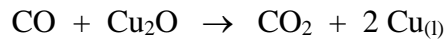
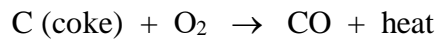
## 2.2. Κάμινος Τήξης (Blast Furnace)

Ο φούρνος τήξης αποτελεί το πρώτο στάδιο επεξεργασίας στην παραγωγή δευτερογενούς χαλκού. Η φρεατώδης κάμινος χαλκού είναι μια κάμινος που έχει μεγάλη ευελιξία ως προς την τροφοδοσία των πρώτων υλών. Το σχήμα της είναι σε κάθετη μορφή, με αποτέλεσμα η τροφοδοσία της πρώτης ύλης να βρίσκεται στο πάνω μέρος της και να κινείται προς τα κάτω και η καύση των καυσίμων με την τήξη της πρώτης ύλης να γίνεται στον πυθμένα. Τα θερμά αέρια που δημιουργούνται κατά την καύση οδηγούνται προς τα πάνω, με αποτέλεσμα να θερμαίνουν την πρώτη ύλη κατά την τροφοδοσία της.

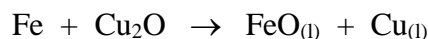
Η πρώτη ύλη που προστίθενται στην φρεατώδη κάμινο περιλαμβάνει:

1. σκραπ χαλκού από τις διαδικασίες τήξης και καθαρισμού μετάλλου, από βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων ή μονάδες συμπύκνωσης υλικών (π.χ. ΑΗΗΕ)
2. σκραπ κραμάτων χαλκού που συνήθως αφορούν κράμα χαλκού σιδήρου, ορείχαλκο και μπρούτζο
3. απόβλητα που προέρχονται από επεξεργασία της πρώτης ύλης όπως σκωρίες χαλκού, σκόνης φίλτρων απαερίων και λάσπη ηλεκτρόλυσης

Τα υλικά αυτά είναι με χαμηλή περιεκτικότητα σε χαλκό, συνήθως η περιεκτικότητα τους κυμαίνεται από 0 – 35% ή μεγαλύτερη και είναι αρκετά οξειδωμένα. Ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιείται ο άνθρακας, συνήθως σε μορφή κωκ, με σκοπό να επιτευχθούν οι επιθυμητές αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων και να δώσει ενέργεια στο σύστημα. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται για την αναγωγή του χαλκού είναι:



Επίσης, ο μεταλλικός σίδηρος που προέρχεται από το σκραπ εκτελεί κάποιες αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων όπως:



Ως συλλιπάσματα, για να βοηθήσουν την διαδικασία τήξης και σχηματισμού της σκωρίας, τον διαχωρισμό σκωρίας – μετάλλου και το ιξώδες των ρευστών χρησιμοποιούνται ασβέστης (CaO), σίδηρος και φορείς πυριτίας. Για την λειτουργία του κλιβάνου χαλκού είναι επίσης απαραίτητη η προσθήκη προθερμασμένου αέρα εμπλουτισμένου με οξυγόνο, με σκοπό την προσθήκη θερμότητας στο σύστημα και επίτευξη πιο αποτελεσματικών αντιδράσεων καύσης. Μερικά από τα ανεπιθύμητα στοιχεία που συμπεριλαμβάνονται στην πρώτη ύλη, όπως ο ψευδάργυρος (Zn), ο μόλυβδος (Pb) και ο κασσίτερος (Sn) οξειδώνονται από το αέριο οξυγόνο, εξατμίζονται και απομακρύνονται από το σύστημα με τα υπόλοιπα αερίδια. Ως προϊόν αυτής της διεργασίας είναι ο black copper με περιεκτικότητα σε χαλκό της τάξης του 70 – 80%. Μία τυπική σύσταση του τύπου black copper παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα (Rentz O. M. K., 1999) (Rivera, 2006) (Schlesinger Mark E. K. M., 2011):

**Πίνακας 2.2. Τυπική περιεκτικότητα black copper από φούρνο τήξης**

Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
74 – 80%	5 – 8%	1 – 3%	5 – 6%	6 – 8%	1 – 3%

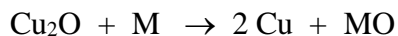
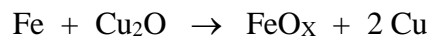
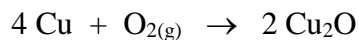
### 2.3. Μεταλλάκτης

Ο μεταλλάκτης είναι ένα σημαντικό στάδιο στην πρωτογενή παραγωγή, καθώς είναι υπεύθυνος για την επεξεργασία και την απομάκρυνση των θεικών φάσεων στην πρώτη ύλη. Χρησιμοποιείται όμως και κατά την δευτερογενή διαδικασία παραγωγής χαλκού για αντιδράσεις, με σκοπό τον περεταίρω εμπλουτισμό της μεταλλικής φάσης στο τήγμα ή για την εξάτμιση των αερίων ανάλογα με την αναλογία αέρα/καυσίμου. Σ' αυτό το στάδιο επιτυγχάνεται η οξείδωση ορισμένων ανεπιθύμητων στοιχείων όπου οξειδώνονται πιο εύκολα από τον χαλκό (π.χ. Fe, Pb, Sn, Zn). Ως προϊόν αυτής της διαδικασίας είναι ο «κακατέργαστος» χαλκός (**blister copper**), με μέση περιεκτικότητα 95% σε χαλκό και εύρος τιμών από 94 – 98%.

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στον μεταλλάκτη αποτελείται κυρίως από σκραπ κράματος χαλκού σε υψηλή περιεκτικότητα της τάξης του 50 – 80% περιεκτικότητας χαλκού,



όπως μπρούτζοι, ορείχαλκος, κράματα με αλουμίνιο, κασσίτερο και κάποια πιο ειδικά. Επίσης, κατάλληλα γι' αυτό το στάδιο είναι και τα κράματα χαλκού – σιδήρου με περιεκτικότητα σε χαλκό μεγαλύτερη του 75%, ο black copper από την κάμινο τήξης που αφορά το βασικό μέρος της τροφοδοσίας και τέλος όταν βρίσκονται σε υγρή μορφή σκωρίες με επαρκή περιεκτικότητα σε χαλκό που προέρχονται κυρίως από τον φούρνο ανόδου. Και σε αυτό το στάδιο της διαδικασίας χρησιμοποιείται άνθρακας με τη μορφή κωκ ως αναγωγικό μέσο, με σκοπό την οξείδωση στοιχείων προς την σκωρία και την επίτευξη περεταίρω εμπλουτισμού χαλκού στο τήγμα. Ως συλλίπασμα για την δημιουργία καλύτερων συνθηκών εντός του κλιβάνου χρησιμοποιούνται υλικά πλούσια σε σίδηρο. Σημαντική θεωρείται η προσθήκη ατμοσφαιρικού αέρα εμπλουτισμένου με οξυγόνο και σε αυτό το στάδιο, λόγω της μεγάλης χημικής συγγένειας του οξυγόνου με τα βασικά μέταλλα (Fe, Sn, Pb, Al, Zn). Η μεγαλύτερη χημική συγγένεια του οξυγόνου μεταξύ τους βοηθάει στην οξείδωση τους από το τήγμα του μεταλλικού χαλκού, οδηγώντας τα οξείδια σιδήρου και αλουμινίου στην τηγμένη φάση της σκωρίας και τα οξείδια του κασσιτέρου, μολύβδου και ψευδαργύρου σε ένα ποσοστό στην τηγμένη σκωρία και στο υπόλοιπο ποσοστό στη μονάδα καθαρισμού αερίων ως απαέρια, αφού έχουν χαμηλό σημείο εξάτμισης και προκαλείται σε μεγάλο ποσοστό η εξάτμιση τους. Η εμφύσηση του αέρα γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά εμφυσάται αέρας στο σύστημα για να αφαιρεθεί η παραγόμενη σκωρία και στο δεύτερο στάδιο φορτίζεται με το κωκ για να επιτευχθεί η αναγωγή. Το προϊόν που παράγεται τελικά από την μεταλλαγή ονομάζεται **blister copper**. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν σ' αυτό το στάδιο επεξεργασίας προς παραγωγή χαλκού είναι:



Πίνακας 2.3. Τυπική χημική σύσταση χαλκού μεταλλάκτη

Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn	Sb	Ag
95,14	0,01	1,94	0,79	1	0,02	0,225	-

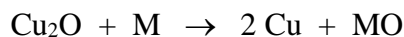
Η σκωρία που παράγεται ως απόβλητο σε αυτό το στάδιο, ανακυκλώνεται αυτόματα σε τηγμένη μορφή στο στάδιο της υψικαμίνου. Τα απαέρια που προκύπτουν από την διαδικασία μετατροπής, την μεταφορά και φόρτιση της πρώτης ύλης, καθώς και από την έκχυση των τηγμάτων συλλέγονται και χρησιμοποιούνται ανάλογα για περεταίρω χρήση ή εκμετάλλευση. (Rentz O. M. K., 1999) (Rivera, 2006)

## 2.4. Φούρνος Ανόδων

Το τηγμένο μεταλλικό υλικό που έρχεται ως προϊόν από τον μεταλλάκτη, δέχεται περεταίρω επεξεργασία με σκοπό τον εξευγενισμό του μεταλλικού λουτρού και την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων στοιχείων που έχουν παραμείνει από τα προηγούμενα στάδια. Για την επίτευξη του εμπλουτισμού του τήγματος ή για την τήξη σκραπ καθαρού χαλκού,

χρησιμοποιούνται φούρνοι ανόδου. Οι φούρνοι αυτοί ονομάστηκαν έτσι επειδή ως τελικό προϊόν παράγουν ανόδους χαλκού, με περιεκτικότητα σε χαλκό 99%. Επειδή τα σκραπ καθαρού χαλκού είναι τα πιο κοινά και υπάρχουν σε μεγάλο πλήθος, στην δευτερογενή βιομηχανία παραγωγής χαλκού οι φούρνοι ανόδου έχουν το πλεονέκτημα ότι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ανόδων χαλκού σε μεγάλη κλίμακα.

Εκτός από το καθαρό σκραπ χαλκού, με περιεκτικότητα σε χαλκό μεγαλύτερη από 80%, και το τήγμα μεταλλάκτη, στην τροφοδοσία των φούρνων προστίθενται και εσωτερικές επιστροφές από θραύσματα ανόδων χαλκού ή από την ηλεκτρόλυση. Για την λειτουργία των φούρνων ανόδου και την βελτίωση της ποιότητας της πρώτης ύλης είναι απαραίτητη η χρήση καυσίμου. Συνήθως χρησιμοποιείται μαζούτ, φυσικό αέριο ή άνθρακας ως αναγωγικά μέσα και ατμοσφαιρικός αέρας εμπλουτισμένος με οξυγόνο εάν χρειαστεί. Αφού γίνει η τήξη της τροφοδοσίας, ως αρχικό βήμα επέρχεται ο εξευγενισμός με αέρα οξειδώνοντας τα ανεπιθύμητα στοιχεία, όπου κάποια από αυτά εξατμίζονται και άλλα οδηγούνται στην σκωρία. Η σκωρία που δημιουργείται κατά την οξείδωση με αέρα και με προσθήκη άμμου και σιδήρου απομακρύνεται από το μεταλλικό λουτρό, το οποίο θερμαίνεται σε θερμοκρασία περίπου των 1250°C μειώνοντας την περιεκτικότητα του οξυγόνου περίπου στο 0,1% και ο τηγμένος χαλκός χυτεύεται σε μορφή ανόδου από περιστροφική μηχανή χύτευσης. Η βασική αντίδραση που πραγματοποιείται από την πρώτη ύλη είναι:

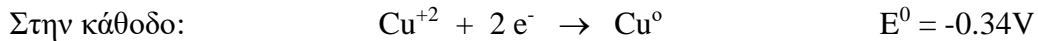


Τα καυσαέρια που παράγονται κατά τη διαδικασία μαζί με τα απαέρια τροφοδοτούνται αρχικά σε εναλλάκτη θερμότητας και έπειτα σε μονάδα καθαρισμού. Για την αποφυγή της διάβρωσης που θα επιβαλλόταν λόγω της ύπαρξης διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) προερχόμενο από το μαζούτ και από ίχνη που βρίσκονται στην πρώτη ύλη, διοχετεύεται στο αέριο ασβέστης. Οι σκωρίες που παράγονται σε αυτή τη διαδικασία έχουν μεγάλη περιεκτικότητα χαλκό, της τάξης 30 – 50%, και τα θραύσματα που προκύπτουν από το τελικό μεταλλουργικό στάδιο ανακυκλώνονται συνήθως στην φρεατώδη κάμινο (Rentz O. M. K., 1999) (Rivera, 2006)

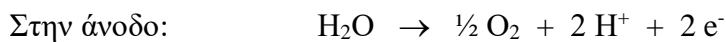
## 2.5. Ηλεκτρόλυση – Εξευγενισμός

Η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης ή του ηλεκτρολυτικού εξευγενισμού είναι ίδια για την πρωτογενή και δευτερογενή παραγωγή. Αυτό είναι λογικό, καθώς και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη άνοδοι χαλκού που είναι ημικατεργασμένα απλά προϊόντα. Το στάδιο αυτό είναι απαραίτητο για να επιτευχθεί η επιθυμητή υψηλή ποιότητα στον χαλκό, απομακρύνοντας την μικρή περιεκτικότητα ανεπιθύμητων στοιχείων που έχουν παραμείνει στις ανόδους χαλκού από τα προηγούμενα στάδια. Η ηλεκτρολυτική διεργασία παρέχει στον χαλκό υπερυψηλή καθαρότητα της τάξης του 99,99% παρέχοντας στον χαλκό τις βέλτιστες ιδιότητες. Οι άνοδοι χαλκού βυθίζονται σε ένα ηλεκτρολυτικό λουτρό και με την βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος ο χαλκός εναποτίθεται στην κάθοδο ως καθαρό μέταλλο. Οι βασικές αντιδράσεις που περιγράφουν την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης του χαλκού είναι:





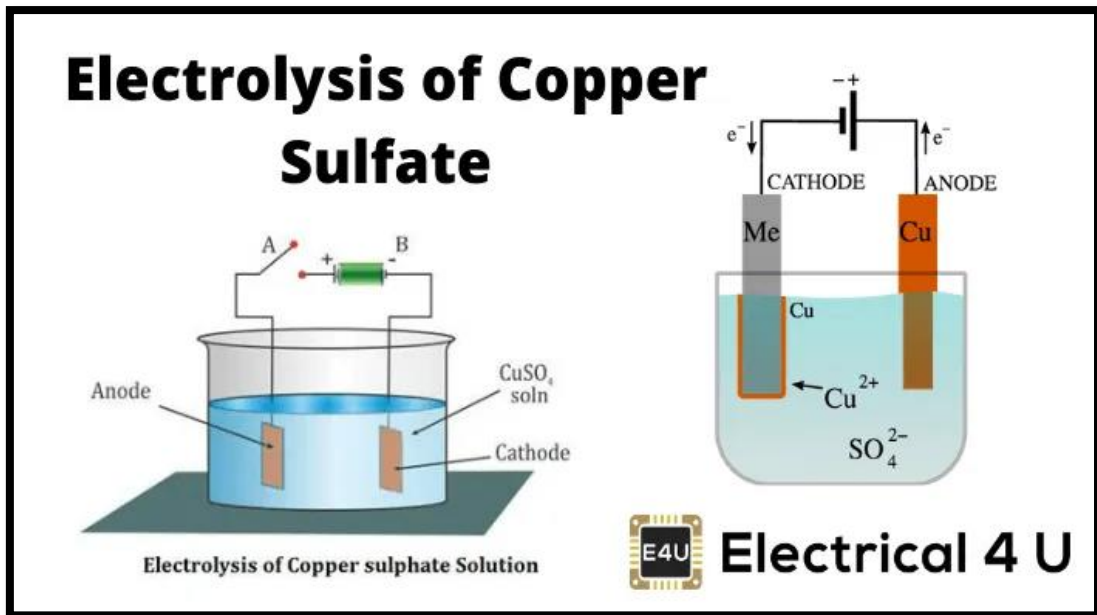
Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι αραιό θειικό οξύ με διαλελυμένο χαλκό και μικροποσότητες οργανικών ουσιών, 1 – 5 g κόλλας, θειουρίας και ζελατίνης ανά τόνο χαλκού, με σκοπό την βελτίωση των χαρακτηριστικών εναπόθεσης. Ο ηλεκτρολύτης κυκλοφορεί συνεχώς στο λουτρό δημιουργώντας ομοιόμορφες συνθήκες σε αυτό και διατηρώντας την θερμοκρασία στους 60 – 65°C. Για την διατήρηση σταθερής περιεκτικότητας σε χαλκό περιλαμβάνονται στο σύστημα κυκλοφορίας δεξαμενές ρύθμισης. Οι δεξαμενές αυτές χρησιμοποιούν για ανόδους φύλλα μολύβδου σχηματίζοντας λεπτές φουσαλίδες οξυγόνου σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Οι δεξαμενές αυτές λόγω του μολύβδου είναι επικίνδυνες για τον οργανισμό, γι' αυτό συνήθως καλύπτονται ή χρησιμοποιείται αερισμός.

Οι σύγχρονες ηλεκτρολυτικές εγκαταστάσεις για να αυξήσουν τον ρυθμό παραγωγής αλλά και για να μειώσουν το κόστος διεργασιών, χρησιμοποιούν καθόδους από ανοξείδωτα χάλυβα στις οποίες ο χαλκός εναποτίθεται και αφαιρείται μηχανικά με την μορφή φύλλων. Με αυτή τη μέθοδο αποφεύγεται η ακριβή κατασκευή καθόδων και, επιτρέποντας την μηχανοποίηση και τον αυτοματισμό, αυξάνουν την παραγωγική ικανότητα των μονάδων.

Τα ευγενή μέταλλα και στοιχεία που περιέχονται στην άνοδο του χαλκού όπως ο άργυρος (Ag) και ο χρυσός (Au) συλλέγονται στην λάσπη ηλεκτρόλυσης της ανόδου και οδηγούνται προς περαιτέρω διεργασία για την ανάκτηση τους. Άλλα πολύτιμα στοιχεία όπως το νικέλιο (Ni) συσσωρεύονται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα όπου εξάγονται συνεχώς από αυτό προς σχηματισμό μετάλλων. Τα θραύσματα ανόδων που προκύπτουν από την διεργασία, περίπου το 12 – 16% του χυτού χαλκού ανακυκλώνονται είτε στο στάδιο του μεταλλάκτη, είτε στο φούρνο ανόδων, αφού πρώτα καθαριστούν από την λάσπη ανόδου. Επίσης τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα συλλέγονται και επανατροφοδοτούνται στο σύστημα, όπως και το νερό που χρησιμοποιείται για τους καθαρισμούς. (Rentz O. M. K., 1999) (Rivera, 2006)



Εικόνα 2.2. Διαδικασία ηλεκτρόλυσης χαλκού από κάθοδο χαλκού (Electrical4U, 2020)

## 2.6. Προκαλούμενη Ρύπανση

Ένα πολύ σημαντικό μέτρο που τηρούν οι μεταλλουργίες, καθώς και όλες οι βιομηχανίες παγκοσμίως, είναι αυτό της τήρησης επιτρεπτών ορίων τόσο αέριων εκπομπών, όσο και των ρύπων στα παραγόμενα λύματα. Στους παρακάτω πίνακες αναφέρονται οι τιμές των ρύπων που προκαλούνται από την παραγωγή ημικατεργασμένων προϊόντων κατά μέσο όρο (3 Process Technology, Abatement Techniques and Present Consumption/Emission Levels In German Copper Production, 1999).

Πίνακας 2.1. Εκπομπές από την παραγωγή ημικατεργασμένων προϊόντων (ετήσια μέση συγκέντρωση)

Στάδιο Παραγωγής	Αιωρούμενα Σωματίδια (mg/m <sup>3</sup> )	CO (mg/m <sup>3</sup> )	TOC (mg/m <sup>3</sup> )
Φούρνος Τήξης	<10	-	<20
Φούρνος Μετατροπής	<10	-	<50
Φούρνος Ανόδου	<10	<100*	<20

\* με μετάκαυση

Πίνακας 2.2. Ειδικές εκπομπές από την παραγωγή ημικατεργασμένων προϊόντων (ετήσια μέσα φορτία)

Στάδιο Παραγωγής	Αιωρούμενα Σωματίδια (g/t)	CO (g/t)	TOC (g/t)	PCDD/PCDF (μg/t TE)
Φούρνος Τήξης	<70	-	<80	<5
Φούρνος Μετατροπής	<50	-	<11	<5

Φούρνος Ανόδου	<12	<10.000 <45*	-	<10
-------------------	-----	-----------------	---	-----

\*Με μετάκαυση

**Πίνακας 2.3.** Ρύποι στα διάφορα ρεύματα λυμάτων στην παραγωγή ημικατεργασμένων προϊόντων (ετήσιος μέσος όρος)

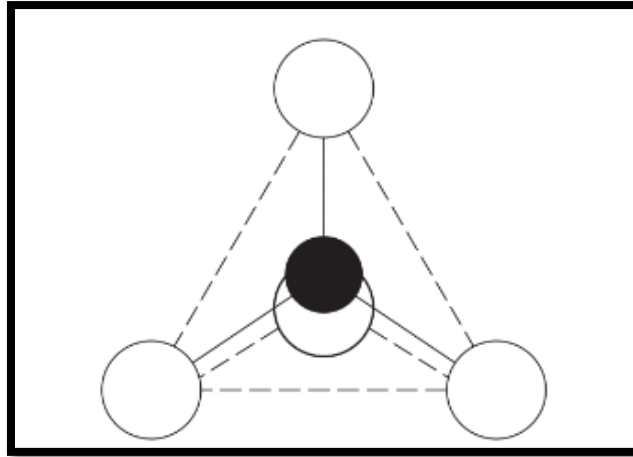
Είδος	Μέτρηση
pH	6,5 – 9,5
Cu	<0,5 mg/L
Cd	<0,2 mg/L
Pb	<0,5 mg/L
Hg	<0,05 mg/L
Ni	<0,5 mg/L
Sn	<2 mg/L
Cr	<0,5 mg/L
As	<0,3 mg/L
Zn	<2 mg/L
Αιωρούμενα στερεά	<100 mg/L
COD	<100 mg/L

### 3. ΣΚΩΡΙΑ

Κατά την πυρομεταλλουργική διαδικασία εξαγωγής του χρήσιμου μετάλλου παράγεται μαζί ένα σημαντικό ποσοστό σχετικά ασήμαντου υλικού, το οποίο ονομάζεται σκωρία. Στην πραγματικότητα όμως, κατά την διαδικασία τήξης επηρεάζουν σημαντικά στην εκτέλεση ορισμένων απαραίτητων φυσικών και χημικών λειτουργιών. Η σκωρία αποτελείται κυρίως από απλές και σύνθετες ενώσεις οξειδίων, καθώς και σε μικρό ποσοστό από θειούχες ενώσεις, μεταλλικές φάσεις και αλογονίδια που προέρχονται από τα συλλιπάσματα. Κατά την πρωτογενή διαδικασία οι σκωρίες λαμβάνουν τα στείρα του μεταλλεύματος και τα υπολειπόμενα οξείδια, ενώ κατά τον εξευγενισμό του μετάλλου πραγματοποιούνται διάφορες αντιδράσεις και περιέχει τελικά τις ασήμαντες προσμίξεις. Είναι ελαφρύτερη από την μεταλλική φάση και δεν αναμειγνύεται, καλύπτοντας έτσι το μεταλλικό λουτρό προστατεύοντάς το από την οξείδωση και τις απώλειες θερμότητας. Δηλαδή, προστατεύει το τηγμένο μέταλλο από την ατμόσφαιρα του κλιβάνου και από τα προϊόντα καύσης του καυσίμου. Για την επίτευξη της σωστής λειτουργίας του κλιβάνου πρέπει η σκωρία να πληρεί ορισμένες προϋποθέσεις. Ως προς τις φυσικές ιδιότητές της πρέπει να έχει χαμηλό ιξώδες, χαμηλή επιφανειακή τάση, σημαντικά χαμηλότερο σημείο τήξης από αυτό του μετάλλου και υψηλή διαχυτότητα, καθώς και ως προς τις χημικές της ιδιότητες ελέγχεται η βασικότητα, το δυναμικό οξείδωσης και διάφορες θερμοδυναμικές ιδιότητες (Shamshuddin, 2016).

#### 3.1. Δομή Οξειδίων Σκωρίας

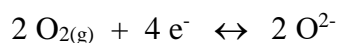
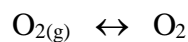
Το μεγαλύτερο ποσοστό της σκωρίας αποτελείται από διάφορες ενώσεις οξειδίων, έτσι η δομή των οξειδίων επηρεάζει άμεσα την συνολική δομή της σκωρίας. Πιο συγκεκριμένα, οι διαστάσεις των ανιόντων και κατιόντων, καθώς και ο τύπος των δεσμών που σχηματίζουν μεταξύ τους επηρεάζουν την δομή των οξειδίων. Στη στερεή φάση των οξειδίων, τα μεταλλικά άτομα ή μόρια αποτελούν τα κατιόντα και περιβάλλονται από ανιόντα οξυγόνου σε έναν μέγιστο αριθμό σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Pauling. Ο μέγιστος αριθμός ανιόντων οξυγόνου που μπορεί να περιβάλλει ένα μεταλλικό κατιόν εξαρτάται από τα σχετικά μεγέθη και φορτία, καθώς και η ισχύ του δεσμού από την ατομική τους ακτίνα.



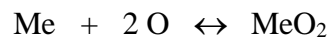
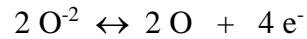
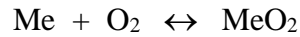
**Εικόνα 3.1.** Σχήμα τετράεδρου πυριτίου ιόντος  $\text{Si}^{4+}$  και τεσσάρων ιόντων  $\text{O}^{2-}$

Στους κρυστάλλους υπάρχουν δύο βασικοί τύποι δεσμών, οι ιοντικοί και οι ομοιοπολικοί. Στους ιοντικούς δεσμούς ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το μέταλλο στο άτομο του οξυγόνου, έτσι το μέταλλο μετατρέπεται σε κατιόν και το οξυγόνο σε ανιόν. Η ελκτική δύναμη σύμφωνα με τον Coulomb που υπάρχει μεταξύ τους μειώνεται αναλογικά με την μείωση των φορτίων και την αύξηση της απόστασης μεταξύ των αντίθετων ατόμων. Τα μέταλλα που ανήκουν στην ομάδα των αλκαλίων του περιοδικού πίνακα (πρώτη στήλη) έχουν μεγαλύτερες ιοντικές ακτίνες και μικρότερο αριθμό φορτίου συγκριτικά με τα στοιχεία των επόμενων στηλών, αυτό συνεπάγεται ότι έχουν μικρότερη ελκτική δύναμη στις ενώσεις που σχηματίζουν. Ως αποτέλεσμα κάθε οξείδιο έχει ένα κλάσμα ιοντικού και ένα κλάσμα ομοιοπολικού δεσμού, όπου το ιοντικό κλάσμα αποτελεί ένα μέτρο της τάσης διάσπασης σε ιόντα σε υγρή μορφή. Όσο μειώνεται το κλάσμα αναλογικά αυξάνεται η ελκτική δύναμη μεταξύ των ιόντων και στην τελευταία ομάδα οξειδίων (P, Si, Ti) οι δεσμοί είναι πλέον ομοιοπολικοί και πολύ πιο ισχυροί. Τα ιόντα αυτά συνδυάζονται και σχηματίζουν πολύπλοκα ανιόντα και οδηγούν στον σχηματισμό ενός σταθερού εξαγωνικού δικτύου και ορίζονται ως διαμορφωτές δικτύου ή οξικά οξείδια για την σκωρία. Άλλα οξείδια μετάλλων που εμφανίζονται στις σκωρίες και εμφανίζουν μεταβλητά σθένη όπως ο σίδηρος ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ) έχουν ενδιαφέρον καθώς εμφανίζουν τόσο όξινα όσο και βασικά χαρακτηριστικά. Επίσης, οξείδια του σιδήρου, του χρωμίου και του αργιλίου,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  αντίστοιχα, θεωρούνται επαμφοτερίζοντα λόγω της ιδιότητας τους να συμπεριφέρονται σαν οξέα σε βασική σκωρία και σαν βάσεις σε όξινη σκωρία (Shamshuddin, 2016).

