



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

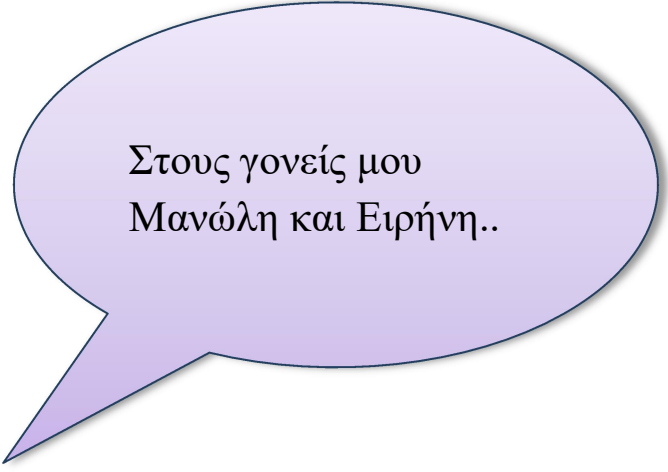
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ
ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ ΓΙΑ
ΑΝΑΚΤΗΣΗ Ni ΚΑΙ Co**

Μεταπτυχιακή διατριβή

Μαράκη Καλλιόπη
Χανιά, 2022

Εξεταστική Επιτροπή:
Κομνίτσας Κων/νος, Καθηγητής (Επιβλέπων)
Γαλετάκης Μιχάλης, Καθηγητής
Πετράκης Ευάγγελος, Επ. Καθηγητής



Στους γονείς μου
Μανώλη και Ειρήνη..

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στην Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων με επιβλέποντα τον καθηγητή κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο. Το θέμα της παρούσας μεταπτυχιακής έρευνας βασίζεται στην βελτιστοποίηση της εκχύλισης ελληνικών λατεριτών χαμηλής ποιότητας σε στήλες για την ανάκτηση Ni και Co. Μέρους των αναλύσεων της έρευνας αυτής πραγματοποιήθηκαν στα Εργαστήρια Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Ανόργανης Γεωχημείας & Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήριων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, καθώς και στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η μέθοδος της εκχύλισης σε στήλες είναι υδρομεταλλουργική μέθοδος που προσομοιώνει σε εργαστηριακό επίπεδο την εκχύλιση σε σωρούς στο πεδίο. Το θέμα της έρευνας αυτής επιλέχτηκε καθώς η μέθοδος αυτή παρουσιάζει οικονομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα κατά την κατεργασία φτωχών Ελληνικών λατεριτικών μεταλλευμάτων σε σύγκριση με τις πυρομεταλλουργικές μεθόδους και την εκχύλιση σε αντιδραστήρες.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους εκείνους που με βοήθησαν, άμεσα ή έμμεσα, για την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Κων/νο Κομνίτσα, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής διατριβής, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ερευνήσω ένα θέμα τόσο ενδιαφέρον, την καθοδήγηση, την επίβλεψη και την άψογη συνεργασία.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκ. Καθηγητή Πετράκη Ευάγγελο που δέχτηκε να είναι μέλος της εξεταστικής επιτροπής αλλά και για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε για την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής διατριβής. Πάντα ήταν πρόθυμος να με βοηθήσει σε όλα τα προβλήματα που αντιμετώπισα κατά την διάρκεια των πειραμάτων και μου παρείχε ορθή επιστημονική καθοδήγηση.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθ. κ. Γαλετάκη που δέχτηκε και αυτός να είναι μέλος της εξεταστικής επιτροπής αλλά και για τη σημαντική βοήθεια που μου έδωσε για την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής διατριβής.

Πολύτιμες υπήρξαν οι συμβουλές καθώς και η βοήθεια από την κα. Όλγα Παντελάκη για την εκπόνηση της έρευνάς μου.

Επίσης θερμές ευχαριστίες εκφράζονται στα μέλη των παρακάτω Εργαστηρίων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων:

- Στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας και συγκεκριμένα στον Δρ. Αντώνη Στρατάκη για την βοήθεια του στις ορυκτολογικές αναλύσεις.
- Στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας και συγκεκριμένα στην Επίκ. Καθηγήτρια Δέσποινα Πεντάρη για την βοήθεια της στις αναλύσεις ατομικής απορρόφησης.
- Στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας και συγκεκριμένα στον Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο για την βοήθεια του στις χημικές αναλύσεις.
- Στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων και συγκεκριμένα στην Καθηγήτρια κα Δέσποινα Βάμβουκα.

- Στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήριων και συγκεκριμένα στην κα. Ελένη Χαμηλάκη.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω την Παγκρήτια Τράπεζα για την Υποτροφία Αριστείας του Παγκρητίου Κληροδοτήματος χωρίς την οποία δεν θα μπορούσε να υλοποιηθεί η παρούσα διατριβή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Γενικά η εκχύλιση χαρακτηρίζεται ως μία υδρομεταλλουργική μέθοδος η οποία υπό προϋποθέσεις πραγματοποιεί εκλεκτική διαλυτοποίηση χρήσιμων μετάλλων από ένα μέταλλευμα με χρήση χημικών διαλυμάτων. Η υδρομεταλλουργία συγκριτικά με την πυρομεταλλουργία είναι περισσότερο οικονομική και πιο φιλική μέθοδος προς το περιβάλλον για την επεξεργασία μεταλλευμάτων. Η χρήση πυρομεταλλουργικών μεθόδων απαιτεί υψηλό ενεργειακό κόστος πράγμα που τις καθιστά ασύμφωτες για την ανάκτηση μετάλλων από φτωχά Ελληνικά μεταλλεύματα.

Μέχρι σήμερα, η επεξεργασία των φτωχών λατεριτών γίνεται με πυρομεταλλουργικές μεθόδους, όμως έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες για την αξιοποίησή τους με υδρομεταλλουργικές μεθόδους, όπως είναι η εκχύλιση σε σωρούς.

Το νικέλιο και το κοβάλτιο έχουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες πράγμα που τα καθιστά απαραίτητα σε πολλές εφαρμογές. Η κυριότερη χρήση τους είναι στους πιο κοινούς τύπους μπαταριών ή συσσωρευτών ιόντων λιθίου (Li-ion battery ή LIB) που τροφοδοτούν τα ηλεκτρικά οχήματα. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή και κατανάλωση νικελίου υπερβαίνει τα δύο εκατομμύρια τόνους. Από την άλλη, η ετήσια παραγωγή κοβαλτίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) είναι σχεδόν 2300 t, ενώ η ζήτηση του είναι περίπου εννέα φορές υψηλότερη και καλύπτεται από εισαγωγές από τρίτες χώρες. Λόγω αυτών γίνονται πάρα πολλές έρευνες με στόχο την πιο οικονομική ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου με υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Οι έρευνες αυτές διεξάγονται εδώ και αρκετά χρόνια για τα νικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα της Ελλάδας.

Οι κύριες υδρομεταλλουργικές τεχνικές που εφαρμόζονται είναι η εκχύλιση με χρήση οξέων σε σωρούς, η εκχύλιση σε αντιδραστήρες υψηλής πίεσης (HPAL) και η βιοεκχύλιση.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή ερευνάται η εκχύλιση σε στήλες φτωχών Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών από τις περιοχές της Κωπαΐδας και Καστοριάς. Το μέταλλευμα της Κωπαΐδας είναι λειμωνιτικού τύπου, ενώ της Καστοριάς σαπρολιτικού. Για τη διερεύνηση έγιναν τρεις σειρές πειραμάτων (A1, A2 και A3) με εκχύλιση σε δύο στήλες όπου η κάθε μία περιείχε 1 κιλό διαφορετικού τύπου μεταλλεύματος (πχ πείραμα A1: η 1^η στήλη περιείχε μέταλλευμα Κωπαΐδας και

η 2^η μετάλλευμα Καστοριάς). Το μεταλλοφόρο διάλυμα που προέκυψε από την εκχύλιση στην 1^η στήλη χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση στη 2^η στήλη. Επιπλέον, το κάθε πείραμα έλαβε χώρα σε διαφορετικές συνθήκες.

Στο πρώτο πείραμα A1 χρησιμοποιήθηκε ως διάλυμα εκχύλισηςθειικό οξύ (H_2SO_4), συγκέντρωσης 1,5 M και αρχικού όγκου 4 L, ενώ στο δεύτερο πείραμα A2 χρησιμοποιήθηκεθειικό οξύ (H_2SO_4) με συγκέντρωση 3 M και αρχικό όγκο 4 L. Στο τρίτο πείραμα A3 χρησιμοποιήθηκε ως διάλυμα εκχύλισηςθειικό οξύ (H_2SO_4) με προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 , συγκέντρωσης 1.5 M και αρχικού όγκου 4 L. Και στα τρία πειράματα η εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας διήρκησε 15 ημέρες και του μεταλλεύματος Καστοριάς 18 μέρες. Σε κάθε στήλη γινόταν ανακυκλοφορία του διαλύματος εκχύλισης ανά ημέρα.

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων και τον υπολογισμό των ανακτήσεων των μετάλλων στο κυοφορούν διάλυμα, πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS).

Η εκχύλιση των μεταλλευμάτων Κωπαΐδας και Καστοριάς με χρήση αραιού διαλύματος εκχύλισης 1,5 M H_2SO_4 επιτυγχάνει τις μικρότερες ανακτήσεις για τα μέταλλα Ni, Co, Fe, Mn, Al, Mg και Ca.

Όσον αφορά το μετάλλευμα Κωπαΐδας, προκύπτει ότι με χρήση H_2SO_4 συγκέντρωσης 3 M, επιτυγχάνεται υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης του Ni (64 %) μετά από 15 ημέρες εκχύλισης. Επίσης, η ανάκτηση του Fe φτάνει το 17,4 % και του Co περίπου στο 89,5 %. Για το μετάλλευμα Καστοριάς, προκύπτει ότι με χρήση H_2SO_4 συγκέντρωσης 3 M, η ανάκτηση του Ni φθάνει μέχρι και 46 % σε 18 μέρες εκχύλισης και του Co περίπου στο 41,8 %. Επίσης, σημαντικό γεγονός είναι η χαμηλή ανάκτηση Fe (6,4 %).

Επιπλέον, για το μετάλλευμα Κωπαΐδας, προκύπτει ότι με χρήση H_2SO_4 συγκέντρωσης 3 M και προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 , λαμβάνεται το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης του Co (92,8 %) μετά από 15 μέρες εκχύλισης. Επίσης, η ανάκτηση του Fe φτάνει το 15,8 % και του Ni περίπου στο 61.2 %. Για το μετάλλευμα Καστοριάς, προκύπτει ότι με χρήση H_2SO_4 συγκέντρωσης 3M και προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 , η ανάκτηση του Ni αυξάνεται σημαντικά και φθάνει 73.8 % σε μετά από 15

μέρες εκχύλισης ενώ του Co αυξάνει σε 71.6 %. Το ποσοστό ανάκτησης του Fe παραμένει σχετικά χαμηλή και δεν ξεπερνά το 8,4 %.

Τέλος, έγιναν δοκιμές αλκαλικής ενεργοποίησης των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη Κωπαΐδας. Στην έρευνα αυτή διερευνήθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή τους σε θλίψη και άλλες ιδιότητες.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1.1. Αντικείμενο Εργασίας.....	13
1.2. Νικέλιο.....	14
1.2.1. Χρήσεις και εφαρμογές Ni.....	14
1.2.2. Κοιτάσματα Νικελίου	16
1.2.2.2. Λατεριτικά νικελιούχα κοιτάσματα	17
1.2.2.3. Ιζηματογενή κοιτάσματα νικελίου.....	17
1.2.3. Παγκόσμια Βιομηχανία Νικελίου.....	19
1.3. Κοβάλτιο.....	23
1.3.1. Χρήσεις και εφαρμογές του κοβαλτίου	23
1.3.1.1. Κράματα.....	24
1.3.1.2. Μπαταρίες.....	24
1.3.1.3. Καταλύτες.....	24
1.3.1.4. Χρωστική ουσία.....	24
1.3.1.5. Ραδιοϊσότοπα	25
1.3.1.6. Άλλες χρήσεις	25
1.3.2. Παγκόσμια βιομηχανία κοβαλτίου	25
1.4. Κοιτάσματα Λατεριτών	27
1.4.1. Ταξινόμηση λατεριτικών νικελιούχων κοιτασμάτων	27
1.4.2. Εγγχώρια νικελιούχα κοιτάσματα.....	29
1.4.2.1. Κοιτάσματα Λοκρίδας	30
1.4.2.2. Κοιτάσματα Εύβοιας.....	31
1.4.2.3. Κοιτάσματα Ιεροπηγής και Παλαιοχωρίου Καστοριάς.....	31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.Εκχύλιση.....	33
2.1. Εξαγωγική Μεταλλουργία	33
2.1. Ο κλάδος της υδρομεταλλουργίας.....	33
2.1.1. Εφαρμογές υδρομεταλλουργίας.....	33
2.2. Εκχύλιση.....	35
2.2.1 Διαλύματα εκχύλισης.....	37
2.2.2. Τεχνικές εκχύλισης	40
2.3. Εκχύλιση σε στήλες	44
2.4. Χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την εκχύλιση λατεριτών	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά	57
3.1. Ενεργοποίηση αλκαλίων.....	57
3.2. Αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά.....	57
3.3. Μηχανισμοί αντίδρασης	59
3.4. Ιδιότητες & Εφαρμογές των AAMs.....	61
3.5. Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των AAMs	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Υλικά – Πειραματική μεθοδολογία	68
4.1. Χαρακτηριστικά λατεριτικών νικελιούχων μεταλλευμάτων Κωπαΐδας και Καστοριάς.	68
4.1.2. Χημική ανάλυση λατεριτικών μεταλλευμάτων	73
4.2. Πειραματική διαδικασία	75
4.2.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier	79
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Πειραματικά αποτελέσματα	83
5.1. Υπολογισμός αποτελεσμάτων ανάκτησης.....	83
5.2. Κύκλος εκχύλισης A1	85
5.3. Κύκλος εκχύλισης A2.....	94
5.4. Κύκλος εκχύλισης A3	102
5.5. Σύγκριση των κύκλων εκχύλισης A1, A2 και A3.....	110

5.6. Λόγοι συγκεντρώσεων των πειραμάτων A1, A2 και A3	123
5.7. Χημική και ορυκτολογική μελέτη των υπολειμμάτων εκχύλισης και των αρχικών μεταλλευμάτων.	129
5.7.1. Χημική ανάλυση των στερεών υπολειμμάτων μετά τις εκχυλίσσεις.....	129
5.7.2. Περίθλαση ακτίνων-X	135
5.7.3. Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR.....	137
5.7.4. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση	140
5.8. Αλκαλική ενεργοποίηση- Παράγοντες που επηρεάζουν την αξιοποίηση των υπολειμμάτων λατερίτη Κωπαΐδας για την παραγωγή αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών.	143
5.8.1. Επίδραση της θερμοκρασίας σκλήρυνσης και της αναλογίας H_2O/Na_2O στο διάλυμα ενεργοποίησης στη αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών.	144
5.8.2. Δυναμικό συν -αξιοποίησης των υπολειμμάτων μεταλλεύματος Κωπαΐδας και ΜΚ	145
5.8.3. Δομική αντοχής των αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών LR90MK10 έπειτα από έψηση και εμβαπτισμό.....	146
5.8.4. Μορφολογία - Μικροδομή των υπολειμμάτων Κωπαΐδας και επιλεγμένων αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών.....	149
5.8.5. Τοξικότητα των υπολειμμάτων LR και επιλεγμένων αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών	150
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	152
7.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	156

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Αντικείμενο Εργασίας

Η παγκόσμια ζήτηση νικελίου παρατηρείται ότι αυξάνεται με το πέρασμα των χρόνων. Η αύξηση αυτή, οδήγησε στην ανάγκη για εκμετάλλευση κοιτασμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε νικέλιο, όπως είναι οι λατερίτες. Η εξαγωγή του νικελίου από τον λατερίτη αποτελεί μεγάλη πρόκληση λόγω της πολύπλοκης ορυκτολογικής του σύστασης. Η ποικιλία των ορυκτολογικών του φάσεων καθώς και το χαρακτηριστικό της μη ύπαρξης διακριτού ορυκτού που περιέχει το νικέλιο αποτελεί εμπόδιο για την ανάκτησή του με τις συμβατικές φυσικές ή φυσικοχημικές μεθόδους εμπλουτισμού.

Στη βιομηχανία έχουν αναπτυχθεί αρκετές μεταλλουργικές εξαγωγικές μέθοδοι για την εξαγωγή του Ni. Κυρίως, το νικέλιο εξάγεται από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα τόσο με πυρομεταλλουργικές (τήξη για παραγωγή matte νικελίου και τήξη για σιδηρονικέλιο) όσο και με υδρομεταλλουργικές (εκχύλιση με χρήση αμμωνίας (μέθοδος Caron) και εκχύλιση με θειϊκό οξύ υπό πίεση (μέθοδος Freeport sulphur)). Όμως, οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι είναι αρκετά ενεργοβόρες, πράγμα που διαπιστώνεται από την εφαρμογή τους στους φτωχούς Ελληνικούς λατερίτες.

Πέρα από τις παραπάνω βιομηχανικές εφαρμογές έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες ερευνητικές προσπάθειες για την εκχύλιση λειμονιτικών και σαπρολιτικών Ελληνικών λατεριτών σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (χρήση διαφόρων οξέων, θερμοκρασιών και πιέσεων).

Στην παρούσα ερευνητική εργασία έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης της εκχύλισης φτωχών νικελιούχων λατεριτών από τις περιοχές της Κωπαΐδας (λειμονιτικό μετάλλευμα) και Καστοριάς (σαπρολιτικό μετάλλευμα) για την ανάκτηση Ni και Co σε εργαστηριακές στήλες. Επιπλέον, ως κύριος στόχος της εργασίας είναι η δυνατότητα μίας αποτελεσματικότερης εκχύλισης και ανάκτησης Ni και Co από τους δύο τύπους μεταλλευμάτων με επανάχρηση του μεταλλοφόρου διαλύματος εκχύλισης. Σύμφωνα με τη διαδικασία, το διάλυμα που προέκυψε από την εκχύλιση ενός τύπου μεταλλεύματος χρησιμοποιήθηκε στην άλλη στήλη που περιέχει διαφορετικό μετάλλευμα ώστε να επιτευχθεί μείωση της κατανάλωσης οξέος και βελτίωση της ποιότητας του τελικού μεταλλοφόρου διαλύματος.

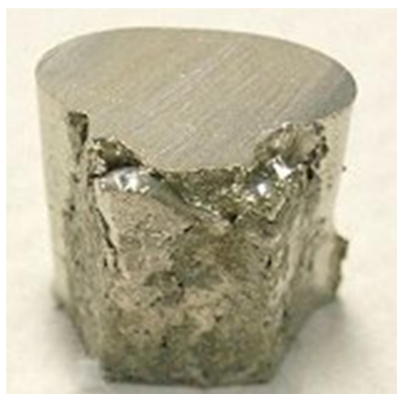
1.2. Νικέλιο

Το νικέλιο (Ni) αποτελεί το 5^ο πιο κοινό στοιχείο στη γη και είναι μέταλλο της 8ης ομάδας του περιοδικού συστήματος. Αρχικά, παρασκευάστηκε από τον Σουηδό Cronstedt το 1751. Το όνομα του (Nickel) προήλθε από τους μεταλλωρύχους της Σαξονίας

Χαρακτηριστικά του νικελίου είναι το αργυρόλευκό του χρώμα, έχει ατομικό αριθμό 28, ειδικό βάρος 8,9 (g/cm³) και ατομικό βάρος 58,71. Η θερμοκρασία τήξης και η θερμοκρασία βρασμού είναι 1453 °C και 2732 °C αντίστοιχα.

Οι σημαντικότερες φυσικοχημικές του ιδιότητες είναι:

- Η καλή μαγνητική συμπεριφορά του και η καλή αντοχή του σε υψηλές πιέσεις
- Είναι ελατό (πιο ανθεκτικό από το σίδηρο) και όλκιμο μέταλλο (έχει παρατηρηθεί ότι σε θερμοκρασίες δωματίου έχει ιδιότητες όμοιες με αυτές του χάλυβα).
- Είναι πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση και στην οξείδωση στον αέρα.
- Είναι εύκαμπτο και κραματοποιείται εύκολα.
- Συχνά λειτουργεί ως καταλύτης υδρογόνωσης των ελαίων για την παρασκευή λιπών.



Εικόνα 1. Μέταλλο Ni. (quali_C03_Ni.htm)

12.1. Χρήσεις και εφαρμογές Ni

Το νικέλιο, λόγω των ιδιοτήτων του, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες παραγωγής κραμάτων. Τα κράματα

του Ni χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή, ολκιμότητα καθώς και ανθεκτικότητα στη διάβρωση και την θέρμανση.

Όπως παρατηρούμε στον Πίνακα 1 περίπου το 70% του Ni που παράγεται παγκοσμίως χρησιμοποιείται για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες ανακαλύφθηκαν στις αρχές του 20ου αιώνα και το νικέλιο έχει πολύ ευεργετικό ρόλο σε πολλές από τις κοινές ποιότητες. Κράματα με βάση το νικέλιο, λόγω της εξαιρετικής τους ανθεκτικότητας στη διάβρωση και στις υψηλές θερμοκρασίες, είναι κατάλληλα για βιομηχανικές εγκαταστάσεις και για κινητήρες jet αεροσκαφών. Ως αποτέλεσμα αυτών των εξελίξεων, το νικέλιο γνώρισε πολύ ισχυρή αύξηση της ζήτησης κατά τον τελευταίο αιώνα. Αυτό συνεχίζεται έως και σήμερα λόγω του ουσιαστικού του ρόλου σε πολλές τεχνολογίες. Στις μέρες μας, το 20% του Ni χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεταλλικών προϊόντων και μη σιδηρούχων κραμάτων για εξαιρετικά εξειδικευμένες βιομηχανικές, αεροδιαστημικές και στρατιωτικές εφαρμογές.

Επιπλέον, στο Πίνακα 1 παρατηρούμε ότι περίπου το 8% χρησιμοποιείται για επιμετάλλωση (επινικέλωση) και το 6% για άλλες χρήσεις, συμπεριλαμβανομένων μπαταριών για φορητό εξοπλισμό, μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li-ion) για υβριδικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα, παραγωγή κερμάτων και ηλεκτρονικών ειδών. (nickelinstitute.org)

Πίνακας 1. Χρήσεις νικελίου παγκοσμίως. (nickelinstitute.org)

Χρήσεις Ni	%
Ανοξείδωτοι χάλυβες	70
Κράματα με βάση Ni και Cu	8
Νικελιούχοι χάλυβες (Low alloy steels)	8
Ηλεκτροαποθέσεις (Επινικελώσεις) (Electroplating)	8
Αναγομούμενες μπαταρίες	5
Άλλα	1
Σύνολο	100

Λόγω των εξαιρετικών φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων του, το νικέλιο χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα τομέων τελικής χρήσης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Τομείς- χρήσεις νικελίου παγκοσμίως.(nickelinstitute.org)

Τομείς-χρήσεις Ni	%
Μηχανικές διεργασίες	35
Μεταλλικά εμπορεύματα	19
Μεταφορές	16
Κτίρια και κατασκευές	15
Ηλεκτρονικά	11
Άλλοι	4

1.2.2. Κοιτάσματα Νικελίου

Τα κοιτάσματα Ni ανάλογα με τον τρόπο γένεσής τους ταξινομούνται στους εξής τρεις τύπους:

- Λατερικά
- Θειούχα
- Ιζηματογενή

1.2.2.1. Θειούχα κοιτάσματα νικελίου

Τα θειούχα κοιτάσματα νικελίου συνεισφέρουν περίπου στο 40% της παγκόσμιας παραγωγής του Ni. Τα θειούχα μεταλλεύματα είναι συνδεδεμένα με βασικά και υπερβασικά πυριγενή πετρώματα. Ο σχηματισμός τους έγινε σε διάφορα γεωτεκτονικά περιβάλλοντα, (π.χ. ζώνες σύγκλισης ή απόκλισης των λιθοσφαιρικών πλακών). Οι σημαντικότερες χώρες παγκοσμίως εύρεσης θειούχων κοιτασμάτων νικελίου είναι ο Καναδάς (Raglan, Sudbury και Thomson), η Αυστραλία (Kambalda και Yilgarn), οι ΗΠΑ (Duluth), η Ρωσία (Norilsk) και η Κίνα (Jinchuan) (Αποστολίκας, 2009).

Ορυκτολογική σύσταση θειούχων κοιτασμάτων

Η σύσταση των θειούχων κοιτασμάτων περιλαμβάνει τυπικά μαγματικά θειούχα ορυκτά. Τα κύρια ορυκτά που εμφανίζονται είναι ο πεντλανδίτης $[(Fe,Ni)_9S_8]$, ο πυρροτίνης $[Fe_{1-x}S (x=0-0.2)]$, ο σιδηροπυρίτης (FeS_2), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) και ο χαλκοπυρίτης ($CuFeS_2$). Επιπλέον, σε κοιτάσματα που είναι πλούσια σε Cu υπάρχουν ο κουβανίτης ($CuFe_2S_3$), ο μοϊχεκίτης ($Cu_9Fe_9Si_{16}$) και ο βορνίτης (Cu_5FeS_4). Ο πεντλανδίτης αποτελεί το κύριο ορυκτό στο οποίο βρίσκεται το Ni (Αποστολίκας, 2009, Αρβανιτάκη, 2015).

1.2.2.2. Λατεριτικά νικελιούχα κοιτάσματα

Τα σιδητονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα αποτελούν την πρώτη ύλη για την παγκόσμια παραγωγή Ni και συνάμα έχει σημαντική σημασία και για την Ελλάδα. Αποτελούν υπολειμματικά μεταλλεύματα λατεριτικών φλοιών αποσάθρωσης υπερβασικών πετρωμάτων. Έχουν σημαντική οικονομική σημασία λόγω της σημαντικής περιεκτικότητας τους σε Ni και Co. Το 85% αυτών εμφανίζονται σε περιοχές με εκτεταμένα οφιολιθικά συμπλέγματα όπως είναι οι δουνίτες, οι χαρτσβουργίτες και οι σερπεντινίτες. Το μεγαλύτερο ποσοστό των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων αναπτύσσεται επιφανειακώς χωρίς την ύπαρξη υπερκείμενων πετρωμάτων. Τα σπουδαιότερα κοιτάσματα εμφανίζονται στη Ρωσία, στη Νέα Καληδονία, στην Αυστραλία, στη Ελλάδα, στη Κούβα, στις Φιλιππίνες, στην Βραζιλία και στην Κολομβία (Αποστολίκας, 2009).

Ορυκτολογική σύσταση μητρικών λατεριτικών πετρωμάτων

Τα κυρίαρχα μητρικά πετρώματα που συμβάλουν στον σχηματισμό των νικελιούχων λατεριτικών κοιτασμάτων είναι οι περιδοτίτες (δουνίτες, χαρτσβουργίτες και σερπεντινίτες). Ο ολιβίνης $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$, ο οποίος εμπεριέχεται στους περιδοτίτες, αποτελεί την αρχική πηγή Ni. Στα υπερβασικά πετρώματα ο ολιβίνης συνήθως είναι μαγνησιούχος και έχει μεγάλες συγκεντρώσεις Ni.

Οι δουνίτες κατά 90% αποτελούνται από ολιβίνη, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό περιλαμβάνει σπινέλλιους (χρωμίτη) πυρόξενους και αμφιβόλους.

Οι χαρτσβουργίτες έχουν όμοια ορυκτολογική σύσταση με τους δουνίτες, όμως διαφέρουν στο ποσοστό των επιμέρους ορυκτολογικών φάσεων.

Οι σερπεντινίτες αποτελούνται κυρίως από ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη. Σχηματίζονται δευτερογενώς με σερπεντινίωση πετρωμάτων, τα οποία είναι πλούσια σε Mg, όπως είναι ο περιδοτίτης και ο πυροξενίτης, ο ολιβίνης και σπάνια από Mg-αμφιβόλους (Αποστολίκας, 2009).

1.2.2.3. Ιζηματογενή κοιτάσματα νικελίου

Τα ιζηματογενή κοιτάσματα Ni έχουν γενετική διαφορά από τα άλλα δυο είδη που προαναφέρθηκαν παραπάνω. Αποτελούν προϊόν αποσάθρωσης και μεταφοράς λατεριτικού υλικού. Όμως, δεν υπάρχει καμία σημαντική διαφορά στην χημική

σύσταση των ιζηματογενών και των λατεριτικών κοιτασμάτων Ni. Τα συγκεκριμένα κοιτάσματα Ni αναπτύσσονται κυρίως στις Βαλκανικές χώρες.

Τα ιζηματογενή κοιτάσματα Ni διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- Κοιτάσματα που υπέρκεινται υπερβασικών
- Κοιτάσματα που υπέρκεινται ανθρακικών (καρστικά)
- Μικτά κοιτάσματα που υπέρκεινται ανθρακικών όπου συνυπάρχουν Fe-Ni ορίζοντες με κοιτάσματα βωξίτη ή ορίζοντες Fe-Al.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση στοιχείων που εμφανίζονται στα ιζηματογενή κοιτάσματα Fe-Ni και στους φλοιούς αποσάθρωσης λατερίτη, εντοπίζονται και στα υπερβασικά.

Ο ρόλος της ύπαρξης των υπερβασικών πετρωμάτων αντικατοπτρίζεται στη χημική σύσταση των ιζηματογενών Fe-Ni-κοιτασμάτων. Οι γεωχημικές αναλύσεις των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων εμφανίζουν περιεκτικότητες στοιχείων (π.χ. Fe, Ni, Co, Cr) που παραπέμπουν σε υπερβασικά πετρώματα.

Τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα έχουν μεγάλη συγκέντρωση Fe, χαμηλές συγκεντρώσεις Al και πραγματοποιείται εμπλουτισμός τους κυρίως σε Ni, Cr και δευτερευόντως σε Co. Η ύπαρξη και η δυνατότητα εμπλουτισμού αυτών των στοιχείων διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο για τα Fe-Nιούχα κοιτάσματα και παράλληλα εμφανίζεται μία σαφής προτίμηση συγκέντρωσης στις ζώνες αποσάθρωσης λατερίτη. Τα λατεριτικά μεταλλεύματα που συνδέονται με υπερβασικά πετρώματα εμφανίζουν τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες Ni και Fe.

Επιπλέον, τα πρωτογενή λατεριτικά κοιτάσματα Ni εμφανίζουν παρόμοια ορυκτολογική σύσταση με τα δευτερογενή ιζηματογενή κοιτάσματα και αρκετά ορυκτά των λατεριτών έχουν εντοπιστεί σε ιζηματογενή Fe-Nιούχα κοιτάσματα.

Στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στην περιοχή της Λοκρίδας εμφανίζεται μία μικτή μεταλλοφορία κοιτασμάτων, τα οποία αποτελούνται από έναν ανώτερο βωξιτικό ή Fe-Al ορίζοντα και έναν κατώτερο σιδηρονικελιούχο ορίζοντα. Η συνύπαρξη των δύο αυτών μεταλλευμάτων οφείλεται στη τροφοδοσία διαφορετικού τύπου μητρικών πετρωμάτων. Αυτή η άποψη στηρίζεται στην ύπαρξη υψηλής περιεκτικότητας σε Ti και V του βωξιτικού σιδηρούχου αργλικού ορίζοντα, που συνηγορεί στην προέλευση του βωξιτικού υλικού από μητρικά πετρώματα βασικής

σύστασης. Τα μητρικά αυτά πετρώματα ανήκουν στα τεκτονικά μίγματα (Melange) ολόκληρης της περιοχής της Λοκρίδας (Αποστολίκας, 2009).

Ορυκτολογική σύσταση ιζηματογενών κοιτασμάτων

Τα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα ταξινομούνται με γνώμονα τα ιστολογικά τους χαρακτηριστικά σε δύο κύριες κατηγορίες (Αποστολίκας, 2009):

- Συμπαγές μετάλλευμα
- Πισολιθικό μετάλλευμα

Η ορυκτολογική σύσταση των μεταλλευμάτων είναι παρόμοια, όμως σε κάποια κοιτάσματα υπάρχουν μικρές διαφορές στα δευτερεύοντα κυρίως ορυκτά.

Σημαντική είναι η ύπαρξη σιδηρούχων ορυκτών στην δομή των μεταλλευμάτων. Αυτά τα ορυκτά είναι: ο αιματίτης $[(Fe_2O_3)]$ και ο γκαιτίτης $[(FeOOH)]$, ο ασβεστίτης $(CaCO_3)$, ο χρωμίτης $(FeCr_2O_4)$, ο χλωρίτης $[(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8]$, ο χαλαζίας $[(SiO_2)]$, και τα φυλλοπυριτικά όπως ο τάλκης $[(Mg_3(OH)_2Si_4O_{10})]$.

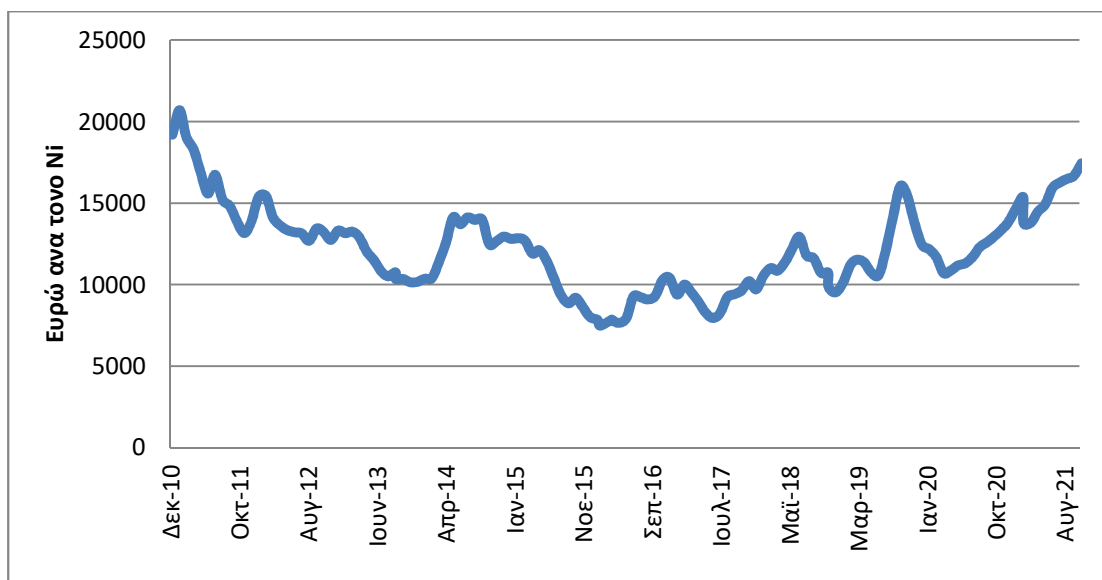
Τα κυρίαρχα ορυκτά της δομής είναι ο αιματίτης και ο γκαιτίτης. Ο χαλαζίας εμφανίζεται υπό μορφή κλαστικών τεμαχίων στην κύρια μάζα αλλά και στα πισοειδή (λιγότερο). Ο χρωμίτης, ο οποίος είναι ανθεκτικός στην αποσάθρωση, βρίσκεται υπό μορφή κλαστικών κόκκων και εμφανίζεται διάσπαρτος στην κύρια μάζα ή αποτελεί πυρήνα των πισολιθικών δομών του κοιτάσματος. Το νικέλιο στα μεταλλεύματα Ni-Fe είναι συνδεδεμένο με τα φυλλοπυριτικά ορυκτά (π.χ. χλωρίτη και τάλκη), τα οποία είναι διάσπαρτα στην κύρια μάζα. Επίσης, στο Ni εμπεριέχονται τα ορυκτά ασβολάνης, νεπουϊτης, και τακοβίτης. Τέλος, τα δευτερευόντως σιδηρούχα ορυκτά αποτελούν ένα κύριο παράγοντα δέσμευσης του Ni, όπου ο γκαιτίτης εντοπίζεται να έχει τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες (Αποστολίκας, 2009).

1.2.3. Παγκόσμια Βιομηχανία Νικελίου.

Οι κυριότερες χώρες παγκοσμίως για παραγωγή Ni είναι η Αυστραλία η Νέα Καληδονία, ο Καναδάς, η Βραζιλία, , η Κολομβία, η Κούβα, η Κίνα, η Ρωσία, η Ελλάδα και η Ν. Αφρική. (Εικόνα 2) Επιπλέον, οι σπουδαιότερες μονάδες μεταλλουργικής επεξεργασίας είναι στην Νορβηγία, Γαλλία, Ηνωμένο Βασίλειο, Φινλανδία και Ιαπωνία.

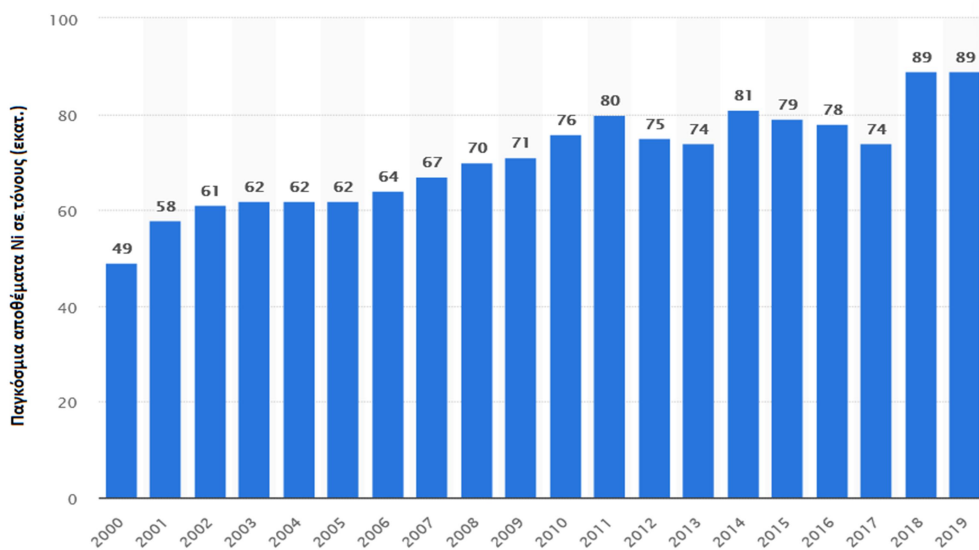


Εικόνα 2. Παγκόσμιος χάρτης ύπαρξης ορυκτού πλούτου νικελίου.(nickelinstitute.org)



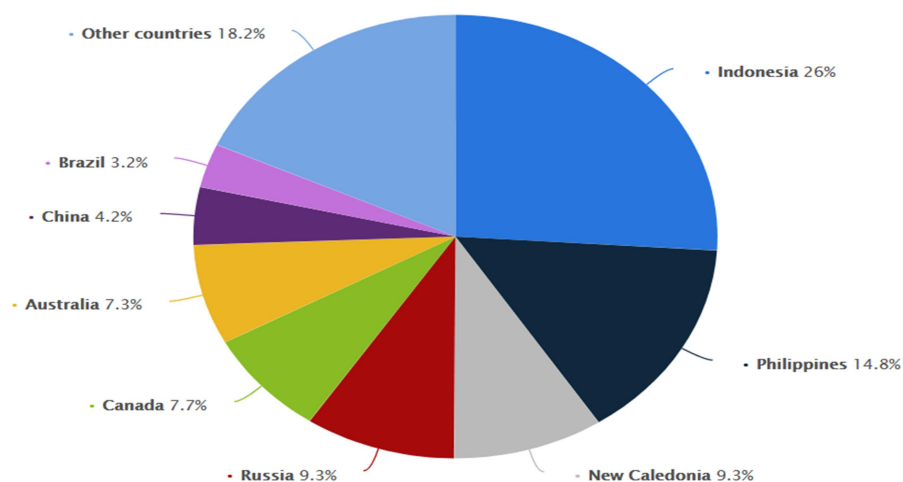
Διάγραμμα 1. Μεταβολή μηνιαίας τιμής Ni (€/ανά τόνο). (www.indexmundi.com)

Στο Διάγραμμα 1 φαίνεται η πορεία της τιμής του νικελίου από το 2011 έως το 2021. Αρχικά, παρατηρείται ότι εμφανίζεται μία τάση μείωσης της τιμής έως το 2016, ενώ στη συνέχεια μία τάση αύξησης. Από τον Ιανουάριο του 2011 έως τον Δεκέμβριο του 2020 παρατηρείται μία συνολική μείωση της τιμής του νικελίου κατά 27,87% (-5351,880 € από την αρχική τιμή). Γενικά, η τιμή του νικελίου κυμαίνεται περίπου στο 13k €/t. Τέλος, η σημερινή τιμή του νικελίου (Νοέμβριος 2021) είναι 17.441,75 €/t.



Διάγραμμα 2. Παγκόσμια αποθέματα νικελίου σε τόνους (εκατ.). (www.statista.com)

Το Διάγραμμα 2 εμφανίζονται τα αποθέματα Νι παγκοσμίως από το 2000 έως το 2019. Το 2000, τα αποθέματα νικελίου ήταν περίπου 49 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι ενώ μέχρι το 2019 αυξήθηκαν σε περίπου 89 εκατομμύρια τόνους.



Διάγραμμα 3. Ποσοστά παραγωγής νικελίου ανά χώρα παγκοσμίως το έτος 2018. (www.statista.com)

Το Διάγραμμα 3 δείχνει την κατανομή της παραγωγής νικελίου παγκοσμίως το 2018 ανά χώρα, με την Ινδονησία να κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο (26 %). Οι Φιλιππίνες είχαν την δεύτερη μεγαλύτερη παραγωγή (14,8 %).

Στην Ελλάδα το νικέλιο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μεταλλουργικά προϊόντα για την εγχώρια βιομηχανία. Η Γενική Μεταλλευτική και Μεταλλουργική

Εταιρεία ΛΑΡΚΟ (Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ) ιδρύθηκε από τον οραματιστή και πρωτοπόρο επιχειρηματία Πρόδρομο Αθανασιάδη Μποδοσάκη το 1963. Αποτελεί μία από τις πέντε μεγαλύτερες παραγωγούς σιδηρονικελίου παγκοσμίως. Το εργοστάσιο παράγει κοκκοποιημένο σιδηρονικέλιο υψηλής καθαρότητας, χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιείται αποκλειστικά στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα. Η εταιρεία εκμεταλλεύεται τα σιδηρομεταλλεύματα που βρίσκονται στους νομούς Εύβοιας, Λοκρίδας και Καστοριάς.



Εικόνα 3. Εικόνες από το μεταλλείο Καστοριάς (αριστερά) και Αγ. Ιωάννη (δεξιά). (<http://www.Larco.gr>)

Το μεταλλείο της Καστοριάς (Εικόνα 3 αριστερά) βρίσκεται δίπλα στα Αλβανικά σύνορα. Η εξόρυξη του μεταλλεύματος γίνεται επιφανειακά και η ετήσια παραγωγή φτάνει τους 300 χιλιάδες t με περιεκτικότητα σε Ni 1,4.

Το μεταλλείο του Αγίου Ιωάννη (Εικόνα 3 δεξιά) βρίσκεται στο νομό Λοκρίδας στην Στερεά Ελλάδα. Το μετάλλευμα εξορύσσεται από 3 επιφανειακές εκμεταλλεύσεις και η ετήσια παραγωγή ανέρχεται στους 700 χιλιάδες t με περιεκτικότητα 1.05 – 1.1 Ni.

Στην Εύβοια λειτουργούν πέντε επιφανειακά μεταλλεία εκμετάλλευσης. Η ετήσια παραγωγή μεταλλεύματος ανέρχεται σε 1.2 – 1.5 εκ. t, ενώ η μέση περιεκτικότητα σε Ni φτάνει το 1 – 1.03 % (www.larco.gr).

1.3. Κοβάλτιο

Η λέξη κοβάλτιο προέρχεται από τη γερμανική λέξη kobalt, από το goblin ή kobald, που εξηγείται ως "κακό πνεύμα". Το Co βρίσκεται σε ορυκτά του Cu και Ni καθώς και σε συνύπαρξη με το θείο και το αρσενικό σε κάποια ορυκτά, (π.χ. κοβαλτίτης και ερυθρίτης). Το όνομά του δόθηκε από τους ανθρακωρύχους καθώς πίστευαν ότι δεν είχε καμιά αξία και νόμιζαν ότι ήταν δηλητηριώδες, αφού μόλυνε τα άλλα γειτονικά ορυκτά εξαιτίας της περιεκτικότητας του σε θείο και αρσενικό. Ο Σουηδός χημικός Georg Brandt που απομόνωσε το κοβάλτιο απέδειξε ότι ήταν η πηγή για το μπλε χρώμα στο γυαλί (Narayana et. al, 2000).

Το χημικό στοιχείο κοβάλτιο (Cobaltum) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 27 και ατομικό βάρος 58,9332. Η θερμοκρασία τήξης και η θερμοκρασία βρασμού είναι 1495 °C και 2870 °C αντίστοιχα. Επιπλέον, ανήκει στην ομάδα της πρώτης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

Το κοβάλτιο, όπως και το νικέλιο, βρίσκεται στον φλοιό της Γης μόνο σε χημικά συνδεδεμένη μορφή, εκτός από κάποια μικρά κοιτάσματα που βρέθηκαν σε κράματα φυσικού μετεωρικού σίδηρου. Το ελεύθερο στοιχείο, που παράγεται από την αναγωγική τήξη, είναι ένα σκληρό, λαμπερό, ασημί-γκρι μέταλλο (Hamilton & Gopper, 1987).



Εικόνα 4. Μέταλλο κοβαλτίου (www.quali_C03_Co.htm)

1.3.1. Χρήσεις και εφαρμογές του κοβαλτίου

Όπως και το νικέλιο, το κοβάλτιο θεωρείται πολύ σημαντικό μεταλλικό προϊόν καθώς έχουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και είναι απαραίτητα για χρήση σε διάφορες εφαρμογές.

1.3.1.1. Κράματα

Τα κράματα που περιέχουν κοβάλτιο, έχουν καταναλώσει ιστορικά το μεγαλύτερο μέρος του κοβαλτίου που παράγεται παγκοσμίως (Feng et.al., 2021, Liu et. al., 2020). Η σταθερότητα θερμοκρασίας αυτών των κραμάτων τα καθιστά κατάλληλα για τις λεπίδες στροβίλων για τους στροβιλοκινητήρες και τους αεριωθούμενους κινητήρες αεροσκαφών, αν και τα κράματα με βάση το νικέλιο τα ξεπερνούν στην απόδοση. Τα κράματα με βάση το κοβάλτιο είναι επίσης ανθεκτικά στη διάβρωση και τη φθορά, καθιστώντας τα, όπως το τιτάνιο, χρήσιμα για την κατασκευή ορθοπεδικών εμφυτευμάτων που δε φθείρονται με την πάροδο του χρόνου. Τα κράματα κοβαλτίου χρησιμοποιούνται επίσης για τα οδοντικά προσθετικά ως χρήσιμο υποκατάστατο του νικελίου, το οποίο μπορεί να είναι αλλεργιογόνο (www.coblat-investingnews.com).

1.3.1.2. Μπαταρίες

Το οξείδιο του κοβαλτίου-λιθίου (LiCoO_2) όπως και του νικελίου χρησιμοποιείται ευρέως στις καθόδους μπαταριών ιόντων λιθίου. Οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου (NiCd) και νικελίου μετάλλου (NiMH) περιέχουν επίσης το κοβάλτιο για να βελτιώσουν την οξείδωση του νικελίου στην μπαταρία (Gim et. al., 2020).

Μία πιο πρόσφατη εφαρμογή για το κοβάλτιο και το νικέλιο είναι οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες για ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Η ζήτηση κοβαλτίου έχει πενταπλασιαστεί, γεγονός που καθιστά επείγουσα την εξεύρεση νέων πρώτων υλών σε πιο οικονομικά σταθερές περιοχές του κόσμου. Η ζήτηση κοβαλτίου για τα ηλεκτρικά οχήματα αυξήθηκε κατά 81% από το πρώτο εξάμηνο του 2018 στο πρώτο εξάμηνο του 2019 σε 7.200 τόνους (www.cobLat-investingnews.com).

1.3.1.3. Καταλύτες

Αρκετές ενώσεις κοβαλτίου είναι καταλύτες οξείδωσης και χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις που περιλαμβάνουν μονοξείδιο του άνθρακα (Zhong et. al., 2021).

1.3.1.4. Χρωστική ουσία

Πριν από τον 19ο αιώνα, το κοβάλτιο χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως χρωστική ουσία και κυρίως στην παραγωγή του μπλε γυαλιού και στη ζωγραφική (Zhang et. al., 2021).

1.3.1.5. Ραδιοϊσότοπα

Το κοβάλτιο-60 (Co-60 ή ^{60}Co) είναι χρήσιμο ως πηγή ακτίνων γ επειδή μπορεί να παραχθεί σε προβλέψιμες ποσότητες με υψηλή δραστηριότητα βομβαρδίζοντας το κοβάλτιο με νετρόνια. Έτσι παράγονται ακτίνες γ με ενέργεια 1,17 και 1,33 MeV.

Το κοβάλτιο χρησιμοποιείται σε ακτινοθεραπεία εξωτερικής δέσμης, αποστείρωση ιατρικών προϊόντων και ιατρικών αποβλήτων, επεξεργασία τροφίμων για αποστείρωση (ψυχρή παστερίωση) με ακτινοβολία, βιομηχανική ακτινογραφία (π.χ. ακτινογραφίες ελέγχου συγκόλλησης), μετρήσεις πυκνότητας (π.χ. σκυροδέματος) και σε διακόπτες λειτουργίας ηλεκτρικής αντλίας πλήρωσης δεξαμενών. Όμως, το αρνητικό του είναι ότι προκαλεί προβλήματα σε ανθρώπους λόγω ακτινοβολίας (Ounalli et. al.,2018).

1.3.1.6. Άλλες χρήσεις

Το κοβάλτιο χρησιμοποιείται στην ηλεκτρολυτική επίστρωση λόγω της ελκυστικής του εμφάνισης, της σκληρότητας και της αντοχής του στην οξείδωση. Χρησιμοποιείται επίσης ως βασικό αστάρι για σμάλτο πορσελάνης.

1.3.2. Παγκόσμια βιομηχανία κοβαλτίου

Οι κυριότερες χώρες παγκοσμίως σε παραγωγή Co είναι η Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό, η Αυστραλία, η Ρωσία, ο Καναδάς, η Κούβα, οι Φιλιππίνες, η Ν. Αφρική και η Μαδαγασκάρη (Πίνακας 3).

