ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Ηλεκτρολυτικός Καθαρισμός Scrap Χαλκού με Περιστρεφόμενη Άνοδο

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τριανταφυλλίδης Μάριος

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος

Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2025

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Ηλεκτρολυτικός Καθαρισμός Scrap Χαλκού με Περιστρεφόμενη Άνοδο

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τριανταφυλλίδης Μάριος

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 10/10/2025

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

Ευθύμιος Μπαλωμένος, Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

Σπυρίδων Παπαευθυμίου, Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά τη χρονική περίοδο Μαρτίου 2025 – Οκτωβρίου 2025.

Στα πλαίσια ολοκλήρωσης της θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τον επιβλέποντα Καθηγητή, κ. Δημήτριο Πάνια, για την ανάθεση του θέματος, την επιστημονική υποστήριξη, τις πολύτιμες συμβουλές και την καθοδήγησή που μου πρόσφερε τόσο κατά την διάρκεια της εργασίας μου, αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια φοίτησής μου στη Σχολή Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Μηχανικών.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο Διδάκτορα Μεταλλουργίας, κ. Μιχάλη Βαφεία για την στήριξη και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής διατριβής μου, την μαθησιακή κατάρτιση που μου παρείχε και κυρίως για την και καταλυτική συμβολή του στην σύνταξη της εργασίας.

Επίσης, τις ευχαριστίες μου απευθύνω στις ερευνήτριες Αμαλία Μπέμπελου και Λήδα Γκίβαλου για την υπομονή τους, την εργαστηριακή τους κατάρτιση και για την καθοδήγησή τους στο κομμάτι διεξαγωγής των πειραμάτων. Αναγκαία κρίνεται και η αναφορά στο προσωπικό του Αναλυτικού Εργαστηρίου του Τομέα Μεταλλουργίας του ΕΜΠ, που ανέλαβε το σύνολο των αναλύσεων των μεταλλοφόρων διαλυμάτων.

Τέλος, ένα ευχαριστώ από καρδιάς οφείλω στην οικογένειά μου για την στήριξη που επέδειξαν όλα αυτά τα χρόνια, καθώς ακόμη και από μακριά η συνεισφορά τους ήταν σημαντική.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η αναβάθμιση scrap χαλκού χαμηλής ποιότητας με ηλεκτρολυτικό καθαρισμό σε κελί με τρισδιάστατη περιστρεφόμενη άνοδο. Σκοπός της συγκεκριμένης μελέτης είναι η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της διεργασίας του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού σε σχέση με την καθαρότητα του παραγόμενου χαλκού, την απόδοση του ρεύματος και την ειδική ενεργειακή κατανάλωση. Σημειώνεται ότι η πρώτη ύλη για το σύνολο των πειραμάτων παρασχέθηκε από την «ΕΛΒΑΛΧΑΛΚΟΡ Α.Ε.». Το scrap ήταν τεμαχισμένο σε μέγεθος 1-2 cm, με περιεκτικότητα σε χαλκό ίση με 98.6 %wt.

Βασική καινοτομία της παρούσας εργασίας είναι ο ίδιος ο τρόπος επεξεργασίας του scrap. Η διεργασία ηλεκτρολυτικού καθαρισμού – δηλαδή μία ηλεκτρομεταλλουργική διεργασία – δεν εφαρμόζεται στη δευτερογενή μεταλλουργία του χαλκού. Αντ’ αυτού η βιομηχανία ανακύκλωσης στηρίζεται σε πυρομεταλλουργικές μεθόδους επεξεργασίας. Καινοτομία αποτελεί ακόμη ο τρόπος που εισάγεται η πρώτη ύλη στη διεργασία. Το scrap δεν χυτεύεται σε πλάκες όπως συμβαίνει συμβατικά σε μονάδες ηλεκτρόλυσης, αλλά τοποθετείται σε κάδο όπως αυτό παραλαμβάνεται από τον προμηθευτή. Ο εν λόγω κάδος περιστρέφεται καθ’ όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Το σύνολο των πειραματικών εργασιών ολοκληρώθηκε σε δύο φάσεις. Σε πρώτο χρόνο έλαβαν χώρα δοκιμές απολάδωσης του scrap με στόχο την εκτίμηση της περιεκτικότητάς τους σε έλαια τα οποία θα μπορούσαν δυνητικά να παρεμποδίσουν τη διεργασία. Σε δεύτερο χρόνο διερευνήθηκε η διεργασία ηλεκτρολυτικού καθαρισμού. Εξετάστηκαν οι τρεις λειτουργικές παράμετροι με τον μεγαλύτερο αντίκτυπο στη μέθοδο. Αυτές ήταν η πυκνότητα του ρεύματος, η ταχύτητα περιστροφής του κάδου και η θερμοκρασία του διαλύματος του ηλεκτρολύτη. Τέλος πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας που θα αναδείκνυε την συμπεριφορά του συστήματος σε βάθος χρόνου.

Διαπιστώθηκε ότι σε κάθε περίπτωση παράγεται χαλκός υψηλής καθαρότητας (>99.99%). Τυχόν ακαθαρσίες εμφανίζονταν σε επίπεδα ppm και αφορούσαν κατά κύριο λόγο στοιχεία όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο. Κατά την πορεία προέκυψαν προκλήσεις που σχετίζονται με τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Είναι ζητήματα που θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου στο μέλλον.

ABSTRACT

The subject of this thesis is the upgrading of low-quality copper scrap through electrolytic refining in a cell with a three-dimensional rotating anode. The purpose of this study is to optimize the parameters of the electrorefining process in relation to the purity of the copper produced, the current efficiency, and the specific energy consumption. It should be noted that the raw material for all experiments was provided by ELVALHALCOR S.A. The scrap was shredded into 1-2 cm pieces, with a copper content of 98.6% wt.

The main innovation of this work lies in the method used to process scrap. The electrorefining process—i.e., an electrometallurgical process—is not used in secondary metallurgical processing of copper. Instead, the recycling industry relies on pyrometallurgical processing methods. Another innovation is the way in which the raw material is introduced into the process. The scrap is not cast into slabs, as is conventionally done in electrolysis plants, but is placed in a barrel as received from the supplier. This barrel rotates throughout the whole duration of the experiment.

The experimental work was completed in two phases. At first, electrolytic degreasing tests were carried out to estimate the oil content. Excessive oil content could potentially interfere with the process. In the second phase, the electrolytic cleaning process was investigated. The three operating parameters with the greatest impact on the method were examined. These were the current density, the rotation speed of the bucket, and the temperature of the electrolyte solution. Finally, a longer-term experiment was conducted to demonstrate the behavior of the system over time.

It was found that high-purity copper is produced in all cases. Any impurities appeared at ppm levels and mainly concerned elements such as iron, zinc, and aluminum. Challenges related to the reactor design arose during the process. These issues should be taken into account for future optimization of the method.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 1

ABSTRACT 2

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 6

2. Cu SCRAP 7

2.1. Βασικά Στοιχεία για το Μέταλλο 7

2.2. Ταξινόμηση Scrap Cu 8

2.2.1. Ταξινόμηση Βάσει της Προέλευσης του Scrap 9

2.2.2. Ταξινόμηση Βάσει της Καθαρότητας του Scrap 10

2.2.3. No.2 Scrap 11

2.3. Τρέχουσες Μέθοδοι Αναβάθμισης Scrap Cu 13

2.3.1. Ανακύκλωση Scrap κατά την Πρωτογενή Παραγωγή Cu 13

2.3.1.1. Κατανάλωση Scrap στο Στάδιο Ταχείας Τήξης 13

2.3.1.2. Κατανάλωση Scrap στο Στάδιο Μεταλλαγής της Matte 14

2.3.2. Ανακύκλωση Scrap σε Μονάδες Δευτερογενούς Επεξεργασίας 15

2.3.2.1. Επεξεργασία Scrap Υψηλής Καθαρότητας 15

2.3.2.2. Επεξεργασία Scrap Χαμηλής Καθαρότητας 16

3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Cu 18

3.1. Βασικές Αρχές της Ηλεκτρόλυσης 18

3.2. Ανοδικές Ηλεκτροχημικές Δράσεις 20

3.2.1. Στοιχεία που Διαλύονται Ανοδικά 21

3.2.2. Ακαθαρσίες που Προκαλούν Λειτουργικά Προβλήματα 23

3.2.3. Ανοδική Ιλύς 25

3.3. Βιομηχανική Εφαρμογή της Διεργασίας 26

3.3.1. Ηλεκτρολύτης 26

3.3.2. Χαρακτηριστικά Λειτουργίας και Σχεδιασμού 28

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ 29

4.1. Εισαγωγή – Επιλογή Πειραματικής Μεθοδολογίας 29

4.2. Εξοπλισμός και Οργανολογία 30

4.2.1. Πειραματική Διάταξη 30

4.2.2. Χημικές Αναλύσεις 33

4.3. Σχεδιασμός Εργαστηριακών Δοκιμών 33

4.3.1. Σταθερές Παράμετροι 33

4.3.2. Εξεταζόμενες Παράμετροι 36

4.3.2.1. Πυκνότητα Ρεύματος 36

4.3.2.2. Ταχύτητα Περιστροφής 37

4.3.2.3. Θερμοκρασία 38

4.3.3. Προγραμματισμός Εργαστηριακών Δοκιμών 39

4.4. Διενέργεια Πειραματικών Δοκιμών 40

4.5. Αξιολόγηση των Αποτελεσμάτων 41

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ 44

5.1. Δοκιμές Ηλεκτροχημικής Απολάδωσης 44

5.1.1. Αξιολόγηση της Διεργασίας με τη Μέθοδο PERC 45

5.2. Δοκιμές Ηλεκτρολυτικού Καθαρισμού 47

5.2.1. $1^{η}$ Πειραματική Σειρά – Επίδραση της Πυκνότητας Ρεύματος 47

5.2.2. $2^{η}$ Πειραματική Σειρά – Επίδραση της Ταχύτητας Περιστροφής 54

5.2.2.1. Δοκιμές με j = 150 A/m^2 54

5.2.2.2. Δοκιμές σε αυξημένη πυκνότητα ρεύματος j = 200 A/m^2 58

5.2.3. $3^{η}$ Πειραματική Σειρά – Επίδραση της Θερμοκρασίας 61

5.2.4. Πείραμα Μακράς Χρονικής Διάρκειας 64

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 68

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 70

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ 73

Μέθοδος PERC 73

Πειράματα Ηλεκτρολυτικού Καθαρισμού 73

Διαλυτοποίηση Καθόδων.....74

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην σύγχρονη εποχή έχει παρατηρηθεί ραγδαία αύξηση της ζήτησης του χαλκού, φαινόμενο που σχετίζεται με τον κρίσιμο ρόλο του μετάλλου σε εφαρμογές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, στην κατασκευή ηλεκτρικών οχημάτων και στην ανάπτυξη της ψηφιακής υποδομής. Με την ταχεία εξάντληση πλούσιων κοιτασμάτων χαλκού, δημιουργείται η ανάγκη για την αναζήτηση εναλλακτικών πηγών μετάλλου. Ταυτόχρονα, οι ενεργειακές και περιβαλλοντικές προκλήσεις που συνάδουν των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας δευτερογενών υλικών καθιστούν αναγκαία την καθιέρωση πιο καθαρών τεχνολογιών. Έτσι, με την ανάπτυξη καινοτόμων μεταλλουργικών διεργασιών θα ευθυγραμμιστεί η κάλυψη της ζήτησης σε χαλκό με τους στόχους βιωσιμότητας που θέτει η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία μέχρι και τα μέσα του 21^{ου} αιώνα.

Στο πλαίσιο αυτό συντίθεται η παρούσα εργασία που πραγματοποιήθηκε την χρονική περίοδο Μάρτιος – Οκτώβριος 2025 στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ως εναλλακτική πηγή μετάλλου χρησιμοποιείται scrap ποιότητας No.2. Η δυνατότητα αξιοποίησης αυτού διερευνάται με τη μέθοδο ηλεκτρολυτικού καθαρισμού με την χρήση περιστρεφόμενου κάδου. Απώτερο σκοπό αποτελεί η στήριξη της ελληνικής μεταποιητικής βιομηχανίας του χαλκού. Παρουσιάζεται τόσο η βιβλιογραφική ανασκόπηση που σχετίζεται με το θέμα όσο και η πειραματική διαδικασία που αναπτύχθηκε.

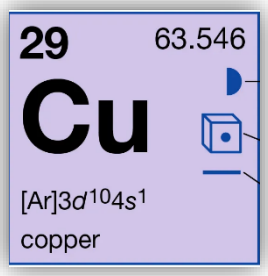
Η εργασία χωρίζεται σε 2 τμήματα. Το πρώτο τμήμα περιλαμβάνει τα κεφάλαια 2 και 3 που αφορούν τη βιβλιογραφική ανασκόπηση που σχετίζεται με το ερευνητικό θέμα. Πιο ειδικά, στο κεφάλαιο 2 γίνεται μία καθολική αναφορά στο scrap του χαλκού. Παρουσιάζεται ο τρόπος ταξινόμησης του τελευταίου βάσει της προέλευσής του αλλά και βάσει της καθαρότητάς του. Επιπλέον, αναφέρονται οι τρέχουσες μέθοδοι αναβάθμισης του scrap με στόχο την σύγκριση αυτών με την τεχνολογία που παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία. Στο 3^{ο} κεφάλαιο παρουσιάζεται ο κεντρικός θεματικός άξονας της εργασίας. Γίνεται αναφορά στη διεργασία ηλεκτρολυτικού καθαρισμού όπως αυτή εφαρμόζεται στην πρωτογενή μεταλλουργία του χαλκού, ενώ ακόμη παρατίθενται στοιχεία βιομηχανικής σχεδίασης της μεθόδου.

Το δεύτερο τμήμα περιλαμβάνει τα κεφάλαια 4,5,6 και είναι το πειραματικό μέρος της εργασίας. Στο κεφάλαιο 4 τεκμηριώνεται η επιλογής της πειραματικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε και παρουσιάζονται στοιχεία που αφορούν στον σχεδιασμό και τη διενέργεια των πειραμάτων. Στο κεφάλαιο 5 γίνεται σχολιασμός των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις δοκιμές απολάδωσης και τις δοκιμές ηλεκτρολυτικού καθαρισμού. Εν τέλει, στο 6^{ο} κεφάλαιο γίνεται μία σύνοψη των κύριων ευρημάτων της πειραματικής διαδικασίας και δίδεται έμφαση σε βελτιστοποιήσεις που θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν για την εξέλιξη της εν λόγω τεχνολογίας στο μέλλον.

2. Cu SCRAP

2.1. Βασικά Στοιχεία για το Μέταλλο

Ο χαλκός (Cu) αποτελεί ένα μεταλλικό στοιχείο με ποικίλες χρήσεις και εφαρμογές, ευρέως γνωστό για την ηλεκτρική και θερμική του αγωγιμότητα. Έχει ατομικό αριθμό ίσο με 29, που τον τοποθετεί στην 11η ομάδα του περιοδικού πίνακα μαζί με ευγενή μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος. Είναι σχετικά βαρύ μέταλλο με την πυκνότητά του να ανέρχεται στα 8.96 gr/cm^3. Τήκεται στους 1.084 °C και μεταβαίνει στην αέρια φάση στους 2.562 °C, γεγονός που τον καθιστά σταθερό σ' ένα ευρύ φάσμα συνθηκών [1]. Τέλος, φέρει χαρακτηριστική κοκκινωπή – πορτοκαλί όψη.



Εικόνα 1 *: Ιδιότητες του χαλκού [13].*

Όπως αναφέρθηκε, μία από τις κρίσιμες ιδιότητες του χαλκού είναι η υψηλή ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Είναι το πιο αγώγιμο μέταλλο αμέσως μετά τον άργυρο, ο οποίος είναι σαφώς κατά πολύ ακριβότερος. Ως εκ τούτου, είναι και το πλέον προτιμητέο υλικό για ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές καθώς και για διατάξεις μεταφοράς της ενέργειας. Περαιτέρω, φέρει υψηλή θερμική αγωγιμότητα ίση με ~ 400 W/m·K. Έτσι, ο χαλκός είναι ιδανικό μέταλλο για υδραυλικές εγκαταστάσεις, για συστήματα κλιματισμού και για εναλλάκτες θερμότητας, καθώς δύναται να μεταφέρει αποτελεσματικά την θερμότητα ενώ αντιστέκεται στη διάβρωση. Η αντίσταση στη διάβρωση έγκειται στον σχηματισμό ενός οξειδωμένου στρώματος επιφανειακά, της λεγόμενης «πράσινης πατίνας» (verdigris). Θα πρέπει ακόμη να σημειωθεί ότι ο χαλκός είναι ελατός και όλκιμος, με αποτέλεσμα να μπορεί εύκολα να διαμορφωθεί κατάλληλα σε τελικά προϊόντα που προορίζονται για χρήσεις στον κατασκευαστικό κλάδο [2].

Εικόνα 2 ***:***
Χαλκοσωλήνες [14].

Πέραν όμως των βιομηχανικών εφαρμογών, η χρήση του χαλκού είναι άμεσα συνυφασμένη με την εξέλιξη διάφορων πολιτισμών. Από την πρώιμη Εποχή του Χαλκού μέχρι και τις σύγχρονες τεχνολογικές εξελίξεις έχει συμβάλλει στην πρόοδο του ανθρώπινου είδους, επιτρέποντας την ανάπτυξη εργαλείων, νομισμάτων και υποδομών [1].

Οι κύριες μορφές με τις οποίες εμφανίζεται ο χαλκός στη φύση αντιστοιχούν σε ορυκτά όπως ο χαλκοπυρίτης ($CuFeS_2$), ο μαλαχίτης ($Cu_2CO_3(OH)_2$) και ο αζουρίτης ($Cu_3CO_3(OH)_2$). Ανάμεσα στους κορυφαίους παραγωγούς χαλκού παγκοσμίως βρίσκονται χώρες της Νότιας Αμερικής όπως η Χιλή και το Περού, αλλά και η Κίνα και οι Η.Π.Α. Για την παραγωγή πρωτόχυτου χαλκού αξιοποιούνται συνδυαστικά πυρομεταλλουργικές, υδρομεταλλουργικές και ηλεκτρομεταλλουργικές τεχνικές. Η διεργασία της ηλεκτρόλυσης και ειδικότερα ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός είναι ύψιστης σημασίας για την παραγωγή ενός εμπορεύσιμου προϊόντος υψηλής καθαρότητας.

Εικόνα 4 : *Αζουρομαλαχίτης [16].*

Εικόνα 3 *: Χαλκοπυρίτης [15].*

Επιπρόσθετα, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η βιομηχανία του χαλκού σήμερα εστιάζει στην εισαγωγή ανακυκλούμενου υλικού στην παραγωγική διαδικασία, γεγονός που θα εξασφαλίσει το βιώσιμο χαρακτήρα της μεταλλουργίας του εν λόγω μετάλλου για τις επόμενες δεκαετίες.

2.2. Ταξινόμηση Scrap Cu

Λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι ο χαλκός είναι εξ ολοκλήρου ανακυκλώσιμος αλλά και τα οφέλη που συνάδουν της ανακύκλωσης, συμπεραίνει κανείς ότι η ανακύκλωση scrap διαδραματίζει ήδη κρίσιμο ρόλο στην εφοδιαστική αλυσίδα του μετάλλου [3]. Μέσω της ανακύκλωσης, μειώνεται η εξάρτηση από την πρωτογενή εξόρυξη ενώ ακόμη ελαττώνονται οι ενεργειακές και λειτουργικές δαπάνες ανά τόνο παραγόμενου μετάλλου. Βέβαια, η κατανάλωση του scrap δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη αλλά διαφέρει ανά τις περιοχές του κόσμου. Παράγοντες που επηρεάζουν τον βαθμό αξιοποίησης του scrap αφορούν στη βιομηχανική ανάπτυξη της εκάστοτε περιοχής, στην ύπαρξη ή μη υποδομών ανακύκλωσης αλλά και στις κυβερνητικές πολιτικές της κάθε χώρας.

Το scrap χαλκού το οποίο εισάγεται στην παραγωγική διαδικασία δύναται να επεξεργαστεί διαφορετικά ανάλογα με την προέλευση και την καθαρότητά του. Έτσι, το scrap μπορεί είτε να τηχθεί απευθείας με στόχο την παραγωγή χυτών προϊόντων όπως οι μπιγιέτες, είτε θα πρέπει να υποβληθεί σε προγενέστερη κατεργασία μέσω πυρομεταλλουργικών διεργασιών. Ανεξάρτητα όμως από τον τρόπο αξιοποίησης, η ανακύκλωση σήμερα συνδράμει σε ποσοστό 32 – 35 % της παγκόσμιας ζήτησης σε χαλκό. Ανακύκλωση του εν λόγω μετάλλου λαμβάνει χώρα εκτεταμένα στην Ασία. Ενδεικτικά, για το έτος 2011, το 64 % του παραγόμενου στην Ασία χαλκού προήλθε από scrap σε σύγκριση με το 22 % της Ευρώπης και το 11 % της Αμερικανικής ηπείρου [4].

Η ανακύκλωση του χαλκού περιλαμβάνει ένα μεγάλο φάσμα πρώτων υλών, από υλικά με χαμηλό περιεχόμενο σε χαλκό μέχρι και εξαρτήματα υψηλής καθαρότητας με περιεκτικότητα σε χαλκό που τείνει στο 100 % wt. Άρα, προκειμένου το scrap να αφομοιωθεί ομαλά στην παραγωγική διαδικασία, θα πρέπει να υφίσταται ένας σαφής διαχωρισμός ανάμεσα στις διάφορες ποιότητες της τροφοδοσίας. Διεθνείς φορείς όπως το «Institute of Scrap Recycling Industries» [5] έχουν αναλάβει

την ταξινόμηση του scrap ώστε να υπάρχει συνάφεια στη δευτερογενή παραγωγή του μετάλλου. Η ταξινόμηση σε πρώτο χρόνο αφορά καθαρά στην προέλευση του υλικού, ενώ σε δεύτερο χρόνο γίνεται βάσει παραγόντων όπως είναι η καθαρότητα του χαλκού, η επιμόλυνση από προγενέστερη χρήση καθώς και η φυσική μορφή των τεμαχίων (σωλήνες, καλώδια, κ.α.).

Εικόνα 5 *: Scrap χαλκού σε διάφορα τεμάχια [17].*

2.2.1. Ταξινόμηση Βάσει της Προέλευσης του Scrap

Για την κατηγοριοποίηση του scrap χαλκού, θα πρέπει αρχικά να οριστεί η προέλευση του υλικού. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προέλευση του υλικού συνδέεται άμεσα με την ποιότητα του scrap και την καταλληλόλητά του για επαναχρησιμοποίηση. Οι τρεις κύριες κατηγορίες αντιστοιχούν λοιπόν στο «home scrap», στο «new scrap» και στο «old scrap» [4].

Το *home scrap* συνίσταται από απορρίμματα του μετάλλου τα οποία παράγονται εντός της μονάδας πρωτογενούς εξαγωγής. Τα απορρίμματα αυτά παράγονται μέσα από μία σειρά ελεγχόμενων διεργασιών, με αποτέλεσμα να φέρουν υψηλή καθαρότητα [4]. Ως εκ τούτου ανακυκλώνονται επί τόπου και στην ίδια μονάδα επεξεργασίας.

Το *new scrap* προέρχεται από τη μεταποιητική βιομηχανία του χαλκού, δηλαδή από διεργασίες διαμόρφωσης του χαλκού σε τελικά προϊόντα. Έτσι, περιλαμβάνει αποκόμματα και γρέζια από τα διάφορα στάδια διέλασης, έλασης και μηχανουργικής κατεργασίας. Το new scrap είναι εξίσου υψηλής καθαρότητας με το home scrap και έτσι δύναται να επιστρέψει άμεσα στον κύκλο παραγωγής [4].

Τέλος, το *old scrap* ή αλλιώς *post-consumer scrap* αποτελείται εξ ορισμού από προϊόντα του μετάλλου που βρίσκονται στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Τέτοια προϊόντα μπορεί να είναι καλώδια, υδραυλικά υλικά και ηλεκτρονικά είδη. Σε αντίθεση με τις δύο ανωτέρω κατηγορίες scrap, το old scrap μπορεί να εμφανίζει σημαντική διακύμανση ως προς την καθαρότητά του. Έτσι,

απαιτείται διαλογή και επεξεργασία προτού αξιοποιηθεί κατάλληλα. Η διαλογή καθίσταται δυνατή μέσω της περαιτέρω ταξινόμησης του old scrap σε διαφορετικές ποιότητες συναρτήσει της περιεκτικότητας σε χαλκό [4].

2.2.2. Ταξινόμηση Βάσει της Καθαρότητας του Scrap

Η κατηγοριοποίηση του old scrap σε επιμέρους ποιότητες πραγματοποιείται σύμφωνα με τον κάτωθι πίνακα :

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 *: Κατηγοριοποίηση του scrap.*

Υλικό	%wt Cu	Πηγή
No.1 scrap	> 99	Σωλήνες, φύλλα, σύρμα
No.2 scrap	94 - 98	Μη - κραματοποιημένα σύρματα
Light scrap	88 - 92	Λαμαρίνες, υδρορροές, λέβητες, σύρματα
Red brass scrap	75 - 85	Βαλβίδες, εξαρτήματα μηχανημάτων
Shredded material	60 - 65	Αυτοκίνητα
Electronic scrap	5 - 30	Ηλεκτρονικές συσκευές
Σκωρία χαλκού	1 - 8	Μεταλλουργική επεξεργασία
Σκόνη χαλκού	1 - 50	Μεταλλουργική επεξεργασία

Το scrap No.1 είναι το πιο καθαρό και συνάμα το πιο πολύτιμο scrap χαλκού, με ελάχιστη περιεκτικότητα ίση με 99 % wt. Αποτελείται από εξαρτήματα τα οποία είναι απαλλαγμένα από τυχόν επικαλύψεις, από την παρουσία καλάι με ελάχιστες εώς μηδενικές ενδείξεις επιφανειακής οξείδωσης [3]. Τα εξαρτήματα που υπάγονται στο scrap No.1 συνήθως προέρχονται από ηλεκτρικές καλωδιώσεις και καλώδια μεταφοράς ενέργειας. Λόγω της υψηλής καθαρότητας, το εν λόγω scrap μπορεί να επανατηχθεί χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Το scrap No.2 φέρει ελαφρώς χαμηλότερη περιεκτικότητα σε χαλκό που κυμαίνεται σε εύρος από 94 έως και 98 %. Πέρα από τις ακαθαρσίες στην σύστασή του, το εν λόγω scrap χαρακτηρίζεται από επιφανειακές προσμίξεις όπως το καλάι, οξείδια και βαφές [3]. Σε αντίθεση με το scrap No.1, δεν μπορεί να μεταβεί απευθείας σε διεργασίες τήξης και χύτευσης αλλά απαιτείται χημική επεξεργασία εκ των προτέρων. Παρά ταύτα, η συγκεκριμένη κατηγορία scrap παραμένει ‘ελκυστική’ πηγή

πρώτης ύλης για τη μεταποιητική βιομηχανία του χαλκού λόγω του υψηλού περιεχομένου στο χρήσιμο συστατικό.

Πέρα από τις ποιότητες scrap No.1 και No.2, οι υπόλοιπες κατηγορίες φέρουν υψηλό περιεχόμενο σε ακαθαρσίες και κατ' επέκταση μικρή περιεκτικότητα σε χαλκό. Ως εκ τούτου, απαιτείται εκτεταμένη επεξεργασία αυτών προτού επαναχρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές υψηλής καθαρότητας. Οι μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν την τήξη σε αναγωγικό περιβάλλον και τον έλεγχο της σύστασης του κράματος [4].

Μία σημαντική πηγή scrap αποτελούν τέλος τα απόβλητα ηλεκτρονικών συσκευών, τα οποία αναφέρονται βιβλιογραφικά ως «WEEE» (Waste Electrical and Electronic Equipment). Εν όψει της αυξανόμενης κατανάλωσης ηλεκτρονικού εξοπλισμού αλλά και λόγω της παρουσίας τόσο του χαλκού όσο και άλλων πολύτιμων μετάλλων (PGM's), η συγκεκριμένη κατηγορία scrap είναι μία κρίσιμη πηγή μετάλλων. Ωστόσο, λόγω της πολυπλοκότητας της πρώτης ύλης, η επεξεργασία του καθίσταται δυσχερής [4]. Ακόμη η οικονομικότητα της επεξεργασίας καθορίζεται πρωτίστως από την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων και όχι από την περιεκτικότητα του χαλκού.

Εικόνα 6 *: Απόβλητα ηλεκτρονικών συσκευών [18].*

2.2.3. No.2 Scrap

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, ως πρώτη ύλη θα αξιοποιηθεί το scrap No.2. Με βάση τα παραπάνω, η συγκεκριμένη ποιότητα scrap είναι μία υποσχόμενη εναλλακτική πηγή μετάλλου για τη μεταποιητική βιομηχανία του χαλκού. Το scrap No.2 είναι μία πλούσια και άφθονη πηγή χαλκού, ενώ ακόμη πωλείται φθηνά συγκριτικά με το καθαρότερο scrap No.1. Ειδικότερα, αναφέρεται ότι το μεν διατίθεται σήμερα σε τιμή ~ 4 $/lb, ενώ το δε σε τιμή που κυμαίνεται σε εύρος 3.40 – 3.70 $/lb. [6]. Δηλαδή, η τιμή του υποδεέστερου grade αντιστοιχεί στο 85 – 92 % της τιμής του καθαρότερου grade. Παρ' όλα αυτά, τροχοπέδη στην εκμετάλλευση του scrap αυτού στέκεται η ανεπάρκεια των

τρεχουσών τεχνολογιών. Το scrap No.2 δεν μπορεί να υποβληθεί σε διεργασίες διέλασης και έλασης ως έχει, αλλά θα πρέπει να ρυθμιστεί η σύστασή του κατάλληλα.

Το scrap No.2 διαχωρίζεται σε επιμέρους κατηγορίες βάσει της φυσικής μορφής των τεμαχίων και βάσει του είδους του υλικού. Η κάθε κατηγορία αντιστοιχείι σε μία χαρακτηριστική 'κωδική ονομασία' (Birch, Cliff, κ.α.). Η χρήση των ονομασιών εξυπηρετεί την σκοπιμότητα της προτυποποίησης, της διεθνούς αναγνώρισης αλλά και της σαφούς επικοινωνίας ανάμεσα στους προμηθευτές και τους πελάτες. Η επίσημη, κατά το ISRI, ταξινόμηση του scrap No.2 παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα :

ΠΙΝΑΚΑΣ 2 *: Ταξινόμηση του scrap No.2.*

Κατηγορία	Περιεχόμενα
Birch No.2	Καλώδια
Cliff No.2	Τεμάχια και σωλήνες
Birch / Cliff No.2	Συνδυασμός των δύο κατηγοριών
Cobra No.2	Τεμάχια καλωδίων

Σύμφωνα με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, οι διάφορες κατηγορίες scrap No.2 μπορεί να είναι «Birch», «Cliff», «Birch/Cliff» και «Cobra». Το *Birch* αντιστοιχεί σε σύρμα χαλκού. Αποτελείται από διάφορα μη – κραματοποιημένα σύρματα με ονομαστική περιεκτικότητα σε χαλκό ίση με 96 % wt και ελάχιστη περιεκτικότητα ίση με 94 % wt. Το scrap μπορεί να φέρει μικρή περιεκτικότητα σε κασσίτερο, υπολείμματα καλάι ή μπορεί και να είναι μερικώς διαβρωμένο. Δεν πρέπει να φέρει ποσότητα μολύβδου και να είναι απαλλαγμένο από ορειχάλκινα και μπρούτζινα καλώδια, από την παρουσία μεγάλης ποσότητας ελαίων και τέλος από την παρουσία σιδήρου και μη – μεταλλικών προσμίξεων [5].

