



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥ

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ανάκτηση χρυσού και αργύρου από απόβλητα πλακετών
τυπωμένων κυκλωμάτων με υδρομεταλλουργική διεργασία**

ΛΥΔΙΑ – ΓΑΡΥΦΑΛΙΑ ΓΕΡΟΥΜΑΤΟΥ

Επιβλέπουσα: Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2023



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΟΥ

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ανάκτηση χρυσού και αργύρου από απόβλητα πλακετών τυπωμένων
κυκλωμάτων με υδρομεταλλουργική διεργασία**

ΛΥΔΙΑ – ΓΑΡΥΦΑΛΙΑ ΓΕΡΟΥΜΑΤΟΥ

Επιβλέπουσα: Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις .../.../2023

Ρεμουντάκη Εμμανουέλλα, Καθηγήτρια ΕΜΠ (Υπογραφή)

Ουσταδάκης Πασχάλης, Ε.Δι.Π. ΕΜΠ(Υπογραφή)

Ξενίδης Άνθιμος, Καθηγητής ΕΜΠ(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2023

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ, για την ανάθεση αυτής της πολύ ενδιαφέρουσας διπλωματικής εργασίας και την πολύτιμη βοήθειά της καθόλη τη διάρκεια της εκπόνησής της. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Άνθιμο Ξενίδη και τον κ. Πασχάλη Ουσταδάκη, μέλος Ε.Δι.Π. της Σχολής, για την αξιολόγησή τους.

Ακόμη, τα μέλη του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Προστασίας του Περιβάλλοντος στη Μεταλλουργία για την πολύτιμη βοήθειά τους και ιδιαίτερα την κα Παυλίνα Κούση, μέλος Ε.Δι.Π., αλλά και του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας – Μονάδα Υδρομεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ, όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Ευχαριστώ θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Δημήτρη Βλασσόπουλο, για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του. Τέλος, να ευχαριστήσω τον κ. Πέτρο Τσακιρίδη, Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ, για την πραγματοποίηση των αναλύσεων SEM-EDS.

Χωρίς την συμπαράσταση της οικογένειάς μου και των φίλων μου, δεν θα μπορούσα να είχα φτάσει ως εδώ, και για αυτό η ευγνωμοσύνη μου τους ανήκει.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος “ΥΔΡΟΜΕΤΚΥ” ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (Τ1ΕΔΚ-00219). Στόχος του προγράμματος ήταν η ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής διεργασίας προς ανάκτηση βασικών και πολύτιμων μετάλλων από απόβλητα πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ). Οι ΠΤΚ περιέχουν βασικά και πολύτιμα μέταλλα όπως ο άργυρος και ο χρυσός, σε ποσοστό περίπου 0,01-0,52% Ag και 0,0029-0,112% Au. Για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων, θα πρέπει το απόβλητο να απαλλαγεί από τα βασικά μέταλλα οπότε και να εμπλουτιστεί περαιτέρω στα πολύτιμα [1].

Πριν από την έναρξη της διπλωματικής, είχε αναπτυχθεί διεργασία απομάκρυνσης των βασικών μετάλλων στα πλαίσια του προγράμματος ΥΔΡΟΜΕΤΚΥ, η οποία περιλαμβάνει 2 στάδια προεπεξεργασίας-εκχύλισης των βασικών μετάλλων. Το στερεό υπόλειμμα που προέκυψε από τα 2 αυτά στάδια, περιέχει τον άργυρο και το χρυσό σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες από το αρχικό υλικό. Αυτό το υλικό χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική για την πειραματική μελέτη των συνθηκών διαχωρισμού και ανάκτησης του αργύρου και του χρυσού.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής έγινε:

- a. Ανάπτυξη διεργασίας διαχωρισμού αργύρου και χρυσού στο απαλλαγμένο από τα βασικά μέταλλα στερεό, δηλαδή στο εμπλουτισμένο σε πολύτιμα.
- b. Προσδιορισμός των συνθηκών αναγωγής του αργύρου με υδραζίνη σε αλκαλικό περιβάλλον (μετατροπή χλωριούχου αργύρου σε μεταλλικό) και έπειτα εκλεκτική εκχύλισή του με νιτρικό οξύ.
- c. Προσδιορισμός συνθηκών εκχύλισης χρυσού με βασιλικό νερό και αναγωγής χρυσού με υδραζίνη.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το στερεό απόβλητο ΠΤΚ που είναι σκόνη φίλτρων, υποβλήθηκε σε δύο διαδοχικές εκχυλίσεις. Η πρώτη εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ (HCl) είχε στόχο την απομάκρυνση του κασσίτερου (Sn) και του σιδήρου (Fe), ενώ στη δεύτερη προστέθηκε

υπεροξειδίου υδρογόνου ως οξειδωτικό μέσο (H_2O_2) στο υδροχλωρικό οξύ για να απομακρυνθεί ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni) και ο μόλυβδος (Pb). Στη συνέχεια, το στερεό υπόλειμμα υποβλήθηκε σε δοκιμές αναγωγής του αργύρου με υδραζίνη (N_2H_4) σε αλκαλικό περιβάλλον και έπειτα σε εκχύλιση του αργύρου με νιτρικό οξύ (HNO_3). Από την εκχύλιση, προκύπτει διήθημα νιτρικού αργύρου (AgNO_3) από το οποίο μπορεί δυνητικά να ανακτηθεί ο άργυρος (Ag) και στερεό υπόλειμμα με περιεχόμενο χρυσό (Au) το οποίο προσβλήθηκε με βασιλικό νερό (aqua regia) για να δημιουργηθεί σύμπλοκο χλωριούχου χρυσού ($[\text{AuCl}_4^-]$). Τέλος, μετά την εκχύλιση του χρυσού με βασιλικό νερό, ακολούθησε αναγωγή με υδραζίνη προς ανάκτηση μεταλλικού χρυσού.

Συνοπτικά, οι συνθήκες και τα κύρια αποτελέσματα σημειώνονται ως εξής:

- Στο πρώτο στάδιο προεπεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση 6M HCl σε πυκνότητα πολφού 30% και στο δεύτερο στάδιο προεπεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση 4M HCl και 3ml $\text{H}_2\text{O}_2/\text{gr}$ στερεού σε π.π. 10%. Η απομάκρυνση των βασικών μετάλλων ανήλθε σε 90% Sn, 94% Fe, 98% Cu, 60% Ni και 92% Zn. Υπενθυμίζεται ότι τα δύο αυτά στάδια είχαν διερευνηθεί πειραματικά στα πλαίσια του ΥΔΡΟΜΕΚΤΥ πριν από την παρούσα διπλωματική.
- Στις δοκιμές αναγωγής αργύρου με υδραζίνη σε αλκαλικό περιβάλλον, βέλτιστα αποτελέσματα σημειώθηκαν με χρήση 0,05M N_2H_4 και 3M NaOH και π.π. 10% και χρόνο αναγωγής 1 ώρα, με τον άργυρο να ανακτάται κατά 94%. Η εκχύλιση του αργύρου στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε με διάλυμα 5M HNO_3 , πυκνότητα πολφού 10% και χρόνο εκχύλισης 3 ώρες.
- Ο εκλεκτικός διαχωρισμός αργύρου και χρυσού στο εμπλουτισμένο με πολύτιμα στερεό υπόλειμμα ήταν επιτυχής.
- Στις δοκιμές εκχύλισης χρυσού με βασιλικό νερό, η πυκνότητα πολφού του διαλύματος οριστικοποιήθηκε στο 5%, υπό βρασμό για περίπου 4 ώρες. Κατά την αναγωγή με υδραζίνη ο χρυσός ανακτήθηκε σε ποσοστό 100% με χρήση 20M N_2H_4 σε περίσσεια 20%. Ο χρόνος αναγωγής ήταν 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου.

Abstract

The present diploma thesis was carried out in the frame of "HYDROPCB", co-financed by the European Regional Development Fund of the European Union and Greek national funds, through the Operational Program Competitiveness, Entrepreneurship and Innovation, under the call RESEARCH – CREATE – INNOVATE (project code: T1EDK-00219). It aims at developing a hydrometallurgical process to recover base and precious metals from Printed Circuit Board (PCB) waste. PCB waste contain precious metals, such as silver (Ag) and gold (Au), in percentage of about 0,01-0,52% Ag and 0,0029-0,112% Au [1]. Their separation and recovery are of interest and has been experimentally tested in the frame of this thesis. Base metals such as Sn and Cu, were covered in two successive hydrometallurgical pretreatment stages from the PCB waste. The produced solid, enriched in Ag and Au, was used for the experimental study of the separation and recovery of Ag and Au.

This thesis aimed to the following:

- a. Development of a separation process for silver and gold in the basic metal free solid residue (enriched in precious metals).
- b. Determination of reduction conditions of silver with hydrazine in alkaline environment (transformation of silver chloride - AgCl to metallic silver - Ag) and then Ag leaching by HNO₃.
- c. Determination of the experimental parameters for the leaching of Au by aqua regia and the reduction of Au by hydrazine.

The PCB waste originated from an electronic waste recycling plant. Two successive hydrometallurgical steps were carried out: The first leaching step with hydrochloric acid (HCl) aimed to tin (Sn) and iron (Fe) removal while the second leaching step with hydrochloric acid and hydrogen hyperoxide (H₂O₂) as an oxidation agent, for copper (Cu), nickel (Ni) and lead (Pb) removal. The solid residue was used for the experimental determination of parameters for Ag and Au separation and recovery. Silver in the solid residue is mainly present as AgCl. Reduction by hydrazine (N₂H₄) in alkaline solution and then leaching of Ag with nitric acid (HNO₃) was experimentally tested. The produced solid residue contained gold and it was

leached with aqua regia to form gold chloride complex ($[\text{AuCl}_4^-]$). Finally, Au was recovered after the reduction by hydrazine.

Parameter values and main conclusions are listed below:

- Basic metals were removed up to 90% for Sn, 94% for Fe, 98% for Cu, 60% for Ni and 92% for Zn in two successive leaching steps.
- In the remaining solid residue enriched in silver and gold, silver is mainly present in the form of AgCl. During the experimental determination of the parameters for the efficient reduction of silver by hydrazine in alkaline solution, optimal results were obtained with 0,05M N_2H_4 and 3M NaOH, with 94% Ag recovery. Leaching of silver in nitric acid was carried out with a 5M solution, pulpy density 10% and leaching time 3 hour at room temperature.
- Selective separation of silver and gold in the solid residue after basic metals removal was successful.
- Gold leaching in aqua regia was quantitative with 5% pulpy density, at boiling temperature for almost 4 hours. Reduction of gold hydrazine resulted to 100% gold recovery using 20M N_2H_4 at an excess of 20%. The reduction time was set to 1 hour at room temperature.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	I
Περίληψη	II
Abstract	IV
Πίνακας Περιεχομένων	VI
Κατάλογος Εικόνων	VIII
Κατάλογος Πινάκων	IX
Κατάλογος Γραφημάτων	X
1. Θεωρητικό Μέρος	12
1.1. Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)	12
1.1.1. Ορισμός.....	12
1.1.2. Νομοθεσία	13
1.1.3. Παραγωγή	14
1.1.4. Ανακύκλωση	16
1.2. Πλακέτες Τυπωμένων Κυκλωμάτων (ΠΤΚ)	18
1.2.1. Ορισμός.....	18
1.2.2. Σύσταση και Κατηγοριοποίηση.....	18
1.2.3. Λόγοι Ανάκτησης.....	21
1.3. Άργυρος	22
1.3.1. Ιδιότητες	23
1.3.2. Μορφές Ag.....	23
1.3.3. Τιμή Αγοράς	23
1.4. Χρυσός	23
1.4.1. Ιδιότητες	24
1.4.2. Μορφές Au.....	24
1.4.3. Τιμή Αγοράς	25
1.5. Στάδια Ανακύκλωσης ΠΤΚ	25
1.5.1. Μηχανική Επεξεργασία.....	25
1.5.2. Μεταλλουργική επεξεργασία	26
1.6. Επιλογές Σταδίων Διεργασίας για την Ανάκτηση Ag, Au από Απόβλητα ΠΤΚ	32
1.6.1. Διαχωρισμός και Ανάκτηση αργύρου	33
1.6.2. Ανάκτηση χρυσού	34
Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας	35
2. Υλικά και Μέθοδοι	36
2.1. Μηχανική Επεξεργασία	36
2.1.1. Ξήρανση	36
2.1.2. Κοκκομετρική Ανάλυση.....	37
2.1.3. Ζύγιση	37
2.2. Χημική Ανάλυση	38
2.2.1. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης Φλόγας (AASF)	38

2.2.2.	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)	40
2.2.3.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Μικροανάλυση Ακτίνων Χ (SEM-EDS)	41
2.2.4.	Χώνευση με οξέα και μικροκύματα (Digestion)	42
2.3.	Χημική Επεξεργασία.....	42
2.3.1.	Δοκιμές Ανάκτησης Αργύρου.....	44
2.3.2.	Δοκιμές Ανάκτησης Χρυσού.....	48
3.	Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	52
3.1.	Αποτελέσματα Μηχανικής Επεξεργασίας.....	52
3.2.	Αποτελέσματα Χημικής Επεξεργασίας.....	53
3.3.	Αποτελέσματα Δοκιμών Αργύρου	56
3.3.1.	Αποτελέσματα αναγωγής αργύρου	56
3.3.2.	Αποτελέσματα εκχύλισης αργύρου	56
3.4.	Αποτελέσματα Δοκιμών Χρυσού	61
3.4.1.	Αποτελέσματα εκχύλισης χρυσού.....	61
3.4.2.	Αποτελέσματα ανάκτησης χρυσού με αναγωγή.....	63
4.	Συμπεράσματα και προοπτικές.....	67
	Συμπεράσματα	67
	Προτάσεις για το μέλλον	68
	Βιβλιογραφία.....	69

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Προσδόκιμο ζωής ενδεικτικών ΑΗΗΕ [2].....	14
Εικόνα 2: Μηχανή κοσκινίσματος TYPE ROTAR (W. STYLER)	37
Εικόνα 3: Φλογοφασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης.....	39
Εικόνα 4: Διήθηση υπό κενό	45
Εικόνα 5: Δοκιμές αναγωγής Ag με χρήση υδραζίνης σε αλκαλικό περιβάλλον	47
Εικόνα 6: Εκχύλιση Au με aqua regia σε θερμαινόμενη πλάκα	49
Εικόνα 7: Χονδρομερές κλάσμα σκόνης PCB (Αριστερά: +2mm , δεξιά: -2+1mm).....	52
Εικόνα 8: Λεπτομερές κλάσμα σκόνης PCB (-0,6mm).....	53
Εικόνα 9: Ανάλυση SEM προς εξακρίβωση μορφών Ag.....	55
Εικόνα 10: Ανάλυση SEM προς ανίχνευση μεταλλικού χρυσού (Au) στο ίζημα Au	66

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση των ΗΗΕ όπως ορίζονται στην ΚΥΑ 23615/651/2014.....	13
Πίνακας 2: Στατιστικά στοιχεία παραγωγής ΑΗΗΕ έτους 2019, ανά ήπειρο [5].....	15
Πίνακας 3: Επικίνδυνες ουσίες στα ΑΗΗΕ/ΗΗΕ [6].....	16
Πίνακας 4: Κατηγορίες ΠΤΚ και περιεχόμενα υλικά [6].....	19
Πίνακας 5: Σύσταση περιεχόμενων υλικών ΠΤΚ [6].....	20
Πίνακας 6: Σύσταση κατά βάρος των περιεχόμενων μετάλλων σε διαφορετικά απόβλητα ΠΤΚ [9].....	20
Πίνακας 7: Χημικές ιδιότητες αργύρου (Ag) [13,14].....	23
Πίνακας 8: Χημικές ιδιότητες χρυσού (Au) [17].....	24
Πίνακας 9: Συνθήκες 1 ^{ης} και 2 ^{ης} χημικής προ-επεξεργασίας.....	43
Πίνακας 10: Συνθήκες δοκιμών αναγωγής Ag προς έλεγχο της επίδρασης [N ₂ H ₄].....	46
Πίνακας 11: Συνθήκες δοκιμών αναγωγής Ag προς έλεγχο της επίδρασης [NaOH].....	46
Πίνακας 12: Συνθήκες δοκιμών αναγωγής Ag με προσθήκη CuCl ₂	47
Πίνακας 13: Συνθήκες δοκιμών εκχύλισης Au με aqua regia.....	49
Πίνακας 14: Συνθήκες δοκιμών αναγωγής Au με [N ₂ H ₄].....	51
Πίνακας 15: Συνθήκες δοκιμών αναγωγής Au με περίσσεια N ₂ H ₄	51
Πίνακας 16: Ανάλυση κοκκομετρικής σύστασης πρώτης ύλης (σκόνη ΠΤΚ).....	52
Πίνακας 17: Αποτελέσματα ΧRF πρώτης ύλης (ΠΤΚ), 1 ^{ης} (E1) και 2 ^{ης} (E2) εκχύλισης.....	54
Πίνακας 18: Ανάκτηση (%) Ag με μεταβολή [N ₂ H ₄].....	57
Πίνακας 19: Ανάκτηση (%) Ag με μεταβολή [NaOH].....	57
Πίνακας 20: Ανάκτηση (%) Ag με προσθήκη CuCl ₂	57
Πίνακας 21: Αποτελέσματα AAS - συγκεντρώσεις μετάλλων στο διήθημα AgNO ₃	60
Πίνακας 22: Ανάκτηση Au & Ag κατά την εκχύλιση Au.....	62
Πίνακας 23: Ανάκτηση Au & Ag κατά την αναγωγή Au.....	63
Πίνακας 24: Ανάκτηση Au & Ag με μεταβολή περιόσεως (%).....	64
Πίνακας 25: Καθαρότητα Au στο τελικό ίζημα προς ανάκτηση Au.....	65

Κατάλογος Γραφημάτων

Διάγραμμα 1: Παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ σε Mt και σε kg/άτομο ετησίως [5]	15
Διάγραμμα 2: Ανάκτηση Ag (%) συναρτήσει της συγκέντρωσης N_2H_4 (mol/L) με σταθερή [NaOH]	58
Διάγραμμα 3: Ανάκτηση Ag (%) συναρτήσει της συγκέντρωσης NaOH (mol/L) με σταθερή [N_2H_4]	59
Διάγραμμα 4: Ανάκτηση Ag (%) με προσθήκη ή μη $CuCl_2$, συναρτήσει της συγκέντρωσης NaOH με σταθερή [N_2H_4]	60
Διάγραμμα 5: Πυκνότητα πολφού (%) συναρτήσει της ανάκτησης Au (%) και της συγκέντρωσης διηθήματος Au (mg/L)	62
Διάγραμμα 6: Ανάκτηση Au, Ag (%) συναρτήσει της συγκέντρωσης N_2H_4 (mol/L)	64

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1. Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)

Τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, παράγονται με ολοένα αυξανόμενο ρυθμό και η ανάγκη διαχείρισής τους σημειώνεται πιο επιτακτική από ποτέ. Παρόλο που γίνονται προσπάθειες από τη βιομηχανία για συλλογή και ανακύκλωση, δεν είναι αρκετές, με αποτέλεσμα σημαντικές ποσότητες να καταλήγουν να ρυπαίνουν το περιβάλλον με την μη επαρκή επεξεργασία και την αυθαίρετη ρίψη τους [2].

1.1.1. Ορισμός

Απόβλητο Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) ορίζεται σύμφωνα με το άρθρο 3 της οδηγίας 2012/19/ΕΚ, του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4^{ης} Ιουλίου 2012, ως: **«Ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που θεωρείται απόβλητο, δηλαδή κάθε ουσία ή αντικείμενο το οποίο ο κάτοχος του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει, συμπεριλαμβανομένων όλων των κατασκευαστικών στοιχείων, των συναρμολογημένων μερών και των αναλωσίμων, που συνιστούν τμήμα του προϊόντος κατά τον χρόνο απόρριψής του.»**. Στο παράρτημα ΙΙΙ του άρθρου 2 παράγραφος 1β της ΚΥΑ 23615/2014 (1184 Β΄) διαμορφώνονται οι έξι κατηγορίες των ΗΗΕ που ισχύουν από 15/08/2018, από δέκα που ήταν κατά τη μεταβατική περίοδο. Οι κατηγορίες αυτές φαίνονται στον πίνακα 1 [3].

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση των ΗΗΕ όπως ορίζονται στην ΚΥΑ 23615/651/2014

Αρίθμηση	Κατηγορία	Παράδειγμα
1	Εξοπλισμός ανταλλαγής θερμότητας	Ψυγεία, καταψύκτες, συσκευές κλιματισμού και αφύγρανσης, αντλίες θέρμανσης, κ.α.
2	Οθόνες και εξοπλισμός που περιέχει οθόνες με επιφάνεια μεγαλύτερη των 100 cm ²	Οθόνες, τηλεοράσεις, φορητοί υπολογιστές (laptops, notebooks)
3	Λαμπτήρες	Φθορισμού, εκκενώσεως υψηλής έντασης, νατρίου χαμηλής πίεσης, κ.α.
4	Μεγάλου μεγέθους εξοπλισμός (οποιαδήποτε εξωτερική διάσταση μεγαλύτερη από 50 cm)	Πλυντήρια ρούχων και πιάτων, στεγνωτήρια ρούχων, ηλεκτρικές κουζίνες και μάτια, ιατρικές συσκευές, μεγάλες συσκευές εκτύπωσης, κ.α.
5	Μικρού μεγέθους εξοπλισμός (καμία εξωτερική διάσταση μεγαλύτερη από 50 cm)	Ηλεκτρικές σκούπες, ανεμιστήρες, συσκευές ραπτικής, ζυγαριές, φούρνοι μικροκυμάτων, βιντεοκάμερες, κ.α.
6	Μικρού μεγέθους εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών (καμία εξωτερική διάσταση μεγαλύτερη από 50 cm)	Κινητά τηλέφωνα, GPS, αριθμομηχανές τσέπης, routers, κ.α.