Η αυξημένη συγκέντρωση των οξειδίων των μετάλλων οδηγεί στη διάλυση του πλέγματος και στη δημιουργία ελεύθερων ιόντων οξυγόνου ( $\text{O}^{2-}$ ), όπου όταν η σκωρία έρχεται σε επαφή με το τήγμα αντιδρούν με μέταλλα που υπάρχουν στο τήγμα και συμβάλλουν στον σχηματισμό των οξειδίων τους προσχωρώντας τα στη σκωρία. Οι αντιδράσεις ισορροπίας που συμβαίνουν παρουσιάζονται παρακάτω.

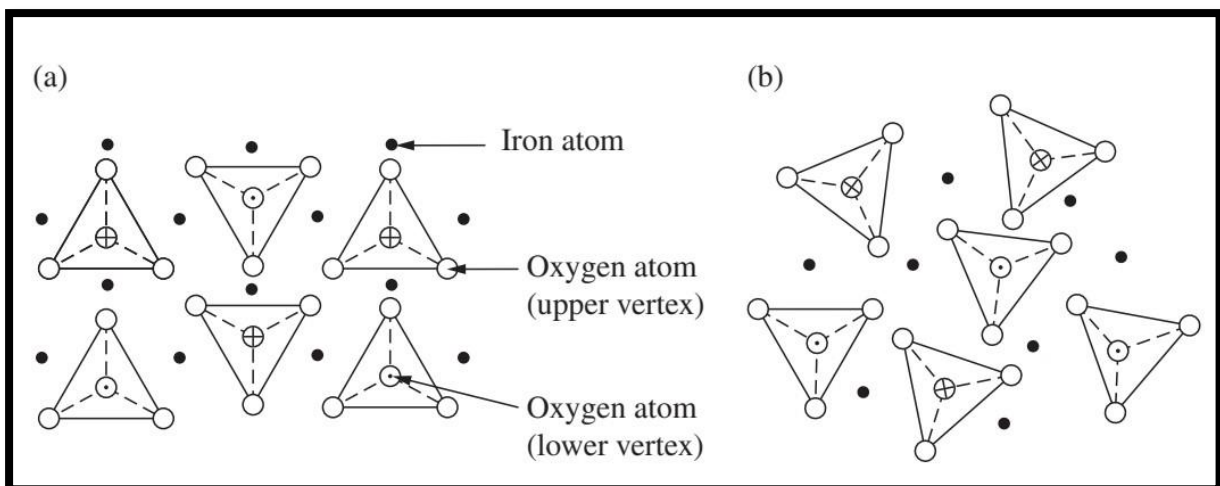


Σύμφωνα με τις αντιδράσεις τα ηλεκτρόνια δεσμεύονται από την σκωρία, τα οποία προέρχονται από την οξείδωση στοιχείων μεταπτώσεως και από την μετάβαση των ανιόντων του οξυγόνου στο τηγμένο μέταλλο. Κατά συνέπεια το διαλελυμένο οξυγόνο αντιδρά με την μεταλλική φάση δημιουργώντας οξειδία, είτε εισχωρεί στο τηγμένο μέταλλο ελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Οι αντιδράσεις παρακάτω αφορούν ακριβώς την δημιουργία οξειδίων των μετάλλων που οδηγούνται στην σκωρία (Geiseler, 1995).



### 3.1.1. Οξείδιο του πυριτίου

Το οξείδιο του πυριτίου είναι ένα βασικό συστατικό που υπάρχει σε όλες τις σκωρίες και προέρχεται συνήθως από τα στείρα της εκμετάλλευσης ως πυριτία και διατηρείται, καθώς όπως ήδη αναφέρθηκε οι δεσμοί του είναι πολύ ισχυροί συγκριτικά με άλλες ενώσεις οξειδίων. Τα πυριτικά στις σκωρίες σχηματίζουν μία ομογενή φάση, καθώς αποτελούν ισχυρό συνδετικό υλικό που σχηματίζει σε σταθερή κατάσταση ένα δίκτυο τετραέδρων. Όταν ένα βασικό οξείδιο ενσωματώνεται στο εξαγωνικό σύστημα του πυριτίου διασπάται σε ιόντα, όπου το ιόν  $\text{O}^{2-}$  σπάει το δίκτυο  $\text{Si} - \text{O}$ . Ο λόγος  $\text{O}/\text{Si}$  ορίζεται ως κλάσμα βασικού οξειδίου και επηρεάζει την αποσύνδεση του δεσμού  $\text{Si} - \text{O}$ , που σύμφωνα με την αναλογία του παράγεται μία ποικιλία δομών. Για παράδειγμα στον στερεό φαυαλίτη ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), όπου αποτελεί πυριτικό άλας σιδήρου με αναλογία  $\text{O}/\text{Si}$  ίση με 4, όλα τα τετράεδρα του πυριτίου κατά την θραύση των τεσσάρων κορυφών διασπώνται μεταξύ τους σε ιόντα  $\text{Fe}^{+2}$ .



Εικόνα 3.2. Δομή του φαυαλίτη σε α) στερεή και β) υγρή φάση

Σύμφωνα με την ιοντική θεωρία των σκωριών, οι σκωρίες είναι τελείως ασυγγενείς με ιόντα, γι' αυτό υπάρχουν διάφορα συστατικά όπου αποτελούνται από ελαφρώς κινούμενα κατιόντα ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ), ανιόντα ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) και σύμπλοκα ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ). Η τετραεδρική δομή του

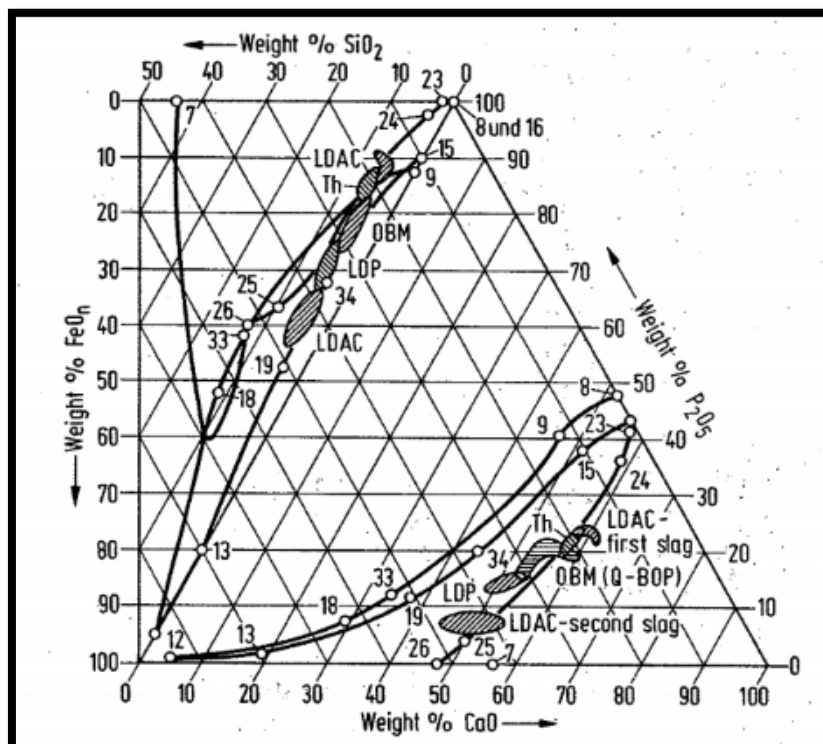


οξειδίου του πυριτίου είναι υπεύθυνη για τις συνδέσεις σε τέσσερις κατευθύνσεις και την σταθερότητα που έχουν τα δίκτυα στον χώρο.

Στις φωσφορικές και αργλικές σκωρίες η ανάλυση της δομής τους περιέχει τα οξείδια  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$  και  $P_2O_5$ , με τα ιόντα  $Al^{3+}$ ,  $P^{+5}$ ,  $B^{+3}$  και  $O^{-2}$ . Τα κατιόντα αυτά μπορούν και αντικαθιστούν κατιόντα πυριτίου στο τετραεδρικό δίκτυο του οξειδίου του πυριτίου. Τα βασικά οξείδια διατηρούν υψηλή κινητικότητα σε υγρή φάση, λόγω μειωμένης ελκτικής δύναμης συγκριτικά με την στερεά φάση. Τέλος, τα πυριτικά άλατα έχουν ισχυρότερη σύνδεση μεταξύ τους συγκριτικά με την σύνδεση που έχουν τα ιόντα οξειδίων μεταξύ τους (Shamshuddin, 2016).

### 3.1.1.1 Φωσφορικές σκωρίες

Οι σκωρίες ασβεστίου φωσφόρου αφορούν τις σκωρίες όπου οι περιεκτικότητες τους σε φώσφορο ξεπερνούν το 0,5% και αγγίζουν πολλές φορές ως και το 40% του συνόλου. Συνήθως, η σύνθεση των σκωριών αυτών αποτελείται κυρίως από οξείδια του ασβεστίου, σιδήρου, πυριτίου και φωσφόρου ( $CaO$ ,  $FeO$ ,  $Al_2O_3$  και  $P_2O_5$ ), οι περιεκτικότητες των οποίων ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με την επεξεργασία του μετάλλου που προέρχονται. Η δομή τους καθορίζεται από συγκεκριμένους παράγοντες που αφορούν τις ορυκτές φάσεις που επηρεάζουν την συγκέντρωση της σκωρίας, με κυρίαρχο το πυριτοφωσφορικό στερεό διάλυμα. Παρακάτω στην **Εικόνα 3.3** παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσης σκωρίας που προέρχεται από LDP, OBM και LDAC χαλυβουργικές διαδικασίες (Geiseler, 1995).



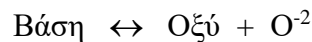
**Εικόνα 3.3** Θέση φωσφορικών σκωριών στο διάγραμμα φάσης  $FeO-CaO-P_2O_5-SiO_2$  στους  $1600^\circ C$

## 3.2. Ιδιότητες Σκωρίας

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες της σκωρίας είναι πολύ σημαντικές για όλη την σύσταση του λουτρού και για το πώς μπορεί να επιδράσει σε αυτό. Η κατανόηση των ιδιοτήτων της σκωρίας σε συνδυασμό με την δομή της επιτρέπει την βελτιστοποίηση ανάκτησης του επιθυμητού μετάλλου και την καλύτερη επίτευξη μεταφοράς των ανεπιθύμητων στοιχείων σε αυτή.

### 3.2.1. Βασικότητα

Η βασικότητα της σκωρίας είναι μία πολύ βασική ιδιότητα για τον χαρακτηρισμό της. Τα οξείδια ανάλογα με τις ιδιότητες που εμφανίζουν στο τήγμα χωρίζονται κυρίως σε βασικά και όξινα. Η αναλογία των περιεκτικοτήτων των οξειδίων που περιέχονται στο τήγμα μίας σκωρίας την χαρακτηρίζουν αναλόγως ως όξινη ή βασική. Στην υδατική φάση, το οξύ παρέχει και η βάση δέχεται ένα ή περισσότερα πρωτόνια. Στην σκωρία ένα όξινο οξείδιο δέχεται ένα ή περισσότερα ανιόντα οξυγόνου ( $O^{2-}$ ) σχηματίζοντας ένα σύνθετο ανιόν και ένα βασικό οξείδιο παράγει ανιόντα οξειδίου ( $O^{2-}$ ). Σε μορφή εξίσωσης η αντίδραση που πραγματοποιείται στην τηγμένη σκωρία είναι:



Το κύριο οξείδιο που αρκεί με την περιεκτικότητα του να χαρακτηρίσει την σκωρία είναι αυτό του πυριτίου ( $SiO_2$ ). Αν το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου σε μία σκωρία είναι μεγαλύτερο, ίσο ή μικρότερο από 33,3% mol, τότε η σκωρία χαρακτηρίζεται ανάλογα ως όξινη, ουδέτερη ή βασική. Στην κλίμακα όμως που λειτουργεί μία βιομηχανία αυτή η πρακτική δεν μπορεί να λειτουργήσει. Γι' αυτό ο δείκτης βασικότητας (B) που χαρακτηρίζει την σκωρία τελικά ορίζεται ως το συνολικό ποσοστό βάρους των βασικών οξειδίων προς το συνολικό ποσοστό βάρους των όξινων οξειδίων, σύμφωνα με την σχέση:

$$B = \text{wt\% B.O.} / \text{wt\% O.O.}$$

Ο δείκτης βασικότητας B είναι έτσι φτιαγμένος ώστε η αναλογία του να είναι μικρότερη, ίση ή μεγαλύτερη από τη μονάδα χαρακτηρίζοντας την σκωρία όξινη, ουδέτερη ή βασική αντίστοιχα.

Η βασικότητα της σκωρίας αποτελεί ίσως την σημαντικότερη ιδιότητα, καθώς αντιδράσεις όπως της αποθείωσης και αποφωσφορίωσης των μετάλλων εξαρτώνται σημαντικά από την ενεργότητα του ελεύθερου οξυγόνου στο τήγμα (Mills, 1995).

### 3.2.2. Οξειδωτική Ισχύς και Θειοχωρητικότητα

Η οξειδωτική ισχύς αφορά την ιδιότητα της σκωρίας που αποσκοπεί στην ομαλή μετάβαση του οξυγόνου από και προς το τήγμα. Τα στοιχεία που υπάρχουν στο λουτρό και έχουν μεγαλύτερη χημική συγγένεια με το οξυγόνο απ' ό,τι το μέταλλο που πρόκειται να τηχθεί θα αντιδράσουν γρηγορότερα μεταξύ τους και με την μορφή πλέον οξειδίου θα μεταφερθούν στην φάση της σκωρίας. Η οξειδωτική ισχύς εξαρτάται σημαντικά από την δραστηριότητα του οξειδίου του μετάλλου που υπάρχει στην σκωρία.

Θειοχωρητικότητα είναι η ικανότητα της σκωρίας να απορροφά το θείο, καθώς είναι ένα επιβλαβές στοιχείο και επιδρά αρνητικά στην ανάκτηση του μετάλλου. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η χημεία του θείου στις πυριτικές ενώσεις, καθώς τα σουλφίδια είναι διαλυτά σε πυριτικά τήγματα αλλά με την μορφή στοιχειακού θείου είναι σχεδόν αδιάλυτα. Στην βιομηχανία η θειοχωρητικότητα (CS) ορίζεται με τον τύπο:

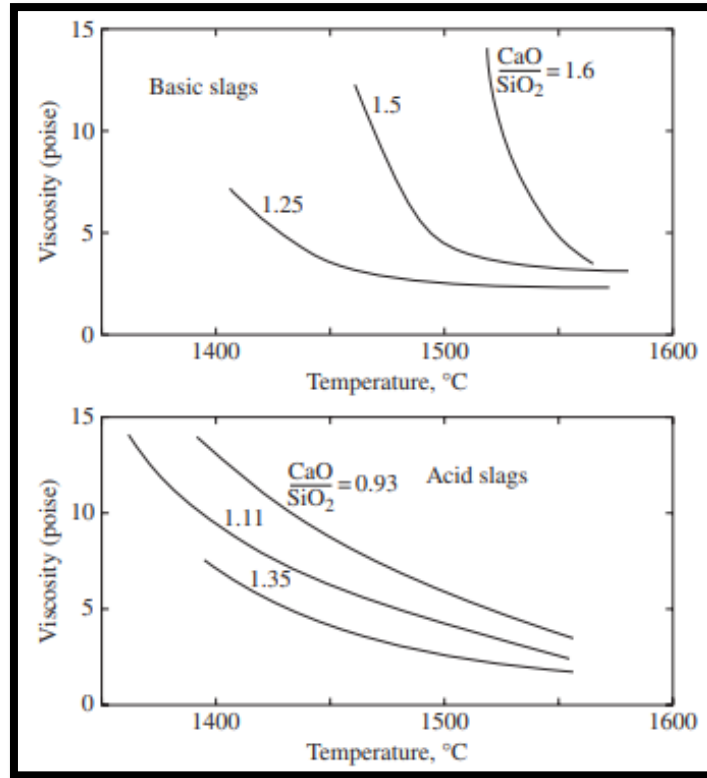
$$CS = (\%S) \times (P_{O_2}/P_{S_2})^{1/2}$$

Σύμφωνα με την εξίσωση, μία σκωρία που παρουσιάζει μεγάλο CS θα συγκρατεί ισχυρότερα το θείο συγκριτικά με μία σκωρία με χαμηλότερο CS, που θα λειτουργεί καλύτερα η αποθείωση.

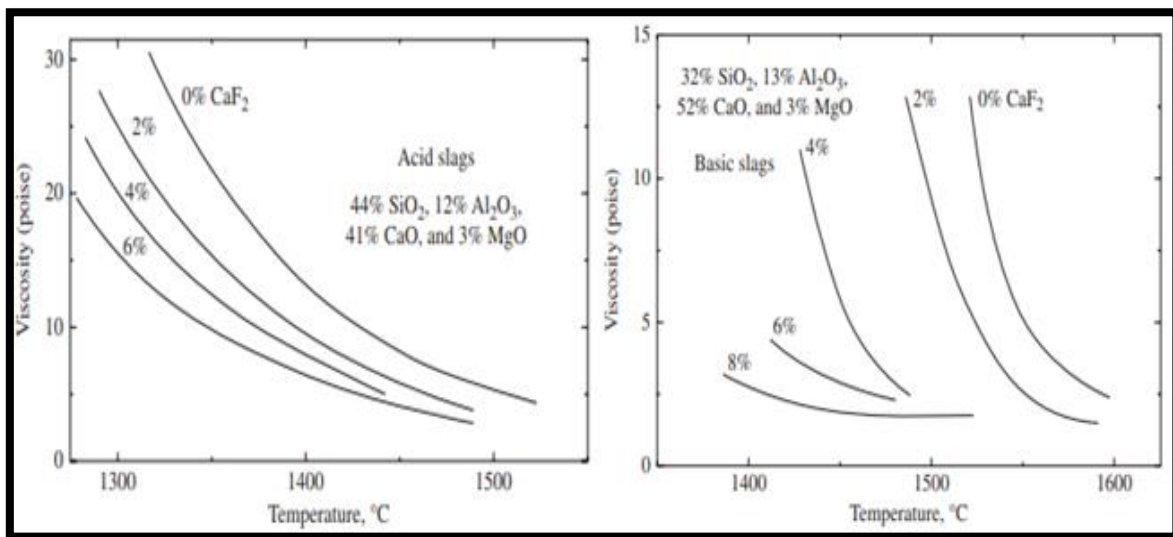
### **3.2.3. Θερμική & Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Ιξώδες**

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας εξαρτάται σημαντικά από την βασικότητα της, καθώς τα όξινα οξεία την μειώνουν ενώ τα βασικά οξείδια την αυξάνουν σε μεγάλο βαθμό, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ιόντων. Οι αγωγιμότητες είναι χαρακτηριστικές του βαθμού ιοντισμού της σκωρίας. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στις σκωρίες εξαρτάται από τον αριθμό των ιόντων και από το ιξώδες, είναι μεγαλύτερη σε υγρή κατάσταση και αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμική αγωγιμότητα γενικά στις σκωρίες είναι πολύ χαμηλή, όμως παρατηρούνται σημαντικές απώλειες θερμότητας λόγω μεταφοράς ενέργειας.

Το ιξώδες είναι η ιδιότητα που έχουν τα ρευστά να παρουσιάζουν αντίσταση κατά την ροή τους, αποτέλεσμα της εσωτερικής τριβής και συγκρούσεων των μορίων τους. Το ιξώδες των σκωριών επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία και τη σύσταση τους. Σύμφωνα με την θεωρία Arrhenius το ιξώδες ενός ρευστού μειώνεται εκθετικά όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του. Όμως, στις σκωρίες παρατηρείται μικρή μείωση του ιξώδους λόγω της μεγάλης ενέργειας ενεργοποίησης και των μεγάλων θερμοκρασιών που απαιτούνται. Γι' αυτό, οι βιομηχανίες με σκοπό να μειώσουν την ενέργεια ενεργοποίησης της σκωρίας προσθέτουν βασικά οξείδια ή αλογονίδια, όπου έχουν μεγάλο κλάσμα ιοντικού δεσμού και διασπάται πιο εύκολα, με σκοπό να διασπάσουν στη συνέχεια πιο ισχυρούς δεσμούς όπως του τετράεδρου του πυριτίου.



Εικόνα 3.4. Επίδραση θερμοκρασίας στο ιξώδες της σκωρίας



Εικόνα 3.5. Επίδραση προσθηκών στο ιξώδες όξινης και βασικής σκωρίας

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.4** η επίδραση της θερμοκρασίας και η τιμή της βασικότητας της σκωρίας είναι πολύ σημαντικές στην μείωση του ιξώδους. Οι χαμηλές γραμμές που παρατηρούνται αφορούν κοντά στο ευτηκτικό σημείο της αναλογίας. Από την **Εικόνα 3.5** παρατηρείται πόσο σημαντική είναι η προσθήκη των κατάλληλων αντιδραστηρίων στην μείωση του ιξώδους κάθε σκωρίας και πως σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες μειώνεται σημαντικά και χωρίς την βοήθεια προσθηκών.

#### **3.2.4. Επιφανειακή Τάση και Διαχυτικότητα**

Η επιφανειακή τάση είναι η ιδιότητα που επιτρέπει στην σκωρία να βρίσκεται πάνω από το τηγμένο μέταλλο και να μην αναμειγνύονται μεταξύ τους. Έχει σημαντικό ρόλο κατά την κατεργασία παραγωγής, ιδιαίτερα μεταξύ της διεπιφάνειας σκωρίας και μεταλλικού λουτρού. Εκτός από την παρεμπόδιση της ανάμειξης, είναι υπεύθυνη και για τον ρυθμό των αντιδράσεων που συμβαίνει ανάμεσα στις δύο φάσεις, καθώς δημιουργείται μία επιφάνεια αντιδράσεων. Σημαντικό χαρακτηριστικό είναι το μέγεθος αυτής της επιφάνειας, καθώς με την αύξηση της αυξάνεται κι ο ρυθμός αντιδράσεων. Η ενέργεια που απαιτείται για την δημιουργία της επιφάνειας που πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις αυξάνεται αναλογικά με την τιμή της επιφανειακής τάσης. Όταν οι φάσεις τηγμένου μετάλλου – σκωρίας και σκωρίας – αερίου είναι διαχωρισμένες, τότε επικρατεί στο σύστημα ισορροπία διεπιφανειακής τάσης.

Διάχυση γενικά, αποτελεί η τάση των μορίων μίας ουσίας να μετακινούνται, δηλαδή η μεταφορά μάζας, από μία περιοχή υψηλής συγκέντρωσης προς μία περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης ή ο σχηματισμός ενός διαλύματος από την ανάμειξη δύο ή περισσότερων χημικών ουσιών. Σημαντικό ρόλο κατά την κατεργασία τήξης του μετάλλου είναι ο συντελεστής διάχυσης των αναγωγικών μέσων με τα οξειδία (Shamshuddin, 2016).

## 4. ΣΚΩΡΙΑ ΧΑΛΚΟΥ

Με την ραγδαία αύξηση της παραγωγής χαλκού, αυξήθηκαν αναλογικά επίσης και τα απόβλητα παραγωγής του, με ιδιαίτερη ανησυχία να προκαλούν οι τεράστιοι όγκοι σκωρίας χαλκού που παράγονται ετησίως σε παγκόσμιο επίπεδο. Η σκωρία χαλκού αποτελεί ένα υποπροϊόν που παράγεται κατά την πυρομεταλλουργική διαδικασία παραγωγής μεταλλικού χαλκού και ορίζεται στο τέλος της παραγωγής ως απόβλητο. Αποτελεί σημαντική πρόκληση για τις μεταλλουργίες παραγωγής χαλκού, η διαχείριση ή η μεταποίηση της από απόβλητο σε χρήσιμο υλικό, καθώς υπολογίζεται πως κάθε χρόνο παράγονται περίπου τριάντα εκατομμύρια τόνοι σκωρίας χαλκού. Οι σκωρίες χαλκού χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα ετερογενή υλικά, καθώς δεν έχουν συγκεκριμένο τύπο και εκτός από την περιεκτικότητα της πρώτης ύλης επηρεάζονται σημαντικά από την μέθοδο κατεργασίας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεταλλικού χαλκού. Εμφανίζουν ακόμα διαφορετικά χαρακτηριστικά ανάλογα με τον τρόπο ψύξης τους στη μεταλλουργία, δηλαδή με αργή ή γρήγορη ψύξη. Η διαδικασία ψύξης της σκωρίας επηρεάζει τη δομή τους και την κατανομή των βασικών και βαρέων μετάλλων, καθώς και τις ορυκτολογικές φάσεις που περιέχει. Τα κύρια συστατικά της είναι συνήθως οξειδία του ασβεστίου, πυριτίου, σιδήρου, αργιλίου καθώς και μετάλλων του χαλκού, κοβαλτίου, ψευδαργύρου, μολύβδου και μπορεί να βρεθούν και αντίστοιχες φωσφορικές φάσεις (Plotlo Solomon Gabasiane, 2021) (Tina Chanda Phiri P. S., 2021).