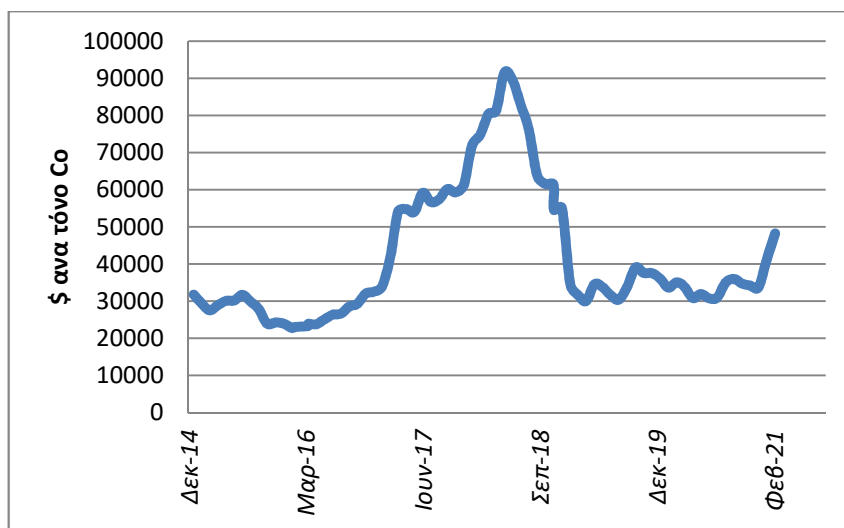
Πίνακας 3. Οι οκτώ μεγαλύτερες χώρες παραγωγής κοβαλτίου παγκοσμίως (www.nsenergybusiness.com)

Χώρες	t
Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό	100.000
Ρωσία	6.100
Αυστραλία	5.100
Φιλιππίνες	4.600
Κούβα	3.500
Μαδαγασκάρη	3.300
Παπούα Νέα Γουινέα	3.100
Καναδάς	3.000



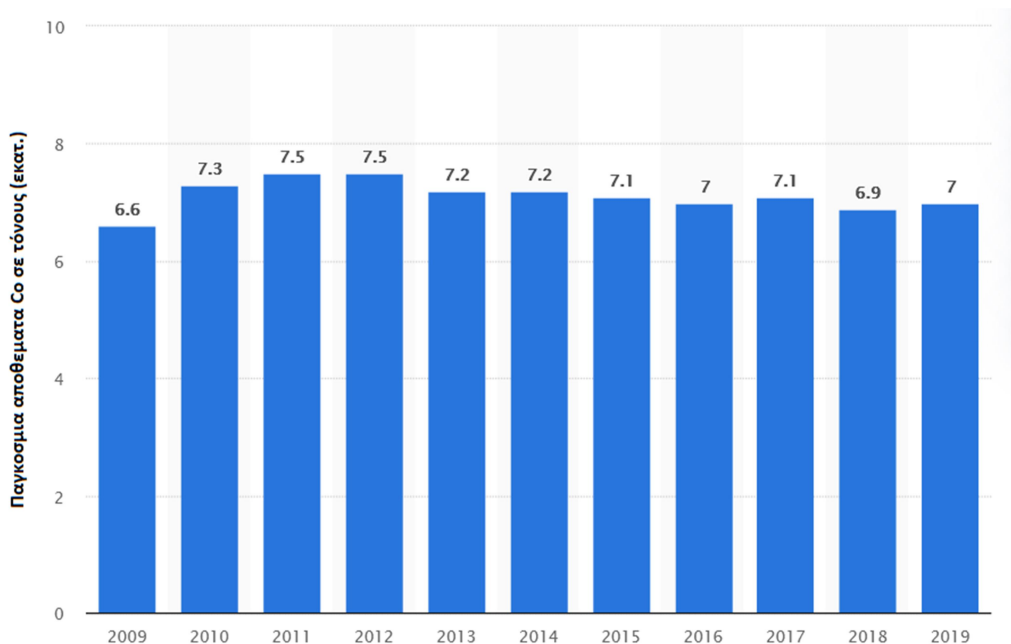
Διάγραμμα 4. Εξέλιξη παγκόσμιας παραγωγής Co (en.wikipedia.org)

Η διαχρονική εξέλιξη της παραγωγής κοβαλτίου φαίνεται στο Διάγραμμα 4. Παρατηρείται ότι μετά το 2000 η παραγωγή έχει μόνο ανοδική πορεία και το 2019 φτάνει τους 125.000 τόνους ανά χρόνο.



Διάγραμμα 5. Μηνιαία τιμή σε \$ ανά τόνο Co (www.lme.com)

Στο Διάγραμμα 5 φαίνεται η πορεία της τιμής του κοβαλτίου από τον Ιανουάριο του 2015 έως τον Φεβρουάριο του 2021. Αρχικά, παρατηρείται ότι μετά το 2016 εμφανίζεται μία ραγδαία αύξηση της τιμής του κοβαλτίου έως το 2018 όταν άρχισε η μείωση της. Κατά το τέλος του 2020 παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση της τιμής του. Γενικά, η μέση τιμή του από το 2015 έως το 2020 ήταν 60k \$/t. Τέλος, σήμερα η τιμή έχει φτάσει 48k \$/t.



Διάγραμμα 6. Παγκόσμια αποθέματα κοβαλτίου σε εκατ τόνους (www.statista.com)

Στο Διάγραμμα 6 παρατηρείται ότι τα συνολικά παγκόσμια αποθέματα κοβαλτίου ανήλθαν σε επτά εκατομμύρια τόνους το 2019. Παρόλο που το κοβάλτιο δεν είναι ιδιαίτερα σπάνιο και κατατάσσεται στην 32^η θέση της σπανιότητας των μετάλλων, έχει γίνει όλο και πιο σημαντικό προϊόν λόγω της χρήσης του σε μπαταρίες, καθώς και σε κράματα, χημικά και κεραμικά, τσιμέντου καρβιδίου και άλλα.

1.4. Κοιτάσματα Λατεριτών

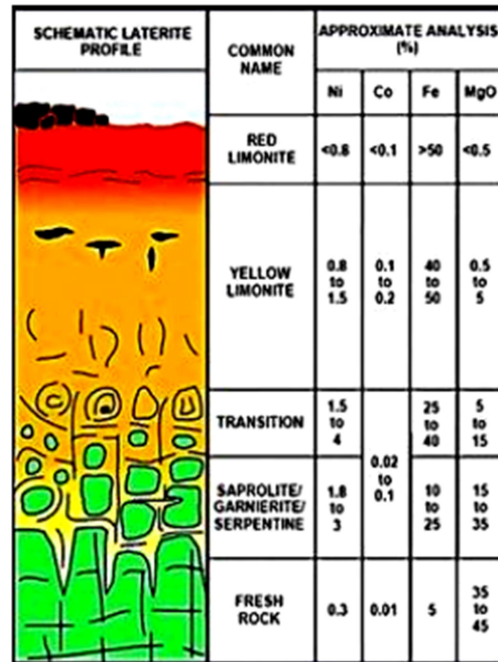
Ο λατερίτης αποτελεί προϊόν έντονης αποσάθρωσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Συγκεκριμένα αποτελεί προϊόν λατεριτίωσης υπερβασικών πετρωμάτων σε συνθήκες τροπικού ή ακόμα και υποτροπικού κλίματος και αποτελείται από οξειδία κυρίως γκαιτίτη, αιματίτη, Al – υδροξείδια, καολινίτη και χαλαζία. Τα κοιτάσματα αυτά έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε σίδηρο και αργίλιο.

1.4.1. Ταξινόμηση λατεριτικών νικελιούχων κοιτασμάτων

Οι λατερίτες με βάση την ορυκτολογία τους χαρακτηρίζονται ως σύνθετα υλικά. Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 5 τα νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα μπορούν να καταταγούν σε τρεις κατηγορίες: (Zevgolits et al., 2010)

- Κατηγορία Α: γαρνιεριτικού τύπου λατερίτες (Fe <12 % και MgO μεγαλύτερο του 25 %).

- Κατηγορία Β: λειμωνιτικού τύπου λατερίτες (μεγάλη συγκέντρωση σε Fe από 15 έως 32 % ή >32 % και MgO μικρότερο του 10%).
- Κατηγορία Γ: ενδιάμεσου τύπου λατερίτες, οι οποίοι εμφανίζονται ενδιάμεσα του γαρνιεριτικού και λειμωνιτικού τύπου κοιτασμάτων (Fe από 12 έως 15 % και MgO 25 έως 35 % ή 10 έως 25 %).



Εικόνα 5. Απεικόνιση γεωλογικού σχηματισμού λατεριτικών πετρωμάτων (CSA Global).

Οι ζώνες που διακρίνονται στα λατερικά εδάφη είναι τρεις. Η εξέλιξη τους από την επιφάνεια έως το βαθύτερο ορίζοντα είναι (Golightly, 1979):

- Ζώνη λειμωνίτη
- Αργλική ζώνη
- Ζώνη σαπρολίτη

Τέλος, τα λατεριτικά κοιτάσματα που περιέχουν νικέλιο διακρίνονται σε τρεις τύπους:

- Ένυδρα πυριτικά κοιτάσματα: επικρατούν στη ζώνη του σαπρολίτη. Το Ni είναι στα ένυδρα νικελιομαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά (γαρνιεριτικά).
- Αργιλο-πυριτικά κοιτάσματα: επικρατούν στην αργλική ζώνη. Το Ni είναι συνδεδεμένο με αργλικά ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη.

- Κοιτάσματα οξειδίων (oxides) (λειμωνιτικά) : αναπτύχθηκαν επί των δουνιτών και είναι στη λειμωνιτική ζώνη όπου το Ni συνδέεται με υδροξείδια του Fe.

1.4.2. Εγγχώρια νικελιούχα κοιτάσματα

Τα κυριότερα εγχώρια Ni-ούχα κοιτάσματα εμφανίζονται στην κεντρική και στη Β. Ελλάδα. Συγκεκριμένα, συναντώνται στην περιοχή της Λοκρίδας, της Εύβοιας, της Πάρνηθας, στην Ιεροπηγή Καστοριάς, στο Βέρμιο, στο Παλαιοχώρι Γρεβενών και στην Έδεσσα, όπως παρουσιάζεται στον γεωλογικό χάρτη. Οι δευτερεύουσας σημασίας εμφανίσεις είναι στη Σκύρο, στην Φθιώτιδα, στη Λέσβο, Ν. Βέρμιο και στην Ημαθία (Εικόνα 6).



Εικόνα 6. Χάρτης απεικόνισης λατεριτικών κοιτασμάτων της Ελλάδας (τροποποιημένη, Eliopoulos et al., 2012)

Τα σημαντικότερα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα Ni είναι αυτά της περιοχής της Λοκρίδας, της Εύβοιας και της Καστοριάς.

Στο Πίνακα 4 παρατίθενται οι χημικές συστάσεις των τριών βασικών εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων Ni της Ελλάδας.

Πίνακας 4. Τυπική χημική σύσταση λατεριτών από Ελληνικά μεταλλεία (Ζευγώλης, 2014)

Στοιχείο	Μεταλλείο Αγίου Ιωάννη Λοκρίδας	Μεταλλείο Εύβοιας	Μεταλλείο Καστοριάς
	(%)	(%)	(%)
Fe ₂ O ₃	49,2	47,1	27,8
Fe _{tot}	33,7	33	19,4
SiO ₂	20,1	32,2	34
CaO	4,8	2,2	6,1
MgO	2,5	3,1	13,4
Al ₂ O ₃	11,6	6,2	1,9
Cr ₂ O ₃	2,4	2,8	1,2
MnO ₃	0,3	0,4	0,4
Απώλεια πύρωσης	8,8	4,5	13,6
Ni	1,12	1,02	1,42
Co	0,06	0,05	0,06
Σύνολο	101,1	99,8	100,5

Με βάση τη τυπική χημική σύσταση των Zevgolis et al. (2010), που προαναφέρθηκε στο παραπάνω υποκεφάλαιο (1.4.1), συμπεραίνεται ότι:

- Τα μεταλλεύματα Εύβοιας και Λοκρίδας ανήκουν στην Κατηγορία Β. Αποτελούν δηλαδή μεταλλεύματα λειμωνιτικού τύπου με περιεκτικότητα σε Fe > 32% και σε MgO < 10%,
- Τα μεταλλεύματα της Καστοριάς ανήκουν στην Κατηγορία Γ. Αποτελούν κοιτάσματα ενδιάμεσου τύπου με περιεκτικότητα σε MgO περίπου 13.4%.

Τέλος, στο Πίνακα 4 παρατηρείται ότι τα κοιτάσματα της Καστοριάς περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό σε Ni (1,42 %), συγκριτικά με αυτά του Αγίου Ιωάννη (1,12%) και της Εύβοιας (1,02%).

1.4.2.1. Κοιτάσματα Λοκρίδας

Στην περιοχή της Λοκρίδας παρατηρούνται κοιτάσματα της Υποπελαγονικής ζώνης. Χαρακτηριστικό των κοιτασμάτων αυτών είναι ότι αποτελούνται από ένα ευρύ

φάσμα διαφορετικών μορφών μεταλλοφορίας και ταυτόχρονα αντιπροσωπεύουν σχεδόν όλο το σύνολο των διαφόρων τύπων μεταλλευμάτων Ni.

Στην Τσούκα, στο Λούσι και στο Ακραίφνιο εμφανίζονται λατεριτικά πρωτογενή μεταλλεύματα. Τα κοιτάσματα στην Τσούκα, και στο Λούσι διακρίνονται ως δύο ορίζοντες, ένα σαπρολιτικό και ένα λειμωνιτικό. Στο κοίτασμα του Ακραιφνίου απουσιάζει η σαπρολιτική ζώνη και υπάρχει μόνο η λειμωνιτική. Το Ni υπάρχει και στους δύο ορίζοντες, όμως η σαπρολιτική ζώνη έχει μεγαλύτερες περιεκτικότητες νικελίου. Οι ορίζοντες αυτοί βρίσκονται κάτω από ένα στρώμα ασβεστόλιθων του Ανώτερου Κρητιδικού.

Στις περιοχές Αγίου Ιωάννη, της Κωπαΐδας και ενός τμήματος του Νησιού υπάρχουν καρστικού τύπου κοιτάσματα ιζηματογενούς προέλευσης. Το κοίτασμα νικελίου αναπτύσσεται με την μορφή στρώματος ή φακών πάνω από μια παλαιοκαρστική επιφάνεια ωολιθικών ανθρακικών πετρωμάτων Ιουρασικού σε συμφωνία στρώσης με ασβεστόλιθους Άνω Κρητιδικού. Η εξέλιξη των κοιτασμάτων χαρακτηρίζεται από εναλλαγές στρωμάτων Fe-Nιούχου μεταλλεύματος με ένα φάσμα λιθοτύπων (Αποστολίκας, 2007).

1.4.2.2. Κοιτάσματα Εύβοιας

Τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα της Υποπελαγονικής ζώνης εμφανίζονται γενικότερα στις περιοχές της Κεντρικής Ελλάδας. Στο Βόρειο-Βορειοανατολικό σημείο της Εύβοιας εμφανίζονται μεγάλα ιζηματογενή κοιτάσματα με την μορφή στρωματοειδών φακών και στρωμάτων. Τα ιζηματογενή αυτά κοιτάσματα υπόκεινται των Άνω Κρητιδικών ασβεστόλιθων και υπέρκεινται από οφιολίθων. Ο τύπος της μεταλλοφορίας είναι πισολιθικός ή συμπαγής όπου εμφανίζονται κλαστικά θραύσματα πυριτιολίθων. Τέλος, εντός του μεταλλεύματος υπάρχουν φακοειδείς – στρωματοειδείς ενστρώσεις από πυριτιόλιθους (Αποστολίκας, 2009).

1.4.2.3. Κοιτάσματα Ιεροπηγής και Παλαιοχωρίου Καστοριάς

Η γεωλογική δομή της Ιεροπηγής στην Καστοριά χαρακτηρίζεται από σχηματισμούς της Υποπελαγονικής ζώνης. Το κοίτασμα της Καστοριάς αναπτύσσεται σε σερπεντινίτες και στο πάνω μέρος τους καλύπτεται από Μειοκαινικά ιζήματα της Μεσοελληνικής αύλακας (ασβεστολιθικά-οφιολιθικά κροκαλοπαγή, ψαμμίτες και μάργες). Η μεταλλοφορία είναι κλασικός λατεριτικός φλοιός αποσάθρωσης όπου

εμφανίζονται όλες οι ζώνες του (σιδηρούχο κάλυμμα – γκαιτιτική – νοντρονιτική – σαπρολιτική ζώνη) και αποτελεί την μεγαλύτερη γνωστή μεταλλοφορία του Ελλαδικού χώρου. Το μεταλλοφόρο κοίτασμα της Καστοριάς εμφανίζεται υπό μορφή μεγάλου μεγέθους φακών. Χαρακτηριστικό της μεταλλοφορίας αυτής αποτελούν οι εναλλαγές που υπάρχουν στην κατανομή του Νι σε όλες τις κατευθύνσεις ανάπτυξης της μεταλλοφορίας (οριζόντια-κατακόρυφη). Ο σχηματισμός των πρωτογενών λατεριτικών κοιτασμάτων των περιοχών αυτών πραγματοποιήθηκε κατά τη χρονική περίοδο της δεύτερης λατεριτίωσης των υπερβασικών πετρωμάτων της Ελλάδος (Αποστολίκας, 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.Εκχύλιση

2.1. Εξαγωγική Μεταλλουργία

Ο τομέας της εξαγωγικής μεταλλουργίας περιλαμβάνει τρεις επιστημονικούς κλάδους:

- **Πυρομεταλλουργία:** Χρήση θερμικών μεθόδων για την επεξεργασία μεταλλευμάτων για την εξαγωγή επιθυμητών μεταλλικών συστατικών.
- **Υδρομεταλλουργία:** Χρήση υδατικών διαλυμάτων για την εξαγωγή επιθυμητών μεταλλικών συστατικών.
- **Ηλεκτρομεταλλουργία:** Χρήση ηλεκτρικού ρεύματος για την ανάκτηση μεταλλικών συστατικών και καθαρισμό των μετάλλων.

2.1. Ο κλάδος της υδρομεταλλουργίας

Η υδρομεταλλουργία αποτελεί τον κλάδο της μεταλλουργίας ο οποίος ασχολείται με την εκλεκτική εξαγωγή καθαρών μετάλλων ή ενώσεων τους σε υγρή φάση. Οι κύριες διεργασίες της υδρομεταλλουργίας είναι:

- **Εκχύλιση:** Εκλεκτική διαλυτοποίηση μεταλλικών συστατικών από μεταλλεύματα.
- **Καταβύθιση:** Εκλεκτική ανάκτηση μεταλλικών συστατικών από τα διαλύματα.

Μεταξύ των δύο αυτών διεργασιών στο διάλυμα της εκχύλισης θα πραγματοποιηθεί διήθηση, καθαρισμός και σε κάποιες περιπτώσεις συμπύκνωση. Επίσης, σε συγκεκριμένα στάδια της διαδικασίας της εκχύλισης είναι πιθανόν να χρησιμοποιηθεί ένα οξειδωτικό αντιδραστήριο (Κομνίτσας, 2010) .

2.1.1. Εφαρμογές υδρομεταλλουργίας

Ο κλάδος της υδρομεταλλουργίας, στις μέρες μας, έχει αναπτυχθεί πολύ και εφαρμόζεται συχνά στη μεταλλουργία. Οι εφαρμογές της είναι κυρίως (Κομνίτσας, 2010):

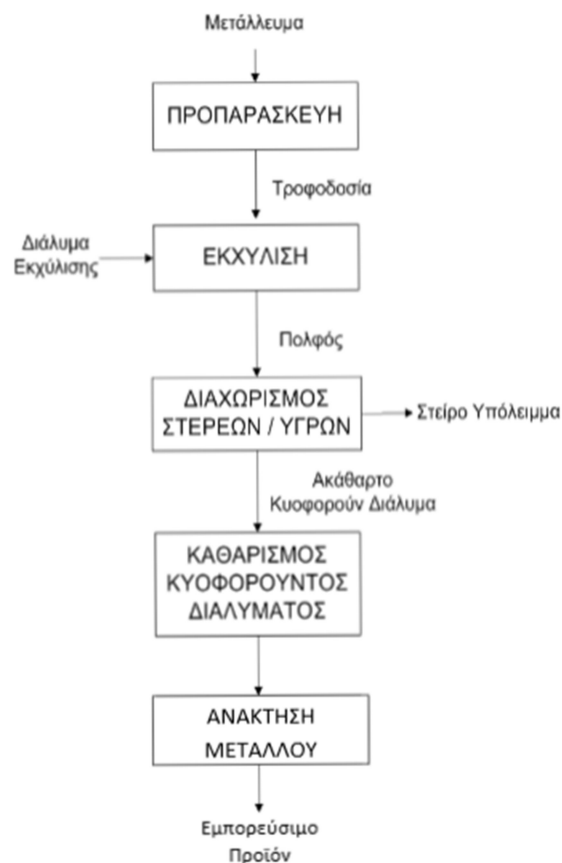
- Για την εξαγωγή μετάλλων όπως είναι, το νικέλιο, ο χαλκός, το κάδμιο και ο χρυσός σε καθαρή μορφή.
- Για την εξαγωγή καθαρών ενώσεων όπου στην συνέχεια για να παραχθεί το επιθυμητό μέταλλο πραγματοποιείται άλλη μεταλλουργική μέθοδος.

Τέτοιου είδους ενώσεις είναι του αλουμινίου, του ουρανίου και του μαγνησίου.

- Για τη δυνατότητα χημικού εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται χρήσιμες προσμίξεις που υπάρχουν στην μάζα του αρχικού υλικού. Τέτοιου είδους εμπλουτισμός πραγματοποιείται στην επεξεργασία του ιλμενίτη για την εξαγωγή συνθετικού ρουτιλίου.

Γενικά, η πιο χρήσιμη συμβολή της υδρομεταλλουργίας στην εποχή μας είναι η εφαρμογή της στην αξιοποίηση φτωχών (μικρής περιεκτικότητας) μεταλλευμάτων σε χρήσιμα μέταλλα. Τέτοιου είδους μεταλλεύματα στη Ελλάδα είναι οι Ελληνικοί λατερίτες. Η επεξεργασία και η αξιοποίηση τους γίνεται με υδρομεταλλουργικές μεθόδους ώστε να είναι πιο οικονομική σε σχέση με τις μεθόδους της πυρομεταλλουργίας που έχουν πιο υψηλό κόστος.

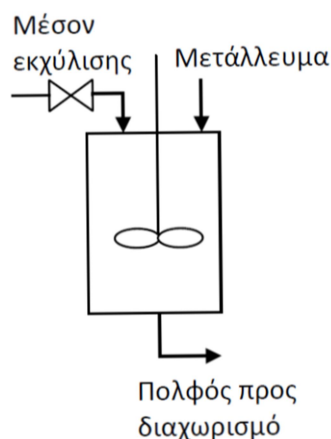
Τα στάδια της υδρομεταλλουργικής μεθόδου φαίνονται στην Εικόνα 7:



Εικόνα 7. Απλοποιημένο γενικό διάγραμμα ροής για οποιαδήποτε υδρομεταλλουργική μέθοδο (Αγατζινη-Λεοναρδου, 2016)

2.2. Εκχύλιση

Η διεργασία της εκχύλισης ασχολείται με την εκλεκτική διαλυτοποίηση ενός μεταλλεύματος ή συμπυκνώματος (στερεά φάση) χρησιμοποιώντας ένα μέσο εκχύλισης υγρής φάσης. Για να διεξαχθεί η εκχύλιση γίνεται ανάμιξη της στερεάς με την υγρή φάση σε αντιδραστήρες για την δημιουργία ενός πολφού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.



Εικόνα 8. Απλοποιημένη απεικόνιση δημιουργίας πολφού εκχύλισης (Αγατζίνη-Λεοναρδου, 2016)

Η εκχύλιση αποσκοπεί στην εξαγωγή ενός χρήσιμου μετάλλου από ένα μετάλλευμα ή συμπύκνωμα μέσα από τη διαδικασία της διαλυτοποίησής του. Το επιθυμητό μεταλλικό συστατικό μεταφέρεται από την στερεή στην υγρή φάση με την μορφή ιόντος.

Στην συνέχεια, το υγρό από την εκχύλιση διηθείται ώστε να απομακρυνθούν τα στερεά λεπτομερή σωματίδια του υλικού και έπειτα εφαρμόζεται ο κατάλληλος καθαρισμός για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ιόντων. Για την ανάκτηση του επιθυμητού μετάλλου εφαρμόζονται διάφοροι μέθοδοι όπως είναι η ηλεκτρόλυση, η καταβύθιση, η ρόφηση κ.α.. Ως τελικό στάδιο της εκχύλισης πραγματοποιείται ο καθαρισμός του ίδιου του επιθυμητού μετάλλου (Κομνίτσας, 2010)

Η εκχύλιση επηρεάζεται κυρίως από φυσικούς και χημικούς παράγοντες. Οι κύριοι παράγοντες είναι (van der Sloot et al., 1997):

- Το κοκκομετρικό μέγεθος του μεταλλεύματος ή συμπυκνώματος που θα τεθεί υπό εκχύλιση.
- Ο ρυθμός ροής του υγρού εκχύλισης καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

- Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση του υγρού εκχύλισης.
- Το pH του διαλύματος εκχύλισης
- Το οξειδωτικό δυναμικό Eh του διαλύματος εκχύλισης
- Η θερμοκρασία και η πίεση καθ' όλη τη διάρκεια της εκχύλισης
- Η ομοιογένεια και ετερογένεια των ορυκτολογικών φάσεων στο στερεό υλικό
- Το πορώδες του υλικού και
- Τέλος, η χρονική διάρκεια της διαδικασίας της εκχύλισης

Σύμφωνα με την μελέτη των Quast et. al., (2013) η κοκκομετρία των σωματιδίων του μεταλλεύματος διαδραματίζει ένα σημαντικό παράγοντα στην καλύτερη αποτελεσματικότητα της εκχύλισης. Η εκχύλιση σχετίζεται άμεσα με την επιφάνεια που εκτίθεται στο εκχυλιστικό αντιδραστήριο. Η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης του μεταλλεύματος μειώνεται όταν η περιοχή της επιφάνειας της στερεάς εκχυλιζόμενης φάσης περιορίζεται α) από το μέσο κοκκομετρικό μέγεθος των σωματιδίων, β) από την δομή των εσωτερικών πόρων της στερεάς φάσης καθώς και γ) από το λόγο της κοκκομετρίας των σωματιδίων προς τον συνολικό όγκο του μεταλλεύματος. Γενικά, η ταχύτερη διαλυτοποίηση στην επιφάνεια του κόκκου πραγματοποιείται όταν χρησιμοποιούνται λεπτόκοκκα σε μέγεθος σωματίδια, τα οποία έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια. Τέλος, το πορώδες του μεταλλεύματος καθορίζει και ελέγχει την ταχύτητα ροής του υγρού μέσου εκχύλισης μέσα από τα σωματίδια του υπό εκχύλιση στερεού. Στη περίπτωση που το υπό εκχύλιση υλικό έχει μικρό πορώδες και μικρή διαπερατότητα προκαλεί μικρή ταχύτητα ροής του υγρού εκχύλισης μέσα στην μάζα του υλικού (van der Sloot et al., 1997).

Στην πειραματική έρευνα του Quast et. al., (2013) παρατηρήθηκε ότι ανακτήσεις 90 % σε Ni και 80 % σε Co επιτεύχθηκαν σε μεταλλεύματα με κοκκομετρικό μέγεθος κάτω από 38 μm , με μέγεθος συσσωμάτων 5-40 mm, ενώ σε μεγαλύτερου μεγέθους μεταλλεύματα παρατηρήθηκε περίπου 10 % μείωση της ανάκτησης των στοιχείων αυτών.

Γενικά, η μέθοδος της εκχύλισης μπορεί να εφαρμοστεί στις πρώτες ύλες που φαίνονται στο Πίνακα 5 παρακάτω:

Πίνακας 5. Πρώτες ύλες που υπόκεινται σε εκχύλιση (Κορνίτσας, 2010)

Πρώτη Ύλη	Παράδειγμα
-----------	------------

Μέταλλα	Αυτοφυή μέταλλα: Au, Ag, Cu ομάδα Pt Με αναγωγή οξειδίων: Cu, Ni, Co
Οξείδια	Βωξίτης, λατερίτης, μεταλλεύματα ουρανίου, οξειδωμένα μεταλλεύματα χαλκού κ.α
Μικτά οξείδια	Χρωμίτης, τανταλίτης, ιλμενίτης, βολφραμίτης κ.α
Θειούχες ενώσεις	Πρωτογενή μέταλλα: Cu, Pb, Zn, Ni
Σεληνίδια και τελλουρίδια	Ψύες ανόδων ηλεκτρόλυσης χαλκού
Ενώσεις αρσενικού	Μεταλλεύματα Ni, Cu και speisss (ενώσεις As)
Φωσφορικά	Φωσφορικά πετρώματα, άμμος μοναζίτη
Πυριτικά	Άργιλοι, μεταλλεύματα βηρυλλίου, σερπεντίνης, νεφελίνης κ.α
Χλωριούχες και θεικές ενώσεις	Αλίτης, φρύγμα σιδηροπυρίτη, αναθρακικό κάλιο
Ανθρακικά	Τρόνα
Βορικά	Βόρακας

2.2.1 Διαλύματα εκχύλισης

Οι κύριοι παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο για την επιλογή του υγρού εκχύλισης που θα χρησιμοποιηθεί σε μία έρευνα είναι (Αγατζίνη Λεονάρδου, 2016):

- Κόστος
- Δραστικότητα
- Εκλεκτικότητα
- Ανακτησιμότητα

Ως διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιείται το νερό, τα διαλύματα βάσεων ή οξέων και τα διαλύματα αλάτων.

1) Υδωρ

Το νερό αποτελεί τον ιδανικότερο διαλύτη για μία εκχύλιση καθώς είναι οικονομικά φθηνό και έχει μη διαβρωτικό χαρακτήρα. Το νερό όμως είναι αποτελεσματικό μόνο για την εκχύλιση υδατοδιαλυτών θειικών και χλωριούχων ενώσεων.

2) Διαλύματα οξέων

Η χρήση των διαλυμάτων οξέων ως υγρό της εκχύλισης αποτελεί την πιο συχνή επιλογή. Πιο αναλυτικά:

I. Θειικό Οξύ (H₂SO₄)

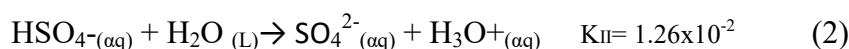
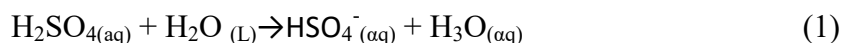
Το θειικό οξύ χρησιμοποιείται κυρίως για την εκχύλιση μεταλλευμάτων Ni, Co, Cu, Zn, σε πρώτες ύλες θειούχων μεταλλευμάτων Cu,

Pb, Zn, Ni, σε οξειδία μεταλλευμάτων ουρανίου και φωσφορικά για να παραχθούν φωσφορικά λιπάσματα κ.α.

Στα πειράματα εκχύλισης με θειϊκό οξύ χρησιμοποιείται κυρίως:

- a) το αραιό οξύ ή
- b) πυκνό οξύ (περιεκτικότητα > 60-70 %)

Το αραιό θειϊκό οξύ αποτελεί ένα ισχυρό οξύ που διίσταται σε δύο στάδια σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις (1) και (2):



Το πυκνό θειϊκό οξύ αποτελεί ένα ασθενές οξύ και αποτελεί ένα ασθενή ηλεκτρολύτη καθώς έχει χαμηλή διάσταση σε ιόντα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

II. Υδροχλωρικό Οξύ (HCl)

Αποτελεί ένα έντονα διαβρωτικό οξύ εξαιτίας της πλήρους διάστασής του και παράλληλα παρατηρείται ότι τα χλωριούχα προϊόντα διάβρωσης είναι άκρως ευδιάλυτα και η απομάκρυνσή τους υλοποιείται πολύ εύκολα.

III. Νιτρικό Οξύ (HNO₃)

Το HNO₃ αποτελεί ένα οξειδωτικό οξύ όπου χρησιμοποιείται συχνά για την εκχύλιση θειούχων μεταλλευμάτων.

IV. Υδροφθορικό Οξύ (HF)

Όταν κανένα από τα παραπάνω οξέα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να γίνει η εκχύλιση κάποιου μεταλλεύματος τότε χρησιμοποιείται το υδροφθορικό οξύ π.χ. εκχύλιση νιοβίου (Nb) και τανταλίου (Ta).

3) **Διαλύματα Βάσεων**

I. Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH)

Η πιο συχνή του χρήση είναι στην εκχύλιση υπό πίεση βωξιτών με τη μέθοδο Bayer και στην εκχύλιση υπό πίεση μεταλλευμάτων βολφραμίτη.

II. Υδροξείδιο του Αμμωνίου (NH₄OH)

Το NH₄OH χαρακτηρίζεται ως ένα αποδοτικό διάλυμα εκχύλισης. Ως χαρακτηριστικό της αμμωνίας αποτελεί η ιδιότητα της να σχηματίζει ευδιάλυτα σύμπλοκα με Cu, Ni και Co. Επιπλέον, το υδροξείδιο του

αμμωνίου χρησιμοποιείται συχνά στην εκχύλιση οξειδωμένων μεταλλευμάτων χαλκού, τα οποία εμπεριέχουν στείρα ευδιάλυτα ορυκτά.

Συγκριτικά η εκχύλιση χρησιμοποιώντας διαλύματα βάσεων πλεονεκτεί έναντι της χρήσης οξέων διαλυμάτων. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης διαλυμάτων βάσεων είναι τα εξής:

- Δεν προκαλεί σημαντικά προβλήματα διάβρωσης.
- Αποτελεί την καταλληλότερη επιλογή για τα μεταλλεύματα που εμπεριέχουν στείρα ανθρακικά ορυκτά.
- Τα διαλύματα βάσεων υλοποιούν εκλεκτική εκχύλιση ορυκτών καθώς αυτά δε διαλύουν τα ορυκτά του σιδήρου που βρίσκονται στα μεταλλεύματα.

4) Διαλύματα Αλάτων

- Θεϊικός σίδηρος (III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)

Ο θεϊικός σίδηρος (III) χρησιμοποιείται για τη εκχύλιση θειούχων ορυκτών από μεταλλεύματα.

- Ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3)

Το ανθρακικό νάτριο χρησιμοποιείται για την εκχύλιση μεταλλευμάτων που περιέχουν ουράνιο.

- Κυανιούχο νάτριο (NaCN)

Το κυανιούχο νάτριο χρησιμοποιείται για την εκχύλιση Au και Ag.

- Χλωριούχο νάτριο (NaCl)

Το χλωριούχο νάτριο χρησιμοποιείται κυρίως για την εκχύλιση του αγγλεσίτη (PbSO_4).

- Θειούχο νάτριο (Na_2S)

Το θειούχο νάτριο σχηματίζει διαλυτά πολυσουλφίδια για την εκχύλιση θειούχων ορυκτών σε μεταλλεύματα.

- Θειοθειϊκό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

Το θειοθειϊκό νάτριο χρησιμοποιείται στην εκχύλιση AgCl που αποτελεί προϊόν φρύξης μεταλλευμάτων του Ag.

2.2.2. Τεχνικές εκχύλισης

Η επιλογή της μεθόδου εκχύλισης γίνεται με βάση την ποιότητα της πρώτης ύλης (μεταλλεύματος), δηλαδή την περιεκτικότητα του επιθυμητού μεταλλικού συστατικού, καθώς και την ευκολία της ως προς την εκχυλισιμότητάς της.

Οι μέθοδοι εκχύλισης κατηγοριοποιούνται με βάση τον τρόπο που το υγρό εκχύλισης έρχεται σε επαφή με το μέταλλευμα ή συμπύκνωμα. Οι πιο κοινές τεχνικές είναι οι παρακάτω (Κομνίτσας, 2010):

A. Μέθοδοι διείσδυσης του υγρού διαλύματος στην μάζα του μεταλλεύματος

I. Επί τόπου εκχύλιση (Leaching in place)

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται συνήθως σε μεταλλεύματα τα οποία έχουν πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε επιθυμητό μεταλλικό συστατικό. Αρχικά, το μέταλλευμα υπόκειται σε θραύση και στη συνέχεια γίνεται επί τόπου εκχύλιση για μεγάλο χρονικό διάστημα.

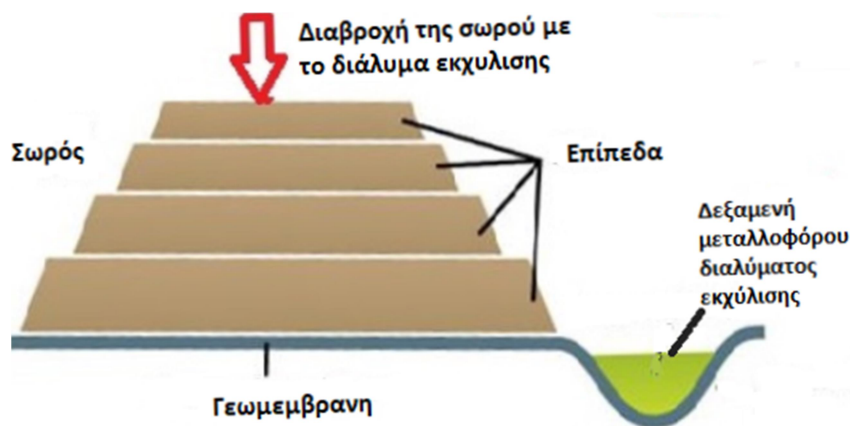
Επιπλέον, λόγω της καλής αποτελεσματικότητάς της, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται και σε μεταλλεύματα με υψηλή περιεκτικότητα σε επιθυμητό συστατικό.

Γενικότερα, ένα μεταλλοφόρο κοίτασμα για να θεωρηθεί κατάλληλο για να εφαρμοστεί η μέθοδος επί τόπου εκχύλισης θα πρέπει να είναι διαπερατό ώστε να εισχωρήσει το υγρό διάλυμα της εκχύλισης και ταυτόχρονα να είναι εντός αδιαπέραστων πετρωμάτων για να μην υπάρξει απώλεια του διαλύματος στα γειτονικά πετρώματα.

II. Εκχύλιση σε σωρούς (Dump/ heap leaching)

Η διαδικασία εκχύλισης σε σωρούς χαρακτηρίζεται ως μία απλή διαδικασία ανάκτησης επιθυμητών μετάλλων από μεταλλεύματα. Για να μπορέσει να εφαρμοστεί η τεχνική αυτή πρέπει αρχικά να απομακρυνθεί από την περιοχή η βλάστηση και να γίνει επίπεδη με μία μικρή κλίση. Στην συνέχεια, η περιοχή συμπίεζεται και καλύπτεται με ασφαλτό ή με ένα εύκαμπτο πλαστικό επίστρωμα (αδιαπέρατη γεωμεμβράνη). Έπειτα, το μέταλλευμα που θα εκχυλιστεί θραύεται και μεταφέρεται στην περιοχή όπου συγκεντρώνεται σε μορφή σωρών ύψους περίπου 10-15m. Το υγρό διάλυμα της εκχύλισης ψεκάζεται από την πάνω μεριά του σωρού,

διαπερνά όλη την μάζα της πρώτης ύλης και συλλέγεται από αγωγούς που βρίσκονται στο κάτω μέρος της εγκατάστασης. Το μεταλλοφόρο αυτό διάλυμα στη συνέχεια επεξεργάζεται ώστε να ανακτηθούν τα χρήσιμα μέταλλα. Ένα απλοποιημένο διάγραμμα εκχύλισης σε σωρούς παρουσιάζεται στην Εικόνα 9.



Εικόνα 9. Απλοποιημένο διάγραμμα μεθόδου εκχύλισης σε σωρούς (oryktos.blogspot.com)

Μέχρι σήμερα, η εκχύλιση μεταλλευμάτων σε σωρούς έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε διάφορα είδη πετρωμάτων όπως είναι οι εβαπορίτες αλλά και σε φτωχά μεταλλεύματα χαλκού, αργύρου, χρυσού και ουρανίου. Η μέθοδος αυτή έχει μεγάλες δυνατότητες αφού πολλά χρήσιμα μέταλλα μπορούν να εκχυλιστούν εύκολα με τη χρήση κατάλληλων αντιδραστηρίων. Γι'αυτό το λόγο μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχτεί πολλές τεχνικές εκμετάλλευσης μεταλλευμάτων με σκοπό την ανάκτηση μετάλλων όπως είναι ο μόλυβδος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, το αλουμίνιο, ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο (Maweja et. al., 2010; Wu et. al., 2007).

Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής στα λατεριτικά μεταλλεύματα αποτελεί μία περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο εκμετάλλευσης. Η εφαρμογή της διαδικασίας χαρακτηρίζεται ως απλή και οι διεργασίες θεωρούνται καθιερωμένες στην βιομηχανία. Επιπλέον, έχει χαμηλό κόστος κεφαλαίου συγκριτικά με τις εναλλακτικές υδρομεταλλουργικές μεθόδους, καθώς απαιτεί σχετικά φθηνό εξοπλισμό. Τέλος, τα μέταλλα που ανακτώνται από τα λατερικά μεταλλεύματα (π.χ. νικέλιο και κοβάλτιο κ.α.) χαρακτηρίζονται ως μέταλλα υψηλής ποιότητας. Συμπερασματικά, η

εφαρμογή της μεθόδου θα δώσει την δυνατότητα εκμετάλλευσης φτωχών Ελληνικών λατεριτών.



Εικόνα 10. Εκχύλιση λατεριτών σε σωρούς (www.oryktosploutos.net)

III. Εκχύλιση σε δεξαμενές / στήλες (Percolation Leaching)

Η τεχνική της εκχύλισης σε δεξαμενές ή στήλες εφαρμόζεται κυρίως σε πορώδη μεταλλεύματα και αμμώδη υλικά. Αντιθέτως, η αποτελεσματικότητα της μειώνεται όταν το υλικό παρουσιάζει τάση για συμπύκνωση ή είναι αδιαπέραστο. Η πρώτη ύλη τοποθετείται σε δεξαμενές ή στήλες οι οποίες έχουν μια ψευδοβάση. Η βάση της δεξαμενής ή της στήλης καλύπτεται από το μέσο διήθησης. Η τροφοδοσία του υγρού διαλύματος εκχύλισης εισέρχεται συνήθως από την κορυφή της εγκατάστασης και διαπερνά όλη την μάζα του μεταλλεύματος.

Γενικότερα η εξαγωγή του επιθυμητού μεταλλικού συστατικού γίνεται με πολύ αργό ρυθμό από τις διόδους ροής του υγρού διαλύματος (Fang et. al. , 2017)

B. Μέθοδοι εκχύλισης με ανάδευση του μεταλλεύματος

I. Εκχύλιση πολφού ή εκχύλιση υπό ανάδευση (Agitation / Pulp Leaching)

Στην εκχύλιση πολφού το υγρό διάλυμα εισέρχεται στη λειοτριβημένη πρώτη ύλη, η οποία συνήθως έχει κοκκομετρία -70 mesh (-200 μm). Κατά την ανάμειξη τους δημιουργείται πολφός ο οποίος σε όλη την διάρκεια της εκχύλισης αναδεύεται συνεχώς ώστε να μην γίνεται καταβύθιση του στερεού μεταλλεύματος.

Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται κυρίως σε μεταλλεύματα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε επιθυμητό προς εξαγωγή μέταλλο. Γι' αυτό το λόγο το μέταλλευμα θα πρέπει να λειοτριβηθεί ώστε το υγρό της εκχύλισης να έρθει σε επαφή με την μέγιστη δυνατή επιφάνεια των κόκκων του μεταλλεύματος (Mendes et al., 2005).

Όμως η τεχνική αυτή θεωρείται πολύ κοστοβόρα συγκριτικά με τις προηγούμενες μεθόδους. Η επιλογή του εξοπλισμού ποικίλει και έχει υψηλό κόστος. Η εκχύλιση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ήπια καθώς θα χρησιμοποιηθούν αραιά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου, είτε να είναι έντονη χρησιμοποιώντας πυκνά διαλύματα σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Για την ανάδευση του πολφού χρησιμοποιούνται μηχανικοί ή πνευματικοί αναδευτήρες.

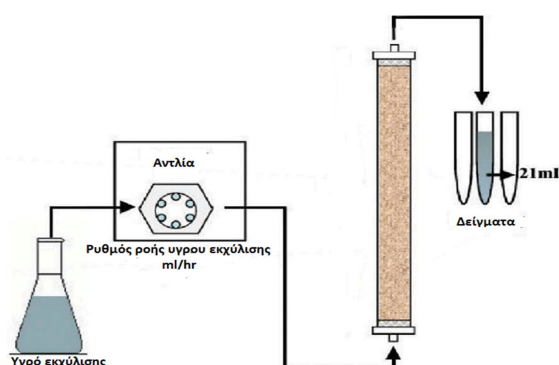
Η έντονη διαδικασία εκχύλισης απαιτεί θέρμανση του πολφού. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση πεπιεσμένου αέρα ή ατμού υψηλής πίεσης σε αυτόκλειστα:

- a) Είτε με απουσία αέρα / οξυγόνου. Η ταχύτητα εκχύλισης με την απουσία αέρα ή οξυγόνου και με μέση θερμοκρασία ή θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι χαμηλή. Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί θερμοκρασία υψηλότερη από αυτή του σημείου βρασμού του διαλύματος και οι αντιδράσεις της εκχύλισης να πραγματοποιηθούν σε αυτόκλειστα ώστε να μην υπάρξει διαφυγή των ατμών (σταθερή θερμοκρασία). Η πίεση που υπάρχει στα αυτόκλειστα προκύπτει από την τάση των ατμών του διαλύματος.
- b) Είτε με παρουσία αέρα / οξυγόνου. Η εκχύλιση αυτή με μέση θερμοκρασία ή θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι αδύνατον να πραγματοποιηθεί χωρίς την παρουσία οξειδωτικών μεσών (αέρας / ατμός).

Και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις παρατηρείται ότι η μερική πίεση του οξυγόνου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της εκχύλισης καθώς καθορίζει την ταχύτητα της. Έτσι, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία η ταχύτητα εκχύλισης αυξάνεται όταν αυξάνεται η μερική πίεση του αέρα / οξυγόνου.

2.3. Εκχύλιση σε στήλες

Η εκχύλιση σε στήλες, όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 2.2.2.Α, αποτελεί μία εργαστηριακή μέθοδο όπου τα υγρά αντιδραστήρια εκχύλισης διαπερνούν όλη την μάζα του υπό εκχύλιση στερεού υλικού. Η μέθοδος αυτή προσομοιάζει την μέθοδο της εκχύλισης σε σωρούς. Η προσομοίωση σε πραγματικές συνθήκες εκχύλισης ενός μεταλλεύματος, χρησιμοποιώντας εργαστηριακές στήλες, αποτελεί την πιο αξιόπιστη πειραματική τεχνική. Έχει αποδειχτεί ότι σε σύντομο χρονικό διάστημα και με ελάχιστο κόστος παράγει σημαντικά αποτελέσματα που μπορούν να αποτελέσουν την βάση για τις μελλοντικές εφαρμογές της στην βιομηχανική υδρομεταλλουργία. Γενικότερα, με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής συμπεραίνεται ότι είναι πιο αποτελεσματική από τη μέθοδο της εκχύλισης σε σωρούς σε βιομηχανικό επίπεδο.

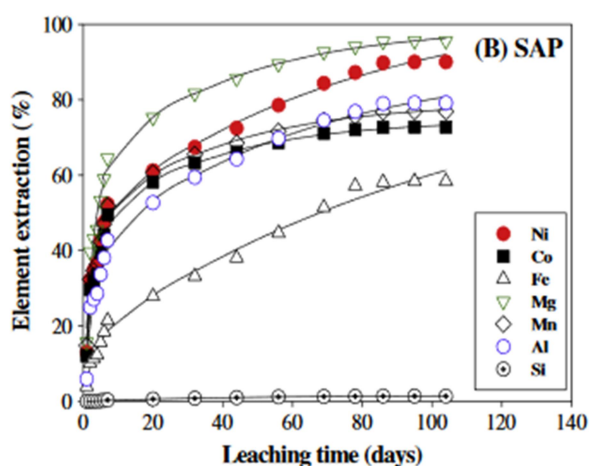


Εικόνα 11. Απλοποιημένο διάγραμμα εκχύλισης σε σωρούς (www.researchgate.net)

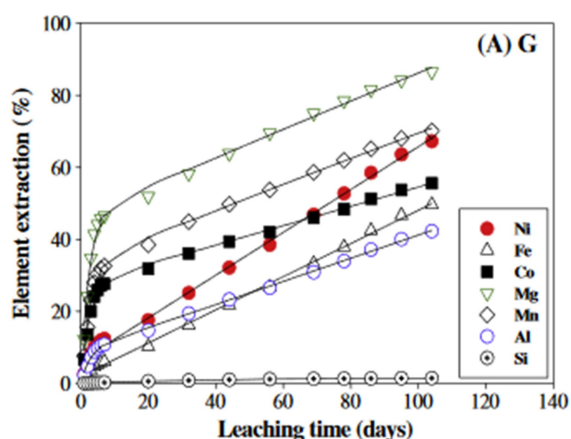
Στις μέρες μας έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες ανάκτησης μετάλλων από φτωχούς νικελιούχους λατερίτες εφαρμόζοντας την τεχνική εκχύλισης σε στήλες. Οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν κάτω από διαφορετικές συνθήκες και εστιάζουν στους παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης, όπως είναι η κοκκομετρία, το πορώδες, η ποσότητα και η ποιότητα του υγρού εκχύλισης κ.α. Για τη μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν την εκχύλιση φτωχών Ελληνικών λατεριτικών μεταλλευμάτων χρησιμοποιούνται κυρίως οξέα ως αντιδραστήρια π.χ. θειικό, νιτρικό, υδροχλωρικό κ.α.

Οι Quaicoe et al., (2014) έκαναν έρευνα πάνω στην συσσωμάτωση και εκχύλιση γκαϊτιτικού (G) και σαπρολιτικού λατεριτικού (SP) μεταλλεύματος της

Αυστραλίας με τη χρήση στηλών. Τα μεταλλεύματα αυτά ήταν φτωχά σε περιεκτικότητα νικελίου (~ 1 wt. % Ni). Στην έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκαν μεταλλεύματα μεγέθους -2 mm όπου πριν την εκχύλιση δημιουργήθηκαν συσσωματώματα μεγέθους 5-45 mm με την βοήθεια περιστρεφόμενων τυμπάνων. Σε κάθε στήλη χρησιμοποιήθηκαν 5 kg λατεριτικών συσσωματωμάτων. Τα μεταλλεύματα τοποθετήθηκαν σε στήλες μήκους 2 m και διαμέτρου 125 mm. Το διάλυμα της εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το θειικό οξύ (200 g/L). Η διάρκεια της εκχύλισης ήταν 100 μέρες και ο ρυθμός ροής του αντιδραστηρίου στην στήλη ήταν 96 mL/h. Τα στοιχεία του μεταλλεύματος που μετρήθηκαν ήταν το Ni, Co, Fe, Mg, Mn, Al και Si.



Εικόνα 12. Ανακτήσεις μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο για το σαπρολιτικό μετάλλευμα (Quaicoe et al., 2014).

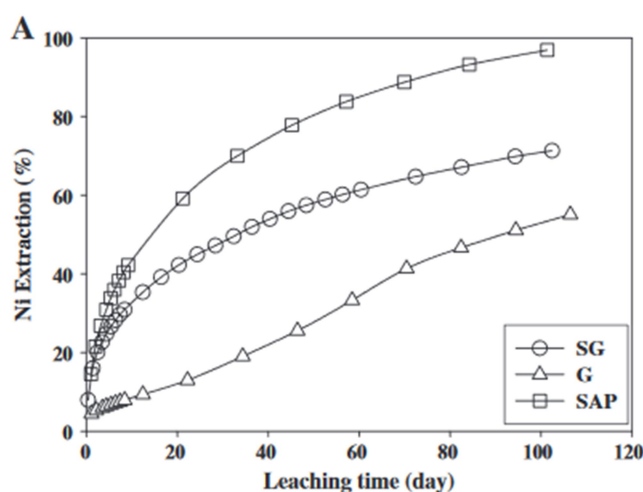


Εικόνα 13. Ανακτήσεις μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο για το γκαϊτιτικό μετάλλευμα (Quaicoe et al., 2014).

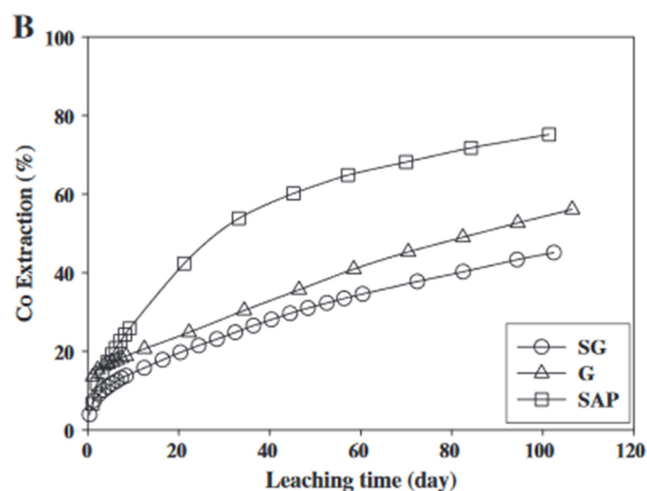
Από τις Εικόνες 12 και 13 παρατηρείται ότι οι ανακτήσεις Ni / Co που λήφθηκαν μετά από 100 μέρες ήταν 62,7% / 55,6% και 90% / 72,8% για το γκαϊιτικό και σαπρολιτικό μετάλλευμα, αντίστοιχα.