Το *Cliff* αποτελείται από χαλκοσωλήνες και συμπαγή τεμάχια χαλκού. Οι κατευθυντήριες γραμμές αναφορικά με την σύσταση και την επιμόλυνση του scrap είναι αντίστοιχες με αυτές που ισχύουν για την κατηγορία Birch. Περαιτέρω, επισημαίνεται ότι οι χαλκοσωλήνες δεν πρέπει να περιλαμβάνουν εξαρτήματα που δεν είναι χάλκινα και να είναι απαλλαγμένοι από τυχόν χώματα, προερχόμενα από προγενέστερη χρήση [5].

Τέλος, το *Cobra* αποτελείται από θραύσματα καλωδίων χαλκού τα οποία μπορεί είτε να έχουν κοπεί (chopped), είτε να έχουν τεμαχιστεί (shredded). Αυτή η κατηγορία scrap πρέπει να περιέχει κατ' ελάχιστον 97 % wt χαλκό και να φέρει ελάχιστες προσμίξεις από άλλα μέταλλα. Ειδικά, αναφέρεται ότι το περιεχόμενο αλουμίνιο δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 0.5 % wt ενώ το βάρος των άλλων μετάλλων και της μόνωσης δεν θα πρέπει να ξεπερνά το 1 % wt [5].

2.3. Τρέχουσες Μέθοδοι Αναβάθμισης Scrap Cu

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ανακύκλωση του χαλκού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη βιομηχανία, συμβάλλοντας περίπου στο ένα τρίτο του παραγόμενου σήμερα χαλκού. Εν γένει, υφίστανται διάφορες μέθοδοι για την επεξεργασία δευτερογενών υλικών. Ενώ για το home scrap και το new scrap ο τρόπος επεξεργασίας είναι πιο σαφής, το old scrap μπορεί να υποβληθεί σε ένα ευρύτερο φάσμα διεργασιών [7]. Αναλυτικότερα, το old scrap δύναται να καταναλωθεί τόσο σε μονάδες πρωτογενούς παραγωγής όσο και σε μονάδες που είναι ειδικά σχεδιασμένες για τη δευτερογενή μεταλλουργία του χαλκού.

Ο κυριότερος παράγοντας που θα καθορίσει τον τρόπο επεξεργασίας του scrap είναι αρχικά η ποιότητα αυτού. Έτσι, τα πιο καθαρά grades (No.1 scrap) μπορούν να επιστρέψουν άμεσα στην παραγωγική διαδικασία, αλλά το πιο ακάθαρτα grades χρήζουν εξευγενισμού. Ακόμη, ενδέχεται οι ακαθαρσίες που περιέχονται στο δευτερογενή χαλκό να φέρουν υψηλή αξία (Au, Ag, Pb). Σ' αυτήν την περίπτωση, διαχωρίζονται και ανακτώνται σε ξεχωριστές διεργασίες [7]. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας αφορά στην τοποθεσία όπου βρίσκεται το scrap. Η απόσταση του χώρου απόθεσης του scrap από τη μονάδα επεξεργασίας μπορεί να προσδιορίσει την εκμεταλλευσιμότητα ή μη του υλικού. Πέραν όμως από το κόστος μεταφοράς, σε διάφορες χώρες εφαρμόζονται κυβερνητικές πολιτικές που ενθαρρύνουν ή περιορίζουν την ανακύκλωση. Τέτοιες κυβερνητικές πολιτικές αντιστοιχούν στην επιβολή δασμών κατά την εξαγωγή scrap χαλκού ή και στην επιβολή περιβαλλοντικών περιορισμών σχετικά με την εκπομπή αέριων ρύπων [7].

2.3.1. Ανακύκλωση Scrap κατά την Πρωτογενή Παραγωγή Cu

Ο δευτερογενής χαλκός μπορεί να προστεθεί σε τρία στάδια κατά τη διεργασία πρωτογενούς εξαγωγής. Τα στάδια αυτά αντιστοιχούν στο στάδιο ταχείας τήξης της τροφοδοσίας (flash smelting), στο στάδιο μεταλλαγής της matte (matte converting) και στην χύτευση των ανόδων 'αργού χαλκού' [7]. Κατά κύριο λόγο γίνεται προσθήκη scrap κατά τη μεταλλαγή της matte, αλλά και τα άλλα δύο στάδια είναι άξια αναφοράς.

2.3.1.1. Κατανάλωση Scrap στο Στάδιο Ταχείας Τήξης

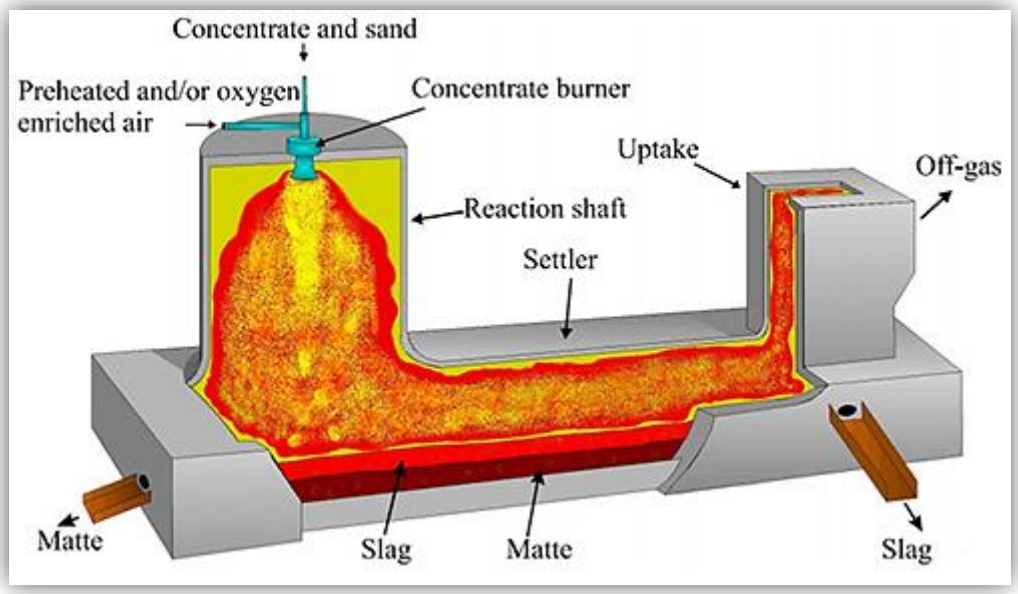
Το στάδιο της ταχείας τήξης λαμβάνει ως τροφοδοσία το συμπύκνωμα που έχει δημιουργηθεί από την επίπλευση του μεταλλεύματος. Το παραγόμενο συμπύκνωμα είναι πλούσιο σε θειούχα ορυκτά και κυριαρχεί το σύστημα Cu – Fe – S. Η τροφοδοσία λειοτριβείται σε μέγεθος ~ 75 μm και εισάγεται στον φούρνο μαζί με θερμό ρεύμα αέρα, εμπλουτισμένου σε οξυγόνο[7]. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία ίση με 1250 ^{o}C και ως αποτέλεσμα πραγματοποιείται μία σειρά από

αντιδράσεις εξώθερμου χαρακτήρα, όπως η οξείδωση του χαλκοπυρίτη ($CuFeS_2$) και η μερική οξείδωση του χαλκοσίνη (Cu_2S). Προκύπτει :

$$\boldsymbol{R_1}: \ 2CuFeS_2 + 5O_2 \rightarrow Cu_2S + 2FeO + 4SO_2$$

$$\boldsymbol{R_2}: \ Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2$$

Από την άλλη πλευρά, το scrap βρίσκεται προφανώς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και δεν περιέχει θείο (S). Συνεπώς, η προσθήκη του στον κλίβανο θα έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση ενέργειας για την τήξη του, ενώ ακόμη δεν παράγεται θερμότητα από την οξείδωση του θείου [7]. Πέραν τούτου, το scrap απαρτίζεται από εξαρτήματα μεγάλου μεγέθους ενώ το συμπύκνωμα έχει λειοτριβηθεί σε λεπτομερείς κόκκους. Έτσι, δημιουργείται μία ετερογένεια στην τροφοδοσία.



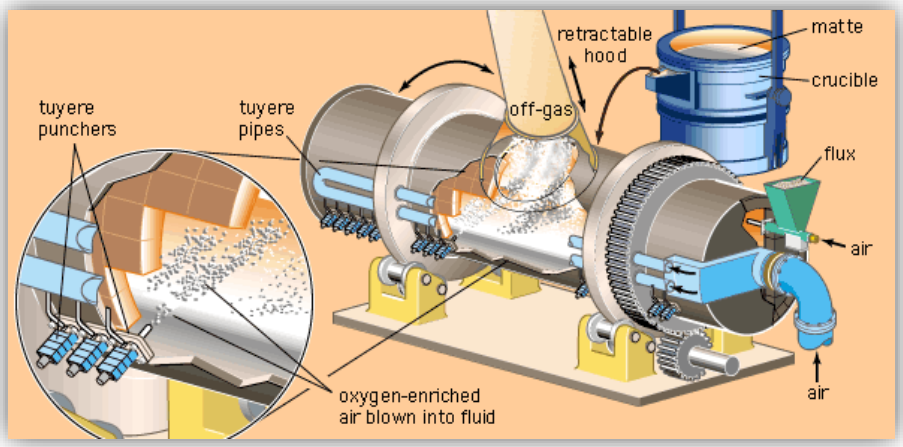
Εικόνα 7 *: Διεργασία ταχείας τήξης συμπυκνώματος χαλκού [19].*

Για τους λόγους αυτούς, δεν προτιμάται η ανακύκλωση scrap στο στάδιο τήξης του συμπυκνώματος. Εάν ωστόσο γίνει προσθήκη, θα πρέπει το υλικό να προέρχεται από τεμαχισμό (shredded scrap). Περαιτέρω, το ηλεκτρονικό scrap είναι εξίσου κατάλληλο καθώς η καύση των περιεχόμενων πλαστικών παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για την τήξη.

2.3.1.2. Κατανάλωση Scrap στο Στάδιο Μεταλλαγής της Matte

Όσον αφορά στο στάδιο μεταλλαγής της matte, αυτό διαδέχεται την τήξη. Λαμβάνει ως τροφοδοσία τη matte που έχει παραχθεί στο προηγούμενο στάδιο και φέρει 65 % wt χαλκό. Περιλαμβάνει την εμφύσηση ρεύματος αέρα που τροφοδοτεί μία σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Το στάδιο αποσκοπεί στην παραγωγή του λεγόμενου ‘αργού χαλκού’ (blister copper) που φέρει 98 – 99 % wt χαλκό [7].

Η εν λόγω διεργασία είναι αυτόθερμη (autothermal). Δηλαδή, η απαιτούμενη θερμότητα παρέχεται εξ ολοκλήρου από τις εξώθερμες αντιδράσεις. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο η ανακύκλωση του scrap προτιμάται σε αυτό το στάδιο. Η προστιθέμενη ποσότητα ποικίλλει ανάλογα με παράγοντες όπως το κλάσμα όγκου οξυγόνου στο ρεύμα αέρα, η καθαρότητα της matte και η καθαρότητα του ίδιου του scrap. Εν γένει, η αναλογία του scrap κυμαίνεται σε ποσοστό από 7 % μέχρι και 35 % [7].



Εικόνα 8 *: Διεργασία μεταλλαγής της matte χαλκού [20].*

2.3.2. Ανακύκλωση Scrap σε Μονάδες Δευτερογενούς Επεξεργασίας

Η βιομηχανία ανακύκλωσης του χαλκού στοχεύει στην αφομοίωση όλου του φάσματος ποιοτήτων scrap για την παραγωγή μετάλλου υψηλής καθαρότητας. Ανάλογα με την ποιότητα και την προέλευση της πρώτης ύλης το κάθε εργοστάσιο διαμορφώνεται ξεχωριστά. Ωστόσο, οι διάφορες μονάδες δευτερογενούς παραγωγής διακρίνονται σε δύο ευρύτερες κατηγορίες συναρτήσει του υλικού που αξιοποιούν [7]. Έτσι, γίνεται λόγος για χυτήρια που καταναλώνουν μόνο scrap καλής ποιότητας (metal smelters) και για τα λεγόμενα χυτήρια μαύρου χαλκού (black copper smelters) τα οποία δεσμεύουν scrap χαμηλής και υψηλής καθαρότητας συνδυαστικά. Τα χυτήρια της πρώτης κατηγορίας συναντώνται ως επί το πλείστον στην Κίνα, ενώ τα χυτήρια που υπάγονται στη δεύτερη κατηγορία συναντώνται στην Ευρώπη.

2.3.2.1. Επεξεργασία Scrap Υψηλής Καθαρότητας

Για την αναβάθμιση scrap καλής ποιότητας, χρησιμοποιούνται κατά κόρον ανακλινόμενοι ανακλαστικοί φούρνοι. Εν όψει του γεγονότος ότι οι ακαθαρσίες είναι εκ των προτέρων σε χαμηλά επίπεδα, δεν υπάρχει και η ανάγκη για εκτεταμένη χημική κατεργασία. Σε πρώτο χρόνο εφαρμόζεται ένα στάδιο οξείδωσης των ακαθαρσιών ώστε να μεταβούν στην παραγόμενη σκωρία και σε δεύτερο χρόνο εφαρμόζεται ένα στάδιο αποξείδωσης του τήγματος. Για τους σκοπούς αυτούς, εγκαθίστανται

πλευρικά ακροφύσια. Μέσω αυτών εγχέεται αέρας για την οξείδωση των ακαθαρσιών και φυσικό αέριο για την αναγωγή του χαλκού [7].

Οι ανακλινόμενοι φούρνοι αυτού του είδους έχουν το πλεονέκτημα της ευελιξίας κατά την χρήση τους. Όμως χαρακτηρίζονται από χαμηλή δυναμικότητα και έχουν μακροσκελείς κύκλους επεξεργασίας. Ενδεικτικά, μπορούν να δεχτούν 5 εώς 30 τόνους τροφοδοσίας ανά κύκλο, ενώ παρεμβάλλεται διάστημα 24 ωρών ανάμεσα σε κάθε απόχυση μετάλλου [7]. Η χαμηλή απόδοση της εν λόγω διεργασίας έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον για τον σχεδιασμό φούρνων μεγαλύτερης αποτελεσματικότητας.

2.3.2.2. Επεξεργασία Scrap Χαμηλής Καθαρότητας

Στα χυτήρια *μαύρου χαλκού*, μπορούν να αξιοποιηθούν υλικά πάσης φύσεως με την προϋπόθεση βέβαια ότι περιέχουν χαλκό. Για τα υλικά αυτά γίνεται λόγος στον Πίνακα 1. Πρόκειται για σκόνες και σκωρίες που προκύπτουν από τη μεταλλουργική επεξεργασία χαλκού ή άλλων μετάλλων, για ανοδική ιλύ που παράγεται σε διεργασίες επιμετάλλωσης και scrap που προκύπτει από τον τεμαχισμό αυτοκινήτων.

Το εν λόγω scrap περιλαμβάνει μία σειρά από ακαθαρσίες, οι οποίες θα επηρεάσουν τη μέθοδο επεξεργασίας. Τέτοιες ακαθαρσίες μπορεί να είναι ο μόλυβδος, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος και το νικέλιο [7]. Περαιτέρω, τα υλικά αυτά είναι έντονα οξειδωμένα. Έτσι, υποβάλλονται σε πυρομεταλλουργική κατεργασία παρουσία κάποιου αναγωγικού μέσου.

Εν προκειμένω, το αναγωγικό μέσο είναι το μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από την καύση μεταλλουργικού κωκ ή και φυσικού αερίου. Προκύπτει :

$$\boldsymbol{R_3}: \ C + {}^{1}\!/_{2}\, O_2 \rightarrow CO + heat$$

Έπειτα, μέσω του μονοξειδίου του άνθρακα ανάγονται τα οξείδια των μετάλλων που περιέχονται στην τροφοδοσία.

$$\boldsymbol{R_4}: \ Cu_2O + CO \rightarrow 2Cu_{(l)} + CO_2$$

$$\boldsymbol{R_5}: \ ZnO + CO \rightarrow Zn_{(g)} + CO_2$$

$$\boldsymbol{R_6}: \ PbO + CO \rightarrow Pb_{(l,g)} + CO_2$$

$$\boldsymbol{R_7}: \ NiO + CO \rightarrow Ni_{(l)} + CO_2$$

$$\boldsymbol{R_8}: \ SnO + CO \rightarrow Sn_{(l)} + CO_2$$

Από αυτή τη διεργασία αναγωγικής τήξης παράγονται συνολικά τρία ρεύματα. Το πρώτο ρεύμα αντιστοιχεί στο τήγμα του μαύρου χαλκού το οποίο συνίσταται από χαλκό σε ποσοστό 74 – 80 % wt και από τις μεταλλικές ακαθαρσίες που παράγονται στις παραπάνω αντιδράσεις [7]. Ακόμη,

παράγεται σκωρία η οποία επιπλέει επί του τήγματος και αποτελείται κατά βάση από οξείδια όπως τα FeO, CaO, Al_2O_3 και SiO_2. Οι φάσεις αυτές προκύπτουν από τα συλλιπάσματα που προστίθενται στη διεργασία. Τα συλλιπάσματα είναι απαραίτητα ώστε να βελτιωθεί η ρευστότητα της σκωρίας και για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών. Τέλος, παράγεται το ρεύμα των απαερίων που περιέχει τα αέρια των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και τους ατμούς των πτητικών μετάλλων (Sn, Zn, Pb). Έτσι, θα είναι η απαραίτητη η φίλτρανση και ψύξη των απαερίων.

Η παραγωγή μαύρου χαλκού λαμβάνει χώρα σε διάφορα είδη φούρνων. Στο παρελθόν χρησιμοποιούνταν φρεατώδεις κάμινοι οι οποίες πλέον έχουν εκλείψει. Σήμερα, χρησιμοποιούνται κατά κόρον φούρνοι τύπου TBRC (top – blown rotary converter) και TSL (top submerged lance). Η βέλτιστη διάταξη καθορίζεται κατά περίπτωση και βάσει παραγόντων όπως το είδος της πρώτης ύλης, η ενεργειακή απόδοση και οι κεφαλαικές και λειτουργικές δαπάνες.

Εικόνα 9 *: Εγκατάσταση ανακύκλωσης scrap χαλκού τύπου TSL [21].*

Το τήγμα του μαύρου χαλκού που έχει παραχθεί θα πρέπει σαφώς να υποστεί περαιτέρω καθαρισμό. Για το λόγο αυτό, μεταβαίνει σε ένα στάδιο μεταλλαγής. Η μεταλλαγή του μαύρου χαλκού περιλαμβάνει την απομάκρυνση των ακαθαρσιών μέσω οξείδωσης. Τα στοιχεία που δύναται να οξειδωθούν είναι ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο κασσίτερος και ο ψευδάργυρος [7]. Πιο ευγενή μέταλλα όπως ο χρυσός ή ο άργυρος θα παραμείνουν στην ρευστή φάση.

Το προϊόν της μεταλλαγής είναι χαλκός με καθαρότητα 95 – 97 % wt. Ο χαλκός χυτεύεται σε ανόδους οι οποίες θα υποβληθούν σε ένα τελικό στάδιο ηλεκτρολυτικού καθαρισμού. Εύκολα διακρίνεται η ομοιότητα ανάμεσα στην πρωτογενή και δευτερογενή μεταλλουργία του χαλκού.

3. ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ Cu

Η διεργασία ηλεκτρολυτικού καθαρισμού (electrorefining) του χαλκού είναι ζωτικής σημασίας για την πρωτογενή μεταλλουργική του επεξεργασία. Περίπου το 80% του παραγόμενου χαλκού προέρχεται από ηλεκτρολυτικό καθαρισμό [8]. Το υπόλοιπο 20% παράγεται μέσω ηλεκτρανάκτησης (electrowinning). Ειδοποιός διαφορά ανάμεσα στις δύο μεθόδους είναι ότι στη μεν το χρήσιμο συστατικό βρίσκεται στην άνοδο του κελιού, ενώ στη δε βρίσκεται στον ηλεκτρολύτη που πηγάζει από μία προγενέστερη διαδικασία εκχύλισης.

Εν πάση περιπτώσει, συμπεραίνεται ότι η ηλεκτρόλυση είναι κυρίαρχη μέθοδος για την παραγωγή καθαρού χαλκού. Χρησιμεύει ως το τελικό και κρίσιμο στάδιο επεξεργασίας μετά την πυρομεταλλουργική κατεργασία. Μετά το τελευταίο πυρομεταλλουργικό στάδιο, λαμβάνεται ο αργός χαλκός με καθαρότητα 98 – 99 % wt. Κατά την ηλεκτρόλυση παράγεται υπερκαθαρός χαλκός με περιεκτικότητα που υπερβαίνει το 99.99 % wt, που απαιτείται για ηλεκτρικές εφαρμογές.

Μία τυπική μονάδα ηλεκτρολυτικού καθαρισμού παράγει 200.000 – 500.000 τόνους χαλκού ετησίως, ενώ σε μεγάλες εγκαταστάσεις μπορεί να υπερβαίνει τους 1.000.000 τόνους μετάλλου. Πέραν του χαλκού, ανακτώνται και άλλα μέταλλα ως υποπροϊόντα από την ανοδική ιλύ. Τέτοια μέταλλα μπορεί να είναι ο χρυσός, ο άργυρος καθώς και άλλα πιο ‘εξοτικά’ μέταλλα όπως το σελήνιο και το τελλούριο [7].

Εικόνα 10 ***:*** *Κάθοδοι χαλκού [22].*

3.1. Βασικές Αρχές της Ηλεκτρόλυσης

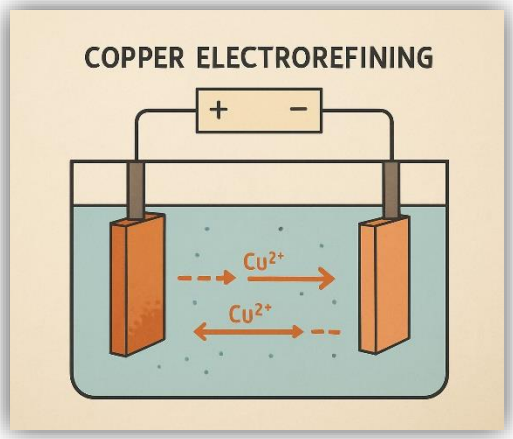
Ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός ολοκληρώνεται σε δύο φάσεις. Σε πρώτο χρόνο, ο χαλκός που περιέχεται στις ακάθαρτες ανόδους διαλύεται ηλεκτροχημικά στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Σε δεύτερο χρόνο, ο χαλκός αποτίθεται εκλεκτικά στην κάθοδο. Η διεργασία θεωρείται επιτυχής εάν ο

παραγόμενος χαλκός είναι πλήρως απαλλαγμένος από ακαθαρσίες. Η σύσταση του καθοδικού χαλκού, σύμφωνα με το «Χρηματιστήριο Μετάλλων του Λονδίνου», αποτυπώνεται στον παρακάτω πίνακα :

ΠΙΝΑΚΑΣ 3 *: Σύσταση χαλκού ποιότητας Grade A [23].*

Στοιχείο	% wt
Cu	-
Ag	0.0025
As	0.0005
Au	-
Bi	0.0002
Fe	0.001
O	-
Ni	-
Pb	0.0005
S	0.0015
Sb	0.0004
Se	0.0002
Te	0.0002

Στην πράξη, η ηλεκτρόλυση του χαλκού είναι σχετικά απλή. Απαιτείται μία χάλκινη άνοδος και μία κάθοδος οι οποίες βυθίζονται στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης είναι όξινος και αποτελείται από θειϊκό χαλκό ($CuSO_4$) και θειϊκό οξύ (H_2SO_4). Στη διάταξη προσφέρεται έργο υπό τη μορφή ηλεκτρικής ενέργειας, ώστε να λάβουν χώρα οι επιθυμητές αντιδράσεις.



Εικόνα 11 *: Διάταξη ηλεκτρολυτικού καθαρισμού.*

Οι δύο ημι – αντιδράσεις που διεξάγονται είναι αντίστροφες μεταξύ τους. Ανοδικά γίνεται λόγος για τη διάλυση του χαλκού. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται λόγω της οξείδωσης άγονται προς την κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Αντίστοιχα, τα κατιόντα του χαλκού μεταφέρονται

προς την κάθοδο μέσω συναγωγής και διάχυσης [7]. Ηλεκτρόνια και κατιόντα ξανασυναντώνται στην κάθοδο και το μέταλλο ανάγεται. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής :

$$\boldsymbol{R_9}: \quad Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}, \qquad E^o = -0.34\,V$$

$$\boldsymbol{R_{10}}: \quad Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu, \qquad E^o = +0.34\,V$$

Η συμμετρία αυτή που διέπει το σύστημα συνεπάγεται ότι το καθαρό δυναμικό του κελιού σε συνθήκες ισορροπίας θα είναι ίσο με το μηδέν. Άρα, η συνολική αντίδραση θα είναι :

$$\boldsymbol{R_{11}}: \quad Cu_{anodic} \rightarrow Cu_{cathodic}, \qquad E^o = 0\,V$$

Ωστόσο, εν απουσία κάποιας ωθούσας δύναμης το σύστημα καθίσταται 'νεκρό'. Για να σπάσει η ισορροπία εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο. Το τυπικό εύρος του εφαρμοζόμενου δυναμικού είναι 0.2 – 0.3 V. Μέσω της τάσης αυτής υπερνικούνται υπερτάσεις που προκαλούνται είτε λόγω της μεταφοράς του φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης (activation overpotential), είτε λόγω αντίστασης στη ροή των ηλεκτρονίων στους αγωγούς του κυκλώματος (ohmic overpotential). Οι τιμές των υπερτάσεων για κάθε στάδιο του μηχανισμού της ηλεκτρόλυσης αποτυπώνονται στον παρακάτω πίνακα :

ΠΙΝΑΚΑΣ 4 *: Τιμές υπερτάσεων ανά στάδιο της διεργασίας [7].*

Στάδιο της Διεργασίας	Υπέρταση (V)
Διάλυση Cu	0.1
Απόθεση Cu	0.05
Μεταφορά Cu^{2+} στον ηλεκτρολύτη	0.11 - 0.13
Μεταφορά e^- στο εξωτερικό κύκλωμα	0.04 - 0.08

3.2. Ανοδικές Ηλεκτροχημικές Δράσεις

Οι άνοδοι που τροφοδοτούν τα κελιά ηλεκτρολυτικού καθαρισμού προέρχονται από την χύτευση του αργού χαλκού. Με την σειρά του, ο αργός χαλκός έχει παραχθεί μέσα από μία διαδοχή διεργασιών πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας θειούχων μεταλλευμάτων. Επομένως, εάν η πρώτη ύλη είναι φτωχή σε χαλκό, τότε και η σύσταση των ανόδων που εισάγονται στο σύστημα θα επηρεάζεται άμεσα. Δηλαδή, πέραν του χαλκού στις ανόδους περιέχονται διάφορες ακαθαρσίες οι οποίες δυνητικά μπορούν να παρεμβάλλουν την ομαλή λειτουργία του κυκλώματος ηλεκτρόλυσης.

Η κατανόηση της ανοδικής συμπεριφοράς των ακαθαρσιών είναι ύψιστης σημασίας, καθώς αυτές επιδρούν στην αποδοτικότητα της μεθόδου, στην ανάκτηση υποπροϊόντων και στην καθαρότητα των καθόδων. Οι κύριες προσμίξεις που περιέχονται στις ανόδους αργού χαλκού αντιστοιχούν στα στοιχεία Ag, As, Au, Bi, Co, Fe, Ni, O, Pb, S, Sb, Se, και Te [7]. Τα εν λόγω στοιχεία διαχωρίζονται ανάλογα με το αν διαλύονται στον ηλεκτρολύτη, αν συμβάλλουν στον σχηματισμό ανοδικής ιλύος ή εάν προκαλούν λειτουργικά προβλήματα.

Η διάλυση ή μη των διάφορων στοιχείων στον ηλεκτρολύτη καθορίζεται από την θέση τους στην ηλεκτροχημική σειρά. Έτσι, στοιχεία με λιγότερο θετικό δυναμικό αναγωγής από το δυναμικό αναγωγής του χαλκού θα διαλυθούν ανοδικά, ενώ αυτά που φέρουν δυναμικό αναγωγής υψηλότερο από αυτό του χαλκού θα παραμείνουν στην στερεή φάση. Αντίστοιχα, μέταλλα που φέρουν μεγαλύτερα δυναμικά αναγωγής – και έχουν διαλυθεί προγενέστερα - αποτίθενται προτιμητέα στην κάθοδο.

Element	*Electrode rection*	*E°(V)*
Li	$Li + e^- \rightarrow Li$	−3.045
K	$K^+ + e^- \rightarrow K$	−2.925
Cs	$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	−2.923
Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	−2.906
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	−2.866
Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2.714
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	−2.363
Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	−1.662
H_2	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	−0.829
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0.763
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0.440
Cd	$Cd^2 + 2e^- \rightarrow Cd$	−0.403
Pb	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0.310
Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	−0.280
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	−0.250
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	−0.136
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0.126
Fe	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	−0.036
H_2	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(SHE)$	0
Cu	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0.153
S	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	+0.170
Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.337
I_2	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0.534
Fe	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.77
Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.799

Εικόνα 12 *: Ηλεκτροχημική σειρά ή σειρά δραστικότητας των μετάλλων [24].*

3.2.1. Στοιχεία που Διαλύονται Ανοδικά

Αρχικά, δύο μέταλλα τα οποία διαλύονται εκτενώς στον ηλεκτρολύτη είναι ο μόλυβδος και ο κασσίτερος. Ο μόλυβδος και ο κασσίτερος είναι τα συστατικά του καλάι. Συνεπώς, η παρουσία τους στο σύστημα ερμηνεύεται από την ανακύκλωση ηλεκτρονικού scrap [7]. Παρά το γεγονός ότι μεταβαίνουν στον ηλεκτρολύτη, δεν προκαλούν προβλήματα στην κάθοδο.