### 4.1. Περιβαλλοντικά Ζητήματα

Τα τελευταία χρόνια, άρχισε να απασχολεί ιδιαίτερα το ζήτημα της ελεύθερης απόθεσης σκωρίας στο περιβάλλον χωρίς προδιαγραφές, καθώς παρατηρήθηκαν φαινόμενα ρύπανσης στο περιβάλλον αλλά και σε οργανισμούς, από την απελευθέρωση επικίνδυνων στοιχείων από αυτήν σε χώρους απόρριψής της. Παλαιότερα, επειδή οι σκωρίες θεωρούνταν αδρανή, μη βλαβερά υλικά απορρίπτονταν σε χώρους χωρίς συγκεκριμένες προδιαγραφές, δημιουργώντας τελικά μεγάλη περιβαλλοντική ρύπανση στη γύρω περιοχή. Σήμερα, γνωρίζοντας καλύτερα τη δομή και την σύσταση των υλικών αυτών, οι βιομηχανίες ακολουθούν πρότυπα και αυστηρές νομοθεσίες για την αποκατάσταση, την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση τους, συντελώντας τελικά στην πρόληψη της περιβαλλοντικής ποιότητας και στην προστασία του περιβάλλοντος. Για τη συμμόρφωση των εταιρειών στους αυστηρούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς, έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες για την αναβάθμιση και εκμετάλλευση των σκωριών χαλκού, καθώς παρόλο που θεωρείται επικίνδυνο απόβλητο συνεχίζεται να απορρίπτεται ελεύθερα προς το περιβάλλον σε ποσοστό 80% του συνόλου (Siwei Li, 2021).

Αρχικά, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλούνται από την απόθεση των σκωριών χαλκού στο περιβάλλον εξετάζονται από την ανάλυση των μεταβολών των ορυκτών φάσεων της που προκύπτουν από τις καιρικές συνθήκες. Ως παράγοντας οι καιρικές συνθήκες μπορούν να μεταβάλλουν τη χημική και ορυκτολογική σύνθεση των σκωριών προς το σχηματισμό νέων φάσεων μέσω φυσικών και χημικών αλλοιώσεων. Οι φυσικές αλλοιώσεις

μπορεί να αφορούν την αποσύνθεση ορυκτών που προκύπτουν από μεταβολές της θερμοκρασίας και από τον αέρα, ενώ οι χημικές αλλοιώσεις συνήθως αφορούν διαδικασίες οξειδωσης και αναγωγής από αντιδράσεις με στοιχεία του περιβάλλοντος ή του νερού από βροχοπτώσεις, ακόμα και από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Σημαντικό είναι να διευκρινίζονται και οι δευτερογενείς φάσεις που προκύπτουν από τις αλλοιώσεις, αφού μπορεί να δημιουργούν βλαβερές φάσεις προς το περιβάλλον.

Επίσης, οι σκωρίες περιέχουν πολλά βαρέα μέταλλα και επιβλαβή στοιχεία (Cu, Pb, Zn, As) τα οποία είναι μη βιοαποικοδομήσιμα και τοξικά, όπου η κατανομή τους μέσα σε αυτές αποτελούν σημαντικό παράγοντα για την κινητοποίηση τους προς το περιβάλλον ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες. Συχνά, χρησιμοποιούνται δοκιμές περιβαλλοντικού χαρακτηρισμού που περιλαμβάνουν και δοκιμές εκχύλισης με σκοπό να διασφαλιστεί ότι το υλικό δεν είναι επικίνδυνο. Με τις δοκιμές αυτές, αρχικά αξιολογούνται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που βρίσκονται τελικά στα διαλύματα εκχύλισης και αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα των βαρέων μετάλλων που μπορούν να απελευθερωθούν στο περιβάλλον, καθώς υπολογίζονται και οι ανόργανες ενώσεις που μπορούν τελικά να απελευθερωθούν από τη σκωρία. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει πως σε ορισμένες περιπτώσεις οι αποθέσεις σκωριών στο περιβάλλον ήταν υπεύθυνες για ρύπανση των επιφανειών, του εδάφους και υπόγειων νερών. Η ρύπανση που μπορεί να προκληθεί από τη σκωρία μπορεί να έχει τοξικές επιδράσεις στους οργανισμούς και υπεύθυνες κατ' επέκταση ακόμα και για ανθρώπινες παθήσεις και ασθένειες. Όλες αυτές οι αιτίες, σε συνδυασμό με την αξία που μπορεί να έχουν λόγω της παρουσίας χρήσιμων στοιχείων και συστατικών σε αυτές οδήγησαν στην λογική της ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των απόβλητων σκωριών χαλκού, είτε με μεθόδους ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων, είτε με εναλλακτικές χρήσεις της (Tina Chanda Phiri P. S., 2021).



**Εικόνα 4.1.** Σωρός σκωρίας χαλκού (TradeFord.com, 2021)

## **4.2. Μέθοδοι Ανάκτησης Πολύτιμων Στοιχείων**

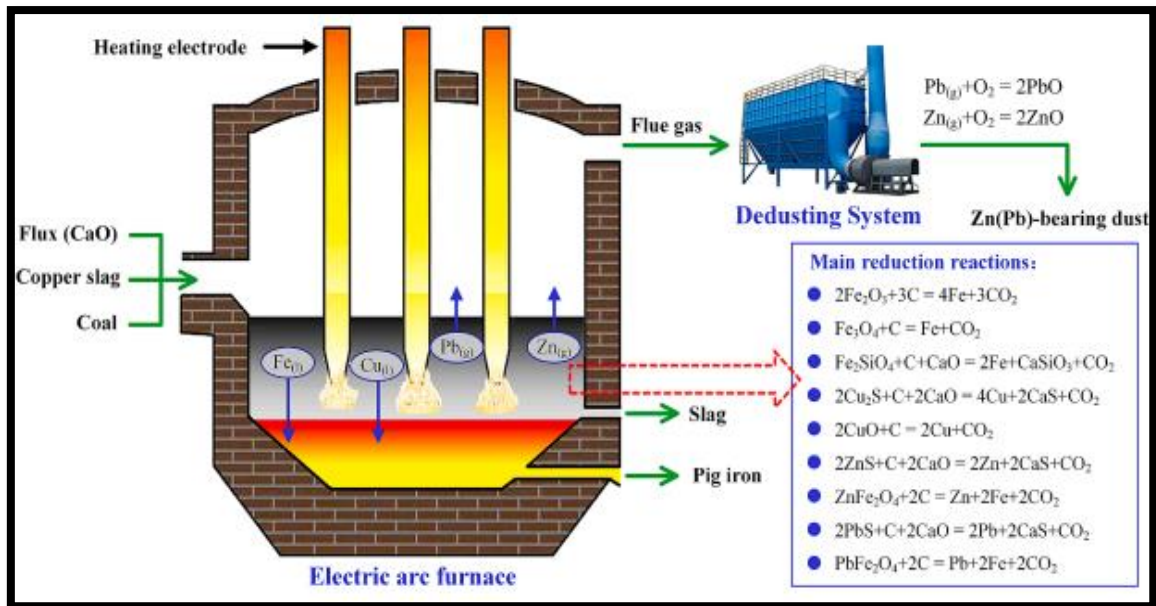
Για τους λόγους που αναλύθηκαν παραπάνω, η παγκόσμια βιομηχανία προσπάθησε να βρει εναλλακτικούς τρόπους αξιοποίησης της σκωρίας προς όφελος της, μειώνοντας επίσης σημαντικά το πρόβλημα χώρου για την απόθεση της αλλά ενισχύοντας και την περιβαλλοντική της ενσυναίσθηση. Με σκοπό και την οικονομική ενίσχυση από τις διαδικασίες αξιοποίησης της σκωρίας χαλκού, μία καλή πρακτική αποδείχτηκε η αξιοποίηση της σκωρίας ως πρώτη ύλη για την ανάκτηση πολύτιμων στοιχείων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι η μηχανική με μεθόδους εμπλουτισμού, η υδρομεταλλουργική με κύρια την μέθοδο της εκχύλισης και η πυρομεταλλουργική με την ανθρακοθερμική αναγωγή. Ποια μέθοδος ανάκτησης θα χρησιμοποιηθεί τελικά εξαρτάται από την σύσταση της σκωρίας και από το επιθυμητό στοιχείο προς ανάκτηση. (Tina Chanda Phiri P. S., 2021)

### **4.2.1. Πυρομεταλλουργική Ανάκτηση – Μέθοδος Ανθρακοθερμικής Αναγωγής**

Η διαδικασία ανάκτησης με πυρομεταλλουργία αφορά χημικές αντιδράσεις μεταξύ στερεών και ρευστών που λαμβάνουν χώρα σε έναν κλίβανο σε υψηλές θερμοκρασίες. Η τεχνική ανάλογα το επιθυμητό αποτέλεσμα περιλαμβάνει φρύξη, τήξη, μεταλλαγή και εξευγενισμό κάποιου μετάλλου. Η πυρομεταλλουργική διαδικασία που επιλέγεται συνήθως για την εξαγωγή μετάλλων όπως του χαλκού, του νικελίου και του κοβαλτίου από σκωρία χαλκού είναι η αναγωγική τήξη με ανθρακοθερμική αναγωγή. Οι θερμοκρασίες και το ποσοστό άνθρακα που χρησιμοποιείται κατά τις διαδικασίες ανθρακοθερμικής αναγωγής εξαρτάται σημαντικά από τη σύσταση της σκωρίας και από τα χαρακτηριστικά του προς ανάκτηση μετάλλου (Tina Chanda Phiri P. S., 2021). Αυτό που συμβαίνει συνήθως κατά τις διαδικασίες αναγωγικής τήξης είναι η ανάκτηση ενός μεταλλικού κράματος, συνήθως σιδήρου, χαλκού και κοβαλτίου, όπου έπειτα το κράμα υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία για την ανάκτηση χαλκού και κοβαλτίου (Bipra Gorai, 2003).

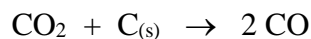
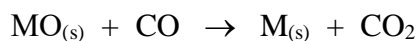
Η αναγωγική τήξη πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες σε κλίβανο ηλεκτρικού τόξου και χρησιμοποιείται όλο και συχνότερα στις βιομηχανίες παραγωγής χαλκού στην πρωτογενή παραγωγή. Κατά την διαδικασία πραγματοποιείται αναγωγή των οξειδίων των μετάλλων και διαχωρισμός κατά την τήξη του. Οι σκωρίες που επεξεργάζονται με αυτόν τον τρόπο είναι συνήθως με υψηλή περιεκτικότητα σιδήρου και πυριτίου, καθώς επίσης χαλκού, μολύβδου και ψευδαργύρου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός τέτοιου φούρνου βρίσκεται στην παρακάτω εικόνα όπου οι συνθήκες λειτουργίας του είναι στους 1420°C, με 12,5% και 10% προσθήκες άνθρακα και συλλιπασμάτων αντίστοιχα για 75 λεπτά (Hongyu Tian, 2021).





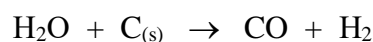
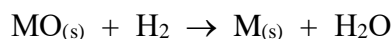
**Εικόνα 4.2.** Ηλεκτρικός Φούρνος Ανάκτησης Μετάλλων από Σκωρία Χαλκού (Slag Cleaning Furnace)

Αναλυτικότερα, η ανθρακοθερμική αναγωγή αφορά ένα μοντέλο διάσπασης, όπου προκαλείται εξάτμιση του αντιδρώντος και συμπύκνωση του προϊόντος, το οποίο έχει χαμηλή πτητικότητα. Ο άνθρακας στην διαδικασία αποτελεί το ρυθμιστικό του συστήματος, δηλαδή αντιδρά με το οξυγόνο που απελευθερώνεται από το οξειδίο διατηρώντας χαμηλή την μερική πίεση του οξυγόνου. Η ανθρακοθερμική αναγωγή είναι μία μέθοδος που εμφανίστηκε από τα πρώτα χρόνια της εποχής του σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος αφορά την άμεση αναγωγή μεταξύ δύο στερεών αντιδραστηρίων, των οξειδίων από στερεό άνθρακα. Σε θερμοκρασίες μικρότερες των 800 – 1000 °C η πιο διαδεδομένη και παλιά θεωρία για την κινητική των αντιδράσεων είναι μέσω αέριων ενδιάμεσων (L'νον, 2000):



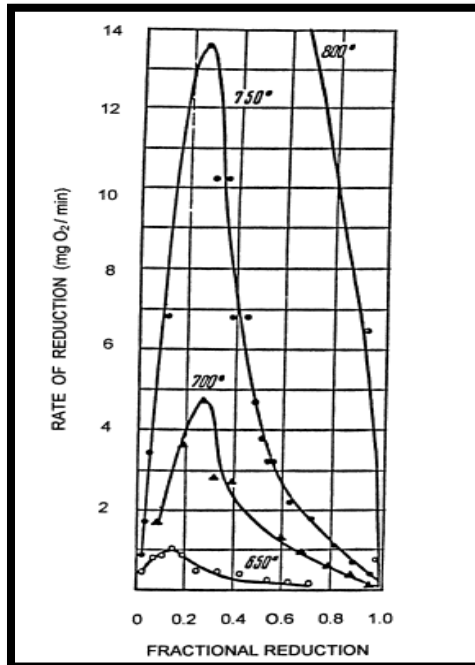
Η κινητική αυτή έχει όμως περιορισμούς, καθώς το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) έχει αργό ρυθμό αναπλήρωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο L'νον πρότεινε ως λύση έναν μηχανισμό αντίδρασης των στερεών οξειδίων με αέρια καρβίδια, που απορρίφθηκε σύντομα λόγω της χαμηλής μερικής πίεσης των μετάλλων σε αυτές τις θερμοκρασίες.

Μία άλλη πρόταση από τον Digonskii ήταν η αναγωγή μέσω ενδιάμεσων αερίων  $\text{H}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ :



Όμως, κι αυτή η θεωρία καταρρίφθηκε λόγω αμφιβολίας για μη επάρκεια αερίου υδρογόνου στο μείγμα για αποτελεσματική αναγωγή των οξειδίων.

Η χαρακτηριστική ιδιότητα που έχει το οξείδιο του χαλκού, και ορισμένων άλλων μετάλλων, στην ανθρακοθερμική αναγωγή είναι η αυτοκαταλυτική τους ανάπτυξη. Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός της ισόθερμης αναγωγής επιταχύνεται με την πρόοδο της αναγωγής, βρίσκοντας ένα μέγιστο. Η ιδιότητα αυτή του χαλκού περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



**Εικόνα 4.3.** Αναγωγή οξειδίου του χαλκού ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) από άνθρακα στο κενό

Η επιτάχυνση που φαίνεται στο σχήμα, ερμηνεύεται ως ο μηχανισμός της ταυτόχρονης εξάτμισης και συμπίκνωσης στην διεπιφάνεια των δύο υλικών. Πιο συγκεκριμένα αφορά την μερική μεταφορά ενέργειας στο οξείδιο, που συνεπάγεται την αύξηση του ρυθμού αναγωγής του. Αρχικά, η αναγωγή προχωρά πολύ πιο αργά λόγω της δημιουργίας πυρήνων στην επιφάνεια και στο τέλος η παρουσία ελαττωμάτων ή προσμίξεων στην επιφάνεια φανερώνει την δημιουργία νέων πυρήνων (L'von, 2000).

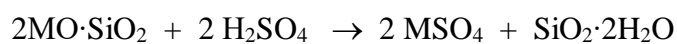
#### 4.2.2. Υδρομεταλλουργική Ανάκτηση – Μέθοδος Εκχύλισης

Η εκχύλιση είναι μία πολύ σημαντική διεργασία εξαγωγής πολύτιμων μετάλλων από σκωρίες χαλκού. Η επιθυμητή εξαγωγή είναι αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων μεταξύ των πολύτιμων μεταλλικών στοιχείων που υπάρχουν στη σκωρία και ορισμένων συγκεκριμένων διαλυμάτων εκχύλισης που προστίθενται σε αυτήν. Οι διεργασίες της πλύσης και διήθησης ακολουθούν τελικά τη διεργασία της εκχύλισης. Οι διεργασίες εκχύλισης διακρίνονται συνήθως σε δύο κατηγορίες: σε αυτές που λαμβάνουν χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση και σε αυτές που γίνονται σε υψηλές πιέσεις. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία είναι το είδος του εκχυλιστικού διαλύματος που χρησιμοποιείται, ο χρόνος επεξεργασίας, η θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η διεργασία, το μέγεθος και η κατανομή των σωματιδίων της σκωρίας, η παροχή οξυγόνου κ.ά. (Hongyu Tian, 2021).

#### 4.2.2.1 Εκχύλιση με Όξινο Διάλυμα

Η πιο συνηθισμένη διεργασία εκχύλισης είναι η όξινη εκχύλιση σε ατμοσφαιρική πίεση, δηλαδή το εκχυλιστικό μέσο που χρησιμοποιείται είναι ένα διάλυμα οξέος. Χρησιμοποιείται κατά καιρούς με σκοπό την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων που απομένουν στις σκωρίες. Επίσης, αποτελεί την πιο συνηθισμένη διαδικασία, καθώς είναι πιο οικονομική ως προς τον εξοπλισμό, τη χρήση αντιδραστηρίων και το κόστος συντήρησης και η πιο αποδοτική. Τα όξινα αντιδραστήρια εκχύλισης που χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον είναι το θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), το υδροχλωρικό οξύ ( $\text{HCl}$ ) και το νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ). Το πιο συνηθισμένο από αυτά τα τρία είναι το θειικό οξύ, καθώς είναι το πιο οικονομικό για το ίδιο ποσοστό εκχυλισσιμότητας μετάλλων.

Σύμφωνα με αρκετές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για την εκχύλιση σκωρίας χαλκού προς ανάκτηση χαλκού με εκχυλιστικό μέσο το θειικό οξύ, αποδείχθηκε η επίδραση της απόδοσης της εκχύλισης από την συγκέντρωση του οξέος στο διάλυμα. Μπορεί η απόδοση της ανάκτησης πολύτιμων στοιχείων να αυξάνεται με την αύξηση της οξύτητας του διαλύματος, αλλά η υπερβολική οξύτητα δυσχεραίνει την διαδικασία λόγω της δημιουργίας γέλης πυριτίας ( $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) που κάνει το ρευστό εκχύλισης πιο παχύρρεστο και δημιουργεί προβλήματα στη διήθηση του πολφού και στα επόμενα βήματα επεξεργασίας. Επίσης η υψηλή περιεκτικότητα σιδήρου που περιέχεται στις σκωρίες χαλκού, συνήθως με την μορφή του φαγιαλίτη δημιουργεί αρνητική επίδραση λόγω της κατανάλωσης μεγάλης ποσότητας οξέος. Η αντίδραση που πραγματοποιείται και δυσχεραίνει τις συνθήκες λειτουργίας είναι:



Για την αντιμετώπιση της δημιουργίας τζελ πυριτίας, της μεγάλης κατανάλωσης οξέος καθώς και της απομάκρυνσης των ιόντων σιδήρου από το διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιούνται οξειδωτικά μέσα εκχύλισης. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) είναι το πιο σύνηθες, όπου εμποδίζει την δημιουργία τζελ και κατακρημνίζει τα ιόντα του σιδήρου ξεχωρίζοντας τα από το διάλυμα εκχύλισης. Ακολουθούν το οξυγόνο, το υπερχλωριώδες νάτριο ( $\text{NaClO}_3$ ) και το  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  που είναι ρευστοποιητικά και αποτελεσματικά οξειδωτικά για την εκχύλιση σκωρίας χαλκού (Tina Chanda Phiri P. S., 2021).

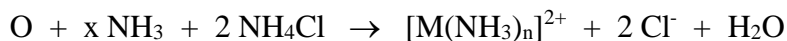
Η θερμοκρασία, αποτελεί επίσης έναν σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει την εκχύλιση του μετάλλου λόγω της επίδρασης στην κινητική των αντιδράσεων. Όμως, η αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης με την θερμοκρασία μπορεί να φτάσει μέχρι μια τιμή, καθώς σε αυξημένες θερμοκρασίες υπάρχει κίνδυνος για την εξάτμιση των οξέων. Σημαντικοί παράγοντες επίσης για την ομαλή διεξαγωγή της διαδικασίας είναι η πυκνότητα του πολφού και το μέγεθος των σωματιδίων.

Εναλλακτική λύση για τα προβλήματα που υπάρχουν στην διαδικασία όξινης εκχύλισης υπό ατμοσφαιρική πίεση, όπως της μεγάλης κατανάλωσης οξειδωτικού που επιβαρύνει οικονομικά την διαδικασία, είναι η όξινη εκχύλιση υπό υψηλή πίεση οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες, βελτιώνοντας σημαντικά και την απόδοση. Με αυτή την διαδικασία, σε θερμοκρασίες 200 – 300°C παρατηρείται σημαντικά μειωμένος χρόνος εκχύλισης στα 20 – 45 λεπτά και μειωμένη κατανάλωση οξέος. Η ανάκτηση πολύτιμων στοιχείων σε αυτή τη διαδικασία μπορεί να φτάσει έως και το 97% σε χρόνο 45 λεπτών, καθώς επίσης η

διαθεσιμότητα του οξυγόνου αποτελεί σημαντικό παράγοντα οξείδωσης του σιδήρου μειώνοντας σημαντικά την εξαγωγή του. Όμως, η διαδικασία αυτή απαιτεί μεγάλη κατανάλωση ενέργειας για την επίτευξη της θερμοκρασίας και πίεσης όπου μπορεί να θεωρηθεί οικονομικά ασύμφορη (Hongyu Tian, 2021).

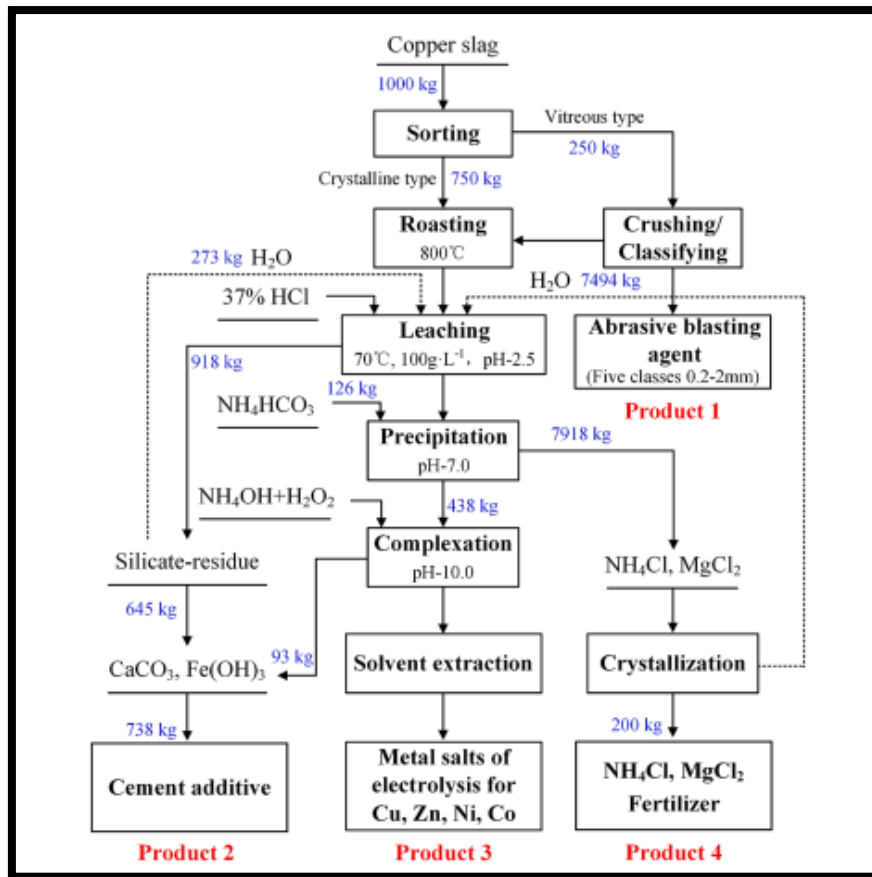
#### 4.2.2.2 Εκχύλιση με Βασικό Διάλυμα και διάλυμα άλατος

Η χρήση όξινων διαλυμάτων κατά την διαδικασία εκχύλισης σκωρίας χαλκού μπορεί να αντιμετωπίσει διάφορα περιβαλλοντικά ζητήματα. Γι' αυτό μελετήθηκε η χρήση βασικών διαλυμάτων ως διαλυμάτων εκχύλισης, που έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των όξινων. Το υδροξείδιο του αμμωνίου ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ή υδάτινη αμμωνία, μπορεί να διαλύσει διάφορα οξείδια μετάλλων, όπως και το οξείδιο του χαλκού, και υδροξείδια δημιουργώντας σύμπλοκα αμίνης. Επίσης το χλωριούχο αμμώνιο ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) είναι ένα ασφαλές μη πτητικό μέσο εκχύλισης και φιλικό προς το περιβάλλον όταν βρίσκεται σε θερμοκρασίες δωματίου ( $20^\circ\text{C}$ ). Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται με σκοπό την διάλυση των οξειδίων των μετάλλων οφείλονται στη συμπεριφορά του συστήματος  $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ . Οι αντιδράσεις αυτές είναι (Tina Chanda Phiri P. S., 2021):



Σημαντικοί παράγοντες για την σωστή διεξαγωγή της ανάκτησης πολύτιμων στοιχείων από την εκχύλιση χαλκού έχει αποδειχθεί πως είναι η συγκέντρωση της αμμωνίας και των αμμωνιακών διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται, το pH του συστήματος που πραγματοποιείται η εκχύλιση, ο ρυθμός ανάδευσης και το μέγεθος των σωματιδίων. Η τιμή του pH είναι υπεύθυνη για την δημιουργία σταθερών σύμπλοκων ιόντων χαλκού  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$ , και οι κατάλληλες συνθήκες είναι μεταξύ 8,5 – 10,8 για τον σχηματισμό τους. Ο ρυθμός ανάδευσης του πολφού επίσης, έχει σημαντική επίδραση στην διάλυση των φάσεων χαλκού. Ένας γρήγορος ρυθμός ανάδευσης αυξάνει την τριβή μεταξύ των φάσεων, εκθέτοντας νέες επιφανειακές θέσεις, μειώνοντας την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αμμωνίας για αντιδράσεις. Τέλος, το μέγεθος των σωματιδίων της λεπτόκοκκης σκωρίας παρατηρήθηκε ωφέλιμο σε μέγεθος μικρότερο των 42μm, λόγω υψηλού διαχωρισμού του χαλκού (Hongyu Tian, 2021).

Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για τη βελτίωση της απόδοσης και της ανάκτησης των μετάλλων με χρήση βασικού εκχυλιστικού διαλύματος. Σύμφωνα με τους (Anand S., 1980) παρατήρησαν πως με την χρήση χλωριούχου σιδήρου και την αύξηση ιόντων σιδήρου στο διάλυμα, αυξήθηκε και η ανάκτηση του χαλκού. Όμως, η εκχύλιση σκωρίας χαλκού με αμμωνία εμφανίζει μεγάλη απώλεια πτητικότητας, χαμηλό περιβαλλοντικό όφελος και αδύναμη ανάκτηση σιδήρου που είναι σημαντική για οικονομικό όφελος. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται μία συνδυαστική διαδικασία εκχύλισης με όξινο και βασικό διάλυμα εκχύλισης όπου γίνεται δυνατή ανάκτηση πολύτιμων στοιχείων, αλλά και άλλων αντιδραστηρίων με σημαντικό οικονομικό όφελος.