Συμπερασματικά, οι λόγοι εκχύλισεων Ni/Co και η ολική κατανάλωση οξέος (kg οξέος/t μεταλλεύματος) ήταν υψηλότερες στο σαπρολιτικό μετάλλευμα απ'ότι στο γκαϊιτικό. Όμως, τα kg οξέος που καταναλωθήκαν ανά kg Ni που παράχθηκε ήταν περισσότερα για το γκαϊιτικό μετάλλευμα συγκριτικά με το σαπρολιτικό.

Άλλη μία έρευνα αφορούσε την επίδραση της συσσωμάτωσης των λατεριτικών κοιτασμάτων στην απόδοση της εκχύλισης σε στήλες (Nosrati et al., 2014). Η μελέτη περιλάμβανε τρία μεταλλεύματα χαμηλής περιεκτικότητας σε Ni (~ 1 wt. % Ni) που με βάση την ορυκτολογία τους χαρακτηρίζονται ως γκαϊιτικά (G), πυριτικά γκαϊιτικά (SG) και σαπρολιτικά (SAP). Τα μεταλλεύματα αυτά προέρχονταν από άνυδρη περιοχή της Δυτικής Αυστραλίας. Στην έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκαν μεταλλεύματα μεγέθους -2 mm όπου πριν την εκχύλιση έγιναν συσσωματώματα μεγέθους 5-40 mm με την χρήση περιστρεφόμενων τυμπάνων. Σε κάθε στήλη χρησιμοποιήθηκαν 5 kg λατεριτικών συσσωματωμάτων. Τα μεταλλεύματα τοποθετήθηκαν σε στήλες μήκους 2 m και διαμέτρου 125 mm. Στο πάνω και στο κάτω μέρος της στήλης τοποθετήθηκε ένα στρώμα χαλαζία 140 mm μεγέθους 20 mm. Το διάλυμα της εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το θειικό οξύ (200 g/L). Η διάρκεια της εκχύλισης ήταν 100 μέρες και ο ρυθμός ροής του αντιδραστηρίου ήταν 96 mL/h ή 8,5 L/m² h.

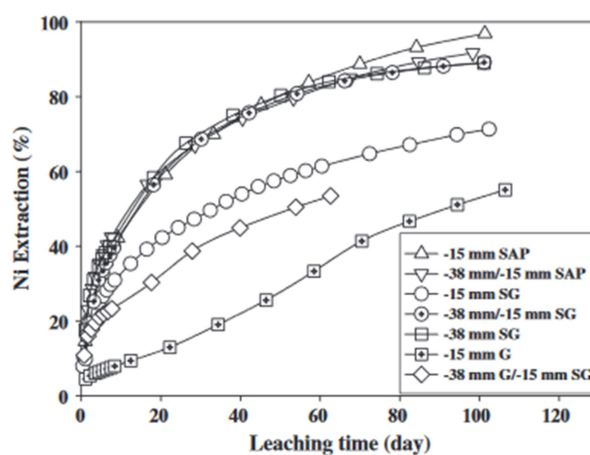


Εικόνα 14. Ανάκτηση Ni σε σχέση με το χρόνο εκχύλισης σε μέρες (Nosrati et al., 2014)

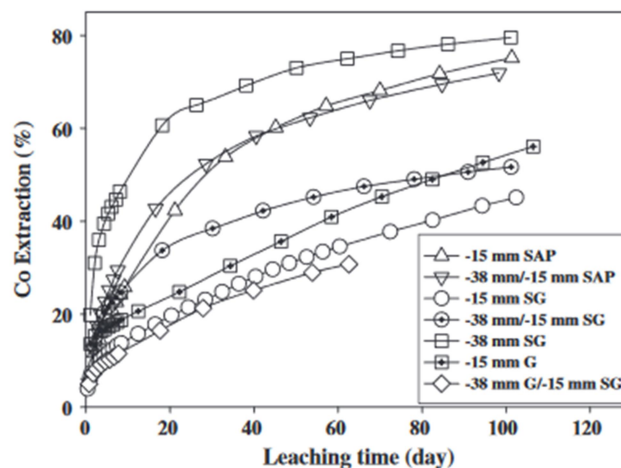


Εικόνα 15. Ανάκτηση Co σε σχέση με το χρόνο εκχύλισης σε μέρες (Nosrati et al., 2014)

Στις Εικόνες 14 και 15 παρατηρείται η ανάκτηση των Ni και Co από μεταλλεύματα SG, G και SAP (– 15 mm) ως συνάρτηση του χρόνου εκχύλισης. Τα συσσωματωμένα μεταλλεύματα του σαπρολιτικού κοιτάσματος έδωσαν τη μεγαλύτερη ανάκτηση Ni (97 %) με το μικρότερο ποσοστό να παρατηρείται για το γκαϊιτικό κοιτάσμα (55 %). Όσον αφορά το Co, το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης παρατηρείται στα σαπρολιτικά μεταλλεύματα (~76 %) και το μικρότερο ποσοστό στο πυριτικό γκαϊιτικό τύπο λατερίτη (~44 %).



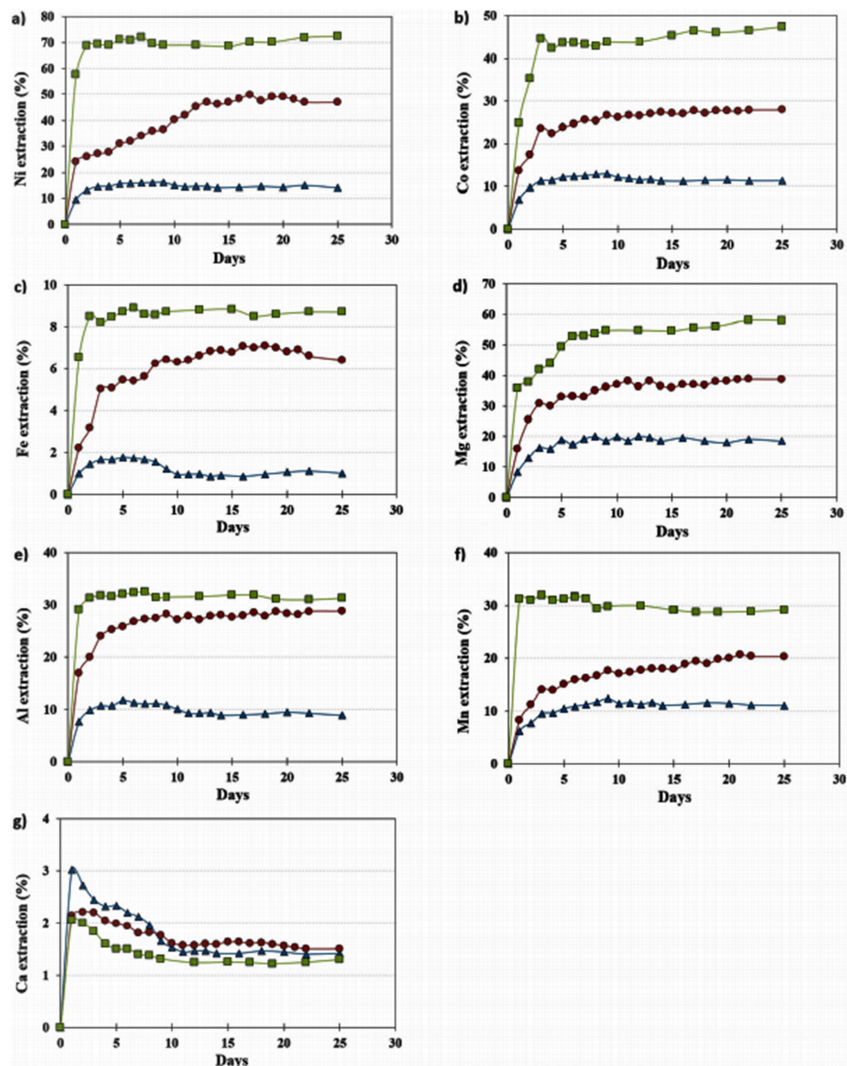
Εικόνα 16. Ανάκτηση Ni σε σχέση με το χρόνο εκχύλισης (σε μέρες) για διάφορες κοκκομετρίες (Nosrati et al., 2014)



Εικόνα 17. Ανάκτηση Co σε σχέση με το χρόνο εκχύλισης (σε μέρες) σε διάφορες κοκκομετρίες (Nosrati et al., 2014)

Από τις Εικόνες 16 και 17 παρατηρείται ότι τόσο η μείωση μεγέθους όσο και η κοκκομετρία δεν επηρεάζουν τη συνολική απόδοση εκχύλισης των σαπρολιτικών λατεριτικών κοιτασμάτων για την ανάκτηση Ni / Co. Επιπλέον, τα μείγματα χονδροειδών και λεπτών συσσωματωμάτων για SG και SAP ακολουθούν πολύ παρόμοιες τάσεις ως προς την ανάκτηση Ni.

Οι Komnitsas et al. (2019), ερεύνησαν την ανάκτηση Ni από φτωχά Ελληνικά λατεριτικά μεταλλεύματα από την περιοχή της Καστοριάς. Στην έρευνα χρησιμοποιήθηκαν τρεις στήλες Plexiglas, με εσωτερική διάμετρο 5 cm και ύψος 50 cm, που πληρώθηκαν με σαπρολιτικό λατεριτικό μετάλλευμα. Το υλικό και των τριών στηλών ήταν 1000g και κοκκομετρίας -4 mm ($d(80) = 2,1$ mm). Ως διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε θειϊκό οξύ (H_2SO_4) συγκεντρώσεων 0,5 M και 1,5 M με προσθήκη θειώδους νατρίου (Na_2SO_3). Στην Εικόνα 18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ανακτήσεων για το μετάλλευμα της Καστοριάς σε συνάρτηση με τις ημέρες εκχύλισης.



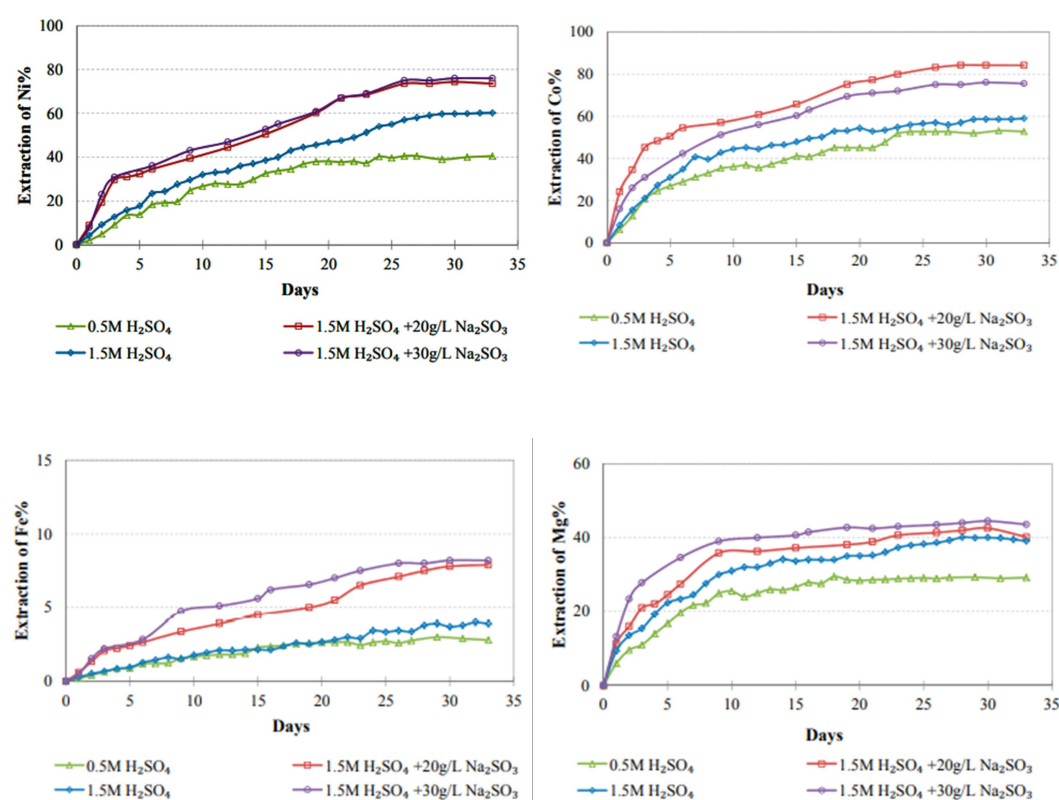
3. Evolution of % metal extraction vs. time during LK leaching. Δ : 49 g L⁻¹ H₂SO₄, \bullet : 147 g L⁻¹ H₂SO₄, \blacksquare : 147 g L⁻¹ H₂SO₄ containing 20 g L⁻¹ Na₂

Εικόνα 18. Εξέλιξη της % ανάκτησης των μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης μεταλλεύματος Καστοριάς συγκεντρώσεων: τρίγωνο 0,5 M H₂SO₄, κύκλος 1,5 M H₂SO₄ και τετράγωνο 1,5 M H₂SO₄+20g/L Na₂SO₃

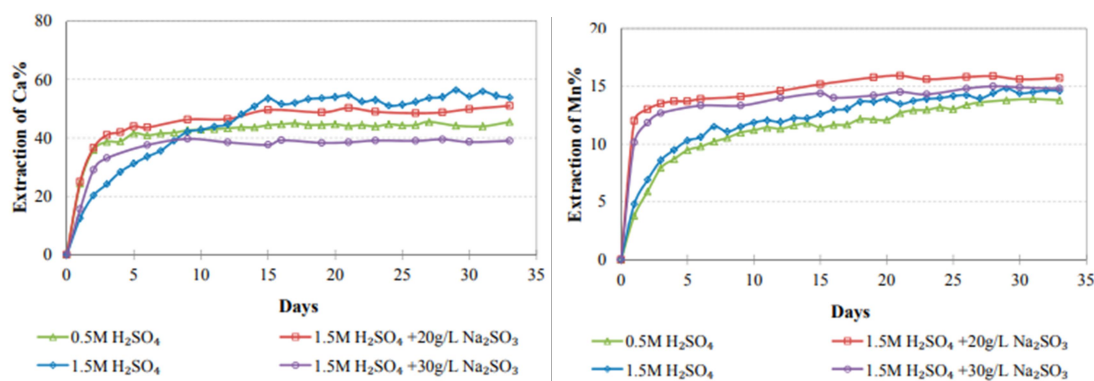
Όπως παρατηρείται από την Εικόνα 18, το μετάλλευμα της Καστοριάς δίνει ανακτήσεις Ni, περίπου 18 % χρησιμοποιώντας διάλυμα εκχύλισης 0,5 M H₂SO₄, περίπου 48 % με διάλυμα εκχύλισης συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄ και περίπου 73 % με διάλυμα εκχύλισης συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄ στο οποίο έχουν προστεθεί 20 g/L Na₂SO₃.

Επιπλέον, το μετάλλευμα Καστοριάς δίνει ανακτήσεις Co, περίπου 14 % χρησιμοποιώντας διάλυμα εκχύλισης 0,5 M H₂SO₄, περίπου 28 % με διάλυμα εκχύλισης συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄ και περίπου 48 % με διάλυμα εκχύλισης συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄ + 20 g/L Na₂SO₃.

Διεξήχθηκε ακόμη μία έρευνα από τους Komnitsas et al. (2018) για τη διερεύνηση ανάκτησης Ni και Co από λειμονιτικά μεταλλεύματα χαμηλής ποιότητας από τα ορυχεία του Αγίου Ιωάννη στην κεντρική Ελλάδα. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακές στήλες Plexiglas. Το υλικό και των τριών στηλών ήταν 1000 g και κοκκομετρίας 16 mm ($d(80) = 8,8$ mm). Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν (0,5 M ή 1,5 M) H_2SO_4 ενώ έγινε και προσθήκη 20 ή 30 g/L θειικού νατρίου (Na_2SO_3) στο διάλυμα εκχύλισης. Στην Εικόνα 19, παρουσιάζονται τα διαγράμματα με τα αποτελέσματα των ανακτήσεων για το λειμονιτικό μέταλλευμα σε σχέση με τις ημέρες εκχύλισης.



Εικόνα 19 Εξέλιξη της % ανάκτησης των μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη διάρκεια της εκχύλισης λειμονιτικού μεταλλεύματος για συγκεντρώσεις: 0,5 M H_2SO_4 , 1,5 M H_2SO_4 , 1,5 M H_2SO_4 +20 g/L Na_2SO_3 και 1,5 M H_2SO_4 +30 g/L Na_2SO_3 (Komnitsas et al., 2018).



Εικόνα 20. Εξέλιξη της % ανάκτησης των μετάλλων συ συνάρτηση με το χρόνο κατά τη διάρκεια της εκχύλισης λειμωνιτικού μεταλλεύματος για συγκεντρώσεις: 0,5 M H₂SO₄, 1,5 M H₂SO₄, 1,5 M H₂SO₄+20 g/L Na₂SO₃ και 1,5 M H₂SO₄+30 g/L Na₂SO₃ (Komnitsas et al., 2018).

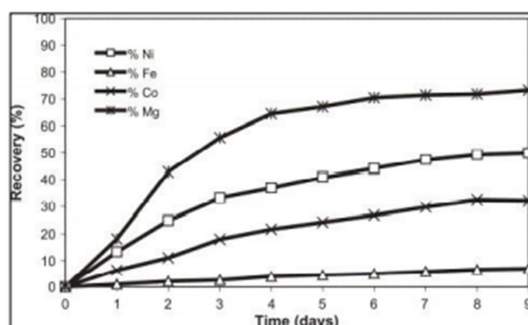
Όπως παρατηρείται από την Εικόνα 19, το λειμωνιτικό μέταλλευμα δίνει ανακτήσεις Ni, περίπου 40% χρησιμοποιώντας υγρό εκχύλισης 0,5 M H₂SO₄, περίπου 60 % με υγρό εκχύλισης συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄, περίπου 77 % με υγρό εκχύλισης συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃ και περίπου 78 % με υγρό εκχύλισης συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄+ 30 g/L Na₂SO₃.

Επιπλέον, από την Εικόνα 19, το μέταλλευμα δίνει ανακτήσεις Co, περίπου 55 % χρησιμοποιώντας υγρό εκχύλισης 0,5 M H₂SO₄, περίπου 60 % με υγρό εκχύλισης συγκέντρωσης 1,5M H₂SO₄, περίπου 84 % με υγρό εκχύλισης συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃ και περίπου 77 % με υγρό εκχύλισης συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄+ 30 g/L Na₂SO₃.

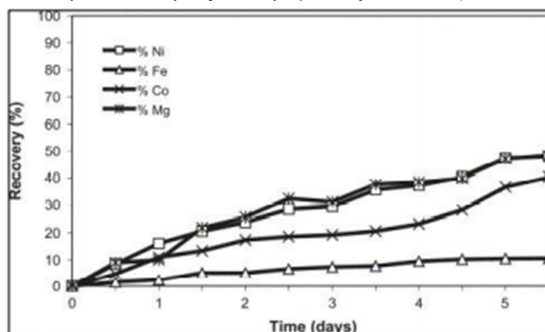
Τέλος, οι Agatzini et al. (2004), πραγματοποίησαν έρευνα για την ανάκτηση νικελίου από φτωχά λατεριτικά μεταλλεύματα από την περιοχή της Καστοριάς. Στην έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκαν τρεις στήλες. Η πρώτη πληρώθηκε με λειμωνιτικό λατεριτικό μέταλλευμα κοκκομετρίας -15 mm, η δεύτερη με σερπεντινικό λατεριτικό μέταλλευμα κοκκομετρίας -4 + 1 mm και η τρίτη με σερπεντινικό λατεριτικό μέταλλευμα κοκκομετρίας -1mm. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στις τρεις στήλες ήταν 6.6 kg. Ως διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε θειικό οξύ (H₂SO₄) συγκέντρωσης 1 M και 1,5 M. Στον Πίνακα 6 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση των λατεριτικών μεταλλευμάτων Καστοριάς. Τέλος, στις Εικόνες 21, 22, 23 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ανακτήσεων των στοιχείων για τα δύο μεταλλεύματα συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης.

Πίνακας 6. Χημική ανάλυση του λατεριτικού μεταλλεύματος Καστοριάς (τροποποιημένος, Agatzini et al., 2004)

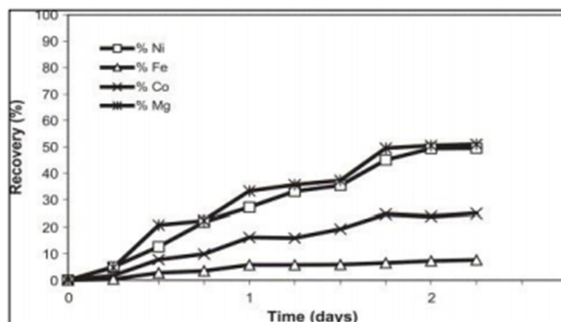
Στοιχείο (wt%)	Λειμωνιτικό μετάλλευμα	Σερπεντινικό μετάλλευμα	
	-15mm	-1mm	-4+1mm
Ni (NiO)	1.05 (1.34)	1.94 (2.47)	1.98 (2.52)
Co(CoO)	0.05 (0.06)	0.07 (0.11)	0.07 (0.10)
Fe (Fe ₂ O ₃)	38.69 (55.23)	13.17 (18.84)	12.36 (17.68)
Al (Al ₂ O ₃)	4.34 (8.2)	0.81 (1.53)	0.75 (1.43)
Cr (Cr ₂ O ₃)	1.45 (2.12)	0.61 (0.90)	0.54 (0.79)
Ca (CaO)	1.24 (1.74)	5.65 (7.90)	8.32 (11.64)
Mg (MgO)	1.52 (2.52)	9.80 (16.24)	9.67 (16.04)
Mn (Mn ₂ O ₄)	0.57 (0.79)	0.20 (0.27)	0.18 (0.26)
SiO ₂	21.65	34.40	33.32



Εικόνα 21. Λειμωνιτικό μετάλλευμα, κοκκομετρικού μεγέθους -15 mm (H₂SO₄ 1,5M) (Agatzini et al., 2004)



Εικόνα 22. Σερπεντινικό μετάλλευμα, κοκκομετρικού μεγέθους -4 +1 mm (1M H₂SO₄) (Agatzini et al., 2004)



Εικόνα 23. Σερπεντινικό μετάλλευμα, κοκκομετρικού μεγέθους -1mm (1M, H₂SO₄) (Agatzini et al., 2004)

Από τις παραπάνω Εικόνες παρατηρείται ότι η ανάκτηση Ni μπορεί να φτάσει περίπου στο 50% σε λιγότερες από 9 ημέρες. Η εκχύλιση με 2 N H₂SO₄ για το σερπεντινικό λατεριτικό μετάλλευμα (-1 mm), δίνει ποσοστό ανάκτησης νικελίου 50 % σε λιγότερο από 3 ημέρες. Το ποσοστό ανάκτησης του κοβαλτίου είναι περίπου 30 με 45 %. Τέλος, το ποσοστό ανάκτησης του σιδήρου και στα τρία πειράματα εκχύλισης είναι περίπου 12 %. Συμπερασματικά, τα λατεριτικά μεταλλεύματα της περιοχής Καστοριάς μπορούν να εκχυλιστούν με την μέθοδο της εκχύλισης σε σωρούς χρησιμοποιώντας ως διάλυμα εκχύλισης αραιό H₂SO₄. (Agatzini et al., 2004).

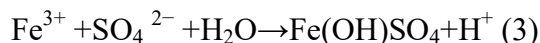
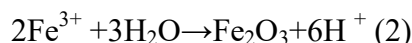
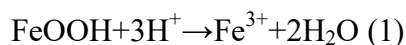
2.4. Χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την εκχύλιση λατεριτών

Οι φτωχοί σε περιεκτικότητα νικελιούχοι Ελληνικοί λατερίτες αποτελούν πρόκληση για την εκμετάλλευσή τους με τις μεθόδους εκχύλισης. Η πρόκληση αυτή οφείλεται στην πολύπλοκη φύση τους και στην ύπαρξη πολλών συνδρόμων ορυκτών και ενώσεων στην μάζα τους που εμπεριέχουν Ni και Co (Agatzini-Leonardou and Zafiratos, 2004; Hirasawa and Horita, 1987; Liu et al., 2007; Luo et al., 2009, 2010; McDonald and Whittington, 2008., Mac Carthy et al., 2016). Οι ορυκτολογικές-χημικές πολυπλοκότητες και η μεταβλητότητα των μεταλλευμάτων λατερίτη απαιτούν την ανάπτυξη συγκεκριμένων μεταλλευτικών στρατηγικών για βέλτιστες ανακτήσεις (Griffin et al., 2002; Kyle, 2010; McDonald and Whittington, 2008). Κατά την εκχύλιση νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων χρησιμοποιώντας οξύ, π.χ. θειικό οξύ (H₂SO₄) ή υδροχλωρικό οξύ (HCl), γίνονται χημικές αντιδράσεις οι οποίες αποδεσμεύουν τα μέταλλα Ni και Co από τα πλεγματών των ορυκτών που συνυπάρχουν (Mac Carthy et al., 2016)

Γενικά, το Ni δεν εμφανίζεται ως φυσικό μέταλλο στην μάζα του μεταλλεύματος αλλά βρίσκεται ως υποκατάστατο του Fe ή Mg στα ορυκτά που συνυπάρχει. Επομένως, η ανάκτηση του Ni από τα μεταλλεύματα εξαρτάται αναλογικά από την ικανότητα του αντιδραστήριου της εκχύλισης να εκχυλίσει τα ορυκτά που περιέχουν το Ni (Liu et al., 2012).

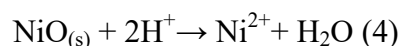
Στα λατεριτικά κοιτάσματα το Ni περιέχεται κυρίως στο ορυκτό του γκαιτίτη. Επομένως, κατά την διάρκεια της εκχύλισης θα πρέπει να γίνει ολική

διαλυτοποίηση του γκαϊτίτη ώστε να ανακτηθεί το Ni από την μάζα του. Οι κυριότερες αντιδράσεις διαλυτοποίησης του γκαϊτίτη με χρήση του θειϊκού οξέος (H₂SO₄) ως αντιδραστήριο εκχύλισης είναι (Guo X. et al., 2011):

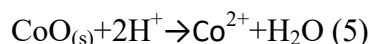


Σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1) και (2) παρατηρείται ότι μετά την διαλυτοποίηση του γκαϊτίτη (FeOOH) τα ιόντα του Fe υδρολύονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία αιματίτη (Fe₂O₃) ή θειϊκού υδροξειδίου του σιδήρου (Fe(OH)SO₄) σύμφωνα με την αντίδραση (3).

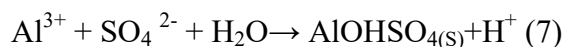
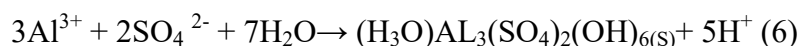
Το Ni μετά από την αποδέσμευση του από τον γκαϊτίτη εμφανίζεται υπό μορφή οξειδίου NiO και παραμένει στην υγρή φάση σύμφωνα με την αντίδραση (4).



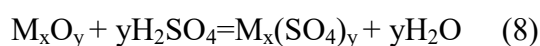
Το Co όπως και το Ni είναι σε μορφή οξειδίου και παραμένει στην υγρή φάση ως θειϊκό άλας σύμφωνα με την αντίδραση (5) (Georgiou et al., 2009):



Επιπλέον, τα ιόντα του Al υδρολύονται και σχηματίζουν στερεά προϊόντα. Σύμφωνα με τις αντιδράσεις δημιουργούνται τα ορυκτά αλουνίτης και θειϊκό άλας. Γενικά, σε θερμοκρασίες πάνω από 280 °C σχηματίζεται το θειϊκό άλας, όμως έχει παρατηρηθεί ότι αν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση οξέος, σχηματίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Georgiou et al., 1998):



Σύμφωνα με τους Önal et al. (2014) η κοινή αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε λατεριτικά κοιτάσματα κατά την εκχύλιση με H₂SO₄ είναι η παρακάτω:



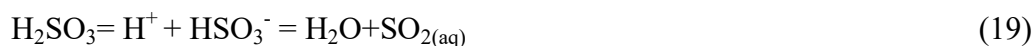
όπου M = Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Cr, Zn, Al, Na και Fe^{2+, 3+}

Επιπλέον, στο Πίνακα 6 φαίνονται οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την εκχύλιση λατεριτικών κοιτασμάτων με θειϊκό οξύ σύμφωνα με τους Oxley et al., (2007)

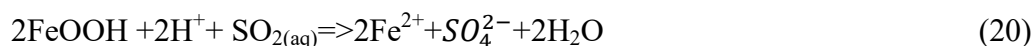
Πίνακας 7. Κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την εκχύλιση λατεριτών μεθειϊκό οξύ (Oxley et al., 2007)

Αντιδράσεις	
$\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (9)
$\text{CoO} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (10)
$2(\text{FeOOH}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (11)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (12)
$\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (13)
$\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (14)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (15)
$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (16)
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (17)

Οι Komnitsas et al., (2019) πραγματοποίησαν έρευνα σχετικά με την εκχύλιση σαπρολιτικού τύπου λατεριτών με χρήσηθειϊκού οξέος (H_2SO_4) καιθειώδους νατρίου (Na_2SO_3). Η αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ των δυο αυτών αντιδραστηρίων είναι:



Από τις αντιδράσεις (18 και 19) παρατηρείται ότι το Na_2SO_3 αντιδρά με το H_2SO_4 και σχηματίζεταιθειώδες οξύ H_2SO_3 το οποίο στη συνέχεια διασπάται και λαμβάνεται διοξείδιο του θείου SO_2 .



Με βάση την αντίδραση (20) παρατηρείται ότι το $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ αντιδρά με τις υπάρχουσες φάσεις του σιδήρου όπως είναι ο γκαιτίτης (FeOOH). Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η εξαγωγή του σιδήρου και στην συνέχεια πραγματοποιείται έτσι και η απελευθέρωση του Ni από τις φάσεις του σιδήρου (Das and de Lange, 2011). Η παραγωγή του SO_2 είναι ορατή κατά τις πρώτες ημέρες της εκχύλισης μέσω της παραγωγής φυσαλίδων αερίου εντός της στήλης. Τέλος, αναφέρεται ότι σε όλες τις δοκιμές που διεξήχθησαν παρατηρήθηκε ότι εκτός από την

δημιουργία φυσαλίδων, το μετάλλευμα χωρίστηκε σε διάφορα μέρη και ανυψώθηκε μέσα στη στήλη.

Η αντίδραση (21) περιλαμβάνει την άμεση διαλυτοποίηση του γκαιτίτη, η οποία απαιτεί περισσότερο οξύ σε σχέση με την προηγούμενη αντίδραση (Georgiou et. al., 1998).



Σε γενικές γραμμές, η εξαγωγή του σιδήρου είναι πολύ χαμηλή. Ωστόσο, η αύξηση της οξύτητας και η προσθήκη του Na_2SO_3 οδηγούν σε αύξηση της ανάκτησης του Fe που δεν υπερβαίνει περίπου το 10 %. Γενικά, ισχύει ότι η διαλυτοποίηση του Fe κατά τη διάρκεια της εκχύλισης λατερίτη είναι η κύρια παράμετρος που καθορίζει την εκλεκτικότητα της διαδικασίας. Σε αυτή τη μελέτη, η χαμηλή εξαγωγή Fe οφείλεται στη θερμοκρασία δωματίου που χρησιμοποιείται, στη χρήση στηλών έναντι αναδευόμενων αντιδραστήρων, στο κοκκομετρικό μέγεθος τροφοδοσίας, και στην καταβύθιση του διαλυόμενου σιδήρου κατά την εκχύλιση. Είναι γνωστό ότι στις συνθήκες που επικρατούν, ο σίδηρος μπορεί να απομακρύνεται μέσω του σχηματισμού ζαροσίτη σε πολύ χαμηλές τιμές pH, ($\text{pH} = 0,2$) ενώ αιματίτης μπορεί να σχηματιστεί σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες (Stopic et. al., 2003; Μαραμπούτης, 1988).

Τέλος, οι Zhang et al., (2015) πραγματοποίησαν έρευνα σχετικά με την εκχύλιση σαπρολιτικών λατεριτικών μεταλλευμάτων με χρήση υδροχλωρικού οξέως (HCl) υπό πίεση. Οι χημικές αντιδράσεις που αφορούν την υδρόλυση του Fe είναι:



Η εκχύλιση του Fe ξεκινά με τη διαλυτοποίηση του γκαιτίτη με βάση την αντίδραση (22). Στην συνέχεια με βάση την αντίδραση (23) ακολουθεί η καταβύθιση του διαλυτοποιημένου σιδήρου σε μορφή γκαιτίτη και με βάση την αντίδραση (24) παρατηρείται αφυδάτωση του γκαιτίτη και δημιουργία αιματίτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά

3.1. Ενεργοποίηση αλκαλίων

Τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά (Alkali Activated Materials, AAM) παράγονται μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης που αποτελεί την αντίδραση μεταξύ αργιλοπυριτικών υλικών (στερεά φάση) και ενός ισχυρού αλκαλικού διαλύματος (υγρή φάση) και το σχηματισμό μιας πάστας, η οποία μετά την ωρίμανση για λίγες ώρες σε χαμηλή θερμοκρασία ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) οδηγεί στο σχηματισμό ενός τελικού προϊόντος με ευεργετικές ιδιότητες (Komnitsas and Zaharaki, 2007; Peys et al., 2019a). Για να αυξηθεί η ικανότητα διάλυσης του Si και του Al από τις πρόδρομες ουσίες και μέσω της συμπίκνωσης να συμβάλει στο σχηματισμό τρισδιάστατων συνδεδεμένων δομών πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα ισχυρό αλκαλικό διάλυμα ($[-(\text{Si-O})_z\text{-AlO-}]_n$) (Görhan and Kürklü, 2014).

Το αλκαλικό διάλυμα συνήθως αποτελείται από διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) και πυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3) ή διαλύματα υδροξειδίου του καλίου (KOH) και πυριτικού καλίου (K_2SiO_3). Συγκεκριμένα, απαιτείται NaOH ή KOH για τη διάλυση των πρώτων υλών, ενώ το διάλυμα Na_2SiO_3 (ή K_2SiO_3) χρησιμοποιείται για την εξισορρόπηση της αναλογίας Si/Al στην πάστα. Παράλληλα, λειτουργεί ως συνδετικό, ενεργοποιητής αλκαλίων, διασκορπιστής ή πλαστικοποιητής (Komnitsas and Zaharaki, 2007; Komnitsas et al., 2020). Προηγούμενες μελέτες ανέφεραν ότι ο τύπος του αλκαλικού ενεργοποιητή και η συγκέντρωσή του παίζουν τον σημαντικότερο ρόλο στην ανάπτυξη αντοχής και μικροδομής των AAM (Komnitsas et al., 2009). Ο πιο συνηθισμένος αλκαλικός ενεργοποιητής που χρησιμοποιείται σε τέτοιες μελέτες είναι το NaOH, λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους και του ιξώδους σε σύγκριση με το KOH (Vickers et al., 2015).

3.2. Αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά

Τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά είναι μια κατηγορία ανόργανων πολυμερών που σχηματίζονται από την αντίδραση μεταξύ μιας πηγής αργιλοπυριτικού άλατος και ενός αλκαλικού ενεργοποιητή και έχουν άμορφη τρισδιάστατη πολυμερή δομή που αποτελείται από δεσμούς Si-O-Al (Provis et al., 2015). Τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον υλικά λόγω:

- A) Της σύνθεσής τους από βιομηχανικά υποπροϊόντα ή απόβλητα
- B) Της χαμηλής ενεργειακής ζήτησης κατά την παραγωγή τους
- Γ) Των σχετικών χαμηλών εκπομπών CO₂.

Επομένως, αυτά τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα του τσιμέντου Portland OPC ή εναλλακτικών συνδετικών με χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα σε πολλές εφαρμογές (Mohamed, 2019).

Ιστορικά, το 1940 ο Purdon χρησιμοποίησε σκωρία υψικαμίνου και NaOH για να συνθέσει νέα υλικά. Στη συνέχεια, τη δεκαετία του 1950 στην Ουκρανία, πρώτα ο Γκλουχόφσκι και στη συνέχεια ο Κριβένκο παρήγαγαν ένα αλκαλικό αργιλοπυριτικό τσιμεντοειδές σύστημα που περιείχε φάσεις πυριτικού ασβεστίου και αργιλοπυριτικού άλατος. Ο Davidovits πρότεινε επίσης ένα μονομερές αλκαλικό ενεργοποιημένο υλικό που αποτελείται από μετακαολίνη, πυριτικό νάτριο ή κάλιο και σκωρία, ενώ αργότερα ανέφερε ότι το πυριτικό νάτριο ή κάλιο θα μπορούσε εν μέρει να αντικατασταθεί με «συνθετικές λάβες» λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας. Συνθετική λάβα, δηλαδή αντιδραστικό γυαλί αργιλοπυριτικού νατρίου ή καλίου, θα μπορούσε να παρασκευαστεί με ανάμιξη ηφαιστειακού και ανθρακικού ασβεστίου, ακολουθούμενη από τήξη στους 1200-1350 °C, σβέση σε νερό, ξήρανση και λείανση (Davidovits, 2020). Ο Ikeda δηλώνει ότι τρεις πηγές είναι απαραίτητες για τη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης, συγκεκριμένες πρώτες ύλες, ανενεργό πληρωτικό (δηλ. καολινίτης ή μετακαολινίτης) και διάλυμα υδροξειδίου αλκαλίου (Ikeda, 1998). Συγκεκριμένα, οι πρώτες ύλες είναι συνήθως φυσικές (αργιλοπυριτικές) πηγές, όπως ποζολάνες, καολίνης και μετακαολίνης ή βιομηχανικά απόβλητα, όπως ιπτάμενη τέφρα, σκωρίες και απορρίμματα γυαλιού κ.λπ. (Komnitsas and Zaharaki, 2007; Sarmin et al., 2014). Για την παροχή ιόντων Al³⁺ χρησιμοποιούνται καολίνης ή μετακαολίνης. Αν και ο καολίνης και ο μετακαολίνης είναι σε θέση να ενεργοποιηθούν με διαλύματα αλκαλικού υδροξειδίου, ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η διαδικασία εξαρτάται από την αντιδραστικότητα του ακατέργαστου αργιλοπυριτικού άλατος. Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός διαλυτοποίησης μετακαολίνης είναι πολύ υψηλότερος από αυτόν του καολίνης λόγω της υψηλότερης αντιδραστικότητας σε ένα βασικό μέσο. Πρέπει να ληφθεί μέριμνα κατά την επιλογή της θερμοκρασίας πύρωσης

του καολίνη διότι, εάν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από 700 °C, ο παραγόμενος μετακαολίνη περιέχει μη αντιδραστικό καολίνη και εμφανίζει χαμηλή αντιδραστικότητα ενώ, εάν η θερμοκρασία πύρωσης υπερβεί τους 850 °C, εμφανίζεται κρυστάλλωση και, ως αποτέλεσμα, αναμένεται χαμηλότερη αμορφία και αντιδραστικότητα. Τέλος, η χρήση μετακαολίνη θεωρείται ευεργετική κατά την αλκαλική ενεργοποίηση λόγω του υψηλού άμορφου περιεχομένου και της ποζολανικής φύσης του (Kakali et al., 2001; Konan et al., 2009; Shvarzman et al., 2003).

3.3. Μηχανισμοί αντίδρασης

Η χημική σύσταση των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών (AAMs), που έχουν μερικώς άμορφη μικροδομή, είναι παρόμοια με την χημική σύσταση του ζεόλιθου (Abdullah et al., 2011). Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες πάνω στους μηχανισμούς αντίδρασης για την παραγωγή των AAMs (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Γενικά, κατά τον πολυμερισμό, όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται την ίδια χρονική στιγμή και επηρεάζουν η μία την άλλη λόγω των πολλαπλών συστατικών που υπάρχουν στην υγρή φάση. Επομένως, αυτές οι διαδικασίες είναι πολύπλοκες σε σύγκριση με την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland OPC (Zhang et al., 2011, 2020a).

Σύμφωνα με τον Davidovits (1991, 2005) τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά ακολουθούν τον παρακάτω γενικό εμπειρικό τύπο:



Όπου,

M: είναι μονοσθενές κατιόν, κυρίως K^+ και Na^+ , ή Ca^{2+} που μπορεί να αντικαταστήσει δύο μονοσθενή κατιόντα στη δομή

n: είναι ο βαθμός της πολυσυμπύκνωσης.

z :αντιπροσωπεύει την αναλογία πυριτίου προς αλουμίνιο (Si/Al) που είναι 1, 2 ή >> 3 (έως 32) και

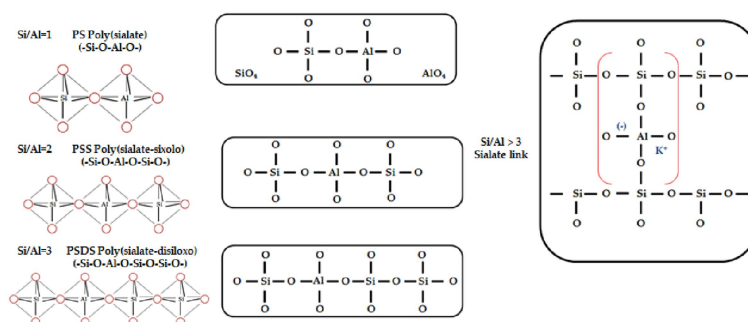
w: είναι η ποσότητα των χημικώς δεσμευμένων μορίων νερού.

Τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά αποτελούνται από συνδεδεμένα τετράεδρα SiO_4 και AlO_4 μοιράζοντας τα άτομα οξυγόνου και διακρίνονται σε

τρεις τύπους ανάλογα με την τιμή z , όπως φαίνεται στο σχήμα 24. Οι τρεις μονομερείς μονάδες είναι:

- (i) poly-sialate, PS (-Si-O-Al-O-) με $Si/Al=2$ (Gel 1),
- (ii) poly-sialate-siloxo, PSS (-Si-O-Al-O-Si-O-) με $Si/Al=2$ (Gel 2),
- (iii) poly-sialate-disiloxo, PSDS (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) με $Si/Al=3$ (Gel 3) και
- (iv) sialate links με $Si/Al \gg 3$. Ο όρος sialate είναι σύντμηση του όρου silicon-oxo-aluminate

Αλυσίδες και δακτύλιοι σχηματίζονται και διασυνδέονται μεταξύ τους πάντα μέσω μιας αλυσίδας Si-O-Al (Κομνίτσας, 2011).



Εικόνα 24. Δομές γεωπολυμερών σύμφωνα με τον Davidovits (2005).

Τα στάδια μηχανισμού αντίδρασης για την παραγωγή AAMs περιγράφουν τις διαδικασίες που συμβαίνουν κατά τη μετατροπή μιας στερεάς πηγής αργιλοπυριτικού σε συνθετικό υλικό (Davidovits, 1991):

(i) Διαλυτοποίηση: το στερεό αργιλοπυριτικό υλικό διαλύεται από το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποιητή (MOH όπου M: αλκαλικό μέταλλο, κυρίως Na ή K). Τα τετραεδρικά μονομερή Si-O και Al-O υπό τη δράση του ενεργοποιητή αλκαλίων απελευθερώνονται από τα αργιλοπυριτικά υλικά.

(ii) Διάχυση ή μεταφορά: τα διαλυμένα σύμπλοκα Al και Si διαχέονται από την επιφάνεια των σωματιδίων στο σύστημα αντίδρασης. Οι συγκεντρώσεις των Si και Al στην επιφάνεια των σωματιδίων μειώνονται λόγω της διάχυσης και έτσι η διαδικασία διάλυσης συνεχίζεται, σύμφωνα με την αρχή της χημικής ισορροπίας.

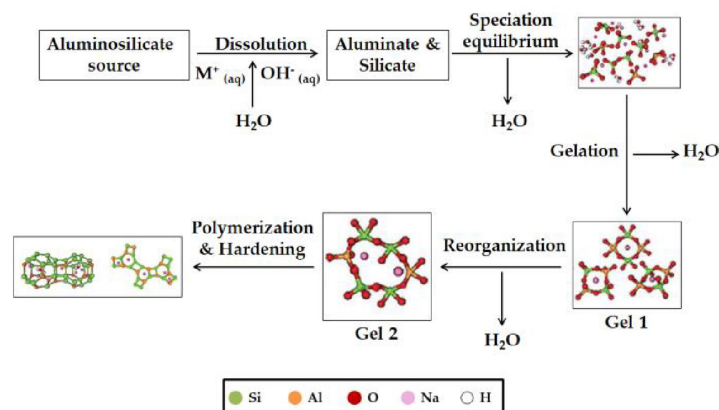
(iii) Δημιουργία γέλης (gel) ή πολυσυμπύκνωση: σχηματισμός άμορφης δομής -Si-O-Al-O- (γέλη) ή κρυστάλλων ζεόλιθου λόγω του πολυμερισμού των

συμπλεγμάτων Al και Si που υποβοηθείται από το προστιθέμενο πυριτικό διάλυμα.

(iv) Αναδιοργάνωση και σκλήρυνση: η συνδεσιμότητα του δικτύου γέλης αυξάνεται και αρχίζουν να σχηματίζονται τρισδιάστατες δομές.

(v) Πολυμερισμός και σκλήρυνση: η διεργασία αυτή μπορεί να διαρκέσει χρονικά από μερικές ώρες έως αρκετές εβδομάδες, ανάλογα με την ορυκτολογία των πρώτων υλών και τις συνθήκες σύνθεσης.

Τα στάδια αυτά που φαίνονται στο Εικόνα 25 εκτελούνται ταυτόχρονα, εκτός από το πρώτο που εξαρτάται από τη διαδικασία αντίδρασης. Οι μηχανισμοί αντίδρασης κατά τη διάρκεια της αλκαλικής ενεργοποίησης αργιλοπυριτικών έχουν αναφερθεί σε αρκετές παλαιότερες μελέτες (Komnitsas et al., 2007).



Εικόνα 25. Στάδια της αλκαλικής ενεργοποίησης (Shi et al., 2011).

Η διαδικασία αντίδρασης καταλήγει σε μια τρισδιάστατη δομή στην οποία το αρνητικό φορτίο των μονάδων αλουμινίου εξισορροπείται από το αλκαλικό μέταλλο, δηλαδή Na^+ ή K^+ (Walling et al., 2015).

3.4. Ιδιότητες & Εφαρμογές των AAMs

Με την έρευνα των Duxson et al., 2007, παρατηρείται ότι οι ιδιότητες και η μικροδομή των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών εξαρτώνται από τη φύση των πρώτων υλών καθώς και τη διαδικασία σχηματισμού. Οι πρώτες ύλες επηρεάζουν την ομοιογένεια της δομής των παραγόμενων αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών και συνεπώς τη θλιπτική τους αντοχή αλλά και άλλες ιδιότητες. Από αρκετές μελέτες προκύπτει ότι τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά έχουν εξαιρετικές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Παρατηρείται

δηλαδή υψηλή θλιπτική αντοχή, χαμηλή συρρίκνωση που εμποδίζει το σχηματισμό ρωγμών, χαμηλή διαπερατότητα σε υγρά και ιόντα χλωρίου, καλή αντοχή στα οξέα, θερμική σταθερότητα έως τους 1000 °C και εξαιρετική ικανότητα ακινητοποίησης τοξικών μετάλλων. Τα AAMs παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του τσιμέντου Portland, όμως οι διαφορές τους είναι σημαντικές. Μια σημαντική διαφορά τους είναι η γρήγορη σκλήρυνση των AAMs, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και να έχει ως αποτέλεσμα την απόκτηση σχεδόν του 70 % της μέγιστης αντοχής σε θλίψη στις πρώτες 4 ώρες. Η τελική αντοχή τους σε θλίψη αποκτάται εντός 28 ημερών και μπορεί να φτάσει έως τα 100 MPa (Hermann et al., 1999). Συμπερασματικά, τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά αποτελούν νέα υλικά και χρησιμοποιούνται ως:

- Εναλλακτικά υλικά αντικατάστασης των οργανικών πολυμερών και του ανόργανου τσιμέντου σε διάφορες εφαρμογές.
- Κεραμικά πλακίδια χαμηλής ενέργειας (Namkane et al., 2016),
- Προστατευτικές επικαλύψεις (Davidovits, 2020),
- Πυρίμαχες κόλλες (Bell et al., 2005),
- Διακοσμητικά αντικείμενα από πέτρα (Won and Kang, 2017),
- Θερμικά μονωτικοί αφροί (Davidovits, 2020),
- Υβριδικά ανόργανα-οργανικά σύνθετα (Li et al., 2005;),
- Σύνθετα υλικά ινών, ανθεκτικά στη θερμότητα συστατικά ή για εξωτερική ενίσχυση υφιστάμενων κατασκευών από σκυρόδεμα (Davidovits, 2020).
- Σε εφαρμογές σε χυτήρια (Thaarrini and Ramasamy, 2016),
- Αυτοκίνητα και αεροσκάφη (Nair et al., 2007),
- Βιομηχανίες τσιμέντου και σκυροδέματος (Law et al., 2015), καθώς και
- Σε βιοτεχνολογικές και φαρμακευτικές εφαρμογές (Naghsh and Shams, 2017).

Επιπλέον, οι περιβαλλοντικές εφαρμογές των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών περιλαμβάνουν:

- Την ακινητοποίηση επικίνδυνων στοιχείων ή εγκιβωτισμό τοξικών αποβλήτων, επιφανειακή κάλυψη απορριμμάτων και σταθεροποίηση φραγμάτων.
- Δεδομένου ότι τα AAMs είναι φιλικά προς το περιβάλλον υλικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά συνδετικά για την αντικατάσταση του OPC, για την παραγωγή «πράσινου» σκυροδέματος και δομικών υλικών με χαμηλότερο αποτύπωμα άνθρακα (Komnitsas, 2011).
- Ως προσροφητικά υλικά, λόγω της πορώδους δομής τους, για την απορρόφηση βαρέων μετάλλων, όπως Cd, Ni, Cu, βόριο, φθόριο, φωσφορικά, NO_x, ραδιονουκλίδια ¹³⁷Cs και ⁹⁰Sr και βαφές, όπως μπλε του μεθυλενίου από τα λύματα, καθώς και νέοι καταλύτες και φωτοκαταλύτες.

Τέλος, οι παραπάνω εφαρμογές των AAMs εξαρτώνται από τη δομή τους η οποία με τη σειρά της εξαρτάται κυρίως από την αναλογία Si/Al. Πιο συγκεκριμένα, τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά με αναλογία Si/Al 1:1 και 3D δίκτυο χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές χαμηλής τεχνολογίας, όπως για την κατασκευή δομικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων τούβλων, κεραμικών κ.λπ., ενώ αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά με λόγο Si/Al 2:1 και 3D δίκτυο χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τσιμέντων χαμηλού CO₂ και σκυροδέματος, καθώς και για τον εγκιβωτισμό ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων. Από την άλλη πλευρά, τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά με λόγο Si/Al 3:1 και 2D δίκτυο χρησιμοποιούνται για πυροπροστασία (σύνθετο υλικό από ίνες γυαλιού) και ως ανθεκτικά στη θερμότητα σύνθετα, μεταξύ 200 °C και 1000 °C, ενώ τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά με Si/Al μεγαλύτερο από 3:1 και 2D δίκτυο χρησιμοποιούνται ως βιομηχανικά στεγανωτικά μεταξύ 200 °C και 600 °C. Τέλος, τα AAMs με αναλογία Si/Al μεταξύ 20:1 και 35:1 και 2D δίκτυο χρησιμοποιούνται ως υλικά ανθεκτικά στη φωτιά και στη θερμότητα (σύνθετα υλικά ινών) (Davidovits, 2005; Nergis et al., 2018).

3.5. Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των AAMs

Έπειτα από έρευνες που έχουν διεξαχθεί έχουν αναγνωριστεί αρκετοί σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την μικροδομή αλλά και τις μηχανικές

και χημικές ιδιότητες των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών. Μερικοί παράγοντες περιλαμβάνουν το είδος, την ποσότητα, την αντιδραστικότητα και το κοκκομετρικό μέγεθος των σωματιδίων των πρώτων υλών (κυρίως ορυκτολογική και χημική σύσταση), το είδος ενεργοποιητή, την αναλογία υγρού προς στερεό, τις συνθήκες σκλήρυνσης (δηλαδή θερμοκρασία σκλήρυνσης, περίοδος γήρανσης κ.λπ.), τον χρόνο κ.λπ. (Komnitsas and Zaharaki, 2007; Kumar and Kumar, 2011; Marjanović et al., 2015; Rattanasak and Chindaprasirt, 2009; Rovnaník, 2010; Xu and Van Deventer, 2000). Αυτοί οι σημαντικοί παράγοντες επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών καθώς και τις άλλες ιδιότητες των πρώτων υλών που αποτελούν το βασικό κριτήριο για τη χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές στον κατασκευαστικό κλάδο (Komnitsas and Zaharaki, 2007; Provis et al., 2005).

