



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ –
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ ΠΛΑΚΕΤΩΝ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΒΛΑΣΟΠΟΥΛΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Σ. ΑΓΑΤΖΙΝΗ – ΛΕΟΝΑΡΔΟΥ

ΟΜΟΤΙΜΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2023

Η υλοποίηση της διδακτορικής διατριβής συγχρηματοδοτήθηκε από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», 2014-2020, στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας Υποδράση 2: Πρόγραμμα χορήγησης υποτροφιών ΙΚΥ σε υποψηφίους διδάκτορες των ΑΕΙ της Ελλάδας.



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



© Δημήτριος Βλασόπουλος, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή μέρους ή του συνόλου της παρούσας διατριβής για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσεως, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή της προέλευσης.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ–ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ ΠΛΑΚΕΤΩΝ ΤΥΠΩΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΒΛΑΣΟΠΟΥΛΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ Ε.Μ.Π.

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Σ. Αγαζίνη – Λεονάρδου, Ομ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Ε. Ρεμουντάκη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Γ. Αναστασάκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Σ. Αγαζίνη – Λεονάρδου Ομ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Ε. Ρεμουντάκη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Γ. Αναστασάκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. Ξενίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Η. Χαλικιά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Π. Τσακιρίδης, Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. Χατζηκιοσεγιάν, Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2023

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η αυξανόμενη χρήση ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών έχει ως συνέπεια την αύξηση της ζήτησης σε πρώτες ύλες, την οποία η εξορυκτική βιομηχανία δυσκολεύεται να καλύψει. Προκαλείται, έτσι, μια κρίσιμη κατάσταση στην εξόρυξη και επεξεργασία των φυσικών πόρων. Σε αυτό το πλαίσιο, η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών (ΑΗΗΕ) εμφανίζονται ως ενδιαφέρουσες εναλλακτικές πηγές για την κάλυψη των αναγκών αυτών. Σήμερα, οι βασικές διεργασίες ανακύκλωσης μετάλλων βασίζονται σε πυρομεταλλουργικές μεθόδους, οι οποίες υπόκεινται σε περιβαλλοντικούς περιορισμούς, γεγονός που οδηγεί στην αντικοινωνική εφαρμογή τους σε εργοστάσια μικρής δυναμικότητας και, επομένως, εφαρμόζονται μόνο σε μεγάλες βιομηχανικές μονάδες. Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα έχει εστιάσει στην αναζήτηση εναλλακτικών, περιβαλλοντικά φιλικών και οικονομικά εφικτών μεθόδων. Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι θεωρούνται ως αναπόφευκτη εξέλιξη προς την κατεύθυνση αυτή, καθώς είναι βιώσιμες και εφαρμόσιμες σε βιομηχανίες, που διαχειρίζονται μικρές ποσότητες αποβλήτων.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή είναι μία πρώτη προσέγγιση στην υδρομεταλλουργική επεξεργασία των αποβλήτων πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ) και αποτελεί μια προσπάθεια ανάπτυξης μιας ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής διεργασίας για την ανάκτηση μετάλλων υψηλής αξίας. Το βάρος της μελέτης δόθηκε πρωτίστως στην ανάκτηση του κασσιτέρου και του χαλκού και συμπληρωματικά στην ανάκτηση του αργύρου και του χρυσού. Η πρωτοτυπία της μεθόδου έγκειται στη χρησιμοποιηθείσα αντισυμβατική προσέγγιση της εκχύλισης των μετάλλων, δηλαδή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς ανάδευση.

Το αποτέλεσμα της διατριβής αποτελεί μια συμβολή στην προσπάθεια, που γίνεται διεθνώς, για την ανάπτυξη αποτελεσματικών, οικονομικά βιώσιμων και φιλικών προς το περιβάλλον διεργασιών για την ανάκτηση μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απορρίμματα.

Ως αποτέλεσμα συστηματικής εργαστηριακής έρευνας, καθοριστήκαν κάποιες βέλτιστες συνθήκες για την ανάκτηση του κασσιτέρου, του χαλκού, του αργύρου και του χρυσού και προτάθηκε ένα διάγραμμα ροής, το οποίο εφαρμόστηκε με επιτυχία σε πιλοτική μονάδα προ-ημι-βιομηχανικής κλίμακας. Ωστόσο, πρέπει να τονισθεί ότι ούτε η διεργασία ούτε οι καταναλώσεις είναι αριστοποιημένες και απαιτείται περαιτέρω μελέτη για τη βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου.

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου με τίτλο «ΥΔΡΟΜΕΤΚΥ: Ανάπτυξη υδρομεταλλουργικής διεργασίας ανάκτησης μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων – πιλοτική εφαρμογή: διεργασία μηδενικών αποβλήτων», με Επιστημονική Υπεύθυνη την Καθηγήτρια Ε. Ρεμουντάκη και Επιβλέπουσα την Ομότιμο Καθηγήτρια Σ. Αγατζίνη – Λεονάρδου.

Η διατριβή χρηματοδοτήθηκε από το ερευνητικό πρόγραμμα «ΥΔΡΟΜΕΤΚΥ» (2019 – 2022) και από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (2022 – 2023), στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας Υποδράση 2: Πρόγραμμα χορήγησης υποτροφιών ΙΚΥ σε υποψηφίους διδάκτορες των ΑΕΙ της Ελλάδας.»

Μέρος των αποτελεσμάτων παρουσιάστηκε σε τρία διεθνή Συνέδρια και αποτελούν το αντικείμενο δύο δημοσιεύσεων σε έγκυρα επιστημονικά Περιοδικά.

Παρουσιάσεις σε διεθνή Συνέδρια

- Vlasopoulos, D., Oustadakis, P., Agatzini-Leonardou, S., Tsakiridis, P., & Remoundaki, E. (2021). A Hydrometallurgical Process for Cu Recovery from Printed Circuit Boards, International Conference on Raw Materials and Circular Economy, Athens, Greece, 05 – 09 September 2021.
- Vlasopoulos, D., Mendrinou, P., Oustadakis, P., Kousi, P., Stergiou, A. D., Karamoutsos, S., Hatzikioseyan, A., Tsakiridis, P., Remoundaki, E., & Agatzini-Leonardou, S. Hydrometallurgical recovery of silver and gold from waste printed circuit boards and treatment of the wastewater in a biofilm reactor: An integrated pilot application, 1st International Conference on Sustainable

Chemical and Environmental Engineering (SUSTENG), Rethymno, Crete, Greece, August 31st to September 4th, 2022.

- Vlasopoulos D., Oustadakis P., Remountaki E., Agatzini – Leonardou S., Hydrometallurgical recovery of tin from waste Printed Circuit Boards, 2nd International Conference on Raw Materials and Circular Economy», Athens, Greece, August 28th – September 2nd, 2023.

Δημοσιευμένες εργασίες σε επιστημονικά Περιοδικά

- Vlasopoulos, D., Oustadakis, P., Agatzini-Leonardou, S., Tsakiridis, P., & Remoundaki, E. (2021). A Hydrometallurgical Process for Cu Recovery from Printed Circuit Boards. *Materials Proceedings*, Volume 5(1), 56.
- Avramopoulos, D., Mendini, P., Oustadakis P., Kousi, P., Stergiou, A. D., Kawamoto's, S., Hatzikioseyan, A., Tsakiridis, P., Remoundaki, E., & Agatzini-Leonardou, S. (2023). Hydrometallurgical recovery of silver and gold from waste printed circuit boards and treatment of the wastewater in a biofilm reactor: An integrated pilot application. *Journal of Environmental Management*, Volume 344, 118334.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ανάθεση του θέματος έγινε από την Καθηγήτρια Σ. Αγατζίνη-Λεονάρδου από το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβείου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστώ θερμά την Επιβλέπουσα της Διδακτορικής Διατριβής μου, κα. Σ. Αγατζίνη-Λεονάρδου, Ομότιμο Καθηγήτρια, για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές της σε όλες τις φάσεις της παρούσας εργασίας έως και τη συγγραφή. Η επιμονή της για την ακρίβεια στον γραπτό λόγο και οι επισημάνσεις της σχετικά με την εφαρμογή των γραμματικών και συντακτικών κανόνων της γλώσσας μας εκτιμώνται ιδιαίτερα.

Εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου στην Καθηγήτρια Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη για την οικονομική υποστήριξη και τη χρηματοδότηση της διατριβής μου στο πλαίσιο του έργου «ΥΔΡΟΜΕΤΚΥ: Ανάπτυξη υδρομεταλλουργικής διεργασίας ανάκτησης μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων – πιλοτική εφαρμογή: διεργασία μηδενικών αποβλήτων» (Κωδικός Έργου: Τ1ΕΔΚ-00219), στο οποίο ήταν Επιστημονική Υπεύθυνη. Οι συμβουλές της και η καθοδήγησή της σε όλη τη διάρκεια της διατριβής μου, και κυρίως στο θέμα της ανάκτησης των πολυτίμων μετάλλων χρυσού και αργύρου, υπήρξαν πολύτιμες.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή, κ. Γ. Αναστασάκη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τη σχολαστική ανάγνωση της διδακτορικής μου διατριβής και τις ουσιαστικές παρατηρήσεις του.

Ευχαριστώ τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής κ. Α. Ξενίδη, κα. Η. Χαλικιά και κ. Α. Χατζηκιοσεγιάν για τις επισημάνσεις τους κατά την ανάγνωση της διατριβής μου.

Ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή Π. Τσακιρίδη για την εκτέλεση των μικροσκοπικών αναλύσεων.

Ευχαριστώ, θερμότατα, τον Π. Ουσταδάκη για την υποστήριξη και τη συμβολή του σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Υπήρξε ουσιαστικό στήριγμα και μοναδικός εργαστηριακός Δάσκαλος.

Ευχαριστώ, ακόμη, την Π. Κούση και την Π. Μενδρινού για την εξαιρετική συνεργασία μας και τη θερμότατη φιλία μας.

Ευχαριστώ θερμά το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών για την οικονομική υποστήριξη στην ολοκλήρωση της διατριβής μου.

Ευχαριστώ την εταιρία ECORESET A.E. για τη χορήγηση και την προπαρασκευή του δείγματος των απορριμμάτων πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την ενθάρρυνση και την υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια αυτής της απαιτητικής διαδικασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	Εισαγωγή.....	1
2	Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικών Εξοπλισμού (ΑΗΕ).....	4
2.1	Ορισμός.....	4
2.2	Παραγωγή.....	5
2.3	Πλακέτες Τυπωμένων Κυκλωμάτων (ΠΤΚ).....	7
2.3.1	Ορισμός.....	7
2.3.2	Τύποι πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων και σύσταση.....	8
2.3.3	Οικονομικά δεδομένα.....	9
2.4	Κρίσιμες Πρώτες ύλες.....	10
3	Μεταλλουργική Επεξεργασία ΑΗΕ.....	15
3.1	Εισαγωγή.....	15
3.2	Βιομηχανικές Εφαρμογές.....	16
3.2.1	Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι.....	16
3.2.2	Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι.....	17
3.2.3	Μικτές μέθοδοι.....	18
3.3	Μέθοδοι σε Ερευνητικό Επίπεδο.....	21
4	Χρήσιμα Μέταλλα Περιεχόμενα σε ΠΤΚ.....	27
4.1	Κασσίτερος.....	28
4.1.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	28
4.1.2	Χημεία.....	29
4.1.3	Χρήσεις και εφαρμογές.....	31
4.2	Χαλκός.....	32
4.2.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	32
4.2.2	Χημεία.....	32
4.2.3	Χρήσεις και εφαρμογές.....	33

4.3	Άργυρος.....	34
4.3.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	34
4.3.2	Χημεία	35
4.3.3	Χρήσεις και εφαρμογές	36
4.4	Χρυσός.....	36
4.4.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	36
4.4.2	Χημεία	37
4.4.3	Χρήσεις και εφαρμογές	38
5	Πειραματική Διαδικασία	40
5.1	Πρώτη Ύλη	40
5.2	Αντιδραστήρια	41
5.3	Σκεύη και Συσκευές.....	41
5.4	Μέθοδοι Ανάλυσης.....	42
5.4.1	Σύντηξη	42
5.4.2	Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών -X (X- Ray Fluorescence, XRF).....	43
5.4.3	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS)	43
5.4.4	Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (ASS)	43
5.5	Ανάκτηση Κασσιτέρου.....	44
5.5.1	Πειραματική διαδικασία εκχύλισης	44
5.5.2	Πειραματική διαδικασία χημικής καταβύθισης.....	45
5.6	Ανάκτηση Χαλκού.....	45
5.6.1	Πειραματική διαδικασία εκχύλισης	45
5.6.2	Πειραματική διαδικασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες	46
5.7	Ανάκτηση Αργύρου	46
5.7.1	Πειραματική διαδικασία αναγωγής	47
5.7.2	Πειραματική διαδικασία εκχύλισης	48
5.8	Ανάκτηση Χρυσού	48
5.8.1	Πειραματική διαδικασία εκχύλισης	49

5.8.2	Πειραματική διαδικασία ανάκτησης.....	49
6	Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	50
6.1	Χαρακτηρισμός Πρώτης Ύλης.....	50
6.1.1	Κοκκομετρική ανάλυση πρώτης ύλης	50
6.1.2	Χημική σύσταση πρώτης ύλης	51
6.1.3	Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης με SEM – EDS	52
6.2	Ανάκτηση Κασσιτέρου.....	53
6.2.1	Εκχύλιση κασσιτέρου με θειικό οξύ	53
6.2.1.1	Επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος.	54
6.2.1.1.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	54
6.2.1.1.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	55
6.2.1.2	Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου	58
6.2.1.2.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	58
6.2.1.2.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	59
6.2.1.3	Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου	62
6.2.1.3.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	62
6.2.1.3.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	62
6.2.2	Εκχύλιση Κασσιτέρου με Υδροχλωρικό Οξύ.....	64
6.2.2.1	Επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος	64
6.2.2.1.1	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	64
6.2.2.1.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	65
6.2.2.2	Επίδραση της θερμοκρασίας.....	69
6.2.2.2.1	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	69
6.2.2.2.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	70
6.2.2.3	Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου	73
6.2.2.3.1	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	73
6.2.2.3.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	74
6.2.2.4	Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου	79
6.2.2.4.1	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	79
6.2.2.4.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	80
6.2.3	Χημική Καταβύθιση Κασσιτέρου ως Υδροξειδίου.....	83
6.2.3.1	Χημική καταβύθιση σε θειικό περιβάλλον	83

6.2.3.1.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	84
6.2.3.1.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	84
6.2.3.2	Χημική καταβύθιση σε θειικό περιβάλλον παρουσία χλωριδίωντων	88
6.2.3.2.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	88
6.2.3.2.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	89
6.2.3.3	Χημική καταβύθιση σε χλωριούχο περιβάλλον	91
6.2.3.3.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	92
6.2.3.3.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	92
6.2.4	Συμπεράσματα	95
6.3	Ανάκτηση Χαλκού.....	96
6.3.1	Εκχύλιση χαλκού με θειικό οξύ	96
6.3.1.1	Επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος.....	96
6.3.1.1.1	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	96
6.3.1.1.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	97
6.3.1.2	Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου	100
6.3.1.2.1	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	100
6.3.1.2.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	101
6.3.1.3	Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου	104
6.3.1.3.1	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	104
6.3.1.3.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	105
6.3.2	Εκχύλιση χαλκού με υδροχλωρικό οξύ	106
6.3.2.1	Επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος.	106
6.3.2.1.1	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	106
6.3.2.1.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	107
6.3.2.2	Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου	111
6.3.2.2.1	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	111
6.3.2.2.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	111
6.3.2.3	Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου	113
6.3.2.3.1	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	113
6.3.2.3.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	114
6.3.3	Εξαγωγή χαλκού με οργανικούς διαλύτες	115
6.3.3.1	Εξαγωγή από θειικό σύστημα	116
6.3.3.1.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	116

6.3.3.1.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	117
6.3.3.2	Εξαγωγή σε θειικό σύστημα παρουσία χλωριόντων.....	120
6.3.3.2.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	120
6.3.3.2.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	121
6.3.3.3	Εξαγωγή σε χλωριούχο σύστημα.....	124
6.3.3.3.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	124
6.3.3.3.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	125
6.3.3.4	Απογύμνωση της οργανικής φάσης με χρήση θειικού οξέος, H ₂ SO ₄	129
6.3.3.4.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	129
6.3.3.4.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	130
6.3.3.5	Απογύμνωση της οργανικής φάσης με χρήση υδροχλωρικού οξέος	133
6.3.3.5.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	133
6.3.3.5.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	134
6.3.4	Συμπεράσματα	137
6.4	Ανάκτηση Αργύρου	138
6.4.1	Αναγωγή Χλωριούχου Αργύρου	140
6.4.1.1	Επίδραση της συγκέντρωσης της υδραζίνης	140
6.4.1.1.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	140
6.4.1.1.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	141
6.4.1.2	Επίδραση της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του νατρίου.....	144
6.4.1.2.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	144
6.4.1.2.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	145
6.4.1.3	Επίδραση της πυκνότητας πολφού	145
6.4.1.3.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	145
6.4.1.3.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	146
6.4.1.4	Επίδραση της θερμοκρασίας	147
6.4.1.4.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	147
6.4.1.4.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	148
6.4.2	Εκχύλιση αργύρου με νιτρικό οξύ	150
6.4.2.1	Επίδραση της προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου, H ₂ O ₂ , στο διάλυμα του νιτρικού οξέος.....	150
6.4.2.2	Αποτελέσματα και συζήτηση.....	151
6.4.3	Συμπεράσματα	152
6.5	Ανάκτηση Χρυσού	153

6.5.1	Εκχύλιση χρυσού με βασιλικό ύδωρ	153
6.5.1.1	Επίδραση της πυκνότητας πολφού	153
6.5.1.1.1	Πειραματικός σχεδιασμός.....	153
6.5.1.1.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	154
6.5.2	Αναγωγή και καταβύθιση χρυσού.....	155
6.5.2.1	Επίδραση της συγκέντρωσης της υδραζίνης	155
6.5.2.1.1	Πειραματικός Σχεδιασμός.....	155
6.5.2.1.2	Αποτελέσματα και συζήτηση	156
6.5.3	Συμπεράσματα	158
7	Ανάπτυξη Διαγράμματος Ροής και Εφαρμογή σε Πιλοτική Μονάδα Προ – ημι – βιομηχανικής Κλίμακας	159
7.1	Ανάπτυξη Διαγράμματος Ροής.....	159
7.2	Πιλοτική Εφαρμογή της Προτεινόμενης Μεθόδου	163
7.2.1	Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης	163
7.2.2	Πειραματική διαδικασία	164
7.2.3	Αποτελέσματα και συζήτηση	167
8	Γενικά Συμπεράσματα	177
9	Βιβλιογραφία	180
	Παράρτημα I	194
	Παράρτημα II	199

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1:	Παγκόσμια ετήσια παραγωγή ΑΗΗΕ σε εκ. τόνους και kg ανά άτομο5
Εικόνα 3.1:	Διάγραμμα ροής Rönnskär smelter17
Εικόνα 3.2:	Συγκεντρωτικό σχήμα βιομηχανικών μονάδων ανακύκλωσης ΑΗΗΕ.....19
Εικόνα 3.3:	Διάγραμμα ροής Umicore’s Hoboken21
Εικόνα 6.1:	Απεικόνιση του κασσιτέρου και του χαλκού στην πρώτη ύλη, σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).52
Εικόνα 6.2:	Απεικόνιση επικάλυψης του αργύρου και του χρυσού σε υπόστρωμα χαλκού, σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....53

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1	Τυπική σύσταση ΠΤΚ (33)	9
Πίνακας 2.2	Περιεκτικότητα μετάλλων στα μεταλλεύματα και στις ΠΤΚ και η αξία τους.	10
Πίνακας 2.3	Κατάλογος κρίσιμων πρώτων υλών της Ε.Ε.....	11
Πίνακας 2.4	Συγκέντρωση μετάλλων σε ΑΗΗΕ και σε μεταλλεύματα (3).	12
Πίνακας 2.5	Εξοικονόμησης ενέργειας κατά την παραγωγή μετάλλων από δευτερογενείς πηγές.....	13
Πίνακας 2.6	Επιπτώσεις επικίνδυνων ουσιών στην υγεία	14
Πίνακας 3.1	Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι ανάκτησης διαφόρων μετάλλων.	16
Πίνακας 3.3	Συνθήκες εκχύλισης στη μελέτη των Lee et al., 2011.....	26
Πίνακας 4.1	Περιεκτικότητα των κασσιτέρου (Sn), χαλκού (Cu), αργύρου (Ag) και χρυσού (Au) στις ΠΤΚ και η τιμή τους.....	28
Πίνακας 4.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες κασσιτέρου	28
Πίνακας 4.3	Φυσικοχημικές ιδιότητες χαλκού.	32
Πίνακας 4.4	Φυσικοχημικές ιδιότητες αργύρου.....	34
Πίνακας 4.5	Φυσικοχημικές ιδιότητες χρυσού	37
Πίνακας 6.1	Χημική ανάλυση της σκόνης ΠΤΚ με WD-XRF.	51
Πίνακας 6.2	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης θειικού οξέος στην ανάκτηση του κασσιτέρου.	54

Πίνακας 6.3	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην ανάκτηση του κασσιτέρου.....	55
Πίνακας 6.4	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.....	58
Πίνακας 6.5	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.....	61
Πίνακας 6.6	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της παρουσίας χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.....	62
Πίνακας 6.7	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.....	63
Πίνακας 6.8	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος στην ανάκτηση του κασσιτέρου.....	64
Πίνακας 6.9	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος στην ανάκτηση του κασσιτέρου.....	66
Πίνακας 6.10	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ..	70
Πίνακας 6.11	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ..	71

Πίνακας 6.12	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.....	73
Πίνακας 6.13	Πειραματικός σχεδιασμός για τη μελέτη του ρυθμού εκχύλισης του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ και προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου.....	74
Πίνακας 6.14	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην εκχύλιση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.....	75
Πίνακας 6.15	Πειραματικά αποτελέσματα από τη μελέτη για τον ρυθμό εκχύλισης του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ και με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου.....	77
Πίνακας 6.16	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της παρουσίας χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.....	79
Πίνακας 6.17	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.....	81
Πίνακας 6.18	Πειραματικός σχεδιασμός για τη χημική καταβύθιση του κασσιτέρου σε θειικό σύστημα.	84
Πίνακας 6.19	Πειραματικά αποτελέσματα της χημικής καταβύθισης του κασσιτέρου σε θειικό σύστημα.	85
Πίνακας 6.20	Χημική σύσταση του ιζήματος κασσιτέρου από την καταβύθιση σε θειικό σύστημα.	87
Πίνακας 6.21	Πειραματικός σχεδιασμός της χημικής καταβύθισης του κασσιτέρου σε θειικό σύστημα παρουσία χλωροϊόντων.....	88

Πίνακας 6.22	Πειραματικά αποτελέσματα της χημικής καταβύθισης κασσιτέρου σε θειικό σύστημα παρουσία χλωροϊόντων.....	90
Πίνακας 6.23	Χημική ανάλυση του ιζήματος κασσιτέρου από την καταβύθιση σε θειικό σύστημα παρουσία χλωροϊόντων.....	91
Πίνακας 6.24	Πειραματικός σχεδιασμός της χημικής καταβύθισης του κασσιτέρου σε χλωριούχο σύστημα.....	92
Πίνακας 6.25	Πειραματικά αποτελέσματα της χημικής καταβύθισης του κασσιτέρου σε χλωριούχο σύστημα.....	93
Πίνακας 6.26	Χημική ανάλυση του ιζήματος κασσιτέρου από την καταβύθιση σε χλωριούχο σύστημα.....	95
Πίνακας 6.27	Πειραματικός σχεδιασμός της επίδρασης της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην ανάκτηση του χαλκού.....	97
Πίνακας 6.28	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην ανάκτηση του χαλκού.....	98
Πίνακας 6.29	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση του προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.....	101
Πίνακας 6.30	Πειραματικά αποτελέσματα για την επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.....	103
Πίνακας 6.31	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.....	104

Πίνακας 6.32	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.	105
Πίνακας 6.33	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης υδροχλωρικού οξέος στην ανάκτηση του χαλκού.	107
Πίνακας 6.34	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος στην ανάκτηση του χαλκού.	108
Πίνακας 6.35	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.	111
Πίνακας 6.36	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.	112
Πίνακας 6.37	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της παρουσίας χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.	113
Πίνακας 6.38	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.	114
Πίνακας 6.39	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα.	116
Πίνακας 6.40	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα. .	117

Πίνακας 6.41	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα.	118
Πίνακας 6.42	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού, σε θειικό σύστημα. ..	119
Πίνακας 6.43	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωριδίων.	120
Πίνακας 6.44	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωριδίων.	121
Πίνακας 6.45	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωριδίων.	122
Πίνακας 6.46	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωριδίων.	123
Πίνακας 6.47	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση του pH στην εξαγωγή του χαλκού από χλωριούχο σύστημα.	124
Πίνακας 6.48	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού από χλωριούχο σύστημα	125
Πίνακας 6.49	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης του pH στην εξαγωγή του χαλκού από χλωριούχο σύστημα.	126
Πίνακας 6.50	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού από χλωριούχο σύστημα.	128

Πίνακας 6.51	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην απογύμνωση της οργανικής φάσης.	129
Πίνακας 6.52	Πειραματικός σχεδιασμός για επίδραση της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην απογύμνωση της οργανικής, με θειικό οξύ. 130	
Πίνακας 6.53	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην απογύμνωση της οργανικής φάσης.	130
Πίνακας 6.54	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην απογύμνωση της οργανικής.....	132
Πίνακας 6.55	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος στην απογύμνωση της οργανικής φάσης.	133
Πίνακας 6.56	Πειραματικός σχεδιασμός για την Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην απογύμνωση της οργανικής, με υδροχλωρικό οξύ.	133
Πίνακας 6.57	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού στην απογύμνωση της οργανικής φάσης.	134
Πίνακας 6.58	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην απογύμνωση της οργανικής φάσης με υδροχλωρικό οξύ.	136
Πίνακας 6.59	Πειραματικός σχεδιασμός της επίδρασης της συγκέντρωσης υδραζίνης στην αναγωγή του αργύρου	140
Πίνακας 6.60	Πειραματικός σχεδιασμός της μελέτης για τον ρυθμό αναγωγής του αργύρου.	141
Πίνακας 6.61	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης της υδραζίνης στην αναγωγή του αργύρου.....	142
Πίνακας 6.62	Πειραματικά αποτελέσματα του ρυθμού αναγωγής του αργύρου..	143

Πίνακας 6.63	Πειραματικός σχεδιασμός της επίδρασης της συγκέντρωσης υδροξειδίου του νατρίου στην αναγωγή του αργύρου.	144
Πίνακας 6.64	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης υδροξειδίου του νατρίου, στην αναγωγή του αργύρου.	145
Πίνακας 6.65	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της πυκνότητας πολφού στην αναγωγή του αργύρου.	146
Πίνακας 6.66	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού, στην αναγωγή του αργύρου.	147
Πίνακας 6.67	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγή του αργύρου.	148
Πίνακας 6.68	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας στην αναγωγή του αργύρου.	149
Πίνακας 6.69	Πειραματικός σχεδιασμός της επίδρασης της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στο διάλυμα του νιτρικού οξέος.	150
Πίνακας 6.70	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου.	151
Πίνακας 6.71	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της πυκνότητας πολφού στην ανάκτηση του χρυσού.	154
Πίνακας 6.72	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού στην ανάκτηση του χρυσού.	154
Πίνακας 6.73	Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της στοιχειομετρικής περίσσειας υδραζίνης στην αναγωγή και καταβύθιση του χρυσού.	156
Πίνακας 6.74	Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης του ποσοστού επί της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης υδραζίνης στην αναγωγή και καταβύθιση του χρυσού και του αργύρου.	157

Πίνακας 7.1	Χημική σύσταση πρώτης ύλης για την πιλοτική μονάδα.	164
Πίνακας 7.2	Αποτελέσματα από το στάδιο εκχύλισης του κασσιτέρου σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.	167
Πίνακας 7.3	Αποτελέσματα από τη χημική καταβύθιση του κασσιτέρου, σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.....	169
Πίνακας 7.4	Αποτελέσματα από το στάδιο εκχύλισης του χαλκού, σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.	170
Πίνακας 7.5	Αποτελέσματα από την εξαγωγή του χαλκού σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.	171
Πίνακας 7.6	Αποτελέσματα από την εκχύλιση του αργύρου σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.	172
Πίνακας 7.7	Αποτελέσματα από την εκχύλιση και ανάκτηση του χρυσού σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.....	173
Πίνακας 7.8	Μεταβολή της μάζας και της χημικής σύσταση της πρώτης ύλης κατά την εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.	175

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1:	Οι χώρες με τη μεγαλύτερη ετήσια παραγωγή ΑΗΗΕ (24).	6
Σχήμα 2.2:	Συνολικές ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2020 (26).....	7
Σχήμα 2.3:	Διαχωρισμός περιεχομένου ΠΤΚ.	8
Σχήμα 3.1:	Βασικό διάγραμμα ροής για την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ (49).	15
Σχήμα 6.1:	Κοκκομετρική κατανομή βαρέος κλάσματος σκόνης ΠΤΚ.....	50
Σχήμα 6.2:	Επίδραση (a) – (c) – (e) της συγκέντρωσης του θειικού οξέος και (b) – (d) – (f) της πυκνότητας πολφού στην ανάκτηση των Sn, Zn και Fe.	57
Σχήμα 6.3:	Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.	59
Σχήμα 6.4:	Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.	63
Σχήμα 6.5:	Επίδραση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος (a – c – e – g) και της πυκνότητας πολφού (b – d – f – h) στην ανάκτηση των Sn, Zn, Ni και Fe.....	68
Σχήμα 6.6:	Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση του (a) κασσιτέρου Sn, (b) ψευδαργύρου Zn, (c) νικελίου Ni και στη συνεκχύλιση του (d) σιδήρου.....	72
Σχήμα 6.7:	Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση των κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.....	76
Σχήμα 6.8:	Ρυθμός ανάκτησης κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου.	78

Σχήμα 6.9:	Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση των (a) κασσιτέρου Sn, (b) ψευδαργύρου Zn, (c) νικελίου Ni και (d) σιδήρου Fe, κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.	82
Σχήμα 6.10:	Επίδραση του pH στην καταβύθιση του κασσιτέρου από θειικό σύστημα.	86
Σχήμα 6.11:	Επίδραση του pH στην καταβύθιση του κασσιτέρου σε θειικό σύστημα, παρουσία χλωροϊόντων.	89
Σχήμα 6.12:	Επίδραση του pH στην καταβύθιση του κασσιτέρου από χλωριούχο σύστημα.	94
Σχήμα 6.13:	Επίδραση της συγκέντρωσης του H ₂ SO ₄ (a – c – e – g) και της πυκνότητας πολφού (b – d – f – h) στην ανάκτηση των Cu, Zn, Ni και Fe.	100
Σχήμα 6.14:	Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού.	102
Σχήμα 6.15:	Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.	106
Σχήμα 6.16:	Επίδραση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος και της πυκνότητας πολφού στην ανάκτηση των Cu, Zn, Ni και Fe.	110
Σχήμα 6.17:	Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού.	112
Σχήμα 6.18:	Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού, κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.	115
Σχήμα 6.19:	Επίδραση του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα.	118
Σχήμα 6.20:	Καμπύλη McCabe – Thiele για εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα.	120
Σχήμα 6.21:	Επίδραση του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωροϊόντων.	122

Σχήμα 6.22:	Καμπύλη McCabe – Thiele για εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωροϊόντων.	124
Σχήμα 6.23:	Επίδραση του pH στην εξαγωγή του των χαλκού Cu, ψευδαργύρου Zn, νικελίου Ni και του σιδήρου Fe από χλωριούχο σύστημα.	127
Σχήμα 6.24:	Καμπύλη McCabe – Thiele για εξαγωγή του χαλκού από χλωριούχο σύστημα.	129
Σχήμα 6.25:	Επίδραση της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην απογύμνωση του χαλκού από την οργανικής φάση.	131
Σχήμα 6.26:	Καμπύλη McCabe – Thiele, για απογύμνωση της οργανικής φάσης σε H ₂ SO ₄ 2N.	131
Σχήμα 6.27:	Επίδραση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού στην απογύμνωση του χαλκού από την οργανική φάση.	135
Σχήμα 6.28:	Καμπύλη McCabe – Thiele για την απογύμνωση της οργανικής φάσης σε HCl 2N.	137
Σχήμα 6.29:	Προσδιορισμός αργύρου στο στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του χαλκού (α) ως χλωριούχου άλατος κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ και (β) ως μετάλλου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ, σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM – EDS.....	139
Σχήμα 6.30:	Ρυθμός αναγωγής αργύρου.....	144
Σχήμα 6.31:	Επίδραση της πυκνότητας πολφού στην αναγωγή του αργύρου.	147
Σχήμα 6.32:	Επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγή του αργύρου.....	149
Σχήμα 6.33:	Ρυθμός εκχύλισης αργύρου και επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου.	152
Σχήμα 6.34:	Επίδραση της πυκνότητας πολφού στην ανάκτηση του χρυσού.	155

Σχήμα 6.35:	Επίδραση του ποσοστού επί της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης υδραζίνης, στην αναγωγή και καταβύθιση του χρυσού και του αργύρου.....	157
Σχήμα 7.1:	Διάγραμμα McCabe – Thiele και στάδια για την ποσοτική εξαγωγή του χαλκού.	160
Σχήμα 7.2:	Διάγραμμα McCabe – Thiele για την ποσοτική απογύμνωση του χαλκού από την οργανική φάση.	161
Σχήμα 7.3:	Προτεινόμενο διάγραμμα ροής	162
Σχήμα 7.4:	Κοκκομετρική κατανομή στερεού υλικού ΠΤΚ	163
Σχήμα 7.5:	Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του αντιδραστήρα της πιλοτικής μονάδας.	165
Σχήμα 7.6:	Σχηματική αναπαράσταση (α. κάτοψη, β. πρόσοψη) της πιλοτικής διάταξης για την εξαγωγή του χαλκού σε οργανικό διαλύτη.	166
Σχήμα 7.7:	Ισοζύγιο μάζας πιλοτικής μονάδας.....	176

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, η αυξανόμενη χρήση ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών οδήγησε την εξόρυξη και την επεξεργασία πρώτων υλών σε μια κρίσιμη κατάσταση. Μεγάλο μέρος των μεταλλικών πρώτων υλών κατευθύνεται στη βιομηχανία ηλεκτρικών ειδών και, συγκεκριμένα, στην παραγωγή πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ). Τα απόβλητα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών (ΑΗΗΕ) είναι μια εναλλακτική πηγή εξόρυξης πρώτων υλών, στην οποία έχει κατευθυνθεί η βιομηχανία, καθώς είναι πλούσια σε βασικά και πολύτιμα μέταλλα. Για την ανακύκλωση και επαναφορά των πρώτων υλών από τα ΑΗΗΕ στην παραγωγική διαδικασία ακολουθούνται διεργασίες, που βασίζονται σε πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Ωστόσο, τέτοιες μέθοδοι τείνουν να ξεπεραστούν λόγω των περιβαλλοντικών περιορισμών, που τίθενται από τη νομοθεσία. Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται σημαντική έρευνα για τη μελέτη και εφαρμογή εναλλακτικών μεθόδων, φιλικών στο περιβάλλον, και οικονομικά βιώσιμων, με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον να επικεντρώνεται στις υδρομεταλλουργικές μεθόδους.

Η παρούσα διατριβή αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση για τη διερεύνηση της δυνατότητας ανάπτυξης μιας ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής μεθόδου για την επεξεργασία αποβλήτων ΠΤΚ και την ανάκτηση μετάλλων υψηλής αξίας από αυτά, αρχικά σε εργαστηριακή και, στη συνέχεια, σε προ-ημι-βιομηχανική κλίμακα.

Υπό το πρίσμα της ζήτησης της αγοράς, της οικονομικής τους αξίας και της περιορισμένης έρευνας τους, ειδικότερα όσον αφορά στον κασσίτερο, η διατριβή επικεντρώθηκε στην ανάκτηση του κασσιτέρου και του χαλκού και στην τελική παραγωγή ενός στερεού υπολείμματος εκχύλισης, εμπλουτισμένου σε χρυσό και αργυρό, το οποίο θα μπορούσε να επεξεργαστεί με τις καθιερωμένες μεθόδους για τα μέταλλα αυτά. Ωστόσο, πραγματοποιήθηκε μελέτη και για την ανάκτηση του χρυσού και του αργύρου για λόγους πληρότητας του ερευνητικού προγράμματος, η οποία, όμως, ήταν επιφανειακή.

Ως πρώτη ύλη για την παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε στερεό υλικό κοκκομετρίας μικρότερης από 0,2mm. Πρόκειται για εγκλωβισμένη σκόνη από σακκόφιλτρα, που προέκυψε κατά τη θραύση αποβλήτων ΠΤΚ και παρελήφθη από τοπική εταιρία

ανακύκλωσης ΑΗΗΕ με ονομασία ECORESET A.E.

Για την εκχύλιση του κασσιτέρου από την πρώτη ύλη, μελετήθηκε η χρήση θειικού οξέος (H_2SO_4) και υδροχλωρικού οξέος (HCl) ως μέσων εκχύλισης, η συγκέντρωση τους, η πυκνότητα πολφού, η προσθήκη οξειδωτικού μέσου (H_2O_2), η προσθήκη χλωριούχου νατρίου ($NaCl$), η θερμοκρασία και ο χρόνος εκχύλισης. Η ανάκτησή του κασσιτέρου από το κυοφορούν διάλυμα επετεύχθη με προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου ($NaOH$) και καταβύθιση σε $pH = 3,0$. Για εκχύλιση με $6N HCl$, σε 30% πυκνότητα πολφού, με προσθήκη $NaCl$, για θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνο εκχύλισης τις 24h, η συνολική ανάκτηση του κασσιτέρου υπερέβη το 94%.

Για την ανάκτηση του χαλκού από το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του κασσιτέρου μελετήθηκε η χρήση θειικού οξέος (H_2SO_4) και υδροχλωρικού οξέος (HCl) ως μέσων εκχύλισης, η συγκέντρωση τους, η πυκνότητα πολφού, η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου (H_2O_2), η προσθήκη χλωριούχου νατρίου ($NaCl$) και ο χρόνος εκχύλισης. Η ανάκτησή του χαλκού από το κυοφορούν διάλυμα πραγματοποιήθηκε με εξαγωγή στον οργανικό διαλύτη ACORGA M5640. Για εκχύλιση με $2M HCl$, σε 10% πυκνότητα πολφού, με προσθήκη H_2O_2 και $NaCl$, για θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνο εκχύλισης τις 24h, η συνολική ανάκτηση του χαλκού ξεπέρασε το 95%.

Ο άργυρος στο στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του χαλκού με υδροχλωρικό οξύ και οξειδωτικό μέσο βρισκόταν σε μορφή χλωριούχου άλατος, $AgCl$. Για την ανάκτηση του αργύρου από το στερεό υπόλειμμα, απαιτείται ένα στάδιο αναγωγής του σε μεταλλικό άργυρο και ένα στάδιο διαλυτοποίησης του μεταλλικού αργύρου σε διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3). Για την αναγωγή του χλωριούχου αργύρου σε μεταλλικό, με χρήση υδραζίνης (N_2H_4) ως αναγωγικό μέσο, μελετήθηκε η συγκέντρωση της υδραζίνης, η συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου ($NaOH$), ο χρόνος και η θερμοκρασία. Για τη διαλυτοποίηση, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης οξειδωτικού μέσου. Για αναγωγή με χρήση διαλύματος $0,5M$ σε N_2H_4 και $0,5M$ σε $NaOH$, με 10% πυκνότητα πολφού, σε θερμοκρασία $80^\circ C$ και χρόνο 120min, και διαλυτοποίηση σε διάλυμα $4M$ σε HNO_3 και $0,5M$ σε H_2O_2 , με 10% πυκνότητα πολφού, θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνο 250min, η συνολική ανάκτηση του αργύρου ήταν άνω του 80%.

Για την εκχύλιση του χρυσού από το υπόλειμμα της εκχύλισης του αργύρου, μελετήθηκε η πυκνότητα πολφού. Για την ανάκτηση του χρυσού από το κυοφορούν διάλυμα, δι' αναγωγής και καταβύθισης με προσθήκη υδραζίνης, μελετήθηκε η συγκέντρωση της υδραζίνης. Για εκχύλιση σε διάλυμα βασιλικού ύδατος (3HCl:1HNO₃), με 5% πυκνότητα πολφού, θερμοκρασία 90°C και χρόνο 3h και αναγωγή με προσθήκη 0,1M N₂H₄, η συνολική ανάκτηση του χρυσού ήταν 99%.

Μετά τη μελέτη και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, αναπτύχθηκε διάγραμμα ροής με βάση τα βέλτιστα αποτελέσματα, το οποίο εφαρμόστηκε σε πιλοτική μονάδα προ-ημι-βιομηχανικής κλίμακας. Τα αποτελέσματα επαλήθευσαν την εργαστηριακή μελέτη χωρίς σημαντικές αποκλίσεις.

ABSTRACT

The increasing use of electrical and electronic devices leads the mining and processing of raw materials to a critical situation. The industry of electronics uses a great quantity of the mined metal, especially in the production of printed circuit boards (PCBs). Meanwhile, the mining industry fails to meet the needs of the market. As a result, alternative sources of mining, i.e., secondary raw materials, are sought. Waste electrical and electronic equipment (WEEE) is an alternative source of raw material that metallurgical industry has turned to as it is rich in base and precious metals. The applied processes for recycling materials from WEEE are based on pyrometallurgical methods. However, such methods tend to be outdated, due to environmental restrictions set by legislation. In recent years, significant research has been conducted for the development of alternative methods which are environmentally friendly and economically feasible, such as hydrometallurgical methods.

This thesis is a first approach to the development of an integrated hydrometallurgical method for the treatment of PCB waste and the recovery of high-value metals, initially on a laboratory and then on a pre-semi-industrial scale.

The thesis focused more on the recovery of copper and tin, an important metal with three times the commercial value of copper and inadequate prior research, and on the production of a leached residue, enriched in gold and silver. Despite the fact that this residue could well be treated by the established cyanosis method, the recovery of gold and silver from it was also studied, though in less depth, for reasons of completeness and using a different approach.

The material used in the present study was a dust, trapped in bag filters during the crushing of PCB waste. The dust was of particle size of less than 0.2 mm and of chemical composition similar to that of the PCBs waste given in the literature. It was received by ECORESET S.A., a greek WEEE recycling company.

For the recovery of tin from the material, sulfuric acid (H_2SO_4) and hydrochloric acid (HCl) were tested as leaching agents. Factors studied included the acid's concentration, the pulp

density, the addition of oxidizing agent (H_2O_2) and sodium chloride (NaCl), the temperature and the residence time. The recovery achieved was as high as 95%. The tin was extracted from the pregnant solution by hydrolysis and precipitation, the efficiency of which was 98%.

For the recovery of copper from the residue of tin leaching, sulfuric acid (H_2SO_4) and hydrochloric acid (HCl) were tested as leaching agents. Factors studied included the acid's concentration, the pulp density, the oxidizing agent's concentration (H_2O_2), the addition of sodium chloride (NaCl) and the residence time. Copper was extracted from the leached liquor by solvent extraction, using ACORGA M5640. The total recovery of copper exceeded 95%.

In the residue of copper leaching, silver existed in the form of chloride salt. Silver chloride was reduced to metallic using an alkalic hydrazine solution, as reducing agent. The factors studied included hydrazine's concentration, the sodium hydroxide concentration, the temperature, and the residence time. Metallic silver was leached in nitric acid (HNO_3) in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2). The total silver recovery exceeded 80%.

For the recovery of gold from the residue of silver leaching, aqua regia was tested as leaching agent. The factor studied was the pulp density. Gold was extracted from the pregnant solution by reduction and precipitation. Hydrazine was used as a reducing agent. The total gold recovery was 98%.

Based on the laboratory results, a flowsheet was developed and tested in a pilot plant, constructed for this purpose, at a pre-semi-industrial scale. The pilot plant results confirmed those produced on a laboratory scale.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Εισαγωγή

Η αύξηση στη ζήτηση ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών προϊόντων έχει οδηγήσει σε μια πρωτοφανή αύξηση των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). Τα ΑΗΗΕ αποτελούν ένα από τα ταχύτερα αναπτυσσόμενα ρεύματα αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο. Η αυξητική τάση αναμένεται να συνεχιστεί, ενώ εκτιμάται ότι μέχρι το 2030 η παγκόσμια παραγωγή τους θα φτάσει τους 74,7 Mt, σχεδόν διπλάσια συγκριτικά με το 2014 (1). Για το 2016, τα ΑΗΗΕ της Ελλάδας είχαν συνολικό βάρος 189 kt (17,5 kg/άτομο), ενώ το 2019 αυτό το ποσό ανήλθε σε 181 kt (16,9 kg/άτομο). Στην Ευρώπη, εκτιμάται ότι η ετήσια παραγωγή ΑΗΗΕ υπερβαίνει τους 12 εκατομμύρια τόνους (2).

Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία, τα κράτη μέλη οφείλουν να διαθέτουν συστήματα συλλογής ΑΗΗΕ με σκοπό την ανακύκλωση και την επαναχρησιμοποίησή τους και, επομένως, τη μείωση της τελικής διάθεσης των αποβλήτων, ενώ είναι υποχρεωμένα να καθορίζουν ποσοτικούς στόχους για την ανακύκλωση και τις δράσεις αξιοποίησης των αποβλήτων (2) (3) (4). Τα περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη που προκύπτουν από την επεξεργασία των ΑΗΗΕ είναι σημαντικά. Συγκεκριμένα, κατά την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ μπορούν να ανακτηθούν πολύτιμα μέταλλα μεγάλης οικονομικής αξίας, ενώ επιτυγχάνεται και διαχείριση των επικίνδυνων υλικών, που μπορεί να περιέχονται σε αυτά (3). Επιπλέον, το περιβαλλοντικό αντίκτυπο της παραγωγής μετάλλων από δευτερογενείς πηγές είναι χαμηλότερο από εκείνο των πρωτογενών, οι οποίες απαιτούν μεγάλης κλίμακας εξόρυξη και επεξεργασία των μεταλλευμάτων (5). Παρόλα τα οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη, η ανακύκλωση που επιτυγχάνεται σήμερα αγγίζει μόλις το 17,4% των παγκοσμίων ποσοτήτων ΑΗΗΕ που παράγονται (6).

Για να γίνει κατανοητό πόσο πολύτιμη είναι η ανακύκλωση τέτοιων αποβλήτων, αρκεί να εξεταστεί η περιεκτικότητα σε μέταλλα των πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ), οι οποίες αποτελούν το κύριο μέρος των ΑΗΗΕ (7). Συγκεκριμένα, μια τυπική πλακέτα μπορεί να περιέχει βασικά μέταλλα, όπως είναι ο κασσίτερος (Sn), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn) και το νικέλιο (Ni), αλλά και πολύτιμα, όπως ο άργυρος (Ag), ο χρυσός (Au) και το παλλάδιο (Pd), σε περιεκτικότητες έως και 1000 φορές μεγαλύτερες σε σχέση με τα φυσικά μεταλλεύματα τους (3) (8). Είναι προφανές ότι, η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ, και ειδικά των ΠΤΚ,

παρέχει σημαντικά οικονομικά οφέλη χάρη στην οικονομική αξία των περιεχόμενων μετάλλων. Ωστόσο, η βιομηχανία ανακύκλωσης ΑΗΗΕ στην Ελλάδα περιορίζεται κατά κύριο λόγο στη συλλογή και στον μηχανικό διαχωρισμό, αν και εφόσον είναι εφικτός, εξάγοντας μεγάλες ποσότητες πολυτίμων ακατέργαστων αποβλήτων σε μεγάλες βιομηχανίες ανακύκλωσης στην Ευρώπη.

Η βιομηχανία αντιμετωπίζει αυτά τα απόβλητα ως πλούσιο μέταλλευμα και χρησιμοποιεί πυρομεταλλουργικές μεθόδους για την ανακύκλωσή τους, οι οποίες απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και εκπέμπουν επικίνδυνα αέρια για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον (9). Για να είναι οικονομικά αποδοτικές αυτές οι μέθοδοι πρέπει να λειτουργούν σε μεγάλη κλίμακα (10). Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη μιας τέτοιας βιομηχανίας στην Ελλάδα δεν είναι εφικτή, κυρίως λόγω των χαμηλών ποσοτήτων ΑΗΗΕ, που είναι διαθέσιμα για επεξεργασία. Συνεπώς, για την επίτευξη των εθνικών στόχων ανακύκλωσης, τα ΑΗΗΕ εξάγονται σε μεγάλες βιομηχανίες της Ευρώπης, με αποτέλεσμα να χάνονται σημαντικοί πόροι.

Μια πιο περιβαλλοντικά φιλική και οικονομικά αποδοτική προσέγγιση, είναι η ανάπτυξη μιας υδρομεταλλουργικής μεθόδου (11). Γενικά, οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι υπερτερούν έναντι των πυρομεταλλουργικών, όσον αφορά στις ενεργειακές απαιτήσεις και στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους, ενώ μπορούν να είναι οικονομικά εφαρμόσιμες σε μικρής κλίμακας μονάδες (12). Μια τέτοια εναλλακτική θα είχε τοπικά οφέλη, αφού θα εφοδίαζε την τοπική βιομηχανία με δευτερογενείς πρώτες ύλες, ενισχύοντας την εφοδιαστική αλυσίδα. Προς αυτήν την κατεύθυνση, πολλά ερευνητικά κέντρα έχουν αναλάβει πρωτοβουλίες και έχουν πετύχει σημαντικά αποτελέσματα. Ωστόσο, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχει εστιαστεί στην ανάκτηση πολυτίμων μετάλλων όπως είναι ο άργυρος, ο χρυσός και το παλλάδιο και μετάλλων ευρείας χρήσης όπως είναι ο χαλκός (13) (14).

Στα μέταλλα με περιορισμένη έρευνα για την ανάκτησή τους από ΠΤΚ, περιλαμβάνεται ο κασσίτερος, ο οποίος αποτελεί το 3 - 4% των παραγόμενων ηλεκτρονικών αποβλήτων. Σε κάθε μέθοδο, ο κασσίτερος αντιμετωπίζεται ως δευτερεύον μέταλλο με μέτριες αποδόσεις ανάκτησης (15). Περισσότερη έρευνα για τον κασσίτερο έχει γίνει για την ανάκτησή του από απόβλητα καλαί (Sn-Pb solder), τα οποία είναι κράματα κασσιτέρου, μολύβδου και αργύρου.

Ως εκ τούτου, αυτές οι μέθοδοι αδυνατούν να επιτύχουν εκλεκτικό διαχωρισμό του κασσιτέρου από απόβλητα ΠΤΚ, αφού σε αυτά περιέχονται πληθώρα μετάλλων και κραμάτων (16) (17) (18) (19) (20).

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής διεργασίας, για την ανάκτηση μετάλλων υψηλής αξίας από απόβλητα πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, αρχικά σε εργαστηριακή κλίμακα και, στη συνέχεια, σε προ-ημι-βιομηχανική κλίμακα.

Η παρούσα διατριβή αποτελεί μια προσέγγιση στη διερεύνηση της δυνατότητας ανάπτυξης ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής μεθόδου, για την επεξεργασία αποβλήτων ΠΤΚ. Η διατριβή επικεντρώθηκε στην ανάκτηση του κασσιτέρου και του χαλκού και στην τελική παραγωγή ενός στερεού υπολείμματος εκχύλισης, εμπλουτισμένου σε χρυσό και άργυρο, το οποίο θα μπορούσε να επεξεργαστεί με καθιερωμένες για τα μέταλλα αυτά μεθόδους. Για το λόγο αυτό, η μελέτη της ανάκτησης του χρυσού και του αργύρου έγινε επιφανειακά και μόνο για λόγους πληρότητας του ερευνητικού προγράμματος από το οποίο χρηματοδοτήθηκε η διατριβή. Η πρωτοτυπία της μεθόδου έγκειται στη χρησιμοποιηθείσα αντισυμβατική προσέγγιση της εκχύλισης των μετάλλων, δηλαδή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς ανάδευση.

2 Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικών Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)

2.1 Ορισμός

Σύμφωνα με την οδηγία 2012/19/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) ορίζονται ως ακολούθως: «Απόβλητο Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού νοείται κάθε απόβλητο εξοπλισμού του οποίου η ορθή λειτουργία εξαρτάται από ηλεκτρικά ρεύματα ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία και κάθε απόβλητο εξοπλισμού χρήσιμου για την παραγωγή, τη μεταφορά και τη μέτρηση των ρευμάτων και των πεδίων αυτών».

Οι κύριες κατηγορίες εξοπλισμού που συμπεριλαμβάνονται στα ΑΗΗΕ είναι οι εξής (21):

- Μεγάλες οικιακές συσκευές (π.χ. ψυγεία, καταψύκτες, κλπ.)
- Μικρές οικιακές συσκευές (π.χ. ηλεκτρικές σκούπες, ηλεκτρικά σίδερα, κλπ.)
- Εξοπλισμός τεχνολογίας πληροφοριών και τηλεπικοινωνιών (π.χ. μεγάλοι υπολογιστές, φορητοί υπολογιστές, τηλέφωνα, κλπ.)
- Καταναλωτικά είδη και φωτοβολταϊκά πλαίσια (π.χ. ραδιόφωνα, τηλεοράσεις, φωτοβολταϊκά πλαίσια, κλπ.)
- Είδη φωτισμού
- Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία εξαιρουμένων των σταθερών βιομηχανικών εργαλείων μεγάλης κλίμακας (π.χ. τρυπάνια, ραπτομηχανές, κλπ.)
- Παιχνίδια και εξοπλισμός αναψυχής και αθλητισμού (π.χ. βιντεοπαιχνίδια, αθλητικός εξοπλισμός με ηλεκτρικά ή ηλεκτρονικά κατασκευαστικά στοιχεία, κλπ.)
- Ιατρικά βοηθήματα εξαιρουμένων όλων των εμφυτευμένων και μολυσμένων προϊόντων (π.χ. ακτινοθεραπευτικός εξοπλισμός, καρδιολογικός εξοπλισμός, κλπ.)
- Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου (π.χ. ανιχνευτές καπνού, θερμοστάτες, κλπ.)
- Αυτόματοι διανομείς (π.χ. συσκευές αυτόματης διανομής θερμών ποτών, συσκευές αυτόματης διανομής χρημάτων, κλπ.).

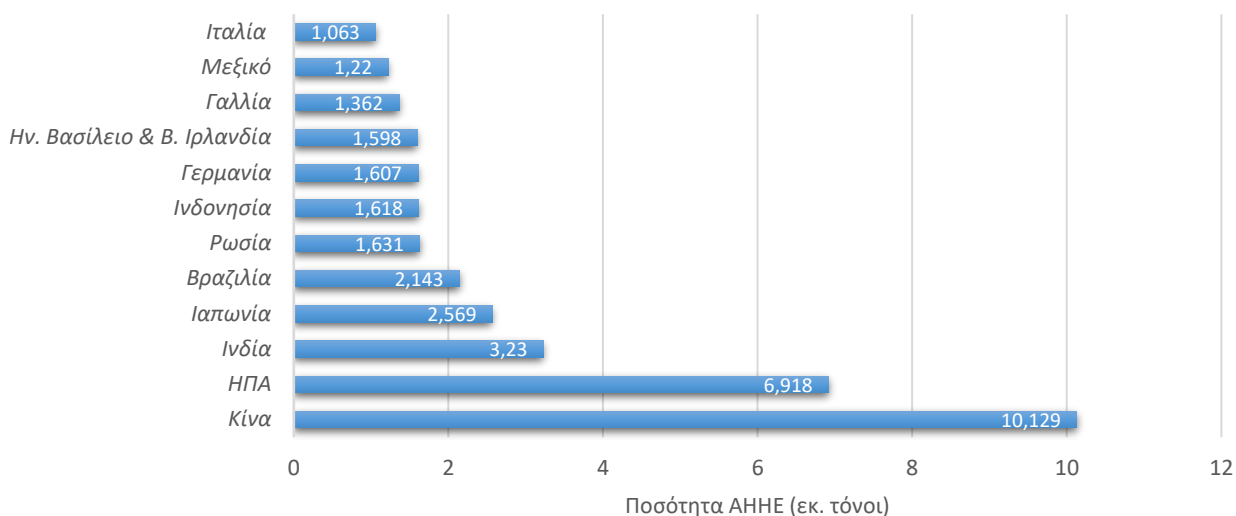
Η αύξηση παραγωγής τέτοιων αποβλήτων και η έλλειψη ασφαλούς διαχείρισής τους οδήγησε στη θέσπιση νόμων από την Ευρωπαϊκή Ένωση (22). Συγκεκριμένα, έχουν θεσπιστεί δύο οδηγίες. Η πρώτη αφορά στη διαχείριση των απόβλητων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (οδηγία ΑΗΗΕ) και αποσκοπεί στη δημιουργία συστημάτων συλλογής των αποβλήτων με σκοπό την ανακύκλωσή ή την επαναχρησιμοποίησή τους. Η δεύτερη οδηγία αφορά στον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών (Pb, Hg, Cd, PBB, PBDE) κατά την παραγωγή ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (οδηγία RoHS) και την αντικατάστασή τους από ασφαλέστερες ουσίες, προκειμένου να διευκολυνθεί η διαχείρισή τους μετά το πέρας της ζωής τους (2) (23).

2.2 Παραγωγή

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών (ΟΗΕ), τα ΑΗΗΕ αυξάνονται κατά 3-5% ετησίως, με την ετήσια παραγωγή παγκοσμίως να έχει τριπλασιαστεί από το 1992 μέχρι το 2016, ενώ αναμένεται περαιτέρω αύξηση μέχρι το 2030, φτάνοντας τους 74,7 εκ. τόνους, που θα αντιστοιχούν σε 9 kg/άτομο (Εικόνα 2.1).



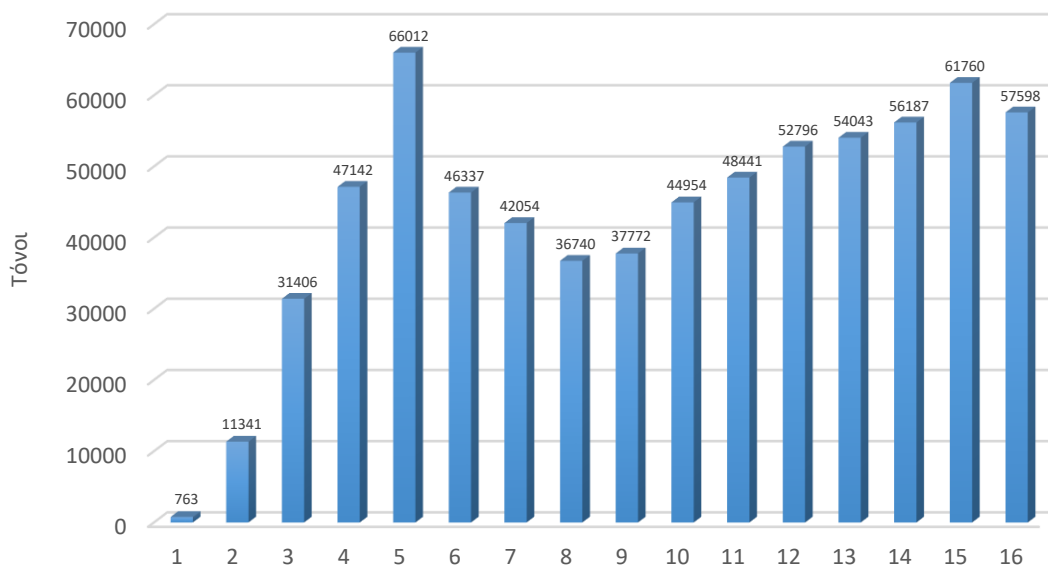
Εικόνα 2.1: Παγκόσμια ετήσια παραγωγή ΑΗΗΕ σε εκ. τόνους και kg ανά άτομο (26)



Σχήμα 2.1: Οι χώρες με τη μεγαλύτερη ετήσια παραγωγή ΑΗΗΕ (24).

Ανάμεσα στις χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή παγκοσμίως (Σχήμα 2.1), η Κίνα βρίσκεται στην κορυφή, με τις Η.Π.Α. να ακολουθούν. Είναι χαρακτηριστικό ότι πολλές δυτικές χώρες, ακολουθούν τη λύση της εξαγωγής των αποβλήτων σε αναπτυσσόμενες χώρες με αμφιβόλου ποιότητας συστήματα διαχείρισης.

Σε ευρωπαϊκό επίπεδο, η παραγωγή ΑΗΗΕ ακολουθεί την παγκόσμια τάση με την ποσότητά τους να διπλασιάζεται σε διάστημα δώδεκα χρόνων (25). Ειδικότερα, το σύνολο των ΑΗΗΕ, που παρήχθησαν στην Ευρώπη το 2019, ανήλθε σε 12 εκ. τόνους (16,2 kg/κάτοικο), αντιστοιχώντας στο 22,4% του παγκοσμίου συνόλου. Πάρα ταύτα, ανακυκλώθηκε μόνο το 42,5% των παραγόμενων αποβλήτων, το οποίο δεν κατάφερε να πετύχει τον στόχο του 45% για τις συσκευές, που εισήλθαν στην αγορά τα έτη 2016-2018. Σε εθνικό επίπεδο, η παραγωγή ΑΗΗΕ υπερβαίνει ελαφρώς τον μέσον όρο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, με 16,9 kg/άτομο το 2019. Σχετικά με τη συλλογή των ΑΗΗΕ, παρατηρείται αυξητική τάση (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Συνολικές ποσότητες ΑΗΗΕ που συλλέχθηκαν στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2020 (26).