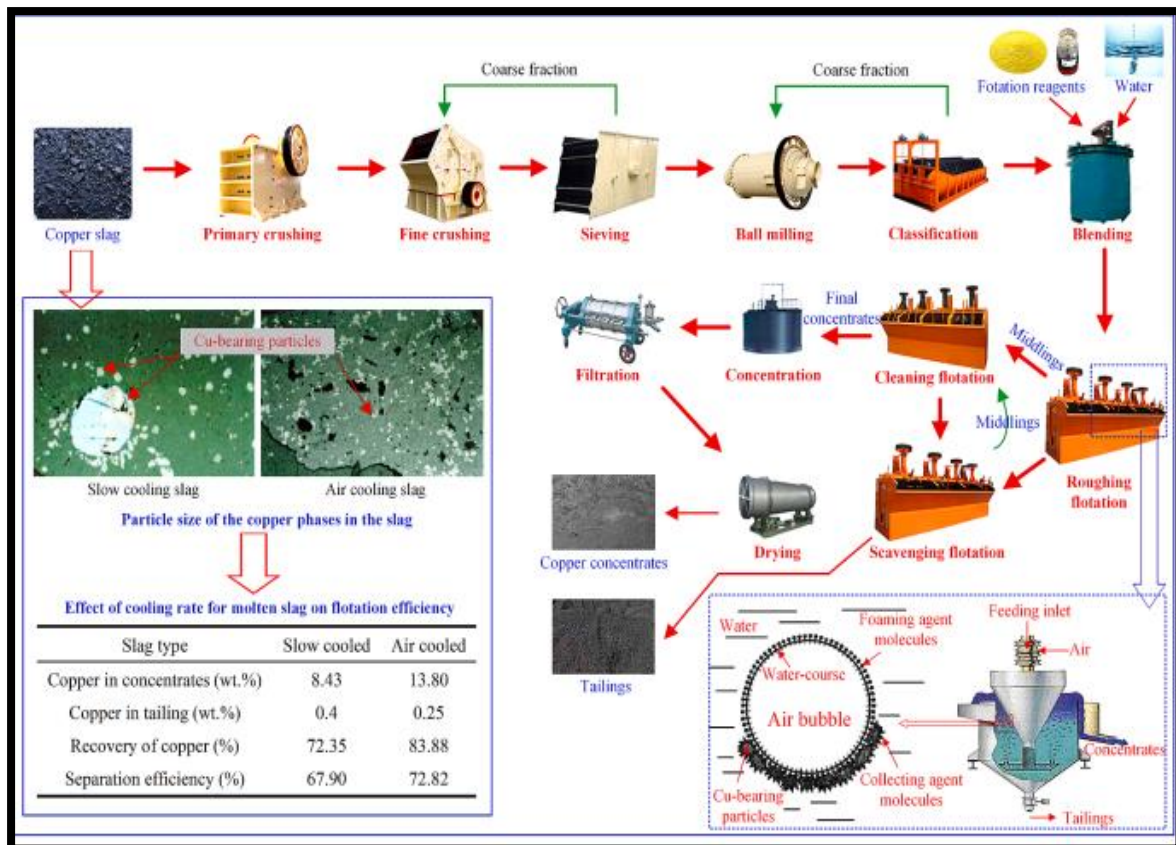
Σχήμα 4.1. Συνδυαστικό διάγραμμα ροής εκχύλισης σκωρίας χαλκού (Hongyu Tian, 2021)

#### 4.2.3. Μηχανική Ανάκτηση – Μέθοδος Επίπλευσης

Η μέθοδος της επίπλευσης αποτελεί μία εναλλακτική διαδικασία εμπλουτισμού πολύτιμων μετάλλων που βρίσκονται συνήθως σε πολύ χαμηλή περιεκτικότητα στις σκωρίες χαλκού, με σκοπό τον εμπλουτισμό των περιεκτικότητων τους σε αυτές. Τα μέταλλα αυτά συνήθως είναι ο χαλκός (Cu), ο κασσίτερος (Sn), το μολυβδαίνιο (Mo) και το κοβάλτιο (Co) (Bipra Gorai, 2003). Ως αποτέλεσμα της διαδικασίας επίπλευσης από σκωρίες χαλκού με απόδοση 90 – 95% δημιουργείται ένα συμπύκνωμα με περιεκτικότητα σε χαλκό της τάξης του 20 – 40% και τέλμα με περιεκτικότητα χαλκού 0,2 – 0,35%, όπου είτε αποτίθενται, είτε ανακτάται από τα στραγγίσματα με διάλυση από θειικό οξύ στους 70°C (F. Arslan, 2002) .

Η μέθοδος της επίπλευσης, πιο συγκεκριμένα, αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο ανάκτησης χαλκού από μεταλλικές και θειούχες φάσεις που είναι παγιδευμένες στην σκωρία. Αρχικό βήμα της μεθόδου είναι η άλεση του υλικού. Αποτελεί από τα σημαντικότερα βήματα της μεθόδου καθώς το υλικό αλέθεται σε λεπτομερή τεμάχια ώστε να επέλθει σημαντικός διαχωρισμός των επιμέρους υλικών. Ανάλογα με την σύσταση του υλικού γίνεται επιλογή των αντιδραστηρίων, του συλλέκτη, του αφριστικού και κατασταλτικού μέσου, του διασπορέα, του ρυθμιστή pH, του μέσου κροκίδωσης κ.ά. όπου εξαρτώνται από την επιπλευσιμότητα και την διαφορά στην επιφανειακή υδροφιλία που εμφανίζει η σκωρία συγκριτικά με τις υπόλοιπες φάσεις. Μέσω της διαδικασίας της επίπλευσης σκωρίας χαλκού

μπορούν να ληφθούν συμπυκνώματα χαλκού υψηλής ποιότητας, όπου αρχικά γίνεται θραύση του υλικού σε χονδρόκοκκα τεμάχια κι έπειτα η λειοτρίβηση τους σε λεπτόκοκκα. Ακολουθεί η διαδικασία ταξινόμησης μεγεθών τεμαχίων και η ανάμειξη τους με τα επιλεγόμενα αντιδραστήρια. Αφού έχει τελειώσει η διαδικασία της προκατεργασίας του υλικού, πραγματοποιείται η επίπλευση και τέλος αφυδάτωση του. Τελικά, τα συμπυκνώματα του χρήσιμου και του στείρου επεξεργάζονται, με σκοπό να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες του χαλκού που περιέχονται και στα δύο.



**Εικόνα 4.4.** Διάγραμμα ροής για την διαδικασία επίπλευσης σκωρίας χαλκού προς ανάκτηση χαλκού (Hongyu Tian, 2021)

Επειδή όπως έχει ήδη αναφερθεί οι σκωρίες χαλκού είναι ιδιαίτερα ετερογενείς σαν υλικά, η επιλογή των κατάλληλων αντιδραστηρίων για να πραγματοποιηθεί η επίπλευση μπορεί να διαφέρει. Όμως, οι συλλέκτες που επιλέγονται συνήθως για τις διαδικασίες επίπλευσης σκωρίας χαλκού για τις ματ ή μεταλλικές χάλκινες επιφάνειες με σκοπό την επιλεκτική προσρόφηση και την δημιουργία υδροφοβίας στην εξωτερική τους επιφάνεια είναι sodium sec-butyl xanthate, potassium amyl xanthate, and alkyl hydroxamate ή μίγμα αυτών για βελτιωμένη απόδοση. Ως αφριστικά μέσα χρησιμοποιούνται συνήθως methyl isobutyl carbinol (MIBC) και το έλαιο πεύκου, με σκοπό την μείωση επιφανειακής τάσης του νερού για δημιουργία φυσαλίδων και την καλύτερη επιφανειακή απορρόφηση του προς επίπλευση χαλκού. Επίσης, ως κατασταλτικό χρησιμοποιείται η υδροξυαιθυλοκυτταρίνη για τον μαγνητιτή και οξείδιο του ασβεστίου για την ρύθμιση του pH και ως κροκιδωτικό μέσο .

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου της επίπλευσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η σύνθεση και η σύσταση της σκωρίας χαλκού, τον χρόνο που πραγματοποιείται η κατεργασία, το pH του πολφού, το κλάσμα μεγέθους των σωματιδίων, τα αντιδραστήρια κ.ά. Βασικός παράγοντας όμως, φαίνεται να αποτελεί ο χρόνος και ο τρόπος όπου έχει ψυχθεί η σκωρία. Οι σκωρίες χαλκού, όπως και οι περισσότερες σκωρίες, ψύχονται με τρεις διαφορετικούς τρόπους και χωρίζονται σε βραδείας – φυσικής ψύξης, ψύξη με εμφύσηση αέρα και με σβήσιμο από νερό. Οι σκωρίες βραδείας ψύξης, φαίνονται πιο αποτελεσματικές στην ανάκτηση χαλκού από επίπλευση, καθώς ελαχιστοποιείται η επίδραση του ιξώδους στην μεταφορά μάζας και αναπτύσσονται κόκκοι ματ ή μεταλλικού χαλκού που βοηθούν στα επόμενα στάδια της επεξεργασίας. (Hongyu Tian, 2021)

Η ανάκτηση χαλκού από σκωρία χαλκού μέσω της διαδικασίας της επίπλευσης, μπορεί να έχει πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα αφού πραγματοποιείται χωρίς την ανακύκλωση άλλων πολύτιμων μετάλλων. Όμως, η διαδικασία επεξεργασίας σκωρίας με επίπλευση έρχεται αντιμέτωπη με ορισμένες περιβαλλοντικές προκλήσεις, καθώς απαιτεί μεγάλες ποσότητες νερού, που τελικά καταλήγουν ένα υγρό απόβλητο για το οποίο πρέπει να εγκατασταθεί λίμνη απόθεσης τελμάτων όπου καταλαμβάνουν μεγάλες εκτάσεις. Εναλλακτική λύση θα αποτελούσε η πήξη του παραγόμενου συμπυκνώματος σκωρίας. Εφαρμογές της μεθόδου επίπλευσης λαμβάνουν χώρα σε μεγάλο όγκο και συνήθως σε σκωρίες που έχουν ήδη επεξεργαστεί, με σκοπό την δημιουργία συμπυκνώματος. (Sergio Demetrio, 2000)

### **4.3. Άλλες Χρήσεις**

Σε πολλές περιπτώσεις τα χρήσιμα μέταλλα που περιέχονται στην σκωρία είναι σε πολλή μικρή περιεκτικότητα, με αποτέλεσμα η ανάκτηση τους να είναι οικονομικά ασύμφορη για τις βιομηχανίες. Σε συνδυασμό με τα αυστηρά περιβαλλοντικά πλαίσια και τις οικονομικές επιβαρύνσεις που τίθενται για τα απόβλητα των βιομηχανιών, έγιναν αρκετές μελέτες με σκοπό την εναλλακτική χρήση των σκωριών ως υλικά. Διερευνήθηκε η χρήση τους για την παραγωγή διαφορετικών προϊόντων προστιθέμενης αξίας όπως συνδυαστικά με κλίνκερ για την παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος, σε διάφορα εργαλεία κοπής, λειαντικά κ.ά., σε πλακάκια, γυαλί, ακόμα και ως αδρανή υλικά (Birga Gorai, 2003).

#### **4.3.1. Δομικό υλικό**

Η κατασκευαστική βιομηχανία θεωρείται μία από τις σημαντικότερες πηγές εκπομπών αέριων του θερμοκηπίου και πιο συγκεκριμένα διοξειδίου του άνθρακα, με τις τσιμεντοβιομηχανίες να είναι υπεύθυνες για το 7-8% των συνολικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Έτσι, για την επίτευξη μείωσης του ανθρακικού αποτυπώματος χρησιμοποιεί ανακυκλωμένα υλικά ή απόβλητα για τις κατασκευές και την παραγωγή προϊόντων. Με την χρήση σκωρίας χαλκού στις βιομηχανίες σκυροδέματος ως μερική αντικατάσταση του τσιμέντου ή πρώτων υλών παραγωγής του, είτε ως λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα αδρανή για το σκυρόδεμα, μπορεί να επιτευχθεί μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης από την παραγωγή του τσιμέντου και από την απόθεση της σκωρίας χαλκού, καθώς και μείωση της ποσότητας απορριπτόμενης σκωρίας. Γενικά η σκωρία χαλκού εκτός από λεπτόκοκκα και



χονδρόκοκκα αδρανή, χρησιμοποιείται ως πρόσμιξη για το σκυρόδεμα, πηγή σιδήρου προς αύξηση της σκληρότητας και αντοχής του, συμπληρωματικό ποζολανικό υλικό και για την αντίσταση που εμφανίζει στην προσβολή από θειικά (Tina Chanda Phiri P. S., 2021).

Σύμφωνα με το Αμερικανικό Ινστιτούτο σκυροδέματος, που χρησιμοποίησε στις μελέτες του σκωρία χαλκού από την περιοχή Bahia της Βραζιλίας ως δομικό υλικό, παρατηρήθηκε ότι ήταν αντίστοιχο του παραδοσιακού ή ακόμα ότι προσαρμοζόταν καλύτερα σε κάποιες εφαρμογές. Πραγματοποιήθηκαν διάφορες έρευνες, για την αντοχή της ως κονίαμα με την άλεση της σκωρίας σε σφαιρόμυλο να αποδίδει τα καλύτερα αποτελέσματα, για τις επιδράσεις της στην τριβή, την εργασιμότητα, την καθίζηση, την διάβρωση συγκριτικά με τον χάλυβα οπλισμού, καθώς και χαρακτηριστικά συρρίκνωσης και αντοχής σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ως αποτέλεσμα, η σκωρία χαλκού θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά ως ένα πολύ χρήσιμο πληρωτικό για το σκυρόδεμα αυξάνοντας την θλιπτική αντοχή του, ως πρώτη ύλη για τη δημιουργία τσιμέντου ή ως αντικατάσταση ενός μέρους του τσιμέντου (Bipra Gorai, 2003).

#### **4.3.2. Λειαντικά εργαλεία**

Η σκωρία χαλκού, μελετήθηκε και ως κεραμική πρώτη ύλη με σκοπό την χρήση της ως συνδετικό συστατικό σε κεραμικά υλικά για την βελτίωση των ιδιοτήτων μηχανικής συντήρησης των κεραμικών λειαντικών εργαλείων. Σύμφωνα με μελέτες των Szyrle and Wozniak (1988), ιδιότητες της σκωρίας χαλκού όπως η ικανότητα των κόκκων να αντέχουν μεγάλα φορτία και η γεωμετρία τους παρομοιάζονται με εκείνες των παραδοσιακών λειαντικών υλικών, αν και εμφανίζουν μειωμένη μικροσκληρότητα. Γι' αυτό, λειαντικά υλικά προερχόμενα από σκωρία χαλκού χρησιμοποιούνται για μη σιδηρούχα υλικά, ξύλα και πλαστικά, όπου η ειδική απόδοση της μηχανικής κατεργασίας προσεγγίζει εργαλεία που περιέχουν καρβίδια του πυριτίου. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ως συνδετικό υλικό στην προετοιμασία του τροχού λείανσης όπου πλεονεκτούσε στην αντοχή, στα χαρακτηριστικά κοπής, στην διάρκεια ζωής και στην επιφανειακή αντοχή, σε συνδυασμό με επίτευξη χαμηλότερου πορώδους της επιφάνειας του εδάφους (Bipra Gorai, 2003).

#### **4.3.3. Γυαλί, πλακάκια και εργαλεία κοπής**

Στα πλακάκια, η σκωρία χαλκού έχει αναφερθεί ότι χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο άστριων στην παραγωγή κεραμικών πλακιδίων επένδυσης, με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση της μηχανικής αντοχής των πλακιδίων στο εύρος των θερμοκρασιών που συμβαίνει έντονη πυροσυσσώματωση στους 1100°C εξαιτίας του σχηματισμού υγρής φάσης ενισχύοντας την επίδραση κατά την στερεοποίηση. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο σε πλακάκια που προορίζονται για διάφορες χρήσεις, καθώς στην διαδικασία της πυροσυσσώματωσης μειώνεται ο αριθμός των σωματιδίων και οι πόροι εξαλείφονται αφού συμβαίνει ταχεία άνοδος της θερμοκρασίας του υλικού προωθώντας την σύκνωση του και παρακάμπτοντας την τράχυνση που εμφανίζεται σε άλλες περιπτώσεις. Πειραματικά η σκωρία χαλκού έχει αξιοποιηθεί και προς δημιουργία έγχρωμων υάλων (Bipra Gorai, 2003).



#### **4.3.4. Κοκκώδη υλικά, αδρανή οδοποιίας και τσιμέντου**

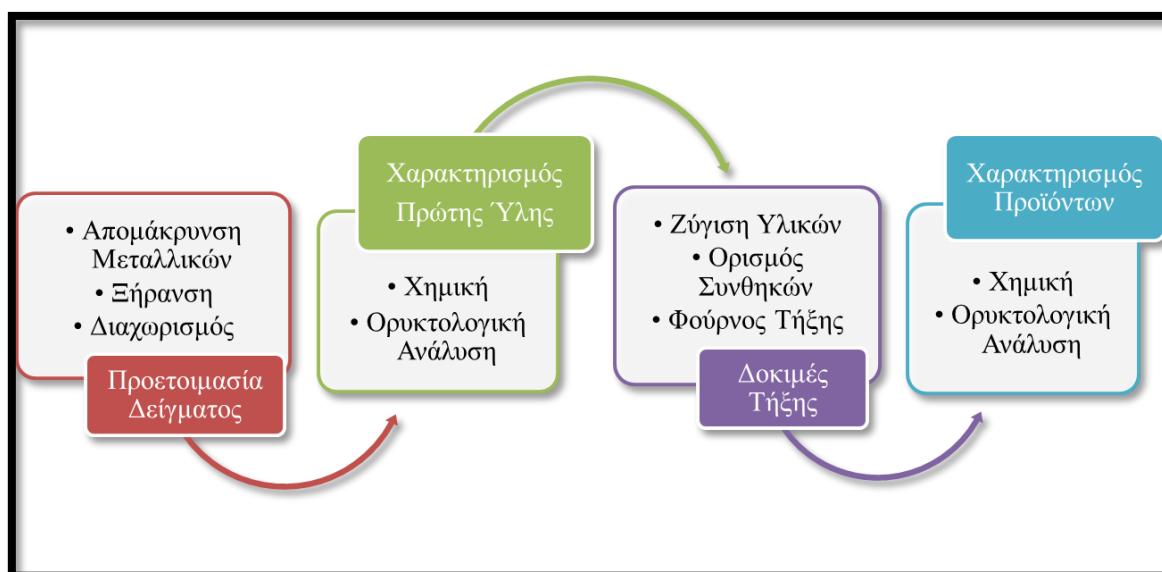
Η χρήση των σκωριών χαλκού έχει βρει εφαρμογή και ως κοκκώδη υλικά βάσης και επιχώματος με σκοπό την υποκατάσταση αδρανών υλικών σε ασφαλτο, υλικά συμπλήρωσης σε ορυχεία, για μετασχηματιστές σιδηροδρόμων, λειαντικά αμμοβολής, υλικών στέγης και ως ανάμιξη στα τσιμέντα. Συνήθως βρίσκουν εφαρμογή σε οδοστρώσεις θερμού μίγματος και ανάλογα με το μέγεθος του και τον τρόπο ψύξης τους χρησιμοποιούνται είτε ως λεπτόκοκκα, είτε ως χονδρόκοκκα υλικά, επηρεάζοντας την αντοχή και τη σκληρότητα του τελικού μίγματος βελτιώνοντας την σταθερότητα του (Bipra Gorai, 2003).

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 5.1. Γενικά

Η πειραματική διαδικασία που έλαβε μέρος στην παρούσα διπλωματική εργασία, με σκοπό την ανάκτηση χαλκού από σκωρία χαλκού περιλαμβάνει:

- **Προετοιμασία δείγματος – δειγματοληψία.** Αποτελεί το αρχικό στάδιο της διαδικασίας, στο οποίο ακολούθησαν κατά σειρά η απομάκρυνση των μεγάλων μεταλλικών στοιχείων, η θραύση και η λειοτριβήση της, η ξήρανση του υλικού ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία του και ο διαχωρισμός της σκωρίας σε δείγματα και αντιδείγματα.
- **Χαρακτηρισμός δείγματος.** Για τον χαρακτηρισμό του δείγματος έγινε χημική ανάλυση με δύο μεθόδους: (α) με φθορισμό ακτίνων X (X – Ray Fluorescence, XRF) και (β) με διαλυτοποίηση του δείγματος και μέτρηση των στοιχείων στο διάλυμα με Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με χρήση φλόγας (AAS) και σε Φασματομέτρο Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα Αργού (ICP OES), καθώς και η ορυκτολογική του ανάλυση με μεθόδους περίθλασης ακτίνων X (X – Ray Diffraction, XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και χρήση μικροανάλυσης (SEM/EDS).
- **Δοκιμές πυρομεταλλουργικής ανάκτησης** μέσω της τήξης της σκωρίας χαλκού με προσθήκη αναγωγικού μέσου κωκ σε θερμοκρασίες γύρω από τους 1400°C. Τα προϊόντα των δοκιμών αυτών αρχικά διαχωρίζονται στο παραγόμενο μέταλλο και στη δευτερογενή σκωρία και αναλύονται περαιτέρω με τις μεθόδους ανάλυσης φθορισμού ακτίνων X (XRF), μεθόδου διαλυτοποίησης σύντηξης με βόρακα και με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD).



Σχήμα 5.1. Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας

## **5.2. Προετοιμασία Δείγματος**

Το δείγμα όπως παραλήφθηκε από την εταιρεία Halcor μαζί με την σακούλα ζύγιζε αρχικά 3,4664 kg. Στο αρχικό δείγμα πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση των μεταλλικών με χειροδιαλογή. Ο καθαρός χαλκός που απομακρύνθηκε με την διαδικασία της χειροδιαλογής ζύγιζε 0,7667 kg. Άρα το αρχικό δείγμα τελικά ζύγιζε 2,6997 kg. Χρησιμοποιώντας δειγματολήπτη Jones το αρχικό δείγμα διαχωρίστηκε σε δείγμα εργασίες και αντίδειγμα. Έπειτα το δείγμα εργασίας υποβλήθηκε σε ξήρανση στους 110°C για 24 ώρες. Αφού ξηράνθηκε, διαχωρίστηκε περεταίρω με δειγματολήπτη Jones σε δείγματα με σκοπό την εκτέλεση χημικών και ορυκτολογικών διαχωρισμών και αναλύσεων για τον χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης αλλά και για τις πειραματικές δοκιμές τήξης που ακολουθούν. Τα δείγματα που διαχωρίστηκαν με σκοπό την χημική και ορυκτολογική ανάλυση αλλά και την εκτέλεση των δοκιμών αναγωγής λειοτριβήθηκαν με LabTechnics LM2 Laboratory Pulverising Mill, με μέγιστο μέγεθος κόκκων τα 63 μm.



**Εικόνα 5.1.** Δείγμα σκωρίας χαλκού από την εταιρεία Halcor

### **5.2.1. Λειοτρίβηση και Κοσκόνιση**

Για να προσδιοριστεί η σύσταση της πρώτης ύλης (σκωρίας χαλκού) ακολουθήθηκαν οι επόμενες διαδικασίες χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης. Αρχικά λήφθηκε μία μικρή ποσότητα της πρώτης ύλης, περίπου στα 10g και λειοτριβήθηκε περεταίρω σε γουδί, καθώς ορισμένες από τις αναλύσεις απαιτούσαν αρκετά λεπτόκοκκο υλικό.



**Εικόνα 5.2.** Λειοτριβήση δείγματος σκωρίας χαλκού σε γουδί

Μετά την λειοτριβήση της απαιτούμενης ποσότητας σκωρίας χαλκού στο γουδί, το δείγμα κοσκινίστηκε σε κόσκινο  $-45\mu\text{m}$  με σκοπό να απομακρυνθούν τα πολύ μικρά μεταλλικά στοιχεία που είχαν παραμείνει και να μην συνυπολογιστούν στην ανάλυση. Με αυτό τον τρόπο οι αναλύσεις αφορούν μόνο την σκωρία χαλκού.

### **5.3. Χημική Ανάλυση**

Η χημική ανάλυση του δείγματος πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους. Αρχικά για ένα πιο γρήγορο και εύκολο προσδιορισμό πραγματοποιήθηκε ανάλυση με τη μέθοδο φθορισμού ακτινών X (XRF) και έπειτα ακολούθησε υγρή μέθοδος διαλυτοποίησης.

