



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ
ΠΟΡΩΝ

ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ
ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ
ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

Εξεταστική Επιτροπή:
Καθ. Κ. Κορνίτσας (επιβλέπων)
Αν. Καθ. Γ. Αλεβίζος
Δρ. Ε. Πετράκης

ΧΑΝΙΑ 2019

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ Κ. Κομνίτσα. Κατά τη διαδικασία της εργασίας, πραγματοποιήθηκε ανάκτηση νικελίου και άλλων μετάλλων με εκχύλιση νικελιούχων λατεριτικών μεταλλεύματων σε εργαστηριακές στήλες εκχύλισης. Το νικέλιο είναι μέταλλο υψίστης σημασίας για τη βιομηχανία, λόγω των σημαντικών και απαιτητικών χρήσεων του, η κυριότερη από τις χρήσεις του είναι στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα.

Ευχαριστίες

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κομνίτσα Κωνσταντίνο για την ανάθεση του παρόντος θέματος. Έπειτα να ευχαριστήσω τον κύριο Αλεβίζο Γεώργιο που δέχτηκε να είναι μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον Δρ. Πετράκη Ευάγγελο που δέχτηκε και αυτός να είναι μέλος της εξεταστικής επιτροπής αλλά και για τη βοήθεια κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, την κυρία Παντελάκη Όλγα για τη σημαντική της βοήθεια και τη στήριξη καθώς και τις κυρίες Πεντάρη Δέσποινα και Μακρή Παγώνα για τη βοήθειά τους με τις χημικές αναλύσεις.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου για την στήριξη και συμπαράστασή της.

Περίληψη

Η εκχύλιση χρησιμοποιείται ως υδρομεταλλουργική μέθοδος επεξεργασίας των μεταλλευμάτων. Συνηθέστερες μέθοδοι εξαγωγής των μετάλλων από τα μεταλλεύματα, είναι αυτές της ομάδας των πυρομεταλλουργικών μεθόδων. Σαφές πλεονέκτημα της υδρομεταλλουργικής μεθόδου είναι η αξιοποίηση μεταλλευμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε χρήσιμο μέταλλο. Ακόμα το κόστος κατασκευής των εγκαταστάσεων επεξεργασίας καθώς και το κόστος της επεξεργασίας των μεταλλευμάτων είναι μικρότερο από αυτό των πυρομεταλλουργικών μεθόδων. Σημαντικό πλεονέκτημα της εκχύλισης, είναι η φιλικότητά της προς το περιβάλλον σε σχέση με των πυρομεταλλουργικών μεθόδων.

Το νικέλιο (Ni) είναι ένα μέταλλο με ποικίλες χρήσεις, κάποιες από τις οποίες ιδιαίτερα σημαντικές, γεγονός που δικαιολογεί την αυξημένη ζήτησή του και την έρευνα γύρω από την ανάκτηση του.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν εργαστηριακές στήλες για την εκχύλιση νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων από τον Αγ. Ιωάννη Λοκρίδος και από την Καστοριά. Οι στήλες προσομοιάζουν τη διαδικασία εκχύλισης σε σωρούς.

Συγκεκριμένα, στα λατεριτικά μεταλλεύματα έγινε κοκκομετρική κατανομή, προσδιορίστηκε η χημική και η ορυκτολογική τους σύσταση. Στη συνέχεια συμπληρώθηκαν συνολικά τέσσερις στήλες με 1kg μεταλλεύματος η καθεμία, δύο στήλες για το μέταλλευμα του Αγ. Ιωάννη και δύο για το μέταλλευμα της Καστοριάς. Οι στήλες με το μέταλλευμα του Αγ.Ιωάννη εκχυλίστηκαν με υδροχλωρικό οξύ (HCl) και με θειικό οξύ (H₂SO₄), όγκου 10L και συγκέντρωσης 1N ενώ η διάρκεια του πειράματος ήταν 27 ημέρες. Για το μέταλλευμα της Καστοριάς στις στήλες χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρικό και θειικό οξύ, όγκου 3.5L και συγκέντρωσης 1N ενώ η διάρκεια του πειράματος ήταν 14 ημέρες. Με τη βοήθεια περισταλτικών αντλιών τα διαλύματα

τροφοδοτήθηκαν στις στήλες με ανοδική φορά και στη συνέχεια σε δοχεία όπου συλλέχθηκαν. Για τις δοκιμές του Αγ.Ιωάννη πραγματοποιήθηκε επανατροφοδότηση των στηλών με το κυοφορούν διάλυμα ανά τρεις ημέρες ενώ για τις δοκιμές της Καστοριάς ανά μία ημέρα.

Με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS), μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα δείγματα που λαμβανόταν καθημερινά από τα δοχεία, και στη συνέχεια προσδιορίστηκε το ποσοστό ανάκτησης των μετάλλων στο κυοφορούν διάλυμα.

Για το μετάλλευμα του Αγ. Ιωάννη, η χρήση διαλύματος του υδροχλωρικού οξέος, οδήγησε σε 35% ανάκτηση του Ni και 45% ανάκτηση του Co σε 27 ημέρες εκχύλισης. Η χρήση του θειϊκού οξέος σημείωσε ανάκτηση σε ποσοστό 46% για το Ni και 63% για το Co σε 27 ημέρες εκχύλισης. Για τα δύο πειράματα χαμηλή είναι η ανάκτηση του Fe, περίπου 3%.

Για το μετάλλευμα της Καστοριάς η χρήση διαλύματος του υδροχλωρικού οξέος, οδήγησε σε ανάκτηση του Ni σε ποσοστό 8% και του Co σε ποσοστό 6% μετά από 14 ημέρες εκχύλισης. Στο διάλυμα του θειϊκού οξέος ανακτήθηκε σε ποσοστό 11% το Ni και σε ποσοστό 11% το Co. Για τα δύο πειράματα ο Fe ανακτήθηκε περίπου στο 1%.

Τόσο το αρχικό δείγμα όσο και τα υπολείμματα των εκχυλίσεων αναλύθηκαν ορυκτολογικά με Περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για το υπόλειμμα του Αγ. Ιωάννη και με χρήση του θειϊκού οξέος η νέα ορυκτολογική φάση που προκύπτει είναι αυτή της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Για την Καστοριά τα υπολείμματα των δοκιμών έδειξαν ότι οι νέες ορυκτολογικές φάσεις που προκύπτουν είναι της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και του επσομίτη ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) κατά την εκχύλιση με θειϊκό οξύ. Κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ δεν παρατηρείται κάποια καινούρια φάση αλλά οι κορυφές του λιζαρδίτη ($(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), του νεπουίτη ($(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) και του ασβεστίτη (CaCO_3) παρουσιάζουν χαμηλότερη ένταση εξαιτίας της εκλεκτικής διαλυτοποίησης των συγκεκριμένων ορυκτών.

Τέλος, από τους λόγους Ni/Fe, Ni/Mg, Ni/Ca προκύπτει η εκλεκτικότητα του Ni ως προς τα μέταλλα αυτά. Ο λόγος Ni/Fe είναι μεγαλύτερος στα διαλύματα θειϊκού οξέος και για τα δυο μεταλλεύματα. Ο λόγος Ni/Mg είναι μεγαλύτερος στο διάλυμα του θειϊκού οξέος για το μετάλλευμα του Αγ. Ιωάννη και στο διάλυμα του υδροχλωρικού οξέος για το μετάλλευμα της Καστοριάς. Ο λόγος Ni/Ca είναι μεγαλύτερος στο διάλυμα του θειϊκού οξέος για το μετάλλευμα της Καστοριάς.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	2
Ευχαριστίες	3
Περίληψη	4
Κεφάλαιο 1	10
Νικέλιο	10
Κοιτάσματα Νικελίου	11
Λατεριτίωση	13
Ελληνικά κοιτάσματα νικελίου	14
Μεταλλουργικά προϊόντα νικελίου	15
Κεφάλαιο 2	16
2.1 Εξαγωγική μεταλλουργία του νικελίου	16
2.2 Παραγωγή σιδηρονικελίου στην Ελλάδα	17
Κεφάλαιο 3	20
3.1 Εκχύλιση.....	20
3.2 Αντιδραστήρια	21
3.3 Τεχνικές εκχύλισης.....	21
3.4 Χημεία υδατικών διαλυμάτων.....	25
3.5 Χημικές αντιδράσεις που συντελούνται κατά την εκχύλιση λατεριτών	26
Κεφάλαιο 4 Υλικά και πειραματική μεθοδολογία.....	28
4.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού του υλικού.....	28
4.1.1 Φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF)	28
4.1.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)	29
4.1.3 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (A.A.S.).....	30
4.2 Χαρακτηριστικά λατεριτικών μεταλλευμάτων.....	31
4.3 Κοκκομετρικά χαρακτηριστικά λατεριτών	31

4.4 Ορυκτολογική ανάλυση λατεριτικών μεταλλεύματων.....	34
4.5 Χημική σύσταση μεταλλεύματος	36
4.6 Προετοιμασία του λατεριτικού δείγματος προς εκχύλιση	38
4.7 Μεθοδολογία που ακολουθήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία	40
.....	41
4.8 Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	41
4.9 Παρασκευή οξέων	43
4.10 Υπολογισμός ανάκτησης.....	44
Κεφάλαιο 5 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	45
5.1 Πειραματικά αποτελέσματα.....	45
5.2 Τελικές συγκεντρώσεις μετάλλων	63
Κεφάλαιο 6	65
Συμπεράσματα	65
Βιβλιογραφία	67

Κεφάλαιο 1

Νικέλιο

Το νικέλιο αποτελεί το πέμπτο πιο κοινό στοιχείο στη γή. Είναι ένα στοιχείο το οποίο συναντάται κυρίως στη δομή θειούχων, οξειδίων και αλάτων ανόργανων ουσιών.

Ιδιότητες Νικελίου: Το νικέλιο με σύμβολο Ni, έχει ατομικό βάρος: 58,71 και ατομικό αριθμό: 28 . Είναι ένα λαμπερό, αργυροειδές μέταλλο που ανακαλύφθηκε το 1751. Έχει σημείο τήξης 1453°C και δεν έχει καλές θερμικές και ηλεκτρικές αγωγιμότητες. Αντίθετα προτιμάται για την υψηλή αντοχή, αντίσταση στη διάβρωση, στην οξείδωση και την ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρουσιάζει μαγνητικές ιδιότητες σε θερμοκρασία δωματίου (nickelinstitute.org) και διαθέτει καταλυτικές ιδιότητες. Σημαντική φυσική του ιδιότητα είναι η ευκολία με την οποία σχηματίζει κράματα με άλλα μέταλλα, ενώ διαλύεται δύσκολα στα οξέα (εκτός από το νιτρικό οξύ, στο οποίο διαλύεται εύκολα) (www.nickelinstitute.org).

Χρήσεις-Εφαρμογές: Οι κυριότερες εφαρμογές είναι τα κράματα σιδήρου, νικελίου και χρωμίου από τα οποία παράγεται ο ανοξείδωτος χάλυβας, για τα κτίρια ή κράματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε νικέλιο για πιο απαιτητικές εφαρμογές, όπως αεριοστροβίλοι και ορισμένες χημικές εγκαταστάσεις (nickelinstitute.org).

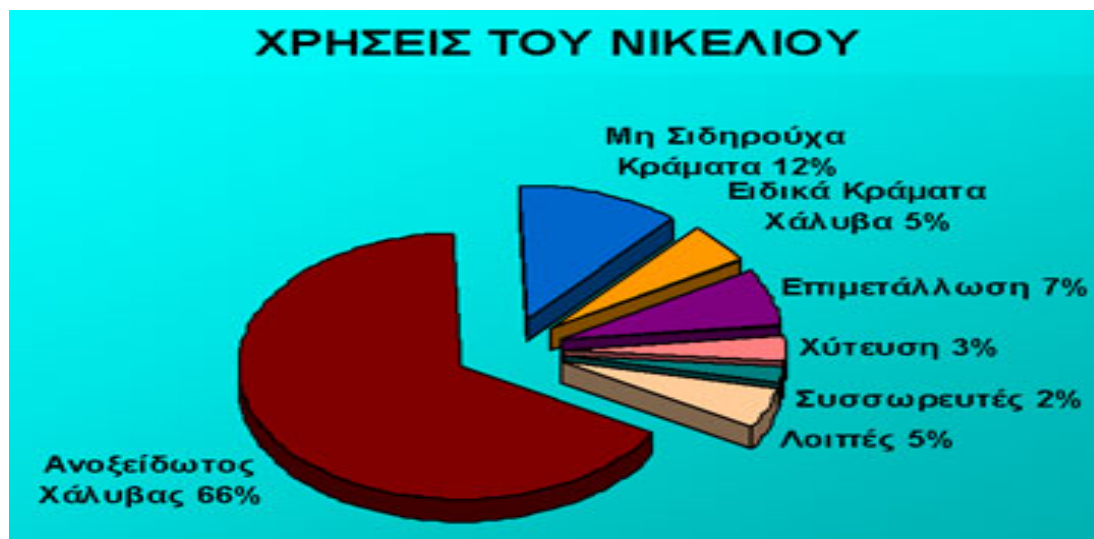
Ακόμα τα υλικά που περιέχουν νικέλιο διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην καθημερινότητά μας – τον εξοπλισμό παρασκευής τροφίμων, τα κινητά τηλέφωνα, τον ιατρικό εξοπλισμό, τις μεταφορές, τα κτίρια και την παραγωγή ενέργειας. Οι μηχανικές ιδιότητες (ανθεκτικότητα, αντοχή στη διάβρωση, αντοχή σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες και μία σειρά μαγνητικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων), διακρίνει τα υλικά που περιέχουν νικέλιο σε σχέση με τα άλλα υλικά.

Χάλυβες: Το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής σιδηρονικελίου αξιοποιείται στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα σε ποσοστό 66%, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.1. Από αυτό παράγονται :

- οι Ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες, συγκεκριμένα οι σειρές 200 και 300, με ισχυρά αντιδιαβρωτικά στοιχεία και μη μαγνητικοί, καλύπτουν το μεγαλύτερο

μέρος της παραγωγής του χάλυβα παγκοσμίως, σε ποσοστό ~70% διεθνώς και περιέχουν από 8-25% νικέλιο.

- Και οι Φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες, γνωστοί και ως σειρά 400 που δεν περιέχουν νικέλιο (Αποστολίκας, 2009).



Εικόνα 1.1: Οι χρήσεις του νικελίου (<http://www.larco.gr/el.nickel.php>)

Κοιτάσματα Νικελίου

Τα κοιτάσματα Νικελίου κατατάσσονται με βάση τον τρόπο γένεσης στις εξής τρεις κατηγορίες:

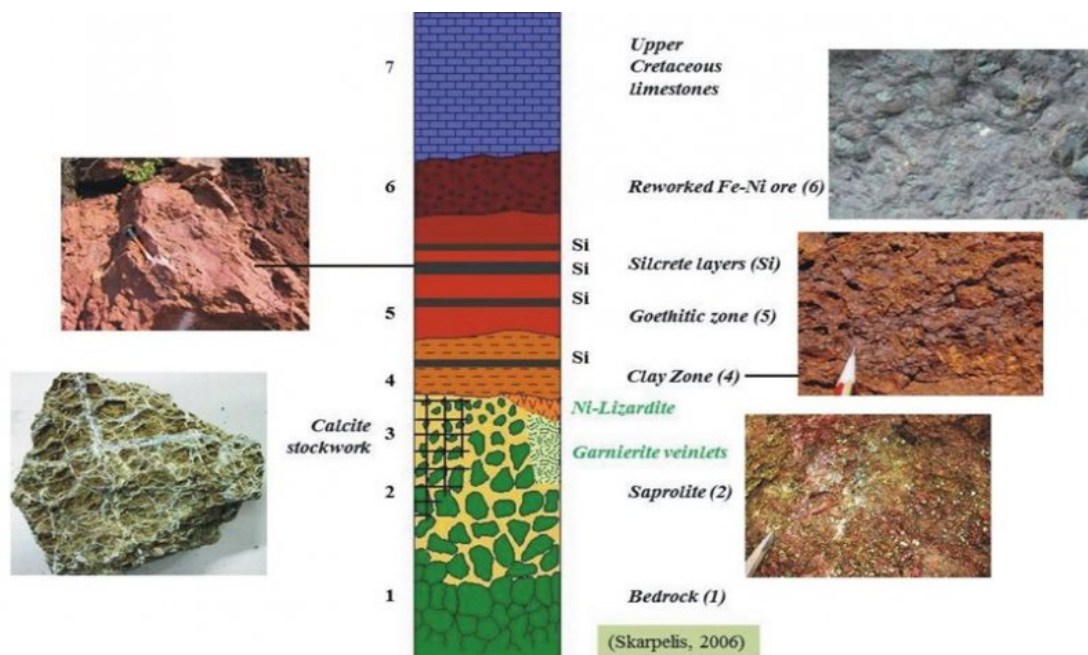
- τα θειούχα
- τα νικελιούχα – λατεριτικά
- τα ιζηματογενή – λατεριτικά.

Θειούχα: Τα θειούχα κοιτάσματα Ni-Cu-PGE συνίστανται από τυπικά μαγματικά θειούχα ορυκτά. Τα κυριότερα ορυκτά είναι: ο πυρροτίνης, ο πετλανδίτης, ο χαλκοπυρίτης και ο σιδηροπυρίτης. Ακόμα συχνά απαντώνται: νικελίνης, μαουχερίτης, γκερστορφίτης, γκερστορφίτης-κοβαλτίνης και τα ορυκτά των πλατινοειδών, μιχενερίτης, μονχείτης, μερενσκυϊτης και σφερρύλιθος υπό μορφή εγκλεισμάτων εντός

των ορυκτών του νικελίου και του χαλκού. Σε κοιτάσματα πλούσια σε χαλκό εμφανίζονται βορνίτης, κουβανίτης και μοϊχεκίτης (Makkonen, 1996).

Θειούχα κοιτάσματα νικελίου δεν απαντώνται στον ελλαδικό χώρο.

Νικελιούχα-λατεριτικά: Τα νικελιούχα- λατεριτικά εδάφη διακρίνονται συνήθως σε τρεις ζώνες, τη ζώνη λειμωνίτη, την αργιλική ζώνη και τη ζώνη σαπρολίτη, στις οποίες παρουσιάζονται αξιόλογες συγκεντρώσεις μεταλλικών στοιχείων και υπέρκεινται του μητρικού πετρώματος. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.2 από τη σχηματική τομή λατερίτη Κρητιδικής ηλικίας Κεντρικής Ελλάδος, όπου: (1) μητρικό πέτρωμα, (2) σαπρολίτης, (3) πλέγμα φλεβιδίων ασβεστίτη, (4) αργιλική ζώνη, (5) ζώνη γκαιίτη, (6) σιδηρούχος ορίζοντας, (7) ασβεστόλιθοι Ανωτ.Κρητιδικού, Gn: γαρνιερίτης, Si: silcretes, Ni-Lz: σερπεντινίτης εμπλουτισμένος σε νικέλιο



Εικόνα 1.2: Νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα (www.orykta.gr)

Στα αυτόχθονα κοιτάσματα λατερίτη η σαπρολιτική ζώνη συνήθως εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ni και Co. Σημαντικότεροι φορείς νικελίου είναι τα ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη, σμεκτίτη, τάλκη, χλωρίτη τα οποία εμφανίζονται με τη μορφή φλεβιδίων και πόρων (Αποστολίκας, 2009).