1.1.2. Νομοθεσία

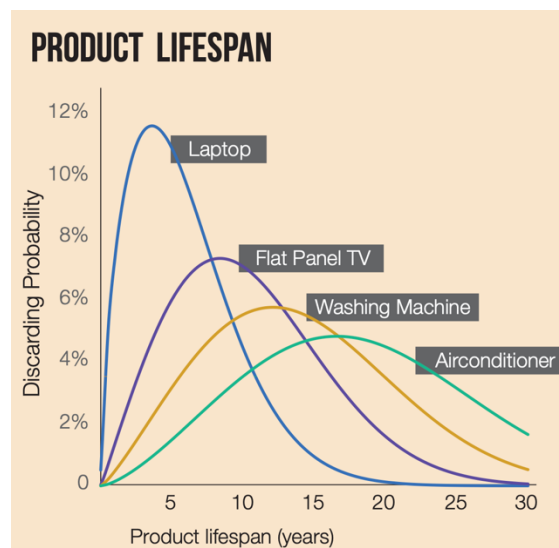
Η οδηγία 2012/19/ΕΚ συντάσσεται για να προστατευτεί το περιβάλλον και η ανθρώπινη υγεία, μέσω της πρόληψης ή της μείωσης των αρνητικών επιπτώσεων της παραγωγής και της διαχείρισης αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), καθώς και μέσω του περιορισμού των συνολικών επιπτώσεων της χρήσης των πόρων και της βελτίωσης της αποδοτικότητάς τους. Με αυτόν τον τρόπο συμβάλλει στην αειφόρο ανάπτυξη. Στην οδηγία αυτή τίθεται ως προτεραιότητα η βιώσιμη παραγωγή και κατανάλωση, η πρόληψη της παραγωγής των ΑΗΗΕ, η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση αυτών καθώς και η ανάκτηση χρήσιμων υλικών από αυτά, ώστε να μειωθεί η τελική ποσότητα διάθεσης των

ΑΗΗΕ. Επίσης, η οδηγία 2011/65/ΕΕ που αποτελεί αναδιατύπωση της οδηγίας RoHS 2002/95/ΕΚ, περιορίζει τη χρήση επικίνδυνων ουσιών στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό. Αναφέρει πως πρέπει να αντικατασταθούν βαρέα μέταλλα και τοξικά μέταλλα (μόλυβδος, υδράργυρος, κάδμιο, επιβραδυντικά φλόγας κ.α.) από άλλα ασφαλέστερα εναλλακτικά υλικά. Αυτή η οδηγία της Ε.Ε. εφαρμόζεται στο ελληνικό κράτος από τον νόμο 2339/2001 και από το προεδρικό διάταγμα 117/2004 [4].

Έτσι, η χρήση των πόρων γίνεται βιώσιμη, οι δευτερογενείς πρώτες ύλες ανακτώνται και έτσι μειώνονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Συνεπώς, πρέπει σε Ευρωπαϊκό επίπεδο να καθορίζονται βασικά κριτήρια και πρότυπα για την επεξεργασία των αποβλήτων αυτών.

1.1.3. Παραγωγή

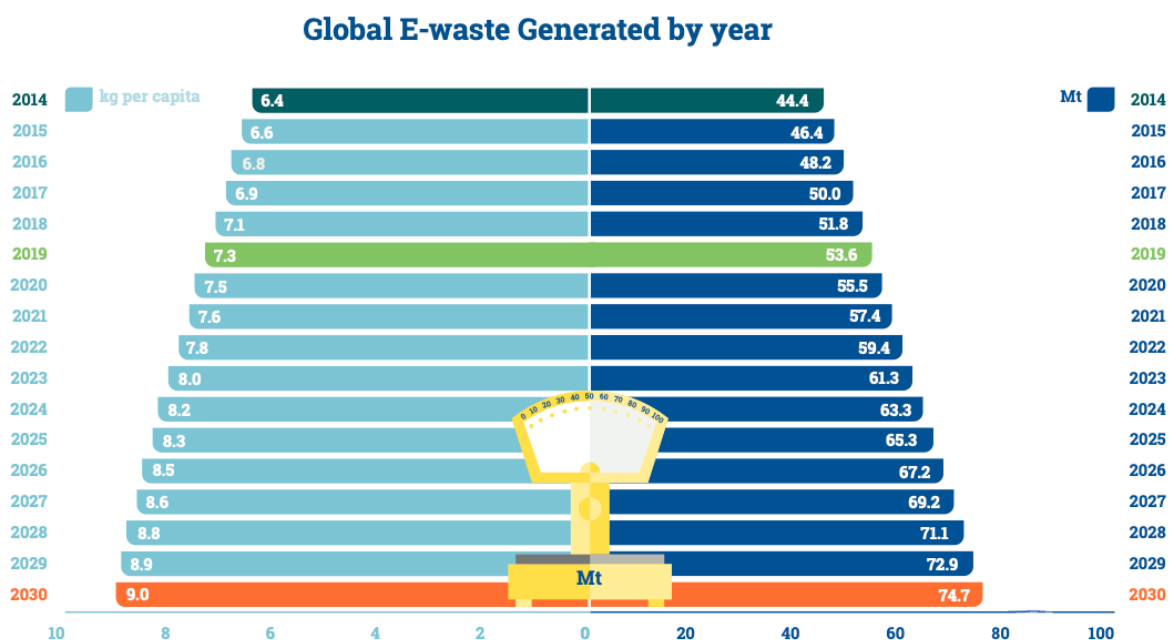
Σύμφωνα με την έκθεση παρακολούθησης των ΑΗΗΕ (United Nations University, Γερμανία), το προσδόκιμο ζωής του κάθε αποβλήτου διαφέρει ανά είδος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1. Για παράδειγμα ένας φορητός υπολογιστής θα χρειαστεί ταχύτερη αντικατάσταση συγκριτικά με ένα κλιματιστικό [2].



Εικόνα 1: Προσδόκιμο ζωής ενδεικτικών ΑΗΗΕ [2].

Σε γενικές γραμμές, τα ΑΗΗΕ παράγονται κατά 3 φορές γρηγορότερα από τα αστικά απόβλητα και αντιστοιχούν σε 5-30 κιλά/άτομο/έτος. Το ρεύμα απόθεσης των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων αυξάνεται με ετήσιο ρυθμό 10% και τα ΑΗΗΕ καταλαμβάνουν το 8% των οικιακών αποβλήτων [2]. Στο διάγραμμα 1 απεικονίζεται η παγκόσμια ετήσια παραγωγή των ΑΗΗΕ σε Mt (metric tons) και σε kg ανά άτομο, καθώς και η ετήσια πρόβλεψη

έως το 2030, χωρίς να λαμβάνονται υπόψιν απρόβλεπτες οικονομικές συνέπειες, όπως η πανδημία.



(Future projections do not take into account economic consequences related to the Covid-19 crisis)

Διάγραμμα 1: Παγκόσμια παραγωγή ΑΗΗΕ σε Mt και σε kg/άτομο ετησίως [5]

Στον πίνακα 2 αναγράφονται οι ποσότητες των ΑΗΗΕ που παράχθηκαν το 2019 ανά ήπειρο, σε Mt και σε kg/άτομο, καθώς επίσης και το ποσοστό που συλλέχθηκε και ανακυκλώθηκε από την παραγόμενη ποσότητα.

Πίνακας 2: Στατιστικά στοιχεία παραγωγής ΑΗΗΕ έτους 2019, ανά ήπειρο [5]

Ήπειρος	Παραγωγή ΑΗΗΕ (Mt)	Παραγωγή ΑΗΗΕ (kg/άτομο)	Συλλογή και Ανακύκλωση (%)
Ασία	24.9	5.6	11.7
Αμερική	13.1	13.3	9.4
Ευρώπη	12	16.2	42.5
Αφρική	2.9	2.5	0.9
Ωκεανία	0.7	16.1	8.8

Παρατηρείται ότι, η Ασία κατέχει την πρώτη θέση στην παραγωγή ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων, με χαμηλό ποσοστό ανακύκλωσης. Η Ευρώπη παρόλο που παράγει σχεδόν τις ίδιες ποσότητες ΑΗΗΕ με την Αμερική, κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό ανακύκλωσης παγκοσμίως [5].

1.1.4. Ανακύκλωση

Ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός (ΗΗΕ) (ηλεκτρικές συσκευές και ηλεκτρονικά προϊόντα) παράγεται και απορρίπτεται με ταχύτατους ρυθμούς, κυρίως λόγω της εξέλιξης της τεχνολογίας. Άλλοι λόγοι για την μείωση του χρόνου ζωής των ΗΗΕ είναι κοινωνικοί (κοινωνικό status και branding), οι υψηλές ανάγκες και ο εξελιγμένος τρόπος ζωής ή η κακομεταχείριση των προϊόντων που οδηγεί σε πρόωρη αντικατάστασή τους. Τα απόβλητα αυτά, περιέχουν σημαντικές ποσότητες μεταλλικών υλικών, εκ των οποίων βαρέα μέταλλα και άλλα επικίνδυνα υλικά. Μάλιστα, έχουν βρεθεί τουλάχιστον 57 πολύτιμα στοιχεία του περιοδικού πίνακα εντός των ΗΗΕ. Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) υπολογίζει ότι μόνο το 15-20% των ΑΗΗΕ ανακυκλώνονται και το υπόλοιπο ποσοστό καταλήγει στη χωματερή και για αποτέφρωση. Βέβαια, η ανακύκλωση δεν πραγματοποιείται με φιλικό περιβαλλοντικό τρόπο, διότι μόνο το 1,5% των συνολικών ΑΗΗΕ ανακυκλώνεται από επίσημους φορείς και με νόμιμες πρακτικές.

Στον πίνακα 3, αναφέρονται οι περιεχόμενες επιβλαβείς ουσίες των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων, το υλικό των ΑΗΗΕ στο οποίο μπορούν να βρεθούν, και οι συνέπειές τους στην ανθρώπινη υγεία [6].

Πίνακας 3: Επικίνδυνες ουσίες στα ΑΗΗΕ/ΗΗΕ [6]

Substances	Occurrence in WEEE	Possible adverse effects
Lead (Pb)	CRT screens, batteries, PCBs	Vomiting, diarrhea, convulsions, coma or even death, appetite loss, abdominal pain, constipation, fatigue, sleeplessness, irritability and headache
Mercury (Hg)	Fluorescent lamps, some alkaline batteries, switches	Brain and liver damage
Chromium VI (Cr ⁶⁺)	Data tapes, floppy-discs	Irritating to eyes, skin and mucous membranes, DNA
Barium (Ba)	Getters in CRT	Brain swelling, muscle weakness, damage to the heart, liver and spleen
Cadmium (Cd)	NiCd batteries, fluorescent layer (CRT screens), printer inks and toners	Symptoms of poisoning (weakness, fever, headache, chills, sweating and muscle pain), lung cancer and kidney damage
Arsenic (As)	Gallium arsenide in light emitting diodes (LED)	Skin diseases, decrease nerve conduction velocity, lung cancer
Americium (Am)	Smoke detectors	Radioactive element
Antimony (Sb)	Flame retardants in plastics	Carcinogenic potential
Chlorofluoro carbon (CFC)	Cooling units, insulation foams	Deleterious effect on the ozone layer, increased incidence of skin cancer and/or genetic damages
Polychlorinated biphenyls (PCB)	Condensers, transformers	Cancer, effects on the immune systems, reproductive system, nervous system, endocrine system and other health effects
PBDEs, PBBs	Flame retardants in plastics	Hormonal effects, under thermal treatment possible formation of dioxins and furans

Τα ηλεκτρονικά απόβλητα περιέχουν τοξικά στοιχεία και επικίνδυνες ενώσεις όπως υδράργυρο (Hg), βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας (BFR) και χλωροφθοράνθρακες (CFCs) ή

υδροχλωροφθοράνθρακες (HCGCs). Ετησίως, 50 τόνοι υδραργύρου και 71×10^3 τόνοι πλαστικά BFR ανήκουν σε μη καταγεγραμμένες ροές ηλεκτρονικών αποβλήτων, και καταλήγουν στο περιβάλλον χωρίς κανέναν έλεγχο. Επίπτωση παρατηρείται επίσης στο φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς απελευθερώνονται 98×10^6 τόνοι ισοδύναμα διοξειδίου του άνθρακα (CO₂e ή MMTcDE) από απορρίμματα ψυγείων και κλιματιστικών που δεν επεξεργάζονται σωστά, μέγεθος που αντιστοιχεί σε 0.3% των συνολικών εκπομπών του έτους 2019 [5].

Τα οφέλη της ανακύκλωσης είναι πολλαπλά, διότι μπορούν να ανακτηθούν σημαντικές ποσότητες μετάλλων και να προστατευτεί το περιβάλλον.

- Περιβαλλοντικά Οφέλη

Η λανθασμένη διαχείρισή τους προκαλεί σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως η ρύπανση υπόγειων νερών, η οξίνιση εδαφών και οι εκπομπές τοξικών αερίων στην ατμόσφαιρα μέσω της καύσης. Η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ εξοικονομεί σημαντικά ποσοστά ενέργειας. Συγκεκριμένα, η ανακύκλωση 1 εκ. φορητών υπολογιστών εξοικονομεί ενέργεια ίση με τον ετήσιο ηλεκτρισμό που χρειάζονται 3.657 σπίτια για να τη λειτουργία τους [6]. Η εξόρυξη που έχει προηγηθεί για την χρήση τους στις ηλεκτρονικές και ηλεκτρικές συσκευές, προκαλεί σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις [7].

- Οικονομικά Οφέλη

Τα ΑΗΗΕ αποτελούν εξαιρετική πηγή μετάλλων δημιουργώντας ευκαιρίες για το λεγόμενο "Urban Mining" δηλαδή την εξόρυξη πρώτων υλών από αστικά απόβλητα με θετικό οικονομικό αντίκτυπο [6]. Η εξόρυξη ορισμένων περιεχόμενων μετάλλων των ΑΗΗΕ γίνεται σε συγκεκριμένες μόνο χώρες, δημιουργώντας έτσι οικονομική εξάρτηση με τις χώρες αυτές. Ένα παράδειγμα είναι η Κίνα, στην οποία εξορύσσεται πάνω από το 90% των σπάνιων γαιών και του αντιμονίου, και πάνω από το 75% του γερμανίου και του βολφραμίου. Με την εξάντληση των αποθεμάτων, παρουσιάζεται πρόβλημα διαθεσιμότητας πρώτων υλών το οποίο με την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ εξομαλύνεται [7]. Ενδεικτικά, 41 κινητά τηλέφωνα περιέχουν 1 gr Au ενώ με την

ανακύκλωση ενός εκατομμυρίου τέτοιων συσκευών ανακτώνται 16 tn Cu, 350 kg Ag, 34 kg Au και 1,5 kg Pd. Επίσης, το 43% της παγκόσμιας παραγωγής χρυσού χρησιμοποιείται στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό [6].

1.2. Πλακέτες Τυπωμένων Κυκλωμάτων (ΠΤΚ)

1.2.1. Ορισμός

Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ) ή Printed Circuit Boards (PCBs), αποτελούν το βασικό λειτουργικό μέρος πολλών συσκευών. Αποτελούνται από αγώγιμες διόδους ή σήματα που περιέχουν φύλλα χαλκού σε πολλές στρώσεις πάνω σε ένα μη αγώγιμο υπόστρωμα. Οι ΠΤΚ χρησιμοποιούνται για την μηχανική υποστήριξη και την ηλεκτρική σύνδεση των εσωτερικών μερών των συσκευών. Αποτελούν τουλάχιστον το 3% κατά βάρος των συνολικών ΑΗΗΕ ενώ το 70% κ.β. των αποβλήτων των ΠΤΚ δεν ανακυκλώνεται και απορρίπτεται με τα αστικά απόβλητα [6].

Ιστορικά, η πρώτη μορφή των ΠΤΚ εμφανίστηκε το 1925 από τον Charles Ducas όταν ο ίδιος αποτύπωσε σε ξύλινη σανίδα αγώγιμα υλικά. Ύστερα, το 1936 η ΠΤΚ εφευρέθηκε επίσημα από τον Paul Eisler για χρήση σε ραδιοφωνικό σταθμό, και το 1943 κατοχυρώνεται τη σχεδίαση ως ένα μη αγώγιμο υπόστρωμα ενισχυμένο με γυαλί, στο οποίο χαράσσονται τα κυκλώματα σε φύλλο χαλκού. Με τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο και την χρήση των ΠΤΚ από τον στρατό, οι πλακέτες αποκτούν ραγδαία ανάπτυξη τις επόμενες δεκαετίες [8].

1.2.2. Σύσταση και Κατηγοριοποίηση

Μια τυπική πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος αποτελείται από ένα μη αγώγιμο/μονωτικό υπόστρωμα (πλακέτα πράσινου ή κίτρινου χρώματος) που αποτελεί τη βάση. Τυπωμένο πάνω ή εντός της πλακέτας βρίσκεται ένα αγώγιμο υπόστρωμα (EC) που περιέχει όλα τα εξαρτήματα (αντίσταση, τρανζίστορ, πυκνωτής, δίοδοι, ταλαντωτής, ποτενσιόμετρο, αισθητήρας, μπαταρία, διακόπτης/ρελέ, κ.α.). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μιας πλακέτας είναι μείγμα φαινολών, κυτταρινών, εποξικής ρητίνης, υαλοβάμβακα και μετάλλων. Η βάση της πλακέτας περιέχει ένα έλασμα επιστρωμένο με χαλκό, εποξική ρητίνη και μεταλλικά στοιχεία.

Υπάρχουν δύο είδη ΠΤΚ που συχνά χρησιμοποιούνται σε φορητούς υπολογιστές και κινητά τηλέφωνα, η πλακέτα FR-4 και η πλακέτα FR-2. Η πρώτη κατηγορία αποτελείται από πολυστρωματική εποξική ρητίνη και υαλοβάμβακα, επικαλυμμένη με στρώμα χαλκού. Η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από μονοστρωματικό υαλοβάμβακα ή χαρτί κυτταρίνης με φαινόλη επικαλυμμένη με στρώμα χαλκού. Τα ΠΤΚ μπορούν να κατηγοριοποιηθούν βάσει της δομής και της ευθυγράμμισής τους. Συγκεκριμένα, υπάρχουν οι μονής όψης, οι διπλής όψης και οι πολυστρωματικές. Στην περίπτωση της μονής όψης, το αγωγίμο στρώμα βρίσκεται στη μία πλευρά ενώ στις διπλής όψης βρίσκεται και στις δύο πλευρές των ελασμάτων με επιμεταλλωμένες διαμπερείς οπές για να συνδέονται οι πλευρές μεταξύ τους. Στις οπές αυτές χρησιμοποιείται άργυρος και χρυσός ή μόνο χρυσός. Στον πίνακα 4 φαίνονται οι κατηγορίες των ΠΤΚ με τα περιεχόμενα υλικά και τις ιδιότητές τους.

Πίνακας 4: Κατηγορίες ΠΤΚ και περιεχόμενα υλικά [6]

Board/substrate Resin	Single sided Type	Double sided Color	Multiple layered Value
FR-2 (reinforcement)	Phenolic cellulose paper	Yellow/brown	Low value EEE (TV, home electronics)
FR-4 (reinforcement)	Epoxy glass fiber	Green	High value EEE (PC, phones)
Glass fiber/cellulose	FR-4	FR-4	FR-4
	FR-2	FR-2	FR-2
<i>Cu substrate</i>			
Solder	Sn, Pb		
Electronic components (IC)	Chips, ICs, relays	Connectors, capacitors	Resistors, switches

Στον πίνακα 5 παρουσιάζεται η σύσταση των περιεχόμενων υλικών στις ΠΤΚ. Συγκεκριμένα, η σύσταση των ΠΤΚ σε υλικά είναι περίπου:

- 40% μεταλλικά
- 30% κεραμικά
- 30% συνθετικά πολυμερή/οργανικά (πλαστικά)

Πίνακας 5: Σύσταση περιεχόμενων υλικών ΠΤΚ [6]

Metals about 40%	(%)	Ceramics about 30%	(%)	Plastics about 30%	(%)
Cu	6–27	SiO ₂	15–30	PE	10–16
Fe	1.2–8.0	Al ₂ O ₃	6.0–9.4	PP	4.8
Al	2.0–7.2	Alkali-earthoxides	6.0	PS	4.8
Sn	1.0–5.6	Titanates-micas	3.0	Epoxy	4.8
Pb	1.0–4.2			PVC	2.4
Ni	0.3–5.4			PTPE	2.4
Zn	0.2–2.2			Nylon	0.9
Sb	0.1–0.4				
Au (ppm)	250–2050				
Ag (ppm)	110–4500				
Pd (ppm)	50–4000				
Pt (ppm)	5–30				
Co (ppm)	1–4000				

Στον πίνακα 6 παρουσιάζεται η κατά βάρος σύσταση των μετάλλων που περιέχουν τα απόβλητα ΠΤΚ από διαφορετικές βιβλιογραφικές πηγές [9].

