



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

Διπλωματική εργασία

"Υδρομεταλλουργική διεργασία για την ανάκτηση βασικών και κρίσιμων μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων"

Δημήτριος Γιαννακόπουλος

Εξεταστική Επιτροπή:

Ευάγγελος Γιδαράκος (Καθηγητής, Επιβλέπων)

Ιωάννης Γεντεκάκης (Καθηγητής)

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επίκουρος Καθηγητής)

Χανιά, Φεβρουάριος 2019

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας με τίτλο «Υδρομεταλλουργική διεργασία για την ανάκτηση βασικών και κρίσιμων μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων», που εκπονήθηκε στα πλαίσια της εκπαιδευτικής διαδικασίας του προπτυχιακού διπλώματος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν στην εκπόνησή της με οποιοδήποτε τρόπο.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Γιδαράκο Ευάγγελο, για την καθοδήγησή του, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος της παρούσας διπλωματικής εργασίας και για την ευκαιρία να κατανοήσω βαθύτερα το πρόβλημα των Ηλεκτρονικών Αποβλήτων στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες για την πολύτιμη βοήθεια της θα ήθελα να απευθύνω στην κα. Αθανασία Κουσαϊτή. Η εξαιρετική συνεργασία, η καθοδήγηση και η αμέριστη βοήθεια που έλαβα από την κα. Κουσαϊτή καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης, και ιδιαίτερα της πειραματικής διαδικασίας, συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας. Η αρωγή της ήταν καθοριστική, και η διαθεσιμότητά της για οποιοδήποτε απορία πάνω στην παρούσα εργασία, ήταν καίρια.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων για την βοήθειά τους κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον καθηγητή κ. Ι. Γεντεκάκη και τον επίκουρο καθηγητή κ. Ν. Ξεκουκουλωτάκη για την αποδοχή τους να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή και να αξιολογήσουν την εργασία μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που ήταν δίπλα μου όλο αυτό τον καιρό.

Δημήτριος Γιαννακόπουλος

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	vi
Abstract	vii
Εισαγωγή	2
1.1 Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού.....	2
1.2 Πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος (PCBs).....	3
1.2.1 Ταξινόμηση PCBs.....	4
1.2.2 Χαρακτηριστικά των PCBs.....	7
1.3 Νομοθεσία.....	9
1.4 Διεργασίες ανακύκλωσης των PCBs.....	11
1.4.1 Προεπεξεργασία.....	11
1.4.2 Μηχανική επεξεργασία	12
1.4.3 Χημική επεξεργασία –ανακύκλωση.....	13
1.4.3.1 Πυρομεταλλουργία.....	13
1.4.3.2 Υδρομεταλλουργία	13
1.5 Αντιδράσεις κατά την υδρομεταλλουργική διαδικασία	15
1.6 Αναφορές προγενέστερων μελετών	17
Μεθοδολογία.....	19
2.1 Στόχοι της μελέτης	19
2.2 Διαγράμματα ροής επεξεργασίας απόβλητων PCB	20
2.3 Συλλογή δειγμάτων.....	21
2.4 Προεπεξεργασία των δειγμάτων	22
2.4.1 Αποσυναρμολόγηση	22
2.4.2 Τεμαχισμός	23
2.5 Μέθοδος Εκχύλισης.....	25
2.5.1 1η σειρά εκχυλίσεων.....	26
2.5.2 2η σειρά εκχυλίσεων.....	27
2.6 Ολική Διαλυτοποίηση/ Χώνευση.....	28
Αποτελέσματα & Συζήτηση	31
3.1 Αποτελέσματα ολικής χώνευσης.....	31
3.2 Αποτελέσματα εκχύλισης.....	37
3.2.1 Χαλκός	40
3.2.2 Σίδηρος	45
3.2.3 Αλουμίνιο	49
3.2.4 Κασσίτερος	52

3.2.5 Νικέλιο.....	56
3.3 Αποτελέσματα απόδοσης εκχύλισης.....	60
Συμπεράσματα & Προτάσεις.....	61
4.1 Μελλοντική έρευνα	64
Βιβλιογραφία.....	66

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτική σύνθεση στοιχείων των PCBs	8
Πίνακας 2. Παράμετροι διερεύνησης κατά την υδρομεταλλουργική διαδικασία	17
Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις μετάλλων μετά τη χώνευση (Μέσος όρος συγκεντρώσεων και τυπική απόκλιση)	31
Πίνακας 4. Συγκριτικός πίνακας συγκέντρωσης μετάλλων από πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος με προγενέστερες έρευνες.	35
Πίνακας 5. Επεξηγηματικός πίνακας παραμέτρων	37
Πίνακας 6. Συγκεντρωτικός πίνακας απόδοσης εκχύλισης	60
Πίνακας 1,2,3,4,5 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1. Αντιστάσεις [3 resistors (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5)],	3
Εικόνα 2. Πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος (PCB). [motherboard (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5)],	3
Εικόνα 3. Αντιστάσεις (Mounted resistors) by PUBLIC	4
Εικόνα 4. Πυκνωτές διάφορων ειδών (Capacitors)	4
Εικόνα 5. Τομή τυπωμένης πλακέτας κυκλωμάτων πολλαπλών επιπέδων	6
Εικόνα 6. Επεξηγηματική τομή τυπωμένης πλακέτας κυκλωμάτων	6
Εικόνα 7. Η πλακέτα PCB που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη (GIGABYTE GA-946GMX-S2)	21
Εικόνα 8. Η πλακέτα PCB που χρησιμοποιήθηκε στην μελέτη (GIGABYTE GA-946GMX-S2)	21
Εικόνα 9. Τεμαχισμός πλακέτας	23
Εικόνα 10. Τεμαχισμένα PCB, σε μέγεθος X2 (0,5 x 1 cm ²)	23
Εικόνα 12. Εκχυλιστικό διάλυμα κατά την εκχύλιση (νιτρικό οξύ και γαλακτικό οξύ (1:5 w/v) ..	27
Εικόνα 11. Τεμάχια PCB μετά την εκχύλιση με νιτρικό οξύ	27
Εικόνα 13. Τεμάχια X1 (2x2 cm ²) μετά την εκχύλιση με H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂	28
Εικόνα 14. Τεμάχια X2 (0,5x1cm ²) μετά την εκχύλιση με νιτρικό οξύ	28
Εικόνα 15. Διάλυμα HCl : HNO ₃ (aqua regia)	29
Εικόνα 16. Η PCB σε μορφή πούδρας για την ολική διαλυτοποίηση	29

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα Ι. Διάγραμμα ροής τυπικής διαδικασίας επεξεργασίας αποβλήτων PCB	20
Διάγραμμα ΙΙ. Διάγραμμα ροής τυπικής διαδικασίας επεξεργασίας αποβλήτων PCB (Υδρομεταλλουργική προσέγγιση)	20
Διάγραμμα ΙΙΙ. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας	24
Διάγραμμα ΙV. Διάγραμμα ροής μεθόδου εκχύλισης	25
Διάγραμμα V. Συγκέντρωση μετάλλων στην πλακέτα κατά την διαδικασία της χώνευσης	34
Διαγράμματα 1-29. Αποτελέσματα εκχύλισης	50-67
Ραβδόγραμμα 1. Αποτελέσματα εκχύλισης θειικού οξέως στα 120 λεπτά με διαφορετικούς παράγοντες	38
Ραβδόγραμμα 2. Αποτελέσματα εκχύλισης υδροχλωρικού οξέως στα 120 λεπτά με διαφορετικούς παράγοντες.	38
Ραβδόγραμμα 3. Αποτελέσματα εκχύλισης νιτρικού οξέως στα 120 λεπτά με διαφορετικούς παράγοντες	39

Περίληψη

Τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά απόβλητα είναι μια από τις ταχύτερα αυξανόμενες κατηγορίες αποβλήτων στον κόσμο. Περιέχουν μεταξύ άλλων επικίνδυνα, αλλά και πολύτιμα μέταλλα, όπως χαλκό, χρυσό, ασήμι, παλλάδιο και πλατίνα. Η ανάκτηση μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα μπορεί να επιφέρει σημαντικά περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη. Ωστόσο, μόνο το 15% αυτών των αποβλήτων ανακυκλώνεται πλήρως παγκοσμίως.

Οι πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (PCBs) αποτελούν ένα από τα κύρια συστατικά του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Οι PCBs συνιστούν ένα σύνθετο απόβλητο που απαρτίζεται από πληθώρα συστατικών. Τα τελευταία αποτελούνται από ένα μείγμα εποξειδικής ρητίνης, υαλοβάμβακα, μέταλλα, μη μέταλλα κ.α. Η περιεκτικότητα των PCBs στα παραπάνω συστατικά ποικίλλει ανάλογα με το είδος τους, τον τύπο της συσκευής, το έτος κατασκευής και άλλους παράγοντες. Εμφανίζοντας μεγάλη πολυπλοκότητα, η ανακύκλωση των PCBs καθίσταται δύσκολη, περιλαμβάνοντας αρχικά το στάδιο της προεπεξεργασίας (π.χ. αποσυναρμολόγηση, τεμαχισμός της πλακέτας κ.α.). Στη συνέχεια, μπορούν να εφαρμοστούν χημικές, μηχανικές ή φυσικές μέθοδοι.

Στην παρούσα εργασία, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει συλλογή, αποσυναρμολόγηση και διαχωρισμό των κύριων συστατικών αποβλήτων PCBs, καθώς επίσης ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό των μετάλλων. Τέλος, αναπτύχθηκαν υδρομεταλλουργικές μέθοδοι στοχεύοντας στην ανάκτηση συγκεκριμένων μετάλλων. Τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση ήταν το υδροχλωρικό, το θειικό και το νιτρικό οξύ. Επίσης, έγινε χρήση θειικού οξέος με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου. Τα βασικά μέταλλα που εξετάστηκαν ήταν ο χαλκός, ο κασσίτερος, ο σίδηρος, το αλουμίνιο και το νικέλιο.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της εκχύλισης με χρήση οξέων, μέγιστη απόδοση παρουσιάστηκε με χρήση υδροχλωρικού οξέος στους 30 °C για το αλουμίνιο, τον κασσίτερο και τον σίδηρο, σε αντίθεση με το νιτρικό οξύ, το οποίο παρουσίασε μέγιστη απόδοση εκχύλισης για τον χαλκό και το νικέλιο.

Abstract

Electrical and electronic waste is one the fastest growing waste streams in the world. They contain amongst others, dangerous metals, and also precious metals such as copper, gold, silver, palladium and platinum. The recovery of metals from electronic waste can lead to significant environmental and economic benefits. However, only 15% of the global e-waste is fully recycled.

Printed circuit boards (PCBs) are one of the main components of electrical and electronic equipment. PCBs are a complex e-waste which contains a multitude of components. The latter consists of a mixture of epoxy resin, fiberglass, metals and non-metals. The content and consistency of the above components in a PCB varies, depending on the type of PCB, type of device, year of manufacture and other factors. Due to the complexity of the PCB, their recycling becomes difficult, by including the pretreatment stage (e.g. dismantling, chipping, etc.). Subsequently, some chemical, mechanical or physical methods can be applied.

In this study, the experimental process followed included collection, disassembly and separation of the main components of waste PCBs, as well as their qualitative and quantitative characterization of the metals they contain. Finally, a hydrometallurgical method was developed aiming at the recovery of specific metals. The acids used for the extraction were hydrochloric, sulfuric and nitric acid. Also, sulfuric acid was used with the addition of hydrogen peroxide. The base metals examined were copper, tin, iron, aluminum and nickel.

With regard to the effects of leaching, a maximum yield was achieved using hydrochloric acid at 30 °C for aluminum, tin and iron, as opposed to nitric acid, which exhibited a maximum extraction yield for copper and nickel.

Εισαγωγή

1.1 Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού

Τα ηλεκτρονικά απόβλητα είναι ένα από τα ταχύτερα αναπτυσσόμενα ρεύματα αποβλήτων στον κόσμο. Τα περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη που προσφέρονται μέσω της ανάκτησης μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα είναι σημαντικά. Αν και το περιβαλλοντικό αντίκτυπο της παραγωγής μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα είναι χαμηλότερο από εκείνο των πρωτογενών τομέων, που απαιτούν μεγάλης κλίμακας εξόρυξη και επεξεργασία μεταλλευμάτων, σήμερα, μόνο το 15% των παγκόσμιων ηλεκτρονικών αποβλήτων ανακυκλώνεται πλήρως. Τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) παρουσιάζουν μια αυξητική τάση αυτή τη δεκαετία, γνωρίζοντας ότι η παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών αποβλήτων ανέρχεται στους 40 εκατομμύρια τόνους κάθε χρόνο (**Baldé et al., 2014**). Η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ έχει ιδιαίτερη σημασία όχι τόσο για την ανάκτηση υλικών αλλά κυρίως για τη διαχείριση των επικινδυνών υλικών που εμπεριέχονται στις περισσότερες συσκευές. Πιο συγκεκριμένα, στην Ευρώπη εκτιμάται ότι τα απόβλητα ξεπερνούν τους 12 εκατομμύρια τόνους ετησίως (**Barba-Gutiérrez et al., 2008**).

Στη χώρα μας η ετήσια παραγωγή αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού εκτιμάται στους 80.000 -115.000 τόνους ετησίως. Τα ΑΗΗΕ έχουν προσδιοριστεί από την Ελληνική νομοθεσία ως ρεύμα αποβλήτων προτεραιότητας, λόγω της επικινδυνότητάς τους, της ταχείας αύξησης του όγκου τους και των σημαντικών επιπτώσεων που προκαλεί η παραγωγή των ΑΗΗΕ στο περιβάλλον (**Ελληνικός Οργανισμός Ανακύκλωσης, 2018**).

Σημαντική πληροφορία αποτελεί το γεγονός ότι τα ΑΗΗΕ εμπεριέχουν κατά μέσο όρο περί τα 2,2 % (κατά βάρος) πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος (PCBs), 4,6 % ορυκτά κλάσματα, 9,2 % υπολείμματα κοπής, 44,7 % σιδηρούχα μέταλλα, 7,5 % μη σιδηρούχα μέταλλα, 18,3 % πλαστικά, 12,2 % γυαλί και 1,3 % άλλα υλικά (**Chagnes et al., 2016**).

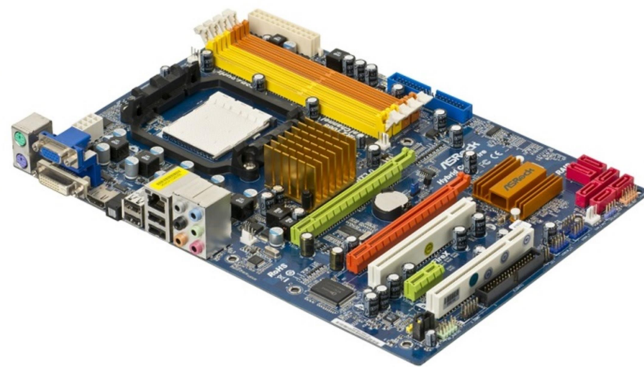
1.2 Πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος (PCBs)

Οι PCBs είναι ένα σύνθετο ηλεκτρονικό απόβλητο που περιέχει πολλά μέρη, επαφές και εξαρτήματα. Η PCB χρησιμοποιείται για την υποστήριξη και διασύνδεση ηλεκτρονικών στοιχείων μέσω αγωγίμων μονοπατιών τα οποία τυπώνονται πάνω της (Sohaili et al., 2012). Μια τέτοια πλακέτα μπορεί να είναι μονής όψης, διπλής όψης, είτε να αποτελείται από πολλαπλά επίπεδα (Ghosh et al., 2015).

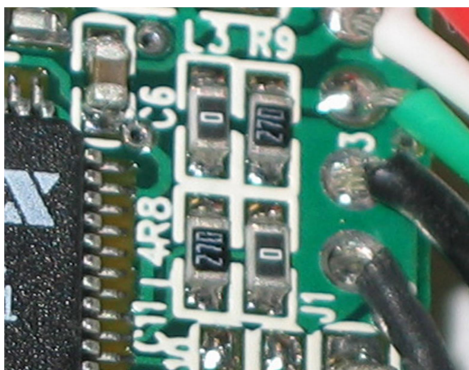
Οι PCBs αποτελούνται από στρώματα χαλκού, ρητίνης και υαλοβάμβακα, πάνω στα οποία συγκολλούνται διάφορα εξαρτήματα (π.χ. πυκνωτές, αντιστάσεις και ολοκληρωμένα κυκλώματα). Για τη συγκόλληση των διαφόρων υλικών στην επιφάνεια της πλακέτας απαιτείται ειδική κόλλα μετάλλων (solder), η οποία μπορεί να περιέχει μόλυβδο, κασσίτερο, ασήμι και κάδμιο (Zeng et al., 2012). Τα αναφερθέντα εξαρτήματα (Εικ.1,2,3,4) συνήθως εμπεριέχουν γάλλιο, ίνδιο, τιτάνιο, πυρίτιο, γερμάνιο, αρσενικό και τελλούριο (Jadhav and Hocheng, 2015).



Εικόνα 1. Αντιστάσεις [3 resistors
(<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5>)],



Εικόνα 2. Πλακέτα τυπωμένου κυκλώματος (PCB). [motherboard
(<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5>)],



Εικόνα 3. Αντιστάσεις (Mounted resistors) by PUBLIC



Εικόνα 4. Πυκνωτές διάφορων ειδών (Capacitors) (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5>)

1.2.1 Ταξινόμηση PCBs

Οι συνεχείς βελτιώσεις στην τεχνολογία κατασκευής PCBs έχουν σαν αποτέλεσμα μια ποικιλία στους τύπους των PCBs που ταιριάζουν καλύτερα με τα νέα σχέδια των ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Οι διάφορες τεχνολογίες PCBs παρουσιάζουν μεταξύ τους αρκετές επικαλύψεις καθιστώντας τον διαχωρισμό τους αρκετά δύσκολο.

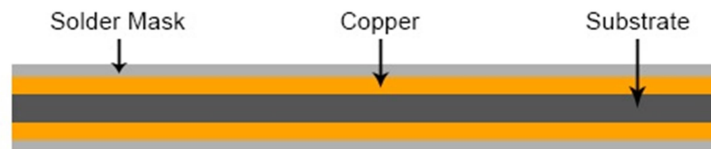
Τυπικά μια PCB αποτελείται από 40% μέταλλα, 30% πλαστικά και 30% κεραμικά. Οι πλακέτες στις οποίες αφαιρέθηκαν τα πλαστικά και τα λοιπά στοιχεία της (‘γυμνή πλακέτα’) αντιπροσωπεύει περίπου το 23% του βάρους ολόκληρης της πλακέτας (Duan et al.,2011).

Αν και διαφορετικά είδη PCBs χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικό εξοπλισμό για διαφορετικές λειτουργίες, κοινό χαρακτηριστικό αποτελεί η σύνθεσή τους. Όλα τα PCBs αποτελούνται κυρίως από ένα μονωτικό μη μεταλλικό πολυμερές υπόστρωμα, ένα στρώμα από χαλκό ή άλλο αγωγό σε μορφή φύλλων στην επιφάνεια ή μέσα στο υπόστρωμα και ηλεκτρονικά εξαρτήματα που είναι εγκατεστημένα από το υπόστρωμα μέχρι την επιφάνεια. Το υπόστρωμα συνίσταται κυρίως από μεταλλικά και μη-μεταλλικά κλάσματα (Zeng et al.,2012). Γενικότερα, το υπόστρωμα των PCBs περιέχει 30-50% μεταλλικά και 50-70% μη μεταλλικά κλάσματα (Birloaga et al.,2014). Το μη μεταλλικό κλάσμα σε μια PCB περιλαμβάνει θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη, ενισχυτικό υλικό, BFRs και άλλα πρόσθετα (Du et al.,2016). Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες που χρησιμοποιούνται συνήθως σε PCBs περιλαμβάνουν εποξική ρητίνη, ρητίνη κυανικού εστέρα και φαινολική ρητίνη. Τα ενισχυτικά υλικά μέσα στο

μη μεταλλικό κλάσμα περιλαμβάνουν ύφασμα, υαλοβάμβακα και κεραμικά (Hall and Williams et al.,2007).

Οι πλακέτες μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τον τρόπο που είναι κατασκευασμένες ως :

- Τυπωμένη πλακέτα μονής ή απλής όψης (single-sided PCB) (Σχέδιο 1)

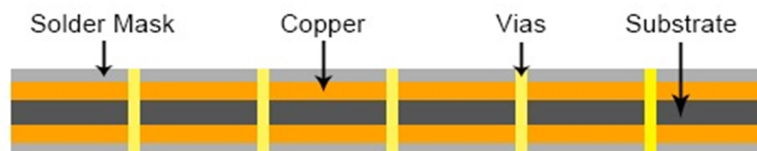


Σχέδιο 1. Απεικόνιση τυπωμένης πλακέτας μονής όψης (από πάνω προς τα κάτω, κόλλα μετάλλων, χαλκός και τέλος το υπόστρωμα) [<https://www.pcbcart.com>]

Μία PCB μονής όψης αποτελείται από ένα μόνο υπόστρωμα και η μία πλευρά του επικαλύπτεται από ένα λεπτό στρώμα χαλκού διότι λειτουργεί σαν ηλεκτρικός αγωγός.