2.3 Πλακέτες Τυπωμένων Κυκλωμάτων (ΠΤΚ)

2.3.1 Ορισμός

Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ), γνωστές και με τον αγγλικό όρο PCBs (Printed Circuit Boards), χρησιμοποιούνται για την υποστήριξη και τη διασύνδεση ηλεκτρονικών στοιχείων μέσω αγωγίμων μονοπατιών, τα οποία τυπώνονται πάνω σε αυτές. Αποτελούν το πιο ενδιαφέρον μέρος των ΑΗΗΕ, καθώς είναι πλούσιες σε βασικά και πολύτιμα μέταλλα. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο ηλεκτρονικός εξοπλισμός αποτελείται από δύο ή και περισσότερες πλακέτες, καταλαμβάνοντας το 4 – 7% του συνολικού βάρους των ΑΗΗΕ (26) (27).

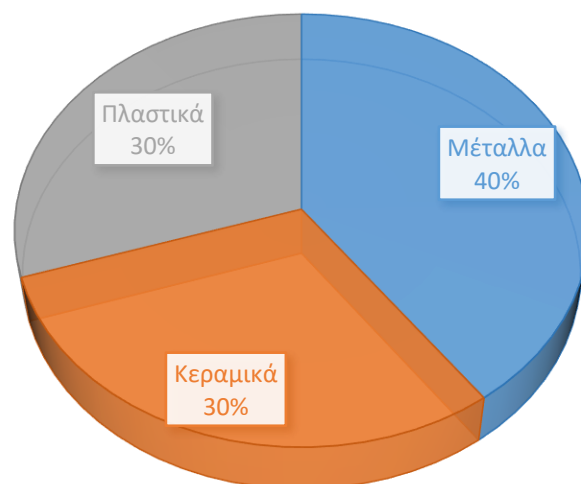
Οι ΠΤΚ συναντούν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον από τη βιομηχανία ανακύκλωσης για δύο βασικούς λόγους. Πρώτον, περιέχουν ουσίες, επιβλαβείς για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία και, επομένως, απαιτείται ειδική διαχείριση για την απόρριψή τους. Δεύτερον, παρουσιάζονται ως ελκυστική πηγή για ανάκτηση πρώτων υλών, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε βασικά και πολύτιμα μέταλλα (22). Ωστόσο, η ανακύκλωσή τους εμφανίζει αρκετές δυσκολίες εξαιτίας της πολύπλοκης δομής και σύνθεσής τους (28).

2.3.2 Τύποι πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων και σύσταση

Μια κατηγοριοποίηση στις ΠΤΚ μπορεί να γίνει με βάση τη χρήση του εξοπλισμού στον οποίο περιέχονται. Έτσι, διακρίνονται σε πλακέτες μονάδων υπολογιστών, πλακέτες κινητών τηλεφώνων και πλακέτες λοιπών συσκευών (τηλεοράσεις, τροφοδοτικά ρεύματος, ραδιόφωνα κλπ.) (29).

Κατηγοριοποιούνται, ακόμη, με βάση τον τρόπο κατασκευής, σε πλακέτες FR – 4 και FR–2. Οι πλακέτες τύπου FR-4 κατασκευάζονται από πολυστρωματικά φύλλα πολυπροπυλενίου, που είναι επικαλυμμένα με χαλκό. Οι πλακέτες τύπου FR-2 κατασκευάζονται από ένα μόνο στρώμα ινών υάλου ή κυτταρίνης ή φαινολικό υλικό, το οποίο είναι επικαλυμμένο με στρώμα χαλκού. Οι πλακέτες τύπου FR-4 χρησιμοποιούνται σε μικρότερες ηλεκτρονικές συσκευές, όπως τα κινητά τηλέφωνα, ενώ οι πλακέτες τύπου FR-2 χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερες, όπως υπολογιστές και τηλεοράσεις (30) (31).

Τα απόβλητα ΠΤΚ έχουν υψηλή αξία λόγω της περιεκτικότητάς τους (Πίνακας 2.1). Με βάση τη σύστασή τους, οι ΠΤΚ μπορούν να χωριστούν σε τρία μέρη (Σχήμα 2.3): ένα μεταλλικό, ένα μη-μεταλλικό (κεραμικά, πυριτικά) και ένα πολυμερές (πλαστικά) (28) (32).



Σχήμα 2.3: Διαχωρισμός περιεχομένου ΠΤΚ.

Τα μέταλλα αποτελούν, κατά μέσο όρο, το 40% της μάζας των πλακετών, ενώ η μεγαλύτερη αξία των περιεχόμενων μετάλλων οφείλεται στα πολύτιμα. Συγκεκριμένα το

μεταλλικό κλάσμα είναι πλούσιο σε: χαλκό (Cu), σίδηρο (Fe), αλουμίνιο (Al), κασσίτερο (Sn), μόλυβδο (Pb), νικέλιο (Ni), ψευδάργυρο (Zn), χρυσό (Au), άργυρο (Ag) και παλλάδιο (Pd).

Πίνακας 2.1

Τυπική σύσταση ΠΤΚ (33)

Μέταλλα	(%wt)	Κεραμικά	(%wt)	Πλαστικά	(%wt)
Cu	6 - 27	SiO ₂	15 - 30	PE	10 - 16
Fe	1,2 – 11,2	Al ₂ O ₃	6,0 - 9,4	PP	4,8
Al	2 - 7,2	Alkali-earthoxides	6,0	PS	4,8
Sn	1 - 5,6	Titanates-micas	3,0	Epoxy	4,8
Pb	1 - 4,2			PVC	2,4
Ni	0,3 - 5,4			PTPE	2,4
Zn	0,2 - 2,2			Nylon	0,9
Sb	0,1 - 0,4				
Co (ppm)	1 – 4000				
Au (ppm)	250 - 2050				
Ag (ppm)	110 - 4500				
Pd (ppm)	50 - 4000				
Pt (ppm)	5 - 30				

2.3.3 Οικονομικά δεδομένα

Σε σύγκριση με την τυπική σύσταση των μεταλλευμάτων, οι ΠΤΚ περιέχουν ποσότητες μετάλλων αυξημένες έως και 1000 φορές (Πίνακας 2.2), με τα πολύτιμα να ξεχωρίζουν. Συγκεκριμένα, ο χρυσός, ο άργυρος και το παλλάδιο έχουν συγκεντρώσεις, που υπερβαίνουν κατά 224, 1000 και 333 φορές, αντίστοιχα, αυτές των μεταλλευμάτων. Όσον αφορά σε άλλα μέταλλα, όπως ο κασσίτερος και ο χαλκός, οι περιεκτικότητες τους μπορούν να υπερβούν τις αντίστοιχες στα μεταλλεύματα έως και 60 φορές. Επομένως, είναι εμφανές ότι η ανακύκλωση των αποβλήτων ΠΤΚ μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά οικονομικά οφέλη για τη βιομηχανία (29) (34) (35).

Πίνακας 2.2

Περιεκτικότητα μετάλλων στα μεταλλεύματα και στις ΠΤΚ και η αξία τους.

Μέταλλα	Περιεκτικότητα σε μεταλλεύματα (%wt.)	Περιεκτικότητα σε ΠΤΚ (%wt.)	Αξία (\$/tn)*
Cu	0,5 – 3	6 - 27	8.964,5
Zn	1,7 - 6,4	0,2 - 2,2	2.832
Sn	0,2 - 0,85	1,0 – 5,6	27,225
Pb	0,3 - 7,5	1,0 – 4,2	2132
Fe	30 - 60	1,2 – 11,2	425
Ni	0,7 - 2	0,3 – 5,4	24455
	(ppm)	(ppm)	(\$/kg)
Au	5	250 - 2050	64496
Ag	5	110 - 4500	809,36
Pd	0,3	50 -4000	52669

* Μέσος όρος ετήσιας αξίας μετάλλων βάσει Χρηματιστηρίου Μετάλλων Λονδίνου (18/04/2023)

2.4 Κρίσιμες Πρώτες ύλες

Παγκοσμίως, οι εξορυκτικές διεργασίες περιλαμβάνουν ενεργοβόρες διεργασίες με σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον τόσο σε τοπικό όσο και σε διεθνές επίπεδο. Με την αύξηση της κατανάλωσης και την ανεπαρκή διαχείριση των ΑΗΗΕ, ένα σημαντικό μέρος των μεταλλικών υλικών μεταφέρεται στις πόλεις και από εκεί σε χώρους υγειονομικής ταφής (36). Ως αποτέλεσμα, σημαντικές ποσότητες πρώτων υλών, όπως είναι βασικά, βαρέα και πολύτιμα μέταλλα, συσσωρεύονται σε χώρους απορριμμάτων. Αυτά τα υλικά θα μπορούσαν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Μια τέτοια διαδικασία ονομάζεται αστική εξόρυξη (Urban Mining) και στοχεύει στην ανάκτηση πρώτων υλών από απόβλητα, στην επαναφορά τους στην παραγωγική διαδικασία και στη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης, σε σύγκριση με τις κλασσικές μεθόδους εξόρυξης ύλες (37) (38).

Η απουσία σημαντικής εξορυκτικής βιομηχανίας και η εξάρτηση από τρίτες χώρες για την κάλυψη των παραγωγικών αναγκών της καθιστά την Ευρώπη ευάλωτη σε κάθε δυνητική διαταραχή της αγοράς (39) (40). Επιπλέον, η αυξανόμενη ζήτηση πρώτων υλών από τις αναδυόμενες οικονομίες, η συνεχής αύξηση των μέτρων εθνικής πολιτικής και η εξόρυξη πολλών πρώτων υλών από λίγες χώρες οδηγούν σε μεγαλύτερες διαταραχές στην κάλυψη

των αναγκών της βιομηχανίας (39). Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελούν οι σπάνιες γαίες και το αντιμόνιο, τα οποία προέρχονται κατά 96% και 75%, αντίστοιχα, από την Κίνα (41). Το 2011, η Ευρωπαϊκή Ένωση, αντιλαμβανόμενη τη ζήτηση για ορυκτές πρώτες ύλες και την εξάρτησή της σε εισαγωγές από τρίτες χώρες, δημιούργησε μια λίστα «Κρίσιμων Πρώτων Υλών» (Πίνακας 2.3). Αυτή η λίστα λαμβάνει υπόψη την οικονομική σημασία των πρώτων υλών και τον κίνδυνο αποκλεισμού της ένωσης από την πρόσβαση σε αυτές (42).

Οι σημαντικότερες χώρες εισαγωγής πρώτων υλών στην ΕΕ περιλαμβάνουν την Κίνα (για αντιμόνιο, αργυραδάμας, γάλλιο, γερμάνιο, γραφίτης, ίνδιο, μαγνήσιο, σπάνιες γαίες, βολφράμιο), τη Ρωσία (για μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου), τη Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό (για κοβάλτιο και ταντάλιο) και τη Βραζιλία (για νιόβιο και ταντάλιο). Αξίζει να σημειωθεί ότι, η υψηλή εξάρτηση από τρίτες χώρες οφείλεται στη χαμηλή υποκαταστασιμότητα αυτών των πρώτων υλών και στα χαμηλά ποσοστά ανακύκλωσής τους.

Πίνακας 2.3

Κατάλογος κρίσιμων πρώτων υλών της Ε.Ε.

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

Τα ΑΗΗΕ περιέχουν ποικιλία βασικών και πολύτιμων μετάλλων σε περιεκτικότητες που υπερβαίνουν αυτές των μεταλλευμάτων (Πίνακας 2.4) και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως δευτερογενής πηγή πρώτων υλών (28). Τα περιεχόμενα μέταλλα διακρίνονται σε 5 διαφορετικές κατηγορίες, οι οποίες είναι:

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

Πίνακας 2.4

Συγκέντρωση μετάλλων σε ΑΗΗΕ και σε μεταλλεύματα (3).

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

Η ανακύκλωση είναι απαραίτητη για την επαναφορά αυτών των υλών στην παραγωγική διαδικασία, ενισχύοντας την εφοδιαστική αλυσίδα στην Ευρώπη (43). Παράλληλα, η μείωση της εξόρυξης πρώτων υλών και η κάλυψη των αναγκών από

δευτερογενείς πηγές οδηγεί σε οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη (44) (39). Ο Πίνακας 2.5 παρουσιάζει το ποσοστό της ενέργειας που εξοικονομείται για την ανάκτηση μετάλλων από ΑΗΗΕ σε σύγκριση με την πρωτογενή παραγωγή (3).

Πίνακας 2.5

Εξοικονόμησης ενέργειας κατά την παραγωγή μετάλλων από δευτερογενείς πηγές.

Υλικά	Εξοικονόμηση ενέργειας (%)
Αλουμίνιο	95
Χαλκός	85
Σίδηρος και ατσάλι	74
Μόλυβδος	65
Ψευδάργυρος	60

Παράλληλα, εξοπλισμός παλαιότερης τεχνολογίας που περιέχει βλαβερές ουσίες πρέπει να συλλέγεται και να διαχειρίζεται με ασφαλή τρόπο. Η απλή απόρριψη τους, απουσία ειδικής επεξεργασίας και η ανεξέλεγκτη καύση τους έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία (Πίνακας 2.6), καθώς σε αυτά μπορεί να εκτεθεί ο άνθρωπος, μέσω του αέρα, του νερού, του εδάφους, της σκόνης και της τροφής (45) (5) (3). Ορισμένα από τα επικίνδυνα/τοξικά μέταλλα που περιέχονται στα ηλεκτρονικά απόβλητα, τα οποία χρήζουν ειδικής διαχείρισης, είναι ο υδράργυρος (Hg), το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb) και το χρώμιο (Cr).

Πίνακας 2.6

Επιπτώσεις επικίνδυνων ουσιών στην υγεία

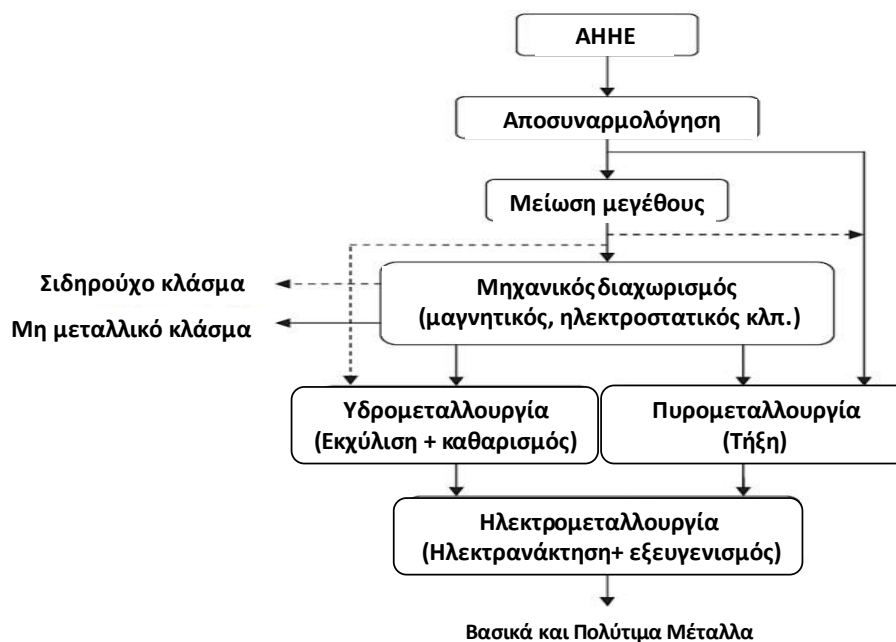
Υλικά	Επίδραση στην υγεία
Αντιμόνιο	Σοβαρά δερματικά προβλήματα και άλλες επιπτώσεις στην υγεία
Κάδμιο	Προβλήματα στα νεφρά και τη δομή των οστών – Συσσώρευση του στο σώμα με την πάροδο του χρόνου
Μόλυβδος	Πολύ τοξικό για τον άνθρωπο, τα φυτά και τα ζώα – Μη αναστρέψιμες επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα,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

3 Μεταλλουργική Επεξεργασία ΑΗΗΕ

3.1 Εισαγωγή

Ένα παγκόσμιο πρόβλημα για την αντιμετώπιση του οποίου γίνονται αρκετές προσπάθειες και έρευνες είναι η βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας της ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ, με στόχο την αναβάθμιση του κύκλου ζωής του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το τμήμα του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού το οποίο εμφανίζει μεγαλύτερο ενδιαφέρον για ανακύκλωση είναι οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (ΠΤΚ) (46).

Για την ανακύκλωση των ΠΤΚ, ακολουθείται ανακύκλωση ανοιχτού κυκλώματος, η οποία συνοψίζεται στα τρία στάδια: συλλογή, μηχανική προκατεργασία, μεταλλουργική επεξεργασία (Σχήμα 3.1). (47) (48) (27)



Σχήμα 3.1: Βασικό διάγραμμα ροής για την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ (49).

3.2 Βιομηχανικές Εφαρμογές

3.2.1 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι

Ιστορικά, για τη μεταλλουργική επεξεργασία εφαρμόζονται διεργασίες, οι οποίες βασίζονται σε πυρομεταλλουργικές μεθόδους, όπως είναι η τήξη, η καύση και η πυρόλυση. Βασικό χαρακτηριστικό των πυρομεταλλουργικών μεθόδων είναι οι υψηλές θερμοκρασίες (300 °C – 900 °C), γεγονός που συνεπάγεται υψηλή κατανάλωση ενέργειας.

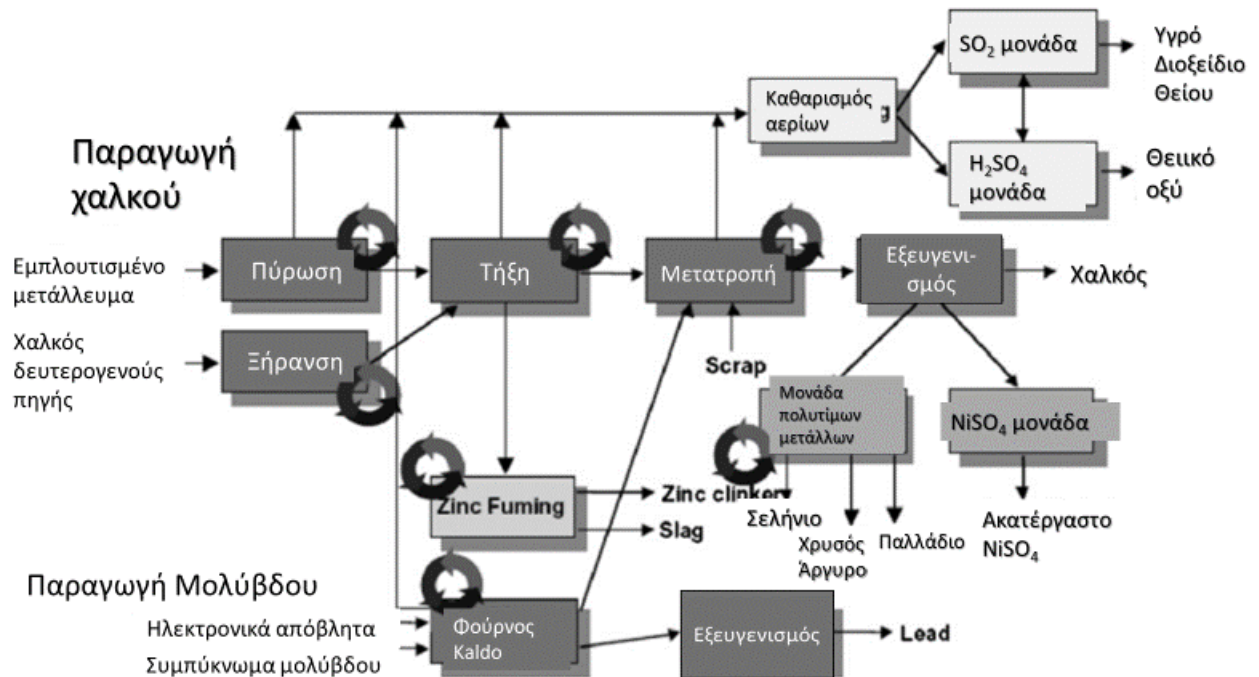
Ο Πίνακας 3.1 παρουσιάζει τις βιομηχανικά εφαρμόσιμες πυρομεταλλουργικές μεθόδους, οι οποίες στοχεύουν στην ανάκτηση μετάλλων μεγάλης οικονομικής αξίας.

Πίνακας 3.1

Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι ανάκτησης διαφόρων μετάλλων.

Βιομηχανικές διεργασίες	Ανακτημένες μεταλλικές αξίες
Umicore's process	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu Ni, Pb, In, Bi, Sn, As και Sb
Outotec TSL (top submerged lanced)	Zn, Cu, Au, Ag, In, Pb, Cd και Ge
Rönnskär smelters	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn και Pb
Noranda process	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te και Ni
Rönnskär smelters tests	Cu και πολύτιμα μέταλλα
Umicore's trials	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As και Sb
Dowa mining Kosaka Japan	Cu, Au και Ag
LS-Nikko's recycling facility, Korea	Au, Ag και μέταλλα της ομάδας της πλατίνας
Day's patent	Πολύτιμα μέταλλα, Pt και Pd
Aleksandrovich patent	Au και μέταλλα της ομάδας της πλατίνας
Aurubis recycling, Germany	Cu, Pb, Zn, Sn και πολύτιμα μέταλλα

Η Εικόνα 3.1 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της εταιρίας *Rönnskär*, με την τροφοδοσία να φτάνει τους 120ktn ΑΗΗΕ ετησίως και την παραγωγή σε μέταλλα να είναι ίση με 226ktn σε χαλκό, 520tn σε άργυρο και 14tn σε χρυσό, για το 2020.



Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ροής Rönnskär smelter

3.2.2 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι

Μέχρι σήμερα, δεν έχει εφαρμοσθεί βιομηχανικά μια αμιγώς υδρομεταλλουργική διεργασία για την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ, με βασικό αποτρεπτικό παράγοντα να είναι το σύνθετο διάγραμμα ροής.

Οι διαθέσιμες μελέτες έχουν δείξει ότι η μετάβαση από την Πυρομεταλλουργία στην Υδρομεταλλουργία για την επεξεργασία των ΑΗΗΕ, ιδιαίτερα των ΠΤΚ, έχει πολλά πλεονεκτήματα και είναι εφικτή. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της Υδρομεταλλουργίας έναντι της Πυρομεταλλουργίας είναι η χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και ο φιλικότερος περιβαλλοντικός χαρακτήρας της. Επιπλέον, οι υδρομεταλλουργικές τεχνικές έχουν χαμηλότερο κόστος και μπορούν να εφαρμοστούν σε εγκαταστάσεις μικρότερης κλίμακας.

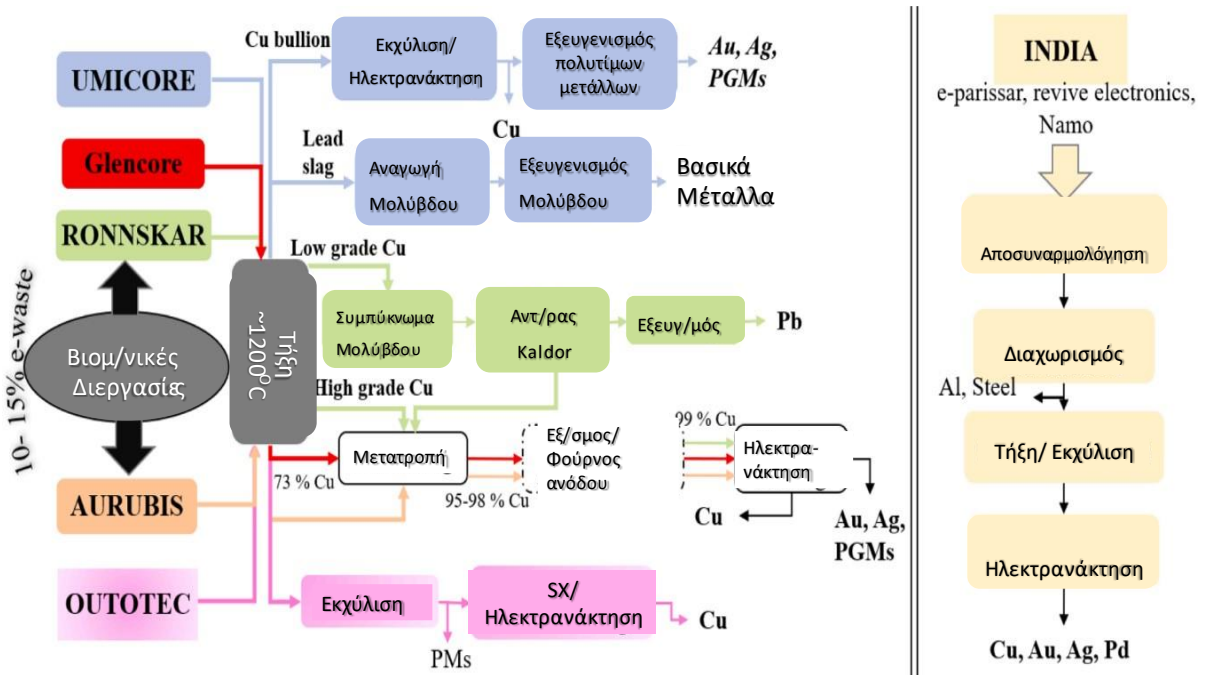
(20) (6)

Παρακάτω αναφέρονται, συνοπτικά, τα βασικότερα πλεονεκτήματα των υδρομεταλλουργικών διεργασιών σε σύγκριση με τις πυρομεταλλουργικές (50):

- Χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας.
- Αποφυγή παραγωγής ρυπογόνων και τοξικών αέριων, τα οποία προκύπτουν από τις πυρομεταλλουργικές μεθόδους.
- Αποφυγή παραγωγής σκόνης με αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον.
- Αποφυγή παραγωγής υπολειμμάτων καύσης, που απαιτούν ειδική μεταχείριση.

3.2.3 Μικτές μέθοδοι

Πολλές εταιρίες ενσωματώνουν υδρομεταλλουργικά στάδια στις πυρομεταλλουργικές τους μονάδες, κυρίως, για τη βελτίωση της ποιότητας και της καθαρότητας των παραγόμενων προϊόντων (51). Για παράδειγμα, μια μέθοδος μπορεί να περιλαμβάνει την ανάκτηση μετάλλων από θειούχες ενώσεις με έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία και τη διαλυτοποίηση τους σε υδατικά διαλύματα από τα οποία τα μέταλλα ανακτώνται με ηλεκτρόλυση. Επίσης, μπορεί να συμβαίνει το αντίστροφο, με την πυρομεταλλουργική διεργασία να έπεται της υδρομεταλλουργικής, όπως στην περίπτωση της επεξεργασίας μεταλλευμάτων χρυσού με διάλυμα κυανιούχου νατρίου και της καταβύθισης του διαλυμένου χρυσού με ψευδάργυρο. Ο χρυσός, ακολούθως, υφίσταται επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες για τον καθαρισμό και τη χύτευσή του. Η Εικόνα 3.2 παρουσιάζει ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα ροής των σημαντικότερων βιομηχανιών ανακύκλωσης ΑΗΗΕ.



Εικόνα 3.2: Συγκεντρωτικό σχήμα βιομηχανικών μονάδων ανακύκλωσης ΑΗΗΕ.

Ο Πίνακας 3.2 παρουσιάζει τις τέσσερις μεγαλύτερες μικτές βιομηχανικές διεργασίες ανακύκλωσης ΑΗΗΕ.

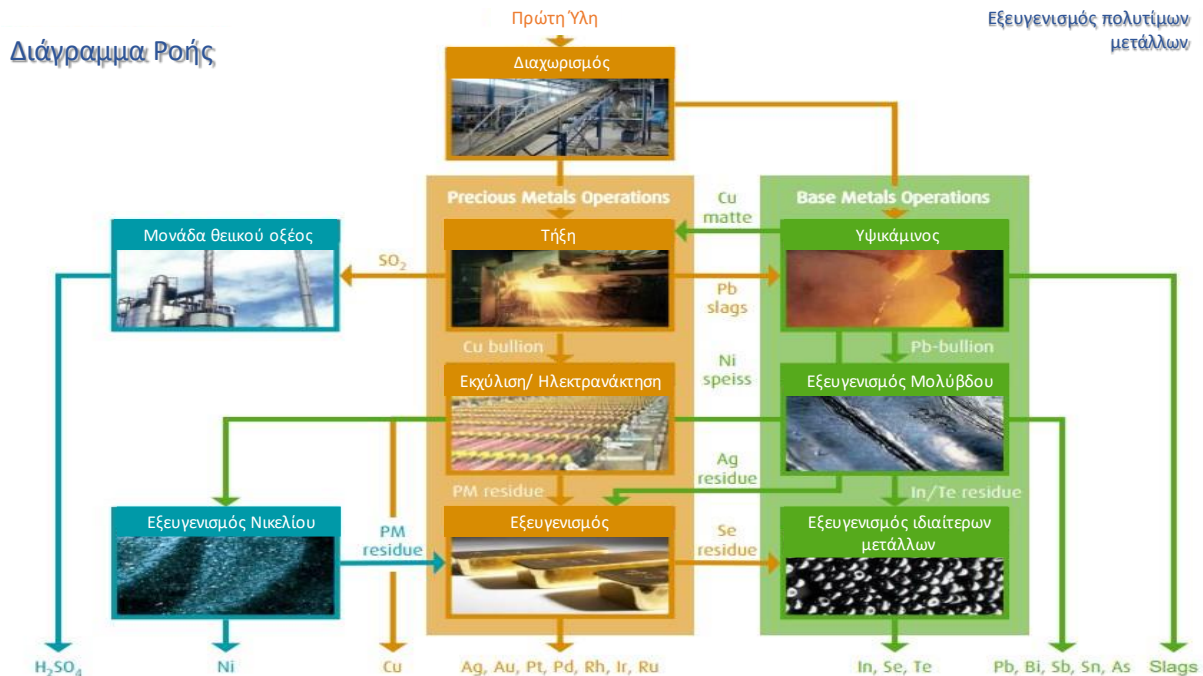
Πίνακας 3.2

Μικτές βιομηχανικές διεργασίες ανάκτησης μετάλλων.

Παράμετροι	Umicore Βέλγιο	Rönnskar Σουηδία	Aurubis Γερμανία	Outotec Αυστραλία
Τροφοδοσία	10% ΑΗΗΕ, καταλύτες ανοδικές υπολείμματα πολύτιμων μετάλλων βιομηχανίας λάσπες, βασικών και	14% ΑΗΗΕ, Cu, συμπίκνωμα Pb	Cu, Cu – Fe, Sn – Pb σκραπ, ΑΗΗΕ	Σκραπ Cu
Προκατεργασία	Αφαίρεση μπαταριών, Τεμαχισμός (4X4 cm), Τήξη (1200°C), εκχύλιση Cu, ηλεκτρανάκτηση, εξευγενισμός πολύτιμων μετάλλων, Pb.	Ξήρανση, τεμαχισμός, Τήξη (1250 °C), φούρνος ανόδου, ηλεκτρόλυση	άλεση, τήξη (°C), οξείδωση (φούρνος ανόδου), ηλεκτρανάκτηση	Θραύση, απομάκρυνση Αναγωγή (submerged lance furnace, top blown rotatory), (φούρνος ανόδου), ηλεκτρανάκτηση
Προϊόντα	Βασικά (Cu, Ni, Pb), πολύτιμα (Ag, Au, Pt), ειδικά (Se, Te, In)	Βασικά (Cu, Ni), πολύτιμα (Ag, Au, Pt, Pd), ειδικά (Se, Te)	Βασικά (Cu, Pb, Sn, Zn), πολύτιμα μέταλλα	Βασικά (Zn, Cu, Pb), πολύτιμα (Ag, Au), ειδικά (In, Ge)
Διαχείριση Απόβλητων	Καθαρισμός απαερίων και υδάτινων αποβλήτων	Επεξεργασία απαερίων	-	Επεξεργασία απαερίων
Παραπροϊόντα	H ₂ SO ₄ , σκωρία (χρήση στην τσιμεντοβιομηχανία)	H ₂ SO ₄ , NiSO ₄ , Pb, Sb, In, Cd στη φάση ατμού, Zn clinker	Κράματα Sn – Pb/ Pb – Bi, NiSO ₄ , Fe silicate sand	-
Πλεονεκτήματα	Ανάκτηση πολλών μετάλλων, υψηλές αποδόσεις, χρήση πλαστικού έναντι κοκ, ως καύσιμο	υψηλές αποδόσεις, χρήση πλαστικού έναντι κοκ, ως καύσιμο	Μεγάλο εύρος – χαμηλές περιεκτικότητες σε πολύτιμα και Cu + ΑΗΗΕ	πλαστικού έναντι κοκ, ως καύσιμο
Μειονεκτήματα	Μεγάλοι χρόνοι, υψηλό λειτουργικό κόστος, υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις	Προβλήματα υγείας και ασφάλειας (έκθεση σε σκόνη)	Προβλήματα υγείας και ασφάλειας (έκθεση σε σκόνη), απουσία διαχείρισης αέριων και υγρών απορροών	Υψηλές απαιτήσεις ενέργειας, παραγωγή σκωρίας

Η Εικόνα 3.3 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της μικτής διεργασίας, που εφαρμόζεται από το εργοστάσιο της *Umicore's Hoboken*, στην περιοχή Hoboken του Βελγίου. Η εταιρία εφαρμόζει μια διεργασία, η οποία συνδυάζει πυρομεταλλουργία και υδρομεταλλουργία, με σκοπό την παραγωγή μετάλλων υψηλής καθαρότητας.

Συγκεκριμένα για το 2020, η παραγωγή σε χαλκό, άργυρο και χρυσό ήταν 35ktn, 240tn και 100tn, αντίστοιχα, ενώ ως παραπροϊόν της διεργασίας παρήχθησαν 100ktn θειικό οξύ. Η τροφοδοσία της διεργασίας σε ΑΗΗΕ ήταν 10% wt.



Εικόνα 3.3: Διάγραμμα ροής Umicore's Hoboken

3.3 Μέθοδοι σε Ερευνητικό Επίπεδο

Η ανακύκλωση αποτελεί μία ρεαλιστική λύση για την αξιοποίηση των αποβλήτων ΠΤΚ. Η ανάκτηση των περιεχόμενων μετάλλων από τις ΠΤΚ μπορεί να επιτευχθεί με πυρομεταλλουργικές, υδρομεταλλουργικές, ηλεκτρομεταλλουργικές και βιολογικές διεργασίες (52).

Στη βιομηχανία, διαχρονικά, εφαρμόζονται πυρομεταλλουργικές μέθοδοι για την εξαγωγή μετάλλων από ορυκτά μεταλλεύματα και δευτερογενείς πηγές. Ωστόσο, οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι, όπως είναι η καύση και η τήξη, δεν διευκολύνουν την εκλεκτική ανάκτηση των μετάλλων, που απαιτείται κατά την ανακύκλωση ενός πολύπλοκου υλικού, όπως είναι οι ΠΤΚ. Επιπλέον, οι υψηλές ενεργειακές καταναλώσεις και η παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων αποτελούν πρόκληση για τη βιωσιμότητα τέτοιων διεργασιών.

Ως εναλλακτική λύση, πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει και αναπτύξει μεθόδους, κάποιες από τις οποίες έχουν υιοθετηθεί, εν μέρει, από τη βιομηχανία. Αυτές οι μέθοδοι στοχεύουν στην εκλεκτική ανάκτηση μετάλλων με μεγαλύτερο έλεγχο στις κινητικές των αντιδράσεων και χαμηλότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση σε σχέση με την πυρομεταλλουργία.

Στη βιβλιογραφία, υπάρχουν πολλές αναφορές σε υδρομεταλλουργικές μεθόδους κατάλληλες για τη διαχείριση των ΠΤΚ. Αυτές περιλαμβάνουν ποικίλα αντιδραστήρια, που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση και τον διαχωρισμό των μετάλλων σε μεταλλική μορφή ή υπό μορφή μεταλλικών αλάτων. Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένοι περιορισμοί σχετικά με τη βιομηχανική χρήση αυτών των διεργασιών, όπως είναι η υψηλή κατανάλωση αντιδραστηρίων, η πιθανή ανάγκη για μηχανική ή θερμική προκατεργασία, η χρήση επικίνδυνων αντιδραστηρίων και η ανάγκη διαχείρισης όλων των αέριων και υγρών απορροών. (50)

Οι υδρομεταλλουργική επεξεργασία των ΠΤΚ περιλαμβάνει ένα στάδιο εκχύλισης και διαλυτοποίησης του μεταλλικού περιεχομένου, με χρήση ισχυρών οξέων (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , $\text{HCl} - \text{HNO}_3$) ή βάσεων (NaOH , NH_3). Στο δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας, το μέταλλο – στόχος ανακτάται εκλεκτικά από το μεταλλοφόρο διάλυμα με μεθόδους, όπως η ηλεκτρανάκτηση, η χημική καταβύθιση και η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες.

Οι Castro και Martins (53) δοκίμασαν να ανακτήσουν τον κασσίτερο και τον χαλκό από απόβλητα ΠΤΚ. Κατά τη μελέτη τους, χρησιμοποίησαν ως μέσα εκχύλισης διάλυμα 2,18N H_2SO_4 , με ποσοστό ανάκτησης 2,7% Sn και χωρίς ανάκτηση Cu, διάλυμα 2,18N H_2SO_4 και 3N HCl , με ανάκτηση 59% Sn και 8,9% Cu, διάλυμα 3N HCl με ανάκτηση 89% Sn και 33% Cu και διάλυμα 3N HCl και 1N HNO_3 με ανάκτηση 98% Sn και 93% Cu. Από τα αποτελέσματα συμπεράναν ότι ο κασσίτερος εκχυλιζόταν σχεδόν εκλεκτικά σε διάλυμα HCl , ενώ δεν εκχυλιζόταν σε διάλυμα H_2SO_4 και ο χαλκός εκχυλιζόταν μόνο με παρουσία οξειδωτικού μέσου, όπως είναι το HNO_3 . Για την απομάκρυνση τους από το κυοφορούν διάλυμα, χρησιμοποίησαν διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου NaOH , με σκοπό την εξουδετέρωση του διαλύματος και τη χημική καταβύθιση των μετάλλων. Κατά τις δοκιμές παρατήρησαν ότι, με αύξηση του pH στο 0,5 στο κυοφορούν διάλυμα από την εκχύλιση με H_2SO_4 σχηματίστηκε

ίζημα πλούσιο σε Sn, ενώ για το σύνολο των εκχυλιστικών μέσων παρατηρήθηκε ότι, για μεγαλύτερη περιεκτικότητα Sn στο ίζημα απαιτούνταν αύξηση του pH σε τιμές άνω του 2,0.

Οι Chaurasia, Singh & Mankhand (54) χρησιμοποίησαν 18% HNO₃ για την εκχύλιση θραυσμάτων ΠTK, με χρόνο επαφής τις 2h. Κατά την εκχύλιση, επετεύχθη 95% ανάκτηση του χαλκού, ως Cu(NO₃)₂ και καταβύθιση του 73,5% από το κυοφορούν διάλυμα με προσθήκη H₂SO₄ και CaCO₃. Παράλληλα επετεύχθη ποσοτική ανάκτηση του κασσιτέρου από τα κράματα συγκολλησεως (καλάι), ως H₂SnO₃, ο οποίος παραλήφθηκε δια διηθήσεως.

Οι Birloaga & Michelis (55) χρησιμοποίησαν 4N H₂SO₄, ως εκχυλιστικό μέσο με προσθήκη 0,2M H₂O₂ και ανέκτησαν 80% του χαλκού από υλικό ΠTK κοκκομετρίας κάτω από 1mm, σε θερμοκρασία 30°C, με ανάδευση 200rpm. Για αύξηση του ποσοστού εφάρμοσαν δεύτερο στάδιο εκχύλισης στις ίδιες συνθήκες.

Οι Moosakazemi, Chelgani & Mohammadi (18) χρησιμοποίησαν διάλυμα 2N HCl για εκχύλιση αποβλήτων καλάι, κοκκομετρίας κάτω από 354μm και ανάκτηση 88% του κασσιτέρου (Sn) και 99% μολύβδου (Pb). Οι συνθήκες εκχύλισης ήταν 10% πυκνότητα πολφού, 500rpm ταχύτητα ανάδευσης και θερμοκρασία 75°C. Από το κυοφορούν διάλυμα τα δύο μέταλλα καταβυθίστηκαν μετά από αναγωγή παρουσία μεταλλικού αργιλίου (Al), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρόνο 5h.

Οι Isildar & Rene (56) ανέπτυξαν μια υδρομεταλλουργική διεργασία δύο σταδίων, για την ανάκτηση χαλκού και χρυσού από ΠTK. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν διάλυμα 7,8N H₂SO₄ και 3,93M H₂O₂, σε 7% πυκνότητα πολφού και χρόνο επαφής ίσο με 3,7h, για την ποσοτική ανάκτηση του χαλκού. Με εκχύλιση σε διάλυμα 0,3M S₂O₃²⁻, 0,038M CuSO₄, 0,38M NH₄⁺, 10,76% πυκνότητα πολφού και για χρόνο επαφής ίσο με 6,73h, ανακτήθηκε 92,2% του χρυσού

Οι Ahn & Lee (57) χρησιμοποίησαν 7N HCl για την εκχύλιση του κασσιτέρου από απόβλητα ΠTK. Για εκλεκτική ανάκτηση από το κυοφορούν διάλυμα, πραγματοποίησαν εξαγωγή στην οργανική ένωση TPB, συγκέντρωσης 0,365 M. Η εκλεκτικότητα της μεθόδου εστίαζε στον καθαρισμό της οργανικής (scrubbing) από τα μη επιθυμητά μέταλλα. Συγκεκριμένα με χρήση 8N HCl, επιτυγχάνεται απομάκρυνση των Bi, Sb, Cu, Zn, Pb από την

οργανική, ενώ με χρήση 4N HCl, επιτυγχάνεται απομάκρυνση του As. Τέλος, η απογύμνωση του Sn από την οργανική, πραγματοποιήθηκε με χρήση 0,5M NaOH. Η μέθοδος καταλήγει σε διάλυμα Sn καθαρότητας 98,9%, ενώ η συνολική ανάκτηση του Sn ήταν 68%.

Οι Hao & Wang (58), χρησιμοποίησαν 4,94 N HCl για την ανάκτηση 97% του κασσιτέρου από απόβλητα ΠTK κοκκομετρίας κάτω από 150μm. Οι συνθήκες εκχύλισης ήταν 8% πυκνότητα πολφού, 495,5gpm ταχύτητα ανάδευσης και σε θερμοκρασία 74,1°C. Για την ποσοτική ανάκτηση από το κυοφορούν διάλυμα, πραγματοποιήθηκε χημική καταβύθιση σε pH = 2,0 με προσθήκη 10%wt NaOH.

Οι Oishi & Koyama (59) πραγματοποίησαν το στάδιο της εκχύλισης με διαλύματα που περιείχαν αμμωνία, αμμωνιακά και ιόντα Cu^{2+} και έκαναν εξαγωγή των προσμίξεων με το εκχυλιστικό μέσο LIX26 από το μεταλλοφόρο διάλυμα. Τέλος, παρέλαβαν τον χαλκό ηλεκτρολυτικά.

Οι Wang, Li & Sun (60) χρησιμοποίησαν όξινη απορροή από διεργασία παραγωγής χάλυβα, ως μέσου εκχύλισης σε απόβλητα ΠTK, για την εκχύλιση του χαλκού. Η ανάκτησή του από το κυοφορούν διάλυμα επετεύχθη με εξαγωγή σε οργανικό διαλύτη ACORGA M5640, 16%v/v σε κηροζίνη. Οι συνθήκες εξαγωγής στην οργανική φάση ήταν pH = 1.1, αναλογία οργανικής – υδατικής φάσης 1:1, χρόνος επαφής 3min και θερμοκρασία ίση με 25°C. Η απογύμνωση της οργανικής πραγματοποιήθηκε με 5N H_2SO_4 , αναλογία οργανικής – υδατικής φάσης 1:1, χρόνο επαφής 3min, θερμοκρασία ίση με 25°C και σε πέντε στάδια. Σε αυτές τις συνθήκες εξαγωγής, η ανάκτηση του χαλκού ξεπέρασε το 88%. Οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι, από τα συνυπάρχοντα μέταλλα ο σίδηρος επηρέαζε σημαντικά την απόδοση της εξαγωγής του χαλκού, ενώ σημειώνουν ότι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου οδηγούν σε ανταγωνιστική εξαγωγή σιδήρου και χαλκού.

Για την υδρομεταλλουργική ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων, πιο συγκεκριμένα του αργύρου (Ag) και του χρυσού (Au), ακολουθείται εκχύλιση με όξινα ή βασικά διαλύματα και ανάκτηση από το κυοφορούν διάλυμα και στη συνέχεια, προκατεργασία για την απομάκρυνση μεγάλου μέρους των βασικών μετάλλων. Κατά την προκατεργασία επιτυγχάνετε και εμπλουτισμός του στερεού σε πολύτιμα μέταλλα.

Οι Behnamfard, Salarirad & Veglio (61) ακολούθησαν δυο στάδια εκχύλισης με 4N H₂SO₄, παρουσία οξειδωτικού μέσου 20%v/v H₂O₂, σε ΠTK κοκκομετρίας μικρότερης από 300μm. Οι συνθήκες εκχύλισης ήταν 10% πυκνότητα πολφού, με 200rpm ρυθμό ανάδευσης και σε θερμοκρασία 25°C. Σε αυτές τις συνθήκες επετεύχθη 99,7% ανάκτηση Cu σε δύο στάδια εκχύλισης. Το στερεό υπόλειμμα εκχυλίστηκε με θειουρία συγκέντρωσης 20g/l, παρουσία ιόντων Fe³⁺, συγκέντρωσης 6 g/l, για τη διαλυτοποίηση του Ag και Au. Για 10% πυκνότητα πολφού, 200rpm ρυθμό ανάδευσης και θερμοκρασία 25°C, εκχυλίστηκε το 84,3% και το 71,4% του Au και του Ag, αντίστοιχα. Το στερεό υπόλειμμα εκχυλίστηκε εκ νέου με 5N HCl, 1% v/v H₂O₂ και 10% v/v NaClO για την ανάκτηση του Pd και του υπόλοιπου Au. Για 10% πυκνότητα πολφού, 300rpm ρυθμό ανάδευσης και θερμοκρασία 62 °C, εκχυλίστηκε το 97,87%, το 6% και το 16,5% του Pd, του Au και του Ag, αντίστοιχα. Για την ποσοτική ανάκτηση του Au και του Pd από το κυοφορούν διάλυμα, έγινε καταβύθιση μετά από αναγωγή με χρήση 2g/l τετραϋδροβορικού νατρίου (SBH).

Οι Ficeriona, Balaz & Gock (62) χρησιμοποίησαν θειοθειικό αμμώνιο σε προκατεργασμένο στερεό αποβλήτων ΠTK. Συγκεκριμένα χρησιμοποίησαν 0,5M (NH₄)₂S₂O₃ και 1M NH₃, για την εκχύλιση των πολύτιμων μετάλλων (Ag, Au, Pd) παρουσία 0,2M CuSO₄. Για 8% πυκνότητα πολφού, 500rpm ρυθμό ανάδευσης και θερμοκρασία 40 °C, εκχυλίστηκε το 90%, το 98% και το 93% του Pd, του Au και του Ag, αντίστοιχα.

Οι Lee, Tang & Popuri (63), μελέτησαν την επίδραση τεσσάρων διαφορετικών μέσων εκχύλισης στην ανάκτηση των Cu, Ag και Au. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν ως μέσα εκχύλισης τα H₂SO₄, NH₃, HCl – HNO₃ και SC(NH₂)₂. Ο Πίνακας 3.2 παρουσιάζει τις συνθήκες και τα αποτελέσματα.

Πίνακας 3.2

Συνθήκες εκχύλισης στη μελέτη των Lee et al., 2011

	Μέσο Εκχύλισης			
	H ₂ SO ₄	NH ₃	HCl – HNO ₃	SC(NH ₂) ₂
Συγκέντρωση	6N	30% v/v	40% v/v	20g
Οξειδωτικό Μέσο	-	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ (45,6g)	-	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (5,2g)
Χρόνος επαφής	8h	1h	1h	24h
Πυκνότητα πολφού	0,05g/L	0,05g/L	0,05g/L	0,05g/L
Θερμοκρασία	50°C	27°C	27°C	60°C
% Ανάκτησης Cu	100	88,87	100	100
% Ανάκτησης Ag	90,37	100	88,51	100
% Ανάκτησης Au	6,05	12,76	100	69,36

4 Χρήσιμα Μέταλλα Περιεχόμενα σε ΠΤΚ

Γενικά, τα μέταλλα χαρακτηρίζονται από το αργυρόλευκο χρώμα τους και τη λάμψη τους, έχουν υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και σχηματίζουν ελάσματα και σύρματα (64). Θα μπορούσε να γίνει μια κατηγοριοποίηση βάσει της μαγνητικής του ικανότητας σε μαγνητικά, όπως είναι ο σίδηρος και το νικέλιο, και μη μαγνητικά, όπως είναι ο χαλκός. Με βάση την πυκνότητα του κάθε μετάλλου, μπορεί να γίνει διαχωρισμός σε ελαφρά και βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα, όπως είναι ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος, μπορεί να είναι τοξικά. Τέλος, μπορεί να γίνει κατηγοριοποίηση, με βάση τη διαβρωτικότητα τους, σε βασικά μέταλλα και ευγενή μέταλλα. Ο όρος βασικά αφορά στα μέταλλα, τα οποία μπορούν εύκολα να οξειδωθούν παρουσία κάποιου όξινου διαλύματος. Τέτοια μέταλλα είναι ο σίδηρος, ο χαλκός, το νικέλιο, ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, ο κασσίτερος κλπ. Για την περιγραφή των μη βασικών μετάλλων, δηλαδή τα μέταλλα που δεν διαβρώνονται εύκολα, χρησιμοποιήθηκε ο όρος ευγενές μέταλλο. Τα ευγενή μέταλλα αποτελούνται από τα πολύτιμα μέταλλα (άργυρος, χρυσός, πλατίνα) και κατηγορίες μετάλλων, όπως είναι οι σπάνιες γαίες.

Λόγω της υψηλής μεταλλικής περιεκτικότητας των ΠΤΚ και της οικονομικής αξίας των πολυτίμων μετάλλων, οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται στην ανάκτηση μετάλλων όπως ο χαλκός, ο άργυρος, ο χρυσός και η πλατίνα. Ωστόσο, και ο κασσίτερος παρουσιάζει μεγάλη αξία, ιδιαίτερα, για τη βιομηχανία των ηλεκτρονικών. Σύμφωνα με τα δεδομένα της προηγούμενης δεκαετίας, πάνω από το 44% του εξευγενισμένου κασσιτέρου χρησιμοποιήθηκε ως συγκολλητικό υλικό από τη βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών, με την τιμή του να αυξάνεται σημαντικά. Ο Πίνακας 4.1 παρουσιάζει την κατά μέσο όρο περιεκτικότητα των ΠΤΚ σε κασσίτερο, χαλκό, άργυρο και χρυσό, και την οικονομική τους αξία. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, αποφασίστηκε να μελετηθεί η ανάκτηση για τα ακόλουθα μέταλλα: κασσίτερος, χαλκός, άργυρος και χρυσός.

Πίνακας 4.1

Περιεκτικότητα των κασσιτέρου (Sn), χαλκού (Cu), αργύρου (Ag) και χρυσού (Au) στις ΠΤΚ και η τιμή τους.

Μέταλλο	Κατά μέσο όρο περιεκτικότητα στις ΠΤΚ (%wt.)	Τιμή* (\$/kg)	Τιμή (\$) ανά tn ΠΤΚ
Sn	3,0	24	720
Cu	20	9	1800
Ag	0,10	800	800
Au	0,03	65000	19500

* Χρηματιστήριο μετάλλων Λονδίνου (18/04/2023)

4.1 Κασσίτερος

4.1.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Ο κασσίτερος (Sn) είναι ένα μαλακό αργυρόλευκο μέταλλο, με χαμηλή αντοχή εφελκυσμού και σταθερό ως προς το οξυγόνο και το νερό, καθώς σχηματίζει στρώμα οξειδίου. Κάτω από τους 13,2°C, η β-αλλοτροπική μορφή του μετάλλου (β-Sn) μετατρέπεται αργά σε σκόνη (α-αλλοτροπική μορφή, α-Sn). Το φαινόμενο είναι γνωστό ως "λέπρα κασσιτέρου" (tin pest), γεγονός που οδηγεί σε σταδιακή κονιοποίηση του κασσιτέρου σε χαμηλές θερμοκρασίες (65).

Πίνακας 4.2

Φυσικοχημικές ιδιότητες κασσιτέρου

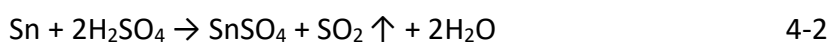
Ιδιότητες	Τιμή
Σημείο τήξης (°C)	232
Σημείο βρασμού (°C)	2623
Ειδικό Βάρος (g/cm ³)	7.31
Παρουσία στη γη (ppm)	2.1

Το κυριότερο φυσικό ορυκτό του κασσιτέρου είναι ο κασσιτερίτης, SnO_2 , και σε μικρότερο ποσοστό, μικτά θειούχα ορυκτά, όπως ο σταννίτης, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Η τοξικότητα του μετάλλου και ορισμένων ανόργανων ενώσεών του είναι μικρή. Ωστόσο, οι οργανικές ενώσεις του θεωρούνται τοξικές και αποτελούν τον μεγαλύτερο κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Διατηρούνται στο περιβάλλον για μεγάλα χρονικά διαστήματα, καθώς δεν είναι βιοαποδομίσιμες και επιδρούν στα υδάτινα οικοσυστήματα, καθώς είναι τοξικές σε άλγη, μύκητες και φυτοπλαγκτόν. Οι πιο τοξικές οργανικές ενώσεις κασσιτέρου είναι ο τριβουτυλο-κασσίτερος (TBT) και ο τρι-φαινυλο-κασσίτερος (TPT). Πάραυτα, τέτοιες ενώσεις συνεχίζουν να εφαρμόζονται ευρέως στη βιομηχανία (μπογιές, πλαστικά, φυτοφάρμακα). (66) (67) (68)

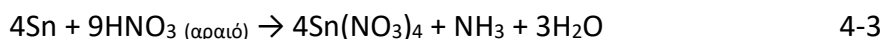
4.1.2 Χημεία

Ο κασσίτερος εμφανίζεται στις ενώσεις του σε δύο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις: ως Sn^{2+} και ως Sn^{4+} . Τα άλατα του δισθενούς κασσιτέρου είναι ισχυρά αναγωγικά μέσα και παρουσιάζουν ετεροπολικό χαρακτήρα. Αντίθετα, τα άλατα του τετρασθενούς κασσιτέρου είναι ασθενή οξειδωτικά μέσα και έχουν ομοιοπολικό χαρακτήρα. Για παράδειγμα, ο δισθενής χλωριούχος κασσίτερος (SnCl_2) είναι ένυδρο κρυσταλλικό στερεό ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ενώ ο τετρασθενής (SnCl_4) είναι υγρό, το οποίο ατμίζει έντονα στον αέρα, λόγω ενυδάτωσης του από την ατμοσφαιρική υγρασία (65).

Παρουσία αραιών διαλυμάτων υδροχλωρικού και θεικού οξέος, ο κασσίτερος διαλύεται με αργό ρυθμό, ο οποίος αυξάνεται σε θερμά και πυκνά διαλύματα.

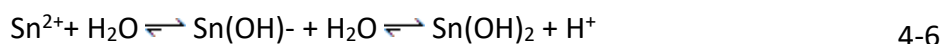


Σε επαφή με αραιό νιτρικό οξύ διαλύεται αργά, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νιτρικού οξέος και σε αντίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου, αντιδρά ταχύτατα σχηματίζοντας λευκό αδιάλυτο ίζημα μετακασσιτερικού οξέος, H_2SnO_3 .

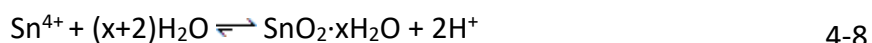


Σε αντίδραση με βασικά διαλύματα ο κασσίτερος σχηματίζει ανιοντικά σύμπλοκα, $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Για να διατηρηθούν σταθερά τα διαλύματα του δισθενούς κασσιτέρου απαιτείται ισχυρώς όξινο περιβάλλον. Αραίωση των διαλυμάτων αυτών με νερό οδηγεί σε υδρόλυση και σχηματισμό δυσδιάλυτου βασικού άλατος υδροξειδίου του κασσιτέρου, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, το οποίο είναι τυπικό επαμφοτερίζον υδροξείδιο και διαλύεται σε ισχυρές βάσεις (69) (70) (71).



Παρόμοια συμπεριφορά επιδεικνύουν και τα διαλύματα του τετρασθενούς κασσιτέρου, τα οποία υδρολύονται ακόμη πιο εύκολα παρέχοντας λευκό ίζημα ένυδρου SnO_2 .



Μια σημαντική ιδιότητα των αλάτων του κασσιτέρου, η οποία καθιστά τα διαλύματα του σταθερά, είναι ο σχηματισμός σταθερών συμπλόκων παρουσία χλωροϊόντων σε ισχυρώς όξινο περιβάλλον (72) (73).



Ο κασσίτερος σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον δρα ως ισχυρό αναγωγικό αντιδραστήριο με χαρακτηριστικές τις αντιδράση αναγωγής του Fe^{3+} και του Sn^{4+} .



4.1.3 Χρήσεις και εφαρμογές

Η παγκόσμια παραγωγή κασσιτέρου υπερβαίνει τους 140.000 τόνους ετησίως, ενώ τα διαθέσιμα λειτουργικά αποθέματα υπολογίζονται σε πάνω από 4 εκ. τόνους. Κυριότερες χώρες παραγωγοί είναι η Κίνα, η Ινδονησία, το Περού, η Βολιβία και η Βραζιλία. Ο κασσίτερος αποτελεί το κύριο συστατικών πολλών κραμάτων, όπως είναι ο μπρούτζος (Cu – Sn), το συγκολλητικό κράμα ή αλλιώς καλάι (Pb – Sn), το οποίο χρησιμοποιείται στα ηλεκτρονικά κυκλώματα και το κράμα νιόβιου – κασσιτέρου, το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή υπεραγωγίμων μαγνητών. Λόγω της χαμηλής διαβρωτικότητας του, χρησιμοποιείται για την επικάλυψη διάφορων μετάλλων, ως αντιδιαβρωτικό. Η επεξεργασία αυτή των μετάλλων με τον κασσίτερο ονομάζεται επικασσιτέρωση ή γάνωμα. Παραδείγματα επικασσιτέρωσης είναι ο επικασσιτερωμένος χάλυβας και ο λευκοσίδηρος (λαμαρίνα από σίδηρο ή χάλυβα με λεπτή επικάλυψη από κασσίτερο), ο οποίος χρησιμοποιείται για την κατασκευή μεταλλικών δοχείων συσκευασίας τροφίμων (κονσέρβες). (74) (75)

Σημαντικές χημικές ενώσεις του κασσιτέρου με βιομηχανική χρήση είναι τα χλωριούχα και θειούχα άλατα του, όπως τα SnCl_2 , SnCl_4 , $\text{Sn}_x(\text{SO}_4)_y$, τα οξειδία του (SnO_2) και οι καρβοξυλικές ενώσεις του ($\text{B}_2\text{F}_8\text{Sn}$, $\text{Sn}(\text{OH})_x$). Συγκεκριμένα, το άνυδρο οξείδιο του κασσιτέρου (SnO_2) χρησιμοποιείται στη βιομηχανία γυαλιού και κεραμικών ως αδιαφανοποιητής, παρέχοντας προστασία από τη φθορά. Αυτό οδηγεί στη χρήση του σε φούρνους διάφανων σωλήνων, συναγερμούς υαλοπινάκων ασφάλειας, υλικά θωράκισης ηλεκτρικού πεδίου κλπ. Τα κασσιτερικά άλατα χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρολυτικά κελιά, ενώ κράματα κασσιτέρου με πλατίνα (Pt) ή ρήνιο (Re) χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις. Ενώσεις κασσιτέρου χρησιμοποιούνται, ακόμη, ως αναγωγικά μέσα, ως πρόσθετα σε επιβραδυντικά πυρκαγιάς και σε ανιχνευτές αερίων, χάρη στην ιδιότητά τους να αυξάνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους παρουσία καπνού, η οποία

δημιουργεί ηλεκτρικό σήμα. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως ημιαγωγός σε ηλεκτρονικές συσκευές και φωτοβολταϊκά. Τέλος, οργανικές ενώσεις του χρησιμοποιούνται ως σταθεροποιητές πολυμερών σε βαφές και πλαστικά, ως βιοκτόνα σε φυτοφάρμακα και αντιμικροβιακές επιφάνειες και έχει εφαρμογές στην ιατρική ως αντικαρκινικός παράγοντας (76).

4.2 Χαλκός

4.2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Ο χαλκός (Cu) είναι μέταλλο μαλακό, ελατό και όλκιμο, με ερυθρή απόχρωση και εξαιρετική αγωγιμότητα. Τα κυριότερα ορυκτά του χαλκού είναι ο χαλκοπυρίτης (CuFeS_2), ο κυπρίτης (Cu_2O), ο χαλκοσίτης (Cu_2S), ο μαλαχίτης ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) και ο αζουρίτης ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). Ως αυτοφυής συναντάται πολύ σπάνια. Οι ενώσεις του χαλκού είναι τοξικές (77).

Πίνακας 4.3

Φυσικοχημικές ιδιότητες χαλκού.