Ιζηματογενή-λατεριτικά(αλλόχθονα): Υπέρκεινται από ιουρασικούς ή τριαδικούς ασβεστόλιθους και η μεταλλοφορία εμφανίζεται υπό μορφή στρώματος ή φακών. Η γένεση του συγκεκριμένου είδους κοιτάσματος οφείλεται αποκλειστικά σε μηχανικές διεργασίες, όπως η μεταφορά και απόθεση, κατά την περίοδο της άνω κρητιδικής επίκλισης, με την επίδραση της βαρύτητας και του νερού.

Στα ιζηματογενή λατεριτικά μεταλλεύματα, το ανθρακικό υπόβαθρο (αβεστόλιθος) δημιουργεί καρστικού τύπου μετάλλευμα. Αυτά αποτελούνται από σιδηρούχα σφαιροειδή σωματίδια, σαπρολίτη και κλαστικούς κόκκους χλωρίτη, νικελιούχου χλωρίτη, γκαιτίτη, αιματίτη, χρωμίτη, ιλμενίτη, οξειδίων Ti, μαγνητίτη, μαγκεμίτη, μαρτίτη και χαλαζία. Τα σιδηρούχα σφαιροειδή σωματίδια είναι κυρίως πελοειδή, σε μικρό βαθμό πισοειδή ενώ τα ωοειδή σπανίζουν. Στην επαφή του μεταλλεύματος με τον υποκείμενο ασβεστόλιθο παρατηρούνται μάζες σιδηροπυρίτη-μαρκασίτη, ασβολάνη και συγκεντρώσεις αυθιγενών ορυκτών σπάνιων γαιών (Skarpelis, 1993).

Λατεριτίωση

Τα ιζηματογενή λατεριτικά κοιτάσματα δημιουργήθηκαν από σύνθετες γεωλογικές διεργασίες, ως αποτέλεσμα αποσάρθρωσης κατά τη πάροδο των γεωλογικών περιόδων. Συγκεκριμένα, κατά την έκθεση του πετρώματος στη επιφάνεια της γης, το νερό κατεισδύει στο πέτρωμα μέσα από ασυνέχειες και πόρους περιβάλλοντας τους κόκκους των περιεχόμενων ορυκτών. Αποτέλεσμα της όλης διεργασίας είναι:

- Η αποσάθρωση των ορυκτών του πετρώματος
- Δημιουργία νέων ορυκτών, φυσικοχημικά πιο σταθερών ενώ το πέτρωμα μετασχηματίζεται σε πιο σαθρό με διατήρηση των ιστολογικών χαρακτηριστικών του μητρικού πετρώματος

- Το νερό μετασχηματίζεται φυσικοχημικά προσλαμβάνοντας στοιχεία από τις αντιδράσεις μετασχηματισμού των ορυκτών
- Το όξινο και οξειδωτικό νερό διευρύνει τις ρωγματώσεις στα μεγαλύτερα βάθη των πετρωμάτων

Τέλος η γρηγορότερη αποσάθρωση του μητρικού σε σχέση με την απόθεση δημιουργεί έναν μανδύα αποσάθρωσης που υπέρκειται του μητρικού. Η χημική και ορυκτολογική σύσταση του μητρικού καθορίζεται από τις ιδιότητες του μητρικού πετρώματος, τις κλιματικές συνθήκες, το ανάγλυφο, την υδατοπερατότητα του πετρώματος και τη βλάστηση.

Η διεργασία της λατεριτίωσης συντελεί στο σχηματισμό και στον εμπλουτισμό κοιτασμάτων σε χρήσιμες ως προς την μεταλλουργία μεταλλικές αξίες (Αποστολίκας, 2009).

Ελληνικά κοιτάσματα νικελίου

Οι ελληνικές αποθέσεις νικελίου προέρχονται από τη λατεριτική αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων του Μεσοζωικού, τα οποία οδήγησαν στην εναπόθεση του 'νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος'.

Τα ελληνικά λατεριτικά κοιτάσματα σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια του Κάτω Κρητιδικού, λόγω του τροπικού ή υποτροπικού κλίματος και της εκτεταμένης επιφανειακής εξάπλωσης οφιόλιθων. Υπόκεινται ασβεστολίθων του Άνω Κρητιδικού ή ιζημάτων του Μειόκαινου. Κοιτάσματα με περιεκτικότητα από 0.8 έως 1.5% περίπου θεωρούνται ως πηγές νικελίου.

Έχουν σημειωθεί περίπου 110 εμφανίσεις με περιεκτικότητες που κυμαίνονται από 0.4-2.7% σε νικέλιο και 20-79% σε σίδηρο. Εκτιμώνται ότι υπάρχουν περίπου 500 Mt αποθεμάτων με εκμεταλλεύσιμα αυτά των 200 Mt.

Τα κύρια σημεία εκμετάλλευσης των λατεριτών είναι οι περιοχές της Εύβοιας, της Βοιωτίας, της Λοκρίδας και της Καστοριάς με επιφανειακές εκμεταλλεύσεις και παραγωγή την Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ, η οποία παράγει περίπου το 2-3% της παγκόσμιας παραγωγής νικελίου (Μαρίνη, 2018).

Οι δύο τύποι νικελιούχων λατεριτών που απαντώνται στη χώρα μας, σε φακοειδή μορφή είναι

- Τα σιδηρονικελιούχα ιζηματογενή, λειμωνιτικού –αιματιτικού τύπου λατερίτες και
- Τα πυριτικά νικελιούχα, γαρνιεριτικού τύπου λατερίτες (Κορνίτσας, 1988)

Μεταλλουργικά προϊόντα νικελίου

Τα μεταλλουργικά προϊόντα του νικελίου που αναφέρονται, είναι το καθαρό νικέλιο, το σιδηρονικέλιο και το οξειδίο του νικελίου.

- Το καθαρό νικέλιο χαρακτηρίζεται και με βάση την ελάχιστη περιεκτικότητα σε νικέλιο και κοβάλτιο (Ni+Co) σε δύο κατηγορίες, το ηλεκτρολυτικό και το ‘A Nickel’, με περιεκτικότητες 99.95% και 99.40% αντίστοιχα. Το πρώτο διατίθεται στο εμπόριο με τη μορφή πλακιδίων, πλινθωμάτων και στρογγυλεμένων τεμαχιδίων. Ενώ το καθαρό νικέλιο με τη μορφή κυλινδρίσκων, σφαιρών και κόνεως.
- Το σιδηρονικέλιο παράγεται με προαναγωγή μεταλλεύματος λατερίτη (οξειδία σιδήρου, νικελίου, κλπ) σε περιστροφικές καμίνους, αναγωγή σε ηλεκτρικές καμίνους και βελτίωση της περιεκτικότητας σε Ni με μερική οξείδωση του σιδήρου σε μεταλλάκτη. Το σιδηρονικέλιο συνήθως συναντάται με παρουσία κοβαλτίου, που προκύπτει από το προυπάρχον μετάλλευμα. Το γεγονός της συνύπαρξης του κοβαλτίου, περιορίζει την ικανότητα παραγωγής νικελιούχων χαλύβων. Το σιδηρονικέλιο συναντάται σε ευρέα όρια περιεκτικότητας με συχνότερα στοιχεία το νικέλιο, το κοβάλτιο, το σίδηρο, το πυρίτιο, το θείο, τον άνθρακα κά.
- Το οξειδίο του νικελίου εξάγεται τόσο από τα θειούχα όσο και από τα οξειδωμένα. Η περιεκτικότητά του σε νικέλιο και κοβάλτιο κυμαίνεται στα όρια (75-90%), ενώ του Co στα όρια (0.15-0.7%). Διατίθεται υπό μορφή κοκκώδους υλικού, συσσωματώματος ή κόνεως (Μούσουλος, 1973).

Κεφάλαιο 2

2.1 Εξαγωγική μεταλλουργία του νικελίου

Οι μεταλλουργικές μέθοδοι εξαγωγής του νικελίου διακρίνονται στις πυρομεταλλουργικές μεθόδους και στην υδρομεταλλουργική μέθοδο. Η επιλογή της μεθόδου επεξεργασίας βασίζεται κυρίως στη χημική σύσταση του μεταλλεύματος, συγκεκριμένα τους λόγους των στοιχείων $Mg:SiO_2$, $Mg:Fe$ για τις πυρομεταλλουργικές και $Ni:Mg$ για την υδρομεταλλουργική μέθοδο (Κομνίτσας, 1988).

Ταυτόχρονα η διάκριση του μεταλλεύματος σε οξειδωμένα και θειούχα, σε συνάρτηση με το κόστος ενέργειας (καύσιμα), επιβάλλει επιπρόσθετους περιορισμούς στην επιλογή της μεθόδου, εφόσον πρόκειται για χαμηλής περιεκτικότητας πρώτη ύλη (μετάλλευμα). Ακόμα η ιδιορρυθμία του λατερίτη επιτάσσει την παραλλαγή των μεθόδων κατά τόπους καθώς

- το νικέλιο δεν εντοπίζεται σε ένα μόνο νικελιούχο ορυκτό του λατερίτη αλλά σε αρκετά.
- Ακόμα στο μετάλλευμα περιέχονται μέταλλα τα οποία δεν μπορούν να εξαχθούν οικονομικά (όπως σίδηρος, κοβάλτιο, χρώμιο, κά).

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που το μεγαλύτερο ποσοστό των αποθεμάτων προέρχεται από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα, η μεγαλύτερη παραγωγή του νικελίου, γίνεται από τα θειούχα κοιτάσματα νικελίου, λόγω του αυξημένου κόστους παραγωγής (Κομνίτσας, 1988).

Η πυρομεταλλουργία που αποτελεί μία ομάδα μεθόδων μελετά την εξαγωγή μετάλλων και ενώσεων αυτών, από τα μεταλλευματά τους με θερμικές μεθόδους. Η εξαγωγή των μετάλλων από τα μεταλλευματά τους γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως από 800-1600°C, απουσία υδατικής φάσης και σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι διεργασίες που εκτελούνται κατά τη μέθοδο είναι η ξήρανση, η πύρωση, η φρύξη, η τήξη, η απόσταξη και η ηλεκτρόλυση του τήγματος. Το κόστος είναι ανάλογο με το

κατεργαζόμενο βάρος και αυξάνει όσο μειώνεται η περιεκτικότητα σε νικέλιο (Κομνίτσας, 2010). Προϊόντα των πυρομεταλλουργικών μεθόδων είναι το FeNi και η matte.

Η υδρομεταλλουργία περιλαμβάνει τη διεργασία εξαγωγής μετάλλων και ενώσεων αυτών παρουσία υδατικής φάσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις απαιτούνται υψηλές πιέσεις ενώ το κόστος παραγωγής είναι ανάλογο με το ανακτώμενο μέταλλο. Σημαντικές παράμετροι για τη διεργασία είναι: το είδος, ο αριθμός και η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων, ακόμα ο χρόνος παραμονής του κυοφορούντος διαλύματος στη διαδικασία, το pH, η θερμοκρασία, η κοκκομετρία του υλικού, η πυκνότητα του πολφού και τα περιεχόμενα ορυκτά. Η διεργασία ενδείκνυται για χαμηλής περιεκτικότητας μεταλλεύματα.

Οι υπάρχουσες μέθοδοι αναφέρονται στην εκχύλιση με αμμωνία σε συμπυκνώματα και matte, μέθοδος Sherrit-Gordon. Εκχύλιση συμπυκνωμάτων μεθειϊκό οξύ σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, εκχύλιση matte από θειούχα μεταλλεύματα τόσο σε χλωριωτική όσο και θειϊκή εκχύλιση (Κομνίτσας, 2010).

Κατά την επικρατέστερη μεθειϊκό οξύ μέθοδο, η κατανάλωση του αντιδραστηρίου συνδέεται με την περιεκτικότητα του μαγνησίου στο μετάλλευμα.

Κατά την εκχύλιση με αμμωνία προηγείται προθέρμανση και αναγωγή του μεταλλεύματος, όταν το νικέλιο και το κοβάλτιο βρίσκονται σε αξιόλογα ποσοστά ακολουθεί εκχύλιση υπό πίεση, όπου η αμμωνία διαλυτοποιεί τα στοιχεία δίνοντας αμίνες και η ανάκτηση του νικελίου ολοκληρώνεται με αναγωγή σε μορφή κόνεως, με υδρογόνο (μέθοδος Sherrit-Gordon) (Αρβανιτάκη, 2015).

2.2 Παραγωγή σιδηρονικελίου στην Ελλάδα

Τα ελληνικά κοιτάσματα λατεριτών αξιοποιούνται συστηματικά από τη Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ από το 1966, σήμερα η μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα γίνεται στον Αγ. Ιωάννη Λοκρίδος, στην Κεντρική Εύβοια, τη Λάρυμνα και τη Καστοριά. Η

μέθοδος που ακολουθείται είναι αυτή της πυρομεταλλουργικής, με παραγωγή σιδηρονικελίου περιεκτικότητας (~25% νικέλιο), σε μορφή κόκκων.

Η μέση σύσταση του εγχώριου μεταλλεύματος δείχνει ότι το μέταλλευμα μπορεί να ανακτηθεί τόσο με πυρομεταλλουργικές όσο και με υδρομεταλλουργικές μεθόδους.

Παρόλ'αυτά προτιμήθηκε η πυρομεταλλουργική μέθοδος λόγω:

- Της ύπαρξης από τη δεκαετία του '50 πυρομεταλλουργικής μονάδας επεξεργασίας, μέθοδος KRUPP-REN
- Δυνατότητας ταυτόχρονης αξιοποίησης του περιεχόμενου σιδήρου στο μέταλλευμα, για την παραγωγή κοινού χάλυβα κατασκευών
- Μη επαρκής μέχρι τότε διεθνώς ανάπτυξη υδρομεταλλουργικών μεθόδων, για την επεξεργασία αιματιτικού-λειμωνιτικού τύπου λατερίτη.

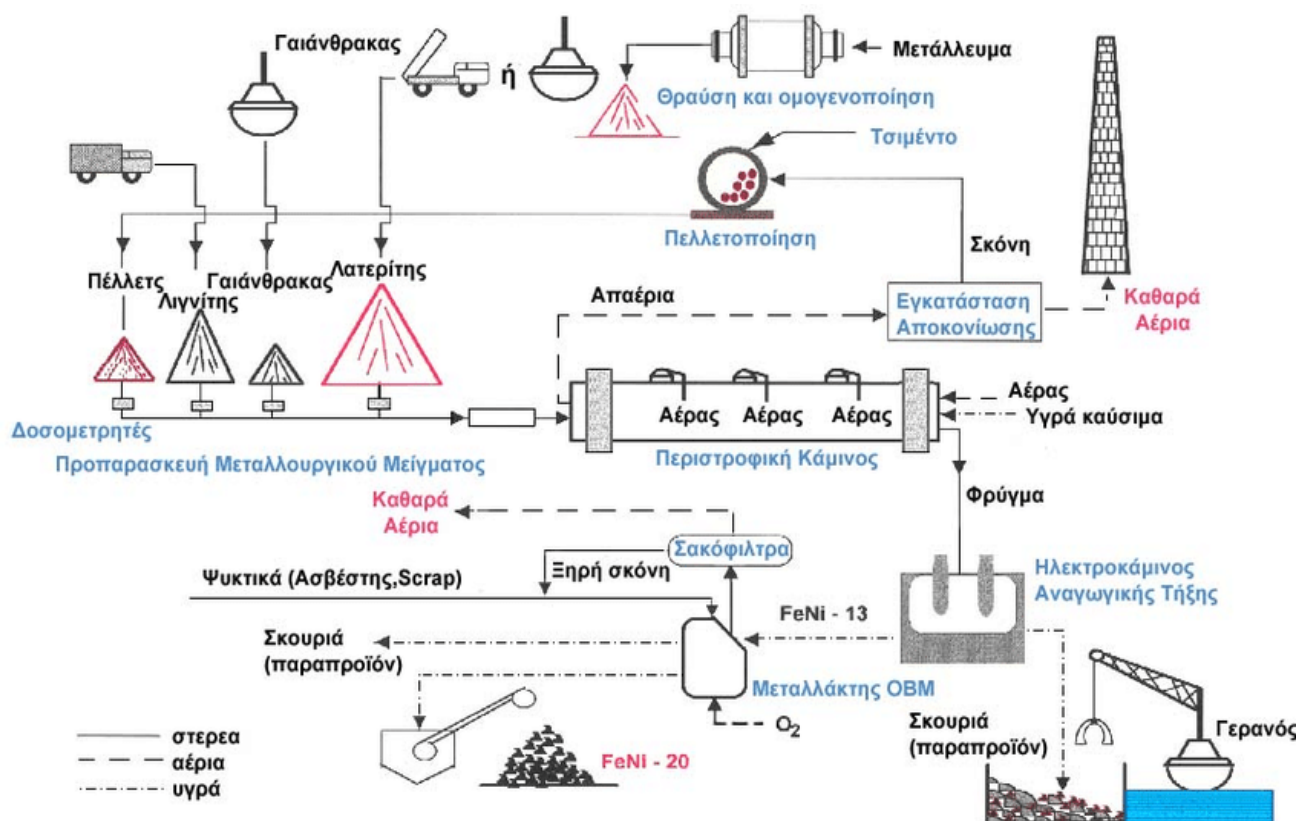
Η επιτυχία της πυρομεταλλουργικής μεθόδου της ΛΑΡΚΟ και η καταξίωση της διεθνώς βασίστηκε:

- Στη χαμηλότερη υγρασία του λατερίτη έναντι άλλων, χαμηλότερη απώλεια πύρωσης και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε MgO , που έχει ως αποτέλεσμα μικρότερα κόστη, από ενεργειακές απαιτήσεις για ξήρανση, πυροδιάσπαση και τήξη μέχρι την παραγωγή σκωρίας
- Στο συνδυασμό με επιφανειακή εξόρυξη του μεταλλεύματος σε ποσοστό ~80%
- Στην ύπαρξη εγχώριων μαλακών στερεών καυσίμων
- Στο συγκριτικά χαμηλότερο κόστος εργατικών και ηλεκτρικής ενέργειας.

Περιγραφή της πυρομεταλλουργικής μεθόδου της ΛΑΡΚΟ:

- Θραύση και ομογενοποίηση των λατεριτών και ελεγχόμενη αναμιξή τους με στερεά καύσιμα
- Θέρμανση μέχρι τους $870^{\circ}C$ και μερική αναγωγή του μεταλλουργικού μίγματος

- Αναγωγική θέρμανση και τήξη μέχρι τους 1450°C του προϊόντος εξαγωγής των περιστροφικών καμίνων σε Η/Κ εμβαπτισμένου τόξου ανοικτού λουτρού για την παραγωγή τηγμένου κράματος Fe-Ni (12-16% Ni) -και θαλάσσια απόρριψη στον Ευβοϊκό κόλπο μετά από κοκκοποίηση με θαλασσινό νερό, της παραγόμενης σκουριάς
- Εξευγενισμός του τηγμένου κράματος Fe-Ni σε μεταλλάκτες OBM, με εμφύσηση οξυγόνου και προσθήκη ασβέστη σε θερμοκρασίες μέχρι 1700°C, για την παραγωγή κοκκοποιημένου κράματος Fe-Ni (18-24% Ni) με χρήση θαλασσινού νερού.