Δεδομένου ότι οι PCBs μονής όψης έχουν τα διάφορα κυκλώματα και τα ηλεκτρικά εξαρτήματά τους συγκολλημένα στη μία πλευρά, είναι εύκολο να σχεδιαστούν και να κατασκευαστούν. Προσφέρονται λοιπόν, έχοντας χαμηλό κόστος, για ποικίλες εφαρμογές, όπως αριθμομηχανές, κάμερες, ραδιόφωνα και στερεοφωνικούς εξοπλισμούς, μονάδες SSD, εκτυπωτές και τροφοδοτικά.[<https://www.pcbcart.com>]

- Τυπωμένη πλακέτα διπλής όψης (Double-sided PCB) (Σχέδιο 2)

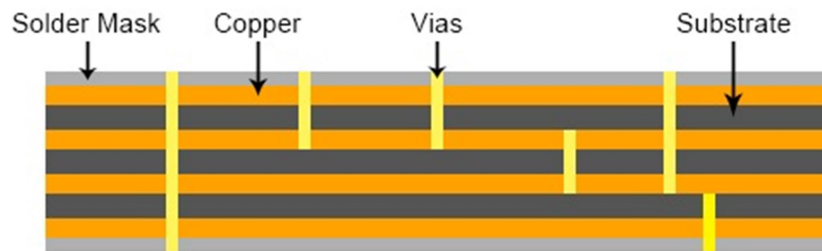


Σχέδιο 2. Απεικόνιση τυπωμένης πλακέτας διπλής όψης (από πάνω προς τα κάτω, κόλλα μετάλλων, χαλκός, υπόστρωμα και ενδιάμεσα οι οδοί επικοινωνίας (οπές)) [<https://www.pcbcart.com>]

Οι PCBs διπλής όψης αποτελούνται από ένα υπόστρωμα και κάθε πλευρά αυτού καλύπτεται από ένα λεπτό στρώμα αγωγίμου μετάλλου (χαλκού). Χαρακτηριστικό αυτών των PCBs αποτελούν οι οπές που διανοίγονται, οι οποίες επιτρέπουν στα κυκλώματα της μίας πλευράς να επικοινωνούν με τα κυκλώματα της άλλης.

Οι PCBs διπλής όψης χρησιμοποιούνται συνήθως σε εφαρμογές που απαιτούν ένα αυξημένο επίπεδο πολυπλοκότητας κυκλώματος, όπως οι ενισχυτές, τα απλά συστήματα ελέγχου, αυτόματους πωλητές κ.α. [<https://www.pcbcart.com>]

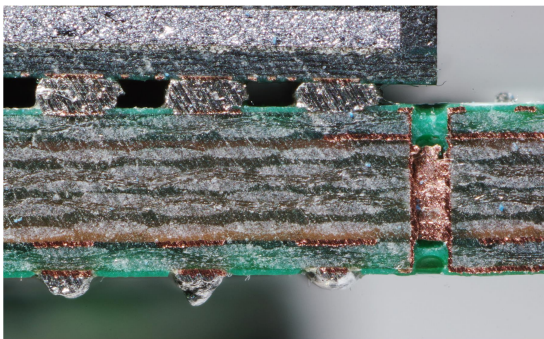
- Τυπωμένη πλακέτα πολλαπλών στρωμάτων (Multi-layer PCB) (Σχέδιο 3)



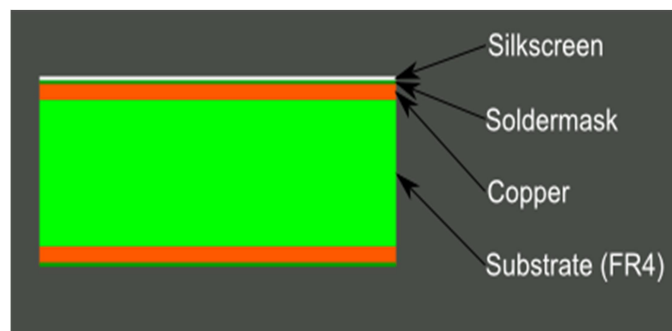
Σχέδιο 3. Απεικόνιση τυπωμένης πλακέτας πολλαπλών στρωμάτων (από πάνω προς τα κάτω, κόλλα μετάλλων, χαλκός, υπόστρωμα και ενδιάμεσα οι οδοί επικοινωνίας (οπές)) [<https://www.pcbcart.com>]

Οι PCBs πολλαπλών επιπέδων αποτελούνται από μία σειρά με τρία ή περισσότερα διπλά στρώματα PCB.

Οι πλακέτες αυτές έχουν πολλά επίπεδα με αγωγιμες διαδρομές. Τα δύο βασικά επίπεδα που είναι ορατά έχουν τα διάφορα εξαρτήματα της πλακέτας και βρίσκονται πάνω και κάτω, καθώς η τρίτη διάσταση είναι λίγων χιλιοστών. Τα υπόλοιπα επίπεδα βρίσκονται στο εσωτερικό της πλακέτας, τα οποία επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω των διαφόρων οδών (vias).



Εικόνα 5. Τομή τυπωμένης πλακέτας κυκλωμάτων πολλαπλών επιπέδων



Εικόνα 6. Επεξηγηματική τομή τυπωμένης πλακέτας κυκλωμάτων (Silkscreen =υαλοβάμβακας , Soldermask= Κόλλα μετάλλων, Copper= Χαλκός, Substrate= Υπόστρωμα (επιβραδυντής φλόγας))

Με πολλά στρώματα PCBs, μπορούν να σχεδιαστούν και να κατασκευαστούν πολυσύνθετα και περίπλοκα κυκλώματα, κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρικών και

ηλεκτρονικών διεργασιών. Εφαρμογές στις οποίες οι πολυστρωματικές PCBs μπορούν να χρησιμοποιηθούν περιλαμβάνουν, διακόμιση αρχείων, αποθήκευση δεδομένων, τεχνολογία GPS, δορυφορικά συστήματα, ιατρικό εξοπλισμό κ.α.[<https://www.pcbcart.com/>]

1.2.2 Χαρακτηριστικά των PCBs

Τα PCBs αποτελούνται από τρία βασικά μέρη (**Zhang et al.,2006**) (**Ouyang et al.,2006**):

(α) Ένα μη-αγώγιμο υπόστρωμα. Το βασικό υλικό του υποστρώματος μιας πλακέτας είναι συνήθως ένα μείγμα από υαλοβάμβακα (fiberglass) και ρητίνη. Ο πιο διαδεδομένος τύπος υαλοβάμβακα κατά τη σχεδίαση μιας πλακέτας είναι το “FR-4”.

Το FR-4 είναι ένα σύνθετο υλικό αποτελούμενο από υαλοβάμβακα (woven fiberglass) και εποξειδική ρητίνη, η οποία συνδέει τα δύο υλικά και ταυτόχρονα λειτουργεί σαν πυρασφαλές υλικό (**Hall and Williams et al.,2007**).

Το “FR-4” δηλώνει κατηγορία ή αλλιώς ποιότητα υλικού αλλά αναφέρεται και ως το υλικό καθαυτό.

Το “FR” ή αλλιώς “flame retardant” (επιβραδυντής φλόγας) υποδηλώνει την ιδιότητα του υλικού και με το FR-4 δηλώνεται και ο βαθμός της ασφάλειας ευφλεκτότητας η οποία είναι σύμφωνη με το πρότυπο UL94V-0 (**UL 94, the Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing**) (**NEMA LI 1-1998 (R2011)**).

Το FR-4 είναι ένα δημοφιλές και ευπροσάρμοστο θερμοσκληραινόμενο πλαστικό, το οποίο παρουσιάζει καλές αναλογίες βάρους και αντοχής. Με σχεδόν μηδενική απορρόφηση νερού, το FR-4 χρησιμοποιείται συνήθως ως ηλεκτρικός μονωτής με πολύ σημαντική μηχανική αντοχή. Διατηρώντας τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά τόσο σε ξηρές όσο και σε υγρές συνθήκες αλλά και με τα χαρακτηριστικά κατασκευής του, η χρησιμότητά του απαντάται σε μια πληθώρα ηλεκτρικών και μηχανικών εφαρμογών.

(β) Αγώγιμα κυκλώματα τυπωμένα στο υπόστρωμα. Ο χαλκός αποτελεί το κυρίαρχο υλικό με το οποίο δημιουργούνται τα αγώγιμα κυκλώματα, όμως και άλλα μέταλλα, όπως το

ασήμι και ο χρυσός χρησιμοποιούνται ως αγώγιμα υλικά, αυξάνοντας έτσι την ανάγκη για ανακύκλωση ή ανάκτηση.

(γ) Εξαρτήματα επί της πλακέτας. Τα εξαρτήματα αυτά γενικά εμπεριέχουν πυκνωτές, αντιστάσεις, μικρά κυκλώματα, κ.α. Ο τρόπος που έχουν εγκατασταθεί τα εξαρτήματα αυτά αλλά και γενικότερα η σύνθεση των υλικών επί της πλακέτας δημιουργεί αρκετά προβλήματα κατά την ανακύκλωση (Li, J. Z. et al., 2004).

Τα μέταλλα στα PCBs αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από χαλκό, σίδηρο, αλουμίνιο. Παρατηρούνται επίσης σπάνιες γαίες, όπως το ταντάλιο και το γάλλιο, πολύτιμα μέταλλα, όπως ο χρυσός, το ασήμι και τοξικά μέταλλα, όπως το χρώμιο, ο μόλυβδος και ο υδράργυρος (Kolias et al., 2014).

Στο κλάσμα των γυαλιών και των κεραμικών απαντώνται κυρίως οξείδια του αργιλίου και διοξείδια του πυριτίου, ενώ το κλάσμα των πολυμερών εμπεριέχει βρωμιωμένη εποξειδική ρητίνη. Οι πυκνωτές περιέχουν ταντάλιο κατά το ήμισυ (Niu et al., 2017).

Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτική σύνθεση στοιχείων των PCBs

Μεταλλικό Στοιχείο	Birloaga et al. 2013	Behnamfard et al. 2013
Cu (wt%)	30.57	19.19
Al (wt%)	11.69	4.01
Fe (wt%)	15.21	1.13
Sn (wt%)	7.36	0.69
Ni (wt%)	1.58	0.17
Zn (wt%)	1.86	0.84
Pb (wt%)	6.7	0.39
Mn (wt%)	-	0.04
Sb (wt%)	-	0.37
Au (ppm)	238	130.25
Ag (ppm)	688	704.31

Γενικότερα, τα παραπάνω ποσοστά δικαιολογούν μια στρατηγική ανάκτησης ή ανακύκλωσης των πολυμερών και των μετάλλων που εμπεριέχονται στις πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος.

1.3 Νομοθεσία

Υπό το πρίσμα της ορθής επεξεργασίας των αποβλήτων που παραθέτεται, κρίνεται απαραίτητη η αναφορά σε νομοθετικά πλαίσια που έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, καθώς το είδος των αποβλήτων εμπίπτει σε διαφορετικές νομοθεσίες και τρόπους επεξεργασίας.

Η Οδηγία 2002/95/ΕΚ σχετικά με τα ΑΗΗΕ, έχει στόχο την πρόληψη, την επαναχρησιμοποίηση, την ανακύκλωση και την αξιοποίηση των αποβλήτων αυτών. Επιπλέον, επιδιώκεται η βελτίωση των περιβαλλοντικών επιδόσεων όλων των φορέων που συμμετέχουν στο κύκλο ζωής του ΑΗΗΕ και ιδίως των φορέων που σχετίζονται άμεσα με την επεξεργασία αυτών (**Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ΕΕ L 37 της 13.2.2003, σ. 19 έως 23**).

Σκοπός της Οδηγίας **2012/19/ΕΕ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 4ης Ιουλίου 2012, που αποτελεί αναδιατύπωση και συμπληρώνει την Οδηγία **2002/95/ΕΚ** σχετικά με τα ΑΗΗΕ, είναι να συμβάλει στην αειφόρο παραγωγή και κατανάλωση, κατά πρώτη προτεραιότητα με την πρόληψη της παραγωγής ΑΗΗΕ επιπροσθέτως, με την επαναχρησιμοποίηση, την ανακύκλωση και άλλες μορφές ανάκτησης των εν λόγω αποβλήτων, ώστε να μειωθεί η ποσότητα των αποβλήτων προς τελική διάθεση και να υποβοηθηθεί η αποδοτική χρήση των πόρων και η ανάκτηση πολύτιμων δευτερογενών πρώτων υλών. (**Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ΕΕ L 197 της 24.7.2012, σ. 38 έως 71**).

Σύμφωνα με τις Οδηγίες 2002/95 και 2002/96 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27ης Ιανουαρίου 2003, καθώς και το Προεδρικό Διάταγμα 117/2004/Α-82 (ΦΕΚ 82/Α/5.3.04) παρατίθενται οι ορισμοί των ΗΗΕ και των ΑΗΗΕ:

- Ως «Ηλεκτρικός και Ηλεκτρονικός εξοπλισμός» ή «ΗΗΕ» χαρακτηρίζεται ο εξοπλισμός, η ορθή λειτουργία του οποίου εξαρτάται από ηλεκτρικά ρεύματα ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία και ο εξοπλισμός για την παραγωγή, τη μεταφορά και τη μέτρηση των ρευμάτων και πεδίων αυτών, ο οποίος έχει σχεδιασθεί για να λειτουργεί υπό ονομαστική τάση έως 1000 V εναλλασσόμενου ρεύματος ή έως 1500 V συνεχούς ρεύματος **(Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΕ, Άρθρο 3).**
- Ως «Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού» ή «ΑΗΗΕ» ορίζεται ο ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που θεωρείται απόβλητο κατά την έννοια του άρθρου 3 παράγραφος 1 της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ, συμπεριλαμβανομένων όλων των κατασκευαστικών στοιχείων, των συναρμολογημένων μερών και των αναλωσίμων, που συνιστούν τμήμα του προϊόντος κατά τον χρόνο απόρριψής του **(Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΕ, Άρθρο 3).**

ΟΔΗΓΙΑ 2012/19/ΕΕ άρθρο 8 παράγραφος 1,2, Παράρτημα VII

Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε όλα τα ΑΗΗΕ που συλλέγονται χωριστά να υποβάλλονται σε ενδεδειγμένη επεξεργασία.

Η ενδεδειγμένη επεξεργασία, πλην της προετοιμασίας για επαναχρησιμοποίηση, και οι λειτουργίες ανάκτησης ή ανακύκλωσης, περιλαμβάνουν, τουλάχιστον, την αφαίρεση όλων των ρευστών και επιλεκτική επεξεργασία σύμφωνα με τα παρακάτω.

Επιλεκτική επεξεργασία υλικών και κατασκευαστικών στοιχείων των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού.

Από τα ΑΗΗΕ που συλλέγονται χωριστά πρέπει να αφαιρούνται τουλάχιστον οι ακόλουθες ουσίες, μείγματα και κατασκευαστικά στοιχεία:

- πυκνωτές που περιέχουν πολυχλωριωμένα διφαινύλια σύμφωνα με την Οδηγία 96/59/ΕΚ του Συμβουλίου, της 16ης Σεπτεμβρίου 1996, για τη διάθεση των πολυχλωροδιφαινυλίων και των πολυχλωροτριφαινυλίων (PCB/PCT),
- μπαταρίες,
- πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων από κινητά τηλέφωνα εν γένει και από άλλες συσκευές, αν η επιφάνεια της πλακέτας υπερβαίνει τα 10 τετραγωνικά εκατοστά,
- πλαστικά υλικά που περιέχουν βρωμιούχους φλογεπιβραδυντές.

1.4 Διεργασίες ανακύκλωσης των PCBs

1.4.1 Προεπεξεργασία

Σχεδόν όλες οι τρέχουσες τεχνολογίες που είναι διαθέσιμες για την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ περιλαμβάνουν τουλάχιστον ένα στάδιο διαλογής/αποσυναρμολόγησης των εξαρτημάτων και των στοιχείων μίας PCB (**Ευρωπαϊκή Οδηγία 2012/19/ΕΕ**). Η αποσυναρμολόγηση έχει σαν στόχο την απομάκρυνση των δυνητικά επικίνδυνων υλικών από την επιφάνεια της PCB. Επιπλέον, κατά τη διαδικασία αυτή αποσυναρμολογούνται και διάφορα άλλα εξαρτήματα, καλώδια, πλαστικά και άλλα, με σκοπό να διευκολυνθούν οι περαιτέρω διεργασίες. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι μπαταρίες και οι πυκνωτές αφαιρούνται μηχανικά, ξεχωρίζονται από τα υπόλοιπα ρεύματα υλικών και υπόκεινται σε διαφορετική επεξεργασία (**Chancerel et al., 2009**).

Σύμφωνα με προηγούμενη ανάλυση, τα μεταλλικά στοιχεία σε μια PCB είναι συχνά καλυμμένα ή ενθυλακωμένα από διάφορα πλαστικά ή κεραμικά υλικά (**Guo et al., 2015**). Ως εκ τούτου η προεπεξεργασία είναι απαραίτητη για τη μεγιστοποίηση της ελεύθερης επιφάνειας των μετάλλων. Λόγω της υψηλής περιβαλλοντικής απόδοσης και της εύκολης λειτουργικότητας ο μηχανικός και ο φυσικός διαχωρισμός, ο οποίος βασίζεται στις διαφορές

των υλικών ως προς τα φυσικά τους χαρακτηριστικά (συμπεριλαμβανομένης της πυκνότητας, των μαγνητικών χαρακτηριστικών και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας) (Huang et al., 2009), χρησιμοποιείται συχνά ως μέθοδος προεπεξεργασίας για τον εμπλουτισμό των πολύτιμων μετάλλων (Lu, Y., & Xu, Z. et al., 2016).

1.4.2 Μηχανική επεξεργασία

Η πιο δημοφιλής διαδικασία ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ είναι η μηχανική ανακύκλωση και αυτό εξαιτίας των μετάλλων που βρίσκονται στην στοιχειακή τους μορφή. Γενικότερα, η μηχανική ανακύκλωση θεωρείται η πιο περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος όσον αφορά τα μέταλλα, από την άλλη, όμως, παρουσιάζει πολύ μικρή ανάκτηση, τόσο βασικών, όσο και πολύτιμων μετάλλων (Yazici and Deveci, 2013).

Η μηχανική ανακύκλωση των PCBs μπορεί να χωριστεί σε δύο βασικά στάδια (Zeng et al., 2012).

Το πρώτο είναι η αποσυναρμολόγηση και ο διαχωρισμός των διαφόρων εξαρτημάτων και υλικών από τα απόβλητα PCBs, χρησιμοποιώντας μηχανική ή μεταλλουργική διεργασία για την ανάκτηση του επιθυμητού περιεχομένου ή για την περαιτέρω χημική επεξεργασία του μεταλλικού κλάσματος. Ο τεμαχισμός, ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός, η υπερκρίσιμη εκχύλιση αποτελούν τις κύριες τεχνολογίες, που χρησιμοποιούνται σε αυτό το στάδιο.

Το δεύτερο στάδιο αποτελεί ο περαιτέρω διαχωρισμός, ή διαλογή και η επεξεργασία των μεταλλικών ρευμάτων. Πολλές μέθοδοι είναι διαθέσιμες για την μετα-επεξεργασία των PCBs, δηλαδή για την ανάκτηση των μετάλλων. Ωστόσο, οι τεχνολογίες αυτές διαφέρουν ως προς την αποδοτικότητα, τόσο σε οικονομικό επίπεδο, όσο και σε επίπεδο ανάκτησης υλικού. Πέραν της μηχανικής επεξεργασίας, για την ανάκτηση βασικών και κρίσιμων μετάλλων, κρίνεται απαραίτητη η χημική επεξεργασία, κυρίως λόγω της μορφολογίας των αποβλήτων.

1.4.3 Χημική επεξεργασία –ανακύκλωση

1.4.3.1 Πυρομεταλλουργία

Η πυρομεταλλουργική επεξεργασία αποτελεί μια παραδοσιακή μέθοδο τις τελευταίες δύο δεκαετίες, για την ανάκτηση μη σιδηρούχων μετάλλων, καθώς και πολύτιμων μετάλλων από τα ηλεκτρονικά απόβλητα (Iannicelli-Zubiani et al., 2017). Κατά την επεξεργασία τα τεμαχισμένα απορρίμματα καίγονται σε κλίβανο προκειμένου να αφαιρεθούν τα πλαστικά. Περαιτέρω, τα ανακτηθέντα υλικά υποβάλλονται εκ νέου σε επεξεργασία ή καθαρίζονται χρησιμοποιώντας χημική επεξεργασία (Luda, 2011).

1.4.3.2 Υδρομεταλλουργία

Μια μεγάλη ποσότητα βασικών μετάλλων, όπως ο χαλκός, ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος, το κάδμιο κλπ., μπορούν να βρεθούν στις PCBs (**“Literature Review of Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs),” 2016**). Γενικά, η εκχύλιση σαν πρώτο βήμα της υδρομεταλλουργικής μεθόδου αποσκοπεί στη διαλυτοποίηση των συστατικών των PCBs, κυρίως τα βασικά μέταλλα για τη δημιουργία ενός διαλύματος μετάλλων-οξέος. Η εκχύλιση των βασικών αυτών μετάλλων διεξάγεται συνήθως με τη χρήση οξέων, όπως το θειικό οξύ (H_2SO_4), το νιτρικό οξύ (HNO_3), το βασιλικό νερό (aqua regia) και το υδροχλωρικό οξύ (HCl) (Cui and Zhang, 2008).