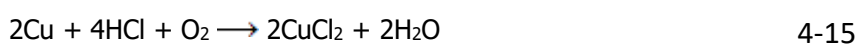
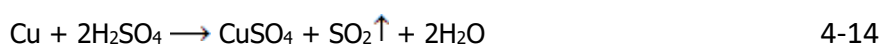
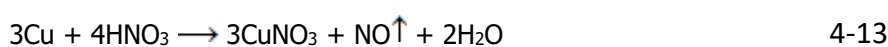
Ιδιότητες	Τιμή
Σημείο τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	1083
Σημείο βρασμού ($^{\circ}\text{C}$)	2570
Ειδικό Βάρος (g/cm^3)	8,96
Παρουσία στη γη (ppm)	50

4.2.2 Χημεία

Ο χαλκός απαντάται στις εξής οξειδωτικές καταστάσεις: 0, +1, +2, +3 και +4. Από αυτές οι συνηθέστερες είναι +1 και +2. Σε υδατικά διαλύματα εμφανίζεται, κυρίως, σε δισθενή μορφή (Cu^{2+}), που χαρακτηρίζεται από το κυανό χρώμα των διαλυμάτων του. Τα δισθενή ιόντα του δεν υδρολύονται εύκολα και τα διαλύματά τους παραμένουν διαυγή. Ως μονοσθενής, εμφανίζεται μόνο υπό τη μορφή συμπλόκων ή υπό τη μορφή στερεών και

δυσδιάλυτων αλάτων όπως τα αλογονίδια CuX (X: Cl, Br, I). Σε αντίθεση με τις ενώσεις του δισθενούς χαλκού, οι ενώσεις του μονοσθενούς είναι άχρωμες. (78)

Ο χαλκός είναι αδρανές μέταλλο με αντοχή στη διάβρωση σε ουδέτερες ή ελαφρά αλκαλικές συνθήκες, λόγω παθητικοποίησής του και σχηματισμού προστατευτικού φιλμ οξειδίου του χαλκού. Σε όξινα περιβάλλοντα διαβρώνεται με οξειδωτικά οξέα, όπως το νιτρικό οξύ (HNO₃) και το πυκνό και θερμό διάλυμα θειικού οξέος (H₂SO₄) (79). Σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl), απαιτείται η προσθήκη οξειδωτικού μέσου (O₂, H₂O₂) για τη διάβρωση του χαλκού (80).



4.2.3 Χρήσεις και εφαρμογές

Χάρη στην υψηλή αγωγιμότητά του, ο μεταλλικός χαλκός χρησιμοποιείται ως ηλεκτρικός αγωγός για την παραγωγή, διανομή και μετάδοση ηλεκτρικής ενέργειας, και ως υλικό κατασκευών στις μεταφορές και σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές. Χρησιμοποιείται, επίσης, και υπό μορφή κραμάτων με τα σημαντικότερα να είναι τα κάτωθι (81):

Ορείχαλκος: πρόκειται για κράματα χαλκού – ψευδαργύρου, με σημαντικές ιδιότητες όπως κατεργασιμότητα, ολκιμότητα, αντίσταση κατά της διάβρωσης, σκληρότητα, αντιμικροβιακή δράση, υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα.

Μπρούτζος: κράμα χαλκού – κασσιτέρου με εφαρμογή από την αρχαιότητα.

Χαλκονικέλιο: πρόκειται για κράμα χαλκού – νικελίου με πολύ καλή αντοχή στη θαλάσσια διάβρωση και υψηλή ολκιμότητα σε σχέση με τον καθαρό χαλκό.

Χαλκόβηρύλλιο: πρόκειται για κράμα χαλκού – βηρυλλίου και αποτελεί το σκληρότερο και παράλληλα ελαστικότερο κράμα χαλκού. Οι μηχανικές ιδιότητες του και η αντοχή του είναι

παρόμοιες με αυτές των χαλύβων. Χαρακτηριστική ιδιότητα είναι ότι τα εργαλεία που κατασκευάζονται από αυτό το κράμα δεν παράγουν σπινθήρες. Χάρης σε αυτή την ιδιότητα χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανίες όπου παρατηρούνται επικίνδυνα αέρια (υγραεριοφόρα πλοία, εξέδρες εξόρυξης πετρελαίου κλπ.). Η παγκόσμια παραγωγή υπερβαίνει τους 15,6 εκ. τόνους ετησίως με κυριότερες χώρες παραγωγής τις: Χιλή, Περού, ΗΠΑ, Κίνα, Αυστραλία, Ρωσία και Καναδά.

4.3 Άργυρος

4.3.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Ο άργυρος (Ag) είναι μέταλλο μαλακό, ελατό και όλκιμο, ημιευγενές, το οποίο προσβάλλεται από το θείο, θειούχες ενώσεις και το όζον, τα οποία μαυρίζουν την αστραφτερή, ανακλαστική επιφάνεια του. Έχει εξαιρετικές ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες και θεωρείται ο καλύτερος αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας (82).

Πίνακας 4.4

Φυσικοχημικές ιδιότητες αργύρου

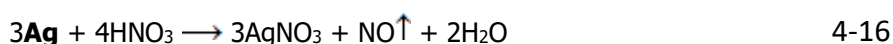
Ιδιότητες	Τιμή
Σημείο τήξης (°C)	962
Σημείο βρασμού (°C)	2212
Ειδικό Βάρος (g/cm ³)	10,5
Παρουσία στη γη (ppm)	0,08

Παγκοσμίως παράγονται περίπου 20 χιλ. τόνοι ετησίως, με κυριότερες χώρες παραγωγούς το Περού, το Μεξικό, την Κίνα, τη Χιλή, τις ΗΠΑ και τον Καναδά. Αμιγή ορυκτά του αργύρου, όπως ο αργυρίτης (Ag₂S) και ο χλωραργυρίτης (AgCl), είναι σχετικώς σπάνια, ενώ ακόμα σπανιότερα συναντάται αυτοφυής. Λαμβάνεται, κυρίως, ως παραπροϊόν παραγωγής άλλων μετάλλων (Cu, Pb), στα θειούχα ορυκτά των οποίων βρίσκεται σε πολύ μικρές, αλλά, εκμεταλλεύσιμες ποσότητες.

4.3.2 Χημεία

Σε υδατικά διαλύματα, ο άργυρος εμφανίζεται υπό μορφή μονοσθενών ιόντων (Ag^+). Ενώσεις δισθενούς αργύρου (Ag^{2+}) παρασκευάζονται με ηλεκτρολυτική οξείδωση ή με χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων (π.χ. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), αλλά είναι εξαιρετικά βραχύβιες παρουσία ύδατος (83).

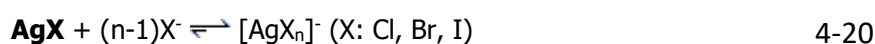
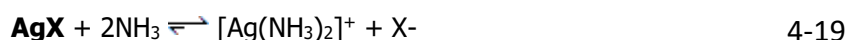
Ο άργυρος διαβρώνεται μόνο από οξειδωτικά οξέα, όπως είναι το νιτρικό οξύ (79), ενώ δεν προσβάλλεται από διαλύματα ισχυρών βάσεων. Τα ιόντα αργύρου δεν υδρολύονται εύκολα και δεν απαιτείται οξίνιση των διαλυμάτων τους.



Τα άλατα του αργύρου και τα διαλύματά τους είναι φωτοευαίσθητα και πρέπει να φυλάσσονται σε σκουρόχρωμες φιάλες. Ανάλογη διάσπαση παρατηρείται παρουσία ιχνών οργανικών ή γενικά αναγωγικών ουσιών (ιδιαίτερα παρουσία φωτός) (84). Σε αλκαλικά διαλύματα και απουσία συμπλεκτικών αντιδραστηρίων, ο άργυρος σχηματίζει καστανόχρωμο οξείδιο (Ag_2O).

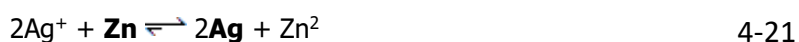


Κύριο χαρακτηριστικό του αργύρου είναι ο σχηματισμός δυσδιάλυτων αλάτων με τα αλογονοϊόντα Cl^- , Br^- , I^- , F^- . Για παράδειγμα, παρουσία χλωροϊόντων σχηματίζει αδιάλυτο, λευκό ίζημα χλωριούχου αργύρου. Αυτές οι δυσδιάλυτες ενώσεις σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα παρουσία οργανικών αμινών ή περίσσειας αλογονοϊόντων, με αποτέλεσμα τη μερική ή πλήρη διαλυτοποίησή τους.



Τα ιόντα αργύρου ανάγονται εύκολα από αναγωγικές ουσίες προς μεταλλικό άργυρο, ο οποίος καθιζάνει ως μαύρο ίζημα. Επίσης, ανάγονται εύκολα προς μεταλλικό άργυρο από

μέταλλα με υψηλότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό, όπως είναι ο χαλκός και ο ψευδάργυρος. Στην περίπτωση που η αναγωγή αυτή γίνει με αργό ρυθμό, τότε ο άργυρος επικολλάται στα τοιχώματα του δοχείου σχηματίζοντας κατοπτρική επικάλυψη. Όσο βραδύτερα γίνει η αναγωγή των ιόντων και η απόθεση τους (αραιότερα διαλύματα αντιδραστηρίων), τόσο επιτυχέστερη είναι παρασκευή της κατοπτρικής επιφάνειας:



4.3.3 Χρήσεις και εφαρμογές

Ο άργυρος χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα για την κατασκευή κοσμημάτων, σε αντικείμενα οικιακής χρήσης (ως κράμα με χαλκό: 92,5% Ag + 7,5% Cu), σε φωτογραφικά φιλμ, σε ηλεκτρολογικά εξαρτήματα και στους καθρέπτες. Οι ενώσεις του (κυρίως ο AgNO₃) χρησιμοποιούνται ως χημικά αντιδραστήρια και ως μικροβιοκτόνα (85) (86). Τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερη μελέτη έχει γίνει για τα νανοσωματίδια του αργύρου (AgNPs), τα οποία παρουσιάζουν μοναδικές φυσικοχημικές, οπτικές και βιολογικές ιδιότητες, όπως είναι η αντικρκική και αντικαρκινική τους δράση και η ευαισθησία που παρουσιάζουν στο φως και τη ραδιενέργεια (87).

4.4 Χρυσός

4.4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Ο χρυσός (Au) είναι ένα πυκνό, μαλακό, αστραφτερό, ελατό και όλκιμο μέταλλο. Από χημικής πλευράς, είναι μέταλλο μετάπτωσης και ένα από τα πιο αδρανή χημικά στοιχεία. Στη φύση, συναντάται ως αυτοφυές μέταλλο, ανάμεσα σε πετρώματα, σε «φλέβες» ή σε κοιτάσματα. Έχει βρεθεί, επίσης, σε μορφή διαφόρων στερεών και σε φυσικά κράματα με χαλκό και παλλάδιο. Το μεγαλύτερο μέρος του χρυσού στη Γη βρίσκεται βαθιά μέσα στον πυρήνα της, λόγω της υψηλής πυκνότητάς του. Σχεδόν όλος ο χρυσός που χρησιμοποιείται, εναποτέθηκε στην επιφάνεια της γης από μετεωρίτες (88).

Πίνακας 4.5

Φυσικοχημικές ιδιότητες χρυσού

Ιδιότητες	Τιμή
Σημείο τήξης (°C)	1064
Σημείο βρασμού (°C)	2700
Ειδικό Βάρος (g/cm ³)	19,3
Παρουσία στη γη (ppb)	4,0

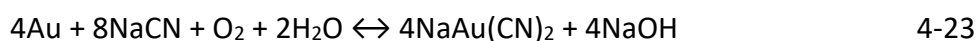
Ο χρυσός είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας και έχει ανακλαστικές ιδιότητες ενάντια στην υπέρυθη ακτινοβολία. Είναι θερμοδυναμικά σταθερός και διαβρώνεται μόνο σε πολύ όξινα ή πολύ αλκαλικά περιβάλλοντα, παρουσία ισχυρών οξειδωτικών μέσων. (64)

4.4.2 Χημεία

Οι οξειδωτικές βαθμίδες του χρυσού είναι -1, 1, 2, 3, 4, 5. Ο χρυσός δεν αντιδρά με τα βασικά οξέα (H₂SO₄, HNO₃, HCl) ή διαλύματα βάσεων. Μπορεί να διαλυτοποιηθεί από διάλυμα βασιλικού ύδατος, δηλαδή διάλυμα υδροχλωρικού οξέος με νιτρικό οξύ. Το υδροχλωρικό οξύ απαιτείται για τη διάρρηξη του προστατευτικού φιλμ στην επιφάνεια του χρυσού και το νιτρικό οξύ χρησιμοποιείται λόγω του ισχυρά οξειδωτικού χαρακτήρα του (89) (64).



Η πλέον διαδεδομένη μέθοδος ανάκτησης χρυσού από κοιτάσματα ή φτωχά μεταλλεύματα, είναι η συμπλοκοποίηση του με το ανιόν του κυανίου (KCN ή NaCN). Από το κυοφορούν διάλυμα, παραλαμβάνεται με κάποια από τις μεθόδους ανάκτησης, όπως η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η ηλεκτρανάκτηση, η καταβύθιση με ψευδάργυρο και η ιοντοεναλλαγή (90) (27) (55) (91).



Το ηλεκτροχημικό δυναμικό του χρυσού είναι χαμηλότερο από κάθε βασικό μέταλλο, συνεπώς, σε οποιαδήποτε κατιονική μορφή μπορεί εύκολα να αναχθεί σε μεταλλικό χρυσό.

4.4.3 Χρήσεις και εφαρμογές

Ως πολύτιμο μέταλλο, ο χρυσός χρησιμοποιείται, διαχρονικά, στη νομισματοκοπία, και ακόμη και σήμερα, λειτουργεί ως πρότυπο για πολλά νομισματικά συστήματα. Ο χρυσός είναι μέταλλο μεγάλης σημασίας, λόγω της σπανιότητάς του και της ευκολίας στη χρήση του. Χρησιμοποιείται, επίσης, στην κοσμηματοποιία, στην οδοντοτεχνία, για επιμεταλλώσεις ηλεκτρονικού εξοπλισμού, ενώ τα τελευταία χρόνια, έχει αναπτυχθεί η χρήση του ως βιομηχανικός καταλύτης, σε μορφή νανοσωματιδίων. Στον ηλεκτρικό εξοπλισμό, προτιμάται έναντι άλλων μετάλλων, σε σημεία και υποδοχές με χαμηλή τάση, ένταση ρεύματος και μικρό σημείο επαφής, εξαιτίας της αντιδιαβρωτικής του ικανότητας και της υψηλής αγωγιμότητάς του, μετά το χαλκό και τον άργυρο. (92)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5 Πειραματική Διαδικασία

Σκοπός της ερευνητικής εργασίας, που περιγράφεται στο παρόν και στα επόμενα κεφάλαια, είναι η ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής διεργασίας, για την ανάκτηση μετάλλων υψηλής αξίας από απόβλητα πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων, αρχικά σε εργαστηριακή κλίμακα και, στη συνέχεια, σε προ-ημι-βιομηχανική κλίμακα. Το βάρος της μελέτης δόθηκε, πρωτίστως, στην ανάκτηση του κασσιτέρου και του χαλκού και συμπληρωματικά στην ανάκτηση του αργύρου και του χρυσού. Συγκεκριμένα, η βιβλιογραφία για την υδρομεταλλουργική ανάκτηση του κασσιτέρου από τέτοια απόβλητα ήταν ελλιπής και χρειάστηκε συστηματική μελέτη για τη πλήρωση της γνώσης ως προς την εκχύλιση και την παραλαβή του. Η υδρομεταλλουργική ανάκτηση του χαλκού έχει μελετηθεί σε βάθος, ωστόσο, λόγω της πολυπλοκότητας του υλικού, απαιτούνταν μελέτη για την παραλαβή του χαλκού σε υψηλή καθαρότητα. Τέλος, η ανάκτηση των πολυτίμων μετάλλων έπρεπε να μελετηθεί στο υλικό μετά την απομάκρυνση των βασικών μετάλλων και χωρίς απώλειες των πολυτίμων σε προγενέστερα στάδια.

5.1 Πρώτη Ύλη

Το υπό εξέταση αρχικό υλικό προέρχεται από τοπική μονάδα συλλογής και επεξεργασίας ηλεκτρονικών αποβλήτων. Πρόκειται για υλικό, το οποίο προκύπτει ως απόρριμμα, που συγκρατείται στα φίλτρα καθαρισμού αέρα από την παραγόμενη σκόνη κατά την κατάτμηση, στη γραμμή μηχανικής επεξεργασίας των πλακετών. Το στερεό είναι πλούσιο σε μέταλλα (Cu, Zn, Sn, Pb, Fe, Ni, Au, Ag και Pd), με περιεκτικότητες παρόμοιες με αυτές των θραυσμάτων ΠΤΚ.

Το αρχικό υλικό υπέστη βαρυτομετρικό διαχωρισμό σε παλλόμενη τράπεζα, ο οποίος διεξήχθη από την τοπική μονάδα διαχείρισης ΑΗΗΕ. Το βαρύ κλάσμα αποτέλεσε την πρώτη ύλη για τη μελέτη της υδρομεταλλουργικής διεργασίας ανάκτησης των μετάλλων.

Οι προσδιορισμοί για τον χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης κατεργασίας περιέλαβαν:

- (α) τον χαρακτηρισμό ως προς το μέγεθος των κόκκων
- (β) τον προσδιορισμό περιεκτικότητας σε μέταλλα με σύντηξη και ανάλυση με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS)
- (γ) τον χαρακτηρισμό με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDS)

5.2 Αντιδραστήρια

Στο πλαίσιο της μελέτης που έλαβε χώρα στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω χημικά αντιδραστήρια:

1. H_2SO_4 95 – 97% Merck p.a.
2. HCl 37% Merck p.a.
3. HNO_3 70% Sigma-Aldrich p.a.
4. H_2O_2 30% Merck p.a.
5. NaCl Merck p.a.
6. ACORGA M5640 Solvay
7. NaOH Merck p.a.
8. $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50 – 60% Sigma-Aldrich p.a.
9. Πρότυπα διαλύματα AAS σε αμπούλες Fe, Ni, Zn, Sn, Cu, Ag, Au της Merck.

5.3 Σκεύη και Συσκευές

Όλες οι εργαστηριακές δοκιμές, κατά τις οποίες δεν απαιτούνταν προσθήκη θερμότητας, έλαβαν χώρα σε ποτήρια ζέσεως όγκου 100 – 1000ml. Στην περίπτωση θέρμανσης, οι δοκιμές έλαβαν χώρα σε κυλινδρικό υάλινο εκχυλιστήρα όγκου 100 – 500ml, με υάλινο κάλυμμα, που έχει ανοίγματα, για την εισαγωγή υάλινου αναδευτήρα, θερμομέτρου και ψυκτήρα.

Για τη θέρμανση του συστήματος χρησιμοποιήθηκε θερμομανδύας με ενσωματωμένο σύστημα παροχής ισχύος, με δυνατότητα θέρμανσης σε συνδυασμό με υδραργυρικό θερμοόμετρο επαφής, για την αυτόματη ρύθμιση του συστήματος στην επιθυμητή θερμοκρασία (ακρίβεια 0.5°C). Ο θερμομανδύας συνδέθηκε με σύστημα αυτόματης

ρύθμισης της θερμοκρασίας (On - Off Ηλεκτρικός διακόπτης), με σκοπό την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας. Κατά την πειραματική διαδικασία, η αύξηση της θερμοκρασίας ήταν, ορισμένες φορές, κρίσιμος παράγοντας για την επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων.

Για την ανάδευση των διαλυμάτων, όπου αυτή απαιτούνταν, χρησιμοποιήθηκε υάλινος αναδευτήρας, στο κάτω άκρο του οποίου υπήρχαν δύο ζεύγη πτερυγίων και ο οποίος τοποθετείται σε ηλεκτρικό κινητήρα ανάδευσης (HIDOLF R2R 2041) ισχύος 1/40 PS και δυνατότητα επίτευξης από 80 – 2000rpm.

Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με συσκευή TITRANDO (METROHM 902 TITRANDO), εξοπλισμένη με ηλεκτρόδιο για τιμές pH (0.0 – 14.0). Η συσκευή ήταν εξοπλισμένη και με αυτόματο δοσομετρητή (Dosimat 800, METROHM) με τον οποίο πραγματοποιήθηκε το σύνολο των απαιτούμενων αραιώσεων, και οι δοκιμές της χημικής καταβύθισης με αυτόματη ρύθμιση του pH καταβύθισης.

Για την εξαγωγή του χαλκού με οργανικούς διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν διαχωριστικές χοάνες των 250ml και 500ml, στις οποίες πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός των δύο φάσεων, με σκοπό την ανάλυση της υδατικής φάσης μετά την αντίδραση εξαγωγής.

Η ανάμιξη των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε σε κωνικές φιάλες. Για την ογκομέτρηση και αραιώση των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν ογκομετρικές φιάλες, για όγκους μεγαλύτερους των 10ml, ενώ για μικρότερους όγκους χρησιμοποιήθηκε πιπέτα των 5ml (GILSON).

5.4 Μέθοδοι Προσδιορισμών Ανάλυσης

5.4.1 Σύντηξη

Στα προς ανάλυση στερεά εφαρμόστηκε η τεχνική της σύντηξης κατά την οποία το υπό ανάλυση υλικό αναμειγνύεται με διπλάσια ποσότητα κατάλληλου στερεού συλλιπάσματος (flux) και θερμαίνεται στους 1000°C σε φούρνο. Στη συνέχεια, το τήγμα διαλυτοποιείται με υδροχλωρικό οξύ και το διάλυμα οδηγείται προς ανάλυση.

5.4.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών –X (X-Ray Fluorescence, WD - XRF)

Η φασματομετρία φθορισμού ακτινών – X διασποράς μήκους κύματος (wavelength dispersive) χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία είναι μοντέλο Primus 4, του οίκου Rigaku.

5.4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-EDS)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) έχει την ικανότητα να δίνει μεγεθυμένες εικόνες στερεών δειγμάτων, οι οποίες είναι αδύνατο να είναι ορατές με γυμνό οφθαλμό. Χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών, και σε συνδυασμό με τα κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης, για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Το μικροσκόπιο της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη, είναι τύπου Jeol 6380-LV.

5.4.4 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (ASS)

Για την ανάλυση των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Η μέθοδος ανάλυσης βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης, που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενέργειας από τη δέσμη της ακτινοβολίας στην ύλη. Για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιείται ο νόμος του Beer, ο οποίος περιγράφεται από την εξίσωση:

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

όπου,

$-\log T = A$: απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα

T: διαπερατότητα %

ϵ : μοριακή απορροφητικότητα

b: η απόσταση που διανύει η ακτινοβολία στο δείγμα

C: συγκέντρωση

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη είναι τύπου 4100, του οίκου Perkin Elmer.

5.5 Ανάκτηση Κασσιτέρου

5.5.1 Πειραματική διαδικασία εκχύλισης

Για τις δοκιμές εκχύλισης του κασσιτέρου χρησιμοποιήθηκε η χαρακτηρισμένη πρώτη ύλη. Για κάθε δοκιμή, ζυγίστηκε η επιθυμητή μάζα του προς εκχύλιση στερεού και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως. Για την ογκομέτρηση των διαλυμάτων, χρησιμοποιήθηκε ογκομετρικός κύλινδρος, ενώ η ανάμειξη πραγματοποιήθηκε σε κωνική φιάλη, λόγω έκλυσης θερμότητας. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το διάλυμα εκχύλισης προστέθηκε στο στερεό και ο πολφός αναδεύτηκε με γυάλινη ράβδο μέχρι πλήρους διαβροχής του. Μετά το πέρας του χρόνου επαφής, ο πολφός διηθήθηκε, στο διήθημα προσδιορίστηκαν τα μέταλλα Sn, Cu, Fe, Zn, Ni με AAS, το στερεό τοποθετήθηκε στο πυριατήριο για απομάκρυνση της υγρασίας και προσδιορίστηκε το βάρος του μετά την τοποθέτησή του σε ξηραντήρα ώστε να αποκτήσει σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ως εκχυλιστικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν τα θειικό και υδροχλωρικό οξύ, παρουσία ή μη υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 , ως οξειδωτικού μέσου. Μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των εκχυλιστικών μέσων, της πυκνότητας πολφού, της συγκέντρωσης οξειδωτικού μέσου, της θερμοκρασίας, και της παρουσίας/περίσσειας χλωροϊόντων, με προσθήκη NaCl. Δεν μελετήθηκε η χρήση νιτρικού οξέος για την εκχύλιση του κασσιτέρου, λόγω σχηματισμού αδιάλυτου άλατος μετακασσιτερικού οξέος, H_2SnO_3 . Η ανάκτηση του κασσιτέρου, καθώς και των άλλων μετάλλων, υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση (5-1).

$$\% \text{Ανάκτησης Me} = \left(1 - \frac{\text{gMe στο διάλυμα}}{\text{gMe στο στερεό προς εκχύλιση}} \right) \times 100\% \quad (5-1)$$

5.5.2 Πειραματική διαδικασία χημικής καταβύθισης

Μελετήθηκε η καταβύθιση του κασσιτέρου από το κυοφορούν διάλυμα, για κάθε ένα από τα τρία συστήματα εκχύλισης. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η χημική καταβύθιση του κασσιτέρου σε θειικό σύστημα, σε θειικό σύστημα παρουσία χλωροϊόντων και σε χλωριούχο σύστημα. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές καταβύθισης με χρήση NaOH και MgO, ως μέσων εξουδετέρωσης, και μελετήθηκε η επίδραση του pH στην καταβύθιση του κασσιτέρου και άλλων μετάλλων.

Σε κάθε δοκιμή, ελήφθησαν 50ml από το κυοφορούν διάλυμα, τα οποία αραιώθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου τα 70ml, για πρακτικούς λόγους. Στη συνέχεια, προστέθηκε το μέσο εξουδετέρωσης για αύξηση του pH στις τιμές στόχους. Για την επίτευξη της κάθε τιμής, το pH σταθεροποιούνταν για χρόνο μισής ώρας και στη συνέχεια λαμβανόταν δείγμα προς ανάλυση. Η καταβύθιση πραγματοποιήθηκε με ρυθμό ανάδευσης 350rpm και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με το πέρας της καταβύθισης, ο πολφός αφέθηκε σε ηρεμία για 3h και ακολούθησε διαχωρισμός του ιζήματος με διήθηση κενού. Η στοιχειακή σύσταση του ιζήματος πραγματοποιήθηκε με φθορισμομετρία ακτινών - X (WD-XRF).

5.6 Ανάκτηση Χαλκού

5.6.1 Πειραματική διαδικασία εκχύλισης

Για τις δοκιμές εκχύλισης του χαλκού χρησιμοποιήθηκε το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του κασσιτέρου. Σε κάθε δοκιμή, ζυγίστηκε η επιθυμητή μάζα του προς εκχύλιση στερεού και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως. Για την ογκομέτρηση των διαλυμάτων, χρησιμοποιήθηκε ογκομετρικός κύλινδρος, ενώ η ανάμειξη πραγματοποιήθηκε σε κωνική φιάλη, λόγω έκλυσης θερμότητας. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το διάλυμα εκχύλισης προστέθηκε σταδιακά στο στερεό και ο πολφός αναδεύτηκε με γυάλινη ράβδο, μέχρι πλήρους διαβροχής του στερεού. Η προσθήκη έγινε σταδιακά, λόγω της εξώθερμης και βίαιης αντίδρασης που λαμβάνει χώρα παρουσία του οξειδωτικού μέσου. Μετά το πέρας του χρόνου επαφής, ο πολφός διηθήθηκε, στο διήθημα προσδιορίστηκαν τα μέταλλα Cu, Fe, Zn, Ni με AAS, το στερεό τοποθετήθηκε στο

πυριατήριο για απομάκρυνση της υγρασίας και, προσδιορίστηκε το βάρος του μετά την τοποθέτησή του σε ξηραντήρα ώστε να αποκτήσει σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ανάκτηση του χαλκού υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση (5-1).

5.6.2 Πειραματική διαδικασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες

Για την εξαγωγή του χαλκού χρησιμοποιήθηκε οργανικός διαλύτης με εμπορική ονομασία ACORGA M5640. Ο συγκεκριμένος οργανικός διαλύτης εμφανίζεται συχνά σε βιβλιογραφικές αναφορές, για την εκλεκτική ανάκτηση του χαλκού, και επιδεικνύει σημαντικά ποσοστά εξαγωγής (93) (94) (60). Η ογκομέτρηση της υδατικής και οργανικής φάσης πραγματοποιήθηκε με χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου. Η ανάμιξη των φάσεων έλαβε χώρα σε ποτήρι ζέσεως υπό ανάδευση. Για τον διαχωρισμό των φάσεων χρησιμοποιήθηκε διαχωριστική χοάνη.

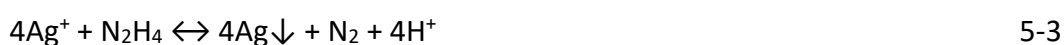
Στην συνέχεια, σχεδιάστηκε η καμπύλη McCabe – Thiele, σύμφωνα με την οποία, μπορεί να υπολογιστεί ο απαραίτητος αριθμός σταδίων για την ποσοτική εξαγωγή του χαλκού σε συγκεκριμένη τιμή pH. Για τον σχεδιασμό της καμπύλης McCabe – Thiele πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με μεταβολή της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης και υπολογίσθηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην οργανική φάση, σύμφωνα με την εξίσωση (5-2).

$$[Me_{οργανική}] = \frac{V_{υδατική}}{V_{οργανική}} \times ([Me_{υδ,αρχική}] - [Me_{υδ,τελική}]) \quad (5-2)$$

5.7 Ανάκτηση Αργύρου

Στο στάδιο της ανάκτησης του χαλκού από το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του κασσιτέρου, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με προσθήκη οξειδωτικού μέσου, με αποτέλεσμα την αντίδραση του αργύρου. Στην περίπτωση της εκχύλισης με θειικό οξύ, ένα μέρος του αργύρου αντιδρά προς σχηματισμό θειικού άλατος, ο οποίος περνά στο κυοφορούν διάλυμα, ενώ το άλλο μέρος παραμένει στο στερεό ως μεταλλικός. Αντιθέτως, παρουσία χλωριδίων στο σύστημα, ο άργυρος σχηματίζει αδιάλυτο άλας χλωριούχου αργύρου.

Επομένως, για να μην υπάρχει απώλεια του αργύρου στο εκχύλισμα του διαλύματος ανάκτησης του χαλκού, επιλέχθηκε ως εκχυλιστικό μέσο το υδροχλωρικό οξύ και για το χαλκό παρουσία οξειδωτικού. Για να διαχωριστεί ο άργυρος με εκχύλιση από το στερεό, είναι απαραίτητη η αναγωγή του χλωριούχου αργύρου σε μεταλλικό με τη βοήθεια ενός αναγωγικού μέσου. Ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο είναι η υδραζίνη (N₂H₄), η οποία και επιλέχθηκε λόγω της απουσίας επικίνδυνων παραπροϊόντων. Σύμφωνα με τους Cheng et al (95), η αναγωγή με υδραζίνη, επηρεάζεται σημαντικά από την αλκαλικότητα του συστήματος και τη θερμοκρασία. Οι αντιδράσεις που προτείνονται από του συγγραφείς, είναι:



Ενώ σε περίπτωση μεγάλης περίσσειας υδραζίνης είναι:



Ο ανηγμένος άργυρος εκχυλίστηκε από το προϊόν της αναγωγής με διάλυμα νιτρικού οξέος. Στο διάλυμα εκχύλισης έγινε προσθήκη οξειδωτικού μέσου H₂O₂, με σκοπό τις πιο έντονες οξειδωτικές συνθήκες στο σύστημα, και επομένως, την ποσοτική ανάκτηση του αργύρου. Λόγω της δυσκολίας προσδιορισμού του ποσοστού αναγωγής του χλωριούχου αργύρου, έγινε η παραδοχή ότι το ποσοστό αναγωγής ισούται με το ποσοστό ανάκτησης του ανηγμένου αργύρου στο διάλυμα του νιτρικού οξέος. Το ποσοστό ανάκτησης του αργύρου υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση (5-1).

5.7.1 Πειραματική διαδικασία αναγωγής

Για την αναγωγή του χλωριούχου αργύρου, χρησιμοποιήθηκε το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του χαλκού. Σε κάθε δοκιμή, ζυγίστηκε η επιθυμητή μάζα του στερεού και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως. Για την ογκομέτρηση των διαλυμάτων, χρησιμοποιήθηκε ογκομετρικός κύλινδρος, ενώ η ανάμειξη πραγματοποιήθηκε σε κωνική φιάλη. Το στερεό προστέθηκε σταδιακά στο διάλυμα, υπό ανάδευση. Με το πέρας του χρόνου επαφής, ο πολφός διηθήθηκε. Για τον υπολογισμό του ποσοστού αναγωγής του χλωριούχου αργύρου σε μεταλλικό, το στερεό υπόλειμμα της αναγωγής οδηγήθηκε προς εκχύλιση με 4M HNO₃,

παρουσία 0,5M H₂O₂ και πυκνότητα πολφού 0,1g/mL. Ο χρόνος εκχύλισης σε όλες τις δοκιμές ήταν 2h και ο ρυθμός ανάδευσης ήταν ίσος με 350rpm. Μετά το πέρας του χρόνου επαφής, ο πολφός διηθήθηκε, στο διήθημα προσδιορίστηκε ο Ag με AAS, το στερεό τοποθετήθηκε στο πυριατήριο για απομάκρυνση της υγρασίας και προσδιορίστηκε το βάρος του μετά την τοποθέτησή του σε ξηραντήρα ώστε να αποκτήσει σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος.

5.7.2 Πειραματική διαδικασία εκχύλισης

Το στερεό προϊόν, που προέκυψε από το στάδιο της αναγωγής, τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως. Για την ογκομέτρηση των διαλυμάτων, χρησιμοποιήθηκε ογκομετρικός κύλινδρος, ενώ η ανάμειξη πραγματοποιήθηκε σε κωνική φιάλη. Το διάλυμα εκχύλισης προστέθηκε στο στερεό. Μετά το πέρας του χρόνου επαφής, ο πολφός διηθήθηκε, στο διήθημα προσδιορίστηκε ο Ag με AAS, το στερεό τοποθετήθηκε στο πυριατήριο για απομάκρυνση της υγρασίας και, προσδιορίστηκε το βάρος του μετά την τοποθέτησή του σε ξηραντήρα ώστε να αποκτήσει σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος.

5.8 Ανάκτηση Χρυσού

Μετά και την απομάκρυνση του αργύρου, το στερεό ήταν εμπλουτισμένο σε χρυσό. Γενικά, μία μέθοδος εκχύλισης του χρυσού με υψηλές αποδόσεις και εύκολη εφαρμογή είναι η κυάνωση (96) (14). Ωστόσο, πολλές αναφορές γίνονται για την τοξικότητα της μεθόδου, με πολλές χώρες παγκοσμίως να νομοθετούν κατά της χρήσης της. Για τον λόγο αυτό, έγινε μια προσπάθεια να αναπτυχθεί μια εναλλακτική μέθοδος ανάκτησης.

Ο χρυσός διαλυτοποιείται σε διάλυμα βασιλικού ύδατος, σχηματίζοντας διαλυτό χλωροσύνπλοκο, [AuCl₄]⁻ (97). Ο χρυσός μπορεί να παραληφθεί από το διάλυμα μέσω αναγωγής και καταβύθισης. Ειδικότερα, μπορεί να αναχθεί προς μεταλλικό χρυσό με την προσθήκη υδραζίνης και να καταβυθιστεί. Η υδραζίνη θεωρείται επικίνδυνο αντιδραστήριο με αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και τον άνθρωπο. Ωστόσο, η τοξικότητα της υδραζίνης αντιμετωπίζεται με χρήση διαλυμάτων ένυδρης υδραζίνης και σε συγκεντρώσεις κάτω του 5% (περίπου 1,5M) (98).

5.8.1 Πειραματική διαδικασία εκχύλισης

Για τις δοκιμές εκχύλισης του χρυσού, χρησιμοποιήθηκε το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του αργύρου. Για κάθε δοκιμή ζυγίστηκε η επιθυμητή μάζα του προς εκχύλιση στερεού και τοποθετήθηκε σε εκχυλιστήρα. Για την ογκομέτρηση των διαλυμάτων, χρησιμοποιήθηκε ογκομετρική φιάλη, ενώ η ανάμειξη πραγματοποιήθηκε σε κωνική φιάλη. Το διάλυμα εκχύλισης προστέθηκε σταδιακά στο στερεό. Στη συνέχεια, ενεργοποιήθηκε η ανάδευση και με χρήση θερμαινόμενου μανδύα επετεύχθη η επιθυμητή θερμοκρασία στο σύστημα, η οποία διατηρήθηκε σταθερή. Η όλη διαδικασία έλαβε χώρα σε απαγωγό. Μετά το πέρας του χρόνου επαφής, ο πολφός διηθήθηκε, στο διήθημα προσδιορίστηκε ο Au με AAS, το στερεό τοποθετήθηκε στο πυριατήριο για απομάκρυνση της υγρασίας και, προσδιορίστηκε το βάρος του μετά την τοποθέτησή του σε ξηραντήρα ώστε να αποκτήσει σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος.

5.8.2 Πειραματική διαδικασία ανάκτησης

Για τις δοκιμές χημικής καταβύθισης του χρυσού χρησιμοποιήθηκε το κυοφορούν διάλυμα της δοκιμής 4.3. Για κάθε δοκιμή ελήφθησαν 50ml κυοφορούντος διαλύματος. Σε ογκομετρική φιάλη παρασκευάστηκε διάλυμα υδραζίνης συγκέντρωσης 1M. Από το διάλυμα υδραζίνης προστέθηκε η απαραίτητη ποσότητα, που αντιστοιχούσε στα επιθυμητά γραμμομόρια (moles), στο υπό ανάδευση κυοφορούν διάλυμα. Μετά το πέρας του χρόνου επαφής, ο πολφός διηθήθηκε.

Μελετήθηκε η επίδραση της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης περίσσειας $[N_2H_4]$ στην καταβύθιση του χρυσού. Ο υπολογισμός της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας υδραζίνης έγινε με βάση την αντίδραση 5-5:



5-5

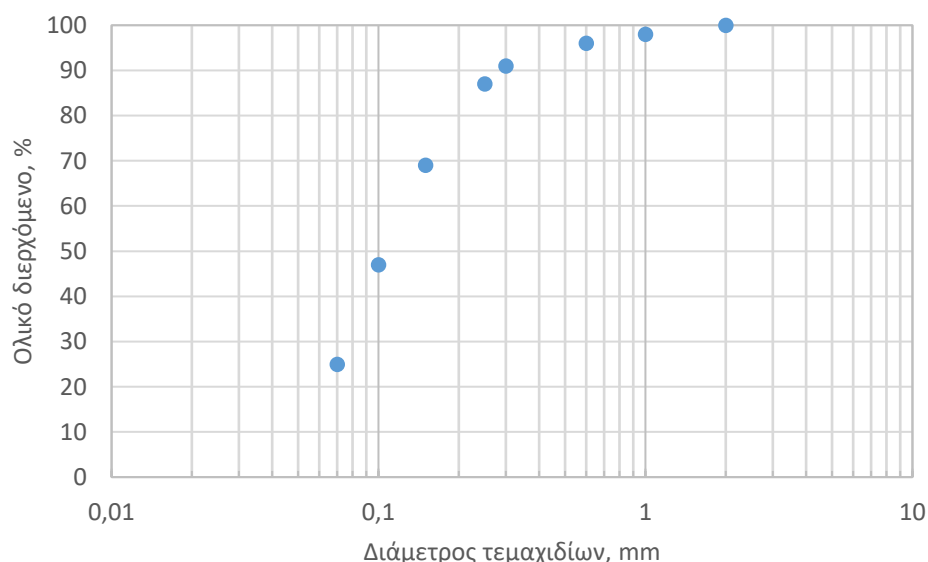
6 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

6.1 Χαρακτηρισμός Πρώτης Ύλης

Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων προέκυψε ότι η πρώτη ύλη είναι ένα μίγμα, το οποίο αποτελείται από μεταλλικές φάσεις: χαλκός, κράματα χαλκού, κράματα αλουμινίου, ανοξείδωτο χάλυβα, κράματα μολύβδου-κασσιτέρου κλπ. (Εικόνα Π 1, Εικόνα Π 2, Εικόνα Π 3).

6.1.1 Κοκκομετρική ανάλυση πρώτης ύλης

Οι μεταλλικές φάσεις του υλικού εντοπίστηκαν, κυρίως, σε τεμαχίδια με μεγαλύτερη διάμετρο λόγω της πλαστικής συμπεριφοράς που παρουσιάζουν και της δυσκολίας θραύσης τους. Σε τεμαχίδια μικρότερης διαμέτρου εντοπίστηκε το πολυμερές υλικό από το οποίο ήταν κατασκευασμένη η βάση των πλακετών. Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται η κοκκομετρική ανάλυση.



Σχήμα 6.1: Κοκκομετρική κατανομή βαρέος κλάσματος σκόνης ΠΤΚ

6.1.2 Χημική σύσταση πρώτης ύλης

Ο Πίνακας 6.1 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα του χημικού προσδιορισμού της πρώτης ύλης με WD-XRF. Η μεταλλική φάση αποτελεί το 56% της πρώτης ύλης. Στην πραγματικότητα, το ποσοστό αυτό είναι μεγαλύτερο, αν συμπεριληφθούν οι περιεκτικότητες σε άλλα μέταλλα και στοιχεία, π.χ. Br, Ca, Cr, Mg, Mn, Na, Ti. Επιπλέον, κάποια μέταλλα, π.χ. Si, Fe, υπάρχουν και υπό μορφή οξειδίων, τα οποία δεν είναι εφικτό να συνυπολογιστούν.

Πίνακας 6.1

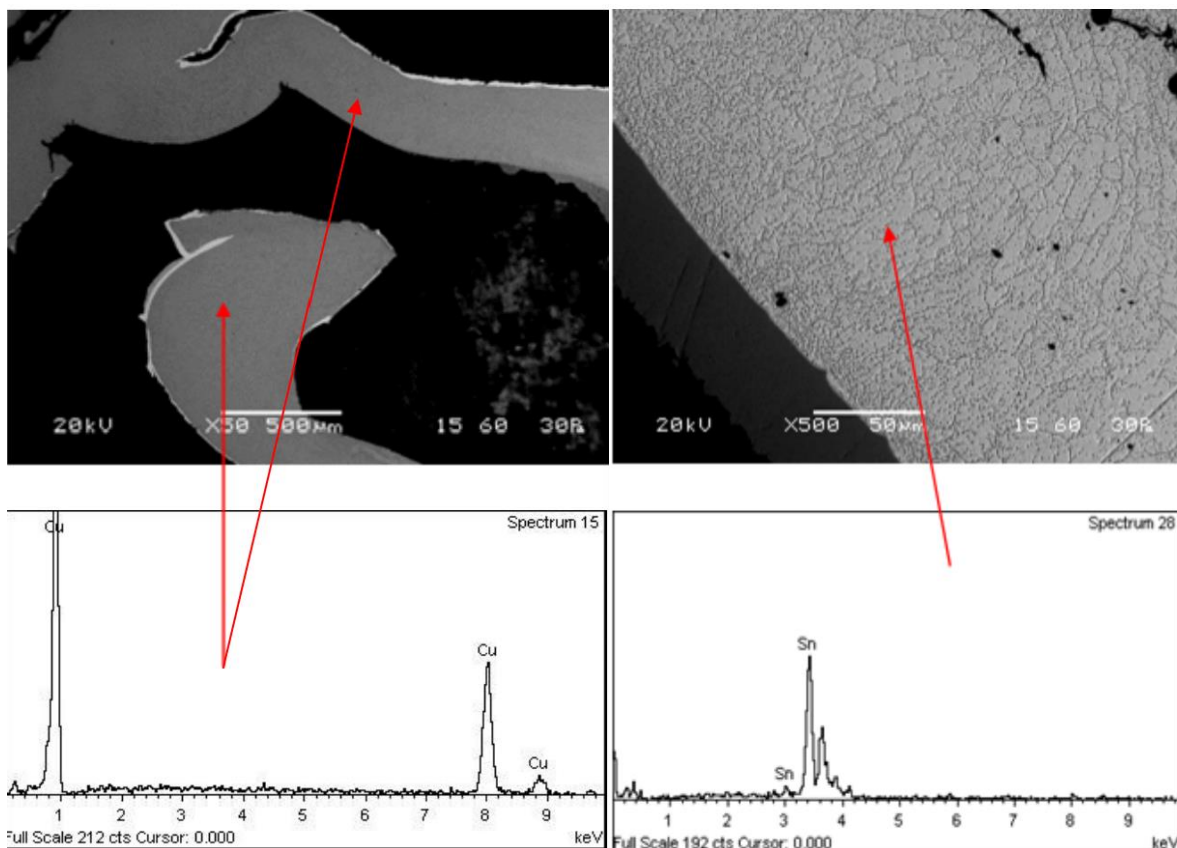
Χημική ανάλυση της σκόνης ΠTK με WD-XRF.

Μέταλλο	Περιεκτικότητα %wt.		
	Τυπική σύσταση ΠTK από βιβλιογραφία (35)	Χημική σύσταση αρχικού υλικού	Χημική σύσταση «πρώτης ύλης»
Sn	1 – 5,6	5,01	7,14
Cu	6 – 27	5,19	20,55
Fe	1,2 – 7,2	8,17	17,69
Zn	0,2 – 2,2	1,90	3,23
Pb	1 – 4,2	1,53	4,59
Ni	0,3 – 5,4	0,76	1,73
Al	2 – 7,2	3,18	0,24
Ag	0,011 – 0,450	0,16	0,50
Au	0,025 – 0,205	-	0,09
Σύνολο		25,9	55,8

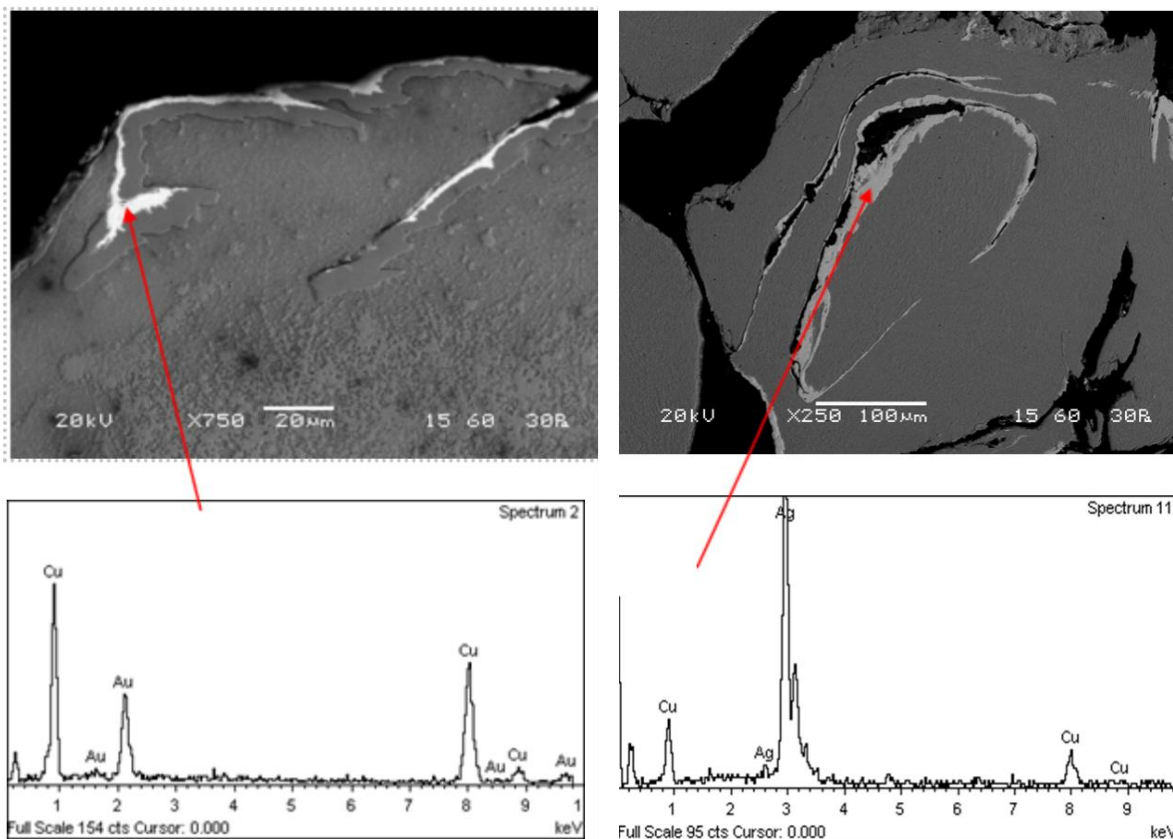
Η χημική σύσταση του αρχικού υλικού ήταν παρόμοια με την προτεινομένη από τη βιβλιογραφία. Μετά τον βαρυμετρικό διαχωρισμό σε παλλόμενη τράπεζα με κοιλώματα, το βαρύ κλάσμα ήταν εμπλουτισμένο στα μέταλλα ενδιαφέροντος. Το βαρύ κλάσμα χρησιμοποιήθηκε για την υδρομεταλλουργική μελέτη ανάκτησης των τεσσάρων μετάλλων (Sn, Cu, Ag, Au) και στο εξής θα αποκαλείται ως «πρώτη ύλη», για λόγους ευκολίας.

6.1.3 Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης με SEM – EDS

Οι Εικόνα 6.1 και 6.2 παρουσιάζουν τον χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης με SEM-EDS, για τα τέσσερα μέταλλα ενδιαφέροντος: κασσίτερος, χαλκός, άργυρος, χρυσός. Ο χρυσός και ο άργυρος ανιχνεύθηκαν, κυρίως, με τη μορφή επικαλύψεων σε υπόστρωμα χαλκού υψηλής καθαρότητας (Εικόνα 6.2). Το πάχος των επικαλύψεων στην περίπτωση του χρυσού ήταν της τάξης των 3-5 μm , ενώ το αντίστοιχο στην περίπτωση των επικαλύψεων αργύρου ήταν αρκετά μεγαλύτερο και κυμαίνονταν από 10-20 μm .



Εικόνα 6.1: Απεικόνιση του κασσιτέρου και του χαλκού στην πρώτη ύλη, σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



Εικόνα 6.2: Απεικόνιση επικάλυψης του αργύρου και του χρυσού σε υπόστρωμα χαλκού, σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

6.2 Ανάκτηση Κασσιτέρου

6.2.1 Εκχύλιση κασσιτέρου με θειικό οξύ

Πραγματοποιήθηκε διερευνητική μελέτη για την ανάκτηση του κασσιτέρου με χρήση θειικού οξέος, H_2SO_4 , ως μέσου εκχύλισης, σε δείγματα της πρώτης ύλης. Ειδικότερα, ως παράγοντες μελετήθηκαν η πυκνότητα πολφού (0,1 g/ml, 0,2 g/mL, 0,3 g/mL), η συγκέντρωση του H_2SO_4 (1N, 3N, 6N), η παρουσία ή όχι οξειδωτικού μέσου (H_2O_2) και η προσθήκη ή όχι NaCl (1M, 3M). Για κάθε παράγοντα που μελετήθηκε πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τριών επαναλήψεων. Στους πίνακες που ακολουθούν οι αριθμοί αποτελούν τον μέσον όρο των επαναλήψεων. Τα συνολικά αποτελέσματα των προσδιορισμών δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.

6.2.1.1 Επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος.

6.2.1.1.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.2 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της επίδρασης της πυκνότητας του πολφού και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην ανάκτηση του κασσιτέρου.

Πίνακας 6.2

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης θειικού οξέος στην ανάκτηση του κασσιτέρου.

A/A	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄			Πυκνότητα πολφού
	(N)	(M)	g/l	gστερεού/mlδιαλύματος
1	2	1	98,1	0,10
2	2	1	98,1	0,20
3	2	1	98,1	0,30
4	6	3	294,2	0,10
5	6	3	294,2	0,20
6	6	3	294,2	0,30
7	12	6	588,5	0,10
8	12	6	588,5	0,20
9	12	6	588,5	0,30

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 50g
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος εκχύλισης: 24h
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των κασσιτέρου (Sn), χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

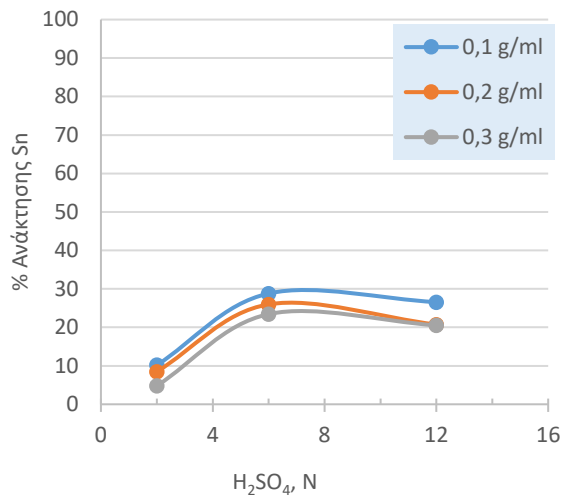
6.2.1.1.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα αποτελέσματα της μελέτης, παρουσιάζει ο Πίνακας 6.3 και το Σχήμα 6.2.

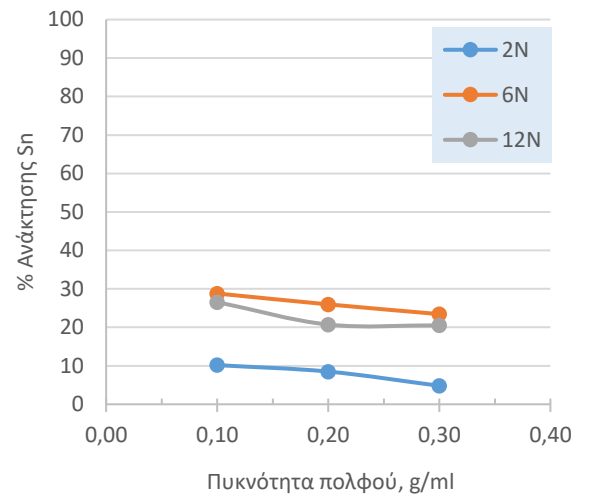
Πίνακας 6.3

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην ανάκτηση του κασσιτέρου.

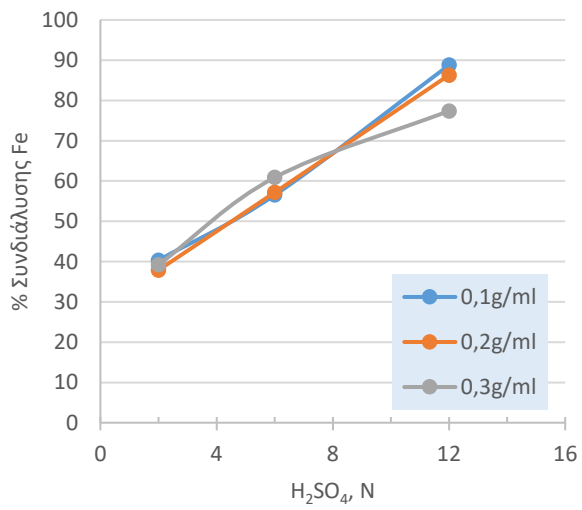
A/A	Sn		Fe		Zn	
	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
1	0,458	10,18	1,556	40,32	0,494	10,97
2	0,765	8,50	2,925	37,89	0,913	10,14
3	0,866	4,81	6,050	39,18	1,925	10,69
4	1,296	28,80	4,363	56,51	0,588	13,06
5	2,337	25,97	4,413	57,16	1,200	13,33
6	4,220	23,44	9,400	60,88	2,650	14,72
7	1,195	26,56	3,813	88,77	0,781	17,36
8	1,865	20,72	6,663	86,30	1,563	17,36
9	3,693	20,52	11,950	77,40	2,750	15,28



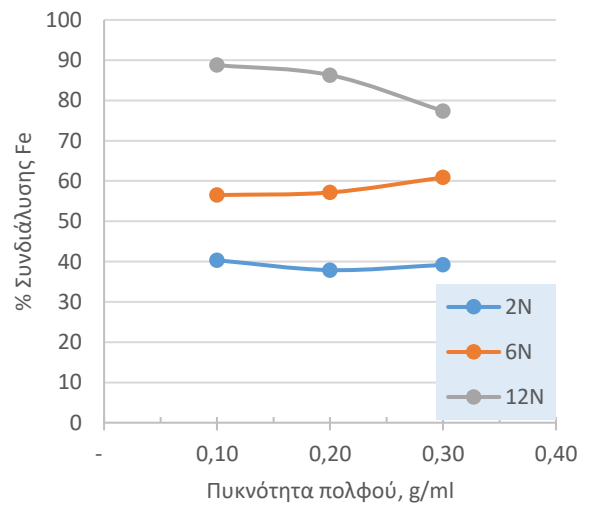
a



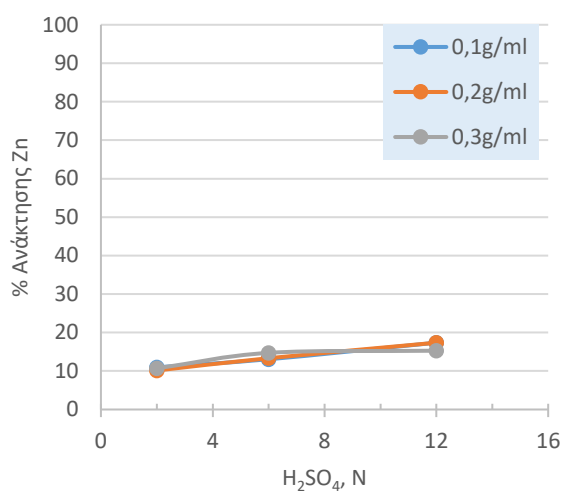
b



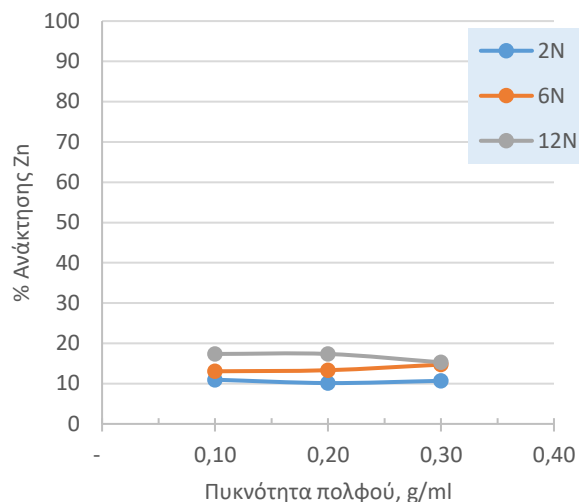
c



d



e



f

Σχήμα 6.2: Επίδραση (a) – (c) – (e) της συγκέντρωσης του θειικού οξέος και (b) – (d) – (f) της πυκνότητας πολφού στην ανάκτηση των Sn, Zn και Fe.

Η μέγιστη ανάκτηση του κασσιτέρου ήταν ίση με 28,8% και επετεύχθη για εκχύλιση σε 6N H₂SO₄ και πυκνότητα πολφού ίση με 0,1 g/ml. Αύξηση της συγκέντρωσης του H₂SO₄ έως 6N οδηγεί σε αύξηση της ανάκτησης του κασσιτέρου, ενώ για συγκεντρώσεις από 6N έως και 12N παρατηρείται μια ελαφρώς αρνητική επίδραση. Οι πιθανές αιτίες για αυτή τη συμπεριφορά είναι δύο. Πρώτον, το γεγονός ότι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση H₂SO₄, μειώνονται τα διαθέσιμα μόρια νερού, τα οποία είναι απαραίτητα για τη διάσταση του θειικού οξέος και, επομένως, μειώνεται η δραστηριότητα του διαλύματος εκχύλισης. Δεύτερον, αύξηση της συγκέντρωσης του H₂SO₄ ευνοεί την οξείδωση του Sn²⁺ σε Sn⁴⁺. Ο Sn⁴⁺ έχει ισχυρή τάση για υδρόλυση (99) (100) και, επομένως, οι θειικές ενώσεις του έχουν μικρότερη διαλυτότητα στο νερό.

Όσον αφορά στα υπόλοιπα μέταλλα, ο χαλκός και το νικέλιο δεν εκχυλίστηκαν. Για συγκεντρώσεις H₂SO₄ από 2N έως 12N, η ανάκτηση του ψευδαργύρου αυξήθηκε κατά περίπου 7 μονάδες, χωρίς να υπερβαίνει το 18%. Αντίθετα, η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του H₂SO₄ είναι ισχυρότερη στη συνδιάλυση του σιδήρου, η οποία αυξάνεται από 40% σε 90%. Η αύξηση της πυκνότητας πολφού είχε μικρή μόνο επίδραση στη

συνδιάλυση του σιδήρου και την ανάκτηση του ψευδαργύρου, δεδομένου ότι οι αντίστοιχες αυξήσεις δεν ξεπέρασαν το 10%.

6.2.1.2 Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου

6.2.1.2.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 , επελέγη για να αυξήσει το δυναμικό του συστήματος και να ευνοήσει την εκχύλιση των χρήσιμων μετάλλων. Ο Πίνακας 6.4 δείχνει τον πειραματικό σχεδιασμό για την οξείδωση και την ανάκτηση του κασσιτέρου.

Πίνακας 6.4

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

A/A	Συγκέντρωση H_2O_2	
	M	g/l
1	0	0
2	2	68,0
3	4	136,1

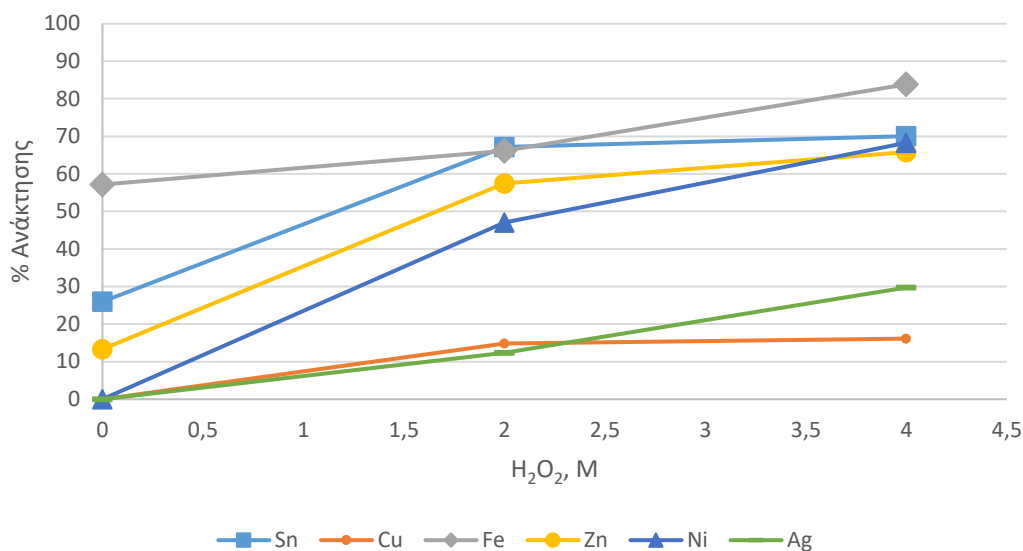
Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 50g
- Συγκέντρωση H_2SO_4 : 6N
- Πυκνότητα πολφού: 0,1g/ml
- Χρόνος εκχύλισης: 24h
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των κασσιτέρου (Sn), χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

6.2.1.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.5 και το Σχήμα 6.3 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.