Αρχικά, ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει τη σύσταση των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών είναι η επιλογή της κατάλληλης πρώτης ύλης που καθορίζει τον ρυθμό διαλυτοποίησης των υπάρχοντων φάσεων και την απελευθέρωση ιόντων (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των δεσμών (Duxson and Provis, 2008). Κατά την αλκαλική ενεργοποίηση, τα κατιόντα παίζουν καταλυτικό ρόλο σε όλα τα στάδια της και ιδιαίτερα κατά το στάδιο της στερεοποίησης της γέλης και της ανάπτυξης μικροδομής των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών. (Komnitsas and Zaharaki, 2007)

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας κατά τη σύνθεση των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών αποτελεί η κατανομή του κοκκομετρικού μεγέθους σωματιδίων των αργιλοπυριτικών υλικών η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την αντιδραστικότητα των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών. Σύμφωνα με μελέτες, τα λεπτότερα μεγέθη σωματιδίων ($d_{90} < 50 \mu\text{m}$) επιφέρουν αυξημένη ειδική επιφάνεια και αντιδραστικότητα των πρώτων υλών, τα οποία βοηθούν στον σχηματισμό ισχυρότερων δεσμών και την παραγωγή αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών με περισσότερες ευεργετικές ιδιότητες (Komnitsas et al., 2009).

Η θλιπτική αντοχή των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών, συνήθως εξαρτάται από τους γραμμομοριακούς λόγους $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$,

και $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ που βρίσκονται στο διάλυμα ενεργοποίησης, αλλά και στην ύπαρξη H_2O . Αρκετές μελέτες αναφέρουν ότι η αύξηση του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ έως μια ορισμένη τιμή αυξάνει τη αντοχή σε θλίψη των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών (De Silva et al., 2007; Komnitsas et al. , 2015). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση αυτής της αναλογίας βελτιώνει τη μικροδομή των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών, καθώς οι δεσμοί Si-O-Si είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Si-O-Al και Al-O-Al (Lahoti et al., 2018). Αντίθετα, τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά που παράγονται από πρώτες ύλες με μεγάλη περιεκτικότητα Al έχουν μειωμένη μηχανική αντοχή, λόγω του σχηματισμού άμορφων πλούσιων σε μακρομοριακές αλουμινο-πυριτικές αλυσίδες Al (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Οι βέλτιστες αναλογίες $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ έχουν αναφερθεί ότι είναι μεταξύ 2,0 και 5,5, ή σε κάθε περίπτωση υψηλότερες από 2,5 (Davidovits, 1999).

Επιπλέον, μια ακόμη αναλογία που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών είναι η $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Οι πρώτες ύλες που είναι πλούσιες σε Fe θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για αλκαλική ενεργοποίηση αφού το Fe^{3+} παρουσιάζεται ως Fe_2O_3 και μπορεί να αντικαταστήσει το Al^{3+} στη μήτρα των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών (Lemougna et al., 2014). Γι αυτό το σκοπό ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται η σκωρία όπου ο σίδηρος κατά την αλκαλική ενεργοποίηση διαλυτοποιείται και σχηματίζει κρυσταλλικές ένυδρες κολλοειδείς φάσεις στην επιφάνεια των κόκκων. Επίσης, ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ μπορεί να επηρεάσει τον βαθμό πολυμερισμού των διαλυμένων ενώσεων. Γενικά έπειτα από έρευνες προκύπτει ότι όσο ο λόγος αυτός αυξάνεται κατά την αλκαλική ενεργοποίηση τόσο αυξάνεται η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών. Τέλος, ο λόγος $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ έχει σημαντικό ρόλο κατά την αλκαλική ενεργοποίηση. Η χαμηλή τιμή του λόγου αυτού υποδεικνύει περίσσεια διαλύματος NaOH και συνεπώς ιόντων OH^- , τα οποία παραμένουν άθικτα στην πάστα και παράγουν αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά με χαμηλή αντοχή σε θλίψη και άλλες ανεπιθύμητες ιδιότητες. Αντίθετα, οι υψηλές τιμές του λόγου φανερώνουν είτε ανεπάρκεια ιόντων OH^- είτε περίσσεια H_2O που έχει παραμείνει στην πάστα. Γενικά, η βέλτιστη αναλογία $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ εξαρτάται από την ορυκτολογία και τον ρυθμό αντίδρασης των πρώτων υλών και του αλκαλικού διαλύματος (Komnitsas et al., 2019a, 2019b, 2020). Η ύπαρξη του

νερού είναι σημαντική κατά την αλκαλική ενεργοποίηση και συμβάλλει στην απουσία ρωγμών στη δομή των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Η σκλήρυνση μπορεί συχνά να χρειάζεται να γίνει σε σχετικά χαμηλή υγρασία (δηλαδή 30 %) και θερμοκρασία για να αποφευχθεί η ταχεία εξάτμιση του νερού που έχει ως αποτέλεσμα την αλλοίωση των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών και εμποδίζει την ανάπτυξη ικανοποιητικών μηχανικών ιδιοτήτων (Komnitsas and Zaharaki, 2007). Γενικά, η παρουσία νερού στις αρχικές συνθέσεις συνδέεται άμεσα με τη διαδικασία διάλυσης Si και Al από τις πρώτες ύλες και τον σχηματισμό δεσμών, επηρεάζει τον βαθμό του πολυμερισμού, βελτιώνει την ελαστικότητα του μίγματος, προκαλεί καλή ανάμειξη και ομοιογένεια της πάστας, και συμβάλλει στην υδρόλυση των Al^{3+} και Si^{4+} .

Τέλος, η σκλήρυνση αποτελεί μια σημαντική διαδικασία για την παραγωγή των αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών και περιλαμβάνει σημαντικούς παράγοντες όπως είναι ο χρόνος ωρίμανσης, η θερμοκρασία και η περιεκτικότητα σε H_2O . Ο χρόνος και οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι 40-80 °C όμως μπορεί και να κυμαίνονται, από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους 100°C για λίγες ώρες ή ορισμένες ημέρες (Aredes et al., 2015; Tirpayasam et al., 2016). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ωρίμανση σε θερμοκρασία 30-90 °C για λίγες ώρες, επιτρέπει τον σχηματισμό μιας δομής με ευεργετικές ιδιότητες (Bernal et al., 2010). Σε αρκετές μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι η ωρίμανση σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλο χρονικό διάστημα αποδυναμώνει τη δομή των παραγόμενων αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών και προκαλεί την αφυδάτωση και συρρίκνωσή τους.

ΜΕΡΟΣ Β': ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Υλικά – Πειραματική μεθοδολογία

4.1. Χαρακτηριστικά λατεριτικών νικελιούχων μεταλλευμάτων Κωπαΐδας και Καστοριάς.

Για την έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκαν φτωχά Ελληνικά λατεριτικά μεταλλεύματα από τις περιοχές Κωπαΐδα (Korais) και Καστοριά (Kastoria). (Εικόνα 24)



Εικόνα 26. Δείγματα λατερίτη Κωπαΐδας (αριστερά) και Καστοριάς (δεξιά).

Η ποσότητα του υλικού που χρησιμοποιήθηκε και από τους δύο τύπους μεταλλευμάτων, πριν τις δοκιμές εκχύλισης, υπέστη θραύση ώστε να ελαττωθεί το κοκκομετρικό τους μέγεθος. Τα μεταλλεύματα Κωπαΐδας και Καστοριάς είχαν αρχικό κοκκομετρικό μέγεθος -30 mm . Η θραύση πραγματοποιήθηκε σε σιαγωνοτό σπαστήρα ο οποίος απεικονίζεται στην Εικόνα 27. Αρχικά, η απαιτούμενη ποσότητα μεταλλεύματος θραύστηκε στο μέγιστο άνοιγμα αποκένωσης (θέση 5). Αφού θραύστηκε σταδιακά όλη η απαιτούμενη ποσότητα του μεταλλεύματος, έπειτα το υλικό κοσκινίστηκε σε κόσκινο μεγέθους βρόγχων 2 mm . Το υλικό που ήταν μεγέθους $+2\text{ mm}$ και παραμένει στο κόσκινο τοποθετήθηκε σε ένα ταψί και ξαναπέρασε από το σιαγωνοτό σπαστήρα ο οποίος είχε ρυθμιστεί σε μικρότερο άνοιγμα αποκένωσης, δηλαδή στην θέση 1. Με αυτόν τον τρόπο, όλο το υλικό έφτασε σε μέγεθος -2 mm που θεωρείται κατάλληλο για την πραγματοποίηση των δοκιμών εκχύλισης.



Εικόνα 27. Σιαγωνοτός θραυστήρας και μετάλλευμα Κοπαΐδας.

Στην συνέχεια, και τα δυο είδη υλικών κοσκινίστηκαν εν υγρώ σε κόσκινο 0,063 mm. Η υγρή κοσκίνιση πραγματοποιείται με τον εξής τρόπο:

Διαδικασία υγρής κοσκίνισης: Το μετάλλευμα τοποθετείται σε κόσκινο 0,063 mm, σε μικρή ποσότητα κάθε φορά, και με την βοήθεια νερού ξεπλένεται το μετάλλευμα και σπάνε τυχόν συσσωματώματα των ψιλών του μεταλλεύματος. Με αυτό το τρόπο, το μετάλλευμα που έχει μέγεθος +0,063 mm παραμένει στο κόσκινο, συλλέγεται σε ένα ταψί και τοποθετείται για ξήρανση στο φούρνο ξήρανσης. Ο πολφός που περιέχει το μετάλλευμα μεγέθους -0,063mm τοποθετείται σε ένα δοχείο όπου μένει σε ηρεμία για 3-4 μέρες μέχρι να καθιζάνει όλη η στερεή μάζα. Στην συνέχεια υπερχειλίζεται η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού και το ψιλό στερεό μετάλλευμα τοποθετείται στο φούρνο ξήρανσης. Τέλος, το ψιλό υλικό, έπειτα από την ξήρανση του, προστίθεται στο αντίστοιχο ψιλό υλικό της ξηρής κοσκίνισης που έγινε στην συνέχεια.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ξηρή κοσκίνιση και στους δυο τύπους μεταλλεύματος. Η ξηρή κοσκίνιση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας έναν εργαστηριακό δονητή κοσκίνων τύπου RETSCH VE 1000. Στην ξηρή κοσκίνιση χρησιμοποιήθηκε το μετάλλευμα +0,063 mm που είχε προκύψει από την υγρή κοσκίνιση και είχε ξηραθεί. Στον εργαστηριακό δονητή χρησιμοποιήθηκαν κόσκινα όπου το άνοιγμα των βρόγχων τους μειωνόταν από το πάνω κόσκινο στο κάτω με

λόγο $\sqrt{2}$. Τα κόσκινα δηλαδή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μεγέθους 1.00 mm, 0.500 mm, 0.250 mm, 0,125 mm, 0.063 mm. Η διάταξη των κοσκίων φαίνεται στην Εικόνα 28. Η εργαστηριακή συσκευή κοσκίνισης ρυθμίστηκε για 8 min και η δόνηση της ήταν στα 0,70 mm. Μετά το τέλος της διαδικασίας αυτής μετρήθηκε το βάρος του μεταλλεύματος που είχε παραμείνει σε κάθε κόσκινο με τη βοήθεια ζυγαριάς ακριβείας.



Εικόνα 28. Εργαστηριακή συσκευή ξηρής κοσκίνισης.

Στους παρακάτω Πίνακες 8 και 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ξηρής κοσκίνισης των μεταλλευμάτων.

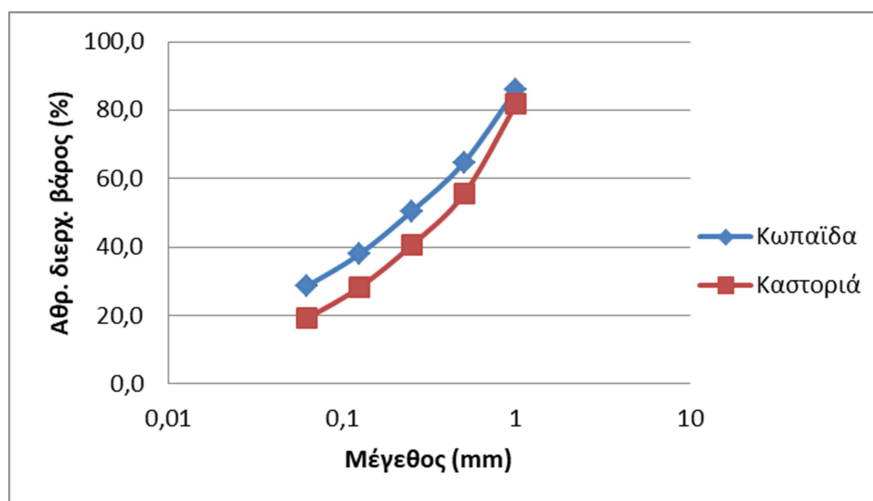
Πίνακας 8.Κοκκομετρική ανάλυση (%) του μεταλλεύματος Κωπαΐδας.

Μέγεθος (mm)	Βάρος (g)	Βάρος (%)	Αθρ. Διερχ. Βάρος (%)
+1	68,8	13,9	86,1
+0,500	106	21,4	64,8
+0,250	71,1	14,3	50,4
+0,125	62,1	12,5	37,9
+0,063	45,8	9,2	28,7
-0,063	142,4	28,7	-
Σύνολο	496,2	100	-

Πίνακας 9. Κοκκομετρική ανάλυση (%) του μεταλλεύματος Καστοριάς

Μέγεθος (mm)	Βάρος (g)	Βάρος (%)	Αθρ. Διερχ. Βάρος (%)
+1	90,1	18,15	81,9
+0,500	130,5	26,30	55,6

+0,250	74,5	15,02	40,5
+0,125	61,1	12,31	28,2
+0,063	44,6	8,99	19,2
-0,063	95,5	19,24	-
Σύνολο	496,3	100	-

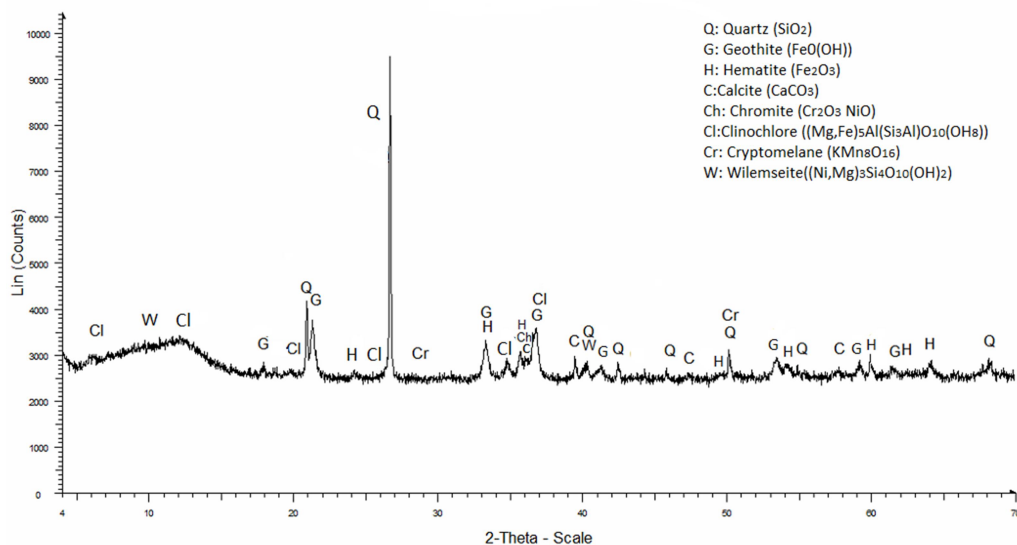


Διάγραμμα 7. Κοκκομετρική κατανομή μεγέθους των μεταλλευμάτων Καστοριάς και Κωπαΐδας.

Στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζεται η κοκκομετρική κατανομή μεγέθους των λατεριτών Κωπαΐδας και Καστοριάς. Τα αποτελέσματα της ξηρής κοσκίνησης έδειξαν ότι το διερχόμενο μέγεθος d_{80} στο μέταλλευμα της Κωπαΐδας είναι 1,2 mm και στο μέταλλευμα της Καστοριάς d_{80} είναι 1 mm.

4.1.1. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός λατεριτικών μεταλλευμάτων Κωπαΐδας και Καστοριάς.

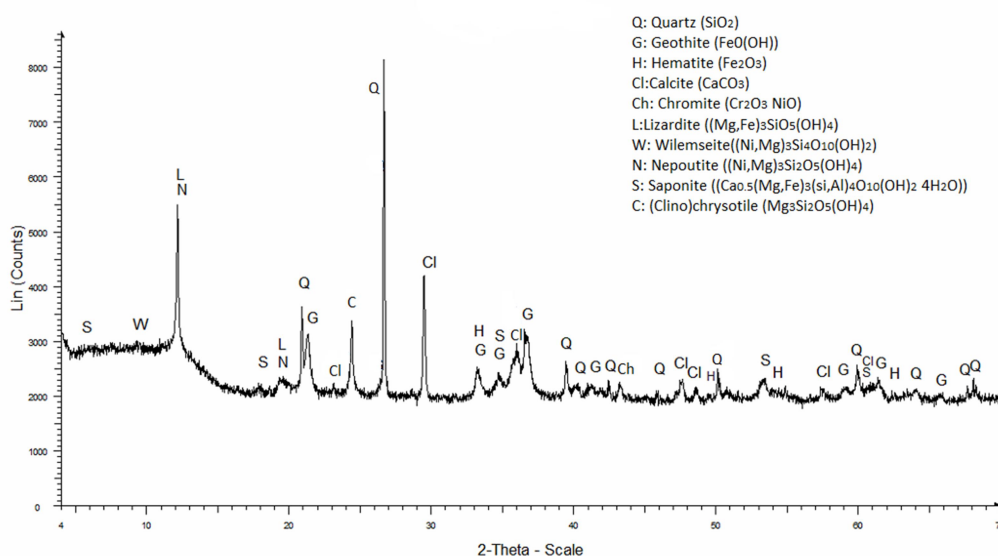
Για τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό των φάσεων των λατεριτικών μεταλλευμάτων Κωπαΐδας και Καστοριάς πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με Περιθλασίμετρο ακτίνων X (X-ray diffraction analysis (XRD)). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 8 και 9.



Διάγραμμα 8. Ακτινοδιάγραμμα XRD αρχικού δείγματος Κωπαΐδας.

(Q: Quartz (SiO_2), G: Geothite ($\text{FeO}(\text{OH})$), H: Hematite (Fe_2O_3), C: Calcite (CaCO_3), Ch: Chromite ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$), Cl: Clinocllore ($(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), Cr: Cryptomelane ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$), W: Wilemseite ($(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)).

Στο Διάγραμμα 8 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα XRD του αρχικού δείγματος Κωπαΐδας. Αρχικά, παρατηρείται ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο γκαϊτίτης [$\text{FeO}(\text{OH})$], και ο χαλαζίας (SiO_2), ενώ ο κρυπτομέλανας ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$), ο ασβεστίτης (CaCO_3), και το κλινόχλωρο [$(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$] εμφανίζονται ως δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που φέρουν νικέλιο στο μέταλλευμα είναι ο χρωμίτης ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$) και ο βιλεμζείτης [$(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$].



Διάγραμμα 9. Ακτινοδιάγραμμα XRD αρχικού δείγματος Καστοριάς.

(Q: Quartz (SiO_2), G: Goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), H: Hematite (Fe_2O_3), C: Calcite (CaCO_3), Ch: Chromite ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{NiO}$), Cl: Clinocllore ($(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), L: Lizardite ($(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{SiO}_5(\text{OH})_4$), W: Willemseite ($(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), N: Nepoutite ($(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), S: Saponite ($(\text{Ca}_{0,5}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$), C: (Clino)chrysotile ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)).

Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα XRD του αρχικού δείγματος Καστοριάς. Αρχικά, παρατηρείται ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που υπάρχουν στο μέταλλευμα μας είναι ο χαλαζίας (SiO_2), ο γκαϊτίτης [$\text{FeO}(\text{OH})$], οι μαγνησιούχες πυριτικές φάσεις λιζαρδίτης [$(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{SiO}_5(\text{OH})_4$] και ο χρυσοτίλης [$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]. Η κύρια ορυκτολογική φάση που βρίσκεται το νικέλιο είναι ο νεπούιτης [$(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$]. Επίσης, ο βιλεμζείτης [$(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$] αποτελεί πηγή νικελίου σε σαπρονιτικά μεταλλεύματα. Τέλος, ο αιματίτης (Fe_2O_3) εμφανίζεται στο μέταλλευμα ως δευτερεύουσα ορυκτολογική φάση.

4.1.2. Χημική ανάλυση λατεριτικών μεταλλευμάτων

Η χημική ανάλυση των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Ακτίνων Χ (X-ray fluorescence (XRF)). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πινάκες 10 και 11.

Πίνακας 10. Χημική ανάλυση %κ.β. λατερίτη Κωπαΐδας.

Στοιχεία	%κ.β
Ni	0,71
Co	0,035
Fe_2O_3	45,15
SiO_2	29,79
Al_2O_3	7,55
CaO	1,09
MgO	4,33
MnO	0,24
Cr_2O_3	3,67
LOI	8,14
SUM	100

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 10 παρατηρείται ότι ο λατερίτης Κωπαΐδας αποτελεί ένα μέταλλευμα φτωχό σε Ni (0,71 %). Επιπλέον, έχει υψηλό ποσοστό σε Fe_2O_3 (45,15 %) και χαμηλό MgO (4,33 %). Με βάση αυτά τα γνωρίσματα συμπεραίνεται ότι ο λατερίτης της Κωπαΐδας είναι λειμωνιτικού τύπου μέταλλευμα.

Πίνακας 11. Χημική ανάλυση %κ.β. λατερίτη Καστοριάς.

Στοιχεία	%κ.β
Ni	1,03
Co	0,03
Fe ₂ O ₃	24,58
SiO ₂	28,78
Al ₂ O ₃	1,38
CaO	6,3
MgO	20,46
MnO	0,3
Cr ₂ O ₃	1,19
LOI	16,3
SUM	100

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 11 παρατηρείται ότι το μέταλλευμα Καστοριάς έχει περιεκτικότητα σε Ni (1,03 %). Επιπλέον, έχει πιο χαμηλό ποσοστό Fe₂O₃ (24,58 %) συγκριτικά με αυτό της Κωπαΐδας (45,15 %). Αντίθετα, το ποσοστό του MgO (20,46 %) είναι υψηλότερο από αυτό της Κωπαΐδας (4,33 %). Με βάση αυτά συμπεραίνεται ότι ο λατερίτης της Καστοριάς είναι σαπρολιτικού τύπου μέταλλευμα.

4.2. Πειραματική διαδικασία

Σε αυτήν την έρευνα πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές δοκιμών εκχύλισης σε στήλες (A1, A2, A3) φτωχών Ελληνικών λατεριτικών μεταλλευμάτων από τις περιοχές της Κωπαΐδας και της Καστοριάς. Οι δοκιμές εκχύλισης διαφοροποιούνταν ως προς το μέταλλευμα σε κάθε στήλη, το διάλυμα εκχύλισης και η συγκέντρωση του διαλύματος εκχύλισης. Οι παράμετροι των πειραμάτων που μελετήθηκαν φαίνονται στο Πίνακα 12.

Πίνακας 12. Συνθήκες των διεξαχθέντων πειραμάτων.

Δοκιμές Εκχύλισης	Τύπος λατερίτη ανά στήλη	Μέγεθος Κόκκου (mm)	Μάζα λατερίτη (g)	Συγκέντρωση H_2SO_4 (M)	Παροχή (L/d)	Αρχικός όγκος (L)	Μέρες
A1	Κωπαΐδας	<2	1000	1,5	3	4	15
	Καστοριάς	<2	1000	1,5	3	4	18
A2	Κωπαΐδας	<2	1000	3	3	4	15
	Καστοριάς	<2	1000	3	3	4	18
A3	Κωπαΐδας	<2	1000	1,5+20g/L Na_2SO_3	3	4	15
	Καστοριάς	<2	1000	1,5+20g/L Na_2SO_3	3	4	18

Για να διεξαχθεί ο κάθε κύκλος πειραμάτων αρχικά γινόταν εκχύλιση του μεταλλεύματος λατερίτη από την περιοχή της Κωπαΐδας στην 1^η στήλη για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Στην συνέχεια, μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης, το μεταλλοφόρο διάλυμα συλλεγόταν και χρησιμοποιούνταν ως διάλυμα εκχύλισης στην 2^η στήλη που περιείχε μέταλλευμα Καστοριάς ώστε να επιτευχθεί μείωση της κατανάλωσης οξέος και βελτίωση της ποιότητας του τελικού μεταλλοφόρου διαλύματος.

Για την πειραματική αυτή έρευνα χρησιμοποιήθηκαν πλαστικές στήλες από Plexiglas, με διάμετρο 5 cm και ύψος 50 cm. Στο άνω και κάτω μέρος των στηλών υπάρχουν οπές εισόδου και εξόδου του διαλύματος. Επίσης, στη μέση διαθέτουν ένα ειδικό σημείο όπου μπορεί να πραγματοποιηθεί δειγματοληψία διαλύματος, το οποίο δε χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα έρευνα. Τέλος, η βάση της κάθε στήλης είναι κωνική (Εικόνα 29).



Εικόνα 29. Απεικόνιση εργαστηριακών στηλών από plexiglas (αριστερά) και κωνικής βάσης (δεξιά).

Η διάταξη της κάθε στήλης εκχύλισης απεικονίζεται στην Εικόνα 30. Σε κάθε στήλη τοποθετήθηκαν 1000 g μεταλλεύματος, ενώ στο πάνω και στο κάτω μέρος του τοποθετήθηκαν 2 cm στρώματος χαλαζιακής άμμου SiO_2 (Εικόνα 30). Η χαλαζιακή άμμος λειτουργεί ως φίλτρο κατά τη διάρκεια της εκχύλισης καθώς εμποδίζει τη διαφυγή λεπτομερών σωματιδίων από το μετάλλευμα. Στη βάση της στήλης, που έχει μορφή κωνική, τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας (Εικόνα 30). Ο ρόλος του υαλοβάμβακα είναι να εμποδίζει την δημιουργία φραξίματος λόγω καταβυθίσεων κατά την τροφοδοσία της στήλης με το υγρό της εκχύλισης και ταυτόχρονα την αποφυγή απώλειας λεπτομερών σωματιδίων του μεταλλεύματος.



Εικόνα 30. Απεικόνιση διάταξης της στήλης (αριστερά) και χαλαζιακής άμμου με υαλοβάμβακα (δεξιά).

Το διάλυμα εκχύλισης βρισκόταν μέσα σε ένα δοχείο και η διοχέτευσή του στην στήλη γινόταν με τη χρήση αντλίας (Omegaflex). Η εισροή και η εκροή του διαλύματος εκχύλισης γινόταν μέσω πλαστικών σωλήνων που ήταν τοποθετημένοι στις οπές εισόδου (στο κάτω μέρος της κωνικής βάσης) και εξόδου (στο πάνω μέρος της στήλης) όπως φαίνεται στην Εικόνα 31. Η ροή του διαλύματος εκχύλισης ήταν ανοδική, δηλαδή γινόταν από κάτω προς τα πάνω. Με αυτό το τρόπο, το υγρό έρχεται σε πλήρη επαφή με τα σωματίδια του υλικού. Το διάλυμα εκχύλισης που εκρέει από την έξοδο της στήλης συλλεγόταν σε δοχείο, όπου γινόταν η λήψη δειγμάτων όγκου 5 mL σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (Εικόνα 31). Τέλος, το διάλυμα εκχύλισης ανακυκλωνόταν κάθε μία ημέρα. Ο όγκος του διαλύματος εκχύλισης που πέρναγε κάθε ημέρα ήταν 3 L/d.



Εικόνα 31. Διάταξη στήλης εκχύλισης (αριστερά) και δείγμα με υγρό εκχύλισης από την έξοδο της στήλης (δεξιά).

Μετά την λήψη δειγμάτων γινόταν διήθηση του υγρού ώστε να απομακρυνθούν τυχόν λεπτομερή σωματίδια που μπορεί να είχαν διαπεράσει το στρώμα της χαλαζιακής άμμου. Στη συνέχεια πραγματοποιούνταν μετρήσεις pH-Eh και τα δείγματα φυλάσσονταν σε μπουκαλάκια στο ψυγείο ώστε στην συνέχεια να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις των βασικών μετάλλων Ni, Co, Al, Fe, Mn, Mg και Ca, με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης AAS (Εικόνα 32).



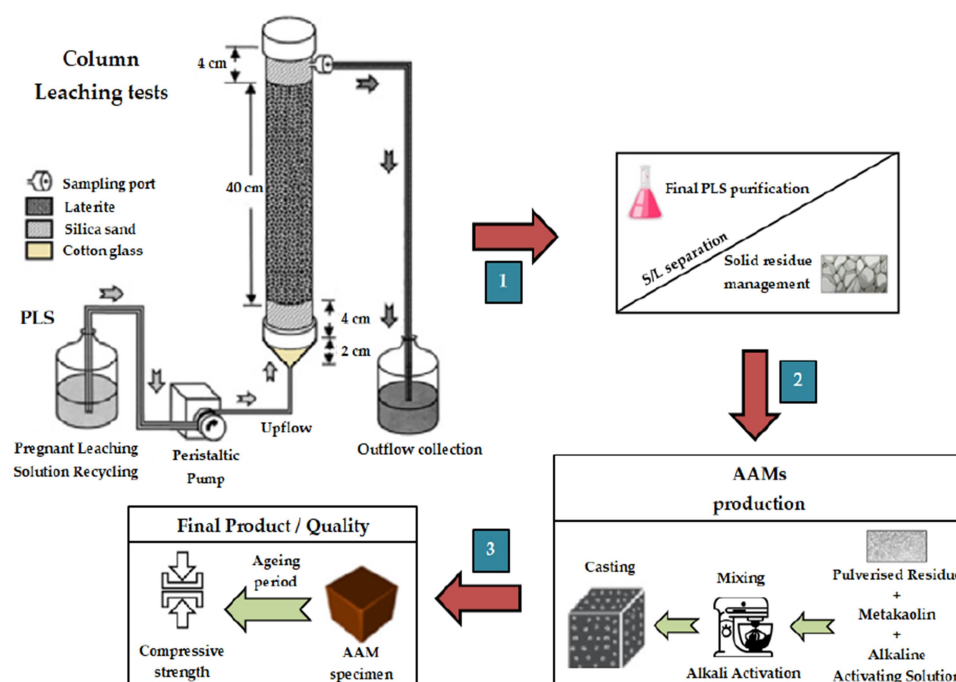
Εικόνα 32. Αραιωμένα δείγματα μεταλλοφόρου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις στοιχείων

Τα στερεά υπολείμματα της εκχύλισης αρχικά ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του υγρού εκχύλισης που είχε παραμείνει. Στην συνέχεια, απλώθηκαν σε ταψιά ώστε να γίνει η ξήρανση του υλικού όπως φαίνεται στην Εικόνα 33. Στα ξηραμένα υπολείμματα της εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις.



Εικόνα 33. Απεικόνιση στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης των μεταλλευμάτων Κοπαΐδας (αριστερά) και Καστοριάς (δεξιά).

Τέλος, με βάση την Εικόνα 34, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αλκαλικής ενεργοποίησης των στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης.



Εικόνα 34. Διάγραμμα εργαστηριακής παραγωγής αλκαλικών ενεργοποιημένων υλικών από στερεά υπολείμματα εκχύλισης (Komnitsas et. al., 2019).

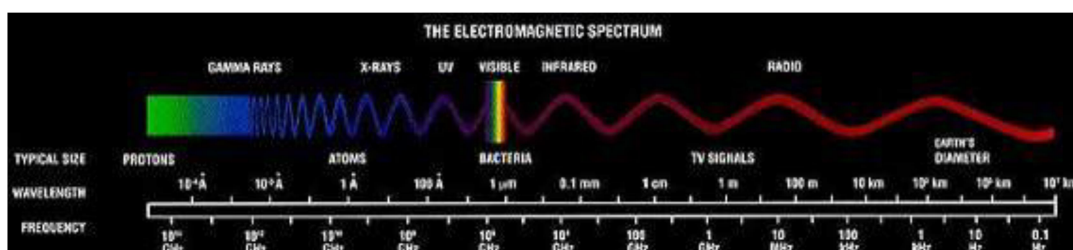
Αρχικά το υπόλειμμα εκχύλισης λατερίτη και τα πρόσθετα υλικά (μετακαολίνης) αναμιγνύονται και ομογενοποιούνται και το μίγμα που θα προκύψει προστίθεται στο διάλυμα ενεργοποίησης.

Τα ποσοστά που χρησιμοποιήθηκαν εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες και το διάλυμα, ώστε να δημιουργηθεί ένα εύπλαστο μίγμα όπου στην συνέχεια γίνεται η στερεοποίησή του. Μετά την μηχανική ανάδευση που πραγματοποιήθηκε, το εύπλαστο μίγμα χυτεύεται σε κυβικές μήτρες διαστάσεων 5 cm. Έπειτα, οι μήτρες σφραγίζονται με το ειδικό καπάκι και στη συνέχεια δονούνται ώστε να απομακρυνθούν τυχόν φυσαλίδες αέρα που έχουν εγκλωβιστεί στο εύπλαστο μίγμα και να μειωθούν τα κενά λόγω αυξημένου πορώδους. Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν, επίσης, δοκίμια αναφοράς- ελέγχου.

4.2.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier

Η μέθοδος φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) βασίζεται στην ικανότητα των μορίων μιας ένωσης να απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία, όπου μετά διεγείρονται σε ανώτερες στάθμες δονήσεων. Η μέθοδος

αυτή, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της χημικής δομής ανόργανων ενώσεων, την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση οργανικών ενώσεων καθώς γίνεται καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας από υπέρυθρα μήκη κύματος. Οι μοριακές δονήσεις γίνονται όταν τα άτομα απορροφούν κβάντα υπέρυθρης ακτινοβολίας και αρχίζουν να δονούνται, δημιουργώντας έτσι το υπέρυθρο φάσμα που αποτελεί ένα μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (Εικόνα 35). Επομένως, το φάσμα απορρόφησης (χαρακτηριστικές ζώνες) προσδιορίζει τα κύρια χαρακτηριστικά του μορίου, τη φύση των ατόμων, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές τους δυνάμεις. Τέλος, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται και για τον ποσοτικό προσδιορισμό στερεών, υγρών ή αερίων συστατικών που υπάρχουν σε ένα μίγμα (Pecsok et al., 1980).



Εικόνα 35. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (www.astro.noa.gr/)

Το φάσμα των διαφόρων ενώσεων σε ένα μίγμα προσδιορίζεται λόγω των συχνοτήτων γνωστών ζωνών. Όμως, ορισμένοι χημικοί δεσμοί μπορεί να συσχετίζονται με περισσότερες ζώνες απορρόφησης. Δύο ή περισσότεροι χημικοί δεσμοί που απορροφούν από την ίδια περιοχή μπορούν να διαχωριστούν μεταξύ τους λόγω διαφορετικών χαρακτηριστικών υπέρυθρων ζωνών, οι οποίες υπάρχουν σε περιοχές που δεν αλληλεπικαλύπτονται μεταξύ τους (Socrates, 2001).

Τα μόρια ή οι ομάδες ατόμων με ισχυρούς μεταξύ τους δεσμούς βρίσκονται σε διαρκή κίνηση γύρω από το κέντρο βαρύτητάς τους. Οι περιοδικές κινήσεις χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες συχνότητες για κάθε ομάδα ατόμων. Σε μια ομάδα ατόμων, κάθε διατομικός δεσμός χαρακτηρίζεται ως ένα ελατήριο που δονείται σε συγκεκριμένη συχνότητα. Επιπλέον, μπορούν να παρατηρηθούν καμπτικές και στρεπτικές κινήσεις. Έτσι σε ένα σύμπλεγμα μορίων (πολλοί τύποι ατόμων) οι τελικές κινήσεις μοιάζουν με τις συνεχόμενες παλμικές κινήσεις που έχει ένα πολύπλοκο σύστημα. Επίσης, σε ένα φάσμα εμφανίζονται αδύναμες αρμονικές δονήσεις και συνδυαστικές ζώνες δύο ή

περισσοτέρων θεμελιωδών ή αρμονικών δονήσεων (άθροισμα ή διαφορά δονήσεων)

Οι συχνότητες κίνησης για ζεύγη συνδεόμενων ατόμων αλλά και για ένα διατομικό μόριο A-B προκύπτει θεωρητικά από την παρακάτω εξίσωση:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} * \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$$

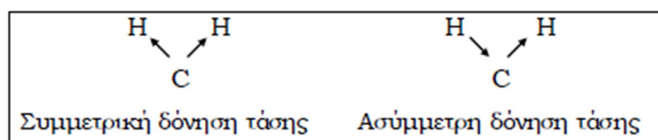
όπου ν : κυματαριθμός (cm-1),

k: σταθερά δύναμης (dynes/cm),

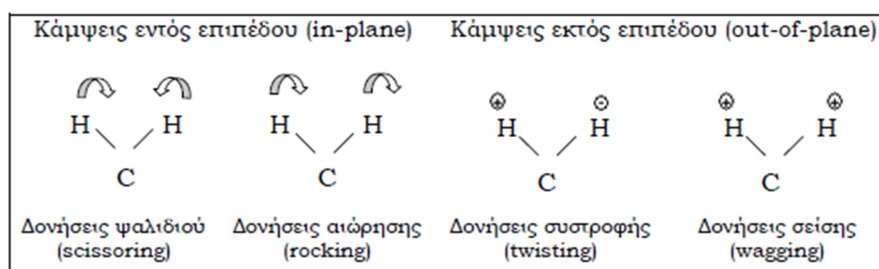
c: ταχύτητα φωτός,

μ : αλληγμένη μάζα του συστήματος A-B $[M_A M_B] / [M_A + M_B]$ (Zussman, 1967).

Οι ζώνες απορρόφησης προέρχονται από: α) χημικούς δεσμούς και β) σκελετικούς δεσμούς. Οι ζώνες αυτές προκύπτουν και από δονήσεις τάσης (Εικόνα 36) ή από δονήσεις κάμψης (Εικόνα 37). Οι ζώνες από δονήσεις τάσης των χημικών δεσμών εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες από τις δονήσεις κάμψης. Γενικότερα κάθε ομάδα της μορφής AX₂ (π.χ. NH₂) υφίσταται συγκρίσιμες δονήσεις. (Socrates, 2001).



Εικόνα 36. Δονήσεις τάσης του CH₂ (Socrates, 2001)



Εικόνα 37. Δονήσεις κάμψης του CH₂ (με σταυρό απεικονίζεται η κίνηση επάνω από το επίπεδο της σελίδας και με μείον η κίνηση κάτω από αυτό) (Socrates, 2001)

Η απουσία μιας συγκεκριμένης ζώνης απορρόφησης από το φάσμα μπορεί να οφείλεται στην απουσία ή στην μη μεγάλη ύπαρξη των συγκεκριμένων δομικών μονάδων, με αποτέλεσμα το ανιχνεύσιμο σήμα να είναι χαμηλής

έντασης. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης η καθαρότητα του δείγματος. Όσα πιο πολλά συστατικά έχει ένα δείγμα τόσο πιο πολύπλοκο είναι το φάσμα και επομένως πιο δύσκολη η ανάλυσή του (Socrates, 2001).

Για την πραγματοποίηση της ανάλυσης αυτής χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Fourier Transform της Perkin-Elmer Model 1000 του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων. Αρχικά, τα δείγματα λειοτριβούνται για να μην προκληθεί σκέδαση του προσπίπτοντος φωτός. Στην συνέχεια, γίνεται ανάμιξη του δείγματος με βρωμιούχο κάλιο το οποίο δεν είναι ανιχνεύσιμο στην μέθοδο αυτή. Με την ανάμιξη αυτή σχηματίζεται μια ομοιόμορφη λεπτομερής μάζα, όπου έπειτα συμπιέζεται και σχηματίζονται λεπτοί δίσκοι (pellets) και πραγματοποιείται η ανάλυση.

4.2.2. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Με την χρήση της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης προσδιορίζεται η απώλεια βάρους ενός υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου μετά από ελεγχόμενη θέρμανσή του. Η ανάλυση αυτή αποκαλύπτει πληροφορίες για τις χημικές αντιδράσεις, τους μετασχηματισμούς φάσεων και τις αλλαγές δομών που προκύπτουν σε ένα δείγμα κατά τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου, είναι η μέτρηση της διαφοράς θερμοκρασίας ανάμεσα στο υλικό αναφοράς και του δείγματος κατά το πέρας της θέρμανσης ή της ψύξης. Η διαφορά θερμοκρασίας δείχνει το είδος της μεταβολής (ενδοθερμική ή εξωθερμική αντίδραση ή μετασχηματισμός φάσεων), αλλά και το μέγεθος της μεταβολής.

Η θερμοβαρυτομετρική και διαφορική θερμοβαρυτομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εξευγενισμού & Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. Αρχικά, τα δείγματα λειοτριβήθηκαν (μέγεθος μm) και έπειτα χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Perkin Elmer TGA 6 και το λογισμικό Pyris. Η μέγιστη θερμοκρασία θέρμανσης που έφτασε η ανάλυση αυτή ήταν στους $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Πειραματικά αποτελέσματα

5.1. Υπολογισμός αποτελεσμάτων ανάκτησης

Για τον υπολογισμό των ποσοστών των ανακτήσεων καθ' όλη τη διάρκεια των κύκλων εκχύλισης (A1, A2 και A3) και για να βγουν συμπερασμάτων όσον αφορά την μέθοδο ανάκτηση των στοιχείων (Fe, Ni, Co, Mn, Ca, Mg και Al) πραγματοποιήθηκαν διάφοροι υπολογισμοί οι οποίοι φαίνονται παρακάτω.

Συγκεκριμένα, ο Πίνακας 13 αποτελεί παράδειγμα για τον υπολογισμό του ποσοστού ανάκτησης του Ni στο κύκλο εκχύλισης A1 (1000g, 1,5M H₂SO₄, 4L, 33 ημέρες).

Πίνακας 13. Υπολογισμός ανάκτησης Ni (%) για το κύκλο εκχύλισης A1

Περιεκτικότητα Ni 0,705% (Κωπαΐδα) και 1,029% (Καστοριά)							
1	2	3	4	5	6	7	8
	Ημέρες	Όγκος (L)	Μάζα μετάλλου (g)	Συγκέντρ. (mg/ L)	Συγκέντρ.κάθε στήλης μεταλλευμ. (mg/ L)	Μάζα που εκχυλίστηκε (g)	Ανάκτηση (%)
Κωπαΐδα	1	4	7,05	380	380	1,52	21,6
	2	4	7,05	468	468	1,87	26,5
	6	4	7,05	588	588	2,35	33,4
	9	4	7,05	662	662	2,64	37,5
	10	4	7,05	666	666	2,66	37,8
	14	4	7,05	692	692	2,76	39,3
	15	4	7,05	696	692	2,78	39,5
Καστοριά	17	4	10,29	1322	626	2,5	24,3
	19	4	10,29	1382	686	2,74	26,7
	23	4	10,29	1444	748	2,99	29,1
	26	4	10,29	1498	802	3,2	31,2
	31	4	10,29	1556	860	3,44	33,4
	33	4	10,29	1594	898	3,6	34,9

Η στήλη (1) του Πίνακα 13 δείχνει τα μεταλλεύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική μας έρευνα. Η στήλη (2) παρουσιάζει τις ημέρες της εκχύλισης που πραγματοποιήθηκαν καθώς έγινε αλληλουχία στηλών μεταλλεύματος. Με βάση την στήλη (3) του πίνακα πραγματοποιείται κάθε ημέρα η ανακύκλωση του διαλύματος εκχύλισης.

Η στήλη (4) παρουσιάζει τη μάζα του Ni (g) το οποίο περιέχεται σε 1kg του κάθε μεταλλεύματος που χρησιμοποιήθηκε (Κωπαΐδας και Καστοριάς). Προκύπτει απο πολλαπλασιασμό των 1000g μεταλλεύματος επι της περιεκτικότητας του Ni με

την περιεκτικότητα του μετάλλου στο δείγμα όπου είναι 0,705% και 1,029% Κωπαΐδας και Καστοριάς αντίστοιχα.

Στη στήλη (5) δίνεται η συγκέντρωση (mg/L) του Ni ανά ημέρα εκχύλισης που μετρήθηκαν από την μέθοδο AAS.

Στη στήλη (6) δίνεται η συγκέντρωση (mg/L) του Ni ανά ημέρα για κάθε διαφορετικό μέταλλευμα. Στην 1^η στήλη εκχύλισης με μέταλλευμα Κωπαΐδας έχουμε τις ίδιες τιμές συγκέντρωσης. Όμως για να υπολογιστούν οι συγκέντρωσεις της 2^{ης} στήλης εκχύλισης με μέταλλευμα Καστοριάς έγινε αφαίρεση της τελευταίας τιμής συγκέντρωσης της 1^{ης} στήλης Κωπαΐδας (15^η μερα) απο όλες τις τιμές της συγκέντρωσης της 2^{ης} στήλης εκχύλισης Καστοριάς. Δηλαδή,

(Συγκέντρωση 17^{ης} ημέρας με Καστορια - Συγκέντρωση 15^{ης} ημέρας με Κωπαΐδα)

π.χ (1322 - 696= 626 mg/L την 17^η ημέρα εκχύλισης της 2^{ης} στήλης με μέταλλευμα Καστοριάς)

Στη στήλη (7) υπολογίζεται η μάζα του Ni που εκχυλιζόταν κάθε ημέρα κατά την διάρκεια της εκχύλισης των μεταλλευμάτων Κωπαΐδας και Καστοριάς και υπολογίστηκε ως εξής:

[Συγκέντρωση κάθε στήλης μεταλλεύματος (στήλη (6)) * Όγκος (στήλη (3))]/1000

με βάση τον Πίνακα 13 για την 1^η ημέρα εκχύλισης της 1^{ης} στήλης εκχύλισης του μεταλλεύματος Κωπαΐδας προκύπτει:

$(380 \text{ mg/L} * 4 \text{ L}) / 1000 = 1,52 \text{ g}$

Η στήλη (8) δίνει το ποσοστό ανάκτησης του Ni (%) κατά την διάρκεια εκχύλισης της 1^{ης} και 2^{ης} στήλης των μεταλλευμάτων Κωπαΐδας και Καστοριάς αντίστοιχα. Υπολογίστηκε ως ακολούθως:

$(\text{Μάζα που εκχυλίστηκε (στήλη (7))} / \text{Μάζα μετάλλου στο δείγμα (στήλη ((4)))}) * 100$

και με βάση τον Πίνακα 13 δίνεται ότι:

για 1^η στήλη εκχύλισης μεταλλεύματος Κωπαΐδας $(1,52\text{g}/7,05\text{g}) * 100 = 21,6\%$ (ημερα 1^η)

και

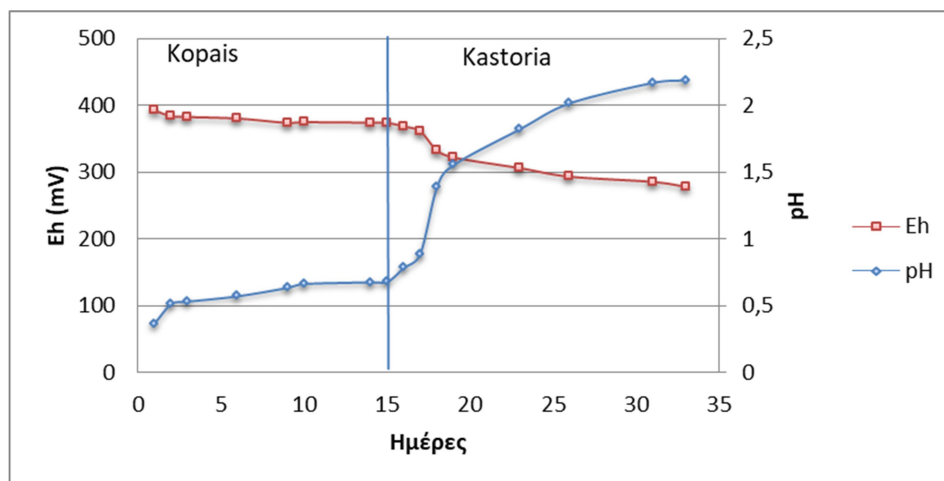
για 2^η στήλη εκχύλισης μεταλλεύματος Καστοριάς (2,5 g / 10,29 g) * 100= 24,3 % (ημέρα 1η).

5.2. Κύκλος εκχύλισης A1

Στο πειραματικό κύκλο εκχύλισης A1, όπως φαίνεται στον Πίνακα 12 (υποκεφάλαιο 4.2), ως διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε H₂SO₄ συγκέντρωσης 1,5 M. Ο όγκος του διαλύματος εκχύλισης ήταν 4 L. Τέλος, ο κάθε κύκλος εκχύλισης ολοκληρωνόταν σε 24 h και τότε άρχιζε η επανακυκλοφορία του διαλύματος. Η χρονική διάρκεια της εκχύλισης και των δύο στηλών συνολικά ήταν 33 μέρες ενώ οι δοκιμές έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (32 °C ±2 °C).

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε απώλεια διαλύματος, το οποίο οφείλεται κυρίως στην κατακράτηση διαλύματος εντός της μάζας του μεταλλεύματος. Γι' αυτό το λόγο γινόταν όταν έπρεπε συμπλήρωση του διαλύματος με απιονισμένο νερό έως τα 4L.

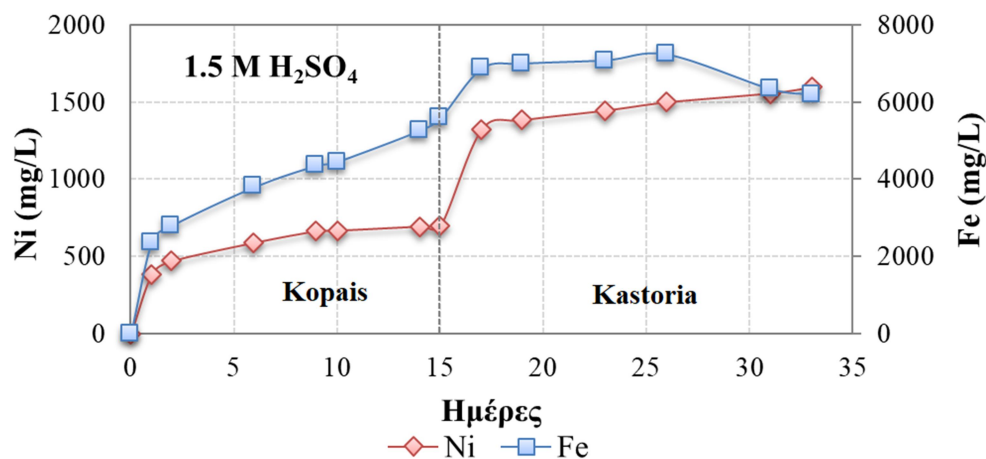
Στο Διάγραμμα 10 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH και του Eh του διαλύματος εκχύλισης (δείγμα από την έξοδο της στήλης) συναρτήσει του χρόνου για τα μεταλλεύματα Κωπαΐδας και Καστοριάς.



Διάγραμμα 10. Μετάβολή pH και Eh μετάλλοφόρου διαλύματος κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας και Καστοριάς στο κύκλο πειράματος A1.

Στο Διάγραμμα 10 παρατηρείται ότι το pH αυξάνεται από 0,366 και φτάνει στα 2,191 . Τέλος, το Eh μειώνεται από 392,5 mV και φτάνει μετά από 33 μέρες εκχύλισης στα 278,4 mV.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις (mg/L) των μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (Διαγράμματα 12, 13, 14 και 15).