Η διαδικασία εκχύλισης νοείται ως διαχωρισμός ενός διαλυτού συστατικού από ένα στερεό μέσο με τη χρήση μιας διαλυτικής ουσίας: στην περίπτωση των ηλεκτρονικών αποβλήτων στην εκχύλιση χρησιμοποιούνται διάφορα οξέα και αυτό διότι, κατά την εκχύλιση με οξέα δύναται η αφαίρεση βασικών μετάλλων έτσι ώστε να απελευθερωθεί η επιφάνεια για την πρόσβαση σε πολύτιμα μέταλλα. Τα διαλύματα στη συνέχεια υποβάλλονται σε διαχωρισμό και καθαρισμό, επίσης σε διαδικασίες, όπως η καθίζηση προσμείξεων και ακαθαρσιών, η εκχύλιση με διαλύτη, η προσρόφηση και η ανταλλαγή ιόντων με σκοπό να απομονώσουν και να συγκεντρώσουν τα συγκεκριμένα μέταλλα. Συνεπώς, τα διαλύματα αυτά επεξεργάζονται μέσω χημικής αναγωγής ή κρυστάλλωσης για την ανάκτηση των εκάστοτε μετάλλων (Veit et al., 2005).

Για την εξαγωγή χαλκού από τη σύνθεση των PCBs έχουν πραγματοποιηθεί πληθώρα πειραμάτων, αφού αποτελεί το κύριο μεταλλικό κλάσμα στα συγκεκριμένα απόβλητα. Ένα από τα οξέα που παρουσιάζει πολλαπλά πλεονεκτήματα και υψηλή απόδοση στη διάλυση του χαλκού αποτελεί το θειικό οξύ, ειδικά με την παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (**Kopacek, Birloaga, I., Coman, V., Kopacek, B., & Vegliò, F. (2014)**).

Το συμπέρασμα των προηγούμενων παρατηρήσεων υποδηλώνει ότι το συγκεκριμένο χημικό σύστημα παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα κατά την (εκχύλιση) του χαλκού όσο και πλεονεκτήματα ως προς την τοξικότητα και την δυνατότητα βιομηχανικής χρήσης (**Yang et al., 2011**).

Ειδικότερα με τη χρήση θειικού οξέος παρατηρείται εκχύλιση χαλκού και μέρος του αργύρου.

Η ανάκτηση του Cu, Pb και Sn από τα απορριφθέντα PCBs, πραγματοποιείται αρχικά με μηχανικό τρόπο επεξεργασίας, συλλογή/συγκέντρωση των μετάλλων και στη συνέχεια το κλάσμα αυτό διαλυτοποιείται με τη χρήση οξέων και υπόκεινται σε ηλεκτροχημική επεξεργασία για την ανάκτηση των μετάλλων (**Veit et al., 2005**).

Μεταξύ άλλων η υδρομεταλλουργική διεργασία έχει περισσότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με την πυρομεταλλουργική διεργασία (**Iannicelli-Zubiani et al., 2017**):

- (1) Μειωμένο ρίσκο παραγωγής τοξικών και ρυπογόνων εκπομπών, ιδιαίτερα παρουσία των επιβραδυντών φλόγας
- (2) Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας
- (3) Υψηλή αποτελεσματικότητα στον διαχωρισμό μετάλλων
- (4) Απουσία υπολειμμάτων καύσης
- (5) Απουσία εκπομπών σκόνης που θέτουν σε κίνδυνο την δημόσια υγεία

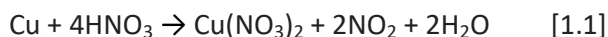
Μερικά μειονεκτήματα της υδρομεταλλουργικής διεργασίας αναφέρονται παρακάτω:

- (1) Διεργασία με πολλά βήματα και διαδικασίες
- (2) Κατανάλωση υψηλών ποσοτήτων χημικών ουσιών
- (3) Παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υγρών αποβλήτων

1.5 Αντιδράσεις κατά την υδρομεταλλουργική διαδικασία

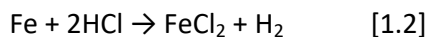
Για την κατανόηση της διαδικασίας της υδρομεταλλουργίας κρίνεται απαραίτητη η αναφορά των κυριότερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε παρόμοιες πειραματικές διαδικασίες. Αναφέρονται επίσης τα κύρια παραπροϊόντα στις βασικές αντιδράσεις της υδρομεταλλουργίας.

Χαλκός και νιτρικό οξύ:



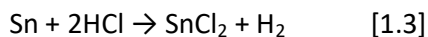
Η αντίδραση μεταξύ πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3) και χαλκού παρουσιάζεται στην αντίδραση [1.1]. Η αντίδραση χαρακτηρίζεται από την παραγωγή καφέ και πράσινου τοξικού καπνού που προκύπτει κατά τη βίαιη αντίδραση του HNO_3 με τον Cu, το οποίο είναι διοξείδιο του αζώτου NO_2 (Xu et al., 2016).

Σίδηρος και υδροχλωρικό οξύ:



Η αντίδραση μεταξύ υδροχλωρικού οξέος και σιδήρου παρουσιάζεται στην αντίδραση [1.2]. Ο σίδηρος αντιδρά με υδροχλώριο για να παράγει χλωριούχο σίδηρο και υδρογόνο. Το HCl δρα ως οξειδωτικό στην οξειδοαναγωγική αντίδραση απλής αντικατάστασης με τον σίδηρο.

Κασσίτερος και υδροχλωρικό οξύ:



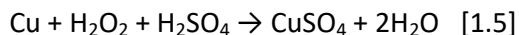
Η αντίδραση μεταξύ υδροχλωρικού οξέος και κασσίτερου παρουσιάζεται στην αντίδραση [1.3]. Ο Sn αντιδρά με το HCl και παρατηρείται παραγωγή χλωριούχου κασσίτερου και υδρογόνου.

Αλουμίνιο και υδροχλωρικό οξύ:



Η αντίδραση μεταξύ υδροχλωρικού οξέος και αλουμινίου δίνεται στην αντίδραση [1.4]. Όταν το αλουμίνιο έρχεται σε επαφή με το υδροχλωρικό οξύ, από την αντίδραση παράγεται αέριο υδρογόνο και χλωριούχο αργίλιο.

Χαλκός και θειικό οξύ με παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου:



Η μίξη θειικού με υπεροξείδιο δημιουργεί ένα διάλυμα γνωστό σαν “Piranha Solution”, το οποίο αποτελεί ένα πολύ οξειδωτικό μέσο και απομακρύνει την οργανική ύλη. Σύμφωνα με την αντίδραση [1.5], τα προϊόντα αυτής, αποτελούνται από θειικό χαλκό και νερό. Όπως και στην αντίδραση θειικού οξέος με χαλκό, απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας για την παραγωγή θειικού χαλκού και νερού (**Yang et al., 2011**).

1.6 Αναφορές προγενέστερων μελετών

Στον Πίνακα 2 συγκεντρώνονται συνοπτικά, οι παράμετροι διερεύνησης που έχουν εξεταστεί σε παρόμοιες μελέτες με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκχυλίζονται από τις PCBs κατά την υδρομεταλλουργική διαδικασία. Στις μελέτες αυτές στηρίχθηκε η ανάπτυξη της πειραματικής μεθοδολογίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Πίνακας 2. Παράμετροι διερεύνησης κατά την υδρομεταλλουργική διαδικασία

Προεπεξεργασία	Τύπος Αποβλήτου	Αντιδραστήριο εκχύλισης	Συγκέντρωση αντιδραστήριου	Στοχευμένα μέταλλα	Θερμοκρασία	Χρόνος επεξεργασίας	Αναλογίες αντιδραστή ρίου/υλικο	Αναφορές
boards ground in a terna mill (d80=100 μm)	Scrap Tv boards	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	(0.45-1.60 M H ₂ SO ₄), (0.2-0.8 M H ₂ O ₂)	Cu (>98%)	(32-68°C)	4 ώρες	2g/150ml	Deveci et al. (2010)
	Scrap integrated circuits	H ₂ SO ₄		Au (6.05%), Ag (90.37%), Cu(100%)	20°C	3 ώρες	2g/200ml	lee et al.,(2011)
thermal pretreatment	PCB	HCl	1 M HCl	Cu (98%)	80°C	3 ώρες	3g/400ml	Havlik et al. (2010)
	PCB	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	2 M H ₂ SO ₄	Cu (>99%)	25°C	3 ώρες	1w/10v	Behnamfard et al. (2013)
	PCB	HNO ₃ (65% wt)	HNO ₃ (65% wt)	Cu (98%)		4 ώρες	120mg/ml	Maguyon et al. (2012)

Σύμφωνα και με τον Πινάκα 2, ακολουθούν τα κυριότερα σημεία όπως αυτά παρουσιάστηκαν στις εκάστοτε έρευνες.

Αρχικά, για την εκχύλιση του χαλκού της τάξεως του 98 %, η συγκέντρωση του H₂O₂ και η θερμοκρασία αποτελούσαν τους πιο σημαντικούς παράγοντες. Η επίδραση της συγκέντρωσης του H₂SO₄ βρέθηκε ασήμαντη υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες (**Deveci et al., 2010**).

Σε επόμενη έρευνα, τα δείγματα που συλλέχθηκαν θερμάνθηκαν στους 850 °C έτσι ώστε να καταστραφεί η ρητίνη που τα περιέβαλε. Ακολουθήθηκε διαδικασία διαλογής και μαγνητικός διαχωρισμός των μετάλλων από τα υπολείμματα ρητίνης. Το γεγονός αυτό καταλήγει σε 100 % εκχύλιση του χαλκού (**Lee et al., 2011**).

Η χρήση θερμικής προεπεξεργασίας (καύσης), προκάλεσε την αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού στην εκχύλιση στα 98%, ενώ η συγκέντρωση σε μη θερμικά επεξεργασμένα δείγματα ήταν μέχρι το 6% για εκχυλίσματα με υδροχλωρικό οξύ (**Havlik et al., 2010**).

Σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με την μονή εκχύλιση κατέδειξε η επανάληψη εκχύλισης, σε ήδη εκχυλισμένο μέταλλο. Η συγκέντρωση του χαλκού από την εκχύλιση αυξήθηκε στα 99%, εκχυλίζοντας το υπόλειμμα της 1^{ης} εκχύλισης με θειικό οξύ (18 M) παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (**Behnamfard et al., 2013**).

Τέλος, έγινε χρήση πυκνού νιτρικού οξέος για την εκχύλιση του χαλκού από τα απόβλητα PCBs, που εμπεριείχαν 95% χαλκό. Συμπερασματικά η εκχύλιση με νιτρικό οξύ στις τεμαχισμένες PCBs παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα ανάκτησης χαλκού από το aqua regia (**Maguyon et al., 2012**).

Μεθοδολογία

2.1 Στόχοι της μελέτης

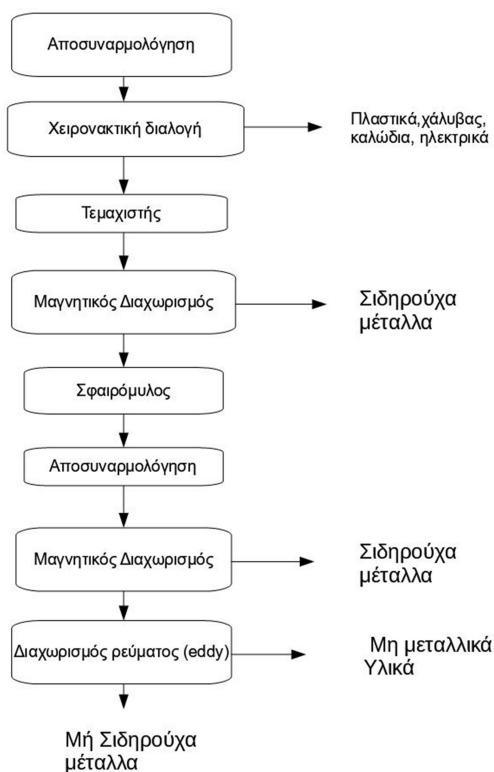
Τα PCBs που προέρχονται από ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό από εν δυνάμει επικίνδυνες ουσίες, οι οποίες δύναται να προκαλέσουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα σε περίπτωση λανθασμένης διαχείρισης κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας και ανακύκλωσής τους. Ένα πολύ διαδεδομένο παράδειγμα αποτελεί η καύση των PCBs σε χώρους παράνομης καύσης και σε χωματερές. Κατά την καύση των PCBs, η παρουσία των βρωμιομένων επιβραδυντών φλόγας μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία επικίνδυνων χλωριωμένων ενώσεων, όπως διοξινών και φουρανίων. Για την αποφυγή λοιπόν τέτοιου είδους ρύπανσης, καθίσταται απαραίτητη η έρευνα, που αφορά στον προσδιορισμό του βέλτιστου τρόπου επεξεργασίας και ανακύκλωσης των PCBs.

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται η ανάκτηση βασικών και πολύτιμων μετάλλων από τα απόβλητα PCBs, με τη διαδικασία της υδρομεταλλουργίας και αναζητείται ο συνδυασμός οξέων και άλλων παραγόντων για το βέλτιστο αποτέλεσμα.

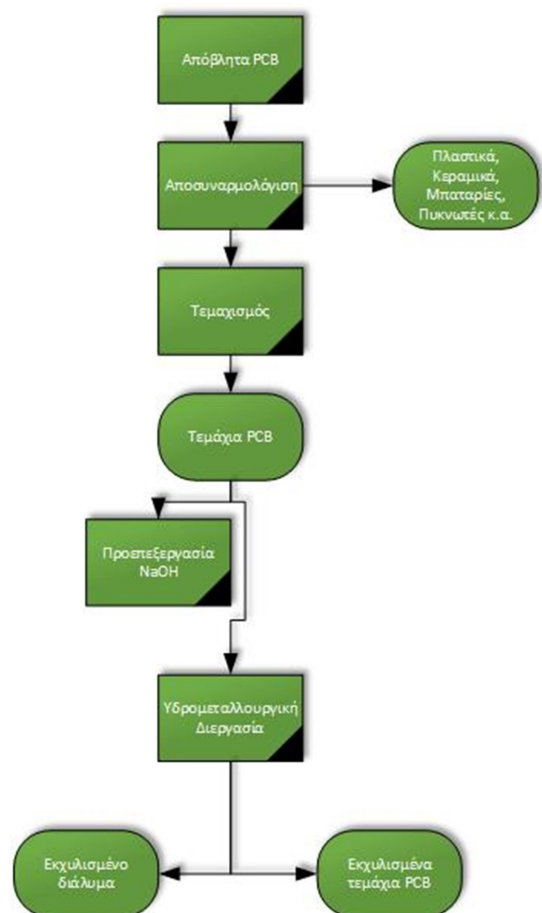
Για τον σκοπό αυτό συλλέχθηκαν πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος (PCBs) από διάφορους σταθερούς υπολογιστές της τελευταίας δεκαετίας που προορίζονταν για απόρριψη. Στη συνέχεια απομακρύνθηκαν από την πλακέτα όλα τα στοιχεία της, (πλαστικά, κεραμικά, πυκνωτές, κ.α.) και η πλακέτα χρησιμοποιήθηκε στην υδρομεταλλουργική μέθοδο, όπου προσδιορίστηκε η ανάκτηση των μετάλλων στο υγρό εκχύλισμα.

2.2 Διαγράμματα ροής επεξεργασίας απόβλητων PCB

Παρακάτω παρουσιάζονται δυο διαγράμματα ροής επεξεργασίας αποβλήτων PCB, χρησιμοποιώντας διαφορετική προσέγγιση. Στο πρώτο διάγραμμα κυριαρχεί ο μηχανικός διαχωρισμός και βασίζεται στις φυσικές ιδιότητες του υλικού (Διάγραμμα 1) , ενώ στο δεύτερο γίνεται χρήση υδρομεταλλουργικών διεργασιών (Διάγραμμα 2) .



Διάγραμμα I. Διαγράμματα ροής τυπικής διαδικασίας επεξεργασίας αποβλήτων PCB (Μηχανικές Διεργασίες)



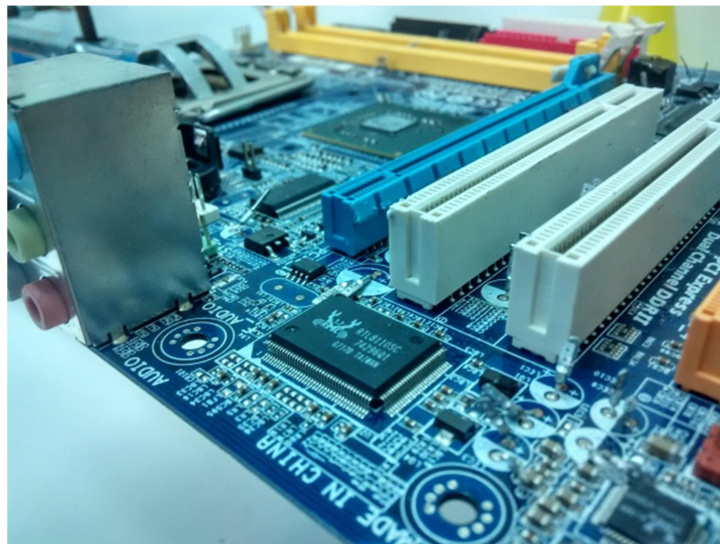
Διάγραμμα II. Διαγράμματα ροής τυπικής διαδικασίας επεξεργασίας αποβλήτων PCB (Υδρομεταλλουργική προσέγγιση)

2.3 Συλλογή δειγμάτων

Οι PCBs που χρησιμοποιήθηκαν σαν δείγματα αποτελούνται από πλακέτες (motherboards) οι οποίες προέρχονται από σταθερούς υπολογιστές, οι οποίοι προορίζονταν για απόρριψη. Οι υπολογιστές και συνεπώς οι πλακέτες τους προέρχονται από διαφορετικές εταιρίες, γεγονός που τις κάνει να έχουν ιδιαίτερη ποικιλομορφία.



Εικόνα 7. Η πλακέτα PCB που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη (GIGABYTE GA-946GMX-S2)



Εικόνα 8. Η πλακέτα PCB που χρησιμοποιήθηκε στην μελέτη (GIGABYTE GA-946GMX-S2)

Γενικά, συλλέχθηκαν 8 πλακέτες και από αυτές, επιλέχθηκαν δύο πλακέτες της ίδιας εταιρίας για να πραγματοποιηθούν τα πειράματα, καθώς οι διαφορές μεταξύ των άλλων πλακετών ήταν εμφανείς, τόσο σε υλικά, όσο και σε κατασκευή και θα δημιουργούσε σημαντική διαφορά στην αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Οι πλακέτες που επιλέχθηκαν (Εικ.7 και Εικ.8), αποτελούν ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα των αποβλήτων μιας και οι συγκεκριμένες είναι αρκετά διαδεδομένες στη χρήση τους.

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι εταιρίες, που κατασκευάζουν τις πλακέτες, δεν δημοσιοποιούν αναλυτικά τα υλικά και τα στοιχεία, τα οποία χρησιμοποιούν για τις πλακέτες τους, γεγονός που δυσκολεύει τον ακριβή προσδιορισμό των ποσοστών μετάλλων και πλαστικών της εκάστοτε πλακέτας.

Τυπικά μια PCB αποτελείται από 40% μέταλλα, 30% πλαστικά και 30% κεραμικά. Οι πλακέτες στις οποίες αφαιρέθηκαν τα πλαστικά και τα λοιπά στοιχεία της ('γυμνή πλακέτα') αντιπροσωπεύει περίπου το 23% του βάρους ολόκληρης της πλακέτας (Duan et al.,2011).

Το ολικό βάρος της πλακέτας, στην οποία διεξήχθη το πείραμα, προσέγγιζε τα 600 γραμμάρια, μετά την αφαίρεση των στοιχείων της, το τελικό βάρος του δείγματος το οποίο θα χρησιμοποιηθεί μετέπειτα ανερχόταν στα 160 γραμμάρια.

2.4 Προεπεξεργασία των δειγμάτων

2.4.1 Αποσυναρμολόγηση

Η αποσυναρμολόγηση των πλακετών έγινε με χειρωνακτικό, ως επί το πλείστον τρόπο, λόγω της πολυπλοκότητας των εξαρτημάτων και της ποικιλομορφίας των εκάστοτε πλακετών. Οι πλακέτες επίσης καθαρίστηκαν από τυχόν σκουπίδια και σκόνες που έφεραν, καθώς προορίζονταν για απόρριψη. Για τη διευκόλυνση της αποσυναρμολόγησης της πλακέτας χρησιμοποιήθηκε πιστόλι θερμού αέρα, (300-600°C) προκειμένου να απομακρυνθούν ευκολότερα πυκνά σειράδια από κράματα και καλάνι (solder). Με τη βοήθεια πένσας και κοπτήρα απομακρύνθηκαν τα πλαστικά, που βρίσκονταν πάνω στην πλακέτα και διάφοροι πυκνωτές, οι οποίοι απομακρύνθηκαν χωρίς να διαλυθούν ή να τεμαχιστούν για λόγους ασφαλείας. Η διαδικασία απομάκρυνσης των κραμάτων με τη χρήση πιστολίου θερμού αέρα

έλαβε χώρα σε απαγωγό, με γάντια θερμικής προστασίας και γυαλιά ασφαλείας.

2.4.2 Τεμαχισμός

Ο τεμαχισμός των πλακετών έγινε χειρωνακτικά, λόγω της ελαστικότητας που παρουσιάζει το υλικό, καθώς επίσης δεν υπήρχε διαθέσιμος τεμαχιστής μετάλλων στο εργαστηριακό περιβάλλον, καθώς αποτελεί κυρίως μια λύση η οποία απαντάται σε βιομηχανικό επίπεδο και όχι σε εργαστηριακό. Ο τεμαχισμός έλαβε χώρα σε ασφαλές περιβάλλον, με χρήση εξοπλισμού ασφαλείας και με τη βοήθεια κοπτήρα και πένσας.