Εικόνα 2.1: Πυρομεταλλουργική διεργασία LAPKO, (Ζευγώλης, 2013)

Κεφάλαιο 3

3.1 Εκχύλιση: Η μέθοδος της εκχύλισης χρησιμοποιείται για την εκλεκτική

διαλυτοποίηση χρήσιμων μετάλλων από κάποιο μέταλλευμα. Συγκεκριμένα η επιστημονική περιοχή της υδρομεταλλουργίας ασχολείται με την εξαγωγή μετάλλων ή ενώσεων αυτών, από τα μεταλλεύματα ή συμπυκνώματα ή μεταλλουργικά προϊόντα της, αξιοποιώντας υδατικά διαλύματα (διαλύματα οξέων σε νερό). Έτσι το επιθυμητό μέταλλο μεταφέρεται σε διάλυμα υπό μορφή ιόντος, το οποίο στη συνέχεια εκλεκτικά ανακτάται με καταβύθιση, παράγοντας το επιθυμητό μέταλλο ή ένωση αυτού. Η μέθοδος αποδίδει μέταλλα ή ενώσεις μετάλλων, μεγάλης ή μικρής καθαρότητας, τα οποία στη συνέχεια θα καθαριστούν με άλλες πυρομεταλλουργικές ή υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Μεταξύ των δύο σταδίων της εκχύλισης, γίνεται διήθηση, καθαρισμός και συμπύκνωση του κυοφορούντος διαλύματος. Ακόμα η μέθοδος χρησιμοποιείται για το χημικό εμπλουτισμό μεταλλεύματων, απομακρύνοντας τις στερεές προσμίξεις των στερεών πρώτων υλών (Κομνίτσας, 2010).

Η χαμηλή περιεκτικότητα των στοιχείων του Νικελίου και του Κοβαλτίου στο μέταλλευμα, επιβάλλει τη χρήση υδρομεταλλουργικής μεθόδου, καθώς αυτές θεωρούνται κατάλληλες και για διεργασίες μικρής κλίμακας, ενώ απαιτούνται επενδύσεις χαμηλού κεφαλαίου. Ακόμα οι χαμηλές θερμοκρασίες, μικρότερες των 100° C μειώνουν το κόστος από την παροχή ενέργειας στη διεργασία.

Ιστορικά το έτος 1887 επισημοποιείται η χρήση της μεθόδου της εκχύλισης για την εξαγωγή μετάλλου, όταν ο Karl Josef Bayer (1847-1904) κατοχύρωσε την εφεύρεση του για την εκχύλιση Βωξίτη με καυστικό Νάτριο, ενώ οι Robert et al.(1887), κατοχύρωσαν τη μέθοδο κυάνωσης για την εξαγωγή του χρυσού από τα μεταλλεύματα του (Αγατζίνη -Λεονάρδου, 2017). Η παλαιότητα της μεθόδου επισημοποιείται από

προχριστιανικά γραπτά, όπου το εκχύλισμα του πετρώματος Αλουνίτη χρησιμοποιήθηκε ως στερεωτικό βαφής (Αγατζίνη, 2017).

3.2 Αντιδραστήρια

Βασική προϋπόθεση της διαδικασίας, είναι αυτή της εκλεκτικής διαλυτοποίησης των χρήσιμων μεταλλικών στοιχείων στις αντίστοιχες ορυκτολογικές φάσεις ή ορυκτά, αποσκοπώντας στην όσο δυνατόν μεγαλύτερη καθαρότητα του διαλύματος. Έτσι πρωταρχική επιλογή είναι αυτή των διαλυτών, τα κριτήρια επιλογής τους είναι (Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2017)

- της δραστικότητας
- της εκλεκτικότητας
- της ανακτησιμότητας
- και του κόστους

Το ύδωρ χρησιμοποιείται για την εκχύλιση υδατοδιαλυτών θειικών και χλωριούχων ενώσεων, προτιμάται λόγω του χαμηλού κόστους και της χαμηλής διαβρωτικότητάς του (Κομνίτσας, 2010).

Το αραιό θειικό οξύ χαρακτηρίζεται ως ισχυρό οξύ, γι'αυτό και φυλάσσεται σε δεξαμενές επενδεδυμένες με μόλυβδο, παράγεται σε πυρομεταλλουργικές διεργασίες και αντιδρά με όλα τα μέταλλα εκτός του μολύβδου.

Το υδροχλωρικό οξύ ένα έντονο διαβρωτικό οξύ-, γι'αυτό και φυλάσσεται σε δεξαμενές επενδεδυμένες με καουτσούκ.

Τα αντιδραστήρια κατά την διεργασία της εκχύλισης, συνήθως ανακυκλώνονται.

3.3 Τεχνικές εκχύλισης

Η επιλογή της τεχνικής εκχύλισης εξαρτάται από:

- την περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε χρήσιμες μεταλλικές αξίες και

- την ευκολία με την οποία διαλυτοποιούνται οι μεταλλικές αξίες, στο συγκεκριμένο διάλυμα.

Με κριτήριο τον τρόπο με τον οποίο έρχεται σε επαφή το αντιδραστήριο με το υπό εκχύλιση στερεό, διακρίνονται οι δύο μέθοδοι και οι αντίστοιχες τεχνικές τους:

A) Διείσδυση του διαλύτη στη μάζα του εκχυλιζόμενου στερεού

- επί τόπου εκχύλιση (in situ)
- εκχύλιση σε σωρούς (heap leaching)
- εκχύλιση σε δεξαμενές/στήλες (percolation leaching)

Η εκχύλιση σε δεξαμενές/στήλες

1. ενδείκνυται για πορώδη, αμμώδη υλικά, δεν ενδείκνυται για υλικά που παρουσιάζουν τάση πάκτωσης σε αδιαπέραστες μάζες.
2. Η ομοιομορφία της κοκκομετρίας αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα που επηρεάζει την ομαλή τροφοδοσία του εκχυλιστικού διαλύματος (στα σημεία που οι κόκκοι δεν έχουν το ίδιο μέγεθος, οι μικρότεροι κόκκοι συγκεντρώνονται στα διάκενα που αφήνουν οι μεγαλύτεροι, φράζοντας τις διόδους διέλευσης του διαλύματος).
3. Η εξαγωγή πραγματοποιείται με αργό ρυθμό ενώ δημιουργούνται προτιμητέες δίοδοι ροής του διαλύματος. Η μέθοδος δε δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα εάν παράγεται μεγάλη ποσότητα ιλύος. Το πρὸς εκχύλιση υλικό τοποθετείται σε δεξαμενή που περιλαμβάνει ψευδοβάση που καλύπτεται από το μέσο διήθησης. Το διάλυμα τροφοδοτείται από την κορυφή της δεξαμενής και διέρχεται διαμέσου του υλικού (Κομνίτσας, 2010).

B) Τεχνικές με ανάδευση του εκχυλιζόμενου στερεού

Η τεχνική περιλαμβάνει το μετάλλευμα να υφίσταται σε λεπτό διαμερισμό ~(-0.2 mm) στο υγρό μέσον εκχύλισης, η εκχύλιση με ανάδευση μπορεί να λάβει χώρα είτε σε ατμοσφαιρική πίεση είτε υπό πίεση. Οι αντιδραστήρες της εκχύλισης, είναι

κυλινδρικά δοχεία με πάτο επίπεδο ή ελαφρώς καμπυλωμένο (κοίλο) ή ελαφρώς κωνικό. Οι κατασκευαστικές λεπτομέρειες εξαρτώνται από τις συνθήκες εκχύλισης:

- Εάν απαιτείται θέρμανση, φέρουν θερμομανδύα
- Κατασκευάζονται από κοινό ανθρακούχο χάλυβα ή μαλακό χάλυβα, επενδεδυμένο με υλικό που να αντέχει το χημικό περιβάλλον της εκχύλισης, όπως τιτάνιο, κράματα νικελίου-χρωμίου, καουτσούκ, οξύμαχο τούβλο, φύλλο μολύβδου κ.ά.

Η ανάδευση μπορεί να είναι μηχανική, να χρησιμοποιούνται έλικες περιστρεφόμενες από ηλεκτροκινητήρες είτε πνευματική, να χρησιμοποιείται συμπιεσμένος αέρας ή υδρατμός υψηλής πίεσης, όταν απαιτείται θέρμανση του πολφού.

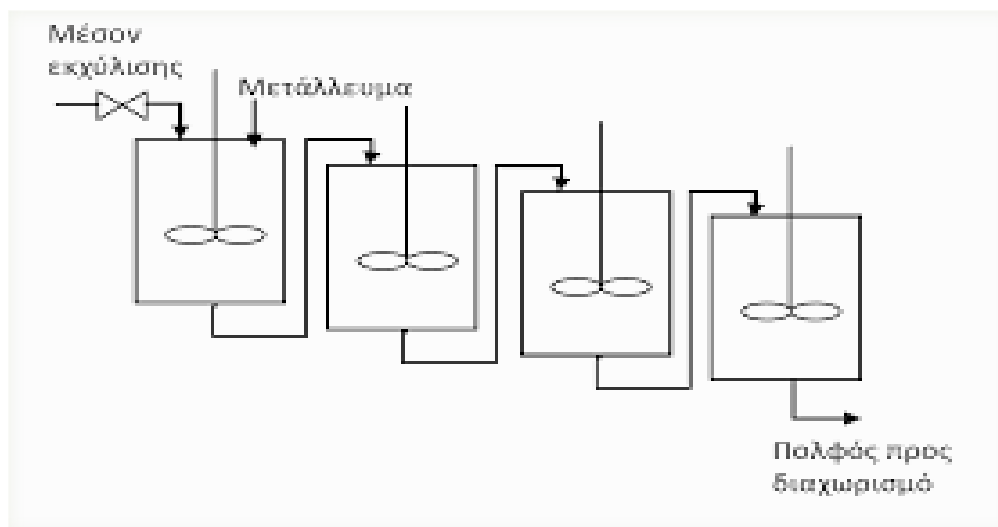
Η εκχύλιση με ανάδευση διακρίνεται σε συνεχή και ασυνεχή διεργασία.

Ασυνεχής: Το μίγμα του διαλύτη-μετάλλευμα φορτώνεται στον εκχυλιστήρα, και παραμένει εκεί υπό συνεχή ανάδευση, για χρονική διάρκεια όση είναι απαραίτητη για την ολοκλήρωση της χημικής αντίδρασης. Στο τέλος ο πολφός εκφορτώνεται από τον εκχυλιστήρα και οδηγείται στο στάδιο διαχωρισμού στερεών-υγρών χρησιμοποιώντας παχυντές ή πρέσες ή συνδυασμό τους και έκπλυση των προς απόρριψη στερεών.

Συνεχής: Κατά τη διαδικασία υπάρχει μία σειρά από εκχυλιστήρες σε αλληλουχία και ο πολφός ρέει με τη βαρύτητα από τον έναν στον άλλο. Ο αριθμός των εκχυλιστήρων είναι τέτοιος ώστε η αντίδραση να ολοκληρώνεται στον τελευταίο, χαρακτηρίζεται από:

- χαμηλό κόστος κεφαλαίου
- υψηλό λειτουργικό κόστος, ενώ στο συνεχές το αντίστροφο

Για μεγάλη παραγωγή η συνεχής λειτουργία είναι πιο οικονομική, δε χάνεται χρόνος για φόρτωση-εκφόρτωση απαιτείται μικρότερη εργατική δύναμη.



Εικόνα 3.1: Συνεχής υδρομεταλλουργική διεργασία (Αγατζίνη - Λεονάρδου, 2017)

Η χρήση της μεθόδου ανάδευσης αξιοποιείται:

- Για μεταλλεύμα μεγάλης ή μέτριας περιεκτικότητας στο χρήσιμο μέταλλο, ώστε να δικαιολογεί το αυξημένο σε σχέση με τις μεθόδους διείσδυσης του διαλύτη κόστος
- Τα ορυκτά που περιέχουν χρήσιμα μέταλλα του μεταλλεύματος είναι δυσδιάλυτα και γι' αυτό απαιτούν μεγάλη επιφάνεια επαφής στερεού-υγρού για αποδεκτή κινητική της εκχύλισης.
- Ορυκτά με μικρό μέγεθος κόκκων σε λεπτό διαμερισμό εντός του μεταλλεύματος, όταν απαιτείται εκτεταμένη θραύση και λειοτρίβηση ώστε να εκτεθούν οι κόκκοι στο μέσον εκχύλισης.

Ακόμα οι συνθήκες εκχύλισης μπορεί να είναι ήπιες (αραιά διαλύματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) ή έντονες (πυκνά διαλύματα των μέσων εκχύλισης σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις).

Παράλληλα, με χρήση συγκεκριμένου εξοπλισμού γίνεται εκχύλιση για ανάκτηση πολύ δυσδιάλυτων μεταλλικών αξιών σε αυτόκλειστα. Με απουσία αέρα/οξυγόνου, όπου χρησιμοποιούνται θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το σημείο βρασμού, για την

αποφυγή διαφυγής των ατμών, η αντίδραση πραγματοποιείται σε κλειστό δοχείο. Η πίεση είναι αποτέλεσμα της τάσης των ατμών του διαλύματος. Με παρουσία αέρα/οξυγόνου ως οξειδωτικό μέσο, όταν η εκχύλιση σε μέση θερμοκρασία ή θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι αδύνατη χωρίς την παρουσία αέρα. Και στις δύο περιπτώσεις η μερική πίεση του οξυγόνου, από ένα σημείο και μετά και σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία αυξάνει την ταχύτητα εκχύλισης (Αγατζίνη - Λεονάρδου, 2017).

3.4 Χημεία υδατικών διαλυμάτων

Κυριότεροι παράγοντες τόσο για την διαλυτοποίηση όσο και για το διαχωρισμό των μετάλλων που βρίσκονται στο υδατικό διάλυμα είναι: το pH, το Eh και η σύσταση του διαλύματος (ποιοτική και ποσοτική). Τα παραπάνω καθορίζουν τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του υδατικού συστήματος, ενώ η εκλεκτικότητα της διαδικασίας καθορίζεται από την κινητική των αντιδράσεων.

Συγκεκριμένα:

- Το pH χαρακτηρίζει το υδατικό σύστημα ως βασικό ή όξινο και κυρίως ελέγχει τη διαλυτότητα των μορφών, με τις οποίες το μέταλλο υπάρχει στο διάλυμα.
- Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό καθορίζει τα σθένη των μεταλλικών κατιόντων και ανιόντων, τα οποία θα καθορίσουν αν τα συστατικά είναι διαλυτά.
- Το είδος του ανιόντος θα καθορίσει στη συνέχεια την αποτελεσματικότητα του συστήματος εκχύλισης.

Καμία διεργασία εκχύλισης δεν είναι απολύτως εκλεκτική. Γι' αυτό στο μεταλλοφόρο διάλυμα που προκύπτει, γίνεται καθαρισμός σε επόμενα στάδια από άλλα ανεπιθύμητα μέταλλα.

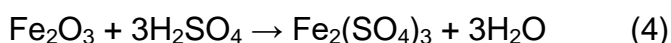
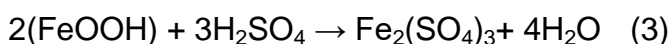
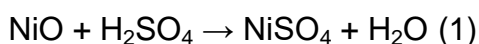
Οι διαφορές μεταξύ θειϊκών και υδροχλωρικών: Τα θειϊκά διαλύματα χρησιμοποιούνται περισσότερο στη βιομηχανία, παρ' όλα αυτά τα χλωριούχα διαλύματα παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως:

1. Λόγω της πλήρους διάστασης του υδροχλωρικού οξέος, παρατηρείται αυξημένη ενεργότητα του υδρογονοϊόντος στα διαλύματα υδροχλωρικού οξέος έναντι του θειϊκού οξέος.
2. ορισμένα μέταλλα, όπως π.χ. Pb^{2+} , Ag^{2+} , Cu^{+} , σχηματίζουν ευδιάλυτα άλατα με τα χλωριόντα, ενώ τα αντίστοιχα θειϊκά άλατά τους είναι ελάχιστα διαλυτά.
3. αυξημένο οξειδωτικό δυναμικό για το ζεύγος Fe^{3+} / Fe^{2+} στα διαλύματα υδροχλωρικού οξέος σε σχέση με το οξειδωτικό δυναμικό στα θειϊκά διαλύματα. Ακόμα και άλλα ιόντα βρίσκουν εφαρμογή στην υδρομεταλλουργική εξαγωγή μετάλλων όπως το CN^{-} για την εξαγωγή Au λόγω σχηματισμού του συμπλόκου $Au(CN)_2^{-}$.

3.5 Χημικές αντιδράσεις που συντελούνται κατά την εκχύλιση λατεριτών

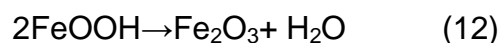
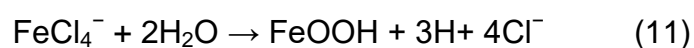
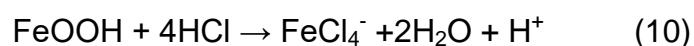
Σύμφωνα με τους (Mac Carthy et al., 2016) και (Liu et al., 2012), τα λατεριτικά μεταλλεύματα χαμηλής περιεκτικότητας περιέχουν τα χρήσιμα μέταλλα του Ni, Co σαν σύνδρομα ορυκτά και ενώσεις του σιδήρου και του μαγνησίου και όχι ως αυτοφυή μέταλλα. Η εκχύλιση των Ni, Co προϋποθέτει την εκχύλιση των σύνδρομων ορυκτών.

Οι κύριες αντιδράσεις που συντελούνται σε λατεριτικό μέταλλευμα κατά την εκχύλιση σε σωρούς με θειϊκό οξύ σύμφωνα με τους (Oxley et al., 2007), είναι οι ακόλουθες:





Σύμφωνα με τους (Zhang et al., 2015), η εκχύλιση σε σαπρολιτικό μετάλλευμα με υδροχλωρικό οξύ (HCl), περιλαμβάνει τις εξής αντιδράσεις:



Η εκχύλιση του Fe κατά τη διαλυτοποίηση με υδροχλωρικό οξύ, αρχίζει με τη διάλυση του γκαιίτη μέσω της αντίδρασης (10), η οποία ακολουθείται από κατακρήμνιση του γκαιίτη μέσω της αντίδρασης (11) και ακολουθεί η αφυδάτωση του γκαιίτη που πραγματοποιείται μέσω της αντίδρασης (12).

Κεφάλαιο 4 Υλικά και πειραματική μεθοδολογία

4.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού του υλικού

4.1.1 Φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF)

Προετοιμασία: Για την ποσοτική και ποιοτική στοιχειακή ανάλυση του λατεριτικού δείγματος παρασκευάστηκαν οι κατάλληλες ταμπλέτες υλικού. Τόσο το αρχικό δείγμα όσο και τα υπολείμματα της εκχύλισης λειοτριβήθηκαν με μύλο λειοτρίβησης και το μεγέθός τους μειώθηκε. Το μέγεθος των δειγμάτων είχε τάξη μεγέθους $<75 \mu\text{m}$. Στη συνέχεια προστέθηκε κερί σε αναλογία (δείγμα/κερί) $= (1/10)$ και βορικό αλάτι, όπου με τη βοήθεια της κατάλληλης πρέσας παρασκευάστηκαν οι ταμπλέτες σε πίεση (120 atm). Οι ταμπλέτες αυτές αναλύθηκαν με τη μέθοδο του XRF στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με φασματοσκόπιο.