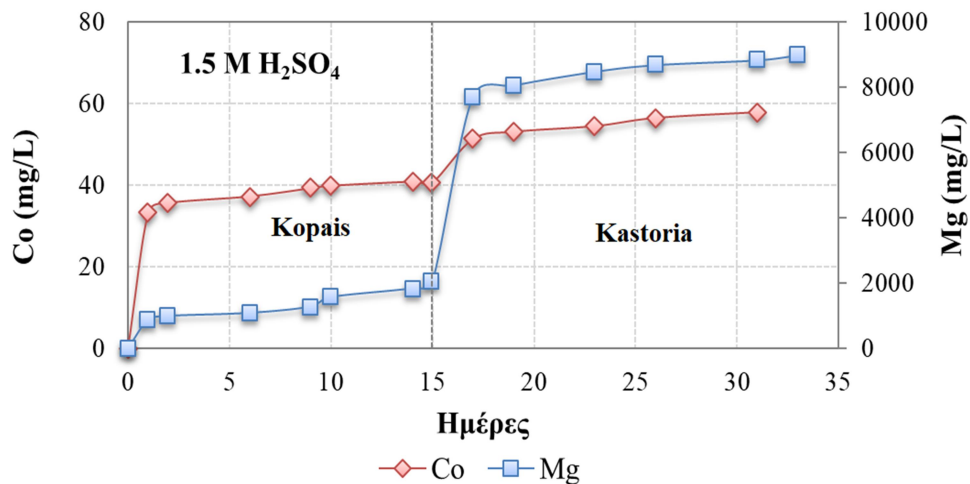
Διάγραμμα 11. Συγκέντρωση Ni και Fe (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A1: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μετάλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μετάλλευμα Καστοριάς)

Στο Διάγραμμα 11 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Ni μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 696 mg/L. Στην συνέχεια, παρατηρείται ότι στην αρχή της εκχύλισης του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει μία απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του Ni από τα 696 mg/L στα 1322 mg/L η οποία μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης φτάνει τα 1594 mg/L.

Επιπλέον, η συγκέντρωση του Fe μετά τη λήξη της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης φτάνει τα 5588 mg/L. Στην συνέχεια, κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι έως την 26 ημέρα υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης του Fe από 6682 mg/L στα 7534 mg/L (αύξηση 8,3 %). Μετά την 26η ημέρα εκχύλισης η συγκέντρωση μειώνεται από τα 7534mg/L στα 3498 mg/L (μείωση 53,6 %). Η μείωση της συγκέντρωσης του σιδήρου οφείλεται στην μερική καταβύθιση των ιόντων του Fe (υπο μορφή κόκκων βυθισμένα στο πυθμένα του δοχείου του διαλύματος εκχύλισης) λόγω της αύξησης του pH του διαλύματος της εκχύλισης (Εικόνα 38) (Gao et. al., 2021).



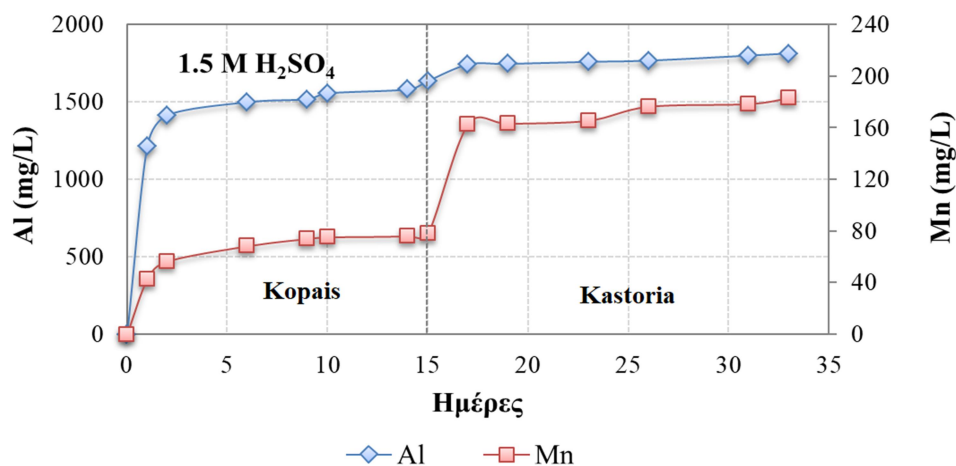
Εικόνα 38. Ιόντα Fe που έχουν καταβυθιστεί.



Διάγραμμα 12. Συγκέντρωση Co και Mg (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A1: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μετάλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μετάλλευμα Καστοριάς)

Στο Διάγραμμα 12 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Co έχει μια απότομη αύξηση τις πρώτες ημέρες. Μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) η συγκέντρωση Co φτάνει τα 40,6 mg/L. Στην συνέχεια, στην εκχύλιση του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης του Co από τα 51,3 mg/L (17^η ημέρα) στα 59,6 mg/L (ημέρα 33).

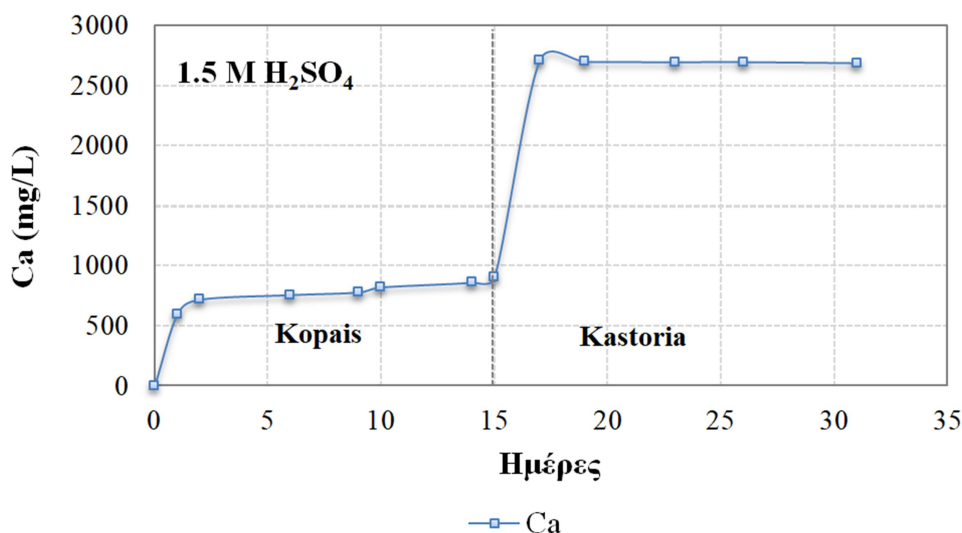
Επιπλέον, στο Διάγραμμα 12 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Mg μετά την εκχύλιση της 1^{ης} στήλης αυξάνεται έως τα 2045mg/L. Έπειτα, με την ολοκλήρωση της εκχύλισης της 2^{ης} στήλης η συγκέντρωση του Mg στο μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης φτάνει στα 8950 mg/L.



Διάγραμμα 13. Συγκέντρωση Al και Mn (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (Al: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μέταλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μέταλλευμα Καστοριάς)

Στο Διάγραμμα 13 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Al μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μέταλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 1636 mg/L. Έπειτα, με την εκχύλιση του λατερίτη Καστοριάς (2^η στήλη) η συγκέντρωση του Al φτάνει τα 1813,6 mg/L.

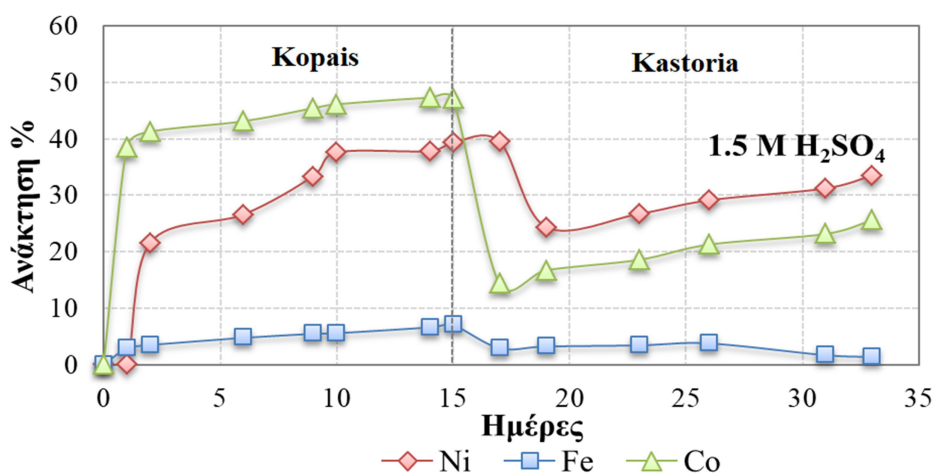
Επιπλέον, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Mn μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μέταλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) αυξάνεται έως τα 78 mg/L. Στην συνέχεια, με την εκχύλιση του λατερίτη Καστοριάς (2^η στήλη) η συγκέντρωση του Mn στο μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης φτάνει τα 183 mg/L.



Διάγραμμα 14. Συγκέντρωση Ca (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (Al: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μέταλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μέταλλευμα Καστοριάς)

Τέλος, στο Διάγραμμα 14 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Ca κατά την εκχύλισης της 1^{ης} στήλης φτάνει τα 906 mg/L. Έπειτα, στην εκχύλιση του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) η συγκέντρωση του Ca έχει μία μεγάλη αύξηση τις πρώτες ημέρες και μετά παραμένει σταθερή. Η συγκεντρωση του Ca φτάνει τα 2660 mg/L.

Στα Διαγράμματα 15 και 16 παρακάτω παρουσιάζονται οι ανακτήσεις των στοιχείων που υπολογίζονται από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν από την ατομική απορρόφηση.



Διάγραμμα 15. Ανάκτηση Fe, Ni και Co % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A1: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μετάλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μετάλλευμα Καστοριάς)

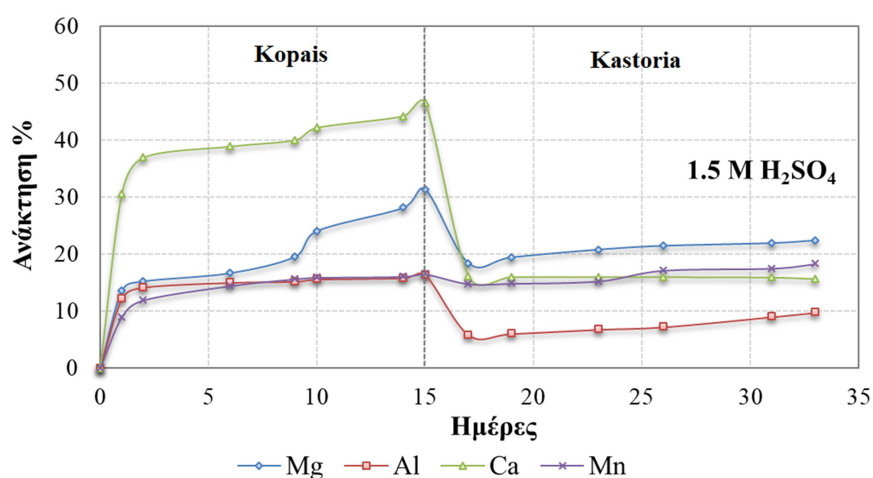
Στο Διάγραμμα 15 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Ni κατά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει το μέταλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 39,48 %. Στην συνέχεια, παρατηρείται ότι στην αρχή της εκχύλισης του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει μία απότομη μείωση της ανάκτησης του Ni, τις πρώτες μέρες. Μετά την 17^η ημέρα παρατηρείται μια αύξηση όπου στο τέλος των ημερών εκχύλισης φτάνει τα 34,9 %. Η απότομη αυτή μείωση του νικελίου υπάρχει λόγω του ξεπλύματος για να φτάσει τα 4 L και επειδή χρησιμοποιείται φρέσκια τροφοδοσία καθώς έγινε συμπλήρωση του διαλύματος εκχύλισης με απιονισμένο νερό για να φτάσει τα 4 L στην αρχή της 2^{ης} στήλης.

Επιπλέον, στο Διάγραμμα 15 το ποσοστό ανάκτησης του Fe της 1^{ης} στήλης με Κωπαΐδας φτάνει τα 7,08 %. Στην συνέχεια, κατά την εκχύλιση της στήλης με το μέταλλευμα Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι έως την 26 ημέρα υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης του Fe στα 4,53 %. Μετά την 26 ημέρα εκχύλισης η

συγκέντρωση μειώνεται έως τα 1,41 %. Η μείωση της συγκέντρωσης του σιδήρου οφείλεται στην μερική καταβύθιση των ιόντων του Fe (υπο μορφή κόκκων βυθισμένα στο πυθμένα του δοχείου του διαλύματος εκχύλισης) λόγω του pH του διαλύματος της εκχύλισης (Gao et. al., 2021).

Τέλος, το ποσοστό ανάκτησης του Co μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης με το μέταλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 47,1 %. Στην συνέχεια, παρατηρείται ότι στην αρχή της εκχύλισης του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει μία απότομη μείωση του ποσοστού του Co, όπου στο τέλος φτάνει το 25,6 %.

Συμπερασματικά, παρατηρείτε ότι η εκχύλιση με 1,5 M H₂SO₄ δίνει μεγαλύτερες ανακτήσεις Fe στο μέταλλευμα Κωπαΐδας (1^η στήλη) συγκριτικά με το μέταλλευμα Καστοριάς (2^η στήλη) που οφείλεται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα Fe στο πρώτο και λόγω της αυξημένης ποσότητας καταβύθισης των ιόντων σιδήρου. Όμως, τόσο μεγάλες αποκλίσεις δεν παρατηρούνται στα ποσοστά ανάκτησης των Ni και Co. Αυτό επιφέρει καλή αποτελεσματικότητα-εκλεκτικότητα του πειράματος A1. Τέλος, οι διαφορές των ποσοστών ανάκτησης (Co, Ni και Fe) στα μεταλλεύματα της Καστοριάς (2^η στήλη) οφείλονται στην μη καθαρότητα και ικανότητας διαλυτοποίησης του διαλύματος εκχύλισης που τροφοδοτείται η 2^η στήλη λόγω της κατανάλωσης του οξέος από την 1^η στήλη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ικανότητας του οξέος να εκχυλίσει όλη την ποσότητα των μετάλλων (Co, Ni και Fe) που βρίσκονται στο μέταλλευμα της Καστοριάς.



Διάγραμμα 16. Ανάκτηση Mn, Ca, Mg και Al % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A1: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μέταλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μέταλλευμα Καστοριάς)

Στο Διάγραμμα 16 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Mg μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει λατερίτη Κωπαΐδας αυξάνεται έως τα 31,3 %. Έπειτα, με την εκχύλιση της 2^{ης} στήλης με λατερίτη Καστοριάς η ανάκτηση του Mg φτάνει από τα 18,3 % τα 22,4 %.

Επιπλέον, το ποσοστό ανάκτησης του Al μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει λατερίτη Κωπαΐδας αυξάνεται έως τα 16,4 %. Έπειτα, με την εκχύλιση της 2^{ης} στήλης με λατερίτη Καστοριάς η ανάκτηση του Al φτάνει από το 5,8 % στο 9,74 %.

Επίσης, το ποσοστό ανάκτησης του Ca κατά την εκχύλιση της 1^{ης} στήλης που περιέχει λατερίτη Κωπαΐδας φτάνει τα 46,4 9 %. Έπειτα, κατά την εκχύλιση της 2^{ης} στήλης με μετάλλευμα Καστοριάς παρατηρείται ότι η ανάκτηση του Ca αυξάνεται και φτάνει τα 15,6 %.

Τέλος, στο Διάγραμμα 14 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Mn μετά το πέρας της εκχύλισης της 2^{ης} στήλης με λατερίτη Κωπαΐδας (15 ημέρες) αυξάνεται έως τα 16,45 %. Έπειτα, με την εκχύλιση της 2^{ης} στήλης που περιέχει λατερίτη Καστοριάς φτάνει τα 18,3 %.

Πίνακας 14. Σύγκριση των αποτελεσμάτων διαφόρων μελετών έκχυλισης στηλών λατεριτικών μελλευμάτων.

Τύπος	Αρχ. Ni %	Βάρος (kg)	Κοκκομετρικό μέγεθος d ₍₈₀₎ (mm)	H ₂ SO ₄ (M)	Ημέρες	Παροχή (L/d)	Ανάκτηση			Πηγές
							Ni %	Co %	Fe %	
Λειμωνιτικό	0,58	1	8,8	1,5	15	3	38	48	1,5	Komnitsas et. al., 2018
Λειμωνιτικό	1,05	6,6	-15	1,5	9	4	50	35	7	Agatzini et al., (2004)
Σαπρολιτικό	0,97	1	2,1	1,5	15	3	48	28	6,8	Komnitsas et. al., 2019
Σερπενιτικό	1,94	6,6	-1	1	2,5	4	55	28	7	Agatzini et al., (2004)
Λειμωνιτικό	0,71	1	0,96	1,5	15	3	39,5	47,1	7,1	Αυτή η μελετη
Σαπρολιτικό	1,03	1	0,97	1,5	18	3	34,9	25,6	1,4	Αυτή η μελετη

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας με εκείνα των άλλων μελετών εκχύλισης που σχετίζονται με την εκχύλιση

λειμωνιτικών και σερπενιτικών λατεριτών, οι οποίες έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία 20 χρόνια, όπως προκύπτει από τη σχετική βιβλιογραφία.

Η Agatzini et al., (2004) πραγματοποίησαν μια μελέτη εκχύλισης που περιλαμβάνει διαφορετικούς τύπους λατεριτών (σερπεντιτικό και λειμωνιτικό). Από τη μελέτη αυτή παρατηρείται ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη στο μέταλλευμα μειώνει τη διαπερατότητα του σωρού και επηρεάζει αρνητικά την εκχύλιση. Οι ανακτήσεις που επιτεύχθηκαν για τον λειμωνιτικό τύπο μετά από 10 ημέρες εκχύλισης έφτασαν στο 50 % για το Ni και στο 35 % για το Co. Στην ίδια έρευνα σε σερπενιτικού τύπου μέταλλευμα μετά από 2,5 ημέρες έκπλυσης η ανάκτηση έφτασε στο 55 % για το Ni και στο 28 % για το Co.

Οι έρευνες Komnitsas et. al., 2018 και Komnitsas et. al., 2019 αφορούν μελέτες εκχύλισης λειμωνιτικού και σαπρολιτικού τύπου λατεριτών αντίστοιχα. Οι ανακτήσεις που επιτεύχθηκαν για τον λειμωνιτικό τύπο μετά από 15 ημέρες εκχύλισης έφτασαν στο 38 % για το Ni και στο 48 % για το Co. Στην έρευνα με σαπρολιτικού τύπου μέταλλευμα μετά από 15 ημέρες εκχύλισης έφτασαν στο 48 % για το Ni και στο 28 % για το Co.

Συγκριτικά με την παρούσα έρευνα παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Ni (39,5%) για 15 μέρες εκχύλισης με μέταλλευμα Κωπαΐδας είναι ελάχιστα μεγαλύτερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al. 2018 που είναι 38% (αύξηση 1,5 %), όπου χρησιμοποιήθηκε υλικό με κοκκομετρικό μέγεθος 8,8 mm. Παράλληλα, συγκριτικά με την έρευνα των Agatzini et al., (2004) σε λειμωνιτικό μέταλλευμα Καστοριάς, παρατηρείται ότι η εκχύλιση σε μεγαλύτερα κοκκομετρικά κλάσματα -15 mm και συγκέντρωση θειϊκού οξέως 3 N (1,5 M), επιτυγχάνει ανακτήσεις 50 % Ni σε περίπου 9 ημέρες (διαφορά 10,5 %).

Επίσης, συγκριτικά με την παρούσα έρευνα παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Ni (34,9 %) για 15 μέρες εκχύλισης με σαπρολιτικό μέταλλευμα Καστοριάς είναι μικρότερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2019 που είναι 48% (μείωση 13,1 %) όπου χρησιμοποιήθηκε υλικό με κοκκομετρικό μέγεθος 2,1 mm. Παράλληλα, συγκριτικά με την έρευνα των Agatzini et al., (2004) σε σερπενιτικό μέταλλευμα Καστοριάς, παρατηρείται ότι η εκχύλιση σε μικρά κοκκομετρικά κλάσματα -1 mm και συγκέντρωση θειϊκού οξέως 2 N (1 M), επιτυγχάνει ανακτήσεις 55 % Ni σε περίπου 2,5 ημέρες (διαφορά 20,1 %).

Το ποσοστό ανάκτησης του Co (47.1 %) για 15 μέρες εκχύλισης με μετάλλευμα Κωπαΐδας είναι ελάχιστα μικρότερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2018 όπου χρησιμοποιήθηκε υλικό με κοκκομετρικό μέγεθος 8,8mm. Στην έρευνα Komnitsas et. al., 2018 σε 15 μέρες έγινε ανάκτηση 48 % Co (διαφορά 1,9 %). Παράλληλα, συγκριτικά με την έρευνα των Agatzini et al., (2004) σε λειμωνιτικό λατεριτικό μετάλλευμα Καστοριάς, παρατηρείται ότι η εκχύλιση σε μεγαλύτερα κοκκομετρικά κλάσματα -15 mm και συγκέντρωση θειϊκού οξέως 3 N (1,5 M), επιτυγχάνει ανακτήσεις 34 % Co σε περίπου 8 ημέρες (διαφορά 13,1 %).

Επίσης, το ποσοστό ανάκτησης του Co (25,6 %) (παρούσα έρευνα) για 15 μέρες εκχύλισης σαπρολιτικού μεταλλεύματος είναι λίγο μικρότερο συγκριτικά με την έρευνα των Komnitsas et. al., 2019 (28 % Co) όπου χρησιμοποιήθηκε υλικό με κοκκομετρικό μέγεθος 2.1 mm (μείωση 8,6 %). Παράλληλα, συγκριτικά με την έρευνα των Agatzini et al., (2004) σε σερπενιτικό λατεριτικό μετάλλευμα Καστοριάς, παρατηρείται ότι η εκχύλιση σε μικρά κοκκομετρικά κλάσματα -1 mm και συγκέντρωση θειϊκού οξέως 2 N (1 M), επιτυγχάνει ανακτήσεις 25 % Co σε περίπου 2,5 ημέρες (διαφορά 0,6 %).

Ακόμη, το ποσοστό ανάκτησης του Fe (7.1 %) για 15 μέρες εκχύλισης με μετάλλευμα Κωπαΐδας είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2018 1,5 % Fe (αύξηση 5,6 %). Παράλληλα, συγκριτικά με την έρευνα των Agatzini et al., (2004) σε λειμωνιτικό λατεριτικό μετάλλευμα Καστοριάς, παρατηρείται ότι η εκχύλιση σε μεγαλύτερα κοκκομετρικά κλάσματα -15 mm και συγκέντρωση θειϊκού οξέως 3 N (1,5 M), επιτυγχάνει ανακτήσεις 7 % Fe σε περίπου 8 ημέρες.

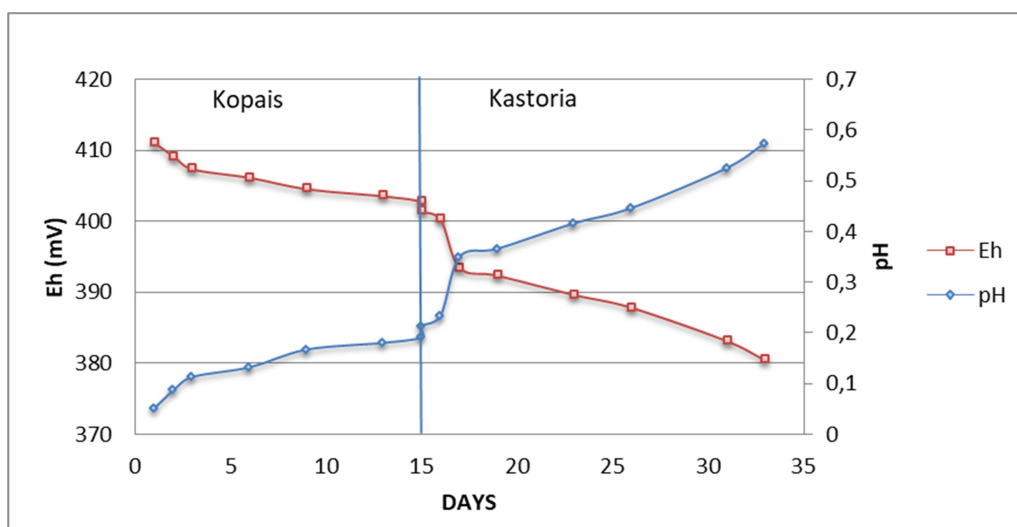
Επίσης, το ποσοστό ανάκτησης του Fe (1,4 %) για 18 μέρες εκχύλισης με μετάλλευμα Καστοριάς είναι πολύ μικρότερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2019 6,8 % Fe (μείωση 5,4 %). Παράλληλα, συγκριτικά με την έρευνα των Agatzini et al., (2004) σε σερπενιτικό λατεριτικό μετάλλευμα Καστοριάς, παρατηρείται ότι η εκχύλιση σε μικρά κοκκομετρικά κλάσματα -1 mm και συγκέντρωση θειϊκού οξέως 2 N (1 M), επιτυγχάνει ανακτήσεις 7 % Fe σε περίπου 2,5 ημέρες.

5.3. Κύκλος εκχύλισης A2

Στον πειραματικό κύκλο εκχύλισης A2, όπως φαίνεται στον Πίνακα 12 (υποκεφάλαιο 4.2), ως διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε H_2SO_4 συγκέντρωσης 3 Μ. Ο όγκος του υγρού εκχύλισης ήταν 4 L. Τέλος, ο κάθε κύκλος εκχύλισης ολοκληρωνόταν κάθε 24 h καθώς τότε άρχιζε η επανακυκλοφορία του διαλύματος. Η χρονική διάρκεια της εκχύλισης και των δύο στηλών συνολικά ήταν 33 μέρες ενώ οι δοκιμές έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($35^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$)

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε απώλεια διαλύματος, το οποίο οφείλεται κυρίως στην κατακράτηση διαλύματος εντός της μάζας του μεταλλεύματος. Γι' αυτό το λόγο γινόταν όταν έπρεπε συμπλήρωση του διαλύματος με απιονισμένο νερό έως τα 4 L.

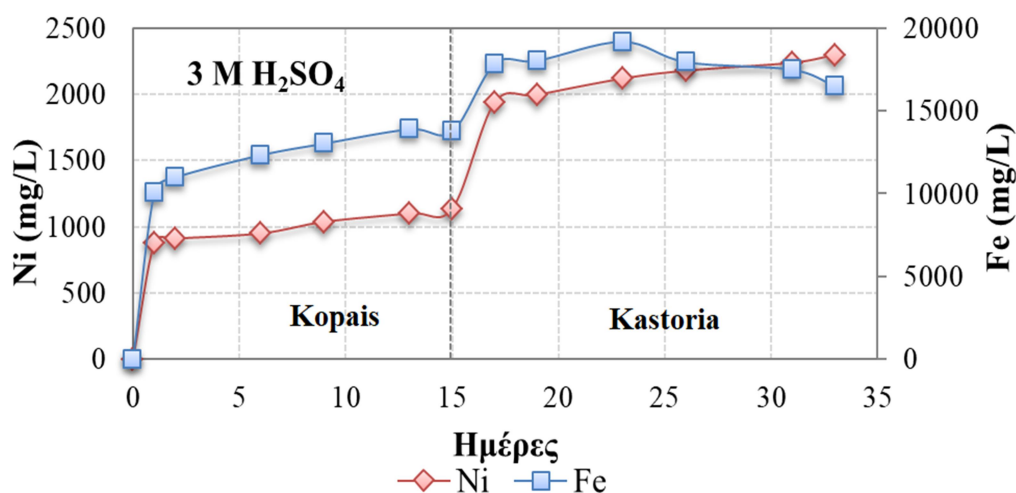
Στο Διάγραμμα 17 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH και του Eh του διαλύματος εκχύλισης (δείγμα από την έξοδο της στήλης) συναρτήσει του χρόνου για τα μεταλλεύματα Κωπαΐδας και Καστοριάς.



Διάγραμμα 17. Μεταβολή pH και Eh μετάλλοφόρου διαλύματος κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας και Καστοριάς στο πείραμα A2.

Στο Διάγραμμα 17 παρατηρείται ότι το pH αυξάνεται από 0,051 και φτάνει στα 0,574. Τέλος, το Eh μειώνεται από 411,1 mV και φτάνει μετά από 33 μέρες εκχύλισης στα 380,5 mV.

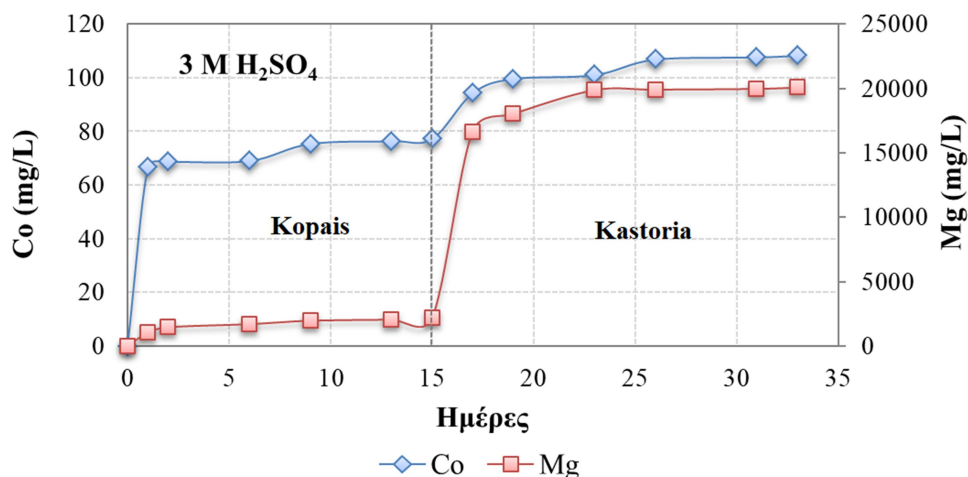
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις (mg/L) των μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (Διαγράμματα 18, 19, 20 και 21).



Διάγραμμα 18. Συγκέντρωση Ni και Fe (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A2: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μέταλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μέταλλευμα Καστοριάς)

Στο Διάγραμμα 18 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Ni μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μέταλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 1138 mg/L. Στην συνέχεια, παρατηρείται ότι στην αρχή της εκχύλισης του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει μία απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του Ni που φτάνει τα 2300 mg/L.

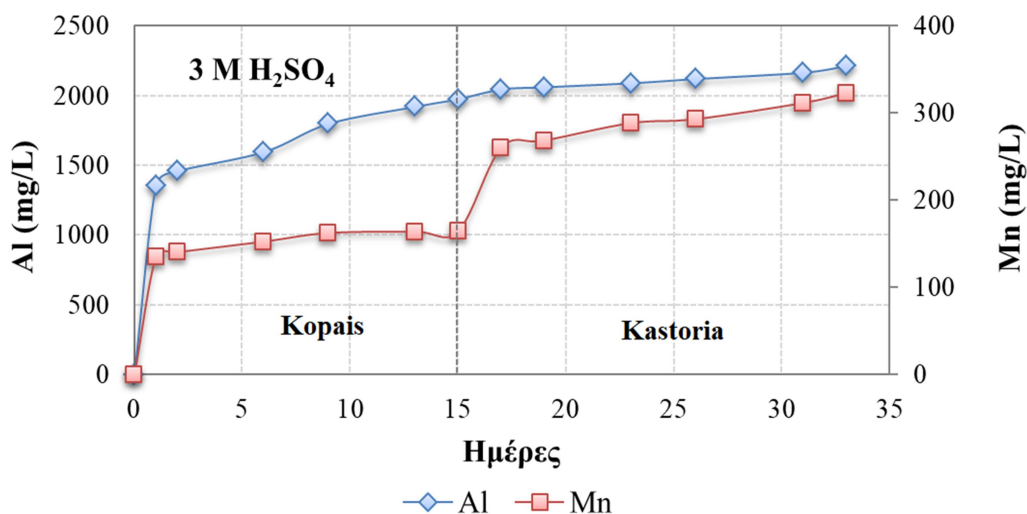
Επιπλέον, η συγκέντρωση του Fe μετά τη λήξη της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης φτάνει τα 13766 mg/L. Έπειτα, κατά την εκχύλιση μεταλλεύματος Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι έως την 23^η ημέρα υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης του Fe από τα 17852 mg/L στα 19196 mg/L (αύξηση 21,8 %). Μετά την 23^η ημέρα εκχύλισης η συγκέντρωση μειώνεται στα 16512 mg/L. Η μείωση της συγκέντρωσης του σιδήρου οφείλεται στην μερική καταβύθιση των ιόντων του Fe (υπό μορφή κόκκων βυθισμένα στο πυθμένα του δοχείου του διαλύματος εκχύλισης) λόγω της αύξησης του pH του διαλύματος της εκχύλισης (Εικόνα 38) (Gao et. al., 2021).



Διάγραμμα 19. Συγκέντρωση Co και Mg (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A2: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μέταλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μέταλλευμα Καστοριάς)

Στο Διάγραμμα 19 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Co έχει μια απότομη αύξηση τις πρώτες μέρες. Μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μέταλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) η συγκέντρωση του Co φτάνει τα 77,2 mg/L. Στην συνέχεια, στην εκχύλισης του μεταλλεύματος Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης του Co που φτάνει τα 108,5 mg/L. Η αύξηση της συγκέντρωσης από την στήλη της Κωπαΐδας στην στήλη της Καστοριάς είναι 29 %.

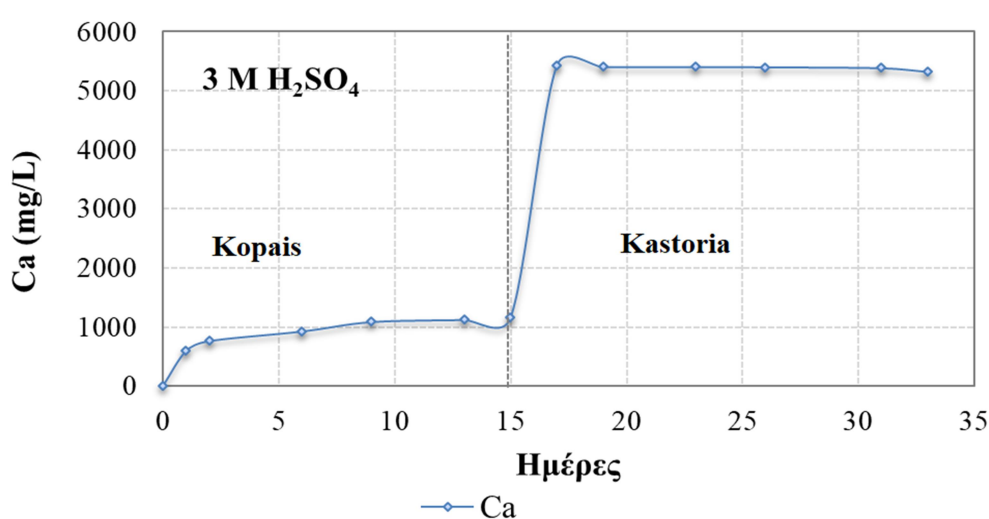
Επιπλέον, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Mg μετά την εκχύλιση της 1^{ης} στήλης αυξάνεται έως τα 2140 mg/L. Έπειτα, με την ολοκλήρωση της εκχύλισης της 2^{ης} στήλης η συγκέντρωση του Mg στο μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης φτάνει τα 20050 mg/L.



Διάγραμμα 20. Συγκέντρωση Al και Mn (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A2: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μέταλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μέταλλευμα Καστοριάς)

Στο Διάγραμμα 20 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Al μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 1975 mg/L. Έπειτα, με την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς (2^η στήλη) η συγκέντρωση φτάνει τα 2212 mg/L.

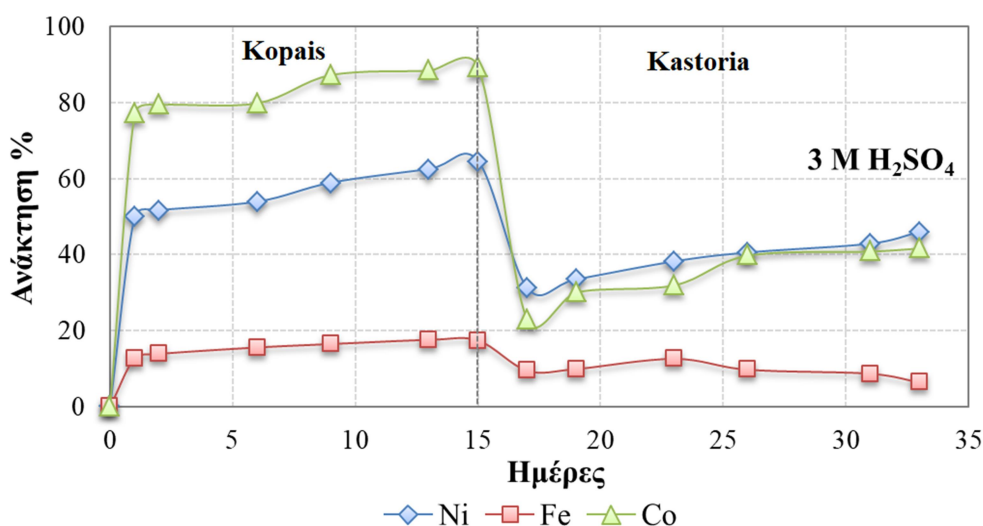
Επιπλέον, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Mn μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) αυξάνεται έως τα 164,4 mg/L. Στην συνέχεια, με την εκχύλιση του λατερίτη Καστοριάς (2^η στήλη) η συγκέντρωση του Mn στο μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης φτάνει τα 322,8 mg/L.



Διάγραμμα 21. Συγκέντρωση Ca mg/L σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A2: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μετάλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μετάλλευμα Καστοριάς)

Τέλος, στο Διάγραμμα 21 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Ca κατά την εκχύλισης της 1^{ης} στήλης φτάνει τα 1154 mg/L. Έπειτα, στην εκχύλιση του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) η συγκέντρωση του Ca έχει μία μεγάλη αύξηση τις πρώτες ημέρες και μετά παραμένει σταθερή. Η συγκέντρωση του Ca φτάνει τα 5320 mg/L.

Στα Διαγράμματα 22 και 23 παρακάτω παρουσιάζονται οι ανακτήσεις των στοιχείων που υπολογίζονται από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν από την ατομική απορρόφηση.



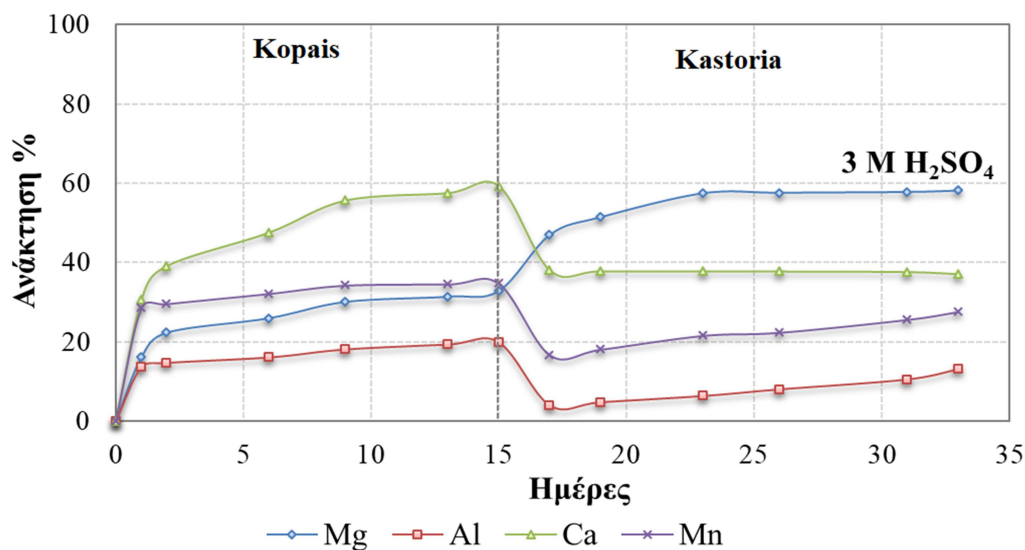
Διάγραμμα 22. Ανάκτηση Fe, Ni και Co % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A2: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μετάλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μετάλλευμα Καστοριάς)

Στο Διάγραμμα 22 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Ni κατά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει το μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 64,5 %. Στην συνέχεια, παρατηρείται ότι στην αρχή της εκχύλισης του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει μία απότομη μείωση της ανάκτησης του Ni, τις πρώτες μέρες. Μετά την 17^η ημέρα παρατηρείται μια αύξηση όπου στο τέλος των ημερών εκχύλισης φτάνει τα 45,9 %. Η απότομη αυτή μείωση του νικελίου υπάρχει λόγω του ξεπλύματος για να φτάσει τα 4 L και επειδή χρησιμοποιούμε φρέσκια τροφοδοσία καθώς έγινε συμπλήρωση του διαλύματος εκχύλισης με απιονισμένο νερό για να φτάσει τα 4 L στην αρχή της 2ης στήλης.

Το ποσοστό ανάκτησης του Fe της 1^{ης} στήλης με Κωπαΐδας φτάνει τα 17,4 %. Στην συνέχεια, κατά την εκχύλιση της στήλης με το μετάλλευμα Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι έως την 23 ημέρα το ποσοστό ανάκτησης του Fe ανέρχεται από το 9,5 % στο 12,6 % (αύξηση 3,1 %). Μετά την 23 ημέρα εκχύλισης το ποσοστό μειώνεται από το 12,6 % έως το 6,4 % (μείωση 6,2 %). Μετα την ολοκλήρωση του πειράματος παρατηρήθηκε μείωση κατά 11,2 % από την εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας στην στήλη Καστοριάς.

Τέλος, το ποσοστό ανάκτησης του Co κατά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης με το μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 89,51 %. Στην συνέχεια, παρατηρείται ότι στην αρχή της εκχύλισης του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η

στήλη) υπάρχει μία απότομη μείωση του ποσοστού του Co, όμως στο τέλος της εκχύλισης φτάνει το 41,75%.



Διάγραμμα 23. Ανάκτηση Mg, Al, Ca και Mn % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A2: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3 M H₂SO₄, 1-15 ημέρες μέταλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μέταλλευμα Καστοριάς)

Στο Διάγραμμα 23 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Mg μετά κατά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει το μέταλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) αυξάνεται έως τα 32,7 %. Στην συνέχεια, κατά την εκχύλιση της στήλης με το μέταλλευμα Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Mg στο μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης φτάνει στο 58,1 %.

Το ποσοστό ανάκτησης του Al μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης αυξάνεται έως τα 19,8 %. Έπειτα, μετά την εκχύλιση της 2^{ης} στήλης το ποσοστό ανάκτησης του Al στο μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης φτάνει στο 13 %.

Όσον αφορά, το ποσοστό ανάκτησης του Mn μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης φτάνει τα 34,7 %. Έπειτα, μετά την εκχύλιση της 2^{ης} στήλης το ποσοστό ανάκτησης του Mn στο μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης φτάνει το 27,5 %.

Τέλος, το ποσοστό ανάκτησης του Ca κατά το πέρας της εκχύλισης της στήλης που περιέχει μέταλλευμα Κωπαΐδας φτάνει τα 59,2 %. Έπειτα, κατά την εκχύλιση της στήλης με μέταλλευμα Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Ca αυξάνεται και φτάνει στο 37 %.

Πίνακας 17. Σύγκριση των αποτελεσμάτων διαφόρων μελετών εκχύλισης στηλών λατεριτικών μεταλλευμάτων.

Τύπος	Αρχ. Ni %	Βάρος (kg)	Κοκκομετρ. μεγεθος $d_{(80)}$ (mm)	H_2SO_4 (M)	Ημέρες	Παροχή (L/d)	Ανάκτηση			Πηγές
							Ni %	Co %	Fe %	
Λειμωνιτικό	0,58	1	8,8	1,5	15	3	38	48	1,5	Komnitsas et. al., 2018
Σαπρολιτικό	0,97	1	2,1	1,5	15	3	48	28	6,8	Komnitsas et. al., 2019
Λειμωνιτικό	0,71	1	0,96	1,5	15	3	64,5	89,5	17,4	Αυτή η μελέτη
Σαπρολιτικό	1,03	1	0,97	1,5	18	3	45,9	41,7	6,4	Αυτή η μελέτη

Στον Πίνακα 17 παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας με εκείνα των άλλων μελετών εκχύλισης που σχετίζονται με την εκχύλιση λειμωνιτικών και σαπρολιτικών λατεριτών, οι οποίες έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία 20 χρόνια, όπως προκύπτει από την εκτενή βιβλιογραφία.

Οι ερευνες Komnitsas et. al., 2018 και Komnitsas et. al., 2019 αφορούν μελέτες εκχύλισης λειμωνιτικού και σαπρολιτικού τύπου λατεριτών αντιστοίχα. Οι ανακτήσεις που επιτεύχθηκαν για τον λειμωνιτικό τύπο μετά από 15 ημέρες εκχύλισης έφτασαν το 38 % για το Ni και το 48 % για το Co. Στην έρευνα με σαπρολιτικού τύπου μετάλλευμα μετά από 15 ημέρες εκχύλισης έφτασαν το 48 % για το Ni και το 28 % για το Co.

Στον Πίνακα 17 παρατηρείται ότι στην παρούσα έρευνα το ποσοστό ανάκτησης του Ni (64,5 %) για 15 μέρες εκχύλισης με μετάλλευμα Κωπαΐδας είναι αρκετά μεγαλύτερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2018. Στην έρευνα Komnitsas et. al., 2018 σε 15 μέρες εκχύλισης μεταλλεύματος Κωπαΐδας με 1,5 M H_2SO_4 έγινε ανάκτηση 38% Ni (μείωση 41,1%). Η διαφορά αυτή στα μεταλλεύματα Κωπαΐδας οφείλονται στην αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος εκχύλισης από 1,5 M σε 3 M και λόγω της κοκκομετρικής τους διαφοράς. Επίσης, το ποσοστό ανάκτησης του Ni (45,9 %) με μετάλλευμα Καστοριάς, στην παρούσα έρευνα, είναι λίγο μικρότερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2019. Στην έρευνα Komnitsas et. al., 2019 σε 15 μέρες εκχύλισης μεταλλεύματος Καστοριάς έγινε ανάκτηση 48% Ni (διαφορά 3,9 %). Η μικρή αυτή διαφορά των ποσοστών ανάκτησης στα μεταλλεύματα Καστοριάς φανερώνει ότι για την ανάκτηση περίπου ίδιου ποσοστού Ni με την μέθοδο της πειραματικής αλληλουχίας των στηλών

θα πρέπει να αυξηθεί η συγκέντρωση του διαλύματος εκχύλισης καθώς η ικανότητα του διαλύματος να επιφέρει μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης είναι μειωμένη.

Το ποσοστό ανάκτησης του Co (89,5 %) με μετάλλευμα Κωπαΐδας είναι αρκετά μεγαλύτερη συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2018. Στην έρευνα Komnitsas et. al., 2018 σε 15 μέρες εκχύλισης μεταλλεύματος Κωπαΐδας έγινε ανάκτηση 48 % Co (διαφορά 46,4 %). Η διαφορά των ποσοστών ανάκτησης στα μεταλλεύματα Κωπαΐδας οφείλονται στην αύξηση της συγκέντρωσης του υγρού εκχύλισης από 1,5 M σε 3 M και λόγω της κοκκομετρικής τους διαφοράς. Επίσης, το ποσοστό ανάκτησης του Co (41,7 %) με μετάλλευμα Καστοριάς είναι αρκετά μεγαλύτερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2019. Στην έρευνα Komnitsas et. al., 2019 σε 15 μέρες εκχύλισης μεταλλεύματος Καστοριάς έγινε ανάκτηση 28 % Co (διαφορά 13,7 %). Η διαφορά των ποσοστών ανάκτησης στα μεταλλεύματα Καστοριάς οφείλονται στην αύξηση της συγκέντρωσης του υγρού εκχύλισης από 1,5 M σε 3 M.

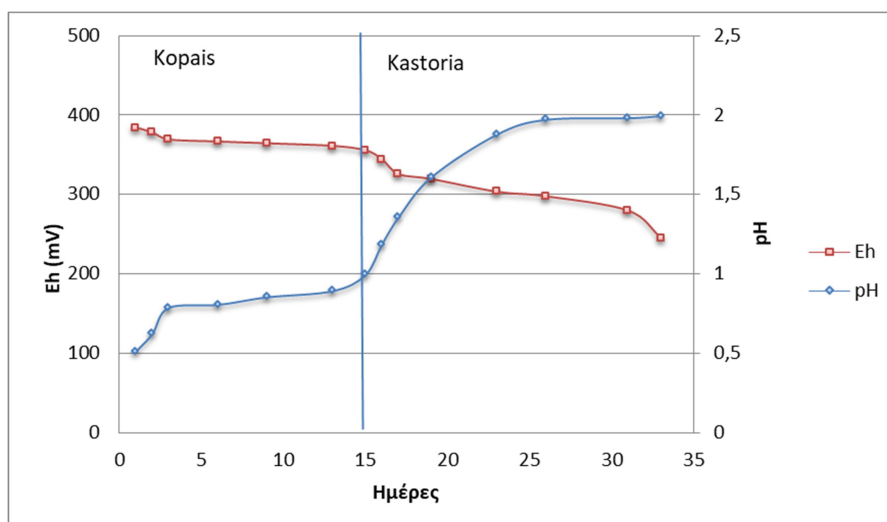
Τέλος το ποσοστό ανάκτησης του Fe (17.4 %) με Κωπαΐδας είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2018. Στην έρευνα Komnitsas et. al., 2018 σε 15 μέρες εκχύλισης Κωπαΐδας έγινε ανάκτηση 1,5 %. Η διαφορά των ποσοστών είναι λογική λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του διαλύματος εκχύλισης. Επίσης, το ποσοστό ανάκτησης του Fe (6,4 %) για 18 μέρες εκχύλισης με μετάλλευμα Καστοριάς είναι ελάχιστα μικρότερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2019. Στην έρευνα Komnitsas et. al., 2019 σε 18 μέρες εκχύλισης μεταλλεύματος Καστοριάς έγινε ανάκτηση 6,8% Fe. Η μικρή αυτή διαφορά των ποσοστών ανάκτησης στα μεταλλεύματα Καστοριάς φανερώνει ότι για την ανάκτηση περίπου ίδιου ποσοστού Fe με την μέθοδο της πειραματικής αλληλουχίας των στηλών θα πρέπει να αυξηθεί η συγκέντρωση του διαλύματος εκχύλισης.

5.4. Κύκλος εκχύλισης A3

Στον πειραματικό κύκλο εκχύλισης A3, όπως φαίνεται στον Πίνακα 12 (υποκεφάλαιο 4.2), ως διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε H_2SO_4 συγκέντρωσης 1,5 M με προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 . Ο όγκος του υγρού εκχύλισης ήταν 4 L. Τέλος, ο κάθε κύκλος εκχύλισης ολοκληρωνόταν κάθε 24 h καθώς τότε άρχιζε η επανακυκλοφορία του διαλύματος. Η χρονική διάρκεια της εκχύλισης και των δύο στηλών συνολικά ήταν 33 μέρες ενώ οι δοκιμές έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($32\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$)

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε απώλεια διαλύματος, το οποίο οφείλεται κυρίως στην κατακράτηση διαλύματος εντός της μάζας του μεταλλεύματος. Γι' αυτό το λόγο γινόταν όταν έπρεπε συμπλήρωση του διαλύματος με απιονισμένο νερό έως τα 4 L.