#### **5.3.1. Μέθοδος φθορισμού ακτινών X (XRF)**

Η μέθοδος φασματομετρίας με ακτίνες X αποτελεί μία ενόργανη μέθοδο προσδιορισμού των στοιχείων που βρίσκονται σε μια στερεή ανόργανη μάζα. Η λειτουργία του οργάνου αφορά την ακτινοβολήση ενός ατόμου με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας, όπου θα εκπεμφθούν από το άτομο ακτίνες X που σχετίζονται με την μετακίνηση των ηλεκτρονίων του ατόμου μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών στοιβάδων. Η ενέργεια αυτή που χρησιμοποιείται για την διέγερση των φωτονίων είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων μίας συγκεκριμένης στοιβάδας όπου μπορεί να προκληθεί αποβολή ηλεκτρονίου από αυτή. Η κενή θέση που προκύπτει από την αποβολή του ηλεκτρονίου συμπληρώνεται με μετάπτωση ηλεκτρονίου από υψηλότερη στοιβάδα ενέργειας με παράλληλη εκπομπή ακτίνας X με

ενέργεια ίση με τη διαφορά των δύο στοιβάδων που εμπλέκονται. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φθορισμός και η εκπεμπόμενη ακτινοβολία, ακτινοβολία φθορισμού. Η ενεργειακή διαφορά των δύο στοιβάδων που προκύπτει είναι συγκεκριμένη για κάθε στοιχείο αφού τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις στις στοιβάδες. Ένας Φασματογράφος XRF αποτελείται από μία πηγή διέγερσης του δείγματος, διατάξεις ανίχνευσης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X και συλλογή του φάσματος. (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, accessed 2022)

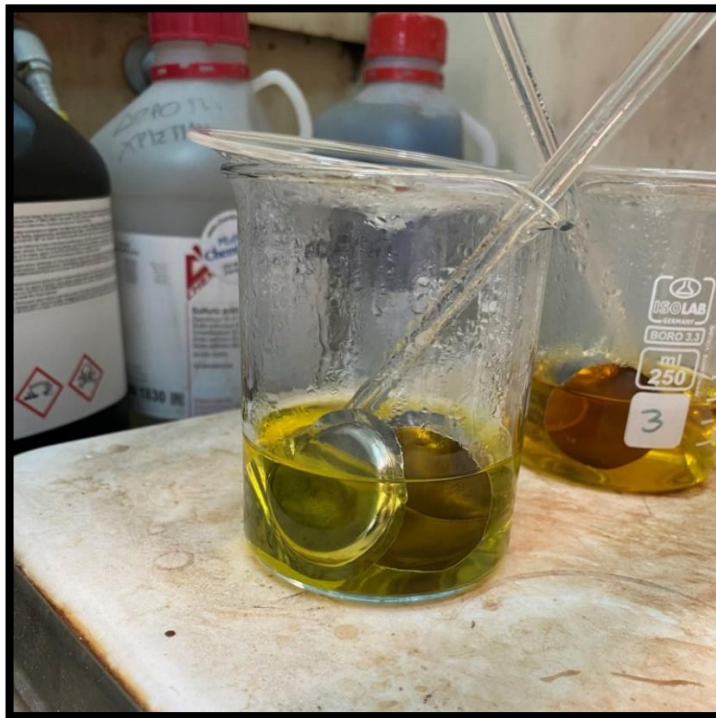
### 5.3.2. Μέθοδος διαλυτοποίησης – Σύντηξη με βόρακα

Οι συντήξεις με βόρακα είναι εργαστηριακές κυρίως διαδικασίες που χρησιμοποιούνται ως συλλιπάσματα ή ρευστοποιητές (fluxes) κατά την χημική ανάλυση υλικών όπως ορυκτών, σκωριών, τσιμέντων, κεραμικών και διάφορων υλικών που δεν διαλύονται πλήρως με οξέα. Η χρήση του βόρακα οφείλεται στην ιδιότητα του να μπορεί να τήξει πολλά δυσδιάλυτα υλικά. Η διαδικασία αφορά το δείγμα σε κονιοποιημένη μορφή σε ποσότητα πενταπλάσια έως δεκαπλάσια από αυτή του βόρακα που θα χρησιμοποιηθεί και πυρακτώνονται σε θερμοκρασία 1000 – 1100°C σε χωνευτήρια λευκόχρυσου. Η διαδικασία της σύντηξης αφορά τον βόρακα που τήκεται και διαλύει την μάζα του υλικού και μετατρέπουν ένα υγρό, ομοιογενές διάλυμα. (Θανάσης Βαλαβανίδης, 2016). Πιο αναλυτικά η διαδικασία περιλαμβάνει:

- Ζύγιση 1 – 1,5 g μίγματος βόρακα το οποίο αποτελείται από  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  και  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  σε αναλογία 1:1:1. Η πιο σύνηθες ποσότητα βόρακα που χρησιμοποιείται είναι περίπου 1,2 g και φροντίζουμε να είναι περίπου η ίδια ποσότητα αντιδραστηρίου σε κάθε δείγμα
- Αφού ζυγιστεί η ποσότητα του αντιδραστηρίου, ζυγίζονται 0,1 g δείγματος με ακρίβεια τουλάχιστον τριών δεκαδικών ψηφίων
- Αφού τελειώσουν οι ζυγίσεις, προστίθενται το αντιδραστήριο και το δείγμα σε καθαρή πλατίνα, όπου το μείγμα αναδεύεται με λεία πλευρά υάλινης ράβδου με σκοπό μία πολύ καλή ομογενοποίηση
- Έπειτα η καλά ομογενοποιημένη πλατίνα τοποθετείται στον φούρνο. Ο φούρνος ρυθμίζεται να φτάσει από θερμοκρασία δωματίου έως τους 1000°C σε χρόνο μία ώρα και 45 λεπτά και να παραμείνει στην θερμοκρασία σύντηξης στους 1000°C για μία ώρα
- Παρασκευάζεται και τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) 37%, με περίπου 30 ml υδροχλωρικού οξέος και 70 ml νερού ( $\text{H}_2\text{O}$ ).
- Μόλις τελειώσει η διαδικασία της σύντηξης στον φούρνο, οι πλατίνες απομακρύνονται αμέσως και τοποθετούνται στο ποτήρι ζέσεως με το ζέον διάλυμα υδροχλωρικού οξέος
- Αναμονή μέχρι να διαλυθεί και να κρυώσει το διάλυμα



- Αφού το διάλυμα έχει πάρει το χρώμα του υλικού και έχει απομακρυνθεί από την πλατίνα όλο το υλικό, ξεπλένονται καλά οι πλατίνες και ογκομετρείται το διάλυμα στα 200ml
- Μετά το τέλος της ογκομέτρησης, το διάλυμα διηθάται με φίλτρο 0,45 μm ώστε άμα δεν έχει διαλυθεί καλά το υλικό κατά την σύντηξη να απομακρυνθούν μεγάλα σωματίδια που θα επηρεάσουν την μέτρηση
- Τέλος, πραγματοποιούνται οι αραιώσεις του τελικού διαλύματος σε αναλογίες 1:10, 1:100, 1:10 Cs, 1:100 Cs με την μικρή ποσότητα κεσίου σε δύο αραιώσεις να βοηθάει στην ανίχνευση ορισμένων στοιχείων και οδηγούνται προς χημική ανάλυση.



**Εικόνα 5.3.** Τοποθέτηση πλατίνας με σκωρία χαλκού στο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος και διαλυτοποίηση

### 5.3.3. Μέθοδος διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό (Aqua Regia)

Η μέθοδος διαλυτοποίησης με βασιλικό ύδωρ χρησιμοποιήθηκε στην αρχή και το τέλος της πειραματικής διαδικασίας με σκοπό τον προσδιορισμό της χημικής ανάλυσης της πρώτης ύλης και των μεταλλικών προϊόντων που προέκυψαν από τις πειραματικές διαδικασίες. Η πρώτη ύλη λειοτριβήθηκε με Pulverising Mill και τα μεταλλικά προϊόντα λειοτριβήθηκαν με την μορφή ρινισμάτων και πάρθηκε δείγμα 0,3g από το καθένα με σκοπό να διαλυτοποιηθεί. Η χημική ανάλυση των δειγμάτων περιλάμβανε διαλυτοποίηση με μίγμα οξέων HCl / HNO<sub>3</sub> σε αναλογία 1:3 (βασιλικό νερό), σύμφωνα με τη μέθοδο ΕΛΟΤ EN 13657. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή χώνευσης με μικροκύματα ETHOS του οίκου MILESTONE (Εικόνα 5.4).



**Εικόνα 5.4.** Συσκευή χώνευσης ETHOS

Μετά τη διαλυτοποίηση ακολούθησε διήθηση των δειγμάτων με ηθμό με μέγεθος πόρων 2-4 μμ και αραιώση των αρχικών δειγμάτων σε ογκομετρικές φιάλες των 200ml (**Εικόνα 5.5**).



**Εικόνα 5.5.** Διήθηση μεταλλικών δειγμάτων μετά την διαλυτοποίηση σε ογκομετρικές φιάλες

Η ανάλυση των στοιχείων Cu, Fe, Al, Ti, Mg, Mn, Cr, Zn, Pb στα διαλύματα πραγματοποιήθηκε σε Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (μοντέλο PE PinAAcle 900T) με χρήση φλόγας και σε Φασματομέτρο Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα Αργού, ICP OES (μοντέλο PE Optima 8000), σε αραιωμένα διαλύματα με αναλογίες 1:10, 1:100 και 1:500. Ο ηθμός μεταφέρθηκε σε πυρωμένο και ήδη ζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης και πραγματοποιήθηκε πύρωση στους 900°C για 45 λεπτά, με σκοπό τον προσδιορισμό του αδιάλυτου υπολείμματος της διαλυτοποίησης. (ΕΛΟΤ EN 13657) (American Public Health - 23rd Edition, 2017)

## **5.4. Ορυκτολογική Ανάλυση**

Η ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιείται στην πρώτη ύλη με σκοπό τον προσδιορισμό των κύριων και δευτερευόντων ορυκτών που συμπεριλαμβάνονται στο εξεταζόμενο δείγμα σκωρίας χαλκού. Για τον προσδιορισμό αυτό πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περιθλασιομετρία ακτίνων X (XRD) με το περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D8 Focus και οι μικροσκοπικές παρατηρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol6380LV εφοδιασμένο με μικροαναλυτή που βρίσκεται στην σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π.

### **5.4.1. Περιθλασιομετρία Ακτίνων X (XRD)**

Η περιθλασιομετρία ακτίνων X είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται σε διάφορα υλικά που περιλαμβάνουν ορυκτές φάσεις με σκοπό τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής του υλικού. Η λειτουργία του αφορά την ακτινοβολία ενός υλικού με προσπίπτουσες ακτίνες X μετρώντας έπειτα τις εντάσεις και τις γωνίες σκέδασης των ακτίνων X που προκύπτουν από το υλικό. Πιο συγκεκριμένα τα κρυσταλλικά άτομα διασκορπίζουν τις προσπίπτουσες ακτίνες X μέσω της αλληλεπίδρασης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ελαστική σκέδαση. Οι ακτίνες X χρησιμοποιούνται για να παράγουν το σχέδιο περίθλασης, καθώς το μήκος κύματος τους ( $\lambda$ ) συνήθως είναι ίδιας τάξης μεγέθους με την απόσταση  $d$  μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων. Ο προσδιορισμός γίνεται μέσω της εξεταζόμενης έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας, σε όλες τις γωνίες  $\theta$  πρόσπτωσης επί της επιφάνειας ενός κρυσταλλικού υλικού μονοχρωματικής ακτινοβολίας για την εφαρμογή του τύπου Bragg. Ο νόμος του Bragg αφορά τον συνδυασμό του μήκους κύματος  $\lambda$  και της διεύθυνσης πρόσπτωσης των ακτίνων X επιφέροντας έντονες κορυφές στην παρατηρούμενη σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Οι ακτίνες X έπειτα ανακλώνται από τα πλεγματικά επίπεδα και συμβάλουν ενισχυτικά για συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ . (TWI, 2022)

### **5.4.2. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM/EDS)**

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης αποτελεί όργανο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και η λειτουργία του βασίζεται στη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων με σκοπό να ακτινοβοληθεί η μελετώμενη επιφάνεια. Η δέσμη ηλεκτρονίων «πέφτει» πάνω στην επιφάνεια του αντικείμενου και έτσι επιτυγχάνεται η σάρωσή του. Ηλεκτρόνια και αντικείμενο αλληλεπιδρούν με αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερεύουσας ακτινοβολίας. Μετά την πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων πάνω στο αντικείμενο εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή



ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα καθώς και ακτίνες X. Καταγράφονται έτσι και δημιουργούνται ψηφιακές εικόνες απεικόνισης του αντικειμένου μέσω δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Μέσω της καταγραφής και της ανάλυσης των ακτινών X που εκπέμπονται δημιουργούνται φάσματα τα οποία περιέχουν πληροφορίες για την ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας. Με την χρήση των εικόνων, αλλά κυρίως των φασμάτων, προκύπτουν πληροφορίες για τα άτομα των στοιχείων από τα οποία αποτελείται η συγκεκριμένη επιφάνεια. Δηλαδή, τελικά προκύπτουν πληροφορίες για την μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας του αντικειμένου. (Τζαμτζής, Εγχειρίδιο εργαστηριακών ασκήσεων του μαθήματος Αναλυτική χημεία και ΦΜΑ)

## 5.5. Πειραματικές Δοκιμές Τήξης

Οι πειραματικές δοκιμές τήξης πραγματοποιήθηκαν σε δείγμα σκωρίας χαλκού από την δευτερογενή παραγωγή της εταιρείας Halcor που περιέχει υψηλό ποσοστό χαλκού. Σκοπός των πειραματικών δοκιμών τήξης ήταν η ανάκτηση του υψηλού ποσοστού χαλκού που περιεχόταν στην σκωρία. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν βάση της βιβλιογραφίας που αντλήθηκε βασίστηκαν κυρίως στην αναφορά «Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από σκωρία χαλκού και επαναχρησιμοποίηση της υπολειπόμενης δευτερογενούς σκωρίας» (Prince Sarfo, 2017). Ως συμπληρωματική βιβλιογραφία για την σωστή επιλογή συνθηκών επιλέχθηκαν τα άρθρα:

- «Ολοκληρωμένη ανασκόπηση για τη μεταλλουργική ανακύκλωση και τον καθαρισμό της σκωρίας χαλκού» (Hongyu Tian, 2021)
- «Μηχανισμός ανακατασκευής μεταλλικής φάσης προς βελτίωση της αξιοποίησης χαλκού και σιδήρου από σκωρία χαλκού» (Zheng Guo, 2016)
- «Χαρακτηριστικά και αξιοποίηση σκωρίας χαλκού – μία ανασκόπηση» (Bipra Gorai, 2003)
- Το δυναμικό για απόβλητα σκωρίας χαλκού ως πόρος για μία κυκλική οικονομία: Μία ανασκόπηση – Μέρος II» (Tina Chanda Phiri P. S., 2021)

Παρόλο που τα χαρακτηριστικά της σκωρίας χαλκού από την εταιρεία Halcor διαφέρουν αρκετά από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην βιβλιογραφία που επιλέχθηκε, κυρίως ως προς την περιεκτικότητα του χαλκού (υψηλή περιεκτικότητα σε χαλκό έναντι χαμηλής), τα χημικά χαρακτηριστικά παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες, οπότε όμοιες συνθήκες μπορούν να επιλεγθούν και στις δύο περιπτώσεις.

### 5.5.1. Συνθήκες Τήξης

Για την τήξη και την ανάκτηση χαλκού από την φάση της σκωρίας χαλκού επιλέχθηκε η μέθοδος της ανθρακοθερμικής αναγωγής σε αδρανές περιβάλλον αέρα, στην οποία το οξειδίο του χαλκού που περιέχεται στην σκωρία, ανάγεται σε μεταλλικό χαλκό και διαχωρίζεται με μεταλλική μορφή από την υπολειπόμενη σκωρία. Κατά την τήξη της σκωρίας χαλκού ένα μικρό ποσοστό κι άλλων στοιχείων τήκεται και συμπαρασύρεται στο μεταλλικό λουτρό χαλκού, όπως ο σίδηρος, και ορισμένα στοιχεία εξαχνώνονται, όπως ο μόλυβδος και ο

ψευδάργυρος, ενώ τα περισσότερα παραμένουν στην σκωρία. Για τον προσδιορισμό των «βέλτιστων» συνθηκών τήξης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μεταβάλλοντας ορισμένες κύριες παραμέτρους. Οι κύριες παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν:

- Η θερμοκρασία πραγματοποίησης της ανθρακοθερμικής αναγωγής (1350, 1400, 1450 ή 1500°C)
- Η ποσότητα του μεταλλουργικού κωκ που χρησιμοποιήθηκε (0,6, 0,75, 0,9 ή 1,05g στα 75 g σκωρίας)
- Ο χρόνος παραμονής της σκωρίας χαλκού στον φούρνο τήξης (30, 60, 90 ή 120 min)

Όλο το δείγμα σκωρίας χαλκού που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές ήταν λειοτριβημένο με LM2 Laboratory Pulverising Mill, με μέγιστο μέγεθος κόκκων 63 μm, άρα δεν υπήρχε διαφοροποίηση στο κοκκομετρικό κλάσμα.

### 5.5.2. Φούρνος Τήξης

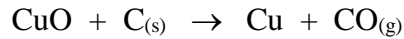
Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές τήξης είναι της εταιρείας THERMAWATT με ηλεκτρικές αντιστάσεις. Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του είναι στους 1800°C με ψηφιακό ελεγκτή PID διπλής οθόνης και για την διάρκεια ζωής του με σταθερή απόδοση αποτελείται από διπυριτικό μολυβδαίνιο ( $\text{MoSi}_2$ ) με θερμαντικά στοιχεία αλοχρωμίου. Επίσης διαθέτει συστήματα συνεχούς ψύξης σε συνδέσεις θερμαινόμενων υλικών, συμπαγής πολυστρωματική διάταξη χαμηλής θερμικής μάζας και μόνωσης αλουμίνας εξαιρετικά υψηλής καθαρότητας και τέλος απαγωγό για απομάκρυνση καυσαερίων και καπνών.



Εικόνα 5.6. Φούρνος ηλεκτρικών αντιστάσεων

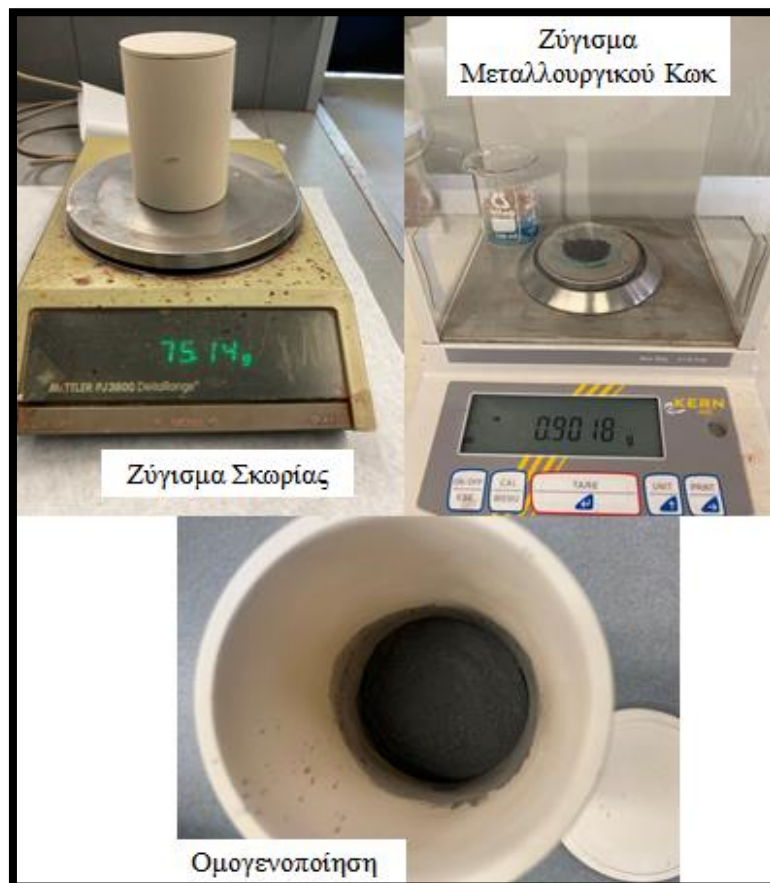
### 5.5.3. Πειραματική Διαδικασία

Κατά την πειραματική διαδικασία, εκτός από την πρώτη ύλη που αφορά την σκωρία χαλκού από δευτερογενή παραγωγή χρησιμοποιήθηκε επίσης ως αναγωγικό μέσο μεταλλουργικό κωκ με περιεκτικότητα σε άνθρακα (C) 96,5855%. Η ποσότητα του μεταλλουργικού κωκ που χρησιμοποιήθηκε υπολογίστηκε με βάση την απαιτούμενη ποσότητα οξειδίου του χαλκού που θα μπορούσε να ανάγει σύμφωνα με την αντίδραση:



Αφού στο δείγμα η περιεκτικότητα του οξειδίου του χαλκού είναι 7,9% τότε για 100 g σκωρίας που περιέχουν 7,9 g οξειδίου του χαλκού απαιτούνται 1,191 g C. Ανάγοντας την περιεκτικότητα άνθρακα που περιέχεται στο κωκ, για 100 g σκωρίας απαιτούνται 1,234 g μεταλλουργικού κωκ.

Αφού ζυγιστούν οι απαιτούμενες ποσότητες σκωρίας και μεταλλουργικού κωκ με αναλογία 1:0,012, προστίθενται σε ένα δοκίμιο πυριτικής ζιρκονίας (Zircon) περιεκτικότητας έως 196ml με μέγιστη αντοχή σε θερμοκρασία στους 1500°C και αναδεύεται πολύ καλά ώστε το κωκ να είναι καλά διασκορπισμένο μέσα στην σκωρία.



**Εικόνα 5.7.** Ζύγισμα σκωρίας – μεταλλουργικού κωκ και ομογενοποίηση τους στο δοκίμιο τήξης

Η ανθρακοθερμική αναγωγή λαμβάνει χώρα σε φούρνο τήξης σε θερμοκρασίες από 1350 έως 1500°C. Το δοκίμιο καλύπτεται με το καπάκι του, με τέτοιο τρόπο ώστε τα παραγόμενα αέρια να μπορούν να απομακρυνθούν από αυτό χωρίς να προκαλέσουν ανεπιθύμητες επιπλοκές στην διαδικασία. Ο φούρνος ρυθμίζεται έτσι ώστε να φτάσει την απαιτούμενη θερμοκρασία μέσα σε τρεις ώρες και ύστερα αφού την φτάσει παραμένει σύμφωνα με τον χρόνο παραμονής που έχουμε ορίσει. Μετά το πέρας της διαδικασίας ο φούρνος παραμένει κλειστός μέχρι να φτάσει αργά σε χαμηλές θερμοκρασίες ώστε να μην προκληθεί κάποια επιπλοκή σε αλλαγή απότομης θερμοκρασίας. Αφού το δοκίμιο ψυχθεί απομακρύνεται από τον φούρνο και σπάει με σκοπό να φανερωθούν τα προϊόντα που έχουν προκύψει. Προκύπτει ότι το παραγόμενο μέταλλο (λόγω μικρής μάζας) είναι ενσωματωμένο μέσα στη δευτερογενή σκωρία (**Εικόνα 5.8**), με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται κατάτμηση της σκωρίας και απομάκρυνση του παραγόμενου μετάλλου.



**Εικόνα 5.8.** Προϊόντα τήξης - Ενσωματωμένο μέταλλο με τη παραγόμενη δευτερογενή σκωρία

Στο παραγόμενο μέταλλο καθαρίζεται η επιφάνεια του με γυαλόχαρτο και η σκωρία λειοτριβείται και πραγματοποιείται χημικός χαρακτηρισμός και για τα δύο.





**Εικόνα 5.9.** Μεταλλικά προϊόντα δοκιμών τήξης

Για κάθε πείραμα ανθρακοθερμικής τήξης χρησιμοποιούνται 75g λειοτριβμένης σκωρίας χαλκού και διάφορες ποσότητες μεταλλουργικού κωκ από 0,6 – 1,05g, με τις άλλες παραμέτρους που μεταβάλλονται να είναι η θερμοκρασία τήξης από 1350 – 1500°C και ο χρόνος παραμονής από 30 – 120 min.

#### 5.5.4. Πειραματικός Σχεδιασμός

Με βάση τη βιβλιογραφία οι παράμετροι που επιλέχθηκαν και τα επίπεδα τους για την τήξη 100gr σκωρίας χαλκού είναι:

- Ποσότητα μεταλλουργικού κωκ (τιμές: 0,8, 1, 1,2 και 1,4g)
- Θερμοκρασία τήξης (τιμές 1350, 1400, 1450 και 1500°C)
- Χρόνος Παραμονής (τιμές 30, 60, 90, 120 min)

Για τον πλήρη πειραματικό σχεδιασμό συμπεριλαμβάνοντας όλους τους πιθανούς συνδυασμούς παραμέτρων, θα έπρεπε συνολικά να πραγματοποιηθούν 64 δοκιμές τήξης ( $4^3=64$ ). Κάτι τέτοιο καθίσταται σχεδόν αδύνατο να πραγματοποιηθεί, λόγω της απαίτησης αρκετού χρόνου, επάρκειας αντιδραστηρίων και δοκιμών. Έτσι, αποφασίστηκε η επιλογή κεντρικών συνθηκών που περιλαμβάνουν τη ποσότητα του μεταλλουργικού κωκ να είναι 1,2 g για τήξη 100 g σκωρίας χαλκού, η θερμοκρασία τήξης στους 1400°C και ο χρόνος παραμονής στα 60 min. Οι οποίες θα παραμένουν σταθερές και θα αλλάζει τιμή μόνο μία από τις παραμέτρους στην εκάστοτε δοκιμή με τις τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων να παραμένουν ίσες με τις αντίστοιχες κεντρικές συνθήκες.

Λόγω των περιορισμένων ποσοτήτων πρώτης ύλης, για κάθε πειραματική δοκιμή χρησιμοποιήθηκαν 75g σκωρίας χαλκού. Έτσι, η ποσότητα του μεταλλουργικού κωκ

μειώθηκε αναλογικά σε 0,6, 0,75, 0,9 και 1,05g. Αυτό οδήγησε στον σχεδιασμό 10 πειραματικών δοκιμών όπως φαίνονται στον επόμενο Πίνακα (Πίνακας 5.1).

**Πίνακας 5.1.** Σχεδιασμός Πειραματικών Δοκιμών

Αρ. Δοκ.	Παράμετρος Μεταβολής	Θερμοκρασία (°C)	Ποσότητα Άνθρακα (g)	Χρόνος Παραμονής (min)
4	<b>Μεταβολή Θερμοκρασίας Τήξης</b>	1350	0,9	60
<b>1</b>		<b>1400</b>	<b>0,9</b>	<b>60</b>
2		1450	0,9	60
3		1500	0,9	60
7	<b>Μεταβολή Ποσότητας Άνθρακα</b>	1400	0,6	60
<b>1</b>		<b>1400</b>	<b>0,9</b>	<b>60</b>
5		1400	0,75	60
6		1400	1,05	60
8	<b>Μεταβολή Χρόνου Παραμονής</b>	1400	0,9	30
<b>1</b>		1400	0,9	60
9		1400	0,9	90
10		1400	0,9	120

Η σειρά κατά την οποία διατάχθηκαν οι δοκιμές στον πίνακα είναι με σκοπό να είναι εμφανής η σειρά των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Το πείραμα 1 αντιστοιχεί στις κεντρικές συνθήκες που ορίστηκαν γι' αυτό οι πειραματικές συνθήκες έχουν ίσες τιμές και επαναλαμβάνεται ώστε να συμπληρωθεί ο πίνακας και να είναι εμφανής η διαφοροποίηση.

## 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 6.1. Χαρακτηρισμός Σκωρίας Χαλκού

#### 6.1.1. Υγρασία

Έπειτα από την δοκιμή απώλειας πύρωσης (L.O.I.) που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα σκωρίας χαλκού από την εταιρεία Halcor η υγρασία του δείγματος βρέθηκε ότι είναι 0,488% κ.β. σε ξηρή βάση. Αυτό προέκυψε από την ξήρανση του δείγματος για 24h σε ξηραντήρα στους 110°C και υπολογίστηκε σύμφωνα με τους υπολογισμούς που δίδονται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 6.1).

**Πίνακας 6.1.** Προσδιορισμός υγρασίας

Βάρος δείγματος σκωρίας πριν την ξήρανση (g)	1,0035
Βάρος κάψας (δοκιμίου) (g)	22,8970
Συνολικό βάρος πριν την ξήρανση (g)	23,9005
Συνολικό βάρος μετά τη ξήρανση (g)	23,8956
Υγρασία ( $100 \cdot (\text{Αρχικό} - \text{τελικό Βάρος}) / \text{Αρχικό Βάρος}$ ) (%)	<b>0,488</b>

#### 6.1.2. Χημικές Αναλύσεις

Η χημική ανάλυση του δείγματος σκωρίας χαλκού εκτελέστηκε με δύο τρόπους στο ίδιο δείγμα, αρχικά με την διαδικασία διαλυτοποίησης του στερεού με βόρακα μέσω σύντηξης και με XRF. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. δίνονται στον Πίνακα 6.2.