Σχήμα 6.3: Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

Η παρουσία του οξειδωτικού μέσου ευνοεί την ανάκτηση όλων των μετάλλων. Η ανάκτηση του κασσιτέρου αυξάνεται με προσθήκη H₂O₂, ενώ με αύξηση της συγκέντρωσής του δεν παρατηρείται περαιτέρω αύξηση στο ποσοστό ανάκτησης. Ο θειικός κασσίτερος, είτε δισθενής είτε τετρασθενής, έχει χαμηλή διαλυτότητα και, επομένως, στο διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία μεταξύ διαλυτής και αδιάλυτης φάσης. Η προσθήκη 2M H₂O₂ οδηγεί σε πλήρη αντίδραση του μεταλλικού κασσιτέρου με το θειικό οξύ προς σχηματισμό θειικού κασσιτέρου και, επομένως, η αύξηση της συγκέντρωσης του H₂O₂ δεν οδηγεί σε περαιτέρω ανάκτηση. Ο παραγόμενος θειικός κασσίτερος βρίσκεται σε ένα νέο σημείο ισορροπίας μεταξύ διαλυτής και αδιάλυτης φάσης, με τη διαλυτή φάση να αντιστοιχεί στο 70% του κασσιτέρου.

Ο χαλκός βρίσκεται χαμηλά στην ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων με αποτέλεσμα ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και το νικέλιο να αντιδρούν ταχύτερα και να καταναλώνουν τα αντιδραστήρια κατά προτεραιότητα. Για τον λόγο αυτό, η ανάκτηση του χαλκού αυξάνεται με την προσθήκη H₂O₂, ενώ δεν επιτυγχάνεται περαιτέρω ανάκτηση με αύξηση της

συγκέντρωσης του H_2O_2 . Για τον σίδηρο, τον ψευδάργυρο, το νικέλιο και τον άργυρο, η προσθήκη H_2O_2 και η αύξηση της συγκέντρωσής του επιδρά θετικά στην ανάκτησή τους, με μέγιστες τιμές 84%, 66%, 68% και 30%, αντίστοιχα.

Πίνακας 6.5

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

A/A	Sn		Cu		Fe		Zn		Ni		Ag	
	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος mg/L	Ανάκτηση %
1	1,296	28,80	M. A.*	∅	4,413	57,16	1,200	13,33	M.A.*	∅	M. A.*	∅
2	3,024	67,19	9,476	14,87	5,106	66,13	5,168	57,41	2,351	47,03	18,837	12,38
3	3,154	70,05	10,280	16,13	6,473	83,84	5,962	65,81	3,414	68,28	45,252	29,74

*Μη Ανιχνεύσιμο

6.2.1.3 Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου

6.2.1.3.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Η προσθήκη χλωριούχου νατρίου μελετήθηκε, διότι η παρουσία χλωριδίων στο σύστημα ευνοεί τον σχηματισμό σταθερών κασσιτερικών χλωροσμπλόκων, $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ (72) (73). Ο Πίνακας 6.6 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό.

Πίνακας 6.6

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της παρουσίας χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

Α/Α	Συγκέντρωση NaCl	
	M	g/l
1	0	0
2	1	58,4
3	3	175,3

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 50g
- Συγκέντρωση H_2SO_4 : 6N
- Πυκνότητα πολφού: 0,1g/ml
- Χρόνος εκχύλισης: 24h
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των κασσιτέρου (Sn), χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

6.2.1.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

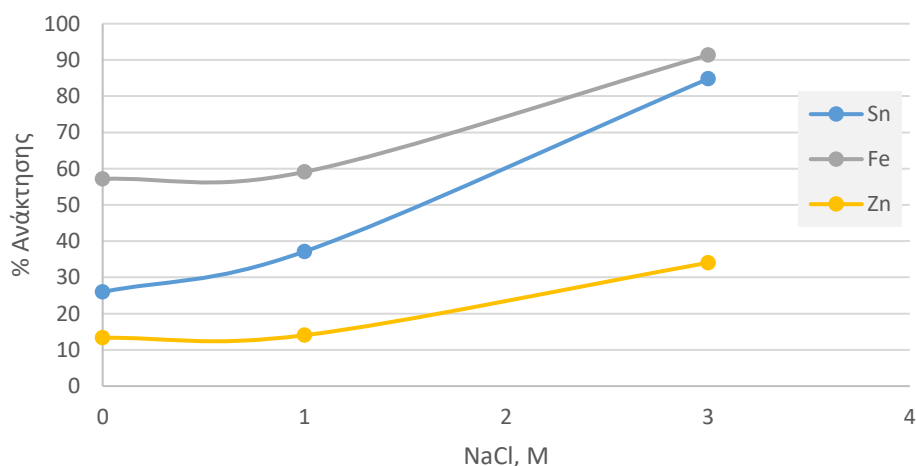
Ο Πίνακας 6.7 και το Σχήμα 6.4 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.7

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

A/A	Sn		Fe		Zn	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
	1	1,296	28,80	4,413	57,16	1,204
2	1,671	37,13	4,563	59,10	1,263	14,03
3	3,815	84,78	7,050	91,32	3,061	34,03

Η προσθήκη χλωριδίων στο σύστημα ευνοεί την ανάκτηση του κασσιτέρου και του ψευδαργύρου και τη συνδιάλυση του σιδήρου, ενώ ο χαλκός και το νικέλιο δεν εκχυλίζονται. Αυτό συμβαίνει λόγω του σχηματισμού χλωροσυμπλόκων, όπως στην περίπτωση του κασσιτέρου και του σιδήρου, τα οποία είναι σταθερά και επικρατούν διατηρώντας τα μέταλλα διαλυτά και οδηγώντας σε υψηλά ποσοστά ανακτήσεων.



Σχήμα 6.4: Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

6.2.2 Εκχύλιση Κασσιτέρου με Υδροχλωρικό Οξύ

Πραγματοποιήθηκε μελέτη για χρήση υδροχλωρικού οξέος, ως μέσου εκχύλισης, σε δείγματα πρώτης ύλης. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν η πυκνότητα πολφού (0,1 g/ml, 0,2 g/ml, 0,3 g/ml), η συγκέντρωση του HCl (2N, 4N, 6N), η θερμοκρασία (25°C, 90°C), ο χρόνος εκχύλισης, η προσθήκη οξειδωτικού μέσου (H₂O₂) και η προσθήκη NaCl (1M, 3M). Για κάθε παράγοντα που μελετήθηκε πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τριών επαναλήψεων. Στους πίνακες που ακολουθούν οι αριθμοί αποτελούν τον μέσον όρο των επαναλήψεων. Τα συνολικά αποτελέσματα των προσδιορισμών δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II.

6.2.2.1 Επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος

6.2.2.1.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.8. παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.8

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος στην ανάκτηση του κασσιτέρου.

Α/Α	Συγκέντρωση HCl			Πυκνότητα πολφού
	N	M	g/l	gστερεού/ml _{διαλύματος}
1	2	2	72,9	0,10
2	2	2	72,9	0,20
3	2	2	72,9	0,30
4	4	4	145,8	0,10
5	4	4	145,8	0,20
6	4	4	145,8	0,30
7	6	6	218,8	0,10
8	6	6	218,8	0,20
9	6	6	218,8	0,30

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 50g
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος εκχύλισης: 24h
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των κασσιτέρου (Sn), χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

6.2.2.1.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

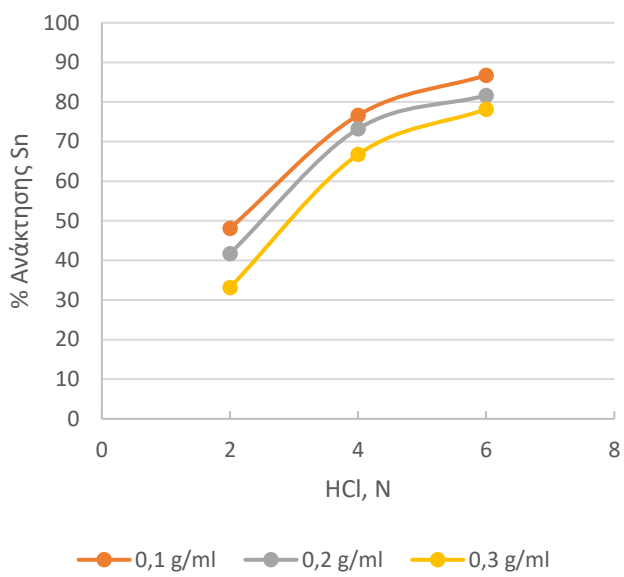
Ο Πίνακας 6.9 και το Σχήμα 6.5 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.9

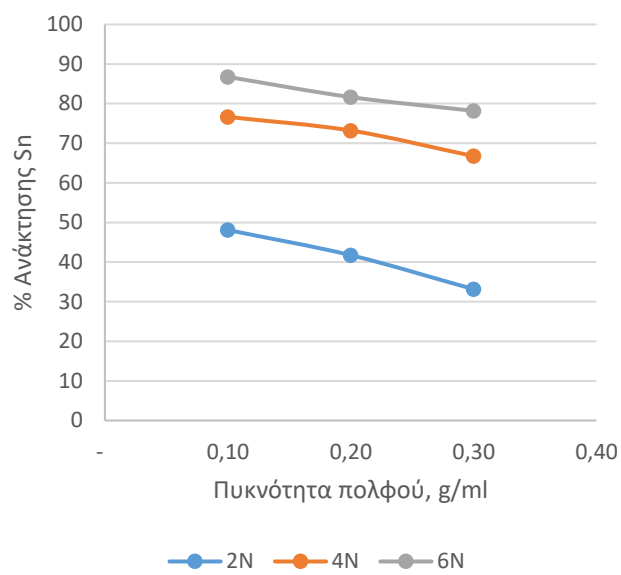
Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος στην ανάκτηση του κασσιτέρου.

A/A	Sn		Cu		Fe		Zn		Ni	
	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση Κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
1	9,770	48,10	M.A.*	∅	8,559	42,59	2,200	65,46	0,115	7,84
2	10,636	41,74	M.A.*	∅	11,200	31,38	3,400	50,62	0,178	6,14
3	12,675	33,16	M.A.*	∅	10,193	19,04	3,820	37,89	0,225	5,17
4	9,766	76,65	0,093	0,39	8,000	44,83	3,560	94,17	0,141	9,72
5	21,007	73,21	M.A.*	∅	18,468	45,95	6,644	87,84	0,426	14,68
6	29,527	66,75	0,102	0,12	31,837	42,46	8,375	71,82	0,906	13,89
7	11,050	86,75	0,324	1,36	10,800	60,52	2,050	95,24	0,234	16,13
8	20,800	81,65	0,408	0,85	20,000	56,04	4,600	88,49	0,384	14,26
9	38,213	78,18	0,611	0,75	36,054	49,40	10,544	78,32	0,719	16,54

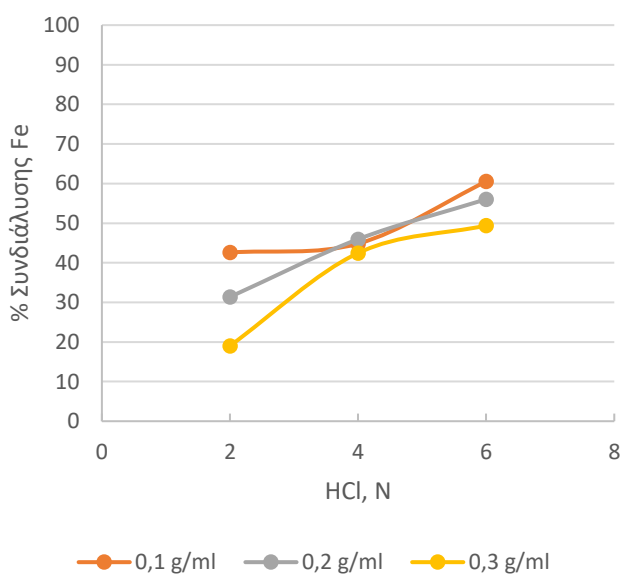
*Μη Ανιχνεύσιμο



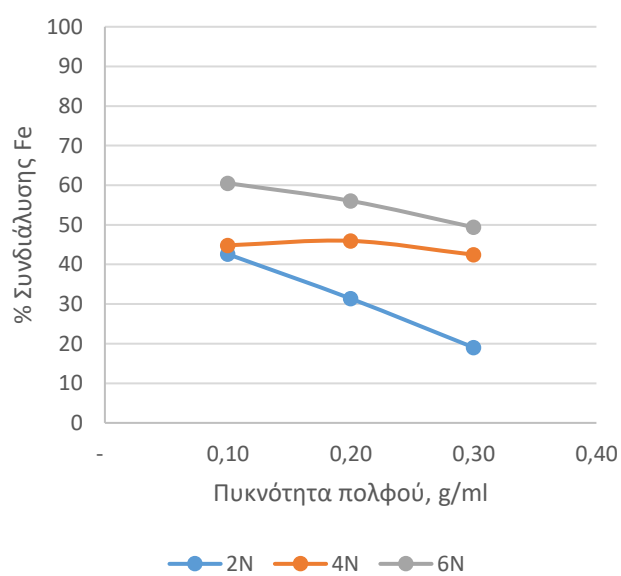
(a)



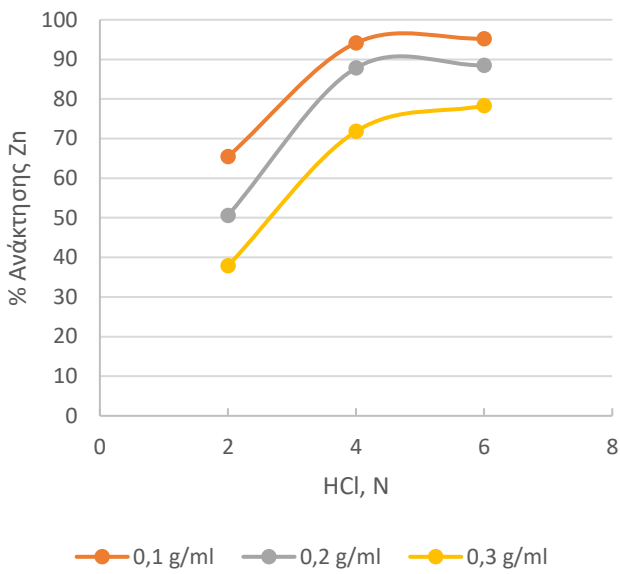
(b)



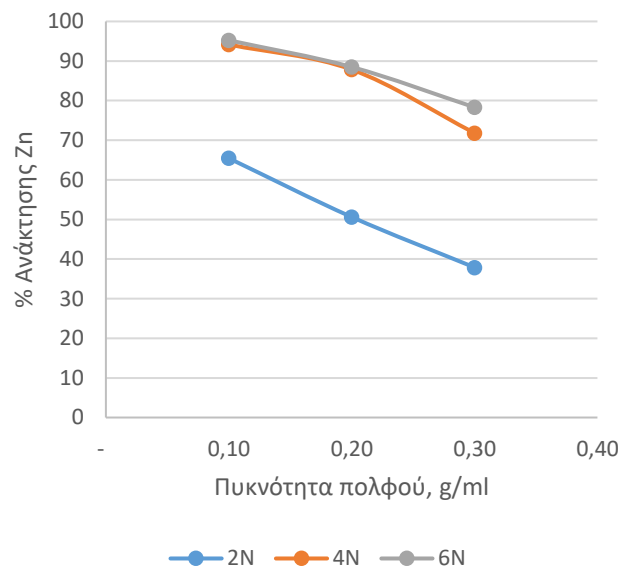
(c)



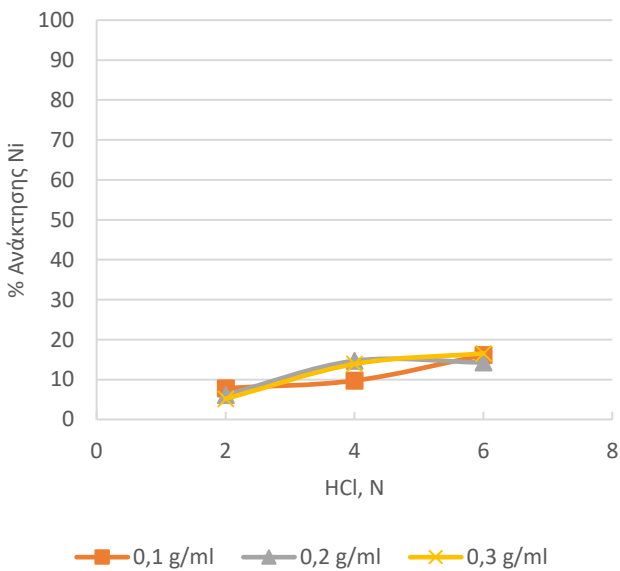
(d)



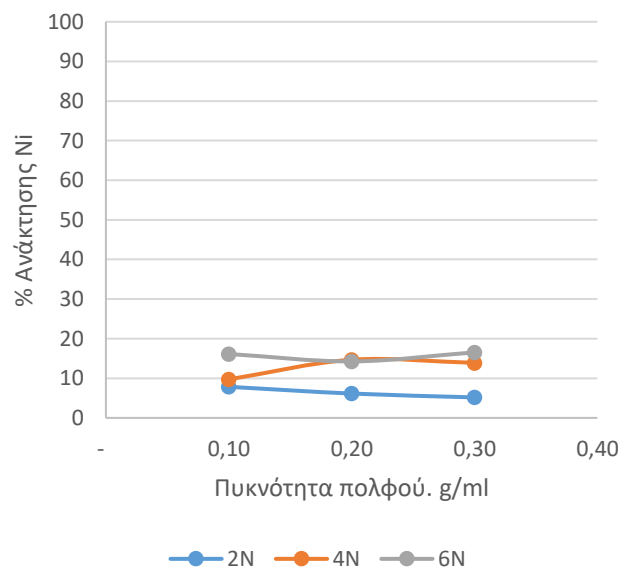
(e)



(f)



(g)



(h)

Σχήμα 6.5: Επίδραση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος (a – c – e – g) και της πυκνότητας πολφού (b – d – f – h) στην ανάκτηση των Sn, Zn, Ni και Fe.

Η αύξηση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος επιδρά θετικά στην ανάκτηση του κασσιτέρου, του ψευδαργύρου και του νικελίου και στη συνδιάλυση του σιδήρου, όπως αναμενόταν, λόγω αύξησης της οξύτητας. Η ανάκτηση του κασσιτέρου ήταν μεγίστη και ίση με 86,8%, για εκχύλιση με 6N HCl και πυκνότητα πολφού ίση με 0,1g/mL. Η αύξηση της ανάκτησης του κασσιτέρου, αυξανομένης της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος, οφείλεται στην περίσσεια χλωροϊόντων στο σύστημα και, επομένως, στη δυνατότητα σχηματισμού σταθερών χλωροσυμπλόκων $[SnCl_4]^{-2}$.

Για εκχύλιση με 6N HCl και σε πυκνότητα πολφού ίση με 0,1g/ml, επετεύχθη μεγίστη ανάκτηση για τον ψευδάργυρο και το νικέλιο με τιμές 98% και 17%, αντίστοιχα. Στις ίδιες συνθήκες, η συνεκχύλιση του σιδήρου ήταν μεγίστη και ίση με 64%. Η ανάκτηση του χαλκού δεν υπερέβη το 3%.

Η αύξηση της πυκνότητας πολφού επέφερε μείωση της ανάκτησης όλων των μετάλλων, όπως αναμενόταν, λόγω της μείωσης της διαθέσιμης ποσότητας οξέος ανά μονάδα εκχυλιζόμενης μάζας.

6.2.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας

6.2.2.2.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Η προσθήκη θερμότητας στο σύστημα προσφέρει ενέργεια και καταλύει την εκχύλιση. Ο Πίνακας 6.10 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης για την επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

Πίνακας 6.10

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

A/A	T (°C)	t (h)
1	25	1
2	25	3
3	25	6
4	25	12
5	90	1
6	90	3
7	90	6
8	90	12

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 50g
- Συγκέντρωση HCl: 6N
- Πυκνότητα πολφού: 0,3g/ml
- Χρόνος Εκχύλισης: 12h
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των κασσιτέρου (Sn), χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

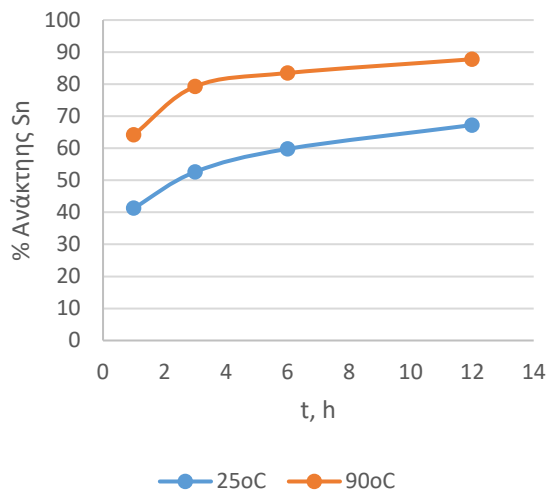
6.2.2.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.11 και το Σχήμα 6.6 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

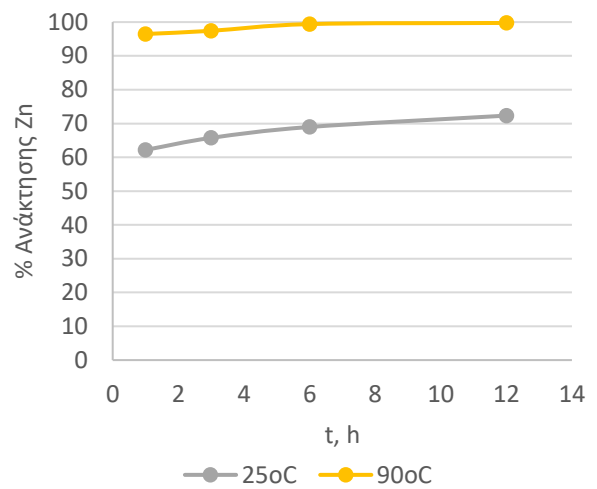
Πίνακας 6.11

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

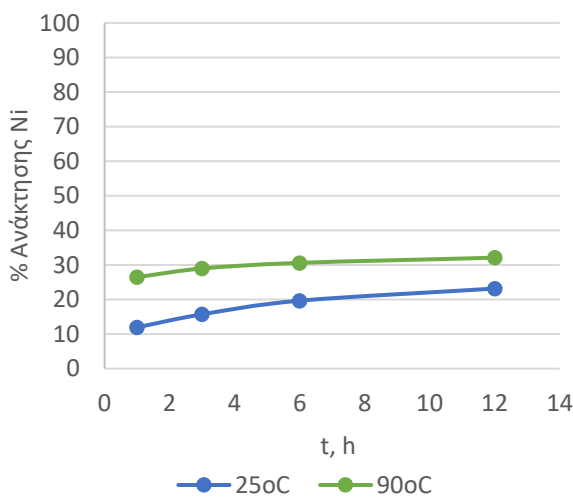
A/A	Sn		Cu		Fe		Zn		Ni	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
1	17,546	41,32	0,045	0,06	18,493	28,93	6,960	62,18	0,334	6,91
2	22,348	52,63	0,063	0,08	18,332	34,16	7,359	65,74	0,470	9,72
3	25,393	59,80	0,083	0,10	20,338	37,90	7,721	68,97	0,552	12,66
4	28,548	67,23	0,076	0,10	26,188	48,80	8,097	72,33	0,618	14,17
5	27,261	64,20	0,445	0,56	51,330	82,30	10,800	96,48	1,280	26,48
6	33,673	79,30	0,704	0,98	44,510	82,94	10,905	97,42	1,400	28,97
7	35,448	83,48	0,514	0,72	46,950	87,49	11,128	99,41	1,335	30,60
8	37,270	87,77	0,811	1,13	51,690	96,32	11,166	99,75	1,399	32,09



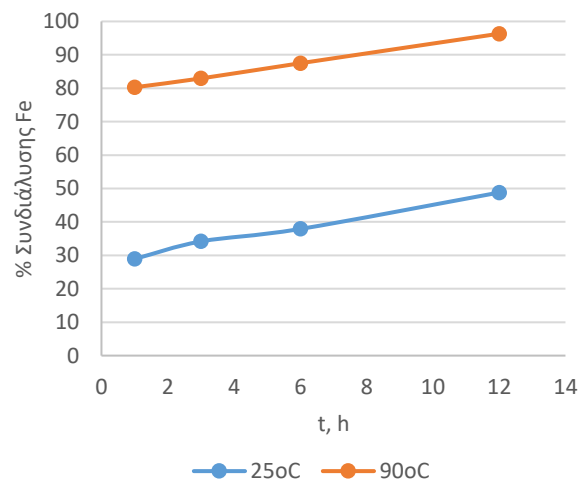
(a)



(b)



(c)



(d)

Σχήμα 6.6: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση του (a) κασσιτέρου Sn, (b) ψευδαργύρου Zn, (c) νικελίου Ni και στη συνεκχύλιση του (d) σιδήρου.

Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στην ανάκτηση των μετάλλων. Για θερμοκρασία εκχύλισης ίση με 25°C, οι ανακτήσεις των μετάλλων ήταν μέγιστες για χρόνο 12h. Για θερμοκρασία εκχύλισης ίση με 90°C, οι ανακτήσεις των μετάλλων παρουσίασαν

αύξηση, ενώ ο χρόνος επίτευξης της μεγίστης ανάκτησης μειώθηκε στις 6h για τον ψευδάργυρο και το νικέλιο. Ο χαλκός δεν εκχυλίστηκε και παρέμεινε μεταλλικός, τόσο στους 25°C όσο και στους 90 °C. Συμπεραίνεται, επομένως, ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση στις ανακτήσεις, ωστόσο δεν επηρεάζεται ο ρυθμός μεταβολής της ανάκτησης.

6.2.2.3 Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου

6.2.2.3.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.12 δείχνει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.12

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

A/A	Συγκέντρωση H ₂ O ₂	
	M	g/l
1	0,0	0,0
2	0,2	6,8
3	0,5	17,0
4	1,0	34,0
5	1,5	51,0

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 50g
- Συγκέντρωση HCl: 6N
- Πυκνότητα πολφού: 0,3g/ml
- Χρόνος Εκχύλισης: 24h
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη για την ανάκτηση του κασσιτέρου παρουσία H_2O_2 . Ο Πίνακας 6.13 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό για τη μελέτη του ρυθμού εκχύλισης του κασσιτέρου, παρουσία οξειδωτικού.

Πίνακας 6.13

Πειραματικός σχεδιασμός για τη μελέτη του ρυθμού εκχύλισης του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ και προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου.

A/A	H_2O_2 (M)	t (h)
1	1,0	1
2	1,0	3
3	1,0	6
4	1,0	8
5	1,0	12

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 50g
- Συγκέντρωση HCl: 6N
- Πυκνότητα πολφού: 0,3g/ml
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των κασσιτέρου (Sn), χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

6.2.2.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

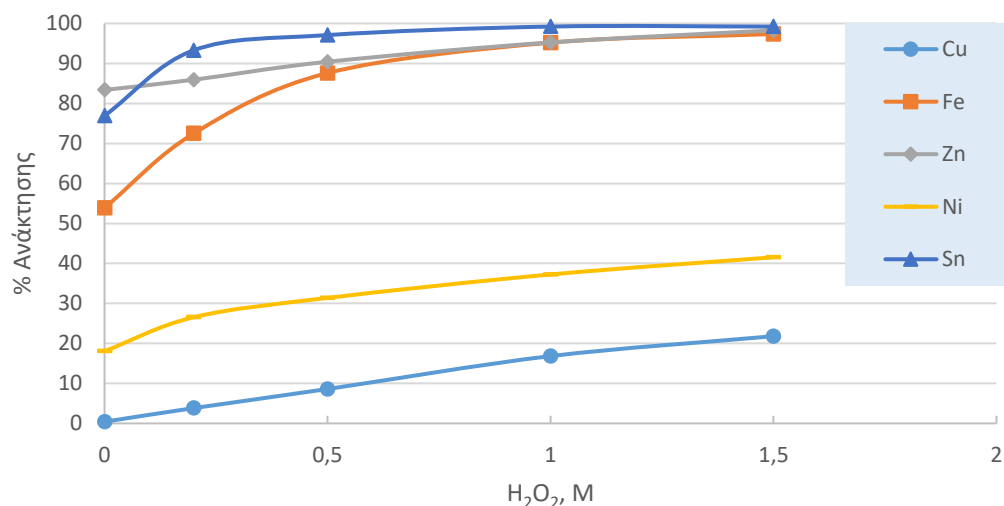
Ο Πίνακας 6.14 και το Σχήμα 6.7 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην ανάκτηση του κασσιτέρου.

Πίνακας 6.14

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην εκχύλιση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

A/A	Sn		Cu		Fe		Zn		Ni	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
1	32,677	76,93	0,340	0,42	32,052	53,89	9,330	83,38	0,870	18,07
2	39,630	93,30	3,100	3,83	43,120	72,50	9,615	85,93	1,278	26,55
3	41,244	97,10	6,962	8,60	52,101	87,60	10,118	90,42	1,511	31,38
4	42,149	99,23	13,624	16,83	56,621	95,20	10,659	95,26	1,793	37,24
5	42,183	99,31	17,656	21,81	57,900	97,35	10,998	98,29	2,000	41,55

Η παρουσία οξειδωτικού μέσου επιδρά, γενικώς, θετικά στο σύστημα. Ειδικότερα, όσον αφορά στον κασσίτερο, η ανάκτησή του είναι πρακτικά ποσοτική για 0,5M H₂O₂. Για τον ψευδάργυρο και τον σίδηρο, η αύξηση της συγκέντρωσης πέραν του 0,5M H₂O₂ έχει θετική αλλά ήπια επίδραση στην ανάκτησή τους. Τέλος, ο χαλκός και το νικέλιο φαίνεται να επηρεάζονται θετικά, με τις ανακτήσεις του να αυξάνονται με αύξηση της συγκέντρωσης του H₂O₂.



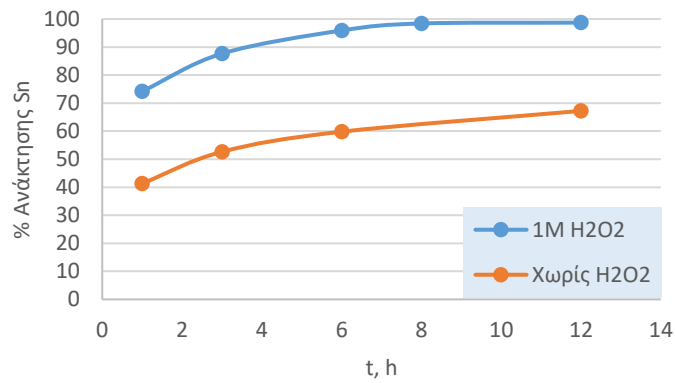
Σχήμα 6.7: Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση των κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

Ο Πίνακας 6.15 και το Σχήμα 6.8 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης για την ανάκτηση του κασσιτέρου παρουσία οξειδωτικού μέσου.

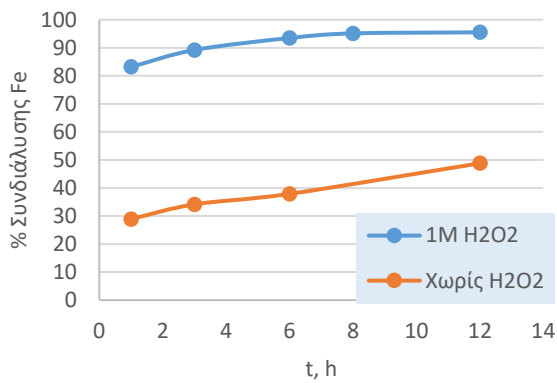
Πίνακας 6.15

Πειραματικά αποτελέσματα από τη μελέτη για τον ρυθμό εκχύλισης του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ και με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου.

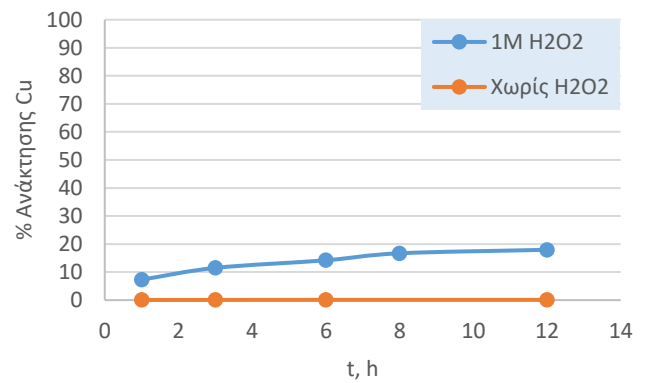
A/A	Sn		Cu		Fe		Zn		Ni	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
1	31,513	74,20	5,910	7,30	49,472	83,18	10,883	97,26	1,164	24,18
2	37,226	87,65	9,301	11,49	53,058	89,21	10,944	97,80	1,429	29,68
3	40,730	95,90	11,503	14,21	55,598	93,48	11,016	98,45	1,594	33,10
4	41,791	98,40	13,519	16,70	56,573	95,12	11,089	99,10	1,648	34,23
5	41,919	98,70	14,531	17,95	56,805	95,51	11,179	99,90	1,825	37,90



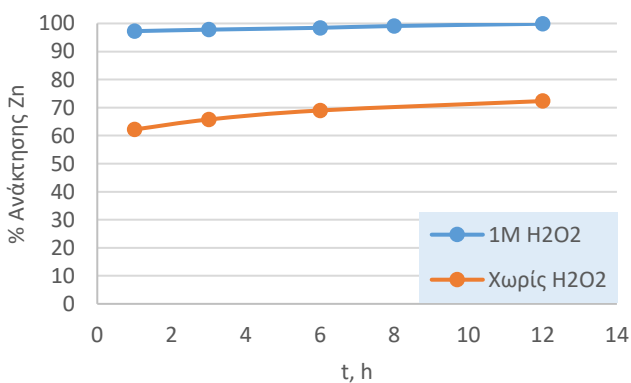
(a)



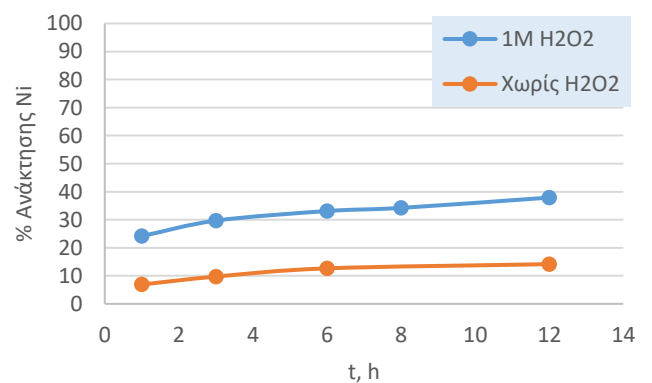
(b)



(c)



(d)



(e)

Σχήμα 6.8: Ρυθμός ανάκτησης κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Η προσθήκη 1M H₂O₂ επιδρά θετικά στις ανακτήσεις όλων των μετάλλων, με τον κασσίτερο και τον ψευδάργυρο να ανακτώνται ποσοτικά στις 8h. Ωστόσο, δεν παρατηρείται μεταβολή στον ρυθμό της ανάκτησης, ο οποίος παραμένει σταθερός και ανεξάρτητος της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου. Εξαίρεση αποτελεί ο χαλκός, ο οποίος δεν εκχυλίζεται απουσία οξειδωτικού.

6.2.2.4 Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου

6.2.2.4.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Η προσθήκη χλωριόντων στο σύστημα ευνοεί τον σχηματισμό σταθερών κασσιτερικών χλωροσυμπλόκων, [SnCl₄]²⁻ (72) (73). Ο Πίνακας 6.16 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.16

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της παρουσίας χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

A/A	Συγκέντρωση HCl		Συγκέντρωση NaCl	
	N	g/l	M	g/l
1	2	72,9	0	0
2	2	72,9	1	58,4
3	2	72,9	3	175,3
4	4	145,8	0	0,00
5	4	145,8	1	58,4
6	4	145,8	3	175,3
7	6	218,8	0	0,00
8	6	218,8	1	58,4
9	6	218,8	3	175,3

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 50g
- Συγκέντρωση HCl: 2N, 4N, 6N
- Πυκνότητα πολφού: 0,3g/ml
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος Εκχύλισης: 24h
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των κασσιτέρου (Sn), χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

6.2.2.4.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.17 και το Σχήμα 6.9 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

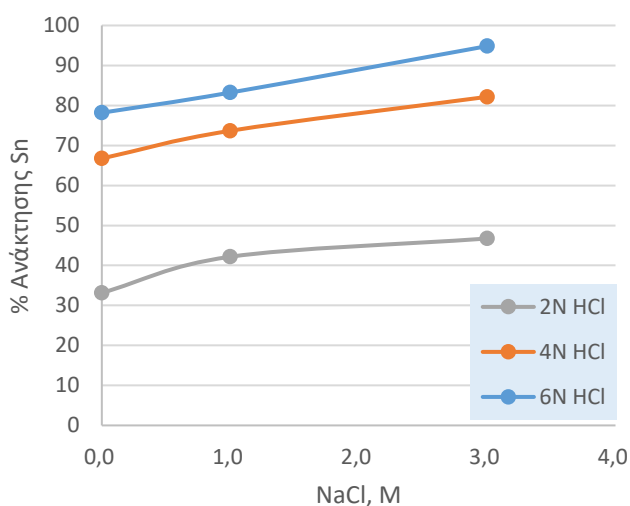
Πίνακας 6.17

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του κασσιτέρου κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

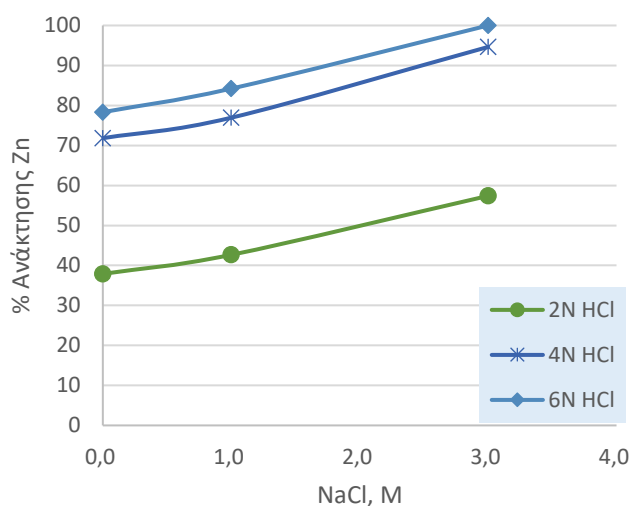
A/A	Sn		Cu		Fe		Zn		Ni	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
1	12,675	33,16	M.A.*	∅	10,193	19,04	3,817	37,89	0,225	5,17
2	11,450	42,17	M.A.*	∅	28,137	56,67	6,024	42,66	0,253	5,94
3	12,688	46,73	M.A.*	∅	31,732	63,91	8,103	57,39	0,400	9,39
4	29,527	66,75	0,12	0,102	25,598	42,46	8,375	71,82	0,605	13,89
5	20,003	73,67	0,05	0,079	30,550	61,53	10,864	76,94	0,642	15,08
6	22,305	82,15	1,00	0,440	36,265	73,04	13,362	94,63	0,705	16,55
7	29,875	78,18	0,75	0,611	26,445	49,40	7,890	78,32	0,719	16,54
8	22,596	83,22	0,97	1,526	32,963	66,39	11,890	84,21	0,755	17,73
9	25,748	94,83	3,65	1,620	39,800	80,16	14,120	100,00	0,840	19,72

*Μη Ανιχνεύσιμο

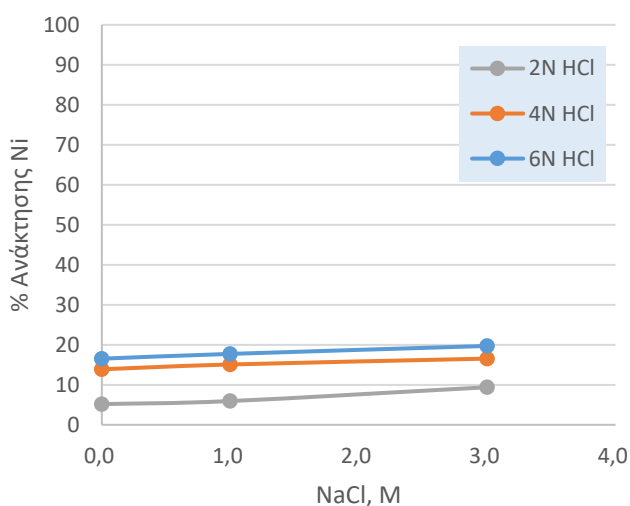
Η προσθήκη χλωριούχου νατρίου έχει θετική επίδραση στην ανάκτηση του κασσιτέρου και του ψευδαργύρου και στη συνδιάλυση του σιδήρου, ενώ δεν επιδρά σημαντικά στην ανάκτηση του νικελίου και του χαλκού. Η επίδραση του χλωριούχου νατρίου είναι θετική και ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του υδροχλωρικού οξέος. Η ανάκτηση του κασσιτέρου ήταν μέγιστη και ίση με 95%, για 6N HCl και 3M NaCl. Στις ίδιες συνθήκες επιτυγχάνεται ποσοτική ανάκτηση του ψευδαργύρου, 20% ανάκτηση του νικελίου και 80% συνεχύλιση του σιδήρου.



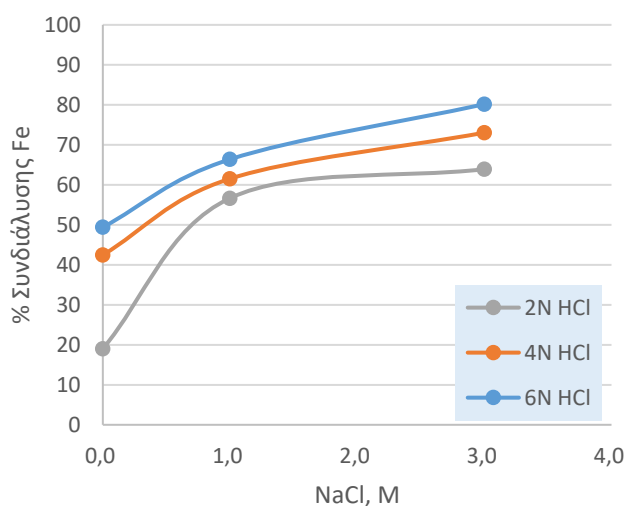
(a)



(b)



(c)



(d)

Σχήμα 6.9: Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση των (a) κασσιτέρου Sn, (b) ψευδαργύρου Zn, (c) νικελίου Ni και (d) σιδήρου Fe, κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

6.2.3 Χημική Καταβύθιση Κασσιτέρου ως Υδροξειδίου

Η καταβύθιση μελετήθηκε σε διαλύματα που προέκυψαν από τη χρήση θειικού οξέος και τη χρήση του υδροχλωρικού οξέος, ως μέσων εκχύλισης. Η καταβύθιση του κασσιτέρου ως υδροξειδίου είναι μια αντίδραση υδρόλυσης και, επομένως, μελετήθηκε η επίδραση του pH, ως του κυριότερου παράγοντα. Οι άλλοι δυο σημαντικοί παράγοντες, που επιδρούν σημαντικά στο φαινόμενο της υδρόλυσης γενικώς, είναι η συγκέντρωση των υδρολυομένων ιόντων και η θερμοκρασία του διαλύματος. Η συγκέντρωση των ιόντων κασσιτέρου ήταν δεδομένη, αντιστοιχούσα στη συγκέντρωση του διαλύματος στις βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης της πρώτης ύλης. Η θερμοκρασία επελέγη σκοπίμως να είναι αυτή του περιβάλλοντος, με στόχο τις μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις της όλης διεργασίας.

Για κάθε παράγοντα που μελετήθηκε, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τριών επαναλήψεων. Στους πίνακες που ακολουθούν οι αριθμοί αποτελούν τον μέσον όρο των επαναλήψεων. Τα συνολικά αποτελέσματα των προσδιορισμών δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II.

Ως προϊόν της καταβύθισης προκύπτει υδροξείδιο του κασσιτέρου, το οποίο εύκολα αντιδρά με τον αέρα προς σχηματισμό κασσιτερίτη, SnO_2/SnO . Τα οξείδια του κασσιτέρου βρίσκουν πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 4.1.3, ενώ το προϊόν της καταβύθισης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην τροφοδοσία της πυρομεταλλουργικής βιομηχανίας για παραγωγή μεταλλικού κασσιτέρου.

6.2.3.1 Χημική καταβύθιση σε θειικό περιβάλλον

Για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε το κυοφορούν διάλυμα που παρήχθη στις συνθήκες εκχύλισης με τη μεγαλύτερη ανάκτηση (δοκιμής 4, Κεφάλαιο 6.2.1.1). Όπως περιγράφεται στην πειραματική διαδικασία, το διάλυμα αραιώθηκε με συντελεστή αραιώσης 0,7 για πρακτικούς λόγους. Η συγκέντρωση του διαλύματος προς καταβύθιση ήταν: $[\text{Sn}] = 0,4326\text{g/l}$, $[\text{Fe}] = 3,145\text{g/l}$, $[\text{Zn}] = 0,412\text{g/l}$. Ως μέσα εξουδετέρωσης των παραγομένων κατά την υδρόλυση υδρογονοιόντων χρησιμοποιήθηκαν διάλυμα NaOH 2M και πολφός MgO 0,1g/ml.

6.2.3.1.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.18 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.18

Πειραματικός σχεδιασμός για τη χημική καταβύθιση του κασσιτέρου σε θειικό σύστημα.

A/A	Μέσο εξουδετέρωσης	pH
1	NaOH	0,5
	NaOH	2,0
	NaOH	2,5
	NaOH	3,0
2	MgO	0,5
	MgO	1,5
	MgO	2,0
	MgO	3,0

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Όγκος διαλύματος προς εξουδετέρωση: 70ml
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος καταβύθισης: 4h

6.2.3.1.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

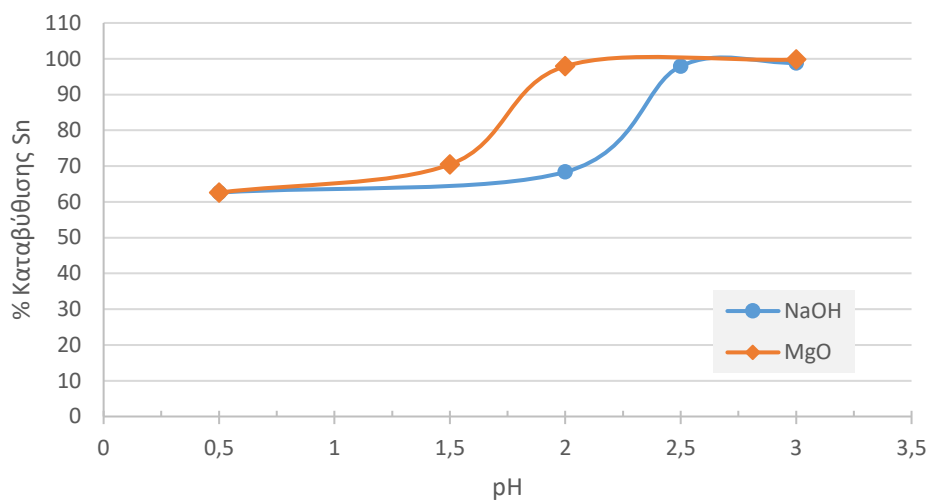
Ο Πίνακας 6.19 και το Σχήμα 6.10 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.19

Πειραματικά αποτελέσματα της χημικής καταβύθισης του κασσιτέρου σε θεϊκό σύστημα.

A/A	pH	Sn		Cu		Fe		Zn		Ni	
		Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %
1	0,5	0,162	62,59	0,014	0,00	3,140	0,16	0,410	0,49	0,024	0,00
	2,0	0,137	68,36	0,008	42,86	2,857	9,16	0,360	12,62	0,021	12,50
	2,5	0,009	97,92	0,006	57,14	2,520	19,87	0,330	19,90	0,018	25,00
	3,0	0,005	98,85	0,006	57,14	1,973	37,27	0,300	27,18	0,016	33,33
2	0,5	0,162	62,59	0,014	0,00	3,140	0,16	0,410	0,49	0,024	0,00
	1,5	0,128	70,44	0,006	57,14	2,751	12,53	0,320	0,49	0,010	58,33
	2,0	0,009	97,92	0,006	57,14	2,468	21,53	0,313	22,33	0,009	62,50
	3,0	0,001	99,77	0,004	71,43	2,030	35,45	0,310	24,03	0,009	62,50

Κατά τις δοκιμές υδρόλυσης παρατηρήθηκε ότι η υδρόλυση του κασσιτέρου ξεκίνησε αμέσως μετά την προσθήκη ύδατος για την αραιώση του διαλύματος. Με την προσθήκη NaOH, η ένταση της υδρόλυσης έβαινε αυξανόμενη μέχρι και σε pH = 2,0 και ολοκληρώθηκε σε pH = 3,0, το οποίο ήταν και το pH ισορροπίας. Το ποσοστό καταβύθισης του κασσιτέρου στο pH ισορροπίας ήταν 98,9%. Με χρήση MgO, ως μέσου εξουδετέρωσης, η μεγαλύτερη ταχύτητα υδρόλυσης παρατηρήθηκε σε pH = 1,5, και ολοκληρώθηκε επίσης, σε pH = 3,0, επιβεβαιώνοντας ότι αυτό ήταν το pH ισορροπίας. Το ποσοστό καταβύθισης του κασσιτέρου στο pH ισορροπίας ήταν 99,8%.



Σχήμα 6.10: Επίδραση του pH στην καταβύθιση του κασσιτέρου από θεϊκό σύστημα.

Όσον αφορά στις καταβυθίσεις των άλλων μετάλλων, δεν παρατηρήθηκε διαφορά στο ποσοστό καταβύθισης για τα δύο μέσα εξουδετέρωσης. Για τον σίδηρο και τον ψευδάργυρο, το ποσοστό καταβύθισης στο pH ισορροπίας ήταν περίπου 36% και 26%, αντίστοιχα. Ο τρισθενής σίδηρος υδρολύεται σε τιμές pH κοντά στο 2. Ωστόσο, χάρη στην αναγωγική ιδιότητα του δισθενούς κασσιτέρου, ο σίδηρος παρουσιάζεται στο διάλυμα, κυρίως, σε δισθενή μορφή και έτσι, το ποσοστό καταβύθισής του παραμένει χαμηλό. Για τον χαλκό και το νικέλιο, το ποσοστό καταβύθισης στο pH ισορροπίας παρουσίασε διαφορές για τα δύο μέσα εξουδετέρωσης, ωστόσο, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης στο κυοφορούν διάλυμα (<0,02g/l) η διαφορά δεν θεωρήθηκε σημαντική.

Γενικώς, κατά την υδρόλυση, παρατηρείται καταβύθιση μετάλλων σε τιμές pH μικρότερες από τις αναμενόμενες. Αυτό συμβαίνει λόγω ρόφησης ή εγκλεισμού των ιόντων στους κόκκους του υδρολυομένου μετάλλου. Για αυτό τον λόγο εντοπίζεται συγκαταβύθιση των χαλκού, ψευδαργύρου και νικελίου κατά την υδρόλυση του κασσιτέρου.

Τα παραχθέντα ιζήματα ήταν άμορφα και απαιτήθηκε διαδικασία πάχυνσης για τη διευκόλυνση της διήθησής τους. Κατά τη διαδικασία της πάχυνσης, ο πολφός αφέθηκε σε ηρεμία έως ότου το ιζήμα και το διάλυμα διαχωριστούν. Στη συνέχεια, το διάλυμα απομακρύνθηκε με σιφωνισμό, ενώ ο εναπομείνας πολφός διηθήθηκε. Ο Πίνακας 6.20 παρουσιάζει τη χημική σύσταση των ιζημάτων καταβύθισης σε $pH_{ισορ.} = 3,0$, η οποία προσδιορίστηκε με WD-XRF.

Πίνακας 6.20

Χημική σύσταση του ιζήματος κασσιτέρου από την καταβύθιση σε θεϊκό σύστημα.

Στοιχείο	Εξουδετέρωση με NaOH	Εξουδετέρωση με MgO
	Περιεκτικότητα Ιζήματος %wt.	Περιεκτικότητα ιζήματος %wt.
Sn	13,66	14,01
Cu	0,70	0,86
Fe	45,35	65,16
Zn	9,56	17,38
Ni	0,71	1,35

Από τη χημική ανάλυση προκύπτει ότι η περιεκτικότητα σε κασσίτερο είναι περίπου ίση με 14% και για τα δύο μέσα εξουδετέρωσης. Η περιεκτικότητα του ιζήματος σε σίδηρο είναι αυξημένη δεδομένης της αυξημένης υδρόλυσης του σιδήρου σε $pH = 3,0$. Οι διαφορές στην περιεκτικότητα του ιζήματος σε ψευδάργυρο και σίδηρο οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα της μεθόδου ανάλυσης του στερεού.

Η υψηλή περιεκτικότητα του ιζήματος σε σίδηρο καθιστά το ίζημα χαμηλής εμπορικής αξίας, διότι απαιτείται περαιτέρω καθαρισμός. Αυτό καθιστά αναγκαία την απομάκρυνση του σιδήρου από την τροφοδοσία.

6.2.3.2 Χημική καταβύθιση σε θειικό περιβάλλον παρουσία χλωροϊόντων

Για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε το κυοφορούν διάλυμα που παρήχθη στις συνθήκες εκχύλισης με τη μεγαλύτερη ανάκτηση (δοκιμή 3, Κεφαλαίο 6.2.5). Η συγκέντρωση του διαλύματος προς καταβύθιση ήταν: [Sn] = 2,68g/l, [Fe] = 4,45g/l, [Zn] = 2,18g/l. Ως μέσα εξουδετέρωσης των παραγομένων κατά την υδρόλυση υδρογονοϊόντων χρησιμοποιήθηκαν διάλυμα NaOH 2M και πολφός MgO 0,1g/ml.

6.2.3.2.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.21 δείχνει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.21

Πειραματικός σχεδιασμός της χημικής καταβύθισης του κασσιτέρου σε θειικό σύστημα παρουσία χλωροϊόντων.

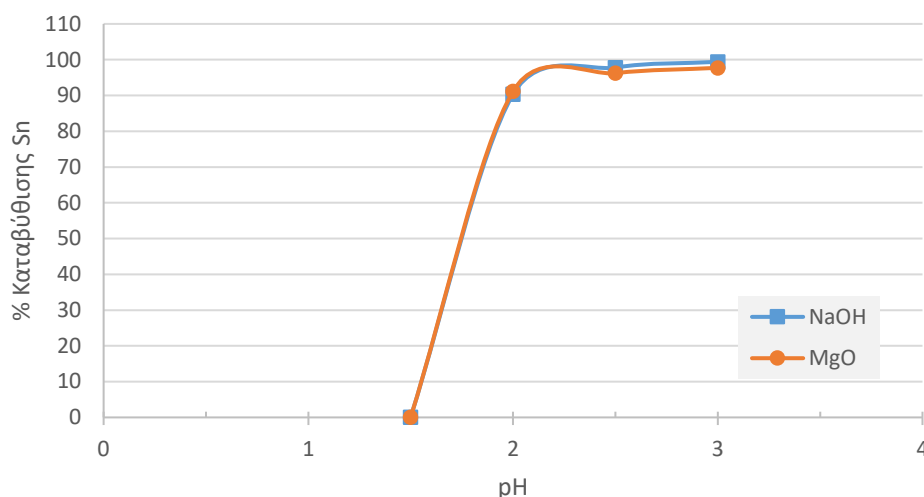
A/A	Μέσο εξουδετέρωσης	pH
1	NaOH	1,5
	NaOH	2,0
	NaOH	2,5
	NaOH	3,0
2	MgO	1,5
	MgO	2,0
	MgO	2,5
	MgO	3,0

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Όγκος διαλύματος προς εξουδετέρωση: 70ml
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος καταβύθισης: 4h

6.2.3.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.22 και το Σχήμα 6.11 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για τη χημική καταβύθιση του κασσιτέρου από θειικό σύστημα παρουσία χλωριδίων.



Σχήμα 6.11: Επίδραση του pH στην καταβύθιση του κασσιτέρου σε θειικό σύστημα, παρουσία χλωριδίων.

Για εξουδετέρωση με NaOH, δεν παρατηρήθηκε υδρόλυση του κασσιτέρου για τιμές pH μικρότερες από 1,5, δεδομένου ότι τα σχηματισθέντα χλωριούχα σύμπλοκά του είναι ευδιάλυτα. Η υδρόλυση ξεκίνησε σε pH 1,5, εντάθηκε σε pH = 2,0 και ολοκληρώθηκε σε pH = 3,0, το οποίο ήταν και το pH ισορροπίας. Το ποσοστό καταβύθισης του κασσιτέρου στο pH ισορροπίας ήταν 99,4%. Παρόμοια συμπεριφορά είχε ο κασσίτερος για εξουδετέρωση με MgO, με το ποσοστό καταβύθισης στο pH ισορροπίας να είναι 97,7%.

Όσον αφορά στις καταβυθίσεις των άλλων μετάλλων, δεν παρατηρήθηκε διαφορά στο ποσοστό καταβύθισης για τα δύο μέσα εξουδετέρωσης, όπως ήταν αναμενόμενο. Για τον σίδηρο, τον ψευδάργυρο και το νικέλιο, το ποσοστό καταβύθισης στο pH ισορροπίας ήταν περίπου ίσο με 23%, 6% και 33%, αντίστοιχα. Για τον χαλκό, το ποσοστό καταβύθισης στο pH ισορροπίας παρουσίασε διαφορές για τα δύο μέσα εξουδετέρωσης, ωστόσο, λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης στο κυοφορούν διάλυμα (<0,03g/l) η διαφορά δεν θεωρήθηκε σημαντική.

Πίνακας 6.22

Πειραματικά αποτελέσματα της χημικής καταβύθισης κασιτέρου σε θειικό σύστημα παρουσία χλωροϊόντων.

A/A	pH	Sn		Cu		Fe		Zn		Ni	
		Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %
1	1,5	2,677	0,11	0,026	0,00	4,351	2,22	2,185	0,00	0,053	0,00
	2,0	0,259	90,34	0,026	0,00	3,991	10,31	2,160	1,14	0,043	18,87
	2,5	0,059	97,80	0,015	42,31	3,823	14,09	2,121	2,93	0,041	22,64
	3,0	0,016	99,40	0,015	42,31	3,632	18,38	2,021	7,51	0,036	32,08
2	1,5	2,677	0,11	0,014	46,15	4,350	2,25	2,185	0,00	0,036	32,08
	2,0	0,237	91,16	0,015	42,31	3,665	17,64	2,120	2,97	0,044	16,98
	2,5	0,101	96,23	0,014	46,15	3,410	23,37	2,076	4,99	0,040	24,53
	3,0	0,061	97,72	0,008	69,23	3,293	26,00	2,069	5,31	0,034	35,85

Τα παραχθέντα ιζήματα ήταν άμορφα και απαιτήθηκε διαδικασία πάχυνσης για τη διευκόλυνση της διήθησής τους, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Ο Πίνακας 6.23 παρουσιάζει τη χημική σύσταση των ιζημάτων καταβύθισης σε $pH_{ισορ.} = 3,0$, η οποία προσδιορίστηκε με WD-XRF.

Πίνακας 6.23

Χημική ανάλυση του ιζήματος κασσίτερου από την καταβύθιση σε θειικό σύστημα παρουσία χλωριδίωντων.

Στοιχείο	Εξουδετέρωση με NaOH	Εξουδετέρωση με MgO
	Περιεκτικότητα Ιζήματος %wt.	Περιεκτικότητα ιζήματος %wt.
Sn	47,53	35,17
Cu	0,41	0,17
Fe	15,13	28,78
Zn	6,57	5,83
Ni	0,37	0,06

Από τη χημική ανάλυση προκύπτει ότι η περιεκτικότητα σε κασσίτερο είναι περίπου ίση με 40%. Για τον χαλκό, τον ψευδάργυρο και το νικέλιο, οι περιεκτικότητες στα ιζήματα είναι παρόμοιες για τα δύο μέσα εξουδετέρωσης. Οι διαφορές στην περιεκτικότητα του ιζήματος σε κασσίτερο και σίδηρο οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα της μεθόδου ανάλυσης του στερεού.

6.2.3.3 Χημική καταβύθιση σε χλωριούχο περιβάλλον

Για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε το κυοφορούν διάλυμα που παρήχθη στις συνθήκες εκχύλισης με τη μεγαλύτερη ανάκτηση (δοκιμής 2 , Κεφαλαίο 6.3.1). Η συγκέντρωση του διαλύματος προς καταβύθιση ήταν: $[Sn] = 7,45g/l$, $[Fe] = 7,85g/l$, $[Zn] = 2,18g/l$ και $[Ni] = 0,125g/l$. Ως μέσα εξουδετέρωσης των παραγομένων κατά την υδρόλυση υδρογονοιδίωντων χρησιμοποιήθηκαν διάλυμα NaOH 2M και πολφός MgO 0,1g/ml.

6.2.3.3.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.24 δείχνει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.24

Πειραματικός σχεδιασμός της χημικής καταβύθισης του κασσιτέρου σε χλωριούχο σύστημα.