Πίνακας 6: Σύσταση κατά βάρος των περιεχόμενων μετάλλων σε διαφορετικά απόβλητα ΠΤΚ [9]

Refs. Metals	[1]	[2-4]	[5]	[6-7]	[8]	[9-10]	[11]	[12]	[13]
Cu/%	23.73	23.47	20	20	26.8	10	15.6	22	17.85
Al/%	4.7	1.33	5	2	1.9	7	—	—	4.78
Pb/%	4.48	0.99	1.5	2	—	1.2	1.35	1.55	4.19
Zn/%	0.75	1.51	—	1	1.5	1.6	0.16	—	2.17
Ni/%	3.32	2.35	1	2	0.47	0.85	0.28	0.32	1.63
Fe/%	7.47	1.22	7	8	5.3	12	1.4	3.6	2.0
Sn/%	3.65	1.54	—	4	1.0	—	3.24	2.6	5.28
Sb/%	1.82	—	—	0.4	0.06	—	—	—	—
Au/ppm	800	570	250	1000	80	280	420	350	350
Pt/ppm	—	30	—	—	—	—	—	—	4.6
Ag/ppm	800	3301	1000	2000	3300	110	1240	—	1300
Pd/ppm	210	294	110	50	—	—	10	—	250
Total/%	~50	~33	~35	~40	~40	~21	~22	~30	~38

Η παρουσία των πολύτιμων μετάλλων στις ΠΤΚ (Au, Ag, Pd, Pt) αποτελεί έναν από τους κύριους λόγους ανακύκλωσής τους. Ακόμη και το μικρότερο περιεχόμενο ποσοστό χρυσού που αναγράφεται στον πίνακα 6 (80 ppm), αντιστοιχεί σε 40 τόνους χρυσού ανά 500.000 τόνους αποβλήτων [9]. Επίσης, τα απόβλητα ΠΤΚ περιέχουν επικίνδυνα μέταλλα (Cr, Hg, Cd),

σπάνιες γαίες (Ta, Ga) και επιβραδυντικά φλόγας (Br, Cl) που αποτελούν απειλή για το οικοσύστημα [6].

Τα μεταλλικά υλικά χρησιμεύουν λόγω της υψηλής χημικής τους σταθερότητας και αγωγιμότητας. Τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου (Platinum Group Metals - PGM) χρησιμοποιούνται στους αισθητήρες. Ο μόλυβδος (Pb) και ο κασσίτερος (Sn) αντιστοιχούν στο 4-6% του συνολικού βάρους της πλακέτας, ενώ το κράμα χαλκού-βηρυλλίου (Cu-Be) βρίσκεται στις ηλεκτρονικές συνδέσεις, οι οποίες συχνά επιχρυσώνονται (Au). Έτσι, οι περιεκτικότητες μετάλλων που μπορεί να περιέχονται σε μία πλακέτα ανέρχονται σε 27% Cu, 5% Fe, 2% Al και 0,5% Ni. Το εύρος της συγκέντρωσης αργύρου ανέρχεται σε 110-3.301 ppm (mg/L) και του χρυσού σε 80-1.000 ppm. Η χρήση μη σιδηρούχων μετάλλων μειώνεται σταδιακά με το πέρασμα των χρόνων, λόγω της μειωμένης κατανάλωσης ισχύος στα σύγχρονα κυκλώματα και της μείωσης του πάχους στρώματος επαφής από 1-2,5 μm σε 300-600 nm [10].

1.2.3. Λόγοι Ανάκτησης

Οι λόγοι για τους οποίους ανακτώνται τα μέταλλα από τις πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων αφορούν κυρίως την κυκλική οικονομία και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Όπως ήδη αναφέρθηκε, η περιεκτικότητα κατά βάρος των πολύτιμων μετάλλων (Au, Ag, Pd, Pt) στα απόβλητα ΠTK ξεπερνά την περιεκτικότητα του αντίστοιχου μεταλλεύματος σε μέταλλα. Ενδεικτικά, ο άργυρος παρουσιάζει μέση περιεκτικότητα μεταλλεύματος 0,01% και ο χρυσός 0,0001%, ενώ στις ΠTK το περιεχόμενο ποσοστό ανέρχεται σε 0,03-0,3% και 0,0001-0,02% αντίστοιχα [11]. Έτσι, η ανακύκλωση των ΠTK που επικεντρώνεται στα πολύτιμα μέταλλα παρουσιάζει υψηλό οικονομικό όφελος.

Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων περιέχουν τοξικές ουσίες οι οποίες δεν μπορούν να απορριφθούν στο περιβάλλον, όπως βαρέα μέταλλα και επιβραδυντικά φλόγας. Έτσι, τα απόβλητα αυτά είναι πολύ καλή πρώτη ύλη για ανακύκλωση. Ενδεικτικό παράδειγμα είναι οι χώρες της Ασίας και της Αφρικής, ειδικά η Κίνα, η Ινδία και η Γκάνα, όπου πραγματοποιούνται ανεξέλεγκτες τεχνικές ανακύκλωσης σε αυλές σπιτιών. Αυτές οι αυλές μπορεί να βρίσκονται κοντά σε υδατικά ρεύματα και εδάφη, με αποτέλεσμα τα επικίνδυνα απόβλητα να καταλήγουν στο οικοσύστημα. Ακόμη, η θερμική αποικοδόμηση αποβλήτων παράγει διοξίνες και φουράνια τα οποία είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία. Οι

διοξίνες καταστρέφουν το συκώτι και διάφορα ζωτικά όργανα. Έρευνες έχουν δείξει ότι σε περιοχές που συσσωρεύονται τα απόβλητα ΠTK (όπως για παράδειγμα στο Guiyu της Κίνας) ο μόλυβδος στο αίμα των παιδιών είναι πολύ υψηλότερος συγκριτικά με τις περιοχές που δεν πραγματοποιείται κάποια επεξεργασία αποβλήτων ΠTK. Οι περιοχές όπως το Guiyu με συσσώρευση αποβλήτων, είναι 100 φορές πιο μολυσμένες με πολυβρωμιούχους διφαινυλαιθέρες (PBDEs) και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) σε σχέση με άλλα μέρη [12].

Όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα, τα αυξημένα επίπεδα χρωμίου (Cr) στα βρέφη προκαλούν βλάβες στο DNA. Το κάδμιο (Cd) στο σώμα μέσα από διαδοχικές αντιδράσεις προκαλεί βλάβες σε συστήματα και όργανα. Το αντιμόνιο (Sb) σχηματίζει τριοξείδιο του αντιμονίου το οποίο θεωρείται πολύ τοξικότερο από τον μόλυβδο, είναι καρκινογόνο και δρα συνεργιστικά με τα επιβραδυντικά φλόγας. Τα τελευταία ευθύνονται για βλάβες του ενδοκρινικού συστήματος, και συγκεκριμένα του θυροειδούς, των οιστρογόνων και των ανδρογόνων. Η συνεχής έκθεση εργαζομένων σε χώρους αυθαίρετης ανακύκλωσης ΠTK καταλήγει σε αναπνευστικά προβλήματα και δηλητηρίαση λόγω των οξέων που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση μετάλλων [12].

Όλα τα παραπάνω φανερώνουν την σημασία της ανακύκλωσης των ΠTK, τόσο λόγω των προβλημάτων που μπορεί να προκαλέσουν στον άνθρωπο και το περιβάλλον, όσο λόγω του πολλαπλού οφέλους που προκύπτει από την ανάκτηση μετάλλων. Είναι στόχος προτεραιότητας για την εφαρμογή των αρχών της κυκλικής οικονομίας και την εξασφάλιση της βιωσιμότητας των πόρων. Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των δύο μετάλλων που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ως προς την ανάκτησή τους από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων.

1.3. Άργυρος

Ο άργυρος ανήκει στα πολύτιμα μέταλλα, ονομάζεται αλλιώς ασήμι και έχει έντονη μεταλλική λάμψη.

1.3.1. Ιδιότητες

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται κάποιες από τις χημικές ιδιότητες του αργύρου. Προκειμένου να επεξεργαστεί υδρομεταλλουργικά και να ανακτηθεί από απόβλητα ΠΤΚ, οι πληροφορίες του πίνακα 7 κρίνονται χρήσιμες.

Πίνακας 7: Χημικές ιδιότητες αργύρου (Ag) [13,14]

Χημική Ιδιότητα	Τιμή
Ατομικός αριθμός	47
Ατομικό βάρος	107,8682
Πυκνότητα	10,497 gr/cm ³
Σημείο τήξης	961,78 °C
Σθένη	0, +1, +2, +3
Μορφές	Αυτοφυής, θειούχος, χλωριούχος

1.3.2. Μορφές Ag

Ο άργυρος μπορεί να εξορυχθεί, να βρεθεί στη φύση σε ελεύθερη μορφή ή σε ορυκτό θειούχου αργύρου (Ag₂S) και να παραχθεί ως παραπροϊόν στον εξευγενισμό μολύβδου. Στο παρελθόν μπορούσε να ανακτηθεί από το ορυκτά με τη μέθοδο Patera όπου γινόταν φρύξη με χλωριούχο νάτριο (NaCl) για να μετατραπεί σε AgCl και έπειτα εκχύλιση με νερό για να αφαιρεθούν τα βασικά μέταλλα σε χλωριούχα μορφή. Για την διάλυση του χλωριούχου αργύρου μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί θειοθειικό νάτριο (Na₂S₂O₃) [15].

1.3.3. Τιμή Αγοράς

Σύμφωνα με την ιστοσελίδα *BullionByPost*, τον πιο διαδεδομένο ηλεκτρονικό προμηθευτή χρυσού παγκοσμίως και μέλος της Jewellery Quarter Bullion Limited (JQB Ltd), ο άργυρος κοστίζει 0,77 USD/gr δηλαδή 0,71 €/gr (22/01/2023).

1.4. Χρυσός

Ο χρυσός είναι το πιο γνωστό πολύτιμο μέταλλο. Τα μέταλλα αυτά ονομάζονται πολύτιμα, λόγω της σπανιότητά τους στην φύση και της μη διαβρωτικής τους ικανότητας. Ο Au χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα κυρίως για κατασκευή κοσμημάτων και νομισμάτων,

ενώ την σύγχρονη εποχή βρίσκει εφαρμογή στα ηλεκτρονικά, στην οδοντοτεχνία αλλά κυρίως στα νομίσματα. Οι τράπεζες διατηρούν σημαντικά αποθέματα χρυσού, ενώ εξόρυξη πραγματοποιείται σε 80 χώρες με τις κυριότερες να είναι η Νότια Αφρική, οι Η.Π.Α. και η Αυστραλία [16].

1.4.1. Ιδιότητες

Ο χρυσός έχει ορισμένες χημικές ιδιότητες που χρησιμεύουν στην κατανόησή του ως χημικό στοιχείο και που είναι απαραίτητες πληροφορίες για την χημική του επεξεργασία.

Πίνακας 8: Χημικές ιδιότητες χρυσού (Au) [17]

Χημική Ιδιότητα	Τιμή
Ατομικός αριθμός	79
Ατομικό βάρος	196,967
Πυκνότητα	19,32 gr/cm ³
Σημείο τήξης	1.064 °C
Σθένη	0, +1, +3
Μορφές	Αυτοφυής, τελλουρίδιο, σουλφίδιο, σεληνίδιο, δευτερογενής χρυσός

1.4.2. Μορφές Au

Στη φύση ο χρυσός συναντάται σε ελεύθερη μορφή και σε ορυκτά όπως ο καλαβερίτης ή αλλιώς τελλουρίδιο χρυσού (AuTe₂). Το θαλασσινό νερό περιέχει 1 ppb χρυσού, δηλαδή η θάλασσα περιέχει 64x10⁹ τόνους στο σύνολο του όγκου της. Ο χρυσός εκτός από μετάλλευμα που εξορύσσεται με μηχανικά μέσα, μπορεί να βρεθεί σε φλέβες θειούχων ορυκτών. Βρίσκεται επίσης σε ορυκτά ως πρόσμιξη, με περιεκτικότητες από ιχνοστοιχεία έως 15.200 ppm [17].

Για να ανακτηθεί πρέπει να λειοτριβηθεί και να υποστεί οξείδωση (θερμική ή χημική) και έπειτα εκχύλιση. Επίσης, είναι παραπροϊόν εξευγενισμού χαλκού και νικελίου. Στο παρελθόν, ένας τρόπος ανάκτησης χρυσού ήταν με τη χρήση θειικού σιδήρου ή ενεργού άνθρακα προς δημιουργία AuCl₃ (plattner process). Η θειουρία παρουσία οξυγόνου μπορεί να εκχυλίσει τον χρυσό γρηγορότερα από ότι το κυάνιο [15].

1.4.3. Τιμή Αγοράς

Σύμφωνα με την ιστοσελίδα BullionByPost, ο χρυσός κοστίζει 62,02 USD/gr δηλαδή 57,02 €/gr (22/01/2023).

1.5. Στάδια Ανακύκλωσης ΠTK

Για να ανακυκλωθεί μια πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος με στόχο την ανάκτηση μετάλλων, πρέπει να υποβληθεί σε μια συγκεκριμένη σειρά διεργασιών. Αρχικά, το απόβλητο υφίσταται προεπεξεργασία ώστε να προσδιοριστεί η σύστασή του και να αποσυναρμολογηθεί. Έπειτα πραγματοποιείται ελάττωση μεγέθους και διαχωρισμός των επιμέρους συστατικών, και τέλος η ανάκτηση των επιθυμητών στοιχείων γίνεται με μεταλλουργική διεργασία [6].

1.5.1. Μηχανική Επεξεργασία

Το πρώτο στάδιο ανακύκλωσης περιλαμβάνει την μηχανική προκατεργασία, την ανάλυση σύστασης του αποβλήτου, την αποσυναρμολόγηση και ελάττωση μεγέθους, και τέλος τον διαχωρισμό.

Κατά την αποσυναρμολόγηση των συστατικών της πλακέτας, αποσπάται ο ηλεκτρονικός εξοπλισμός (κελί μπαταρίας, πυκνωτής, αντίσταση, τσιπ) από την πλακέτα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτό το στάδιο πραγματοποιείται χειρωνακτικά. Ωστόσο μπορεί να επιτευχθεί μηχανικά, με καταστροφή των συνδέσμων των κομματιών από την πλακέτα και με διαχωρισμό, με τη χρήση εξωτερικής δύναμης. Έπειτα, τα κομμάτια που διαχωρίστηκαν προχωρούν για κατάταξη και περαιτέρω διαχωρισμό.

Κατά την ελάττωση μεγέθους, πραγματοποιείται τεμαχισμός, θραύση και άλεση, ανάλογα με την κοκκομετρία που πρέπει να επιτευχθεί. Αυτό το βήμα είναι πολύ κρίσιμο, καθώς με την μείωση του μεγέθους των κόκκων, ενισχύεται η επαφή των μετάλλων με τα χημικά αντιδραστήρια που θα χρησιμοποιηθούν κατά την υδρομεταλλουργική διεργασία. Ένας πρώτος διαχωρισμός μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί βάσει ορισμένων ιδιοτήτων του (π.χ. βαρυτομετρικά, ηλεκτροστατικά, μαγνητικά, κ.α.). Έτσι, προκύπτει το μεταλλικό και το μη μεταλλικό κλάσμα, από τα οποία το μεταλλικό θα συνεχίσει προς εμπλουτισμό και ανάκτηση μετάλλων, συνήθως με υδρομεταλλουργικές μεθόδους [18].

1.5.2. Μεταλλουργική επεξεργασία

Οι μεταλλουργικές μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία των αποβλήτων ΠTK είναι κατά κύριο λόγο η πυρομεταλλουργία και η υδρομεταλλουργία.

1.5.2.1. Πυρομεταλλουργία

Τα απόβλητα ΠTK μπορούν να ανακυκλωθούν με τη χρήση της πυρομεταλλουργίας και συγκεκριμένα με τις μεθόδους τήξης, καύσης και πυρόλυσης.

Η θερμοκρασιακή απαίτηση αυτών των μεθόδων είναι 300-900°C, καταναλώνοντας έτσι υψηλά ποσά ενέργειας. Ωστόσο, μέθοδοι είναι κατά κύριο λόγο αποδοτικές και εύκολες, αφού εφαρμόζονται απευθείας μετά το στάδιο μηχανικής προ κατεργασίας και διαχωρισμού του αποβλήτου [11]. Συγκεκριμένα, προηγείται θραύση του αποβλήτου και ταξινόμηση σε κοκκομετρικά κλάσματα, τα οποία θερμαίνονται σε κάμινο υπό απουσία αέρα ή σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Έπειτα λαμβάνει χώρα η πυρόλυση όπου τα πλαστικά και οργανικά τμήματα διασπώνται. Μέσω της διαδικασίας αυτής, απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα πτητικές ενώσεις και διοξίνες, οι οποίες θεωρούνται επικίνδυνες για το περιβάλλον. Ακόμη, κατά την τήξη και την πυρόλυση απελευθερώνεται CO και CO₂, ρυπαίνοντας έτσι την ατμόσφαιρα.

Το τελικό τήγμα περιέχει βασικά και πολύτιμα μέταλλα όπως Fe, Cu, Ni, Ag, Au, Pd, Sn. Η πυρομεταλλουργία ενδείκνυται για ανάκτηση μετάλλων όπως ο χαλκός, που εμπλέκεται με scrap χαλκού σε βιομηχανικό επίπεδο. Η ανάκτηση των πολύτιμων απαιτεί μια μέθοδο πιο εκλεκτική, όπως η υδρομεταλλουργία [7].

1.5.2.2. Υδρομεταλλουργία

Μια ακόμη μέθοδος ανακύκλωσης των αποβλήτων ΠTK είναι η υδρομεταλλουργία. Είναι πιο οικονομική και εκλεκτική μέθοδος συγκριτικά με την πυρομεταλλουργία και μπορεί να εφαρμοστεί για την ανάκτηση βασικών και πολύτιμων μετάλλων [19].

Αυτό πραγματοποιείται με τα εξής στάδια:

- Εκχύλιση (leaching)

Με την εκχύλιση, ή αλλιώς εκλεκτική διαλυτοποίηση στερεού από υγρό, το μέταλλο που περιέχεται στο στερεό δείγμα μεταφέρεται μέσω χημικής αντίδρασης στο υδατικό διάλυμα που προκύπτει.

- Διαχωρισμός (separation)

Ο διαχωρισμός του μετάλλου από το υγρό διήθημα που έχει προκύψει γίνεται με διάφορες μεθόδους αλλά και συνδυασμό μεθόδων ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του διαλύματος. Κατά το στάδιο της εκχύλισης δεν εκχυλίζεται μόνο το μέταλλο ενδιαφέροντος, αλλά και άλλα μέταλλα. Έτσι, θα πρέπει να προηγηθεί ο διαχωρισμός του μετάλλου αυτού από τα υπόλοιπα, προκειμένου το τελικό διάλυμα να είναι υψηλής καθαρότητας. Αυτό μπορεί να γίνει με εξαγωγή με οργανικό διαλύτη και στη συνέχεια ηλεκτρονύκηση του μετάλλου από καθαρό διάλυμα του μετάλλου. Η εκλεκτική καταβύθιση του μετάλλου επίσης αποτελεί ενδιαφέρουσα εναλλακτική [15].

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην υδρομεταλλουργία και συγκεκριμένα στην εκχύλιση, είναι ανόργανα και οργανικά οξέα, κυανίδιο, βασιλικό νερό, θειοθειικό και θειουρία [20]. Το ιόν κυανίου χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων, ενώ τα ανόργανα οξέα και σε άλλα μέταλλα. Καθώς τα μέταλλα ενδιαφέροντος είναι ο άργυρος και ο χρυσός, θα μελετηθούν οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι που αφορούν την εκχύλιση και την ανάκτηση Ag και Au.

Εκχυλιστικά μέσα που έχουν χρησιμοποιηθεί σε υδρομεταλλουργικές διεργασίες για την εκχύλιση πολύτιμων μετάλλων (Ag, Au) είναι:

- Ανόργανα οξέα (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , aqua regia)
- Ανόργανο οξύ και οξειδωτικό (H_2O_2)
- Εκχύλιση σε πολλά στάδια για εκλεκτική ανάκτηση μετάλλων με χρήση ανόργανων οξέων και οξειδωτικών όπου χρειάζεται. Τα ανόργανα οξέα απομακρύνουν τα βασικά μέταλλα από την σκόνη ΠΤΚ και την εμπλουτίζουν σε πολύτιμα μέταλλα με παράλληλη χρήση άλλων αντιδραστηρίων (π.χ. κυανίδιο, θειουρία, κ.α.) με στόχο την ανάκτησή τους.

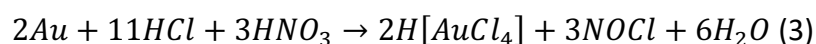
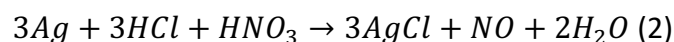
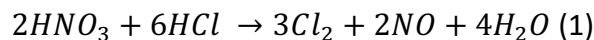
Έρευνα από τους *Li et al. (2018)* έδειξε ότι με την χρήση ανόργανων οξέων σε κανονικές συνθήκες ανακτώνται αποτελεσματικά τα βασικά μέταλλα των αποβλήτων ΠΤΚ, ενώ με αύξηση του χρόνου της εκχύλισης, της θερμοκρασίας, της πίεσης και των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων, γίνεται καλύτερη ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων από τις πλακέτες. Ωστόσο κάποια οξέα είναι πτητικά, παράγουν αέρια NOx και αποτελούν κίνδυνο στον χειριστή. Τα απόβλητα της υδρομεταλλουργίας χρειάζονται ιδιαίτερο χειρισμό λόγω του πολύ χαμηλού pH των διαλυμάτων [18].

Εκχυλιστικά μέσα

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα εκχυλιστικά μέσα που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση του χρυσού και του αργύρου σε μια υδρομεταλλουργική διεργασία.