Εικόνα 9. Τεμαχισμός πλακέτας



Εικόνα 10. Τεμαχισμένα PCB, σε μέγεθος X2 (0,5 x 1 cm²)

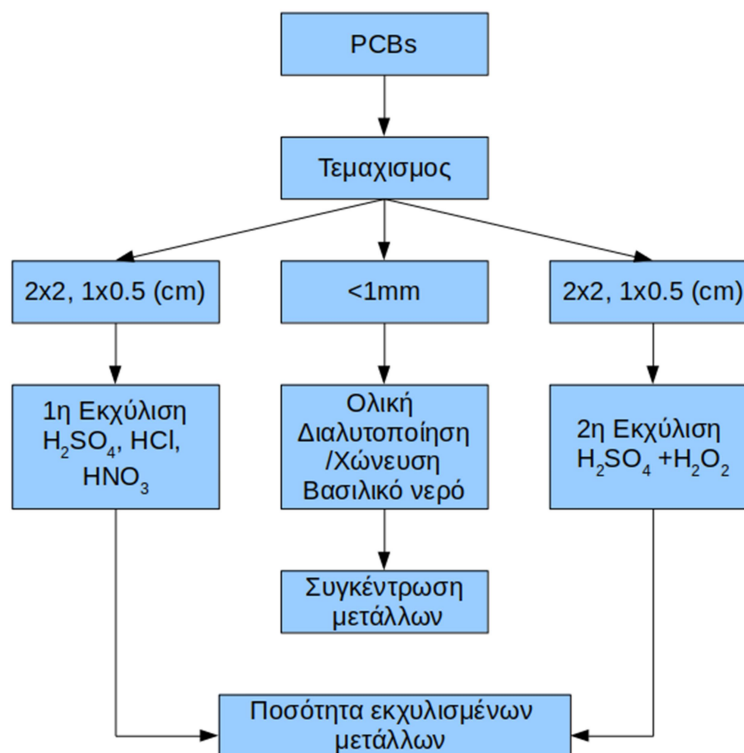
Η επιλογή μεγέθους για τα τεμάχια καθορίστηκε με γνώμονα την επερχόμενη εκχύλιση αλλά και την ολική διαλυτοποίηση – χώνευση.

Για την εκχύλιση, η πλακέτα τεμαχίστηκε σε δύο μεγέθη, ένα μικρό (0.25-0.5 cm²) και ένα μεγάλο (2-4 cm²). Το πάχος της πλακέτας συνήθως κυμαινόταν στα 2-3 χιλιοστά, γι' αυτόν το λόγο το μήκος και πλάτος είναι καθοριστικοί παράγοντες για το μέγεθος.

Για την ολική διαλυτοποίηση - χώνευση χρειάστηκε η κονιοποίηση των τεμαχίων της πλακέτας σε μεγέθη < 1mm με χρήση μαχαιρόμυλου. Η πούδρα που παράχθηκε,

χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων με τη διαδικασία ολικής διαλυτοποίησης με χρήση εργαστηριακού φούρνου Microwave και χώνευση με οξέα (aqua regia).

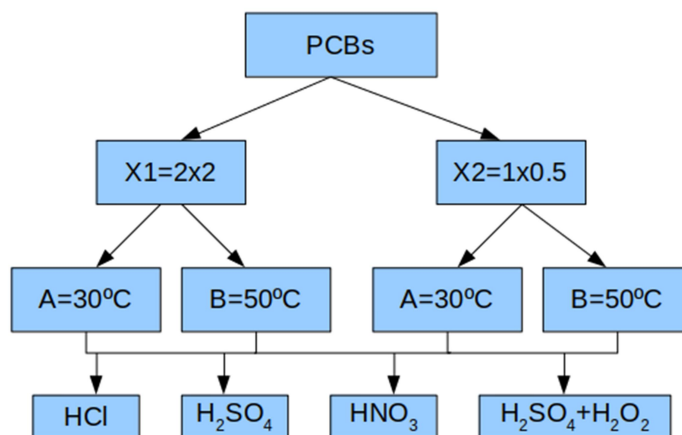
Στο Διάγραμμα III παρουσιάζεται η ροή που ακολουθήθηκε στην πειραματική διαδικασία όσον αφορά την υδρομεταλλουργική διεργασία.



Διάγραμμα III. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

2.5 Μέθοδος Εκχύλισης

Πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές εκχυλίσεων στα πλαίσια του πειράματος. Η πρώτη σειρά εκχυλίσεων παρουσιάζεται στο Διάγραμμα IV., ενώ η δεύτερη σειρά εκχύλισης αποτελεί μια επανάληψη της διαδικασίας, με μόνη διαφορά την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού παράγοντα.



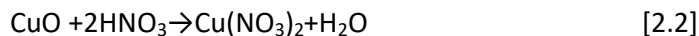
Διάγραμμα IV. Διάγραμμα ροής μεθόδου εκχύλισης

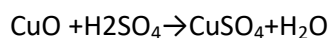
Ως διαδικασία εκχύλισης νοείται ο διαχωρισμός ενός διαλυτού συστατικού από ένα στερεό στοιχείο, μέσω ενός διαλύτη, στην περίπτωση της υδρομεταλλουργίας, ενός οξέως. Η διαδικασία της εκχύλισης περιλαμβάνει τη χρήση υδατικών διαλυμάτων για την εκχύλιση μετάλλων από μεταλλικά υλικά, που έρχονται σε επαφή με κάποιο οξύ.

Ως παράδειγμα ο χαλκός εκχυλίζεται από τα παρακάτω ανόργανα οξέα. Τα οξείδια του χαλκού είναι βασικά, έτσι διαλύονται στα ανόργανα οξέα σύμφωνα με την γενική εξίσωση :



Με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος, θεικού οξέος ή νιτρικού οξέος οι αντιδράσεις διαμορφώνονται ως:





[2.4]

2.5.1 1η σειρά εκχύλισεων

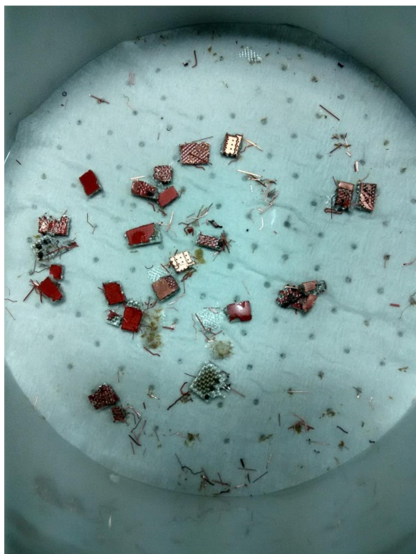
Για τη διαδικασία της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε δείγμα από PCBs τεμαχισμένο σε μικρά κομμάτια (λίγων εκατοστών), όπου τοποθετήθηκε σε ποτήρια ζέσεως, στη συνέχεια προστέθηκε το οξύ (1:5 w/v) και το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε σε υδατόλουτρο σε σταθερή θερμοκρασία και σταθερή ταχύτητα ανακίνησης. Για τη δειγματοληψία σε τακτά χρονικά διαστήματα ήταν αναγκαία η χρήση σύριγγας για να μην διακόπτεται η διαδικασία της εκχύλισης, επιπροσθέτως το εναιώρημα που δημιουργείται από τα κομμάτια μετάλλων, απαιτούσε τη χρήση φίλτρου (nylon) για τη διατήρηση της ομοιογένειας στα διαλύματα που θα αναλύονταν μετέπειτα. Τα διαλύματα οξέος-μετάλλου τοποθετήθηκαν σε πλαστικά μπουκάλια μικρού μεγέθους από πολυαιθυλένιο και αποθηκεύθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία (4°C).

Το αρχικό δείγμα τεμαχίων PCB και οξέος τοποθετήθηκε στο υδατόλουτρο σε σταθερή θερμοκρασία για 2 ώρες. Μέσα σε αυτό το χρονικό όριο λήφθηκαν δείγματα (2 ml) σε συγκεκριμένους χρόνους (10,20,30,40,50,60,90,120 λεπτά). Ο παράγοντας της θερμοκρασίας ήταν σταθερός κατά τη διαδικασία λήψης δειγμάτων. Για την επίτευξη σταθερής θερμοκρασίας ομοιόμορφα χρησιμοποιήθηκε υδατόλουτρο με ανακίνηση και εξετάσθηκαν 2 τιμές (a= 30°C) και (b= 50°C) για κάθε οξύ.

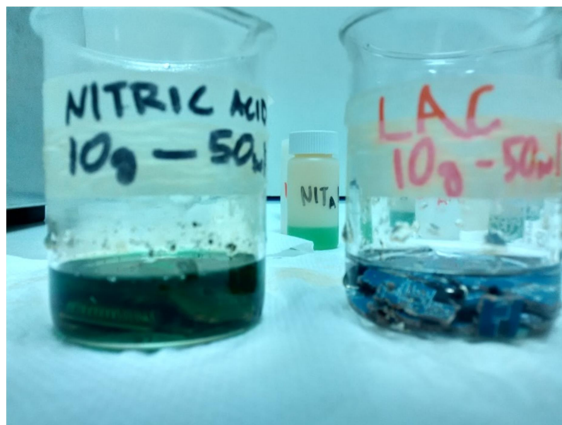
Τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το θειικό οξύ, το υδροχλωρικό οξύ, το νιτρικό οξύ και το γαλακτικό οξύ. Σε δεύτερο σκέλος της πειραματικής διαδικασίας έγινε χρήση του θειικού οξέος με παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Παράγοντας που αφορούσε τα τεμάχια των PCBs ήταν το μέγεθός τους, καθώς επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα εκχύλισης, οπότε έγινε χρήση 2 μεγεθών, (X1= 2-4 cm²) μεγάλα και (X2= 0.25-0.5 cm²) μικρά.

Μετά το πέρας 2 ωρών στο ποτήρι ζέσεως είχαν παραμείνει τα τεμάχια των PCBs και αρκετά κομμάτια που βρίσκονταν σε εναιώρημα μετά την εκχύλιση. Τα τεμάχια αυτά αφού πλύθηκαν με απιονισμένο νερό και απομακρύνθηκαν τα οξέα (Büchner funnel) και στέγνωσαν, αποθηκεύτηκαν για περαιτέρω οπτική αξιολόγηση.



Εικόνα 12. Τεμάχια PCB μετά την εκχύλιση με νιτρικό οξύ



Εικόνα 11. Εκχυλιστικό διάλυμα κατά την εκχύλιση (νιτρικό οξύ (1:5 w/v)

Στο τέλος της κάθε διαδικασίας 8 δείγματα διαλύματος μετάλλου οξέων από τους εκάστοτε χρόνους δειγματοληψίας αποθηκεύονταν για μικρό χρονικό διάστημα σε ψυγείο στους 4°C. Στη συνέχεια γίνονται μετρήσεις στα δείγματα και αποθηκεύονται ξανά σε ψυγείο για τυχόν επαναληπτικές μετρήσεις.

2.5.2 2η σειρά εκχυλίσεων

Εκχύλιση με H_2SO_4 παρουσία H_2O_2

Κρίθηκε απαραίτητη η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου μαζί με θειικό οξύ λόγω των οξειδωτικών ιδιοτήτων του πρώτου. Χρησιμοποιήθηκε μόνο με το θειικό οξύ αφού έχει διαπιστωθεί ότι προσφέρει καλύτερα αποτελέσματα (Yazici et al., 2014).

Κατά την διαδικασία αυτή, σε διάλυμα θειικού οξέος (18 M) προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου (9.8 M) με αναλογία 1:1. Η διαδικασία της μίξης του οξέος με το υπεροξείδιο έγινε σε χαμηλή θερμοκρασία κοντά στους 0 °C λόγω των οξειδωτικών ιδιοτήτων του υπεροξειδίου. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν τα τεμάχια των PCBs (X2) με αναλογία τεμαχίων-διαλύματος (1:5) παρομοίως με τη πρώτη σειρά εκχυλίσεων.

Για την αποθήκευση και τον τρόπο χειρισμού των δειγμάτων η διαδικασία ήταν ίδια με

την 1η σειρά εκχυλίσεων.



Εικόνα 13. Τεμάχια X1 (2x2 cm²) μετά την εκχύλιση με H₂SO₄ : H₂O₂



Εικόνα 14. Τεμάχια X2 (0,5x1cm²) μετά την εκχύλιση με νιτρικό οξύ

2.6 Ολική Διαλυτοποίηση/ Χώνευση

Πραγματοποιήθηκε ολική διαλυτοποίηση των τεμαχίων των PCBs με χρήση εργαστηριακού φούρνου Microwave και χώνευση με οξέα (χρήση βασιλικού νερού, μίξη υδροχλωρικού οξέος με νιτρικό 3 HCl (12 M) : 1 HNO₃ (16 M)). Σκοπός της διαδικασίας ήταν ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων στα τεμάχια των PCBs.

Για την πραγματοποίηση της χώνευσης ήταν απαραίτητη η προετοιμασία του δείγματος, σε τέτοια μορφή που να επιτρέπει την χρήση του, στον αντιδραστήρα CEM. Στη συνέχεια τα δείγματα ανιχνευτήκαν για μέταλλα με τη χρήση του ICP-MS.

Κονιορτοποίηση

Το στάδιο της κονιορτοποίησης πραγματοποιήθηκε στην συσκευή ομογενοποίησης στερεών δειγμάτων του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, puluerisette 19 FRITCH, η οποία συνδέεται με κυκλώνα Nabertherm. Η κονιορτοποίηση

στόχευε στη μετατροπή του υλικού από μορφή τεμαχίων σε μορφή σκόνης (Εικ.16). Τοποθετήθηκε στη συσκευή το μαχαίρι κοπής και κόσκινο διαμέτρου 0,5 mm, έτσι ώστε το υλικό που θα παραχθεί να είναι κοκκομετρίας 0,5 mm και μικρότερης. Σε αυτό το στάδιο απαιτήθηκε μικρή ποσότητα του ομογενοποιημένου ολικού δείγματος τεμαχίων που παρήχθησαν κατά τον τεμαχισμό, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί ολική χώνευση και να εκτιμηθεί η μέγιστη συγκέντρωση του κάθε μετάλλου.

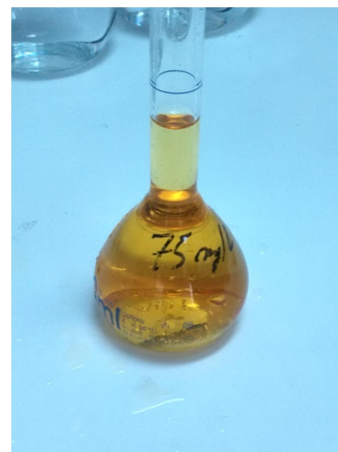
Χώνευση

Για τη μετατροπή των δειγμάτων από στερεή μορφή σε μορφή διαλύματος, ώστε να ακολουθήσει μετέπειτα ανάλυση με φασματομετρία, επιλέχθηκε χώνευση σε φούρνο με μικροκύματα. Η χώνευση πραγματοποιήθηκε στον ειδικό φούρνο *MARS 6 Microwave Reactor System CEM*, που βρίσκεται στο χώρο του εργαστηρίου.

Το πρόγραμμα που επιλέχθηκε, ήταν το platinum metal. Πριν τοποθετηθούν τα δείγματα στο φούρνο τηρήθηκαν οι προβλεπόμενες οδηγίες της μεθόδου σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.



Εικόνα 16. Η PCB σε μορφή πούδρας για την ολική διαλυτοποίηση



Εικόνα 15. Διάλυμα HCl : HNO₃ (aqua regia)

Ανάλυση δειγμάτων

Η ανάλυση των δειγμάτων για την ανίχνευση μετάλλων έλαβε χώρα στο ICP-MS (Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometer) 7500cx coupled with Autosampler Series 3000,

Agilent Technologies της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος με τη χρήση του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματομετρία μαζών. Όλα σχεδόν τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS με όρια ανίχνευσης 0,01-1 ng/mL (**Ebdon and Evans, 1998**).

Αποτελέσματα & Συζήτηση

3.1 Αποτελέσματα ολικής χώνευσης

Με τη χρήση της μεθόδου φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) προσδιορίστηκαν τα στοιχεία και οι συγκεντρώσεις αυτών στα εξεταζόμενα δείγματα (Savvilotidou et al., 2014). Οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν μετατράπηκαν με τη χρήση κατάλληλων υπολογισμών σε συγκεντρώσεις επί του στερεού σε (mg/kg) και (wt%) και αναφέρονται στη σύσταση του στερεού δείγματος.

Οι αναλύσεις των 6 χωνευμένων δειγμάτων έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα.

Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις μετάλλων μετά τη χώνευση (Μέσος όρος συγκεντρώσεων και τυπική απόκλιση)

Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)	SD
Mg	408.5	± 14.5
Al	11299.5	± 1628.4
Cr	51.4	± 9.4
Fe	10313.2	± 144.4
Ni	1883.9	± 456.1
Cu	230173.1	± 9628
Zn	6429.4	± 67
As	69	± 5.9
Se	482.1	± 144
Cd	<DL	
Sn	66049.7	± 6368.5
Sb	285.4	± 77.6
Pb	9634.7	± 4497.1
Au	886.2	±107
Hg	<DL	

Οι συγκεντρώσεις του καδμίου και του υδραργύρου σε όλα τα δείγματα κυμαίνονται κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου του οργάνου (2.53 mg/L).

Η πλακέτα ήταν απαλλαγμένη από εξαρτήματα (επεξεργαστές, πυκνωτές, μπαταρίες κ.α.), γεγονός που εξηγεί την χαμηλή συγκέντρωση μερικών κρίσιμων και πολύτιμων μετάλλων.

Χαλκός

Από την εξέταση των στοιχείων ο χαλκός (Cu) αποτελεί το κυρίαρχο μέταλλο στα PCBs, λόγω της υψηλής ηλεκτρικής του αγωγιμότητας μεταξύ άλλων. Η απόκλιση των συγκεντρώσεων χαλκού σε διάφορες PCBs οφείλεται στον τύπο της πλακέτας (μονής στρώσης ή πολλαπλών στρωμάτων), όπως και το έτος κατασκευής (**Yamane et al., 2011**). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια πιο συμπαγή κατασκευή και μία αύξηση της συγκέντρωσης χαλκού στα PCBs συναρτήσει του χρόνου (**Ghosh et al., 2015**).

Μια τυπική συγκέντρωση του χαλκού σε μια PCB μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 15 και 35% κατά βάρος (**Isildar et al., 2016**). Στα δείγματα που εξετάστηκαν διαπιστώθηκε σύσταση που κυμαίνεται σε ένα εύρος από 22-24 wt% , αφού το δείγμα προέρχεται από «γυμνή» πλακέτα χωρίς εξαρτήματα.

Μέταλλα συνδέσεων

Διάφορα πολύτιμα μέταλλα χρησιμοποιούνται ως υλικά σύνδεσης σε διακόπτες, αισθητήρες και επεξεργαστές, λόγω της υψηλής τους χημικής σταθερότητας και τις αγωγιμές τους ιδιότητες.

Ο χρυσός (Au) χρησιμοποιείται ως λεπτή μεμβράνη σε επαφές, σε συγκολλημένες ενώσεις , σε καλώδια και μονάδες εξαρτημάτων (**Cui and Zhang, 2008**). Ένα παράδειγμα αποτελούν οι μικροεπεξεργαστές (CPU) στους οποίους μπορεί να συσσωρεύεται χρυσός. Σε αυτές τις μονάδες μπορεί να περιέχεται μέχρι και 1900 ppm Au (**Birloaga et al., 2016**). Επίσης, ο χρυσός συχνά βρίσκεται σε αγωγίμες ενώσεις με τη μορφή κράματος και συνοδεύεται από μικρές ποσότητες νικελίου (Ni) ή κοβαλτίου (Co) για την αύξηση της ανθεκτικότητας (**Luda et al., 2011**).

Παρατηρείται μία τιμή περί το 886 ppm Au πράγμα που μπορεί να δικαιολογηθεί από τα υπολείμματα των ενώσεων που έχουν μείνει στην πλακέτα μετά την μηχανική αποσυναρμολόγηση.

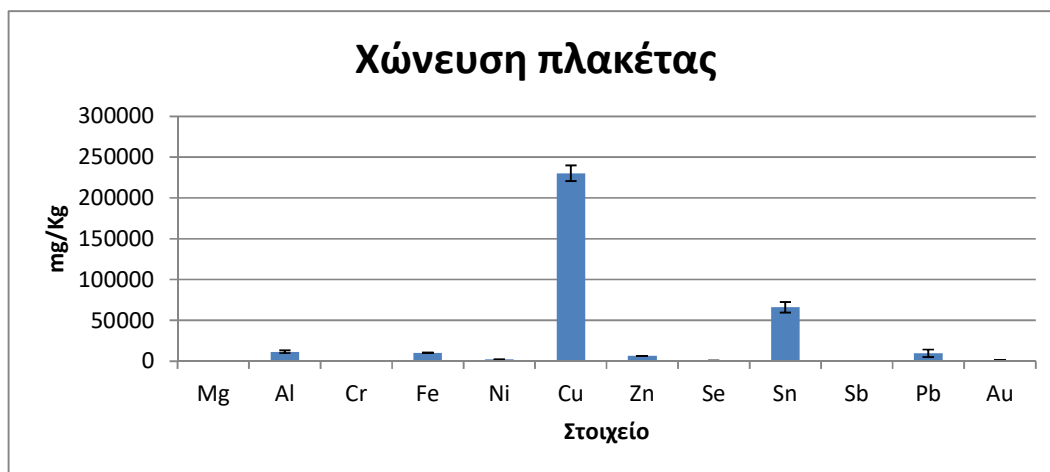
Το νικέλιο (Ni), όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιείται στην καθαρή του μορφή και εμπεριέχεται στις επαφές ως πρόσθετο.