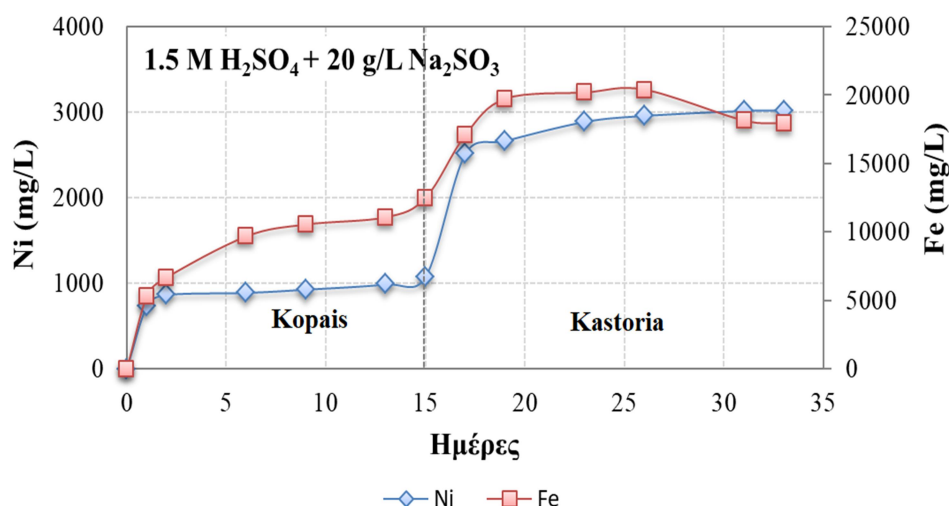
Στο Διάγραμμα 24 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH και του Eh του διαλύματος εκχύλισης (δείγμα από την έξοδο της στήλης) συναρτήσει του χρόνου για τα μεταλλεύματα Κωπαΐδας και Καστοριάς.



Διάγραμμα 24. Μετάβολή pH και Eh μετάλλοφόρου διαλύματος κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας και Καστοριάς στο κύκλο πειράματος A3.

Στο Διάγραμμα 24 παρατηρείται ότι το pH αυξάνεται από 0,508 και φτάνει στα 1,992. Τέλος, το Eh μειώνεται από 384,4 mV και φτάνει μετά από 33 μέρες εκχύλισης στα 245,6 mV.

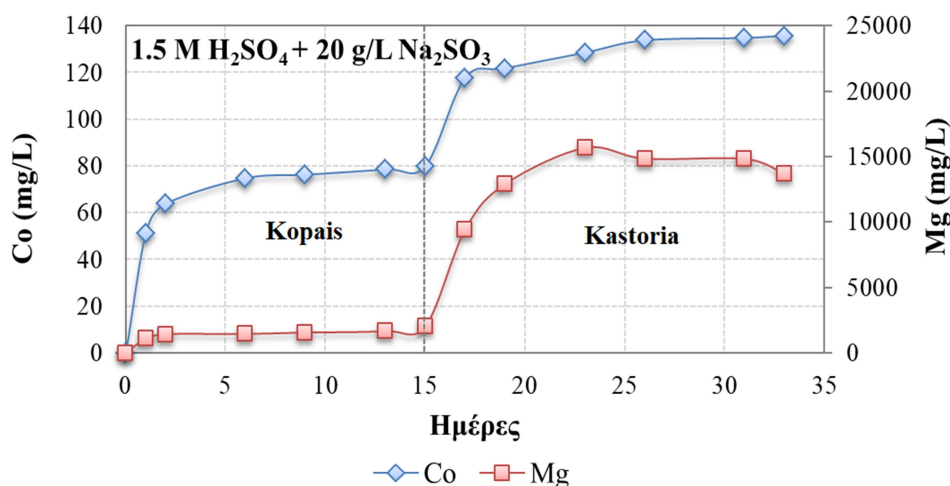
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις (mg/L) των μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (Διαγράμματα 25, 26, 27 και 28).



Διάγραμμα 25. Συγκέντρωση Ni και Fe (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A3: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄ +20g/L Na₂SO₃ , 1-15 ημέρες μετάλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μετάλλευμα Καστοριάς).

Στο Διάγραμμα 25 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Ni μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 1078,8 mg/L. Στην συνέχεια, παρατηρείται ότι στην αρχή της εκχύλισης του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει μία απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του Ni που φτάνει τα 3023,6 mg/L.

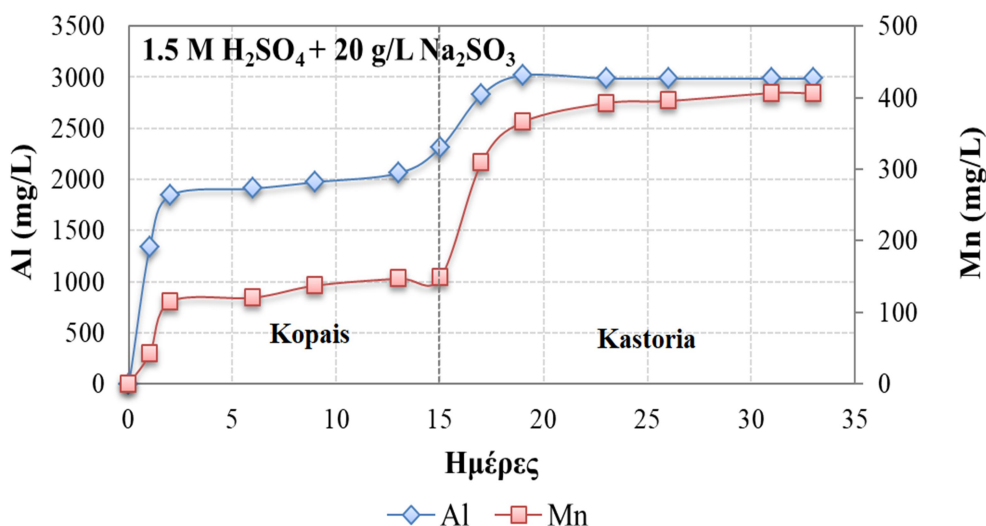
Επιπλέον, η συγκέντρωση του Fe μετά τη λήξη της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης φτάνει τα 12490 mg/L. Στην συνέχεια, κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι έως την 26^η ημέρα υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης του Fe τα 20395 mg/L. Μετά την 26^η ημέρα εκχύλισης η συγκέντρωση μειώνεται και φτάνει τα 17947,5 mg/L. Η μείωση της συγκέντρωσης του σιδήρου οφείλεται στην μερική καταβύθιση των ιόντων του Fe (υπό μορφή κόκκων βυθισμένα στο πυθμένα του δοχείου του διαλύματος εκχύλισης) λόγω της αύξησης του pH του διαλύματος της εκχύλισης (Εικόνα 38) (Gao et. al., 2021).



Διάγραμμα 26. Συγκέντρωση Co και Mg (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A3: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄+20g/L Na₂SO₃, 1-15 ημέρες μετάλλευμα Κωπαΐδας και 16-33 ημέρες μετάλλευμα Καστοριάς)

Στο Διάγραμμα 26 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Co έχει μία απότομη αύξηση τις πρώτες μέρες. Μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) η συγκέντρωση του Co φτάνει τα 80 mg/L. Στην συνέχεια, στην εκχύλιση του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης του Co όπου φτάνει τα 135,7 mg/L.

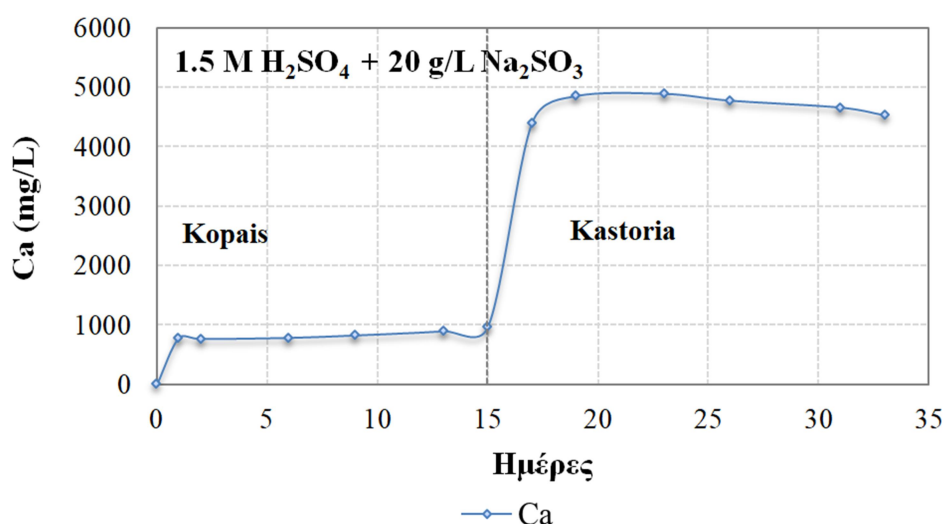
Επιπλέον, η συγκέντρωση του Mg μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 2038 mg/L. Στην συνέχεια, στην εκχύλιση του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει αύξηση της συγκέντρωσης του Co που φτάνει τα 13700 mg/L.



Διάγραμμα 27. Συγκέντρωση Al και Mn (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A3: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄+20g/L Na₂SO₃, 1-15 ημέρες Κωπαΐδα και 16-33 ημέρες Καστοριά)

Στο Διάγραμμα 27 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Al μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 2316 mg/L. Έπειτα, με την εκχύλιση του λατερίτη Καστοριάς (2^η στήλη) η συγκέντρωση του Al φτάνει τα 2990 mg/L .

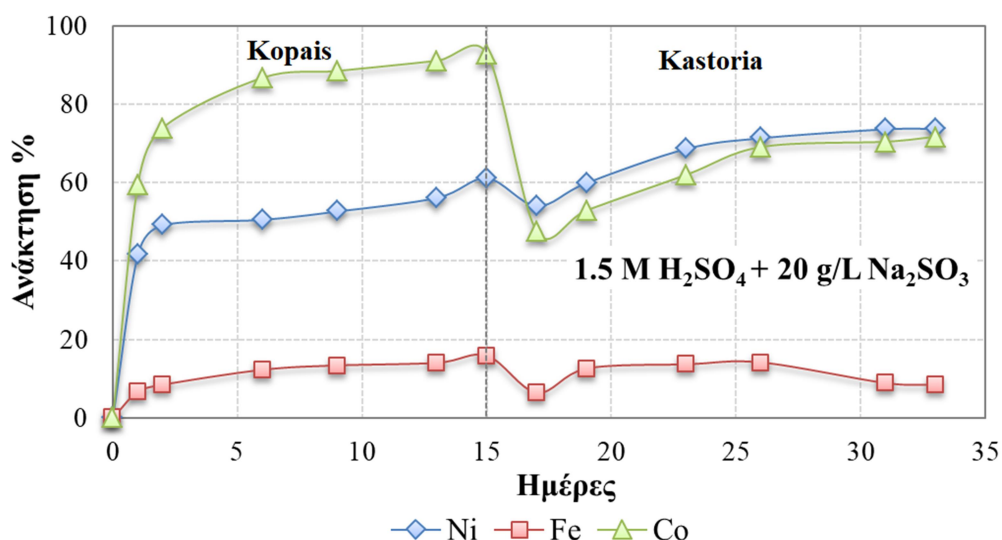
Παρατηρείται, επίσης, ότι η συγκέντρωση του Mn μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 148 mg/L. Στην συνέχεια, με την εκχύλιση του λατερίτη Καστοριάς (2^η στήλη) η συγκέντρωση του Mn στο μέταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης φτάνει τα 405,75 mg/L.



Διάγραμμα 28. Συγκέντρωση Ca (mg/L) σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A3: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄ + 20g/L Na₂SO₃, 1-15 ημέρες Κωπαΐδα και 16-33 ημέρες Καστοριά)

Τέλος, στο Διάγραμμα 28 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Ca κατά την εκχύλισης της 1^{ης} στήλης φτάνει τα 967,5 mg/L. Στην συνέχεια, παρατηρείται ότι στην αρχή της εκχύλισης του μεταλλεύματος της Καστοριάς υπάρχει μία απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του Ca. Έπειτα, κατά την εκχύλιση της στήλης με μετάλλευμα Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του φτάνει τα 4525 mg/L.

Στα Διαγράμματα 29 και 30 παρακάτω παρουσιάζονται οι ανακτήσεις των στοιχείων που υπολογίζονται από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν από την ατομική απορρόφηση.



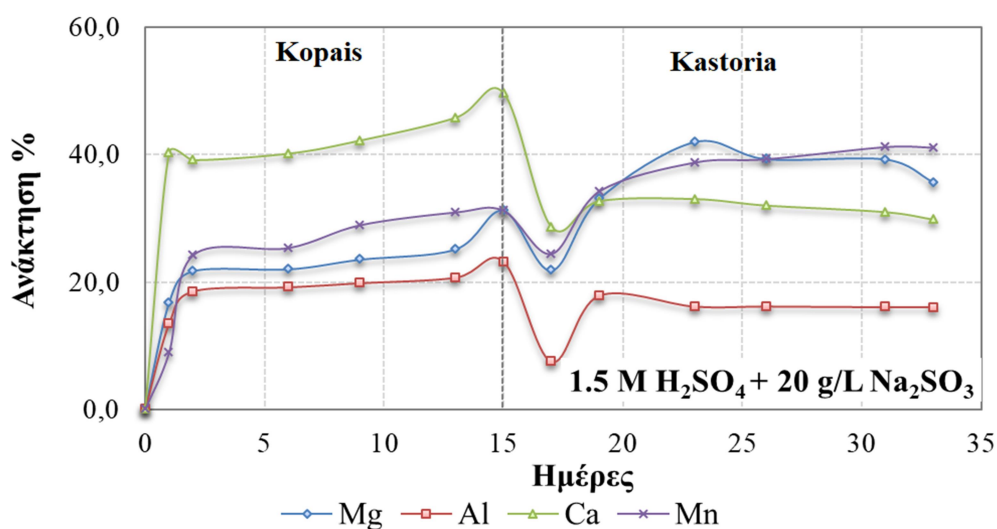
Διάγραμμα 29. Ανάκτηση Fe, Ni και Co % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A3: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄+20g/L Na₂SO₃, 1-15 ημέρες Κωπαΐδα και 16-33 ημέρες Καστοριά)

Στο Διάγραμμα 29 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Ni κατά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει το μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 61,2%. Στην συνέχεια, παρατηρείται ότι στην αρχή της εκχύλισης του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει μία απότομη μείωση της ανάκτησης του Ni, τις πρώτες μέρες. Η απότομη αυτή μείωση του νικελίου υπάρχει λόγω του ξεπλύματος για να φτάσει τα 4 L και επειδή χρησιμοποιούμε φρέσκια τροφοδοσία καθώς έγινε συμπλήρωση του διαλύματος εκχύλισης με απιονισμένο νερό για να φτάσει τα 4 L στην αρχή της 2ης στήλης. Μετά την 17^η ημέρα παρατηρείται μια αύξηση όπου στο τέλος των ημερών εκχύλισης φτάνει τα 73,8 %.

Το ποσοστό ανάκτησης του Fe της 1^{ης} στήλης με Κωπαΐδας φτάνει το 15,8 %. Στην συνέχεια, κατά την εκχύλιση της στήλης με το μετάλλευμα Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι έως την 26^η ημέρα το ποσοστό ανάκτησης του Fe ανέρχεται από το 6,4 % στο 14,1 %. Μετά την 26^η ημέρα εκχύλισης το ποσοστό αρχίζει να μειώνεται και φτάνει την 33^η ημέρα το 8,4 % (μείωση 47 %).

Τέλος, το ποσοστό ανάκτησης του Co κατά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης με το μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) φτάνει τα 92,8%. Στην συνέχεια, παρατηρείται ότι στην αρχή της εκχύλισης του μεταλλεύματος της Καστοριάς (2^η στήλη) υπάρχει μία απότομη μείωση του ποσοστού του Co, όμως στο τέλος της εκχύλισης φτάνει το 71,6 % (μείωση 23 %).

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι η εκχύλιση με 1,5 M H₂SO₄ και προσθήκη 20 g/L Na₂SO₃ δίνει λίγο μεγαλύτερες ανακτήσεις Fe στο μετάλλευμα Κωπαΐδας συγκριτικά με το μετάλλευμα Καστοριάς πράγμα που οφείλεται στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα Fe στο πρώτο και λόγω της μεγάλης ποσότητας καταβύθισης των ιόντων σιδήρου. Επιπλέον, παρατηρείται ότι στο μετάλλευμα Καστοριάς όσο περισσότερες ημέρες κρατήσει η εκχύλιση τόσο θα μειωνόταν η ανάκτηση Fe και θα αυξάνονταν (με σταθερό ρυθμό) η ανάκτηση Ni και Co. Αυτό επιφέρει καλή αποτελεσματικότητα-εκλεκτικότητα του πειράματος A3 ως προς το Ni και Co. Τέλος, οι διαφορές των ποσοστών ανάκτησης στα μεταλλεύματα Καστοριάς οφείλονται στην μην καθαρότητα του διαλύματος εκχύλισης όταν μπαίνει στην 2^η στήλη λόγω της κατανάλωσης του οξέος από την 1^η στήλη και μείωση της δυνατότητας του οξέος να διαλυτοποιήσει όλη την ποσότητα του μετάλλου (Co, Ni και Fe) που βρίσκεται στο μετάλλευμα Καστοριάς.



Διάγραμμα 30. Ανάκτηση Mg, Al, Ca και Mn % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης (A3: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1,5 M H₂SO₄+20g/L Na₂SO₃, 1-15 ημέρες Κωπαΐδα και 16-33 ημέρες Καστοριά)

Στο Διάγραμμα 30 το ποσοστό ανάκτησης του Mg μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης που περιέχει το μετάλλευμα Κωπαΐδας (ημέρα 15) αυξάνεται έως τα 31,2 %. Έπειτα, κατά την εκχύλιση της στήλης με το μετάλλευμα Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Mg στο μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης φτάνει στο 35,7 %.

Το ποσοστό ανάκτησης του Al μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης αυξάνεται έως τα 23,2 %. Έπειτα, μετά την εκχύλιση της 2^{ης} στήλης το ποσοστό ανάκτησης του Al στο μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης φτάνει στο 16 %.

Όσον αφορά, το ποσοστό ανάκτησης του Mn μετά το πέρας της εκχύλισης της 1^{ης} στήλης φτάνει τα 31,2 %. Έπειτα, μετά την εκχύλιση της 2^{ης} στήλης το ποσοστό ανάκτησης του Mn στο μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης φτάνει το 41,1 % .

Τέλος, το ποσοστό ανάκτησης του Ca κατά το πέρας της εκχύλισης της στήλης που περιέχει μετάλλευμα Κωπαΐδας φτάνει τα 49,6 %. . Έπειτα, κατά την εκχύλιση της στήλης με μετάλλευμα Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Ca αυξάνεται και φτάνει στο 29,8 %.

Πίνακας 18. Σύγκριση των αποτελεσμάτων διαφόρων μελετών έκχυλισης στηλών λατεριτικών μελλευμάτων.

Τύπος	Αρχ. Ni %	Βάρος (kg)	Κοκκομετρ. μεγεθος d ₍₈₀₎ (mm)	H ₂ SO ₄ (M)	Ημέρες	Παροχή (L/d)	Ανάκτηση			Πηγές
							Ni %	Co %	Fe %	
Λειμωνιτικό	0,58	1	8,8	1,5M +20g Na ₂ SO ₃	15	3	54	72	5	Komnitsas et. al., 2018
Σαπρολιτικό	0,97	1	2,1	1,5M +20g Na ₂ SO ₃	15	3	68	47	8,8	Komnitsas et. al., 2019
Λειμωνιτικό	0,71	1	0,96	1,5M +20g Na ₂ SO ₃	15	3	73,8	92,7	15,8	Αυτή η μελετη
Σαπρολιτικό	1,03	1	0,97	1,5M +20g Na ₂ SO ₃	18	3	61,2	71,6	8,4	Αυτή η μελετη

Στον Πίνακα 18 παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας με εκείνα των άλλων μελετών εκχύλισης που σχετίζονται με την εκχύλιση λειμωνιτικών και σερπενιτικών λατεριτών, οι οποίες έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία 20 χρόνια, όπως προκύπτει από την εκτενή βιβλιογραφία.

Οι έρευνες Komnitsas et. al., 2018 και Komnitsas et. al., 2019 αφορούν μελέτες εκχύλισης λειμωνιτικού και σαπρολιτικού τύπου λατεριτών αντίστοιχα. Οι ανακτήσεις που επιτεύχθηκαν για τον λειμωνιτικό τύπο μετά από 15 ημέρες εκχύλισης έφτασαν το 54 % για το Ni και το 72 % για το Co. Στην έρευνα με σαπρολιτικού τύπου μετάλλευμα μετά από 15 ημέρες εκχύλισης έφτασαν το 68 % για το Ni και το 47 % για το Co.

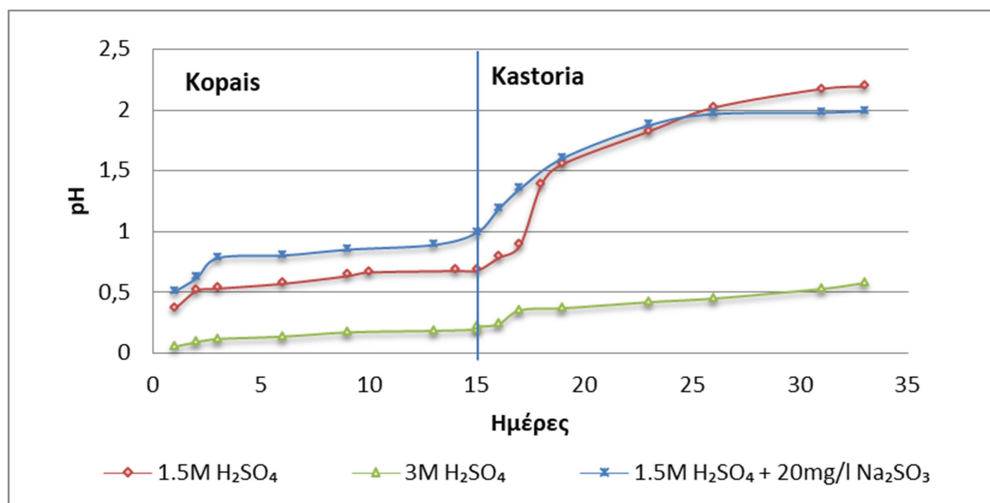
Από το Πίνακα 18 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Ni (61,2 %) με μετάλλευμα Κωπαΐδας είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2018 που είναι 54% Ni (διαφορά 11.5 %). Επίσης, το ποσοστό ανάκτησης του Ni (73,8 %) εκχύλισης με μετάλλευμα Καστοριάς είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2019 που φτάνει το 68 % Ni (διαφορά 8 %).

Το ποσοστό ανάκτησης του Co (92,7 %) για 15 μέρες εκχύλισης με μετάλλευμα Κωπαΐδας είναι αρκετά μεγαλύτερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2018 που φτάνει το 72% Co (διαφορά 22,3 %). Επίσης, το ποσοστό ανάκτησης του Co (71,6 %) με μετάλλευμα Καστοριάς είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2019 όπου φτάνει 47 % Co (αύξηση 34,4 %).

Τέλος, το ποσοστό ανάκτησης του Fe (15,8 %) για 15 μέρες εκχύλισης με μετάλλευμα Κωπαΐδας είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των 15 ημερών του Komnitsas et. al., 2018 και φτάνει το 5% Fe. Επίσης, το ποσοστό ανάκτησης του Fe (8,4%) για 18 μέρες εκχύλισης με μετάλλευμα Καστοριάς είναι λίγο μικρότερο συγκριτικά με την τιμή της έρευνας των Komnitsas et. al., 2019. Στην έρευνα Komnitsas et. al., 2019 σε 18 μέρες εκχύλισης μεταλλεύματος Καστοριάς έγινε ανάκτηση 8,8% Fe.

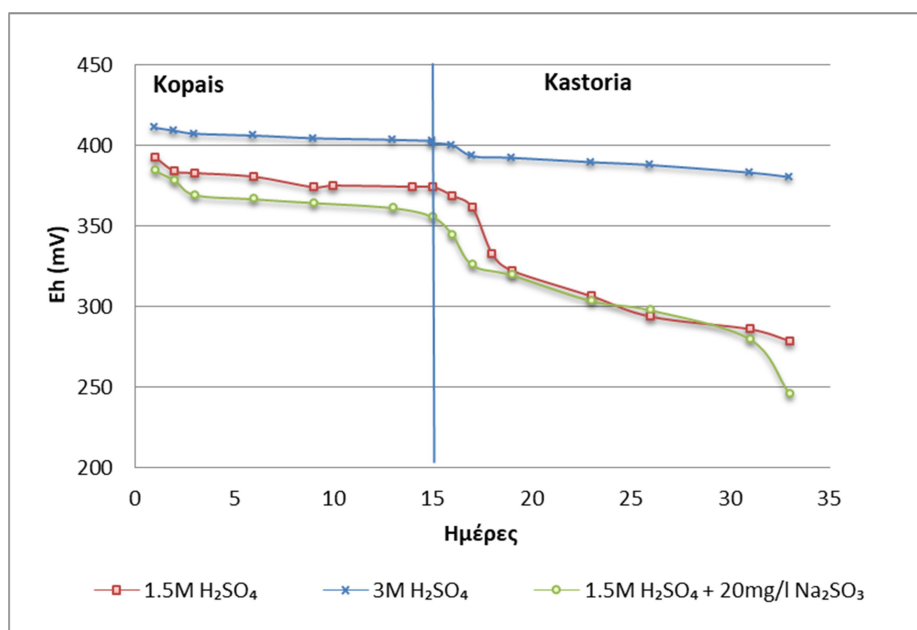
5.5. Σύγκριση των κύκλων εκχύλισης A1, A2 και A3.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα της παρούσας πειραματικής έρευνας παρουσιάζονται παρακάτω, σε μορφή Διαγραμμάτων, τα συγκριτικά αποτελέσματα των κύκλων εκχύλισης A1, A2 και A3.



Διάγραμμα 31. Μεταβολή του pH ανα κύκλο πειραμάτων.

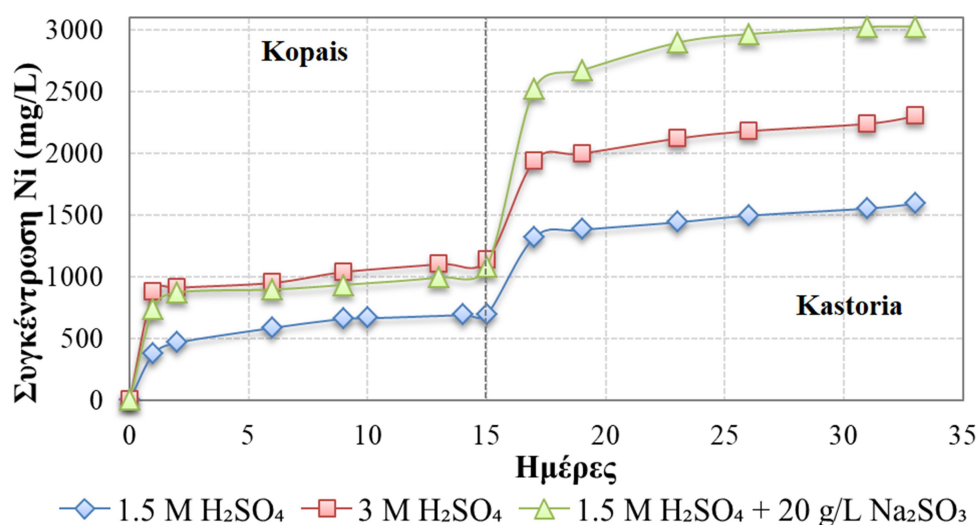
Στο Διάγραμμα 31 το pH του διαλύματος στην 1^η στήλη που περιέχει μετάλλευμα Κωπαΐδας παρατηρείται σταδιακή αύξηση του pH. Επίσης, το pH στο διάλυμα κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς (2^η στήλη) παρατηρείται ότι αυξάνεται. Επίσης, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του H₂SO₄ δίνει μικρότερες τιμές στο pH. Η προσθήκη 20 mg/L Na₂SO₃ στο διάλυμα εκχύλισης προκάλεσε αύξηση του pH στην 1^η στήλη (Κωπαΐδα). Αντιθέτως, στην 2^η στήλη (Καστοριάς) οι τιμές του pH είναι σχεδόν όμοιες με αυτές του διαλύματος από την εκχύλιση με 1,5 M H₂SO₄.



Διάγραμμα 32. Μεταβολή του Eh ανά κύκλο πειραμάτων

Στο Διάγραμμα 32 το Eh του διαλύματος της 1^{ης} στήλης που περιέχει μέταλλευμα Κωπαΐδας παρατηρείται ότι μειώνεται. Επίσης, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του H₂SO₄ δίνει μεγαλύτερες τιμές στο Eh. Η προσθήκη 20 mg/L Na₂SO₃ στο διάλυμα προκάλεσε μείωση του Eh στην 1^η στήλη (Κωπαΐδας). Αντιθέτως στην 2^η στήλη (Καστοριάς) οι τιμές του Eh είναι σχεδόν όμοιες με αυτές του διαλύματος από την εκχύλιση με 1,5 M H₂SO₄.

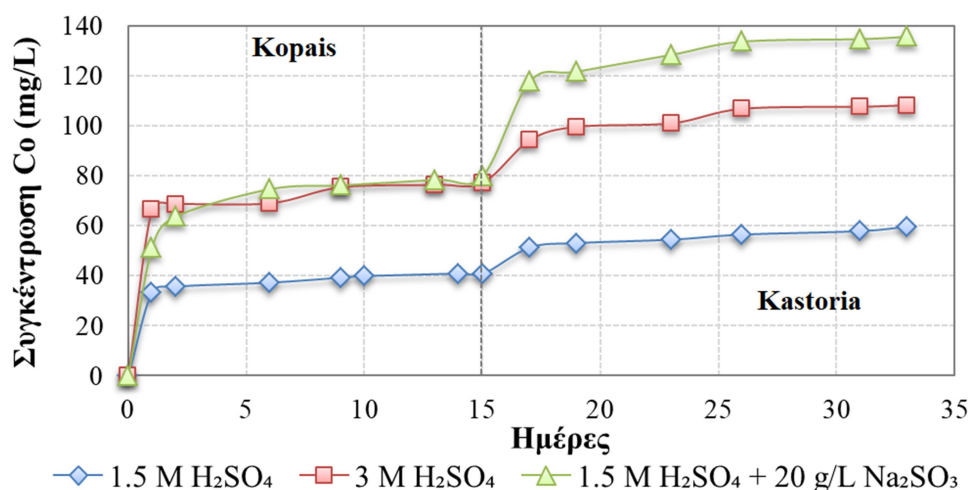
Στην συνέχεια, παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα των τριών κύκλων εκχύλισης (A1, A2 και A3) για κάθε μέταλλο.



Διάγραμμα 33. Συγκέντρωση Ni σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃ [1-15ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33ημέρες (Καστοριά)]

Στο Διάγραμμα 33 παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 από 1,5 M σε 3 M έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα Ni στην εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας κατά 63,5 % και Καστοριάς κατά 44,3 %. Η προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 σε 1,5 M H_2SO_4 κατά την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε παρόμοιες τιμές με το πείραμα A2 (3 M) (μείωση 5,21 %) και μεγαλύτερες τιμές κατά 55 % συγκριτικά με το πείραμα A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα από τα πειράματα A1 (1,5 M) και A2 (3 M), αύξηση 89,7 % και 31,5 % αντίστοιχα.

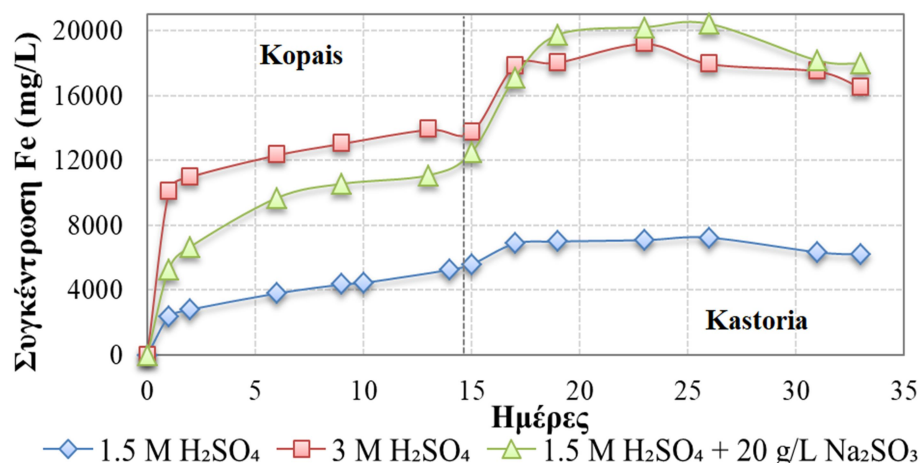
Γενικά, από το Διάγραμμα 33 συμπεραίνεται ότι η προσθήκη Na_2SO_3 στο H_2SO_4 βοηθάει στην αποτελεσματικότερη διαλυτοποίηση του Ni και στα δυο μεταλλεύματα με επαναχρησιμοποίηση του μεταλλοφόρου διαλύματος εκχύλισης.



Διάγραμμα 34. Συγκέντρωση Co σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H_2SO_4 , A2: 3M H_2SO_4 και A3: 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3 [1-15ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33ημέρες (Καστοριά)]

Στο Διάγραμμα 34 παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 από 1,5 M σε 3 M έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα συγκέντρωσης κοβαλτίου στην εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας κατά 90,2 % αλλά και Καστοριάς κατά 87,2 %. Η προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 σε 1,5 M H_2SO_4 στην εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε παρόμοιες τιμές με το πείραμα A2 (3 M) (αύξηση 3,6 %) και μεγαλύτερες τιμές κατά 97 % συγκριτικά με το πείραμα A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) στην εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα από τα πειράματα A1 (1,5 M) και A2 (3 M), αύξηση 134,8 % και 25,4 % αντίστοιχα.

Γενικά, από το Διάγραμμα 34 συμπεραίνεται ότι η προσθήκη Na_2SO_3 στο H_2SO_4 βοηθάει στην αποτελεσματικότερη διαλυτοποίηση του Co και στα δυο μεταλλεύματα με επαναχρησιμοποίηση του μεταλλοφόρου διαλύματος εκχύλισης.



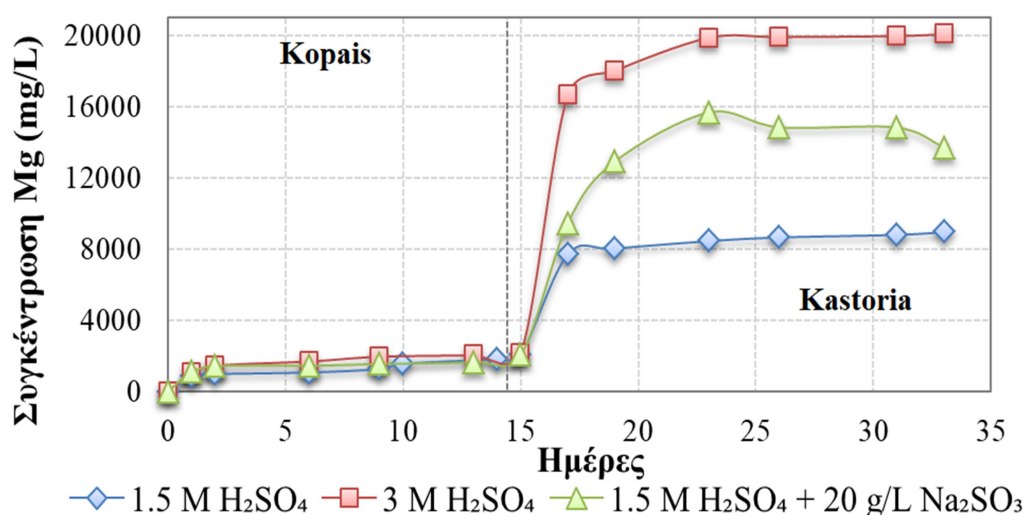
Διάγραμμα 35. Συγκέντρωση Fe σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H_2SO_4 , A2: 3 M H_2SO_4 και A3: 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3 [1-15 ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33 ημέρες (Καστοριά)]

Στο Διάγραμμα 35 παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 από 1,5 M σε 3 M έδωσε υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδηρού κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας (146,3 %) αλλά και στο μέταλλευμα Καστοριάς (166,4 %). Η προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 σε 1,5 M H_2SO_4 για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε μικρότερες τιμές συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M) (μείωση 9,3 %) και μεγαλύτερες τιμές κατά 123,5 % συγκριτικά με αυτές του πειράματος A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα πειράματα A1 (1,5 M) και A2 (3 M), αύξηση κατά 190 % και 8,7 % αντίστοιχα.

Επιπλέον, και στα 3 πειράματα παρατηρείται ότι μετά την 26^η μέρα εκχύλιση μεταλλεύματος Καστοριάς υπάρχει μία μείωση της συγκέντρωσης του σιδήρου. Αυτό συμβαίνει καθώς έχουμε πολύ χαμηλό pH σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων και προκαλείται καταβύθιση των ιόντων του Fe (υπό μορφή κόκκων) στο πυθμένα του δοχείου που υπάρχει το υγρό εκχύλισης.

Γενικά, από το Διάγραμμα 35 συμπεραίνεται ότι η προσθήκη Na_2SO_3 στο H_2SO_4 στο μέταλλευμα Κωπαΐδας δεν ενισχύει την αποτελεσματικότερη διαλυτοποίηση του Fe όπως γίνεται για τα μέταλλα Ni και Co. Στην εκχύλιση

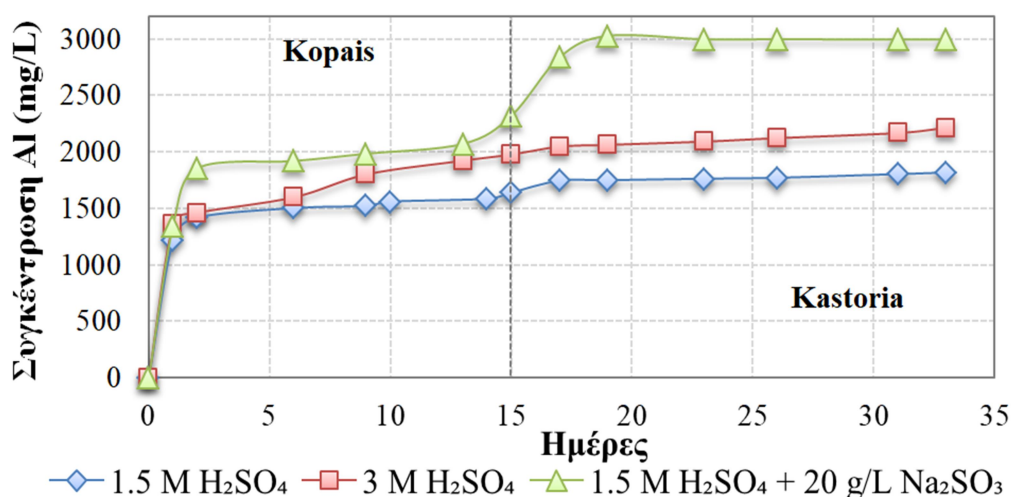
μεταλλεύματος Καστορίας η προσθήκη Na_2SO_3 στο H_2SO_4 δίνει παρόμοια αποτελέσματα με το A2 (3 M). Αυτό φανερώνει ότι δεν ενισχύει την αποτελεσματικότερη διαλυτοποίηση του Fe όπως γίνεται για τα μέταλλα Ni και Co.



Διάγραμμα 36. Συγκέντρωση Mg σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H_2SO_4 , A2: 3M H_2SO_4 και A3: 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3 [1-15ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33ημέρες (Καστοριά)]

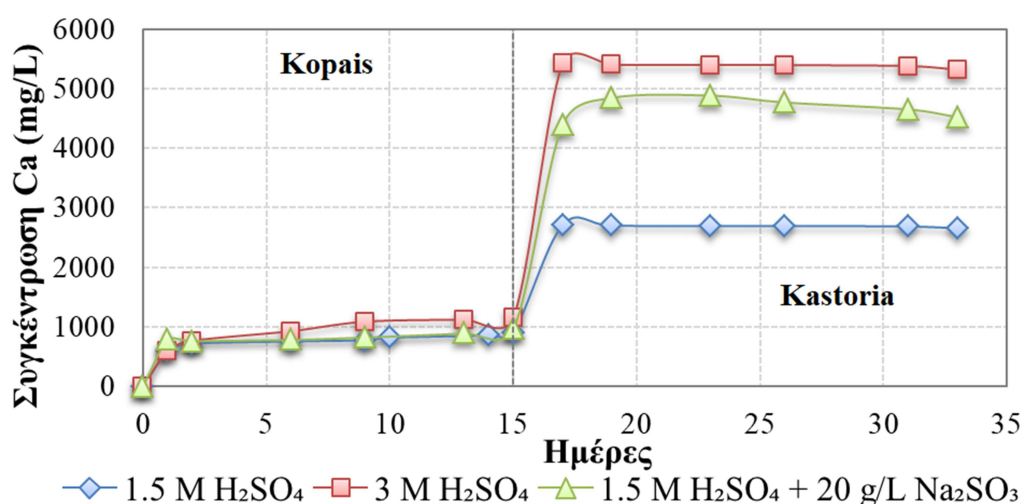
Στο Διάγραμμα 36 παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 από 1,5 M σε 3 M έδωσε υψηλότερες συγκεντρώσεις μαγνησίου στην εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας (4,7 %) αλλά και στο μέταλλευμα Καστορίας (124 %). Η προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 σε 1,5 M H_2SO_4 για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε μικρότερες τιμές συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M) (μείωση 4,8 %) και πανομοιότυπες τιμές κατά 0,5 % συγκριτικά με αυτές του πειράματος A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστορίας υψηλότερες συγκεντρώσεις από το πείραμα A1 (1,5 M) (αύξηση κατά 53 % και μείωση κατά 31,7 % συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M)).

Γενικά, από το Διάγραμμα 36 συμπεραίνεται ότι η προσθήκη Na_2SO_3 στο H_2SO_4 δεν προκαλεί αποτελεσματικότερη διαλυτοποίηση του μαγνησίου και στα δυο μεταλλευματα με επαναχρησιμοποίηση του μεταλλοφόρου διαλύματος εκχύλισης.



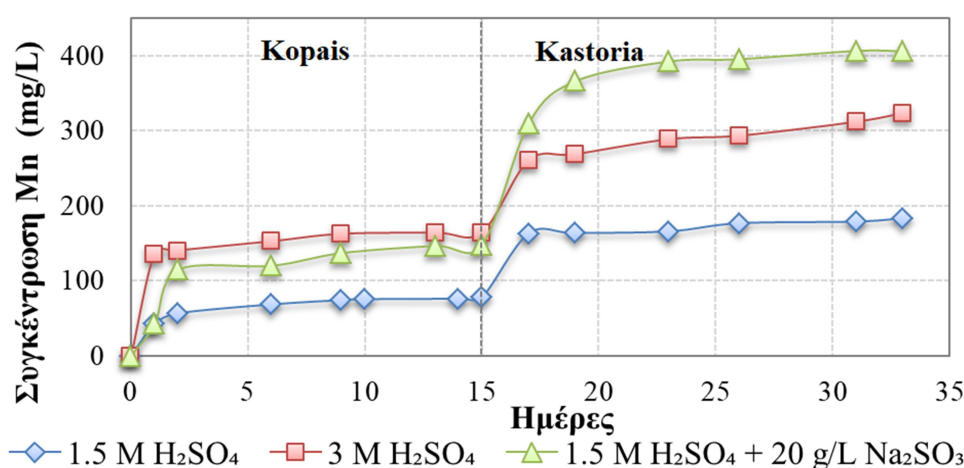
Διάγραμμα 37. Συγκέντρωση Al σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃ [1-15ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33ημέρες (Καστοριά)]

Στο Διάγραμμα 37 παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του H₂SO₄ από 1,5 M σε 3 M έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα μαγνησίου στην εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας (20,7 %) αλλά και στο μέταλλευμα Καστοριάς (22 %). Η προσθήκη 20 g/L Na₂SO₃ σε 1,5 M H₂SO₄ για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε μεγαλύτερες τιμές συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M) (αύξηση 17,3 %) και μεγαλύτερες τιμές κατά 41,6 % συγκριτικά με αυτές του πειράματος A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα από τα πειράματα A1 (1,5 M) και A2 (3 M), αύξηση κατά 64,9 % και 35,2 % αντίστοιχα.



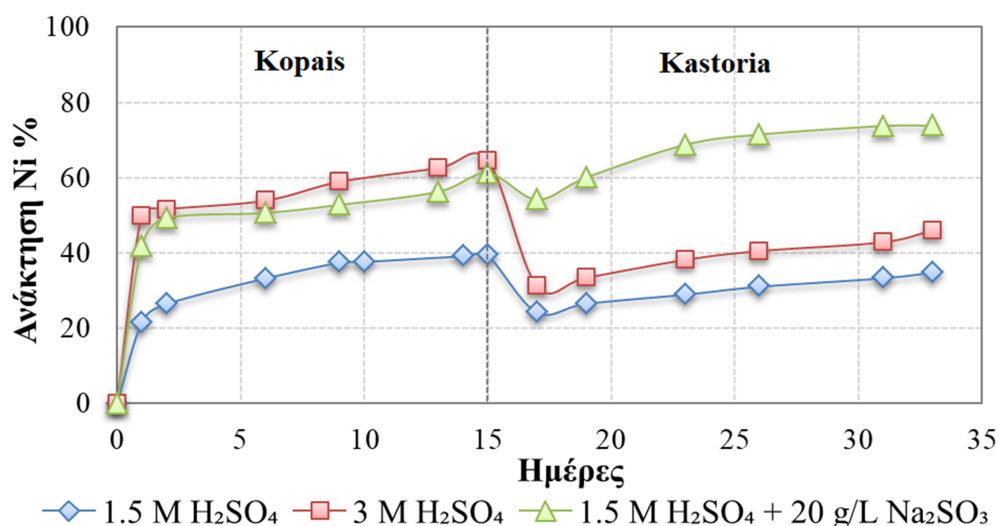
Διάγραμμα 38. Συγκέντρωση Ca σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃ [1-15ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33ημέρες (Καστοριά)]

Στο Διάγραμμα 38 παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 από 1,5 M σε 3 M έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα ασβεστίου στην εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας κατά 27,4 % αλλά και στην εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς κατά 100 %. Η προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 σε 1,5 M H_2SO_4 για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε μικρότερες τιμές συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M) (αύξηση 16,2 %) και μεγαλύτερες τιμές κατά 6,8 % συγκριτικά με αυτές του πειράματος A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα από το πείραμα A1 (1,5 M) (αύξηση κατά 70,11 % και μείωση κατά 15 % συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M)).



Διάγραμμα 39. Συγκέντρωση Mn σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H_2SO_4 , A2: 3M H_2SO_4 και A3: 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3 [1-15ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33ημέρες (Καστοριά)]

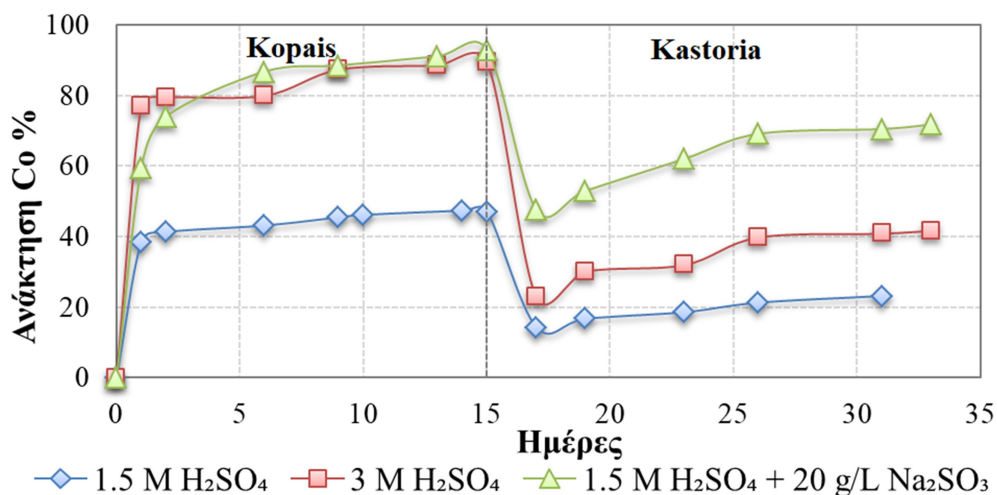
Στο Διάγραμμα 39 παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 από 1,5 M σε 3 M έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα μαγγανίου στην εκχύλιση του μεταλλεύματος Κωπαΐδας κατά 111 % αλλά και στην εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς κατά 76,4 %. Η προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 σε 1,5 M H_2SO_4 για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε μικρότερες τιμές συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M) (μείωση 10 %) και μεγαλύτερες τιμές κατά 89,74 % συγκριτικά με αυτές του πειράματος A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα από τα πειράματα A1 (1,5 M) και A2 (3 M), αύξηση κατά 121,7 % και 25,7 % αντίστοιχα.



Διάγραμμα 40. Ανάκτηση Ni % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃ [1-15ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33ημέρες (Καστοριά)]

Όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 40 το ποσοστό ανάκτησης του Ni αυξήθηκε από το πείραμα A1 (1,5 M) στο A2 (3 M) κατά 25 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας και 11 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Καστοριάς. Η προσθήκη 20 g/L Na₂SO₃ σε 1,5 M H₂SO₄ για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε παρόμοιες τιμές με το πείραμα A2 (3 M) (μείωση 3,3 %) και μεγαλύτερες τιμές κατά 21,7 % συγκριτικά με τα ποσοστά του πειράματος A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε αρκετά μεγαλύτερα ποσοστά Ni από τα πειράματα A1 (1,5 M) και A2 (3 M), αύξηση κατά 38,9 % και 27,9 % αντίστοιχα.

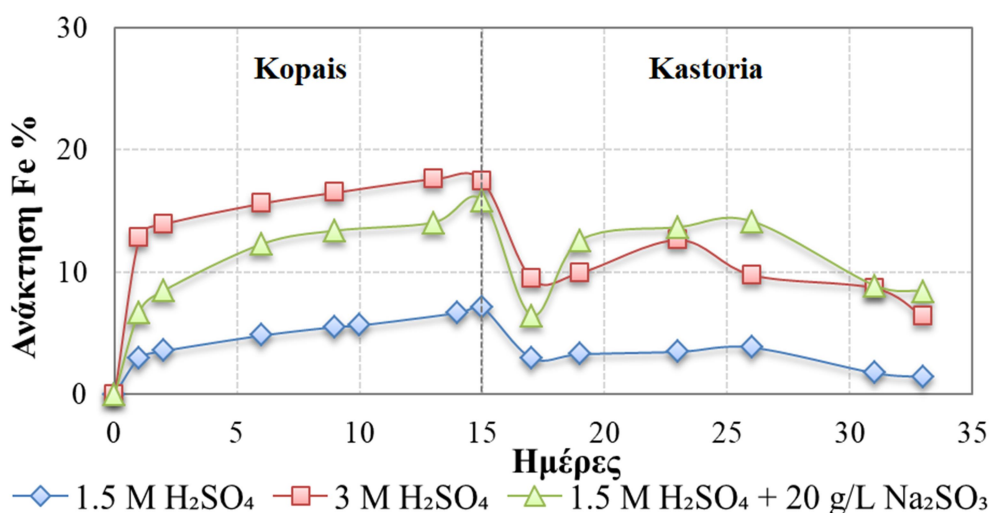
Γενικά, από το Διάγραμμα 40 συμπεραίνεται ότι η προσθήκη Na₂SO₃ στο H₂SO₄ βοηθάει στην αποτελεσματικότερη ανάκτηση του Ni και στα δυο μεταλλευματα με επαναχρησιμοποίηση του μεταλλοφόρου διαλύματος εκχύλισης. Έτσι, επιτυγχάνεται η μείωση κατανάλωσης του οξέος H₂SO₄ και παράλληλα γίνεται υψηλότερη ανάκτηση Ni.