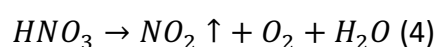
1. Βασιλικό νερό (aqua regia)

Το βασιλικό νερό είναι το μόνο αντιδραστήριο που μπορεί να διαλυτοποιήσει τον χρυσό, ο οποίος ανήκει στα ευγενή μέταλλα. Αποτελείται από ένα μέρος πυκνό νιτρικό οξύ και τρία μέρη πυκνό υδροχλωρικό οξύ (1:3). Η αντίδραση 1 περιγράφει την δράση του βασιλικού νερού στο διάλυμα, και οι αντιδράσεις 2, 3 περιγράφουν την διαλυτοποίηση Ag και Au από το βασιλικό νερό [20], [21]:

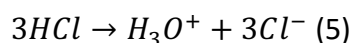


Ο άργυρος παραμένει αδιάλυτος στο μεγαλύτερο ποσοστό καθόσον μετατρέπεται σε AgCl.

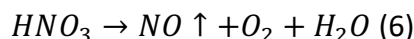
Η δράση του βασιλικού νερού στο διάλυμα περιγράφεται από τις αντιδράσεις 4, 5 και 6, με ταχύτατο ρυθμό. Πρώτα, το πυκνό νιτρικό οξύ διασπάται και παράγονται πορτοκαλί ατμοί και οξυγόνο, το οποίο βοηθάει στην αναγωγή του αργύρου λόγω οξειδωτικής του ικανότητας:



Το υδροχλωρικό οξύ διασπάται μέσω της αντίδρασης:



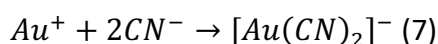
Αφότου εξασθενήσει το νιτρικό οξύ, συνεχίζει να διασπάται και παράγονται άχρωμοι ατμοί λόγω έκλυσης μονοξειδίου του αζώτου, βάσει της αντίδρασης:



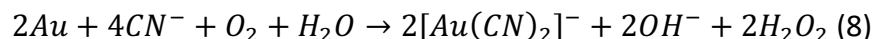
Έτσι, δημιουργείται το μεταλλικό σύμπλοκο παρουσία ιόντων υδρογόνου, δηλαδή σε όξινο περιβάλλον.

2. Κυανίδιο (CN⁻)

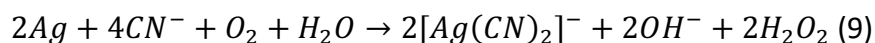
Κυάνωση ονομάζεται η χρήση του κυανίου ως εκχυλιστικό μέσο σε αλκαλικό περιβάλλον. Παρόλο που έχει χαμηλό κόστος, είναι πολύ τοξικό και συχνά αντικαθίσταται με θειουρία. Η κυάνωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διάλυση χρυσού και αργύρου μέσω μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Το μέταλλο αρχικά οξειδώνεται και δημιουργούνται κατιόντα τα οποία μετέπειτα σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα:



Η διάλυση του χρυσού με τη χρήση διαλύματος κυανιδίου πραγματοποιείται συνολικά με σύμφωνα με την αντίδραση 8 [15]:



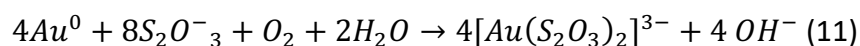
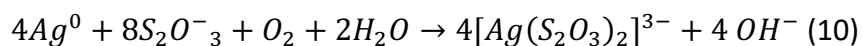
Αντίστοιχα για τον άργυρο:



Το κυανίδιο χρησιμοποιούταν για την διαλυτοποίηση χρυσού και αργύρου για περισσότερο από έναν αιώνα, λόγω της χαμηλής τιμής του, της χαμηλής δοσολογίας του, και της χρήσης του σε αλκαλικό περιβάλλον. Είναι αποτελεσματικό στα απόβλητα ΠΤΚ, κυρίως επιφανειακά. Η τοξικότητά του προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον έχουν στρέψει το ενδιαφέρον των ερευνητών προς άλλες μεθόδους [9]. Μάλιστα, η Ευρωπαϊκή Ένωση αποφάσισε το 2010 να απαγορεύσει τη χρήση κυανιδίου και οποιεσδήποτε τεχνικές εξόρυξης με χρήση κυανιδίου, λόγω της υψηλής τοξικότητάς του, με αφορμή το Διεθνές Έτος Βιοποικιλότητας του ΟΗΕ το ίδιο έτος [22].

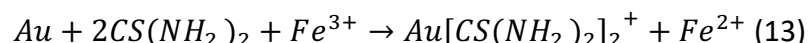
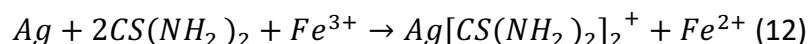
3. Θειοθειικά ιόντα (S₂O₃²⁻)

Τα θειοθειικά που χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση χρυσού είναι το θειοθειικό νάτριο και το θειοθειικό αμμώνιο. Εάν κατά τη διεργασία αυξηθεί πολύ το pH, δημιουργούνται σουλφίδια [9].



4. Θειουρία (CS(NH₂)₂)

Είναι επίσης γνωστή ως θειούχα ουρία και σε όξινο περιβάλλον με χρήση οξειδωτικού μπορεί να σχηματίσει διαλυτά κατιονικά σύμπλοκα μετάλλου. Είναι χημικά ασταθής, απαιτεί μεγάλες ποσότητες αντιδραστηρίων και δεν χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία [9].

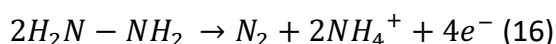
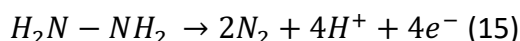
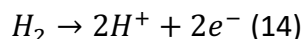


Αναγωγικά μέσα

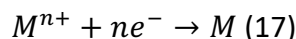
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αναγωγικά μέσα με τα οποία μπορούν να αναχθούν διαλυτά μεταλλικά ιόντα και σύμπλοκα, με τελικά προϊόντα μέταλλα σε στοιχειακή μορφή αλλά και αναγωγικά μέσα που μπορούν να δράσουν στη στερεή ένωση του μετάλλου.

1. Υδραζίνη (N₂H₄)

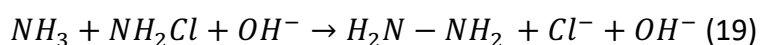
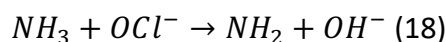
Η υδραζίνη είναι ένα ισχυρό μη ιοντικό αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιείται για τη χημική καταβύθιση μετάλλου με αναγωγή. Η οξειδωτική αντίδραση που προκαλεί είναι:



Η αναγωγή του μετάλλου πραγματοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση:

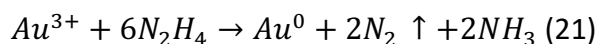
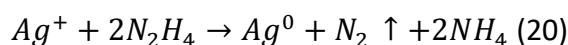


Η υδραζίνη μπορεί να παρασκευαστεί βιομηχανικά με την οξείδωση της αμμωνίας από υποχλωριώδες προς σχηματισμό χλωραμίνης:



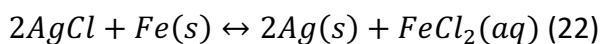
Η βιομηχανική χρήση της υδραζίνης είναι περιορισμένη λόγω του υψηλού κόστους. Σύμφωνα με την ιστοσελίδα PharmaCompass, η τιμή της υδραζίνης μπορεί να κυμαίνεται σε 5-20€/κιλό, ανάλογα με την χώρα εισαγωγής και την ποσότητα ζήτησης [23].

Η υδραζίνη αντιδρά με τον άργυρο και τον χρυσό σύμφωνα με τις αντιδράσεις 20 και 21 [24]:



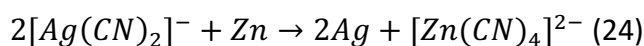
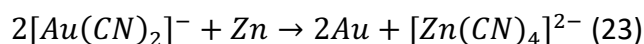
2. Χημική αναγωγή

Ο άργυρος μπορεί να αναχθεί με τη χρήση στερεού σιδήρου, σύμφωνα με την αντίδραση:

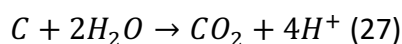
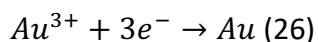
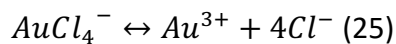


Ο χλωριούχος άργυρος δεν είναι διαλυτός στο νερό, ωστόσο μπορεί να διασπαστεί και βρεθούν κατιόντα αργύρου και χλωριόντα στο διάλυμα.

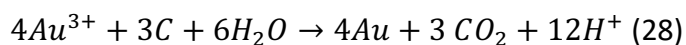
Εάν έχει προηγηθεί κυάνωση, ο χρυσός ή ο άργυρος μπορούν να ανακτηθούν αφού έχει δημιουργηθεί το αδιάλυτο σύμπλοκο χρυσού ή αργύρου, με τη χρήση ψευδαργύρου (Zn) σύμφωνα με τις αντιδράσεις 23 και 24 [15]:



Για την αναγωγή των μετάλλων αργύρου και χρυσού, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα μέταλλο λιγότερο ευγενές από το μέταλλο ενδιαφέροντος αλλά και ενεργός άνθρακας. Ενδεικτικά, έπειτα από εκχύλιση χρυσού με χλωριούχα, ο χρυσός που προκύπτει στο διάλυμα μπορεί να καταβυθιστεί με τη χρήση ενεργού άνθρακα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Συνολικά:

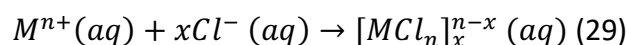


Η χρήση ενεργού άνθρακα σταμάτησε να χρησιμοποιείται με την ανάπτυξη της κυάνωσης [15]. Έχει βρεθεί επίσης ότι τα πολύτιμα μέταλλα από τα απόβλητα ΠΤΚ μπορούν να ανακτηθούν με ιωδιούχο ηλεκτρόλυση [25].

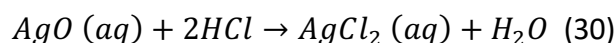
1.6. Επιλογές Σταδίων Διεργασίας για την Ανάκτηση Ag, Au από Απόβλητα ΠΤΚ

Οι διαθέσιμες υδρομεταλλουργικές διεργασίες ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων από απόβλητα ΠΤΚ βασίζονται σε εκχυλιστικά μέσα όπως το βασιλικό νερό, το κυάνιο, η θειουρία και τα θειοθειικά. Το κυάνιο είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων και κυρίως του χρυσού, ωστόσο η χρήση του έχει απαγορευτεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση, με πολλές άλλες χώρες του κόσμου να ακολουθούν.

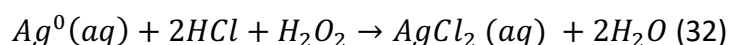
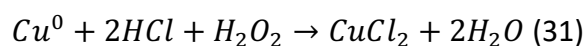
Στα πλαίσια του έργου ΥΔΡΟΜΕΤΚΥ, αναπτύχθηκε διεργασία για την ανάκτηση των βασικών μετάλλων από απόβλητο ΠΤΚ (σκόνη φίλτρων) η οποία βασίστηκε στη χρήση του υδροχλωρικού οξέος. Το στερεό υπόλειμμα μετά την απαλλαγή του από τα βασικά μέταλλα, εμπλουτίστηκε με τον τρόπο αυτό σε άργυρο και χρυσό μετά από δύο διαδοχικές εκχυλίσεις με υδροχλωρικό οξύ (HCl). Η πρώτη εκχύλιση στοχεύει στην απομάκρυνση κασσιτέρου (Sn), σιδήρου (Fe) και ψευδαργύρου (Zn). Η αντίδραση με την οποία ένα μέταλλο της σκόνης ΠΤΚ εκχυλίζεται με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος, είναι η εξής [39]:



Στην περίπτωση που ο άργυρος βρίσκεται στο στερεό σε οξειδίο μετατρέπεται σε χλωριούχα μορφή σύμφωνα με την αντίδραση:



Η δεύτερη εκχύλιση γίνεται με χρήση εκχυλιστικού μέσου HCl και οξειδωτικού H₂O₂. Έτσι, ο χαλκός (Cu) μπορεί να ανακτηθεί σε ποσοστό έως 98% και έπειτα να χρησιμοποιηθεί οργανικός διαλύτης και ηλεκτρανάκτηση για την εξαγωγή του από το διήθημα [19]. Η αντίδραση που περιγράφει την διαδικασία αυτή είναι η εξής:

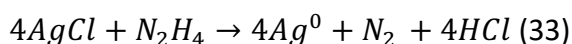


Σε αυτό το σημείο, το στερεό περιέχει άργυρο και χρυσό, ενώ έχει απαλλαχθεί από τα βασικά μέταλλα. Καθώς τα δύο αυτά μέταλλα βρίσκονται στο απόβλητο σε διαφορετικές μορφές, η αιτιολόγηση για τη διαδικασία που αποφασίστηκε να ακολουθηθεί, παρουσιάζεται στην συνέχεια ξεχωριστά για το κάθε ένα.

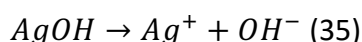
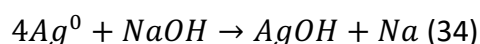
1.6.1. Διαχωρισμός και Ανάκτηση αργύρου

Το εκχυλιστικό μέσο που χρησιμοποιείται συχνά για τον άργυρο είναι το νιτρικό οξύ [26]. Για να μπορέσει να διαχωριστεί από τον χρυσό με τη διαλυτοποίησή του, θα πρέπει να είναι σε μορφή που να μπορεί να προσβληθεί από το νιτρικό οξύ, όπως σε μορφή μεταλλικού αργύρου. Ο άργυρος μετά από τα δύο διαδοχικά στάδια των εκχυλίσεων με HCl, παραμένει στο στερεό υπόλειμμα με τη μορφή αδιάλυτου χλωριούχου αργύρου (AgCl). Έτσι, παρέμεινε στο στερεό υπόλειμμα και δεν υπήρχαν απώλειες στα προηγούμενα στάδια. Επομένως, διατηρήθηκε ποσοτικά στο στερεό υπόλειμμα. Όμως, ο AgCl δεν διαλυτοποιείται από το νιτρικό οξύ. Προκειμένου ο άργυρος να διαλυτοποιηθεί από το νιτρικό οξύ, θα πρέπει να αναχθεί πριν την εκχύλισή του με HNO₃. Για την αναγωγή του αργύρου μπορεί, όπως σημειώθηκε παραπάνω, να χρησιμοποιηθεί υδραζίνη σε αλκαλικό περιβάλλον (NaOH).

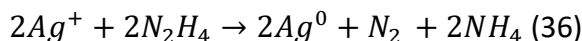
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



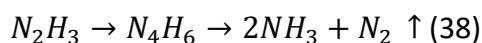
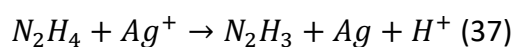
Το καυστικό νάτριο επιδρά στον άργυρο σε δύο στάδια:



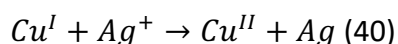
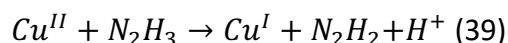
Αντίδραση ιόντος αργύρου με υδραζίνη και αναγωγή [24]:



Η χρήση χλωριούχου χαλκού (CuCl₂) έχει βρεθεί πως αυξάνει την αναγωγική ικανότητα της υδραζίνης. Η ύπαρξη ιόντων Cu^{II} στο διάλυμα και ειδικά σε αλκαλικό περιβάλλον, αυξάνει το ποσοστό παραγωγής N₂:



Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, το ενδιάμεσο προϊόν N_2H_3 της αντίδρασης της υδραζίνης με τον άργυρο, ανάγει τον χαλκό [27]:



Ο άργυρος αφού έχει αναχθεί σε μεταλλικό, προσβάλλεται με διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) με στόχο την ποσοτική εκχύλιση του στο διάλυμα αυτό, σύμφωνα με την αντίδραση:



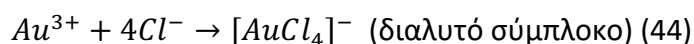
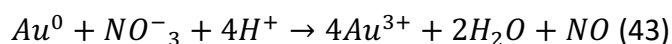
Στο διάλυμα νιτρικού αργύρου, ο άργυρος έχει σθένος +1. Έπειτα, μπορεί να ανακτηθεί σε μεταλλική μορφή με μεθόδους όπως ηλεκτροανάκτηση.

1.6.2. Ανάκτηση χρυσού

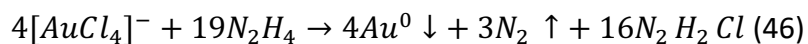
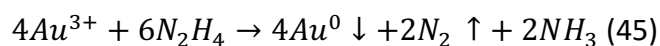
Το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης με νιτρικό οξύ, μπορεί να εκχυλιστεί με βασιλικό νερό, ώστε να διαλυτοποιηθεί ο χρυσός, σύμφωνα με την αντίδραση [29]:



Το βασιλικό νερό δρα αναλυτικά σύμφωνα με την εξίσωση:



Ο χρυσός υπάρχει στο διήθημα μετά την εκχύλιση με βασιλικό νερό με τη μορφή διαλυτού χλωροσμπλόκου. Στο διάλυμα αυτό μπορεί να αναχθεί σε μεταλλικό χρυσό με τη χρήση υδραζίνης σε αλκαλικό περιβάλλον ($NaOH$), σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας

Σκοπός είναι η πειραματική διερεύνηση συνθηκών διαχωρισμού και ανάκτησης αργύρου και χρυσού, από λεπτομερή σκόνη που προέρχεται από απόβλητα τυπωμένων πλακετών. Το πειραματικό μέρος εκπονήθηκε στο υλικό αυτό, αφού είχαν προηγηθεί δύο στάδια προεπεξεργασίας του με HCl και HCl – H₂O₂ αντίστοιχα, με στόχο:

- Την απομάκρυνση βασικών μετάλλων από το υλικό, όπως Cu, Sn, Fe και
- τον εμπλουτισμό του σε Ag και Au.

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία έγινε χρήση της υδραζίνης ως αντιδραστήριο, με σκοπό:

- Την αναγωγή συμπλόκων χρυσού μετά την εκχύλισή του με βασιλικό νερό και
- την αναγωγή του αργύρου σε στερεό χλωριούχο άργυρο, πριν την εκχύλισή του με HNO₃.

2. Υλικά και Μέθοδοι

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στις εργαστηριακές δοκιμές είναι στερεό απόβλητο από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ) προερχόμενο από εργοστάσιο συλλογής και ανακύκλωσης αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). Κατά την ανακύκλωση στο εργοστάσιο, το απόβλητο πλακετών περνάει από την γραμμή μηχανικής επεξεργασίας όπου στο στάδιο της κατάτμησης, δηλαδή της μείωσης μεγέθους των πλακετών, μέρος της σκόνης του αποβλήτου συγκρατείται ως απόρριμμα στα φίλτρα καθαρισμού αέρα. Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας προέρχεται από αυτά τα φίλτρα.

Στη σκόνη ΠΤΚ που αποτελεί την πρώτη ύλη των εργαστηριακών δοκιμών, γίνεται αρχικά χαρακτηρισμός για τον προσδιορισμό της κοκκομετρίας και της χημικής της σύστασης ως προς τα περιεχόμενα μέταλλα. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται δοκιμές με στόχο την:

- Ανάκτηση αργύρου
 - Αναγωγή αργύρου με υδραζίνη σε αλκαλικό περιβάλλον
 - Εκχύλιση αργύρου με νιτρικό οξύ
- Ανάκτηση χρυσού
 - Εκχύλιση χρυσού με βασιλικό νερό
 - Αναγωγή χρυσού με υδραζίνη

2.1. Μηχανική Επεξεργασία

Η σκόνη ΠΤΚ υποβλήθηκε σε μηχανική επεξεργασία (ξήρανση, κοκκομετρική διαβάθμιση και ζύγιση), όπως εξηγείται παρακάτω.

2.1.1. Ξήρανση

Το στερεό απόβλητο σε μορφή σκόνης, τοποθετήθηκε στο πυριατήριο για 24 ώρες με στόχο την απομάκρυνση της υγρασίας.

2.1.2. Κοκκομετρική Ανάλυση

Σε ξηρή μορφή πλέον, προσδιορίστηκε η κοκκομετρία του στο *Εργαστήριο του Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων* με τη χρήση μηχανής κοσκίνισματος TYPE ROTAR (W. STYLER), όπως φαίνεται στην εικόνα 2, και κοσκίνων διαφορετικών διαμέτρων προς διαχωρισμό των επιμέρους κλασμάτων.



Εικόνα 2: Μηχανή κοσκίνισματος TYPE ROTAR (W. STYLER)

2.1.3. Ζύγιση

Τα επιμέρους κοκκομετρικά κλάσματα τοποθετήθηκαν σε ζυγό ακριβείας για να καταγραφεί η μάζα τους. Τέλος, επιλέχθηκε το κλάσμα, που ήταν μικρότερο των 600 μm , για τη συνέχεια της διαδικασίας.

2.2. Χημική Ανάλυση

Χημικές αναλύσεις εκτελούνται στα στερεά δείγματα και τα υγρά εκχυλίσματα των πειραματικών δοκιμών για να υπολογιστούν τα ισοζύγια μάζας και οι αποδόσεις των διαφόρων σταδίων.