Περιγραφή της μεθόδου: Η μέθοδος είναι μία από τις βασικές αναλυτικές μεθόδους γεωλογικού υλικού, είναι μη καταστρεπτική για το δείγμα και εντοπίζει πολλά στοιχεία του περιοδικού πίνακα παράλληλα (Κωστάκης, 1988). Η λειτουργία της μεθόδου στηρίζεται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης. Συγκεκριμένα το τμήμα παραγωγής (πηγή) παράγει ακτίνες-Χ, οι οποίες απομακρύνουν τα ηλεκτρόνια της εσωτερικής στοιβάδας λόγω μεγαλύτερης ενέργειας στη θέση των οποίων κατέρχονται ηλεκτρόνια από εξωτερικές στοιβάδες. Η αντικατάσταση των θέσεων συνοδεύεται από εκπομπή ακτίνων-Χ ενέργειας ίσης με τη διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής από την εσωτερική στοιβάδα. Οι ακτινοβολίες αυτές ανιχνεύονται και μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο ενισχύεται από τον ενισχυτή του συστήματος, μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό και καταγράφεται στον Η/Υ. Από την ενέργεια του προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων (ποιοτική ανάλυση) και από την ένταση η σύσταση (ποσοτική ανάλυση) του δείγματος.

4.1.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)

Προετοιμασία: Το δείγμα σε μορφή κόνεως, τοποθετείται στην κοιλότητα πλαστικού ή μεταλλικού πλακιδίου, με βάθος 1mm, και έκταση μερικών cm². Η ποσότητα που κρατείται είναι περίπου 1g.

Περιγραφή της μεθόδου: Η μέθοδος προσδιορίζει τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά των πετρωμάτων, μετρώντας τις γωνίες και τις εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων-χ, που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι μονάδες που συνθέτουν τη μέθοδο είναι: η μονάδα παραγωγής της υψηλής τάσεως, η λυχνία ακτίνων-χ, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων, και τέλος η μονάδα μικρουπολογιστή μέσω του οποίου γίνεται η διαχείριση ολόκληρου του συστήματος και η αξιολόγηση των δεδομένων, που προκύπτουν από εξέταση του δείγματος. Το προς εξέταση παρασκεύασμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-χ, και το επίπεδο του δείγματος είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Ταυτόχρονα, περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα (2θ/min) και το επίπεδο του δειγματοφορέα με τη μισή ταχύτητα (θ/min), έτσι ώστε ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος, με το σημείο εξόδου των ακτίνων-χ της λυχνίας. Έτσι είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-χ, που προέρχονται από τη λυχνία, ώστε για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων να επαληθεύεται η εξίσωση του Bragg: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ (n: η τάξη ανάκλασης, λ: το μήκος κύματος, θ: η γωνία πρόσπτωσης, d: πλεγματικές αποστάσεις των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου (Κωστάκης, 1988).



Εικόνα 4.1: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (XRD)

4.1.3 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Α.Α.Σ.)

Η μέθοδος προσδιορίζει σχεδόν όλα τα μέταλλα και τα επαμφοτερίζοντα στοιχεία καθώς και τα P, As, B, Te, Se από τα αμέταλλα. Οι αρχές στις οποίες στηρίζεται η μέθοδος είναι:

1. Όλα τα άτομα μπορούν να απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, όταν συμβαίνει αυτό, τα ηλεκτρόνια τους, από τη θεμελιώδη κατάσταση που βρίσκονται προσλαμβάνουν ενέργεια και διεγείρονται σε υψηλότερες ενεργειακές τροχιές.
2. Το μήκος κύματος στο οποίο απορροφάται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι χαρακτηριστικό για κάθε χημικό στοιχείο.
3. Η συγκέντρωση απορροφούντων ατόμων στο δείγμα, καθορίζει το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται, σύμφωνα με τον θεμελιώδη νόμο της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας των Beer και Lambert:

$$\log(P_0/P) = \epsilon bc = A$$

Όπου: A= απορρόφηση

P_0 = ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

P= ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

b= απόσταση στο διάλυμα που διανύει η δέσμη ακτινοβολίας

ϵ = μοριακή απορροφητικότητα (σταθερά αναλογίας)

c= συγκέντρωση της ουσίας σε moles/L.

Πειραματική διάταξη: Η μέθοδος χρησιμοποιεί τα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης, τα οποία αποτελούνται από:

- Μία πηγή εκπομπής χαρακτηριστικής καμπύλης
- Έναν ατομοποιητή για δημιουργία ελευθέρων ατόμων με τη βοήθεια θερμότητας (φλόγα ή φούρνος γραφίτη)
- Ένας μονοχρωμάτορας για επιλογή και απομόνωση συγκεκριμένης περιοχής, της εκπεμπόμενης H/M ακτινοβολίας, της γραμμής συντονισμού του στοιχείου που εξετάζεται
- Έναν ανιχνευτή μέτρησης του ποσοστού ακτινοβολίας και μετατροπή του σε ηλεκτρικό σήμα, κάποιος τύπος φωτοπολλαπλασιαστή
- Ένα ηλεκτρικό όργανο επεξεργασίας, ψηφιοποίησης και αποθήκευσης του σήματος.

4.2 Χαρακτηριστικά λατεριτικών μεταλλευμάτων

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν λατεριτικά νικελιούχα μεταλλεύματα από τα κοιτάσματα της Καστοριάς και του Αγ. Ιωάννη Λοκρίδος με ποσοστά υγρασίας 5.05% και 4.07% αντίστοιχα.

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε, πριν τα πειράματα υπέστη θραύση και ελάττωση του κοκκομετρικού του μεγέθους.

Τα δύο μεταλλεύματα θραύστηκαν σε σιαγωνινό σπαστήρα στο μέγεθος -16mm, στη συνέχεια ακολούθησε κοσκίνηση, όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω ενότητα.

4.3 Κοκκομετρικά χαρακτηριστικά λατεριτών

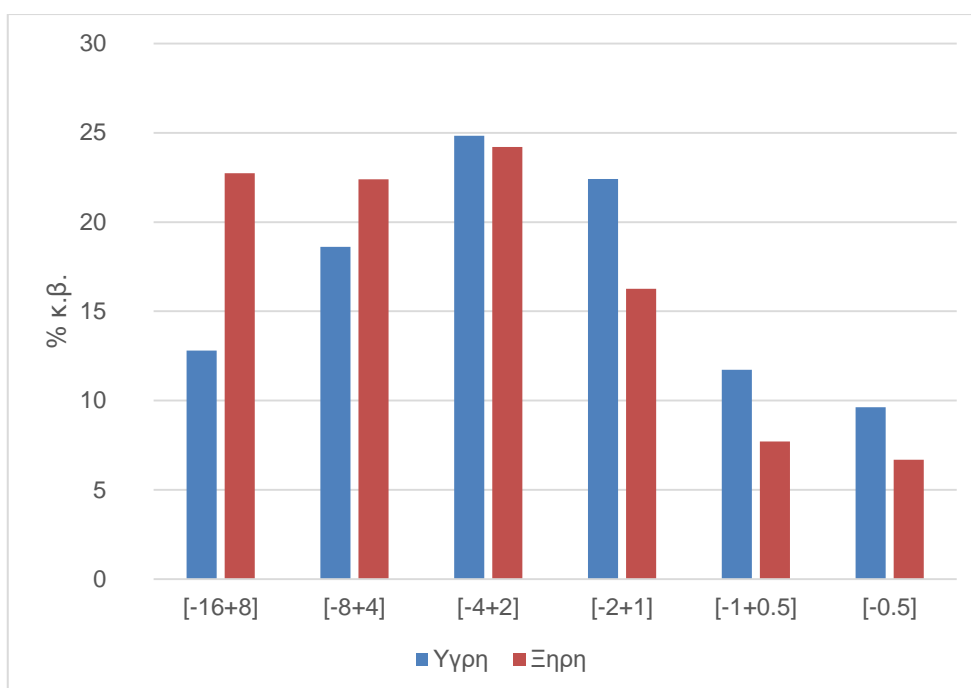
• Δείγμα Αγ. Ιωάννη

Η κοκκομετρική κατανομή πραγματοποιήθηκε για το δείγμα Αγ. Ιωάννη με υγρή και με ξηρή ταξινόμηση. Η κοσκίνηση πραγματοποιήθηκε με μία σειρά έξι κοσκίνων με ανοίγματα οπών 16, 8, 4, 2, 1, 0.5 mm, για την κατανομή του αρχικού δείγματος σε τάξεις μεγέθους. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1

που ακολουθεί, καθώς και η σύγκριση των δύο διαφορετικών κοσκινήσεων στο διάγραμμα 4.1, για τα επιμέρους κοκκομετρικά κλάσματα.

Πίνακας 4.1: Κοκκομετρία αρχικού δείγματος Αγ. Ιωάννη

κλάσμα (mm)	υγρή κοσκίνηση (κατανομή βάρους %)	ξηρή κοσκίνηση (κατανομή βάρους %)
[+16]	0.00	0.00
[-16+8]	12.80	22.73
[-8+4]	18.61	22.39
[-4+2]	24.83	24.21
[-2+1]	22.42	16.26
[-1+0.5]	11.73	7.72
[-0.5]	9.62	6.69
Σύνολο	100.00	100.00



Διάγραμμα 4.1: Κοκκομετρική ανάλυση αρχικού δείγματος λατερίτη Αγ. Ιωάννη

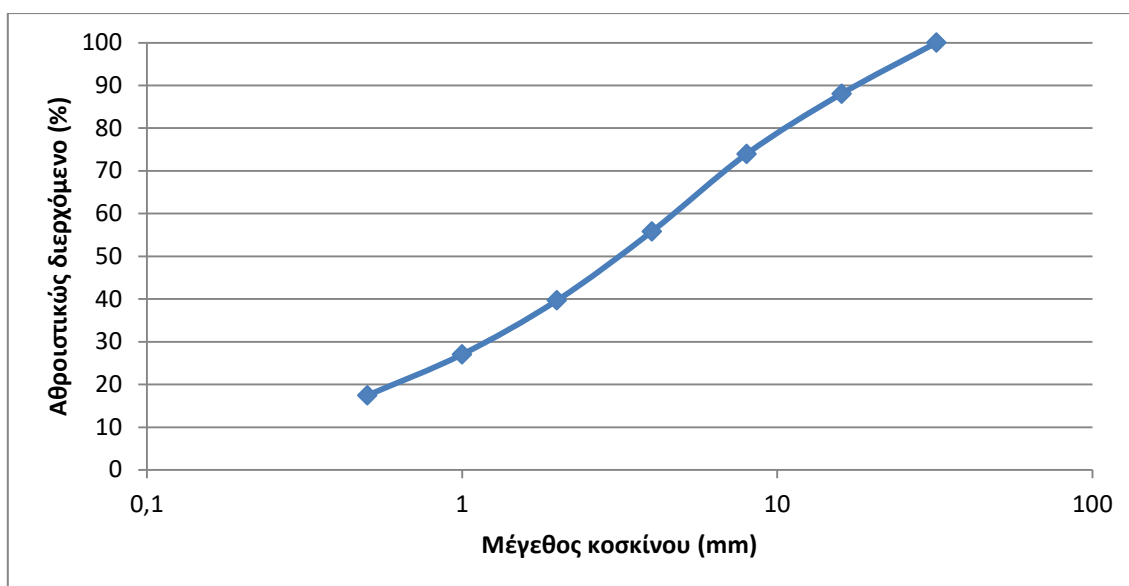
Τα αποτελέσματα της κοσκίνησης του δείγματος Αγ Ιωάννη, για τις πειραματικές συνθήκες που προαναφέρθηκαν, δείχνουν μεγαλύτερη ποσοστιαία συμμετοχή των χονδρότερων κλασμάτων της ξηρής κοσκίνησης, παρά της υγρής κοσκίνησης, γεγονός που οφείλεται στη φύση του λατερίτη να σχηματίζει συσσωματώματα και συνεπώς η υγρή κοσκίνηση απεικονίζει την πραγματική κοκκομετρία του υλικού. Σε ότι αφορά τη φύση του λατερίτη, αναφέρεται στους κλαστικούς κόκκους (χαλαζία, αιματίτη, χρωμίτη κά), που περιέχονται στο συνδετικό υλικό (matrix) του λατερίτη και σχηματίζουν συσσωματώματα.

- **Δείγμα Καστοριάς**

Το μέταλλευμα της Καστοριάς θραύστηκε σε σιαγονωτό σπαστήρα σε μέγεθος περίπου -16mm, και κοσκινίστηκε εν ξηρώ όπως παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα 4.2. Το Διάγραμμα 4.2 παρουσιάζει το αθροιστικώς διερχόμενο βάρος % σε συνάρτηση με το μέγεθος του κοσκίνου. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μέγεθος όπου διέρχεται το 80% του υλικού είναι το κόσκινο με μέγεθος 11 mm.

Πίνακας 4.2: Κοκκομετρία αρχικού δείγματος Καστοριάς

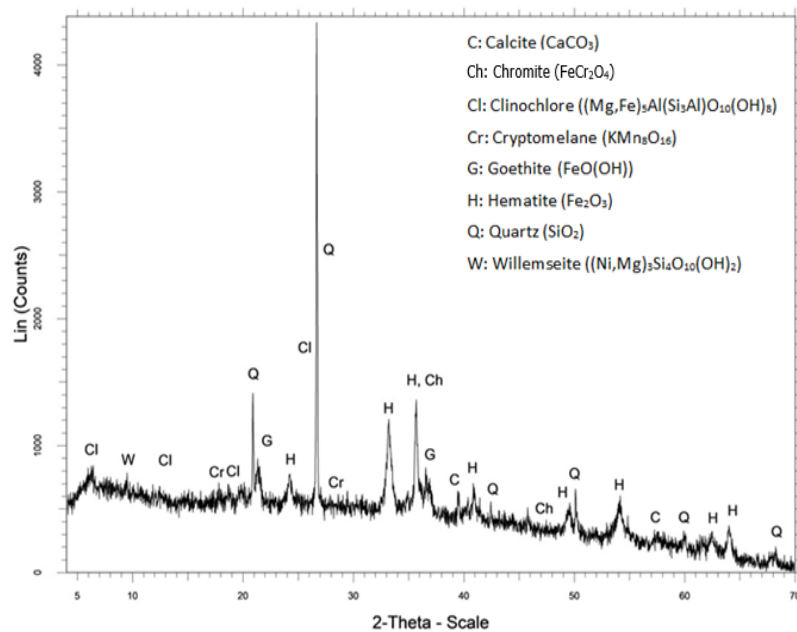
Μέγεθος κοσκίνου (mm)	Βάρος (gr)	Βάρος (%)	Αθροιστι κώς διερχόμενο(%)
			100
+16	206.9	11.95	88.05
+8	243.9	14.09	73.96
+4	314.3	18.16	55.80
+2	279.3	16.14	39.66
+1	218.6	12.63	27.04
+0.5	166.4	9.61	17.42
-0.5	301.6	17.42	
Σύνολο	1731	100.00	



Διάγραμμα 4.2: Κοσκίνηση αρχικού δείγματος Καστοριάς

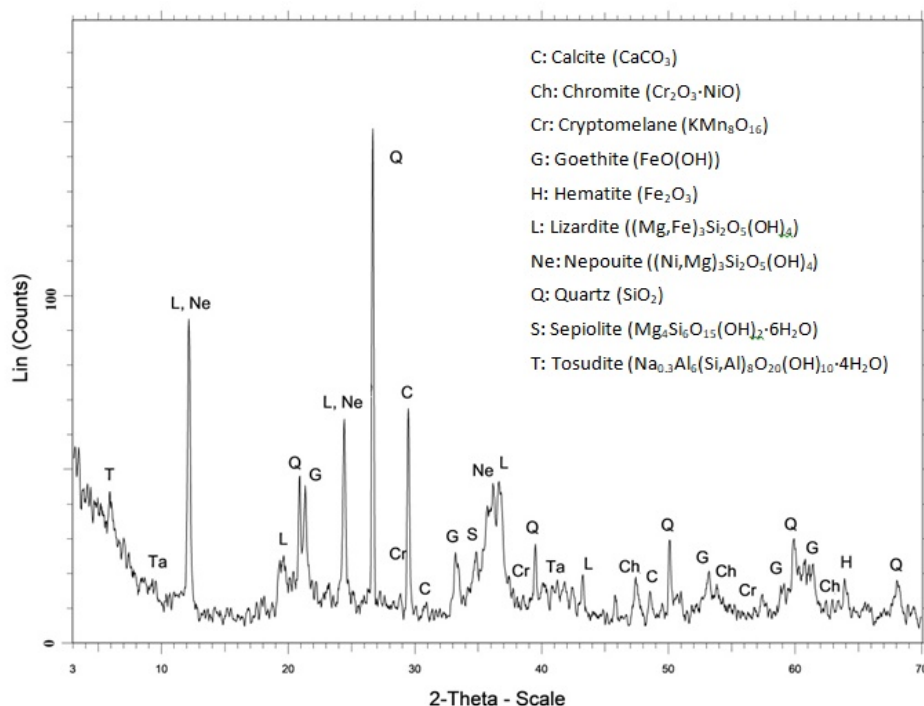
4.4 Ορυκτολογική ανάλυση λατεριτικών μεταλλεύματων

Ο προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των λατεριτικών μεταλλεύματων έγινε με ορυκτολογική ανάλυση και περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (XRD). Τα αποτελέσματα για τα δύο μεταλλεύματα παρουσιάζονται στις επόμενες εικόνες 4.2 και 4.3.



Εικόνα 4.2: Ορυκτολογική ανάλυση για το μετάλλευμα Αγ. Ιωάννη

Η ορυκτολογική ανάλυση του μεταλλεύματος του Αγ. Ιωάννη έδειξε ότι κύριες ορυκτολογικές φάσεις είναι: ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο γκαιτίτης (FeOOH) και ο χαλαζίας (SiO_2).



Εικόνα 4.3: Ορυκτολογική ανάλυση για το μετάλλευμα Καστοριάς

Η ορυκτολογική ανάλυση του μεταλλεύματος της Καστοριάς έδειξε ότι κύριες ορυκτολογικές φάσεις είναι: ο γκαϊπίτης (FeOOH), ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο χαλαζίας (SiO_2) και ο ασβεστίτης (CaCO_3).

4.5 Χημική σύσταση μεταλλεύματος

- **Μετάλλευμα Αγ. Ιωάννη**

Το μετάλλευμα του Αγ. Ιωάννη παρουσιάζει την παρακάτω χημική σύσταση, πίνακας (4.3), στα επιμέρους κοκκομετρικά κλάσματα, όπως διαπιστώθηκε από τη μέθοδο (XRF). Η απώλεια πύρωσης (LOI) πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες 1050°C για τρεις ώρες.