**Πίνακας 6.2.** Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων με σύντηξη και XRF (% κ.β.)

Χημικό στοιχείο	Πρώτη Σύντηξη	Δεύτερη Σύντηξη	XRF
Al	6,08	5,20	4,25
Ca	12,33	12,59	11,37
Cu	5,48	7,15	6,43
Fe	9,95	8,23	9,46
Mg	1,13	1,33	1,55
Cr	0,20	0,22	0,18
Si	9,22	11,60	6,55
Zn	0,84	0,60	0,64
Pb	0,21	-	0,16
Mn	0,14	-	0,13
Ti	0,27	-	0,26
P	-	-	9,21

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων πρόκειται για φωσφορικές σκωρίες, κάτι το οποίο είναι φυσιολογικό καθώς η εταιρεία χρησιμοποιεί ως συλλίπασμα κατά την παραγωγική της διαδικασία φωσφίδιο του χαλκού ( $\text{Cu}_3\text{P}$ ). Τα βασικά συστατικά της σκωρίας όπως φαίνεται στα αποτελέσματα είναι σε ποσοστά περίπου κατά μέσο όρο το ασβέστιο με 12,46%, ο σίδηρος με 9,09%, το πυρίτιο με 10,41% και ο φωσφόρος με 9,2%. Οι διαφορές των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν με την μέθοδο των διαλυτοποιήσεων είναι αρκετά συγκλίνουσες, καθώς και οι διαφορές μεταξύ των μεθόδων για τα βασικά στοιχεία δεν είναι μεγάλη, με εξαίρεση κυρίως τη μέτρηση του πυριτίου με XRF, για την οποία έχει διαπιστωθεί η απόκλιση από τις πραγματικές τιμές στο παρελθόν και δεν λαμβάνεται υπόψη.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι αναλύσεις που δίδονται στον προηγούμενο πίνακα με τις μεθόδους σύντηξης με βόρακα /μέτρησης ιόντων στο διάλυμα σύντηξης και XRF πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα της αρχικής σκωρίας χαλκού με πλήρη αφαίρεση των μεταλλικών από κόσκινο. Ωστόσο, δεδομένου ότι στις πειραματικές δοκιμές ανθρακοθερμικής αναγωγής χρησιμοποιήθηκε δείγμα σκωρίας χωρίς την αφαίρεση των μικρών μετάλλων που υπήρχαν σε αυτήν, πραγματοποιήθηκαν τρεις επιπλέον διαλυτοποιήσεις του δείγματος με βασιλικό νερό χωρίς την αφαίρεση των τεμαχίων μεταλλικού χαλκού. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών δίδονται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 6.3).

Όπως φαίνεται από τον πίνακα αυτόν υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση της περιεκτικότητας του χαλκού στα τρία δείγματα που εξετάστηκαν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο μεταλλικός χαλκός δεν τεμαχίζεται εύκολα κατά τη διαδικασία της λειοτρίβησης οπότε, το υλικό δεν είναι ομοιογενές και η τελική του περιεκτικότητα στο δείγμα εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την δειγματοληψία. Επιπλέον, ο μεταλλικός χαλκός που εμπεριέχεται επηρεάζει σημαντικά την χημική ανάλυση της πρώτης ύλης, καθώς επηρεάζει και την αναλογία των συστατικών της.

**Πίνακας 6.3.** Χημικές αναλύσεις πρώτης ύλης με διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό (% κ.β.)

Χημικό στοιχείο	Πρώτη Διαλυτοποίηση	Δεύτερη Διαλυτοποίηση	Τρίτη Διαλυτοποίηση
Al	3,82	2,71	3,42
Ca	8,39	5,98	7,46
Cu	13,36	34,07	18,03
Fe	7,16	5,64	6,61
Mg	0,76	0,54	0,70
Cr	0,11	0,07	0,09
Si	10,19	9,33	11,12
Zn	1,02	0,69	0,80
Ti	0,18	0,13	0,17



Η διαλυτοποίηση με βασιλικό νερό δεν διαλυτοποιεί τις πυριτικές ενώσεις, έτσι η περιεκτικότητα του πυριτίου υπολογίστηκε με βάση το ποσοστό των αδιάλυτων στερεών που αποδόθηκαν όλα στην ένωση SiO<sub>2</sub>.

**Πίνακας 6.4.** Ποσοστό αδιάλυτων στερεών υπόλειμμα της διαλυτοποίησης με βασιλικό νερό (% κ.β.)

Αδιάλυτα Στερεά	Πρώτη Διαλυτοποίηση	Δεύτερη Διαλυτοποίηση	Τρίτη Διαλυτοποίηση
SiO <sub>2</sub>	21,81	19,95	23,79
Si	10,19	9,33	11,12

Επειδή υπήρξαν πολύ μεγάλες διαφοροποιήσεις στη χημική ανάλυση του χαλκού της πρώτης ύλης, οι οποίες οφείλονται στην παρουσία ή μη μεταλλικού χαλκού στο προς ανάλυση δείγμα, η ποσότητα του συνολικού χαλκού (μεταλλικού και οξειδίου) στο δείγμα προσδιορίστηκε με βάση: α) την αρχική χημική ανάλυση (Πίνακας 6.2). που προέκυψε αφαιρώντας μετά από κοσκίνιση τα μεταλλικά στοιχεία χαλκού, β) την χημική ανάλυση που έγινε επί του συνολικού δείγματος (Πίνακας 6.3) και γ) από τις χημικές αναλύσεις των προϊόντων (δευτερογενούς σκωρίας και μετάλλου) που προέκυψαν μετά την αναγωγή. Έτσι, η συνολική ποσότητα του χαλκού ως μέταλλο και οξείδιο, καθώς και των υπόλοιπων στοιχείων που εμπεριέχονται στην πρώτη ύλη παρουσιάζονται παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 6.5).

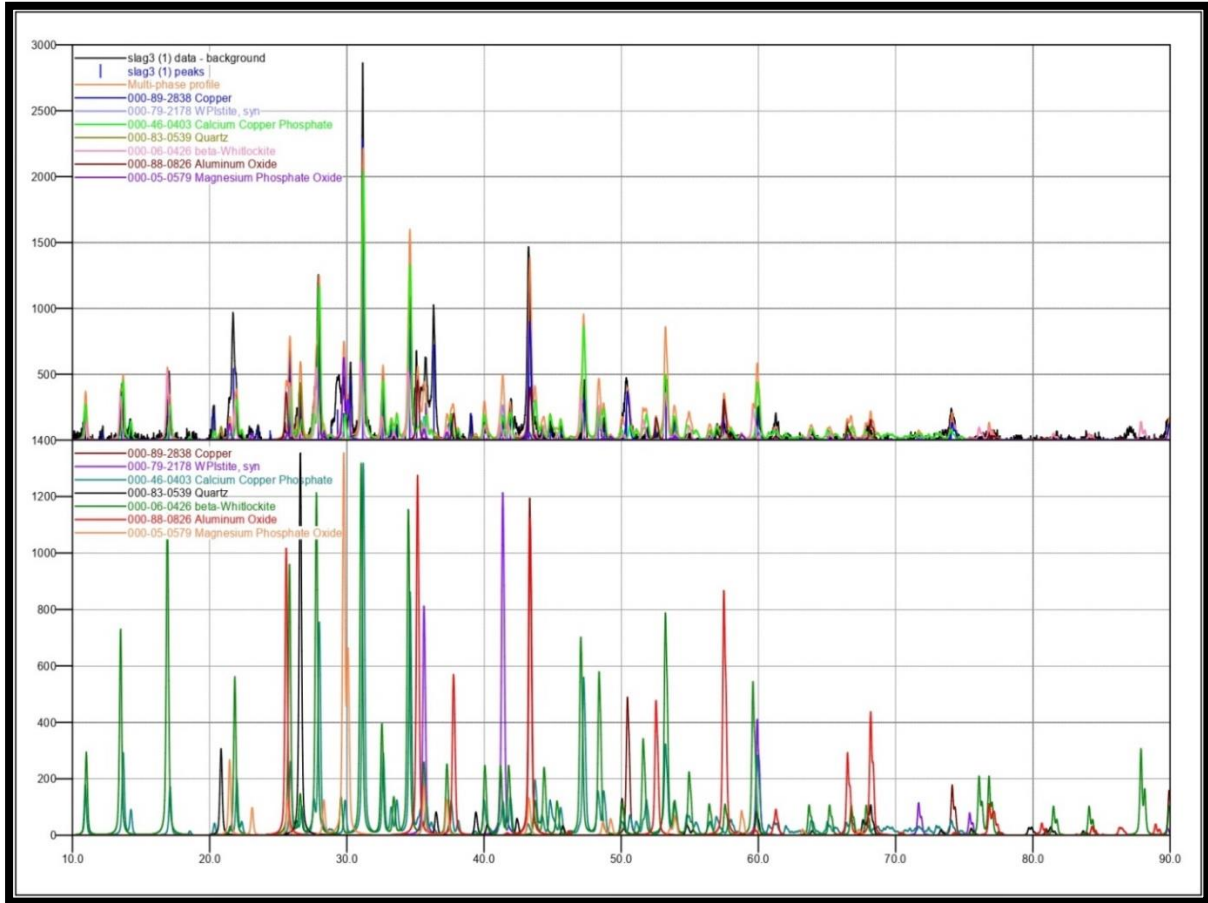
**Πίνακας 6.5.** Χημική ανάλυση πρώτης ύλης σκωρίας χαλκού

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (%)	Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
Al	4,21	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,95
Ca	9,30	CaO	13,01
Cu	4,71	CuO	5,90
Fe	6,79	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,70
Mg	0,92	MgO	1,52
Cr	0,16	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23
Si	7,77	SiO <sub>2</sub>	16,62
Zn	0,54	ZnO	0,67
Pb	0,16	PbO	0,17
Mn	0,11	MnO	0,14
Ti	0,20	TiO <sub>2</sub>	0,33
P	7,30	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16,72
Cu M	25,36	Cu <sup>0</sup>	25,36
<b>Σύνολο</b>			<b>98,32</b>

### 6.1.3. Ορυκτολογική Ανάλυση

#### 6.1.3.1 Ανάλυση XRD

Τα αποτελέσματα του XRD της σκωρίας χαλκού παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1. XRD σκωρίας χαλκού

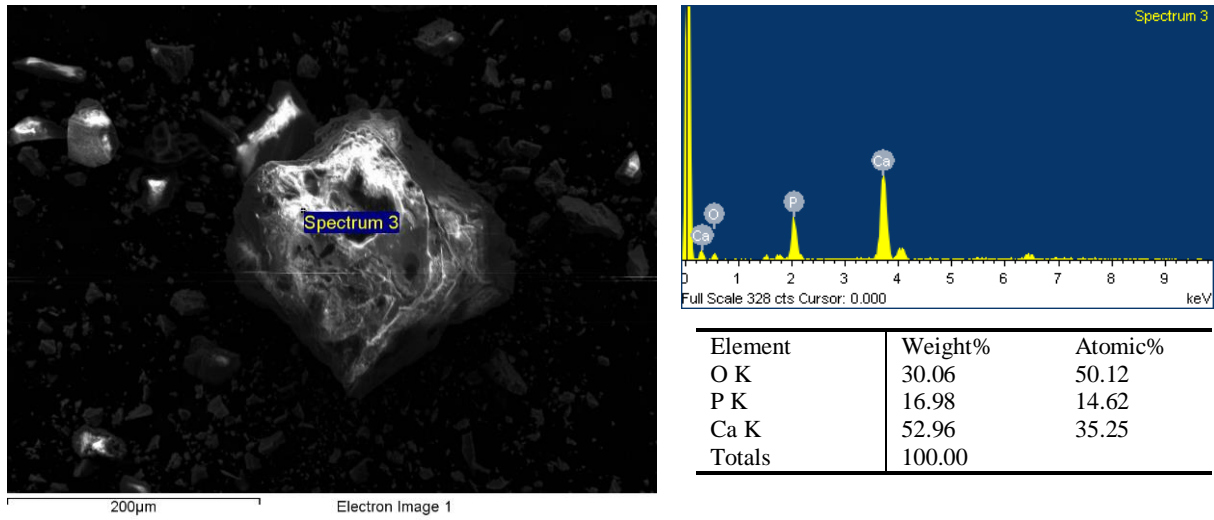
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1, οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν από το XRD είναι ο μεταλλικός χαλκός (Cu), ο κυπρίτης (CuO), το φωσφορικό ασβέστιο-χαλκός ( $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ), ο βουσιτίτης ( $\text{Fe}_x\text{O}$ ), ο χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ), ο β-γουιτλοκίτης [ $\text{Ca}_9(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$ ], η αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και φωσφορικό μαγνήσιο ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης με την ορυκτολογική ανάλυση προέκυψε η παρακάτω ημιποσοτική σύσταση των περιεχόμενων ορυκτολογικών φάσεων:

Cu	CuO	$\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$	$\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Fe}_{0,916}\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{CaMgP}_2\text{O}_7$
25,27	5,65	5,25	14,35	7,94	16,62	7,95	3,09	8,99

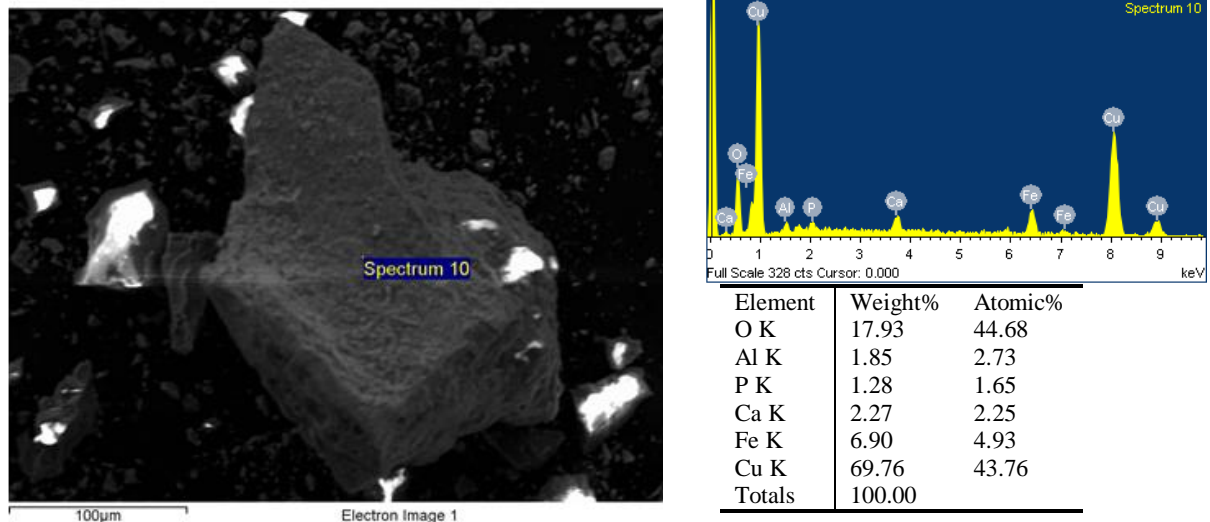
#### 6.1.3.2 Ανάλυση SEM

Στη συνέχεια δίδονται ορισμένες εικόνες που λήφθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με ορισμένες στοιχειακές αναλύσεις από τον μικροαναλυτή. Όπως φαίνεται από τα σχήματα που ακολουθούν υπάρχει σημαντική διαβάθμιση της κοκκομετρίας του υλικού, με τους μεγάλους κόκκους να έχουν μέγεθος περίπου 200 μm. Η μικροανάλυση έδειξε την ύπαρξη ενώσεων που έχουν ήδη ταυτοποιηθεί και από το XRD όπως ο μεταλλικός Cu, το

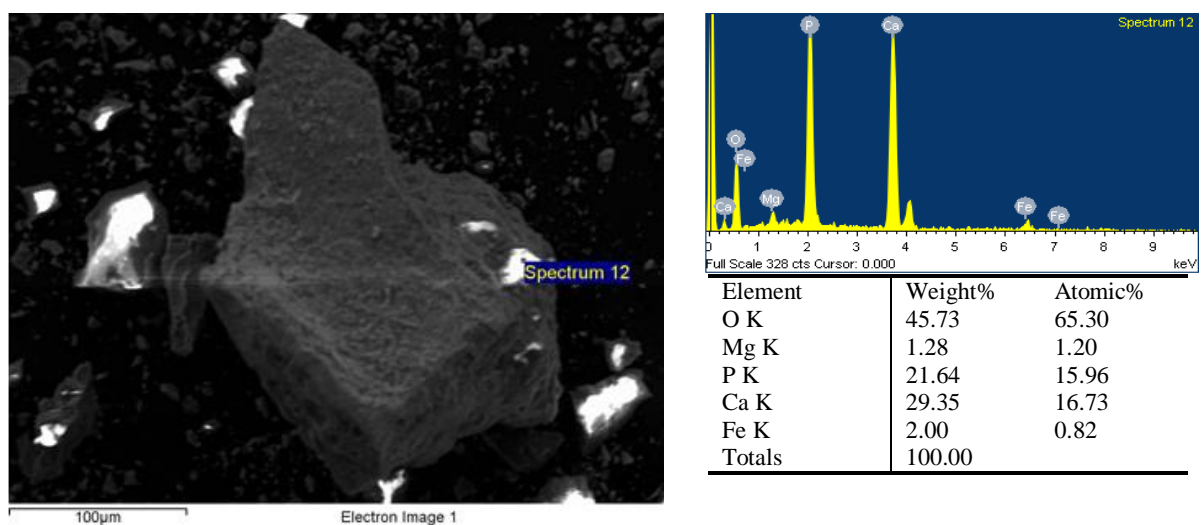
CuO, το  $\text{Ca}_9(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$ , φωσφορικά άλατα ασβεστίου και χαλκού μεταξύ των οποίων και το  $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$  αλλά και οξειδία του σιδήρου, πυριτίου και αλουμινίου.



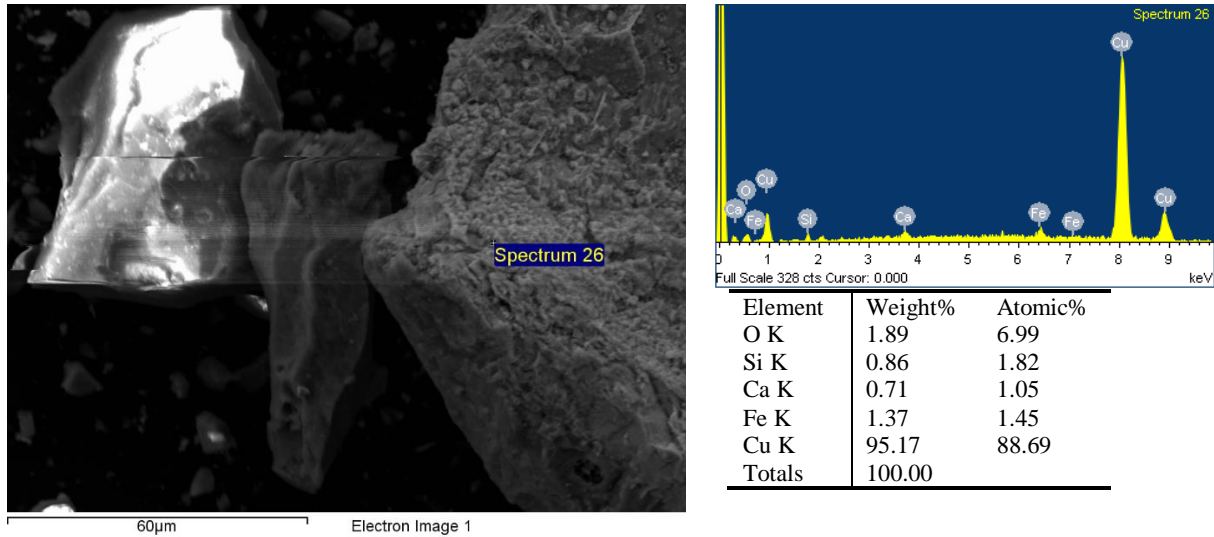
Σχήμα 6.2. SEM σκωρίας χαλκού (φωσφορικό ασβέστιο)



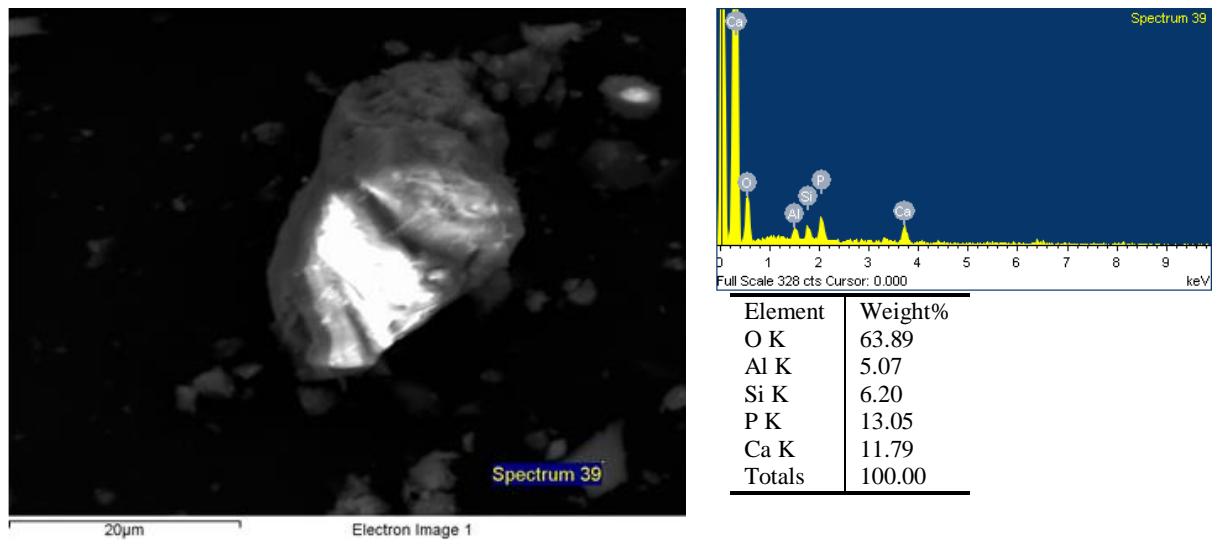
Σχήμα 6.3. SEM σκωρίας χαλκού (οξείδιο του χαλκού)



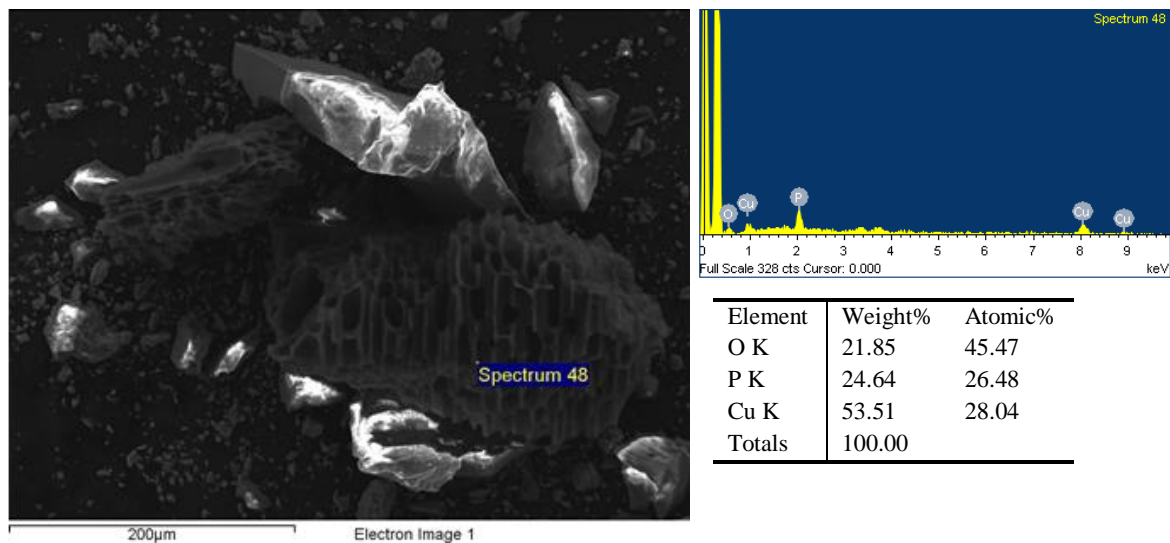
Σχήμα 6.4. SEM σκωρίας χαλκού ( $\text{Ca}_9(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$ )



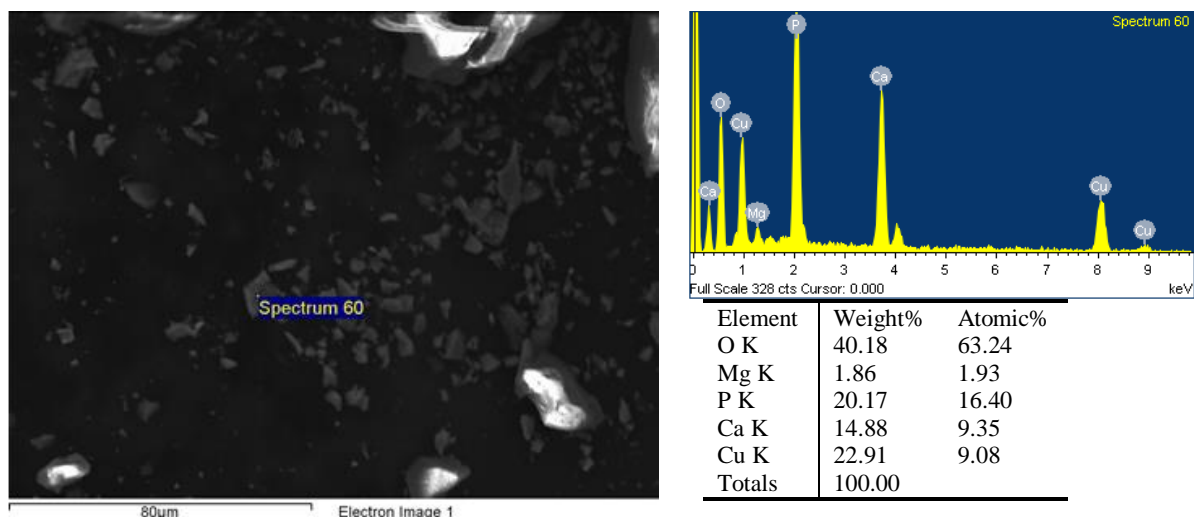
Σχήμα 6.5. SEM σκωρίας χαλκού (Μεταλλικός χαλκός Cu<sup>0</sup>)