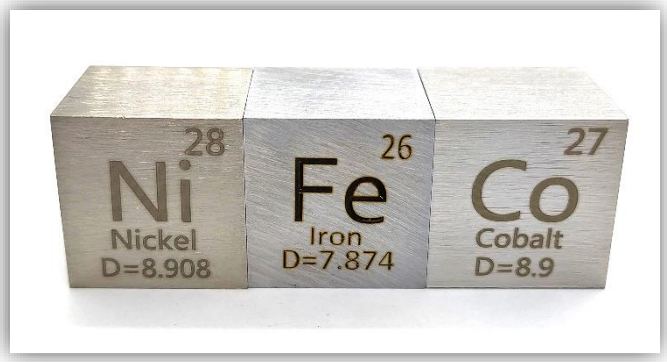
Ο μόλυβδος καταβυθίζεται υπό τη μορφή του θειϊκού μολύβδου. Ο κασσίτερος υδρολύεται, σχηματίζοντας είτε υδροξείδιο είτε οξείδιο του κασσιτέρου. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται έχουν ως εξής :

$$\boldsymbol{R_{12}}: \quad Pb^{2+} + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2H^+ + 2e^-$$

$$\boldsymbol{R_{13}}: \ Sn^{4+} + 4H_2O \rightarrow Sn(OH)_{4(s)} + 4H^+$$

$$\boldsymbol{R_{14}}: \ Sn(OH)_4 \rightarrow SnO_2 + 2H_2O$$

Περαιτέρω, άλλα μέταλλα τα οποία διαλύονται εκτενώς στον ηλεκτρολύτη είναι τα τρία φερρομαγνητικά μέταλλα, ήτοι το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο. Και τα τρία αυτά στοιχεία ανάγονται σε αρνητικές τιμές του δυναμικού, με αποτέλεσμα να οξειδώνονται προτιμητέα συγκριτικά με τον χαλκό. Ωστόσο, επειδή ακριβώς είναι λιγότερο ευγενή δεν ανταγωνίζονται τον χαλκό κατά την απόθεση.



Εικόνα 13 *: Δείγματα στοιχειακού σιδήρου, νικελίου και κοβαλτίου.*

Ανάμεσα στα τρία στοιχεία, ο σίδηρος είναι ο πιο επιβλαβής. Διαθέτοντας δύο οξειδωτικές βαθμίδες, οξειδώνεται σε δύο διακριτά στάδια :

$$\boldsymbol{R_{15}}: \ Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-, \qquad E^o = -0.44\,V$$

$$\boldsymbol{R_{16}}: \ Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Τα παραγόμενα κατιόντα του σιδήρου δύνανται να μεταφερθούν στην κάθοδο και να αναχθούν ‘παρασιτικά’ προς δισθενή σίδηρο :

$$\boldsymbol{R_{17}}: \ Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

Αυτός ο κύκλος οξείδωσης και αναγωγής μεταφράζεται σαφώς σε μη – ηθελημένη κατανάλωση ενέργειας. Πέραν τούτου, σε υψηλές συγκεντρώσεις τρισθενούς σιδήρου λαμβάνει μέρος καταβύθιση υπό τη μορφή γκαιτίτη ($Fe(OH)_3$).

Όσον αφορά στο νικέλιο και το κοβάλτιο, η παρουσία τους στις ανόδους είναι πιο περιορισμένη. Εν γένει, δεν προκαλούν σοβαρά λειτουργικά προβλήματα. Η δυσμενή τους επίδραση έγκειται κυρίως στην υποβάθμιση της ποιότητας του ηλεκτρολύτη. Ευθύνονται για την αύξηση της αντίστασης και του ιξώδους του διαλύματος αλλά και για την οξείδωση των οργανικών προσθέτων που εισάγονται στο κύκλωμα [7]. Για την αποφυγή των προβλημάτων αυτών, θα πρέπει να ελέγχεται η συγκέντρωσή τους στον ηλεκτρολύτη (20 – 30 g/lt Ni^{2+}, < 5 gr/lt Co^{2+}) μέσω συνεχούς ανακύκλωσης αυτού.

Τέλος, τρία στοιχεία τα οποία διαλύονται στον ηλεκτρολύτη αντιστοιχούν στο αρσενικό, το αντιμόνιο και το βισμούθιο. Τα τρία στοιχεία ανήκουν στην ομάδα VA του περιοδικού πίνακα και ως εκ τούτου εμφανίζουν παρόμοια χημική συμπεριφορά. Η παρουσία τους στο διάλυμα χρήζει

ιδιαίτερης προσοχής, αφού συνδέονται άμεσα με την ποιότητα της παραγόμενης καθόδου και την πρόκληση λειτουργικών προβλημάτων στο κύκλωμα [9].

Τα εν λόγω στοιχεία διαλύονται μερικώς στην άνοδο και παράγονται οξυκατιόντα (π.χ. AsO^+, SbO^+, BiO^+). Εν συνεχεία, υδρολύονται σχηματίζοντας είτε οξείδια είτε υδροξείδια. Οι παραγόμενες ενώσεις φέρουν κολλοειδή συμπεριφορά. Επομένως, παράγονται στερεά τεμαχίδια τα οποία επιπλέουν στον ηλεκτρολύτη. Για την αποφυγή του φαινομένου αυτού θα πρέπει να επισπεύσει κανείς την καταβύθιση των συγκεκριμένων χημικών ειδών.

Κοινή βιομηχανική πρακτική είναι η διατήρηση του αρσενικού σε υψηλές συγκεντρώσεις ή ακόμη και το 'ντοπάρισμα' του ηλεκτρολύτη με αρσενικό. Πιο αναλυτικά, το αρσενικό διαλύεται στον ηλεκτρολύτη στην οξειδωτική βαθμίδα : As(III) και κατόπιν οξειδώνεται σε As(V).

Κατά την οξείδωση, το αντιμόνιο και το βισμούθιο σχηματίζουν αρσενικούχες φάσεις ($BiAsO_4$, $SbAsO_4$) και μεταφέρονται στην ανοδική ιλύ. Πέραν τούτου, το αρσενικό παρουσία χλωροϊόντων (Cl^-) – τα οποία εισάγονται επίσης ηθελημένα στο κύκλωμα – υποβοηθά την καταβύθιση των αιωρημάτων [9]. Πιο αναλυτικά, τα χλωροϊόντα αντιδρούν με το αντιμόνιο και το βισμούθιο και σχηματίζονται αδιάλυτα οξυχλωρίδια :

$$\boldsymbol{R_{18}}: \; SbO^+ + Cl^- + H_2O \rightarrow SbOCl_{(s)} + 2H^+$$

$$\boldsymbol{R_{19}}: \; BiO^+ + Cl^- + H_2O \rightarrow BiOCl_{(s)} + 2H^+$$

Ωστόσο, λόγω του μικρού τους μεγέθους, τα χλωρίδια δεν μπορούν να καταβυθιστούν επιτυχώς. Το συγκεκριμένο πρόβλημα υπερνικάται με την συμβολή του αρσενικού. Τα οξυκατιόντα του αρσενικού (AsO^+) προσροφώνται στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων του αντιμονίου και του βισμουθίου δημιουργώντας μία πιο ετερογενή κατανομή του φορτίου επιφανειακά. Με την παρουσία του χλωρίου, η εξωτερική φόρτιση εξουδετερώνεται και σχηματίζονται σταθερά σύμπλοκα As – Cl – Sb/Bi που καθιζάνουν ταχεία.

Τα χλωροϊόντα προστίθενται σε συγκέντρωση 30 – 50 mg/lt, ενώ για το αρσενικό ισχύει η κάτωθι μοριακή αναλογία [9] :

$$\frac{As}{Sb + Bi} > 2$$

3.2.2. Ακαθαρσίες που Προκαλούν Λειτουργικά Προβλήματα

Οι ακαθαρσίες οι οποίες προκαλούν λειτουργικά προβλήματα στη διεργασία της ηλεκτρόλυσης αντιστοιχούν κατά κύριο λόγο στο θείο και στο οξυγόνο.

Αρχικά όσον αφορά στο θείο, αυτό μπορεί να είναι παρόν είτε με τη μορφή θειούχου χαλκού (Cu_2S) είτε ως στοιχειακό θείο (S^0). Εντοπίζεται στις ανόδους, καθώς υφίσταντο στο τήγμα πριν την χύτευση . Η παρουσία του θείου συμβάλλει σημαντικά στην παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου. Κατά τη διάλυση της ανόδου, εγκλείσματα θείου δύνανται να δημιουργήσουν τοπικά μεμβράνες υψηλής αντίστασης στην αγωγή του ρεύματος. Επιπρόσθετα, έχει παρατηρηθεί ότι υψηλές συγκεντρώσεις θείου (> 0.01 %wt) οδηγούν στην ανομοιογενή διάλυση της επιφάνειας της ανόδου, προκαλώντας το λεγόμενο 'pitting'.

Εικόνα 14 *: Διάβρωση διάτρησης (pitting) μεταλλικής επιφάνειας [25].*

Σχετικά με την αρνητική επίδραση του οξυγόνου, αυτό επηρεάζει εξίσου σημαντικά την παθητικοποίηση του ανοδικού ηλεκτροδίου. Το οξυγόνο εντοπίζεται κυρίως ως οξείδιο του χαλκού (Cu_2O), αλλά και σε μία σειρά σύνθετων οξειδίων : Pb – Cu – As – O [7]. Το οξείδιο του χαλκού διαλύεται χημικά – και όχι ηλεκτροχημικά – σύμφωνα με την αντίδραση :

$$\boldsymbol{R_{20}}: \ Cu_2O + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O$$

Βάσει της παραπάνω αντίδρασης, συμπεραίνεται ότι η διάλυση του οξειδίου καταναλώνει πρωτόνια (H^+). Ως εκ τούτου, το pH στην εγγύτερη της ανόδου περιοχή αυξάνεται. Ακόμη, εάν η διάχυση των πρωτονίων προς την άνοδο είναι επαρκώς βραδεία, τότε η ισορροπία αντιστρέφεται και προωθείται ο επανασχηματισμός οξειδίου που θα δημιουργήσει ένα παθητικό φιλμ (passive layer) σε δεύτερο χρόνο .

Τέλος, εν παρουσία οξυγόνου, ακαθαρσίες όπως τα As, Sb, Bi στα οποία έγινε αναφορά παραπάνω, σταθεροποιούνται σχηματίζοντας οξείδια. Τα οξείδια αυτά συνιστούν λεπτά τεμαχίδια (< 10 μm) που δεν μπορούν να καθιζάνουν. Έτσι, ενδέχεται να προσκολληθούν στην επιφάνεια της ανόδου προκαλώντας την παθητικοποίηση αυτής . Το οξυγόνο θα πρέπει να ρυθμίζεται σε ποσοστό 0.05 – 0.1 %wt στις ανόδους.

3.2.3. Ανοδική Ιλύς

Οι ακαθαρσίες που εμπεριέχονται στην άνοδο και μεταβαίνουν στην υδατική φάση, καθώς και ένα μικρό ποσοστό του διαλυμένου χαλκού (~2 %wt) που δεν αποτίθεται στην κάθοδο, συνιστούν την ανοδική ιλύ η οποία καθιζάνει στον πυθμένα της λεκάνης ηλεκτρόλυσης. Λόγω της πληθώρας των συμπυκνωμάτων που μπορεί να τροφοδοτούν μία μεταλλουργική μονάδα χαλκού, αλλά και λόγω της ποικιλίας του scrap που εισάγεται στη διεργασία, η σύσταση της ιλύος διαφέρει από εργοστάσιο σε εργοστάσιο [7]. Ωστόσο, τα στοιχεία που συνιστούν την ιλύ είναι εν γένει κοινά και αντιστοιχούν στα Pb, Se, Te, As, Sb, Bi και σε πολύτιμα μέταλλα όπως Ag, Au, Pt, Pd.

Με την πάροδο του χρόνου συσσωρεύεται ολοένα και μεγαλύτερη ποσότητα ιλύος, με αποτέλεσμα να γεννώνται προκλήσεις για την εξέλιξη της διεργασίας. Οι προκλήσεις αυτές σχετίζονται με τα τεμαχίδια τα οποία αιωρούνται στον ηλεκτρολύτη και όχι με την ιλύ που καθιζάνει. Το πρώτο ζήτημα αφορά στην παθητικοποίηση του ανοδικού ηλεκτροδίου. Πιο συγκεκριμένα, τα τεμαχίδια της ιλύος, ανάλογα με τη μορφολογία τους και το πορώδες, είναι ικανά να εμποδίζουν τις διεργασίες μεταφοράς μάζας από την άνοδο προς την κάθοδο [7]. Έτσι, τοπικά το διάλυμα καθίσταται υπέρκορο σε χαλκό με αποτέλεσμα να κατακρημνίζεται ως $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Το κατακρήμνισμα αποτίθεται ως φιλμ επί της ανόδου.

Εικόνα 15 *: Ανοδική ιλύς [26].*

Η δεύτερη πρόκληση αντιστοιχεί στην επιμόλυνση της καθόδου. Οι διάφορες ακαθαρσίες της ιλύος εγκλωβίζονται στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη που παραμένει στην απόθεση. Κατ' αυτόν τον τρόπο υποβαθμίζεται η καθαρότητα του προϊόντος, δημιουργείται πιο τραχεία απόθεση ενώ ακόμη μπορεί να σχηματιστεί δενδριτική ανάπτυξη γεφυρώνοντας τα δύο ηλεκτρόδια και προκαλώντας έτσι βραχυκύκλωμα. Για την αποφυγή τέτοιου είδους προβλημάτων, θα πρέπει το εν λόγω παραπροϊόν να απομακρύνεται ανά τακτά διαστήματα από το κύκλωμα. Το ίζημα της ιλύος συλλέγεται εύκολα μέσω βαλβίδας αποστράγγισης που εγκαθίσταται στις λεκάνες. Για τα αιωρούμενα τεμαχίδια θα πρέπει να εφαρμοστεί κάποια μέθοδος διαχωρισμού στερεού/υγρού.

Αξίζει τέλος να σημειωθεί, ότι κοινή πρακτική στις σύγχρονες μεταλλουργίες του χαλκού είναι η αξιοποίηση της ανοδικής ιλύος για την ανάκτηση μεταλλικών αξιών. Ανάλογα με τα μέταλλα προς εξαγωγή, διαφοροποιείται και η εφαρμοζόμενη μέθοδος. Έτσι, μέταλλα όπως τα Cu, Ni, Se και Te μπορούν εύκολα να ανακτηθούν με κάποια υδρομεταλλουργική μέθοδο που θα καταλήγει σ' ένα στάδιο εκλεκτικής διαλυτοποίησης (ion exchange, solvent extraction). Αντίστοιχα, τα PGM's ανακτώνται πυρομεταλλουργικά ως κράμα doré, το οποίο θα πρέπει να περάσει από ηλεκτρολυτικό καθαρισμό για να παραχθεί καθαρός χρυσός και άργυρος.

3.3. Βιομηχανική Εφαρμογή της Διεργασίας

Η ορθή βιομηχανική εφαρμογή του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού είναι ύψιστης σημασίας και τεχνικά απαιτητική, εφόσον σκοπός είναι η συνεχής παραγωγή υπερκάθαρου προϊόντος. Κατά τη διεργασία θα πρέπει να ελέγχεται αυστηρά η ποιότητα των εισερχόμενων ανόδων, η σύσταση του ηλεκτρολύτη και λειτουργικές παράμετροι όπως η θερμοκρασία και η πυκνότητα του ρεύματος. Με την επιλογή των βέλτιστων παραμέτρων αποφεύγονται τυχόν λειτουργικά προβλήματα. Στα πιθανά λειτουργικά προβλήματα έχει γίνει αναφορά παραπάνω και αφορούν κατά κύριο λόγο στην παθητικοποίηση της ανόδου, στην επιμόλυνση της καθόδου, στη χαμηλή απόδοση ρεύματος και στην εκτεταμένη συσσώρευση ιλύος.

3.3.1. Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα ισχυρά όξινο διάλυμα $CuSO_4/H_2SO_4$. Αναλυτικά, προστίθενται 40 – 50 gr/lt Cu και 150 – 200 gr/lt H_2SO_4. Ακόμη, στο διάλυμα διατηρούνται σταθερά 10 – 20 gr/lt Ni και 20 gr/lt As [7]. Τα δύο παραπάνω στοιχεία δεν εισάγονται ηθελημένα στο διάλυμα, αλλά έχει διαπιστωθεί ότι έχουν θετική δράση. Το νικέλιο βελτιστοποιεί την αγωγιμότητα και το ιξώδες του ηλεκτρολύτη, ενώ με το αρσενικό σχηματίζεται σταθερό ίζημα ανοδικής ιλύος [10].

Η τιμή του pH του ηλεκτρολύτη διατηρείται εσκεμμένα πολύ χαμηλή και κυμαίνεται σε εύρος από 0.5 εώς και 1.5. Με υψηλή συγκέντρωση θειϊκού οξέος, αυξάνεται η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και κατ' επέκταση η ενεργειακή απόδοση της μεθόδου. Γίνεται ωστόσο σαφές, ότι σε ακραίες τιμές του pH το διάλυμα θα ήταν διαβρωτικό για τον εξοπλισμό της εγκατάστασης [7]. Ακόμη, σε αυτό το εύρος του pH αποφεύγεται η καταβύθιση διάφορων μετάλλων υπό τη μορφή οξειδίων ή υδροξειδίων. Εν αντιθέσει, παραμένουν στην υδατική φάση.

Το άλλο κύριο συστατικό του ηλεκτρολύτη είναι ο θειϊκός χαλκός. Μέσω αυτού, παρέχεται η απαιτούμενη ποσότητα κατιόντων χαλκού ώστε να λάβει χώρα η καθοδική αντίδραση. Είναι πολύ σημαντικό να διατηρείται υψηλή η συγκέντρωση σε χαλκό στο διάλυμα, διότι έτσι προάγεται η αντίδραση αναγωγής του τελευταίου. Διαφορετικά αν η συγκέντρωση ελαττωθεί, λαμβάνουν χώρα

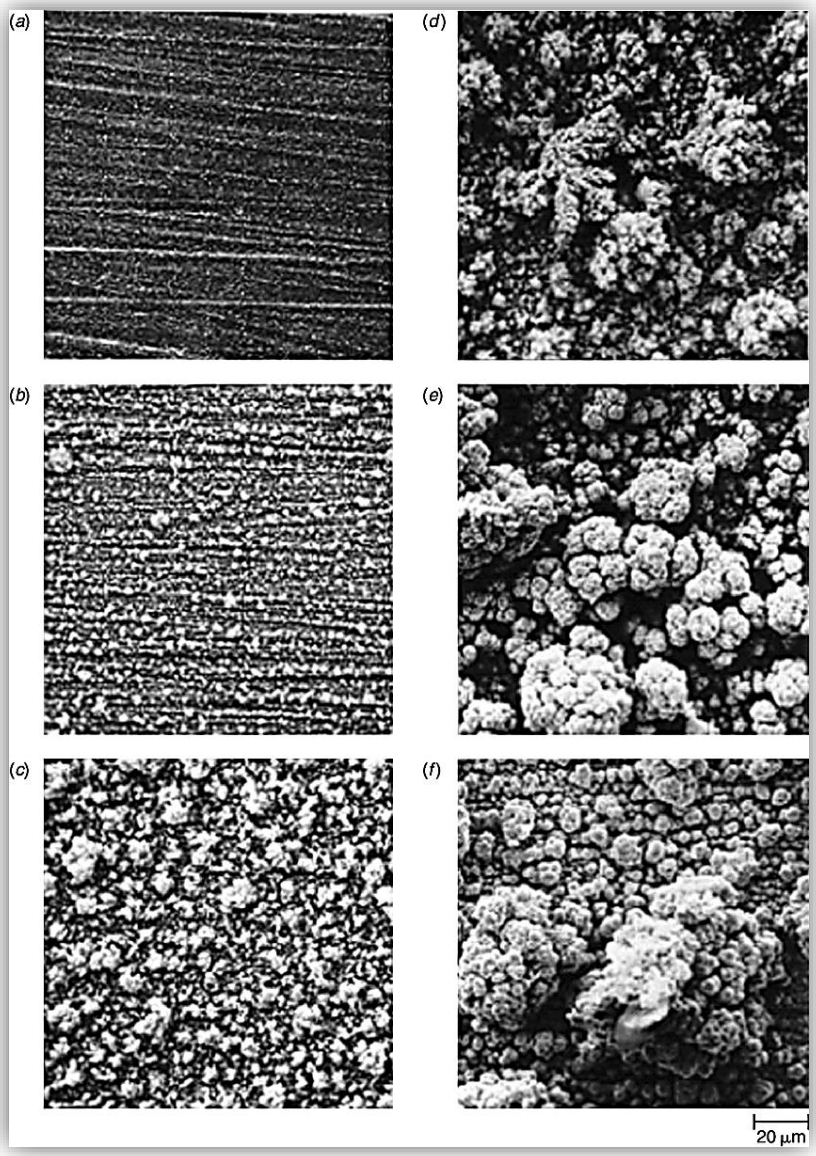
'παρασιτικές' αντιδράσεις όπως η αναγωγή του υδρογόνου και μετάλλων όπως το νικέλιο και ο σίδηρος, με το ρίσκο επιμόλυνσης του προϊόντος και αύξησης των ενεργειακών απωλειών.

Εικόνα 16 *: Πενταένυδρος θειικός χαλκός [27].*

Πέρα από τα κύρια συστατικά, στον ηλεκτρολύτη δοσολογούνται και διάφορα πρόσθετα σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις της τάξεως των ppm (ή mg/lt). Τα συγκεκριμένα αντιδραστήρια εξυπηρετούν συγκεκριμένους σκοπούς εντός της διεργασίας που σχετίζονται κατά βάση με τη βελτίωση της απόθεσης του μετάλλου στην κάθοδο.

Πολύ σημαντικά πρόσθετα είναι τα χλωροϊόντα (Cl^-) και η θειουρία ($CS(NH_2)_2$). Τα δύο πρόσθετα έχουν παρόμοια δράση στο σύστημα, συμβάλλοντας στον σχηματισμό λείας απόθεσης. Αναλυτικότερα, προσροφώνται σε τυχόν προεξοχές (protrusions) που δημιουργούνται ενόσω ανάγεται ο χαλκός και παρεμποδίζουν έτσι τη περαιτέρω παραγωγή χαλκού σε αυτά τα σημεία. Επιπρόσθετα, σχηματίζουν σύμπλοκα με ακαθαρσίες κολλοειδούς συμπεριφοράς όπως τα Sb^{3+} και Bi^{3+} (βλέπε 3.2.1.) και προάγουν την απομάκρυνσή τους μέσω καταβύθισης. Τα χλωροϊόντα προστίθενται σε συγκεντρώσεις 30 – 50 mg/lt ή 70 – 100 gr/ton Cu, ενώ η θειουρία σε συγκεντρώσεις 1 – 10 mg/lt [7].

Άλλα πρόσθετα που αξιοποιούνται εκτεταμένα αντιστοιχούν σε πρωτεϊνικά κολλοειδή μεγαλομόρια («bone glues»). Πρόκειται για μόρια που έχουν παραχθεί κατά την υδρόλυση του κολλαγόνου. Εξυπηρετούν τον ίδιο σκοπό με τα ανωτέρω αντιδραστήρια αλλά φέρουν το μειονέκτημα της αποσύνθεσης με την πάροδο του χρόνου.



Εικόνα 17 *: Εικόνες SEM τραχείας ανάπτυξης καθοδικού χαλκού [28].*

3.3.2. Χαρακτηριστικά Λειτουργίας και Σχεδιασμού

Η διεργασία του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού διεξάγεται σε θερμοκρασία ίση με 65 ^{o}C. Η παραγωγή ξεκινάει με την τοποθέτηση των επιμέρους ηλεκτροδίων στις ηλεκτρολυτικές δεξαμενές. Οι άνοδοι είναι προφανώς χάλκινες με αρχική μάζα 300 – 400 kg. Παραμένουν στο διάλυμα μέχρι να φτάσουν το 1/5 της αρχικής τους μάζας που αντιστοιχεί σε διάρκεια 21 ημερών. Έπειτα, αντικαθίστανται από νέες. Αντίστοιχα, οι κάθοδοι είναι χαλύβδινες (SAE 316L) και παραμένουν στο λουτρό για 7 – 10 ημέρες. Αφού αποσυρθούν από τον ηλεκτρολύτη, ξεπλένονται με ζεστό νερό για να απομακρυνθούν υπολείμματα διαλύματος. Εν συνεχεία, λαμβάνει μέρος το λεγόμενο «stripping» του χαλκού και εν τέλει τα καθόδια διανέμονται στην αγορά.

Τα ηλεκτρολυτικά κελιά κατασκευάζονται από πολυμερικό σκυρόδεμα που είναι ανθεκτικό στον όξινο ηλεκτρολύτη. Φέρουν μήκος γύρω στα 6 m, ενώ θα πρέπει να έχουν αρκετό βάθος ώστε να αποφεύγεται η επαφή των ηλεκτροδίων με την ιλύ. Σε κάθε κελί τοποθετούνται τυπικά 60 ζεύγη ανόδων – καθόδων που συνδέονται εν παραλλήλω. Οι άνοδοι είναι περισσότερες κατά ένα τεμάχιο, ώστε να λαμβάνει χώρα απόθεση και στις δύο πλευρές της κάθε καθόδου [7].

Εικόνα 18 *: Λεκάνες ηλεκτρόλυσης πολυμερικού σκυροδέματος [29].*

Στις βιομηχανικές μονάδες ηλεκτρολυτικού καθαρισμού εγκαθίστανται τυπικά 20 – 40 κελιά. Τα κελιά συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά και κάθε επιμέρους κελί μπορεί να απομονωθεί ηλεκτρικά για τη διεξαγωγή εργασιών και συντηρήσεων σε αυτό. Η διανομή του ρεύματος στο κύκλωμα επιτυγχάνεται μέσω μεταλλικών ράβδων (busbars) που εγκαθίστανται κατά μήκος των κελιών.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1. Εισαγωγή – Επιλογή Πειραματικής Μεθοδολογίας

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι η αξιολόγηση της δυνατότητας αξιοποίησης scrap για την παραγωγή υπερκάθαρου χαλκού. Το σύνολο των δοκιμών έλαβε χώρα σαφώς σε διάταξη ηλεκτρολυτικού καθαρισμού. Η πρώτη ύλη για τα πειράματα προέρχεται από την ελληνική μεταποιητική βιομηχανία του χαλκού και υπάγεται στην κατηγορία scrap No.2. Συνεπώς, γίνεται λόγος για μία καινοτόμο τεχνολογία που στοχεύει στην απεξάρτηση της βιομηχανίας από πιο καθαρές και συνάμα πιο ακριβές πρώτες ύλες.

Επιπρόσθετα, αναφέρεται ότι ο ακάθαρτος χαλκός δεν αξιοποιείται υπό τη μορφή δισδιάστατων πλακών όπως συμβαίνει στην πρωτογενή επεξεργασία του μετάλλου. Αντίθετα, θα γίνει χρήση τρισδιάστατης ανόδου που θα τίθεται σε περιστροφή. Πιο συγκεκριμένα, τα τεμάχια του scrap θα τοποθετούνται εντός ενός περιστρεφόμενου κάδου, όπως αυτά παραλαμβάνονται από τον εκάστοτε

προμηθευτή (as received). Το γεγονός αυτό απαλείφει και την ανάγκη για εκτεταμένη προκατεργασία ή και χύτευση του scrap.

Η έλλειψη βιβλιογραφίας καθώς και η απουσία εργαστηριακής εμπειρίας στο εν λόγω θέμα τεκμηριώνουν την επιλογή της πειραματικής μεθοδολογίας. Πιο συγκεκριμένα, στο πλαίσιο των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία «OFAT» (One Factor at a Time). Πρόκειται για μία παραδοσιακή πειραματική προσέγγιση στον κλάδο της Χημείας, κατά την οποία μεταβάλλεται μία εκ των εξεταζόμενων παραμέτρων την φορά. Κάθε σειρά πειραμάτων έχει ως στόχο τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής μίας παραμέτρου. Έτσι, με το πέρας των διάφορων δοκιμών θα προκύψει θεωρητικά το βέλτιστο set παραμέτρων.

Η συγκεκριμένη μεθοδολογία φέρει το πλεονέκτημα της ευκολίας ως προς τον προγραμματισμό των δοκιμών, ενώ ακόμη η αξιολόγηση των πειραμάτων είναι σαφής καθώς απομονώνεται η επίδραση του κάθε παράγοντα. Περαιτέρω, ενδείκνυται για περιστάσεις όπου το πλήθος των εξεταζόμενων παραγόντων είναι σχετικά μικρό. Ωστόσο, μειονεκτεί από την άποψη ότι δεν προσδιορίζεται η αλληλεπίδραση ανάμεσα στις διάφορες παραμέτρους, όπως θα συνέβαινε με μία τεχνική «DoE» (Design of Experiments).

Επομένως, η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε είχε ως στόχο τον προσδιορισμό της επίδρασης των βασικών ηλεκτρομεταλλουργικών παραμέτρων στην συνολική απόδοση της διεργασίας. Οι διάφοροι δείκτες (KPI's) που ποσοτικοποιούν την απόδοση ενός ηλεκτρολυτικού φαινομένου είναι η απόδοση του ρεύματος (current efficiency), η καταναλισκόμενη ενέργεια, η καθαρότητα του παραγόμενου χαλκού και άλλες παράμετροι που θα αναφερθούν παρακάτω. Η πειραματική διαδικασία αποτελεί συνέχεια έρευνας που έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π.

4.2. Εξοπλισμός και Οργανολογία

Στην συγκεκριμένη ενότητα γίνεται αναφορά στη διάταξη που χρησιμοποιείται για τα πειράματα ηλεκτρολυτικού καθαρισμού, καθώς και στα όργανα που χρησιμοποιούνται για τις χημικές αναλύσεις και κατ' επέκταση την αξιολόγηση των πειραμάτων.

4.2.1. Πειραματική Διάταξη

Το σύνολο των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης έλαβε χώρα σε κελί της εταιρείας Tserwitschke. Πρόκειται για μία δεξαμενή κατασκευασμένη από πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) και με διαστάσεις 34.5×20.5×13.8 (cm). Ο ωφέλιμος όγκος της δεξαμενής ανέρχεται στα 6 lt, επιτρέποντας έτσι τη διεξαγωγή πειραμάτων με όγκο ηλεκτρολύτη κατ' ελάχιστον 4 lt.

Όπως αναφέρθηκε, η τεχνολογία ηλεκτρολυτικού καθαρισμού της παρούσας εργασίας αποκλίνει από το παραδοσιακό σκεπτικό χύτευσης του ακάθαρτου χαλκού σε πλάκες που εφαρμόζεται στην πρωτογενή επεξεργασία. Αντ' αυτού το scrap τοποθετείται χωρίς προκατεργασία σε περιστρεφόμενο κάδο.