Πίνακας 4.3:Ανάλυση λατερίτη Αγ. Ιωάννη ανά κοκκομετρικό κλάσμα

Μέγεθος (mm)	Βάρος (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	NiO (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Co (%)	LOI (%)
-16+8	22.7	50.46	0.64	3.05	0.86	0.45	3.74	28.34	4.91	0.037	7.51
-8+4	22.4	52.44	0.54	3.15	0.63	0.32	2.62	27.41	5.01	0.035	7.85
-4+2	24.2	52.36	0.56	2.97	0.73	0.33	2.73	28.08	4.84	0.035	7.37
-2+1	16.3	50.44	0.78	3.12	0.80	0.33	2.58	28.80	5.12	0.034	8.00
-1+0.5	7.7	50.23	0.76	3.00	0.71	0.32	2.32	29.19	5.09	0.034	8.36
-0.5	6.7	41.97	1.77	4.10	0.87	0.37	2.71	33.07	5.98	0.029	9.14
Σύνολο	100.00	50.77	0.70	3.13	0.76	0.36	2.88	28.52	5.03	0.035	7.81

Από τα επιμέρους κλάσματα, υπολογίστηκε η χημική σύσταση στο σύνολο του υλικού και στη συνέχεια η στοιχειακή του ανάλυση μόνο για τα στοιχεία ενδιαφέροντος (Ni, Co, Fe, Ca, Mg, Mn, Al), η οποία παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (4.4).

Πίνακας 4.4: Στοιχειακή ανάλυση μεταλλεύματος Αγ. Ιωάννη

Στοιχείο	% κ.β. σύσταση
Fe	35.54
Ca	0.50
Mg	1.87
Ni	0.59
Mn	0.27
Al	2.66
Co	0.03

Η περιεκτικότητά του σε Ni (=0.59) κατατάσσει το μέταλλευμα ως χαμηλής περιεκτικότητας (φτωχό), ενώ η περιεκτικότητα του σε Fe (=35.54) και Mg (=1.87) χαρακτηρίζει το μέταλλευμα Αγ. Ιωάννη σαν λειμονιτικού τύπου. Ως λατερίτες

λειμονιτικού τύπου, χαρακτηρίζονται τα μεταλλεύματα με υψηλή περιεκτικότητα σε Fe και χαμηλή περιεκτικότητα σε MgO (Zevgolits et al., 2010).

- **Μετάλλευμα Καστοριάς**

Το μετάλλευμα της Καστοριάς όπως εξετάστηκε με τη μέθοδο (XRF) παρουσιάζει την παρακάτω χημική σύσταση, πίνακας (4.5),

Πίνακας 4.5: Στοιχειακή ανάλυση μεταλλεύματος Καστοριάς

Στοιχείο	% κ.β. σύσταση
Ni	0.97
Co	0.03
Fe ₂ O ₃	21.79
Al ₂ O ₃	0.35
MgO	17.4
MnO	0.33
CaO	7.16
Cr ₂ O ₃	0.86
SiO ₂	34.44
LOI	16.8

Η υψηλή περιεκτικότητα σε Fe₂O₃ (=21.79%) και το χαμηλό MgO (=17.4%), χαρακτηρίζει το μετάλλευμα της Καστοριάς ως σαπρολιτικού/γαρνιεριτικού τύπου λατερίτη. Ως σαπρολιτικού τύπου κατατάσσεται το μετάλλευμα με υψηλό MgO και χαμηλό Fe (Zevgolits et al., 2010).

4.6 Προετοιμασία του λατεριτικού δείγματος προς εκχύλιση

Για την πρώτη σειρά πειραμάτων με το μετάλλευμα του Αγ.Ιωάννη το αρχικό δείγμα λατεριτών, διαιρέθηκε οχτώ φορές με το διαχωριστή μεταλλευμάτων Jones. Από τη διαίρεση του υλικού επιλέχθηκαν δύο μέρη του ενός κιλού έκαστο, τα οποία πλήρωσαν τη στήλη εκχύλισης, με μία στρώση λατερίτη και δύο στρώματα λεπτόκκοκου χαλαζία, τοποθετημένα στη βάση και στο επάνω μέρος της στήλης

αντίστοιχα, καθώς και υαλοβάμβακα, ώστε να αποφευχθεί η απομάκρυνση λεπτομερών σωματιδίων μεταλλεύματος από τη στήλη, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (4.3).



Εικόνα 4.4: Στήλες εκχύλισης

Για τη δεύτερη σειρά με το μέταλλευμα της Καστοριάς χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα λατερίτη του ενός κιλού.

Στα δύο πειράματα, οι στήλες πληρώθηκαν ώστε να διασφαλισθεί η ομοιογένεια του υλικού κατά μήκος της στήλης, καθώς και η διαπερατότητα σε όλο τον όγκο της. Μετά από κάθε στρώση πακτώθηκε επαρκώς το δείγμα.

4.7 Μεθοδολογία που ακολουθήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία

Η διεργασία του πειράματος εκχύλισης περιλαμβάνει συνολικά τη χρήση τεσσάρων στηλών από plexiglas, με δύο δείγματα λατεριτικού μεταλλεύματος και δύο διαφορετικούς όγκους διαλυμάτων.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε λατεριτικό μετάλλευμα από τον Αγ. Ιωάννη Λοκρίδος, με χρήση υδροχλωρικού και θειϊκού οξέος. Η δεύτερη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει τη χρήση λατεριτικού δείγματος Ιεροπηγής Καστοριάς, με χρήση υδροχλωρικού και θειϊκού οξέος.

Η διάρκεια των δύο πειραμάτων χωρίστηκε χρονικά σε κύκλους, ο καθένας περιελάμβανε τροφοδότηση της στήλης με το διάλυμα και αποκομιδή του κυοφορούντος διαλύματος. Η τροφοδότηση της στήλης έγινε με φορά από κάτω προς τα επάνω (ανοδική φορά), ο συνολικός όγκος ήταν 10L και 3.5L για τον Αγ. Ιωάννη και την Καστοριά αντίστοιχα ενώ η παροχή ήταν περίπου ίση με 3.3L/ημέρα.

Για το μετάλλευμα του Αγ. Ιωάννη ένας κύκλος πραγματοποιήθηκε σε τρεις ημέρες ενώ για το μετάλλευμα της Καστοριάς κάθε κύκλος πραγματοποιήθηκε σε μία ημέρα. Στο τέλος κάθε κύκλου πραγματοποιήθηκε ανακύκλωση του διαλύματος, εναλλάσσοντας τα δοχεία εισόδου-εξόδου.

Μία φορά την ημέρα γινόταν δειγματοληψία 20mL από το δοχείο του κυοφορούντος διαλύματος, με πουάρ, προχοϊδα και ογκομετρικό κύλινδρο. Στη συνέχεια το κάθε δείγμα διηθήθηκε με αντλία κενού, ώστε να απομακρυνθούν τα λεπτομερή στερεά, μετρήθηκε ως προς την ενεργό οξύτητα (pH), το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) και τη θερμοκρασία (T) σε (°C), με την κατάλληλη εργαστηριακή συσκευή που φαίνεται στην εικόνα (4.5).

Τα επιμέρους δείγματα που πάρθηκαν, αραιώθηκαν κατάλληλα και αναλύθηκαν ως προς τα στοιχεία Ni, Co, Fe, Al, Mg, Mn και Ca με τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (A.A.S.).



Εικόνα 4.5: Εργαστηριακή συσκευή: μέτρηση pH, Eh και T.

Το κάθε δείγμα της δειγματοληψίας, αποθηκεύθηκε σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, έως ότου αναλύθηκε στοιχειακά με τη διαδικασία της (A.A.S.). Στο τέλος της διαδικασίας, από το υπόλειμμα επιλέχθηκε ποσότητα η οποία εξετάστηκε ως προς την ορυκτολογική (XRD), χημική (XRF) του σύστασης, την απώλεια πύρωσης (LOI) του υλικού.

4.8 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

❖ Στήλες εκχύλισης

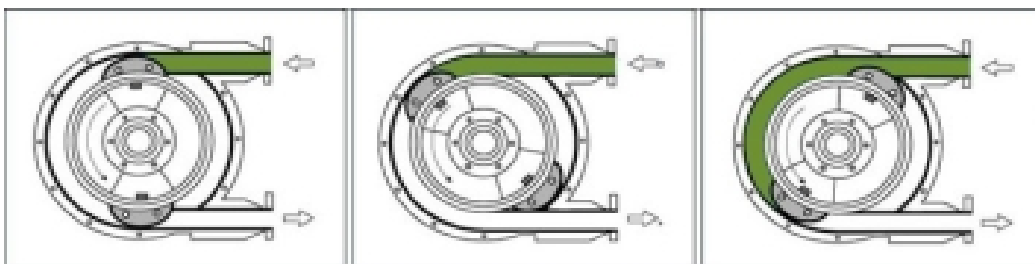
Χρησιμοποιήθηκαν στήλες μήκους 50 cm και εσωτερικής διαμέτρου 5 cm κατασκευασμένες από διαφανές πλαστικό υλικό (plexiglas). Στο επάνω, όπως και στο κάτω μέρος της οποίας υπάρχει μία θύρα εξόδου. Στο κάτω μέρος τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας για την αποτροπή διαφυγής λεπτομερών σωματιδίων. Οι στήλες πληρώθηκαν με λατεριτικό υλικό όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (4.6).



Εικόνα 4.6: Στήλες εκχύλισης

❖ Περισταλτικές αντλίες

Χρησιμοποιήθηκε για κάθε στήλη μία περισταλτική αντλία. Η συγκεκριμένη αντλία χρησιμοποιείται για την άντληση ποικίλων ρευστών, ιδιαίτερα διαβρωτικών (π.χ. οξέων) καθώς αυτά δεν έρχονται σε επαφή με την αντλία και δε δημιουργούνται φθορές σε αυτή. Το ρευστό περιέχεται σε εύκαμπτο σωλήνα, τον οποίο περιστρεφόμενος ρότορας με προσαρτημένους κυλίνδρους πιέζει, όπως φαίνεται στην εικόνα (4.7), να κινηθεί εντός του σωλήνα. Έτσι η άντληση πραγματοποιείται και προς τις δύο κατευθύνσεις.



Εικόνα 4.7: Λειτουργία περισταλτικής αντλίας

❖ Εύκαμπτοι σωλήνες

Χρησιμοποιήθηκαν δύο εύκαμπτοι σωλήνες στην είσοδο και έξοδο της στήλης, ώστε να εισάγουν και να απομακρύνουν το ρευστό από τις στήλες.

❖ Δοχεία

Τέλος χρησιμοποιήθηκαν δύο πλαστικά δοχεία στα οποία περιέχονται το πριν και το μετά της εκχύλισης διάλυμα.

4.9 Παρασκευή οξέων

Παρασκευάστηκαν συνολικά τέσσερα οξέα για την πειραματική διαδικασία.

Παρασκευάστηκαν: οξέα όγκου 10L και 3.5L, θειϊκού οξέος (H_2SO_4) και υδροχλωρικού οξέος (HCl) συγκέντρωσης 1N.

4.10 Υπολογισμός ανάκτησης

- Αρχικά, έγινε υπολογισμός των όγκων του διαλύματος σε (L) που προέκυπταν κάθε ημέρα από τις στήλες σαν εκχύλισμα.
- Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων σε (mg/L) υπολογίστηκαν από την (A.A.S.) για κάθε μέταλλο, ενώ η περιεκτικότητα στο αρχικό δείγμα υπολογίστηκε πολλαπλασιάζοντας την ποσότητα του υλικού που τοποθετήθηκε στη στήλη, με την περιεκτικότητα του μετάλλου στο δείγμα
- Στη συνέχεια υπολογίστηκε η μάζα του μετάλλου που εκχυλίστηκε κάθε ημέρα πολλαπλασιάζοντας τη συγκέντρωση και τον όγκο, διαιρεμένο με 1000. Ενώ η ποσοστιαία ανάκτηση προέκυψε διαιρώντας τη μάζα που εκχυλίστηκε με τη μάζα του μετάλλου στο δείγμα και πολλαπλασιάζοντας το πηλίκο με το 100.
- Η συνολική ποσοστιαία ανάκτηση προκύπτει αν προσθέσουμε την ανάκτηση που έχει επιτευχθεί την τελευταία ημέρα του προηγούμενου κύκλου στην ανάκτηση κάθε ημέρας του επόμενου κύκλου.

Κεφάλαιο 5 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στον παρακάτω Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες που εκτυλίχθηκαν και η απώλεια βάρους του μεταλλεύματος.

Πίνακας 5.1: Πειραματικές συνθήκες και απώλεια βάρους μεταλλεύματος

ΠΕΙΡΑΜ Α	Μετάλλευμα	Διάλυμα οξέος (1N)	Λατερίτης (g)	Όγκος Διαλύματος (L)	Διάρκεια (ημέρες)	Απώλεια βάρους (%)
T1	Αγ. Ιωάννη	HCl	1000	10.0	26	19.3
T2	Αγ. Ιωάννη	H ₂ SO ₄	1000	10.0	26	10.2
T3	Καστοριάς	HCl	1000	3.5	14	25.5
T4	Καστοριάς	H ₂ SO ₄	1000	3.5	14	16.06

5.1 Πειραματικά αποτελέσματα

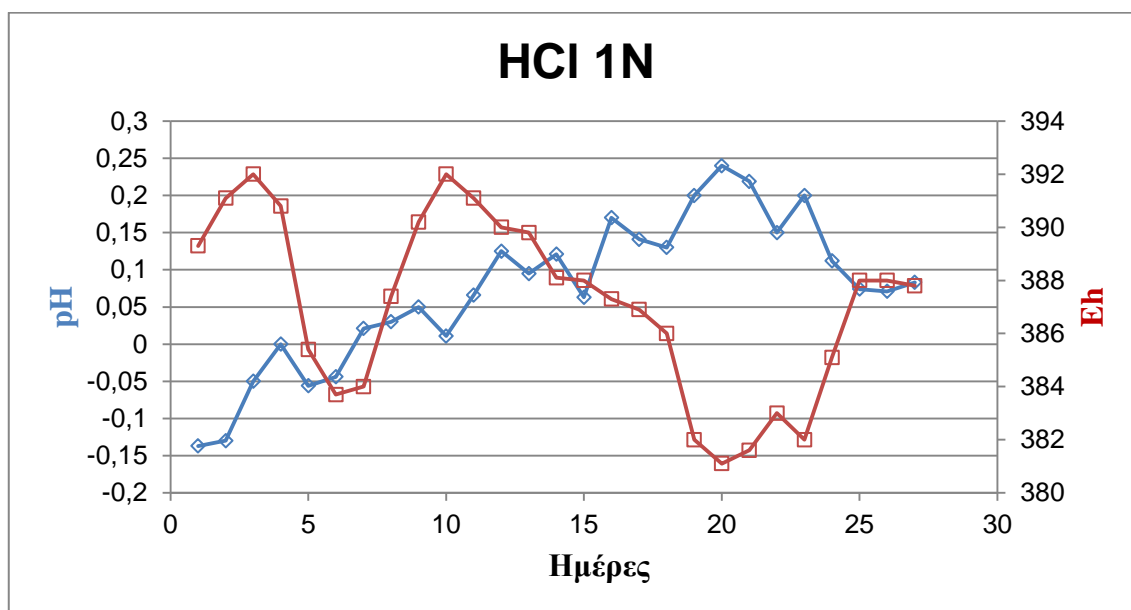
Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους επόμενους πίνακες δείχνουν τη συγκέντρωση σε (mg/L) κάθε στοιχείου στο διάλυμα και την υπολογισθείσα ανάκτηση % ως προς τις ημέρες εκχύλισης. Ακόμα απεικονίζονται διαγραμματικά οι ανακτήσεις των στοιχείων και τα pH, Eh των διαλυμάτων.

- **Εκχύλιση μεταλλεύματος Αγ.Ιωάννη**

Πείραμα T.1 (HCl, 10L)

Το πείραμα T1 πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας 1.000g λατεριτικού υλικού στη στήλη εκχύλισης. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν υδροχλωρικό οξύ (HCl) συγκέντρωσης 1N με αρχικό όγκο 10L και η διάρκεια του πειράματος ήταν 27 ημέρες.

Το Διάγραμμα 5.1 παρουσιάζει τη διακύμανση των Eh, pH για το T1 πείραμα.



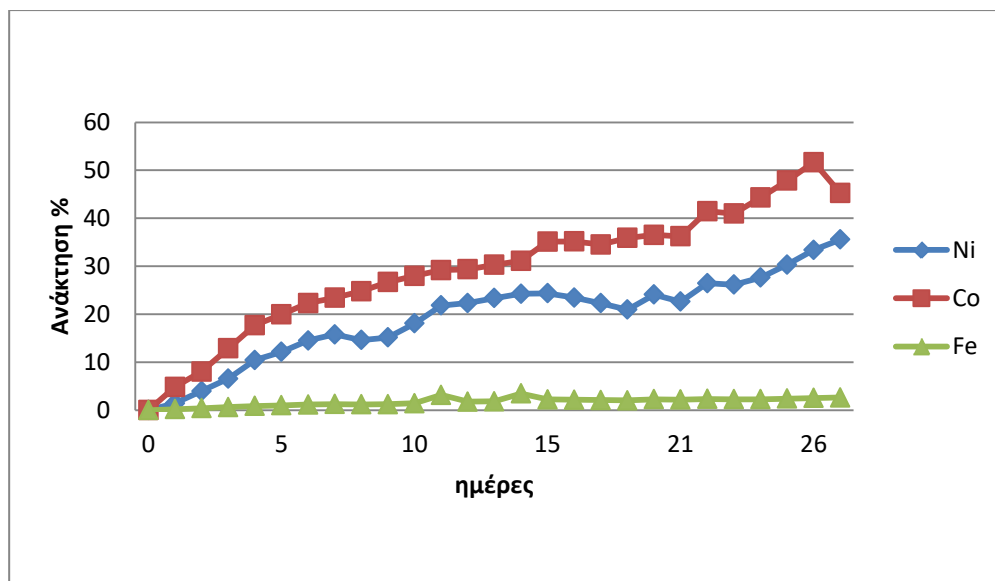
Διάγραμμα 5.1: Τιμές Eh και pH διαλύματος εκχύλισης του πειράματος T1 Αγ. Ιωάννη για 27 ημέρες εκχύλισης

Στον επόμενο, Πίνακα 5.2 φαίνεται ανά ημέρα η συγκέντρωση (mg/L) των κύριων μετάλλων (Ni, Co, Fe, Al, Mg, Mn) στο κυοφορούν διάλυμα και η αντίστοιχη ανάκτησή τους (%).

Πίνακας 5.2: Κυοφορούν διάλυμα και ανακτήσεις μετάλλων πειράματος T1 (Αγ.Ιωάννη, 10L) σε mg/L, για διάλυμα HCl συγκέντρωσης 1N.