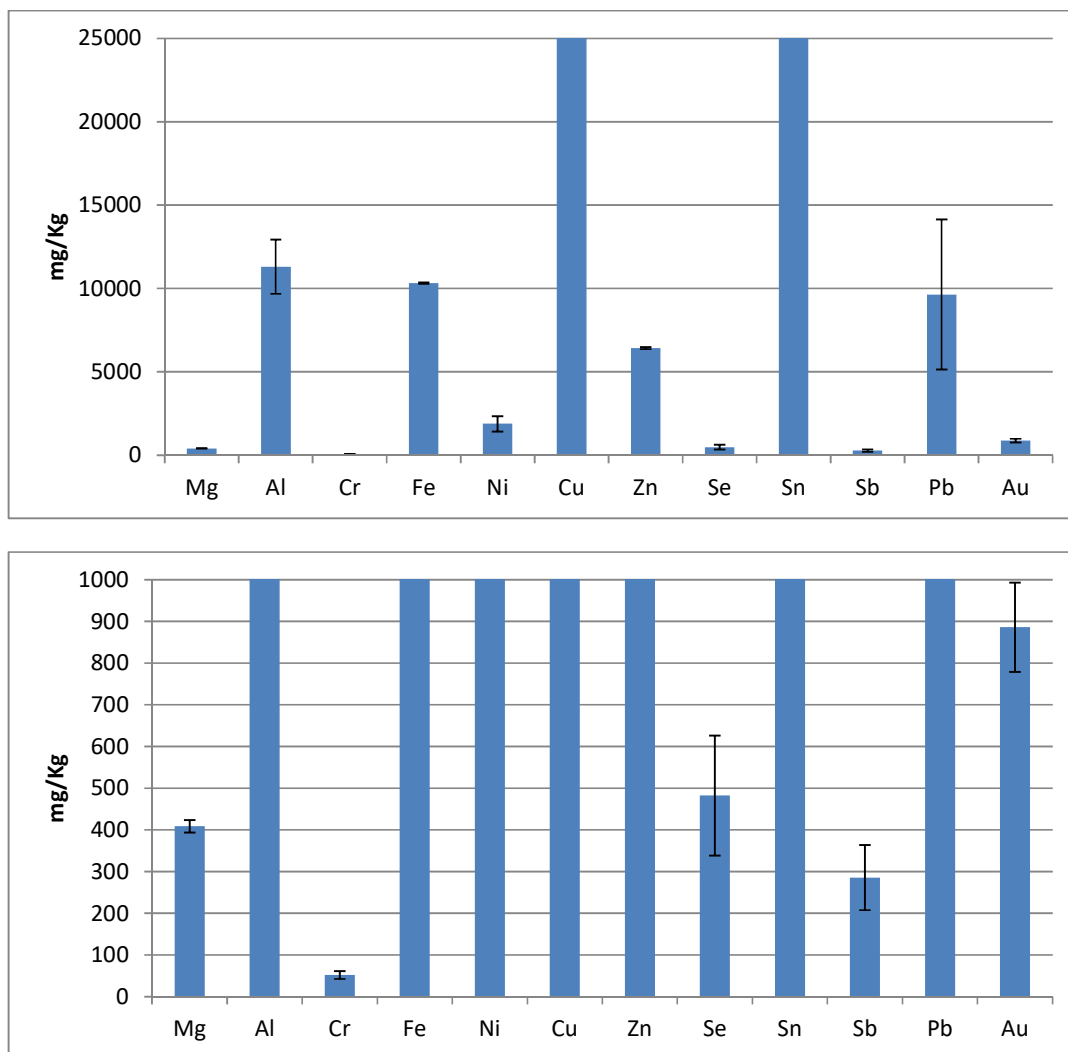
Ο μόλυβδος (Pb) έχει αντικατασταθεί στα συγκολλητικά υλικά μετά από τον περιορισμό της χρήσης του από τον κανονισμό RoHS. Οι υψηλές τιμές που παρουσιάζονται οφείλονται στο ότι η πλακέτα που χρησιμοποιήθηκε ήταν προγενέστερη της Οδηγίας RoHS. Επίσης, ο μόλυβδος εμπεριέχεται σε κράματα για συγκολλητικά υλικά (καλαϊ). .

Ο κασσίτερος (Sn) βρίσκεται στην επιφάνεια των PCBs (**Marques et al., 2013**). Συνήθως σε μορφή κράματος για συγκολλητικό μέσο μαζί με μόλυβδο (Pb). Οι υψηλές συγκεντρώσεις που διαπιστώθηκαν και στα δύο αυτά στοιχεία δικαιολογούνται από την ύπαρξη τέτοιων κραμάτων στην επιφάνεια της πλακέτας.

Ακόμη, οι συγκεντρώσεις που διαπιστώθηκαν για το κάδμιο και τον υδράργυρο ήταν χαμηλότερες από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου. Σε αντίθεση υψηλότερες συγκεντρώσεις διαπιστώθηκαν αναφορικά με τον μόλυβδο στα δείγματα.

Στο διάγραμμα V. Παρουσιάζεται ο μέσος όρος μετάλλων μαζί με την τυπική τους απόκλιση από τις 6 επαναλήψεις που έλαβαν χώρα.





Διάγραμμα V. Συγκέντρωση μετάλλων στην πλακέτα κατά την διαδικασία της χώνευσης (μεγεθυμένα διαγράμματα)

Κατά τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων PCBs παρατηρήθηκε ποικιλία βασικών αλλά και πολύτιμων μετάλλων, ωστόσο οι ποσότητες των πολύτιμων μετάλλων ήταν χαμηλές. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που διαπιστώθηκαν σε αυτή τη μελέτη, έρχονται σε συμφωνία με αυτές άλλων ερευνών. Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις μετάλλων από PCBs σε σύγκριση με άλλες έρευνες. Επιλέχθηκε πρόσφατη βιβλιογραφία στην οποία χρησιμοποιήθηκε παρόμοια μεθοδολογία όσον αφορά την προεπεξεργασία, το μέγεθος των σωματιδίων και την μέθοδο χώνευσης (Isildar et al., 2016, Zhang et al., 2016). Η απόκλιση μεταξύ των τιμών που παρατηρούνται στις συγκεντρώσεις των στοιχείων πιθανότατα να οφείλεται στους κατασκευαστικούς παράγοντες κάθε πλακέτας.

Πίνακας 4. Συγκριτικός πίνακας συγκέντρωσης μετάλλων από πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος με προγενέστερες έρευνες.

Συγκέντρωση (wt%)									
Βιβλιογραφία	Masavetas et al., 2018	Yamane et al., 2011	Wang and Gaustad, 2012	Ogunniyi et al., 2009	Flandinet et al., 2012	İşildar et al., 2016	Zhang et al., 2016	Χiu et al., 2012	Εύρος τιμών βιβλιογραφίας
Cd	-	-	0.02	0.00	-	-		0.18	0-0.18
Au	-	0.14	0.04	0.02	0.06	0.0002	0.0038	-	0.0002-0.14
Sb	-	-	0.34	0.26	-	-		-	0.26-0.34
As	-	-	0.01	0.00	-	-	-	-	0-0.01
Cr	75ppm	-	0.04	0.02	-	0.02	-	0.29	0.0075- 0.29
Sn	1.97	8.83	2.92	2.91	-	-	-	5.10	1.97- 8.83
Al	2.45	5.70	4.13	3.29	-	1.94	-	-	1.94-5.70
Fe	2.70	7.33	3.81	2.68	0.26	2.33	4.07	-	0.26-7.33
Pb	2.10	5.53	2.04	0.02	-	0.9	2.09	2.03	0.02-5.53
Zn	1.78	4.48	1.22	0.49	-	0.29	0.39	3.2	0.29- 4.48
Ni	1.99	0.76	1.26	0.19	0.22	0.26	0.38	-	0.19-1.99
Cu	24.50	20.19	18.67	4.27	25.5	16.3	30.8	18.19	4.27-30.8

Παρούσα μελέτη
0
0.08
-0.0285
0.007
0.005
1.8
1.13
0.31
0.96
0.64
0.18
10.3

3.2 Αποτελέσματα εκχύλισης

Τα αποτελέσματα της εκχύλισης προέκυψαν από τη διεξαγωγή πειραμάτων, με χρήση διαφόρων οξέων στα δείγματα των PCBs και μελετήθηκαν με βάση τριών παραμέτρων (μέγεθος PCBs, θερμοκρασία και χρόνο εκχύλισης). Επίσης, μελετήθηκε η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου σαν καταλυτικός παράγοντας κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ. Η αναλογία στερεού:υγρού ήταν σταθερή στα 1:5 (10 g : 50 ml) σε όλα τα πειράματα εκχύλισης. Οι συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν παρέχουν ενδείξεις, ως προς τη δυνατότητα εκχύλισης των μετάλλων, με βάση τις συνθήκες που επιλέχθηκαν. Τα συμπεράσματα όμως για την δυνατότητα εκχύλισης των μετάλλων θα προκύψουν από τον υπολογισμό της απόδοσης εκχύλισης, σε σύγκριση με την ολική διαλυτοποίηση που προηγήθηκε. Τα αποτελέσματα από τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρουσιάζονται με τη μορφή ραβδογραμμάτων.

Τα ραβδογραμμάτα παρουσιάζουν τη συγκέντρωση του εκάστοτε μετάλλου σε (mg/L) για κάθε εκχυλιστικό μέσο, συναρτήσει του χρόνου (min) σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (30 ,50 °C) και σε δύο διαφορετικά μεγέθη τεμαχίων PCB (X1, X2), όπως αναφέρονται στην πειραματική διαδικασία.

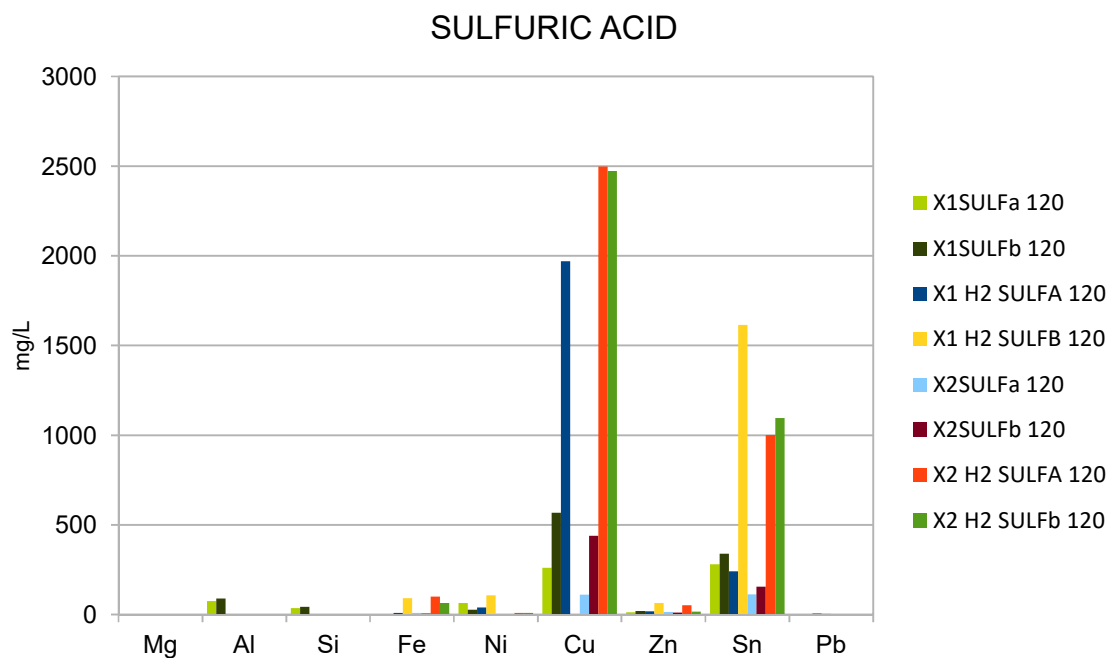
Η συγκέντρωση των οξέων δεν άλλαξε κατά την πειραματική διαδικασία, αφού χρησιμοποιήθηκαν χωρίς αραίωση σε όλες τις περιπτώσεις.

Κατά τη διαδικασία των μετρήσεων της εκχύλισης των μετάλλων, παρουσιάστηκαν αποτελέσματα για 19 στοιχεία, αλλά παρουσιάζονται τα 5 πιο σημαντικά μέταλλα, όσον αφορά την περιεκτικότητα στα δείγματα και την δυνατότητα ανάκτησης.

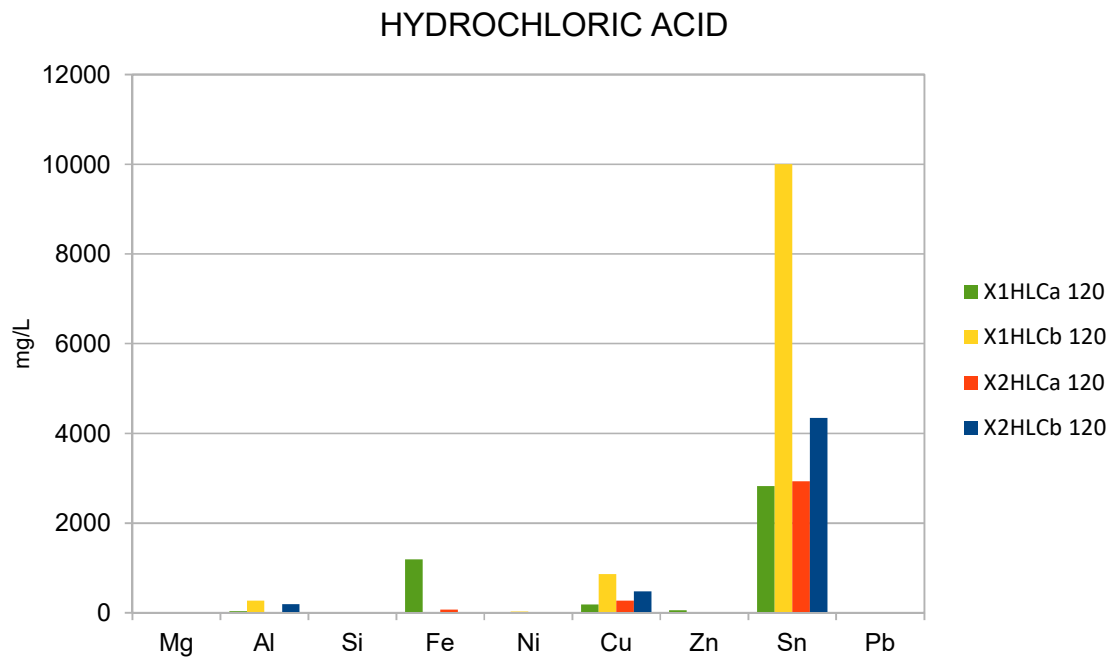
Πίνακας 5. Επεξηγηματικός πίνακας παραμέτρων

Οξέα	Θειικό οξύ, Νιτρικό οξύ, Υδροχλωρικό οξύ	SULF, NIT, HCL
Θερμοκρασία	30° ,50° C	A, B
Μέγεθος τεμαχίων	2x2 cm ² , 0,5x1 cm ²	X1, X2
Χρόνος	1 ^η μία ώρα ανά 10 λεπτά + 90, 120 λεπτά	10, 20, 30...
Οξειδωτικός παράγοντας	Υπεροξείδιο του υδρογόνου	H2

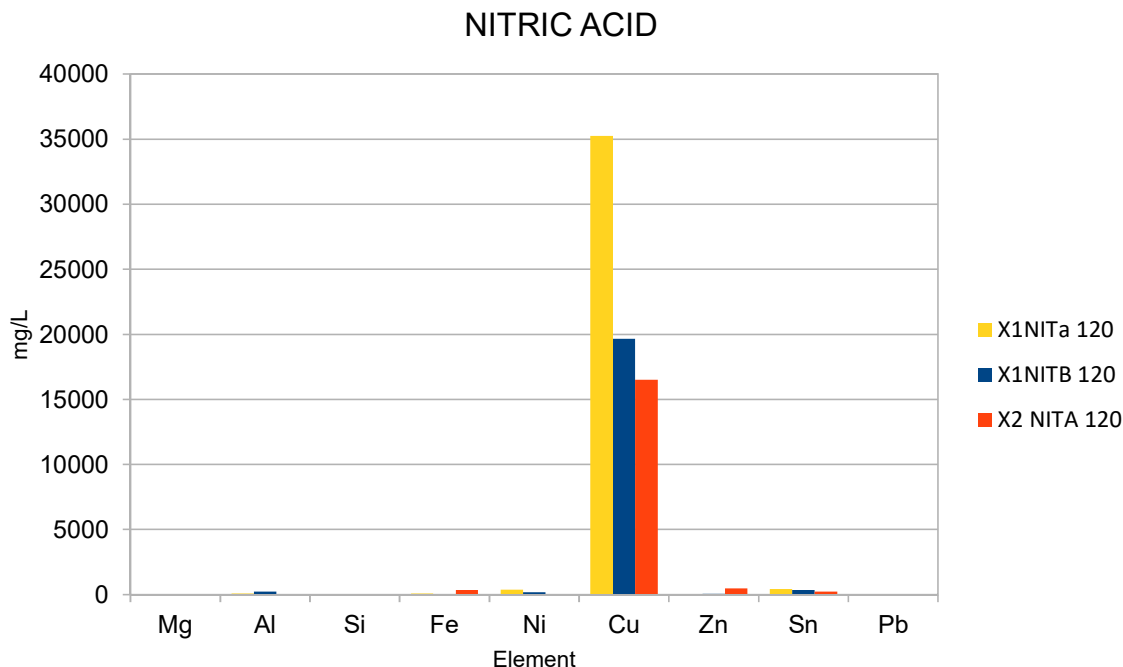
Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα ποσοτικοποίησης της εκχύλισης στις 2 ώρες εκχύλισης για τις 16 σειρές πειραμάτων, ομαδοποιημένα για κάθε εκχυλιστικό μέσο.



Ραβδόγραμμα 1. Εκχύλιση θειικού οξέος στα 120 λεπτά με διαφορετικούς παράγοντες.



Ραβδόγραμμα 2. Εκχύλιση υδροχλωρικού οξέος στα 120 λεπτά με διαφορετικούς παράγοντες.



Ραβδόγραμμα 3. Εκχύλιση νιτρικού οξέος στα 120 λεπτά με διαφορετικούς παράγοντες.

Από τα παραπάνω διαγράμματα διακρίνεται η τάση κάθε οξέος να εκχυλίζει διαφορετικά το κάθε στοιχείο.

Αρχικά, παρατηρείται το θεικό οξύ να εκχυλίζει τον χαλκό και τον κασσίτερο περισσότερο από τα υπόλοιπα στοιχεία. Επίσης, παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των στοιχείων στο εκχύλισμα με την παρουσία του υπεροξειδίου. Συγκριτικά, παρατηρείται ότι λαμβάνει χώρα μια μερική αύξηση της συγκέντρωσης όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται από τους 30°C στους 50°C.

Για το υδροχλωρικό οξύ, παρατηρείται εκχύλιση του κασσίτερου καλύτερα από το θεικό, σχεδόν τετραπλάσια. Όπως και στο θεικό οξύ έτσι και στο υδροχλωρικό διαπιστώνεται μια αύξηση της συγκέντρωσης στους 50°C, όπως είναι αναμενόμενο.

Υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού παρατηρούνται κατά την εκχύλιση με νιτρικό οξύ, σχεδόν οχταπλάσιάζοντας την συγκέντρωση σε σχέση με το θεικό. Ο παράγοντας της θερμοκρασίας δεν δείχνει να επηρεάζει την συγκέντρωση του εκχυλίσματος. Όπως φαίνεται και στο ραβδόγραμμα δεν πραγματοποιήθηκε εκχύλιση στους 50°C για το X2 διότι, όπως

παρατηρήθηκε δεν υπήρξε ιδιαίτερη αλλαγή στη συγκέντρωση, όπως επίσης η αύξηση της θερμοκρασίας με χρήση νιτρικού, απελευθερώνει αρκετά επικίνδυνα απαέρια.

Παρατηρήθηκε, ότι το μέγεθος των τεμαχίων PCB δεν αποτελεί καθοριστικό παράγοντα κατά την εκχύλιση, καθώς τα μέταλλα και τα στοιχεία που εκχυλίζονται βρίσκονται ως επί το πλείστον στην επιφάνεια των τεμαχίων. Η ελεύθερη επιφάνεια λοιπόν, δεν επηρεάζει τη συγκέντρωση των εξεταζόμενων μετάλλων, όμως μπορεί να επηρεάσει τη συγκέντρωση των στοιχείων που βρίσκονται στο υπόστρωμα, όπως το πυρίτιο.