A/A	Μέσο εξουδετέρωσης	pH
1	NaOH	0,5
	NaOH	1,0
	NaOH	1,5
	NaOH	2,0
	NaOH	2,5
	NaOH	3,0
	2	MgO
MgO		1,0
MgO		1,5
MgO		2,0
MgO		2,5
MgO		3,0

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Όγκος διαλύματος προς εξουδετέρωση: 70ml
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος καταβύθισης: 4h
- Χρόνος ηρεμίας: 3h

6.2.3.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

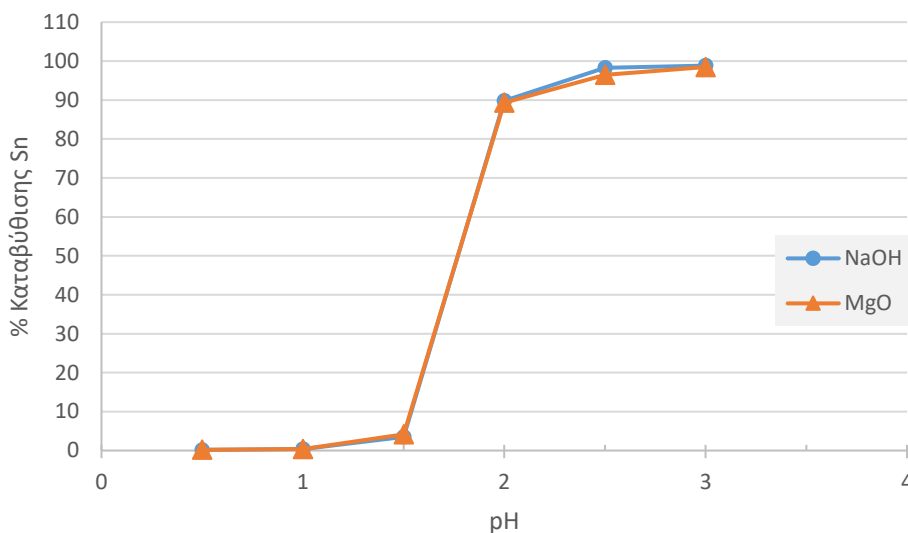
Ο Πίνακας 6.25 και το Σχήμα 6.12 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της χημικής καταβύθισης του κασσιτέρου από χλωριούχο σύστημα.

Πίνακας 6.25

Πειραματικά αποτελέσματα της χημικής καταβύθισης του κασσιτέρου σε χλωριούχο σύστημα.

A/A	pH	Sn		Cu		Fe		Zn		Ni	
		Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %
1	0,5	7,437	0,17	0,085	0,00	7,877	0,01	1,781	18,30	0,128	0,00
	1,0	7,422	0,38	0,085	0,00	7,877	0,01	1,777	18,49	0,128	0,00
	1,5	7,187	3,53	0,085	0,00	7,875	0,03	1,693	22,34	0,128	0,00
	2,0	0,761	89,79	0,083	2,35	7,868	0,12	1,674	23,21	0,128	0,00
	2,5	0,129	98,27	0,076	10,59	7,629	3,15	1,648	24,40	0,127	0,78
	3,0	0,087	98,83	0,049	42,35	7,528	4,44	1,629	25,28	0,127	0,78
2	0,5	7,435	0,20	0,085	0,00	7,872	0,07	1,772	18,72	0,128	0,00
	1,0	7,423	0,36	0,085	0,00	7,872	0,07	1,725	20,87	0,128	0,00
	1,5	7,137	4,20	0,085	0,00	7,872	0,07	1,655	24,08	0,128	0,00
	2,0	0,796	89,32	0,082	3,53	7,872	0,07	1,670	23,39	0,128	0,00
	2,5	0,262	96,48	0,079	7,06	7,735	1,81	1,648	24,40	0,127	0,78
	3,0	0,114	98,47	0,058	31,76	7,639	3,03	1,622	25,60	0,127	0,78

Για εξουδετέρωση με NaOH, δεν παρατηρήθηκε υδρόλυση του κασσιτέρου για τιμές pH μικρότερες από 1,5, δεδομένου ότι τα σχηματισθέντα χλωριούχα σύμπλοκά του είναι ευδιάλυτα. Η υδρόλυση ξεκίνησε σε pH 1,5, εντάθηκε σε pH = 2,0 και ολοκληρώθηκε σε pH = 3,0, το οποίο ήταν και το pH ισορροπίας. Το ποσοστό καταβύθισης του κασσιτέρου στο pH ισορροπίας ήταν 98,8%. Παρόμοια συμπεριφορά είχε ο κασσίτερος για εξουδετέρωση με MgO, με το ποσοστό καταβύθισης στο pH ισορροπίας να είναι 98,5%.



Σχήμα 6.12: Επίδραση του pH στην καταβύθιση του κασσιτέρου από χλωριούχο σύστημα.

Όσον αφορά στις καταβυθίσεις των άλλων μετάλλων, δεν παρατηρήθηκε διαφορά στο ποσοστό καταβύθισης για τα δύο μέσα εξουδετέρωσης, όπως ήταν αναμενόμενο. Για τον σίδηρο το ποσοστό καταβύθισης στο pH ισορροπίας ήταν περίπου ίσο με 4%, για τον ψευδάργυρο περίπου ίσο με 25%, για το νικέλιο ίσο με 0,8% και για τον χαλκό περίπου ίσο με 36%.

Τα παραχθέντα ιζήματα ήταν άμορφα και απαιτήθηκε διαδικασία πάχυνσης για τη διευκόλυνση της διήθησης τους, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Ο Πίνακας 6.26 παρουσιάζει τη χημική σύσταση των ιζημάτων καταβύθισης σε $\text{pH}_{\text{ισορ.}} = 3,0$, η οποία προσδιορίστηκε με WD-XRF.

Πίνακας 6.26

Χημική ανάλυση του ιζήματος κασσιτέρου από την καταβύθιση σε χλωριούχο σύστημα.

Στοιχείο	ΐζημα μετά από καταβύθιση με NaOH	ΐζημα μετά από καταβύθιση με MgO
	Περιεκτικότητα	Περιεκτικότητα
	%wt.	%wt.
Sn	60,25	62,22
Cu	0,65	0,51
Fe	6,28	4,37
Zn	2,73	2,81
Ni	0,09	0,09

Από τη χημική ανάλυση, η περιεκτικότητα του κασσιτέρου ήταν λίγο μεγαλύτερη από 60%, ενώ η περιεκτικότητα σε σίδηρο δεν υπερέβη το 6,5%. Τέλος, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και το νικέλιο είχαν και αυτά παρόμοιες περιεκτικότητες στα ιζήματα των δύο μέσων εξουδετέρωσης. Η συνολική περιεκτικότητα των ανεπιθύμητων μετάλλων στο ίζημα δεν υπερέβη το 10%. Ένα τέτοιο στερεό θα μπορούσε να έχει εμπορική αξία.

6.2.4 Συμπεράσματα

Από τη μελέτη για την ανάκτηση του κασσιτέρου προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

1. Η ανάκτηση του κασσιτέρου για εκχύλιση με θειικό οξύ δεν υπερβαίνει το 30%.
2. Η ανάκτηση μπορεί να αυξηθεί με προσθήκη είτε H₂O₂ είτε NaCl στο σύστημα, με τα ποσοστά να φτάνουν το 70% και το 86%, αντίστοιχα.
3. Σε αντίθεση, η εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ οδηγεί σε ανάκτηση 85% του κασσιτέρου, ποσοστό που αυξάνεται σε 99% και 95%, με προσθήκη H₂O₂ ή NaCl, αντίστοιχα.

4. Συνεπώς, το υδροχλωρικό οξύ προτιμάται ως εκχυλιστικό μέσο για την ανάκτηση του κασσιτέρου.
5. Ο κασσίτερος υδρολύεται σε $pH_{\text{ισορροπίας}}=3,0$ και καταβυθίζεται σε ποσοστό άνω του 98%, ανεξαρτήτως μέσου εξουδετέρωσης.
6. Σε χλωριούχο σύστημα, το ίζημα της καταβύθισης αποτελείται κατά 60% από κασσίτερο, με τις ακαθαρσίες να αποτελούν λιγότερο από το 10% της μάζας.

6.3 Ανάκτηση Χαλκού

Για τη μελέτη της ανάκτησης του χαλκού χρησιμοποιήθηκε το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του κασσιτέρου με υδροχλωρικό οξύ (Δοκιμή 9, Κεφάλαιο 6.2.2.1), μετά από ανάλυση με τη μέθοδο της σύντηξης και διαλυτοποίησης. Η χημική σύσταση του προς εκχύλιση στερεού ήταν: Cu = 66,0% w/w., Fe = 24,2% w/w, Zn = 4,9% w/w, Ni = 3,5%w/w, Ag = 0,61%w.w και Au = 0,17%w/w.

6.3.1 Εκχύλιση χαλκού με θειικό οξύ

Πραγματοποιήθηκε μελέτη για την ανάκτηση του χαλκού, με χρήση θειικού οξέος, H_2SO_4 , ως μέσου εκχύλισης.

Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν η πυκνότητα πολφού (0,05 g/ml, 0,1 g/mL, 0,2 g/mL), η συγκέντρωση του H_2SO_4 (2N, 4N, 6N), η συγκέντρωση του H_2O_2 (2M, 4M) και η προσθήκη NaCl.

Για κάθε παράγοντα που μελετήθηκε, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τριών επαναλήψεων, των οποίων οι αναλυτικές μετρήσεις δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II. Στους πίνακες που ακολουθούν οι αριθμοί αποτελούν τον μέσον όρο των επαναλήψεων.

6.3.1.1 Επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος

6.3.1.1.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.27 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.27

Πειραματικός σχεδιασμός της επίδρασης της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην ανάκτηση του χαλκού.

Α/Α	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄			Πυκνότητα πολφού
	N	M	g/l	gστερεού/mlδιαλύματος
1	2	1	98,1	0,05
2	2	1	98,1	0,10
3	2	1	98,1	0,20
4	4	2	196,2	0,05
5	4	2	196,2	0,10
6	4	2	196,2	0,20
7	6	3	294,2	0,05
8	6	3	294,2	0,10
9	6	3	294,2	0,20

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 25g
- Συγκέντρωση H₂O₂: 2M
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος Εκχύλισης: 24h
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

6.3.1.1.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.28 και το Σχήμα 6.13 δείχνουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.28

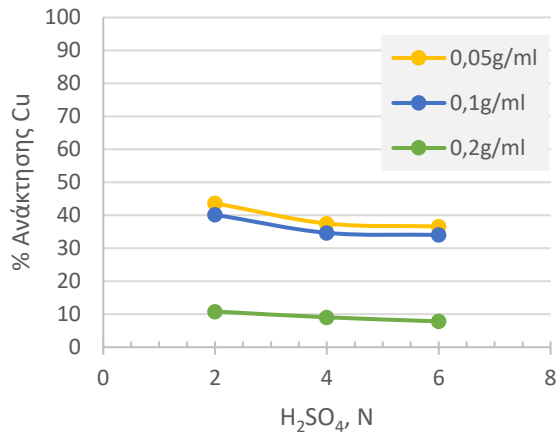
Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην ανάκτηση του χαλκού.

	Cu		Fe		Zn		Ni	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
1	14,410	43,66	9,500	84,50	2,300	93,12	1,365	77,09
2	26,520	40,18	19,130	75,00	4,500	91,14	2,630	74,27
3	14,290	10,83	36,190	70,95	8,750	88,57	5,126	72,38
4	12,380	37,50	10,220	85,68	2,060	83,40	1,354	76,50
5	22,900	34,68	21,610	80,17	4,020	81,50	2,591	73,18
6	11,960	9,06	41,031	76,11	8,230	80,33	5,148	72,69
7	12,080	36,61	9,930	83,26	1,910	77,15	1,418	80,11
8	22,480	34,06	19,930	73,98	3,720	75,33	2,777	78,43
9	10,330	7,83	38,136	70,78	7,660	74,53	5,283	74,60

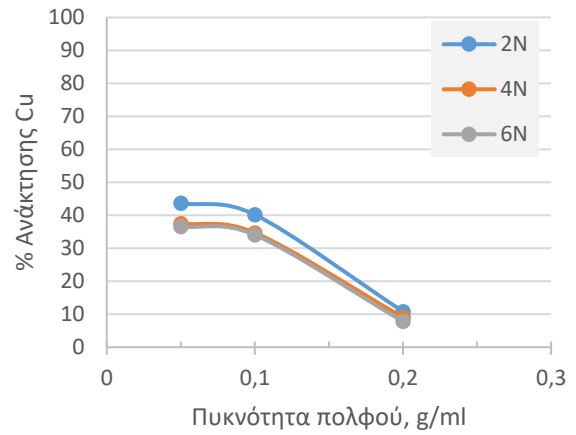
Η μεγίστη ανάκτηση του χαλκού ήταν ίση με 43,7% και επετεύχθη για εκχύλιση σε 1N H₂SO₄ και πυκνότητα πολφού ίση με 0,05 g/ml. Η αύξηση της συγκέντρωσης του H₂SO₄ επιδρά ελαφρώς αρνητικά στην ανάκτηση του χαλκού και του ψευδαργύρου, ενώ δεν παρατηρείται ουσιαστική μεταβολή στην ανάκτηση του νικελίου και στη συνδιάλυση του σιδήρου. Η μείωση της ανάκτησης του χαλκού και του ψευδαργύρου, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του θειικού οξέος, οφείλεται στο γεγονός ότι η δραστηριότητα του θειικού οξέος μειώνεται στα πυκνά του διαλύματα, λόγω έλλειψης των απαιτούμενων μορίων νερού για την πλήρη διάστασή του. Η αύξηση της πυκνότητας πολφού επιδρά αρνητικά στην ανάκτηση των μετάλλων, όπως ήταν αναμενόμενο.

Λόγω της θέσης του στην ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων, ο χαλκός παρουσιάζει χαμηλή δραστηριότητα, σε αντίθεση με τον σίδηρο, τον ψευδάργυρο και το νικέλιο. Τα

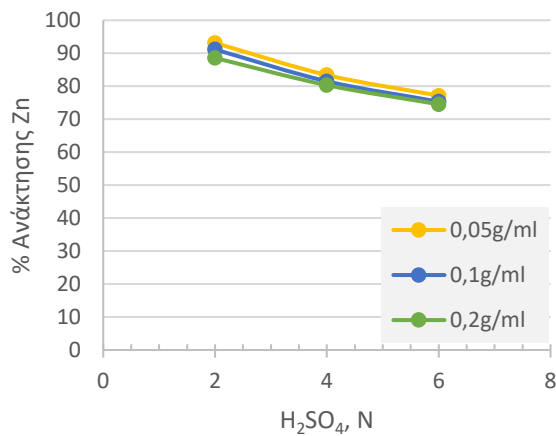
τελευταία είναι πιο δραστικά και αντιδρούν κατά προτεραιότητα, με τον χαλκό να αντιδρά τελευταίος. Για αυτό τον λόγο παρατηρούνται υψηλές ανακτήσεις άνω του 70% για τα υπόλοιπα μέταλλα, όταν η ανάκτηση του χαλκού δεν υπερβαίνει το 45%.



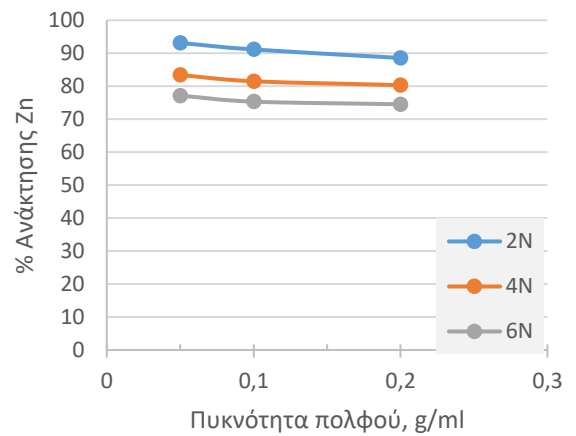
(a)



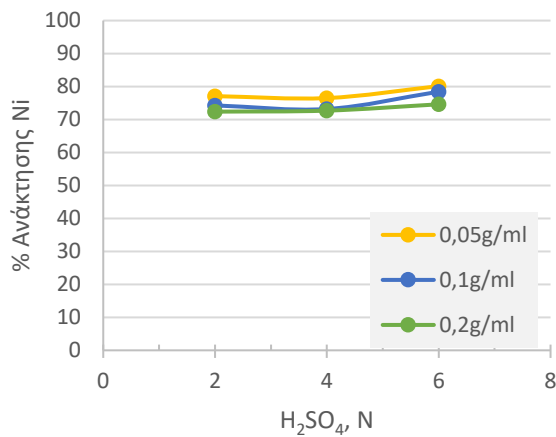
(b)



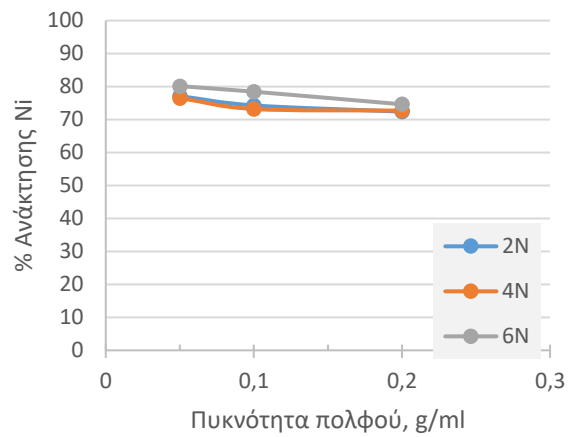
(c)



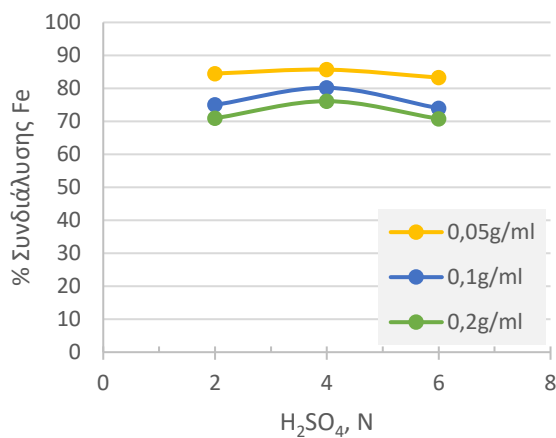
(d)



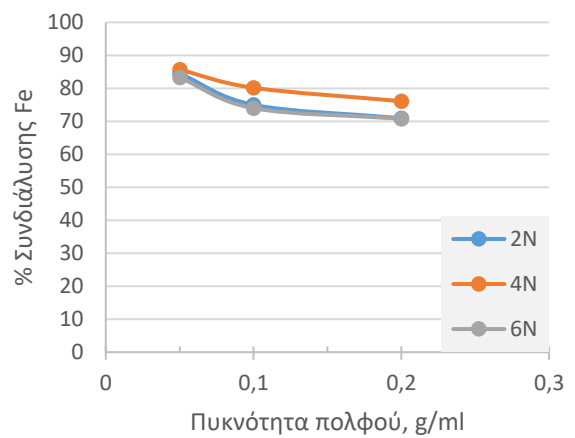
(e)



(f)



(g)



(h)

Σχήμα 6.13: Επίδραση της συγκέντρωσης του H₂SO₄ (a – c – e – g) και της πυκνότητας πολφού (b – d – f – h) στην ανάκτηση των Cu, Zn, Ni και Fe.

6.3.1.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου

Υπενθυμίζεται ότι, ο χαλκός βρίσκεται χαμηλότερα του υδρογόνου στην ηλεκτροχημική σειρά των στοιχείων και απαιτείται οξειδωτικό μέσο για την οξείδωσή του. Για αυτό και μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού μέσου.

6.3.1.2.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.29 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.29

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση του προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

Α/Α	Συγκέντρωση H ₂ O ₂	
	M	g/l
1	0	0
2	2	68,0
3	4	136,1

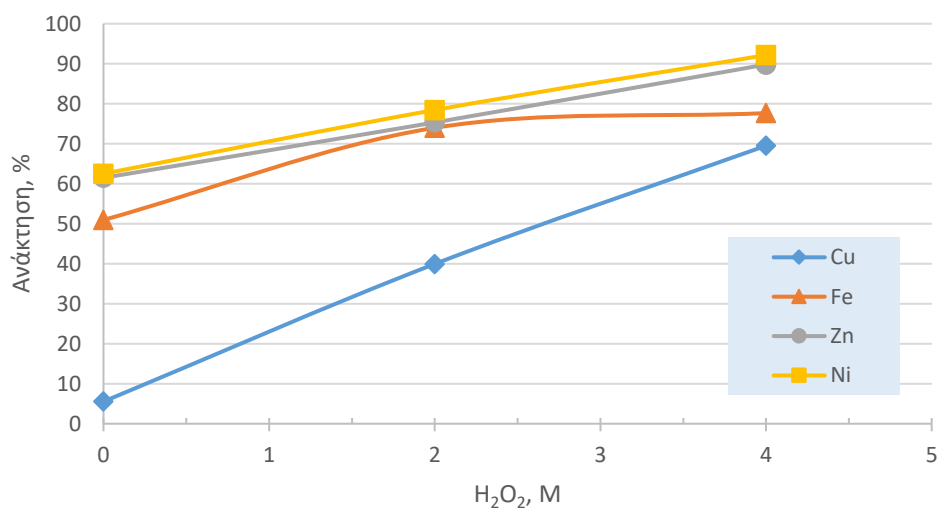
Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 25g
- Συγκέντρωση H₂SO₄: 6N
- Πυκνότητα πολφού: 0,1 g/ml
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος Εκχύλισης: 24h
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni), αργύρου (Ag) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

6.3.1.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Το Σχήμα 6.14 και ο Πίνακας 6.30 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.



Σχήμα 6.14: Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού.

Απουσία οξειδωτικού μέσου, οι ανακτήσεις των χαλκού, ψευδαργύρου και νικελίου ήταν 5,5%, 61,5% και 62,5%, αντίστοιχα. Η συνδιάλυση του σιδήρου ήταν ίση με 51%, ενώ δεν εκχυλίστηκε ο άργυρος. Η προσθήκη H₂O₂ επιδρά θετικά στην ανάκτηση όλων των μετάλλων με αύξηση των ποσοστών τους, ενώ ανακτάται και μικρό ποσοστό του αργύρου.

Η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση των ανακτήσεων, με εξαίρεση αυτή του σιδήρου, η οποία δεν μεταβάλλεται. Το ποσοστό του σιδήρου που δεν ανακτάται αφορά στον σίδηρο που υπήρχε στην πρώτη ύλη υπό μορφή κράματος ανοξειδωτου χάλυβα.

Πίνακας 6.30

Πειραματικά αποτελέσματα για την επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

Ανάλυση κuoφορούντος διαλύματος										
A/A	Cu		Fe		Zn		Ni		Ag	
	Συγκέντρωση κuoφορούντος διαλύματος	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κuoφορούντος διαλύματος	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση κuoφορούντος διαλύματος	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κuoφορούντος διαλύματος	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κuoφορούντος διαλύματος	Ανάκτηση %
	g/L		g/L		g/L		g/L		mg/L	
1	3,649	5,53	12,010	50,94	3,029	61,48	2,220	62,50	M.A.*	∅
2	26,360	39,94	17,572	73,98	3,724	75,33	2,786	78,43	89,64	14,71
3	45,860	69,50	18,446	77,66	4,44	89,79	3,274	92,15	224,2	36,50

*Μη Ανιχνεύσιμο

6.3.1.3 Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου

Όπως εξετάστηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια, η παρουσία χλωριόντων στο σύστημα μπορεί να επιδράσει θετικά στην εκχύλιση. Για αυτόν τον λόγο, αποφασίστηκε να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού.

6.3.1.3.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.31 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.31

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

Α/Α	Συγκέντρωση NaCl	
	M	g/l
1	0	0
2	1	58,4
3	3	175,3

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 25g
- Συγκέντρωση H_2SO_4 : 2N
- Συγκέντρωση H_2O_2 : 2M
- Πυκνότητα πολφού: 0,1 g/ml
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος Εκχύλισης: 24h
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

6.3.1.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

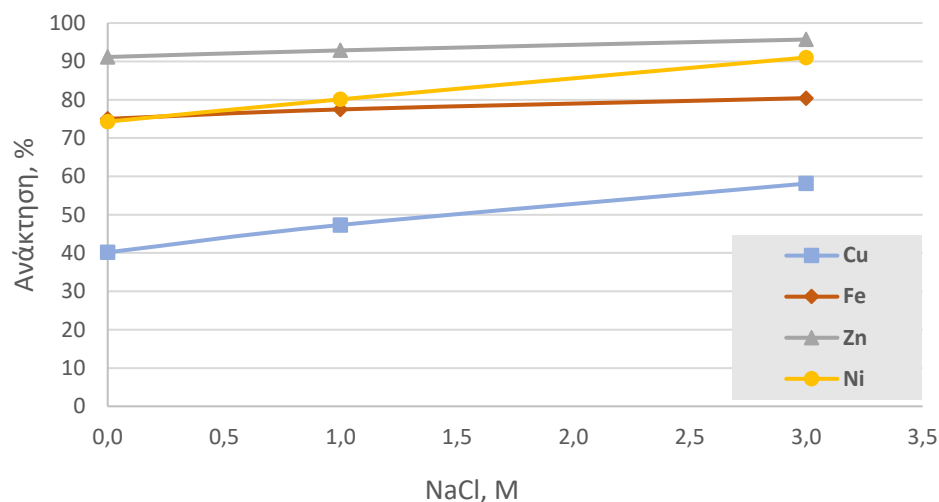
Ο Πίνακας 6.32 και το Σχήμα 6.15 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.32

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

A/A	Cu		Fe		Zn		Ni	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
1	26,52	40,18	19,13	75,00	4,50	91,14	2,63	74,27
2	31,23	47,32	19,76	77,47	4,59	92,87	2,84	80,10
3	38,37	58,12	20,51	80,41	4,73	95,71	3,22	91,01

Η ανάκτηση του χαλκού ήταν μεγίστη και ίση με 58% για 3M NaCl. Η προσθήκη χλωριούχου νατρίου παρουσιάζει θετική επίδραση στην ανάκτηση του χαλκού και του νικελίου, ενώ δεν επιδρά στην ανάκτηση του ψευδαργύρου και του σιδήρου. Τα χλωριούχα άλατα των μετάλλων σχηματίζουν συχνά ευδιάλυτα σύμπλοκα και έτσι, ευνοείται η οξείδωσή τους οδηγώντας σε μεγαλύτερες ανακτήσεις. Το ποσοστό του σιδήρου, που δεν ανακτάται αφορά στον σίδηρο που υπήρχε σε κράμα ανοξειδωτου χάλυβα.



Σχήμα 6.15: Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

6.3.2 Εκχύλιση χαλκού με υδροχλωρικό οξύ

Πραγματοποιήθηκε μελέτη για την ανάκτηση του χαλκού με χρήση υδροχλωρικού οξέος. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν η πυκνότητα πολφού (0,05 g/ml, 0,1 g/mL, 0,2 g/mL), η συγκέντρωση του HCl (1N, 2N, 4N), η συγκέντρωση του H₂O₂ (1M, 2M, 3M) και η προσθήκη NaCl.

Για κάθε παράγοντα που μελετήθηκε, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τριών επαναλήψεων. Στους πίνακες που ακολουθούν οι αριθμοί αποτελούν τον μέσον όρο των επαναλήψεων. Τα συνολικά αποτελέσματα των προσδιορισμών δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II.

6.3.2.1 Επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος.

6.3.2.1.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.33 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.33

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης υδροχλωρικού οξέος στην ανάκτηση του χαλκού.

A/A	Συγκέντρωση HCl			Πυκνότητα πολφού
	N	M	g/l	gστερεού/ml διαλύματος
1	1,0	1,0	36,5	0,05
2	1,0	1,0	36,5	0,10
3	1,0	1,0	36,5	0,20
4	2,0	2,0	73,0	0,05
5	2,0	2,0	73,0	0,10
6	2,0	2,0	73,0	0,20
7	4,0	4,0	146,0	0,05
8	4,0	4,0	146,0	0,10
9	4,0	4,0	146,0	0,20

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 25g
- Συγκέντρωση H₂O₂: 2M
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος Εκχύλισης: 24h
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

6.3.2.1.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

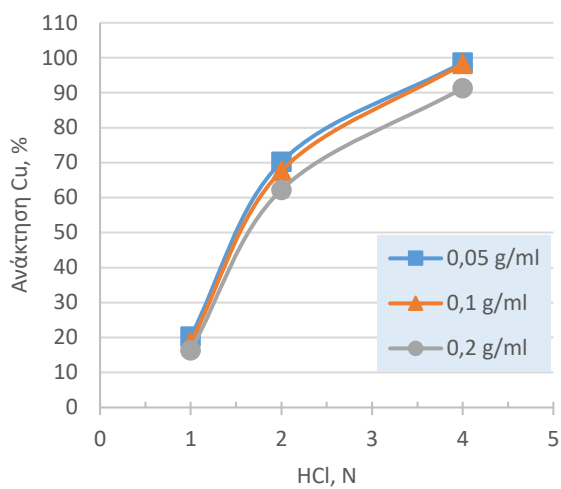
Ο Πίνακας 6.34 και το Σχήμα 6.16 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.34

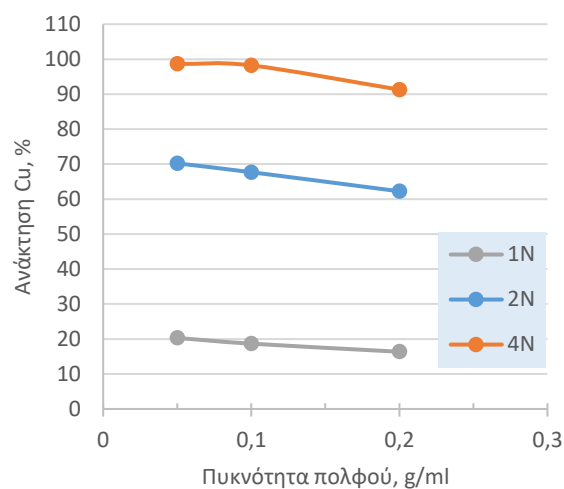
Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού και της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος στην ανάκτηση του χαλκού.

A/A	Cu		Fe		Zn		Ni	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
1	6,700	20,30	1,306	31,29	2,083	84,33	1,261	71,49
2	12,322	18,67	9,965	44,32	3,670	74,29	2,299	65,17
3	21,598	16,36	5,226	11,62	6,351	64,29	4,282	60,67
4	23,179	70,23	1,913	41,72	2,470	100,00	1,764	100,00
5	44,682	67,69	12,225	54,37	4,750	96,15	3,528	100,00
6	82,169	62,24	7,654	17,02	9,153	92,65	6,447	91,36
7	32,558	98,65	5,987	63,91	2,470	100,00	1,764	100,00
8	64,842	98,23	15,040	66,89	4,940	100,00	3,528	100,00
9	120,534	91,30	23,947	53,25	9,880	100,00	6,948	98,46

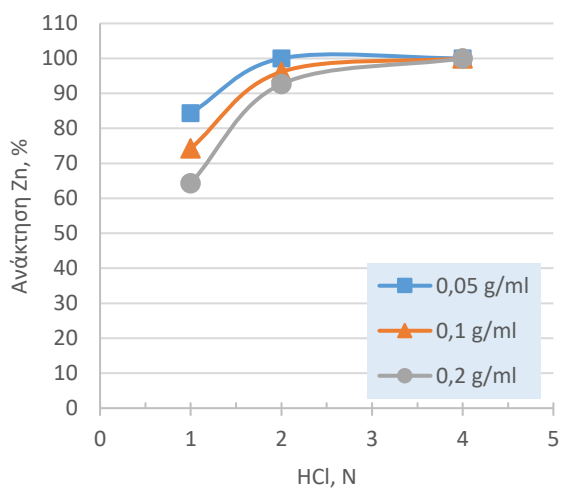
Η μέγιστη ανάκτηση του χαλκού ήταν ίση με 98,7% και επετεύχθη για εκχύλιση σε 4N HCl και πυκνότητα πολφού ίση με 0,05 g/ml. Η αύξηση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος είχε θετική επίδραση στην ανάκτηση των μετάλλων, όπως ήταν αναμενόμενο. Ειδικότερα, η ανάκτηση του χαλκού αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος. Για τον ψευδάργυρο και το νικέλιο επετεύχθη ποσοτική ανάκτηση σε εκχύλιση με 2N HCl. Τέλος, η συνδιάλυση του σιδήρου αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος.



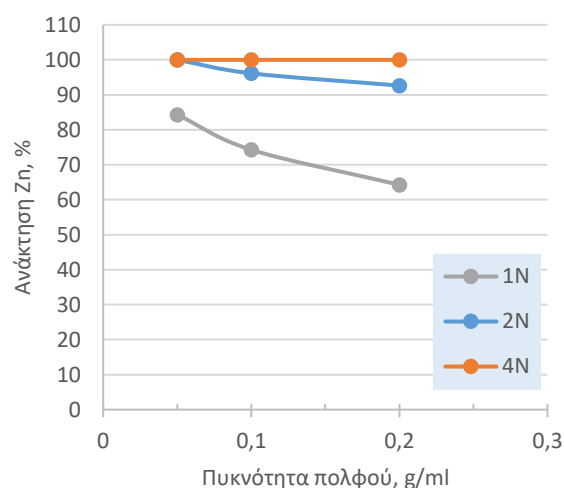
(a)



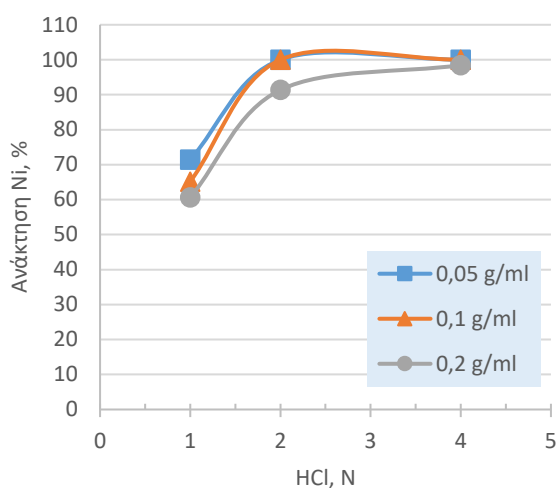
(b)



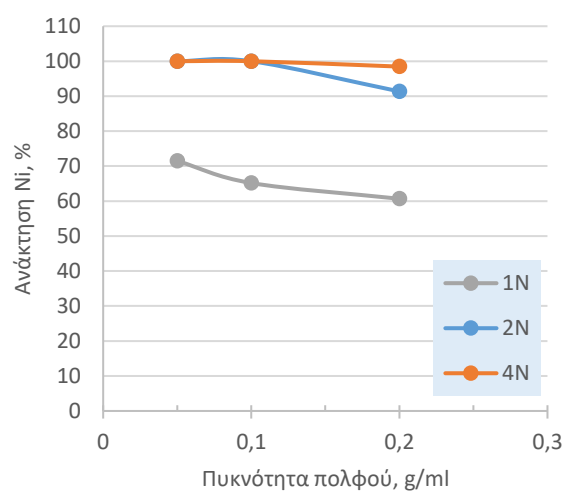
(c)



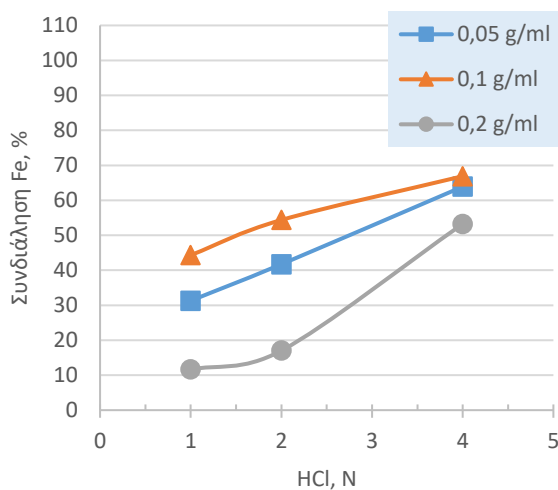
(d)



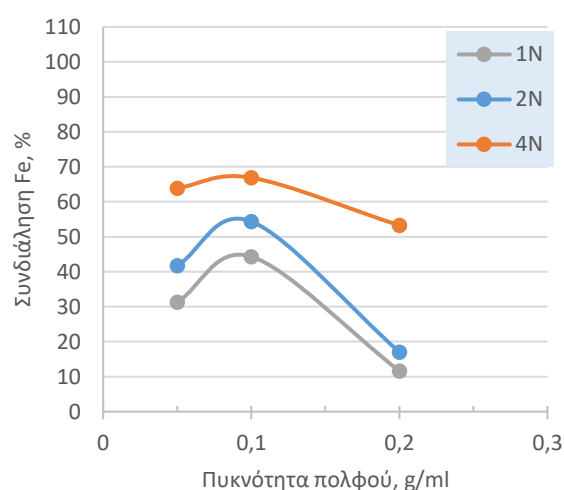
(e)



(f)



(g)



(h)

Σχήμα 6.16: Επίδραση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος και της πυκνότητας πολφού στην ανάκτηση των Cu, Zn, Ni και Fe.

Όπως ήταν αναμενόμενο, η αύξηση της πυκνότητας πολφού επιδρά αρνητικά στην ανάκτηση των μετάλλων.

6.3.2.2 Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου

6.3.2.2.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.35 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.35

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

Α/Α	Συγκέντρωση H ₂ O ₂ (M)	
	M	g/l
1	1,0	34,0
2	2,0	68,0
3	3,0	102,0

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 25g
- Συγκέντρωση HCl: 4N
- Πυκνότητα πολφού: 0,1g/ml
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος Εκχύλισης: 24h
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

6.3.2.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

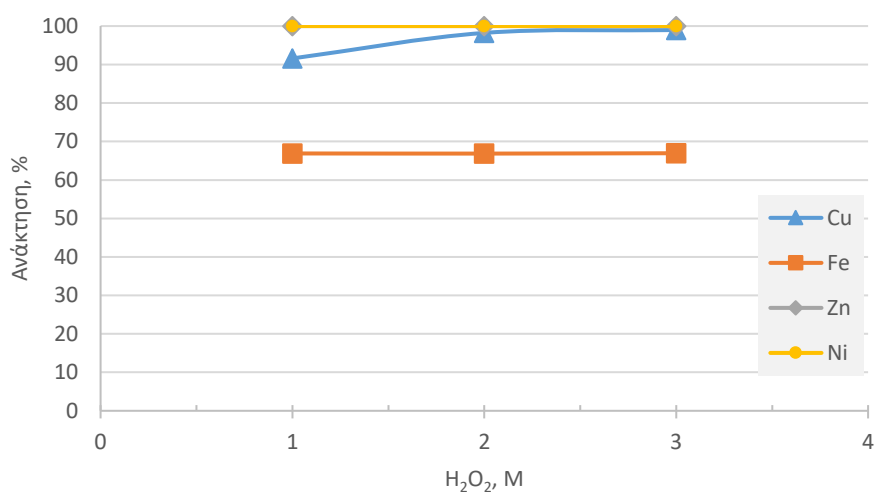
Ο Πίνακας 6.36 και το Σχήμα 6.17 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.36

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

A/A	Cu		Fe		Zn		Ni	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
1	60,459	91,59	15,040	66,89	4,940	100,00	3,527	100,00
2	64,842	98,23	15,034	66,86	4,939	100,00	3,526	100,00
3	65,324	98,96	15,054	66,95	4,922	100,00	3,510	100,00

Σε συγκέντρωση 1M H₂O₂, ανακτάται πάνω από το 90% του χαλκού και το 100% των ψευδαργύρου και νικελίου. Η συνεκχύλιση του σιδήρου παραμένει σταθερή και δεν επηρεάζεται από την αύξηση της συγκέντρωσης, λόγω της παρουσίας του σιδήρου υπό μορφή κράματος ανοξειδωτού χάλυβα.



Σχήμα 6.17: Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην ανάκτηση του χαλκού.

6.3.2.3 Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου

6.3.2.3.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.37 δείχνει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.37

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της παρουσίας χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

Α/Α	HCl		NaCl		Πυκνότητα πολφού gστερεού/mlδιαλύματος
	N	g/l	M	g/l	
1	1,0	36,5	∅	∅	0,10
2	2,0	73,0	∅	∅	0,10
3	4,0	146,0	∅	∅	0,10
4	1,0	36,5	∅	∅	0,20
5	2,0	73,0	∅	∅	0,20
6	4,0	146,0	∅	∅	0,20
7	1,0	36,5	3	175,3	0,10
8	2,0	73,0	3	175,3	0,10
9	4,0	146,0	3	175,3	0,10
10	1,0	36,5	3	175,3	0,20
11	2,0	73,0	3	175,3	0,20
12	4,0	146,0	3	175,3	0,20

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 25g
- Συγκέντρωση H₂O₂: 2M
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Χρόνος Εκχύλισης: 24h
- Ταχύτητα ανάδευσης: άνευ

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), νικελίου (Ni) και η συνδιάλυση του σιδήρου (Fe).

6.3.2.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.38 και το Σχήμα 6.18 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.38

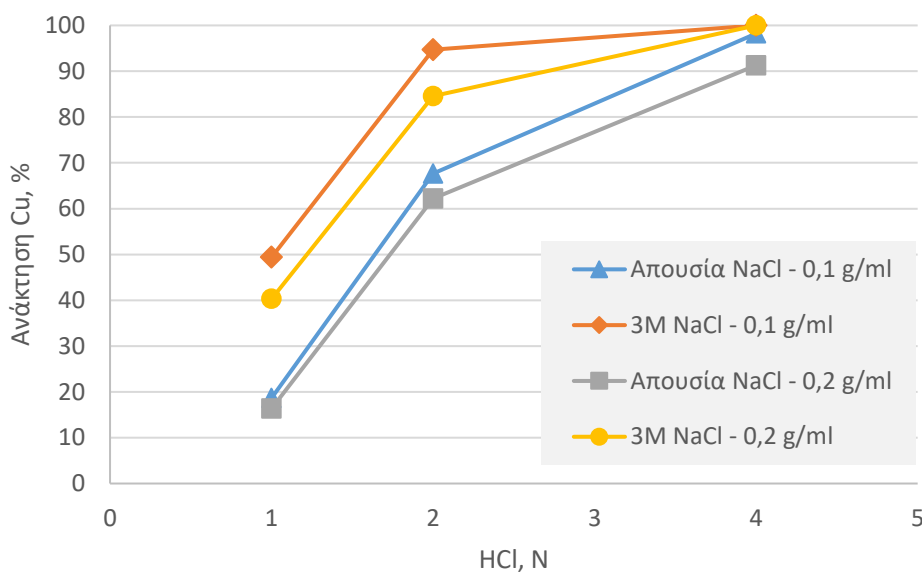
Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

A/A	Cu		Fe		Zn		Ni	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Συνδιάλυση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/L	Ανάκτηση %
1	12,322	18,67	9,965	44,32	3,670	74,29	2,299	65,17
2	44,682	67,69	12,225	54,37	4,750	96,15	3,528	100,00
3	64,842	98,23	15,040	66,89	4,940	100,00	3,528	100,00
4	21,598	16,36	5,226	11,62	6,351	64,29	4,282	60,67
5	82,169	62,24	7,654	17,02	9,153	92,65	6,447	91,36
6	120,534	91,30	23,947	53,25	9,880	100,00	6,948	98,46
7	32,602	49,39	16,560	73,65	4,937	79,45	2,894	82,00
8	62,512	94,70	18,595	82,70	4,940	100,00	3,526	100,00
9	66,010	100,00	22,485	100,00	4,939	100,00	3,524	100,00
10	53,204	40,30	44,341	98,60	9,870	100,00	6,979	98,90
11	111,689	84,60	44,968	100,00	9,876	100,00	7,043	99,80
12	132,020	100,00	44,970	100,00	9,874	100,00	7,054	100,00

Για 4N HCl και 3M NaCl επετεύχθη ποσοτική ανάκτηση του χαλκού, ανεξάρτητα της πυκνότητας πολφού. Η προσθήκη χλωριούχου νατρίου επιδρά θετικά στην ανάκτηση του χαλκού, για συγκέντρωση HCl μικρότερη από 4N, ενώ δεν επιδρά, για συγκέντρωση HCl ίση

με 4N. Συμπεραίνεται ότι, η προσθήκη χλωριούχο νατρίου αντικαθιστά μέρος του οξέος στην εκχύλιση και επιτυγχάνει ίδια ποσοστά ανάκτησης χαλκού σε χαμηλότερη συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος.

Όσον αφορά στα υπόλοιπα μέταλλα, η προσθήκη χλωριούχου νατρίου επιδρά θετικά στην ανάκτηση του ψευδαργύρου, του νικελίου και του σιδήρου, με την επίδραση να είναι εντονότερη σε χαμηλές συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος.



Σχήμα 6.18: Επίδραση της προσθήκης χλωριούχου νατρίου στην ανάκτηση του χαλκού, κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.

6.3.3 Εξαγωγή χαλκού με οργανικούς διαλύτες

Μελετήθηκε η συμπεριφορά του χαλκού, ως προς την εξαγωγή του, σε οργανικό διαλύτη ACORGA M5640 συγκέντρωσης 30% v/v σε κηροζίνη. Η εξαγωγή του χαλκού με οργανικούς διαλύτες μελετήθηκε σε τρία συστήματα (α) θειικό, (β) θειικό παρουσία χλωροϊόντων και (γ) χλωριούχο.

Γενικά στη διεργασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες, οι δύο παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση είναι το pH και η αναλογία υδατικής φάσης /οργανικής φάσης, οι οποίοι μελετήθηκαν. Η μέγιστη τιμή pH, για την οποία μελετήθηκε η εξαγωγή, ήταν 2,5, διότι σε μεγαλύτερες τιμές η οργανική φάση αδρανοποιείται, σύμφωνα με την εταιρία

παραγωγής. Για την απογύμνωση της οργανικής φάσης εξετάστηκε η χρήση του H_2SO_4 και του HCl , ως μέσων απογύμνωσης.

Από τα αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής φάσης προς οργανική φάση και για ορισμένη τιμή pH , μπορεί να σχεδιαστεί το διάγραμμα McCabe – Thiele από το οποίο υπολογίζονται τα απαραίτητα στάδια εξαγωγής και απογύμνωσης για την ποσοτική ανάκτηση του χαλκού.

Για κάθε παράγοντα που μελετήθηκε, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τριών επαναλήψεων. Στους πίνακες που ακολουθούν οι αριθμοί αποτελούν τον μέσον όρο των επαναλήψεων. Τα συνολικά αποτελέσματα των προσδιορισμών δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II.

6.3.3.1 Εξαγωγή από θειικό σύστημα

6.3.3.1.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Οι Πίνακες 6.39 και 6.40 παρουσιάζουν τον πειραματικό σχεδιασμό για την εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα.

Πίνακας 6.39

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα.

A/A	pH	Αναλογία Υδατικής – Οργανικής (A/O)
1	0.0	1.0 – 1.0
2	0.5	1.0 – 1.0
3	1.0	1.0 – 1.0
4	1.5	1.0 – 1.0
5	2.0	1.0 – 1.0
6	2.5	1.0 – 1.0

Πίνακας 6.40

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα.

A/A	pH	Αναλογία Υδατικής – Οργανικής (A/O)
1	1.5	1.0 – 0.5
2	1.5	1.0 – 1.0
3	1.5	1.0 – 2.0
4	1.5	1.0 – 4.0

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Συγκέντρωση ACORGA M5640: 30% v/v (σε κηροζίνη)
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Χρόνος επαφής: 5min

6.3.3.1.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

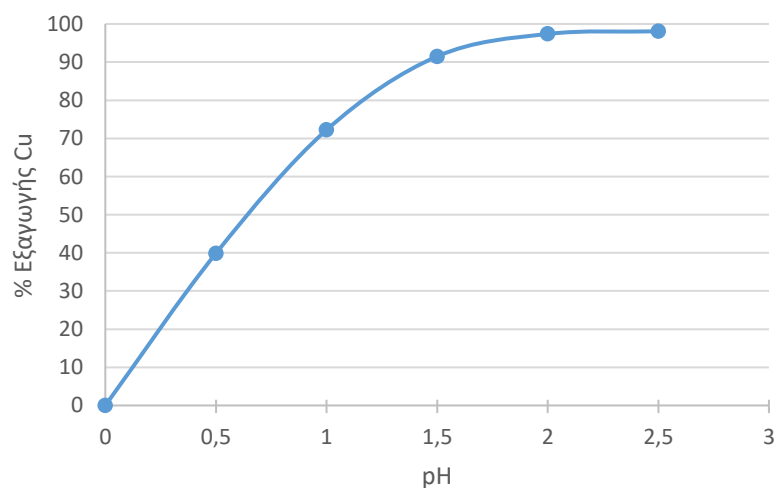
Ο Πίνακας 6.41 και το Σχήμα 6.19 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.41

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα.

A/A	pH	Cu		Fe		Zn		Ni	
		Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή
		g/l	%	g/l	%	g/l	%	g/l	%
1	0.0	7,650	0,00	0,610	0,00	0,195	0,00	0,128	0,00
2	0.5	4,600	39,87	0,535	12,30	0,175	10,26	0,125	2,34
3	1.0	2,125	72,22	0,490	19,67	0,160	17,95	0,120	6,25
4	1.5	0,650	91,50	0,294	51,80	0,106	45,64	0,115	10,16
5	2.0	0,200	97,39	0,122	80,00	0,098	49,74	0,107	16,41
6	2.5	0,148	98,07	0,105	82,79	0,070	64,10	0,100	21,88

Όπως αναμενόταν, με αύξηση του pH αυξάνεται το ποσοστό της εξαγωγής του χαλκού, ενώ ευνοείται και η συνεξαγωγή των άλλων μετάλλων και κυρίως του σιδήρου.



Σχήμα 6.19: Επίδραση του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα.

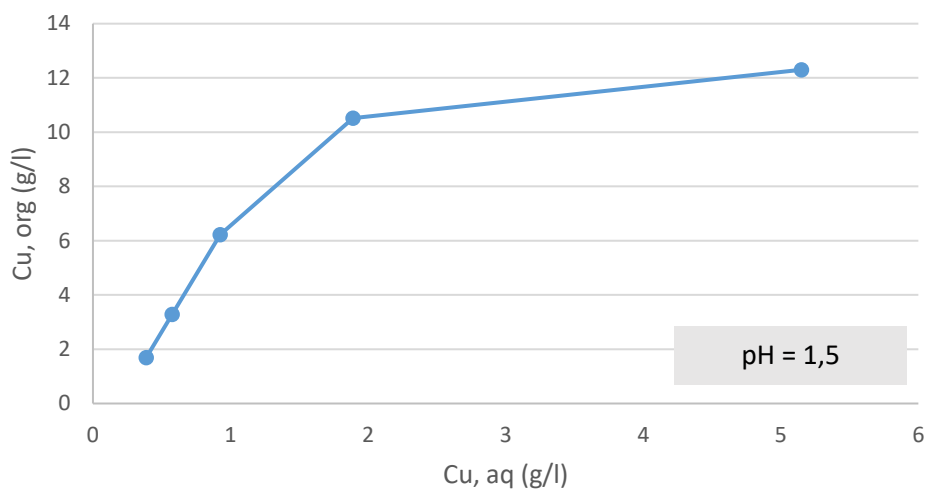
Τα αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης, στην εξαγωγή του χαλκού παρουσιάζει ο Πίνακας 6.42.

Πίνακας 6.42

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού, σε θεικό σύστημα.

A/A	Y/O	Cu			Fe			Zn			Ni		
		C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή	C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή	C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή	C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή
		g/l	g/l	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%
1	1.0 – 0.5	1,890	10,52	73,57	380	548	41,90	552	1044	48,60	420	828	49,64
2	1.0 – 1.0	0,925	6,225	87,06	400	254	38,84	583	491	45,72	440	394	47,24
3	1.0 – 2.0	0,575	3,288	91,96	380	137	41,90	578	248	46,18	450	192	46,04
4	1.0 – 4.0	0,387	1,691	94,59	300	88,5	54,13	502	143	53,26	325	127	61,03

Από τα δεδομένα που προέκυψαν, σχεδιάστηκε η καμπύλη McCabe – Thiele, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.20.



Σχήμα 6.20: Καμπύλη McCabe – Thiele για εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα.

6.3.3.2 Εξαγωγή σε θειικό σύστημα παρουσία χλωριδίων

6.3.3.2.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Οι Πίνακες 6.43 και 6.44 παρουσιάζουν τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης

Πίνακας 6.43

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωριδίων.

A/A	pH	Αναλογία Υδατικής – Οργανικής (A/O)
1	0.0	1.0 – 1.0
2	0.5	1.0 – 1.0
3	1.0	1.0 – 1.0
4	1.5	1.0 – 1.0
5	2.0	1.0 – 1.0
6	2.5	1.0 – 1.0

Πίνακας 6.44

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωροϊόντων.

A/A	pH	Αναλογία Υδατικής – Οργανικής (A/O)
1	1.5	1.0 – 0.5
2	1.5	1.0 – 1.0
3	1.5	1.0 – 2.0
4	1.5	1.0 – 4.0

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Συγκέντρωση ACORGA M5640: 30% v/v (σε κηροζίνη)
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Χρόνος επαφής: 5min

6.3.3.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.45 και το

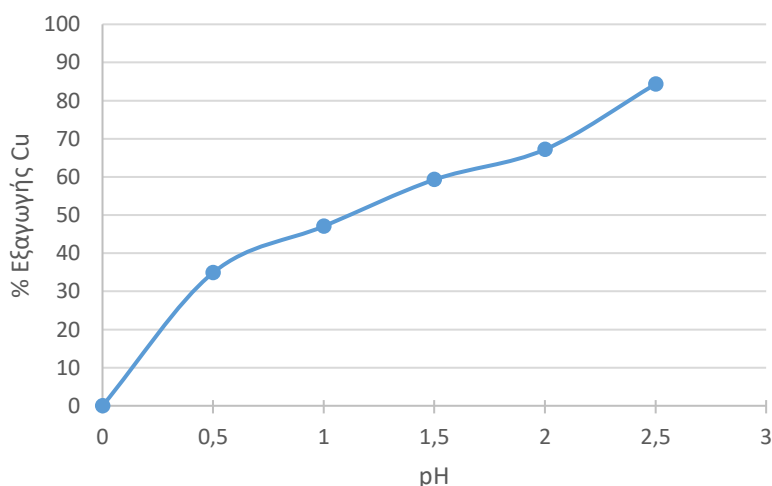
Σχήμα 6.21 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης. Τα αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης, στην εξαγωγή του χαλκού παρουσιάζει ο Πίνακας 6.46

Πίνακας 6.45

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωριδίωντων.

A/A	pH	Cu		Fe		Zn		Ni	
		Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή
		g/l	%	g/l	%	g/l	%	g/l	%
1	0.0	13,900	0,00	0,515	0,00	0,155	0,00	0,375	0,00
2	0.5	9,050	34,89	0,440	14,56	0,130	16,13	0,320	14,67
3	1.0	7,360	47,05	0,382	25,83	0,137	11,61	0,320	14,67
4	1.5	5,660	59,28	0,423	17,86	0,125	19,35	0,320	14,67
5	2.0	4,560	67,19	0,380	26,21	0,115	25,81	0,320	14,67
6	2.5	2,180	84,32	0,220	57,28	0,112	27,74	0,320	14,67

Η εξαγωγή του χαλκού αυξάνεται με αύξηση του pH, η οποία οδηγεί και σε αύξηση της συνεξαγωγής του σιδήρου, ενώ δεν παρατηρείται συνεξαγωγή του ψευδαργύρου και του νικελίου.



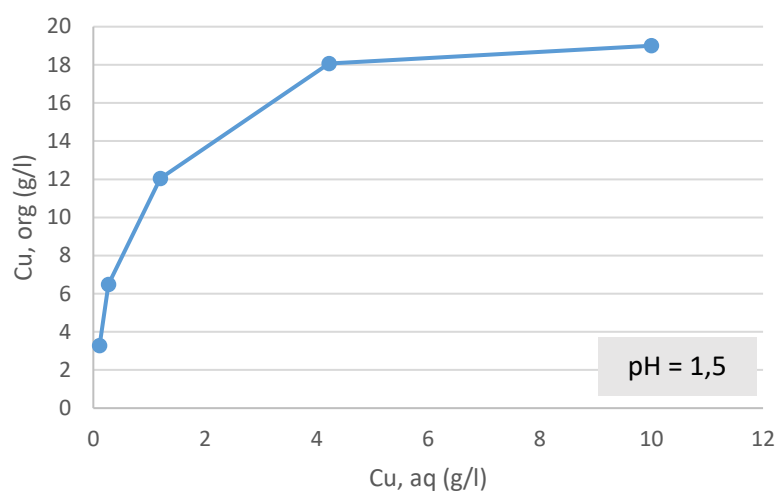
Σχήμα 6.21: Επίδραση του pH στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωριδίωντων.

Πίνακας 6.46

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωροϊόντων.

A/A	Y/O	Cu			Fe			Zn			Ni		
		C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή	C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή	C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή	C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή
		g/l	g/l	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%
1	1.0 – 0.5	4,220	18,060	40,98	37	1532	94,34	820	550	23,65	416	328	50,12
2	1.0 – 1.0	1,200	12,050	83,22	43	760	93,43	760	335	29,24	377	203	54,80
3	1.0 – 2.0	0,273	6,489	96,18	55	374	91,59	740	177,5	31,10	361	109,5	56,71
4	1.0 – 4.0	0,112	3,285	98,43	51	188	92,20	397	174,5	63,04	226	88,5	72,90

Από τα δεδομένα που προέκυψαν, σχεδιάστηκε η καμπύλη McCabe – Thiele όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.22.



Σχήμα 6.22: Καμπύλη McCabe – Thiele για εξαγωγή του χαλκού από θειικό σύστημα παρουσία χλωροϊόντων.

6.3.3.3 Εξαγωγή σε χλωριούχο σύστημα

6.3.3.3.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Οι Πίνακες 6.47 και 6.48 δείχνουν τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.47

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση του pH στην εξαγωγή του χαλκού από χλωριούχο σύστημα.

A/A	pH	Αναλογία Υδατικής – Οργανικής (A/O)
1	0.0	1.0 – 1.0
2	0.5	1.0 – 1.0
3	1.0	1.0 – 1.0
4	1.5	1.0 – 1.0
5	2.0	1.0 – 1.0
6	2.5	1.0 – 1.0

Πίνακας 6.48

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού από χλωριούχο σύστημα

A/A	pH	Αναλογία Υδατικής – Οργανικής (A/O)
1	1.5	1.0 – 0.5
2	1.5	1.0 – 1.0
3	1.5	1.0 – 2.0
4	1.5	1.0 – 4.0

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Συγκέντρωση ACORGA M5640: 30% v/v (σε κηροζίνη)
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Χρόνος επαφής: 5min

6.3.3.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.49 και το

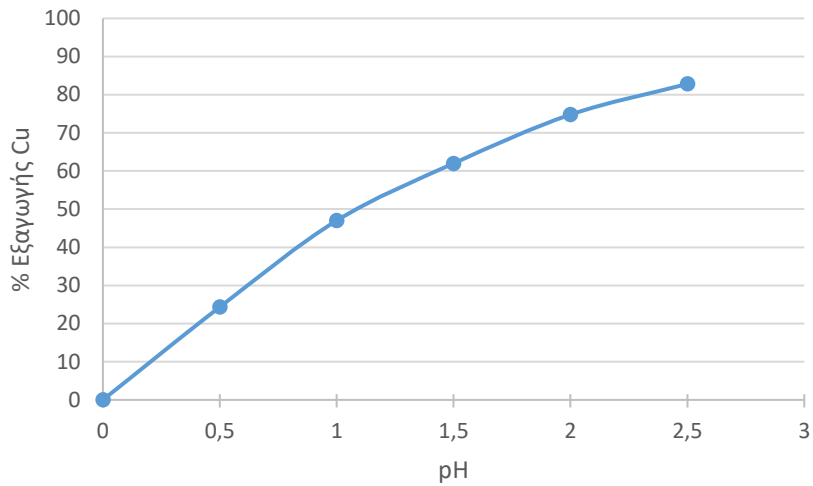
Σχήμα 6.23 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.49

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης του pH στην εξαγωγή του χαλκού από χλωριούχο σύστημα.

A/A	pH	Cu		Fe		Zn		Ni	
		Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Εξαγωγή
		g/l	%	g/l	%	g/l	%	g/l	%
1	0.0	13,680	0,00	0,730	0,00	0,181	0,00	0,434	0,00
2	0.5	10,350	24,34	0,640	12,33	0,172	4,97	0,433	0,23
3	1.0	7,250	47,00	0,630	13,70	0,172	4,97	0,433	0,23
4	1.5	5,200	61,99	0,630	13,70	0,170	6,08	0,425	2,07
5	2.0	3,450	74,78	0,610	16,44	0,169	6,63	0,425	2,07
6	2.5	2,350	82,82	0,600	17,81	0,169	6,63	0,425	2,07

Η εξαγωγή του χαλκού αυξάνεται με αύξηση του pH. Ο χαλκός εξάγεται κατά 62%, για pH = 1,5, ενώ αύξηση του pH σε 2,5, εξάγεται το 82,8%. Δεν παρατηρείται σημαντική συνεξαγωγή του σιδήρου, του ψευδαργύρου και του νικελίου.



Σχήμα 6.23: Επίδραση του pH στην εξαγωγή του των χαλκού Cu, ψευδαργύρου Zn, νικελίου Ni και του σιδήρου Fe από χλωριούχο σύστημα.

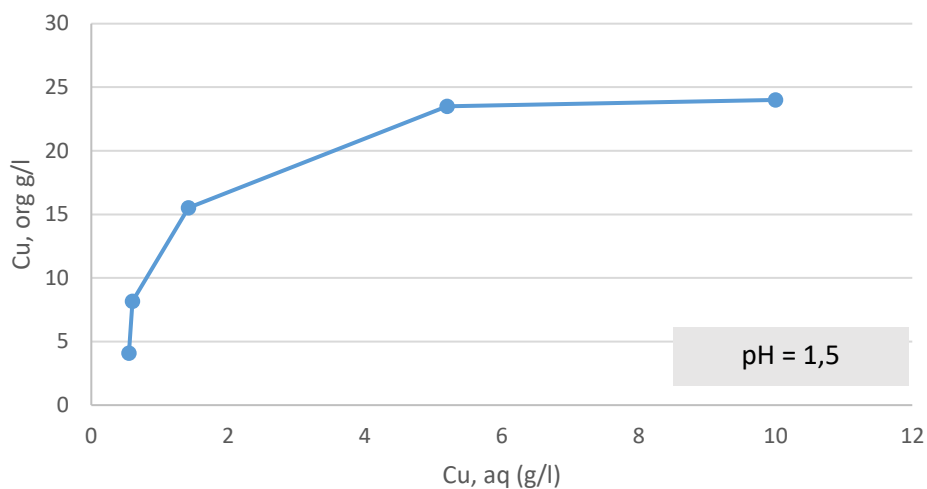
Ο Πίνακας 6.50 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης, στην εξαγωγή του χαλκού.