2.2.1. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης Φλόγας (AASF)

Η φασματομετρία ή φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry - AAS) είναι μια μέθοδος που βασίζεται στην μοναδικότητα του φάσματος του κάθε στοιχείου καθώς αυτό απορροφά ακτινοβολία όταν βρίσκεται σε θεμελιώδη κατάσταση. Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την ατμοποίηση του υγρού δείγματος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, την διέγερση των παραγόμενων ατόμων μέσω της απορρόφησης ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος και τέλος, τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων με την ανίχνευση της απορροφούμενης ακτινοβολίας, από τα ελεύθερα ουδέτερα άτομα του στοιχείου που προσδιορίζεται, το οποίο βρίσκεται σε θεμελιώδη κατάσταση. Η ακτινοβολία αυτή αναφέρεται στην ενέργεια που απαιτείται για να συμβεί η μετάπτωση ηλεκτρονίων από θεμελιώδη κατάσταση του ατόμου σε διεγερμένη. Δηλαδή, προσδιορίζεται η ποσότητα ενέργειας που χρειάζεται για να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο σε ανώτερες ενεργειακά στοιβάδες αφότου απορροφήσει την προσπίπτουσα ενέργεια, και η ενέργεια αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του μετάλλου, σύμφωνα με τον νόμο Lambert-Beer:

$$A = k \times L \times C \quad (47)$$

Όπου,

A η απορροφούμενη ακτινοβολία

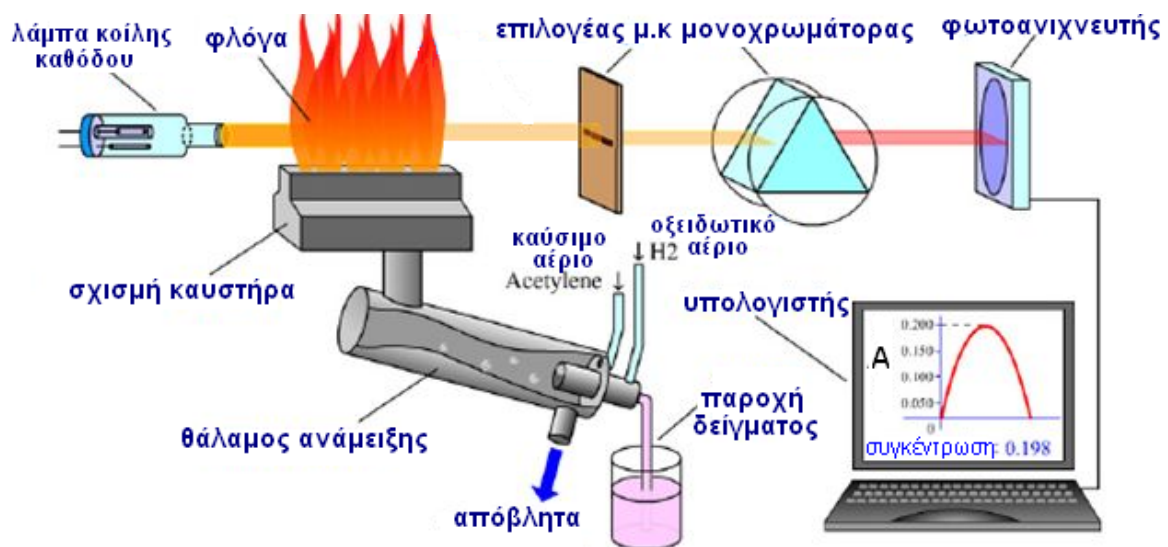
k ο συντελεστής απορρόφησης

L το μήκος πορείας διέλευσης της ακτίνας φωτός από την φλόγα (ατμοποιητής)

C η συγκέντρωση του μετάλλου που μελετάται [30]

Με την μέθοδο αυτή προσδιορίζεται η ολική συγκέντρωση του μετάλλου σε ppm, δηλαδή mg/L και έχει όριο ανίχνευσης στη φλόγα το 1 ppm για τα 70 μέταλλα που μπορεί να προσδιορίσει. Για μικρότερες συγκεντρώσεις επιλέγεται διαφορετική μέθοδος ή το δείγμα συμπυκνώνεται. Μια δέσμη ακτινοβολίας κατευθύνεται στο δείγμα και συγκρίνεται η

ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας όταν αυτή απορροφάται από περιεχόμενα χημικά είδη με την εξερχόμενη ακτινοβολία όταν δεν περιέχονται χημικά είδη. Η μέγιστη τιμή που παρουσιάζει η απορρόφηση στο διάγραμμα πλήρους φάσματος της ουσίας που μελετάμε αφορά το κατάλληλο μήκος κύματος [31]. Το φλογοφασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, είναι όργανο διπλής δέσμης και χρησιμοποιεί λυχνίες κοίλης καθόδου ως πηγή ακτινοβολίας, φλόγα ως ατμοποιητή, οξειδωτικό αέριο και καύσιμο, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.



Εικόνα 3: Φλογοφασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης

Οι λυχνίες είναι διαφορετικές για το κάθε στοιχείο, καθώς αλλάζει το μήκος κύματος απορρόφησης. Πριν χρησιμοποιηθούν, οι λυχνίες θερμαίνονται και έπειτα παράγουν γραμμική ακτινοβολία η οποία χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το ένα μέρος διαπερνά την φλόγα και το άλλο τον αέρα, κι τα δύο σήματα που ανιχνεύονται, καθώς έχουν διαφορετική ισχύ παράγουν εναλλασσόμενο σήμα [30]. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του αδρανούς αερίου εσωτερικά της λάμπας βομβαρδίζουν το ηλεκτρόδιο καθόδου, αποσπώντας τα άτομα του στοιχείου προς ανάλυση. Έτσι εκπέμπεται ακτινοβολία ορισμένης συχνότητας. Η φλόγα λειτουργεί ως ατμοποιητής, δηλαδή ως πηγή θερμικής ενέργειας προς μετατροπή του δείγματος σε ελεύθερα άτομα στην θεμελιώδη κατάσταση, τα οποία θα περάσουν από δέσμη φως και θα απορροφήσουν ακτινοβολία [32]. Με την μέθοδο αυτή αναλύθηκαν όλα τα υγρά διαλύματα της πειραματικής διαδικασίας, δηλαδή τα διηθήματα και τα υγρά απόβλητα με στόχο την καταγραφή της ποσότητας των μετάλλων που δεν ανακτήθηκαν και

το κλείσιμο του ισοζυγίου μάζας των περιεχόμενων στοιχείων. Για την ορθή ανάλυση των υγρών διαλυμάτων έγιναν αραιώσεις ή οξινίσεις στην επιθυμητή αναλογία (1:10, 1:100, 1:1000, 1:5000, 1:10000) ανάλογα με τα περιεχόμενα μέταλλα του κάθε διαλύματος.

2.2.2. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)

Η μέθοδος φασματοσκοπίας ή φασματομετρίας ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence) βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας Χ με την ύλη, όπου παρατηρείται ένα φαινόμενο εκπομπής, απορρόφησης, φθορισμού, περίθλασης ή σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Κατά την ανάλυση, η περιοχή ακτίνων Χ που χρησιμοποιείται παράγεται από βομβαρδισμό των στοιχείων με ηλεκτρόνια σε υψηλό κενό. Το δείγμα ακτινοβολείται από κατάλληλη πηγή, τα ηλεκτρόνιά του διεγείρονται και εκπέμπουν ακτινοβολία φθορισμού Χ. Αυτή η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι μοναδική για κάθε στοιχείο και αναλύεται με τη βοήθεια ενός κρυστάλλου. Για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία του δείγματος χρησιμοποιείται το μήκος κύματος, και για να καθοριστούν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων χρησιμοποιείται η ένταση των ακτίνων Χ [33].

Το φασματόμετρο αποτελείται από την πηγή διέγερσης, τη διάταξη περιορισμού της περιοχής μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας, τον αναλυτή κρύσταλλο (μονοχρωμάτορα), το χώρο τοποθέτησης του δείγματος, τον ανιχνευτή και το σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος. Το όργανο ακτίνων Χ που χρησιμοποιήθηκε είναι όργανο διασποράς μήκους κύματος (WD-XRF, Wavelength-Dispersive-XRF) και βασίζεται στην εξίσωση του Bragg:

$$n \times \lambda = 2d \times \sin\theta \quad (48)$$

Όπου,

d η απόσταση των επιπέδων ενός κρυστάλλου

θ η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας

n η τάξη ακτινοβολίας (n=1,2,3...)

Η διαδικασία της μεθόδου, ξεκινά με την παραγωγή της ακτινοβολίας ακτίνων Χ από την πηγή, όπου καθώς εξέρχεται προσπίπτει πάνω στο δείγμα, δημιουργώντας την δευτερογενή ακτινοβολία ακτίνων Χ των περιεχόμενων στοιχείων του δείγματος. Έπειτα, η ακτινοβολία διέρχεται μέσω ενός ευθυγραμμιστή όπου γίνεται παράλληλη και πέφτει πάνω στον κρύσταλλο-αναλυτή. Εκεί περιθλάται και αναλύεται σε επί μέρους μήκη κύματος, οδηγείται

ύστερα μέσω ενός δεύτερου ευθυγραμμιστή στον ανιχνευτή, ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση με τον κρύσταλλο με τη διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ , έτσι ώστε να μπορεί να ανιχνεύει τα επί μέρους μήκη κύματος που έχουν διαφορετική γωνιακή διασπορά. Κατόπιν ενισχύεται η ακτινοβολία αυτή και καταγράφεται. Το σύστημα κρυστάλλου-αναλυτή και ανιχνευτή αποτελεί το γωνιόμετρο [33]. Είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος και εφαρμόζεται για ποσοτική και ποιοτική ανάλυση στερεών δειγμάτων. Έχει υψηλή διακριτική ικανότητα και μπορεί να αναλύσει όλα τα στοιχεία εκτός από το υδρογόνο και το ήλιο. Επίσης, μπορεί να αναλύσει σύνθετα υλικά με διαφορετική σύσταση και πολλά χημικά στοιχεία ταυτόχρονα [34]. Με την μέθοδο αυτή αναλύθηκε η πρώτη ύλη (σκόνη ΠΤΚ) και τα στερεά υπολείμματα των εκχυλίσεων και των αναγωγών χρυσού και αργύρου.

2.2.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Μικροανάλυση Ακτίνων Χ (SEM-EDS)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope) χρησιμοποιείται για την παρατήρηση επιφανειών σε συνδυασμό με το κατάλληλο σύστημα μικροανάλυσης (Energy Dispersive Spectroscopy), ώστε να αναλυθεί στοιχειακά μια περιοχή της υπό παρατήρησης εικόνας. Το βάθος πεδίου και η διακριτική ικανότητα-μεγέθυνση του SEM, είναι πολύ μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα μεγέθη του οπτικού - μεταλλογραφικού μικροσκοπίου, αφού μπορεί να μεγεθύνει έως και 10.000–30.000 φορές. Η λειτουργία του βασίζεται στην αλληλεπίδραση του προς εξέταση δείγματος με την προσπίπτουσα σε αυτό δέσμη ηλεκτρονίων. Η παραγόμενη δέσμη των ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), διερχόμενη μέσα από μια σειρά μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια του δοκιμίου. Η εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, περνώντας μέσα από ζεύγη πηνίων σάρωσης, τα οποία την εκτρέπουν οριζόντια και κάθετα, σαρώνει μια τετραγωνική περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται, έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα. Εφόσον ο ατομικός αριθμός των στοιχείων είναι μεγαλύτερος του 11, ο στοιχειακός αναλυτής EDS παρέχει ποιοτική και ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του δείγματος. Οι εκπεμπόμενες από το δοκίμιο ακτίνες Χ, κατά την παρατήρηση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, εισέρχονται σε φασματογράφο διασποράς ενέργειας, μέσω ενός παραθύρου από Be και συλλέγονται από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής διεγείρεται ανάλογα με την ενέργεια των ακτίνων Χ, δημιουργώντας κάποιο χαρακτηριστικό ρεύμα το οποίο ενισχύεται και καταγράφεται.

Έπειτα από ανάλογη επεξεργασία των δεδομένων λαμβάνεται το φάσμα των παλμών, συναρτήσει της ενέργειας της ακτινοβολίας (σε keV) [33].

Με την μέθοδο αυτή προσδιορίστηκαν οι μορφές αργύρου στο στερεό υπόλειμμα της διήθησης πριν τις δοκιμές αργύρου και ο περιεχόμενος χρυσός (Au filter) στο στερεό υπόλειμμα της διήθησης κατά την αναγωγή χρυσού με υδραζίνη. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν από τον Επικ. Καθηγητή κ. Πέτρο Τσακιρίδη, με το μικροσκόπιο του Κέντρου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ, τύπου Jeol 6380 LV.

2.2.4. Χώνευση με οξέα και μικροκύματα (Digestion)

Η χώνευση είναι μια μέθοδος διαλυτοποίησης στερεών δειγμάτων σε οξέα. Τα διαλύματα που προκύπτουν περιέχουν διαλυτά τα είδη των μετάλλων, τα οποία προσδιορίζονται με φασματοφωτομετρία AASF. Τα οξέα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι νιτρικό οξύ (HNO_3), υδροχλωρικό οξύ (HCl), υπερχλωρικό οξύ (HClO_4) και βασιλικό νερό (aqua regia - HNO_3 & HCl). Με την χρήση μικροκυμάτων επιτυγχάνονται θερμικές αντιδράσεις σε συχνότητες 300-300.000 MHz [35]. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο είναι κλειστού τύπου. Η μάζα του στερεού δείγματος που λήφθηκε για την διαλυτοποίηση ήταν 0,5g και έγινε χρήση υδροχλωρικού οξέος σε υψηλές θερμοκρασίες. Το τελικό διάλυμα που προέκυψε αναλύθηκε με την μέθοδο AASF. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν από την κα. Παυλίνα Κούση, Ε.Δι.Π. της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ.

2.3. Χημική Επεξεργασία

Έπειτα από τον προσδιορισμό της σύστασης του στερεού, γνωρίζοντας τα περιεχόμενα μέταλλα και τις περιεκτικότητές τους, πραγματοποιήθηκαν δύο διαδοχικά στάδια προεπεξεργασίας της σκόνης. Για να ανακτηθούν τα πολύτιμα μέταλλα είναι απαραίτητη η απομάκρυνση των βασικών μετάλλων με υδρομεταλλουργική διεργασία. Συγκεκριμένα, έγιναν δύο σταδιακές εκχυλίσεις με υδροχλωρικό οξύ (HCl) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με στόχο την απομάκρυνση βασικών μετάλλων και την αύξηση της περιεκτικότητας σε πολύτιμα μέταλλα. Η πρώτη εκχύλιση με HCl είχε ως στόχο την απομάκρυνση κασσίτερου (Sn) και σιδήρου (Fe). Η δεύτερη εκχύλιση με HCl και χρήση οξειδωτικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) στόχευε στην απομάκρυνση χαλκού (Cu), νικελίου (Ni)

και μολύβδου (Pb). Να αναφερθεί ότι οι δοκιμές εκχυλίσεων του εμπλουτισμού έγιναν εις διπλούν, με μια κανονική και μια επαναληπτική δοκιμή για λόγους επαλήθευσης, και πάρθηκε ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων.

Το στερεό δείγμα ΠΤΚ που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στις εργαστηριακές δοκιμές αντιστοιχεί στο κλάσμα <600 μm. Δηλαδή, επιλέχθηκε το λεπτομερές κλάσμα με στόχο την αποτελεσματικότερη διαβροχή της σκόνης από τα αντιδραστήρια.

Στον πίνακα 9 παρουσιάζονται οι συνθήκες του 1^{ου} και 2^{ου} σταδίου της χημικής επεξεργασίας της σκόνης, προκειμένου να απομακρυνθεί από το υλικό μέρος των βασικών μετάλλων. Πράγματι, όπως φαίνεται στον Πίνακα 9, η μάζα του υλικού ελαττώνεται κατά 30,5% κατά την πρώτη εκχύλιση και 43,8% κατά τη δεύτερη εκχύλιση.

Πίνακας 9: Συνθήκες 1^{ης} και 2^{ης} χημικής προ-επεξεργασίας

Συνθήκη	1 ^ο Στάδιο	2 ^ο Στάδιο
Πυκνότητα Πολφού	30 %	10 %
Αρχική μάζα δοκιμής	200 g	139 g
[HCl]	6 M	4 M
Όγκος πυκνού HCl	335 ml	330 ml
Όγκος H ₂ O ₂	-	410 ml
Όγκος εκχυλιστικού διαλύματος	670 ml	1350 ml
Χρόνος εκχύλισης	24 h	6 h
Μάζα στερεού υπολείμματος	139 g	78 g

Το στερεό υπόλειμμα αυτό είναι απαλλαγμένο από τα βασικά μέταλλα και εμπλουτισμένο με πολύτιμα (Ag, Au). Για να προσδιοριστούν οι φάσεις των περιεχόμενων πολύτιμων μετάλλων, το στερεό αναλύθηκε από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM-EDS. Αποδείχθηκε ότι ο άργυρος βρίσκεται στο μεγαλύτερο ποσοστό του σε μορφή χλωριούχου αργύρου (AgCl).

2.3.1. Δοκιμές Ανάκτησης Αργύρου

Για να ανακτηθεί ο άργυρος έγιναν δύο στάδια δοκιμών. Πρώτα, ο χλωριούχος άργυρος ανάχθηκε με τη χρήση υδραζίνης σε αλκαλικό περιβάλλον (καυστικό νάτριο). Έπειτα, το στερεό υπόλειμμα που προέκυψε και περιείχε ανηγμένο τον άργυρο, δηλαδή σε μεταλλική μορφή, υποβλήθηκε σε εκχύλιση με HNO_3 . Έτσι, ο άργυρος βρίσκεται διαλυτός στο διήθημα του νιτρικού οξέος.

2.3.1.1. Αναγωγή αργύρου

Για την αναγωγή αργύρου χρησιμοποιήθηκε το εμπλουτισμένο σε πολύτιμα μέταλλα στερεό (E1). Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με πυκνότητα πολφού 10%, μεταβαλλόμενη συγκέντρωση υδραζίνης ή καυστικού νατρίου αντίστοιχα. Αρχικά, ζυγίστηκε η επιθυμητή μάζα του στερεού και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως. Για την παρασκευή του διαλύματος εκχύλισης, σε ογκομετρική φιάλη προστέθηκε ο υπολογισμένος όγκος υδραζίνης και καυστικού νατρίου και συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό έως τον συνολικό όγκο εκχύλισης. Το καυστικό νάτριο ήταν σε στερεά μορφή pellets, τα οποία τοποθετήθηκαν σε πλαστικό ποτήρι ζέσεως με απιονισμένο νερό υπό ανάδευση για λίγα λεπτά έως να διαλυθούν τα pellets και να σχηματιστεί διάλυμα NaOH . Στο ποτήρι ζέσεως προστέθηκε το διάλυμα εκχύλισης και η σκόνη, αναδεύτηκε με γυάλινη ράβδο ανάδευσης και αφέθηκε για 2 ώρες. Ο χρόνος εκχύλισης μεταβλήθηκε στις αρχικές δοκιμές, ώσπου φάνηκε ότι δεν επηρεάζει το αποτέλεσμα και σταθεροποιήθηκε στη 1 ώρα. Μετά το πέρας της εκχύλισης, ο πολφός διηθήθηκε από συσκευή διήθησης υπό κενό, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.



Εικόνα 4: Διήθηση υπό κενό

Το διήθημα ογκομετρήθηκε και οξινίστηκε για την πραγματοποίηση των προσδιορισμών με ατομική απορρόφηση και το στερεό υπόλειμμα ξηράνθηκε, λειοτριβήθηκε και ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας. Σε αυτό το σημείο, ο χλωριούχος άργυρος είχε μετατραπεί σε μεταλλικό και το στερεό υπόλειμμα που περιείχε ανηγμένο άργυρο προσβλήθηκε με πυκνό οξύ προς διαλυτοποίηση του αργύρου.

Στον πίνακα 10 παρατίθενται οι δοκιμές επίδρασης της συγκέντρωσης υδραζίνης, με σταθερή συγκέντρωση καυστικού νατρίου.

Πίνακας 10: Συνθήκες δοκιμών αναγωγής Ag προς έλεγχο της επίδρασης [N₂H₄]

Δοκιμή	[NaOH] (M)	[N ₂ H ₄] (M)
A1	3	0,05
A2	3	0,1
A3	3	0,2
A4	3	0,5
A5	3	1
A6	3	2

Η ανάκτηση του αργύρου από τις δοκιμές με υδραζίνη, υπολογίζεται από την εξίσωση:

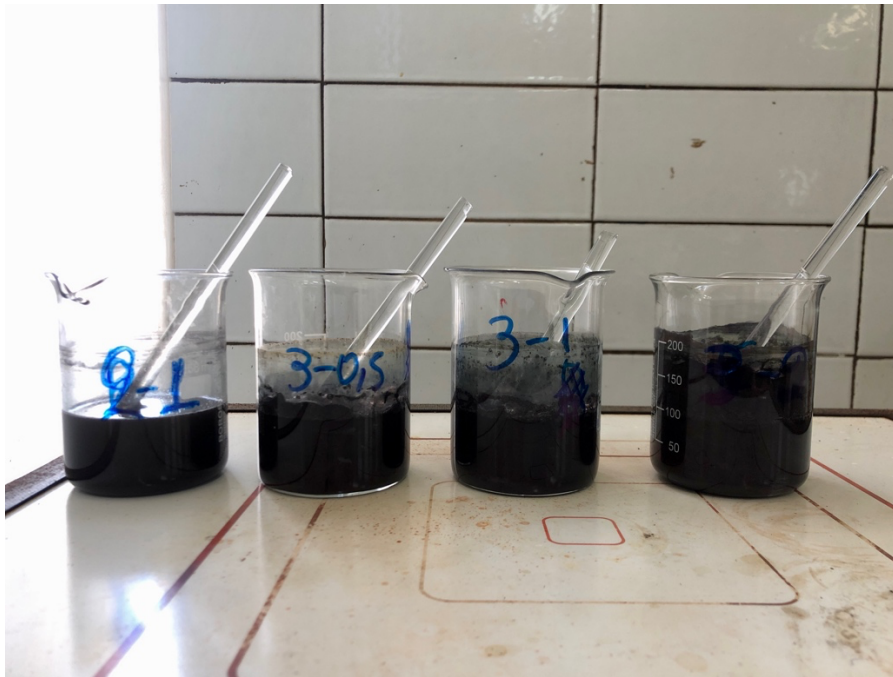
$$\text{Ανάκτηση (\%)} = 1 - \frac{\text{Τελική μάζα Ag (mg)}}{\text{Αρχική μάζα Ag (mg)}} \times 100\% \quad (49)$$

Η αρχική και τελική μάζα αργύρου στο στερεό εξαρτάται από την ολική αρχική και τελική μάζα του στερεού αντιστοίχως που χρησιμοποιήθηκε στην δοκιμή, και από τον περιεχόμενο άργυρο όπως αυτός προσδιορίστηκε με την μέθοδο AAS έπειτα από διαλυτοποίηση του στερεού με χώνευση.