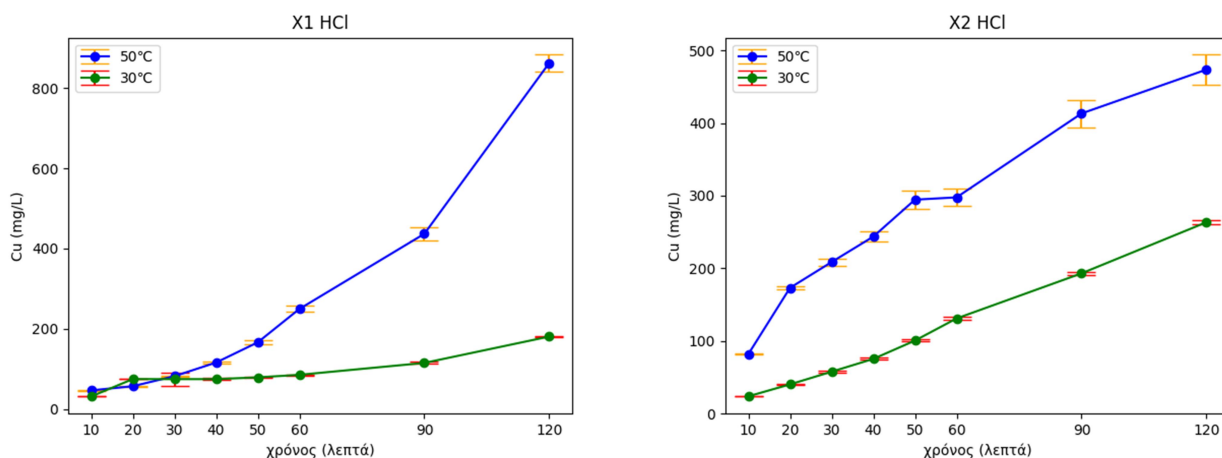
3.2.1 Χαλκός

Ο χαλκός συναντάται κυρίως στη στοιχειακή του μορφή σε μηχανικά επεξεργασμένες PCBs ή και ως κράμα όταν προηγείται θερμική επεξεργασία (**Castro et al.,2009**).

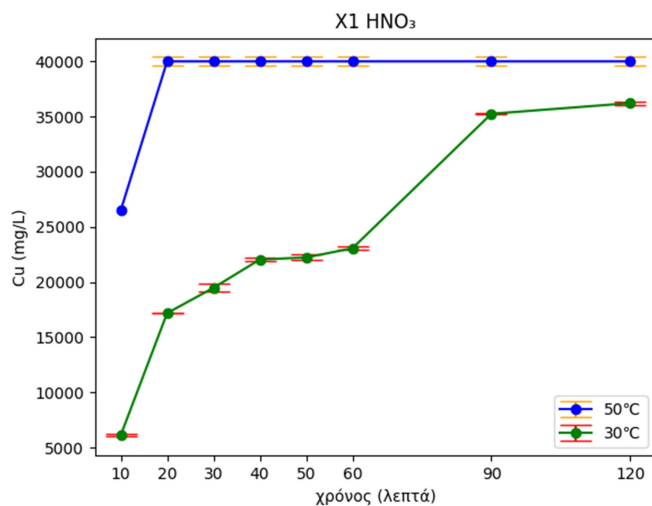
Γενικά, ο χαλκός βρίσκεται και στην επιφάνεια των PCBs αλλά και στα υποστρώματα αυτών. Το γεγονός αυτό δημιουργεί προβλήματα κατά την εκχύλιση λόγω της πολυστρωματικής μικροδομής των PCBs, η άμεση επαφή των αντιδραστηρίων με το χαλκό εμποδίζεται και συνεπώς καθυστερεί η εκχύλισή του (**Havlik et al.,2010**).

Ο πίνακας 1, που παρατίθεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ (Αποτελέσματα εκχύλισης χαλκού με συγκεντρώσεις σε mg/L \pm SD (SD%), παρουσιάζει τα αποτελέσματα εκχύλισης του χαλκού σε σχέση με τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν (θειικό οξύ, νιτρικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ και θειικό οξύ με υπεροξείδιο του υδρογόνου) σε διαφορετικές θερμοκρασίες (30, 50 °C), μέγεθος τεμαχιδίων PCB (X1=2cm x 2cm, X2= 1cm x 0.5cm) και χρόνο (10-120 λεπτά).

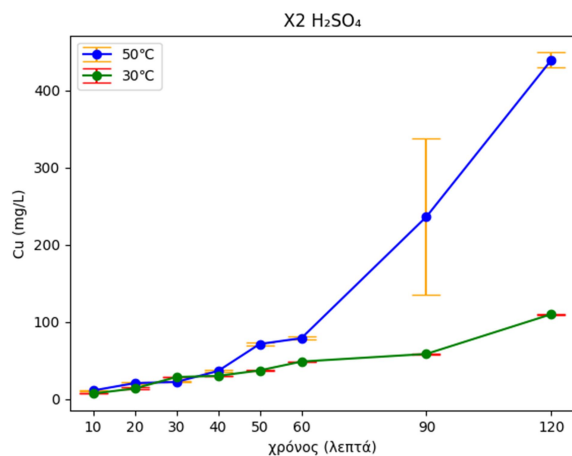
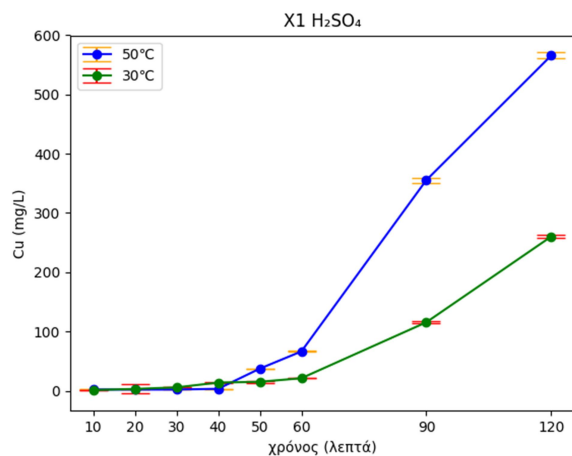
Τα αποτελέσματα της εκχύλισης του χαλκού παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα όπου η συγκέντρωση σε Cu του εκχυλίσματος σχετίζεται με το χρόνο.



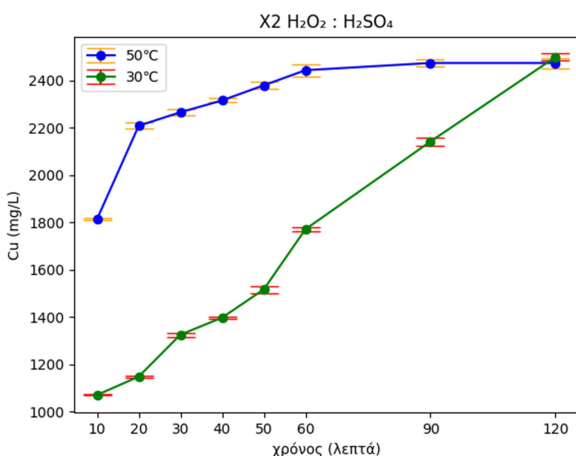
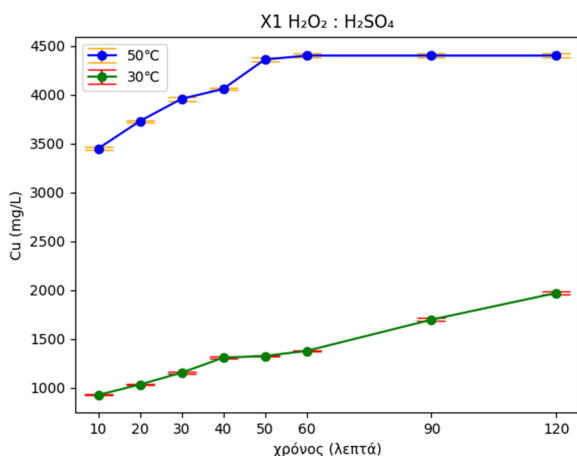
Διάγραμμα 1, 2. Εκχύλιση χαλκού με χρήση υδροχλωρικού οξέος σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) και X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3. Εκχύλιση χαλκού με χρήση νιτρικού οξέος (16 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4,5. Εκχύλιση χαλκού με χρήση θειικού οξέος (18 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) και X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.



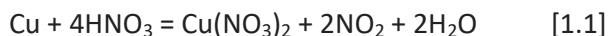
Διάγραμμα 6,7. Εκχύλιση χαλκού με χρήση θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (18 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) και X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.

Παρατηρήσεις αποτελεσμάτων

- Σύμφωνα με τον πίνακα 1 του Παραρτήματος, που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εκχύλισης του χαλκού σε σχέση με τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν, διαπιστώνεται ότι η μεγαλύτερη εκχύλιση του χαλκού επιτυγχάνεται με τη χρήση νιτρικού οξέος. Υπό τις συνθήκες των (50°C, (20-120min), HNO₃ (14 N) η μέγιστη

εκχύλιση του Cu ανέρχεται πάνω από 20 wt%, καθώς η συγκέντρωση στο διάλυμα μετρήθηκε πάνω από 40000 mg/L.

Κατά την διαδικασία εκχύλισης των PCBs σε διάλυμα νιτρικού οξέος, ο χαλκός αντιδρά και σχηματίζει νιτρικό χαλκό σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Οι υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού από την εκχύλιση με νιτρικό οξύ μπορούν να δικαιολογηθούν από την ίδια τη φύση του οξέος καθώς αποτελεί ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό αντιδραστήριο, το οποίο έχει τη δυνατότητα να εκχυλίζει τα περισσότερα βασικά μέταλλα. Επίσης, η επιλεκτικότητά του όσον αφορά τον χαλκό έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι του υδροχλωρικού ή του θεικού οξέος (**Mecucci et al., 2002**).

Βέβαια η τιμή αυτή δεν μπορεί να θεωρηθεί ως η βέλτιστη διότι υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τα κριτήρια εκχύλισης.

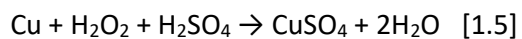
- Τα διαγράμματα 1-7 παρουσιάζουν και την επίδραση της θερμοκρασίας κατά την εκχύλιση του χαλκού. Η θερμοκρασία έχει σημαντικό ρόλο στην εκχύλιση του χαλκού, καθώς διαπιστώνεται πως στους 50 °C η εκχύλιση παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση από ότι στους 30 °C.

Όσον αφορά το νιτρικό οξύ, η μεγαλύτερη συγκέντρωση χαλκού, συγκριτικά, παρατηρείται στους 50 °C. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην πλήρη αποδόμηση της εποξειδικής ρητίνης που επικαλύπτει την πλακέτα. Αυτό επιτρέπει στο νιτρικό οξύ να έρθει σε άμεση επαφή με το στρώμα του χαλκού της πλακέτας και να επέλθει οξείδωση και διαλυτοποίηση του στοιχείου (**Mecucci et al., 2002**).

- Όπως παρατηρείται στα διαγράμματα 4 και 7 η παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου στο θεικό οξύ ενισχύει την απόδοση της εκχύλισης μέχρι και τα 500 % σε συνθήκες (50°C, H₂O₂ : H₂SO₄ (1:1), 120 min) σε σχέση με την προσθήκη θεικού χωρίς H₂O₂. Επίσης, η εκχύλιση παρουσία H₂O₂ επιταχύνει την απόδοση της εκχύλισης, αφού δρα σαν οξειδωτικός παράγοντας.

Για την εκχύλιση του χαλκού κρίνεται απαραίτητη η παρουσία κάποιου οξειδωτικού παράγοντα, όπως το H₂O₂ για την επίτευξη βέλτιστης απόδοσης εκχύλισης. Η αντίδραση που

λαμβάνει χώρα κατά την εκχύλιση χαλκού με μείγμα θειικού και υπεροξειδίου είναι η ακόλουθη:



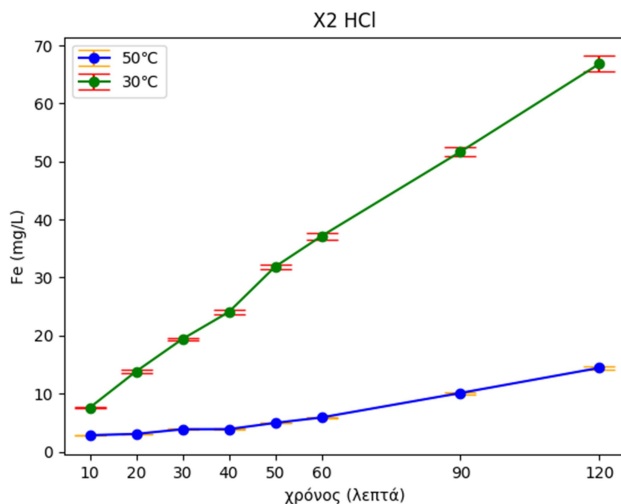
- Αναφορικά με την χρήση του νιτρικού και του θειικού οξέος για την εκχύλιση του χαλκού παρατηρείται, όπως εξάλλου προκύπτει από τα διαγράμματα 2 και 4 με HNO_3 και $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$, αντίστοιχα, να εμφανίζεται ένα πλασματικό πλατό στη συγκέντρωση των 50°C . Το γεγονός αυτό δεν έχει σχέση με τον ρυθμό εκχύλισης αλλά οι συγκεντρώσεις χαλκού ήταν πολύ υψηλότερες από τα όρια ευαισθησίας του οργάνου.

3.2.2 Σίδηρος

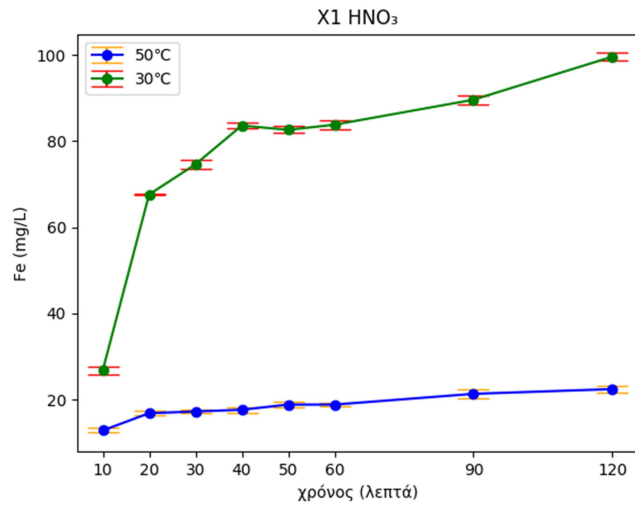
Όπως έχει προαναφερθεί και στη θεωρία, ο σίδηρος αποτελεί ένα από τα μαγνητικά μέταλλα που βρίσκεται στην επιφάνεια των PCBs. Συνήθως αποτελεί συγκολλητικό μέσο στα στοιχεία που βρίσκονται επάνω στη πλακέτα. Σύμφωνα με τη μελέτη των (Veit et al., 2014) παρατηρείται περίπου 43% περιεκτικότητα σε σίδηρο στο μαγνητικό κλάσμα κατά τη διάρκεια μαγνητικού διαχωρισμού, στο στάδιο της προεπεξεργασίας.

Ο πίνακας 2 του Παραρτήματος παρουσιάζει τα αποτελέσματα εκχύλισης του σιδήρου σε σχέση με τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν (θειικό οξύ, νιτρικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ και θειικό οξύ με υπεροξείδιο του υδρογόνου), σε διαφορετικές θερμοκρασίες (30, 50 °C), μέγεθος τεμαχιδίων PCB (X1=2 cm x 2 cm, X2= 1 cm x 0.5 cm) και χρόνο (10-120 λεπτά).

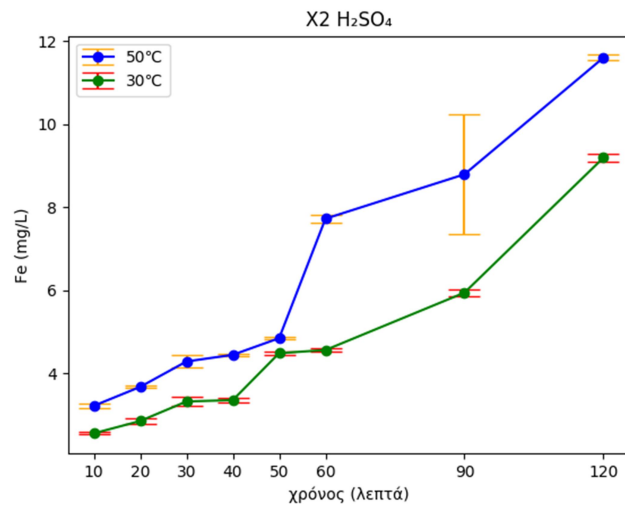
Τα αποτελέσματα της εκχύλισης του σιδήρου παρουσιάζονται επίσης στα παρακάτω διαγράμματα όπου η συγκέντρωση σε Cu του εκχυλίσματος σχετίζεται με το χρόνο.



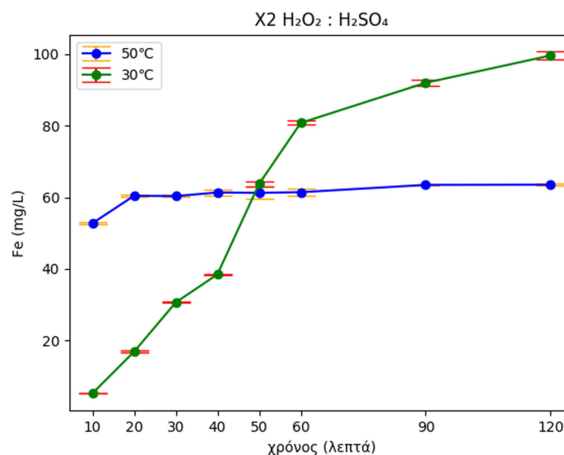
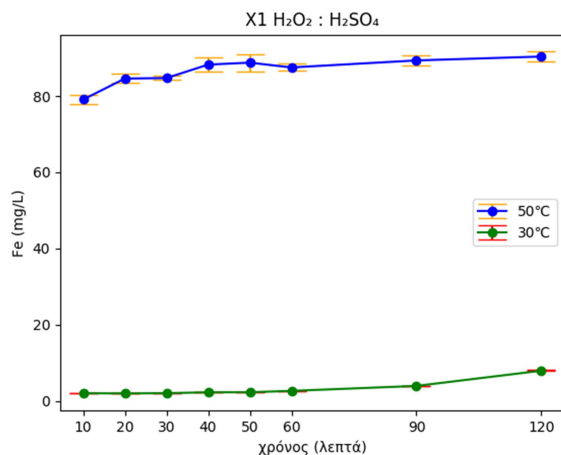
Διάγραμμα 8. Εκχύλιση σιδήρου με χρήση υδροχλωρικού οξέος σε τεμάχια PCB X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 9. Εκχύλιση σιδήρου με χρήση νιτρικού οξέος (16 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 10. Εκχύλιση σιδήρου με χρήση θειικού οξέος (18 M) σε τεμάχια PCB X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.

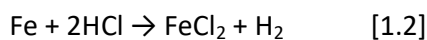


Διαγράμματα 11,12. Εκχύλιση σιδήρου με χρήση θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (18 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) και X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.

Παρατηρήσεις αποτελεσμάτων

- Σύμφωνα με τον πίνακα 2 που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εκχύλισης του σιδήρου σε σχέση με τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν, παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη εκχύλιση του σιδήρου επιτυγχάνεται με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος. Υπό τις συνθήκες των (30°C, (120min) HCl (12 M) η μέγιστη εκχύλιση του Fe ανέρχεται στα 0.6 wt%, καθώς η συγκέντρωση στο διάλυμα μετρήθηκε στα 1186.4 mg/L.

Η εξίσωση 1.2 παρουσιάζει την αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την εκχύλιση του σιδήρου με το υδροχλωρικό οξύ. Ο σίδηρος ερχόμενος σε επαφή με το υδροχλωρικό οξύ σχηματίζει χλωριούχο σίδηρο.



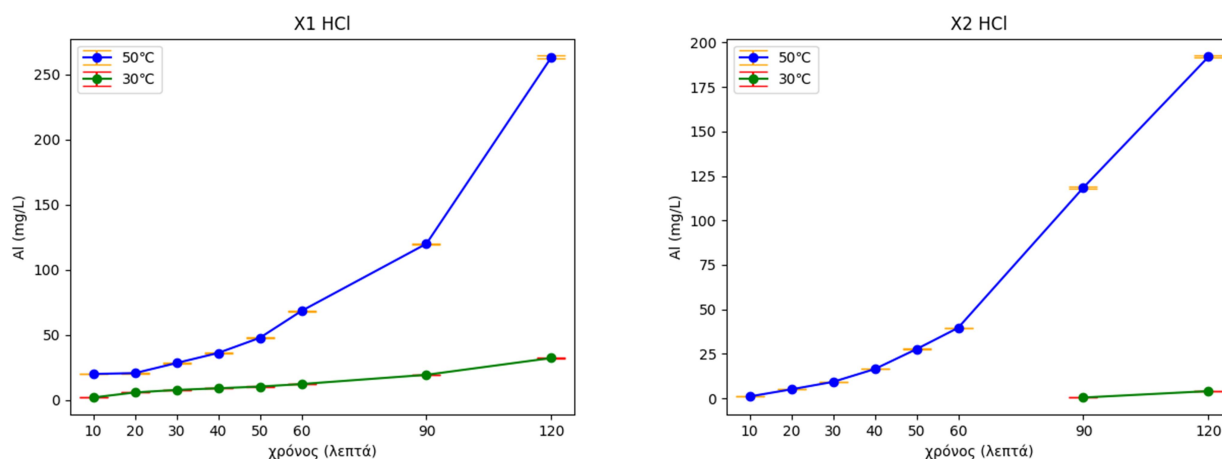
- Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα, η θερμοκρασία δεν επιφέρει κάποια αλλαγή στον τρόπο που εκχυλίζεται ο σίδηρος. Ειδικότερα, με χρήση υδροχλωρικού οξέος η απόδοση εκχύλισης ήταν μεγαλύτερη στους 30°C από ότι στους 50°C.