Πίνακας 6.50

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην εξαγωγή του χαλκού από χλωριούχο σύστημα.

A/A	Cu			Fe			Zn			Ni			
	C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή	C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή	C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή	C, υδατικής	C, οργανικής	Εξαγωγή	
	Y/O	g/l	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%	
1	1.0 – 0.5	5,20	23,50	69,32	394	60	7,08	118	56	19,18	443	54	5,74
2	1.0 – 1.0	1,42	15,53	91,62	375	49	11,56	116	30	20,55	440	30	6,38
3	1.0 – 2.0	0,60	8,18	96,46	276	74	34,91	107	19,5	26,71	420	25	10,64
4	1.0 – 4.0	0,55	4,10	96,76	292	33	31,13	100	11,5	31,51	375	23,8	20,21

Από τα δεδομένα που προέκυψαν, σχεδιάστηκε η καμπύλη McCabe – Thiele, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.24.



Σχήμα 6.24: Καμπύλη McCabe – Thiele για εξαγωγή του χαλκού από χλωριούχο σύστημα.

6.3.3.4 Απογύμνωση της οργανικής φάσης με χρήση θεικού οξέος, H₂SO₄

6.3.3.4.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Οι Πίνακες 6.51 και 6.52 παρουσιάζουν τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.51

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της συγκέντρωσης του θεικού οξέος στην απογύμνωση της οργανικής φάσης.

Α/Α	Αναλογία Υδατικής – Οργανικής (Α/Ο)	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	
		N	g/l
1	1.0 – 1.0	2,0	98,1
2	1.0 – 1.0	4,0	196,2
3	1.0 – 1.0	8,0	392,3

Πίνακας 6.52

Πειραματικός σχεδιασμός για επίδραση της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην απογύμνωση της οργανικής, με θειικό οξύ.

Α/Α	Αναλογία Υδατικής – Οργανικής (Υ/Ο)	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	
		N	g/l
1	1.0 – 0.5	2,0	98,1
2	1.0 – 1.0	2,0	98,1
3	1.0 – 2.0	2,0	98,1
4	1.0 – 4.0	2,0	98,1

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Χρόνος επαφής: 5min

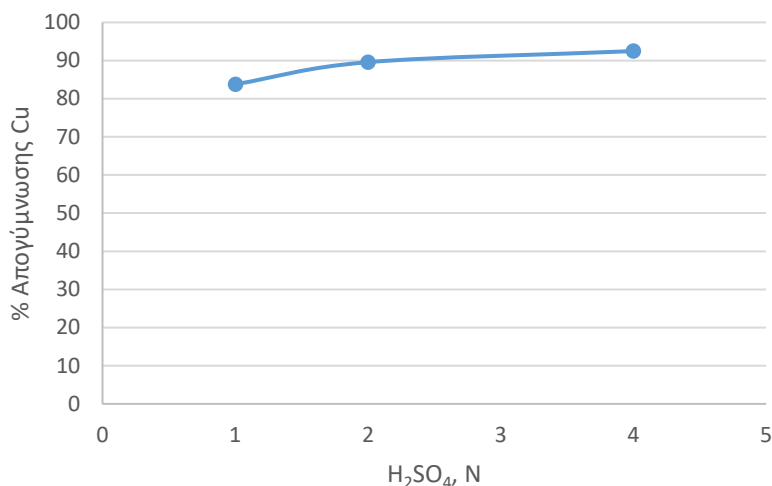
6.3.3.4.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.53 και το Σχήμα 6.25 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.53

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην απογύμνωση της οργανικής φάσης.

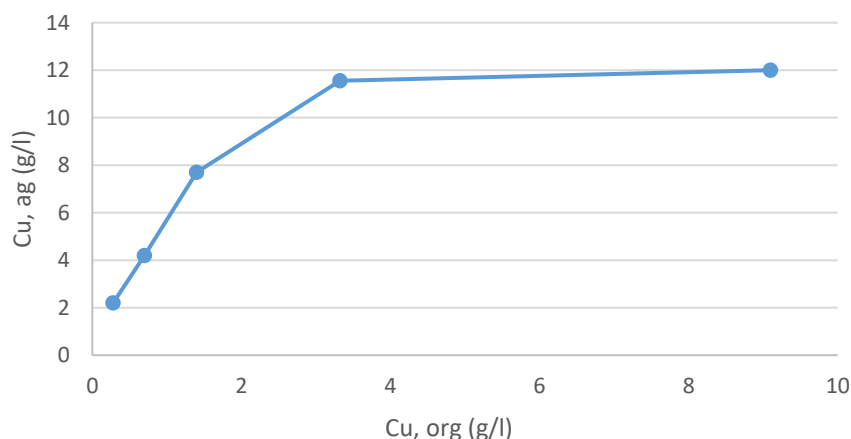
Α/Α	H ₂ SO ₄ N	Cu		Fe		Zn		Ni	
		Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Απογύμνωση	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Απογύμνωση	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Απογύμνωση	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Απογύμνωση
		g/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
1	2,0	6,80	83,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,43
2	4,0	7,70	89,58	0,04	0,08	0,17	0,57	0,51	1,70
3	8,0	8,15	92,48	1,51	3,08	1,25	4,17	2,96	9,87



Σχήμα 6.25: Επίδραση της συγκέντρωσης του θειικού οξέος στην απογύμνωση του χαλκού από την οργανικής φάση.

Για αύξηση της συγκέντρωσης του H₂SO₄, παρατηρείται μικρή αύξηση στην απογύμνωση της οργανικής φάσης σε χαλκό, σίδηρο και ψευδάργυρο, ενώ η αύξηση είναι σημαντικότερη για το νικέλιο. Για απογύμνωση σε διάλυμα 2N H₂SO₄, η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα ήταν της τάξης του 7g/l, ενώ οι συγκεντρώσεις των άλλων μετάλλων ήταν κάτω από 0,5 mg/l.

Ο Πίνακας 6.54 δείχνει τα αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής φάσης – οργανικής φάσης. Από τα δεδομένα που προέκυψαν, σχεδιάστηκε η καμπύλη McCabe – Thiele, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.26.



Σχήμα 6.26: Καμπύλη McCabe – Thiele, για απογύμνωση της οργανικής φάσης σε H₂SO₄ 2N.

Πίνακας 6.54

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην απογύμνωση της οργανικής.

A/A	Cu			Fe			Zn			Ni			
	C, οργανικής	C, υδατικής	Απογύμνωση	C, οργανικής	C, υδατικής	Απογύμνωση	C, οργανικής	C, υδατικής	Απογύμνωση	C, οργανικής	C, υδατικής	Απογύμνωση	
	Y/O	g/l	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%	
1	1.0 – 0.5	3,33	11,55	63,41	73,00	0,50	1,35	48,24	0,38	1,55	28,90	0,55	3,67
2	1.0 – 1.0	1,40	7,70	84,62	73,63	0,37	0,50	48,81	0,19	0,39	29,54	0,46	1,53
3	1.0 – 2.0	0,70	4,20	92,31	73,82	0,37	0,25	48,92	0,16	0,16	29,77	0,46	0,77
4	1.0 – 4.0	0,28	2,21	96,92	73,92	0,31	0,10	48,96	0,16	0,08	29,88	0,49	0,41

6.3.3.5 Απογύμνωση της οργανικής φάσης με χρήση υδροχλωρικού οξέος

6.3.3.5.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Οι Πίνακες 6.55 και 6.56 παρουσιάζουν τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.55

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος στην απογύμνωση της οργανικής φάσης.

Α/Α	Αναλογία Υδατικής – Οργανικής (Α/Ο)	Συγκέντρωση HCl	
		N	g/l
1	1.0 – 1.0	1	36,5
2	1.0 – 1.0	2	72,9
3	1.0 – 1.0	4	145,8

Πίνακας 6.56

Πειραματικός σχεδιασμός για την Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην απογύμνωση της οργανικής, με υδροχλωρικό οξύ.

Α/Α	Αναλογία Υδατικής – Οργανικής (Α/Ο)	Συγκέντρωση HCl	
		N	g/l
1	1.0 – 0.5	2	72,9
2	1.0 – 1.0	2	72,9
3	1.0 – 2.0	2	72,9
4	1.0 – 4.0	2	72,9

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Χρόνος επαφής: 5min

6.3.3.5.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

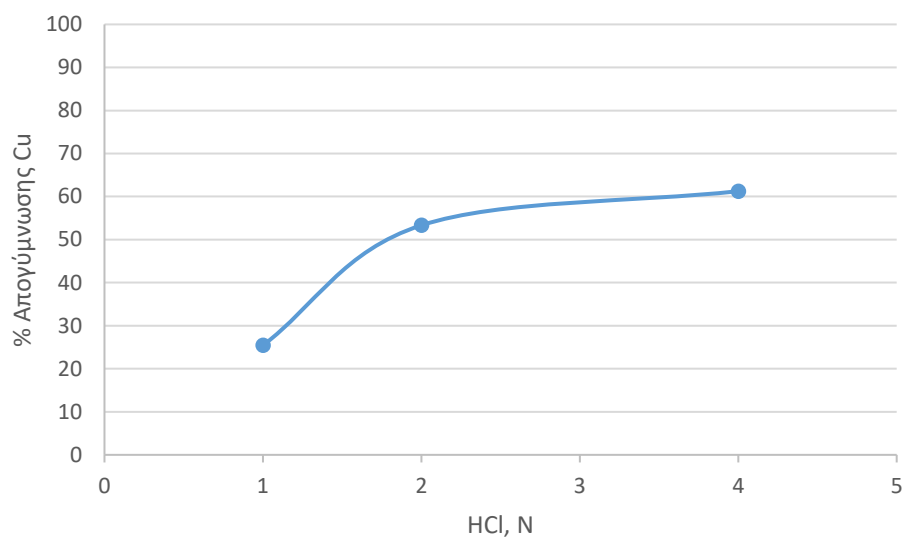
Ο Πίνακας 6.57 και το Σχήμα 6.27 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.57

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού στην απογύμνωση της οργανικής φάσης.

A/A	HCl N	Cu		Fe		Zn		Ni	
		Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Απογύμνωση	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Απογύμνωση	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Απογύμνωση	Συγκέντρωση στην υδατική φάση	Απογύμνωση
		g/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
1	1,0	3,05	45,42	0,22	0,29	0,00	0,00	0,07	0,35
2	2,0	6,40	83,33	0,53	0,70	0,05	0,15	0,15	0,75
3	4,0	7,35	91,25	7,77	10,22	0,06	0,18	0,72	3,60

Για 1N HCl, ποσοστό 45,4% του χαλκού μεταφέρεται στο διάλυμα απογύμνωσης, ενώ δεν παρατηρείται σημαντική συνεξαγωγή άλλων μετάλλων. Η αύξηση της συγκέντρωσης του HCl οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού απογύμνωσης του χαλκού. Για απογύμνωση σε HCl συγκέντρωσης μεγαλύτερης από 2N, αυξάνεται η συγκέντρωση των σιδήρου, ψευδαργύρου και νικελίου, στο διάλυμα απογύμνωσης.



Σχήμα 6.27: Επίδραση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού στην απογύμνωση του χαλκού από την οργανική φάση.

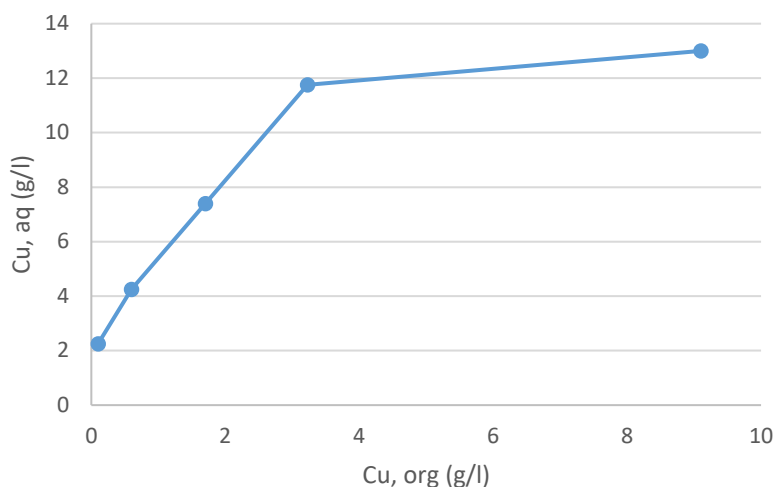
Ο Πίνακας 6.58 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης, στην απογύμνωση της οργανικής σε HCl.

Πίνακας 6.58

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της αναλογίας υδατικής – οργανικής φάσης στην απογύμνωση της οργανικής φάσης με υδροχλωρικό οξύ.

A/A	Cu			Fe			Zn			Ni			
	C, οργανικής	C, υδατικής	Απογύμνωση	C, οργανικής	C, υδατικής	Απογύμνωση	C, οργανικής	C, υδατικής	Απογύμνωση	C, οργανικής	C, υδατικής	Απογύμνωση	
	Y/O	g/l	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	%	
1	1.0 – 0.5	3,23	11,75	64,51	75,40	0,30	0,79	32,72	0,14	0,85	19,94	0,03	0,30
2	1.0 – 1.0	1,70	7,40	81,32	75,84	0,16	0,21	32,94	0,06	0,18	19,99	0,01	0,05
3	1.0 – 2.0	0,60	4,25	93,41	75,95	0,10	0,07	32,99	0,02	0,03	20,00	0,01	0,02
4	1.0 – 4.0	0,10	2,25	98,90	75,98	0,08	0,03	33,00	0,00	0,00	20,00	0,01	0,01

Από τα δεδομένα που προέκυψαν, σχεδιάστηκε η καμπύλη McCabe – Thiele όπως παρουσιάζεται στον Σχήμα 6.28.



Σχήμα 6.28: Καμπύλη McCabe – Thiele για την απογύμνωση της οργανικής φάσης σε HCl 2N.

6.3.4 Συμπεράσματα

Από τη μελέτη για την εκχύλιση και καταβύθιση προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

1. Ο χαλκός ανακτάται ποσοτικά σε ηπιότερες συνθήκες για εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ συγκέντρωσης 4N, ενώ απαιτούνται πιο οξειδωτικές συνθήκες και τουλάχιστον δύο στάδια εκχύλισης για ποσοτική ανάκτηση με θειικό οξύ συγκέντρωσης 6N.
2. Η προσθήκη χλωριούχου νατρίου σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 2N επιτρέπει την ποσοτική ανάκτηση του χαλκού, εξοικονομώντας ποσότητα αντιδραστηρίου.
3. Το υδροχλωρικό οξύ προτιμάται ως εκχυλιστικό μέσο για την ανάκτηση του χαλκού.
4. Από το κυοφορούν διάλυμα, ο χαλκός εξάγεται ποσοτικά σε δύο στάδια εξαγωγής με οργανικό ACORGA M5640, σε αναλογία υδατικής – οργανικής 1:1 και pH = 1,5.
5. Για την απογύμνωση της οργανικής φάσης, η χρήση διαλύματος 2N H₂SO₄ προσφέρει μεγαλύτερα ποσοστά απογύμνωσης, ανά στάδιο, ενώ οι συγκεντρώσεις των ακαθαρσιών είναι χαμηλότερες.

6.4 Ανάκτηση Αργύρου

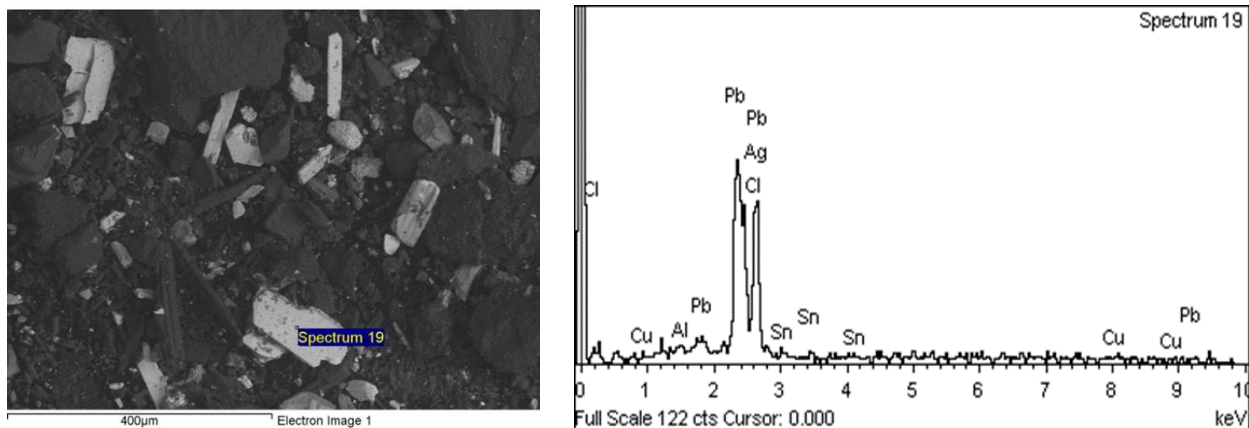
Όπως ήδη αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, η μελέτη της ανάκτησης του αργύρου και του χρυσού έγινε επιφανειακά και μόνο για λόγους πληρότητας του ερευνητικού προγράμματος, το οποίο χρηματοδότησε την παρούσα διατριβή.

Μετά την ανάκτηση του χαλκού, είτε με θειικό οξύ είτε με υδροχλωρικό οξύ παρουσία πάντα οξειδωτικού μέσου, ο άργυρος παραμένει στο στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης. Ειδικότερα, μετά την εκχύλιση του χαλκού με θειικό οξύ ο άργυρος βρέθηκε σε μεταλλική μορφή, ενώ μετά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ, προσδιορίστηκε ως άλας χλωριούχου αργύρου, AgCl (Σχήμα 6.29).

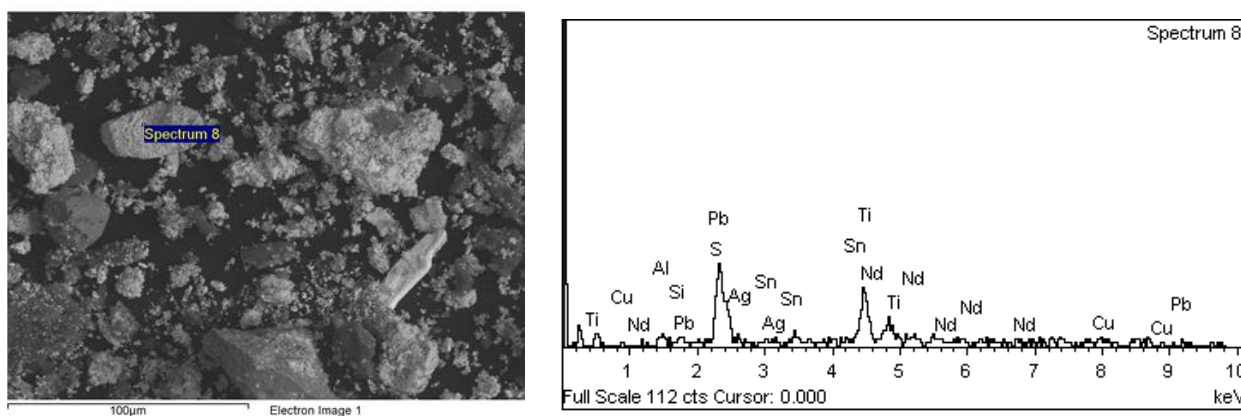
Στη μελέτη ανάκτησης του χαλκού, η εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ παρουσία οξειδωτικού μέσου παρουσίασε υψηλότερη απόδοση. Για αυτό το λόγο, αποφασίστηκε να μελετηθεί η ανάκτηση του αργύρου από το υπόλειμμα της εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ, ενώ δεν μελετήθηκε η ανάκτησή του από το υπόλειμμα της εκχύλισης με θειικό οξύ.

Ο μεταλλικός άργυρος διαλυτοποιείται σε διάλυμα νιτρικού οξέος, χάρη στον οξειδωτικό χαρακτήρα του. Σε αντίθεση, ο χλωριούχος άργυρος δεν διαλυτοποιείται σε κανένα οξύ. Έτσι, θεωρήθηκε απαραίτητη η μελέτη της αναγωγής του χλωριούχου αργύρου σε μέταλλο και, στη συνέχεια, η διαλυτοποίηση του μετάλλου σε διάλυμα νιτρικού οξέος.

Για τη μελέτη της ανάκτησης του αργύρου, χρησιμοποιήθηκε το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του χαλκού με υδροχλωρικό οξύ, παρουσία οξειδωτικού (Δοκιμή 12, Κεφάλαιο 6.3.2.3), μετά από ανάλυση με τη μέθοδο της σύντηξης και διαλυτοποίησης. Η περιεκτικότητα του προς εκχύλιση στερεού σε άργυρο ήταν 1,1%w/w και σε χρυσό 0,38%w/w.



(a)



(b)

Σχήμα 6.29: Προσδιορισμός αργύρου στο στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του χαλκού (a) ως χλωριούχου άλατος κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ και (b) ως μέταλλου κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ, σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM – EDS.

6.4.1 Αναγωγή Χλωριούχου Αργύρου

Για την αναγωγή του αργύρου επελέγη διάλυμα ένυδρης υδραζίνης ως μέσου αναγωγής. Ως παράγοντες μελετήθηκαν η συγκέντρωση της υδραζίνης, N_2H_4 , η συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου, $NaOH$, η πυκνότητα πολφού και η θερμοκρασία. Για κάθε παράγοντα που μελετήθηκε, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τριών επαναλήψεων. Στους πίνακες που ακολουθούν οι αριθμοί αποτελούν τον μέσον όρο των επαναλήψεων. Οι αναλυτικές μετρήσεις δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II.

Ως ποσοστό αναγωγής του αργύρου θεωρήθηκε το ποσοστό διαλυτοποίησής του σε νιτρικό οξύ παρουσία H_2O_2 , όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5.7.1.

6.4.1.1 Επίδραση της συγκέντρωσης της υδραζίνης

6.4.1.1.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Οι Πίνακες 6.59 και 6.60 παρουσιάζουν τον πειραματικό σχεδιασμό της επίδρασης της συγκέντρωσης της υδραζίνης στην αναγωγή του αργύρου.

Πίνακας 6.59

Πειραματικός σχεδιασμός της επίδρασης της συγκέντρωσης υδραζίνης στην αναγωγή του αργύρου

A/A	Συγκέντρωση N_2H_4		t
	M	g/l	min
1	0,01	0,3	120
2	0,05	1,6	120
3	0,5	16,0	120
4	1,0	32,0	120
5	1,5	48,1	120
6	2,0	64,1	120

Πίνακας 6.60

Πειραματικός σχεδιασμός της μελέτης για τον ρυθμό αναγωγής του αργύρου.

A/A	Συγκέντρωση N ₂ H ₄		t
	M	g/l	min
1	0,5	16,0	30
2	0,5	16,0	60
3	0,5	16,0	90
4	0,5	16,0	120
5	0,5	16,0	160
6	2,0	64,1	30
7	2,0	64,1	60
8	2,0	64,1	90
9	2,0	64,1	120
10	2,0	64,1	160

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα αργυρούχου στερεού υπολείμματος: 20g
- Συγκέντρωση NaOH: 2N
- Πυκνότητα πολφού: 0,1g/ml
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm

6.4.1.1.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.61 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης της υδραζίνης στην αναγωγή του αργύρου.

Πίνακας 6.61

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης της υδραζίνης στην αναγωγή του αργύρου.

A/A	Αναγωγή Ag %
1	55,3
2	55,3
3	55,3
4	55,4
5	55,3
6	55,2

Η αύξηση της συγκέντρωσης της υδραζίνης δεν επιδρά στην αναγωγή του αργύρου, η οποία παραμένει αμετάβλητη και ίση με 55,5%. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με άλλα ερευνητικά ευρήματα (101) και αποδίδονται στο γεγονός ότι, κατά την αναγωγή, σχηματίζεται λεπτό στρώμα μεταλλικού αργύρου στην επιφάνεια του χλωριούχου αργύρου, αναστέλλοντας την περαιτέρω αντίδραση.

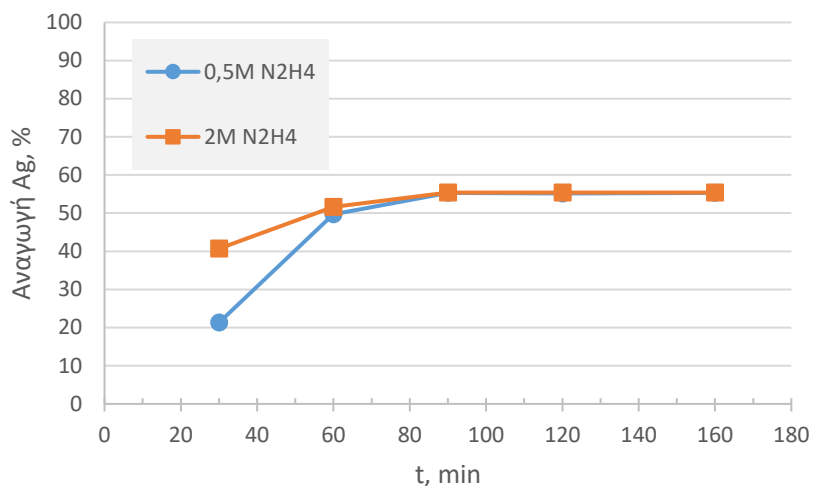
Ο Πίνακας 6.62 και το Σχήμα 6.30 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για τον ρυθμό αναγωγής του αργύρου.

Πίνακας 6.62

Πειραματικά αποτελέσματα του ρυθμού αναγωγής του αργύρου.

A/A	Αναγωγή Ag
	%
1	21,3
2	49,7
3	55,3
4	55,2
5	55,3
6	40,7
7	51,6
8	55,4
9	55,4
10	55,40

Για συγκέντρωση 0,5M N_2H_4 , η αναγωγή του αργύρου αυξάνεται και φτάνει στη μέγιστη τιμή σε χρόνο 90min. Η αύξηση της συγκέντρωσης σε 2M, επιδρά θετικά στην ταχύτητα της αναγωγής του αργύρου, για τα πρώτα 60min, μετά τα οποία το ποσοστό αναγωγής παραμένει σταθερό και ίσο με 55,4%.



Σχήμα 6.30: Ρυθμός αναγωγής αργύρου.

6.4.1.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του νατρίου.

6.4.1.2.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.63 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.63

Πειραματικός σχεδιασμός της επίδρασης της συγκέντρωσης υδροξειδίου του νατρίου στην αναγωγή του αργύρου.

Α/Α	Συγκέντρωση NaOH	
	M	g/l
1	0,5	20,0
2	1,0	40,0
3	2,0	80,0
4	3,0	120,0

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα αργυρούχου στερεού υπολείμματος: 20g
- Συγκέντρωση N_2H_4 : 0,05M
- Πυκνότητα πολφού: 0,1g/ml
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Χρόνος επαφής: 2h

6.4.1.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.64 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.64

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης υδροξειδίου του νατρίου, στην αναγωγή του αργύρου.

A/A	Συγκέντρωση NaOH	Αναγωγή Ag
	M	%
1	0,5	48,9
2	1,0	49,0
3	2,0	52,1
4	3,0	55,3

Η αύξηση της συγκέντρωσης NaOH από 0,5M σε 3M, εμφανίζει μια μικρή αύξηση στην αναγωγή, η οποία δεν έχει πρακτικά ενδιαφέρον δεδομένου ότι το ποσοστό αναγωγής είναι χαμηλό.

6.4.1.3 Επίδραση της πυκνότητας πολφού

6.4.1.3.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.65 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.65

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της πυκνότητας πολφού στην αναγωγή του αργύρου.

A/A	Συγκέντρωση N ₂ H ₄		Πυκνότητα πολφού
	M	g/l	gστερεού/mlδιαλύματος
1	0,01	0,3	0,05
2	0,01	0,3	0,10
3	0,01	0,3	0,20
4	0,05	1,6	0,05
5	0,05	1,6	0,10
6	0,05	1,6	0,20

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα αργυρούχου στερεού υπολείμματος: 20g
- Συγκέντρωση NaOH: 0,5N
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Χρόνος επαφής: 2h

6.4.1.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

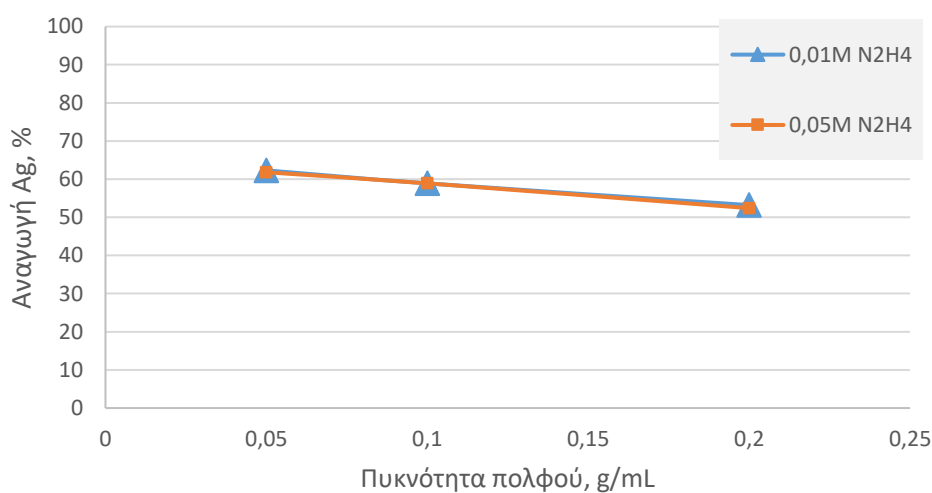
Ο Πίνακας 6.66 και το Σχήμα 6.31 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.66

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού, στην αναγωγή του αργύρου.

A/A	Αναγωγή Ag
	%
1	62,3
2	58,9
3	53,2
4	61,8
5	58,9
6	52,4

Όπως ήταν αναμενόμενο, η αύξηση της πυκνότητας πολφού μειώνει το ποσοστό αναγωγής του αργύρου ανεξαρτήτως συγκέντρωσης της υδραζίνης.



Σχήμα 6.31: Επίδραση της πυκνότητας πολφού στην αναγωγή του αργύρου.

6.4.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας

6.4.1.4.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.67 παρουσιάζει τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης.

Πίνακας 6.67

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγή του αργύρου.

Α/Α	Τ _{αναγωγής}
	°C
1	25
2	60
3	70
4	80

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα αργυρούχου στερεού υπολείμματος: 20g
- Συγκέντρωση N_2H_4 : 0,05M
- Συγκέντρωση NaOH: 0,5N
- Πυκνότητα πολφού: 0,1g/ml
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Χρόνος επαφής: 2h

6.4.1.4.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

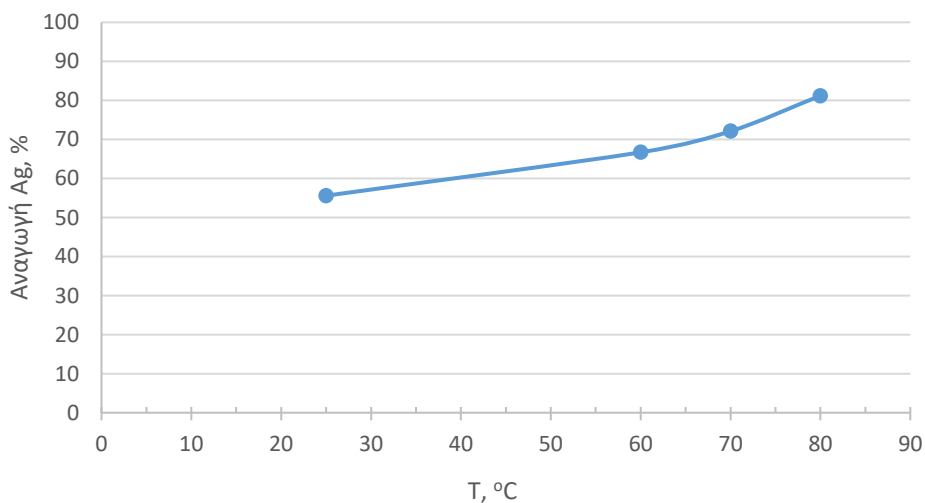
Ο Πίνακας 6.68 και το Σχήμα 6.32 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για την επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγή του αργύρου.

Πίνακας 6.68

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας στην αναγωγή του αργύρου.

Α/Α	Αναγωγή Ag
	%
1	55,6
2	66,7
3	72,1
4	81,2

Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στην αναγωγή του αργύρου, με τη μέγιστη τιμή να είναι 80% και να επιτυγχάνεται στους 80°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας δίνει την απαιτούμενη ενέργεια στο σύστημα για την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου μεταλλικού αργύρου στην επιφάνεια των κόκκων του χλωριούχου αργύρου, ο οποίος μπορεί πλέον να αναχθεί.



Σχήμα 6.32: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγή του αργύρου.

6.4.2 Εκχύλιση αργύρου με νιτρικό οξύ

Μελετήθηκε η εκχύλιση του αργύρου από το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του χαλκού, μετά και το στάδιο αναγωγής του χλωριούχου αργύρου με υδραζίνη. Για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε το στερεό υπόλειμμα από το στάδιο της αναγωγής, σε συνθήκες της δοκιμής 4 (Κεφάλαιο 6.4.1.4). Η εκχύλιση του αργύρου έγινε χωρίς και με προσθήκη H_2O_2 στο διάλυμα του νιτρικού οξέος. Οι δοκιμές έγιναν με τρεις επαναλήψεις, τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται αναλυτικά στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ. Στους πίνακες που ακολουθούν οι αριθμοί αποτελούν τη μέση τιμή των επαναλήψεων.

6.4.2.1 Επίδραση της προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 , στο διάλυμα του νιτρικού οξέος

Ο Πίνακας 6.69 παρουσιάζει τον σχετικό πειραματικό σχεδιασμό.

Πίνακας 6.69

Πειραματικός σχεδιασμός της επίδρασης της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου στο διάλυμα του νιτρικού οξέος.

A/A	Συγκέντρωση H_2O_2		t (min)
	M	g/l	
1	-	-	10
2	-	-	30
3	-	-	60
4	-	-	120
5	-	-	180
6	-	-	240
7	0,5	17,0	10
8	0,5	17,0	30
9	0,5	17,0	60
10	0,5	17,0	120
11	0,5	17,0	180
12	0,5	17,0	240

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα εκχυλιζόμενου στερεού: 20g
- Συγκέντρωση HNO₃: 4N
- Πυκνότητα πολφού: 0,1g/ml
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm

6.4.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

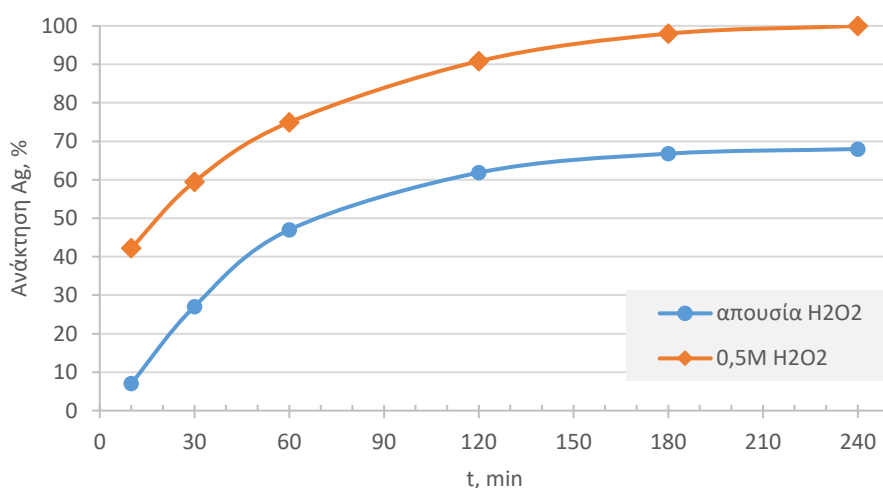
Ο Πίνακας 6.70 και το Σχήμα 6.33 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.70

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου.

A/A	Συγκέντρωση Ag mg/L	Ανάκτηση Ag %
1	61	7,05
2	236	27,07
3	410	46,98
4	539	61,86
5	582	66,78
6	593	67,99
7	369	42,28
8	519	59,51
9	653	74,94
10	792	90,83
11	854	97,99
12	872	100,00

Κατά την εκχύλιση του αργυρούχου στερεού υπολείμματος με νιτρικό οξύ χωρίς προσθήκη H_2O_2 , η ανάκτηση του αργύρου δεν υπερέβη το 68% σε χρόνο 4h. Η προσθήκη 0,5M H_2O_2 αύξησε την ανάκτηση του αργύρου σε περίπου 100% στον ίδιο χρόνο. Ο ρυθμός της εκχύλισης δεν φάνηκε να επηρεάζεται από την προσθήκη H_2O_2 .



Σχήμα 6.33: Ρυθμός εκχύλισης αργύρου και επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η προσθήκη H_2O_2 στο νιτρικό οξύ είναι απαραίτητη για την αύξηση του οξειδωτικού δυναμικού όσον αφορά στη χρησιμοποιηθείσα συγκέντρωση του οξέος.

6.4.3 Συμπεράσματα

Μετά την ανάκτηση του χαλκού με εκχύλιση σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος και προσθήκη οξειδωτικού, ο άργυρος αντέδρασε προς σχηματισμό χλωριούχου αργύρου και παρέμεινε στο στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης. Επομένως, για την ανάκτηση του αργύρου απαιτείται πρώτα η αναγωγή του χλωριούχου αργύρου σε μεταλλικό και μετά η ανάκτησή του σε διάλυμα νιτρικού οξέος. Από τις μελέτες προέκυψαν τα κάτωθι συμπεράσματα.

1. Η αναγωγή του αργύρου με υδραζίνη επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία του συστήματος και απαιτεί αλκαλικό περιβάλλον. Το μέγιστο ποσοστό αναγωγής του χλωριούχου αργύρου ήταν 80%.

2. Για ποσοτική ανάκτηση του μεταλλικού αργύρου σε διάλυμα νιτρικού οξέος 4N, απαιτείται προσθήκη 0,5M H₂O₂ για την αύξηση του οξειδωτικού δυναμικού και την ποσοτική διαλυτοποίησή του.

6.5 Ανάκτηση Χρυσού

6.5.1 Εκχύλιση χρυσού με βασιλικό ύδωρ

Για την ανάκτηση του χρυσού από το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του αργύρου με νιτρικό οξύ, επελέγη η εκχύλιση με βασιλικό ύδωρ ως εναλλακτική μέθοδος της κυάνωσης, η οποία αποτελεί τη βιομηχανική μέθοδο για την ανάκτηση του χρυσού.

Επειδή κατά την προηγούμενη φάση της ανάκτησης του αργύρου από το στερεό υπόλειμμα του χαλκού, ένα μέρος του αργύρου παρέμεινε ως χλωριούχο άλας, λόγω μη ολοκλήρωσης της αναγωγής με υδραζίνη, παρατηρήθηκε μερική διαλυτοποίηση του χλωριούχου αργύρου κατά τη φάση της εκχύλισης. Τα αποτελέσματα δίνονται μαζί με αυτά του χρυσού στους πίνακες που ακολουθούν. Το προς εκχύλιση στερεό είχε περιεκτικότητα 0,4%w/w σε χρυσό και 0,22%w/w σε άργυρο.

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τριών επαναλήψεων. Στους πίνακες που ακολουθούν οι αριθμοί αποτελούν τον μέσον όρο των επαναλήψεων. Τα συνολικά αποτελέσματα των προσδιορισμών δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II.

6.5.1.1 Επίδραση της πυκνότητας πολφού

6.5.1.1.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Ο Πίνακας 6.71 παρουσιάζει τον σχετικό πειραματικό σχεδιασμό.

Πίνακας 6.71

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της πυκνότητας πολφού στην ανάκτηση του χρυσού.

Α/Α	Πυκνότητα πολφού
	gστερεού /mLδιαλύματος
1	0,01
2	0,02
3	0,05
4	0,10

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Αναλογία HCl - HNO₃: 3:1
- Θερμοκρασία: 90°C
- Ταχύτητα ανάδευσης: 350rpm
- Χρόνος εκχύλισης: 3h

Ως αποκρίσεις μελετήθηκαν οι ποσοστιαίες ανακτήσεις του χρυσού και του αργύρου.

6.5.1.1.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 6.72 και το Σχήμα 6.34 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

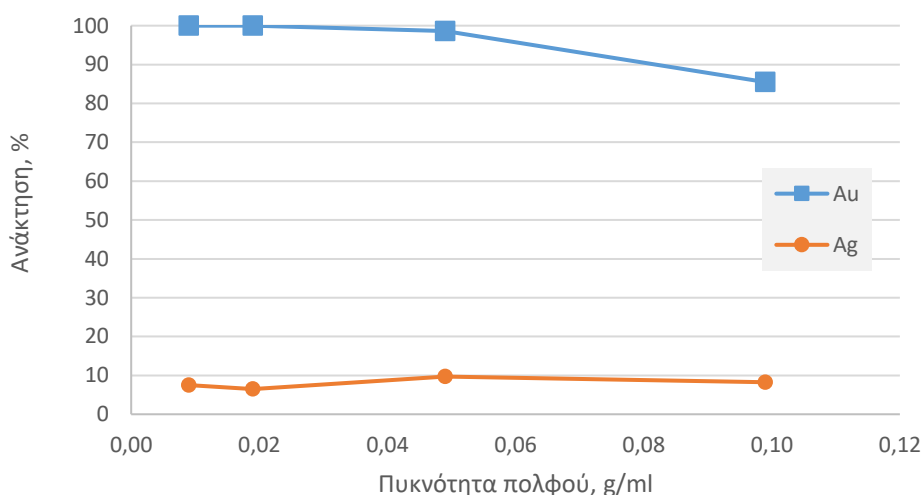
Πίνακας 6.72

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης της πυκνότητας πολφού στην ανάκτηση του χρυσού.

Α/Α	Au		Ag	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος mg/L	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος mg/L	Ανάκτηση %
1	38	100,00	1,7	7,50
2	76	100,00	2,9	6,48
3	187	98,60	10,7	9,70
4	325	85,48	18,2	8,26

Για πυκνότητες πολφού έως 0,05g/ml, η ανάκτηση του χρυσού είναι πρακτικά πλήρης. Σε πυκνότητες πολφού άνω του 0,05g/ml η ανάκτηση του χρυσού δεν είναι ποσοτική.

Όσον αφορά στον άργυρο, η επιτευχθείσα ανάκτηση δεν ξεπέρασε το 10%. Η ανάκτηση του αργύρου κατά την εκχύλιση του χρυσού με βασιλικό ύδωρ οφείλεται, πιθανόν, στον σχηματισμό συμπλόκου της μορφής $[AgCl_x]^{x-1}$, ως αποτέλεσμα της υψηλής συγκέντρωσης χλωροϊόντων στο βασιλικό ύδωρ.



Σχήμα 6.34: Επίδραση της πυκνότητας πολφού στην ανάκτηση του χρυσού.

6.5.2 Αναγωγή και καταβύθιση χρυσού

Για την αναγωγή του χρυσού και την καταβύθισή του σε μεταλλική μορφή χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υδραζίνης, N_2H_4 στο κυοφορούν διάλυμα της δοκιμής 3 (6.5.1.1).

6.5.2.1 Επίδραση της συγκέντρωσης της υδραζίνης

6.5.2.1.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Η αντίδραση της αναγωγής του χρυσού επηρεάζεται από τη συγκέντρωση της υδραζίνης. Η χημική αντίδραση της αναγωγής του χρυσού με βάση την οποία υπολογίστηκε η στοιχειομετρία της αντίδρασης της αναγωγής φαίνεται ακολούθως (5-5):



Επειδή η βιβλιογραφία δεν ήταν ξεκάθαρη ως προς τους συντελεστές της ανάγωγης με υδραζίνη, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές και για ποσότητα υδραζίνης λιγότερη της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης. Ο Πίνακας 6.73 δείχνει τον πειραματικό σχεδιασμό.

Πίνακας 6.73

Πειραματικός σχεδιασμός για την επίδραση της στοιχειομετρικής περίσσειας υδραζίνης στην αναγωγή και καταβύθιση του χρυσού.

Α/Α	Συγκέντρωση N ₂ H ₄		Ποσοστό επί της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης N ₂ H ₄	
	M	g/l	%	mmoles
1	0,057	1,82	50	1,7
2	0,091	2,91	80	2,7
3	0,113	3,62	100	3,4
4	0,125	4,01	110	3,8
5	0,136	4,36	120	4,1

Παράμετροι στο παρόν Πείραμα (σύνολο δοκιμών) ήταν τα ακόλουθα μεγέθη:

- Όγκος κυοφορούντος διαλύματος: 25ml
- Θερμοκρασία: περιβάλλοντος
- Ταχύτητα ανάδευσης: 250rpm
- Χρόνος επαφής: 1h

6.5.2.1.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

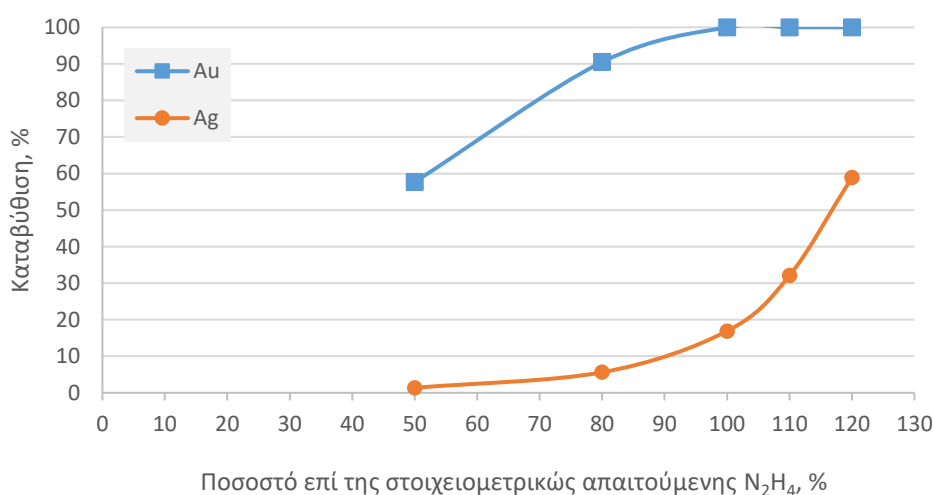
Ο Πίνακας 6.74 και το Σχήμα 6.35 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της μελέτης.

Πίνακας 6.74

Πειραματικά αποτελέσματα της επίδρασης του ποσοστού επί της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης υδραζίνης στην αναγωγή και καταβύθιση του χρυσού και του αργύρου.

A/A	Καταβύθιση Au	Καταβύθιση Ag
	%	%
1	57,68	1,36
2	90,46	5,62
3	100,00	16,89
4	100,00	32,08
5	100,00	58,93

Παρατηρείται ότι, επετεύχθη πλήρης αναγωγή για συγκέντρωση υδραζίνης, που αντιστοιχεί στο 100% της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης. Σε αυτή τη συγκέντρωση η αναγωγή και η καταβύθιση του αργύρου ήταν 17% περίπου. Η αύξηση της συγκέντρωσης της υδραζίνης σε τιμές που αντιστοιχούν σε στοιχειομετρική περίσσεια, αυξάνει το ποσοστό αναγωγής του αργύρου. Δεδομένου ότι ένα διάλυμα υδραζίνης χαρακτηρίζεται ως τοξικό για συγκέντρωση πάνω από 1,5M, συνάγεται ότι τα χρησιμοποιούμενα διαλύματα δεν ήταν τοξικά.



Σχήμα 6.35: Επίδραση του ποσοστού επί της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης υδραζίνης, στην αναγωγή και καταβύθιση του χρυσού και του αργύρου.

6.5.3 Συμπεράσματα

Η εκχύλιση με βασιλικό ύδωρ επιτυγχάνει ποσοτική ανάκτηση του χρυσού. Η μέγιστη πυκνότητα πολφού για την οποία επετεύχθη ποσοτική ανάκτηση του χρυσού ήταν ίση με 0,05g/ml. Ωστόσο, η υψηλή κατανάλωση αντιδραστηρίων και οι απαιτήσεις σε θερμότητα δεν καθιστούν το συγκεκριμένο μέσο εκχύλισης βιώσιμη επιλογή για τη βιομηχανική αντικατάσταση της κυάνωσης.

Η ποσοτική αναγωγή και καταβύθιση του χρυσού επιτυγχάνεται για προσθήκη της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης υδραζίνης, δεδομένου ότι περίσσεια υδραζίνης ανάγει μέρος του αργύρου, ο οποίος καταβυθίζεται και μειώνει την καθαρότητα του ιζήματος σε χρυσό.

Δεδομένου ότι ένα διάλυμα υδραζίνης χαρακτηρίζεται ως τοξικό για συγκέντρωση πάνω από 1,5M, συνάγεται ότι τα χρησιμοποιούμενα διαλύματα δεν ήταν τοξικά.

7 Ανάπτυξη Διαγράμματος Ροής και Εφαρμογή σε Πιλοτική Μονάδα Προ – ημι – βιομηχανικής Κλίμακας

7.1 Ανάπτυξη Διαγράμματος Ροής

Από τα δεδομένα που συλλέχθηκαν κατά τη μελέτη για την ανάκτηση των τεσσάρων μετάλλων (Sn, Cu, Ag και Au), αποφασίσθηκαν κάποιες βέλτιστες συνθήκες ανάκτησης, με άξονα τη χαμηλή κατανάλωση αντιδραστηρίων και τις ενεργειακές ανάγκες και σχεδιάστηκε διάγραμμα ροής (Σχήμα 7.3).

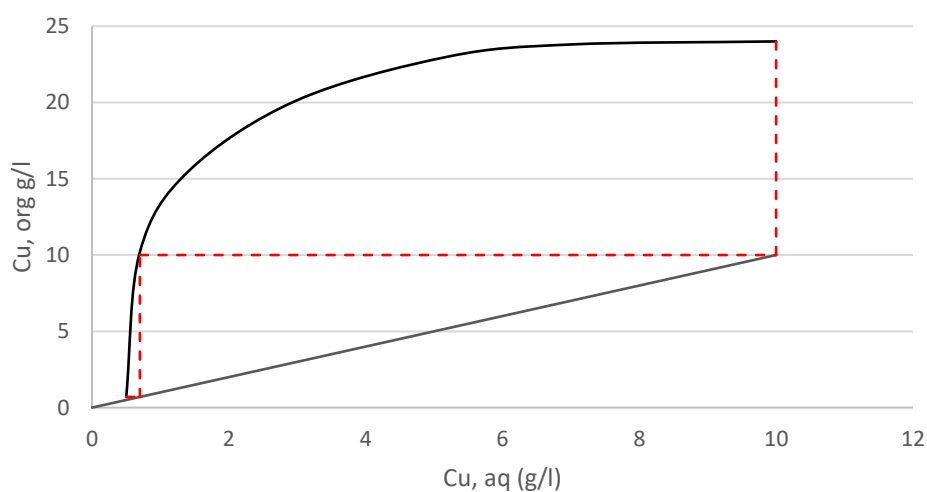
Το θειικό οξύ ως εκχυλιστικό μέσο δεν κατάφερε να ανακτήσει τον κασσίτερο παρά μόνο μετά από προσθήκη είτε H_2O_2 είτε $NaCl$. Λόγω του σχηματισμού διαλυτού χλωροσυμπλόκου, ο κασσίτερος παρουσίασε υψηλότερες ανακτήσεις σε χλωριούχο σύστημα και, επομένως, αποφασίσθηκε η χρήση υδροχλωρικού οξέος, ως εκχυλιστικού μέσου. Όσον αφορά στην προσθήκη H_2O_2 και $NaCl$, η ανάκτηση του κασσιτέρου είναι παρόμοια με την προσθήκη κάθε ενός εκ των δύο αντιδραστηρίων στο σύστημα. Η προσθήκη H_2O_2 οδηγεί σε ανεπιθύμητη συνεκχύλιση του χαλκού, ενώ η προσθήκη $NaCl$ δεν εκχυλίζει τον χαλκό και αποτελεί οικονομικότερο αντιδραστήριο. Οι βέλτιστες συνθήκες ήταν για 6N HCl , σε 0,3g/ml πυκνότητα πολφού και προσθήκη 3M $NaCl$, χωρίς ανάδευση, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για χρόνο 24h. Σε αυτές τις συνθήκες επιτυγχάνεται ανάκτηση άνω του 95% του κασσιτέρου.

Από το κυοφορούν διάλυμα της εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ, ανακτάται το 96% του κασσιτέρου, με χημική καταβύθιση σε $pH = 3,0$, για χρόνο 4h και με ανάδευση 350rpm. Ως προς το μέσο εξουδετέρωσης, προκύπτει ίδια συμπεριφορά. Επομένως, και τα δυο μέσα ($NaOH$, MgO) μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Συνολικά στα δυο στάδια ανάκτησης (εκχύλιση και χημική καταβύθιση), ανακτάται πάνω από το 93% του κασσιτέρου.

Για την ανάκτηση του χαλκού, αποφασίσθηκε η χρήση υδροχλωρικού οξέος ως εκχυλιστικού μέσου, λόγω της αποδοτικότερης ανάκτησης, ενώ η χρήση του ίδιου μέσου εκχύλισης για την ανάκτηση του κασσιτέρου και του χαλκού προτιμάται για την οικονομικότητα της μεθόδου. Οι βέλτιστες συνθήκες ανάκτησης του χαλκού ήταν 2N HCl , με

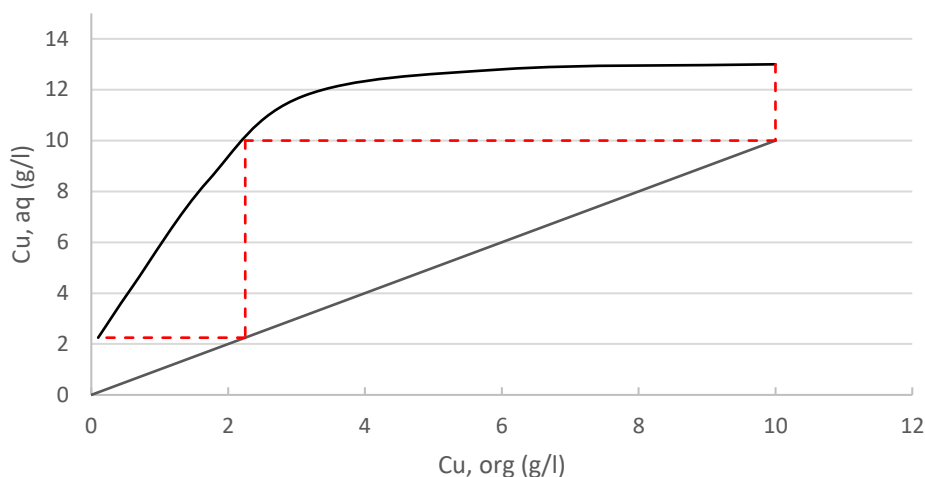
προσθήκη 2M H₂O₂, σε 0,1g/ml πυκνότητα πολφού και προσθήκη 3M NaCl, χωρίς ανάδευση, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για χρόνο 24h. Σε αυτές τις συνθήκες ανακτάται το 95% του χαλκού.

Από το κυοφορούν διάλυμα, ο χαλκός εξάγεται ποσοτικά σε δύο στάδια (Σχήμα 7.1) με χρήση οργανικού διαλύτη, ACORGA M5640 (30% v/v σε κηροζίνη), για αναλογία υδατικής – οργανικής φάσης 1:1, σε pH = 1,5, χρόνο επαφής 5min και ρυθμό ανάδευσης 350rpm.



Σχήμα 7.1: Διάγραμμα McCabe – Thiele και στάδια για την ποσοτική εξαγωγή του χαλκού.

Η χρήση H₂SO₄ έναντι του HCl προσφέρει μεγαλύτερα ποσοστά απογύμνωσης του χαλκού από την οργανική φάση, καθώς και χαμηλότερες συγκεντρώσεις ακαθαρσιών. Η απογύμνωση της οργανικής φάσης με χρήση 2N H₂SO₄ επιτυγχάνεται σε 2 στάδια (Σχήμα 7.2) για αναλογία υδατικής – οργανικής φάσης 1:1, χρόνο επαφής 5min και ρυθμό ανάδευσης 350rpm.



Σχήμα 7.2: Διάγραμμα McCabe – Thiele για την ποσοτική απογύμνωση του χαλκού από την οργανική φάση.

Για την ανάκτηση του αργύρου, αποφασίστηκε ένα στάδιο αναγωγής με 0,05M N_2H_4 , παρουσία 0,5N NaOH, για 0,1g/ml πυκνότητα πολφού, με ρυθμό ανάδευσης 350rpm, σε θερμοκρασία 80°C και χρόνο επαφής 2h. Σε αυτές τις συνθήκες, ανάγεται άνω του 80% του αργύρου.

Ο μεταλλικός άργυρος, στη συνέχεια, εκχυλίζεται με 4N HNO_3 , παρουσία 0,5M H_2O_2 , σε 0,1g/ml πυκνότητα πολφού, θερμοκρασία περιβάλλοντος, ρυθμό ανάδευσης ίσο με 350rpm και χρόνο επαφής ίσο με 250min. Σε αυτές τις συνθήκες, ο μεταλλικός άργυρος ανακτάται ποσοτικά. Η συνολική ανάκτηση του αργύρου είναι ίση με 80%. Από το κυοφορούν διάλυμα ο άργυρος μπορεί να ανακτηθεί είτε με καταβύθιση (αναγωγή, προσθήκη Cl^- κλπ.), είτε, με ηλεκτράνακτηση (102).

Για την ανάκτηση του χρυσού, ως εναλλακτική μέθοδος της κυάνωσης, οι συνθήκες που προτείνονται είναι εκχύλιση με χρήση διαλύματος $HCl - HNO_3$ (3:1), πυκνότητα πολφού 0,05 g/ml, ρυθμό ανάδευσης 350 rpm, θερμοκρασία ίση με 90°C και χρόνο 3h.

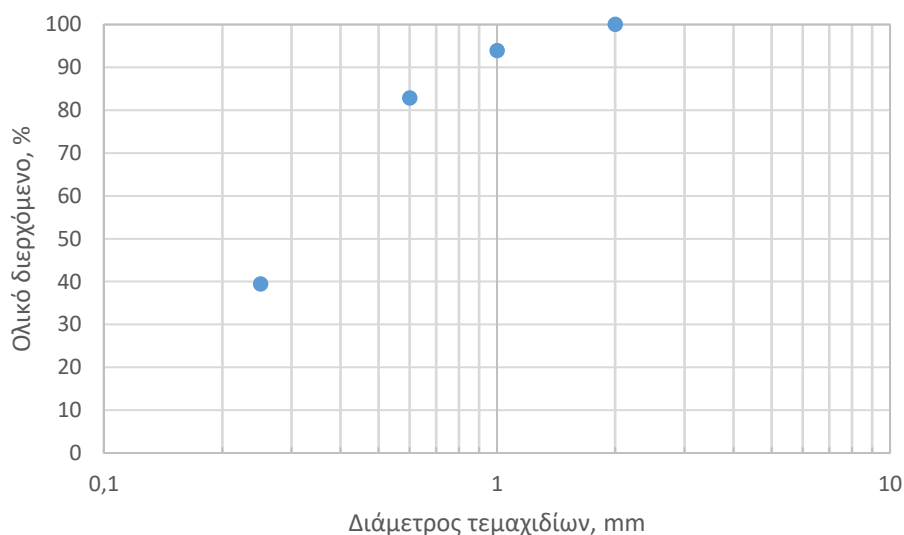
Τέλος, η καταβύθιση του χρυσού επιτυγχάνεται με προσθήκη της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας N_2H_4 , για χρόνο ίσο με 60min. Η συνολική ανάκτηση υπερβαίνει το 98% του περιεχόμενου χρυσού στο αρχικό στερεό.

7.2 Πιλοτική Εφαρμογή της Προτεινόμενης Μεθόδου

Κατά τη μελέτη και ανάπτυξη της μεθόδου, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η υψηλή περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε σίδηρο είχε αρνητική επίδραση στην οικονομικότητα της μεθόδου, διότι αύξανε την κατανάλωση των αντιδραστηρίων, ενώ επηρέαζε και την ποιότητα των προϊόντων της διεργασίας. Για αυτόν τον λόγο, ήταν απαραίτητη η αποσιδήρωση της πρώτης ύλης προ της υδρομεταλλουργικής διεργασίας. Για την πιλοτική μονάδα χρησιμοποιήθηκε στερεό υλικό ΠΤΚ, το οποίο είχε υποστεί αποσιδήρωση από τη συνεργαζόμενη εταιρία διαχείρισης ΑΗΗΕ.

7.2.1 Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης

Το διάγραμμα ροής εφαρμόσθηκε στο αποσιδηρωμένο στερεό υλικό ΠΤΚ, το οποίο παρελήφθη από εταιρία διαχείρισης ΑΗΗΕ. Το υλικό χαρακτηρίσθηκε ως προς την κοκκομετρία του και, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.4, πάνω από το 80% του στερεού ήταν κοκκομετρίας κάτω από 0,6mm. Για την εφαρμογή του διαγράμματος ροής, χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα κοκκομετρίας κάτω από 0,6mm, ως πρώτη ύλη.



Σχήμα 7.4: Κοκκομετρική κατανομή στερεού υλικού ΠΤΚ

Η πρώτη ύλη χαρακτηρίστηκε με τη μέθοδο της σύντηξης και ανάλυσης σε φλογοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης. Ο Πίνακας 7.1 παρουσιάζει τη χημική σύστασή της.