Η αξιοποίηση κάδου σε ηλεκτρολυτικές διατάξεις είναι ευρέως διαδεδομένη στη βιομηχανία επιφανειακής κατεργασίας των μετάλλων. Χρησιμοποιείται σε διεργασίες επιμετάλλωσης (barrel plating). Εντός του κάδου τοποθετούνται εξαρτήματα μικρών διαστάσεων όπως καρφιά, βίδες, μπουλόνια και παξιμάδια. Η ηλεκτρική επαφή με τα εξαρτήματα επιτυγχάνεται με ειδικά καλώδια που χαρακτηρίζονται ως 'danglers'[11].

Εικόνα 19 *: Επιμετάλλωση εξαρτημάτων σε διάταξη κάδου [30].*

Τα εξαρτήματα που εισάγονται στον κάδο πληρούν το 20% εώς και 60% του όγκου του και αποτελούν την κάθοδο του κελιού. Έτσι, με την επιβολή ρεύματος τα εν διαλύσει ιόντα θα αποτεθούν στην επιφάνεια των εξαρτημάτων. Στη διεργασία ο κάδος περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα, παράμετρος που καθίσταται κρίσιμη για την επιτυχία της αντίδρασης. Μέσω της περιστροφής, τα εξαρτήματα τίθενται σε συνεχή ανακυκλοφορία εντός της συσκευής όντας πλήρως εκτεθειμένα στον ηλεκτρολύτη. Περαιτέρω, η περιστροφή προκαλεί την ανάδευση του διαλύματος. Εξασφαλίζονται λοιπόν συνθήκες χημικής ομοιογένειας ενώ ακόμη ελαττώνεται το πάχος της στοιβάδας διάχυσης που παρεμβάλλεται ανάμεσα στην κάθοδο και τον κύριο όγκο του διαλύματος [11].

Στα πλαίσια της έρευνας της συγκεκριμένης εργασίας, ο ρόλος του κάδου αντιστρέφεται. Δεν θα λειτουργεί δηλαδή ως κάθοδος, αλλά ως η άνοδος του κελιού. Έτσι, στον κάδο θα τοποθετηθεί το scrap προς καθαρισμό. Εν προκειμένω, είναι σημαντικό να πληρείται το 100 % του όγκου του κάδου για να αποφεύγονται τυχόν υπερτάσεις από την κακιά επαφή ηλεκτροδίου/scrap. Στην πειραματική

διάταξη, ως κάδος χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Galvamin του οίκου Tserwitschke. Η συσκευή αποτελείται προφανώς από το κάνιστρο με μήκος 7 cm και μέγιστη δυνατότητα πλήρωσης που ανέρχεται σε 0.3 kg. Ακόμη, αναρτημένο βρίσκεται ένα ηλεκτρικό μοτέρ που εξασφαλίζει την περιστροφή του κάδου. Η κίνηση μεταδίδεται από το μοτέρ μέσω ενός συστήματος οδοντωτών τροχών. Η ταχύτητα περιστροφής μπορεί να ρυθμιστεί από 0 εώς και 15 rpm.

***Εικόνα 20** : Συσκευή Galvamin [31].*

Ως κάθοδος του κελιού αξιοποιήθηκαν κοινά δοκίμια ανοξείδωτου χάλυβα ποιότητας 304 με διαστάσεις 6×11 (cm). Ως πηγή τάσης χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό τροφοδοτικό του οίκου Delta – elektronika τύπου SM 1540-D. Οι τιμές της τάσης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταγράφονταν με ψηφιακό πολύμετρο της εταιρείας Uni-T, τύπου UT181A.

Σημαντικός κρίνεται και ο ρόλος του θερμοστοιχείου, καθότι αυτό διατηρεί σταθερή την θερμοκρασία του λουτρού. Για την θέρμανση του ηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκε λοιπόν θερμοστοιχείο μερικής εμβάπτισης της εταιρείας Mazurczak. Τέλος, με στόχο τον περιορισμό της εξάτμισης αλλά και των ενεργειακών απωλειών, στην επιφάνεια του λουτρού τοποθετούνταν σφαιρίδια πολυπροπυλενίου (PP) διαμέτρου 1 cm.

***Εικόνα 21** : Θερμοστοιχεία ενισχυμένου γυαλιού (tempered glass)[32] .*

***Εικόνα 22** : Ψηφιακό πολύμετρο [33].*

4.2.2. Χημικές Αναλύσεις

Οι στοιχειακές χημικές αναλύσεις των δειγμάτων που παρήχθησαν έλαβαν χώρα στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. Στο πλαίσιο των πειραμάτων, δείγματα προς ανάλυση αποτέλεσαν δείγματα προερχόμενα από τον ηλεκτρολύτη καθώς και δείγματα των καθόδων που παράγονταν στο πέρας της διεργασίας. Ως εκ τούτου, εξετάστηκαν η μεταβολή της σύστασης του ηλεκτρολύτη με την πάροδο του χρόνου καθώς και η ποιότητα του παραγόμενου χαλκού.

Για τους σκοπούς αυτούς, οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) και η φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES) μέσω των οργάνων PinAAcle 900T και Optima 800 OES του οίκου PerkinElmer. Εν όψει του γεγονότος ότι οι δύο μέθοδοι δέχονται υγρά δείγματα, για την ανάλυση των καθόδων θα έπρεπε πρώτα να διαλυτοποιηθούν σε διαλύματα οξέων. Οι διαλυτοποιήσεις ολοκληρώνονταν σε δύο βήματα, αρχικά με την διάλυση σε νιτρικό οξύ και έπειτα σε βασιλικό ύδωρ.

Επιπρόσθετα, αναφέρεται ότι για την εξέταση των καθόδων εφαρμόστηκε η μέθοδος ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) με την χρήση μικροσκοπίου τύπου JEOL 6380LV.

4.3. Σχεδιασμός Εργαστηριακών Δοκιμών

Σ’ αυτό το τμήμα της εργασίας θα παρουσιαστούν οι διάφοροι παράγοντες σχεδιασμού των πειραμάτων και κατ’ επέκταση θα γίνει αναφορά στο εύρος των τιμών που θα εξεταστεί ανά παράγοντα. Ως συνάρτηση των εξεταζόμενων παραμέτρων, θα διαμορφωθεί κατάλληλα ο προγραμματισμός των εργαστηριακών δοκιμών.

Για τον σχεδιασμό των πειραμάτων, θα πρέπει να λάβει κανείς υπόψιν τις παραμέτρους που επιδρούν σε μία ηλεκτρομεταλλουργική διεργασία. Οι κύριες παράμετροι αφορούν στην πυκνότητα του ρεύματος, την σύσταση του ηλεκτρολύτη, την θερμοκρασία, τη διάρκεια της διεργασίας κ.α. Η επιλογή των βέλτιστων τιμών των παραμέτρων αυτών θα εξασφαλίσει την απόθεση χαλκού υψηλής καθαρότητας απαλλαγμένο από ακαθαρσίες και με χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση.

4.3.1. Σταθερές Παράμετροι

Ο πρώτος παράγοντας που χρήζει ανάλυσης σε οποιαδήποτε πειραματική διαδικασία αντιστοιχεί στην πρώτη ύλη. Όπως αναφέρθηκε, η πρώτη ύλη είναι scrap χαλκού ποιότητας No.2 αποτελούμενο από τεμάχια διαφόρων ειδών όπως σωλήνες και καλώδια. Το μόνο είδος επεξεργασίας που υπέστη η πρώτη ύλη αντιστοιχεί σε τεμαχισμό και ταξινόμηση σε μέγεθος 1 – 2 cm. Η ίδια πρώτη ύλη αξιοποιήθηκε για το σύνολο των πειραμάτων, επομένως δεν γίνεται λόγος για μεταβολή της

σύστασης της ανόδου. Η ακριβής σύσταση της ανόδου , όπως προσδιορίστηκε από τη χημική ανάλυση του ΕΜΠ, και η αντίστοιχη σύσταση, όπως προσδιορίστηκε από την ElvalHalcor S.A. μέσω ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε στην ίδια παρτίδα, αποδίδεται στον Πίνακα 5.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5 *: Χημική ανάλυση scrap.*

Στοιχείο	%wt	
	NTUA	ElvalHalcor
Cu	**98.588**	**98.612**
Fe	0.0016	0.0009
As	0.0147	0.0002
Pb	0.00392	0.00682
Zn	0.2222	0.731
Si	0.0091	0.0033
Al	0.0737	0.1784
Ni	0.0077	0.0118
Mn	0.0003	0.0004
Sn	0.0694	0.169
Ag	0.0019	0.0059
Mg	0.002	0.0001

Όπως αναμενόταν, διαπιστώθηκαν διαφορές στην % κατά βάρος συγκέντρωση των προσμίξεων στις διαφορετικές χημικές αναλύσεις. Η περιεκτικότητα σε Cu προσδιορίστηκε σε ≈ 98,6%.

Όσον αφορά στο σύνολο των λειτουργικών παραμέτρων, αξίζει να σημειωθεί ότι η διεργασία ηλεκτρολυτικού καθαρισμού του χαλκού είναι πλέον εδραιωμένη στη βιομηχανία εφαρμοζόμενη από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Ως εκ τούτου, οι βιομηχανικές πρακτικές έχουν προτυποποιηθεί και βελτιστοποιηθεί κατάλληλα ανά τα έτη. Επιπλέον, βάσει του γεγονότος ότι το παρόν project βρίσκεται στα πρώιμα στάδια ανάπτυξής του, μερικές από τις κύριες παραμέτρους δεν θα μεταβληθούν. Οι παράμετροι αυτές είναι η σύσταση του ηλεκτρολύτη, η απόσταση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και η χρονική διάρκεια των πειραμάτων.

Ο **ηλεκτρολύτης** που χρησιμοποιήθηκε είναι διάλυμα $CuSO_4/H_2SO_4$ με συγκεντρώσεις 45 gr/lt Cu^{2+} και 185 gr/lt H_2SO_4. Όπως αναφέρθηκε, πρόκειται για ένα ισχυρώς όξινο υδατικό διάλυμα. Η παρουσία του θειϊκού οξέος συμβάλλει άμεσα στην αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη, καθότι ως ισχυρό οξύ διαλύεται εκτενώς παρουσία νερού. Η αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης ιόντων συνδέεται κατ' επέκταση με την αύξηση της ειδικής αγωγιμότητας του διαλύματος.

Περαιτέρω, η υψηλή συγκέντρωση σε κατιόντα χαλκού διασφαλίζει την απόθεση χαλκού στην κάθοδο και όχι ανεπιθύμητων συστατικών όπως το υδρογόνο ή άλλα μέταλλα.

Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί ότι οι ηλεκτρολύτες με βάση το θειϊκό οξύ προσφέρουν ευελιξία κατά την εφαρμογή και ως εκ τούτου καθίστανται ως το βιομηχανικό standard σε παγκόσμιο επίπεδο. Πιο αναλυτικά, σε τέτοιους ηλεκτρολύτες είναι σχετικά εύκολη η διαχείριση των ακαθαρσιών, ενώ ακόμη είναι συμβατοί με υλικά που χρησιμοποιούνται κατ' εξοχήν σε βιομηχανικές υποδομές. Τέλος, προσφέρουν τη δυνατότητα αξιοποίησης προσθέτων που βελτιστοποιούν την απόθεση, όπως η θειουρία και τα χλωροϊόντα. Στην παρούσα εργασία, δεν θα εξεταστεί η επίδραση των προσθέτων.

Σχετικά με την απόσταση των ηλεκτροδίων, δηλαδή την **απόσταση ανόδου – καθόδου**, αυτή κρίνεται ως μία κρίσιμη λειτουργική παράμετρος καθώς επηρεάζει την καταναλισκόμενη ενέργεια και την ποιότητα της απόθεσης. Αρχικά, η απόσταση των ηλεκτροδίων θα πρέπει να είναι επαρκώς μικρή ώστε να μειώνεται κατά το δυνατόν η αντίσταση στην αγωγή του ρεύματος. Σημειώνεται, ότι η αντίσταση ενός ηλεκτρικού αγωγού εξαρτάται από το μήκος του, όπως ορίζει η σχέση (1). Ταυτόχρονα, η απόσταση ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια θα πρέπει να είναι επαρκώς μεγάλη για να εξασφαλίζεται η ομαλή ροή του διαλύματος στο κελί αλλά και για να αποφεύγονται τυχόν βραχυκυκλώματα σε περίπτωση ανάπτυξης δενδριτών στην κάθοδο.

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad (\mathbf{1})$$

Σε βιομηχανικά κελιά, η απόσταση ορίζεται τυπικά σε εύρος 40 – 50 mm [7]. Ωστόσο, σε εργαστηριακές διατάξεις επιλέγονται πιο μικρές αποστάσεις. Στην παρούσα εργασία, λόγω περιορισμών του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού, η απόσταση ορίστηκε στα 10 mm καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να αναφερθεί ότι πέρα από τη διάταξη ηλεκτροδίων 1:1, εξετάστηκε και η διάταξη 1:2. Δηλαδή 2 κάθοδοι για 1 άνοδο. Κατ' αυτόν τον τρόπο διερευνήθηκε η απόκριση του συστήματος με αύξηση της παραγωγικότητας.

Τέλος, αναφορικά με τη **χρονική διάρκεια** των πειραμάτων, αυτή ορίστηκε σταθερά στις 6 ώρες για το σύνολο των πειραμάτων. Σημειώνεται δε, ότι στο πέρας των πειραμάτων έλαβε χώρα ένα πείραμα μεγαλύτερης διάρκειας (18 ωρών) και εφαρμόζοντας βέλτιστες τιμές των λειτουργικών παραμέτρων, ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά του συστήματος σε βάθος χρόνου.

Συγκριτικά, στην πρωτογενή μεταλλουργία του χαλκού οι άνοδοι παραμένουν στο λουτρό εώς και 3 εβδομάδες, ενώ οι κάθοδοι αποσύρονται από το κύκλωμα μετά από 1 εβδομάδα. Έτσι, όταν γίνεται λόγος για πειράματα ηλεκτρολυτικού καθαρισμού, πειράματα διάρκειας μερικών ωρών μέχρι και 1-2 ημέρες κρίνονται ως βραχυπρόθεσμα. Το βασικό πλεονέκτημα με τα πειράματα μικρής διάρκειας είναι η ταχεία αξιολόγηση της επίδρασης των διάφορων λειτουργικών παραμέτρων. Συνεπώς, στόχος των πειραμάτων που διεξήχθησαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν ο

ορισμός των κατάλληλων τιμών των κύριων σχεδιαστικών παραγόντων, προτού η διεργασία εφαρμοστεί σε πιο μακροπρόθεσμα πειράματα με βιομηχανικά ερείσματα.

Από την άλλη πλευρά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε πειράματα μικρής διάρκειας δεν εντοπίζονται συγκεκριμένα φαινόμενα που ανακύπτουν σε βάθος χρόνου. Τέτοια φαινόμενα μπορεί να σχετίζονται με μεταβολές ως προς τη μορφολογία της απόθεσης, με δράσεις παθητικοποίησης της ανόδου ή και με την εκτεταμένη συσσώρευση ακαθαρσιών στον ηλεκτρολύτη. Για τη διάκριση τέτοιου είδους φαινομένων, θα πρέπει να προβεί κανείς σε δοκιμές μεγάλης διάρκειας που προσφέρουν πιο άμεση συσχέτιση με τη βιομηχανική εφαρμογή της διεργασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6 *: Τιμές των σταθερών παραμέτρων.*

Παράμετρος	Τιμή
Σύσταση ηλεκτρολύτη	45 gr/lt Cu^{2+} 185 gr/lt H_2SO4
Απόσταση ηλεκτροδίων	10 mm
Χρονική διάρκεια	6 hrs

4.3.2. Εξεταζόμενες Παράμετροι

Προηγουμένως αναφέρθηκε, ότι το scrap χαλκού εισάγεται στο κελί με τη λογική του περιστρεφόμενου κάδου. Άμεσα συμπεραίνεται λοιπόν ότι μία εκ των εξεταζόμενων παραμέτρων αποτέλεσε η ταχύτητα περιστροφής του κάδου. Πέραν τούτου, κατά τις εργαστηριακές δοκιμές εξετάστηκαν οι δύο πιο θεμελιώδεις λειτουργικές παράμετροι της ηλεκτρόλυσης, ήτοι η θερμοκρασία και η πυκνότητα του ρεύματος. Η θερμοκρασία και η πυκνότητα του ρεύματος είναι κρίσιμες καθώς επηρεάζουν άμεσα την απόδοση της διεργασίας, ενώ ακόμη ελέγχονται εύκολα διευκολύνοντας τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

4.3.2.1. Πυκνότητα Ρεύματος

Η ηλεκτρόλυση περιλαμβάνει μία σειρά από ηλεκτροχημικές δράσεις. Ως εκ τούτου, η ένταση του ρεύματος είναι και η κινητήριος δύναμη της μεθόδου. Πιο συγκεκριμένα, η ένταση του ρεύματος καθορίζει το ρυθμό με τον οποίο μεταφέρεται φορτίο προς το ηλεκτρόδιο της καθόδου και από το ηλεκτρόδιο της ανόδου. Όσο περισσότερα ηλεκτρόνια ρέουν ανά μονάδα χρόνου, τόσο πιο γρήγορα θα αποτίθεται χαλκός στην κάθοδο ή αντίστοιχα θα διαλύεται χαλκός από την άνοδο. Σημειώνεται

εδώ, ότι βάσει της αρχής της ηλεκτρικής ουδετερότητας, ο ρυθμός διάλυσης ιόντων στην άνοδο θα πρέπει να είναι ίσος με τον ρυθμό απόθεσης μετάλλου στην κάθοδο.

Η συσχέτιση της παραγωγικότητας με την ένταση του ρεύματος ποσοτικοποιείται από τον 1ο νόμο του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο ισχύει :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot AW_{Me}}{n \cdot F} \quad (\mathbf{2}) \,, \quad \textit{όπου}$$

$$\boldsymbol{n} : \textit{Αριθμός } e^{-} \textit{που συμμετέχουν στη δράση}$$

$$\boldsymbol{F} : \textit{Σταθερά Faraday}$$

Σε μία ηλεκτρομεταλλουργική διεργασία, η απόθεση του μετάλλου λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Έτσι, βάσει σύμβασης, το ρεύμα που επιβάλλεται στο σύστημα εκφράζεται σε όρους πυκνότητας ρεύματος που αντιστοιχεί στο ρεύμα (I) ανά μονάδα επιφάνειας (A).

$$j = \frac{I}{A} \quad \left({}^{A}/_{m^2}\right) \quad (\mathbf{3})$$

Επιπλέον, η πυκνότητα του ρεύματος συνδέεται άμεσα με την ποιότητα της απόθεσης και την καθαρότητα του παραγόμενου χαλκού. Χαμηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος εξασφαλίζουν ομοιόμορφες αποθέσεις χωρίς δενδρίτες ή οζίδια (nodules). Υψηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος θα προκαλέσουν πιο τραχεία απόθεση, ενώ ακόμη μπορεί να προκαλέσουν την προσρόφηση ακαθαρσιών από τον ηλεκτρολύτη στην κάθοδο. Επομένως, θα πρέπει να γίνει κατάλληλος συγκερασμός των επιδιωκόμενων αποτελεσμάτων, λαμβάνοντας υπόψιν και το ενεργειακό αποτύπωμα.

Σε βιομηχανικό επίπεδο, η εφαρμοζόμενη καθοδικά πυκνότητα ρεύματος κυμαίνεται σε εύρος 200 έως και 450 A/m^2. Αντίστοιχα, στα πειράματα της παρούσας εργασίας, δοκιμάστηκαν τιμές της πυκνότητας j = 80 A/m^2, 150 A/m^2, 200 A/m^2 και 300 A/m^2.

4.3.2.2. Ταχύτητα Περιστροφής

Σε διατάξεις επιμετάλλωσης, η ταχύτητα περιστροφής του κάδου είναι μία παράμετρος μείζονας σημασίας, εφόσον σχετίζεται με την ποιότητα της σχηματιζόμενης επίστρωσης. Αν η ταχύτητα περιστροφής είναι πολύ χαμηλή, τότε τα εξαρτήματα θα κινούνται αργά και η μεταλλική επίστρωση θα είναι ανομοιόμορφη. Αν η ταχύτητα περιστροφής είναι πολύ υψηλή, τότε τα εξαρτήματα θα κυκλοφορούν ανεξέλεγκτα γεγονός που μπορεί να προκαλέσει τη μηχανική φθορά αυτών. Εν γένει, οι τιμές της ταχύτητας κυμαίνονται σε εύρος 3 – 20 rpm και η βέλτιστη τιμή προσδιορίζεται συναρτήσει των εξαρτημάτων που τίθενται υπό επεξεργασία [11].

Εν προκειμένω ο κάδος είναι η άνοδος του κελιού, οπότε η εξέταση της ποιότητας της επιμετάλλωσης πρακτικά διαγράφεται. Όμως, σαν παράγοντας σχεδιασμού θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν διότι επηρεάζει την υδροδυναμική συμπεριφορά του διαλύματος. Μέσω της περιστροφής ο ηλεκτρολύτης αναδεύεται, γεγονός που επιφέρει συνθήκες χημικής ομοιογένειας και ταχείας μεταφοράς μάζας στο σύστημα. Πολύ υψηλές ταχύτητες περιστροφής θα πρέπει να αποφεύγονται γιατί μπορεί να προκαλέσουν στροβιλώδη ροή στο διάλυμα. Επίσης, η ταχύτητα βελτιστοποιείται ανάλογα με την απαιτούμενη ενέργεια.

Στο πλαίσιο των πειραμάτων, η συσκευή Galvamin δίνει τη δυνατότητα ρύθμισης από 0 εώς και 15 rpm. Έτσι, επιλέχθηκαν τρείς τιμές ταχύτητας: η χαμηλή, η μέση και η υψηλή, που αντιστοιχούν σε 3, 7.5 και 15 rpm.

4.3.2.3. Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία παίζει κρίσιμο ρόλο κατά τον ηλεκτρολυτικό καθαρισμό του χαλκού, επιδρώντας στην ταχύτητα των αντιδράσεων, στις ιδιότητες του διαλύματος και τέλος στην ενεργειακή απόδοση της διεργασίας.

Η επιρροή της θερμοκρασίας στην κινητική των χημικών φαινομένων είναι γνωστή. Αυτή ποσοτικοποιείται από την θεμελιώδη εξίσωση του Arrhenius, που ορίζει την εκθετική αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αναλυτικότερα, ισχύει :

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \quad (\mathbf{4})$$

Επιπρόσθετα, αξιοσημείωτη είναι η επίδραση της θερμοκρασίας στην φυσικοχημική συμπεριφορά του ηλεκτρολύτη. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το ιξώδες του διαλύματος μειώνεται, εξασφαλίζοντας καλύτερες συνθήκες μεταφοράς μάζας ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια.. Έπειτα, η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη επίσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που έχει θετικό αντίκτυπο στην απαιτούμενη τάση. Εν γένει, η πρόβλεψη της ειδικής αγωγιμότητας – σε θεωρητικό επίπεδο – ισχυρών ηλεκτρολυτών είναι δυσχερής και συνήθως πραγματοποιείται μέσω εμπειρικών σχέσεων. Έπειτα, από έρευνα των Price και Davenport, προτάθηκε η κάτωθι σχέση για τον υπολογισμό της ειδικής αγωγιμότητας στο σύστημα $CuSO_4/H_2SO_4$ [12] :

$$k = 0.134 - 0.00356 \cdot [\boldsymbol{Cu}] + 0.00249 \cdot [\boldsymbol{H_2SO_4}] + 0.00426 \cdot \boldsymbol{\theta} \quad (\mathbf{5}), \text{ όπου :}$$

$$[\boldsymbol{Cu}], [\boldsymbol{H_2SO_4}] : {}^{gr}/_{lt}$$

$$\boldsymbol{\theta} : ℃$$

Έπειτα από εφαρμογή της σχέσης (5) σε θερμοκρασιακό εύρος 20 – 70 °C, προκύπτει το παρακάτω set τιμών :

ΠΙΝΑΚΑΣ 7 *: Αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας.*

$\theta\ (^\circ C)$	$k\ (S \cdot cm^{-1})$
20	0.52
30	0.56
40	0.60
50	0.65
60	0.69
70	0.73

Γίνεται λοιπόν εμφανής η ευεργετική δράση της θερμοκρασίας. Σε βιομηχανικές συνθήκες, τα κελιά λειτουργούν τυπικά σε θερμοκρασίες 55 °C εώς 65 °C. Στις δοκιμές της εν λόγω εργασίας, έγινε επιλογή ανάμεσα σε δύο επίπεδα : τους 40 °C και τους 60 °C.

Στον παρακάτω πίνακα, παρατίθενται συγκεντρωτικά οι τιμές των επιπέδων των εξεταζόμενων παραμέτρων :

ΠΙΝΑΚΑΣ 8 *: Τιμές των παραμέτρων που μελετώνται στην πειραματική διαδικασία.*

Παράμετρος	Τιμές Επιπέδων
j	80 A/m^2, 150 A/m^2, 200 A/m^2, 300 A/m^2
V_r	3 rpm, 7.5 rpm, 15 rpm
θ°	40 °C, 60 °C

4.3.3. Προγραμματισμός Εργαστηριακών Δοκιμών

Συναρτήσει των παραγόντων σχεδιασμού διαμορφώνεται το πρόγραμμα εργαστηριακών δοκιμών που παρουσιάζεται στον πίνακα 9. Ο προγραμματισμός αποτελείται συνολικά από 3 πειραματικές σειρές, με κάθε σειρά να είναι αφιερωμένη σε μία από τις παραμέτρους που συζητήθηκαν παραπάνω. Έτσι, στην πρώτη σειρά διερευνήθηκε η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος, στη δεύτερη σειρά η επίδραση της ταχύτητας περιστροφής του κάδου και στην τρίτη η επίδραση της θερμοκρασίας. Μετά

τη λήψη των αποτελεσμάτων και των αναλύσεων προσδιοριζόταν η καλύτερη τιμή της εκάστοτε παραμέτρου που θα εφαρμοζόταν στα μετέπειτα πειράματα.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η χρονική διάρκεια για τις τρεις σειρές πειραμάτων ανερχόταν στις 6 hrs. Μετά το πέρας των πειραμάτων, έλαβε χώρα ένα τελικό μακροπρόθεσμο πείραμα ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά του συστήματος σε βάθος χρόνου. Η προβλεπόμενη χρονική διάρκεια για το πείραμα αυτό ήταν 24 hrs, αλλά διακόπηκε αναγκαστικά στις ~17 hrs για λόγους που θα συζητηθούν παρακάτω.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι κρίθηκε σκόπιμη η διενέργεια επαναληπτικών πειραμάτων για την πρώτη σειρά, καθώς η πυκνότητα ρεύματος εθεωρείτο η πιο κρίσιμη εκ των παραμέτρων. Από τις 3 τιμές της πυκνότητας ρεύματος, η βέλτιστη τιμή ορίστηκε στα 150 A/m^2. Παρά ταύτα, εφαρμόστηκε τελικά πυκνότητα ίση με 200 A/m^2, έπειτα από σχετικό πείραμα που έλαβε χώρα στο τέλος της $2^{ης}$ πειραματικής σειράς και με τη βέλτιστη ταχύτητα περιστροφής. Η εν λόγω τιμή της πυκνότητας ρεύματος προσομοιάζει καλύτερα τα βιομηχανικά εφαρμοζόμενα ρεύματα. Τέλος, η standard θερμοκρασία για τις πρώτες 2 σειρές ορίστηκε στους 40 ^oC λόγω μη – διαθεσιμότητας των σχετικών σφαιριδίων πολυπροπυλενίου. Έτσι, για την αποφυγή εκτεταμένων φαινομένων εξάτμισης του ηλεκτρολύτη επιλέχθηκε η χαμηλότερη από τις 2 τιμές της θερμοκρασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9 *: Διαδοχή πειραματικών δοκιμών.*

Πειραματική Σειρά	j (A/m^2)	V_r (rpm)	θ° (°C)	Σφαιρίδια	Διάταξη
1η	**80** **150** **300**	15	40	Όχι	1 : 1
2η	150	**3** **7.5** **15**	40	Όχι	1 : 2
3η	200	7.5	**40** **60**	Ναι	1 : 2
long - term	200	7.5	60	Ναι	1 : 2

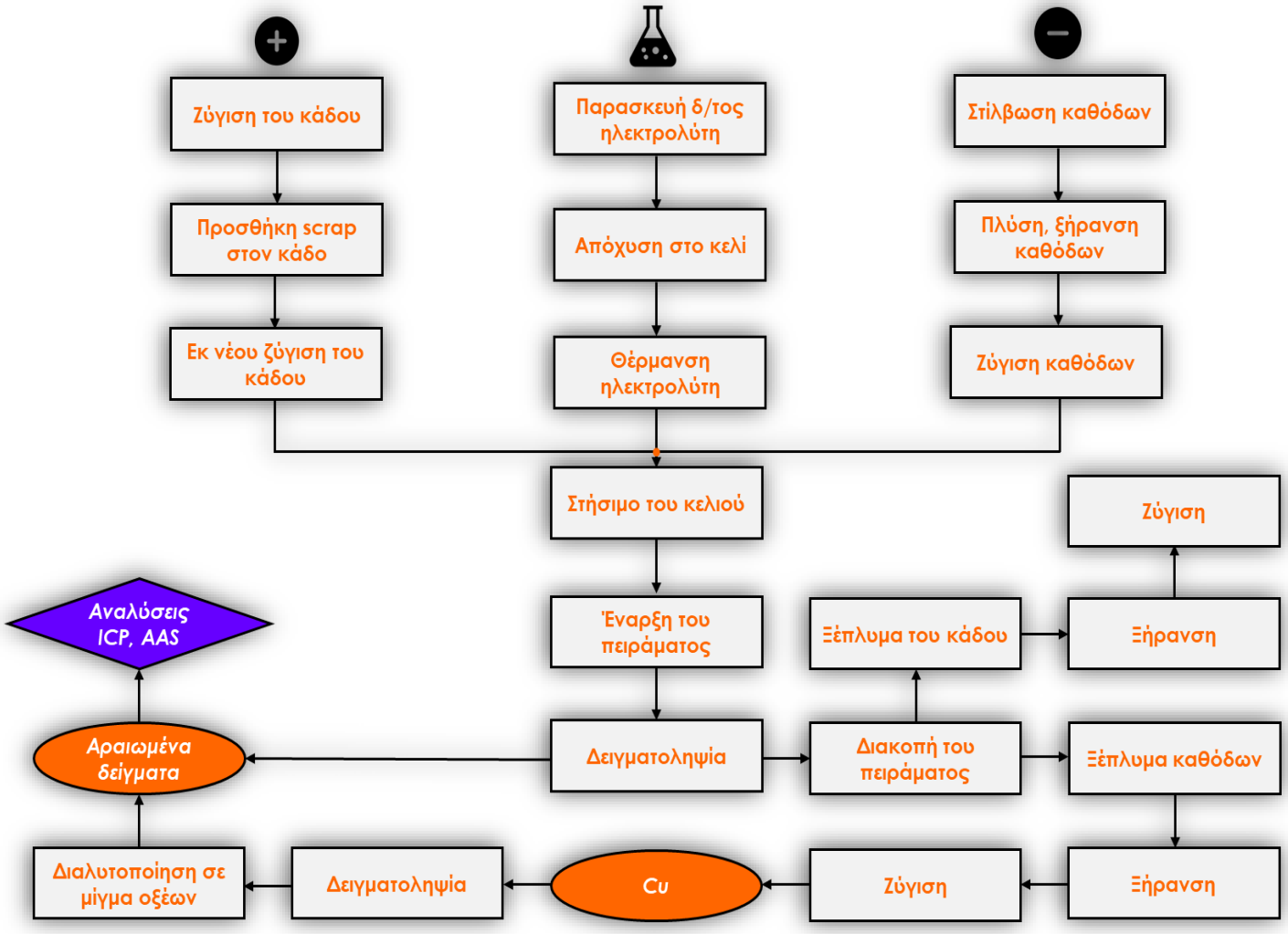
4.4. Διενέργεια Πειραματικών Δοκιμών

Για τη διενέργεια όλων των πειραματικών δοκιμών που παρουσιάζονται στον πίνακα 9, εφαρμόστηκε πειραματικό πρωτόκολλο που περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα 1. Αναφέρεται ότι το πρωτόκολλο χωρίζεται σε τρεις διακριτές ενότητες : (α) την προετοιμασία των πρώτων υλών και των αντιδραστηρίων, (β) την εκτέλεση της πειραματικής δοκιμής καθ' αυτής και τέλος (γ) την

εκτέλεση των σχετικών ενεργειών μετά το πέρας του πειράματος. Η κατάρτιση του πρωτοκόλλου έλαβε χώρα πριν την έναρξη των πειραμάτων με στόχο τον ακριβή προσδιορισμό των απαιτούμενων διαδικασιών και κατ' επέκταση την ελαχιστοποίηση της επίδρασης των αναλυτικών σφαλμάτων.