- Στα διαγράμματα 11, 12 διαπιστώνεται ότι η παρουσία H_2O_2 επηρεάζει την εκχύλιση του σιδήρου, όσον αφορά το θειικό οξύ, καθώς ενισχύει την απόδοση της εκχύλισης έστω και σε σχετικά χαμηλές τιμές.
- Από τον πίνακα 2 του Παραρτήματος διαπιστώνεται ότι το μέγεθος των δειγμάτων δεν παίζει ρόλο στην απόδοση της εκχύλισης, καθώς η ανομοιογένεια του δείγματος και η περιεκτικότητα σε Fe επηρεάζουν τον βαθμό εκχύλισης.
- Γενικά, όπως προκύπτει και από τον πίνακα 2 του Παραρτήματος, παρατηρείται πολύ χαμηλή απόδοση εκχύλισης στα 120 λεπτά.

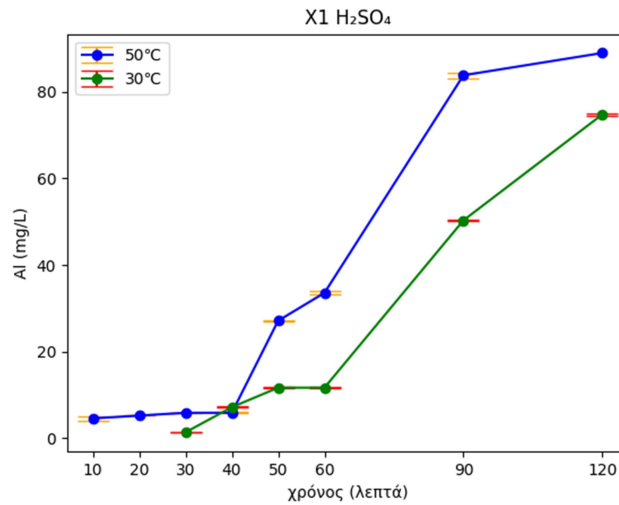
3.2.3 Αλουμίνιο

Ο πίνακας 3 του Παραρτήματος παρουσιάζει τα αποτελέσματα εκχύλισης του αλουμινίου σε σχέση με τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν (θειικό οξύ, νιτρικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ και θειικό οξύ με υπεροξείδιο του υδρογόνου), σε διαφορετικές θερμοκρασίες (30, 50 °C), μέγεθος τεμαχιδίων PCB (X1=2 cm x 2 cm, X2= 1 cm x 0.5 cm) και χρόνο (10-120 λεπτά).

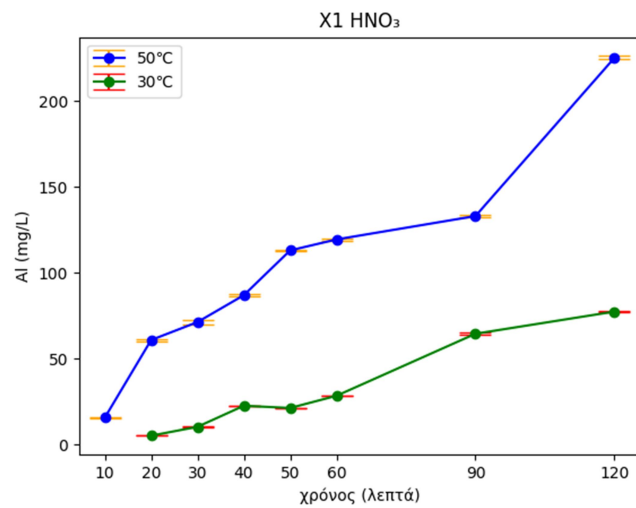
Τα αποτελέσματα της εκχύλισης του αλουμινίου παρουσιάζονται επίσης στα παρακάτω διαγράμματα όπου η συγκέντρωση σε Al του εκχυλίσματος σχετίζεται με το χρόνο.



Διαγράμματα 13,14. Εκχύλιση αλουμινίου με χρήση υδροχλωρικού οξέος (12 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) και X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 15. Εκχύλιση αλουμινίου με χρήση θειικού οξέος (18M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) στους A=30°C και B=50°C αντίστοιχα.



Διάγραμμα 16. Εκχύλιση αλουμινίου με χρήση νιτρικού οξέος (16 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) στους A=30°C και B=50°C αντίστοιχα.

Παρατηρήσεις αποτελεσμάτων

- Σύμφωνα με τον πίνακα 3 του Παραρτήματος, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εκχύλισης του αλουμινίου σε σχέση με τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν, διαπιστώνεται ότι η μεγαλύτερη εκχύλιση του αλουμινίου επιτυγχάνεται με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος. Υπό τις συνθήκες των (50°C, 120min, HCl (37%)) η μέγιστη εκχύλιση του Al ανέρχεται στα 0.12 wt%, καθώς η συγκέντρωση στο διάλυμα μετρήθηκε στα 263.2 mg/L.

Η εξίσωση 1.4 παρουσιάζει την αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την εκχύλιση του αλουμινίου με το υδροχλωρικό οξύ. Το αλουμίνιο ερχόμενο σε επαφή με το υδροχλωρικό οξύ σχηματίζει χλωριούχο αργίλιο.

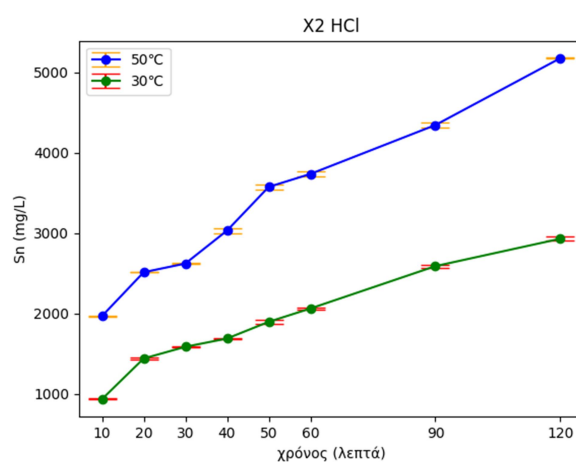
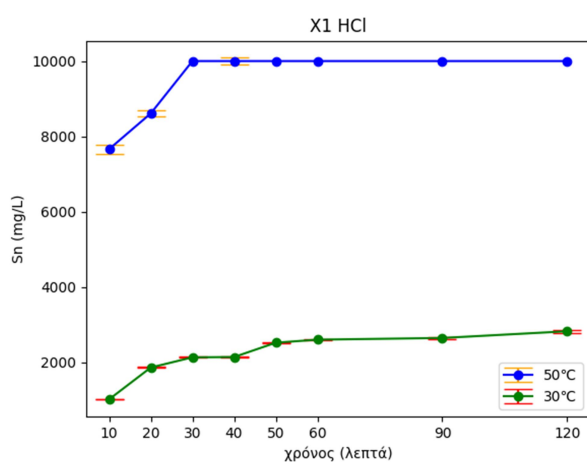


- Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα, η θερμοκρασία επηρεάζει τον βαθμό εκχύλισης του αλουμινίου. Ειδικότερα, με χρήση υδροχλωρικού οξέος η απόδοση εκχύλισης ήταν μεγαλύτερη στους 50°C από ότι στους 30°C και ο ρυθμός εκχύλισης αυξάνεται μετά το πέρας των 60 λεπτών.
- Όπως προκύπτει και από τον πίνακα 3 του Παραρτήματος, το θειικό οξύ δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη επιτυχία εκχύλισης του αλουμινίου.
- Στα διαγράμματα 13 και 16, παρατηρείται ότι ο ρυθμός εκχύλισης παραμένει σταθερός για την πρώτη μία ώρα ενώ μετά αυξάνεται σε σημαντικό βαθμό.

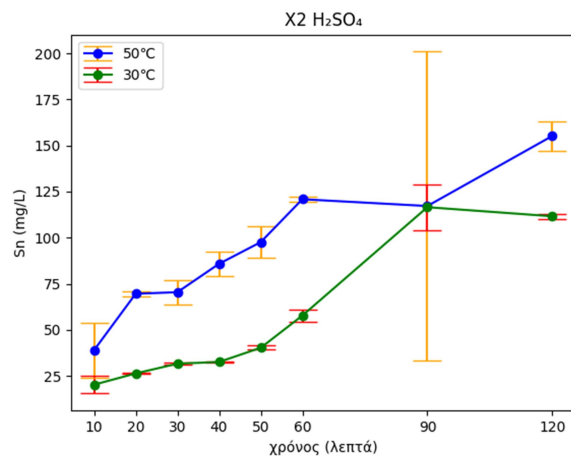
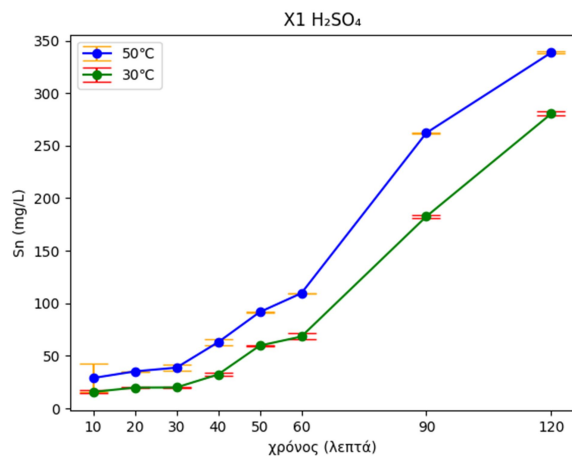
3.2.4 Κασσίτερος

Ο πίνακας 4 του Παραρτήματος, παρουσιάζει τα αποτελέσματα εκχύλισης του κασσίτερου σε σχέση με τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν (θειικό οξύ, νιτρικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ και θειικό οξύ με υπεροξείδιο του υδρογόνου), σε διαφορετικές θερμοκρασίες (30, 50 °C), μέγεθος τεμαχιδίων PCB (X1=2 cm x 2 cm, X2= 1 cm x 0.5 cm) και χρόνο (10-120 λεπτά).

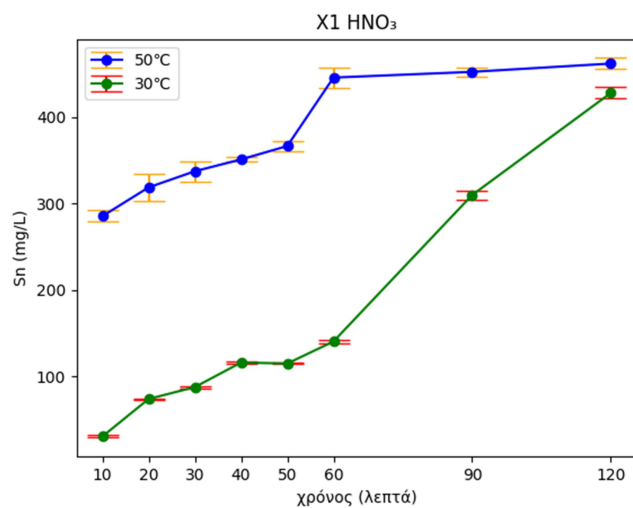
Τα αποτελέσματα της εκχύλισης του κασσίτερου παρουσιάζονται και στα παρακάτω διαγράμματα 17 μέχρι 23 που ακολουθούν, όπου η συγκέντρωση σε Sn του εκχυλίσματος σχετίζεται με το χρόνο.



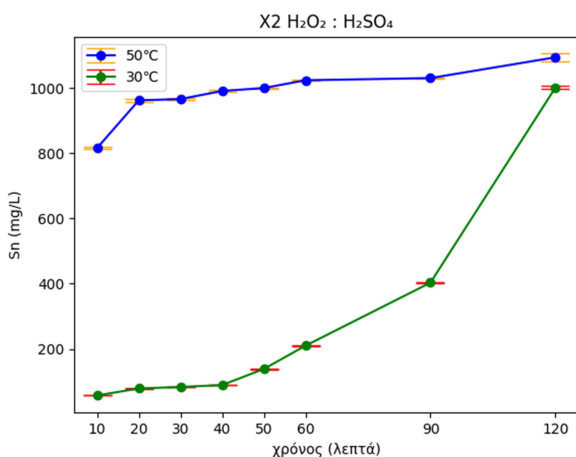
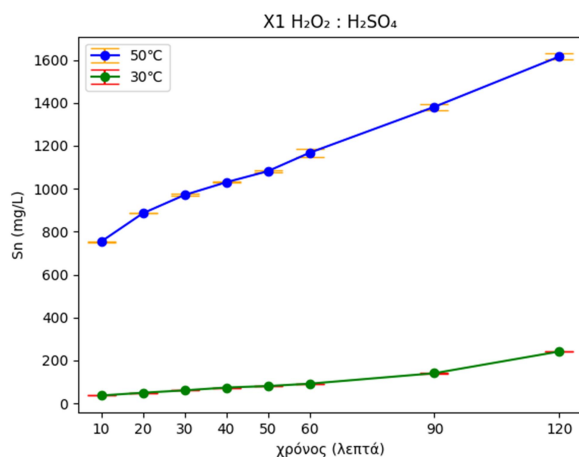
Διαγράμματα 17 και 18. Εκχύλιση κασσίτερου με χρήση υδροχλωρικού οξέος σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) και X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.



Διαγράμματα 19 και 20. Εκχύλιση κασσίτερου με χρήση θειικού οξέος σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) και X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 21. Εκχύλιση κασσίτερου με χρήση νιτρικού οξέος (16 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.

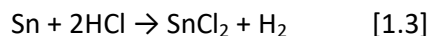


Διαγράμματα 22 και 23. Εκχύλιση κασσίτερου με χρήση θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (18 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) και X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.

Παρατηρήσεις αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με τον πίνακα 4 του Παραρτήματος, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εκχύλισης του κασσίτερου σε σχέση με τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν, παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη εκχύλιση του κασσίτερου επιτυγχάνεται με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος. Υπό τις συνθήκες των (50°C, 600rpm, (120min) HCL (12 M) η μέγιστη εκχύλιση του Sn ανέρχεται στα 5 wt%, καθώς η συγκέντρωση στο διάλυμα μετρήθηκε πάνω από τα 10000mg/L.

Η εξίσωση 1.3 παρουσιάζει την αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την εκχύλιση του κασσίτερου με το υδροχλωρικό οξύ. Ο κασσίτερος ερχόμενος σε επαφή με το υδροχλωρικό οξύ σχηματίζει χλωριούχο κασσίτερο.



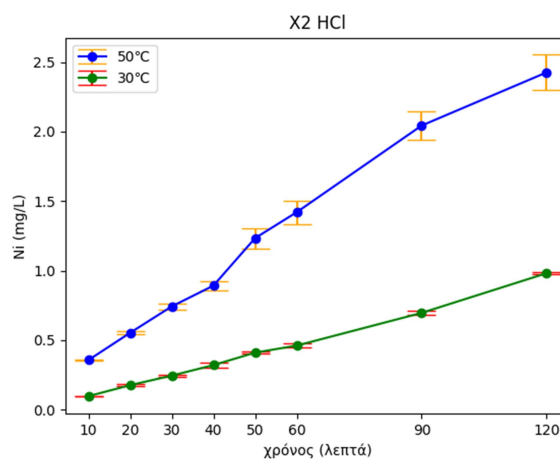
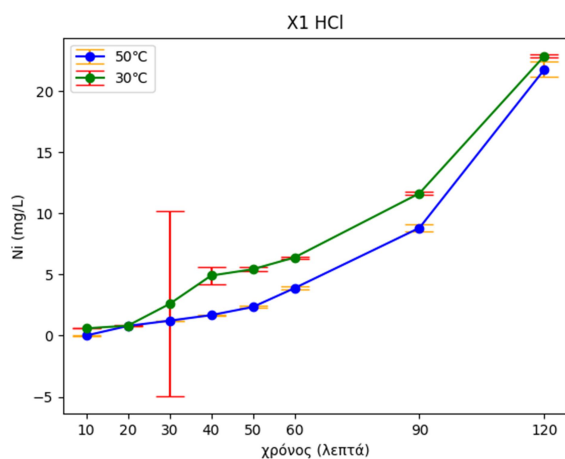
Για την καλύτερη απόδοση της εκχύλισης η αντίδραση απαιτεί θερμοκρασίες πάνω από τους 150 °C.

- Όπως παρατηρείται επίσης από τα διαγράμματα, η θερμοκρασία επηρεάζει τον βαθμό εκχύλισης του κασσίτερου. Ειδικότερα, προκύπτει και από τα διαγράμματα 17, 18, 20 και 21 με χρήση υδροχλωρικού οξέος και θειικού οξέος με H_2O_2 , η απόδοση εκχύλισης ήταν μεγαλύτερη στους $50^\circ C$ από ότι στους $30^\circ C$.
- Στα διαγράμματα 22 και 23, η παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου στο θειικό οξύ ενισχύει την απόδοση της εκχύλισης μέχρι και 450% σε συνθήκες ($50^\circ C$, $H_2O_2 : H_2SO_4$ (1:1), 120 min) σε σχέση με την προσθήκη θειικού χωρίς H_2O_2 . Επίσης, η εκχύλιση παρουσία H_2O_2 επιταχύνει την απόδοση της εκχύλισης αφού δρα σαν οξειδωτικός παράγοντας.
- Το HNO_3 με το H_2SO_4 , όπως διαπιστώνεται και στα διαγράμματα 21 και 23, παρουσιάζουν παρόμοια τάση. Τείνουν να φτάνουν στην ίδια απόδοση εκχύλισης στον ίδιο χρόνο, ενώ διαπιστώνεται συγχρόνως ότι ο ρόλος της θερμοκρασίας συμβάλλει στην επίτευξη υψηλής απόδοσης εκχύλισης από τα πρώτα ήδη λεπτά.

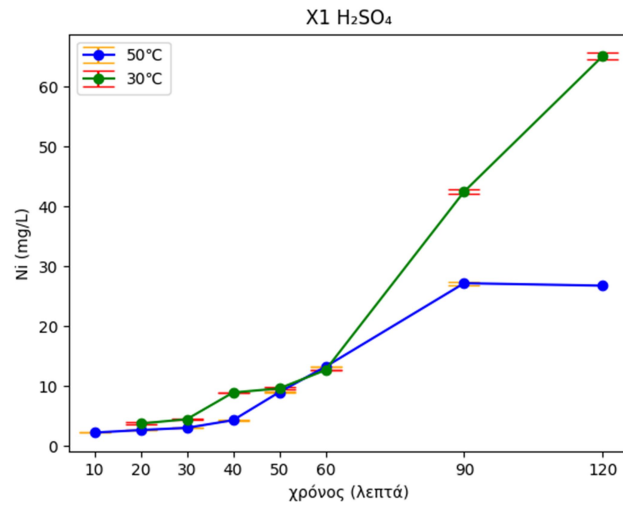
3.2.5 Νικέλιο

Ο πίνακας 5 του Παραρτήματος, παρουσιάζει τα αποτελέσματα εκχύλισης του νικελίου σε σχέση με τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν (θειικό οξύ, νιτρικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ και θειικό οξύ με υπεροξείδιο του υδρογόνου) σε διαφορετικές θερμοκρασίες (30, 50°C), μέγεθος τεμαχιδίων PCB (X1=2 cm x 2 cm, X2= 1 cm x 0.5 cm) και χρόνο (10-120 λεπτά).

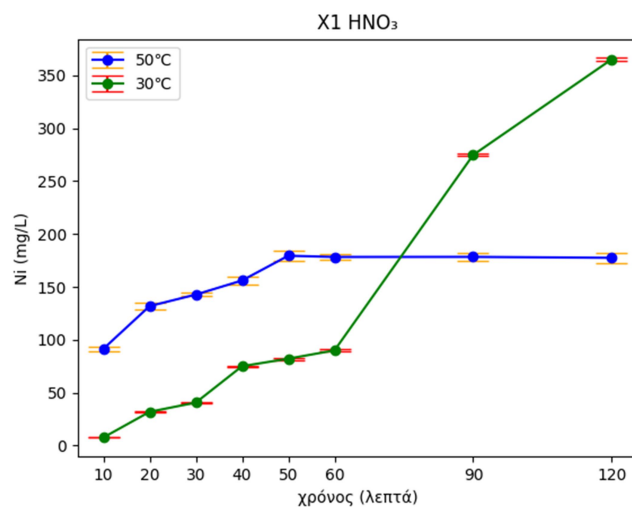
Τα αποτελέσματα της εκχύλισης του νικελίου παρουσιάζονται και στα παρακάτω διαγράμματα 24 μέχρι 29, όπου η συγκέντρωση σε Ni του εκχυλίσματος καταγράφεται συναρτήσει του χρόνου.



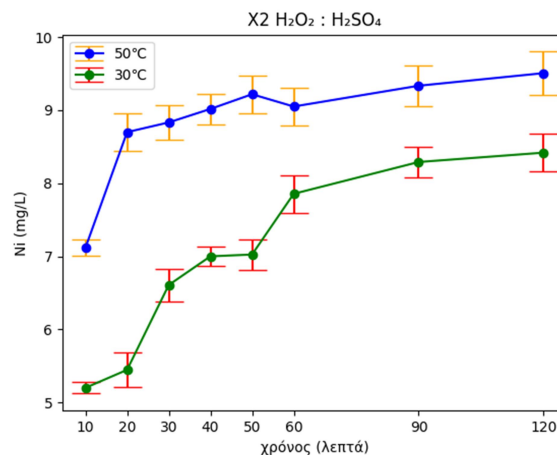
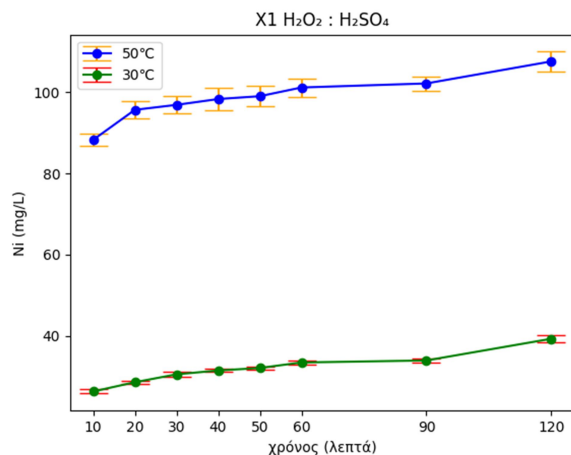
Διαγράμματα 24 και 25. Εκχύλιση νικελίου με χρήση υδροχλωρικού οξέος σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) και X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 26. Εκχύλιση νικελίου με χρήση θειικού οξέος (18 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 27. Εκχύλιση νικελίου με χρήση νιτρικού οξέος (16 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.