Διάγραμμα 41. Ανάκτηση Co % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃ [1-15ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33ημέρες (Καστοριά)]

Όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 41 το ποσοστό ανάκτησης του κοβαλτίου αυξήθηκε από το πείραμα A1 (1,5 M) στο A2 (3 M) κατά 42,4 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας και 16,2 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Καστοριάς. Η προσθήκη 20 g/L Na₂SO₃ σε 1,5 M H₂SO₄ για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε παρομοιες τιμές με το πείραμα A2 (3 M) (αύξηση 3,3 %) και μεγαλύτερες τιμές κατά 29,8 % συγκριτικά με τα ποσοστά του πειράματος A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε αρκετά μεγαλύτερα ποσοστά Co από τα πειράματα A1 (1,5 M) και A2 (3 M), αύξηση κατά 46 % και 29,8 % αντίστοιχα.

Γενικά, από το Διάγραμμα 41 συμπεραίνεται ότι η προσθήκη Na₂SO₃ στο H₂SO₄ βοηθάει στην αποτελεσματικότερη ανάκτηση του Co και στα δυο μεταλλευματα με επαναχρησιμοποίηση του μεταλλοφόρου διαλύματος εκχύλισης. Έτσι, επιτυγχάνεται η μείωση κατανάλωσης του οξέος H₂SO₄ και παράλληλα γίνεται υψηλότερη ανάκτηση Co.

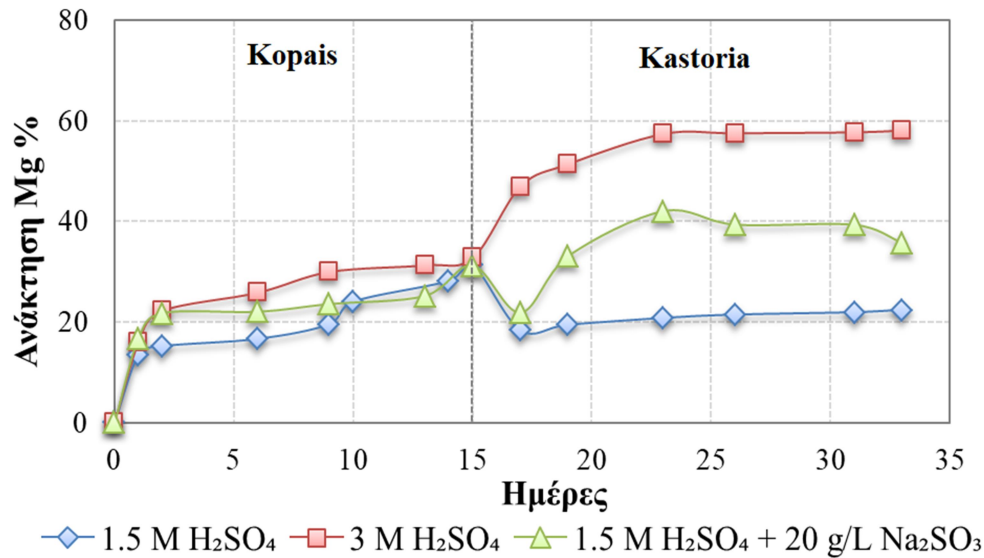


Διάγραμμα 42. Ανάκτηση Fe % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃ [1-15ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33ημέρες (Καστοριά)]

Στο Διάγραμμα 42 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του σιδήρου αυξήθηκε από το πείραμα A1 (1,5 M) στο A2 (3 M) κατά 10,3 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας και 5 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Καστοριάς. Η προσθήκη 20 g/L Na₂SO₃ σε 1,5 M H₂SO₄ για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε μικρότερα ποσοστά σιδήρου συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M) (μείωση 1,6 %) και μεγαλύτερες τιμές κατά 8,7 % συγκριτικά με τα ποσοστά του πειράματος A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε αρκετά μεγαλύτερα ποσοστά σιδήρου από τα πειράματα A1 (1,5 M) και A2 (3 M), αύξηση κατά 7 % και 2 % αντίστοιχα.

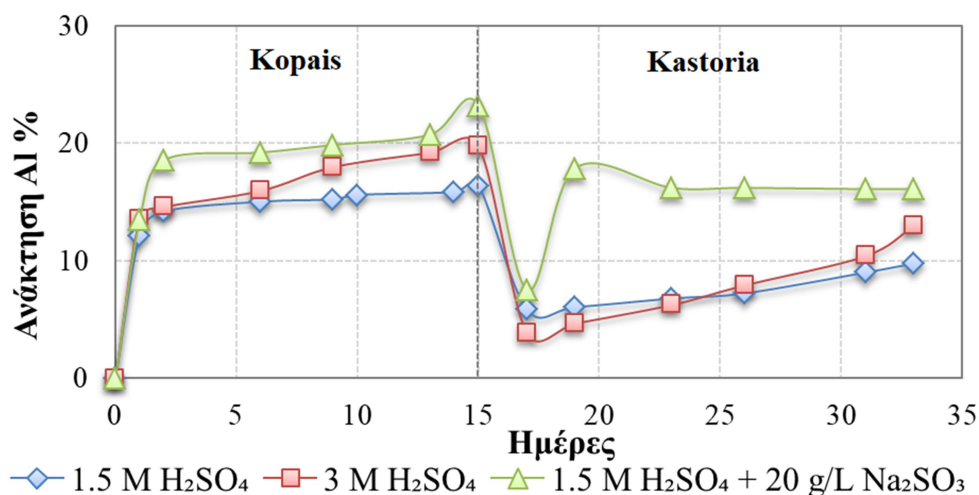
Επιπλέον, όπως και στο Διάγραμμα 35 παρατηρείται ότι και στα 3 πειράματα μετά την 26^η μέρα εκχύλιση μεταλλεύματος Καστοριάς υπάρχει μία μείωση της συγκέντρωσης του κοβαλτίου.

Γενικά, από το Διάγραμμα 42 συμπεραίνεται ότι η προσθήκη Na₂SO₃ στο H₂SO₄ δεν βοηθάει στην αποτελεσματικότερη ανάκτηση του Fe και στα δυο μεταλλεύματα όπως γίνεται για τα μέταλλα Ni και Co. Ετσι, επιτυγχάνεται η παραγωγή ενός μεταλλοφορου διαλύματος εκχύλισης το οποίο επιτυγχάνει υψηλά ποσοστά ανακτήσεων των μετάλλων Ni και Co και χαμηλότερη ανάκτηση Fe συγκριτικά με τους κύκλους εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε μόνο το H₂SO₄.



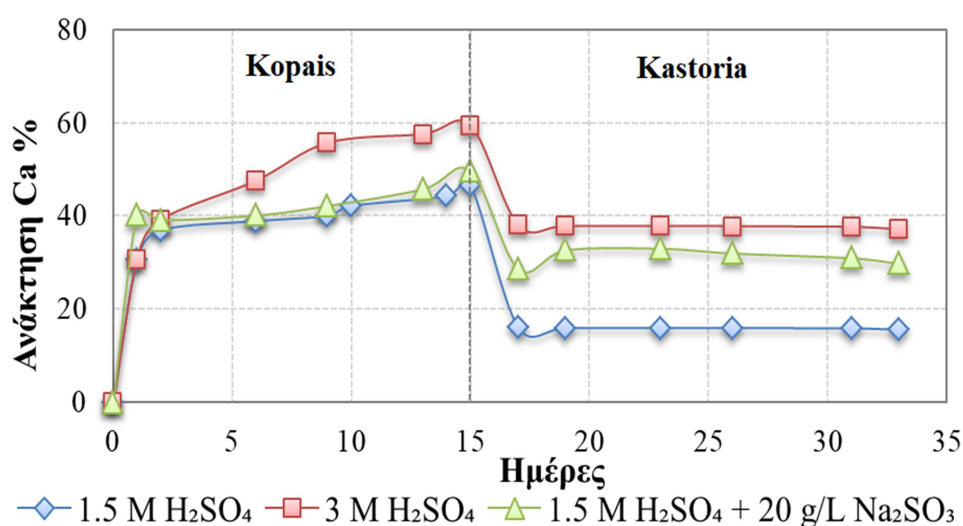
Διάγραμμα 43. Ανάκτηση Mg % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃ [1-15ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33ημέρες (Καστοριά)]

Στο Διάγραμμα 43 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του μαγνησίου αυξήθηκε από το πείραμα A1 (1,5 M) στο A2 (3 M) κατά 1,5 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας και 35,7 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Καστοριάς. Η προσθήκη 20 g/L Na₂SO₃ σε 1,5M H₂SO₄ για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε μικρότερα ποσοστά μαγνησίου συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M) (μείωση 1,6 %) και πανομοιότυπες τιμές κατά 0,1% συγκριτικά με τα ποσοστά του πειράματος A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα από το πείραμα A1 (1,5 M) (αύξηση κατά 6,3 % και μείωση κατά 3 % συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M)).



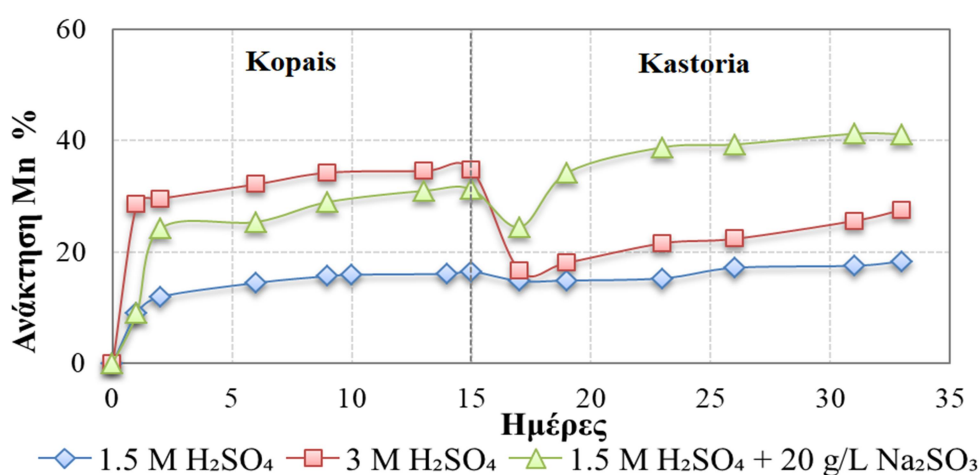
Διάγραμμα 44. Ανάκτηση Al % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃ [1-15 ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33 ημέρες (Καστοριά)]

Στο Διάγραμμα 44 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Al αυξήθηκε από το πείραμα A1 (1,5 M) στο A2 (3 M) κατά 3,4 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας και 3,3 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Καστοριάς. Η προσθήκη 20 g/L Na₂SO₃ σε 1,5 M H₂SO₄ για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε μεγαλύτερα ποσοστά αργιλίου συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M) και A1 (1,5 M), αύξηση 3,4 % και 6,8 % αντίστοιχα. Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε μεγαλύτερα ποσοστά αργιλίου από τα πειράματα A1 (1,5 M) και A2 (3 M), αύξηση κατά 6,3 % και 3 % αντίστοιχα.



Διάγραμμα 45. Ανάκτηση Ca % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃ [1-15 ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33 ημέρες (Καστοριά)]

Στο Διάγραμμα 45 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του ασβεστίου αυξήθηκε από το πείραμα A1 (1,5 M) στο A2 (3 M) κατά 12,7 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας και 21,4 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Καστοριάς. Η προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 σε 1,5M H_2SO_4 για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε μικρότερα ποσοστά μαγνησίου συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M) (μείωση 9,6 %) και μεγαλύτερες τιμές κατά 7,2 % συγκριτικά με τα ποσοστά του πειράματος A1 (1,5 M). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε μεγαλύτερα αποτελέσματα από το πείραμα A1 (1,5 M) (αύξηση κατά 14,2 % και μείωση κατά 7,2 % συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M)).



Διάγραμμα 46. Ανάκτηση Mn % σε συνάρτηση με το χρόνο εκχύλισης για τους κύκλους εκχύλισης A1: 1,5 M H_2SO_4 , A2: 3M H_2SO_4 και A3: 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3 [1-15 ημέρες (Κωπαΐδα) και 16-33 ημέρες (Καστοριά)]

Στο Διάγραμμα 46 παρατηρείται ότι το ποσοστό ανάκτησης του μαγγανίου αυξήθηκε από το πείραμα A1 (1,5 M) στο A2 (3 M) κατά 18,3 % στην εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας και 9,2% στην εκχύλιση μεταλλεύματος Καστοριάς. Η προσθήκη 20 g/L Na_2SO_3 σε 1,5 M H_2SO_4 για την εκχύλιση μεταλλεύματος Κωπαΐδας έδωσε μικρότερα ποσοστά μαγγανίου συγκριτικά με το πείραμα A2 (3 M) (μείωση 3,5%) και μεγαλύτερα από το πείραμα A1 (1,5 M) (αύξηση 314,5 %). Ακόμα, το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς έδωσε μεγαλύτερα ποσοστά μαγγανίου από τα πειράματα A1 (1,5 M) και A2 (3 M), αύξηση κατά 14,8 % και 22,8 % αντίστοιχα

5.6. Λόγοι συγκεντρώσεων των πειραμάτων A1, A2 και A3

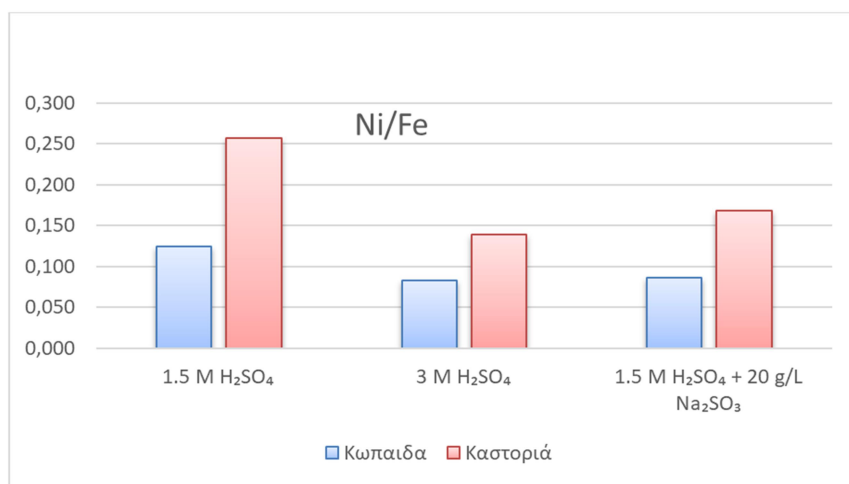
Στον επόμενο Πίνακα 19 και Πίνακα 20 δίνονται οι τελικές συγκεντρώσεις (mg/L) των μετάλλων στα διαλύματα εκχύλισης για τα 3 πειράματα, καθώς και οι λόγοι Ni/Fe, Ni/Mg, Ni/Co, Co/Fe, Ni+Co/Fe και Ni+Co/(Fe+Mn+Mg+AL).

Πίνακας 19. :Τελικές συγκεντρώσεις μετάλλων (mg/L) στο κυοφορούν διάλυμα.

Πειράματα	Διάλυμα	M	Ni		Co		Fe		Mg		AL		Ca		Mn	
			Συγκέντρωση (mg/L)													
			Κωπαΐδα	Καστοριά	Κωπαΐδα	Καστοριά	Κωπαΐδα	Καστοριά	Κωπαΐδα	Καστοριά	Κωπαΐδα	Καστοριά	Κωπαΐδα	Καστοριά	Κωπαΐδα	Καστοριά
A1	H ₂ SO ₄	1,5	696	1594	40,6	59,6	5588	6198	2045	8950	1636	1813,6	906	2660	78	183
A2	H ₂ SO ₄	3	1138	2300	77,2	108,2	13766	16512	2140	20050	1975	2212	1154	5320	164,4	322,8
A3	20g/L NA ₂ SO ₃ + H ₂ SO ₄	1,5	1078,8	3023,6	80	135,7	12490	17948	2037,5	13700,2	2316	2989,9	967,5	4525	148	405,75

Πίνακας 20. Λόγοι τελικών συγκεντρώσεων στο κυοφορούν διάλυμα.

Πειράματα	Διάλυμα	M	Ni/Fe		Ni/Mg		Ni/Co		Co/Fe		Ni+Co/Fe		Ni+Co/(Fe+Mn+Mg+AL)	
			Κωπαΐδα	Καστοριά	Κωπαΐδα	Καστοριά	Κωπαΐδα	Καστοριά	Κωπαΐδα	Καστοριά	Κωπαΐδα	Καστοριά	Κωπαΐδα	Καστοριά
A1	H ₂ SO ₄	1,5	0,125	0,257	0,340	0,178	17,143	27,578	0,007	0,009	0,132	0,267	0,079	0,096
A2	H ₂ SO ₄	3	0,083	0,139	0,532	0,115	14,741	21,257	0,0057	0,007	0,088	0,146	0,067	0,062
A3	20g/L Na ₂ SO ₃ + H ₂ SO ₄	1,5	0,086	0,168	0,530	0,221	13,484	22,282	0,0062	0,008	0,093	0,176	0,068	0,090



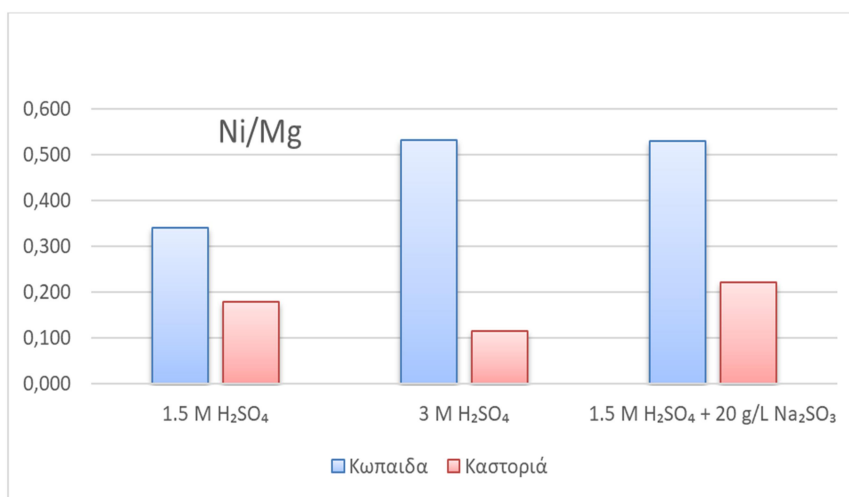
Διάγραμμα 47. Λόγοι Ni/Fe τελικών συγκεντρώσεων στα κυοφορούντα διαλύματα των πειραμάτων A1 (1,5 M), A2 (3 M) και A3 (1,5 M, 20 g/L).

Αρχικά, παρατηρείται ότι οι μεγαλύτεροι λόγοι εμφανίζονται στο μέταλλευμα της Καστοριάς. Συγκεκριμένα, ο μεγαλύτερος λόγος Ni/Fe είναι στο A1 (1,5 M) Καστοριάς. Αυτό δείχνει ότι η εκλεκτικότητα μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του H₂SO₄ ή και όταν γίνεται προσθήκη Na₂SO₃. Γενικώς, η μείωση αυτή οφείλεται κυρίως στην υψηλότερη συγκέντρωση του Fe στο διάλυμα εκχύλισης, η οποία αυξάνεται από 5,5 g/L σε 13,88 g/L στο A2 (3 M) και 12,5 g/L στο A3 (1,5 M, 20 g/L), σε σύγκριση με τη συγκέντρωση Ni, το οποίο επίσης αυξάνεται από 0,7 σε 1,1 g/L στο A2 (3 M) και 1 g/L στο A3 (1,5 M, 20 g/L) για το μέταλλευμα Κωπαΐδας. Ομοίως και στο μέταλλευμα Καστοριάς όπου η συγκέντρωση του Fe στο διάλυμα εκχύλισης αυξάνεται από 2,2 g/L σε 16,5 g/L στο A2 (3 M) και 18 g/L στο A3 (1,5 M, 20 g/L), σε σύγκριση με τη συγκέντρωση Ni, το οποίο επίσης αυξάνεται από 1,5 σε 2,3 g/L στο A2 (3 M) και 3 g/L στο A3 (1,5 M, 20 g/L).

Από τον Διάγραμμα 47 παρατηρείται ότι οι λόγοι Ni/Fe του πειράματος A1 (1,5 M) (Κωπαΐδας και Καστοριάς) είναι μεγαλύτεροι σε σχέση με τους λογούς των πειραμάτων A2 (3 M) και A3 (1,5 M, 20 g/L), μείωση κατά 33 % και 31 % αντίστοιχα στην Κωπαΐδα και 46 % και 35 % αντίστοιχα στην Καστοριά. Αυτό φανερώνει μεγαλύτερη διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με το Fe σε διάλυμα με μικρότερη συγκέντρωση H₂SO₄.

Τέλος, οι λόγοι Ni/Fe του πειράματος A3 (1,5 M, 20 g/L) (Κωπαΐδας και Καστοριάς) είναι μεγαλύτεροι από τους λόγους του A2 (3 M) (αύξηση 3,6 % στο μέταλλευμα Κωπαΐδας και 21 % στο μέταλλευμα Καστοριάς). Αυτό δείχνει καλύτερη

διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με το Fe σε διάλυμα εκχύλισης που έχει γίνει προσθήκη Na_2SO_3 σε σχέση με διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης H_2SO_4 πάνω από 1,5 M.

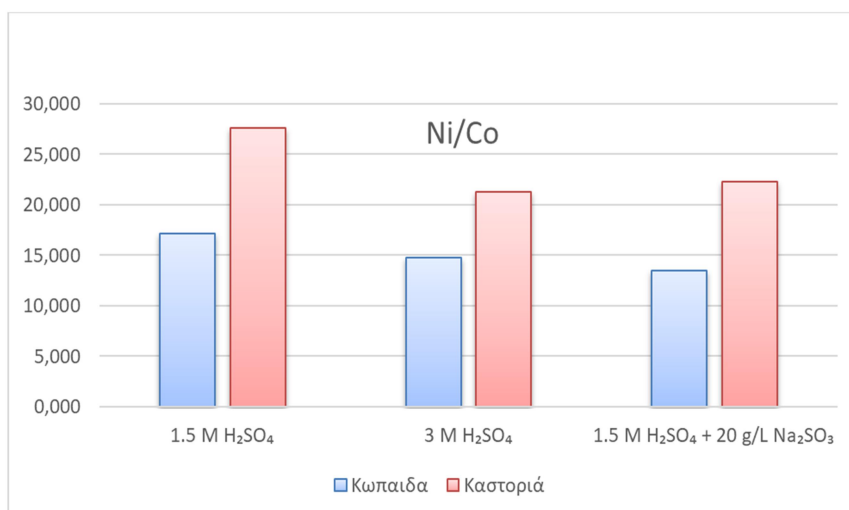


Διάγραμμα 48. Λόγοι Ni/Mg τελικών συγκεντρώσεων στα κυοφορούντα διαλύματα των πειραμάτων A1 (1,5 M), A2 (3 M) και A3 (1,5 M, 20 g/L).

Αρχικά, στο Διάγραμμα 48 παρατηρούμε ότι ο λόγος Ni/Mg για το μέταλλευμα Καστοριάς είναι μεγαλύτερος στο πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L) (αύξηση κατά 24 % συγκριτικά με το A1 (1,5 M) και αύξηση 92 % συγκριτικά με το A2 (3 M)). Αυτό φανερώνει ότι η προσθήκη Na_2SO_3 βοηθά στην μεγαλύτερη διαλυτοποίηση του Ni από το Mg, άρα το Ni διαλυτοποιείται εκλεκτικότερα.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι λόγοι συγκεντρώσεων Ni/Mg στο μέταλλευμα Κωπαΐδας μεγαλώνει όσο μεγαλώνει η συγκέντρωση του H_2SO_4 στο διάλυμα. Αυτό φανερώνει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 διαλυτοποιεί καλύτερα το Ni από το Mg. (αύξηση 56 %)

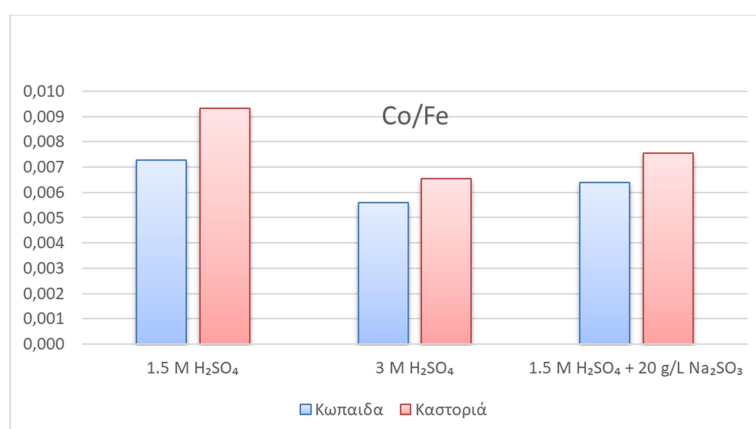
Όσον αφορά το πείραμα A3 (1,5 M, 20 g/L), για το μέταλλευμα Κωπαΐδας, η προσθήκη Na_2SO_3 στο H_2SO_4 παρατηρείται ότι έδωσε ίδιους λόγους Ni/Mg σε σχέση με το λόγο του πειράματος A2 (3 M). Αυτό δείχνει ότι η προσθήκη Na_2SO_3 σε 1,5M H_2SO_4 οδηγεί σε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση του Ni από το Mg, όπως ακριβώς συμβαίνει με το διάλυμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση H_2SO_4 3 M διαλύματος.



Διάγραμμα 49. Λόγοι Ni/Co τελικών συγκεντρώσεων στα κυοφορούντα διαλύματα των πειραμάτων A1 (1,5 M), A2 (3 M) και A3 (1,5 M, 20 g/L).

Από τον Διάγραμμα 49 παρατηρείται ότι ο λόγος συγκέντρωσης Ni/Co για το μέταλλευμα Κωπαΐδας είναι μεγαλύτερος στο πείραμα A1 (1,5 M) (αύξηση κατά 14 % συγκριτικά με το A2 (3 M) και 21 % συγκριτικά με το A3 (1,5 M, 20 g/L)). Αυτό φανερώνει ότι το διάλυμα με την μικρότερη συγκέντρωση H₂SO₄ διαλυτοποιεί καλύτερα το Ni από το Co.

Παράλληλα, παρατηρούμε ότι ο λόγος Ni/Co για το μέταλλευμα Καστοριάς είναι μεγαλύτερος στο πείραμα A1 (1,5 M) (αύξηση κατά 22 % συγκριτικά με το A2 (3 M) και 19 % συγκριτικά με το A3 (1,5 M, 20 g/L)). Αυτό φανερώνει ότι η προσθήκη Na₂SO₃ αλλά και η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος δεν βοηθάει στην μεγαλύτερη διαλυτοποίηση του Ni από το Co.

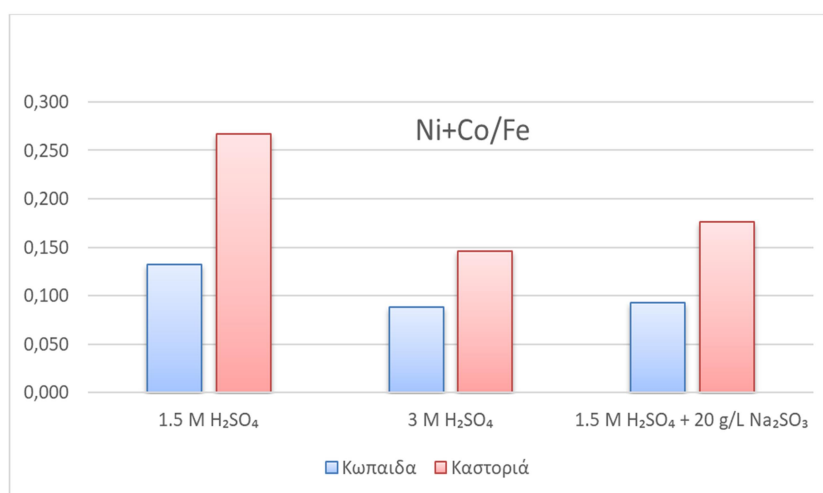


Διάγραμμα 50. Λόγοι Co/Fe τελικών συγκεντρώσεων στα κυοφορούντα διαλύματα των πειραμάτων A1 (1,5 M), A2 (3 M) και A3 (1,5 M, 20 g/L).

Από τον Διάγραμμα 50 παρατηρείται ότι ο λόγος συγκέντρωσης Co/Fe για το μέταλλευμα Κωπαΐδας είναι μεγαλύτερος στο πείραμα A1 (1,5 M) (αύξηση κατά 18 % συγκριτικά με το A2 (3 M) και 11 % συγκριτικά με το A3 (1,5 M, 20 g/L)). Αυτό μας δείχνει ότι το διάλυμα με την μικρότερη συγκέντρωση H_2SO_4 διαλυτοποιεί καλύτερα το Co από το Fe.

Παράλληλα, στο Διάγραμμα 50 παρατηρούμε ότι ο λόγος Co/Fe για το μέταλλευμα Καστοριάς είναι μεγαλύτερος στο πείραμα A1 (1,5 M) (αύξηση κατά 22 % συγκριτικά με το A2 (3 M) και 11 % συγκριτικά με το A3 (1,5 M, 20 g/L)). Αυτό δείχνει ότι η προσθήκη Na_2SO_3 αλλά και η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος δεν βοηθάει στην καλύτερη διαλυτοποίηση του Co από το Fe, άρα η εκλεκτικότητα δεν είναι καλύτερη.

Τέλος, οι λόγοι Co/Fe του πειράματος A3 (1,5 M, 20 g/L) (Κωπαΐδας και Καστοριάς) είναι μεγαλύτεροι από τους λόγους του A2 (3 M) (αύξηση 8,7 % στο μέταλλευμα Κωπαΐδας και 14 % στο μέταλλευμα Καστοριάς). Αυτό δείχνει καλύτερη διαλυτοποίηση του Co σε σχέση με το Fe σε διάλυμα που έχει γίνει προσθήκη Na_2SO_3 σε σχέση με διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης H_2SO_4 πάνω από 1,5 M.



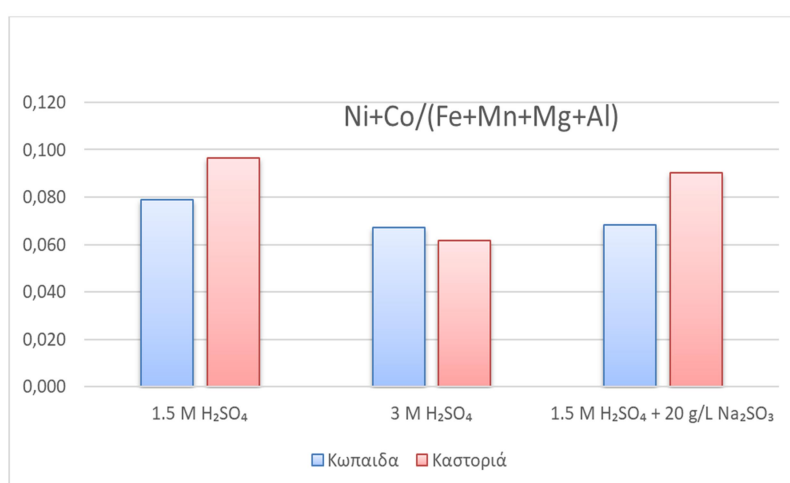
Διάγραμμα 51. Λόγοι Ni+Co/Fe τελικών συγκεντρώσεων στα κυοφορούντα διαλύματα των πειραμάτων A1 (1,5 M), A2 (3 M) και A3 (1,5 M, 20 g/L).

Από τον Διάγραμμα 51 παρατηρείται ότι οι λόγοι Ni+Co/Fe του πειράματος A1 (Κωπαΐδας και Καστοριάς) είναι μεγαλύτεροι σε σχέση με τους λόγους των πειραμάτων A2 (3 M) και A3 (1,5 M, 20 g/L) αύξηση κατά 33 % και 29 % αντίστοιχα στην Κωπαΐδα και 45 % και 34 % αντίστοιχα στην Καστοριά. Αυτό δείχνει καλύτερη

διαλυτοποίηση του Ni+Co σε σχέση με το Fe σε διάλυμα με μικρότερη συγκέντρωση H_2SO_4 .

Ακόμα, οι λόγοι Ni+Co/Fe του πειράματος A3 (1,5 M, 20 g/L) (Κωπαΐδας και Καστοριάς) είναι μεγαλύτεροι από τους λόγους του A2 (3 M) (μείωση κατά 5 % και αντίστοιχα στην Κωπαΐδα και 17 % αντίστοιχα στην Καστοριά). Αυτό δείχνει καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με το Fe σε διάλυμα που έχει γίνει προσθήκη Na_2SO_3 σε σχέση με διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης H_2SO_4 πάνω από 1,5 M.

Τέλος, παρατηρείται ότι οι μεγαλύτεροι λόγοι εμφανίζονται στο μέταλλευμα της Καστοριάς. Συγκεκριμένα, ο μεγαλύτερος λόγος Ni+Co/Fe είναι στο πείραμα A1 (1,5 M) Καστοριάς. Αυτό δείχνει ότι η εκλεκτικότητα δεν είναι καλή όσο αυξάνεται το H_2SO_4 ή και όταν γίνεται προσθήκη Na_2SO_3 .



Διάγραμμα 52. Λόγοι Ni+Co/(Fe+Mn+Mg+Al) τελικών συγκεντρώσεων στα κυκλοφορούντα διαλύματα των πειραμάτων A1 (1,5 M), A2 (3 M) και A3 (1,5 M, 20 g/L).

Από τον Διάγραμμα 52 παρατηρείται ότι ο λόγος συγκέντρωσης Ni+Co/(Fe+Mn+Mg+Al) για το μέταλλευμα Κωπαΐδας και Καστοριάς είναι μεγαλύτερος στο πείραμα A1 (1,5 M). Επιπλέον, παρατηρούμε ότι η αύξηση του H_2SO_4 αλλά και η προσθήκη Na_2SO_3 έδωσαν μικρότερους λόγους Ni+Co/(Fe+Mn+Mg+Al) συγκριτικά με το πείραμα A1 (1,5 M) που είχε την μικρότερη συγκέντρωση H_2SO_4 στο διάλυμα. Αυτό φανερώνει ότι το διάλυμα με την μικρότερη συγκέντρωση H_2SO_4 διαλυτοποιεί καλύτερα το Ni+Co από το άθροισμα των Fe, Mn, Mg και Al

5.7. Χημική και ορυκτολογική μελέτη των υπολειμμάτων εκχύλισης και των αρχικών μεταλλευμάτων.

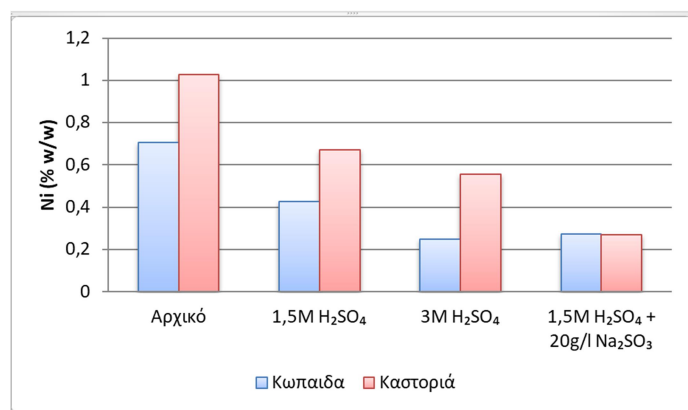
Στο παρόν κεφάλαιο διερευνάται η χημική και ορυκτολογική μελέτη των υπολειμμάτων εκχύλισης και των αρχικών μεταλλευμάτων Κωπαΐδας και Καστοριάς. Στα δείγματα αυτά, χρησιμοποιήθηκαν επιστημονικές τεχνικές αναλύσεων όπως η μέθοδος φασματοσκοπίας (X-Ray Fluorescence (XRF)), η περίθλαση ακτίνων-X (X Ray Diffraction - XRD), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM), η υπέρυθη φασματοσκοπία (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) και η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TG).

5.7.1. Χημική ανάλυση των στερεών υπολειμμάτων μετά τις εκχυλίσσεις

Οι χημικές αναλύσεις των αρχικών λατεριτικών μεταλλευμάτων καθώς και των υπολειμμάτων εκχύλισης έγιναν με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Ακτίνων Χ (XRF). Στον Πίνακα 21 παρακάτω δίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων.

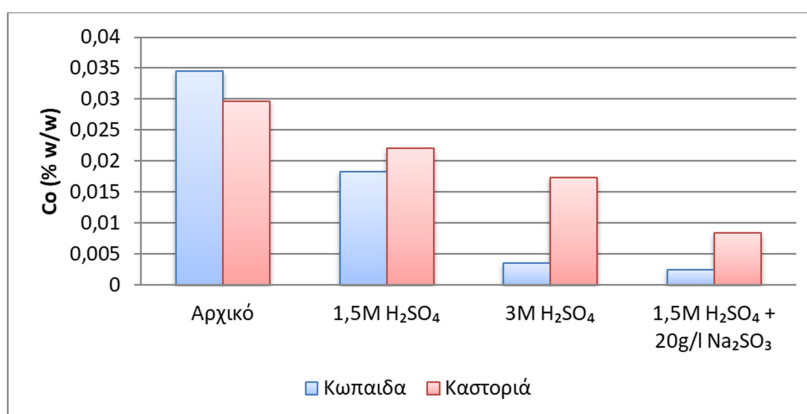
Πίνακας 21. Χημικές αναλύσεις (% κ.β) των αρχικών λατεριτών Κωπαΐδας και Καστοριάς και των υπολειμμάτων εκχύλισης τους.

Δείγματα	Ni (%)	Co (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	LOI (%)	Total
Κωπαΐδα αρχικό	0,71	0,035	45,15	29,79	7,55	1,09	4,33	0,24	3,67	8,14	100
Κωπαΐδα 1,5M H ₂ SO ₄	0,43	0,018	42	34,8	6,31	0,5	2,97	0,20	3,4	9,8	100
Κωπαΐδα 3M H ₂ SO ₄	0,25	0,004	37,3	39,3	6,06	0,4	2,91	0,16	3,4	11	100
Κωπαΐδα 1,5M H ₂ SO ₄ +20 g/L Na ₂ SO ₃	0,27	0,003	38	37,1	5,8	0,5	2,98	0,17	3,3	12,4	100
Καστοριά αρχικό	1,03	0,030	24,58	28,78	1,38	6,30	20,46	0,30	1,19	16,3	100
Καστοριά 1,5M H ₂ SO ₄	0,67	0,022	24,23	31,9	1,24	5,3	15,8	0,24	1,02	20	100
Καστοριά 3M H ₂ SO ₄	0,56	0,017	23,01	38	1,2	3,9	8,6	0,22	0,98	23,5	100
Καστοριά 1,5M H ₂ SO ₄ +20 g/L Na ₂ SO ₃	0,27	0,008	22,5	34	1,16	4,4	13,2	0,17	0,91	23,9	100



Διάγραμμα 53. Χημική ανάλυση Ni (% w/w) σε μεταλλεύματα Κωπαΐδας και Καστοριάς πριν και μετά τις εκχύλισεις (A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃)

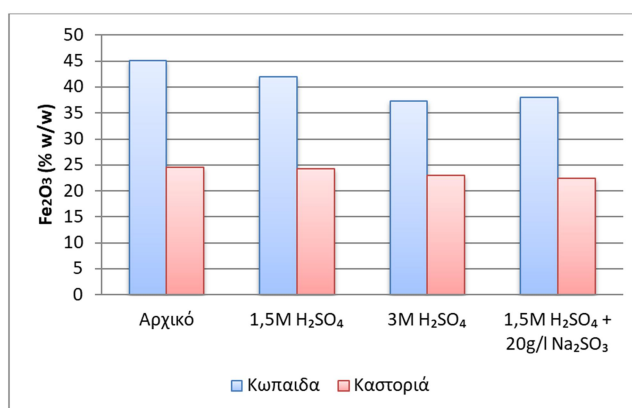
Στο Διάγραμμα 53 παρατηρείται ότι το Ni % στα υπολείμματα εκχύλισης Κωπαΐδας και Καστοριάς μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος εκχύλισης H₂SO₄. Παρατηρείται, επίσης, μείωση του Ni% από το αρχικό Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 39,4 % και 35 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του πειράματος A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Επιπλέον, παρατηρείται μείωση του Ni % από τα υπολείμματα του πειράματος A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 41,8 % και 16,4 % στα εκχύλισης του A2 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Τέλος, από τα υπολείμματα του πειράματος A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς παρατηρείται μείωση κατά 37,2 % και 59,7 % στα υπολείμματα εκχύλισης του A3 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 54. Χημική ανάλυση Co(% w/w) σε μεταλλεύματα Κωπαΐδας και Καστοριάς πριν και μετά τις εκχύλισεις (A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃)

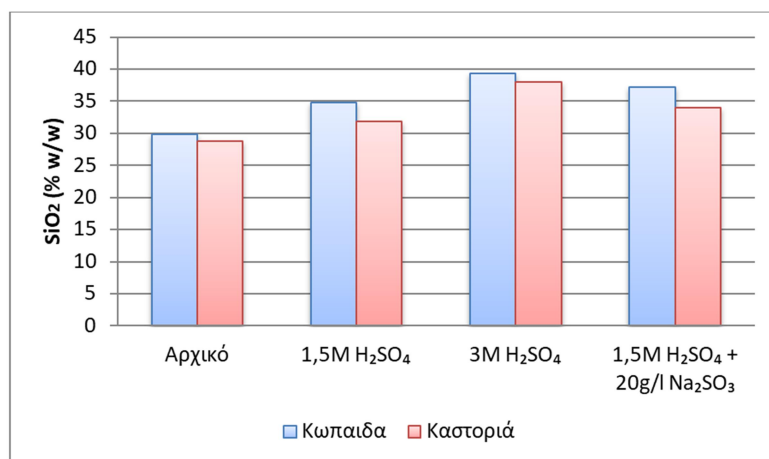
Στο Διάγραμμα 54 παρατηρείται ότι το Co % στα υπολείμματα εκχύλισης Κωπαΐδας και Καστοριάς μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος εκχύλισης H₂SO₄. Παρατηρείται, δηλαδή, μείωση του Co % από το αρχικό Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 48,6 % και 26,7 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του

A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται μείωση του Co από τα υπολείμματα του A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 77,8 % και 22,7 % στα υπολείμματα εκχύλισης του A2 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Τέλος, από τα υπολείμματα του A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς παρατηρείται μείωση κατά 83,3 % και 63,6 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του A3 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα.



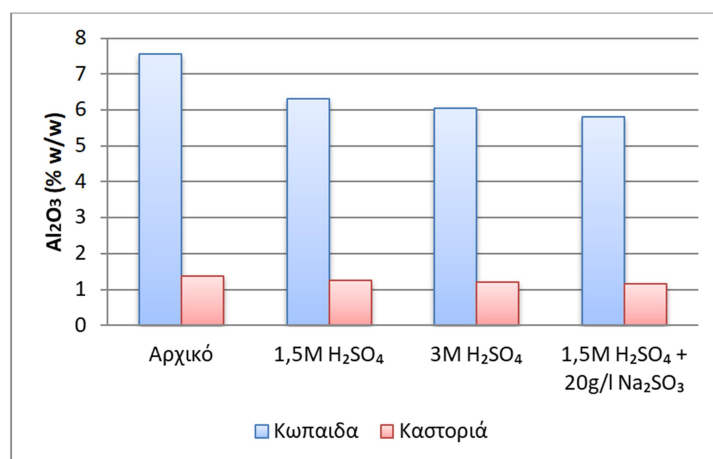
Διάγραμμα 55. Χημική ανάλυση Fe_2O_3 (% w/w) σε μεταλλεύματα Κωπαΐδας και Καστοριάς πριν και μετά τις εκχύλισεις (A1: 1,5 M H_2SO_4 , A2: 3M H_2SO_4 και A3: 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3)

Στο Διάγραμμα 55 το ποσοστό σε Fe_2O_3 στα υπολείμματα εκχύλισης Κωπαΐδας και Καστοριάς μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος εκχύλισης H_2SO_4 . Παρατηρείται, δηλαδή, μείωση του Fe_2O_3 από το αρχικό Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 7 % και 1,4 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται μείωση του Fe_2O_3 από το υπόλειμμα του A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 11,2 % και 5 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του A2 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Τέλος, παρατηρείται μείωση του Fe_2O_3 από τα υπολείμματα του A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 9,5 % και 7,1 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του A3 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα.



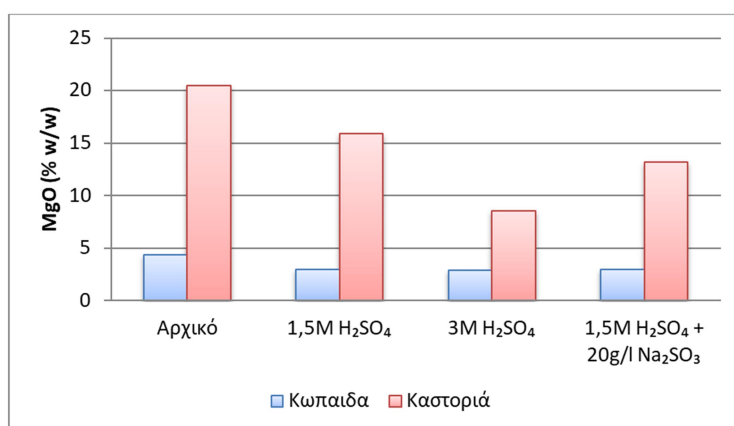
Διάγραμμα 56. Χημική ανάλυση SiO₂(% w/w) σε μεταλλεύματα Κωπαΐδας και Καστοριάς πριν και μετά τις εκχύλισεις (A1: 1,5 M H₂SO₄, A2: 3M H₂SO₄ και A3: 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃)

Στα Διαγράμματα 58 το SiO₂ % στα υπολείμματα εκχύλισης Κωπαΐδας και Καστοριάς αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος εκχύλισης H₂SO₄. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην χρήση χαλαζιακής άμμου που χρησιμοποιείται στην στήλη εκχύλισης ως φίλτρο άνω και κάτω του σιδηρονικελιούχων υλικών. Παρατηρείται, δηλαδή, αύξηση του SiO₂ από το αρχικό Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 16,8 % και 10,8 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται αύξηση του SiO₂ % από τα υπολείμματα του A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 13% και 19,1% συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του A2 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Τέλος, παρατηρείται αύξηση του SiO₂ από τα υπολείμματα του A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 6,6 % και 6,5 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του A3 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 57. Χημική ανάλυση Al_2O_3 (% w/w) σε μεταλλεύματα Κωπαΐδας και Καστοριάς πριν και μετά τις εκχυλίσεις (A1: 1,5 M H_2SO_4 , A2: 3M H_2SO_4 και A3: 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3)

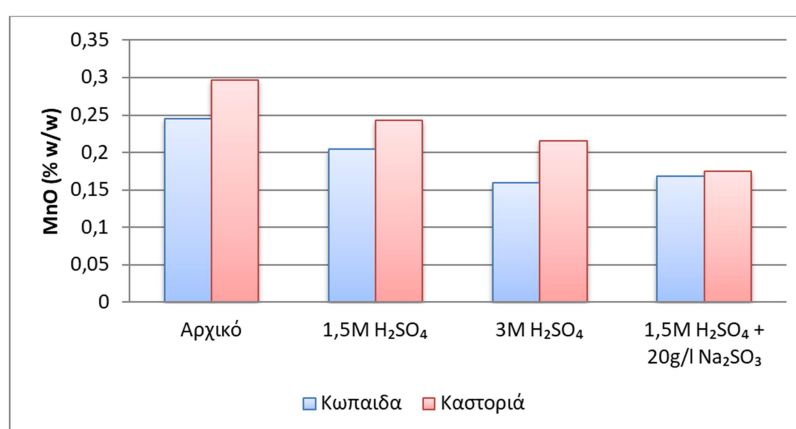
Στο Διάγραμμα 57 το ποσοστό Al_2O_3 στα υπολείμματα εκχύλισης Κωπαΐδας και Καστοριάς μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος εκχύλισης H_2SO_4 . Δηλαδή, παρατηρείται μείωση του Al_2O_3 από το αρχικό Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 16,4 % και 10,1 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του πειράματος A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται μείωση του Al_2O_3 από τα υπολείμματα του A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 4 % και 3,2 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του A2 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Τέλος, παρατηρείται μείωση του Al_2O_3 από το υπόλειμμα του A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 8,1 % και 6,5 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του A3 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 58. Χημική ανάλυση MgO (% w/w) σε μεταλλεύματα Κωπαΐδας και Καστοριάς πριν και μετά τις εκχυλίσεις. (A1: 1,5 M H_2SO_4 , A2: 3M H_2SO_4 και A3: 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3)

Στο Διάγραμμα 58 το ποσοστό σε MgO στα υπολείμματα εκχύλισης Κωπαΐδας και Καστοριάς μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος

εκχύλισης H_2SO_4 . Δηλαδή, παρατηρείται μείωση του MgO από το αρχικό Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 31,4 % και 22,8 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του πειράματος A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται μείωση του MgO από το υπόλειμμα του πειράματος A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 2,02 % και 45,6 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του πειράματος A2 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Επιπλέον, παρατηρείται μείωση του MgO από το υπόλειμμα του πειράματος A1 Καστοριάς κατά 16,5 % συγκριτικά με το υπόλειμμα εκχύλισης του πειράματος A3 Καστοριάς. Τέλος, παρατηρείται ότι το υπόλειμμα του πειράματος A1 Κωπαΐδας και το υπόλειμμα του πειράματος A3 έχουν το ίδιο ποσοστό MgO στην μάζα τους.

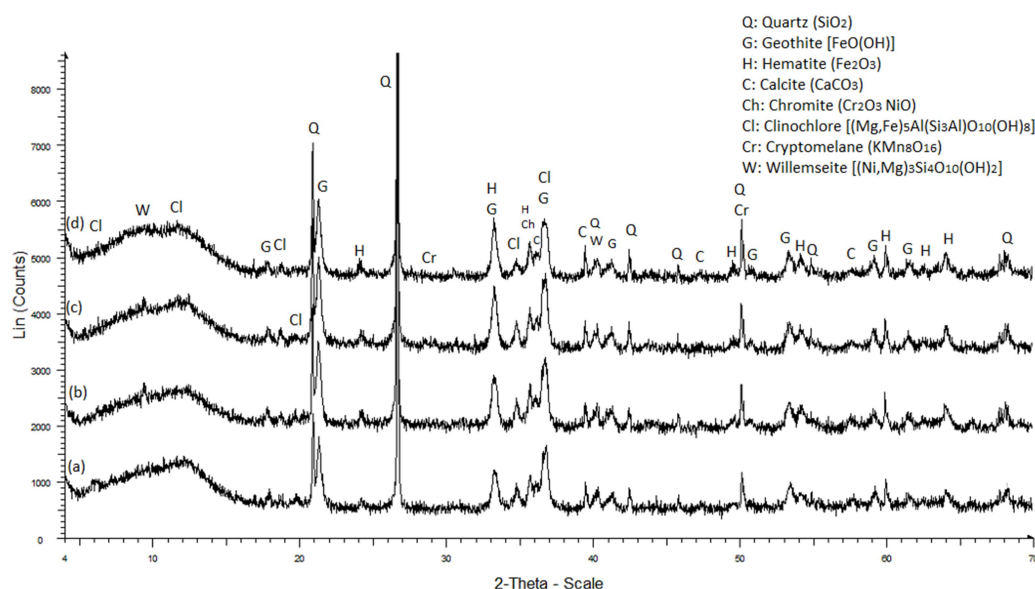


Διάγραμμα 59. Χημική ανάλυση MnO (% w/w) σε μεταλλεύματα Κωπαΐδας και Καστοριάς πριν και μετά τις εκχύλισεις. (A1: 1,5 M H_2SO_4 , A2: 3M H_2SO_4 και A3: 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3)

Στο Διάγραμμα 59 το MnO % στα υπολείμματα εκχύλισης Κωπαΐδας και Καστοριάς μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του υγρού εκχύλισης H_2SO_4 . Παρατηρείται, δηλαδή, μείωση του MnO % από το αρχικό Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 16,7 % και 20 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του πειράματος A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται μείωση του MnO από τα υπολείμματα του πειράματος A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 20 % και 8,3 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του πειράματος A2 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα. Τέλος, παρατηρείται μείωση του MnO από τα υπολείμματα του πειράματος A1 Κωπαΐδας και Καστοριάς κατά 15 % και 29,2 % συγκριτικά με τα υπολείμματα εκχύλισης του πειράματος A3 Κωπαΐδας και Καστοριάς, αντίστοιχα.