Παρακάτω, ελέγχθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου, διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση της υδραζίνης. Οι πειραματικές συνθήκες παρέμειναν ίδιες με παραπάνω.

Πίνακας 11: Συνθήκες δοκιμών αναγωγής Ag προς έλεγχο της επίδρασης [NaOH]

Δοκιμή	[NaOH] (M)	[N ₂ H ₄] (M)
A7	0,5	0,05
A8	1	0,05
A9	2	0,05
A10	3	0,05



Εικόνα 5: Δοκιμές αναγωγής Ag με χρήση υδραζίνης σε αλκαλικό περιβάλλον

Έπειτα, δοκιμάστηκε η επίδραση χλωριούχου χαλκού (CuCl_2) με στόχο την αύξηση της αναγωγής του αργύρου. Το διάλυμα CuCl_2 συγκέντρωσης 0,8M παρασκευάστηκε (το διάλυμα έπρεπε να είναι πιο πυκνό ώστε να έχει συγκέντρωση 0,8M με τη προσθήκη στο διάλυμα εκχύλισης) και προστέθηκε κάθε φορά ο επιθυμητός όγκος στο διάλυμα εκχύλισης. Η πειραματική διαδικασία ήταν ίδια με παραπάνω, με εξαίρεση τον τρόπο της διήθησης του πολφού, που έγινε με μικροδιήθηση.

Πίνακας 12: Συνθήκες δοκιμών αναγωγής Ag με προσθήκη CuCl_2

Δοκιμή	[NaOH] (M)	[N ₂ H ₄] (M)	[CuCl ₂] (M)
A11	0,5	0,05	0,8
A12	1	0,05	0,8
A13	2	0,05	0,8
A14	3	0,05	0,8

2.3.1.2. Εκχύλιση αργύρου

Το στερεό υπόλειμμα της διήθησης που προέκυψε από την αναγωγή αργύρου, εκχυλίστηκε με διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) τελικής συγκέντρωσης 5M σε πυκνότητα πολφού 10%. Στόχος ήταν η λήψη διαλύματος νιτρικού αργύρου. Παρασκευάστηκε διάλυμα HNO_3 5M και

αναμίχθηκε με το στερεό υπό ανάδευση σε μαγνητική πλάκα (250 rpm, 3 ώρες). Διηθήθηκε και αραιώθηκε για τον προσδιορισμό του αργύρου στην ατομική απορρόφηση ενώ το στερεό υπόλειμμα ξηράνθηκε, λειοτριβήθηκε και ζυγίστηκε. Το στερεό επίσης αναλύθηκε μετά από χώνευση, για να υπολογιστεί η ανάκτηση του αργύρου. Το διήθημα που προέκυψε περιέχει άργυρο, ο οποίος εν δυνάμει θα μπορούσε να ανακτηθεί με διάφορες μεθόδους όπως ηλεκτρόλυση, η χημική καταβύθιση.

2.3.2. Δοκιμές Ανάκτησης Χρυσού

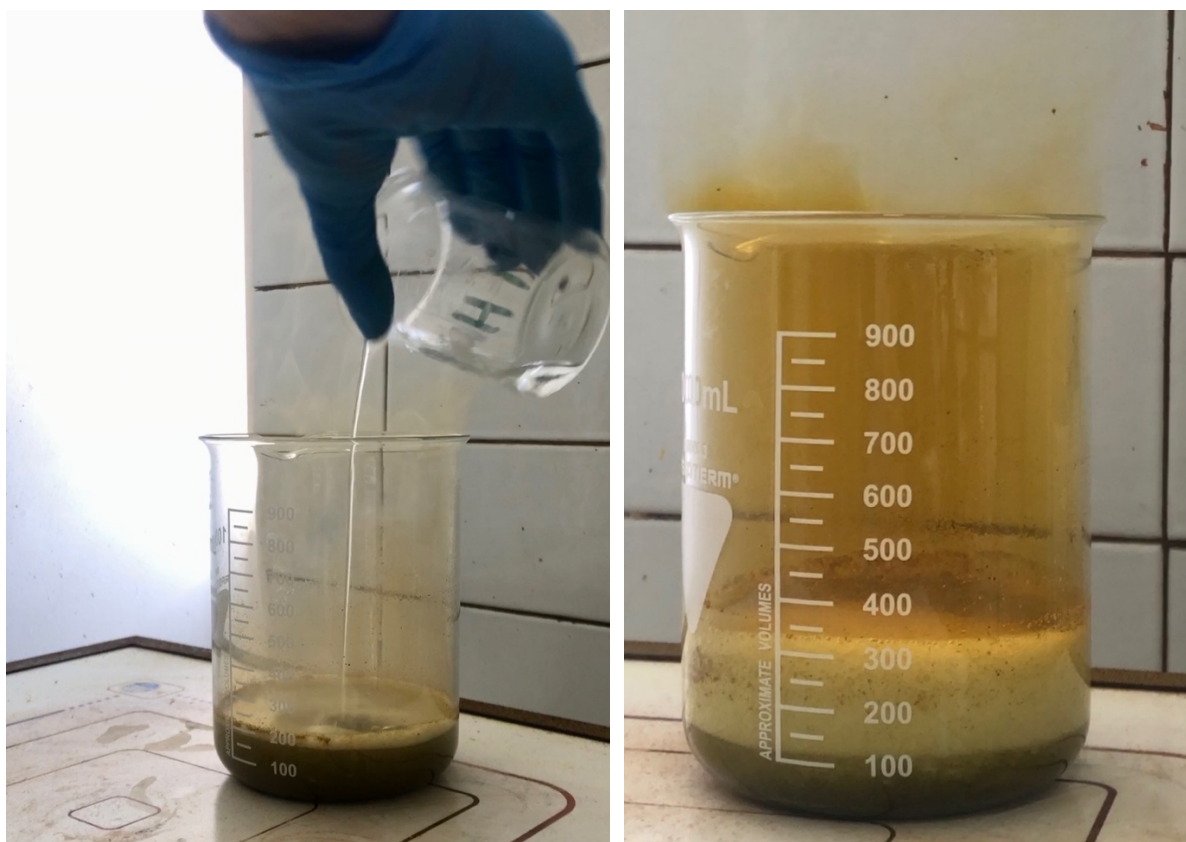
Μετά το πέρας των δοκιμών αργύρου, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές προς ανάκτηση χρυσού οι οποίες χωρίστηκαν σε δύο στάδια. Αρχικά, το στερεό υπόλειμμα που δεν περιείχε πλέον άργυρο, εκχυλίστηκε με βασιλικό νερό. Κατά την εκχύλιση αυτή πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές με διαφορετική πυκνότητα πολφού. Έπειτα, το σύμπλοκο χλωριούχου χρυσού $[AuCl_4]^-$ που είχε σχηματιστεί, ανάχθηκε με υδραζίνη σε μια σειρά δοκιμών με διαφορετικές συγκεντρώσεις υδραζίνης και περίσσειας υδραζίνης, προς καταβύθιση μεταλλικού χρυσού (Au^0). Τέλος, το ίζημα της αναγωγής του χρυσού αναλύθηκε με τη μέθοδο SEM-EDS προς διαπίστωση της καθαρότητάς του σε μεταλλικό χρυσό.

2.3.2.1. Εκχύλιση χρυσού

Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές με στόχο την εκχύλιση χρυσού. Στην πρώτη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε το στερεό υπόλειμμα των δοκιμών αργύρου σε πυκνότητα πολφού 2%, ενώ στην δεύτερη δοκιμή σε πυκνότητα πολφού 5%. Για τις δοκιμές, παρασκευάστηκε διάλυμα εκχύλισης βασιλικού νερού αναλογίας $HNO_3:HCl$ 1:3 και αναμείχθηκε με το στερεό υπόλειμμα. Συγκεκριμένα για την παρασκευή βασιλικού νερού, χρησιμοποιήθηκαν 150 ml HCl και 50 ml HNO_3 , για την κάθε δοκιμή. Σε μαγνητική θερμαινόμενη πλάκα, αφέθηκε σε θερμοκρασία βρασμού έως ότου εξατμιστεί ο περισσότερος όγκος του διαλύματος (περίπου 4 ώρες).

Τότε, αφαιρέθηκε από την πλάκα, αραιώθηκε με απιονισμένο νερό και πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός στερεού και υγρού με διήθηση. Το διήθημα που προέκυψε οδηγήθηκε προς αναγωγή χρυσού ενώ το στερεό υπόλειμμα απορρίφθηκε. Σε αυτό το σημείο ο χρυσός βρίσκεται στο διάλυμα σε μορφή διαλυτού συμπλόκου.

Στην εικόνα 6 φαίνεται η προσθήκη βασιλικού νερού υπό βρασμό. Παρατηρήθηκε έκλυση πορτοκαλί αερίων λόγω έκλυσης NO₂.



Εικόνα 6: Εκχύλιση Au με aqua regia σε θερμαινόμενη πλάκα

Παρακάτω παρατίθενται οι συνθήκες των δύο δοκιμών της εκχύλισης χρυσού.

Πίνακας 13: Συνθήκες δοκιμών εκχύλισης Au με aqua regia

Δοκιμή	Πυκνότητα πολφού (%)	V HCl (L)	V HNO ₃ (L)
XA2	2	0,15	0,05
XA5	5	0,15	0,05

Η ανάκτηση του χρυσού από τη παραπάνω διαδικασία, υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{Ανάκτηση (\%)} = \frac{\text{Μάζα Au (mg) στο διάλυμα}}{\text{Μάζα Au (mg) στο στερεό}} \times 100\% \quad (50)$$

Η ανάκτηση του αργύρου υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση 49.

2.3.2.2. Αναγωγή χρυσού

Το διήθημα της εκχύλισης χρυσού υποβλήθηκε σε δοκιμές αναγωγής με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση υδραζίνης. Ο χρυσός ανάχθηκε με την χρήση διαλύματος υδραζίνης από τρισθενή σε μεταλλικό.

Για τον προσδιορισμό της στοιχειομετρικά απαιτούμενης υδραζίνης, λήφθηκε υπόψιν η χημική αντίδραση του χρυσού με την υδραζίνη, από όπου η γραμμομοριακή αναλογία Au-N₂H₄ και AuCl₄⁻-N₂H₄ είναι 4:3. Δηλαδή, για κάθε 4 mol Au ή AuCl₄⁻ απαιτούνται 3 mol N₂H₄ για την πλήρη αναγωγή χρυσού. Υπολογίστηκε η μάζα τρισθενούς χρυσού (Au³⁺) που αντιδρά με 1 mol N₂H₄, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$m = n \times Ar \quad (51)$$

$$4 \text{ mol} \times 196,97 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 787,88 \text{ g Au ανά } 3 \text{ mol N}_2\text{H}_4$$

$$\text{Ή αλλιώς, } 262,33 \frac{\text{g Au}}{\text{mol N}_2\text{H}_4}$$

Για την εξασφάλιση της ποσοτικής αναγωγής του χρυσού, χρησιμοποιήθηκε αρχικά περίσσεια 1,2 της στοιχειομετρικής, ή αλλιώς 120%, καθώς όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το διάλυμα για την αναγωγή χρυσού περιείχε μικρό ποσοστό υπολειπόμενου αργύρου, ο οποίος καταναλώνει υδραζίνη.

Αφού έγιναν οι απαραίτητοι στοιχειομετρικοί υπολογισμοί και προσδιορίστηκαν τα γραμμομόρια υδραζίνης που απαιτούνται για να αναχθεί μια ορισμένη ποσότητα χρυσού, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις υδραζίνης και η περίσσεια κάθε δοκιμής. Λήφθηκε διήθημα 30 mL από την εκχύλιση χρυσού. Ο όγκος αυτός τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως μαζί με τον όγκο υδραζίνης που απαιτείται για κάθε δοκιμή, υπό συνεχή ανάδευση (250 rpm, 1 h) σε μαγνητική πλάκα. Το πέρας της αναγωγής φάνηκε οπτικά μέσω της αλλαγής χρώματος του διαλύματος. Αφέθηκε σε ηρεμία έως και 24 ώρες και έπειτα διηθήθηκε υπό κενό με ηθμό 45 μm. Το διήθημα θεωρήθηκε απόβλητο προς επεξεργασία.

Πίνακας 14: Συνθήκες δοκιμών αναγωγής Au με [N₂H₄]

Δοκιμή	V N ₂ H ₄ (mL)	[N ₂ H ₄] (M)	Περίσσεια (%)
X1	82	0,05	120
X2	41	0,1	120
X3	4,1	1	120
X4	0,41	10	120
X5	0,21	20	120

Η καταβύθιση των πολύτιμων μετάλλων από την υδραζίνη υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{Ανάκτηση (\%)} = 1 - \frac{\text{Τελική μάζα (mg)}}{\text{Αρχική μάζα (mg)}} \times 100\% \quad (52)$$

Έγιναν επίσης δοκιμές για να ελεγχθεί αν ήταν πράγματι απαραίτητη η περίσσεια υδραζίνης. Η συγκέντρωση της υδραζίνης διατηρήθηκε σταθερή και ο όγκος υδραζίνης στο διάλυμα της αναγωγής μεταβλήθηκε ώστε να επιτευχθεί διαφορά στην περίσσεια.

Πίνακας 15: Συνθήκες δοκιμών αναγωγής Au με περίσσεια N₂H₄

Δοκιμή	V N ₂ H ₄ (mL)	[N ₂ H ₄] (M)	Περίσσεια (%)
X5	0,21	20	120
X6	0,17	20	110
X7	0,19	20	100

Στο στερεό υπόλειμμα που προέκυψε, ο χρυσός ήταν μεταλλικός και θα μπορούσε να ανακτηθεί με διάφορες μεθόδους όπως για παράδειγμα σύντηξη. Έγινε ανάλυση του στερεού (Au filter) με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης προς μελέτη της καθαρότητας του στερεού στα πολύτιμα.

Η καθαρότητα ιζήματος χρυσού υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{Καθαρότητα Au (\%)} = \frac{\text{μάζα Au στο ίζημα (mg)}}{\text{μάζα ιζήματος (mg)}} \times 100\% \quad (53)$$

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1. Αποτελέσματα Μηχανικής Επεξεργασίας

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 16:

Πίνακας 16: Ανάλυση κοκκομετρικής σύστασης πρώτης ύλης (σκόνη ΠΤΚ)

Κοκκομετρικό κλάσμα (mm)	Μάζα (g)	Ποσοστό (% w/w)
+2	105,15	6,66
-2+1	88,46	5,61
-1+0,6	133,17	8,44
-0,6+0,25	571,61	36,23
-0,25	679,43	43,06
SUM	1.577,82	100

Για τις εργαστηριακές δοκιμές επιλέγεται το πιο λεπτομερές κοκκομετρικό κλάσμα, δηλαδή το μικρότερο των 600 μm, το οποίο αποτελεί το 79,29% της συνολικής μάζας της σκόνης, όπως φαίνεται στην εικόνα 8.



Εικόνα 7: Χονδρομερές κλάσμα σκόνης PCB (Αριστερά: +2mm , δεξιά: -2+1mm)



Εικόνα 8: Λεπτομερές κλάσμα σκόνης PCB (-0,6mm)

Έχοντας διαθέσιμα περίπου 1250 g πρώτης ύλης, πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές στο εργαστήριο.

3.2. Αποτελέσματα Χημικής Επεξεργασίας

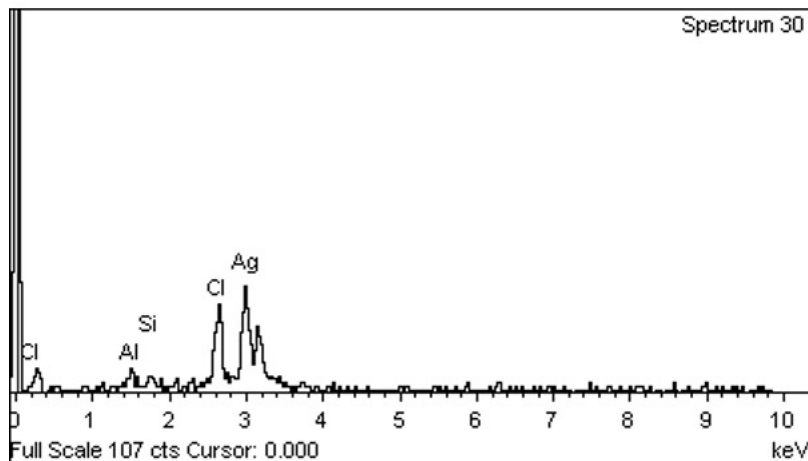
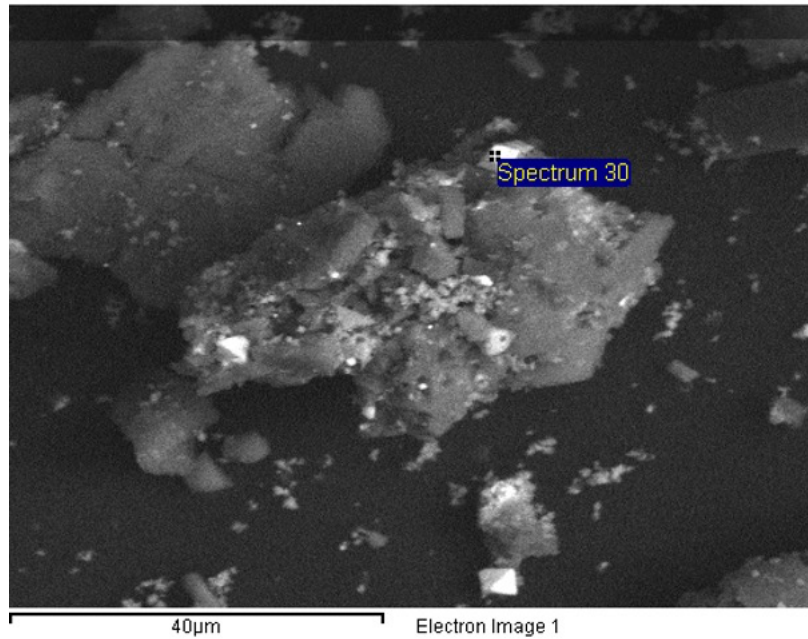
Στον πίνακα 17 παρουσιάζεται η σύσταση της σκόνης ΠTK, δηλαδή της πρώτης ύλης, μαζί με την σύσταση του στερεού υπολείμματος της 1^{ης} και της 2^{ης} εκχύλισης, όπως αυτά αναλύθηκαν με την μέθοδο XRF. Υπενθυμίζεται ότι οι συνθήκες της 1^{ης} εκχύλισης ήταν 6M HCl σε πυκνότητα πολφού 30% και της 2^{ης} εκχύλισης 4M HCl και 3ml/gr H₂O₂ σε 10% π.π..

Πίνακας 17: Αποτελέσματα XRF πρώτης ύλης (ΠΤΚ), 1^{ης} (E1) και 2^{ης} (E2) εκχύλισης

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (w/w %)		
	Πρώτη ύλη	E1	E2
Fe	16,55	8,46	9,27
Cu	14,86	21,87	6,46
Zn	6,17	1,85	1,81
Sn	3,90	2,60	1,12
Pb	3,18	2,72	1,35
Ni	1,67	2,39	1,05
Ag	0,41	0,65	0,95
Au	0,03	0,04	0,11

Τα αποτελέσματα δοκιμών προεπεξεργασίας και εμπλουτισμού της σκόνης σε πολύτιμα μέταλλα, επαληθεύουν την σταδιακή μείωση της περιεκτικότητας των βασικών μετάλλων και την σταδιακή αύξηση των πολύτιμων μετάλλων (Ag, Au). Η συνολική μάζα της κάθε εκχύλισης παρουσίασε σταδιακή μείωση, επαληθεύοντας τον εμπλουτισμό των πολύτιμων μετάλλων καθώς αυξήθηκε η περιεκτικότητά τους με την μείωση της ολικής μάζας του στερεού.