Βάσει του πειραματικού πρωτοκόλλου, διαμορφώθηκε το διάγραμμα ροής που αναδεικνύει σχηματικά τη διαδοχή των διάφορων διαδικασιών. Σ' αυτό το σημείο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι προ της έναρξης του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού εφαρμόζεται ένα στάδιο ηλεκτρολυτικής απολίπανσης του scrap. Οι αρχές λειτουργίας της ηλεκτρολυτικής απολίπανσης καθώς και ο τρόπος εφαρμογής της παρουσιάζονται παρακάτω.

Διάγραμμα 1 *: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.*



4.5. Αξιολόγηση των Αποτελεσμάτων

Η συγκεκριμένη υποενότητα στοχεύει στην ανάδειξη του τρόπου μέσω του οποίου θα γίνεται η αξιολόγηση των πειραμάτων ηλεκτρολυτικού καθαρισμού. Υφίσταται μία πληθώρα βασικών μεταβλητών που σχετίζονται με την αποδοτικότητα της διεργασίας. Οι επιμέρους μεταβλητές

διαχωρίζονται σε αυτές που σχετίζονται με την ανακτώμενη ποσότητα μετάλλου, την ενεργειακή απόδοση, την ποιότητα του προϊόντος και την σταθερότητα κατά τη λειτουργία.

Έτσι λοιπόν, πρωταρχικός στόχος είναι ο προσδιορισμός της μάζας του εξαγόμενου χαλκού. Σε θεωρητικό επίπεδο, αυτό επιτυγχάνεται μέσω του 1^{ου} νόμου του Faraday, για τον οποίο έγινε λόγος παραπάνω. Πρακτικά, η ανακτώμενη ποσότητα μετράται εύκολα με ζύγιση της καθόδου στο πέρας της διεργασίας. Είναι σαφές ότι οι δύο τιμές ($M_{Cu(Faraday)}$, $M_{Cu(deposited)}$) σπάνια θα συμπίπτουν. Ως συνέπεια, δημιουργείται η ανάγκη για τον ορισμό ενός παράγωγου μεγέθους, την απόδοση του ρεύματος (n_I).

Η **απόδοση του ρεύματος** αναφέρεται στο κατά πόσο η ηλεκτρική ενέργεια διοχετεύεται αποτελεσματικά, δηλαδή στην επιθυμητή αντίδραση. Άρα, υπολογίζεται ως ο λόγος του ρεύματος που αξιοποιείται για την αναγωγή του χαλκού προς το συνολικό ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα, ή αλλιώς ως ο λόγος του χαλκού που αποτίθεται στην κάθοδο προς την ποσότητα του χαλκού που υπολογίζεται από το νόμο του Faraday. Προκύπτει :

$$n_I = \frac{I_{Cu}}{I} \cdot 100 \quad (6) \text{ ή } n_I = \frac{M_{Cu(deposited)}}{M_{Cu(Faraday)}} \cdot 100 \quad (7)$$

Μικρές τιμές της απόδοσης του ρεύματος υποδηλώνουν τη διεξαγωγή παράπλευρων αντιδράσεων. Βιομηχανικά, επιδιώκεται απόδοση 90 – 95 %, ενώ σε δοκιμές εργαστηριακής κλίμακας και μικρής χρονικής διάρκειας θα πρέπει κατά το δυνατόν η απόδοση να προσεγγίζει το 100 %.

Έπειτα, θα πρέπει να προσδιοριστεί το κατά πόσο η μέθοδος είναι **ενεργειακά αποδοτική**. Στο σύστημα προσφέρεται ηλεκτρική ενέργεια για 3 επιμέρους λειτουργίες που αφορούν την περιστροφή του κάδου, την θέρμανση του ηλεκτρολύτη και τη διεξαγωγή των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Εκ των τριών, λήφθηκε μέριμνα για τη μέτρηση της ποσότητας της ενέργειας που καταναλωνόταν από την πηγή της τάσης και από το μοτέρ που περιστρέφει τον κάδο.

Όπως αναφέρθηκε, οι τιμές του εφαρμοζόμενου δυναμικού (E_{app}) κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταγράφονταν με τη βοήθεια ψηφιακού πολυμέτρου και με βήμα του 1 min. Έχει ενδιαφέρον δε, να μετρά κανείς και τις τιμές της πραγματικής τάσης του κελιού (E_{cell}). Αυτές μετρούνταν χειρωνακτικά με πολύμετρο και με βήμα 30 mins. Με την εξασφάλιση καλών ηλεκτρικών επαφών, οι τιμές E_{cell} θα είναι παρεμφερείς με τις τιμές E_{app}. Εάν ωστόσο αποκλίνουν, τότε αυτό συνεπάγεται μεγαλύτερα ποσά απορριπτόμενης θερμότητας.

Βάσει των δεδομένων αυτών, εύκολα κατασκευάζονται τα διαγράμματα E_{app} – t και E_{cell} – t με την χρήση του λογισμικού Microsoft Excel. Κατ' επέκταση, υπολογίζεται η καταναλισκόμενη ενέργεια ως το γινόμενο της έντασης του ρεύματος με το εμβαδό κάτω από την καμπύλη $E_{app}(t)$. Το εμβαδό προκύπτει από ορισμένη ολοκλήρωση, η οποία προσεγγίζεται με τον απλό τύπο του τραπεζίου. Ισχύει :

$$\int_{\alpha}^{\beta} f(x)dx \cong \frac{\beta-\alpha}{2}\cdot\left(f(\alpha)+f(\beta)\right) \quad (\mathbf{8})$$

Έτσι, εφαρμόζεται ο απλός τύπος του τραπεζίου για όλα τα ζεύγη τιμών τάσης – χρόνου (x – y) και αθροίζονται οι επιμέρους τιμές με χρήση της εντολής **SUM.** Προκύπτει :

$$Area = \sum_{i=1}^{n} \frac{(x_{i+1}-x_i)}{2}\cdot(y_i+y_{i+1}) \quad (\mathbf{9})$$

Αναφέρεται, ότι για τον υπολογισμό της συνολικής καταναλισκόμενης ενέργειας προστίθεται και η απαιτούμενη για την περιστροφή του κάδου ενέργεια που είναι σταθερή με τον χρόνο. Άρα, θα έχουμε :

$$Energy\ Consumption = Area\cdot I + Energy_{motor}\ (kWh) \quad (\mathbf{10})$$

Η ειδική καταναλισκόμενη ενέργεια προκύπτει ως το πηλίκο της ενέργειας προς την ποσότητα του παραγόμενου μετάλλου :

$$Specific\ Energy\ Consumption = \frac{Energy\ Consumption}{M_{Cu(deposited)}}\ \left({}^{kWh}/_{kg}\right) \quad (\mathbf{11})$$

Σε τελική κρίση, θα πρέπει να εξεταστεί η **ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος** καθώς και η **διακύμανση της σύστασης του ηλεκτρολύτη** με την πάροδο του χρόνου. Τον σκοπό αυτό εξυπηρέτησαν οι στοιχειακές χημικές αναλύσεις των δειγμάτων της διεργασίας με τις μεθόδους AAS και ICP-OES, για τις οποίες γίνεται λόγος στην υποενότητα 4.2.2. Για την εξέταση της σύστασης του ηλεκτρολύτη λαμβανόταν δείγμα με βήμα 1 hr. Αντίστοιχα, για την εξέταση της σύστασης των καθόδων λαμβάνονταν δείγματα στο πέρας των πειραμάτων και μετά την εφαρμογή του σχετικού πρωτόκολλου πλύσης για την απομάκρυνση του ροφημένου ηλεκτρολύτη. Αναφέρεται περαιτέρω, ότι για τη μελέτη των καθόδων αξιοποιήθηκε και η μέθοδος SEM που δίνει τη δυνατότητα διάκρισης της μικροδομής.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι διάφορες τεχνικές για την αξιολόγηση των δοκιμών.

<u>ΠΙΝΑΚΑΣ 10</u> *: Μέθοδοι / μεταβλητές αξιολόγησης των πειραμάτων.*

Ανακτώμενος Cu	***Ενεργειακή απόδοση***	***Ποιότητα προϊόντος / Σταθερότητα κατά τη λειτουργία***
$M_{Cu(Faraday)}$ (gr)	$E_{app}(t)$, $E_{cell}(t)$ (V)	ICP-OES
$M_{Cu(deposited)}$ (gr)	Energy Consumption (kWh)	AAS
n_I (%)	Specific Energy Cons. (kWh/kg)	SEM

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Σ' αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα από το σύνολο των δοκιμών που διεξήχθησαν. Οι διάφορες παράμετροι που τέθηκαν υπό εξέταση και ο προγραμματισμός των πειραμάτων παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 4 (§ 4.3). Μέσω των πειραμάτων βασικό στόχο αποτέλεσε η αξιολόγηση της δυνατότητας παραγωγής χαλκού μέσω της εν λόγω τεχνολογίας που θα ανταποκρίνεται στα διεθνή πρότυπα. Επίσης, αναδείχθηκε η επίδραση των τριών παραμέτρων στην ενεργειακή κατανάλωση της διεργασίας.

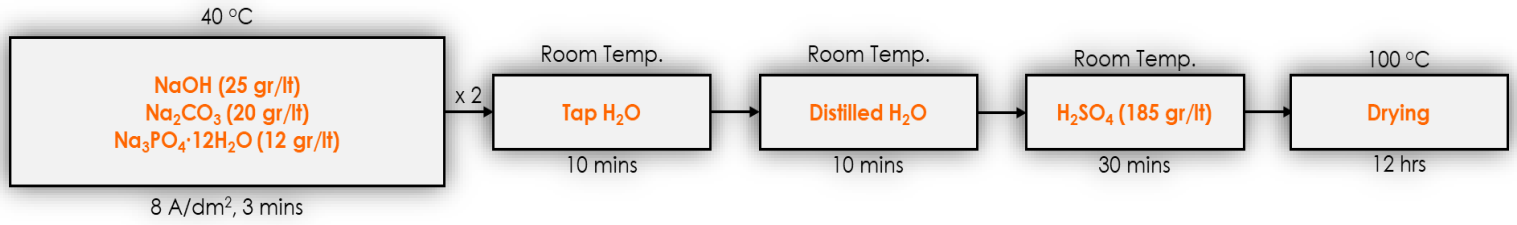
Το πρώτο μέρος των πειραμάτων αφορά αποκλειστικά στη διεξαγωγή δοκιμών απολάδωσης του scrap για να σχηματιστεί μία εικόνα ως προς την περιεκτικότητα σε έλαια της πρώτης ύλης. Η αποδοτικότητα δε της απολίπανσης, διακριβώθηκε με τη μέθοδο "PERC". Η μέθοδος στηρίζεται στην χρήση τετραχλωροαιθυλενίου ως διαλύτη.

5.1. Δοκιμές Ηλεκτροχημικής Απολάδωσης

Η ηλεκτρολυτική απολάδωση είναι μία διεργασία η οποία εξ ορισμού εφαρμόζεται για την απομάκρυνση ελαίων ή και άλλων ρύπων από μεταλλικές επιφάνειες. Αποτελεί μία κοινή μέθοδο προεπεξεργασίας εξαρτημάτων προτού αυτά μεταβούν σε διεργασίες anodize, alodine ή επιμετάλλωσης. Τα εξαρτήματα βυθίζονται σ' ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, που ως επί το πλείστων αφορά αλκαλικά διαλύματα, και μπορούν να λειτουργήσουν είτε ως άνοδος ή ως κάθοδος του κελιού. Αν η απολίπανση είναι ανοδική, τότε φυσαλίδες οξυγόνου θα απομακρύνουν τους ρύπους. Κατ' αντιστοιχία, αν η απολίπανση είναι καθοδική τότε φυσαλίδες υδρογόνου θα απομακρύνουν τους ρύπους. Εν πάση περιπτώσει, ο καθαρισμός επιτυγχάνεται μέσω διάχυσης αερίου.

Έτσι λοιπόν, χρειάστηκε αρχικά να διαμορφωθεί ένα πειραματικό πρωτόκολλο κατάλληλο για την απολάδωση του scrap. Η διεργασία της ηλεκτρολυτικής απολάδωσης ολοκληρώνεται σε 4 συνολικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το scrap βυθίζεται σε αλκαλικό διάλυμα αποτελούμενο από καυστική σόδα (25 gr/lt), κρυσταλλική σόδα (20 gr/lt) και δωδεκαένυδρο φωσφορικό νάτριο (12 gr/lt). Στην συνέχεια εφαρμόζεται καθοδικό ρεύμα με πυκνότητα ίση με 800 A/m^2 σε θερμοκρασία 40 ^oC και για διάρκεια 3 mins. Μέσω του εφαρμοζόμενου ρεύματος απομακρύνονται τυχόν έλαια και γράσα που βρίσκονται στη μεταλλική επιφάνεια. Στο δεύτερο στάδιο, το scrap ξεπλένεται εις διπλούν με νερό βρύσης για 10 mins και με απιονισμένο νερό για άλλα 10 mins. Εν συνεχεία, το scrap βυθίζεται σε διάλυμα θειϊκού οξέος (185 gr/lt) για 30 mins και τελικά τοποθετείται σε φούρνο για ξήρανση στους 100 ^oC. Εξεταζόμενη μεταβλητή αποτέλεσε το βάρος της πρώτης ύλης στην αρχή και στο πέρας της διεργασίας. Η απώλεια μάζας αντιστοιχεί θεωρητικά στην ποσότητα των ελαίων που απομακρύνονται.

Η διαδοχή των παραπάνω διαδικασιών παρουσιάζεται σχηματικά στο κάτωθι διάγραμμα ροής :



Διάγραμμα 2 *: Διάγραμμα ροής ηλεκτρολυτικής απολάδωσης.*

Προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση της μεθόδου στην πρώτη ύλη, εκτελέστηκαν συνολικά 12 δοκιμές ηλεκτρολυτικού καθαρισμού. Το περιεχόμενο σε έλαια υπολογίζεται από τη διαφορά της μάζας του scrap πριν και μετά το πείραμα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11 *: Αποτελέσματα δοκιμών απολάδωσης.*

Trial	M_{scrap} (gr)		% weight loss
	Initial	Final	
No.1	129.33	128.19	0.88%
No.2	185.67	185.02	0.35%
No.3	154.27	153.49	0.51%
No.4	145.33	144.55	0.54%
No.5	197.47	196.65	0.42%
No.6	223.5	222.29	0.54%
No.7	237.89	236.91	0.41%
No.8	291.81	290.86	0.33%
No.9	282.13	281.22	0.32%
No.10	221.43	220.52	0.41%
No.11	319.4	318.42	0.31%
No.12	293.09	292.26	0.28%

Βάσει των αποτελεσμάτων του πίνακα 11 παρατηρείται μικρή απώλεια μάζας (~0.44%) σε κάθε περίπτωση που κατ' επέκταση υποδεικνύει μικρό περιεχόμενο σε έλαια. Στην συνέχεια, για τη διακρίβωση των αποτελεσμάτων κρίθηκε σκόπιμη η εφαρμογή της πρότυπης μεθόδου PERC.

5.1.1. Αξιολόγηση της Διεργασίας με τη Μέθοδο PERC

Το σχετικό πρωτόκολλο για την εφαρμογή της αναλυτικής μεθόδου PERC παρουσιάζεται εκτενώς στο Παράρτημα Α. Συνοπτικά, σ' αυτό το σημείο αναφέρεται ότι η διαδικασία περιλαμβάνει την εμβάπτιση του scrap σε τετραχλωροαιθυλένιο (C_2Cl_4). Το τετραχλωροαιθυλένιο, όντας ισχυρός οργανικός διαλύτης, αφαιρεί πλήρως τα έλαια από τις μεταλλικές επιφάνειες. Έπειτα, το υγρό θερμαίνεται και εξατμίζεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (121 °C). Το υπολειπόμενο βάρος του ποτηριού ζέσεως που χρησιμοποιήθηκε θα αντιστοιχεί στην ποσότητα των ελαίων που

απομακρύνθηκαν από το scrap. Δοκιμές έλαβαν χώρα τόσο σε απολαδωμένα όσο και σε μη απολαδωμένα δείγματα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους κάτωθι πίνακες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 12 *: Δοκιμές PERC σε μη απολαδωμένα δείγματα.*

Trial	Beaker weight (gr)		M_{scrap} (gr)	M_{grease} (gr)	M_{grease} (%)
	Initial	Final			
No.1	100.56	100.61	31.03	0.05	0.161
No.2	100.34	100.40	42.00	0.06	0.143
No.3	106.89	106.91	22.94	0.02	0.087
No.4	123.17	123.21	22.09	0.04	0.181
No.5	116.14	116.18	21.92	0.04	0.182
No.6	96.14	96.18	20.37	0.04	0.196

ΠΙΝΑΚΑΣ 13 *: Δοκιμές PERC σε απολαδωμένα δείγματα.*

Trial	Beaker weight (gr)		M_{scrap} (gr)	M_{grease} (gr)	M_{grease} (%)
	Initial	Final			
No.1	106.86	106.88	25.75	0.02	0.078
No.2	123.14	123.16	25.65	0.02	0.078
No.3	96.13	96.14	29.08	0.01	0.034

Βάσει των δεδομένων των παραπάνω πινάκων, συμπεραίνεται ότι το πραγματικό περιεχόμενο του scrap σε έλαια και γράσα είναι πολύ χαμηλό, σε κάθε περίπτωση <1% w/w του scrap. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε έλαια/γράσα των απολαδωμένων δειγμάτων είναι μειωμένη σε σύγκριση με την αντίστοιχη περιεκτικότητα των μη απολαδωμένων δειγμάτων. Ο εκτιμώμενος ρυθμός απομάκρυνσης είναι ~62.5%. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα απολαδωμένα δείγματα που μετρήθηκαν με τη μέθοδο PERC δείχνουν ότι η ποσότητα λαδιού που αφαιρέθηκε είναι περίπου 0.10% του βάρους του scrap. Ωστόσο, η διαφορά στο βάρος του scrap πριν και μετά την απολάδωση είναι περίπου 0.44% του βάρους του scrap. Οι πρόσθετες απώλειες μάζας που παρατηρούνται στις δοκιμές απολάδωσης σχετίζονται πιθανά με σκόνη, πλαστικά και πολύ λεπτά τεμαχίδια scrap. Δηλαδή, τεμαχίδια που είναι επαρκώς μικρά για να διέλθουν από το διάτρητο πλέγμα του κάδου ενόσω αυτός περιστρέφεται.

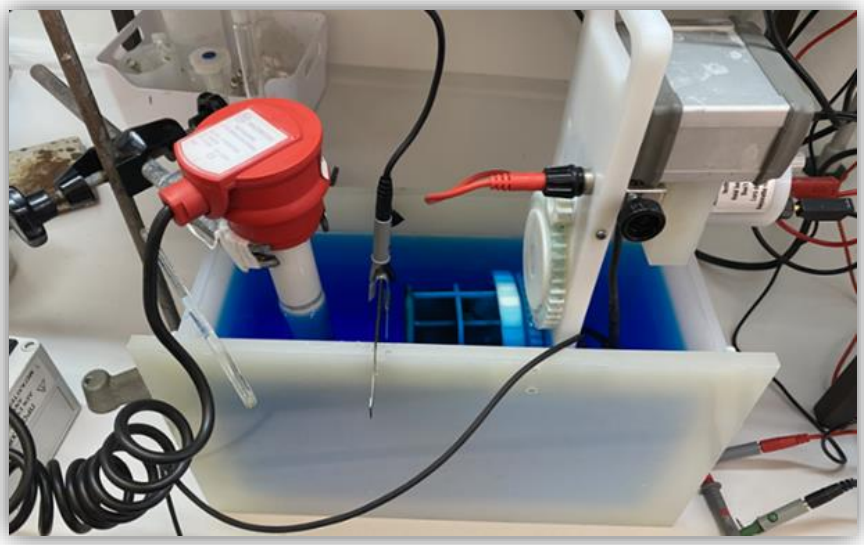
Εν κατακλείδι, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών απολάδωσης και των δοκιμών PERC, συμπεραίνεται ότι η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε έλαια είναι χαμηλή. Έτσι, δεν δημιουργείται η ανάγκη για την προεπεξεργασία του scrap. Παρ' όλα αυτά, κρίθηκε σκόπιμη η προσθήκη του σταδίου απολάδωσης πριν από την κύρια διεργασία ηλεκτρολυτικού καθαρισμού για την πλήρη απαλλαγή από πιθανούς παράγοντες ενόχλησης.

5.2. Δοκιμές Ηλεκτρολυτικού Καθαρισμού

Η βελτιστοποίηση της διεργασίας ηλεκτρολυτικού καθαρισμού αποτέλεσε σαφώς τον κύριο στόχο στην παρούσα εργασία. Στο πλαίσιο αυτό, διεξήχθησαν τρεις πειραματικές σειρές για τις εξεταζόμενες παραμέτρους, προτού λάβει χώρα το πείραμα μεγαλύτερης διάρκειας. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προέκυψαν διάφορες προκλήσεις που αφορούν τόσο τη διεργασία καθ' αυτή όσο και τον σχεδιασμό της πειραματικής διάταξης. Γίνεται δηλαδή λόγος για προκλήσεις που θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν κατά τη μετάβαση της τεχνολογίας σε διεργασία ημι – βιομηχανικής και βιομηχανικής κλίμακας.

5.2.1. 1η Πειραματική Σειρά – Επίδραση της Πυκνότητας Ρεύματος

Στην πρώτη πειραματική σειρά, μελετήθηκε η παράμετρος με το μεγαλύτερο αντίκτυπο. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω (§ 4.3.2.1.), σε μία ηλεκτροχημική δράση η πυκνότητα του ρεύματος είναι η ωθούσα δύναμη. Έτσι, συνδέεται πρωτίστως με την ποσότητα του παραγόμενου μετάλλου και δευτερευόντως με την απόδοση του φαινομένου και την ποιότητα της απόθεσης.

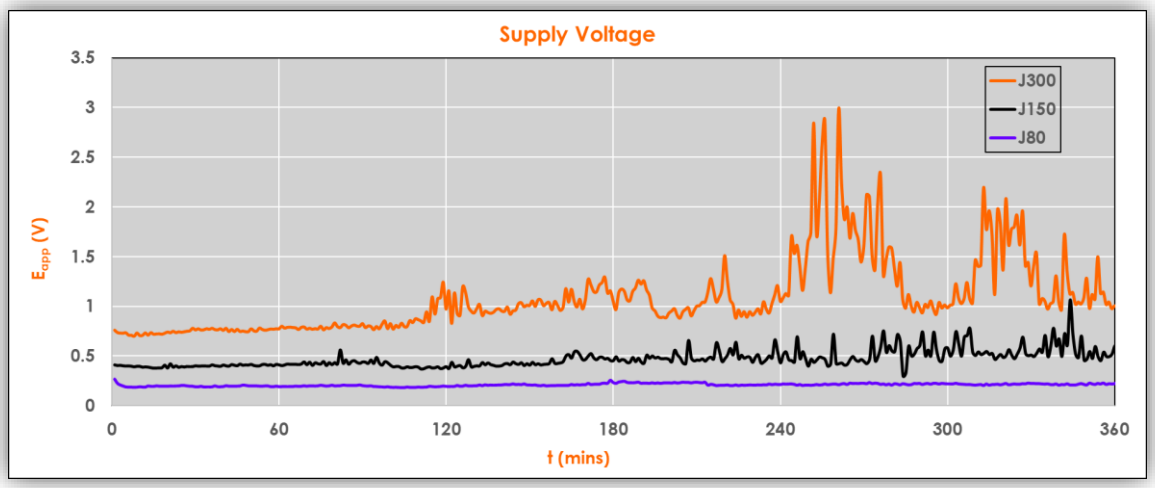


Εικόνα 23 *: Διάταξη της 1ης πειραματικής σειράς.*

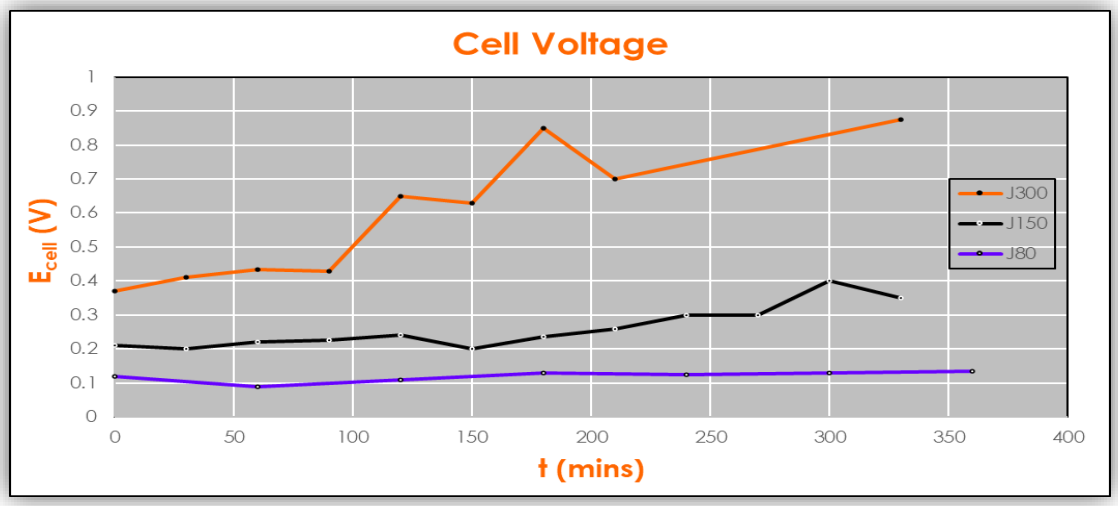
Οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος που εξετάστηκαν ήταν στα 80 A/m^2, 150 A/m^2 και 300 A/m^2. Για τις τιμές αυτές, πραγματοποιήθηκαν τα αρχικά τους πειράματα και τα επαναληπτικά ("rep"). Στα επαναληπτικά πειράματα τοποθετήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα scrap στον κάδο της ανόδου, ασκώντας μεγαλύτερη πίεση κατά την τοποθέτησή του. Η θερμοκρασία ορίστηκε στους 40 ^{o}C, η ταχύτητα περιστροφής στις 15 rpm και η διάταξη ανόδου – καθόδου μετωπική (1:1) με απόσταση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια ίση με 10 mm.

Αναφέρεται ότι στην συγκεκριμένη πειραματική σειρά δεν εφαρμόζεται ακόμη το πρωτόκολλο πλύσης των καθόδων που περιγράφεται στο Παράρτημα Α. Η αξία του πρωτόκολλου πλύσης έγκειται στην απομάκρυνση του ηλεκτρολύτη που έχει ροφηθεί επιφανειακά στην κάθοδο. Ως εκ τούτου, οι αναλύσεις της σύστασης των καθόδων κρίθηκαν ως ανακριβείς ενώ ακόμη οι τιμές της απόδοσης του ρεύματος παρατίθενται ενδεικτικά.

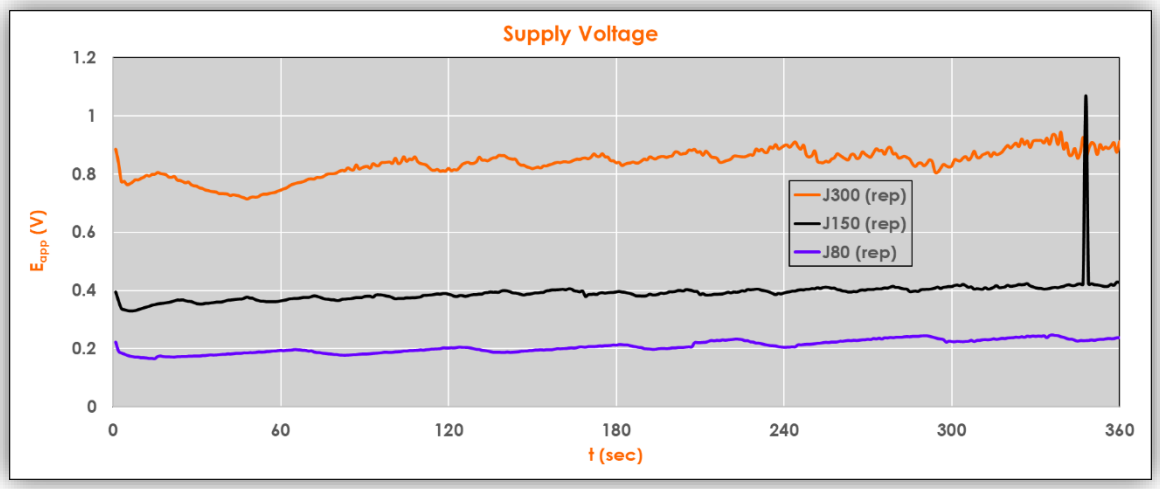
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η διακύμανση τόσο του εφαρμοζόμενου δυναμικού όσο και του δυναμικού του κελιού για κάθε ένα από τα έξι πειράματα που έλαβαν χώρα.