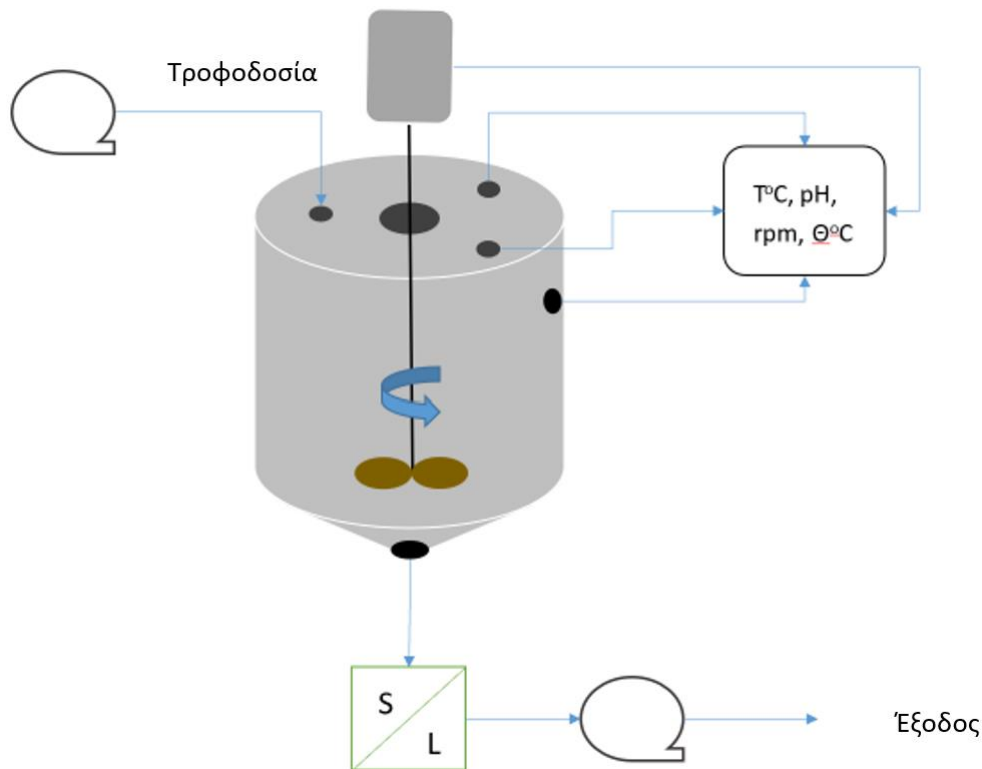
Πίνακας 7.1

Χημική σύσταση πρώτης ύλης για την πιλοτική μονάδα.

Μέταλλο	Περιεκτικότητα
	(%)
Sn	10,20
Cu	54,01
Fe	3,86
Zn	1,00
Pb	3,81
Ni	0,93
Ag	0,07
Au	0,04

7.2.2 Πειραματική διαδικασία

Για τις εκχυλίσεις χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικοί αντιδραστήρες όγκου 20L, οι οποίοι είχαν κωνικό σχήμα στον πάτο (d: 30cm, h:40cm) για την ευκολότερη έξοδο του πολφού. Το υλικό κατασκευής των δοχείων ήταν πολυπροπυλένιο (PP), για την εκχύλιση των κασσιτέρου (Sn), χαλκού (Cu) και αργύρου (Ag) και τιτάνιο για την εκχύλιση του χρυσού (Au). Όλοι οι αντιδραστήρες ήταν θερμοάντοχοι, με όριο τους 130°C και εξοπλισμένοι με αναδευτήρα στην κεφαλή, με είσοδο για ηλεκτρόδια pH, θερμοστοιχεία και αντλία για τη σταθερή προσθήκη των αντιδραστηρίων. Στο Σχήμα 7.5 δίνεται η σχηματική αναπαράσταση ενός αντιδραστήρα, που χρησιμοποιήθηκε για την πιλοτική εφαρμογή της διεργασίας.

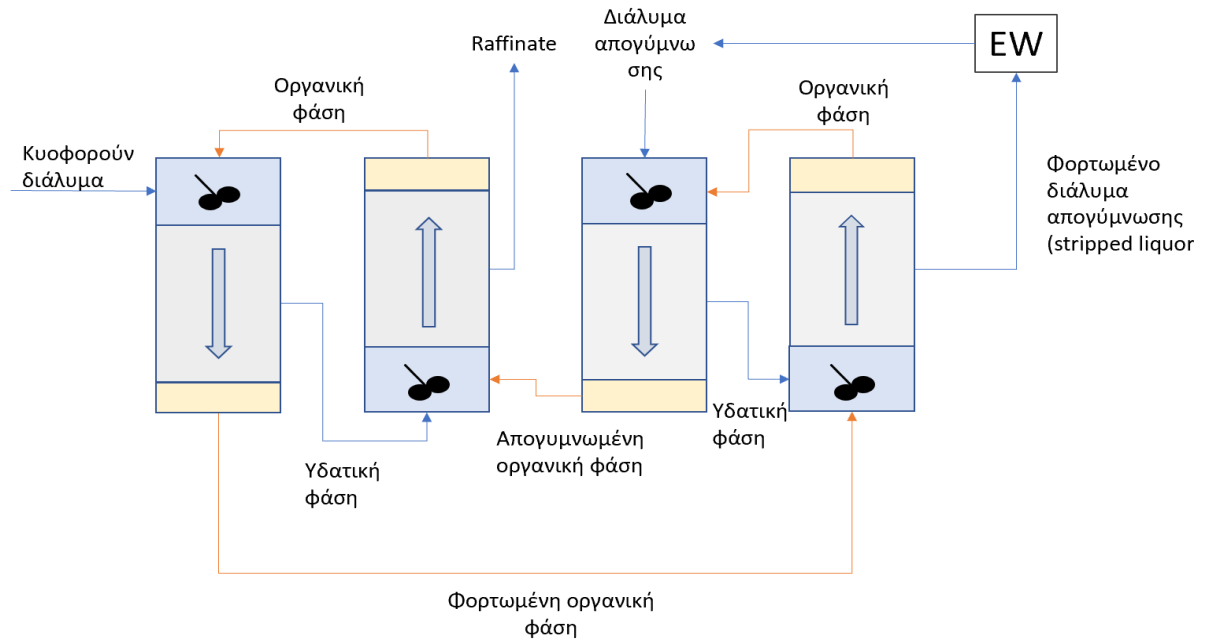


Σχήμα 7.5: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του αντιδραστήρα της πιλοτικής μονάδας.

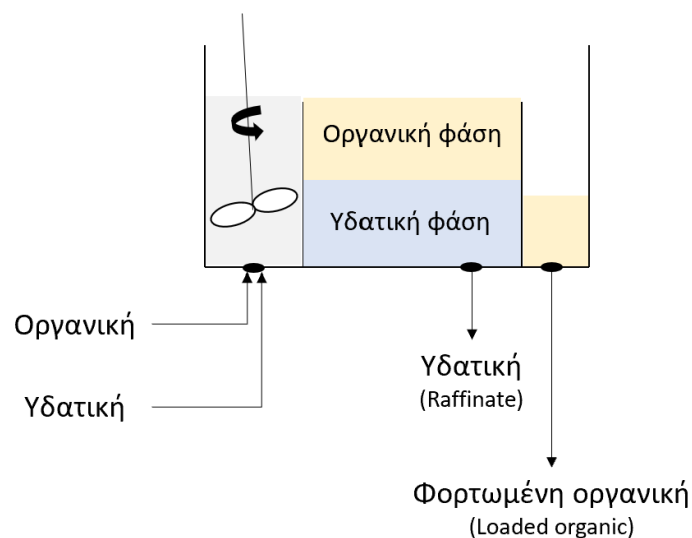
Πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις κατά τις οποίες ελήφθησαν 1000g πρώτης ύλης και τοποθετήθηκαν στον εκχυλιστήρα. Στη συνέχεια, έγινε σταδιακή προσθήκη του διαλύματος εκχύλισης με ρυθμό 220ml/min. Κατά την προσθήκη του διαλύματος εκχύλισης, πραγματοποιήθηκε ανάδευση με ρυθμό ίσο με 300rpm, για τη διαβροχή του υλικού. Μετά το πέρας της εκχύλισης, ο πολφός παρελήφθη από την έξοδο στον πυθμένα του εκχυλιστήρα και, με χρήση απιονισμένου νερού, απομακρύνθηκαν τα υπολείμματα από τα τοιχώματα του δοχείου. Το στερεό υπόλειμμα οδηγήθηκε σε εκ νέου εκχύλιση, ενώ το κυοφορούν διάλυμα επεξεργάστηκε για την ανάκτηση του μετάλλου ενδιαφέροντος.

Για την εξαγωγή του χαλκού, χρησιμοποιήθηκε συσκευή εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες συνεχούς κυκλώματος πολλαπλών σταδίων. Στο Σχήμα 7.6 δίνεται η σχηματική αναπαράσταση της διάταξης. Οι αναμίκτες της συσκευής (mixers) είχαν χωρητικότητα 185 ml, ενώ οι διαχωριστές (settlers) της οργανικής και της υδατικής φάσης είχαν χωρητικότητα 364 ml. Το υλικό κατασκευής ήταν plexiglass. Στη θέση κάθε αναμίκτη, υπήρχε ένας

αναδευτήρας με δυνατότητα ρύθμισης στροφών, για την ανάμιξη των δύο φάσεων. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις περισταλτικές αντλίες, δυο στην είσοδο της διάταξης, κατ'αντιρροή, για την τροφοδοσία της υδατικής και οργανικής φάσης, και μία στην έξοδο της υδατικής φάσης, για τον έλεγχο του χρόνου παραμονής στο κελί διαχωρισμού.



(a)



(b)

Σχήμα 7.6: Σχηματική αναπαράσταση (α. κάτοψη, β. πρόσοψη) της πιλοτικής διάταξης για την εξαγωγή του χαλκού σε οργανικό διαλύτη.

7.2.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Ο Πίνακας 7.2 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των δύο επαναλήψεων για την ανάκτηση του κασσιτέρου. Στην Επανάληψη 1, ο όγκος του παραχθέντος μεταλλοφόρου διαλύματος ήταν $V_1 = 4,78L$, ενώ ο όγκος του διαλύματος για την Επανάληψη 2 ήταν $V_2 = 4,49L$.

Πίνακας 7.2

Αποτελέσματα από το στάδιο εκχύλισης του κασσιτέρου σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.

Μέταλλο	Επανάληψη 1		Επανάληψη 2		Μέσος Όρος	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση g/l	Ανάκτηση %
Sn	20,65	94,38	22,41	96,21	$21,53 \pm 1,25$	$95,30 \pm 1,29$
Cu	0,88	2,79	1,03	3,17	$0,955 \pm 0,11$	$2,98 \pm 0,27$
Fe	3,99	54,02	4,91	62,40	$4,45 \pm 0,65$	$58,21 \pm 5,93$
Ni	0,26	13,44	0,28	13,66	$0,27 \pm 0,01$	$13,55 \pm 0,12$
Zn	1,30	62,22	1,32	59,38	$1,31 \pm 0,01$	$60,80 \pm 2,01$
Pb	3,96	48,30	3,95	45,27	$3,955 \pm 0,01$	$46,79 \pm 2,14$

Στις προτεινόμενες συνθήκες, επετεύχθη ανάκτηση του κασσιτέρου άνω του 95%, ενώ δεν ανακτήθηκε περισσότερο από το 3% του χαλκού. Μετά και την αποσιδήρωση της πρώτης ύλης, παρατηρείται ότι το κυοφορούν διάλυμα εμπεριέχει 21 g/l κασσίτερο, με τις συγκεντρώσεις των υπολοίπων μετάλλων να είναι κάτω από 5g/l. Συμπεραίνεται ότι η μέθοδος ανάκτησης του κασσιτέρου είναι μερικώς εκλεκτική.

Ο Πίνακας 7.3 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των δύο επαναλήψεων για τη χημική καταβύθιση του κασσιτέρου. Ο όγκος του διαλύματος μετά την καταβύθιση ήταν $V_1 = 8,13L$,

για την Επανάληψη 1 και $V_2 = 7,63L$ για την Επανάληψη 2. Η μάζα του ιζήματος καταβύθισης ήταν 133,48 g, για την Επανάληψη 1 και 131,82g, για την Επανάληψη 2.

Με τη χημική καταβύθιση σε $pH = 3.0$, παρελήφθη άνω του 96% του κασσιτέρου. Η χημική σύσταση των στερεών ιζημάτων της κάθε επανάληψης προσδιορίστηκε με WD-XRF και υπολογίστηκε κατά μέσο όρο περιεκτικότητα άνω του 70% wt σε κασίτερο. Οι περιεκτικότητες των ακαθαρσιών δεν ξεπέρασαν το 0,3% wt, ενώ η περιεκτικότητα σε μόλυβδο ήταν ίση με 2,8%.

Πίνακας 7.3

Αποτελέσματα από τη χημική καταβύθιση του κασσιτέρου, σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.

Μέταλλο	Μεταλλοφόρο Διάλυμα μετά την καταβύθιση (ΥΑ1)						ΐζημα καταβύθισης		
	Επανάληψη 1		Επανάληψη 2		Μέσος Όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος
	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	Συγκέντρωση g/l	Καταβύθιση %	%wt.	%wt.	%wt.
Sn	0,27	97,80	0,61	95,36	0,44 ± 0,24	96,58 ± 1,73	71,62	72,91	72,27 ± 0,91
Cu	0,05	90,94	0,04	92,73	0,045 ± 0,01	91,84 ± 1,27	0,29	0,32	0,31 ± 0,02
Fe	2,31	1,32	2,85	1,24	2,58 ± 0,38	1,28 ± 0,05	0,21	0,22	0,22 ± 0,01
Ni	0,13	14,37	0,14	15,14	0,135 ± 0,01	14,76 ± 0,54	0,12	0,15	0,14 ± 0,02
Zn	0,72	5,63	0,74	4,71	0,73 ± 0,01	5,17 ± 0,65	0,27	0,22	0,25 ± 0,04
Pb	1,82	21,66	1,87	19,78	1,845 ± 0,04	20,72 ± 1,33	2,96	2,59	2,78 ± 0,03

Ο Πίνακας 7.4 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των δύο επαναλήψεων για την ανάκτηση του χαλκού. Στην Επανάληψη 1, ο όγκος του παραχθέντος μεταλλοφόρου διαλύματος ήταν $V_1 = 9,73L$, ενώ ο όγκος του διαλύματος για την Επανάληψη 2 ήταν $V_2 = 9,01L$.

Πίνακας 7.4

Αποτελέσματα από το στάδιο εκχύλισης του χαλκού, σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.

Μέταλλο	Επανάληψη 1		Επανάληψη 2		Μέσος Όρος	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος g/l	Ανάκτηση %
Sn	0,42	3,90	0,17	1,49	$0,30 \pm 0,18$	$2,69 \pm 1,71$
Cu	50,78	92,80	56,53	95,67	$53,66 \pm 4,07$	$94,24 \pm 2,03$
Fe	1,68	46,22	1,42	36,12	$1,55 \pm 0,18$	$41,17 \pm 7,14$
Ni	0,81	85,94	0,86	84,09	$0,84 \pm 0,04$	$85,02 \pm 1,31$
Zn	0,34	32,67	0,41	37,34	$0,38 \pm 0,05$	$35,01 \pm 3,30$
Ag	0,01	6,87	0,01	5,48	$0,01 \pm 0,00$	$6,18 \pm 0,98$
Au	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Pb	1,93	47,90	2,36	54,13	$2,15 \pm 0,30$	$51,02 \pm 4,41$

Ο χαλκός ανακτήθηκε σε ποσοστό μεγαλύτερο από 94% κατά μέσο όρο. Το κυοφορούν διάλυμα εμπερίεχε 54 g/l χαλκό, με τις συγκεντρώσεις των υπολοίπων μετάλλων να είναι κάτω από 2,5g/l.

Ο Πίνακας 7.5 δείχνει τα αποτελέσματα των δύο επαναλήψεων για την εξαγωγή του χαλκού από το κυοφορούν διάλυμα. Ο χαλκός εξαγεται κατά 98% από το κυοφορούν διάλυμα. Το διάλυμα απογύμνωσης είναι πλούσιο σε χαλκό με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 8 g/l, ενώ η περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες είναι μικρότερη από 60mg/l.

Πίνακας 7.5

Αποτελέσματα από την εξαγωγή του χαλκού σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.

Μέταλλο	Διάλυμα απογύμνωσης (Stripped Liquor)						Μεταλλοφόρο διάλυμα μετά την εξαγωγή (Raffinate)		
	Επανάληψη 1		Επανάληψη 2		Μέσος Όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος
	Συγκέντρωση g/l	Εξαγωγή %	Συγκέντρωση g/l	Εξαγωγή %	Συγκέντρωση g/l	Εξαγωγή %	Συγκέντρωση g/l	Συγκέντρωση g/l	Συγκέντρωση g/l
Sn	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,34	0,14	0,24 ± 0,14
Cu	9,58	98,83	7,18	98,05	8,38 ± 1,70	98,44 ± 0,55	0,48	0,91	0,70 ± 0,30
Fe	0,04	1,19	0,02	0,93	0,03 ± 0,01	1,06 ± 0,18	1,34	1,16	1,25 ± 0,13
Ni	0,03	1,10	0,01	2,87	0,02 ± 0,01	1,99 ± 1,25	0,65	0,69	0,67 ± 0,03
Zn	0,07	0,58	0,03	0,84	0,05 ± 0,03	0,71 ± 0,18	0,27	0,34	0,31 ± 0,05
Ag	∅	∅	∅	∅	∅	∅	0,01	0,01	0,01 ± 0,00
Au	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Pb	0,08	0,69	0,03	0,44	0,06 ± 0,04	0,57 ± 0,18	1,55	1,94	1,75 ± 0,28

Τα αποτελέσματα της ανάκτησης του αργύρου, παρουσιάζει ο Πίνακας 7.6. Ο όγκος του μεταλλοφόρου διαλύματος ήταν $V_1 = 2,83L$, για την Επανάληψη 1 και $V_2 = 2,61L$, για την Επανάληψη 2. Επετεύχθη ανάκτηση 82% του αργύρου. Το κυοφορούν διάλυμα εμπεριείχε υψηλή συγκέντρωση χαλκού καθιστώντας την ηλεκτρανάκτηση του αργύρου απαγορευτική. Ο άργυρος ανακτήθηκε ποσοτικά από το διάλυμα με προσθήκη χλωριούχου νατρίου.

Πίνακας 7.6

Αποτελέσματα από την εκχύλιση του αργύρου σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.

Μέταλλο	Επανάληψη 1		Επανάληψη 2		Μέσος Όρος	
	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος mg/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος mg/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος mg/l	Ανάκτηση %
Sn	110,9	0,32	180,3	0,45	145,60 ± 49,1	0,39 ± 0,1
Cu	8.051,8	4,28	5.242,4	2,57	6647,10 ± 1986	3,43 ± 1,2
Fe	23,3	0,19	31,1	0,23	27,20 ± 5,5	0,21 ± 0,0
Ni	14,3	0,44	23,6	0,67	18,95 ± 6,6	0,56 ± 0,2
Zn	6,8	0,19	8,0	0,21	7,40 ± 0,8	0,20 ± 0,0
Ag	539,7	80,38	616,5	84,69	578,10 ± 54,3	82,54 ± 3,1
Au	∅	∅	∅	∅	∅	∅
Pb	33,2	0,24	45,7	0,30	39,45 ± 8,8	0,27 ± 0,0

Ο Πίνακας 7.7 παρουσιάζει τα αποτελέσματα από την εκχύλιση και την ανάκτηση του χρυσού. Ο όγκος του κυοφορούντος διαλύματος ήταν $V_1 = 4,74L$, για την Επανάληψη 1 και $V_2 = 4,36L$, για την Επανάληψη 2. Επετεύχθη ποσοτική ανάκτηση και καταβύθιση του χρυσού. Στο διάλυμα μετά την καταβύθιση παρατηρείται ελαφρά μείωση της συγκέντρωσης του αργύρου. Η καθαρότητα του ιζήματος σε χρυσό ήταν 90%, ενώ εντοπίστηκαν και ποσότητες ακαθαρσιών, ενδεχομένως αργύρου. (Εικόνα Π 4).

Πίνακας 7.7

Αποτελέσματα από την εκχύλιση και ανάκτηση του χρυσού σε εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.

Μέταλλο	Κυοφορούν διάλυμα						Διάλυμα μετά την καταβύθιση		
	Επανάληψη 1		Επανάληψη 2		Μέσος Όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος
	Συγκέντρωση mg/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση mg/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση mg/l	Ανάκτηση %	Συγκέντρωση mg/l	Συγκέντρωση mg/l	Συγκέντρωση mg/l
Sn	366,3	1,66	460,2	1,92	413,25 ± 66,4	1,79 ± 0,18	365,8	459,3	412,55 ± 66,1
Cu	2448,6	2,18	1922,0	1,57	2185,30 ± 372	1,88 ± 0,43	2447,1	1918,3	2182,70 ± 374
Fe	81,2	1,09	60,8	0,75	71,00 ± 14,4	0,92 ± 0,24	80,6	58,4	69,50 ± 15,7
Ni	132,2	6,81	126,3	6,51	129,25 ± 4,2	3,71 ± 0,21	131,9	11,8	71,85 ± 84,9
Zn	59,7	2,83	17,5	0,76	38,60 ± 29,8	1,80 ± 1,46	59,2	16,2	37,70 ± 30,4
Ag	64,2	16,01	18,2	4,18	41,20 ± 32,5	10,10 ± 8,37	54,6	15,5	35,05 ± 27,6
Au	84,1	99,70	91,2	99,46	87,65 ± 5,0	99,58 ± 0,17	∅	∅	∅
Pb	110,0	1,33	104,5	1,16	107,25 ± 3,9	1,25 ± 0,12	108,2	103,7	105,95 ± 3,2

Ο Πίνακας 7.8 παρουσιάζει τη συνολική μεταβολή της μάζας της πρώτης ύλης. Η μείωση της μάζας μετά και την ανάκτηση του χρυσού υπερβαίνει το 83%. Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει από την εφαρμογή του διαγράμματος ροής αποτελείται από πυριτικές ενώσεις, σπάνιες γαίες και πολυμερή (Εικόνα Π 5). Το συνολικό ισοζύγιο μάζας, ως μέσος όρος των δυο επαναλήψεων, παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.7.

Το τελικό στερεό υπόλειμμα της διεργασίας αποτελεί το 15% του βάρους της τροφοδοσίας και αποτελείται από πλαστική ύλη, πυριτικές ενώσεις και σπάνιες γαίες (Ta, Nb) (Εικόνα Π 5).

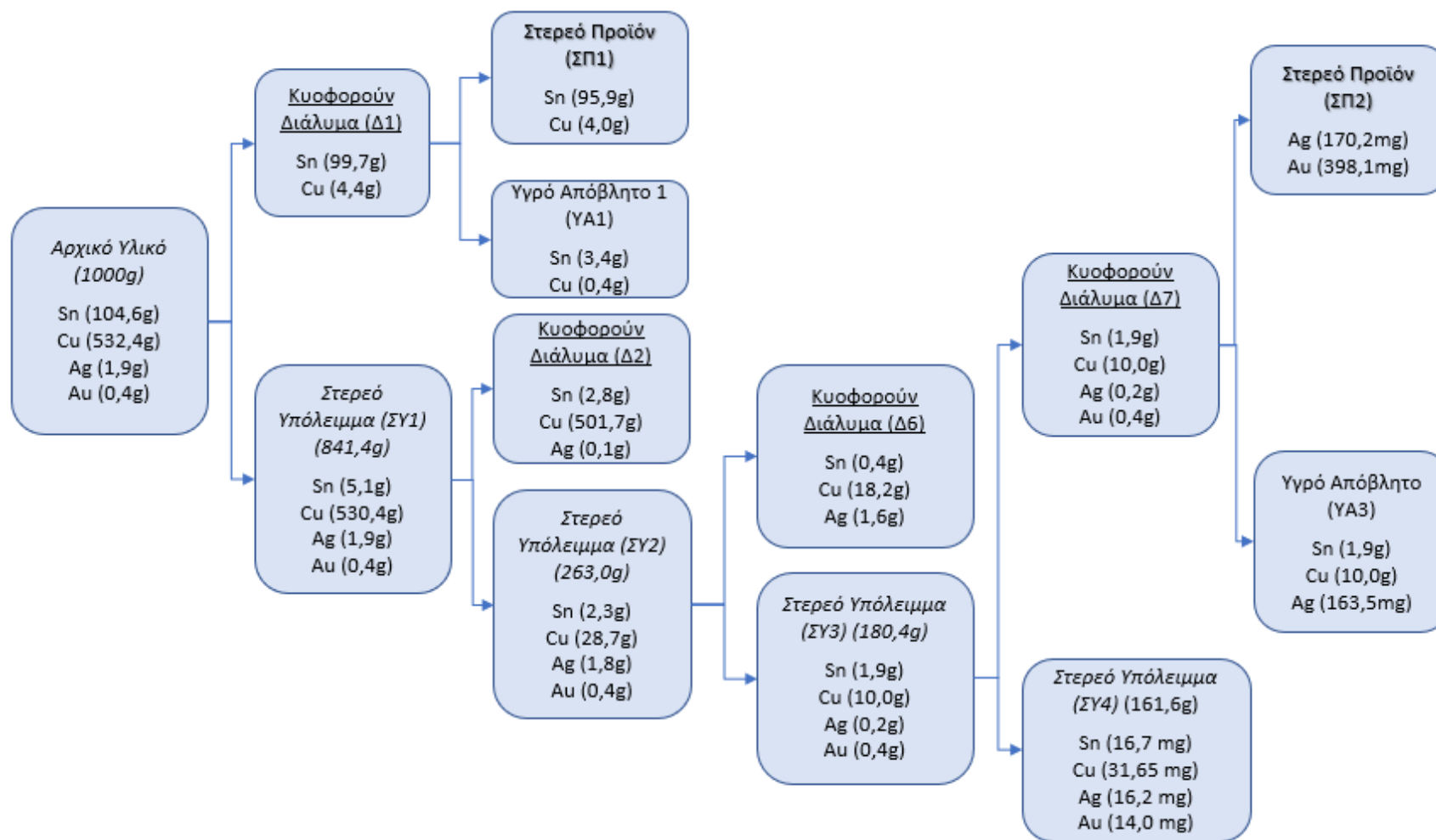
Τα διάφορα ρεύματα υγρών μεταλλοφόρων διαλυμάτων που χαρακτηρίζονται ως υγρά απόβλητα στο διάγραμμα ροής (Σχήμα 7.3) αποτελούν στην πραγματικότητα πηγές χρήσιμων μετάλλων. Η διαχείριση των διαλυμάτων αυτών αποτελεί ένα σημαντικό θέμα προς διερεύνηση, το οποίο δεν εξετάστηκε στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής και χρήζει ενδελεχούς μελέτης.

Η εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα προ – ημι – βιομηχανικής κλίμακας επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα της εργαστηριακής μελέτης, επιδεικνύοντας παρόμοια αποτελέσματα.

Πίνακας 7.8

Μεταβολή της μάζας και της χημικής σύστασης της πρώτης ύλης κατά την εφαρμογή του διαγράμματος ροής σε πιλοτική μονάδα.

Πρώτη Ύλη	Στερεό Υπόλειμμα 1		Στερεό Υπόλειμμα 2		Στερεό Υπόλειμμα 3		Στερεό Υπόλειμμα 4		
	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	
Μάζα	1000g	843,3g	839,4g	271,7g	254,3g	182,1g	178,6g	168,0g	154,9g
Μέταλλο	Περιεκτικότητα (%wt.)								
Sn	10,46	0,72	0,48	0,76	0,98	0,96	1,13	0,01	0,01
Cu	53,24	62,7	63,38	12,67	8,69	6,39	4,72	0,01	0,03
Fe	3,53	2,01	1,57	0,20	0,17	0,27	0,19	0,06	0,05
Ni	0,92	1,02	0,94	0,26	0,06	0,36	0,05	0,02	0,02
Zn	1,00	0,43	0,46	0,12	0,05	0,17	0,06	0,02	0,02
Ag	0,19	0,24	0,22	0,68	0,67	0,18	0,05	0,01	0,01
Au	0,04	0,05	0,05	0,15	0,16	0,22	0,23	∅	∅
Pb	3,92	2,3	2,6	0,24	0,24	0,30	0,27	0,02	0,02



Σχήμα 7.7: Ισοζύγιο μάζας πιλοτικής μονάδας.

8 Γενικά Συμπεράσματα

Τα γενικά συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν ως αποτέλεσμα της έρευνας στο πλαίσιο της παρούσης διδακτορικής διατριβής είναι τα ακόλουθα.

1. Η υδρομεταλλουργική επεξεργασία των απορριμμάτων πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων με το προτεινόμενο διάγραμμα ροής είναι εφικτή και αποδοτική, υπό την προϋπόθεση ψιλομερούς υλικού (μικρότερο από 0,6mm). Αυτό, όμως, δεν σημαίνει ότι οι μοναδιαίες διεργασίες, που συνιστούν την ολοκληρωμένη μέθοδο δεν χρήζουν βαθύτερης μελέτης και αριστοποίησης, ιδιαίτερα όσον αφορά στην ανάκτηση του χρυσού και του αργύρου.
2. Η μείωση της περιεκτικότητας σε σιδήρου του πρωτογενούς υλικού βελτίωσε, όπως άλλωστε αναμενόταν, την ποιότητα των παραχθέντων μεταλλοφόρων διαλυμάτων και μεταλλοφόρων ιζημάτων.
3. Ο κασσίτερος μπορεί να ανακτηθεί σε υψηλά ποσοστά, της τάξης του 95%, σε ήπιες συνθήκες εκχύλισης, δηλαδή θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς μηχανική ανάδευση και χωρίς προσθήκη οξειδωτικού μέσου, σε ένα όξινο σύστημα υψηλής συγκέντρωσης σε χλωριόντα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο κασσίτερος σχηματίζει σταθερά χλωροσύμπλοκα, σε χλωριούχο σύστημα. Ως βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης του κασσιτέρου προσδιορίστηκαν οι: διάλυμα εκχύλισης συγκέντρωσης 6N σε HCl και 3M σε NaCl, πυκνότητα πολφού 30% και χρόνο 24h.
4. Ο κασσίτερος μπορεί να ανακτηθεί, ως υδροξείδιο από το διάλυμα σχεδόν ποσοτικά (98 – 99%), με χημική καταβύθιση δι' υδρολύσεως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε $pH_{\text{ισορροπίας}} = 3,0$.
5. Ο χαλκός απαντάται στο στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης του κασσιτέρου. Η ανάκτησή του είναι δυνατή σε ήπιες συνθήκες, δηλαδή θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς μηχανική ανάδευση, χρησιμοποιώντας διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, ως μέσο εκχύλισης, και απαραίτητη προϋπόθεση την προσθήκη οξειδωτικού μέσου. Τονίζεται ότι, η προσθήκη χλωριούχου νατρίου στο διάλυμα εκχύλισης επιτρέπει τη μείωση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος για το ίδιο ποσοστό ανάκτησης του μετάλλου. Ως βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης του

χαλκού προσδιορίστηκαν οι: διάλυμα εκχύλισης συγκέντρωσης 2N σε HCl, 2M σε H₂O₂ και 3M σε NaCl, πυκνότητα πολφού 10% και χρόνο 24h.

6. Η ανάκτηση του χαλκού από το μεταλλοφόρο διάλυμα έγινε με τη διεργασία της εξαγωγής μετάλλου με οργανικό διαλύτη. Χρησιμοποιήθηκε ο οργανικός διαλύτης ACORGA M5640, ο οποίος χρησιμοποιείται και στη βιομηχανική, υδρομεταλλουργική εξαγωγή του χαλκού. Οι βέλτιστες συνθήκες, που προσδιορίστηκαν, είναι pH_{ισορ.} = 1,5, όγκος υδατικής φάσης / όγκος οργανικής φάσης = 1:1 και δύο στάδια εξαγωγής. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 100%. Για την απογύμνωση της οργανικής φάσης δοκιμάστηκαν τόσο το θειικό οξύ όσο και υδροχλωρικό οξύ, με το πρώτο να είναι πιο αποδοτικό και περισσότερο εκλεκτικό ως προς το χαλκό. Οι βέλτιστες συνθήκες, που προσδιορίστηκαν, είναι συγκέντρωση H₂SO₄ 2N, όγκος υδατικής φάσης/ όγκος οργανικής φάσης = 1:1 και δύο στάδια απογύμνωσης.
7. Μετά την εξαγωγή του κασσιτέρου και του χαλκού, δι' εκχυλίσεως, από το απόρριμμα, η περιεκτικότητα του στερεού υπολείμματος ήταν 1,09% ή 10900 ppm σε άργυρο, ο οποίος ήταν σε μορφή χλωριούχου άλατος, και 0,38% ή 3800ppm σε χρυσό.
8. Για την ανάκτηση του αργύρου, προηγήθηκε αναγωγή του χλωριούχου άλατος σε μεταλλικό άργυρο χρησιμοποιώντας διάλυμα υδραζίνης (N₂H₄), ως αναγωγικό μέσο. Η αναγωγή του χλωριούχου αργύρου εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Οι βέλτιστες συνθήκες αναγωγής του χλωριούχου αργύρου σε μεταλλικό άργυρο ήταν: συγκέντρωση 0,05M N₂H₄, συγκέντρωση 0,5M NaOH και σε θερμοκρασία 80°C. Σε αυτές τις συνθήκες, το ποσοστό αναγωγής του αργύρου ήταν 80%.
9. Η εκχύλιση του προϊόντος αναγωγής για την οξείδωση και ταυτόχρονη διαλυτοποίηση του αργύρου έγινε σε διάλυμα συγκέντρωσης 4N σε νιτρικό οξύ και 0,5M σε υπεροξείδιο του υδρογόνου. Σε αυτές τις συνθήκες, η επιτευχθείσα ανάκτηση του μεταλλικού αργύρου ήταν 100%.
10. Μετά την εξαγωγή του αργύρου από το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης, ο χρυσός ανακτήθηκε σχεδόν ποσοτικά δι' εκχυλίσεως με βασιλικό ύδωρ (διάλυμα υδροχλωρικού οξέος με νιτρικό οξύ σε αναλογία 3:1), με πυκνότητα πολφού 5% και

σε θερμοκρασία 90°C. Στη συνέχεια, η ανάκτηση του χρυσού από το μεταλλοφόρο διάλυμα πραγματοποιήθηκε με προσθήκη της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης υδραζίνης και αναγωγή των χλωροϊόντων χρυσού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η περιεκτικότητα του χρυσού στο προκύπτον ίζημα ήταν περίπου 90%.

11. Το τελικό στερεό υπόλειμμα της διεργασίας αποτελείται από πλαστική ύλη, πυριτικές ενώσεις του Al, Cu, Ni και σπάνιες γαίες (Ta, Nb) και αποτελεί το 15% του βάρους της τροφοδοσίας.
12. Η πιλοτική δοκιμή που διεξήχθη επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα που είχαν εξαχθεί σε εργαστηριακή κλίμακα.
13. Το προτεινόμενο διάγραμμα ροής αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση στο θέμα της ανάπτυξης μιας ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής μεθόδου για την επεξεργασία των απορριμμάτων πλακετών τυπωμένων κυκλωμάτων. Λεπτομερέστερη μελέτη των επιμέρους μοναδιαίων διεργασιών, που συνιστούν την παραπάνω πρόταση, θα οδηγήσει σίγουρα τόσο στη βελτίωση της μεθόδου, από μεταλλουργικής άποψης, όσο και στην εξαγωγή οικονομικών δεδομένων για την εκτίμηση της εφαρμοσιμότητάς της σε βιομηχανική κλίμακα.

9 Βιβλιογραφία

1. **J Baldé, C.P., Wang, F., Kuehr, R., Huisman, J.** The Global E-waste Monitor - 2014. *ResearchGate*. United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany, 2015.
2. **Barba-Gutierrez, Y, Adenso-Diaz, B, Hopp, M.** An analysis of some environmental consequences of European electrical and electronic waste regulation. *Resources Conservation and Recycling*. 2008, Τόμ. 52, 3, σσ. 481-495.
3. **Kumar, A., Holuszko, M. E., Espinosa, D. C. R.** E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources Conservation and Recycling*. 2017, Τόμ. 122, σσ. 32–42.
4. **Cucchiella, F, D'Adamo, I., Koh, S. L., Rosa, P.** Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2015, Τόμ. 51, σσ. 263–272.
5. **Iannicelli-Zubiani, E. M., Giani, M. I., Recanati, F., Dotelli, G., Puricelli, S., Cristiani, C.** Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: A life cycle assessment case study. *Journal of Cleaner Production*. 2017, Τόμ. 140, σσ. 1204–1216.
6. **Dutta, D, Rautela, R, Gujjala, L. K. S., Kundu, D.** A review on recovery processes of metals from E-waste: A green perspective. *Science of the Total Environment*. 2022, Τόμ. 859, σ. 160391.
7. **Kumari, R. & Samadder, S. R.** A critical review of the pre-processing and metals recovery methods from e-wastes. *Journal of Environmental Management*. 2022, Τόμ. 320, σ. 115887.
8. **Cui, J, Forssberg, E.** Electronic Waste. s.l. : Elsevier eBooks, 2011, σσ. 281–296.
9. **Park, H., Han, Y., Park, J. H.** Massive Recycling of Waste Mobile Phones: Pyrolysis, Physical Treatment, and Pyrometallurgical Processing of Insoluble Residue. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019, Τόμ. 7, 16, σσ. 14119–14125.

10. **Cui, J, Zhang, L.** Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, Τόμ. 158, 2-3, σσ. 228–256.
11. **Veglio F., Birloaga I.** Simulation and economic analysis of a hydrometallurgical approach developed for the treatment of waste printed circuit boards (WPCB). *Global Nest Journal*. 2018, Τόμ. 20, 4, σσ. 695–699.
12. **Gande, V. V., Vats, S., Bhatt, N., Pushpavanam, S.** Sequential recovery of metals from waste printed circuit boards using a zero-discharge hydrometallurgical process. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021, Τόμ. 4, σ. 100143.
13. **Birloaga, I., Veglio, F.** Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016, Τόμ. 4, 1, σσ. 20–29.
14. **Birloaga, I., Veglio, F.** An innovative hybrid hydrometallurgical approach for precious metals recovery from secondary resources. *Journal of Environmental Management*. 2022, Τόμ. 307, σ. 114567.
15. **Kamberovic και KoracKamberović, Ž., Korac, M. S., Ivšić, D., Nikolic, V., & Ranitovic, M. (2009).** *Metalurgija - Jou*. Hydrometallurgical process for extraction of of metals from electronic waste - Part I: Material characterization and process option selection. *Metalurgija - Journal of Metallurgy*. 2009, Τόμ. 15, 4, σσ. 231-245.
16. **Kim, S., Lee, J., Lee, K., Yoo, K., Alorro, R. D.** Separation of Tin, Silver and Copper from Waste Pb-free Solder Using Hydrochloric Acid Leaching with Hydrogen Peroxide. *Materials Transactions*. 2014, Τόμ. 55, 12, σσ. 1885–1889.
17. **Kim, S., Lee, J., Yoo, K.** Leaching of tin from waste Pb-free solder in hydrochloric acid solution with stannic chloride. *Hydrometallurgy*. 2016, Τόμ. 165, σσ. 143–147.
18. **Moosakazemi, F., Chelgani, S. C., Mohammadi, M. R.** Environmentally friendly hydrometallurgical recovery of tin and lead from waste printed circuit boards:

- Thermodynamic and kinetics studies. *Journal of Cleaner Production*. 2019, Τόμ. 228, σσ. 185–196.
19. **Ranitovic, Milisav & Kamberović, Željko & Korac, Marija & Jovanović, & N. & Mihjalović.** Hydrometallurgical recovery of tin and lead from waste printed circuit boards (WPCBs): limitations and opportunities. *Metalurgija*. 2016, Τόμ. 55, σσ. 153–156.
 20. **Jha, M. K., Choubey, P. K., Jha, A., Kumari, A., Lee, J., Kumar, V., Jeong, J.** Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap. *Waste Management*. 2012, Τόμ. 32, 10, σσ. 1919–1925.
 21. **Udayakumar, S., Razak, M. R. R., Ismail, S.** Recovering valuable metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCB): A short review. *Materials Today: Proceedings*. 2022, Τόμ. 66, σσ. 3062–3070.
 22. **Tipre, D. R., Khatri, B. R., Thacker, S. C., Dave, S. R.** The brighter side of e-waste—a rich secondary source of metal. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021, Τόμ. 28, 9, σσ. 10503–10518.
 23. **Hadi, P., Xu, M., Lin, C. S. K., Hui, C. W., McKay, G.** Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, Τόμ. 283, σσ. 234–243.
 24. **Forti, V., Balde, C. P., Kuehr, R., Bel, G.** The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. *United Nations University/United Nations Institute for Training and Research, International Telecommunication Union, and International Solid Waste Association*. 2020.
 25. **Zoeteman, B., Krikke, H., Venselaar, J.** Handling WEEE waste flows: on the effectiveness of producer responsibility in a globalizing world. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2010, Τόμ. 47, 5-8, σσ. 415–436.

26. **Ghosh, B. K., Ghosh, M., Parhi, P. K., Mukherjee, P. K., Mishra, B.** Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production*. 2015, Τόμ. 94, σσ. 5–19.
27. **Akcil, A., Erust, C., Gahan, C. S., Ozgun, M. T., Sahin, M., Tuncuk, A.** Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. *Waste Management*. 2015, 45, σσ. 258–271.
28. **Arshadi, M., Yaghmaei, S. Mousavi, S. M.** Content evaluation of different waste PCBs to enhance basic metals recycling. *Resources Conservation and Recycling*. 2018, Τόμ. 139, σσ. 298–306.
29. **Szałatkiewicz, J.** Metals Content in Printed Circuit Board Waste. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2014, Τόμ. 23, 6.
30. **Mir, S., Dhawan, N.** A comprehensive review on the recycling of discarded printed circuit boards for resource recovery. *Resources Conservation and Recycling*. 2022, Τόμ. 178, 106027.
31. **Hassan, K., Wang, W., Sahajwalla, V.** Selective synthesis of CuNi alloys using waste PCB and NiMH battery. *Journal of Environmental Management*. 2019, Τόμ. 234, σσ. 145–153.
32. **Mohabuth, N., Hall, P., Miles, N. J.** Investigating the use of vertical vibration to recover metal from electrical and electronic waste. *Minerals Engineering*. 2007, Τόμ. 20, 9, σσ. 926–932.
33. **Kaya, M.** Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes . *Waste Management*. 2016, Τόμ. 57, σσ. 64–90.
34. **Fujita, T., Ono, H., Dodbiba, G., Yamaguchi, K.** Evaluation of a recycling process for printed circuit board by physical separation and heat treatment. *Waste Management*. 2014, Τόμ. 34, 7, σσ. 1264–1273.

35. **Colledani, M., Copani, G. και Rosa, P.** Zero Waste PCBs: a new integrated solution for key-metals recovery from PCBs. SUM, Proceedings, Bergamo, Italy, 2014.
36. **Tesfaye, F., Lindberg, D. M., Hamuyuni, J., Taskinen, P., Hupa, L.** Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from e-waste. *Minerals Engineering*. 2017, Τόμ. 111, σσ. 209–221.
37. **Krook, J., Baas, L.** Getting serious about mining the technosphere: a review of recent landfill mining and urban mining research. *Journal of Cleaner Production*. 2013, Τόμ. 55, σσ. 1-9.
38. **Zeng, X., Mathews, J. A., Li, J.** Urban Mining of E-Waste is Becoming More Cost-Effective Than Virgin Mining. *Environmental Science & Technology*. 2018, Τόμ. 52, 8, σσ. 4835–4841.
39. **Løvik, A. N., Hagelüken, C., Wäger, P.** Improving supply security of critical metals: Current developments and research in the EU. *Sustainable Materials and Technologies*. 2018, Τόμ. 15, σσ. 9-18.
40. **Boulamanti, A., Moya, J. A.** Production costs of the non-ferrous metals in the EU and other countries: Copper and zinc. *Resources Policy*. 2016, Τόμ. 49, σσ. 112-118.
41. **Elshkaki, A., Graedel, T. E.** Dysprosium, the balance problem, and wind power technology. *Applied Energy*. 2014, Τόμ. 136, σσ. 548–559.
42. **Bobba, S, Carrara, S, Huisman, J, Mathieux, F, Pavel, C.** *Critical raw materials for strategic technologies and sectors in the EU : a foresight study*. s.l. : Publications Office of the European Union, 2020.
43. **Stenis, J., Hogland, W. .** Economic Optimization of Urban Mining. *Iranica Journal of Energy and Environment*. 2014.
44. **Calvo, G., Mudd, G. M., A., Valero.** Decreasing Ore Grades in Global Metallic Mining: A Theoretical Issue or a Global Reality? *Resources*. 2016, Τόμ. 5, 4, σ. 36.

45. **Hsu, E., Barmak, K., West, A. C., Park, A. A.** Advancements in the treatment and processing of electronic waste with sustainability: a review of metal extraction and recovery technologies. *Green Chemistry*. 2019, Τόμ. 21, 5, σσ. 919–936.
46. **Dias, P, Cenci, M.P., Bernardes, A. M., Mahmud, M.** What drives WEEE recycling? A comparative study concerning legislation, collection and recycling. *Waste Management & Research*. 2022, Τόμ. 40, 10, σσ. 1527–1538.
47. **Ismail, H., hanafiaf, M.** An overview of LCA application in WEEE management: Current practices, progress and challenges. *Journal of Cleaner Production*. 2019, Τόμ. 232, σσ. 79–93.
48. **Kaya, M.** Current WEEE recycling solutions. s.l. : Elsevier eBooks, 2018, σσ. 33 -93.
49. **Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E. Y., Deveci, H.** Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*. 2012, Τόμ. 25, 1, σσ. 28–37.
50. **Tunsu, C., Retegan, T.** Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE. s.l. : Elsevier eBooks, 2016, σσ. 139–175.
51. **Khaliq, A., Rhamdhani, M. A., Brooks, G., Masood, S. H.** Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective. *Resources*. 2014, Τόμ. 3, 1, σσ. 152–179.
52. **Anandh, G., PrasannaVenkatesan, S., S., Goh, M., Mathiyazhagan, K.** Reuse assessment of WEEE: Systematic review of emerging themes and research directions. *Journal of Environmental Management*. 2021, Τόμ. 287, σ. 112335.
53. **Castro, L. F. C., Martins, A. H.** Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2009, Τόμ. 26, 4, σσ. 649–657.

54. **Chaurasia, A, Singh, K. K., Mankhand, T. R.** Extraction of Tin and Copper by Acid Leaching of PCBs. *International Journal of Metallurgical Engineering*. 2011, Τόμ. 2, 2, σσ. 243–248.
55. **Birloaga, I, D, Michelis, Ferella, F., Buzatu, M., Vegliò, F.** Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management*. 2013, Τόμ. 33, 4, σσ. 935–941.
56. **Işıldar, A., Rene, E. R., Van Hullebusch, E. D., Lens, P. N.** Two-Step Leaching of Valuable Metals from Discarded Printed Circuit Boards, and Process Optimization Using Response Surface Methodology. *Advances in Recycling & Waste Management*. 2017, Τόμ. 2, 2.
57. **Ahn, J, Lee, J.** Separation of Sn, Sb, Bi, As, Cu, Pb and Zn from Hydrochloric Acid Solution by Solvent Extraction Process Using TBP (tri-n-Butylphosphate) as an Extractant. *Materials Transactions*. 2011, Τόμ. 52, 12, σσ. 2228–2232.
58. **X.Hao, J., Wang, X., Wang, Y., Guo, F., Wu, Y.** Optimization, Kinetic Studies of Tin Leaching from Waste Printed Circuit Boards and Selective Tin Recovery from Its Pregnant Solution. *Metals*. 2022, Τόμ. 12, 6, σ. 954.
59. **Oishi, T., Koyama, K., Alam, S. M., Tanaka, M., Lee, J. S. H.** Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy*. 2007, Τόμ. 89, 1-2, σσ. 82–88.
60. **Wang, L., Li, Q., Sun, X., Wang, L.** Separation and recovery of copper from waste printed circuit boards leach solution using solvent extraction with Acorga M5640 as extractant. *Separation Science and Technology*. 2019, Τόμ. 54, 8, σσ. 1302–1311.
61. **Behnamfard, A., Salaridad, M., Vegliò, F.** Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Management*. 2013, Τόμ. 33, 11, σσ. 2354–2363.

62. **Ficerioná, J., Baláž, P., Gock, E.** Leaching of gold, silver and accompanying metals from circuit boards (PCBs) waste. *Acta Montanistica Slovaca*,. 2011, Τόμ. 6, 2, σσ. 128–131.
63. **Lee, C., L, TangLee, C., Tang, L., Popuri, S. R.** A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching. *Waste Management & Research*. 2011, Τόμ. 29, 7, σσ. 677–685.
64. **Τριανταφυλλίδης, Γ. Κ. (2016).** *Μεταλλογνωσία*. 3. σ.λ. : Εκδόσεις Τζιόλα, 2016.
65. **Gielen, M., Davies, A., Pannell, K., Tiekink, E.** *Tin Chemistry : Fundamentals, Frontiers, and Applications*. σ.λ. : John Wiley & Sons, Ltd., 2008.
66. **Cooney, J. J., Wuertz, S.** Toxic effects of tin compounds on microorganisms. *Journal of Industrial Microbiology*. 1989, Τόμ. 4, 5, σσ. 375–402.
67. **Winship, K.** Toxicity of tin and its compounds. *Adverse Drug React Acute Poisoning Rev.* 1988, Τόμ. 7, 1, σσ. 19–38.
68. **Harbison, R.D.** *Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology*. σ.λ. : John Wiley & Sons, 2015.
69. **Edwards, R., Gillard, R., Williams, P. A.** The stabilities of secondary tin minerals. The hydrolysis of tin(II) sulphate and the of Sn₃₀(OH)₂SO₄ Part 2*: stability. *Materials Science*. 1996.
70. **H., Brubaker C.** The Hydrolysis of Tin(IV) in Sulfuric Acid. 1955, Τόμ. 77, 20, σσ. 5265–5268.
71. **Pettine, M., Millero, F. J., Macchi, G.** Hydrolysis of tin(II) in aqueous solutions. *Analytical Chemistry*. Τόμ. 53, 7, σσ. 1039–1043.
72. **Wilson, G.** Cassiterite solubility and tin speciation in supercritical chloride solutions. *CiNii Research*. 1990.
73. **Sherman, D. H., Ragnarsdottir, K. V., Oelkers, E. H., Collins, C. E.** Speciation of tin (Sn²⁺ and Sn⁴⁺) in aqueous Cl solutions from 25°C to 350°C: an in situ EXAFS study. *Chemical Geology*. 2000, Τόμ. 167, 1-2, σσ. 169–176.

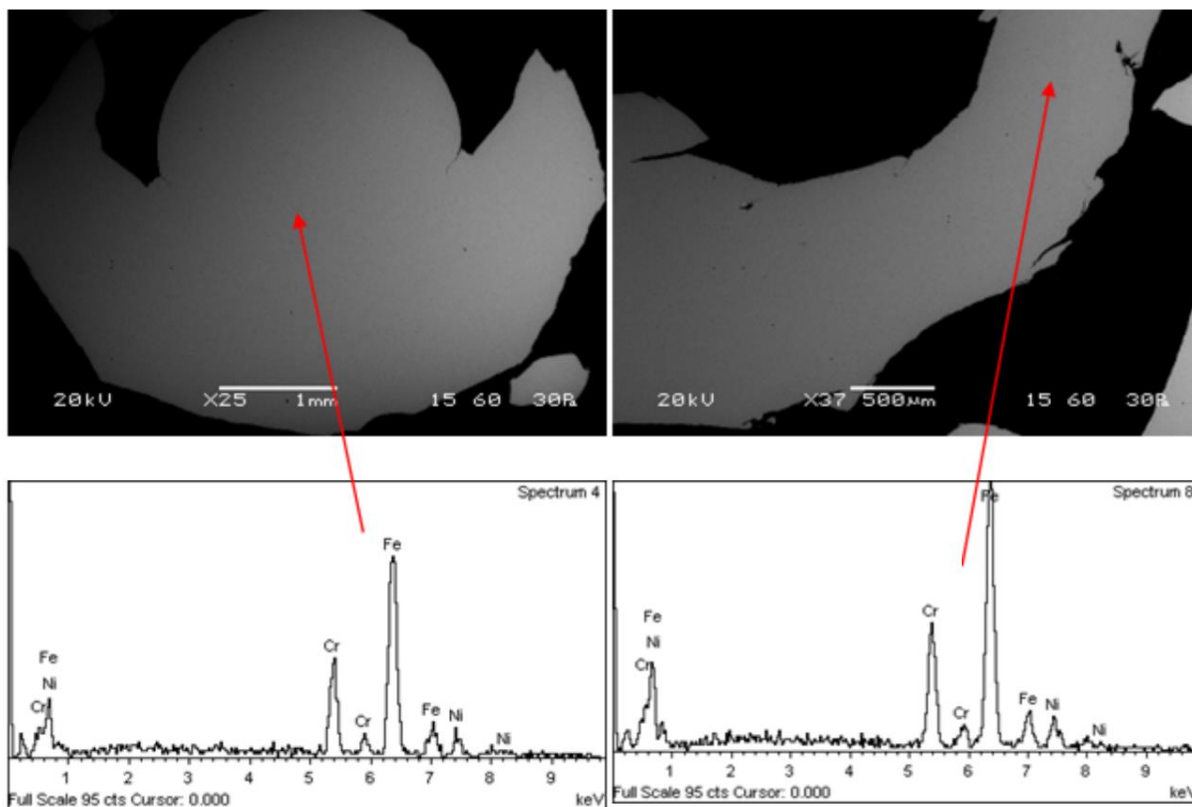
74. **Wardell, J. L.** . Tin: Inorganic Chemistry. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2011.
75. **Donaldson, J. D., Grimes, S. M.** The inorganic chemistry of tin. *Chemistry of Tin*. 2. s.l. : Chapman & Hall., 1998, σσ. 62–94.
76. **Evans.** Industrial uses of tin chemicals. . s.l. : Springer eBooks, 1998, σσ. 442–479.
77. **Richardson, H. W.** *Handbook of Copper Compounds and Applications*. s.l. : CRC Press, 1997.
78. **A., Massey.** COPPER. s.l. : Elsevier eBooks, 1973, σσ. 1-78.
79. **Bas, A.Y., Deveci, H., Yazici, E. Y.** Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. *Separation and Purification Technology*. 2014, Τόμ. 130, σσ. 151–159.
80. **Birloaga, I., Coman, V., Kopacek, B., Vegliò, F.** An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. *Waste Management*. 2014, Τόμ. 34, 12, σσ. 2581–2586.
81. **Calcut, V.** Innovations: Introduction to Copper: Applications. *Copper Development Association*. 2001.
82. **N.W., Thompson.** SILVER. s.l. : Elsevier eBooks, 1973, σσ. 79–128.
83. **Grochala, W. & Mazej, Z.** Chemistry of silver(II): a cornucopia of peculiarities. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 2015, Τόμ. 373, 2037, σ. 20140179.
84. **Hammilton, J. H.** The silver halide photographic process. *Advances in Physics*. 1988, Τόμ. 37, 4, σσ. 359–441.
85. **Mijnendonckx, K., Leys, N., Mahillon, J., Silver, S., Van Houdt, R.** Antimicrobial silver: uses, toxicity and potential for resistance. *Biometals*. 2013, Τόμ. 26, 4, σσ. 609–621.
86. **Purcell, T., Peters, J. J.** Sources of silver in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1998, Τόμ. 17, 4, σσ. 539–546.

87. **Wei, L., Lu, J., Xu, H., Patel, A., Chen, Z., Chen, G.** Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. *Drug Discovery Today*. 2015, Τόμ. 20, 5, σσ. 595–601.
88. **Johnson, B. M. & Davis, R. F.** GOLD. s.l. : Elsevier eBooks, 1973, σσ. 29–186.
89. **Da Silva, C. S. M., Zeba, G. T. C., Da Rocha, C. M. R., Gismonti, P. R., Afonso, J. C., Da Silva, R. A., Vianna, C. A., Mantovano, J. L.** PROCESSING OF A METAL CONCENTRATE FROM GROUND WASTE PRINTED CIRCUIT BOARDS IN ACIDIC MEDIA USING HYDROGEN PEROXIDE AS OXIDANT. *Química Nova*. 2020, Τόμ. 43, 7, σσ. 914–922.
90. **Rezaee, M. A., Abdollahi, H., Saneie, R., Mohammadzadeh, A., Rezaei, A., Darvanjooghi, M. H. K., Brar, S. K., Magdouli, S.** A cleaner approach for high-efficiency regeneration of base and precious metals from waste printed circuit boards through stepwise oxido-acidic and thiocyanate leaching. *Chemosphere*. 2022, Τόμ. 298, σ. 134283.
91. **Cyganowski, P. Garbera, K. Leśniewicz, A. Wolska, J. Pohl, P. Jermakowicz-Bartkowiak, D.** The recovery of gold from the aqua regia leachate of electronic parts using a core–shell type anion exchange resin. *Journal of Saudi Chemical Society*. 741-750, 2017, Τόμ. 21, 6.
92. **Goodman, P. S.** Current and future uses of gold in electronics. *Gold Bulletin*,. 2002, Τόμ. 35, 1, σσ. 21–26.
93. **Ferreira, A., Agarwal, S., Machado, R. M., Gameiro, M. L. F., Santos, S. C., Reis, M. T. A., Ismael, M. R. C., Correia, M. R., Carvalho, J. M.** Extraction of copper from acidic leach solution with Acorga M5640 using a pulsed sieve plate column. *Hydrometallurgy*. 2010, Τόμ. 104, 1, σσ. 66–75.
94. **Deep, A., Kumar, P., Carvalho, J. M.** Recovery of copper from zinc leaching liquor using ACORGA M5640. *Separation and Purification Technology*. 2010, Τόμ. 76, 1, σσ. 21–25.

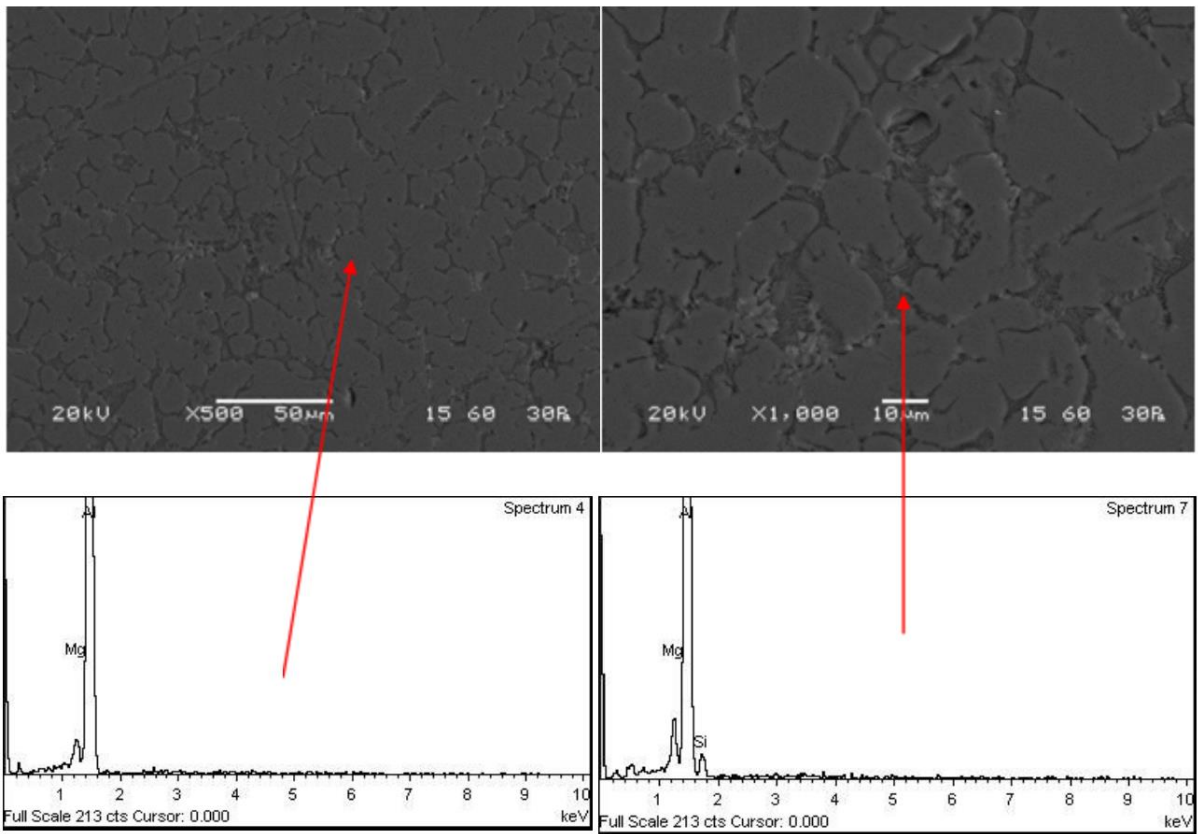
95. **Cheng, D., Feng, C., Xu, D., Xia, S., Xu, Y.** The directional reaction of hydrazine with silver complexes. Part 2. Influence of acidity and temperature. *Transition Metal Chemistry*. 2000, Τόμ. 25, σσ. 320–323.
96. **Bhat, V., Rao, P., Patil, Y.** Development of an Integrated Model to Recover Precious Metals from Electronic Scrap - A Novel Strategy for E-Waste Management. *Social and Behavioral Sciences*. 2012, Τόμ. 37, σσ. 397–406.
97. **Elomaa, H., Seisko, S., Junnila, T., Sirviö, T., Wilson, B., Aromaa, J., Reuter, M. A.** The Effect of the Redox Potential of Aqua Regia and Temperature on the Au, Cu, and Fe Dissolution from WPCBs. *Recycling*. 2017, Τόμ. 2, 3, σ. 14.
98. **Kjell, Jeffry K. Niemeier, Douglas P.** Hydrazine and Aqueous Hydrazine Solutions: Evaluating Safety in Chemical Processes. *Organic Process Research & Development*. 2013, Τόμ. 17, 12, σσ. 1463-1618.
99. **Brubaker, C.H.** An Examination of Tin(IV) Solutions in Sulfuric Acid. *Journal of the American Chemical Society*. 1954, Τόμ. 76, 17, σσ. 4269–4271.
100. **Ruf, E.** *Process for producing tin (II) sulfate*. US4118293A 21 January 1976.
101. **Rao GP, Yang J.** Chemical reduction method for preparation of silver nanoparticles on a silver chloride substrate for application in surface-enhanced infrared optical sensors. *Appl Spectrosc*. 2010, Τόμ. 64, 10.
102. **Ha, H. M. & Payer, J. H.** The effect of silver chloride formation on the kinetics of silver dissolution in chloride solution. *Electrochimica Acta*. 2011, Τόμ. 56, 7, σσ. 2781–2791.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

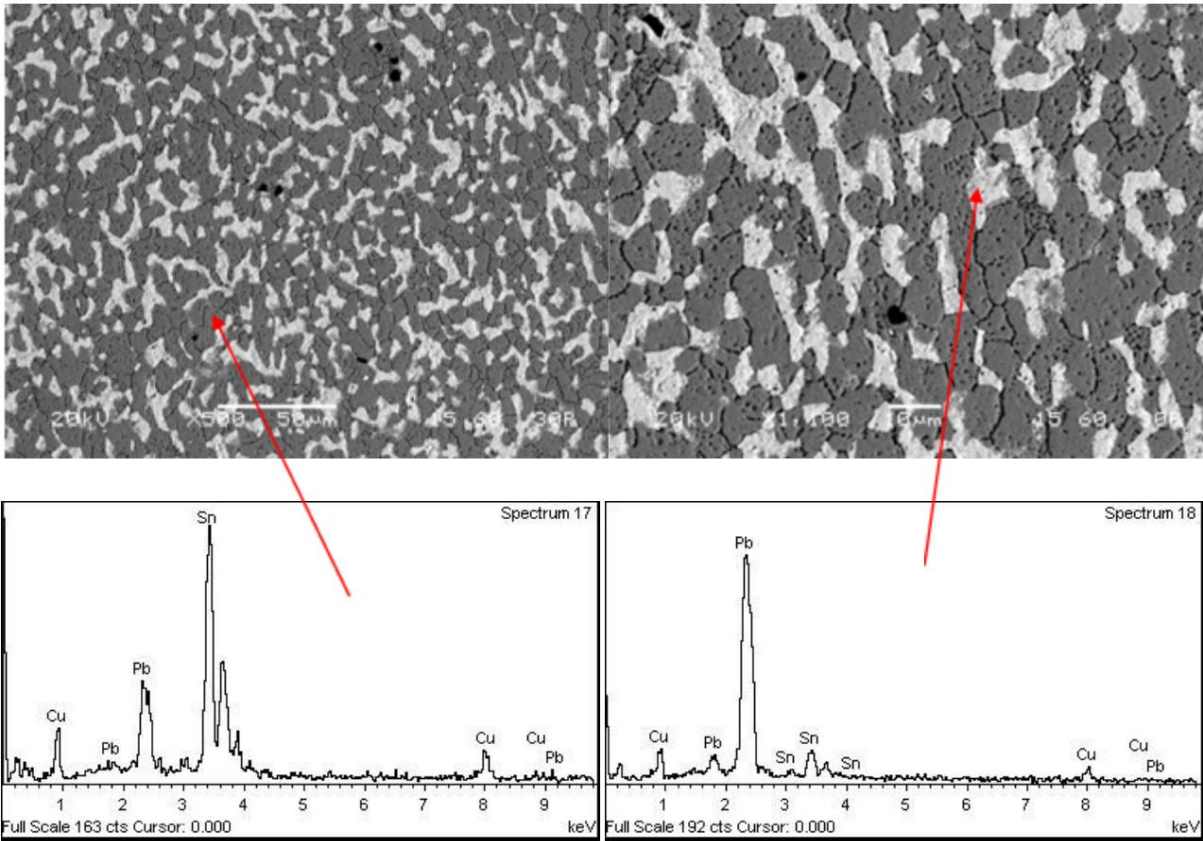
Παρουσιάζονται οι εικόνες από την ανάλυση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM – EDS.