Στο στάδιο αυτό, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με τη μέθοδο SEM προς ταυτοποίηση των φάσεων των πολύτιμων μετάλλων στο στερεό υπόλειμμα της 2^{ης} εκχύλισης. Τα αποτελέσματα παρατίθενται παρακάτω:



Εικόνα 9: Ανάλυση SEM προς εξακρίβωση μορφών Ag

Από την παραπάνω ανάλυση φαίνεται ότι ο άργυρος βρίσκεται με τη μορφή αδιάλυτου άλατος, συγκεκριμένα χλωριούχου αργύρου (AgCl), διότι στο εξεταζόμενο σημείο ο άργυρος βρίσκεται παρουσία χλωρίου. Στο εμπλουτισμένο στερεό, ο άργυρος φαίνεται να είναι υπό την μορφή AgCl. Αυτό οφείλεται στη χρήση του HCl ως εκχυλιστικό μέσο, το οποίο αφενός διαλυτοποιεί τα βασικά μέταλλα και αφετέρου εξασφαλίζει την παραμονή του αργύρου στο στερεό υπόλειμμα υπό τη μορφή χλωριούχου αργύρου. Ο χρυσός παρέμεινε μεταλλικός.

Οπότε, το στερεό που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές αργύρου περιείχε αδιάλυτο χλωριούχο άργυρο και μεταλλικό χρυσό.

3.3. Αποτελέσματα Δοκιμών Αργύρου

3.3.1. Αποτελέσματα αναγωγής αργύρου

Οι δοκιμές αναγωγής αργύρου πραγματοποιούνται με το στερεό Ε2. Για να μετατραπεί ο χλωριούχος άργυρος (AgCl) σε μεταλλικό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αναγωγής του αργύρου με χρήση υδραζίνης (N₂H₄) σε αλκαλικό περιβάλλον (NaOH). Στόχος ήταν η εύρεση κατάλληλων συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων.

Έγινε η υπόθεση ότι ο άργυρος που ανάχθηκε από τις παραπάνω δοκιμές, εκχυλίστηκε με τη χρήση νιτρικού οξέος, δηλαδή, ισούταν με το ποσοστό της εκχύλισης αργύρου με νιτρικό οξύ. Έτσι, το ποσοστό αναγωγής αργύρου των παραπάνω δοκιμών ταυτίστηκε με τις ανακτήσεις αργύρου των δοκιμών εκχύλισης με νιτρικό οξύ, που παρουσιάζονται παρακάτω στα αποτελέσματα εκχύλισης.

3.3.2. Αποτελέσματα εκχύλισης αργύρου

Έπειτα από τις δοκιμές εκχύλισης αργύρου με υδραζίνη (A1-A14), αναλύθηκαν τα διηθήματα που προέκυψαν, με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα, από όπου προέκυψαν τα αποτελέσματα ανάκτησης Ag (mg/L). Επίσης, τα στερεά υπολείμματα των δοκιμών διαλυτοποιήθηκαν με χώνευση και τα διηθήματα αναλύθηκαν με AASF, υπολογίζοντας έτσι την ποσοστιαία ανάκτηση (%).

Τα αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης αργύρου φαίνονται στον πίνακα 18.

Πίνακας 18: Ανάκτηση (%) Ag με μεταβολή [N₂H₄]

Δοκιμή	Αρχική μάζα Ag (mg)	Τελική μάζα Ag (mg)	Ανάκτηση Ag	
			(%)	(mg/L)
A1	30,60	1,99	93,51	400
A2	30,60	2,07	93,25	433
A3	30,60	2,21	92,78	433
A4	30,60	2,28	92,55	400
A5	96	21,92	77,17	609
A6	96	26,7	72,19	577

Πίνακας 19: Ανάκτηση (%) Ag με μεταβολή [NaOH]

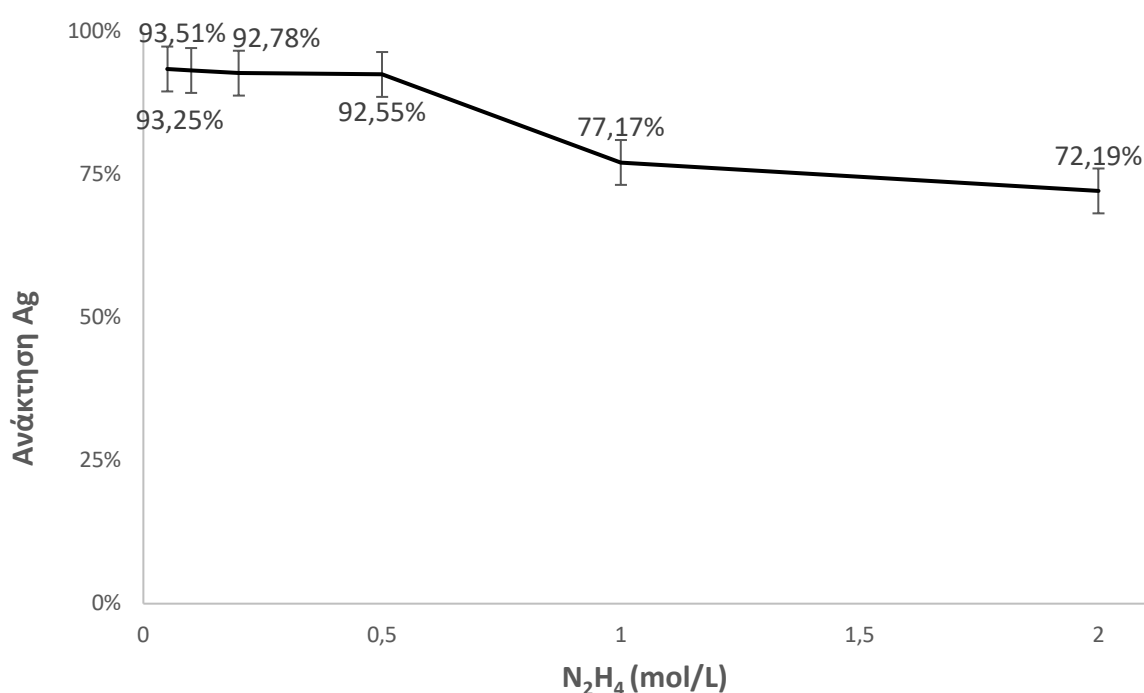
Δοκιμή	Αρχική μάζα Ag (mg)	Τελική μάζα Ag (mg)	Ανάκτηση Ag	
			(%)	(mg/L)
A7	14,28	0,98	93,13	429
A8	14,28	0,97	93,18	429
A9	14,28	1,00	93,01	500
A10	14,28	0,97	93,18	429

Πίνακας 20: Ανάκτηση (%) Ag με προσθήκη CuCl₂

Δοκιμή	Αρχική μάζα Ag (mg)	Τελική μάζα Ag (mg)	Ανάκτηση Ag	
			(%)	(mg/L)
A11	14,28	0,95	93,36	414
A12	14,28	0,97	93,24	429
A13	14,28	0,97	93,18	534
A14	14,28	0,96	93,30	429

Παρακάτω παρατίθενται τα σχετικά διαγράμματα συγκεντρώσεων υδραζίνης και καυστικού νατρίου συναρτήσει της ανάκτησης του αργύρου στο διήθημα, που προέκυψε.

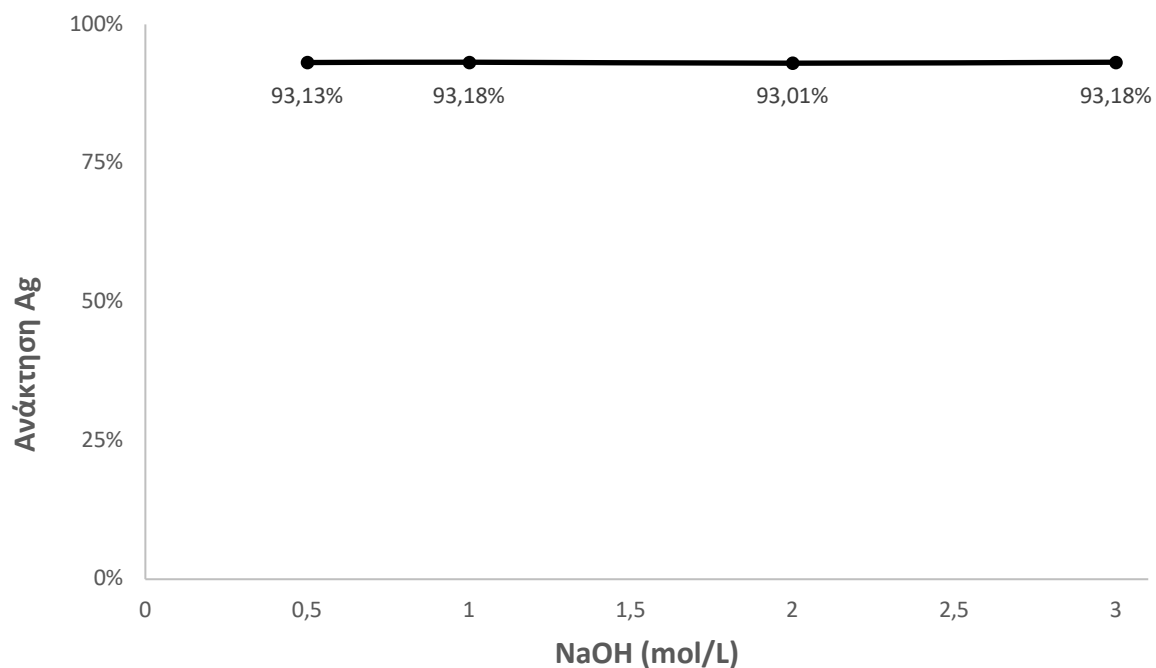
Στο διάγραμμα 2 απεικονίζεται η ανάκτηση αργύρου (%), όπως υπολογίστηκε από τις αναλύσεις στερεών, συναρτήσει της συγκέντρωσης N_2H_4 (mol/L) των δοκιμών A1-A6 που πραγματοποιήθηκαν. Η συγκέντρωση καυστικού νατρίου παρέμεινε σταθερή (3M), η πυκνότητα πολφού 10% και ο χρόνος αναγωγής 1 ώρα.



Διάγραμμα 2: Ανάκτηση Ag (%) συναρτήσει της συγκέντρωσης N_2H_4 (mol/L) με σταθερή [NaOH]

Από το διάγραμμα προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ανάκτηση μεταβλήθηκε σημαντικά ανάμεσα στις διάφορες συγκεντρώσεις N_2H_4 .

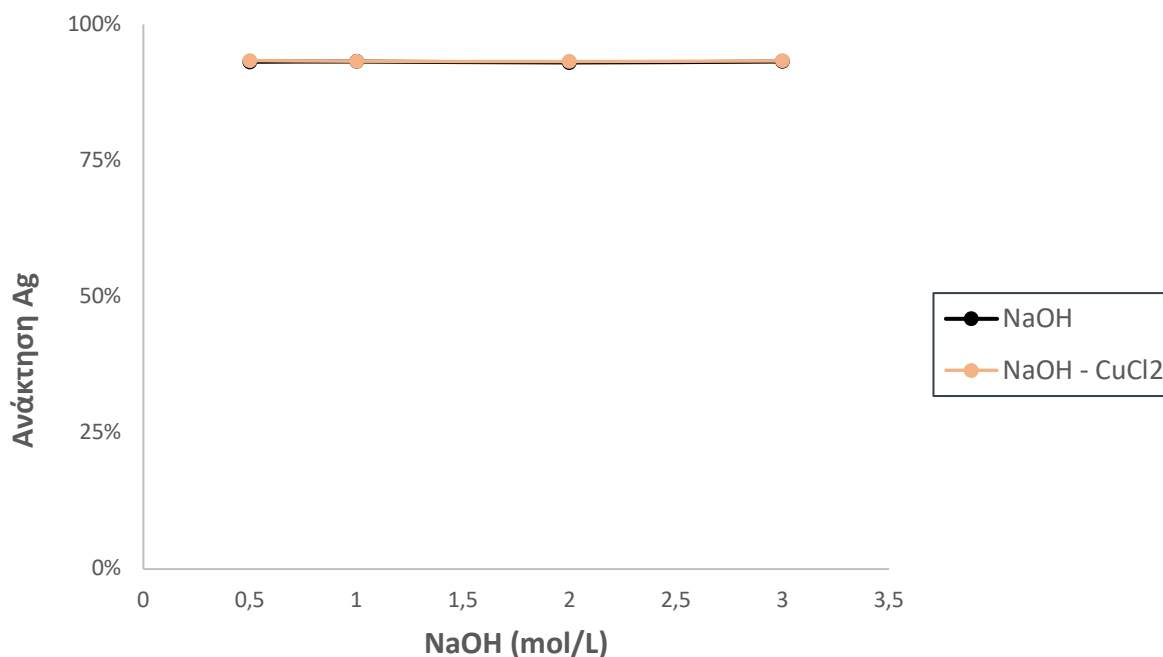
Έπειτα, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης NaOH στην αναγωγή του αργύρου. Στο διάγραμμα 3 παρατίθενται η ανάκτηση του αργύρου (%) για τις διάφορες συγκεντρώσεις NaOH, κρατώντας σταθερή την συγκέντρωση N_2H_4 (0,05M), σε πυκνότητα πολφού 10% και χρόνο αναγωγής 1 ώρα.



Διάγραμμα 3: Ανάκτηση Ag (%) συναρτήσει της συγκέντρωσης NaOH (mol/L) με σταθερή [N₂H₄]

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης NaOH δεν μεταβάλλει σημαντικά το αποτέλεσμα ανάκτησης αργύρου.

Τα αποτελέσματα της επίδρασης της παρουσίας χλωριούχου χαλκού (CuCl₂) παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4. Η συγκέντρωση της υδραζίνης παρέμεινε 0,05M και του χλωριούχου χαλκού 0,8M, σε πυκνότητα πολφού 10% και χρόνο αναγωγής 1 ώρα.



Διάγραμμα 4: Ανάκτηση Ag (%) με προσθήκη ή μη CuCl₂, συναρτήσει της συγκέντρωσης NaOH με σταθερή [N₂H₄]

Από το διάγραμμα συμπεραίνεται ότι η προσθήκη CuCl₂ δεν επηρέασε το αποτέλεσμα της αναγωγής του αργύρου.

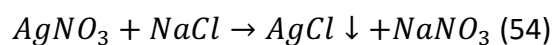
Από τη δοκιμή A1 προκύπτει καλύτερη απόδοση στην ανάκτηση του αργύρου. Το διήθημα αναλύεται με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης και ο προσδιορισμός των μετάλλων στο κυοφορούν διάλυμα δίνεται στον πίνακα 21.

Πίνακας 21: Αποτελέσματα AAS - συγκεντρώσεις μετάλλων στο διήθημα AgNO₃

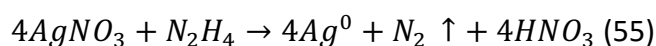
Μέταλλο	Συγκέντρωση (mg/L)
Ag	670
Cu	144
Fe	14.2
Ni	14.2
Pb	9.5
Zn	7.3

Η ανάκτηση του αργύρου από το κυοφορούν διάλυμα μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους όπως:

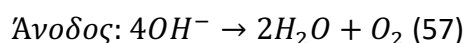
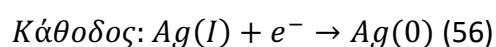
- a. Χημική καταβύθιση με τη χρήση ιόντων χλωρίου, όπως φαίνεται στην εξίσωση [36]:



- b. Αναγωγή με υδραζίνη, όπως φαίνεται στην εξίσωση:



- c. Ηλεκτρόλυση, όπου η κάθοδος αποτελείται από κατιόντα υδρογόνου και αργύρου και η άνοδος από ανιόντα υδροξυλίου και νιτρικής ρίζας, σύμφωνα με τις εξισώσεις [37]:



Για να αποφασιστεί η αποδοτικότερη μέθοδος ανάκτησης του αργύρου απαιτείται περαιτέρω έρευνα.

3.4. Αποτελέσματα Δοκιμών Χρυσού

3.4.1. Αποτελέσματα εκχύλισης χρυσού

Το στερεό υπόλειμμα της δοκιμής A1 χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές εκχύλισης χρυσού.

Τα περιεχόμενα πολύτιμα μέταλλα σε αυτό το σημείο ανήλθαν σε 0,08% Ag και 0,18% Au.

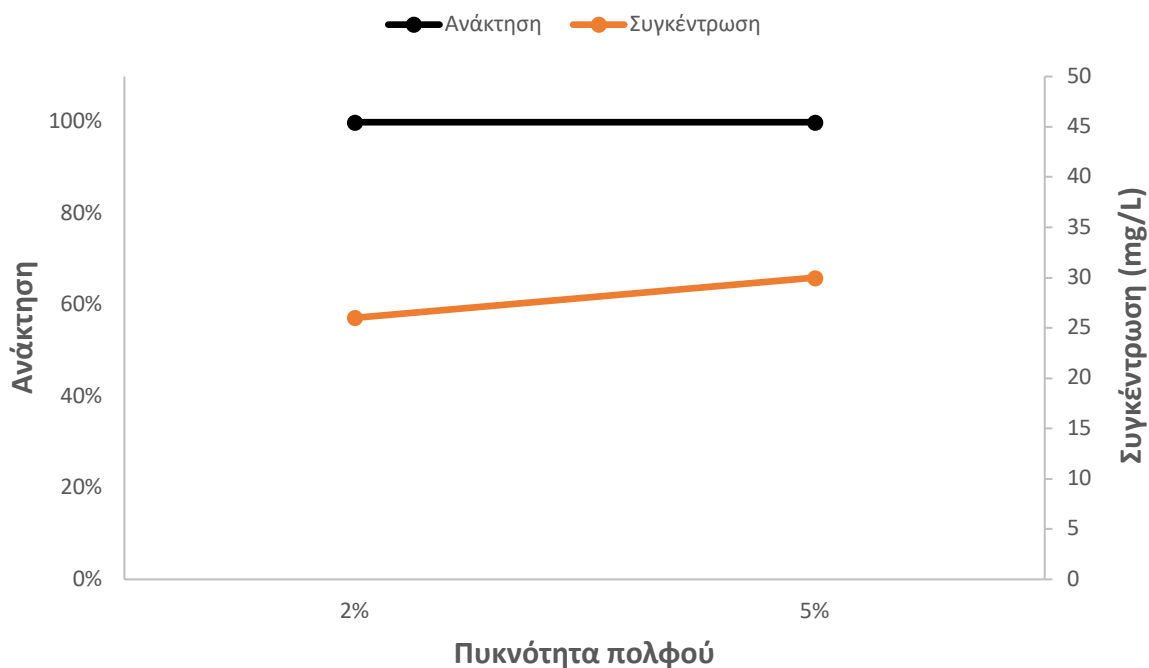
Στον πίνακα 22 φαίνεται η επίδραση της πυκνότητας πολφού στην ανάκτηση του χρυσού και του αργύρου κατά τις δοκιμές εκχύλισης χρυσού.

Πίνακας 22: Ανάκτηση Au & Ag κατά την εκχύλιση Au

Δοκιμή	Au					Ag			
	Πυκνότητα Πολφού (%)	Αρχική μάζα (mg)	Τελική μάζα (mg)	Ανάκτηση		Αρχική μάζα (mg)	Τελική μάζα (mg)	Ανάκτηση	
				(%)	(mg/L)			(%)	(mg/L)
ΧΑ2	2	6,65	6,50	97,7	26	15,52	14,52	6,44	12
ΧΑ5	5	6,65	6,65	100	30	40,00	37,00	7,50	12

Στον πίνακα παρατηρείται η ποσοτική ανάκτηση χρυσού και στις δύο δοκιμές. Παράλληλα παρατηρείται χαμηλή συνεκχύλιση αργύρου στο διάλυμα.

Στο διάγραμμα 5 φαίνεται η ανάκτηση (%) του χρυσού καθώς και οι συγκεντρώσεις χρυσού στα διαλύματα, συναρτήσει της πυκνότητας πολφού των δοκιμών εκχύλισης με βασιλικό νερό:



Διάγραμμα 5: Πυκνότητα πολφού (%) συναρτήσει της ανάκτησης Au (%) και της συγκέντρωσης διηθήματος Au (mg/L)

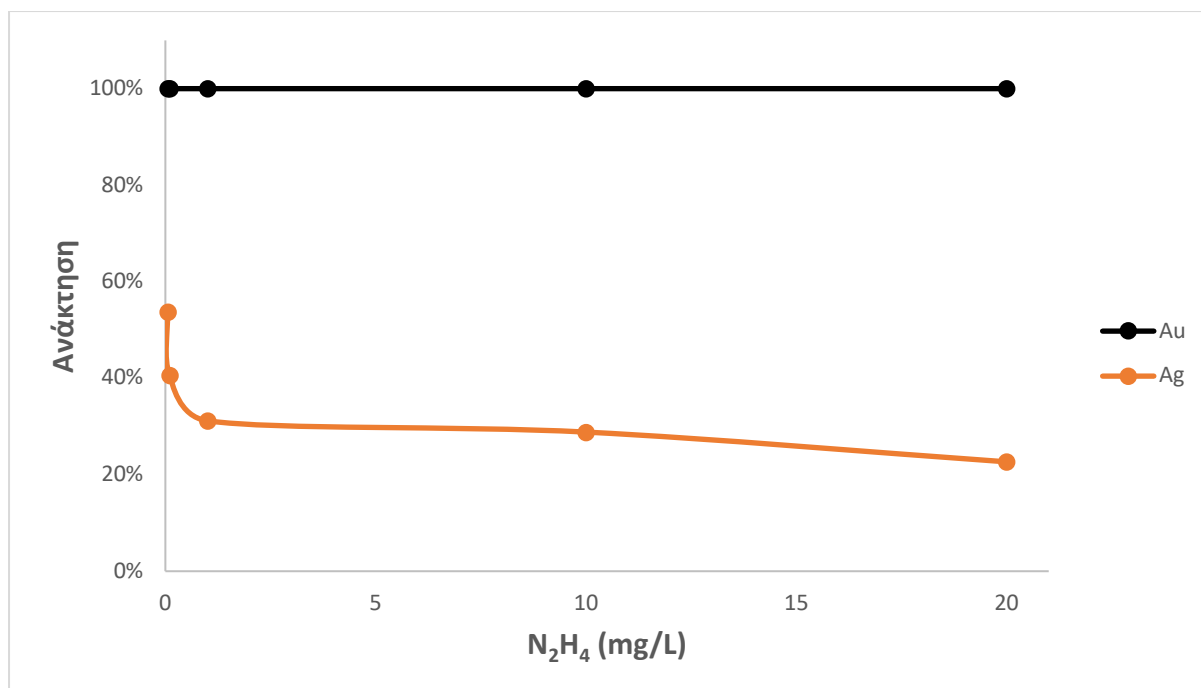
3.4.2. Αποτελέσματα ανάκτησης χρυσού με αναγωγή

Για τις δοκιμές ανάκτησης χρυσού από το κυοφορούν διάλυμα με προσθήκη υδραζίνης, χρησιμοποιήθηκε το διήθημα της δοκιμής ΧΑ5, με συγκέντρωση χρυσού 30 ppm και αργύρου 12 ppm. Στον πίνακα 23 παρουσιάζεται η ανάκτηση του χρυσού από την υδραζίνη, καθώς και η συγκαταβύθιση του αργύρου στο ίζημα. Η αρχική μάζα είναι η περιεχόμενη ποσότητα του μετάλλου στο κυοφορούν διάλυμα, και η τελική μάζα είναι η περιεχόμενη ποσότητα του μετάλλου στο διήθημα. Τα δύο διαλύματα αναλύθηκαν με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης AAS και οι ανακτήσεις χρυσού και αργύρου υπολογίστηκαν σύμφωνα με την εξίσωση 55.