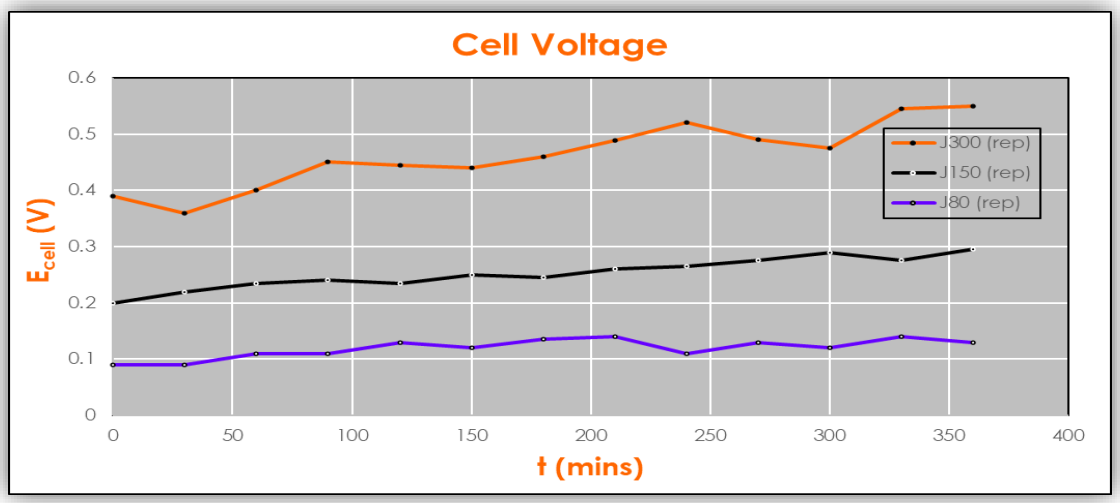
Διάγραμμα 3 *:Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού για την πρώτη τριάδα πειραμάτων.*



Διάγραμμα 4 *: Μεταβολή της τάσης του κελιού για την πρώτη τριάδα πειραμάτων.*



Διάγραμμα 5 *: Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού για την τριάδα των επαναληπτικών πειραμάτων.*

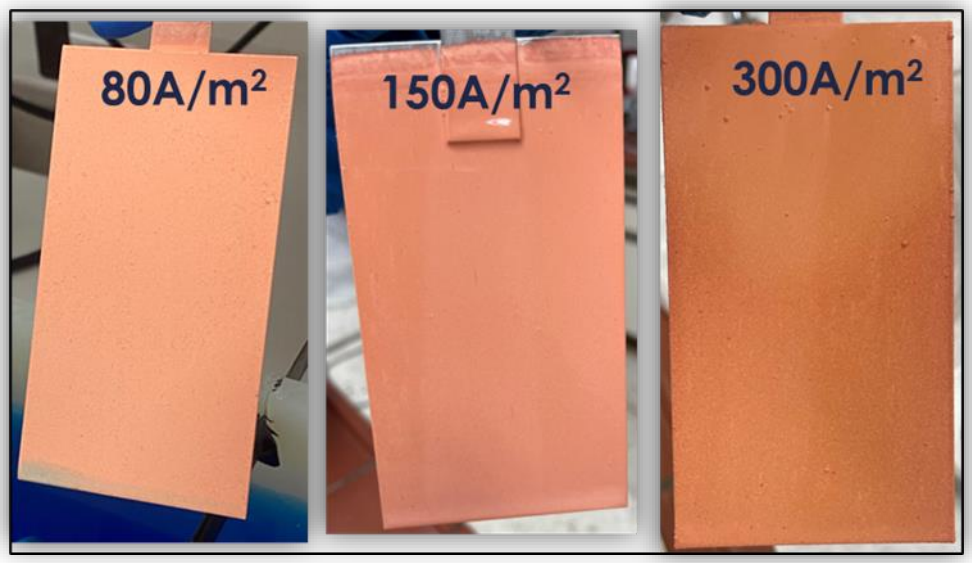


Διάγραμμα 6 *: Μεταβολή της τάσης του κελιού για την τριάδα των επαναληπτικών πειραμάτων.*

Όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 3-6, με την αύξηση της εφαρμοζόμενης πυκνότητας ρεύματος αυξάνονται τόσο οι τιμές εφαρμοζόμενου δυναμικού όσο και οι τιμές της τάσης του κελιού. Κατά τη διεξαγωγή των επαναληπτικών πειραμάτων όπου και τοποθετήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα scrap εντός του κάδου με την άσκηση περαιτέρω πίεσης, βελτιώθηκαν οι ηλεκτρικές επαφές στην άνοδο και το γεγονός αυτό εξακριβώνεται από την πιο ομαλή συμπεριφορά της τάσης, ιδιαίτερα στις πυκνότητες ρεύματος J=150 και J=300 A/m^2. Επιπλέον, στις τιμές τάσης του κελιού παρατηρήθηκε μικρότερη αύξηση τάσης και μεγαλύτερη σταθερότητα, σε σύγκριση με την πρώτη πειραματική σειρά.

Ακόμη με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, διακρίνεται η επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος στην απαιτούμενη τάση του κυκλώματος. Σε υψηλότερες τιμές της έντασης του ρεύματος αυξάνεται ο ρυθμός διάλυσης του scrap και το ηλεκτρόδιο παύει να έχει άμεση επαφή με το μέταλλο, όπως εξηγήθηκε παραπάνω. Επομένως, τα διαγράμματα των πιο χαμηλών τιμών της πυκνότητας ρεύματος φαίνεται να έχουν λιγότερο θόρυβο με πιο αραιή εμφάνιση υπερτάσεων. Τέλος, η υψηλή πυκνότητα

του ρεύματος επιδρά και στην ποιότητα της απόθεσης δημιουργώντας μία πιο τραχεία στρώση μετάλλου.



Εικόνα 24 *: Απόθεση χαλκού στις 3 τιμές της πυκνότητας ρεύματος.*

Οι εξεταζόμενες μεταβλητές αναφορικά με την ποσότητα του ανακτώμενου χαλκού αλλά και την ενεργειακή απόδοση των πειραμάτων συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 14 *: Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα της 1ης πειραματικής σειράς.*

Experiment	M_{scrap} (gr)	$M_{Cu(Faraday)}$ (gr)	$M_{Cu(deposited)}$ (gr)	n_I (%)	Energy (kWh)	S. Energy (kWh/kg)
J80	128.19	7.824	7.61	97.27	0.00137	0.18003
J80 (rep)	144.55		7.15	91.4	0.00137	0.19161
J150	185.02	14.226	13.97	98.2	0.00486	0.34789
J150 (rep)	196.55		13.9	97.71	0.00469	0.33741
J300	150.73	28.453	28.76	> 99	0.02594	0.90195
J300 (rep)	222.29		28.19	99.08	0.02011	0.71337

Συμπερασματικά, η διαδικασία του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού φαίνεται να λειτουργεί με πιο ομαλό και ενεργειακά αποδοτικό τρόπο όταν τοποθετείται μεγαλύτερη ποσότητα scrap στον κάδο της ανόδου. Η μεγαλύτερη ποσότητα scrap ευνοεί τη μεταφορά του ηλεκτρικού ρεύματος σε όλη τη μάζα του υλικού βελτιώνοντας έτσι τη απόδοση του κελιού. Όπως ήταν αναμενόμενο, με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος αυξάνονται οι τιμές των Eapplied, Ecell και της ποσότητα του εναποτιθέμενου μετάλλου, και κατά συνέπεια η κατανάλωση ενέργειας.

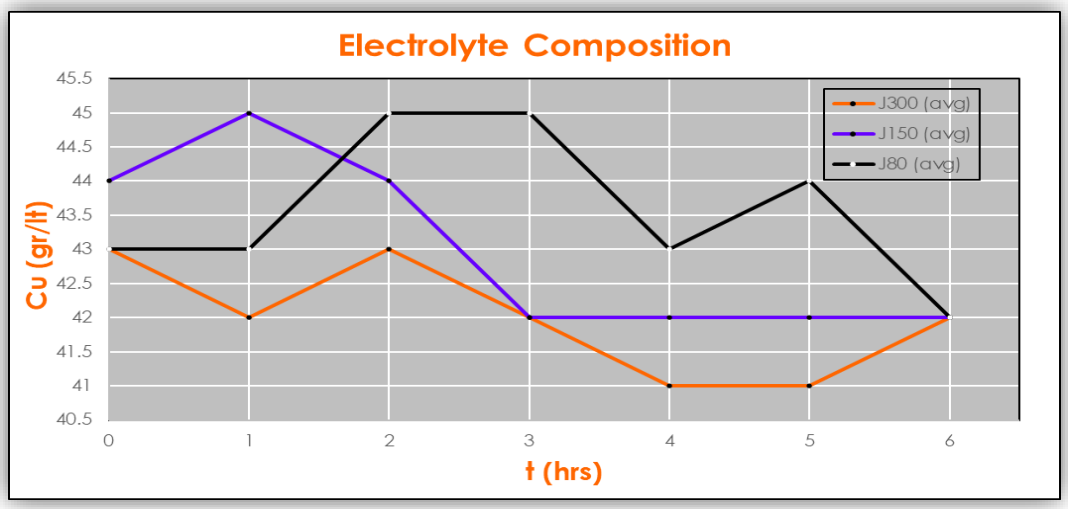
Σε τελική φάση εξετάζεται η μεταβολή της σύστασης του ηλεκτρολύτη συναρτήσει του χρόνου. Προκειμένου να καταγραφεί η μεταβολή της συγκέντρωσης του Cu αλλά και των μεταλλικών ακαθαρσιών, πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση του ηλεκτρολύτη ανά ώρα. Όσον αφορά τις ακαθαρσίες, επιλέχθηκαν τα τρία στοιχεία (Fe, Ni, Zn) που βρίσκονται σε μεγάλη περιεκτικότητα και ανάγονται σχετικά εύκολα στο scrap και μπορούν έτσι δυνητικά να προκαλέσουν πρόβλημα στο

κύκλωμα. Ο Πίνακας 15 και τα Διαγράμματα 7 έως 10 παρουσιάζουν τις συγκεντρώσεις Cu, Fe, Ni και Zn στον ηλεκτρολύτη για τις 3 διαφορετικές εφαρμοζόμενες πυκνότητες ρεύματος.

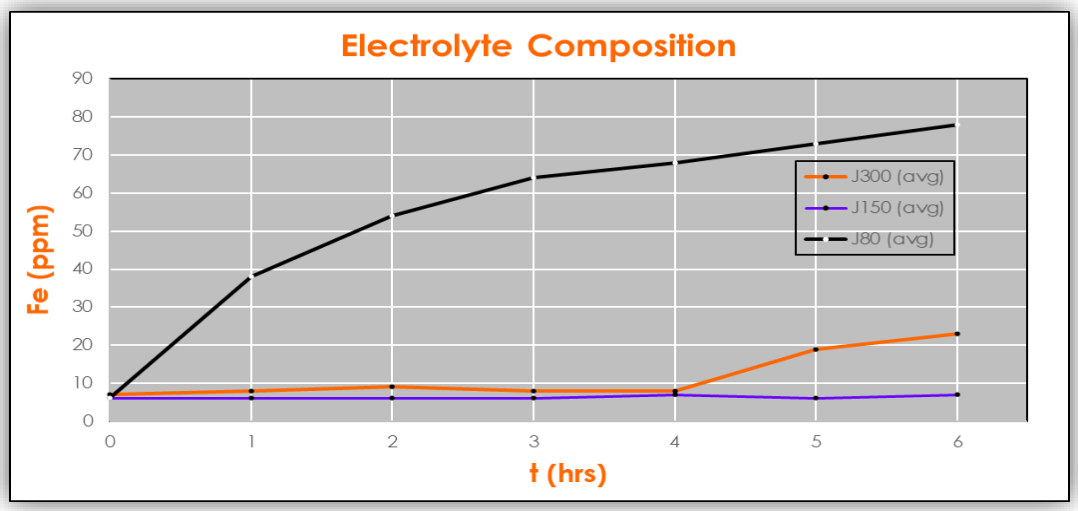
ΠΙΝΑΚΑΣ 15 *: Σύσταση του ηλεκτρολύτη συναρτήσει του χρόνου.*

$j = 80\ A/m^2$												
	Cu (gr/lt)			Fe (ppm)			Ni (ppm)			Zn (ppm)		
hrs		rep	**avg**		rep	**avg**		rep	**avg**		rep	**avg**
0	44	42	**43**	6	6	**6**	24	20	**22**	2	2	**2**
1	44	41	**43**	70	6	**38**	25	19	**22**	3	5	**4**
2	44	45	**45**	101	6	**54**	25	20	**23**	4	8	**6**
3	46	45	**45**	121	7	**64**	26	21	**23**	6	11	**8**
4	44	43	**43**	131	6	**68**	25	19	**22**	5	13	**9**
5	44	44	**44**	140	7	**73**	25	20	**22**	6	17	**11**
6	43	40	**42**	151	6	**78**	24	18	**21**	6	18	**12**
$j = 150\ A/m^2$												
	Cu (gr/lt)			Fe (ppm)			Ni (ppm)			Zn (ppm)		
hrs		rep	**avg**		rep	**avg**		rep	**avg**		rep	**avg**
0	44	44	**44**	5	6	**6**	24	20	**22**	2	2	**2**
1	44	45	**45**	6	7	**6**	25	19	**22**	3	2	**3**
2	43	46	**44**	6	7	**6**	24	19	**22**	3	2	**3**
3	42	42	**42**	6	7	**6**	23	19	**21**	4	3	**3**
4	43	40	**42**	7	7	**7**	23	19	**21**	4	3	**3**
5	43	41	**42**	6	7	**6**	24	18	**21**	5	2	**4**
6	43	41	**42**	6	7	**7**	24	19	**21**	6	3	**4**
$j = 300\ A/m^2$												
	Cu (gr/lt)			Fe (ppm)			Ni (ppm)			Zn (ppm)		
hrs		rep	**avg**		rep	**avg**		rep	**avg**		rep	**avg**
0	42	43	**43**	5	9	**7**	22	20	**21**	2	2	**2**
1	41	43	**42**	6	10	**8**	22	20	**21**	2	3	**3**
2	42	44	**43**	6	11	**9**	22	20	**21**	2	3	**3**
3	42	42	**42**	6	10	**8**	22	19	**21**	2	3	**3**
4	41	41	**41**	6	10	**8**	22	19	**21**	2	3	**3**
5	42	40	**41**	27	10	**19**	25	19	**22**	2	4	**3**
6	42	42	**42**	34	11	**23**	26	19	**23**	2	4	**3**

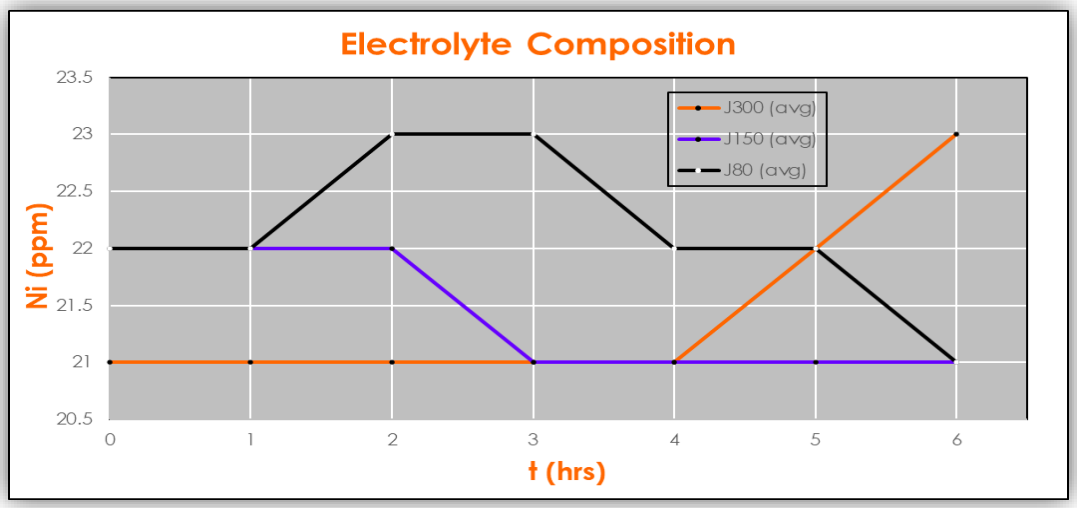
Μία πιο σαφής εικόνα για τη διακύμανση των επιμέρους συγκεντρώσεων μπορεί να διαμορφωθεί με την σχηματική απεικόνιση των δεδομένων.



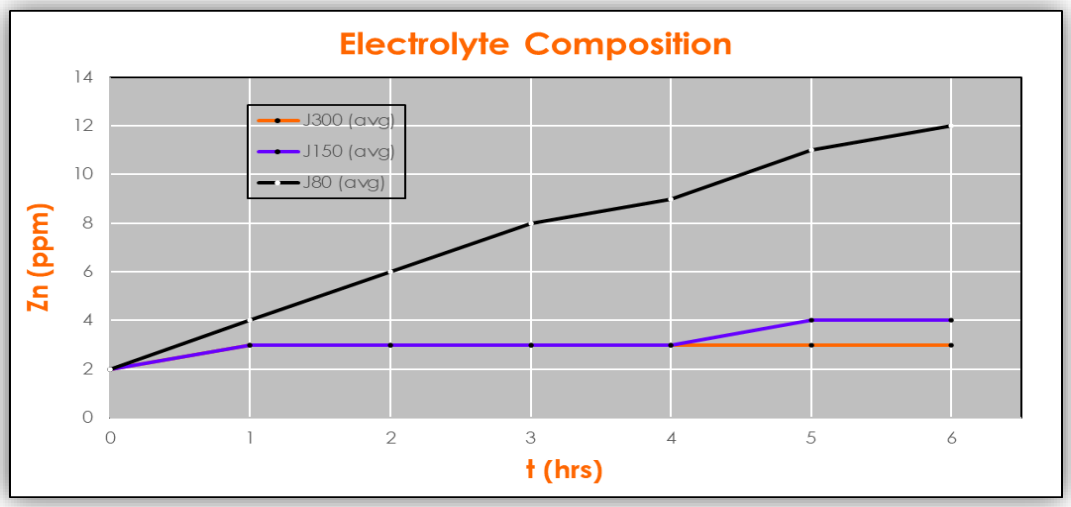
Διάγραμμα 7 *:Μεταβολή της συγκέντρωσης σε χαλκό.*



Διάγραμμα 8 *: Μεταβολή της συγκέντρωσης σε σίδηρο.*



Διάγραμμα 9 *: Μεταβολή της συγκέντρωσης σε νικέλιο.*



Διάγραμμα 10 *: Μεταβολή της συγκέντρωσης σε ψευδάργυρο.*

Η συγκέντρωση σε χαλκό του διαλύματος φαίνεται να μειώνεται με τον χρόνο. Η εν λόγω μείωση είναι αναμενόμενη, εφόσον εξελίσσεται η αντίδραση αναγωγής του χαλκού. Σε πείραμα μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας, θα επερχόταν ισορροπία στο σύστημα η συγκέντρωση του χαλκού θα προσέγγιζε την αρχική της τιμή. Ταυτόχρονα παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των υπόλοιπων μετάλλων, εξαιτίας της διάλυσης του scrap στον ηλεκτρολύτη.

Ενδιαφέρον προκαλεί η μεταβολή της συγκέντρωσης του σιδήρου. Σε άλλα πειράματα παρουσιάζει αυξητική τάση, ενώ σε άλλα παραμένει σταθερή. Η εκτεταμένη διάλυση του σιδήρου οφείλεται πιθανά στη διάβρωση του περιβλήματος του dangler, το οποίο είναι χαλύβδινο. Ωστόσο, η συμπεριφορά του σιδήρου χρήζει μελέτης. Το νικέλιο και ο ψευδάργυρος παρουσιάζουν μία σχετική μεταβολή με τον χρόνο αλλά εντός στενού εύρους τιμών, με αποτέλεσμα να μην προκαλούν κάποια ανησυχία.

Συνοψίζοντας, από το σύνολο των δοκιμών της πρώτης πειραματική σειράς, συμπεραίνεται αρχικά ότι κατά το δυνατόν θα πρέπει να φορτώνεται το σύνολο του όγκου του κάδου με scrap. Όσο ο κάδος είναι γεμάτος με υλικό, το δυναμικό του κελιού σταθεροποιείται γεγονός που επιδρά θετικά στην ενεργειακή κατανάλωση της διεργασίας. Περαιτέρω, έμφαση θα πρέπει να δοθεί στην εκτεταμένη εξάτμιση του ηλεκτρολύτη. Η εκτίμηση του ρυθμού εξάτμισης πραγματοποιήθηκε με την ογκομέτρηση του διαλύματος πριν και μετά το πείραμα. Υπολογίστηκε μέση εξάτμιση ίση με ~ 8% του συνολικού όγκου. Η εξάτμιση είναι απόρροια της εκτεθειμένης επιφάνειας του κελιού. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος, μπορούν να προστεθούν κατάλληλα σφαιρίδια πολυπροπυλενίου στην επιφάνεια του διαλύματος. Στα εν λόγω σφαιρίδια γίνεται αναφορά στην δεύτερη πειραματική σειρά. Τέλος, η τιμή της πυκνότητας ρεύματος που εξασφαλίζει τα καλύτερα αποτελέσματα είναι τα 150 A/m^2.

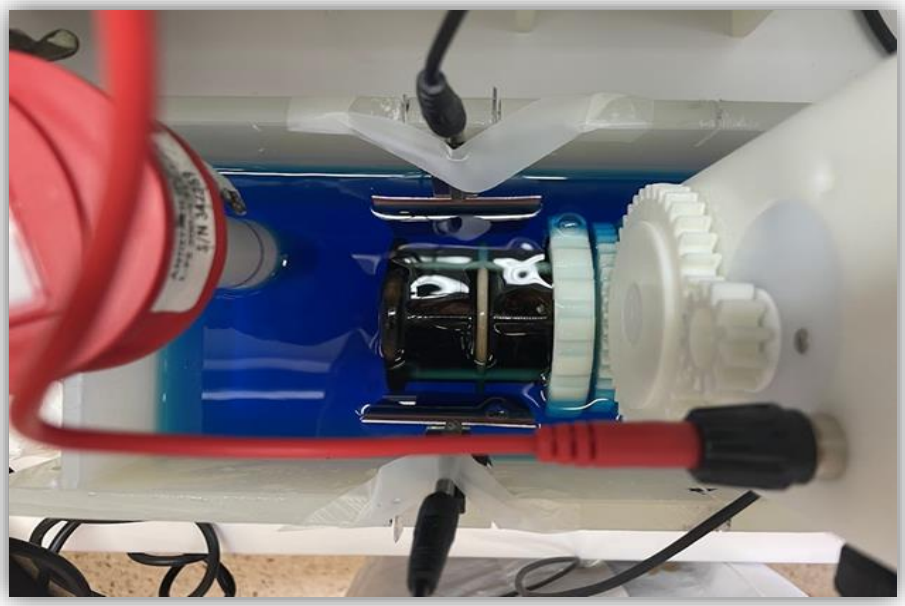
5.2.2. 2η Πειραματική Σειρά – Επίδραση της Ταχύτητας Περιστροφής

Στη δεύτερη πειραματική σειρά εξετάστηκε η επίδραση της ταχύτητας περιστροφής του κάδου. Στην συγκεκριμένη τεχνολογία είναι μία κρίσιμη παράμετρος, διότι προκαλεί την ανάδευση του ηλεκτρολύτη και συνεπώς την καλύτερη κυκλοφορία αυτού στο κελί. Μετά την επιλογή της βέλτιστης ταχύτητας περιστροφής, πραγματοποιήθηκε μία ακόμη δοκιμή σε αυξημένη πυκνότητα ρεύματος (200 A/m^2) ώστε να κριθεί εάν είναι δυνατή η αύξηση της παραγωγικότητας.

Στην τρέχουσα σειρά δοκιμών, η διάταξη αλλάζει από μετωπική (1:1) σε παράπλευρη (1:2) με τη διατήρηση της απόστασης των 10 mm ανάμεσα στην άνοδο και τις δύο καθόδους. Κατ' αυτόν τον τρόπο διπλασιάστηκε η επιφάνεια απόθεσης. Ακόμη, εφαρμόζεται πλέον και το πρωτόκολλο πλύσης των καθόδων, οπότε διατίθενται και τα δεδομένα της ανάλυσης των καθόδων.

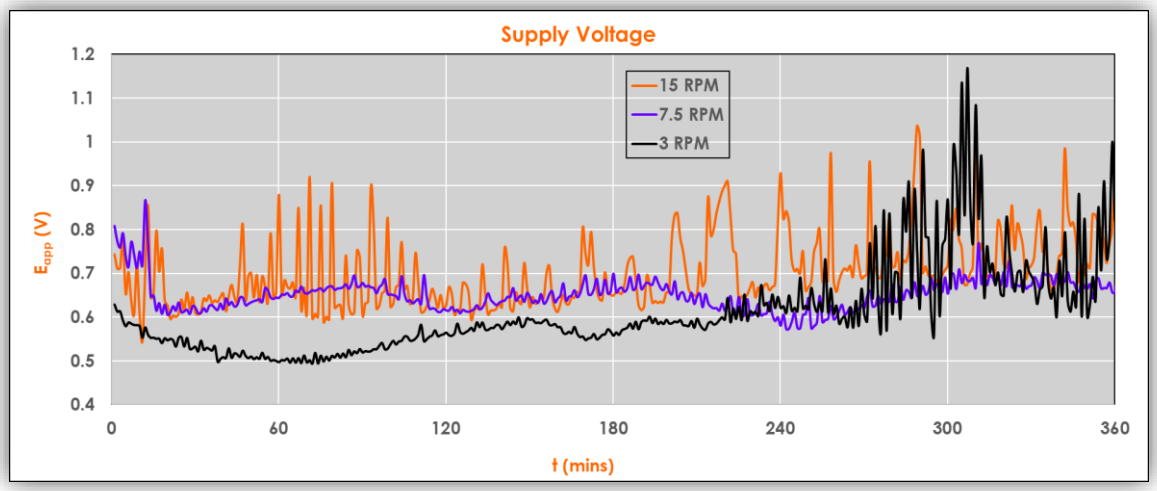
5.2.2.1. Δοκιμές με j = 150 A/m^2

Οι τιμές της ταχύτητας περιστροφής που εξετάστηκαν ήταν 3 rpm, 7.5 rpm και 15 rpm. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 40 ^oC για όλα τα πειράματα, ενώ ακόμη επιλέχτηκε η βέλτιστη πυκνότητα ρεύματος (J=150A/m^2) από την παραπάνω σειρά δοκιμών.

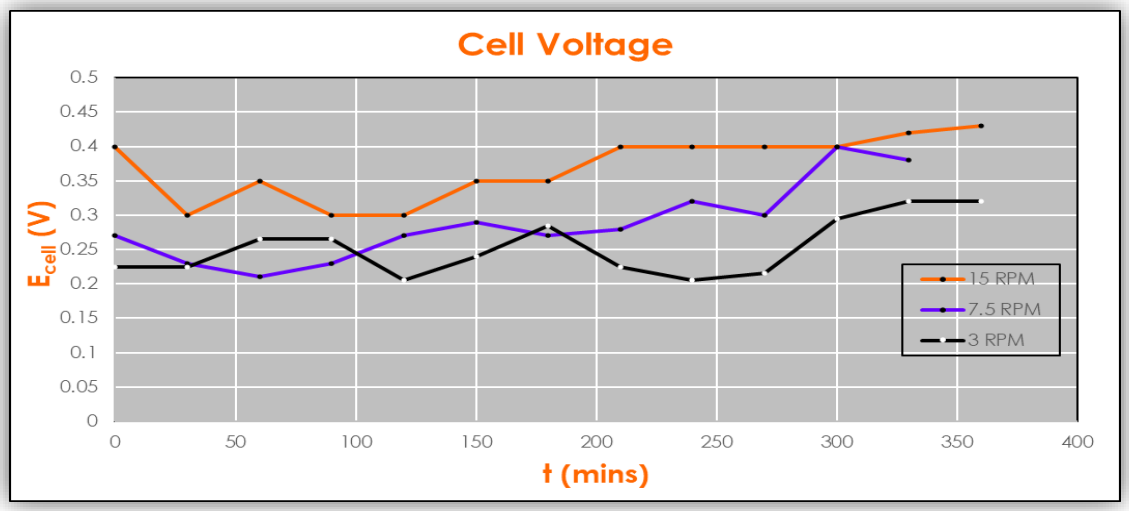


Εικόνα 25 *: Διάταξη της 2ης πειραματικής σειράς.*

Στα παρακάτω διαγράμματα αποτυπώνεται η διακύμανση του εφαρμοζόμενου δυναμικού και του δυναμικού του κελιού για τα 3 πειράματα που έλαβαν χώρα :



Διάγραμμα 11 *: Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού σε κάθε τιμή της ταχύτητας περιστροφής.*



Διάγραμμα 12 *: Μεταβολή της τάσης του κελιού σε κάθε τιμή της ταχύτητας περιστροφής.*

Βάσει των παραπάνω, το σύστημα φαίνεται να συμπεριφέρεται βέλτιστα στις 7.5 rpm. Η τάση λειτουργίας μπορεί να είναι μεν αυξημένη στις πρώτες 3 ώρες του πειράματος, ωστόσο στην συγκεκριμένη ταχύτητα περιστροφής εμφανίζονται υπερτάσεις μικρότερου πλάτους και με μικρότερη συχνότητα. Ο προσδιορισμός της βέλτιστης τιμής θα γίνει σύμφωνα με τις μεταβλητές που σχετίζονται με την ανακτώμενη ποσότητα χαλκού και την ενεργειακή απόδοση της διεργασίας. Έχουμε :

ΠΙΝΑΚΑΣ 16 *: Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα της 2ης πειραματικής σειράς.*

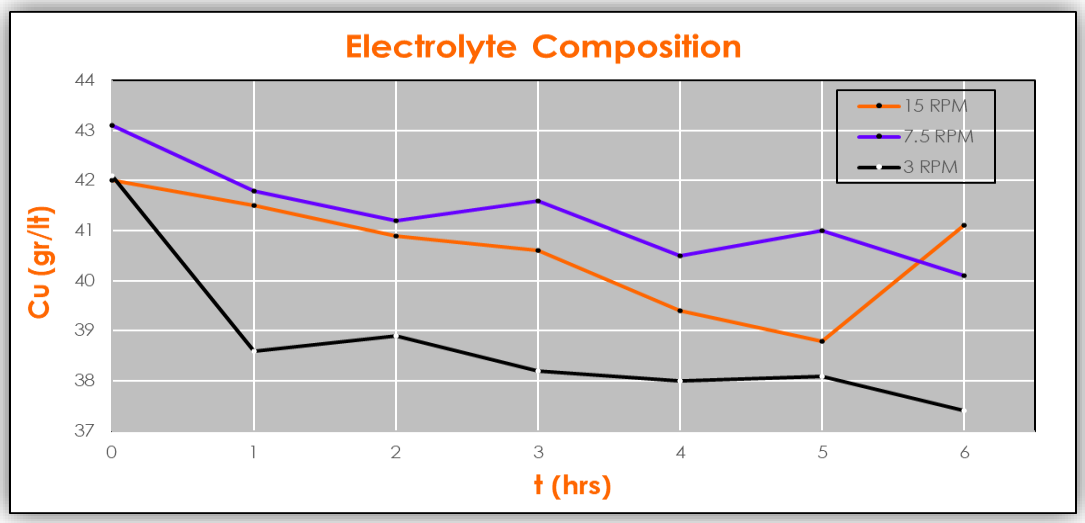
Experiment	M_{scrap} (gr)	$M_{Cu(Faraday)}$ (gr)	$M_{Cu(deposited)}$ (gr)	n_I (%)	Energy (kWh)	S. Energy (kWh/kg)
15 RPM	220.52	28.453	28.08	98.69	0.0156	0.5556
7.5 RPM	290.86		28.22	99.18	0.0147	0.5209
3 RPM	236.91		28.16	98.97	0.0168	0.5966

Η απόδοση του ρεύματος μεγιστοποιείται στις 7.5 rpm, ενώ ακόμη η καταναλισκόμενη ενέργεια παρουσιάζει την ελάχιστη τιμή. Επομένως, η επιλογή της κατάλληλης τιμής της ταχύτητας περιστροφής γίνεται πλέον σαφής.