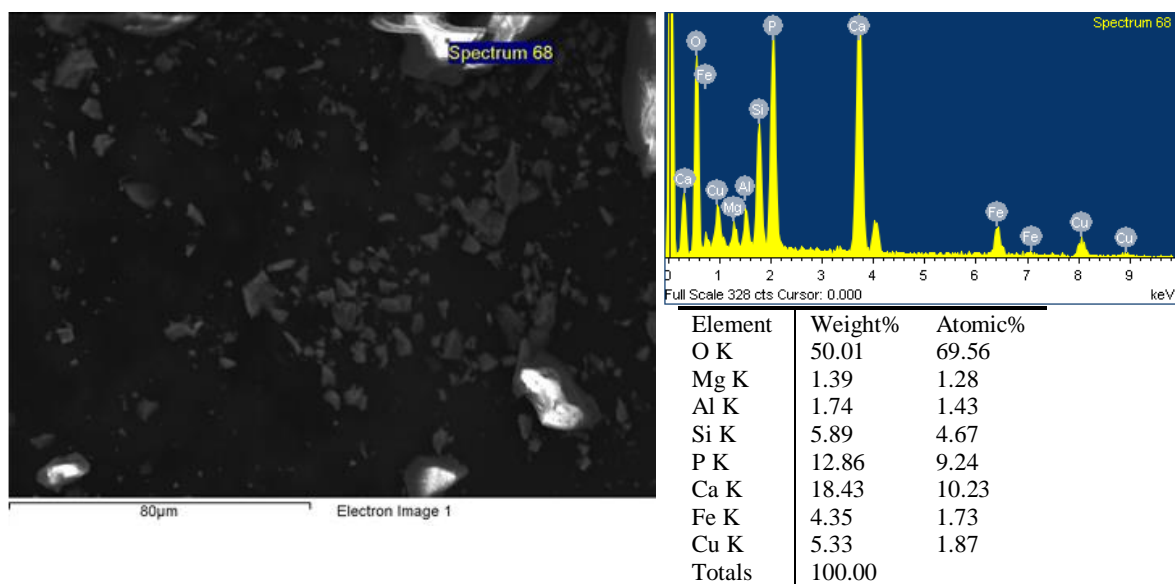
Σχήμα 6.6. SEM σκωρίας χαλκού (φωσφορικό ασβέστιο)



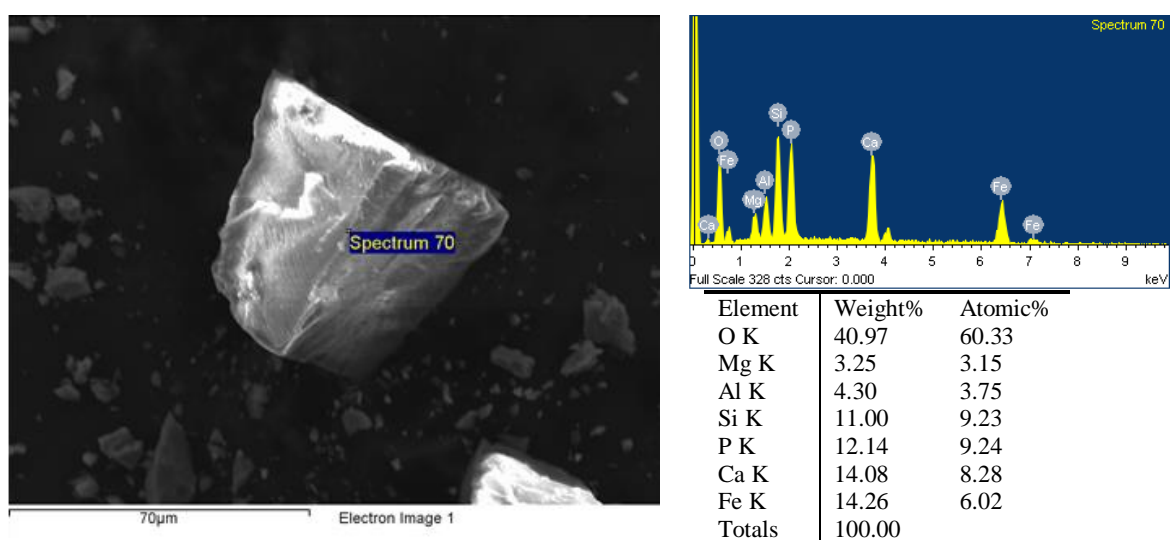
Σχήμα 6.7. SEM σκωρίας χαλκού (φωσφορικός χαλκός)



Σχήμα 6.8. SEM σκωρίας χαλκού (φωσφορικός χαλκός-ασβέστιο)



Σχήμα 6.9. SEM σκωρίας χαλκού ( $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$ )



Σχήμα 6.10. SEM σκωρίας χαλκού (φωσφορικό ασβέστιο παρουσία οξειδίων μετάλλων)

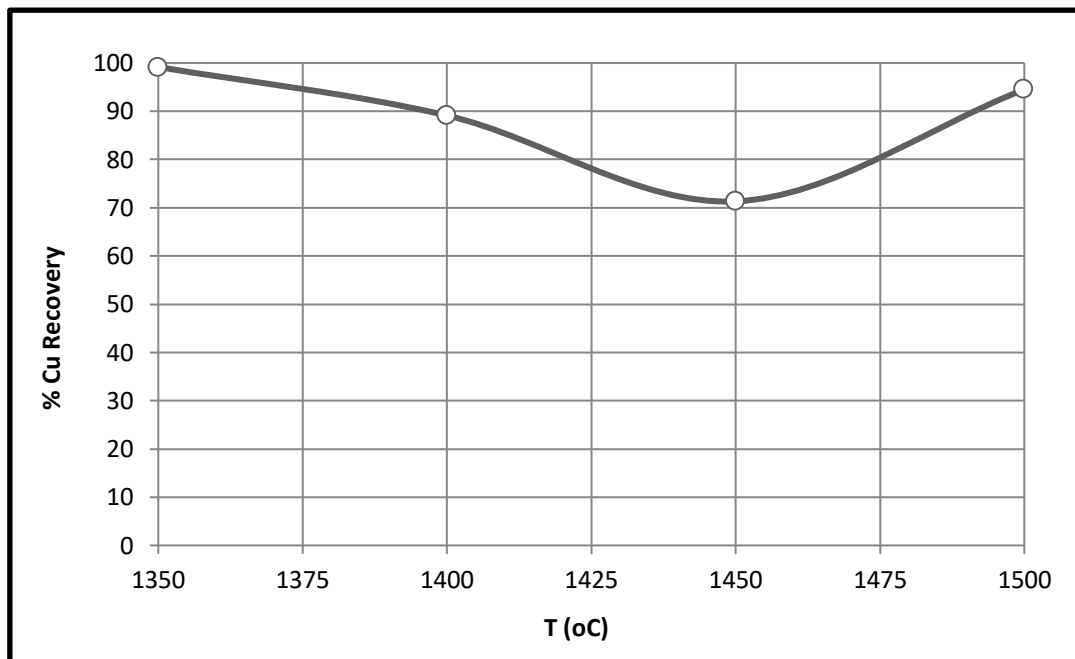


## 6.2. Αποτελέσματα ανθρακοθερμικής αναγωγής

Λόγω των διαφοροποιήσεων που μπορεί να επέλθουν στην περιεκτικότητα του χαλκού του δείγματος που χρησιμοποιείται στις πειραματικές δοκιμές, που οφείλεται στη μεγάλη ανομοιογένεια του υλικού, αποφασίστηκε να προσδιορίζεται η ανάκτηση του μετάλλου ως ο λόγος της μάζας του μετάλλου στην μεταλλική φάση προς το άθροισμα της μάζας του μετάλλου στην μεταλλική φάση και στην παραγόμενη σκωρία. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων που έγινε προέκυψε ότι υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση της συνολικής μάζας του χαλκού στο πείραμα 1, το οποίο έγινε για τις κεντρικές συνθήκες, οπότε τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού δίδονται με επιφύλαξη στην παρούσα διπλωματική εργασία.

### 6.2.1. Μεταβολή της Θερμοκρασίας Αναγωγικής Τήξης

Τα αποτελέσματα της ανάκτησης του χαλκού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία τήξης στον φούρνο αντιστάσεων δίδονται στο παρακάτω σχήμα και στους πίνακες.



**Σχήμα 6.11.** Μεταβολή της ανάκτησης χαλκού (Cu) από σκωρία σκραπ χαλκού σε συνάρτηση με την θερμοκρασία τήξης

Όπως φαίνεται από το ως άνω **Σχήμα 6.11**, επιτυγχάνονται ανακτήσεις χαλκού στη μεταλλική φάση πολύ κοντά στο 100% οπότε οι διαφοροποιήσεις που υπάρχουν από πείραμα σε πείραμα είναι σχετικά μικρές και αποδίδονται και σε πειραματικά σφάλματα. Η μεγαλύτερη ανάκτηση χαλκού (99%) επιτεύχθηκε στην χαμηλότερη θερμοκρασία (1350°C) που εξετάστηκε. Μετά τους 1350°C παρατηρείται σημαντική μείωση της ανάκτησης χαλκού φτάνοντας το 71% στους 1450°C, ενώ σε περαιτέρω αύξηση υπάρχει σημαντική αύξηση της ανάκτησης αγγίζοντας το 94.5% στους 1500°C. Η εξαγωγή του χαλκού και στις τέσσερις θερμοκρασιακές συνθήκες είναι αρκετά ικανοποιητικές εμφανίζοντας όμως σημαντική απόκλιση στη θερμοκρασία των 1450°C.

**Πίνακας 6.6.** Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής της θερμοκρασίας τήξης

	<b>Πείραμα 4</b> Σκωρία 75g Κωκ 0,9g Χρόνος Παρ. 60min <b>Θερμοκρασία</b> <b>1350°C</b>	<b>Πείραμα 1</b> Σκωρία 75g Κωκ 0,9g Χρόνος Παρ. 60min <b>Θερμοκρασία</b> <b>1400°C</b>	<b>Πείραμα 2</b> Σκωρία 75g Κωκ 0,9g Χρόνος Παρ. 60min <b>Θερμοκρασία</b> <b>1450°C</b>	<b>Πείραμα 3</b> Σκωρία 75g Κωκ 0,9g Χρόνος Παρ. 60min <b>Θερμοκρασία</b> <b>1500°C</b>
<b>Χημ. Στοιχείο</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>
<b>Al</b>	0.06	0.14	1.14	0.74
<b>Cu</b>	<b>99.17</b>	<b>89.12</b>	<b>71.33</b>	<b>94.53</b>
<b>Fe</b>	33.94	56.93	22.64	20.17
<b>Mg</b>	0.17	0.15	1.04	0.79
<b>Cr</b>	1.09	0.75	0.53	0.80
<b>Zn</b>	15.67	2.13	3.72	5.63
<b>Pb</b>	77.46	57.31	42.25	56.95
<b>Ti</b>	0.35	2.13	1.06	0.78

Όπως φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα, εκτός από την ανάκτηση χαλκού υπήρξαν σημαντικά ποσοστά ανάκτησης και άλλων στοιχείων στη μεταλλική φάση, όπως αυτή του σιδήρου. Επίσης, οι ανακτήσεις ψευδαργύρου και μολύβδου φαίνονται σημαντικές όμως αυτό συμβαίνει επειδή η θερμοκρασία τήξης τους είναι ιδιαίτερα χαμηλή και οι συγκεντρώσεις τους ήταν αρκετά χαμηλές στην πρώτη ύλη.

**Πίνακας 6.7.** Χημικές αναλύσεις δευτερογενών σκωριών με μεθόδους σύντηξης και XRF

<b>Χημικό Στοιχείο</b>	<b>Πείραμα 4 (%)</b>	<b>Πείραμα 1 (%)</b>	<b>Πείραμα 2 (%)</b>	<b>Πείραμα 3 (%)</b>
<b>Al</b>	8,46	7,64	7,93	9,99
<b>Ca</b>	14,88	15,28	13,34	14,25
<b>Cu</b>	0,45	1,57	6,87	2,03
<b>Fe</b>	5,92	6,71	6,17	7,30
<b>Mg</b>	1,14	1,23	1,13	1,15
<b>Cr</b>	0,29	0,28	0,24	0,27
<b>Si</b>	10,43	10,29	9,09	9,70
<b>Zn</b>	0,24	0,15	0,09	0,10
<b>Pb</b>	0,016	0,034	0,072	0,087
<b>Mn</b>	0,21	0,18	0,16	0,18
<b>Ti</b>	0,39	0,41	0,36	0,37
<b>P</b>	11,02	10,79	9,84	10,72

**Πίνακας 6.8.** Χημική ανάλυση μεταλλικής φάσης με μεθόδους διαλυτοποίησης και XRF

Χημικό Στοιχείο	Μεταλλική Φάση 4 (%)	Μεταλλική Φάση 1 (%)	Μεταλλική Φάση 2 (%)	Μεταλλική Φάση 3 (%)
<b>Al</b>	0,008	0,04	0,39	0,18
<b>Cu</b>	82,97	49,12	73,05	82,25
<b>Fe</b>	4,69	33,94	7,72	4,31
<b>Mg</b>	0,003	0,007	0,051	0,021
<b>Cr</b>	0,005	0,008	0,005	0,005
<b>Mn</b>	0,002	0,002	0,008	0,008
<b>Pb</b>	0,08	0,18	0,23	0,27
<b>Zn</b>	0,068	0,01	0,015	0,015
<b>Ti</b>	0,002	0,03	0,015	0,006
<b>P*</b>	<b>5,194</b>	-	-	<b>3,048</b>

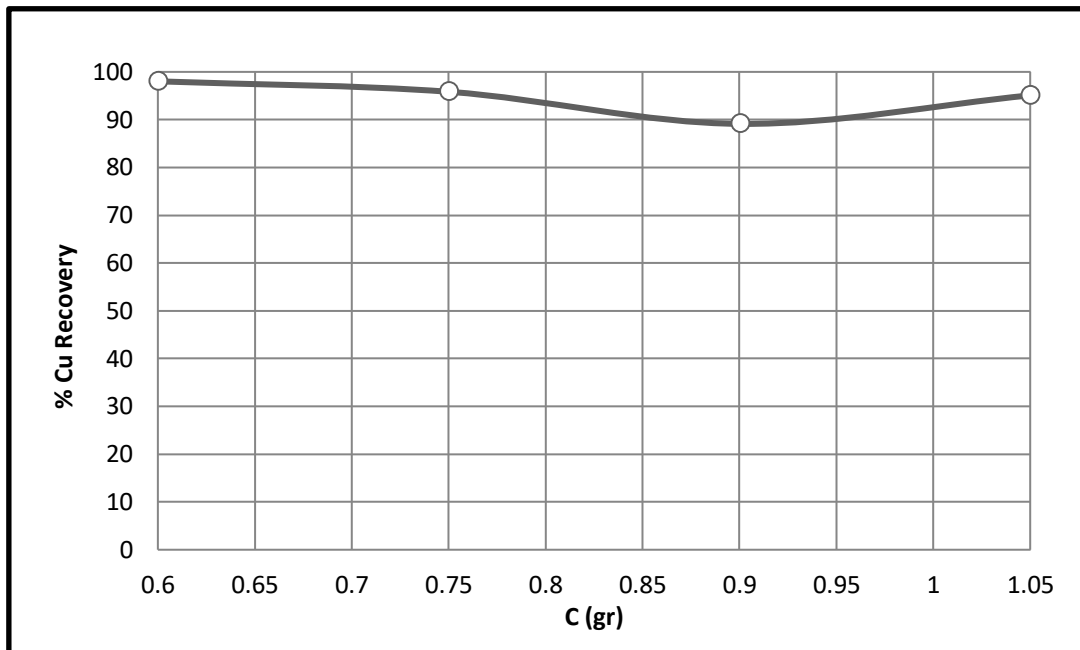
\*Η περιεκτικότητα του φωσφόρου στα μεταλλικά προϊόντα υπολογίστηκε με μέθοδο XRF, η οποία δεν μπορούσε να εφαρμοστεί στα μεταλλικά προϊόντα των δύο πρώτων πειραμάτων

Οι δύο ανωτέρω πίνακες παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των προϊόντων που προέκυψαν από τις διεργασίες ανθρακοθερμικής τήξης με μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης. Οι δευτερογενείς σκωρίες είναι οι σκωρίες που προέκυψαν μετά την διεργασία τήξης και η ανάλυση τους δείχνει το βαθμό αναγωγής των οξειδίων της πρώτης ύλης. Η χημική ανάλυση των μεταλλικών προϊόντων είναι απαραίτητη για να προσδιοριστεί σε συνδυασμό με την χημική ανάλυση της δευτερογενούς σκωρίας ο τελικός συνολικός βαθμός αναγωγής του κάθε στοιχείου και να ελεγχθεί με τα ισοζύγια μάζας η ύπαρξη σφαλμάτων κατά την πειραματική διαδικασία που σχετίζονται με την περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε χαλκό. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο και όπως μπορεί να ποικύψει από τους ως άνω πίνακες, το πρώτο πείραμα που αποτέλεσε και την κεντρική συνθήκη των πειραματικών δοκιμών έχει ως προϊόν ένα κράμα χαλκού – σιδήρου με χαμηλή συνολικά ποσότητα σε χαλκό, ενώ οι τρεις επόμενες πειραματικές δοκιμές έχουν ως μεταλλικό προϊόν επίσης κράμα χαλκού – σιδήρου με υψηλότερη συνολική ποσότητα χαλκού, γεγονός που αποδόθηκε σε προβλήματα ανομοιογένειας και δειγματοληψίας του προς αναγωγή δείγματος της πρώτης ύλης.



### 6.2.2. Μεταβολή της Προσθήκης Μεταλλουργικού Κωκ

Τα αποτελέσματα της ανάκτησης του χαλκού σε συνάρτηση με την προσθήκη μεταλλουργικού κωκ ως αναγωγικό μέσο δίδονται στο παρακάτω σχήμα και πίνακα.



**Σχήμα 6.12.** Μεταβολή της ανάκτησης χαλκού (Cu) από σκωρία σκραπ χαλκού σε συνάρτηση με την προσθήκη μεταλλουργικού κωκ ως αναγωγικό μέσο

Όπως φαίνεται στο ανωτέρω **Σχήμα 6.6** επιτυγχάνονται σε όλες τις περιπτώσεις με εξαίρεση το Πείραμα 1 για το οποίο υπάρχουν μεγάλα σφάλματα, ανακτήσεις χαλκού υψηλότερες από 95%. Η μεγαλύτερη ανάκτηση χαλκού επιτυγχάνεται στην μικρότερη προσθήκη μεταλλουργικού κωκ, με προσθήκη 0,8% κ.β., που φτάνει το 98%. Μετά την περεταίρω προσθήκη δεν παρατηρείται σημαντική μείωση της ανάκτησης χαλκού αγγίζοντας ως χαμηλότερη ανάκτηση το 89% με προσθήκη 0,9% κ.β., ενώ σε περεταίρω αύξηση υπάρχει αύξηση της ανάκτησης χαλκού. Η εξαγωγή του χαλκού και στις τέσσερις συνθήκες προσθήκης μεταλλουργικού κωκ είναι σημαντική.

**Πίνακας 6.9.** Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής της περιεκτικότητας μεταλλουργικού κωκ

	<b>Πείραμα 7</b> Σκωρία 75g <b>Κωκ 0,6g</b> Χρόνος Παρ. 60min Θερμοκρασία 1400°C	<b>Πείραμα 5</b> Σκωρία 75g <b>Κωκ 0,75g</b> Χρόνος Παρ. 60min Θερμοκρασία 1400°C	<b>Πείραμα 1</b> Σκωρία 75g <b>Κωκ 0,9g</b> Χρόνος Παρ. 60min Θερμοκρασία 1400°C	<b>Πείραμα 6</b> Σκωρία 75g <b>Κωκ 1,05g</b> Χρόνος Παρ. 60min Θερμοκρασία 1400°C
<b>Στοιχείο</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>
<b>Al</b>	0.49	0.06	0.14	2.19
<b>Cu</b>	<b>98.02</b>	<b>95.83</b>	<b>89.12</b>	<b>95.10</b>
<b>Fe</b>	2.59	21.40	56.93	20.68
<b>Mg</b>	1.35	0.07	0.15	2.62
<b>Cr</b>	0.56	0.74	0.75	1.44
<b>Zn</b>	3.08	58.09	2.13	2.97
<b>Pb</b>	52.38	96.87	57.31	61.49
<b>Ti</b>	0.68	0.2	2.13	1.94

Στον ανωτέρω πίνακα, προκύπτει πως εκτός από την ανάκτηση χαλκού επιτυγχάνονται κι σημαντική ανάκτηση σιδήρου στη μεταλλική φάση, η οποία αυξάνει με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας μεταλλουργικού κωκ. Αυτό, αποδίδεται στο γεγονός ότι η προσθήκη κωκ ήταν σε περίσσεια για την αναγωγή χαλκού και ανάγει επιπλέον οξειδία του σιδήρου. Επίσης, όπως και προηγουμένως οι ανακτήσεις ψευδαργύρου και μολύβδου φαίνονται σημαντικές.

**Πίνακας 6.10.** Χημικές Αναλύσεις δευτερογενών σκωριών από σύντηξη και XRF που έχουν προκύψει συναρτήσει της προσθήκης μεταλλουργικού κωκ

<b>Χημικό Στοιχείο</b>	<b>Πείραμα 7 (%)</b>	<b>Πείραμα 5 (%)</b>	<b>Πείραμα 1 (%)</b>	<b>Πείραμα 6 (%)</b>
<b>Al</b>	6,82	9,21	7,64	7,29
<b>Ca</b>	13,79	14,81	15,28	14,79
<b>Cu</b>	0,44	0,4282	1,57	0,91
<b>Fe</b>	9,19	5,69	6,71	6,61
<b>Mg</b>	1,03	1,14	1,23	1,14
<b>Cr</b>	0,23	0,27	0,28	0,29
<b>Si</b>	10,53	10,86	10,29	10,95
<b>Zn</b>	0,22	0,15	0,15	0,13
<b>Pb</b>	0,052	0,0064	0,034	0,022
<b>Mn</b>	0,18	0,21	0,18	0,21
<b>Ti</b>	0,41	0,43	0,41	0,45
<b>P</b>	11,39	10,04	10,79	11,02

**Πίνακας 6.11.** Χημική ανάλυση μεταλλικών προϊόντων με διαλυτοποίηση και XRF

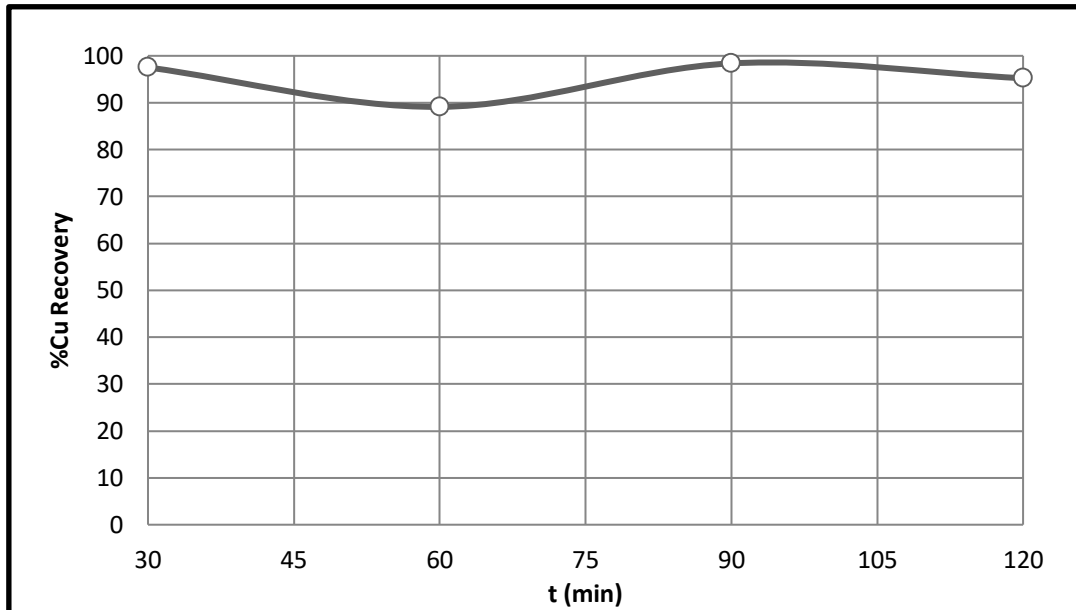
Χημικό Στοιχείο	Μεταλλική Φάση 7 (%)	Μεταλλική Φάση 5 (%)	Μεταλλική Φάση 1 (%)	Μεταλλική Φάση 6 (%)
<b>Al</b>	0,123	0,013	0,04	0,71
<b>Cu</b>	80,28	81,83	49,12	77,50
<b>Fe</b>	0,90	3,81	33,94	7,53
<b>Mg</b>	0,052	0,002	0,007	0,13
<b>Cr</b>	0,005	0,005	0,008	0,018
<b>Mn</b>	0,007	0,002	0,002	0,017
<b>Pb</b>	0,21	0,49	0,18	0,15
<b>Zn</b>	0,026	0,49	0,012	0,017
<b>Ti</b>	0,008	0,002	0,028	0,029
<b>*P</b>	0,845	1,971	-	1,853

*\*Η περιεκτικότητα του φωσφόρου στα μεταλλικά προϊόντα υπολογίστηκε με μέθοδο XRF*

Οι δύο ως άνω πίνακες παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των προϊόντων που προέκυψαν από τις διεργασίες τήξης με μεταβολή της προσθήκης μεταλλουργικού κωκ ως αναγωγικό μέσο. Από την ανάλυση των δευτερογενών σκωριών προκύπτει ότι με την χαμηλότερη προσθήκη μεταλλουργικού κωκ γίνεται καλύτερη αναγωγή του οξειδίου του χαλκού. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα ανάλυσης των μεταλλικών προϊόντων, οι πειραματικές δοκιμές έχουν όπως και προηγούμενων ως προϊόν ένα κράμα χαλκού – σιδήρου με περιεκτικότητα σε χαλκό περίπου 80%. Παρατηρείται επίσης, πως με την αύξηση της προσθήκης μεταλλουργικού κωκ στο μίγμα τήξης έχουμε και αύξηση της συγκέντρωσης σιδήρου στο μεταλλικό προϊόν.

### 6.2.3. Μεταβολή του Χρόνου Παραμονής

Τα αποτελέσματα της ανάκτησης του χαλκού σε συνάρτηση με τον χρόνο παραμονής στον φούρνο τήξης αντιστάσεων δίδονται στο παρακάτω σχήμα και πίνακα.



**Σχήμα 6.13.** Μεταβολή της ανάκτησης χαλκού (Cu) από σκωρία σκραπ χαλκού σε συνάρτηση με τον χρόνο παραμονής τήξης στον φούρνο αντιστάσεων

Το ως άνω **Σχήμα 6.7** παρουσιάζει την ανάκτηση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής της πρώτης ύλης στον φούρνο τήξης αντιστάσεων, με μέγιστη ανάκτηση 98,4% σε χρόνο 90 λεπτών (min). Πολύ υψηλή παρατηρείται επίσης η ανάκτηση του χαλκού σε χρόνο παραμονής 30 λεπτών φτάνοντας το 97,5% με αποτέλεσμα πολύ σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας και χρόνου κατεργασίας. Η εξαγωγή του χαλκού και στις τέσσερις συνθήκες χρόνου παραμονής είναι αρκετά ικανοποιητική.