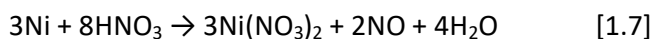


Διαγράμματα 28 και 29. Εκχύλιση νικελίου με χρήση θειικού οξέος και υπεροξειδίου του υδρογόνου (18 M) σε τεμάχια PCB X1 (2cmx2cm) και X2 (1cmx0.5cm) στους A=30°C και B=50°C, αντίστοιχα.

Παρατηρήσεις αποτελεσμάτων

- Σύμφωνα με τον πίνακα 5 του Παραρτήματος, που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εκχύλισης του νικελίου σε σχέση με τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν, παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη εκχύλιση του νικελίου επιτυγχάνεται με τη χρήση νιτρικού οξέος. Υπό τις συνθήκες των (30°C, (120min), HNO₃ (16M), η μέγιστη εκχύλιση του Ni ανέρχεται στα 0.17 wt% καθώς η συγκέντρωση στο διάλυμα μετρήθηκε στα 365.3mg/L.

Η εξίσωση 1.7 παρουσιάζει την αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την εκχύλιση του νικελίου με το νιτρικό οξύ. Το νικέλιο ερχόμενο σε επαφή με το νιτρικό οξύ σχηματίζει νιτρικό νικέλιο και νιτρικά οξείδια.



- Συγκριτικά, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 27, το νιτρικό οξύ εκχυλίζει πολλή περισσότερη ποσότητα νικελίου σε σχέση με τα υπόλοιπα οξέα.
- Στα διαγράμματα υδροχλωρικού οξέος (24, 25), παρατηρείται ότι ο ρυθμός εκχύλισης συνεχίζει να αυξάνεται, γεγονός που υποδηλώνει πως η βέλτιστη εκχύλιση δεν έχει επιτευχθεί στο χρόνο της πειραματικής διαδικασίας (120 λεπτά).
- Όπως προκύπτει και από τον πίνακα 5 του Παραρτήματος, η παρουσία νικελίου δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή στα PCBs σε σχέση με τον χαλκό, όπως διαπιστώνεται από τις χαμηλές τιμές εκχύλισης που παρουσιάζονται και στα διαγράμματα.
- Στα διαγράμματα 24, 26 και 27, η θερμοκρασία παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς στους 30°C έχουν τις υψηλότερες αποδόσεις εκχύλισης.

3.3 Αποτελέσματα απόδοσης εκχύλισης

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζεται η απόδοση των εκχυλίσεων σε σχέση με την ολική διαλυτοποίηση. Καταγράφεται μεταξύ άλλων και το βιβλιογραφικό εύρος του ποσοστιαίου βάρους των στοιχείων, σε σχέση με το βάρος των PCBs, αλλά και τα οξέα που παρουσίασαν τις μέγιστες αποδόσεις εκχύλισης.

Ολική Διαλυτοποίηση/Χώνευση				
Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)	SD	wt%	Βιβλιογραφικό wt%
Al	11299.5	± 1628.4	1.13	1.94-5.70
Fe	10313.2	± 44.42	1.03	0.26-7.33
Ni	1883.92	± 456.1	0.19	0.19-1.99
Cu	230173.11	± 9628.01	23.02	4.27-30.8
Sn	66049.78	± 6368.51	6.60	1.97- 8.83

Εκχύλιση				Απόδοση εκχύλισης
Στοιχείο	Συγκέντρωση (mg/kg)	wt%	Οξέα	Απόδοση (%)
Al	1315	0.1315	HCl	11.63
Fe	5930	0.593	HCl	57.49
Ni	1825	0.1825	HNO ₃	96.87
Cu	200000	20	HNO ₃	86.89
Sn	50000	5	HCl	75.7

Πίνακας 6. Συγκεντρωτικός πίνακας απόδοσης εκχύλισης

Η απόδοση της εκχύλισης (extraction yield) ορίζεται ως το ποσοστό του βάρους του ανακτημένου εκχυλίσματος (εκχύλιση) προς την αρχική μάζα του στερεού δείγματος (χώνευση).

Όπως καταγράφεται και στον Πίνακα 6, το ποσοστό απόδοσης του αλουμινίου ήταν σχετικά χαμηλό. Το ποσοστό απόδοσης του σιδήρου και του κασσίτερου κυμαίνεται στα 57.5 και 75.7 % ,αντίστοιχα. Υψηλά ποσοστά απόδοσης παρουσιάζει ο χαλκός, με τιμή 86.9 % αλλά και ιδιαίτερα το νικέλιο με ποσοστό απόδοσης που αγγίζει τα 87 %.

Συμπεράσματα & Προτάσεις

Στην παρούσα εργασία, εφαρμόζεται η μέθοδος εκχύλισης βασικών μετάλλων που περιέχονται σε πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος από υπολογιστές, με τη χρήση της υδρομεταλλουργίας. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από PCBs τα οποία περιείχαν βασικά μέταλλα και εκχυλίστηκαν από διάφορα οξέα. Στο πλαίσιο της πειραματικής διαδικασίας, αναπτύχθηκε μια μέθοδος εκχύλισης με εφαρμογή διαφορετικών εκχυλιστικών μέσων για την διερεύνηση της απόδοσης της εκχυλισιμότητας των μετάλλων από κάθε τεμάχιο PCB. Στη συνέχεια για τον προσδιορισμό της απόδοσης της εκχύλισης έγινε σύγκριση με την ολική διαλυτοποίηση που προηγήθηκε σε παρόμοια τεμάχια. Ως εκ τούτου παρατίθεται επίσης ανάλογη σύγκριση των αποτελεσμάτων με βιβλιογραφικά δεδομένα και συσχέτιση με προγενέστερες έρευνες που έχουν λάβει χώρα.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την πραγματοποιηθείσα έρευνα είναι τα κάτωθι :

- Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της εκχύλισης για τα τεμάχια των PCBs, αναφορικά με την απόδοση της εκχύλισης τους από τα οξέα, κατέδειξε ότι το υδροχλωρικό οξύ στους 30°C παρουσιάζει υψηλότερη απόδοση εκχύλισης σε σχέση με τα άλλα οξέα, για την εκχύλιση αλουμινίου, κασσίτερου και σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του αλουμινίου, ανέρχεται στα 1315 mg/kg, του κασσίτερου στα 50000 mg/kg και του σιδήρου στα 5930 mg/kg. Το νιτρικό οξύ παρουσίασε μεγάλη απόδοση εκχύλισης στον χαλκό και το νικέλιο. Η συγκέντρωση χαλκού στο εκχύλισμα ανήλθε στα 200000 mg/kg ενώ του νικελίου στα 1825 mg/kg.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το θειικό οξύ δεν παρουσίασε μεγάλη απόδοση εκχύλισης για τα παραπάνω 5 μέταλλα, όμως διαπιστώθηκε ότι η παρουσία οξειδωτικού παράγοντα, υπεροξειδίου του υδρογόνου, αύξησε την απόδοση εκχύλισης κάθε μετάλλου. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση χαλκού κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ βρίσκεται μία τάξη μεγέθους χαμηλότερα, σε σχέση με την εκχύλιση χαλκού με μείγμα θειικού και υπεροξειδίου του υδρογόνου.

- Η απόδοση εκχύλισης του αλουμινίου υπολογίστηκε περίπου στα 12 %, στον σίδηρο στα 57 %, στο νικέλιο στα 97 %, στον χαλκό στα 87 % και στον κασσίτερο στα 76 %.

Αναφορικά με την ολική διαλυτοποίηση της PCB, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που χωνεύθηκαν, προσεγγίζουν το εύρος συγκεντρώσεων που αναφέρεται στη βιβλιογραφία (Πίνακας 6). Η τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων της χώνευσης οφείλεται στην ανομοιογένεια των PCBs, αλλά και στην ποσότητα PCB που χρησιμοποιήθηκε για την ολική διαλυτοποίηση.

- Όσον αφορά τις δύο σειρές εκχυλίσεων, η εκχύλιση των μετάλλων, ειδικότερα του χαλκού με νιτρικό οξύ στους 50 °C, δημιουργεί παραπροϊόντα (επικίνδυνα απαέρια διοξειδίου του αζώτου) που μπορεί να είναι άκρως τοξικά. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3, με το πέρας 2 ωρών, η συγκέντρωση του χαλκού στο εκχύλισμα στους 30 °C αποτελεί το 90 % αυτής στους 50 °C. Διαπιστώνεται λοιπόν, ότι με την αύξηση του χρόνου εκχύλισης μπορεί να προσεγγισθεί παρόμοια απόδοση και στους 30 °C, χωρίς να παράγονται παραπροϊόντα που είναι επικίνδυνα.
- Παρατηρείται ότι η χρήση υδροχλωρικού οξέος επιτυγχάνει καλύτερη απόδοση εκχύλισης στους 30 °C για τον σίδηρο, το νικέλιο και το αλουμίνιο. Σε συγκεκριμένες εκχυλίσεις των παραπάνω στοιχείων, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εκχυλίζονται είναι πολύ χαμηλές. Συμπερασματικά, η θερμοκρασία εκχύλισης δεν επηρεάζει την εκχύλιση, όσο οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εκχυλίζονται παραμένουν χαμηλές.
- Το μέγεθος των τεμαχίων των PCBs δεν επηρεάζει ιδιαίτερα στην απόδοση της εκχύλισής τους. Κατά κύριο λόγο, αφορά την ελεύθερη επιφάνεια των μετάλλων που βρίσκονται στην επιφάνεια της πλακέτας και κατά πόσο έρχονται σε επαφή με το εκχυλιστικό μέσο κάθε φορά.
- Το ποσοστό απόδοσης της εκχύλισης με χρήση υδροχλωρικού οξέος κυμαίνεται σε σχετικά χαμηλά (11 % για το αλουμίνιο) και μεσαία επίπεδα (57.5 % για τον σίδηρο). Το μέγιστο ποσοστό απόδοσης ανέρχεται στα 75.7 % για τον κασσίτερο, με χρήση υδροχλωρικού οξέος. Σε αντίθεση με το υδροχλωρικό, το νιτρικό οξύ παρουσιάζει πολύ υψηλότερα ποσοστά απόδοσης στην εκχύλιση του νικελίου και του χαλκού. Προκύπτει λοιπόν, ότι το νιτρικό οξύ εκχυλίζει πολύ πιο αποδοτικά τα συγκεκριμένα μέταλλα σε σχέση με το υδροχλωρικό.

- Κατά την εκχύλιση του χαλκού και του κασσίτερου με νιτρικό οξύ στους 50 °C και με υδροχλωρικό οξύ στους 50 °C ,αντίστοιχα, παρατηρείται η επίτευξη μέγιστης απόδοσης εκχύλισης από τα πρώτα λεπτά της διαδικασίας. Διαπιστώνεται λοιπόν, ότι ενδεχομένως η απόδοση της εκχύλισης θα μπορούσε να είναι υψηλότερη από αυτή που καταγράφεται.
- Όπως αποδεικνύεται από τα περισσότερα διαγράμματα, ο ρυθμός της εκχύλισης συνεχίζει να αυξάνεται, δηλαδή σπάνια παρατηρείται κάποιο πλατό. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι ο χρόνος εκχύλισης είναι σχετικά μικρός, ώστε να εκχυλιστεί πλήρως ένα από τα μέταλλα που μελετώνται στην παρούσα εργασία.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αλλά και τα αποτελέσματα των βιβλιογραφικών αναφορών, κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη μεθόδων διαχείρισης για τα PCBs σε επίπεδο ανακύκλωσης με βάση τις σχετικές Οδηγίες. Στις εγκαταστάσεις ανακύκλωσης και ανάκτησης θα πρέπει να δίνεται μεγαλύτερη έμφαση στην προεπεξεργασία των αποβλήτων και τον διαχωρισμό τους σε διαφορετικά κλάσματα έτσι ώστε να προβεί πιο εύκολη η ποιοτική σύσταση και κατά συνέπεια ο διαχωρισμός στο στάδιο της επεξεργασίας, να γίνει πιο αποτελεσματικός.

4.1 Μελλοντική έρευνα

Συμπερασματικά εκτενής και συμπληρωματική έρευνα χρειάζεται να πραγματοποιηθεί για την δυνατότητα εκχύλισης των μετάλλων των PCBs. Επίσης, κρίνεται επιτακτική ανάγκη να δημιουργηθούν μητρώα που προσδιορίζουν τα ποσοστά των περιεχόμενων στοιχείων στις πλακέτες και τα μέρη των υπολογιστών, ειδικότερα για τις παλαιότερες PCBs.

Με βάση την πειραματική διαδικασία που αναπτύχθηκε και την αναγκαιότητα που υπάρχει για τον προσδιορισμό, την συγκέντρωση και την απόδοση της εκχύλισης των μετάλλων στα PCBs, παρατίθενται κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα, όπως:

- Βελτιστοποίηση μεθόδου προεπεξεργασίας και αποσυναρμολόγησης των PCBs. Κατά την προεπεξεργασία των δειγμάτων παρατηρήθηκε ότι ο μηχανικός διαχωρισμός και ο τεμαχισμός αποτελεί χρονοβόρα και ενεργειακά ασύμφορη διαδικασία όταν αυτή πραγματοποιείται χειρονακτικά. Διαφορετικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την βελτιστοποίηση αυτής της διαδικασίας, όπως ο διαχωριστήρας EDDY που τεμαχίζει και διαχωρίζει τα κλάσματα των PCB ή η μαζική αποσυναρμολόγηση των στοιχείων που βρίσκονται πάνω στις πλακέτες με τη χρήση φούρνων ή τραπεζών με θερμαινόμενη άμμο.
- Διαχωρισμός κλασμάτων και επεξεργασία τους ξεχωριστά με διαφορετικές μεθόδους. Έπειτα από τον διαχωρισμό, τα διαφορετικά κλάσματα επεξεργάζονται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους, όπως για παράδειγμα το μεταλλικό κλάσμα μπορεί να χωριστεί σε σιδηρούχο και μη σιδηρούχο με χρήση μαγνητών και να εκχυλιστεί με διαφορετικά οξέα.
- Χρήση πιο αραιωμένων οξέων για τη διερεύνηση του χρόνου εκχύλισης σε συνδυασμό με υψηλότερες θερμοκρασίες ή συνδυασμό μειγμάτων οξέων και επιλεκτική εκχύλιση μετάλλων σε διαφορετικά στάδια από το υλικό. Επιπλέον, η χρήση αραιωμένων μετάλλων κατά την προεπεξεργασία μπορεί να παρουσιάσει αύξηση της ελεύθερης επιφάνειας των μετάλλων και δύναται να εξεταστεί περαιτέρω.

Βιβλιογραφία

- Balde, C.P., Wang, F., Kuehr, R., Huisman, J., 2015. The Global E-waste Monitor 2014: Quantities, flows and resources. United Nations University.
- Barba-Gutiérrez, Y., Adenso-Díaz, B., Hopp, M., 2008. An analysis of some environmental consequences of European electrical and electronic waste regulation. *Resources, Conservation and Recycling* 52, 481–495.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.06.002>
- Chagnes, A., Cote, G., Ekberg, C., Nilsson, M., & Retegan, T. (Eds.). (2016). *WEEE Recycling: Research, Development, and Policies*. Elsevier.
- Chen, M., Ogunseitan, O.A., Wang, J., Chen, H., Wang, B., Chen, S., 2016. Evolution of electronic waste toxicity: Trends in innovation and regulation. *Environment International* 89–90, 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.01.022>
- Cui, H., Anderson, C.G., 2016. Literature Review of Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs). *Journal of Advanced Chemical Engineering* 6.
<https://doi.org/10.4172/2090-4568.1000142>
- Cui, J., Zhang, L., 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* 158, 228–256.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>
- Eoan.gr. (2019). Απόβλητα ειδών Ηλεκτρικού & Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). [online] Available at: <https://www.eoan.gr/el/content/13/apovlita-eidon-ilektrikou-ilektronikou-exoplismou-ahhe> [Accessed 26 Jan. 2019].
- Ghosh, B., Ghosh, M.K., Parhi, P., Mukherjee, P.S., Mishra, B.K., 2015. Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production* 94, 5–19. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.024>
- Guo, J., Guo, J., Xu, Z., 2009. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Hazardous Materials* 168, 567–590.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.104>
- Iannicelli-Zubiani, E.M., Giani, M.I., Recanatì, F., Dotelli, G., Puricelli, S., Cristiani, C., 2017. Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: A life cycle assessment case study. *Journal of Cleaner Production* 140, 1204–1216.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.040>
- Jadhav, U., Hocheng, H., 2015. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. *Scientific Reports* 5, 14574. <https://doi.org/10.1038/srep14574>
- Kolias, K., Hahladakis, J.N. and Gidarakos, E., 2014. Assessment of toxic metals in waste personal computers. *Waste management*, 34(8), pp.1480-1487.
- Kumar, V., Lee, J., Jeong, J., Jha, M.K., Kim, B., Singh, R., 2015. Recycling of printed circuit boards (PCBs) to generate enriched rare metal concentrate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, 805–813. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.016>
- Kumari, A., Jha, M.K., Singh, R.P., 2016. Recovery of metals from pyrolysed PCBs by hydrometallurgical techniques. *Hydrometallurgy, SI: IC-LGO 2015* 165, 97–105.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.020>

- Lee, C.H., Tang, L.W. and Popuri, S.R., 2011. A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching. *Waste Management & Research*, 29(7), pp.677-685.
- Muniyandi, S.K., Sohaili, J., Hassan, A., Mohamad, S.S., 2013. Converting non-metallic printed circuit boards waste into a value added product. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 11, 2.
- Ogunniyi, I.O., Vermaak, M.K.G., Groot, D.R., 2009. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations. *Waste Management* 29, 2140–2146.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.03.004>
- Ouyang, X., 2006. An alternative environmentally benign process for printed circuit board recycling (PhD Thesis). Texas Tech University.
- Savvilitidou, V., Hahladakis, J.N. and Gidaracos, E., 2014. Determination of toxic metals in discarded Liquid Crystal Displays (LCDs). *Resources, Conservation and Recycling*, 92, pp.108-115.
- Sohaili, J., Muniyandi, S.K., Mohamad, S.S., 2012. A review on printed circuit board recycling technology. *Journal of Emerging Trends and Engineering Applied Science* 3, 12–18.
- Veit, H.M., Diehl, T.R., Salami, A.P., Rodrigues, J.S., Bernardes, A.M., Tenório, J.A.S., 2005. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. *Waste Management* 25, 67–74.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.09.009>
- Veit, H.M., Juchneski, N.C. de F., Scherer, J., 2014. Use of gravity separation in metals concentration from printed circuit board scraps. *Rem: Revista Escola de Minas* 67, 73–79.
- Wang, H.-Y., Huang, W.-L., 2010. Durability of self-consolidating concrete using waste LCD glass. *Construction and Building Materials* 24, 1008–1013.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.11.018>
- Wang, J., Guo, J., Xu, Z., 2016. An environmentally friendly technology of disassembling electronic components from waste printed circuit boards. *Waste Management* 53, 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.036>
- Xu, C., Zhang, W., He, W., Li, G., Huang, J., 2016. The situation of waste mobile phone management in developed countries and development status in China. *Waste Management* 58, 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.037>
- Xu, Y., Li, J. and Liu, L., 2016. Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards. *Procedia Environmental Sciences*, 31, pp.162-170.
- Yamane, L.H., de Moraes, V.T., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., 2011. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management* 31, 2553–2558. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.006>
- Yazici, E.Y., Deveci, H., 2013. Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H₂SO₄–CuSO₄–NaCl solutions. *Hydrometallurgy* 139, 30–38.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.018>
- Zeng, X., Li, J., 2016. Measuring the recyclability of e-waste: an innovative method and its implications. *Journal of Cleaner Production* 131, 156–162.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.055>
- Zeng, X., Wang, F., Li, J., Gong, R., 2017. A simplified method to evaluate the recycling potential of e-waste. *Journal of Cleaner Production* 168, 1518–1524.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.232>

- Zeng, X., Zheng, L., Xie, H., Lu, B., Xia, K., Chao, K., Li, W., Yang, J., Lin, S., Li, J., 2012. Current Status and Future Perspective of Waste Printed Circuit Boards Recycling. *Procedia Environmental Sciences* 16, 590–597. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.081>
- Zhang, H.-C., Ouyang, X., Abadi, A., 2006. An Environmentally Benign Process Model Development for Printed Circuit Board Recycling, in: *Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, 2006*. Presented at the *Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, 2006.*, pp. 212–217. <https://doi.org/10.1109/ISEE.2006.1650063>
- Zhou, G., Luo, Z., Zhai, X., 2018. Experimental Study on Metal Recycling from Waste PCB. <https://www.pcbcart.com/article/content/PCB-introduction.html>] Accessed August 28, 2018.