Εν συνεχεία, εξετάζεται η ανάλυση της σύστασης του ηλεκτρολύτη με την πάροδο του χρόνου. Στην τρέχουσα σειρά δοκιμών, κρίθηκε σκόπιμη η διενέργεια αναλύσεων για περαιτέρω ακαθαρσίες όπως τα Pb, Sn, Al. Πρόκειται για στοιχεία τα οποία βρίσκονται σε μεγάλη περιεκτικότητα στην πρώτη ύλη. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 17 και στο Διάγραμμα 13 :

ΠΙΝΑΚΑΣ 17 *:Σύσταση του ηλεκτρολύτη συναρτήσει του χρόνου.*

15 RPM							
hrs	Cu (gr/lt)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Sn (ppm)	Al (ppm)
0	42	5.3	16.7	1.3	2.8	< 5	< 5
1	41.5	207.7	20	8.1	3.3	< 5	< 5
2	40.9	280.2	21	12.7	3.3	< 5	< 5
3	40.6	351.4	21.5	16.7	4	< 5	< 5
4	39.4	416.7	21.5	20.7	3.5	< 5	< 5
5	38.8	477.6	21.6	24.1	3.5	< 5	< 5
6	41.1	542.8	21.6	27.6	3.6	< 5	< 5
7.5 RPM							
hrs	Cu (gr/lt)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Sn (ppm)	Al (ppm)
0	43.1	2.6	11.5	1	2.5	< 5	< 1
1	41.8	5.3	11.5	2.7	3.1	38	2.2
2	41.2	5.8	11.3	4.2	3.3	54.1	3.4
3	41.6	6.1	11.2	6.2	3.4	64.5	4
4	40.5	6.2	10.9	7.7	3.4	69	4.4
5	41	6.4	11	9.7	3.7	84.8	5.2
6	40.1	6.8	10.8	12.3	3.9	87.6	5.6
3 RPM							
hrs	Cu (gr/lt)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Sn (ppm)	Al (ppm)
0	42.1	3.3	13	1	<2	<5	<5
1	38.6	87.4	14.5	26.2	3.2	68.1	15.1
2	38.9	100.3	14.6	49.2	3.1	76.8	13.3
3	38.2	105	14.4	68.1	3.1	78.3	16.7
4	38	106.2	14.4	90.3	3	81	15.6
5	38.1	110.2	14.4	114.8	3.1	78.1	17.2
6	37.4	107.5	14.1	135.6	3.2	76.3	17.9



Διάγραμμα 13 *: Μεταβολή της συγκέντρωσης σε χαλκό.*

Αρχικά, όσον αφορά την συγκέντρωση του χαλκού, αυτή παρουσιάζει πτωτική πορεία και στις 3 δοκιμές λόγω της απόθεσης αυτού στην κάθοδο. Ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος είναι στοιχεία τα οποία άλλοτε φαίνονται να διαλυτοποιούνται εκτεταμένα, ενώ σε άλλα πειράματα εμφανίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις στον ηλεκτρολύτη. Η διαφοροποίηση από πείραμα σε πείραμα ενδέχεται να σχετίζεται με την παρτίδα του scrap που τίθεται υπό επεξεργασία και είναι ανεξάρτητη από την ταχύτητα περιστροφής. Τέλος, οι συγκεντρώσεις σε αλουμίνιο, νικέλιο και μόλυβδο παραμένουν πρακτικά σταθερές κατά το πείραμα.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σ' αυτήν την πειραματική σειρά εφαρμόζεται για πρώτη φορά και το πρωτόκολλο πλύσης των καθόδων σε αραιό διάλυμα NaOH. Έτσι, αφαιρέθηκαν οι χάλκινες αποθέσεις από τις καθόδους, λήφθηκαν τα κατάλληλα δείγματα και υποβλήθηκαν σε διαλυτοποίηση σε μίγμα οξέων. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρατίθενται παρακάτω :

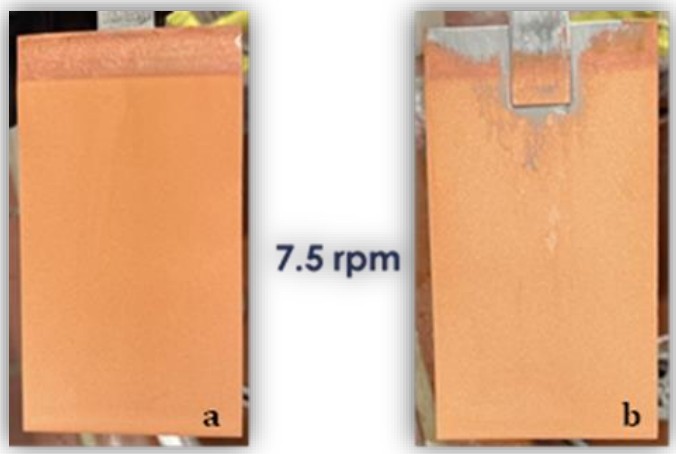
ΠΙΝΑΚΑΣ 18 *: Σύσταση των παραγόμενων καθόδων σε κάθε τιμή της ταχύτητας περιστροφής.*

Cathode Analysis				
Experiment	Cu (%wt)	Fe (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)
15 RPM	99.994	16	7	18
7.5 RPM	99.997	8	7	12
3 RPM	99.996	27	6	-

Βάσει των αναλύσεων, παρατηρείται ότι σε κάθε περίπτωση παράγεται χαλκός υψηλής καθαρότητας με ακαθαρσίες όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο να εμφανίζονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Σε τελική ανάλυση, θα πρέπει να γίνει αναφορά στην απόθεση του χαλκού. Όπως αναφέρθηκε, στα συγκεκριμένα πειράματα η διάταξη των καθόδων είναι παράπλευρη, με την εξωτερική πλευρά των καθόδων να αντικρίζει προς τα τοιχώματα του κελιού. Ως εκ τούτου, στον όγκο που παρεμβάλλεται

ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και το τοίχωμα του κελιού, δεν αναπτύσσεται ομοιόμορφο ηλεκτρικό πεδίο και η κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη είναι ανεπαρκής. Συνέπεια αυτών είναι η ανάπτυξη ανομοιόμορφης απόθεσης χαλκού στη μία πλευρά της καθόδου, όπως διακρίνεται παρακάτω :



Εικόνα 26 *: Απόθεση χαλκού στη βέλτιστη τιμή της ταχύτητας περιστροφής.*

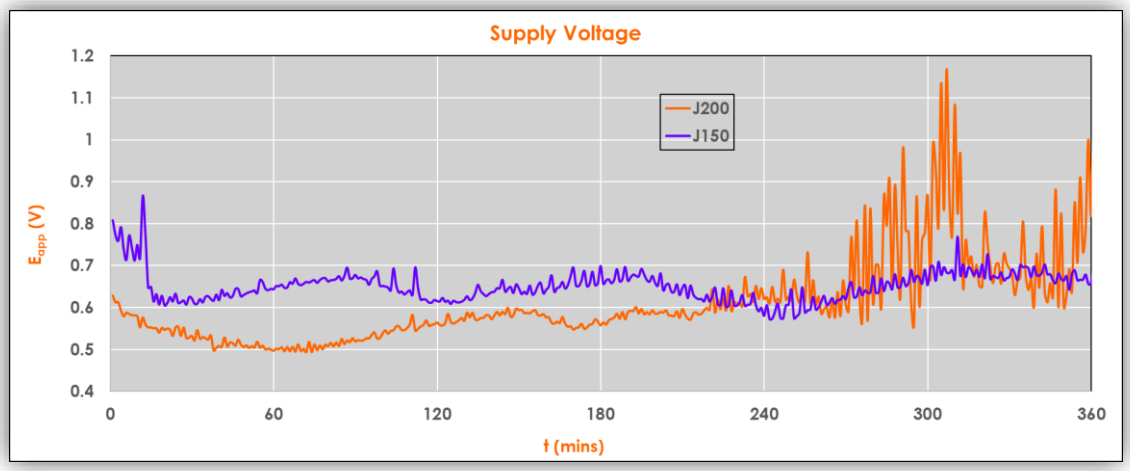
Αναφέρεται δε, ότι στις δύο ακραίες τιμές της ταχύτητας περιστροφής – όπου η υδροδυναμική συμπεριφορά του διαλύματος ήταν χειρότερη – το εν λόγω φαινόμενο ήταν εντονότερο. Συνάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι ο σχεδιασμός του κελιού χρήζει βελτίωσης.

5.2.2.2. Δοκιμές σε αυξημένη πυκνότητα ρεύματος j = 200 A/m^2

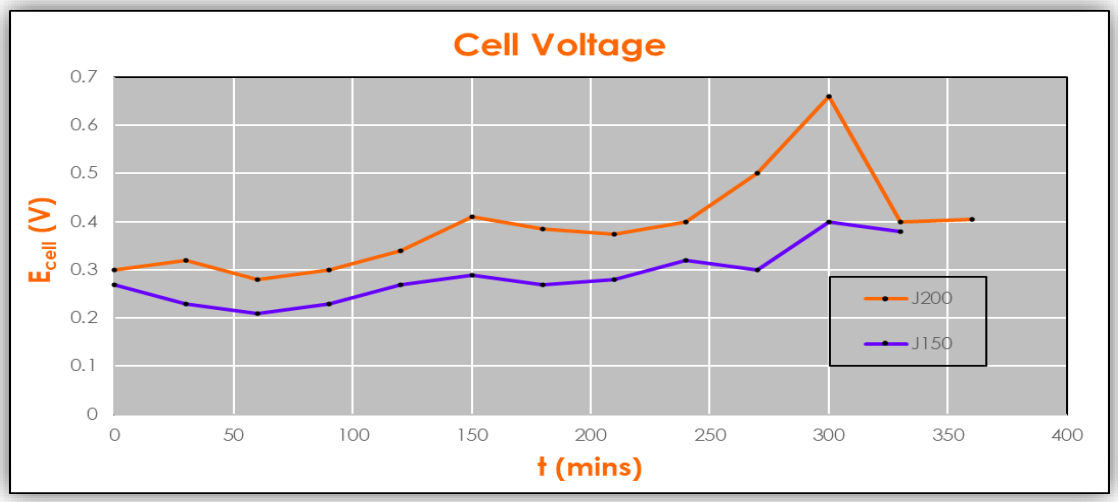
Αφότου η βέλτιστη ταχύτητα περιστροφής ορίστηκε στις 7.5 rpm, κρίθηκε σκόπιμη η διενέργεια μίας ακόμη δοκιμής σε υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος. Στόχος ήταν να αξιολογηθεί το κατά πόσο είναι βιώσιμη η αύξηση της παραγωγικότητας της διεργασίας. Με την αύξηση της έντασης του ρεύματος κατά ~ 33% αναμένεται μία αντίστοιχη αύξηση στην ανακτώμενη ποσότητα μετάλλου, όπως ορίζει άλλωστε ο νόμος του Faraday. Επιπρόσθετα, σημειώνεται ότι στο τρέχον πείραμα προστίθενται και τα σφαιρίδια πολυπροπυλενίου για την αναίρεση του ζητήματος της εξάτμισης του ηλεκτρολύτη, γεγονός που μείωσε την εξάτμιση κατά 70%.

Εικόνα 27 *: Πειραματική διάταξη με την προσθήκη σφαιριδίων πολυπροπυλενίου.*

Στα παρακάτω διαγράμματα παρατίθενται συγκριτικά τα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα των πειραμάτων στα 150 A/m^2 και στα 200 A/m^2 και της ίδιας ταχύτητας περιστροφής (7.5 rpm).



Διάγραμμα 14 *: Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού σε δοκιμή αυξημένης πυκνότητας ρεύματος.*



Διάγραμμα 15 *: Μεταβολή της τάσης του κελιού σε δοκιμή αυξημένης πυκνότητας ρεύματος.*

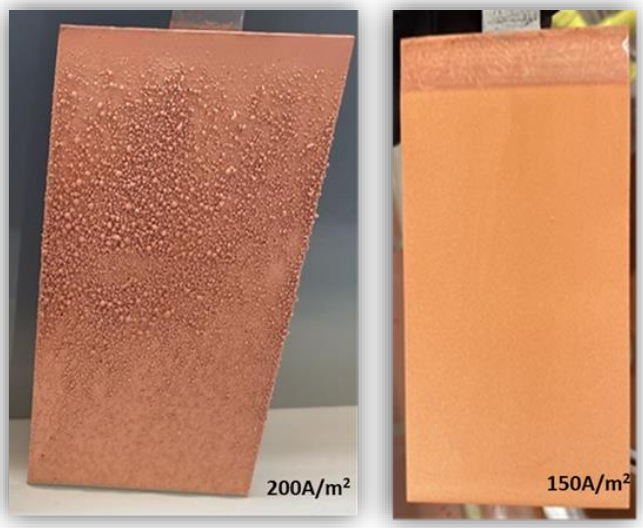
ΠΙΝΑΚΑΣ 19 *: Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα δοκιμής σε αυξημένη πυκνότητα ρεύματος.*

Experiment	M_{scrap} (gr)	$M_{Cu(Faraday)}$ (gr)	$M_{Cu(deposited)}$ (gr)	n_I (%)	Energy (kWh)	S. Energy (kWh/kg)
J150, Optimum V_r	290.86	28.453	28.22	99.18	0.0147	0.5209
J200, Optimum V_r	318.42	37.699	37.7	100.00	0.0313	0.8302

Με την αύξηση της έντασης του ρεύματος, παρατηρείται αύξηση ως προς το εφαρμοζόμενο δυναμικό του συστήματος. Η αύξηση αυτή γίνεται πιο έντονη στις τελευταίες 2 ώρες του πειράματος, με την συχνή εμφάνιση υπερτάσεων. Υψηλότερες τιμές του δυναμικού συνεπάγονται σαφώς μεγαλύτερα ποσά καταναλισκόμενης ενέργειας στο πείραμα. Από την άλλη πλευρά, αυξάνεται κατά

34% η μάζα του χαλκού που αποτίθεται καθοδικά, γεγονός που αποτελούσε πρωταρχικό στόχο του εν λόγω πειράματος. Θετικό σημάδι είναι ακόμη η μεγιστοποίηση της απόδοσης του ρεύματος.

Περαιτέρω, ενδιαφέρον παρουσιάζει η μορφολογία της απόθεσης. Σε υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος – άρα εν όψει πιο ταχείας κινητικής – τα κατιόντα του χαλκού σχηματίζουν τοπικά δενδρίτες όπως αποτυπώνεται στις παρακάτω φωτογραφίες :

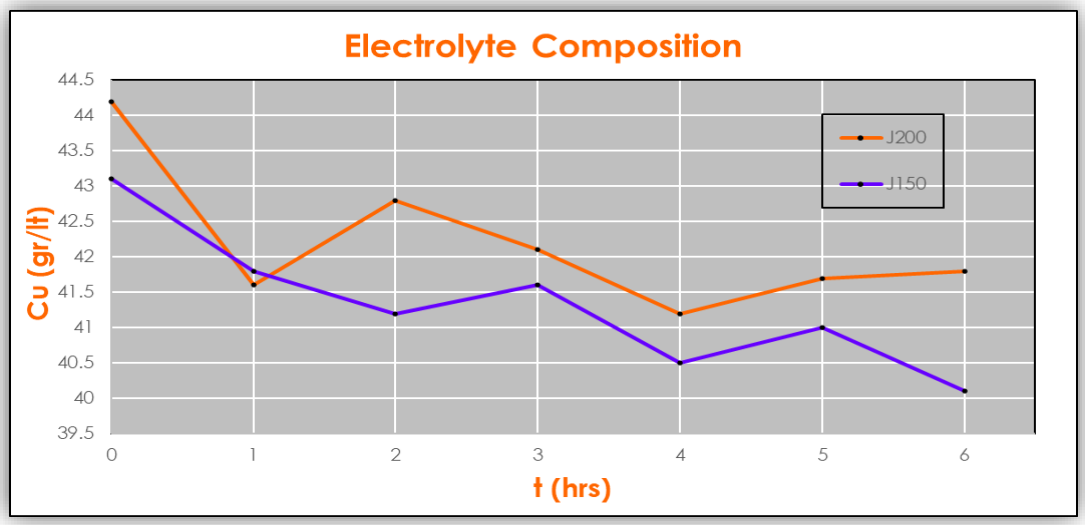


Εικόνα 28 *: Σύγκριση της απόθεσης του χαλκού στις 2 τιμές της πυκνότητας του ρεύματος.*

Εν συνεχεία, εξετάζεται η ανάλυση της σύστασης του ηλεκτρολύτη συναρτήσει του χρόνου :

ΠΙΝΑΚΑΣ 20 *: Σύσταση του ηλεκτρολύτη συναρτήσει του χρόνου.*

$j = 200\ A/m^2$, Optimum V_r							
hrs	Cu (gr/lt)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Sn (ppm)	Al (ppm)
0	44.2	5.5	16.1	1.9	3.4	-	7.7
1	41.6	10.8	16.1	9.3	3.9	2.9	2.2
2	42.8	13.4	16.3	27.6	4.1	7.2	3.4
3	42.1	11.3	16	20.6	4	10	4
4	41.2	13.7	16	35.9	4.1	23.6	4.4
5	41.7	14.9	16	43.8	4.6	10.7	5.2
6	41.8	18.9	16.1	52.2	4.6	14.7	5.6



Διάγραμμα 16 *: Μεταβολή της συγκέντρωσης σε χαλκό.*

Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη παρουσιάζει παρόμοιες τάσεις με όσα έχουν παρατηρηθεί στα προγενέστερα πειράματα. Η συγκέντρωση του χαλκού μειώνεται σταδιακά. Οι συγκεντρώσεις σε αλουμίνιο, νικέλιο και μόλυβδο παραμένουν πρακτικά σταθερές στη διεργασία. Τέλος κατά τα γνωστά, ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος διαλυτοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό.

Το τελευταίο σκέλος της υποενότητας αντιστοιχεί στην ανάλυση της σύστασης του χαλκού που παρήχθη. Είναι σαφές, ότι εφαρμόστηκε το ίδιο πρωτόκολλο πλύσης της καθόδου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 21 *: Σύσταση των καθόδων στις 2 τιμές της πυκνότητας ρεύματος.*

Cathode Analysis				
Experiment	Cu (%wt)	Fe (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)
J150, Optimum V_r	99.997	8	7	12
J200, Optimum V_r	99.995	21	10	22

Και πάλι γίνεται λόγος για χαλκό υψηλής καθαρότητας (99.99 %wt) με χαμηλά επίπεδα ακαθαρσιών.

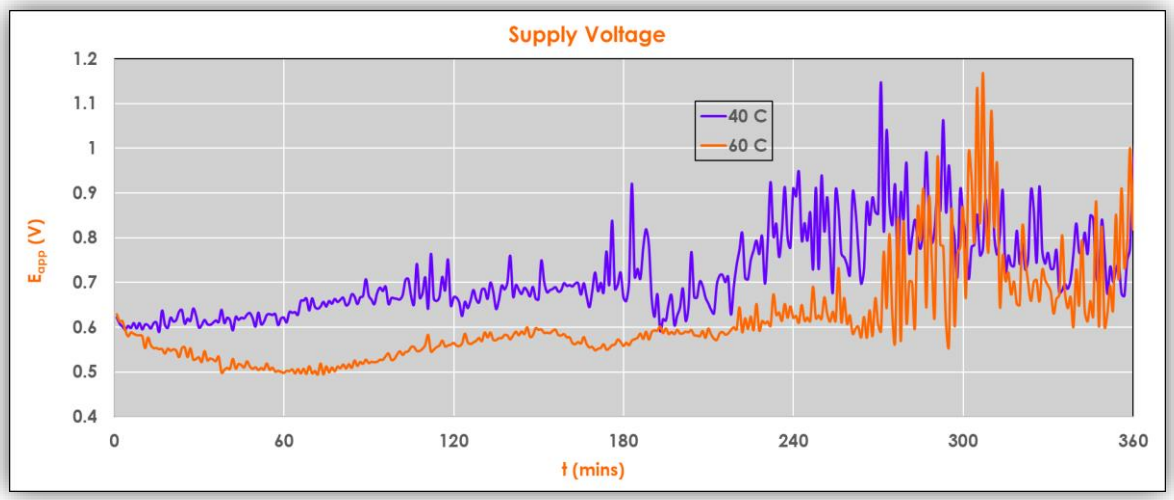
5.2.3. 3η Πειραματική Σειρά – Επίδραση της Θερμοκρασίας

Μετά την πυκνότητα του ρεύματος και την ταχύτητα περιστροφής του, η τελευταία παράμετρος που εξετάστηκε ήταν η θερμοκρασία του διαλύματος του ηλεκτρολύτη. Κατά τον αρχικό προγραμματισμό των εργαστηριακών δοκιμών, η θερμοκρασία ήταν η πρώτη εκ των εξεταζόμενων παραμέτρων. Ωστόσο, έπειτα από αστοχία του θερμοστοιχείου στις υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά και λόγω μη-διαθεσιμότητας των σφαιριδίων, το αρχικό πρόγραμμα χρειάστηκε να διαφοροποιηθεί.

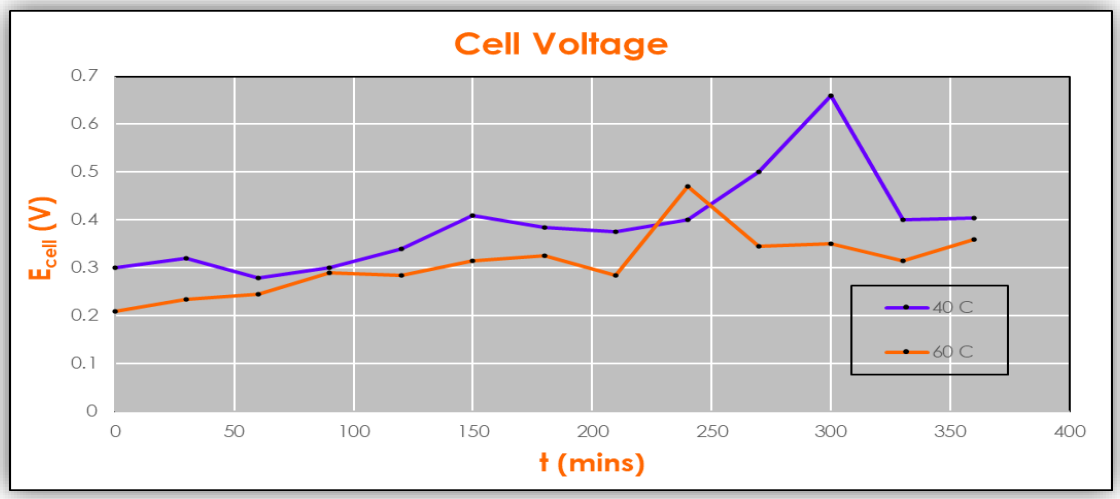
Σύμφωνα και με όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως (§ 4.3.2.3.), η θερμοκρασία είναι άλλη μία κρίσιμη παράμετρος στα πειράματα ηλεκτρολυτικού καθαρισμού. Επιδρά στην κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων καθώς και στο ιξώδες και στην αγωγιμότητα του διαλύματος, καθιστώντας πιο εύκολη τη μεταφορά των ιόντων προς την κάθοδο.

Διατηρείται η παράπλευρη διάταξη των ηλεκτροδίων (1:2) με την απόσταση των 10 mm. Η ταχύτητα περιστροφής ορίστηκε στις 7.5 rpm και η πυκνότητα ρεύματος στα 200 A/m^2. Οι τιμές της θερμοκρασίας που μελετήθηκαν ήταν 40 ^{o}C και 60 ^{o}C.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρατίθενται συγκριτικά τα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα των πειραμάτων στις δύο τιμές της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 17 *: Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού στις 2 τιμές της θερμοκρασίας*



Διάγραμμα 18 *: Μεταβολή της τάσης του κελιού στις 2 τιμές της θερμοκρασίας.*

ΠΙΝΑΚΑΣ 22 *: Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα της 3ης πειραματικής σειράς.*

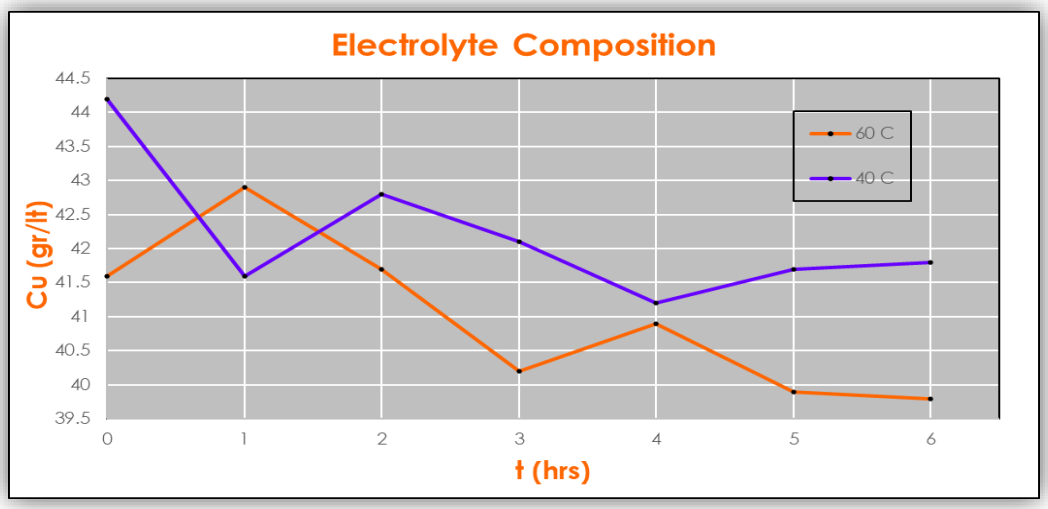
Experiment	M_{scrap} (gr)	$M_{Cu(Faraday)}$ (gr)	$M_{Cu(deposited)}$ (gr)	n_I (%)	Energy (kWh)	S. Energy (kWh/kg)
40 °C	318.42	37.699	37.7	100.00	0.0313	0.8302
60 °C	292.26		36.81	97.64	0.0228	0.6194

Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 60 °C, το σύστημα αποκτά καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Οι τιμές της τάσης τόσο του κελιού όσο και της πηγής μειώνονται, ενώ η εμφάνιση υπερτάσεων γίνεται πιο αραιή. Η απόδοση του ρεύματος παραμένει μεν υψηλή, αλλά χαμηλότερη δε από αυτήν των 40 °C. Τέλος, μειώνεται η τιμή της απαιτούμενης για το πείραμα ενέργειας.

Εν συνεχεία, εξετάζεται η ανάλυση της σύστασης του ηλεκτρολύτη συναρτήσει του χρόνου :

ΠΙΝΑΚΑΣ 23 *: Σύσταση του ηλεκτρολύτη συναρτήσει του χρόνου.*

40 °C							
hrs	Cu (gr/lt)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Sn (ppm)	Al (ppm)
0	44.2	5.5	16.1	1.9	3.4	-	7.7
1	41.6	10.8	16.1	9.3	3.9	2.9	2.2
2	42.8	13.4	16.3	27.6	4.1	7.2	3.4
3	42.1	11.3	16	20.6	4	10	4
4	41.2	13.7	16	35.9	4.1	23.6	4.4
5	41.7	14.9	16	43.8	4.6	10.7	5.2
6	41.8	18.9	16.1	52.2	4.6	14.7	5.6
60 °C							
hrs	Cu (gr/lt)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Sn (ppm)	Al (ppm)
0	41.6	4.6	17.6	1.5	4.6	-	2.1
1	42.9	9.2	18.4	2.3	4.9	9.4	145.1
2	41.7	9	17.4	2.2	4.9	9.2	201.1
3	40.2	9	17.6	2.2	5	8.5	226.9
4	40.9	9	18.1	2.3	5.2	8.6	277.9
5	39.9	9	17.7	2.3	4.6	8.6	313
6	39.8	9	17.7	2.3	4.5	8.6	350.6



Διάγραμμα 19 *: Μεταβολή της συγκέντρωσης σε χαλκό.*

Η συγκέντρωση του χαλκού μειώνεται με τον χρόνο. Εντύπωση προκαλεί η συμπεριφορά του αλουμίνιο. Το αλουμίνιο, σε αντίθεση με όλα τα προηγούμενα πειράματα, παρουσιάζει σημαντική αυξητική τάση.

Λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας του διαλύματος, τίθεται το ζήτημα που αφορά στο ρυθμό εξάτμισης του ηλεκτρολύτη. Με ογκομέτρηση στο πέρας του πειράματος, μετρήθηκε εξάτμιση που αντιστοιχεί σε 0.3 lt ή 7.5 % του αρχικού όγκου. Συγκριτικά, η εξάτμιση στο πείραμα των 40 ^{o}C – με χρήση σφαιριδίων PP – ανερχόταν σε 0.12 lt ή 3 % του αρχικού όγκου. Επομένως, υφίσταται αισθητή αύξηση ως προς το ρυθμό εξάτμισης.

Τέλος, παρουσιάζονται οι συστάσεις των καθόδων που παρήχθησαν από τα πειράματα των 40 ^{o}C και 60 ^{o}C :

ΠΙΝΑΚΑΣ 24 *: Σύσταση των καθόδων στις 2 τιμές της θερμοκρασίας.*

Cathode Analysis				
Experiment	Cu (%wt)	Fe (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)
40 °C	99.995	21	10	22
60 °C	99.995	38	8	6

Και πάλι γίνεται λόγος για χαλκό υψηλής καθαρότητας (99.99% wt) με χαμηλά επίπεδα ακαθαρσιών.