**Πίνακας 6.12.** Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών μεταβολής του χρόνου παραμονής

	<b>Πείραμα 8</b> Σκωρία 75g Κωκ 0,9g <b>Χρόνος Παρ. 30min</b> Θερμοκρασία 1400°C	<b>Πείραμα 1</b> Σκωρία 75g Κωκ 0,9g <b>Χρόνος Παρ. 60min</b> Θερμοκρασία 1400°C	<b>Πείραμα 9</b> Σκωρία 75g Κωκ 0,9g <b>Χρόνος Παρ. 90min</b> Θερμοκρασία 1400°C	<b>Πείραμα 10</b> Σκωρία 75g Κωκ 0,9g <b>Χρόνος Παρ. 120min</b> Θερμοκρασία 1400°C
<b>Χημ. Στοιχείο</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>	<b>Ανάκτηση (%)</b>
<b>Al</b>	0,15	0,14	0,42	0,54
<b>Cu</b>	<b>97,53</b>	<b>89,12</b>	<b>98,39</b>	<b>95,22</b>
<b>Fe</b>	6,51	56,93	4,91	5,03
<b>Mg</b>	0,19	0,15	0,52	0,86
<b>Cr</b>	0,49	0,75	0,73	1,03
<b>Zn</b>	8,91	2,13	2,56	1,95
<b>Pb</b>	76,91	57,31	93,46	25,97
<b>Ti</b>	0,13	2,13	0,36	0,49

Ο πίνακας αποτελεσμάτων ανακτήσεων παραπάνω δηλώνει, με εξαίρεση την πρώτη πειραματική δοκιμή, πως ο χρόνος παραμονής δεν επιδρά σημαντικά ούτε στην εξαγωγή χαλκού, ούτε και στην εξαγωγή σιδήρου. Επίσης, για τις ανακτήσεις ψευδαργύρου και μολύβδου ισχύει ότι και στις προηγούμενες πειραματικές δοκιμές.

**Πίνακας 6.13.** Χημικές Αναλύσεις δευτερογενών σκωριών από σύντηξη και XRF που έχουν προκύψει συναρτήσει του χρόνου παραμονής στον φούρνο τήξης

<b>Στοιχείο</b>	<b>Πείραμα 8 (%)</b>	<b>Πείραμα 1 (%)</b>	<b>Πείραμα 9 (%)</b>	<b>Πείραμα 10 (%)</b>
<b>Al</b>	5,67	7,64	6,22	5,54
<b>Ca</b>	13,97	15,28	13,27	9,95
<b>Cu</b>	0,47	1,57	0,33	1,26
<b>Fe</b>	7,78	6,71	7,38	10,48
<b>Mg</b>	1,22	1,23	1,20	0,85
<b>Cr</b>	0,23	0,28	0,21	0,17
<b>Si</b>	12,54	10,29	12,03	9,98
<b>Zn</b>	0,15	0,15	0,25	0,39
<b>Pb</b>	0,009	0,034	0,0035	0,21
<b>Mn</b>	0,19	0,18	0,19	0,15
<b>Ti</b>	0,38	0,41	0,42	0,33
<b>P</b>	12,05	10,79	13,98	15,15

**Πίνακας 6.14.** Χημική ανάλυση μεταλλικών προϊόντων από διαλυτοποίηση και XRF

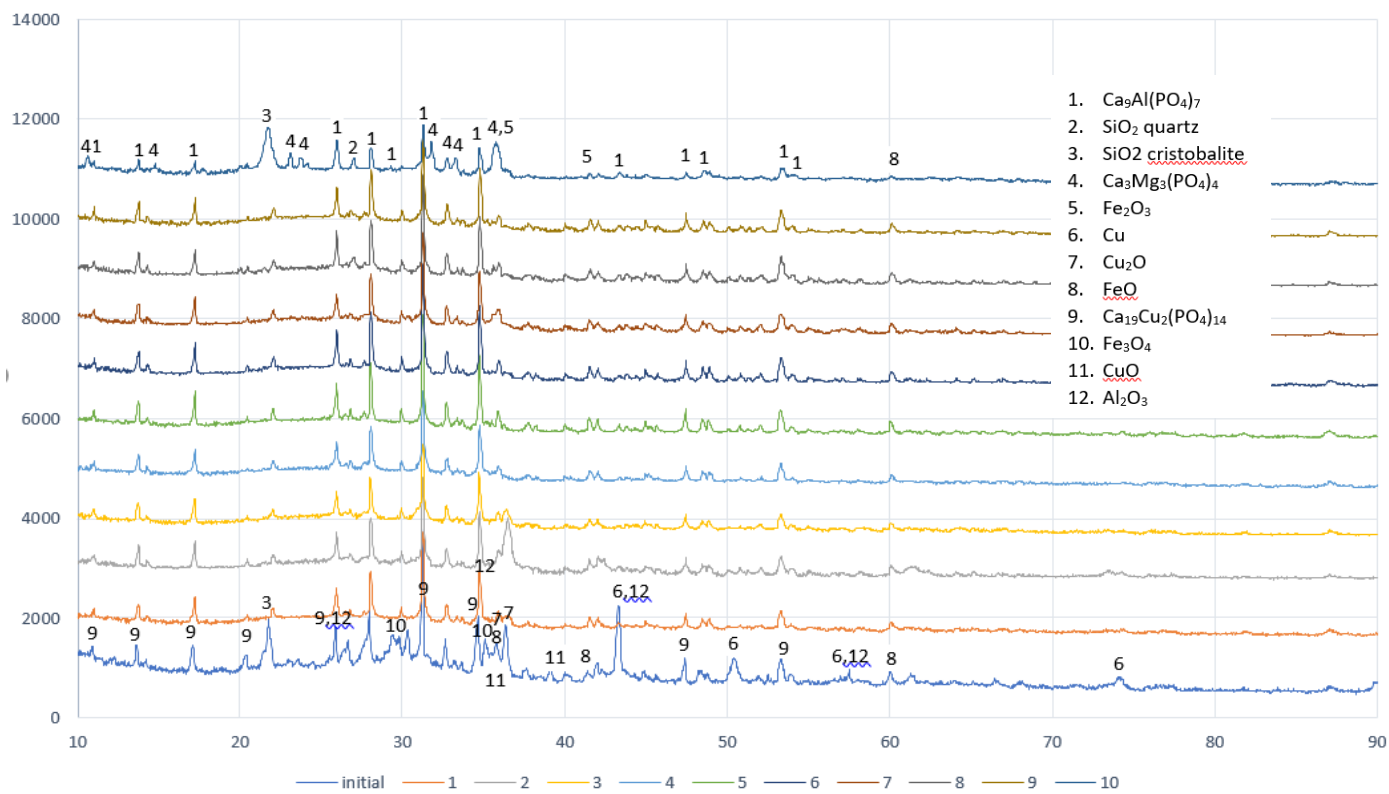
Χημικό Στοιχείο	Μεταλλική Φάση 8 (%)	Μεταλλική Φάση 1 (%)	Μεταλλική Φάση 9 (%)	Μεταλλική Φάση 10 (%)
Al	0,038	0,041	0,084	0,096
Cu	80,94	49,12	66,21	79,17
Fe	2,36	33,94	1,23	1,75
Mg	0,010	0,007	0,020	0,023
Cr	0,005	0,008	0,005	0,006
Mn	0,002	0,002	0,003	0,012
Pb	0,130	0,18	0,162	0,234
Zn	0,064	0,012	0,021	0,024
Ti	0,002	0,028	0,004	0,005
P	0,84	-	2,71	3,33

\*Η περιεκτικότητα του φωσφόρου στα μεταλλικά προϊόντα υπολογίστηκε με μέθοδο XRF

Οι δύο ανωτέρω πίνακες παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των προϊόντων που προέκυψαν από τις διεργασίες τήξης με μεταβολή του χρόνου παραμονής τήξης του μίγματος στον φούρνο. Από την ανάλυση των δευτερογενών σκωριών προκύπτει ότι με την μεταβολή του χρόνου παραμονής δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις αναγωγές των οξειδίων της σκωρίας. Στον πίνακα ανάλυσης των μεταλλικών προϊόντων, οι πειραματικές δοκιμές έχουν όπως και προηγουμένως ως προϊόν ένα κράμα χαλκού – σιδήρου περιεκτικότητας σε χαλκό που μπορεί να θεωρηθεί black copper.

#### 6.2.4. Ορυκτολογικές αναλύσεις στις δευτερογενείς σκωρίες

Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων που έγιναν με ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ στα δείγματα δευτερογενών σκωριών δίδονται στο **Σχήμα 6.14**. Όπως φαίνεται από το ανωτέρω διάγραμμα παρατηρείται μία ομοιομορφία στις φάσεις και των δέκα προϊόντων δευτερογενούς σκωρίας από τα πειράματα τήξης. Τα ορυκτά που βρέθηκαν ότι κυριαρχούν στις σκωρίες που παρήχθησαν είναι:  $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ ,  $\text{SiO}_2$  ως χαλαζίας και χριστοβαλίτης,  $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$  και  $\text{FeO}$ . Οι κύριες μεταβολές που υφίστανται είναι (α) η εξαφάνιση όλων των φάσεων του Cu που υπήρχαν στην αρχική πρώτη ύλη, (β) η δημιουργία ενώσεων  $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$  ή  $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$  που αποτελούν τις κύριες φάσεις που εμπεριέχουν P, (γ) η μειωμένη παρουσία του Fe κυρίως με την μορφή του βουστίτη. Παρατηρήθηκε εξάλειψη των κορυφών που σχετίζονται με τις φάσεις β-γουιτλοκίτη, οξειδίου του αλουμινίου και ενώσεων χαλκού.



**Σχήμα 6.14.** Διαγράμματα XRD των δευτερογενών σκωριών σε σύγκριση με την αρχική πρώτη ύλη σκωρίας χαλκού



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρουσία υψηλής περιεκτικότητας χαλκού στις σκωρίες τήξης σκραπ χαλκού, αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στις βιομηχανίες παραγωγής καθώς υπάρχει μεγάλη απώλεια προϊόντος σε αυτές. Οι σκωρίες τήξης χαλκού μπορούν να έχουν από 0,5 – 50% περιεκτικότητα σε χαλκό, με τις σκωρίες τήξης σκραπ χαλκού στον φούρνο ανόδων να έχουν συνήθως την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χαλκό από 20 – 50%. Αυτό το ποσοστό απώλειας χαλκού στις σκωρίες είναι πολύ σημαντικό για το οικονομικό όφελος των βιομηχανιών, αλλά ακόμα και οι σκωρίες χαμηλής περιεκτικότητας σε χαλκό μπορούν να θεωρηθούν οικονομικά συμφέρουσες όταν τα μεταλλεύματα ως πρώτη ύλη έχουν περιεκτικότητα από 0,5 – 2% σε χαλκό. Εκτός από το οικονομικό όφελος αξιοποίησης των σκωριών χαλκού ως πρώτης ύλης για την ανάκτηση χαλκού, ενισχύεται και η έννοια της κυκλικής οικονομίας. Με την επεξεργασία της σκωρίας χαλκού μειώνεται επίσης σημαντικά ο όγκος των απαιτούμενων χώρων απόθεσης της στο περιβάλλον και απομακρύνονται πολλά βαρέα μέταλλα και επιβλαβή στοιχεία (Cu, Pb, Zn, As) που εμπεριέχονται σε αυτήν τα οποία είναι μη βιοαποικοδομήσιμα και τοξικά.

Σε αυτήν την διπλωματική εργασία, εξετάστηκε η δυνατότητα ανάκτησης του χαλκού από σκωρία τήξης σκραπ χαλκού σε φρεατώδη κάμινο, με ανθρακοθερμική αναγωγή και τήξη. Η εργασία εκτελέστηκε σε εργαστηριακή κάμινο τήξης με προσθήκη άνθρακα ως αναγωγικό μέσο και χωρίς την προσθήκη άλλων συλλιπασμάτων.

Τα κύρια συμπεράσματα που πρόέκυψαν από την εργασία αυτή συνοψίζονται στα εξής:

- Η πρώτη ύλη σκωρίας χαλκού από τήξη σκραπ χαλκού είναι η φωσφορική σκωρία. Τα βασικά συστατικά τα οποία εμπεριέχονται σε αυτήν είναι κατά μέσο όρο το ασβέστιο (Ca) με 12,46%, ο σίδηρος (Fe) με 9,09%, το πυρίτιο (Si) με 10,41% και ο (P) φωσφόρος με 9,2% με την μορφή οξειδίων.
- Περιέχει μεταλλικό χαλκό σε αρκετά υψηλή περιεκτικότητα. Η περιεκτικότητα του στο δείγμα που λήφθηκε ήταν μεγάλη και αφαιρέθηκαν τα μεγάλα κομμάτια που υπήρχαν στο αρχικό δείγμα για να δημιουργηθεί το δείγμα εργασίας. Παρά την απομάκρυνση των μεγάλων όγκων χαλκού, η περιεκτικότητα του μεταλλικού χαλκού στο λειοτριβημένο δείγμα εργασίας ήταν 25,36% και επιπλέον 4,71% να είναι σε άλλες οξειδωμένες μορφές κυρίως ως οξείδιο του χαλκού.
- Οι κύριες φάσεις που αναγνωρίστηκαν από το XRD και το SEM είναι ο μεταλλικός χαλκός (Cu) και ως οξείδιο του ο κυπρίτης (CuO), μικτή ένωση φωσφορικού ασβεστίου και χαλκού ( $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ), ο βουστίτης (FeO), ο χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ), ο β-γουιτλοκίτης [ $\text{Ca}_9(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$ ], η αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και το φωσφορικό μαγνήσιο ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Η ημιποσοτική ανάλυση που έγινε με συνδυασμό των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων και ορυκτολογικών αναλύσεων έδωσε ότι οι κύριες φάσεις έχουν ποσοστά Cu: 25,27%, CuO: 5,65%,  $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_{14}$ : 5,25%,  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ : 14,35%,  $\text{Fe}_{0,916}\text{O}$ : 7,94%,  $\text{SiO}_2$ : 16,62% και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 7,95%

- Τα αποτελέσματα των δοκιμών τήξης έδωσαν πολύ σημαντικά αποτελέσματα ως προς την ανάκτηση του περιεχόμενου χαλκού στην σκωρία ξεπερνώντας κατά μέσο όρο το 95%. Η ανάκτηση του Cu δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την αύξηση της θερμοκρασίας, της ποσότητας του αναγωγικού μέσου ή του χρόνου παραγωγής.
- Σε μια από τις πειραματικές δοκιμές που έγινε σε θερμοκρασία 1400°C χρόνο αντίδρασης 60 min και προσθήκη άνθρακα 0,9g στα 75 g υλικού παρατηρείται μία αποτυχία επίτευξης μέγιστης ανάκτησης χαλκού, κι αυτό πιθανόν να οφείλεται σε κάποιο σφάλμα ή ανομοιομορφία της πρώτης ύλης κυρίως στην περιεκτικότητα του μεταλλικού χαλκού. Επαναληπτικές δοκιμές θα μπορούσαν να επιβεβαιώσουν την πιθανότητα σφάλματος ή ανομοιομορφίας της πρώτης ύλης.
- Τα μεταλλικά προϊόντα αντιθέτως έχουν περιεκτικότητα κατά μέσο όρο 70 – 80% σε χαλκό, που θεωρείται χαμηλή για να προστεθούν σαν πρώτη ύλη στην παραγωγική διαδικασία στον φούρνο παραγωγής ανόδων.
- Με την προσθήκη μεταλλουργικού κωκ δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή στην ανάκτηση του χαλκού, καθώς με την προσθήκη της ελάχιστης ποσότητας που επιλέχθηκε ως προσθήκη αυτό βρίσκεται σε περίσσεια με αποτέλεσμα να ανάγει πλέον τα υπόλοιπα οξειδία, όπως αυτό το σιδήρου. Αυτό φανερώνεται και ως αποτέλεσμα στο μεταλλικό προϊόν που η περιεκτικότητα του σε σίδηρο αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση της προσθήκης αναγωγικού μέσου.
- Ο χρόνος παραμονής ως συνθήκη δεν αποτελεί σημαντικός και δεν έχει επίδραση ως προς την τελική ανάκτηση. Αυτό το αποτέλεσμα είναι θετικό, καθώς και σε μικρό χρόνο επεξεργασίας η ανάκτηση του χαλκού είναι πολύ σημαντική εξοικονομώντας έτσι σημαντικές ποσότητες ενέργειας και χρόνο. Αυτό αποδίδεται αρχικά στην επίτευξη πολύ μεγάλων ανακτήσεων με αποτέλεσμα να μην είναι ορατή η όποια επίδραση των ως άνω παραμέτρων. Επιπλέον, δεν προσμετρήθηκε καθόλου ο χρόνος ανόδου της θερμοκρασίας στην κάμινο ή ο μεγάλος χρόνος ψύξης του υλικού που οπωσδήποτε επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της διεργασίας
- Η μέγιστη εξαγωγή χαλκού ξεπερνώντας το 99% επιτεύχθηκε στην χαμηλότερη θερμοκρασία στους 1350°C με επαρκή ποσότητα μεταλλουργικού κωκ με 1,2% κ.β. και σε χρόνο παραμονής 60 λεπτών. Εξίσου μεγάλα ποσοστά παρατηρήθηκαν με 98,4% ανάκτηση για χρόνο παραμονής 90 λεπτών και 97,5% για χρόνο παραμονής 30 λεπτών σε θερμοκρασία τήξης 1400°C με επαρκή ποσότητα μεταλλουργικού κωκ με 1,2% κ.β. και τέλος 98% ανάκτηση με την χαμηλότερη προσθήκη αναγωγικού μέσου της τάξης του 0,8% κατά βάρος σε θερμοκρασία 1400°C και μέσο χρόνο παραμονής 60 λεπτών.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 3 Process Technology, Abatement Techniques and Present Consumption/Emission Levels In German Copper Production. (1999). Στο M. K. Rentz O., *Report on Best Available Techniques (BAT) in Copper Production* (σσ. 270 - 334). Karlsruhe.
- Albert Cotton, G. W. (1972). Chemistry of the transition elements. Στο G. W. Albert Cotton, *Advanced Inorganic Chemistry* (σσ. 528 - 1121). Canada.
- American Public Health - 23rd Edition. (2017). *Standard Methods for the examination of waste water*.
- Anand S., R. P. (1980). Recovery of metal values from copper concentrator and smelter slags by ferric chloride leaching. Στο *Hydrometallurgy* 5 (σσ. 355 - 365).
- Bipra Gorai, R. J. (2003). Characteristics and utilisation of copper slag - a review. *Resources, Conservation and Recycling*, σσ. 299 - 313.
- Collection and Processing of Recycled Copper. (2011). Στο K. J. Schlesinger Mark E., *Extractive Metallurgy of copper (fifth edition)* (σσ. 373 - 387).
- Copper Alliance . (2020). *Cu Copper Alliance*. Ανάκτηση από <https://copperalliance.org/>
- Copper Alliance . (2022). *Cu Copper Alliance*. Ανάκτηση από <https://copperalliance.org/sustainable-copper/about-copper/cu-demand-long-term-availability/>
- Copper Development Association. (n.d.). *Official Site of Copper Development Association*. Ανάκτηση από [www.copper.org](http://www.copper.org): [https://www.copper.org/publications/pub\\_list/pdf/7014.pdf](https://www.copper.org/publications/pub_list/pdf/7014.pdf)
- Electrical4U. (2020, Οκτώβρης 23). Ανάκτηση από Electrical4U: <https://www.electrical4u.com/principle-of-electrolysis-of-copper-sulfate-electrolyte/>
- F. Arslan, K. G. (2002, Ιούνιος 5). Development of a Flowsheet for Recovering Copper and Tin from copper refining slags. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*.
- Garside, M. (2021, Νοεμβρίου 17). *statista*. Ανάκτηση από [www.statista.com](http://www.statista.com): <https://www.statista.com/topics/1409/copper/#dossierKeyfigures>
- Geiseler, J. (1995). Phosphate slags. Στο H. G. M. Allibert, *SLAG ATLAS* (σσ. 217 - 219). Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH.
- Hellas GOLD. (n.d.). *Hellas GOLD*. Ανάκτηση από <https://www.hellas-gold.com/tosopolytima/chalkos/>

- Hongyu Tian, Z. G. (2021). Comprehensive review on metallurgical recycling and cleaning of copper slag. *Resources, Conservation & Recycling*, σσ. 105 - 366.
- International Copper Association. (2022). *Copper Alliance*. Ανάκτηση από <https://copperalliance.org/sustainable-copper/about-copper/copper-environmental-profile/>
- International Copper Study Group. (2021). *The World Copper Factbook 2021*. Lisbon, Portugal: ICSG.
- International Copper Study Group. (2022). *The world copper factbook 2022*. Lisbon, Portugal.
- International Copper Study Group. (accessed 2022). Ανάκτηση από ICSG | International Copper Study Group: <https://icsg.org/copper-recycling/>
- Jolly, J. L. (2013). *The U.S. Copper-base Scrap Industry And Its By-products*. New York: Copper Development Association Inc.
- Klassert, A. (2008). *Kupfereffizienz – unerschlossene Potenziale, neue Perspektiven*. Wuppertal: Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH.
- Linnenkoper, K. (2018, Ιούλιος 26). Ανάκτηση από Recycling International: <https://recyclinginternational.com/business/copper-scrap-production-up-7-in-first-quarter-of-2018/16809/>
- L'nov, B. V. (2000, Απρίλιος 8). Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides. *Thermochimica Acta 360*, σσ. 109 - 120.
- Michael Scharp, L. E. (2006). Sustainable Use of Copper. Στο R. U.-R. Arnim von Gleich, *Sustainable Metals Management* (σσ. 355 - 371). Dordrecht, The Netherlands: Springer.
- Mills, K. C. (1995). 2. Basicity and optical basicities of slags. Στο H. G. M. Allibert, *SLAG ATLAS* (σσ. 10 - 19). Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH.
- Non-Ferrous Founders' Society, Copper Development Association . (n.d.). Ανάκτηση από Copper Development Association : [https://www.copper.org/publications/pub\\_list/pdf/7014.pdf](https://www.copper.org/publications/pub_list/pdf/7014.pdf)
- Prince Sarfo, A. D. (2017, Οκτώβριος 5). Recovery of metal values from copper slag and reuse of residual secondary slag. *Waste Management 70*, σσ. 272 - 281 .
- Rattmann, L. (2022). *How much mining do we need? Example Copper Mining*. Bochum: THGA.
- Rentz O., M. K. (1999). Report on Best Available Techniques (BAT) in Copper Production. Στο *Report on Best Available Techniques (BAT)* (σσ. 221 - 374). Karlsruhe: French-German Institute for Environmental Research University of Karlsruhe.

- Rivera, M. S. (2006). *Optimization of the Shaft Furnace in the Secondary Copper Industry*. UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN.
- Schlesinger Mark E., K. M. (2011). *Chemical Metallurgy of Copper Recycling*. Στο *Extractive Metallurgy of Copper* (σσ. 389 - 396). ELSEVIER.
- Sergio Demetrio, J. A. (2000, Αύγουστος). Slag Cleaning: The Chilean Copper Smelter Experience . *JOM: The Magazine*, σσ. 20 - 25 .
- Shamshuddin, M. (2016). 4 Metallurgical Slags. Στο *PHYSICAL CHEMISTRY OF METALLURGICAL PROCESSES* (σσ. 103 - 144). Καναδάς: John Wiley & Sons.
- Siwei Li, Z. G. (2021, Φεβρουάριος 17). Stepwise Utilization Process to Recover Valuable Components from Copper Slag. *Minerals*, σσ. 1 - 15.
- Tina Chanda Phiri, P. S. (2021, Αύγουστος 26). The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review – Part II . *Minerals Engineering* , σσ. 107 - 150.
- Tina Chanda Phiri, P. S. (2022, Απρίλιος ). The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review – Part I. *Minerals Engineering 180*.
- Plotlo Solomon Gabasiane, G. D. (2021, Δεκέμβριος 3). Environmental and Socioeconomic Impact of Copper Slag—A Review. *crystals*, σσ. 1 - 16.
- TradeFord.com. (2021). *TradeFord*. Ανάκτηση από [https://india.tradeford.com/in573915/copper-slag\\_p965950.html](https://india.tradeford.com/in573915/copper-slag_p965950.html)
- TWI. (2022). *TWI Global*. Ανάκτηση από <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/x-ray-diffraction>
- W.G. Davenport, M. K. (2002). *Extractive metallurgy of copper - Fourth Edition*.
- Zheng Guo, D. Z. (2016). Mechanism of Mineral Phase Reconstruction for Improving the Beneficiation of Copper and Iron from Copper Slag. *The Minerals, Metals & Materials Society*, σσ. 2341 - 2348.
- Αργυροπούλου, Β. (n.d.). *Συντήρηση Μεταλλικών Αντικειμένων*. Ανάκτηση από <https://player.slideplayer.gr/40/11132537/#>
- Ελληνικό Ινστιτούτο Ανάπτυξης Χαλκού . (n.d.). Ανάκτηση από [www.copperalliance.gr](http://www.copperalliance.gr): <https://copperalliance.gr/about-copper/copper-and-its-alloys/properties/>
- Ελληνικό Ινστιτούτο Ανάπτυξης Χαλκού . (n.d.). *Ελληνικό Ινστιτούτο Ανάπτυξης Χαλκού* . Ανάκτηση από <https://copperalliance.gr/%cf%80%ce%bb%ce%b5%ce%bf%ce%bd%ce%b5%ce%ba%cf%84%ce%ae%ce%bc%ce%b1%cf%84%ce%b1-%cf%84%ce%bf%cf%85-%cf%87%ce%b1%ce%bb%ce%ba%ce%bf%cf%8d/%ce%b1%ce%bd%ce%b1%ce%ba%cf%8d%ce%ba%ce%bb%cf%89%cf%83%ce%b7/>

- Ελληνικό Ινστιτούτο Ανάπτυξης Χαλκού. (n.d.). *Ελληνικό Ινστιτούτο Ανάπτυξης Χαλκού Copper Alliance*. Ανάκτηση από <https://copperalliance.gr/about-copper/applications/energy-and-renewables/>
- ΕΛΟΤ EN 13657. (n.d.). Χαρακτηρισμός αποβλήτων – Χώνευση για τον μετέπειτα προσδιορισμό του διαλυτού σε βασιλικό νερό τμήματος στοιχείων.
- Θανάσης Βαλαβανίδης, Κ. Ε. (2016, Ιούνιος). Ανάκτηση από [http://195.134.76.37/chemicals/chem\\_H3BO3.htm](http://195.134.76.37/chemicals/chem_H3BO3.htm)
- Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. (accessed 2022). Ανάκτηση από <http://omega.physics.uoi.gr/xrf/greek/method.htm>
- Παπαευθυμίου, Σ. Α. (2017). *Τεχνολογία Υλικών Β' Έκδοση*. Αθήνα : Ίδρυμα Ευγενίδου - Χρυσούν Μεταλλίων Ακαδημίας Αθηνών.
- Τζαμτζής, Ν. (2013, Φεβρουάριος 12). *Greek Mineral Wealth*. Ανάκτηση από [https://www.oryktosploutos.net/2013/02/blog-post\\_11-26/](https://www.oryktosploutos.net/2013/02/blog-post_11-26/)
- Τζαμτζής, Ν. (n.d.). *Εγχειρίδιο εργαστηριακών ασκήσεων του μαθήματος Αναλυτική χημεία και ΦΜΑ*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.