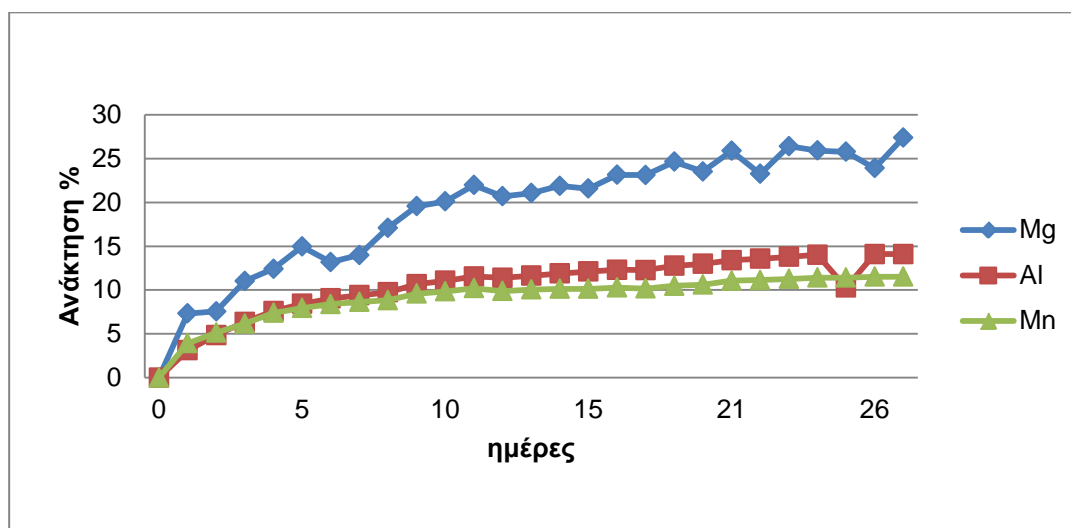
ΗΜΕΡΕΣ	Όγκος (mL)	Συγκέντρωση (mg/L)						ΑΝΑΚΤΗΣΗ %					
		Ni	Co	Fe	Mg	Al	Mn	Ni	Co	Fe	Mg	Al	Mn
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	3010	28	5.61	225.6	457	275.6	36.42	1.418	4.82	0.19	7.31	3.11	3.91
2	6050	39	4.64	234.9	235	213.6	23.74	3.97	8.02	0.39	7.56	4.85	5.12
3	9510	41	4.74	227.6	218	177.6	18.18	6.56	12.87	0.60	11.02	6.34	6.17
4	3180	113	10.05	494.4	300	282.6	28.9	10.41	17.70	0.84	12.41	7.60	7.39
5	6360	93	8.62	434.5	334	264.1	25.97	12.13	19.92	0.97	14.95	8.41	7.94
6	9430	91	8.24	432	261	253.4	24.77	14.50	22.30	1.15	13.18	9.03	8.39
7	3300	114	9.41	528	307	282.7	26.82	15.77	23.41	1.24	13.99	9.40	8.63
8	6390	92	9.59	448.6	376	282.7	26.74	14.60	24.77	1.18	17.09	9.74	8.84
9	9370	95	9.87	460.1	389	299.9	28.36	15.13	26.67	1.22	19.56	10.67	9.59
10	3070	152	11.37	694.3	423	331.8	30.55	18.07	27.98	1.42	20.11	11.04	9.83
11	6120	160	11.3	1581	463	337.7	31.16	21.82	29.17	3.15	21.97	11.54	10.20
12	9280	141	10.88	659.2	412	320.5	29.23	22.31	29.35	1.74	20.69	11.39	9.88
13	3020	161	11.97	766.7	435	342.1	30.81	23.33	30.29	1.83	21.06	11.63	10.05
14	6040	160	11.9	1667	449	342	30.38	24.25	31.11	3.45	21.88	11.88	10.13
15	9210	154	13.07	848.4	430	341.2	29.98	24.33	35.11	2.23	21.58	12.11	10.13
16	3050	137	13.14	773.4	526	358.3	31.45	23.46	35.17	2.17	23.13	12.30	10.29
17	6080	134	12.73	769.7	478	348.7	30.15	22.28	34.52	2.10	23.13	12.28	10.16
18	9130	132	13.37	767.9	493	360.1	31.06	20.95	35.89	2.02	24.64	12.75	10.48
19	3050	193	14.08	1034	425	380.3	32.29	24.08	36.51	2.25	23.53	12.99	10.61
21	8990	143	13.5	838.3	519	379.4	32.86	22.61	36.23	2.20	25.88	13.41	11.06
22	3210	214	19.23	961.7	365	393.4	33.49	26.45	41.48	2.31	23.25	13.58	11.13
23	6200	177	16.18	866.8	535	395.8	33.84	26.16	40.97	2.25	26.41	13.79	11.27
24	8980	176	16.65	862.3	520	397.9	33.98	27.60	44.31	2.26	25.93	14.03	11.41
25	3360	224	20.33	990	511	100.7	33.98	30.32	47.84	2.38	25.77	10.28	11.41
26	6350	230	20.72	1006	460	400.8	34.43	33.38	51.69	2.52	23.90	14.10	11.52
27	8920	229	17.01	1002	551	399.6	34.33	35.56	45.22	2.61	27.40	14.09	11.53

Στο Διάγραμμα 5.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ανάκτηση (%) των Ni, Co, Fe.



Διάγραμμα 5.2: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Ni, Co, Fe (Πείραμα Αγ. Ιωάννη T1: 1 κύκλος=3 ημέρες, 10L, 1N, HCl)

Από το παραπάνω Διάγραμμα 5.2 παρατηρείται σημαντική ανάκτηση (%) του Ni η οποία φθάνει σε ποσοστό περίπου 35% και του Co περίπου 45% ενώ ο σίδηρος διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα του 2% μετά από 27 ημέρες εκχύλισης.



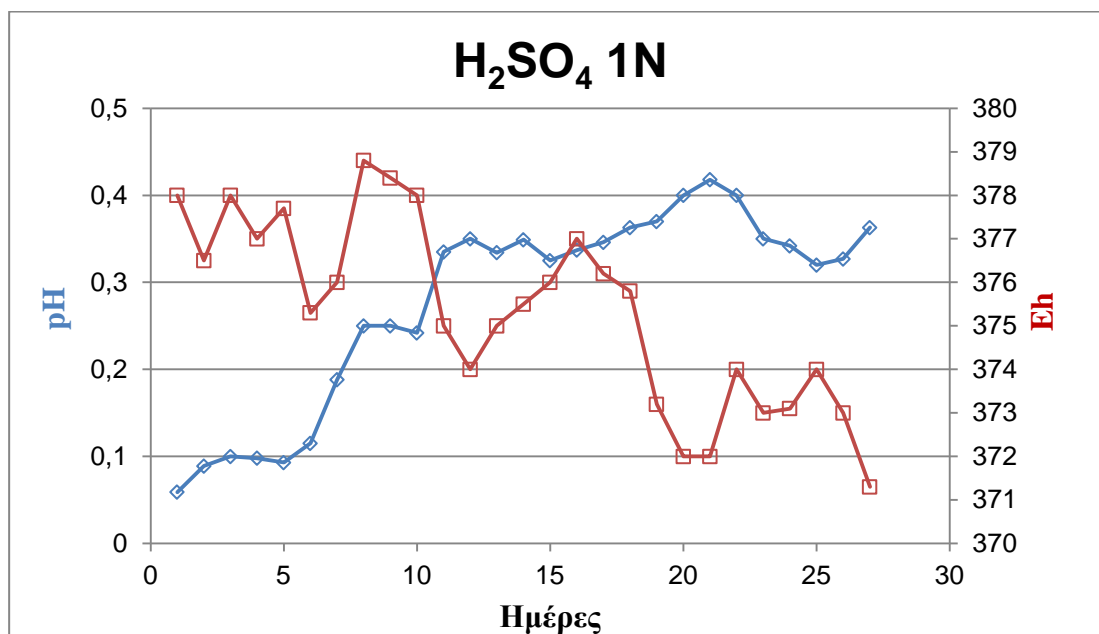
Διάγραμμα 5.3: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Mg, Al, Mn (Πείραμα Αγ. Ιωάννη T1: 1 κύκλος=3 ημέρες, 10L, 1N, HCl)

Από το Διάγραμμα 5.3 παρατηρείται σημαντική διαφορά στην επιτυγχανόμενη ανάκτηση του Mg έναντι των άλλων μετάλλων. Η διαφορά αυξάνεται με το πέρας των ημερών και φθάνει το ποσοστό του 27% την 27^η ημέρα της εκχύλισης. Ακόμα το Al φθάνει σε ποσοστό 14%, ενώ το Mn 11,5% την 27^η ημέρα εκχύλισης.

Πείραμα T.2 (H₂SO₄, 10L)

Το πείραμα T2 πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας 1.000g λατεριτικού υλικού στη στήλη εκχύλισης. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν θειϊκό οξύ (H₂SO₄) συγκέντρωσης 1N με αρχικό όγκο 10L και η διάρκεια του πειράματος ήταν 27 ημέρες.

Στο Διάγραμμα 5.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται η διακύμανση των Eh-pH για την εκχύλιση με θειϊκό οξύ και 27 ημέρες εκχύλισης.



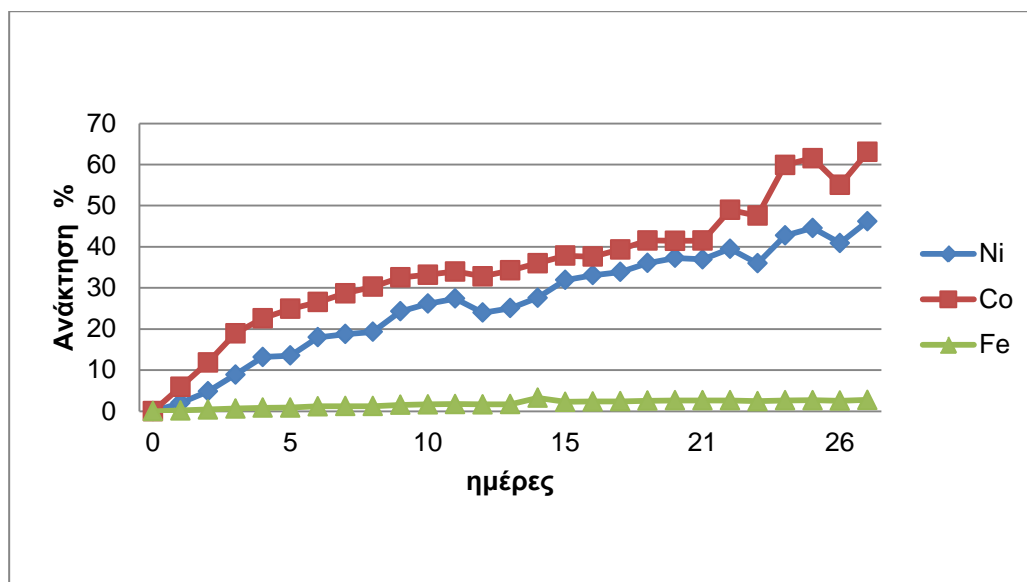
Διάγραμμα 5.4: Τιμές Eh και pH διαλύματος εκχύλισης του πειράματος T2 Αγ. Ιωάννη για 27 ημέρες εκχύλισης

Στη συνέχεια παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 5.3 τα mg/L κάθε μετάλλου στο διάλυμα και η αντίστοιχη ανάκτηση τους (%).

Πίνακας 5.3: Κυοφορούν διάλυμα και ανακτήσεις μετάλλων πειράματος T2 (Αγ.Ιωάννη, 10L) σε mg/L, για διάλυμα H₂SO₄ συγκέντρωσης 1N.

Ημέρες	όγκος (mL)	Συγκέντρωση mg/L						ΑΝΑΚΤΗΣΗ %					
		Ni	Co	Fe	Mg	Al	Mn	Ni	Co	Fe	Mg	Al	Mn
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	3880	31	5.34	182.5	291	180.1	25.91	2.02	5.91	0.19	6.00	2.62	3.59
2	7320	39	5.68	199	264	158.9	21.05	4.80	11.87	0.40	10.27	4.37	5.50
3	9600	55	6.91	238	279	174.5	21.52	8.88	18.95	0.64	14.24	6.29	7.37
4	3010	140	11.16	495.6	435	257.4	28.13	13.19	22.60	0.86	16.74	7.23	8.08
5	5980	101	10.39	387	352	258	28.35	13.51	24.89	0.89	16.56	8.17	8.83
6	9460	112	9.71	438.1	402	241.7	26.62	17.96	26.52	1.17	20.43	8.68	9.10
7	3080	127	12.16	482.1	462	280.4	30.3	18.74	28.67	1.21	21.41	9.13	9.50
8	6000	125	11.9	477.8	426	280.6	29.94	19.27	30.27	1.24	21.20	9.56	9.81
9	9390	152	11.95	582.8	485	281.4	30.02	24.28	32.53	1.55	24.58	10.08	10.24
10	3010	189	12.74	717.3	522	314.5	31.75	26.16	33.21	1.67	25.17	10.46	10.42
11	5450	186	12.87	705.3	422	312.1	32.15	27.40	33.96	1.74	22.75	10.71	10.65
12	9340	150	12.06	623.5	415	299.4	30.91	23.97	32.82	1.66	21.10	10.72	10.53
13	3030	171	13.7	681.5	444	330.6	33.37	25.04	34.24	1.71	21.57	11.07	10.80
14	6160	185	13.86	1552	548	326.9	30.96	27.60	35.99	3.27	25.46	11.35	10.54
15	9230	201	13.96	859.1	520	321.7	31.24	31.90	37.83	2.27	26.25	11.49	10.64
16	3030	224	13.69	958.7	594	350.6	33.18	33.07	37.60	2.36	27.45	11.82	10.85
17	6110	220	14.83	939.7	550	345.5	32.37	33.85	39.35	2.41	27.23	12.04	10.89
18	9090	228	15.39	962.3	578	348.6	33.31	36.03	41.54	2.54	29.06	12.41	11.31
19	6160	240	15.34	1013	527	354.3	33.05	37.27	41.46	2.62	27.39	12.54	11.26
21	9040	234	15.37	997.5	484	357	34.85	36.94	41.49	2.63	24.54	12.69	11.81
22	3180	282	23.61	1010	652	385	36.84	39.51	48.98	2.64	27.38	13.03	12.04
23	6440	225	18.67	897	621	376.2	35.99	35.96	47.56	2.44	29.23	13.16	12.07
24	9030	272	22.51	994.3	523	374.7	36.23	42.72	59.91	2.62	26.41	13.30	12.26
25	3020	308	24.41	1072	583	406.8	37.73	44.55	61.55	2.68	27.38	13.66	12.42
26	5640	253	19.49	963.7	647	399.4	38.04	40.91	55.05	2.57	30.13	13.82	12.62
27	8940	295	23.74	1041	520	400.5	38.15	46.18	63.06	2.73	26.27	14.16	12.87

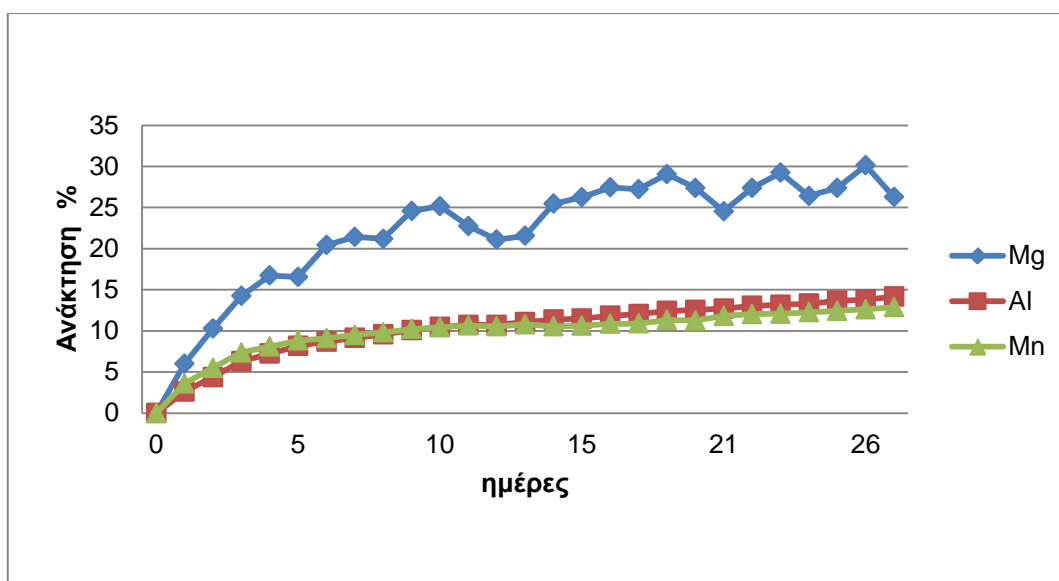
Ακολουθεί το Διάγραμμα 5.5, όπου παριστάνεται η ανάκτηση για 27 ημέρες των μετάλλων Ni, Co, Fe.



Διάγραμμα 5.5: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Ni, Co, Fe (Πείραμα Αγ. Ιωάννη T2: 1 κύκλος=3 ημέρες, 10L, 1N, H₂SO₄)

Από το παραπάνω Διάγραμμα 5.5 παρατηρείται η σημαντικά μεγαλύτερη επιτυγχανόμενη ανάκτηση για τα Ni και Co σε αντίθεση με τη χαμηλή ανάκτηση του Fe. Συγκεκριμένα η ανάκτηση του Ni φθάνει μέχρι το 45%, του Co στο 63 % ενώ η ανάκτηση του Fe κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές 1-2 % .

Στη συνέχεια παρουσιάζεται διαγραμματικά η ανάκτηση (%) των μετάλλων Mg, Al και Mn.

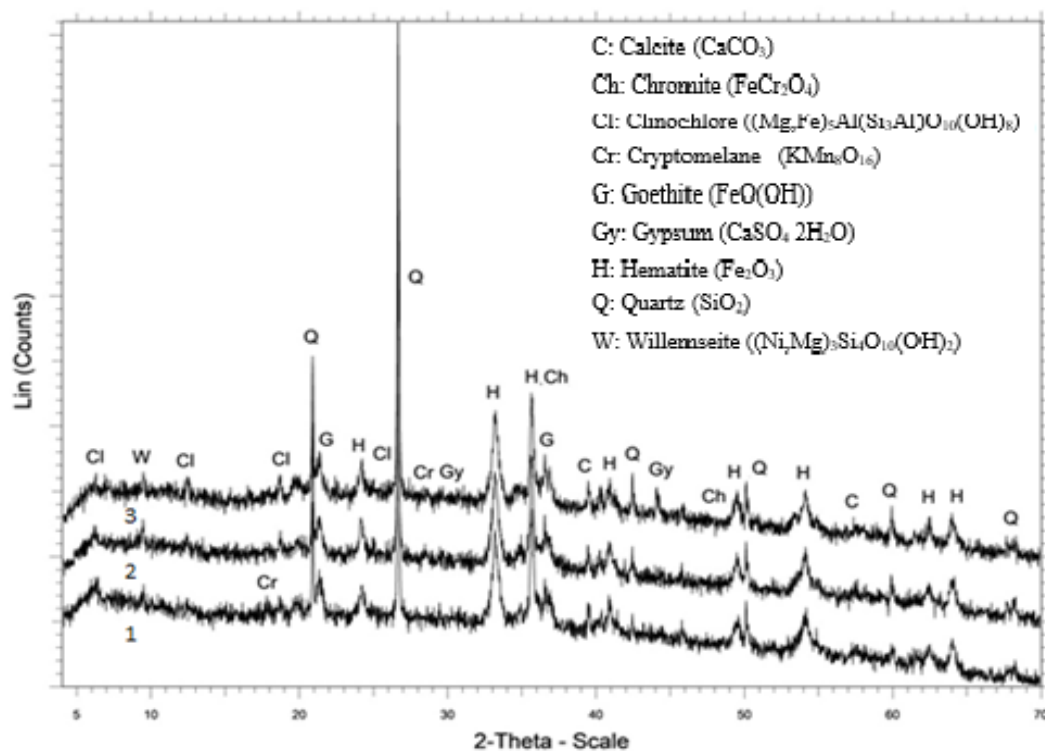


Διάγραμμα 5.6: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Mg, Al, Mn (Πείραμα Αγ. Ιωάννη T2: 1 κύκλος=3 ημέρες, 10L, 1N H₂SO₄)

Από το Διάγραμμα 5.6 παρατηρείται αυξητική τάση των μετάλλων του Mg, Al και Mn. Το Mg αγγίζει σε ποσοστό ανάκτησης το 26% σε 27 ημέρες εκχύλισης. Το Al ανακτάται κατά 14% και το Mn 12%.