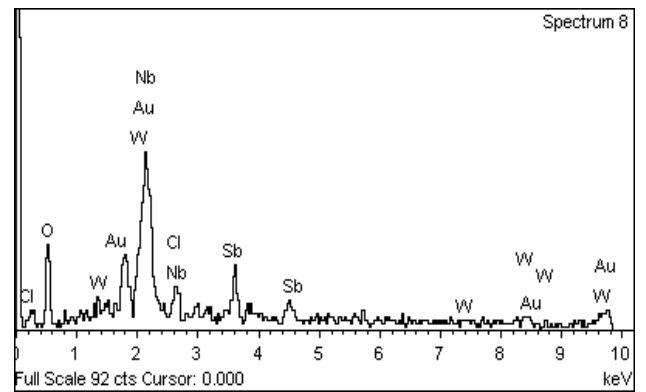
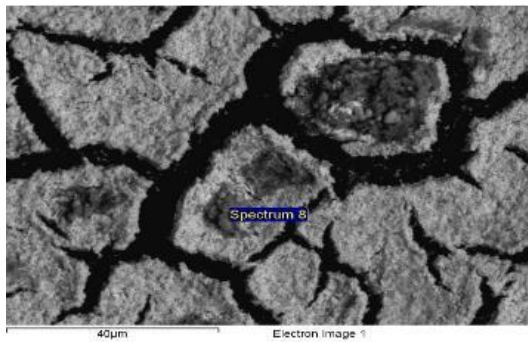
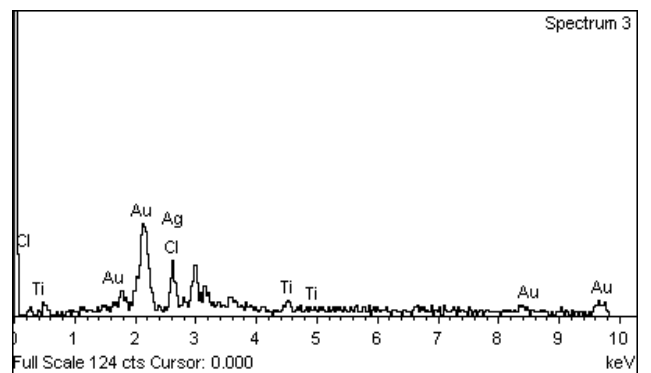
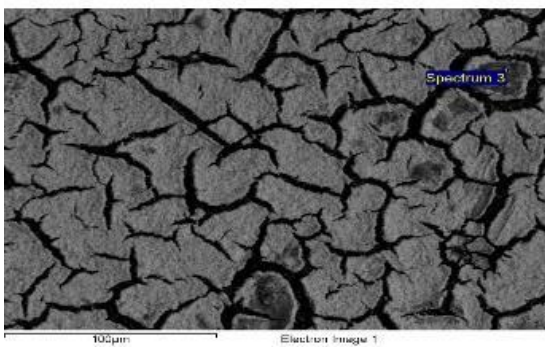
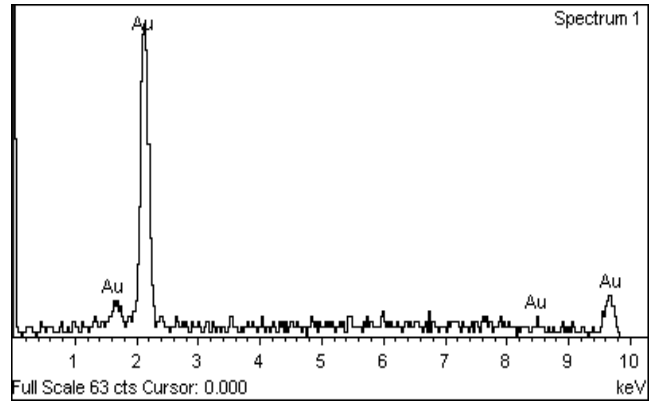
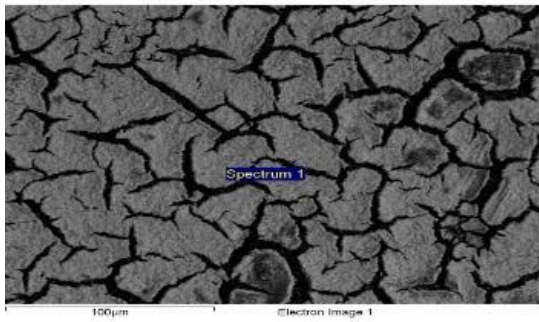
Εικόνα Π 1: Ανοξείδωτος ωστενιτικός χάλυβας στην πρώτη ύλη



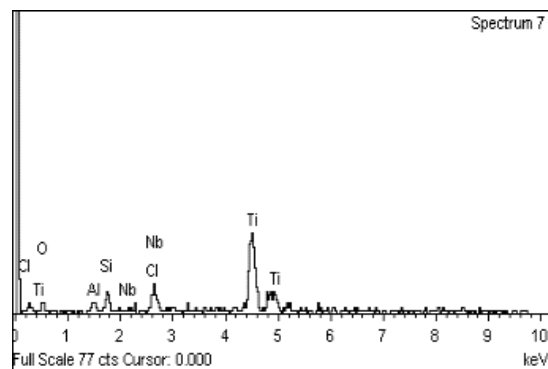
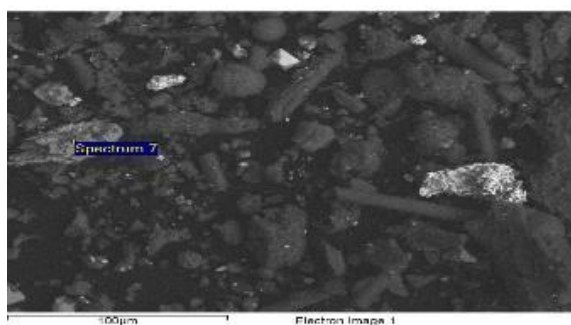
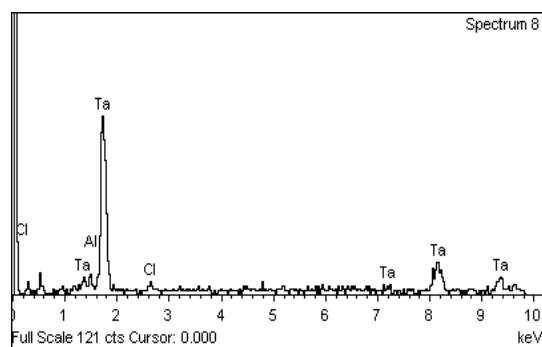
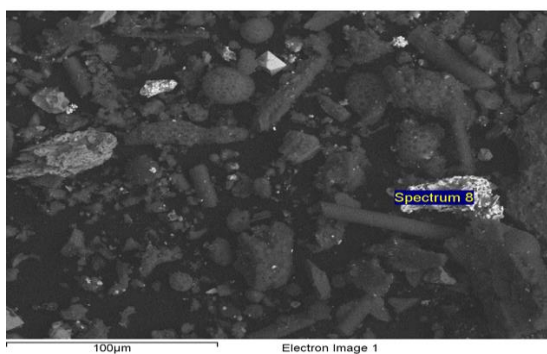
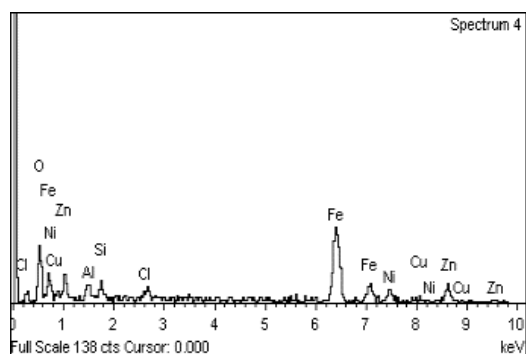
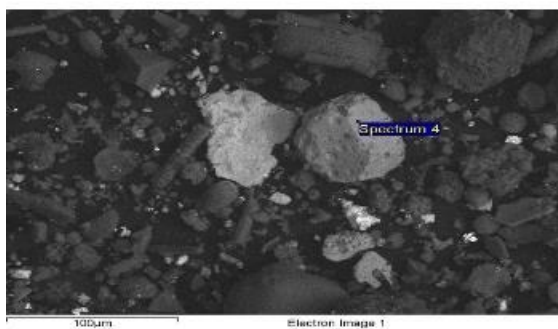
Εικόνα Π 2: Κράματα αλουμινίου στην πρώτη ύλη



Εικόνα Π 3: Διφασικά κράματα Pb – Sn τύπου συγκόλλησης soldering στην πρώτη ύλη.



Εικόνα Π 4: Ανάλυση του ιζήματος από την αναγωγή και καταβύθιση του χρυσού από το κυοφορούν διάλυμα.



Εικόνα Π 5: Ανάλυση του τελικού στερεού υπολείμματος της διεργασίας σε πιλοτική μονάδα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Στο πλαίσιο της επαναληψιμότητας των μελετών και με σκοπό την εξαγωγή ασφαλών αποτελεσμάτων κάθε δοκιμή διενεργήθηκε σε δύο ή τρεις επαναλήψεις. Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια αφορούσαν στους μέσους όρους των επαναλήψεων. Τα αναλυτικά αποτελέσματα των επαναλήψεων παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Πίνακας Π 1

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.5 (σελ. 61).

Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα				
A/A	Μέταλλο	g/l		
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος
1	Sn	1,335 ± 0,445	1,257 ± 0,445	1,296 ± 0,315
	Cu	M.A.	M.A.	M.A.
	Fe	3,779 ± 0,445	5,047 ± 0,445	4,413 ± 0,315
	Zn	1,103 ± 0,445	1,305 ± 0,445	1,204 ± 0,315
	Ni	M.A.*	M.A.*	-
	Ag	M.A.*	M.A.*	-
2	Sn	3,028 ± 0,445	3,019 ± 0,445	3,024 ± 0,315
	Cu	8,979 ± 0,445	9,973 ± 0,445	9,476 ± 0,315
	Fe	4,959 ± 0,445	5,253 ± 0,445	5,106 ± 0,315
	Zn	5,017 ± 0,445	5,319 ± 0,445	5,168 ± 0,315
	Ni	1,908 ± 0,445	2,794 ± 0,445	2,351 ± 0,315
	Ag	0,022 ± 0,445	0,016 ± 0,445	0,018 ± 0,315
3	Sn	6,042 ± 0,445	6,567 ± 0,445	3,154 ± 0,315
	Cu	10,028 ± 0,445	10,531 ± 0,445	10,280 ± 0,315
	Fe	6,353 ± 0,445	6,593 ± 0,445	6,473 ± 0,315
	Zn	5,860 ± 0,445	6,064 ± 0,445	5,962 ± 0,315
	Ni	2,562 ± 0,445	4,266 ± 0,445	3,414 ± 0,315
	Ag	0,048 ± 0,445	0,043 ± 0,445	0,045 ± 0,315

*Μη Ανιχνεύσιμο

**Τα πειραματικά σφάλματα έχουν υπολογιστεί με 18 βαθμούς ελευθερίας και μετά από έλεγχο της ομοιογένειας των εκτιμητριών των διακυμάνσεων με τη δοκιμή Cochran.

Πίνακας Π 2

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.7 (σελ. Πίνακας 6.7).

Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα				
A/A	Μέταλλο	g/l		
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος
1	Sn	1,233 ± 0,243	1,359 ± 0,243	1,296 ± 0,172
	Fe	4,156 ± 0,243	4,670 ± 0,243	4,413 ± 0,172
	Zn	1,184 ± 0,243	1,224 ± 0,243	1,204 ± 0,172
2	Sn	1,387 ± 0,243	1,955 ± 0,243	1,671 ± 0,172
	Fe	4,702 ± 0,243	4,424 ± 0,243	4,563 ± 0,172
	Zn	1,229 ± 0,243	1,297 ± 0,243	1,263 ± 0,172
3	Sn	3,815 ± 0,243	3,815 ± 0,243	3,815 ± 0,172
	Fe	6,743 ± 0,243	7,357 ± 0,243	7,050 ± 0,172
	Zn	3,061 ± 0,243	3,061 ± 0,243	3,061 ± 0,172

*Τα πειραματικά σφάλματα έχουν υπολογιστεί με 9 βαθμούς ελευθερίας και μετά από έλεγχο της ομοιογένειας των εκτιμητριών των διακυμάνσεων με τη δοκιμή Cochran.

Πίνακας Π 3

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.9 (σελ. 66).

A/A	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)				Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
1	Sn	9,110	10,135	10,065	9,770	0,573
	Cu	M.A.*	M.A.*	M.A.*	-	-
	Fe	8,224	9,284	8,169	8,559	0,628
	Zn	2,134	2,278	2,182	2,198	0,073
	Ni	0,122	0,110	0,113	0,115	0,006
2	Sn	10,123	11,149	10,636	10,636	0,513
	Cu	M.A.*	M.A.*	M.A.*	-	-
	Fe	10,883	11,924	10,793	11,200	0,629
	Zn	3,363	3,446	3,391	3,400	0,042
	Ni	0,170	0,182	0,181	0,178	0,007
3	Sn	12,371	12,574	13,080	12,675	0,365
	Cu	M.A.*	M.A.*	M.A.*	-	-
	Fe	10,305	10,052	10,222	10,193	0,129
	Zn	3,789	3,852	3,810	3,817	0,032
	Ni	0,213	0,231	0,230	0,225	0,010
4	Sn	9,443	8,452	11,403	9,766	1,502
	Cu	0,085	0,098	0,096	0,093	0,007
	Fe	7,710	8,628	7,662	8,000	0,544
	Zn	3,527	3,603	3,553	3,561	0,039
	Ni	0,141	0,141	0,141	0,141	0,000
5	Sn	21,294	18,104	23,623	21,007	2,771
	Cu	M.A.*	M.A.*	M.A.*	-	-
	Fe	18,288	19,022	18,094	18,468	0,489
	Zn	6,678	6,601	6,653	6,644	0,039
	Ni	0,387	0,449	0,442	0,426	0,034
6	Sn	30,351	25,434	32,796	29,527	3,750
	Cu	0,092	0,108	0,106	0,102	0,009
	Fe	31,803	32,007	31,701	31,837	0,156
	Zn	8,447	8,284	8,394	8,375	0,083
	Ni	0,849	0,963	0,906	0,906	0,057
7	Sn	10,644	9,442	13,064	11,050	1,845
	Cu	0,271	0,356	0,345	0,324	0,046
	Fe	10,285	11,911	10,204	10,800	0,963
	Zn	2,002	2,125	2,023	2,050	0,066
	Ni	0,235	0,232	0,233	0,234	0,002
8	Sn	21,115	19,429	21,856	20,800	1,244
	Cu	0,334	0,453	0,437	0,408	0,065
	Fe	20,350	19,281	20,369	20,000	0,623
	Zn	4,187	4,252	5,361	4,600	0,660
	Ni	0,397	0,368	0,387	0,384	0,015
9	Sn	42,850	34,900	36,889	38,213	4,137
	Cu	0,511	0,671	0,651	0,611	0,087
	Fe	35,438	35,233	37,490	36,054	1,248
	Zn	10,537	10,436	10,658	10,544	0,111
	Ni	0,738	0,662	0,757	0,719	0,050

*Μη ανιχνεύσιμο

Πίνακας Π 4

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.11 (σελ. 71).

A/A	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)				Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
1	Sn	17,880	16,929	17,828	17,546	0,535
	Cu	0,046	0,043	0,044	0,045	0,002
	Fe	18,813	17,834	18,831	18,493	0,570
	Zn	7,001	6,908	6,971	6,96	0,047
	Ni	0,332	0,344	0,327	0,334	0,009
2	Sn	22,288	22,388	22,368	22,348	0,053
	Cu	0,06	0,065	0,064	0,063	0,003
	Fe	18,649	18,667	17,679	18,332	0,565
	Zn	7,409	7,296	7,372	7,359	0,058
	Ni	0,478	0,447	0,485	0,470	0,020
3	Sn	25,453	25,072	25,653	25,393	0,295
	Cu	0,076	0,087	0,086	0,083	0,006
	Fe	20,611	20,631	20,522	20,588	0,058
	Zn	7,779	7,648	7,736	7,721	0,067
	Ni	0,456	0,610	0,590	0,552	0,084
4	Sn	28,300	28,728	28,617	28,548	0,222
	Cu	0,071	0,079	0,078	0,076	0,004
	Fe	26,072	26,648	25,843	26,188	0,415
	Zn	8,163	8,014	8,114	8,097	0,076
	Ni	0,482	0,701	0,671	0,618	0,119
5	Sn	27,242	27,244	27,298	27,261	0,032
	Cu	0,453	0,42	0,461	0,445	0,022
	Fe	51,286	51,340	51,363	51,330	0,040
	Zn	10,926	10,642	10,833	10,8	0,145
	Ni	1,282	1,278	1,279	1,280	0,002
6	Sn	33,622	33,722	33,676	33,673	0,050
	Cu	0,721	0,651	0,739	0,704	0,046
	Fe	44,491	44,278	44,761	44,510	0,242
	Zn	11,033	10,744	10,938	10,905	0,147
	Ni	1,384	1,415	1,401	1,400	0,016
7	Sn	35,703	34,852	35,788	35,448	0,518
	Cu	0,525	0,482	0,535	0,514	0,028
	Fe	47,654	46,991	47,704	47,450	0,398
	Zn	11,261	10,961	11,163	11,128	0,153
	Ni	1,334	1,334	1,337	1,335	0,002
8	Sn	36,709	37,269	37,833	37,270	0,562
	Cu	0,832	0,747	0,854	0,811	0,057
	Fe	51,736	51,828	50,755	51,440	0,595
	Zn	11,3	10,998	11,201	11,166	0,154
	Ni	1,402	1,394	1,401	1,399	0,004

Πίνακας Π 5

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.14 (σελ. 75).

A/A	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)				Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
1	Sn	32,631	32,871	32,530	32,677	0,175
	Cu	0,328	0,343	0,349	0,340	0,011
	Fe	32,065	32,057	32,034	32,052	0,016
	Zn	9,423	9,212	9,354	9,330	0,108
	Ni	0,887	0,819	0,904	0,870	0,045
2	Sn	39,850	39,355	39,685	39,630	0,252
	Cu	3,114	3,081	3,105	3,100	0,017
	Fe	43,105	43,026	43,229	43,120	0,102
	Zn	9,714	9,490	9,641	9,615	0,114
	Ni	1,252	1,283	1,299	1,278	0,024
3	Sn	41,063	41,452	41,218	41,244	0,196
	Cu	6,908	6,923	7,055	6,962	0,081
	Fe	52,063	52,115	52,125	52,101	0,033
	Zn	10,189	10,058	10,107	10,118	0,066
	Ni	1,471	1,502	1,561	1,511	0,046
4	Sn	41,930	42,253	42,265	42,149	0,190
	Cu	13,633	13,446	13,793	13,624	0,174
	Fe	56,643	56,609	56,611	56,621	0,019
	Zn	10,781	10,505	10,691	10,659	0,141
	Ni	1,853	1,770	1,756	1,793	0,052
5	Sn	42,173	42,424	41,952	42,183	0,236
	Cu	17,662	17,579	17,726	17,656	0,074
	Fe	58,347	57,838	57,515	57,900	0,419
	Zn	11,096	10,850	11,048	10,998	0,130
	Ni	1,973	1,969	2,058	2,000	0,050

Πίνακας Π 6

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.15 (σελ. 77).

A/A	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)				Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
1	Sn	31,407	31,499	31,632	31,513	0,113
	Cu	5,782	6,015	5,933	5,910	0,118
	Fe	49,441	49,747	49,228	49,472	0,261
	Zn	11,010	10,722	10,916	10,883	0,147
	Ni	1,201	1,052	1,239	1,164	0,099
2	Sn	36,481	37,674	37,523	37,226	0,650
	Cu	9,288	9,282	9,334	9,301	0,028
	Fe	52,483	53,280	53,411	53,058	0,502
	Zn	11,073	10,782	10,977	10,944	0,148
	Ni	1,347	1,436	1,504	1,429	0,079
3	Sn	40,344	40,607	41,240	40,730	0,461
	Cu	11,388	11,419	11,703	11,503	0,174
	Fe	55,551	55,265	55,978	55,598	0,359
	Zn	11,079	10,952	11,017	11,016	0,064
	Ni	1,597	1,552	1,633	1,594	0,041
4	Sn	41,469	41,644	42,259	41,791	0,415
	Cu	13,547	13,503	13,507	13,519	0,024
	Fe	56,995	55,963	56,761	56,573	0,541
	Zn	11,118	11,059	11,090	11,089	0,030
	Ni	1,627	1,637	1,680	1,648	0,028
5	Sn	41,938	42,103	41,716	41,919	0,194
	Cu	14,537	14,455	14,602	14,531	0,074
	Fe	57,442	56,664	56,309	56,805	0,580
	Zn	11,191	11,071	11,275	11,179	0,103
	Ni	1,744	1,900	1,830	1,825	0,078

Πίνακας Π 7

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.17 (σελ. 81).

A/A	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)				Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
2	Sn	10,964	11,628	11,758	11,450	0,426
	Cu	M.A.*	M.A.*	M.A.*	-	-
	Fe	28,160	27,531	28,721	28,137	0,595
	Zn	6,044	5,998	6,030	6,024	0,024
	Ni	0,333	0,192	0,235	0,253	0,072
3	Sn	12,277	12,840	12,948	12,688	0,360
	Cu	M.A.*	M.A.*	M.A.*	-	-
	Fe	32,079	31,103	32,014	31,732	0,546
	Zn	8,169	8,019	8,120	8,103	0,076
	Ni	0,459	0,354	0,387	0,400	0,054
5	Sn	20,033	19,996	19,980	20,003	0,027
	Cu	0,085	0,063	0,088	0,079	0,014
	Fe	30,567	30,704	30,379	30,550	0,163
	Zn	10,991	10,704	10,897	10,864	0,146
	Ni	0,668	0,621	0,637	0,642	0,024
6	Sn	22,474	22,248	22,194	22,305	0,149
	Cu	0,497	0,300	0,523	0,440	0,122
	Fe	35,934	36,518	36,343	36,265	0,300
	Zn	13,544	13,133	13,409	13,362	0,209
	Ni	0,720	0,692	0,703	0,705	0,014
8	Sn	22,782	22,533	22,473	22,596	0,164
	Cu	1,532	1,513	1,534	1,526	0,012
	Fe	32,827	32,708	33,354	32,963	0,344
	Zn	12,040	11,702	11,929	11,890	0,172
	Ni	0,763	0,748	0,755	0,755	0,008
9	Sn	26,125	25,616	25,503	25,748	0,331
	Cu	1,620	1,566	1,675	1,620	0,055
	Fe	39,965	39,207	40,229	39,800	0,531
	Zn	14,280	13,948	14,132	14,120	0,166
	Ni	0,835	0,842	0,843	0,840	0,004

*Μη ανιχνεύσιμο

Πίνακας Π 8

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.19 (σελ. 85).

Α/Α	ρΗ	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)				Τυπική Απόκλιση
			Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
1	0,5	Sn	0,105	0,220	0,161	0,162	0,058
		Cu	0,014	0,014	0,013	0,014	0,001
		Fe	3,242	3,065	3,113	3,140	0,092
		Zn	0,353	0,450	0,427	0,410	0,051
		Ni	0,028	0,021	0,023	0,024	0,004
	2,0	Sn	0,095	0,177	0,138	0,137	0,041
		Cu	0,009	0,007	0,008	0,008	0,001
		Fe	2,917	2,812	2,841	2,857	0,054
		Zn	0,328	0,383	0,369	0,360	0,029
		Ni	0,046	0,002	0,015	0,021	0,023
	2,5	Sn	0,009	0,008	0,009	0,009	0,001
		Cu	0,006	0,006	0,006	0,006	0,000
		Fe	2,563	2,487	2,509	2,520	0,039
		Zn	0,307	0,347	0,336	0,330	0,021
		Ni	0,036	0,003	0,013	0,018	0,017
	3,0	Sn	0,005	0,005	0,005	0,005	0,000
		Cu	0,006	0,005	0,006	0,006	0,001
		Fe	1,994	1,956	1,968	1,973	0,019
		Zn	0,289	0,309	0,303	0,300	0,010
		Ni	0,025	0,009	0,014	0,016	0,008
2	0,5	Sn	0,181	0,143	0,162	0,162	0,019
		Cu	0,000	0,027	0,014	0,014	0,014
		Fe	3,146	3,096	3,178	3,140	0,041
		Zn	0,407	0,433	0,389	0,410	0,022
		Ni	0,027	0,004	0,041	0,024	0,019
	1,5	Sn	0,143	0,113	0,128	0,128	0,015
		Cu	0,000	0,014	0,002	0,006	0,008
		Fe	2,750	2,751	2,753	2,751	0,002
		Zn	0,321	0,320	0,319	0,320	0,001
		Ni	0,009	0,009	0,010	0,010	0,001
	2,0	Sn	0,010	0,009	0,009	0,009	0,001
		Cu	0,006	0,005	0,006	0,006	0,001
		Fe	2,463	2,471	2,471	2,468	0,005
		Zn	0,316	0,311	0,311	0,313	0,003
		Ni	0,006	0,010	0,010	0,009	0,002
	3,0	Sn	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
		Cu	0,001	0,007	0,003	0,004	0,003
		Fe	2,016	2,039	2,035	2,030	0,012
		Zn	0,319	0,305	0,307	0,310	0,008
		Ni	0,001	0,013	0,011	0,009	0,006

Πίνακας Π 9

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.22 (σελ. 90).

Α/Α	pH	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)				Τυπική Απόκλιση
			Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
1	1,5	Sn	2,833	2,524	2,674	2,677	0,155
		Cu	0,021	0,030	0,027	0,026	0,005
		Fe	4,562	4,198	4,293	4,351	0,189
		Zn	2,048	2,279	2,228	2,185	0,121
		Ni	0,118	0,000	0,041	0,053	0,060
	2,0	Sn	0,362	0,159	0,257	0,259	0,102
		Cu	0,033	0,023	0,023	0,026	0,006
		Fe	4,194	3,844	3,936	3,991	0,181
		Zn	2,007	2,266	2,207	2,160	0,136
		Ni	0,051	0,035	0,044	0,043	0,008
	2,5	Sn	0,090	0,029	0,058	0,059	0,031
		Cu	0,016	0,014	0,014	0,015	0,001
		Fe	4,000	3,694	3,775	3,823	0,159
		Zn	1,997	2,210	2,156	2,121	0,111
		Ni	0,045	0,039	0,040	0,041	0,003
3,0	Sn	0,017	0,015	0,016	0,016	0,001	
	Cu	0,017	0,011	0,016	0,015	0,003	
	Fe	3,779	3,525	3,592	3,632	0,132	
	Zn	1,907	2,100	2,056	2,021	0,101	
	Ni	0,028	0,047	0,033	0,036	0,010	
2	1,5	Sn	2,845	2,513	2,674	2,677	0,166
		Cu	0,016	0,011	0,015	0,014	0,003
		Fe	4,561	4,197	4,292	4,350	0,189
		Zn	2,048	2,279	2,228	2,185	0,121
		Ni	0,035	0,030	0,043	0,036	0,007
	2,0	Sn	0,349	0,127	0,235	0,237	0,111
		Cu	0,017	0,013	0,016	0,015	0,002
		Fe	3,818	3,554	3,624	3,665	0,137
		Zn	2,022	2,188	2,150	2,120	0,087
		Ni	0,042	0,041	0,048	0,044	0,004
	2,5	Sn	0,134	0,068	0,100	0,101	0,033
		Cu	0,016	0,012	0,013	0,014	0,002
		Fe	3,491	3,326	3,413	3,410	0,083
		Zn	2,028	2,123	2,077	2,076	0,048
		Ni	0,039	0,038	0,044	0,040	0,003
3,0	Sn	0,080	0,043	0,061	0,061	0,019	
	Cu	0,006	0,010	0,007	0,008	0,002	
	Fe	3,346	3,253	3,279	3,293	0,048	
	Zn	2,034	2,095	2,079	2,069	0,032	
	Ni	0,033	0,033	0,036	0,034	0,002	

Πίνακας Π 10α

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.25 (σελ. 93).

Α/Α	pH	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)				Τυπική Απόκλιση
			Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
1	0,5	Sn	7,849	7,034	7,429	7,437	0,408
		Cu	0,080	0,104	0,070	0,085	0,017
		Fe	8,217	7,631	7,783	7,877	0,304
		Zn	1,616	1,891	1,836	1,781	0,146
		Ni	0,123	0,120	0,140	0,128	0,011
	1,0	Sn	7,832	7,020	7,414	7,422	0,406
		Cu	0,100	0,090	0,064	0,085	0,019
		Fe	1,809	1,833	1,689	1,777	0,077
		Zn	1,809	1,833	1,689	1,777	0,077
		Ni	0,125	0,121	0,138	0,128	0,009
	1,5	Sn	7,569	6,813	7,179	7,187	0,378
		Cu	0,090	0,082	0,083	0,085	0,004
		Fe	8,215	7,629	7,781	7,875	0,304
		Zn	1,507	1,818	1,754	1,693	0,164
		Ni	0,123	0,128	0,133	0,128	0,005
	2,0	Sn	0,852	0,672	0,759	0,761	0,090
		Cu	0,076	0,090	0,083	0,083	0,007
		Fe	8,207	7,623	7,775	7,868	0,303
		Zn	1,484	1,802	1,736	1,674	0,168
		Ni	0,123	0,121	0,140	0,128	0,010
2,5	Sn	0,144	0,114	0,129	0,129	0,015	
	Cu	0,072	0,091	0,064	0,076	0,014	
	Fe	7,931	7,410	7,546	7,629	0,270	
	Zn	1,486	1,757	1,701	1,648	0,143	
	Ni	0,123	0,120	0,138	0,127	0,010	
3,0	Sn	0,097	0,077	0,087	0,087	0,010	
	Cu	0,049	0,052	0,046	0,049	0,003	
	Fe	7,814	7,321	7,449	7,528	0,256	
	Zn	1,477	1,731	1,679	1,629	0,134	
	Ni	0,125	0,124	0,131	0,127	0,004	

Πίνακας Π 10b

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.25 (σελ. 93).

A/A	pH	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)				Τυπική Απόκλιση
			Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
2	0,5	Sn	3,846	3,032	3,427	7,435	0,407
		Cu	0,096	0,082	0,076	0,085	0,010
		Fe	3,211	2,626	2,778	7,872	0,304
		Zn	0,605	0,883	0,828	1,772	0,147
		Ni	0,079	0,076	0,096	0,128	0,011
	1,0	Sn	3,833	3,021	3,415	7,423	0,406
		Cu	0,083	0,092	0,079	0,085	0,007
		Fe	3,226	2,750	2,639	7,872	0,312
		Zn	0,538	0,797	0,840	1,725	0,163
		Ni	0,069	0,085	0,098	0,128	0,015
	1,5	Sn	3,513	2,769	3,129	7,137	0,372
		Cu	0,102	0,083	0,071	0,085	0,016
		Fe	3,241	2,875	2,500	7,872	0,371
		Zn	0,449	0,678	0,838	1,655	0,196
		Ni	0,059	0,094	0,100	0,128	0,022
	2,0	Sn	0,891	0,703	0,794	0,796	0,094
		Cu	0,078	0,100	0,068	0,082	0,016
		Fe	8,256	7,999	7,362	7,872	0,460
		Zn	1,474	1,639	1,898	1,670	0,214
		Ni	0,123	0,121	0,140	0,128	0,010
2,5	Sn	0,293	0,232	0,261	0,262	0,031	
	Cu	0,075	0,096	0,066	0,079	0,015	
	Fe	6,901	7,578	8,726	7,735	0,923	
	Zn	1,964	1,854	1,126	1,648	0,455	
	Ni	0,118	0,127	0,136	0,127	0,009	
3,0	Sn	0,127	0,101	0,114	0,114	0,013	
	Cu	0,057	0,065	0,052	0,058	0,007	
	Fe	7,818	7,478	7,621	7,639	0,171	
	Zn	1,525	1,704	1,637	1,622	0,090	
	Ni	0,140	0,120	0,122	0,127	0,011	

Πίνακας Π 11

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.28 (σελ. 98).

A/A	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος																			
	Cu					Fe					Zn					Ni				
	g/l				Τυπική απόκλιση	g/l				Τυπική απόκλιση	g/l				Τυπική απόκλιση	g/l				Τυπική απόκλιση
	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος	
1	15,234	13,876	14,121	14,410	0,724	9,394	10,286	8,819	9,500	0,739	1,841	2,720	2,339	2,300	0,441	1,255	1,475	1,365	1,365	0,110
2	26,793	26,059	26,709	26,520	0,402	18,353	19,750	19,287	19,130	0,712	4,292	4,811	4,398	4,500	0,274	2,329	2,936	2,625	2,630	0,304
3	14,464	14,084	14,322	14,290	0,192	35,148	36,710	36,712	36,190	0,902	8,758	8,448	9,043	8,750	0,298	5,114	5,487	4,778	5,126	0,355
4	12,966	11,996	12,179	12,380	0,515	10,436	10,420	9,803	10,220	0,361	1,707	2,371	2,102	2,060	0,334	1,246	1,463	1,354	1,354	0,109
5	23,099	23,039	22,562	22,900	0,294	21,316	21,745	21,769	21,610	0,255	4,463	3,893	3,705	4,020	0,395	2,296	2,892	2,586	2,591	0,298
6	12,497	11,608	11,775	11,960	0,472	40,913	41,091	41,089	41,031	0,102	8,136	8,358	8,197	8,230	0,115	4,966	5,345	5,133	5,148	0,190
7	12,632	11,720	11,890	12,080	0,485	9,818	10,064	9,208	9,930	0,441	1,624	2,152	1,954	1,910	0,267	1,300	1,537	1,418	1,418	0,119
8	22,241	22,337	22,850	22,480	0,327	19,662	19,878	19,250	19,930	0,319	3,630	4,789	3,742	3,720	0,639	2,454	3,107	2,772	2,777	0,327
9	10,682	10,105	10,210	10,330	0,307	38,586	38,112	38,710	38,136	0,316	7,819	7,527	7,634	7,660	0,148	4,581	6,002	5,268	5,283	0,711

Πίνακας Π 12

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.30 (σελ.103).

A/A	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)				Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
1	Cu	3,692	3,592	3,662	3,649	0,051
	Fe	12,117	11,997	11,917	12,010	0,101
	Zn	2,906	3,116	3,066	3,029	0,110
	Ni	2,249	2,212	2,199	2,220	0,026
	Ag	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	Cu	25,986	26,512	26,582	26,360	0,326
	Fe	17,679	17,559	17,479	17,572	0,101
	Zn	3,601	3,811	3,761	3,724	0,110
	Ni	3,329	2,539	2,489	2,786	0,471
	Ag (ppm)	89,747	89,627	89,547	89,640	0,101
3	Cu	45,324	46,093	46,163	45,860	0,466
	Fe	18,553	18,433	18,353	18,446	0,101
	Zn	4,547	4,427	4,347	4,440	0,101
	Ni	3,381	3,261	3,181	3,274	0,101
	Ag (ppm)	224,307	224,187	224,107	224,200	0,101

Πίνακας Π 13

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.32 (σελ. 105).

A/A	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)				Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
1	Cu	26,420	26,840	26,300	26,520	0,284
	Fe	18,848	19,296	19,247	19,130	0,246
	Zn	4,673	4,623	4,205	4,500	0,257
	Ni	2,477	2,785	2,629	2,630	0,154
2	Cu	31,577	31,033	31,080	31,230	0,301
	Fe	20,150	19,440	19,691	19,760	0,360
	Zn	4,387	4,451	4,933	4,590	0,298
	Ni	2,449	3,238	2,832	2,840	0,395
3	Cu	38,043	38,101	38,967	38,370	0,518
	Fe	20,299	20,776	20,456	20,510	0,243
	Zn	4,647	4,522	5,021	4,730	0,260
	Ni	2,404	4,054	3,201	3,220	0,825

Πίνακας Π 14

Αναλυτικά αποτελέσματα πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.34 (σελ.108).

Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος																				
A/A	Cu					Fe					Zn					Ni				
	g/l				Τυπική απόκλιση	g/l				Τυπική απόκλιση	g/l				Τυπική απόκλιση	g/l				Τυπική απόκλιση
	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος	
1	6,625	6,744	6,731	6,700	0,065	1,327	1,180	1,411	1,306	0,117	1,720	2,404	2,125	2,083	0,344	1,167	1,355	1,261	1,261	0,094
2	12,902	11,944	12,120	12,322	0,510	10,093	10,321	9,481	9,965	0,434	2,602	4,715	3,692	3,670	1,057	2,048	2,554	2,295	2,299	0,253
3	21,593	21,857	21,343	21,598	0,257	5,186	5,536	4,955	5,226	0,293	6,091	6,621	6,341	6,351	0,265	3,731	4,844	4,270	4,282	0,557
4	22,031	23,986	23,520	23,179	1,021	1,924	1,855	1,960	1,913	0,053	1,935	2,968	2,507	2,470	0,517	1,594	1,936	1,762	1,764	0,171
5	44,704	45,545	43,798	44,682	0,874	12,410	12,648	11,616	12,225	0,540	4,536	4,622	5,093	4,750	0,300	3,089	3,971	3,517	3,526	0,441
6	81,562	82,219	82,727	82,169	0,584	7,577	8,235	7,150	7,654	0,547	9,647	8,703	9,109	9,153	0,474	6,235	7,012	6,093	6,447	0,495
7	32,833	32,997	31,845	32,558	0,623	5,935	6,382	5,643	5,987	0,372	1,935	2,968	2,507	2,470	0,517	1,593	1,935	1,761	1,764	0,171

Πίνακας Π 15

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.36 (σελ. 112).

Α/Α	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)			
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος
1	Cu	61,166 ±0,391	60,143 ±0,391	60,069 ±0,391	60,459 ±0,226
	Fe	14,348 ±0,678	15,193 ±0,678	15,578 ±0,678	15,040 ±0,391
	Zn	4,698 ±0,319	4,870 ±0,319	5,252 ±0,319	4,940 ±0,184
	Ni	3,381 ±0,251	3,647 ±0,251	3,553 ±0,251	3,527 ±0,145
2	Cu	65,033 ±0,391	64,866 ±0,391	64,626 ±0,391	64,842 ±0,226
	Fe	14,204 ±0,678	15,179 ±0,678	15,718 ±0,678	15,034 ±0,391
	Zn	4,502 ±0,319	5,124 ±0,319	5,191 ±0,319	4,939 ±0,184
	Ni	3,906 ±0,251	3,466 ±0,251	3,207 ±0,251	3,526 ±0,145
3	Cu	65,517 ±0,391	65,337 ±0,391	65,117 ±0,391	65,324 ±0,226
	Fe	14,362 ±0,678	15,207 ±0,678	15,592 ±0,678	15,054 ±0,391
	Zn	4,679 ±0,319	4,853 ±0,319	5,235 ±0,319	4,922 ±0,184
	Ni	3,532 ±0,251	3,286 ±0,251	3,712 ±0,251	3,510 ±0,145

*Τα πειραματικά σφάλματα έχουν υπολογιστεί με 12 βαθμούς ελευθερίας και μετά από έλεγχο της ομοιογένειας των εκτιμητριών των διακυμάνσεων με τη δοκιμή Cochran.

Πίνακας Π 16

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.38 (σελ. 114).

A/A	Συγκέντρωση κυοφορούντος διαλύματος																			
	Cu					Fe					Zn					Ni				
	g/l				Τυπική απόκλιση	g/l				Τυπική απόκλιση	g/l				Τυπική απόκλιση	g/l				Τυπική απόκλιση
	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσο όρος	
1	12,556	12,155	12,255	12,322	0,209	9,927	10,408	9,560	9,965	0,425	2,777	4,474	3,759	3,67	0,852	2,301	2,298	2,298	2,299	0,00
2	45,322	43,865	44,859	44,682	0,744	12,119	13,095	11,462	12,225	0,822	3,632	4,963	5,655	4,75	1,028	3,528	3,528	3,528	3,528	0,00
3	64,509	65,006	65,011	64,842	0,288	14,872	15,320	14,928	15,040	0,244	3,696	5,308	5,816	4,94	1,107	3,518	3,541	3,524	3,528	0,01
4	21,599	21,599	21,597	21,598	0,001	5,046	5,406	5,226	5,226	0,180	6,544	6,535	5,974	6,351	0,327	4,28	4,287	4,279	4,282	0,00
5	81,903	81,907	82,697	82,169	0,457	7,686	7,660	7,616	7,654	0,035	8,764	9,17	9,525	9,153	0,381	6,462	6,437	6,442	6,447	0,01
6	120,27	121,25	120,082	120,53	0,627	24,685	24,190	22,966	23,947	0,885	9,695	10,044	9,901	9,88	0,175	6,949	6,947	6,948	6,948	0,00
7	32,792	32,777	32,237	32,602	0,316	17,049	16,819	15,812	16,560	0,658	4,597	4,888	5,327	4,937	0,367	2,887	2,903	2,892	2,894	0,01
8	62,480	62,280	62,776	62,512	0,250	19,045	19,096	17,644	18,595	0,824	4,599	4,891	5,33	4,94	0,368	3,525	3,53	3,524	3,526	0,00
9	65,624	65,624	66,783	66,010	0,669	22,512	23,068	21,875	22,485	0,597	4,345	5,007	5,465	4,939	0,563	3,532	3,51	3,53	3,524	0,01
10	53,341	53,344	52,927	53,204	0,240	44,710	43,993	44,320	44,341	0,359	9,047	10,746	9,817	9,87	0,851	6,973	6,983	6,98	6,979	0,01
11	111,56	111,56	111,942	111,69	0,221	44,573	44,971	45,359	44,968	0,393	9,05	10,755	9,823	9,876	0,854	7,055	7,086	6,988	7,043	0,05
12	132,03	131,73	132,299	132,02	0,285	44,642	45,042	45,226	44,970	0,299	9,761	9,714	10,147	9,874	0,238	6,925	7,057	7,181	7,054	0,13

Πίνακας Π 17

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.41 (σελ. 118).

Α/Α	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)		
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος
1	Cu	7,637 ±0,153	7,663 ±0,153	7,650 ±0,108
	Fe	0,621 ±0,076	0,599 ±0,076	0,610 ±0,054
	Zn	0,214 ±0,016	0,176 ±0,016	0,195 ±0,011
	Ni	0,125 ±0,003	0,130 ±0,003	0,128 ±0,002
2	Cu	4,721 ±0,153	4,479 ±0,153	4,600 ±0,108
	Fe	0,633 ±0,076	0,437 ±0,076	0,535 ±0,054
	Zn	0,185 ±0,016	0,165 ±0,016	0,175 ±0,011
	Ni	0,124 ±0,003	0,126 ±0,003	0,125 ±0,002
3	Cu	2,320 ±0,153	1,930 ±0,153	2,125 ±0,108
	Fe	0,569 ±0,076	0,411 ±0,076	0,490 ±0,054
	Zn	0,170 ±0,016	0,150 ±0,016	0,160 ±0,011
	Ni	0,117 ±0,003	0,123 ±0,003	0,120 ±0,002
4	Cu	0,779 ±0,153	0,521 ±0,153	0,650 ±0,108
	Fe	0,329 ±0,076	0,259 ±0,076	0,294 ±0,054
	Zn	0,100 ±0,016	0,100 ±0,016	0,106 ±0,011
	Ni	0,114 ±0,003	0,116 ±0,003	0,115 ±0,002
5	Cu	0,150 ±0,153	0,094 ±0,153	0,122 ±0,108
	Fe	0,144 ±0,076	0,135 ±0,076	0,122 ±0,054
	Zn	0,090 ±0,016	0,106 ±0,016	0,098 ±0,011
	Ni	0,108 ±0,003	0,106 ±0,003	0,107 ±0,002
6	Cu	0,120 ±0,153	0,090 ±0,153	0,105 ±0,108
	Fe	0,120 ±0,076	0,111 ±0,076	0,105 ±0,054
	Zn	0,058 ±0,016	0,082 ±0,016	0,070 ±0,011
	Ni	0,103 ±0,003	0,097 ±0,003	0,100 ±0,002

*Τα πειραματικά σφάλματα έχουν υπολογιστεί με 24 βαθμούς ελευθερίας και μετά από έλεγχο της ομοιογένειας των εκτιμητριών των διακυμάνσεων με τη δοκιμή Cochran.

Πίνακας Π 18

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.42 (σελ. 119).

A/A	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)		
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος
1	Cu	1,838 ±0,009	1,942 ±0,009	1,890 ±0,006
	Fe	0,384 ±0,009	0,376 ±0,009	0,380 ±0,006
	Zn	0,513 ±0,009	0,591 ±0,009	0,552 ±0,006
	Ni	0,416 ±0,009	0,424 ±0,009	0,420 ±0,006
2	Cu	0,820 ±0,009	1,030 ±0,009	0,925 ±0,006
	Fe	0,405 ±0,009	0,395 ±0,009	0,400 ±0,006
	Zn	0,565 ±0,009	0,601 ±0,009	0,583 ±0,006
	Ni	0,439 ±0,009	0,441 ±0,009	0,440 ±0,006
3	Cu	0,738 ±0,009	0,412 ±0,009	0,575 ±0,006
	Fe	0,384 ±0,009	0,376 ±0,009	0,380 ±0,006
	Zn	0,491 ±0,009	0,665 ±0,009	0,578 ±0,006
	Ni	0,451±0,009	0,449 ±0,009	0,450 ±0,006
4	Cu	0,315±0,009	0,459±0,009	0,387 ±0,006
	Fe	0,615±0,009	0,585 ±0,009	0,600 ±0,006
	Zn	0,844 ±0,009	1,100 ±0,009	0,972 ±0,006
	Ni	0,662 ±0,009	0,688 ±0,009	0,675 ±0,006

*Τα πειραματικά σφάλματα έχουν υπολογιστεί με 6 βαθμούς ελευθερίας και μετά από έλεγχο της ομοιογένειας των εκτιμητριών των διακυμάνσεων με τη δοκιμή Cochran.

Πίνακας Π 19

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.45 (σελ. 122).

Α/Α	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)			Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος	
1	Cu	14,518	13,282	13,9	0,874
	Fe	0,526	0,504	0,515	0,016
	Zn	0,142	0,168	0,155	0,018
	Ni	0,457	0,293	0,375	0,116
2	Cu	9,212	8,888	9,05	0,229
	Fe	0,447	0,433	0,44	0,010
	Zn	0,131	0,129	0,13	0,001
	Ni	0,388	0,252	0,32	0,096
3	Cu	7,364	7,356	7,36	0,006
	Fe	0,386	0,378	0,382	0,006
	Zn	0,134	0,14	0,137	0,004
	Ni	0,335	0,305	0,32	0,021
4	Cu	5,504	5,816	5,66	0,221
	Fe	0,429	0,417	0,423	0,008
	Zn	0,129	0,121	0,125	0,006
	Ni	0,388	0,252	0,32	0,096
5	Cu	4,301	4,819	4,56	0,366
	Fe	0,384	0,376	0,38	0,006
	Zn	0,125	0,105	0,115	0,014
	Ni	0,44	0,2	0,32	0,170
6	Cu	1,698	2,662	2,18	0,682
	Fe	0,216	0,224	0,22	0,006
	Zn	0,124	0,1	0,112	0,017
	Ni	0,35	0,29	0,32	0,042

Πίνακας Π 20

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.46 (σελ. 123).

Α/Α	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)			Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος	
1	Cu	4,069	4,371	4,22	0,214
	Fe	0,151	0,165	0,158	0,010
	Zn	0,844	0,796	0,82	0,034
	Ni	0,508	0,324	0,416	0,130
2	Cu	1,146	1,254	1,2	0,076
	Fe	0,145	0,159	0,152	0,010
	Zn	0,789	0,731	0,76	0,041
	Ni	0,459	0,295	0,377	0,116
3	Cu	0,214	0,332	0,273	0,083
	Fe	0,132	0,148	0,14	0,011
	Zn	0,77	0,71	0,74	0,042
	Ni	0,439	0,283	0,361	0,110
4	Cu	0,102	0,122	0,112	0,014
	Fe	0,136	0,152	0,144	0,011
	Zn	0,407	0,387	0,397	0,014
	Ni	0,269	0,183	0,226	0,061

Πίνακας Π 21

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.49 (σελ. 126).

Α/Α	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)			Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος	
1	Cu	14,277	13,083	13,68	0,844
	Fe	0,752	0,708	0,73	0,031
	Zn	0,153	0,209	0,181	0,040
	Ni	0,531	0,337	0,434	0,137
2	Cu	10,635	10,065	10,35	0,403
	Fe	0,657	0,623	0,64	0,024
	Zn	0,149	0,195	0,172	0,033
	Ni	0,53	0,336	0,433	0,137
3	Cu	7,244	7,256	7,25	0,008
	Fe	0,647	0,613	0,63	0,024
	Zn	0,149	0,195	0,172	0,033
	Ni	0,53	0,336	0,433	0,137
4	Cu	5,001	5,399	5,2	0,281
	Fe	0,647	0,613	0,63	0,024
	Zn	0,148	0,192	0,17	0,031
	Ni	0,52	0,33	0,425	0,134
5	Cu	3,087	3,813	3,45	0,513
	Fe	0,626	0,594	0,61	0,023
	Zn	0,148	0,19	0,169	0,030
	Ni	0,52	0,33	0,425	0,134
6	Cu	1,884	2,816	2,35	0,659
	Fe	0,615	0,585	0,6	0,021
	Zn	0,148	0,19	0,169	0,030
	Ni	0,52	0,33	0,425	0,134

Πίνακας Π 22

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.50 (σελ. 128).

A/A	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)			Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος	
1	Cu	5,559	4,841	5,2	0,508
	Fe	0,399	0,389	0,394	0,007
	Zn	0,126	0,11	0,118	0,011
	Ni	0,511	0,329	0,42	0,129
2	Cu	1,385	1,455	1,42	0,049
	Fe	0,379	0,371	0,375	0,006
	Zn	0,125	0,107	0,116	0,013
	Ni	0,54	0,34	0,44	0,141
3	Cu	0,519	0,681	0,6	0,115
	Fe	0,275	0,277	0,276	0,001
	Zn	0,122	0,092	0,107	0,021
	Ni	0,551	0,349	0,45	0,143
4	Cu	0,548	0,552	0,55	0,003
	Fe	0,295	0,289	0,292	0,004
	Zn	0,119	0,081	0,1	0,027
	Ni	0,835	0,515	0,675	0,226

Πίνακας Π 23

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.53 (σελ. 130).

Α/Α	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)			Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος	
1	Cu	6,751	6,849	6,8	0,069
	Fe	M.A.	M.A.	M.A.	-
	Zn	M.A.	M.A.	M.A.	-
	Ni	0,12	0,14	0,13	0,014
2	Cu	7,736	7,664	7,7	0,051
	Fe	0,037	0,043	0,04	0,004
	Zn	0,15	0,19	0,17	0,028
	Ni	0,397	0,623	0,51	0,160
3	Cu	8,228	8,072	8,15	0,110
	Fe	1,298	1,722	1,51	0,300
	Zn	1,11	1,39	1,25	0,198
	Ni	2,913	3,007	2,96	0,066

*Μη ανιχνεύσιμο

Πίνακας Π 24

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.54 (σελ. 132).

Α/Α	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)			Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος	
1	Cu	11,947	11,153	11,55	0,561
	Fe	0,432	0,568	0,5	0,096
	Zn	0,344	0,416	0,38	0,051
	Ni	0,456	0,644	0,55	0,133
2	Cu	7,736	7,664	7,7	0,051
	Fe	0,32	0,42	0,37	0,071
	Zn	0,188	0,192	0,19	0,003
	Ni	0,451	0,469	0,46	0,013
3	Cu	3,907	4,493	4,2	0,414
	Fe	0,32	0,42	0,37	0,071
	Zn	0,166	0,154	0,16	0,008
	Ni	0,503	0,417	0,46	0,061
4	Cu	1,725	2,685	2,205	0,679
	Fe	0,269	0,351	0,31	0,058
	Zn	0,158	0,162	0,16	0,003
	Ni	0,437	0,543	0,49	0,075

Πίνακας Π 25

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.57 (σελ. 134).

Α/Α	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)			Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος	
1	Cu	2,649	3,451	3,05	0,567
	Fe	0,192	0,248	0,22	0,040
	Zn	M.A.	M.A.	M.A.	-
	Ni	0,097	0,043	0,07	0,038
2	Cu	6,314	6,486	6,4	0,122
	Fe	0,458	0,602	0,53	0,102
	Zn	0,051	0,049	0,05	0,001
	Ni	0,162	0,138	0,15	0,017
3	Cu	7,353	7,347	7,35	0,004
	Fe	6,669	8,871	7,77	1,557
	Zn	0,061	0,059	0,06	0,001
	Ni	0,812	0,628	0,72	0,130

*Μη ανιχνεύσιμο

Πίνακας Π 26

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.58 (σελ. 136).

Α/Α	Μέταλλο	Συγκέντρωση στο κυοφορούν διάλυμα (g/l)			Τυπική Απόκλιση
		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Μέσος Όρος	
1	Cu	12,166	11,334	11,75	0,588
	Fe	0,26	0,34	0,3	0,057
	Zn	0,138	0,142	0,14	0,003
	Ni	0,029	0,031	0,03	0,001
2	Cu	7,408	7,392	7,4	0,011
	Fe	0,14	0,18	0,16	0,028
	Zn	0,061	0,059	0,06	0,001
	Ni	0,007	0,013	0,01	0,004
3	Cu	3,962	4,538	4,25	0,407
	Fe	0,089	0,111	0,1	0,016
	Zn	0,022	0,018	0,02	0,003
	Ni	0,011	0,009	0,01	0,001
4	Cu	1,774	2,726	2,25	0,673
	Fe	0,072	0,088	0,08	0,011
	Zn	M.A.*	M.A.*	M.A.*	-
	Ni	0,011	0,009	0,01	0,001

*Μη ανιχνεύσιμο

Πίνακας Π 27

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.61 (σελ. 142).

Α/Α	Συγκέντρωση αργύρου στο διάλυμα νιτρικού οξέος mg/l				
	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
1	71,32	95,03	86,1	84,15	11,97
2	71,41	95,17	86,22	84,27	12,00
3	71,32	95,03	86,1	84,15	11,97
4	71,25	94,95	86,02	84,07	11,97
5	74,53	99,62	90,18	88,11	12,67
6	74,92	100,16	90,66	88,58	12,75
7	47,33	48,79	49,17	48,43	0,97
8	77,15	101,95	92,74	90,61	12,54
9	45,49	55,49	51,89	50,95	5,06
10	74,52	99,59	90,15	88,09	12,66
11	103,79	130,52	121,46	118,59	13,59
12	44,29	53,73	50,34	49,45	4,78
13	73,23	97,27	88,26	86,25	12,14
14	103,2	130,39	121,09	118,23	13,82
15	71,64	95,51	86,52	84,55	12,06
16	80,98	108,44	98,15	95,86	13,87

Πίνακας Π 28

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.64 (σελ. 145).

Α/Α	Συγκέντρωση αργύρου στο διάλυμα νιτρικού οξέος				
	mg/l				
	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
1	67,24	80,03	75,96	74,41	6,53
2	89,47	49,8	84,42	74,57	21,59
3	90,34	71,1	76,41	79,28	9,94
4	75,5	91,1	85,85	84,15	7,94

Πίνακας Π 29

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.66 (σελ. 147).

Α/Α	Συγκέντρωση αργύρου στο διάλυμα νιτρικού οξέος				
	mg/l				
	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
1	41,91	46,83	53,47	47,4	5,80
2	75,98	103,36	89,55	89,63	13,69
3	209,17	121,69	154,88	161,91	44,16
4	44,96	33,62	62,49	47,02	14,55
5	75,97	103,56	89,36	89,63	13,80
6	140,07	204,15	134,21	159,48	38,80

Πίνακας Π 30

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.68 (σελ. 149).

Α/Α	Συγκέντρωση αργύρου στο διάλυμα νιτρικού οξέος				
	mg/l				
	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
1	73,29	94,02	86,52	84,61	10,50
2	87,29	113,30	103,91	101,50	13,17
3	94,01	122,77	112,38	109,72	14,56
4	103,55	140,46	126,68	123,56	18,65

Πίνακας Π 31

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.70 (σελ. 151).

Α/Α	Συγκέντρωση αργύρου στο διάλυμα νιτρικού οξέος (mg/l)				
	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	Τυπική Απόκλιση
1	62	61	60	61	1,00
2	244	234	230	236	7,21
3	411	396	423	410	13,53
4	529	561	527	539	19,08
5	567	577	602	582	18,03
6	583	581	615	593	19,08
7	378	366	363	369	7,94
8	520	531	506	519	12,53
9	683	622	654	653	30,51
10	776	802	799	792	14,22
11	833	867	861	854	18,15
12	870	876	870	872	3,46

Πίνακας Π 32

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.72 (σελ. 154).

Α/Α	Συγκέντρωση χρυσού στο κυοφορούν διάλυμα					Συγκέντρωση αργύρου στο κυοφορούν διάλυμα				
	mg/l				Τυπική Απόκλιση	mg/l				Τυπική Απόκλιση
	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
1	35,07	30,67	33,27	33	2,21	1,09	1,99	1,87	1,65	0,49
2	58,38	72,02	67,22	65,87	6,92	2,75	2,71	3,1	2,85	0,21
3	141,29	161,68	160,36	154,44	11,41	11,17	10,13	10,71	10,67	0,52
4	230,2	250,24	266,82	249,08	18,34	18,5	18,32	17,7	18,17	0,42

Πίνακας Π 33

Αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές του Πίνακα 6.74 (σελ. 157).

A/A	Συγκέντρωση χρυσού στο κυοφορούν διάλυμα					Συγκέντρωση αργύρου στο κυοφορούν διάλυμα				
	mg/l				Τυπική Απόκλιση	mg/l				Τυπική Απόκλιση
	Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος		Επανάληψη 1	Επανάληψη 2	Επανάληψη 3	Μέσος Όρος	
1	58,58	70,83	66,67	65,36	6,23	21,67	16,87	18,86	19,14	2,41
2	19,64	8,11	16,45	14,73	5,95	19,43	15,63	19,87	18,31	2,33
3	M.A.*	M.A.*	M.A.*	-	-	19,65	12,22	16,51	16,12	3,73
4	M.A.*	M.A.*	M.A.*	-	-	15,97	10,43	13,13	13,18	2,77
5	M.A.*	M.A.*	M.A.*	-	-	8,80	6,26	8,84	7,97	1,48

*Μη ανιχνεύσιμο