Πίνακας 23: Ανάκτηση Au & Ag κατά την αναγωγή Au

Δοκιμή	Καταβύθιση Au			Καταβύθιση Ag		
	Αρχική μάζα (mg)	Τελική μάζα (mg)	Ανάκτηση (%)	Αρχική μάζα (mg)	Τελική μάζα (mg)	Ανάκτηση (%)
X1	0,9	0	100	0,36	0,17	53,68
X2	0,9	0	100	0,36	0,21	40,63
X3	0,9	0	100	0,36	0,25	31,17
X4	0,9	0	100	0,36	0,26	28,83
X5	0,9	0	100	0,36	0,28	22,67

Στο διάγραμμα 6 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης της υδραζίνης στην αναγωγή του χρυσού, καθώς και η συγκαταβύθιση του αργύρου, για τις διάφορες συγκεντρώσεις N₂H₄.



Διάγραμμα 6: Ανάκτηση Au, Ag (%) συναρτήσει της συγκέντρωσης N_2H_4 (mol/L)

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η ανάκτηση του χρυσού είναι πλήρης ενώ η συγκαταβύθιση αργύρου μειώνεται με προσθήκη υψηλότερων συγκεντρώσεων N_2H_4 . Συμπεραίνεται λοιπόν ότι, με χρήση 20 M N_2H_4 σε περίσσεια 120% του στοιχειομετρικού απαιτούμενου, η συγκαταβύθιση του αργύρου στο ίζημα χρυσού μετριάζεται.

Η επίδραση της περίσσειας υδραζίνης παρουσιάζεται στον πίνακα 24.

Πίνακας 24: Ανάκτηση Au & Ag με μεταβολή περίσσειας (%)

Δοκιμή	Ανάκτηση Au (%)	Ανάκτηση Ag (%)
X5	100	22,67
X6	100	25,75
X7	100	46,92

Ο χρυσός ανακτάται ποσοτικά ανεξάρτητα της περίσσειας υδραζίνης. Για προσθήκη N_2H_4 ίσης ποσότητας με την στοιχειομετρικά απαιτούμενη, προκύπτει συγκαταβύθιση αργύρου ίση με 47% του περιεχόμενου στο διάλυμα. Ενώ για περίσσεια 10-20%, η συγκαταβύθιση του αργύρου δεν ξεπερνά το 26% του περιεχόμενου μετάλλου στο διάλυμα.

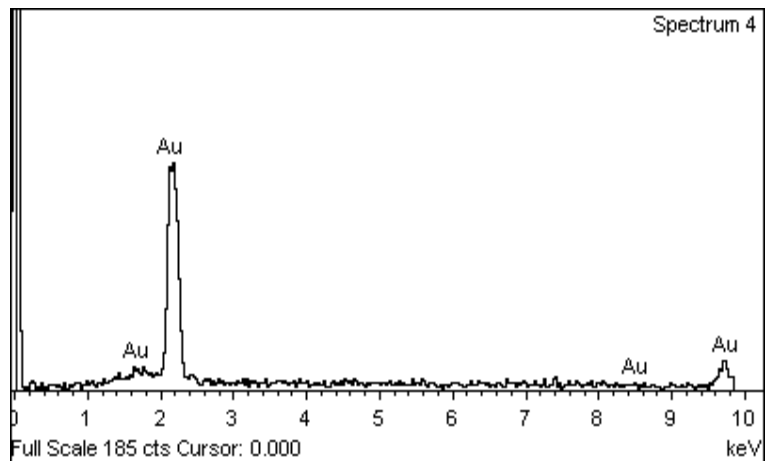
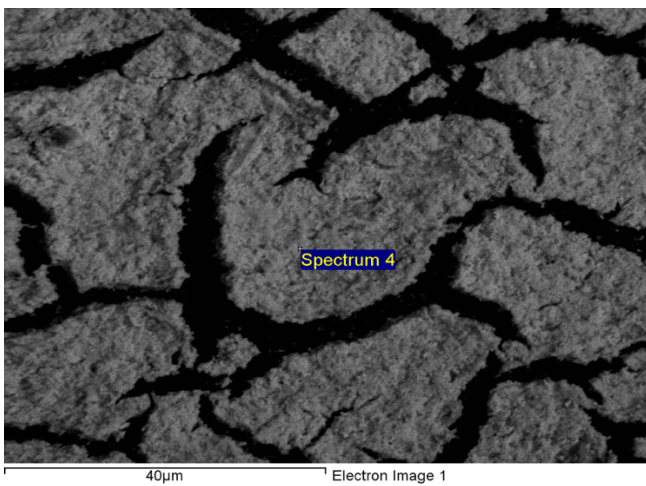
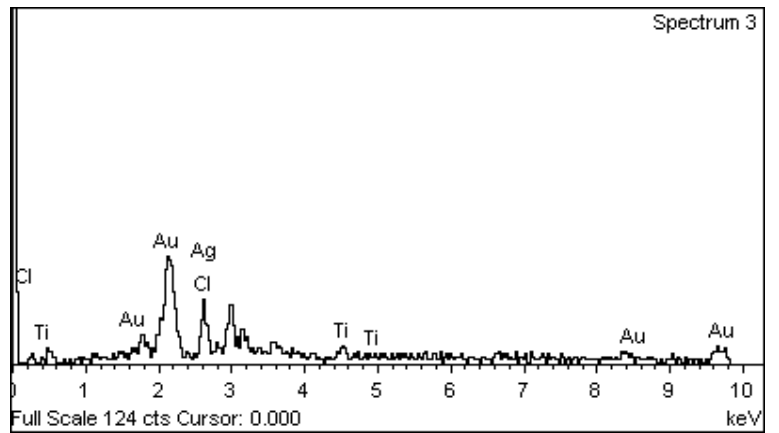
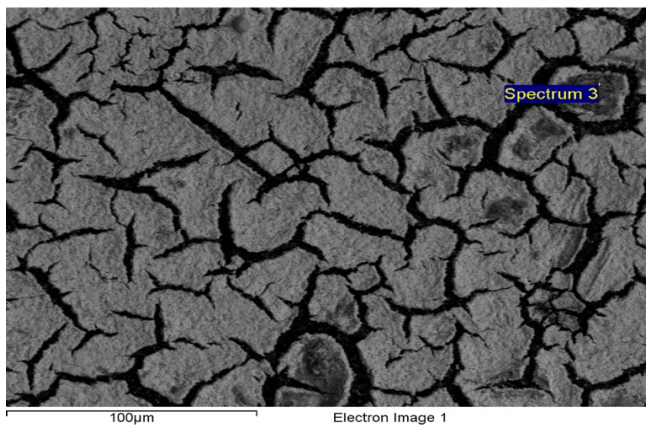
Στον πίνακα 25 παρουσιάζεται η καθαρότητα ιζήματος χρυσού.

Πίνακας 25: Καθαρότητα Au στο τελικό ίζημα προς ανάκτηση Au

Δοκιμή	Περίσσεια N₂H₄ (%)	Καθαρότητα Au (%)
X5	120	91,74
X6	110	89,82
X7	100	81,52

Για περίσσεια 120% προκύπτει καθαρότητα χρυσού άνω του 91%.

Το ίζημα αναλύθηκε με τη μέθοδο SEM-EDS και η ανάλυση δίνεται στις Εικόνα 6.



Εικόνα 10: Ανάλυση SEM προς ανίχνευση μεταλλικού χρυσού (Au) στο ίζημα Au

Και στις δύο περιοχές εμφανίζεται χρυσός. Παρατηρούνται προσμίξεις όπως το Ti, το Cr και ο Ag.

4. Συμπεράσματα και προοπτικές

Συμπεράσματα

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, κατά την οποία μελετήθηκε η ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων με υδρομεταλλουργική διεργασία, παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω.

1. Η πρώτη ύλη περιείχε 0,41% Ag και 0,03% Au. Η προεπεξεργασία της σκόνης ΠΤΚ σε δύο στάδια με HCl είχε σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των βασικών μετάλλων και τον εμπλουτισμό της σε Ag (0,95%) και Au (0,11%). Το πλούσιο σε Ag και Au στερεό υπόλειμμα χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές δοκιμές της παρούσας διπλωματικής.
2. Με χρήση 3M NaOH και 0,05M N₂H₄, πυκνότητα πολφού 10% και χρόνο αναγωγής 1 ώρα, η ανάκτηση αργύρου ανήλθε σε περίπου 94%. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων για την αναγωγή του αργύρου με υδραζίνη σε αλκαλικό περιβάλλον, αποτελεί πρωτότυπο αποτέλεσμα καθώς υπάρχει περιορισμένη σχετική βιβλιογραφία.
Η εκχύλιση αργύρου πραγματοποιήθηκε με διάλυμα νιτρικού οξέος 5M, πυκνότητα πολφού 10% και χρόνο εκχύλισης 3 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ο άργυρος εκχυλίστηκε ποσοτικά. Στη συνέχεια είναι δυνατόν να παραληφθεί από το διάλυμα εκχύλισης με διάφορες μεθόδους όπως η απλή καταβύθιση ή η ηλεκτρανάκτηση.
3. Η εκχύλιση του χρυσού με βασιλικό νερό (HNO₃:HCl, 1:3) σε πυκνότητα πολφού 5%, και θερμοκρασία βρασμού για περίπου 4 ώρες, απέδωσε ποσοτική εκχύλιση. Στο στάδιο αυτό συνεκχυλίζεται και μικρή ποσότητα αργύρου που παραμένει σαν υπόλειμμα στο στερεό μετά την εκχύλισή του στο προηγούμενο στάδιο του νιτρικού οξέος.
Η αναγωγή του χρυσού από χλωριούχο σύμπλοκο σε μεταλλικό με την χρήση υδραζίνης έδωσε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα, με την ανάκτηση χρυσού να

ανέρχεται στο 100%. Χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση 20M N_2H_4 και περίσσεια υδραζίνης 20% με χρόνο αναγωγής 24h. Προέκυψε ίζημα μεταλλικού χρυσού υψηλής καθαρότητας (92%).

Προτάσεις για το μέλλον

Οι συνθήκες ανάκτησης αργύρου έχουν περιθώρια βελτίωσης έως ότου να επιτευχθεί ποσοτική ανάκτηση. Επιπρόσθετα, μπορεί να μελετηθεί η ποσοτική απομάκρυνση αργύρου στο στάδιο εκχύλισης με νιτρικό οξύ, ώστε το διάλυμα χλωριούχου χρυσού που προκύπτει ($AuCl_4^-$) να έχει ακόμα μικρότερη περιεκτικότητα σε άργυρο, επιτυγχάνοντας έτσι υψηλότερη καθαρότητα χρυσού.

Η διεργασία αυτή αναπτύχθηκε προς αντικατάσταση άλλων λιγότερο φιλικών προς το περιβάλλον, όπως η κυάνωση. Στόχος ήταν επίσης η εξοικονόμηση ενέργειας γι' αυτό η εκχυλίσεις έγιναν, όπου ήταν δυνατόν, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα απόβλητα που παράγονται μπορούν να υποστούν επεξεργασία για την απομάκρυνση των νιτρικών σε απονιτροποιητικό βιολογικό αντιδραστήρα [38]. Τέλος, η διεργασία μπορεί να θεωρηθεί βιώσιμη και από την άποψη του περιορισμένου αριθμού κοινών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, τόσο για την απομάκρυνση των βασικών μετάλλων όσο και για τον διαχωρισμό και την ανάκτηση του αργύρου και του χρυσού: HCl , H_2O_2 , HNO_3 , N_2H_2 , $NaOH$.

Βιβλιογραφία

- [1] Bizzo, Waldir A., Renata A. Figueiredo, and Valdelis F. De Andrade. (2014). "Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation" *Materials* 7, no. 6: 4555-4566. <https://doi.org/10.3390/ma7064555>
- [2] Baldé C.P., Wang F., Kuehr R., Huisman J. (2015). The global e-waste monitor – 2014, United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany.
- [3] Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). https://www.elinyae.gr/sites/default/files/2019-07/1184b_14.1410958514328.pdf
- [4] Βλαχοθανάσης Γ. (2018). Εκλεκτική διαλυτοποίηση χαλκού από απορρίμματα πλακετών τυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ.
- [5] Forti V, Balde C.P., Kuehr R., Bel G. (2020). The global e-waste monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam.
- [6] Muammer K. (2016). Recovery of metals and nanometals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>
- [7] Γαλάκος Ι. (2019). Ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων με πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ.
- [8] What is PCB Board. (2021, 19 Μαρτίου). Website: Fmuser <https://el.fmuser.net/wap/content/?5849.html>
- [9] Zhang Y., Liu S., Xie S., Zeng X., Li J. (2012). Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards. *Procedia Environmental Sciences* 16, 2012, 560-568.
- [10] Luda M.P. (2011). Recycling of printed circuit boards. (DOI: 10.5772/17220)
- [11] Τσελέκας Γ. (2019). «Προκατεργασία και χαρακτηρισμός αποβλήτου από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων με στόχο την ανάκτηση περιεχόμενων μετάλλων». Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [12] Ghosh B., Ghosh M.K., Parhi P., Mukherjee P.S., Mishra B.K. (2015). Waste printed circuit boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production* 94 (2015) 5-19.
- [13] Wieser M.E., Coplen T.B. (2010). Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* Vol 83, No.2, pp. 359-396, 2011.

- [14] Μπομπότης Κ. (2016). Η χρήση του αργύρου στην οπλοτεχνία της Μινωϊκής Κρήτης και η σημασία του. Μεταπτυχιακή Εργασία, Σχολή Μεσογειακών Σπουδών, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- [15] Habashi F. (1999). A textbook of hydrometallurgy. Department of Mining and Metallurgy, Laval University, Quebec City, Canada. Metallurgic Extractive Quebec.
- [16] Ιωαννίδης Β. (2005). Προοπτικές της ελληνικής μεταλλουργικής βιομηχανίας αλουμινίου, χρυσού και νικελίου την επόμενη δεκαετία. Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [17] Μπατσάλας Α. (2006). Γεωλογικοί παράμετροι και συγκεντρώσεις προσχωματικού χρυσού σε ψαμμίτες του φλύσχη της Ιονίου ζώνης. Μεταπτυχιακή Εργασία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [18] Li H., Eksteen J., Oraby E. (2018). Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review. Resources, Conservation & Recycling 139 (2018) 122-139.
- [19] Καράμπελας Θ. (2021). Ανάκτηση χρήσιμων μετάλλων από θραύσματα πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων με υδρομεταλλουργική διεργασία. Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [20] Kim K., Candeago R., Rim G., Raymond D., Park A.H.A., and Su X. (2021). Electrochemical approaches for selective recovery of critical elements in hydrometallurgical processes of complex feedstocks. iScience 24, 102374 <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102374>
- [21] Elomaa H., Seisko S., Junnila T., Sirvio T., Wilson B.P., Aromaa J., Lundstrom M. (2017). The effect of the redox potential of aqua regia and temperature on the Au, Cu, and Fe dissolution from WPCBs. 6th International Conference Quo Vadis Recycling, High Tatras, Slovak Republic, 6-9 June 2017. doi:10.3390/recycling2030014
- [22] Ψήφισμα Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου της 5^{ης} Μαΐου 2010 σχετικά με την γενική απαγόρευση της εφαρμογής τεχνικών εξόρυξης με χρήση κυανιδίων στην Ε.Ε. P7_TA(2010)0145 https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-7-2010-0145_EL.pdf
- [23] PHARMACOMPASS API Reference for Hydrazine determined using sample data obtained from Indian Trade (Import/Export) (2016) Indian Custom trade. <https://www.pharmacompass.com/price/hydrazine> Τελευταία Πρόσβαση: 22/01/2023.
- [24] Cheng, D., Xia, S., Tong, J. (1996) The mechanism of directional oxidation of hydrazine by silver coordination compounds. Transition Met. Chem., 21, 503-506 (1996). <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00229700.pdf>

- [25] Isidar A., Rene E.R., Hullebusch E.D., Lens P. (2017). Two-step leaching of valuable metals from discarded printed circuit boards, and process optimization using response surface methods. DOI: 10.4172/2475-7675.1000132
- [26] Rajahalme J., Peramaki S., Vaisanen A. (2022). Separation of palladium and silver from E-waste leachate: effect of nitric acid concentration on absorption to Thiol scavenger. *Chemical Engineering Journal Advances*, Volume 10, 100280. (<https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100280>)
- [27] Cheng D., Feng C., Xu D., Xia S. Xu Y. (1999). The directional reaction of hydrazine with silver complexes Pt. 2. Influence of acidity and temperature.
- [28] RSC Adv., (2020). 10 4300-4309 <https://doi.org/10.1039/C9RA07607G>
- [29] Akcil, A., Erust, C., Gahan, C., et al. (2015). Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants – A review. *Waste Management* 45 (2015) 258-271. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>
- [30] Σπανός, Θ. Ατομική φασματομετρία [Κεφάλαιο 7], TEI, EMT. <https://eclass.emt.ihu.gr/modules/document/file.php/MSC-PETROT139/7%20%26%208.N.N.-Atomiki.%20%26%20AAS.75-85...pdf>
- [31] Παπαϊωάννου, Κ. (2018). Χαρακτηρισμός αποβλήτου από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων και διερεύνηση ανάκτησης περιεχόμενων μετάλλων. Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [32] Karkalousos, P., Zoi, G., Kroupis, C., Papaioannou, A., Plageras, P., Spyropoulos, V., Tsotsou, G., & Fountzoula, C. (2015). Η ατομική απορρόφηση και οι εφαρμογές της. [Chapter]. In Karkalousos, P., Zoi, G., Kroupis, C., Papaioannou, A., Plageras, P., Spyropoulos, V., Tsotsou, G., & Fountzoula, C. 2015. Εργαστηριακές ασκήσεις κλινικής χημείας [Laboratory Guide]. Kallipos, Open Academic Editions. chapter 7. <http://hdl.handle.net/11419/5389>
- [33] Theocharis, M., Tsakiridis, P. E., Kousi, P., Hatzikioseyan, A., Zarkadas, I., Remoundaki, E., & Lyberatos, G. (2021). Hydrometallurgical Treatment for the Extraction and Separation of Indium and Gallium from End-of-Life CIGS Photovoltaic Panels. *Materials Proceedings*, 5(51). <https://doi.org/10.3390/materproc2021005051>
- [34] Kouï, M., Avdelidis, N., Theodorakeas, P., & Cheilakou, E. (2015). Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ [Chapter]. In Kouï, M., Avdelidis, N., Theodorakeas, P., & Cheilakou, E. 2015. Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών [Undergraduate textbook]. Kallipos, Open Academic Editions. chapter 5. <http://hdl.handle.net/11419/6173>
- [35] Λασκαρίδου, Α.-Μ. (2021). Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε περιβαλλοντικά δείγματα. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Σχολή Θετικών Επιστημών, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.

- [36] Lukin S., Stolar T, Loncaric I., Milanovic I., Biliskov N., Michiel M., Friscic T., Halasz I. (2020). Mechanochemical metathesis between AgNO_3 and NaX ($\text{X}=\text{Cl},\text{Br},\text{I}$) and Ag_2XNO_3 double-salt formation. *Inorganic Chemistry* (2020) 59, 17, 12200-12208. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01196>
- [37] Shah A., Sirajuddin, Ullah I., Shah A. (2015). Electro-gravimetric recovery of silver from aqueous solutions and its precursors. <http://dx.doi.org/10.4314/bcse.v30i2.1>
- [38] Mendrinou P., Hatzikioseyan A., Kousi P., Oustadakis P., Tsakiridis P., Remoundaki E. (2021). Simultaneous removal of soluble metal species and nitrate from acid and saline industrial wastewater in a pilot-scale biofilm reactor. *Environmental Processes* (2021) 8:1481-1499. <https://doi.org/10.1007/s40710-021-00536-w>
- [39] Xanthopoulos P., Bevandic S., Spooren J., Binnemans K., Kukurugya F. (2022). Recovery of copper, zinc and lead from photovoltaic panel residue. *RCS Adv.*, 2022, 12, 2351.