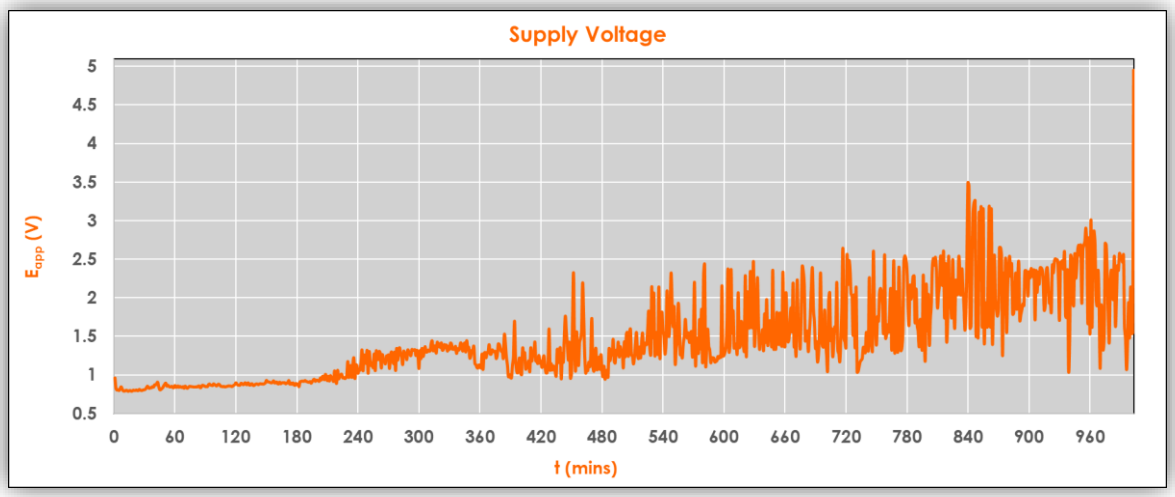
5.2.4. Πείραμα Μακράς Χρονικής Διάρκειας

Μετά τον προσδιορισμό των βέλτιστων τιμών των εξεταζόμενων παραμέτρων, στόχος αποτελεί η διενέργεια ενός πειράματος μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας, ώστε να αξιολογηθεί η συμπεριφορά του συστήματος σε βάθος χρόνου. Η αρχικά προβλεπόμενη διάρκεια του πειράματος ανερχόταν στις 24 ώρες, αλλά η δοκιμή χρειάστηκε να διακοπεί στις 16 ώρες και 42 λεπτά. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά οι συνθήκες του πειράματος :

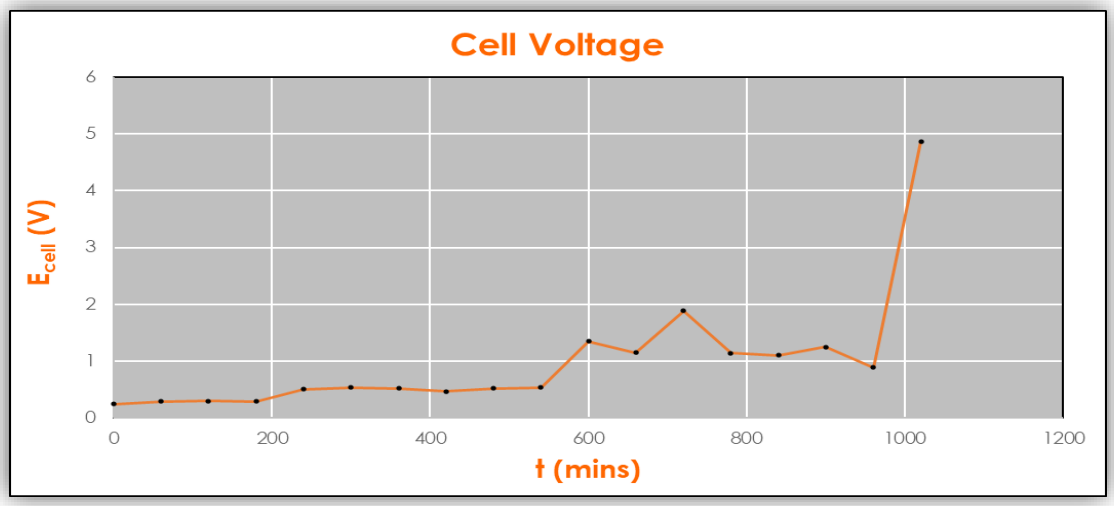
ΠΙΝΑΚΑΣ 25 *: Σύνοψη των παραμέτρων του τελικού πειράματος.*

Παράμετρος	Τιμή
j	200 A/m^2
V_r	7.5 RPM
θ°	60 °C
Δt	16h 42m
Διάταξη	1 : 2
Απόσταση Ηλεκτροδίων	10 mm

Τα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα της δοκιμής είναι τα κάτωθι :



Διάγραμμα 20 *: Μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού στο πείραμα μεγάλης χρονικής διάρκειας.*



Διάγραμμα 21 *: Μεταβολή της τάσης του κελιού στο πείραμα μεγάλης χρονικής διάρκειας.*

Παρατηρείται ότι μετά το πέρας των πρώτων 8 ωρών, οι τιμές του δυναμικού του κελιού αρχίζουν να αυξάνονται σημαντικά. Μάλιστα, η εφαρμοζόμενη τάση παρουσιάζει υψίσυχνες και μεγάλου πλάτους μεταβολές. Η έντονη διακύμανση των τιμών της τάσης συνδέονται με την σταδιακή διάλυση της ποσότητας του scrap του κάδου. Όσο ο χαλκός μεταβαίνει στην υδατική φάση, το dangler παύει να έχει καλή επαφή με το περιβάλλον scrap. Μάλιστα, προς το τέλος του πειράματος, διάλυση είχε προχωρήσει σε τέτοιο βαθμό όπου το καλώδιο έκανε επαφή με τον ηλεκτρολύτη και όχι με το μέταλλο. Ως συνέπεια, η πηγή αναγκαζόταν να αυξήσει ραγδαία την εφαρμοζόμενη τάση ώστε η πυκνότητα του ρεύματος να φτάσει την ορισμένη τιμή. Αυτός ήταν και ο λόγος διακοπής του πειράματος.

***ΠΙΝΑΚΑΣ 26** : Ηλεκτροχημικά αποτελέσματα στο πείραμα μακράς χρονικής διάρκειας.*

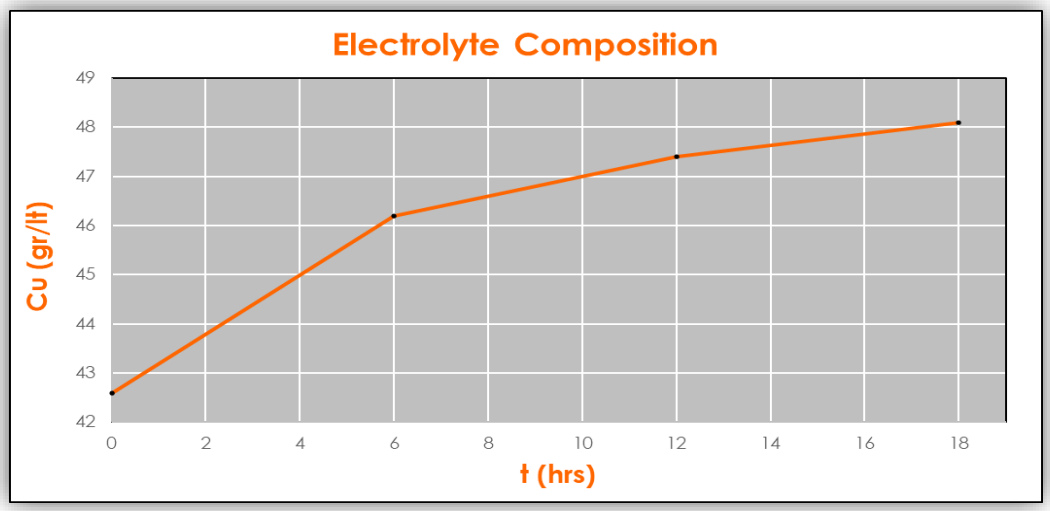
Experiment	M_{scrap} (gr)	$M_{Cu(Faraday)}$ (gr)	$M_{Cu(deposited)}$ (gr)	n_I (%)	Energy (kWh)	S. Energy (kWh/kg)
long - term	279.2	105.627	102.34	96.89	0.1296	1.2661

Η απόδοση του ρεύματος είναι χαμηλότερη σχετικά με τα πειράματα μικρότερης διάρκειας. Η μείωση της απόδοσης με την αύξηση της διάρκειας των πειραμάτων είναι ομαλό φαινόμενο. Οφείλεται κυρίως στην συσσώρευση ακαθαρσιών και την υπονόμευση της σύστασης του ηλεκτρολύτη. Έτσι, το διάλυμα καθίσταται λιγότερο αγώγιμο ενώ ακόμη μπορεί να προωθούνται παράπλευρες αντιδράσεις.

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση της σύστασης του ηλεκτρολύτη. Στο συγκεκριμένο πείραμα αλλάζει ο ρυθμός λήψης δειγμάτων από το διάλυμα. Έτσι, από εκεί που λαμβάνονταν ένα δείγμα ανά ώρα, τώρα λαμβάνεται ένα δείγμα κάθε έξι ώρες.

***ΠΙΝΑΚΑΣ 27** : Σύσταση του ηλεκτρολύτη συναρτήσει του χρόνου.*

long - term							
hrs	Cu (gr/lt)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Sn (ppm)	Al (ppm)
0	42.6	5.3	14.1	2	<4	< 5	11
6	46.2	12.4	15.3	13.1	<4	<5	8.2
12	47.4	150.9	30.6	23.1	<4	5.8	11.3
18	48.1	847.1	150.6	29.6	<4	6.5	13.8



***Διάγραμμα 22** : Μεταβολή της συγκέντρωσης σε χαλκό.*

Εν προκειμένω, παρατηρείται αύξηση ως προς την συγκέντρωση του χαλκού. Ωστόσο, η δειγματοληψία είναι τώρα πιο αραιή με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση με τα πειράματα των 6 ωρών. Πάρα ταύτα η συμπεριφορά του συγκεκριμένου στοιχείου φαίνεται να

διαφοροποιείται. Εντύπωση προκαλεί ακόμη η μεταβολή των συγκεντρώσεων σε σίδηρο και νικέλιο του διαλύματος. Το νικέλιο και ο σίδηρος παρουσιάζουν ραγδαία αύξηση στην τελευταία δειγματοληψία του πειράματος. Μάλιστα η διαλυμένη ποσότητα δεν συνάδει της περιεχόμενης στο scrap ποσότητας. Έτσι, η εκτεταμένη διαλυτοποίηση αποδίδεται στη διάβρωση του περιβλήματος του καλωδίου της συσκευής Galvamin. Το περίβλημα είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, υλικό το οποίο συντίθεται σαφώς από σίδηρο, νικέλιο και άλλα μέταλλα.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση της σύστασης των καθόδων της δοκιμής είναι τα κάτωθι :

ΠΙΝΑΚΑΣ 28 *:Σύσταση των καθόδων στο πείραμα μακράς χρονικής διάρκειας.*

Cathode Analysis				
Experiment	Cu (%wt)	Fe (ppm)	Zn (ppm)	Al (ppm)
long - term	99.997	19	8	-

Ο παραγόμενος χαλκός είναι υψηλής καθαρότητας με χαμηλά επίπεδα ακαθαρσιών. Έμφαση θα πρέπει να δοθεί στη μορφολογία της απόθεσης. Στο εν λόγω πείραμα λόγω του μεγαλύτερου χρόνου παραμονής στο λουτρό, τα φαινόμενα ανάπτυξης ανομοιόμορφης απόθεσης γίνονται πιο έντονα. Έτσι, παρατηρείται η ανάπτυξη δενδριτών και οζιδίων στην επιφάνεια. Ακόμη, η απόθεση είναι διαφορετική σε κάθε πλευρά της καθόδου.

Εικόνα 29 *: Απόθεση χαλκού σε πείραμα μεγάλης χρονικής διάρκειας.*

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η βελτιστοποίηση της καινοτόμου τεχνολογίας ηλεκτρολυτικού καθαρισμού με περιστρεφόμενο κάδο για την επεξεργασία scrap ποιότητας No.2. Στο πλαίσιο αυτό, παρουσιάστηκε το απαιτούμενο θεωρητικό υπόβαθρο αναφορικά με το scrap του χαλκού ώστε να διασαφηνιστούν τεχνικές έννοιες που σχετίζονται με την ταξινόμηση αυτού. Ακόμη, έμφαση δόθηκε στη μέθοδο του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού του χαλκού. Έτσι, κατανοήθηκαν οι αρχές λειτουργίας του φαινομένου, παρουσιάστηκαν μερικά από τα προβλήματα που ανακύπτουν κατά τη λειτουργία και τέλος περιεγράφηκε συνοπτικά η εφαρμογή της διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα.

Μετά την επεξήγηση των θεωρητικών εννοιών που αφορούν το ερευνητικό θέμα, είναι σε θέση κανείς να ερμηνεύσει τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Παρατέθηκαν αποτελέσματα για τις διεργασίες ηλεκτρολυτικής απολάδωσης και ηλεκτρολυτικού καθαρισμού. Η διεργασία της απολάδωσης αποσκοπεί στην απομάκρυνση των ελαίων από το scrap. Αξιοποιώντας ταυτόχρονα και τη μέθοδο PERC διαπιστώθηκε ότι το συνολικό περιεχόμενο σε έλαια δεν υπερβαίνει το 1 %wt για την συγκεκριμένη παρτίδα scrap. Μέσω της απολάδωσης απομακρύνεται ποσότητα που αντιστοιχεί στο ~60 % των ελαίων.

Εν συνεχεία εξετάστηκε η μέθοδος του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού. Στόχο αποτέλεσε ο προσδιορισμός των κατάλληλων τιμών των επιμέρους λειτουργικών παραμέτρων ώστε να βελτιστοποιηθεί η συμπεριφορά του συστήματος. Οι υπό εξέταση παράμετροι ήταν η πυκνότητα του ρεύματος, η ταχύτητα περιστροφής του κάδου και η θερμοκρασία του διαλύματος. Ακόμη, εν μέσω των πειραμάτων μεταβλήθηκε η διάταξη των ηλεκτροδίων από μετωπική (1:1) σε παράπλευρη (1:2). Ανά σειρά πειραμάτων εξεταζόταν μία εκ των τριών παραμέτρων.

Η βέλτιστη τιμή για την πυκνότητα του ρεύματος ορίστηκε στα 200 A/m^2, για την ταχύτητα περιστροφής στις 7.5 rpm και για την θερμοκρασία του διαλύματος στους 60 ^oC. Συνολικά από τις τρεις πειραματικές σειρές, βρέθηκε ότι σε όλες τις συνθήκες παράγεται υπερκάθαρος χαλκός. Ο ηλεκτρολυτικός καθαρισμός που πραγματοποιείται με τις παραπάνω συνθήκες έχει απόδοση ρεύματος 97.6% και ειδική κατανάλωση ενέργειας 0.619 kWh/Kg Cu. Ακόμη, διαπιστώθηκε ότι κρίσιμος παράγοντας που επιδρά στην απόδοση της διεργασίας αντιστοιχεί στο ποσοστό πλήρωσης του κάδου. Με την τοποθέτηση μεγάλης ποσότητας scrap στον κάδο, εξασφαλίζονται καλύτερες ηλεκτρικές επαφές ανάμεσα στο καλώδιο αγωγής του ρεύματος (dangler) και τα τεμάχια του scrap. Ωστόσο, τα τεμάχια του scrap – καθότι αυτά είναι ακανόνιστα – ασκούν αποξεστικές δυνάμεις στην χαλύβδινη κεφαλή του καλωδίου. Ως εκ τούτου διαβρώνεται και ο ηλεκτρολύτης επιμολύνεται με ανεπιθύμητα στοιχεία όπως ο σίδηρος.

Κατά την εκτέλεση των δοκιμών εκδηλώθηκαν και ορισμένα λειτουργικά προβλήματα. Κύριο πρόβλημα αποτέλεσε η εκτεταμένη εξάτμιση του ηλεκτρολύτη, καθώς το διάλυμα του ηλεκτρολύτη ήταν εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα. Το ποσοστό εξάτμισης του ηλεκτρολύτη ελαττώθηκε

σημαντικά με την προσθήκη των σφαιριδίων πολυπροπυλενίου (mist balls). Ωστόσο, ιδανικά το κελί θα έπρεπε να είναι μονωμένο, κάτι το οποίο είναι εφικτό σε δοκιμές εργαστηριακής κλίμακας. Ένα ακόμη λειτουργικό πρόβλημα αφορούσε τη δημιουργία ανομοιογενούς ηλεκτρικού πεδίου. Με τις τρέχουσες διαστάσεις του κελιού υπάρχει η δυνατότητα για την τοποθέτηση μίας μόνο ανόδου. Έτσι, η μία πλευρά της καθόδου θα αντικρίζει προς τον κάδο, ενώ η άλλη προς το τοίχωμα του κελιού. Ως αποτέλεσμα , η απόθεση του χαλκού διαφέρει ανάμεσα στις δύο πλευρές.

Εν γένει διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος ηλεκτρολυτικού καθαρισμού μπορεί να αξιοποιηθεί επιτυχώς για την επεξεργασία του scrap. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ο πλήρως ηλεκτρικός της χαρακτήρας. Δηλαδή, είναι απαλλαγμένη από την κατανάλωση ορυκτών καυσίμων αλλά βασίζεται αποκλειστικά στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Επομένως, γίνεται λόγος για μία περιβαλλοντικά βιώσιμη διεργασία με χαμηλές εκπομπές, με την προϋπόθεση βέβαια ότι η ενέργεια προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές. Το σύνολο των σχεδιαστικών προβλημάτων που προέκυψαν στην πορεία θα πρέπει να επιλυθούν στο μέλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] "Copper - Wikipedia." Accessed: Jul. 21, 2025. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Copper

[2] "Copper | Uses, Properties, & Facts | Britannica." Accessed: Jul. 21, 2025. [Online]. Available: https://www.britannica.com/science/copper

[3] "Understanding Grades of Copper Scrap - ASM Metal Recycling." Accessed: Jul. 21, 2025. [Online]. Available: https://www.asm-recycling.co.uk/blog/understanding-grades-of-copper-scrap/

[4] "HANDBOOK OF RECYCLING."

[5] "STEINERTU MAGNETIC+ SENSOR SDUIN& SOLUTIONS," 2022. [Online]. Available: www.davisindex.com

[6] "A guide to copper scrap prices and global market trends in 2025 - Fastmarkets." Accessed: Jul. 21, 2025. [Online]. Available: https://www.fastmarkets.com/insights/a-guide-to-copper-scrap-prices-and-global-market-trends-in-2025/

[7] M. E. . Schlesinger, K. C. . Sole, W. G. . Davenport, and G. R. F. Alvear. Flores, *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier, 2022.

[8] "International Copper Study Group." Accessed: Jul. 21, 2025. [Online]. Available: https://icsg.org/

[9] M. S. Moats, S. Wang, and D. Kim, "A review of the behavior and deportment of lead, bismuth, antimony and arsenic in copper electrorefining," in *TMS Annual Meeting*, Minerals, Metals and Materials Society, 2012, pp. 3–21. doi: 10.1002/9781118364833.ch1.

[10] T. Kalliomaki, A. T. Aji, L. Rintala, J. Aromaa, and M. Lundstrom, "Models for viscosity and density of copper electrorefining electrolytes," *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 53, no. 2, pp. 1023–1037, 2017, doi: 10.5277/ppmp170227.

[11] L. Bi, X. Zhang, and J. Gui, "You may also like Study on Earth Pressure Behind Separated Barrel Structural Wall."

[12] D. C. Price and W. G. Davenport, "Densities, Electrical Conductivities and Viscosities of CuSO4/H2SO4 Solutions in the Range of Modern Electrorefining and Electrowinning Electrolytes," 1980.

[13] "Copper | Uses, Properties, & Facts | Britannica." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.britannica.com/science/copper

[14] "What You Need To Know About: Pure Copper Wire | The Crazy Wire Company." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://wireandstuff.co.uk/blog/what-you-need-to-know-about-pure-copper-wire/?srsltid=AfmBOorApVT89BJZcui0W0_sTrlXkmxrMcxUMKFeXkAWC01T44lWEXsr

[15] "Chalcopyrite | Copper Ore, Sulfide Ore, Pyrite | Britannica." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.britannica.com/science/chalcopyrite

[16] "Natural Azurite Malachite Minerals - Decorative & Healing – Nauradika." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://nauradika.com/products/natural-azurite-malachite?variant=55580174188923

[17] "Will Copper Scrap Prices Go Up? (Why Copper is the Metal is the Future)." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://glescrap.com/blog/why-copper-scrap-metal/

[18] "MPs to Probe UK WEEE System | The Wastepack Group." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.wastepackgroup.co.uk/2019/07/10/mps-to-probe-uk-weee-system/

[19] "the copper flash cc smelting process | Total Materia." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.totalmateria.com/en-us/articles/the-copper-flash-cc-smelting-process/

[20] "Metallurgy - Matte Smelting, Refining, Alloying | Britannica." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.britannica.com/science/metallurgy/Matte-smelting

[21] "Technology." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.aurubis.com/en/products/recycling/technology

[22] "'Evaluation of the physical quality of copper cathodes in EW' - Expande." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://expandemineria.cl/desafios/evaluation-of-the-physical-quality-of-copper-cathodes-in-ew/?lang=en

[23] L. Com, "THE LONDON METAL EXCHANGE Special Contract Rules for Copper Grade A."

[24] "This trick of the Electrochemical series is all that you need. (Mnemonic) | by DoubtConnect | Medium." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://doubtconnect.medium.com/this-trick-of-the-electrochemical-series-is-all-that-you-need-mnemonic-2d901a5e93d

[25] "Pitting corrosion and storage tank failure, serious storage tank corrosion." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.abfad.co.uk/editorial/pitting-corrosion-and-storage-tank-failure/

[26] "Anode slimes." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.palabora.com/Our-Activities/Our-products/Anode-slimes

[27] "Copper sulfate | Podcast | Chemistry World." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.chemistryworld.com/podcasts/copper-sulfate/3005745.article

[28] "SEM images showing the development of surface roughness during... | Download Scientific Diagram." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/SEM-images-showing-the-development-of-surface-roughness-during-potentiostatic-copper_fig2_34262297

[29] "Polymer Concrete Electrolytic Cell-Hydrometallurgy-." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.metalcess.com/equipment/hydrometallurgy/Polymer_Concrete_Electrolytic_Cell_35_show.html

[30] "Barrel Plating – UEDA Plating (M) Sdn Bhd." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://ueda.com.my/barrel-plating/

[31] "Mini-plating unit GALVAMIN®." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.tscherwitschke.com/plating-barrels-and-units/small-plating-units/galvamin/

[32] "Immersion Heater ROTKAPPE® - Mazurczak GmbH." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://www.mazurczak.de/en/product/immersion-heater-rotkappe/

[33] "UNI-T UT181A True RMS Graphical Datalogging Multimeter - rapid-tech." Accessed: Sep. 17, 2025. [Online]. Available: https://rapid-tech.com.au/uni-t-ut181a-true-rms-graphical-datalogging-multimeter/

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

Μέθοδος PERC

Για τον ακριβή προσδιορισμό της περιεχόμενης ποσότητας ελαίων στο scrap, αξιοποιήθηκε μία πρότυπη μέθοδος ανάλυσης με την χρήση του 'PERC' (τετραχλωροαιθυλένιο). Το πρωτόκολλο ανάλυσης αποτελείται συνολικά από 5 στάδια :

Ένα ποτήρι ζέσεως αφήνεται σε φούρνο για την απομάκρυνση της υγρασίας και στην συνέχεια παραμένει σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όπου και ζυγίζεται.

α. Παράλληλα, ζυγίζεται δείγμα scrap το οποίο προγενέστερα έχει υποβληθεί στη διεργασία απολάδωσης. (Το ίδιο ισχύει για τις δοκιμές με ακατέργαστο υλικό).
β. Το δείγμα του scrap και 100 ml PERC τοποθετούνται στο ποτήρι ζέσεως και αναδεύονται για ~ 3 mins με την χρήση γυάλινης ράβδου.
γ. Το δείγμα scrap αφαιρείται και το διάλυμα υποβάλλεται σε χώνευση μέχρι πλήρους εξάτμισης. Ο διαχωρισμός scrap/PERC επετεύχθη μέσω διήθηση. Για να διασφαλιστεί η πλήρης απομάκρυνση ελαίων από την πρώτη ύλη, τα στερεά ξεπλύθηκαν με επιπλέον 30 ml PERC. Το διάλυμα μεταφέρθηκε από την κωνική φιάλη της διήθησης στο ποτήρι ζέσεως και τα τοιχώματα της φιάλης ξεπλένονται με επιπλέον ~ 30 ml PERC.
δ. Το ποτήρι ζέσεως ζυγίζεται και η τιμή του απόβαρου θα αντιστοιχεί στην υπολειπόμενη ποσότητα ελαίων από τη διεργασία ηλεκτρολυτικού καθαρισμού.

Τα αποτελέσματα της πρότυπης μεθόδου PERC συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα της διεργασίας ηλεκτρολυτικής απολάδωσης με σκοπό να αξιολογηθεί η αποδοτικότητα της τελευταίας.

Πειράματα Ηλεκτρολυτικού Καθαρισμού

Πριν από κάθε δοκιμή, παρασκευάζεται εκ νέου ηλεκτρολύτης από καθαρά αντιδραστήρια, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Sigma Aldrich), H_2SO_4 (97%, Sigma Aldrich) και απιονισμένο νερό. Ακόμη, λαμβάνεται μέριμνα για την προετοιμασία των καθόδων. Η προετοιμασία περιλαμβάνει τη μηχανική στίλβωση των επιφανειών, ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και τέλος ξήρανση. Το διάλυμα του ηλεκτρολύτη μεταφέρεται στο ηλεκτρολυτικό κελί και κατόπιν εφαρμόζεται θέρμανση. Τα υπόλοιπα μέρη της διάταξης δεν τοποθετούνται στο κελί εώς ότου να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή της θερμοκρασίας. Παράλληλα, ο κάδος πληρείται με scrap. Αυτός ζυγίζεται πριν και μετά την πλήρωση με υλικό. Έτσι, ο κάδος καθίσταται πλέον έτοιμος για αξιοποίηση στη δοκιμή ηλεκτρολυτικού καθαρισμού.

Όταν το διάλυμα του ηλεκτρολύτη φτάσει στην ορισμένη θερμοκρασία, τοποθετούνται και τα υπόλοιπα εξαρτήματα της διάταξης, ήτοι ο περιστρεφόμενος κάδος και η/οι κάθοδος/οι. Ακόμη, τα

ηλεκτρόδια συνδέονται με τους αντίστοιχους πόλους της πηγής. Μόλις όλες οι συνδέσεις έχουν εγκατασταθεί με ασφάλεια, εφαρμόζεται και το ηλεκτρικό ρεύμα που θα σηματοδοτήσει και την έναρξη του πειράματος. Λαμβάνονται δείγματα από τον ηλεκτρολύτη σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα και οι ηλεκτροχημικές παράμετροι παρακολουθούνται συνεχώς μέχρι το τέλος των πειράματος.

Μετά το πέρας των 6 ωρών, το πείραμα τερματίζεται με τη διακοπή της ροής του ρεύματος. Σ' αυτό το σημείο αφαιρούνται τα μέρη του κυκλώματος. Ο περιστρεφόμενος κάδος ξεπλένεται καλά με απιονισμένο νερό και παραμένει σε ξηραντήρα για διάστημα 24 ωρών. Στην συνέχεια ζυγίζεται και υπολογίζεται η ποσότητα του scrap που καταναλώθηκε. Το υπολειπόμενο scrap αποθηκεύεται και ο κάδος πλένεται για την προετοιμασία του επόμενου πειράματος.

Αντίστοιχα, η κάθοδος πλένεται και ξηραίνεται βάσει αυστηρώς ορισμένου πρωτοκόλλου. Το πρωτόκολλο συνίσταται από τα ακόλουθα βήματα :

α. Σχολαστικό ξέπλυμα 2 – 3 φορές κάτω από τρεχούμενο νερό
β. Βύθιση και ανάδευση σε διάλυμα NaOH 2 – 5 % (σε θερμοκρασία δωματίου).
γ. Ξέπλυμα με νερό
δ. Στέγνωμα της καθόδου στον αέρα

Θα πρέπει να σημειωθεί δε, ότι το πρωτόκολλο πλύσης και ξήρανσης των καθόδων δεν εφαρμόστηκε από την αρχή των πειραμάτων αλλά κατά τα μέσα του project. Εντός της εργασίας, γίνεται σαφής διάκριση των πειραμάτων στα οποία δεν εφαρμόστηκε το σχετικό πρωτόκολλο.

Μετά το στέγνωμα των καθόδων, η κάθοδος ζυγίζεται και η απόθεση χαλκού αφαιρείται μηχανικά από το χαλύβδινο ηλεκτρόδιο. Το στρώμα χαλκού κόβεται σε μικρότερα τεμάχια και επιλέγονται δείγματα για ανάλυση. Τα δείγματα διαλύονται σε μίγμα οξέων και το πρωτόκολλο αναφορικά με τη διαλυτοποίηση παρουσιάζεται παρακάτω.

Διαλυτοποίηση Καθόδων

Ζυγίζονται 0.5 – 5 gr (ανάλογα με την % περιεκτικότητα σε μέταλλα) ξηρού δείγματος σε ποτήρι ζέσεως ή Philips 200 – 400 ml με ύαλο. Προστίθενται 5 ml HNO_3 (65 %) και το δείγμα αφήνεται σε χώνευση μέχρι να σταματήσει η έντονη δράση. Επαναλαμβάνεται η προσθήκη μέχρις ότου να σταματήσουν να εκλύονται νιτρώδεις ατμοί (περίπου 4 φορές). Το δείγμα φέρεται σε θερμαντική πλάκα με ήπια θέρμανση σχεδόν μέχρι ξηρού, ψύχεται και προστίθενται 30 ml HCl (37 %), 10 ml HNO_3 (65 %) και 20 ml απιονισμένο νερό. Επαναλαμβάνεται η θέρμανση φέροντας τα δείγματα σε ήπιο βρασμό και μέχρι να συμπυκνωθεί το 1/3 του όγκου του. Αφήνεται να ψυχθεί, προστίθενται 40 ml HCl (37 %), νερό μέχρι τα 100 ml και φέρεται σε βρασμό για 10 mins. Το δείγμα ψύχεται και διηθείται από ηθμό «μεσαίας ταχύτητας» σε ογκομετρική φιάλη 200 – 500 ml. Γίνονται εκπλύσεις

με ζεστό απιονισμένο νερό και αραιό διάλυμα HCl και συμπληρώνεται η ογκομετρική φιάλη με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Ο ηθμός μεταφέρεται σε πυρωμένο και προζυγισμένο χωνευτήριο πορσελάνης, αν απαιτείται προσδιορισμός του αδιάλυτου υπολείμματος της διαλυτοποίησης.