Συμπερασματικά για τα δύο παραπάνω πειράματα, η εκχύλιση του Mg επηρεάζει τη διαδικασία καθώς καταναλώνει μέρος του οξέος, ακόμα η ανάκτηση του Fe είναι χαμηλή άρα επιτυγχάνεται καλή εκλεκτικότητα.

Τα υπολείμματα των εκχυλίσεων υποβλήθηκαν σε ορυκτολογική ανάλυση (XRD). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.



Εικόνα 5.1: Ορυκτολογική ανάλυση (XRD):

1)μετάλλευμα Αγ. Ιωάννη, 2)υπόλειμμα εκχύλισης με HCl , 3)υπόλειμμα εκχύλισης με H_2SO_4

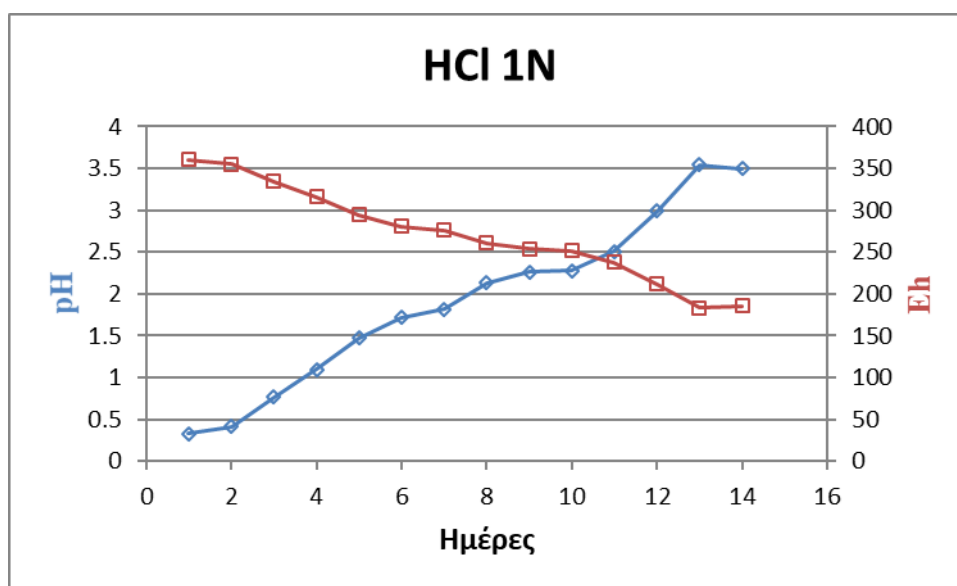
Στα υπολείμματα των δοκιμών η μόνη νέα ορυκτολογική φάση που προκύπτει είναι της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

- **Εκχύλιση μεταλλεύματος Καστοριάς**

Πείραμα T.3 (HCl, 3.5L)

Το πείραμα T3 πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας 1.000g λατεριτικού υλικού Καστοριάς στη στήλη εκχύλισης. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν υδροχλωρικό οξύ (HCl) συγκέντρωσης 1N με αρχικό όγκο 3.5L και η διάρκεια του πειράματος ήταν 14 ημέρες.

Στο Διάγραμμα 5.7 παριστάνεται η διακύμανση των τιμών pH-Eh για το λατεριτικό μέταλλευμα της Καστοριάς με αντιδραστήριο το υδροχλωρικό οξύ.



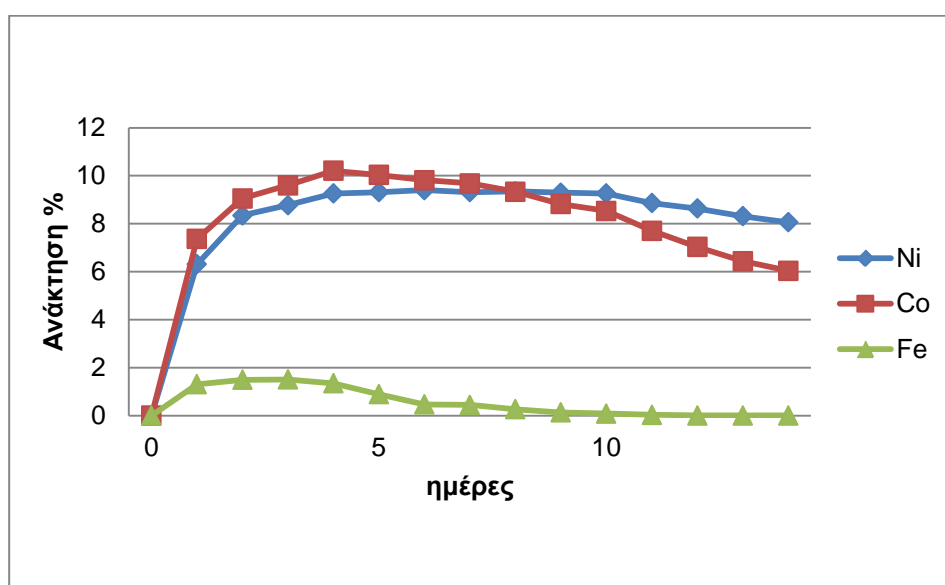
Διάγραμμα 5.7: Τιμές Eh και pH διαλύματος εκχύλισης του πειράματος T3 Καστοριάς για 14 ημέρες εκχύλισης

Στη συνέχεια αναγράφονται στον παρακάτω Πίνακα 5.4 τα mg/L κάθε μετάλλου στο διάλυμα και η αντίστοιχη ανάκτηση τους (%).

Πίνακας 5.4: Κυοφορούν διάλυμα και ανακτήσεις μετάλλων πειράματος T3 (Καστοριά, 3.5L) σε mg/L, για διάλυμα HCl συγκέντρωσης 1N.

ΗΜΕΡ ΕΣ	Όγκος(mL)	Συγκέντρωση mg/L							ΑΝΑΚΤΗΣΗ %						
		Ni	Co	Fe	Ca	Mg	Al	Mn	Ni	Co	Fe	Ca	Mg	Al	Mn
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	3420	227	6.68	361.5	8322	2241	43.05	54.93	6.31	7.36	1.30	37.99	6.87	7.36	10.43
2	3250	316	8.64	434.2	10134	2897	50.42	58.97	8.34	9.05	1.49	43.97	8.45	8.19	10.64
3	3240	333	9.19	440.2	7918	3461	50.92	62.18	8.77	9.60	1.50	34.25	10.06	8.24	11.19
4	3190	357	9.92	398.6	8330	3927	51.93	68.33	9.25	10.20	1.34	35.47	11.24	8.28	12.10
5	3200	358	9.72	264.2	8178	3162	47.23	68.44	9.31	10.03	0.89	34.93	9.08	7.55	12.16
6	3160	366	9.63	138.8	8402	3302	43.63	70.04	9.40	9.81	0.46	35.44	9.36	6.89	12.29
7	3140	365	9.56	133.6	8974	4213	35	71.68	9.31	9.68	0.44	37.62	11.87	5.49	12.50
8	3160	364	9.16	78.71	8434	4036	30	70.33	9.35	9.33	0.26	35.58	11.44	4.74	12.34
9	3140	364	8.71	39.62	8516	4133	29.41	69.51	9.29	8.82	0.13	35.70	11.64	4.61	12.12
10	3080	370	8.59	25.95	8424	4282	26.48	69.58	9.26	8.53	0.08 4	34.64	11.83	4.07	11.90
11	3020	361	7.91	8.91	8534	4294	22.42	69.95	8.86	7.70	0.02 8	34.40	11.64	3.38	11.73
12	3000	354	7.27	1.71	8608	4281	12.31	67.76	8.63	7.03	0.00 5	34.47	11.52	1.84	11.29
13	2930	349	6.81	0.72	8448	3983	6.77	65.92	8.31	6.43	0.00 2	33.04	10.47	0.99	10.73
14	2890	343	6.48	1.07	8520	3336	5.04	65.49	8.05	6.04	0.00 3	32.87	8.65	0.72	10.51

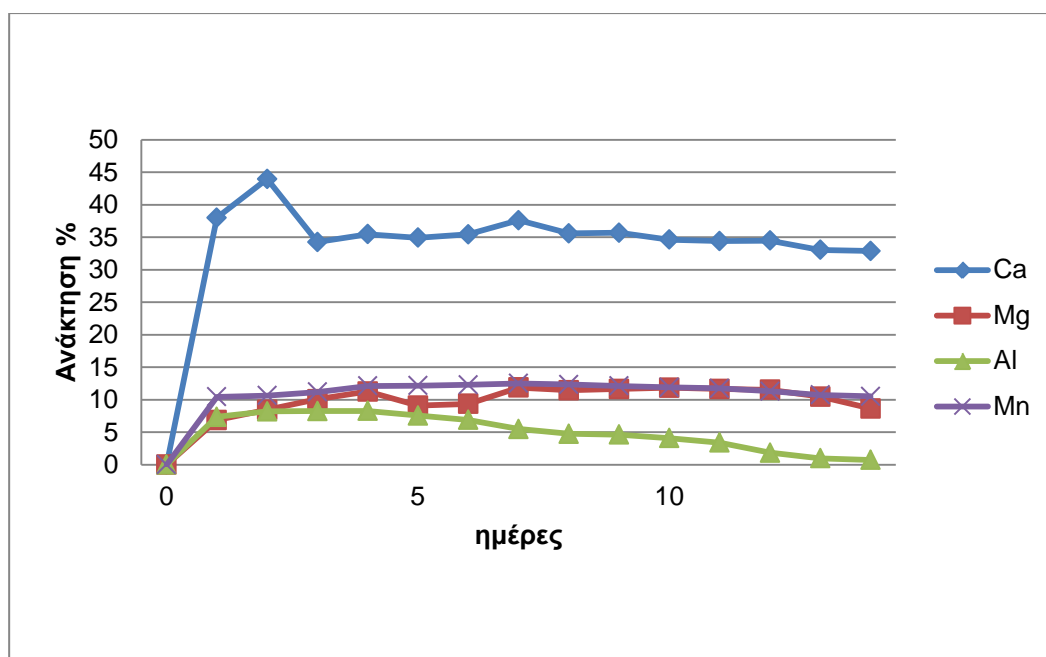
Ακολουθεί το Διάγραμμα 5.8, όπου παριστάνεται η ανάκτηση για 14 ημέρες των μετάλλων Ni, Co, Fe.



Διάγραμμα 5.8: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Ni, Co, Fe (Πείραμα Καστοριάς T3: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3.5L, 1N HCl)

Στο Διάγραμμα 5.8 παρουσιάζεται η ποσοστιαία ανάκτηση των μετάλλων Ni, Co, Fe. Παρατηρείται χαμηλή ανάκτηση για το νικέλιο γύρω στο 8%. Για το κοβάλτιο 6% και το σίδηρο 1%, για τα δύο τελευταία παρουσιάζεται πιθανόν μία καταβύθιση μετά την πέμπτη ημέρα.

Ακολουθεί το Διάγραμμα 5.9, όπου παριστάνεται η ανάκτηση (%) για 14 ημέρες των μετάλλων Mg, Al, Mn.



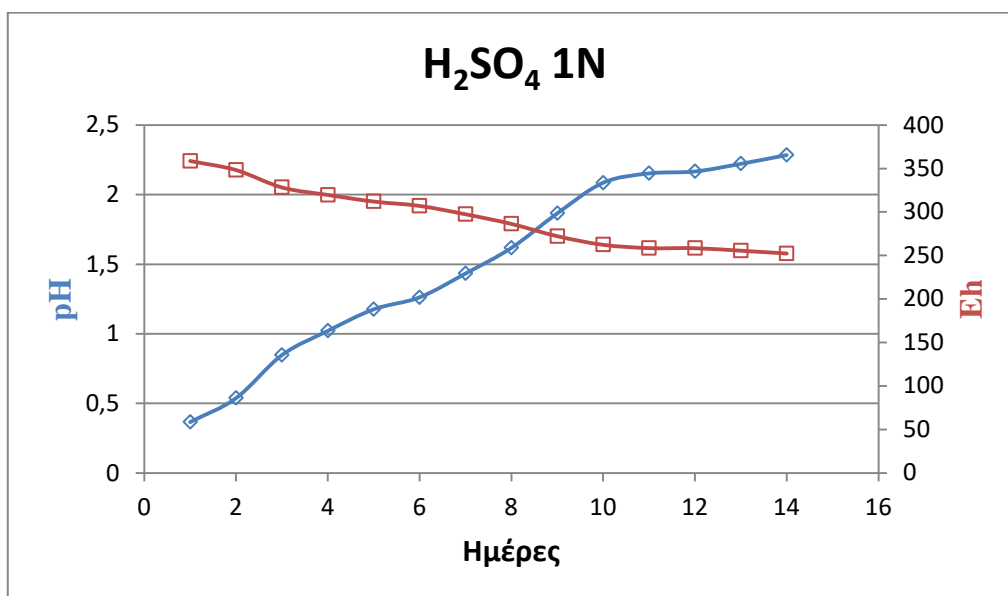
Διάγραμμα 5.9: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Ca, Mg, Al, Mn (Πείραμα Καστοριάς T3: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3.5L, 1N HCl)

Στο παραπάνω Διάγραμμα 5.9 παρατηρείται σε μεγάλο ποσοστό ανάκτηση του Ca η οποία καταλήγει γύρω στο 34% την 14^η ημέρα εκχύλισης. Ακόμα τα μέταλλα Mg, Mn ανακτώνται στο 8% και 10% αντίστοιχα, ενώ το Al καταλήγει στο 1% μετά από 14 ημέρες εκχύλισης.

Πείραμα T.4 (H_2SO_4 , 3.5L)

Το πείραμα T4 πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας 1.000g λατεριτικού υλικού στη στήλη εκχύλισης. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν θειϊκό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1N με αρχικό όγκο 3.5L και η διάρκεια του πειράματος ήταν 14 ημέρες.

Στο Διάγραμμα 5.10 παριστάνεται η διακύμανση των τιμών pH-Eh για το λατεριτικό μέταλλευμα της Καστοριάς με αντιδραστήριο το θειϊκό οξύ.



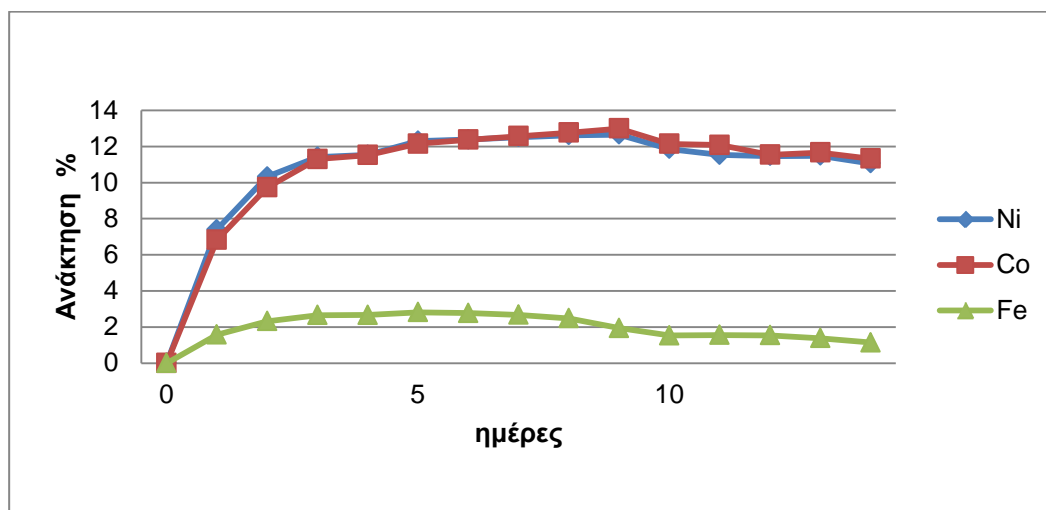
Διάγραμμα 5.10: Τιμές Eh και pH διαλύματος εκχύλισης του πειράματος T4 Καστοριάς για 14 ημέρες εκχύλισης

Στη συνέχεια παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 5.5 τα mg/L κάθε μετάλλου και η αντίστοιχη ανάκτηση (%) τους.

Πίνακας 5.5: Κυοφορούν διάλυμα και ανακτήσεις μετάλλων πειράματος T4 (Καστοριά, 3.5L) σε mg/L, για διάλυμα H₂SO₄ συγκέντρωσης 1N.

ΗΜΕΡΕΣ	Συγκέντρωση mg/L							ΑΝΑΚΤΗΣΗ %							
	Ni	Co	Fe	Ca	Mg	Al	Mn	Ni	Co	Fe	Ca	Mg	Al	Mn	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
1	271	6.3	444.5	459.8	2530	42.19	38.43	7.40	6.82	1.58	2.06	7.63	7.08	7.17	
2	397	9.43	685.5	434.2	4190	57.11	50.42	10.32	9.73	2.32	1.85	12.03	9.13	8.96	
3	453	11.3	811.4	403.9	5385	60.22	64.13	11.41	11.30	2.66	1.67	14.98	9.33	11.04	
4	468	11.79	830.6	391.7	4519	65.4	66.7	11.52	11.52	2.66	1.58	12.29	9.90	11.22	
5	506	12.6	892	417.2	6486	72.8	73.37	12.30	12.15	2.82	1.66	17.40	10.88	12.18	
6	513	12.92	882.2	378.7	4734	70.5	76.61	12.38	12.37	2.77	1.50	12.62	10.46	12.64	
7	520	13.16	855.7	377.7	6645	69.25	79.36	12.51	12.56	2.68	1.49	17.65	10.24	13.05	
8	530	13.5	800.8	375.9	7461	70.58	83.76	12.62	12.75	2.48	1.47	19.62	10.34	13.63	
9	533	13.79	626.5	278.9	5917	68.71	90.89	12.66	12.99	1.93	1.08	15.52	10.03	14.75	
10	510	13.16	506.6	280.6	7137	65.15	83.73	11.85	12.14	1.53	1.07	18.32	9.31	13.30	
11	503	13.28	521.9	265.3	6870	65	87.12	11.53	12.08	1.55	0.99	17.39	9.16	13.64	
12	511	12.96	527.9	274	7426	65	85.33	11.46	11.53	1.54	1.00	18.39	8.97	13.08	
13	514	13.15	475.2	272	7630	63.34	88.47	11.49	11.66	1.38	0.99	18.83	8.70	13.51	
14	502	12.96	397.2	267.6	5483	61.07	85.66	11.06	11.32	1.13	0.96	13.33	8.27	12.89	

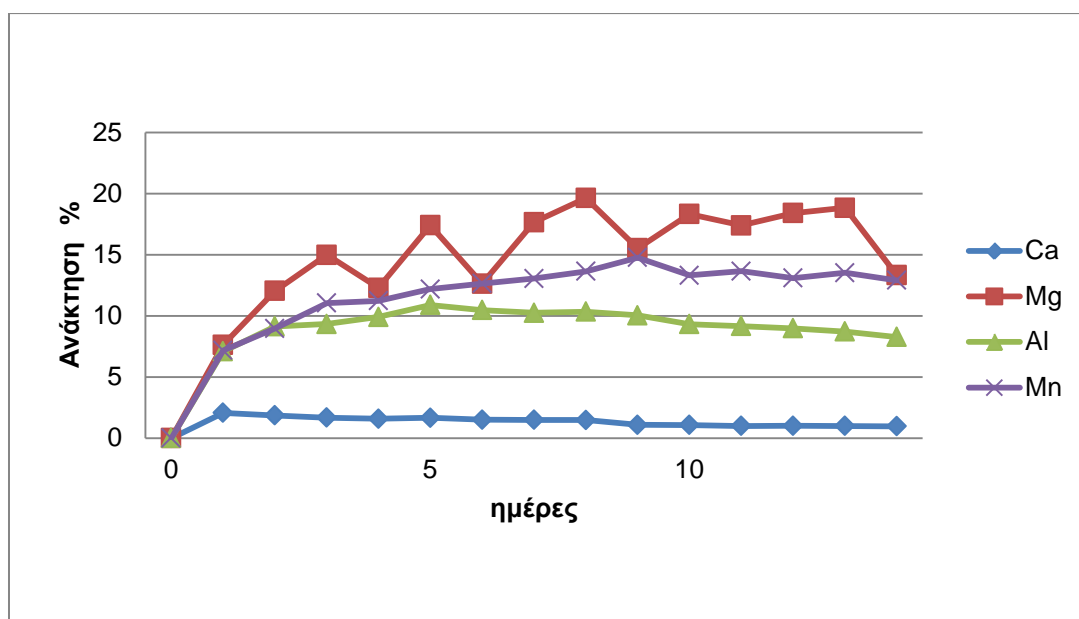
Ακολουθεί το Διάγραμμα 5.11, όπου παριστάνεται η ανάκτηση (%) για 14 ημέρες των μετάλλων Ni, Co, Fe.



Διάγραμμα 5.11: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Ni, Co, Fe (Πείραμα Καστοριάς T4: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3.5L, 1N H₂SO₄)

Στο παραπάνω Διάγραμμα 5.11 παρατηρείται ανάκτηση του Ni, Co που φθάνει σε ποσοστό 11% την 14η ημέρα εκχύλισης, ο Fe εκχυλίζεται σε ποσοστό γύρω στο 1%.

Στη συνέχεια ακολουθεί το Διάγραμμα 5.12, όπου παριστάνεται η ανάκτηση για 14 ημέρες των μετάλλων Mg, Al, Mn.

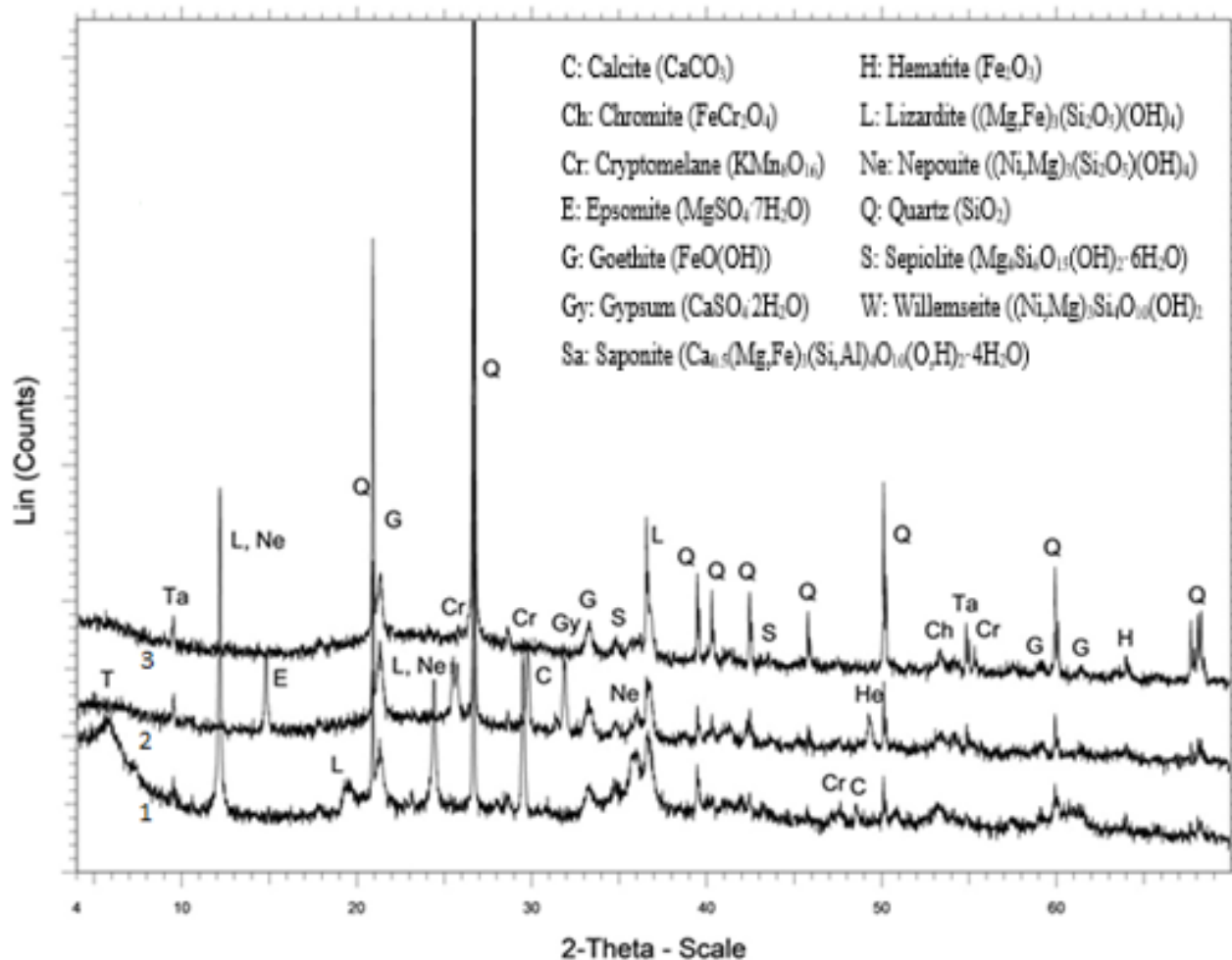


Διάγραμμα 5.12: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Ca, Mg, Al, Mn
(Πείραμα Καστοριάς T4: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3.5L, 1N, H₂SO₄)

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ανάκτηση των Mg, Mn γύρω στο 14%, το Al στο 8% και το Ca στο 1% μετά από 14 ημέρες εκχύλισης.

Συμπερασματικά, διαπιστώνουμε χαμηλή ανάκτηση του Ni για το μέταλλευμα της Καστοριάς και στα δύο πειράματα (T3) και (T4). Γεγονός το οποίο οφείλεται:

1. Στην ανάκτηση μεγάλων ποσοστών Ca και Mg που επηρεάζουν τη διαπερατότητα στη στήλη (Αγατζίνη, 2004) και καταναλώνουν μέρος του οξέος.
2. Στο ότι το μέταλλευμα είναι χονδρόκοκκο. Ακόμα τα χαμηλά ποσοστά του Fe στα διαλύματα υποδηλώνουν καλή εκλεκτικότητα.



Εικόνα 5.2: Ορυκτολογική ανάλυση (XRD):

1)μετάλλευμα Καστοριάς, 2)υπόλειμμα εκχύλισης με H_2SO_4 , 3)υπόλειμμα εκχύλισης με HCl

Οι νέες ορυκτολογικές φάσεις που προκύπτουν είναι της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και του επσομίτη ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

Κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ δεν παρατηρείται κάποια καινούρια φάση αλλά παρατηρείται ότι οι κορυφές του λιζαρδίτη $((\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$, του νεπουίτη $((\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ και του ασβεστίτη (CaCO_3) παρουσιάζουν χαμηλότερη ένταση εξαιτίας της εκλεκτικής διαλυτοποίησης των συγκεκριμένων ορυκτών.

5.2 Τελικές συγκεντρώσεις μετάλλων

Στον επόμενο Πίνακα (5.10) δίνονται οι τελικές συγκεντρώσεις (mg/L) των μετάλλων στα διαλύματα εκχύλισης για τα τέσσερα πειράματα, καθώς και οι λόγοι Ni/Fe, Ni/Mg, Ni/Ca.

Πίνακας 5.10: Τελικές συγκεντρώσεις μετάλλων σε (mg/L) στο κυοφορούν διάλυμα

Δοκιμή	Μετάλλευμα	Διάλυμα οξέος (1N)	Λατερίτης (g)	Όγκος Διαλύματος (l)	Ni	Co	Fe	Mg	Ca	Al	Mn	Ni/Fe	Ni/Mg	Ni/Ca
T1	Αγ. Ιωάννη	HCl	1000	10.0	214	20.72	1002	22.96	-	399.6	34.33	0.21	0.38	-
T2	Αγ. Ιωάννη	H ₂ SO ₄	1000	10.0	253	18.74	1041	620	-	400.5	38.15	0.24	0.40	-
T3	Καστοριάς	HCl	1000	3.5	343	6.48	3.70	3875	8520	5	65.49	0.92	0.08	0.04
T4	Καστοριάς	H ₂ SO ₄	1000	3.5	515	13.2	476	7759	272	64	85.66	1.08	0.06	1.89

Από τον πίνακα (5.10) παρατηρούνται:

- Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων (mg/L) κατά την εκχύλιση με θειϊκό οξύ (H_2SO_4) για τα δύο μεταλλεύματα, δηλαδή τα πειράματα T2 (Αγ. Ιωάννης) και T4 (Καστοριά).
- Ο λόγος Ni/Fe παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτερος για τα διαλύματα του θειϊκού οξέος παρά του υδροχλωρικού οξέος, δηλαδή τα πειράματα T2 (Αγ. Ιωάννης), T4 (Καστοριά). Αυτό δηλώνει καλύτερη εκλεκτικότητα στη διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με τον Fe.
- Ο λόγος Ni/Mg παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτερος στο μέταλλευμα του Αγ. Ιωάννη για το διάλυμα του θειϊκού οξέος δηλαδή το T2 πείραμα, ενώ για το μέταλλευμα της Καστοριάς μεγαλύτερος είναι ο λόγος για το υδροχλωρικό οξύ δηλαδή το T3. Άρα μεγαλύτερη εκλεκτικότητα στη διαλυτοποίηση του Ni έναντι του Mg παρατηρείται στα πειράματα T2 και T3.
- Ο λόγος Ni/Ca είναι μεγαλύτερος για το μέταλλευμα της Καστοριάς, στο διάλυμα του θειϊκού οξέος, που σημαίνει καλύτερη εκλεκτικότητα στη διαλυτοποίηση του Ni έναντι του Ca.

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα

- Συνολικά ως προς τη διάρκεια του πειράματος καλύτερη εκχύλιση, δηλαδή μεγαλύτερη συγκέντρωση μετάλλων σε λιγότερες ημέρες, επιτυγχάνεται στο διάλυμα του θειϊκού οξέος (H_2SO_4) σε σχέση με το διάλυμα του υδροχλωρικού οξέος (HCl) και για τα δύο μεταλλεύματα.
- Το μέταλλευμα της Καστοριάς, παρουσιάζει χαμηλές ανακτήσεις σε Ni, 8% και 11% για το διάλυμα υδροχλωρικού και θειϊκού οξέος αντίστοιχα. Η ανάκτηση αυτή παρουσιάζεται στο διάστημα των δέκα ημερών εκχύλισης, ενώ στη συνέχεια του πειράματος παρατηρείται πτωτική τάση των ανακτήσεων των μετάλλων του Ni, Co, Fe.
- Η εκχύλιση του μεταλλεύματος του Αγ. Ιωάννη με υδροχλωρικό οξύ πείραμα T1(HCl 1N), έδωσε ανάκτηση σε Ni 35%, σε Co 45% και σε Fe περίπου 2% για 26 ημέρες εκχύλισης.
- Η εκχύλιση του μεταλλεύματος του Αγ. Ιωάννη με θειϊκό οξύ T2(H_2SO_4 1N), έδωσε ανάκτηση σε Ni 46%, σε Co 63% και σε Fe περίπου 2% για 27 ημέρες εκχύλισης.
- Ο λόγος Ni/Fe είναι μεγαλύτερος στα διαλύματα θειϊκού οξέος και στα δυο μεταλλεύματα. Αυτό σημαίνει καλή εκλεκτικότητα στη διαλυτοποίηση του Ni έναντι του Fe στα διαλύματα του θειϊκού οξέος.
- Ο λόγος Ni/Mg είναι μεγαλύτερος για τα πείραμα T2(Αγ. Ιωάννης, H_2SO_4 , 1N) και T3(Καστοριά, HCl , 1N). Δηλαδή καλή εκλεκτικότητα στη διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με το Mg, παρουσιάζεται στο διάλυμα του θειϊκού οξέος για το μέταλλευμα του Αγ. Ιωάννη και στο διάλυμα του υδροχλωρικού οξέος για το μέταλλευμα της Καστοριάς.
- Ο λόγος Ni/Ca είναι μεγαλύτερος στο πείραμα T4(H_2SO_4 , 1N) για το μέταλλευμα της Καστοριάς. Καλύτερη εκλεκτικότητα του Ni σε σχέση με το Ca στο διάλυμα του θειϊκού οξέος.

- Το ασβέστιο στο μέταλλευμα επηρεάζει τη διαπερατότητα στις στήλες εκχύλισης (Agatzini et al., 2004).
- Η εκχύλιση του Mg, σαν δευτερεύον στοιχείο επηρεάζει τη διαδικασία καθώς καταναλώνει μέρος του οξέος που προοριζόταν για την κατανάλωση του νικελίου.
- Από τα υπολείμματα των πειραμάτων του Αγ.Ιωάννη η μόνη νέα ορυκτολογική φάση που προκύπτει είναι της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) κατά την εκχύλιση με θειϊκό οξύ.
- Από τα υπολείμματα των πειραμάτων της Καστοριάς, οι νέες ορυκτολογικές φάσεις που προκύπτουν είναι της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και του επσομίτη ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) κατά την εκχύλιση με θειϊκό οξύ.

Κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ δεν παρατηρείται κάποια καινούρια φάση αλλά παρατηρείται ότι οι κορυφές του λιζαρδίτη ($(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), του νεπουίτη ($(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) και του ασβεστίτη (CaCO_3) παρουσιάζουν χαμηλότερη ένταση εξαιτίας της εκλεκτικής διαλυτοποίησης των συγκεκριμένων ορυκτών.

Βιβλιογραφία

ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

- Αγατζίνη Σ. –Λεονάρδου, (2017), Εισαγωγικές σημειώσεις υδρομεταλλουργίας. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών. Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών.
- Αποστολίκας Αθανάσιος, (2009) 'Κοιτασματολογία Νικελίου', εκδόσεις ΕΦΥΡΑ, Καστοριά.
- Γκουτζιούπα Κωνσταντίνα (2015) 'Αξιολόγηση ποιοτικών χαρακτηριστικών και διερεύνηση εμπλουτισμού του νικελίουχου σιδηρομεταλλεύματος του κοιτάσματος Αγ. Αθανασίου (Καστοριά), διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Δρακάκης Δ. (2000) 'Εμπλουτισμός αυτόχθονου λατερίτη της περιοχής Καστοριάς', διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Καρμάλη Βασιλική (2018) 'Εμπλουτισμός λατεριτών με εκλεκτική λειοτρίβηση', μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Κομνίτσας Κ. (2010). Μεταλλουργικές διεργασίες. Σημειώσεις μαθήματος. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά.
- Κομνίτσας Κ. (1988). Εκχύλιση λατεριτών με θειικό οξύ υπό πίεση. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Μηχανικών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Αθήνα.
- Κουτσαυτάκης Στυλιανός (2011), Προσδιορισμός βέλτιστων συνθηκών για την ποσοτική ανάκτηση Σιδήρου (Fe) από σκωρία βιομηχανίας σιδηρονικελίου, διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Κωστάκης Γ. (1988), Φυσικές ιδιότητες των ορυκτών, Σημειώσεις του μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Μούσουλος Α.(1973), 'Μεταλλουργία του Νικελίου', Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

- Βαζούκης Αιμίλιος (2017), Συγκριτική μελέτη εμφάνισης σιδηρονικελιούχου μεταλλοφορίας στις περιοχές Αιγάλεω και Νίκαιας Αττικής με τα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα της περιοχής Άγιου Ιωάννη Θηβών, πτυχιακή εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Αθήνα.
- Σταμπολιάδης Η. (1993), Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων Ι, Σημειώσεις του μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Μαρίνη Αγγελική (2018), Εκλεκτική λειοτρίβηση λατερίτη Καστοριάς με σφαιρόμυλο, διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Αρβανιτάκη Χριστίνα (2015), Ανάκτηση Ni από φτωχό λατεριτικό μέταλλευμα με τη μέθοδο της εκχύλισης, διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ

- Agatzini-Leonardou S., Zafiratos I. G. (2004). Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore Part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching. Hydrometallurgy 74, 267 – 275.
- Oxley A., Sirvanc N., Purkiss S. (2007). Caldag nickel laterite atmospheric heap leach project. Association of Metallurgical Engineers of Serbia AMES.
- Zhang P., Guo Q., Wei G., Meng L., Han L., Jingkui Q. (2015). Extraction of metals from saprolitic laterite ore through pressure hydrochloric-acid selective leaching. Hydrometallurgy 157, 149–158.
- Skarpelis N., Laskou M., Alevizos G. (1993). Mineralogy and Geochemistry of the Nickeliferous Lateritic Iron-ores of Kastoria, N.W. Greece, Chem. Erde 53, pp. 331-339
- MacCarthy J., Nosrati A., Skinner W., Addai-Mensah J. (2016). Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of a low grade saprolitic nickel laterite ore. Hydrometallurgy (160) 26–37.

- Liu K., Chen Q., Yin Z., Hu H., Ding Z. (2012). Kinetics of leaching of a Chinese laterite containing maghemite and magnetite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy* (125 – 136) 125–126.
- Zevgolis E., Zografidis C., Halikia I. (2010). The reducibility of the Greek nickeliferous laterites: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 119(1), 9-7.
- Makkonen, H. (1996): 1.9 Ga tholeiitic magmatism and related Ni-Cu deposition in the Juva area, SE Finland -Geological Survey of Finland, Bulletin 386, p.101.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

1. www.orykta.gr (πρόσβαση 10/1/2019)
2. www.larco.gr/el.nickel.php (πρόσβαση 10/11/2018)
3. www.nickelinstitute.org (πρόσβαση 5/10/2018)