5.7.2. Περίθλαση ακτίνων-X

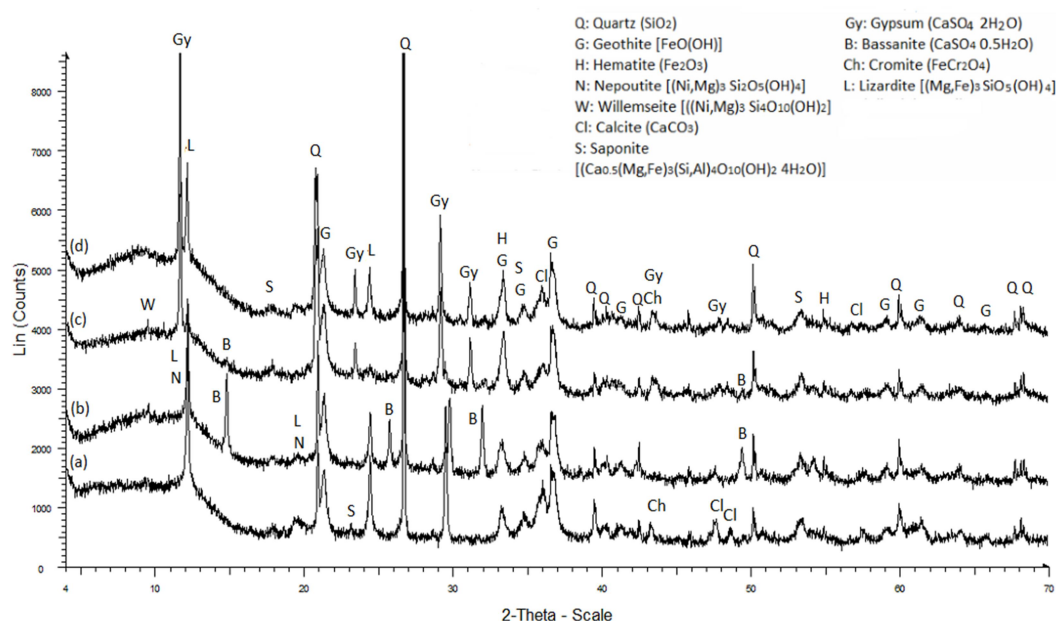
Η τεχνική ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) χρησιμοποιήθηκε με στόχο τον προσδιορισμό των νέων φάσεων που σχηματίστηκαν μέσω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την εκχύλιση, να φανεί ο βάθος αντίδρασης των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση καθώς και να εκτιμηθεί αν υπάρχουν διάφορες των τελικών προϊόντων. Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής αυτής ανάλυσης παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 64 και 65 παρακάτω.



Διάγραμμα 60. XRD a) Κωπαΐδα αρχικό b) υπόλειμμα Κωπαΐδας 1,5M H₂SO₄ c) υπόλειμμα Κωπαΐδας 3M H₂SO₄ και d) υπόλειμμα Κωπαΐδας 1,5M H₂SO₄+20g/L Na₂SO₃

Στο Διάγραμμα 60 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα XRD των δειγμάτων Κωπαΐδας αρχικό (Διάγραμμα 60.a), υπολείμματος Κωπαΐδας με 1.5 M H₂SO₄ (Διάγραμμα 60.b), υπολείμματος Κωπαΐδας με 3 M H₂SO₄ (Διάγραμμα 60.c) και υπολείμματος Κωπαΐδας με 1.5 M H₂SO₄ +20g/L Na₂SO₃ (Διάγραμμα 60.b) . Όπως παρατηρείτε οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που υπάρχουν στο μετάλλευμα μας είναι ο αιματίτης (Fe₂O₃), γκαιτίτης [FeO(OH)], το κλινόχλωρο [(Mg,Fe)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈] και χαλαζία (SiO₂), ενώ ο ασβεστίτης (CaCO₃) και το κρυπτομέλανας (KMn₈O₁₆) εμφανίζονται ως δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που φέρουν νικέλιο στο μετάλλευμα είναι ο χρωμίτης (Cr₂O₃ NiO) και ο βιλεμζείτης [(Ni,Mg)₃Si₄O₁₀(OH)₂].

Παρατηρείται, επίσης, ότι οι περισσότερες φάσεις ορυκτών που εντοπίστηκαν στο αρχικό μετάλλευμα υπάρχουν και στα υπολείμματα εκχύλισης. Ωστόσο, η ένταση των πιο χαρακτηριστικών κορυφών του χαλαζία και του αιματίτη έχουν αυξηθεί στα ακτινοδιάγραμμα XRD των υπολειμμάτων. Η αύξηση των κορυφών του χαλαζία φαίνεται και στα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων του XRF. Από την άλλη πλευρά, η ένταση των κορυφών όπως το κλινόχλωρο και το βιλεμζέιτης μειώθηκε και αυτό δείχνει ότι τα ορυκτά αυτά εκπλύνονται σε κάποιο βαθμό. Στα υπολείμματα εκχύλισης μεταλλεύματος Κωπαΐδας δεν εντοπίστηκε η ύπαρξη γύψου, όπως στην περίπτωση εκχύλισης του ίδιου μεταλλεύματος στην έρευνα των Mystrioti et. al., 2018. Η διαλυτότητα του γύψου στο H_2SO_4 εξαρτάται από την θερμοκρασία και την σχετική συγκέντρωση του οξέως. (Farrah et al.2007) Στην έρευνα μας η εμφάνιση του εξαρτάται από τις επικρατέστερες συνθήκες των στηλών, δηλαδή η χαμηλή θερμοκρασία και η υψηλή συγκέντρωση H_2SO_4 . Έτσι, κάποια ορυκτολογική φάση του γύψου μπορεί να έχει δημιουργηθεί αλλά δεν αρκεί για την ανίχνευση του από το XRD.



Διάγραμμα 61 XRD a) υπόλειμμα Καστοριά αρχικό b) υπόλειμμα Καστοριά 1,5M H_2SO_4 c) υπόλειμμα Καστοριά 3M H_2SO_4 d) υπόλειμμα Καστοριά 1,5M H_2SO_4 + 20g/L Na_2SO_3

Στην Διάγραμμα 61 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα XRD των δειγμάτων Καστοριάς αρχικό (Εικόνα 61.a), Καστοριάς με 1,5 M H_2SO_4 (Εικόνα 61.b), Καστοριάς με 3 M H_2SO_4 (Εικόνα 61.c) και Καστοριάς με 1,5 M H_2SO_4 + 20

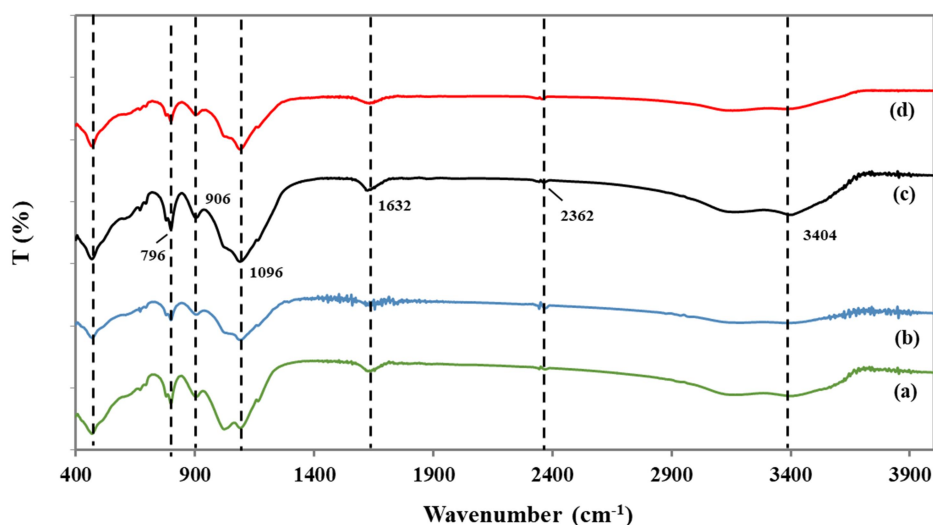
g/L Na₂SO₃ (Εικόνα 61.d). Όπως παρατηρείται οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που υπάρχουν στο μέταλλευμα μας είναι ο χαλαζίας (SiO₂), ο γκαιτίτης [FeO(OH)], οι μαγνησιούχες πυριτικές φάσεις όπως ο λιζαρδίτης [(Mg,Fe)₃SiO₅(OH)₄] και ο σαπωνίτης [Ca_{0.5}(Mg, Fe)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂·4H₂O]. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που βρίσκεται το νικέλιο είναι ο νεπουίτης [(Ni,Mg)₃Si₂O₅(OH)₄] και χρωμίτης (Cr₂O₃·NiO) όπως επίσης αναφέρεται σε άλλες μελέτες (Brand et al., 1998; Proenza et al., 2008). Επίσης, ο βιλεμζείτης [Ni,Mg)₃Si₄O₁₀(OH)₂] αποτελεί πηγή νικελίου σε σαπρονιτικά μεταλλεύματα. (Tauler et al., 2009; Villanova De-Benavent et al., 2017; Zhu et al., 2012). Τέλος, ο αιματίτης (Fe₂O₃) εμφανίζεται στο μέταλλευμα ως δευτερεύουσα φάση ορυκτών.

Επιπλέον, στην Διάγραμμα 61 παρατηρείται ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές του λιζαρδίτη και του νεπουίτη, που ήταν εμφανείς στο αρχικό δείγμα Καστοριάς, να εξαφανίζονται στα υπολείμματα εκχύλισης Καστοριάς 1,5 M H₂SO₄, Καστοριάς 3 M H₂SO₄ και Καστοριάς με 1,5 M H₂SO₄ +20 g/L Na₂SO₃. Η μη ύπαρξη των ορυκτών αυτών στα υπολείμματα εκχύλισης υποδεικνύει ότι τα περισσότερα από αυτά τα ορυκτά εκπλύθηκαν, τουλάχιστον σε βαθμό που δεν επιτρέπει την αναγνώρισή τους στην ορυκτολογική ανάλυση XRD. Αντιθέτως, οι εντάσεις των κορυφών του χαλαζία και του αιματίτη/ γκαιτίτη παρατηρείται ότι αυξάνονται ειδικά με την προσθήκη Na₂SO₃. Τέλος, στα ακτινοδιαγράμματα των υπολειμμάτων εκχύλισης παρατηρείται να σχηματίζονται μεγάλης έντασης κορυφές βασσανίτη (CaSO₄·0,5·H₂O) και γύψου (CaSO₄·2·H₂O). Αυτό οφείλεται στην μεγάλη περιεκτικότητα του μεταλλεύματος μας σε CaO (5,79%) και στην ύπαρξη και αύξηση του SO₃ (έως 10,7%), όπως παρατηρούμε στο Πίνακα με τις χημικές αναλύσεις παρακάτω.

5.7.3. Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR

Τα Διαγράμματα FTIR παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή του αρχικού λατερίτη σε σχέση με τα υπολείμματα εκχύλισης του. Με βάση των ζωνών απορρόφησης υπέρυθρου γίνεται προσδιορισμός συγκεκριμένων μοριακών δομών των υλικών. Στα Σχήματα 62 και 63 παρακάτω απεικονίζονται τα φάσματα των αρχικών υλικών λατερίτη Κωπαΐδας και Καστοριάς και των υπολειμμάτων λατεριτών Κωπαΐδας και Καστοριάς με 1,5 M H₂SO₄, 3 M H₂SO₄ και 1,5 M H₂SO₄+20 g/L Na₂SO₃. Οι θόρυβοι που απεικονίζεται σε ορισμένες περιοχές των

καμπυλών πιθανόν να οφείλονται στο όργανο μέτρησης ή/και στην παρουσία κάποιας παραμένουσας υπάρχουσας υγρασίας.



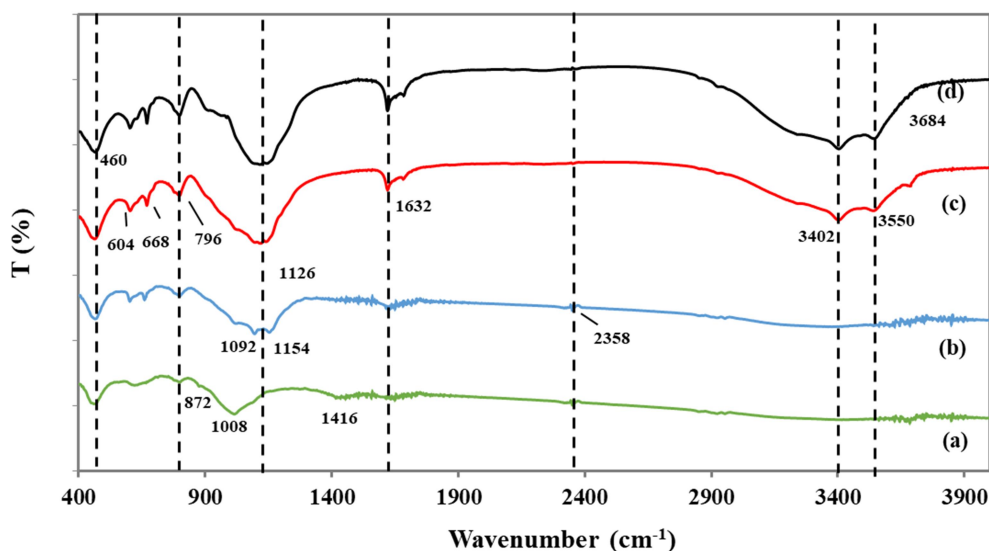
Διάγραμμα 62. Απεικόνιση φάσματος FTIR α) αρχικού δείγματος Κωπαΐδας β) υπόλειμμα Κωπαΐδας 1,5 M H₂SO₄ γ) υπόλειμμα Κωπαΐδας 3 M H₂SO₄ και δ) υπόλειμμα Κωπαΐδας 1,5 M H₂SO₄+20g/L Na₂SO₃

Το Διάγραμμα 62 δείχνει τα φάσματα FTIR όλων των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη Κωπαΐδας και του αρχικού δείγματος λατερίτη. Σε αυτήν την περίπτωση και σύμφωνα με τα αποτελέσματα XRD Διάγραμμα 62, η ζώνη στα 460 cm⁻¹ στο αρχικό δείγμα (Διάγραμμα 62a) το οποίο μετατοπίστηκε ελαφρώς στα 458 cm⁻¹ στα υπολείμματα εκχύλισης (Σχήμα 62b, c, d), μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις κάμψεων των φάσεων που περιέχουν Al και Si και στον σχηματισμό Fe φάσεις. Η κορυφή 796 cm⁻¹ οφείλεται κυρίως στο συμμετρικό κάμψεις του οξυγόνου Si – O – Si μεταξύ των τετραέδρων του SiO₄. Οι μικρές ζώνες απορρόφησης στα 906 cm⁻¹ αποδίδονται στον γκαϊτίτη (Komnitsas et al., 2018, 2019b; Lemougna et al., 2017). (Komnitsas et al., 2018; Lemougna et al., 2017).

Οι ζώνες απορρόφησης που φαίνονται στα 1096 cm⁻¹ των υπολειμμάτων εκχύλισης και του αρχικού δείγματος αντιστοιχούν σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης του πυριτικού τετραεδρικού δικτύου (Komnitsas et al., 2018) .

Οι ευδιάκριτες ζώνες απορρόφησης στα 1632 cm⁻¹, που εμφανίζονται έντονα στα υπολείμματα με 3 M H₂SO₄ και 1,5M H₂SO₄+20 g/L Na₂SO₃, οφείλονται στην παρουσία νερού και συγκεκριμένα σε δονήσεις κάμψης των δεσμών H–O–H. (Komnitsas et al., 2018)

Η μικρή ζώνη απορρόφησης που φαίνεται περίπου στα 2362 cm^{-1} σχετίζεται πιθανόν με τη θέση υπέρυθρης ζώνης των ιόντων HCO_3^- . Τέλος, η ευρεία ζώνη που εμφανίζεται μόνο στα 3404 cm^{-1} , που εμφανίζεται στα υπολείμματα έκπλυσης εντονότερα, μπορούν να αποδοθούν σε δονήσεις τάσης και παραμόρφωσης για τα $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}-\text{Fe}^{3+}$. (Komnitsas et al., 2018, DeLineau et al. 1994, Petit et al. 1990)



Διάγραμμα 63. Απεικόνιση φάσματος FTIR a) αρχικού δείγματος Καστοριάς b) υπόλειμμα Καστοριάς 1,5 M H_2SO_4 c) υπόλειμμα Καστοριάς 3 M H_2SO_4 και d) υπόλειμμα Καστοριάς 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3

Οι ζώνες απορρόφησης στα 460 cm^{-1} και στα 796 cm^{-1} που διακρίνονται σε όλα τα υπολείμματα εκχύλισης καθώς και στο αρχικό δείγμα Καστοριάς οφείλονται στις δονήσεις κάμψης και τάσης των Si-O-Si και O-Si-O αντίστοιχα. (Komnitsas et al., 2019, Andini et al., 2008). Οι επόμενες κορυφές ζωνών, που εμφανίζονται μόνο στα υπολείμματα εκχύλισης, μεταξύ 604 και 668 cm^{-1} οφείλονται στο σχηματισμό θεικών αλάτων με βάση το ασβέστιο. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με τα δεδομένα που προέρχονται από τα αντίστοιχα πρότυπα XRD που παρουσιάζονται παραπάνω. (Komnitsas et al., 2019)

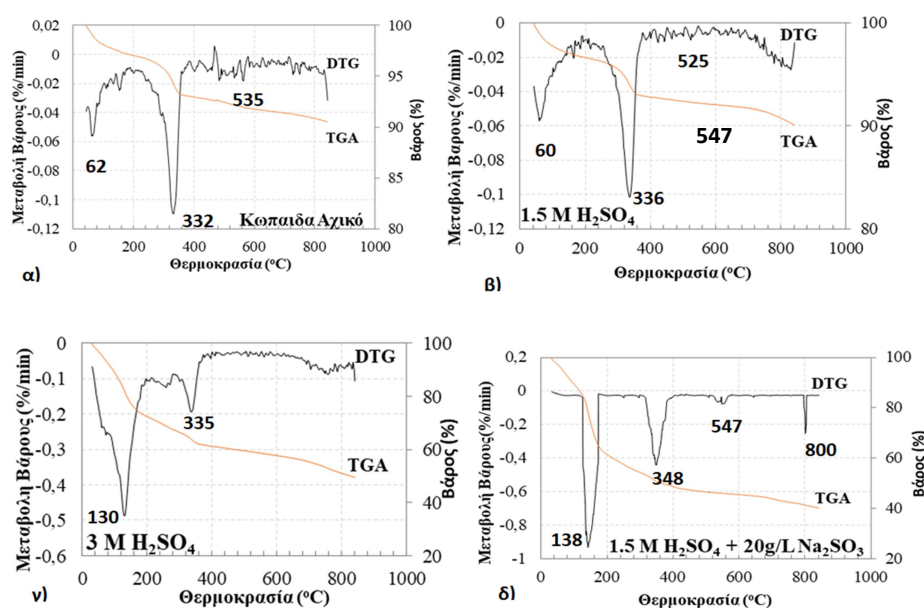
Οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης γύρω στα 1008 cm^{-1} εμφανίζονται λόγω των ασύμμετρων δονήσεων τάσης Si-O-T (T=AL ή Si) στο αρχικό δείγμα Καστοριάς ως αποτέλεσμα αναδιοργάνωσης των δεσμών. Στα υπολείμματα εκχύλισης παρατηρείται μία ανοδική μετατόπιση προς υψηλότερους αριθμούς ζωνών απορρόφησης (1092 cm^{-1} και 1154 cm^{-1}). Αυτή η ανοδική μετατόπιση ζωνών δείχνει ότι οι δεσμοί Si-O κυριαρχούν στα υπολείμματα εκχύλισης λόγω της καταστροφής /

αποσύνθεσης της αρχικής δομής Mg-Al-πυριτικού (Bašćarević et al., 2013) και ο επακόλουθος σχηματισμός και καθίζηση θεικών Ca. (Komnitsas et al., 2019).

Η μικρή ζώνη απορρόφησης στα 872 cm^{-1} που φαίνονται στο αρχικό μετάλλευμα μαζί με μία αδύναμη ζώνη στα 1416 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-C-O που δείχνουν την παρουσία ασβεστίτη, όπως φαίνεται και στα σχήματα XRD παραπάνω. Στο υπόλειμμα εκχύλισης με $3\text{ M H}_2\text{SO}_4$, ζώνη απορρόφησης στα 3680 cm^{-1} , φαίνεται μία μείωση της έντασης της ζώνης συγκριτικά με το υπόλειμμα εκχύλισης με $1,5\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 20\text{ g/L Na}_2\text{SO}_3$. Αυτό οφείλεται στην δόνηση τάσης της εσωτερικής ομάδας OH στα $\sim 3680\text{ cm}^{-1}$ και υποδεικνύει ότι το μεγαλύτερο μέρος του νικελίου έχει εξαχθεί από το πείραμα A3 (εκχύλισης με $1,5\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 20\text{ g/L Na}_2\text{SO}_3$) όπως φαίνεται και στις συγκεντρώσεις και ανακτήσεις που βγήκαν από την ατομική απορρόφηση (Scholtzová et al., 2003).

5.7.4. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

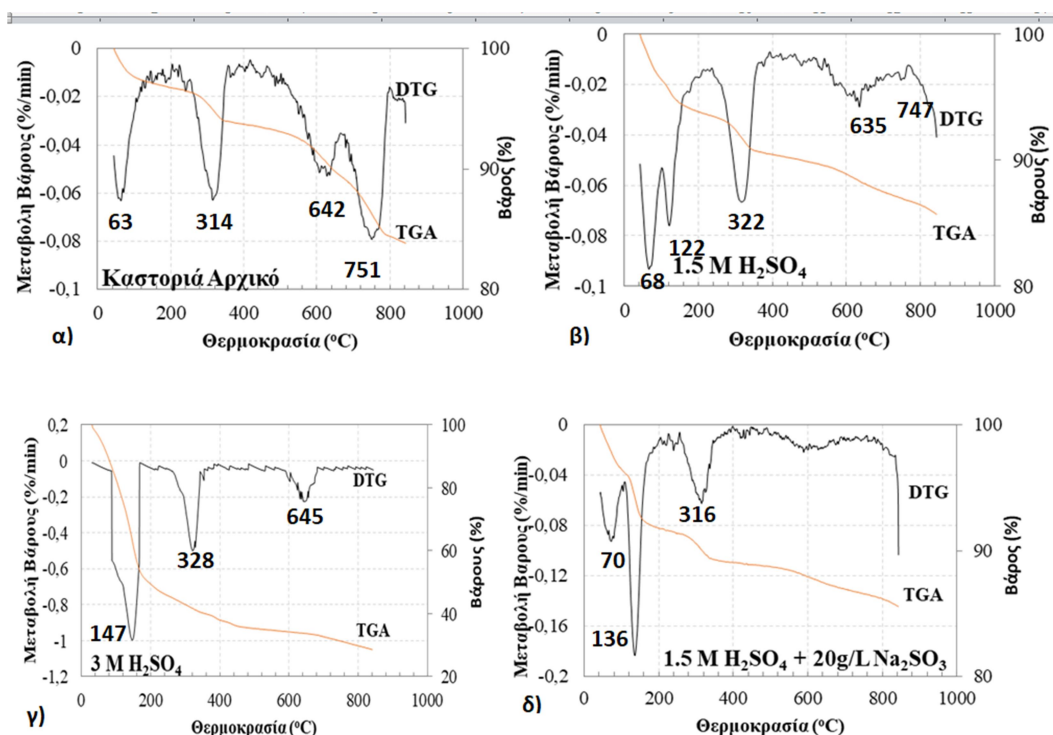
Με την χρήση της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης προσδιορίζεται η μείωση του βάρους ενός υλικού μετά από ελεγχόμενη θέρμανση του. Με αυτόν το τρόπο διερευνώνται οι μηχανισμοί εξάτμισης του περιεχόμενου νερού. Στα Διαγράμματα 64 και 65 παρακάτω απεικονίζονται οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες όλων των υπολειμμάτων εκχύλισης Κωπαΐδας και Καστοριάς καθώς και τα αρχικά δείγματα Κωπαΐδας και Καστοριάς, δηλαδή η μεταβολή βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 64. Καμπύλες DTG/TGA: α) αρχικού δείγματος Κωπαΐδας, β) υπόλειμμα Κωπαΐδας $1,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$, γ) υπόλειμμα Κωπαΐδας $3\text{ M H}_2\text{SO}_4$ και δ) υπόλειμμα Κωπαΐδας $1,5\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 20\text{ g/L Na}_2\text{SO}_3$.

Στο Διάγραμμα 64 δείχνει τις καμπύλες DTG / TGA για το αρχικό δείγμα Κωπαΐδας και τα κατάλοιπά του κατά τη διάρκεια θέρμανση. Οι ενδοθερμικές κορυφές χαμηλής θερμοκρασίας που φαίνονται στους 50 °C και 140 °C σχετίζονται με την απώλεια ελεύθερου νερού. Οι κορυφές που παρατηρούνται μεταξύ 330 και 350 °C, επίσης σε όλα τα δείγματα, σχετίζονται με την αφαίρεση του κρυσταλλικού νερού και την ομάδα OH⁻ από τη δομή του γκαιτίτη καθώς και το σχηματισμό αιματίτη (Stopic et. al., 2003). Αυτή η κορυφή μετατοπίστηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία (348 °C) στο υπόλειμμα που λήφθηκε μετά από εκχύλιση με τη χρήση του Na₂SO₃, πιθανώς λόγω του υψηλότερου βαθμού κρυσταλλικότητας του γκαιτίτη. Οι κορυφές στο 525 και 535 °C (Διάγραμμα 64a,b) οφείλονται σε μετασχηματισμούς φάσεων ενώσεων σιδήρου, πυριτίου και ασβεστίου. Αυτές οι κορυφές είναι σχεδόν αόρατες στο υπόλειμμα εκχύλισης που λαμβάνεται μετά την εκχύλιση με την προσθήκη Na₂SO₃. Η εξώθερμη κορυφή στους 800 °C (Διάγραμμα 64δ) σχετίζεται με την ανακρυστάλλωση του φορστερίτη (Mg₂SiO₄) και μετατροπή NiSO₄ και CoSO₄ σε NiO και CoO, αντίστοιχα (Ma et al., 2017; Luo et al., 2010).

Τέλος, στο Διάγραμμα 64 απεικονίζει τις θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες TG των υπολειμμάτων εκχύλισης Κωπαΐδας καθώς και του αρχικού δείγματος. Η συνολική απώλεια βάρους για κάθε δείγμα φτάνει 9,51 % για αρχικό δείγμα Κωπαΐδας, 9,9 % για το υπόλειμμα εκχύλισης Κωπαΐδας με υγρό συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄, 50,5 % για το υπόλειμμα εκχύλισης Κωπαΐδας με υγρό συγκέντρωσης 3 M H₂SO₄ και 59,9 % για το υπόλειμμα εκχύλισης Κωπαΐδας με υγρό συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃.



Διάγραμμα 65. Καμπύλες DTG/TGA: α) Αρχικού δείγματος Καστοριάς, β) υπόλειμμα Καστοριάς 1,5 M H_2SO_4 , γ) υπόλειμμα Καστοριάς 3 M H_2SO_4 και δ) υπόλειμμα Καστοριάς 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3 .

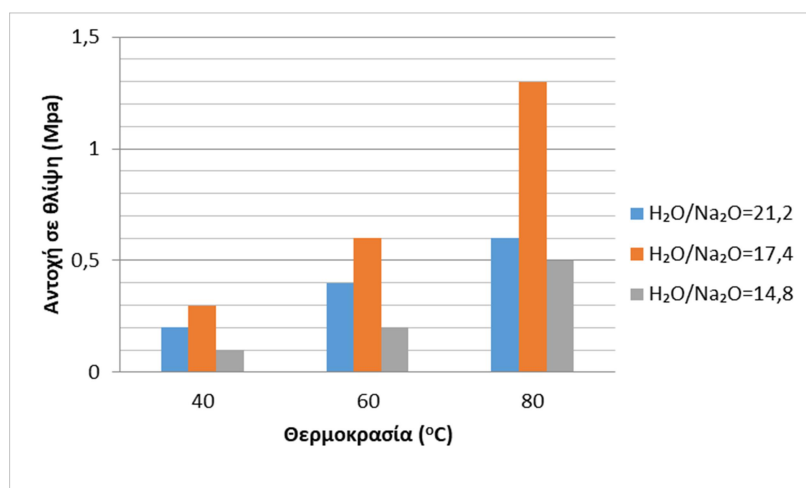
Στο Διάγραμμα 65 δείχνει τις καμπύλες DTG / TGA για το αρχικό δείγμα Καστοριάς και τα κατάλοιπά του κατά τη διάρκεια θέρμανση. Οι ενδοθερμικές κορυφές χαμηλής θερμοκρασίας που φαίνονται στους ανάμεσα στους 70 °C και 147 °C σχετίζονται με την απώλεια ελεύθερου νερού. Οι ενδοθερμικές κορυφές που παρατηρούνται μεταξύ 314 °C και 328 °C σε όλα τα δείγματα αποδίδονται στην αφυδάτωση του γκαιτίτη ($FeOOH$) για να σχηματιστεί ο αιματίτης ($\alpha-Fe_2O_3$) ή την διάσπαση άλλων υδροξυλίων (Elfiad et al., 2018). Η ενδοθερμική κορυφή στους 642 °C στο αρχικό δείγμα Καστοριάς δείχνει την αποσύνθεση του νικελιούχος λιζαρδίτη ο οποίος χάνει το κρυστάλλινο νερό από την δομή του και μετατρέπεται σε ολιβίνη (Febriana et al., 2018; Mu et al., 2018). Η κορυφή εμφανίζεται με μικρότερη ένταση στα υπόλειμμα εκχύλισης με 1,5 M H_2SO_4 και 3 M H_2SO_4 όμως παρατηρούμε ότι δεν εμφανίζεται καθόλου στα υπολείμματα εκχύλισης 1,5 M H_2SO_4 + 20 g/L Na_2SO_3 καθώς το περισσότερο ποσοστό του λιζαρδίτη έχει αποπλυθεί. Οι κορυφές στους 751 °C και 747 °C που φαίνονται στα υπολείμματα εκχύλισης οφείλονται στην ανακρυστάλλωση των πυριτικών του μαγνησίου σε φορστερίτη (Mg_2SiO_4) (Tartaj et al., 2000; Zevgolts et al., 2010).

Τέλος, στο Διάγραμμα 65 απεικονίζει τις θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες TG των υπολειμμάτων εκχύλισης Καστοριάς καθώς και του αρχικού δείγματος. Η συνολική απώλεια βάρους για κάθε δείγμα φτάνει 16,1 % για αρχικό δείγμα Καστοριάς, 14,4 % για το υπέλειψα εκχύλισης Καστοριάς με υγρό συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄, 71,4 % για το υπέλειψα εκχύλισης Καστοριάς με υγρό συγκέντρωσης 3 M H₂SO₄ και 14 % για το υπέλειψα εκχύλισης Καστοριάς με υγρό συγκέντρωσης 1,5 M H₂SO₄+ 20 g/L Na₂SO₃.

5.8. Αλκαλική ενεργοποίηση- Παράγοντες που επηρεάζουν την αξιοποίηση των υπολειμμάτων λατερίτη Κωπαΐδας για την παραγωγή αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών.

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του δυναμικού αλκαλικής ενεργοποίησης των υπολειμμάτων Κωπαΐδας (LR) που λήφθηκαν μετά από τις δοκιμές εκχύλισης στηλών. Σημαντικό γνώρισμα για τους λατερίτες εκχύλισης είναι ότι παρουσιάζουν χαμηλή αντιδραστικότητα, η οποία δεν είναι επαρκής για την αλκαλική ενεργοποίησή τους. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν πρόδρομες ουσίες που αναμίχθηκαν με τους λατερίτες με διαφορετικές αναλογίες, ώστε να εκτιμηθεί το δυναμικό συν-αξιοποίησής τους για την παραγωγή αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών με σημαντικές ιδιότητες. Στην έρευνα αυτή διερευνήθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη και άλλες ιδιότητες.

5.8.1. Επίδραση της θερμοκρασίας σκλήρυνσης και της αναλογίας H_2O/Na_2O στο διάλυμα ενεργοποίησης στη αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων αλκαλικώς ενεργοποιημένων υλικών.



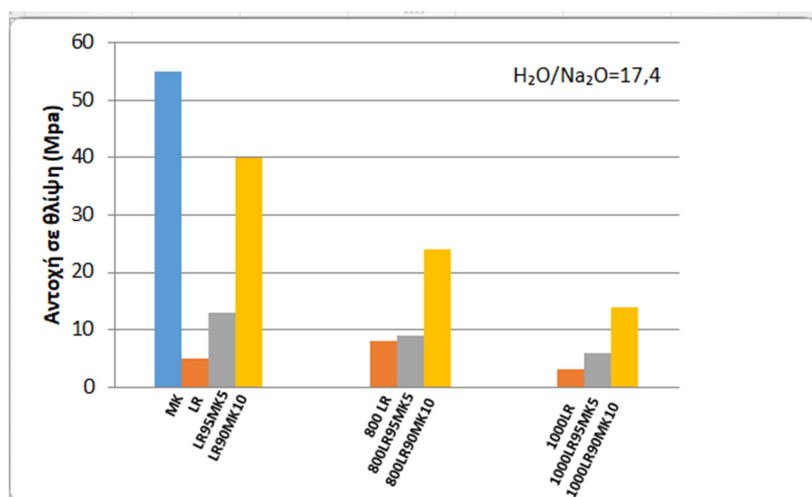
Διάγραμμα 66. Επίδραση της θερμοκρασίας σκλήρυνσης και της γραμμομοριακής αναλογίας H_2O/Na_2O στο διάλυμα ενεργοποίησης στη αντοχή σε θλίψη των υπολειμμάτων Κωπαΐδας (χρόνος στερεοποίησης 4 ώρες, χρόνος ωρίμανσης 24 ώρες και περίοδος γήρανσης 7 ημέρες).

Στο Διάγραμμα 66 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη των αλκαλικώς ενεργοποιημένων υλικών (AAMs) που παράγονται από υπολείμματα εκχύλισης μεταλλεύματος Κωπαΐδας (LR) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σκλήρυνσης (40, 60 ή 80 °C και αναλογία H_2O/Na_2O στο διάλυμα ενεργοποίησης (21,2, 17,4 ή 14,8 για αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά με LR). Από το Διάγραμμα 66 παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει θετικά τη αντοχή των παραγόμενων αλκαλικώς ενεργοποιημένων υλικών για όλες τις μοριακές αναλογίες H_2O/Na_2O που ελέγχθηκαν. Στα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η θλιπτική αντοχή των αλκαλικώς ενεργοποιημένων υλικών μειώνεται όταν η αναλογία H_2O/Na_2O στο διάλυμα ενεργοποίησης μειώνεται από 17,4 σε 14,8 για τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά με LR. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι οι χαμηλότερες αναλογίες H_2O/Na_2O υποδηλώνουν περίσσεια ιόντων OH που μπορεί να παραμείνουν χωρίς να αντιδράσουν και να οδηγήσουν στην παραγωγή δειγμάτων με χαμηλότερη αντοχή.

Με βάση αυτά τα δεδομένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ανάμιξη μεταλλεύματος Κωπαΐδας με μετακαολίνη (MK) με διαφορετικές αναλογίες

χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών (AAMs) με καλές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες.

5.8.2. Δυναμικό συν-αξιοποίησης των υπολειμμάτων μεταλλεύματος Κωπαΐδας και MK



Διάγραμμα 67. Επίδραση της προσθήκης MK (5% κ.β. και 10% κ.β.) και πύρωση του LR στη θλιπτική αντοχή των παραγόμενων αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών (χρόνος στερεοποίησης 4 ώρες, θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C, χρόνος ωρίμανσης 24 ώρες, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες, 800LR : LR πυρωμένο στους 800 °C για 2 ώρες, 1000LR: LR πυρωμένο στους 1000 °C για 2 ώρες.).

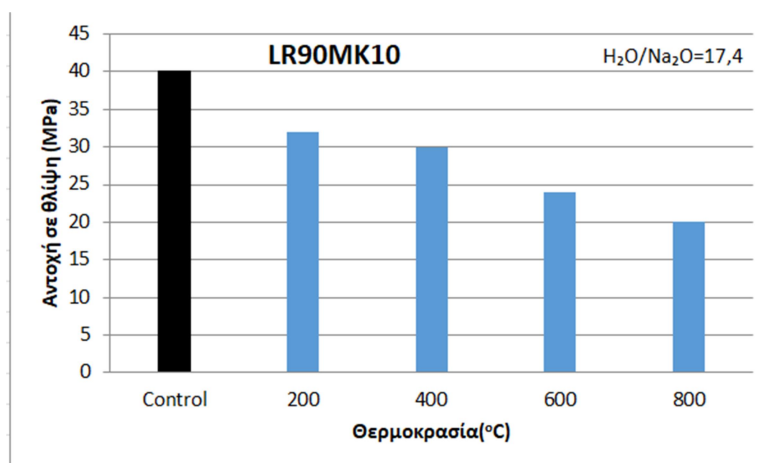
Προκειμένου να εκτιμηθεί το δυναμικό συν-αξιοποίησης του μεταλλεύματος Κωπαΐδας και του μετακαολίνη μέσω ενεργοποίησης αλκαλίων, χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι παράγοντες που αναμίχθηκαν με μετάλλευμα Κωπαΐδας με MK σε αναλογίες 95:5 και 90:10,. Στο Διάγραμμα 67 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών που παράγονται με ανάμειξη υπολειμμάτων εκχύλισης με μετακαολίνη. Οι συνθήκες όπου χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών ήταν: α) χρόνος στερεοποίησης 4 ώρες, β) θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C για 24 ώρες και γ) περίοδος γήρανσης 7 ημέρες. Η γραμμομοριακή αναλογία $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ στο διάλυμα ενεργοποίησης ήταν διατηρείται σταθερή στο 1. Επίσης, στο Διάγραμμα 67 δίνεται για σύγκριση η αντοχή σε θλίψη των δειγμάτων ελέγχου που παράγονται μετά από την ενεργοποίηση αλκαλίων κάθε πρώτης ύλης LR και MK. Στα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη Κωπαΐδας πραγματοποιήθηκε έψηση στους 800 και 1000 °C για 2 ώρες, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της . Παρατηρείται ότι 5% κατά βάρος προσθήκη μετακαολίνης στο αρχικό

μείγμα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής σε θλίψη των LR95MK5 αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών από 1,3 σε 13 MPa, ενώ με την αύξηση της προσθήκης μετακαολίνης σε 10% κ.β., το δείγμα LR90MK10 απέκτησε πολύ υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (40 MPa). Από την άλλη πλευρά, τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά που παράγονται μετά από αλκαλική ενεργοποίηση του μετακαολίνης (δείγματα ελέγχου) επιτυγχάνουν θλιπτική αντοχή 55,0 MPa. Παρόλο που και τα δύο υλικά είχαν παρόμοιο μέγεθος κόκκο, η αξία της αντοχής σε θλίψη των αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών με βάση το μετακαολίνη εξηγεί το υψηλό δυναμικό ενεργοποίησης του σε αλκάλια και το ευεργετικό αποτέλεσμα της προσθήκης του στο αρχικό μείγμα. Η υψηλότερη αντοχή σε θλίψη των AAM με βάση τον μετακαολίνη μπορεί επίσης να εξηγηθεί από τη χημική σύνθεση του μετακαολίνης (SiO_2 54,2%κ.β., Al_2O_3 40,3%κ.β.), καθώς και συγκέντρωση Si και Al σε διάλυμα μετά την αλκαλική τους εκχύλιση ($58,7 \text{ mg L}^{-1} \text{ Si}$ και $41,9 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$).

Επιπλέον, παρατηρείται ότι η έψηση των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη έχει αρνητική επίδραση στη αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων δειγμάτων. Τέλος, τα δείγματα που παράγονται από μείγματα που περιέχουν 90% κ.β. υπολειμμάτων λατερίτη που έχει γίνει έψηση σε 800 ή 1000 °C και 10% κ.β. μετακαολίνη απέκτησαν αντοχή σε θλίψη ίση με 24 και 14 MPa, αντίστοιχα.

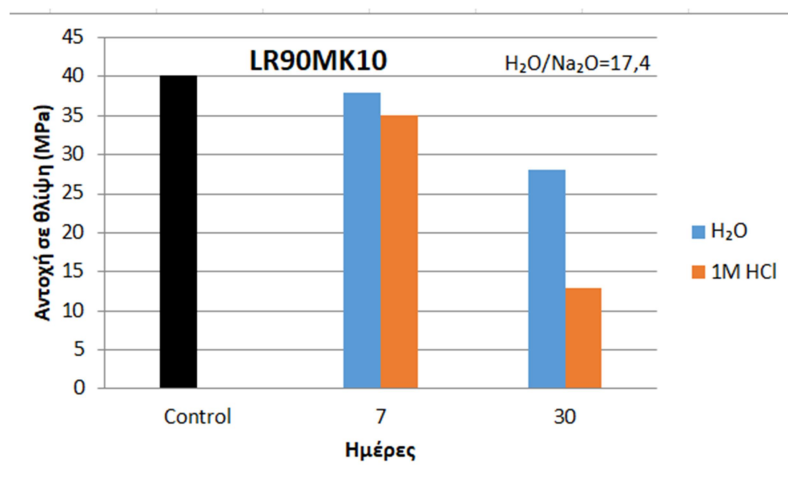
5.8.3. Δομική αντοχής των αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών LR90MK10 έπειτα από έψηση και εμβαπτισμό.

Η δομική αντοχής ως προς την ακεραιότητα του LR90MK10 AAM που δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης που εκτιμήθηκαν παραπάνω.



Διάγραμμα 68. Αντοχή σε θλίψη του LR90MK10 μετά από έψηση μεταξύ 200 και 800 °C για 2 ώρες. συνθήκες σύνθεσης: χρόνος στερεοποίησης 4 ώρες, θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C, χρόνος ωρίμανσης 24 ώρες και περίοδος γήρανσης 7 ημέρες.

Στο Διάγραμμα 68 παρουσιάζεται η εξέλιξη της αντοχής σε θλίψη του LR90MK10 μετά την πύρωση καθώς και την αντοχή σε θλίψη του δείγματος ελέγχου (το οποίο δεν υποβλήθηκε σε πύρωση) ώστε να γίνει σύγκριση. Παρατηρείται ότι η αντοχή σε θλίψη μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης και η ελάχιστη τιμή αντοχής μετά την έψηση στους 800 °C ήταν 20 MPa, η οποία θεωρείται υψηλή. Άλλοι παράγοντες που συνέβαλαν στη μείωση της αντοχής σε θλίψη των πυροδοτούμενων αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών είναι η απώλεια βάρους (%), η ογκομετρική συρρίκνωση (%) και η απορρόφηση νερού (%) που αυξάνονται σταδιακά, ενώ η φαινομενική πυκνότητα (g cm^{-3}) μειώνεται ελαφρώς με αυξημένη θερμοκρασία πυροδότησης, όπως φαίνεται σε πρόσφατη μελέτη (Komnitsas et al., 2020). Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα στους 800 °C έλαβε τη χαμηλότερη αντοχή σε θλίψη και φαινόμενη πυκνότητα, δηλαδή 20 MPa και $1,7 \text{ g cm}^{-3}$, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 69. Αντοχή σε θλίψη των LR90MK10 μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό και 1 M (mol L⁻¹) HCl για 7 και 30 ημέρες. συνθήκες σύνθεσης: χρόνος προ-σκλήρυνσης 4 ώρες, χρόνος ωρίμανσης 24 ώρες, θερμοκρασία σκλήρυνσης 80 ° C, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες.

Στο Διάγραμμα 69 παρατηρείται η θλιπτική αντοχή των LR90MK10 μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό και όξινο διάλυμα (1 mol L⁻¹ HCl) για 7 και 30 ημέρες. Όπως φαίνεται η μεγαλύτερη απώλεια αντοχής σε θλίψη (13 MPa) καταγράφηκε για τα δείγματα που είναι εμβαπτισμένα σε 1 mol L⁻¹ HCl για 30 ημέρες, ενώ τα δείγματα μετά από εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό για την ίδια περίοδο παρουσίασαν μικρότερη απώλεια (35 MPa). Οι τιμές της αντοχής σε θλίψη μετά από βύθιση των δειγμάτων σε απιονισμένο νερό για 7 και 30 ημέρες ήταν υψηλότερες, δηλαδή 37 MPa και 28 MPa, αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρήθηκε αύξηση του pH του διαλύματος μετά από εμβάπτιση για 30 ημέρες. Το pH αυξήθηκε από 7,6 σε 10,8 μετά από βύθιση σε απιονισμένο νερό, ενώ χαμηλότερη αύξηση από 1,3 σε 2,3 παρατηρήθηκε μετά από βύθιση σε 1 mol L⁻¹ HCl.

Ο Πίνακας 28 παρουσιάζει την πυκνότητα (g cm⁻³), το πορώδες (%) και την απορρόφηση νερού (%) των επιλεγμένων αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών, που παράγονται υπό τις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης.

Στο Διάγραμμα 70 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα XRD των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη Κωπαΐδας, μετακαολίνη (MK) και επιλεγμένων αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που υπάρχουν στα υπολείμματα Κωπαΐδας περιγράφονται στο Διάγραμμα 62, ενώ οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που υπάρχουν στο ακτινοδιάγραμμα XRD του μετακαολίνη είναι ο χαλαζίας και ο μοσχοβίτης. Παρατηρείται επίσης, μια ευρεία άμορφη κορυφή μεταξύ 2-Theta 17° και 40°. Μετά την ενεργοποίηση αλκαλίων, οι κορυφές χαλαζία και αιματίτη αυξήθηκαν ελαφρώς στο αλκαλικάς ενεργοποιημένο υλικό LR σε σύγκριση με την έντασή τους στα υπολλείματα LR (Διάγραμμα 70γ), επιβεβαιώνοντας έτσι ότι αυτές οι φάσεις δεν συμμετέχουν σε αντιδράσεις ενεργοποίησης αλκαλίων (Lemounga et al., 2017). Αντίθετα, η προσθήκη 10% κ.β. μετακαολίνη στο αρχικό μείγμα (LR90MK10) έχει ως αποτέλεσμα τη διάλυση επαρκών ιόντων Si και Al που συμμετέχουν σε αντιδράσεις ενεργοποίησης αλκαλίων και την ανάπτυξη των δικτύων τους. Αυτό επιβεβαιώνεται από την ένταση των κορυφών των κρυσταλλικών φάσεων στο LR90MK10, η οποία είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σύγκριση με αυτήν που υπάρχει στο υπόλειμμα εκχύλισης Κωπαΐδας (Διάγραμμα 70δ). Αναφέρεται επίσης ότι το LR90MK10 AAM απέκτησε την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη (40 MPa), η οποία εξηγείται λαμβάνοντας υπόψη την ευρεία κορυφή που εμφανίζεται μεταξύ 2-Theta 17° και 40° στο ακτινοδιάγραμμα XRD του LR90MK10 (Διάγραμμα 70δ) που είναι τυπική για τον μετακαολίνη στα αλκαλικάς ενεργοποιημένα υλικά (Yi et al., 2020). Στο Διάγραμμα 70ε παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα XRD του LR90MK10 μετά από έψηση στους 800 °C για 2 ώρες. Σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται ότι η άμορφη κορυφή είναι πιο εμφανής, αλλά το κέντρο της κορυφής μετατοπίστηκε προς τα χαμηλότερα 2-Theta, δηλαδή 27° και 26.5° για LR10MK90 AAM πριν και μετά την πύρωση, αντίστοιχα.

5.8.5. Τοξικότητα των υπολειμμάτων LR και επιλεγμένων αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών

Αυτή η ενότητα διερευνά την τοξικότητα των LR90MK10 που παράγεται υπό τις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης καθώς και των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη Κωπαΐδας χρησιμοποιώντας τη δοκιμή EN 12457-3.

Τα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη παρουσίασαν αξιοσημείωτη τοξικότητα όσον αφορά τα Ni. Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός διάλυσης του Ni ήταν $256,5 \text{ mg kg}^{-1}$ για το LR. Αυτή η τιμή είναι πολύ υψηλή από τα όρια που υποδεικνύονται από τη δοκιμή EN 12457-3 για απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής επικίνδυνων αποβλήτων. Αρκετά άλλα στοιχεία όπως τα Al, Mn και Fe παρουσίασαν αυξημένους ρυθμούς διάλυσης, αλλά δεν υπάρχουν όρια γι' αυτά τα στοιχεία στη δοκιμή EN 12457-3. Ο ρυθμός διάλυσης ορισμένων μετάλλων αναμενόταν να είναι υψηλός αφού τα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη δημιουργήθηκαν μετά από εκχύλιση του μετάλλου με ισχυρό όξινο μέσο.

Μετά την ενεργοποίηση αλκαλίων, οι ρυθμοί διάλυσης βαρέων μετάλλων για το LR90MK10 ήταν κάτω από τα όρια τοξικότητας. Έτσι, η αλκαλική ενεργοποίηση αυτού του αποβλήτου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της τοξικότητάς του και την παραγωγή μητρών με ευεργετικές ιδιότητες. Τέλος, είναι πολύ γνωστό από προηγούμενες μελέτες ότι μετά την ενεργοποίηση αλκαλίων τα επικίνδυνα στοιχεία παγιδεύονται στη μήτρα και εμφανίζουν χαμηλό δυναμικό απελευθέρωσης όπως υποδεικνύεται από την εφαρμογή του προτύπου EN 12457-3 ή της δοκιμής EPA των ΗΠΑ (Zhang et al., 2020; Gijbels et al., 2019; Komnitsas et al., 2013; Wang et al., 2018).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή έρευνα μελετήθηκε η βελτιστοποίηση της εκχύλισης φτωχών Ελληνικών λατερικών με την μέθοδο των στηλών για την μεγαλύτερη και καλύτερη ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν υλικά από τις περιοχές Κωπαΐδας και Καστοριάς, λειμωνιτικού και σαπροπηλιτικού τύπου λατεριτών αντίστοιχα. Επιπλέον, η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με διαφορετικές συνθήκες σε κάθε πείραμα. Από τη διερεύνηση της εκχύλισης νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων Κωπαΐδας και Καστοριάς που παρουσιάζεται παραπάνω, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Κατά την αρχή της λειτουργίας της στήλης παρατηρήθηκε δημιουργία εξώθερμων αντιδράσεων υπό την μορφή φυσαλίδων σε όλη την μάζα του μεταλλεύματος. Η δημιουργία αυτών οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστολίθου. Στην αρχή λειτουργίας των πειραμάτων εκχύλισης το πρώτο στοιχείο που διαλυτοποιείται είναι το ασβέστιο. Στα διαγράμματα ανάκτησης του Ca και στα 3 πειράματα παρατηρήθηκε απότομη αύξηση του ποσοστού ανάκτησης από τις αρχικές μέρες. Οι χημικές αναλύσεις των μεταλλοφόρων υγρών δειγμάτων δείχνουν ότι δεν έχει μεταβεί σε αυτά όλη η ποσότητα του Ca. Στις ορυκτολογικές αναλύσεις που έγιναν στα υπολείμματα εκχύλισης μεταλλεύματος Κωπαΐδας απέδειξαν ότι ο Ca βρίσκεται υπό μορφή του ασβεστίτη. Όμως στις ορυκτολογικές αναλύσεις που έγιναν στα υπολείμματα εκχύλισης του μεταλλεύματος Καστοριάς φαίνεται ότι το ασβεστόλιθος διαλυτοποιήθηκε και δημιουργήθηκαν ενώσεις θειικού ασβεστίου και συγκεκριμένα σε μορφή βασσανίτη και γύψου.
- Η περιεκτικότητα Ca και στα δυο μεταλλεύματα δημιουργεί προβλήματα στην διαδικασία της εκχύλισης, καθώς επηρεάζει αρνητικά τη διαπερατότητα της στήλης.
- Η αύξηση της συγκέντρωσης του θειικού οξέος (H_2SO_4) από 1,5 M σε 3 M, οδήγησε σε μεγαλύτερες ανακτήσεις των μετάλλων.
- Η προσθήκη ποσότητας Na_2SO_3 στο διάλυμα θειικού οξέος (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1,5 M οδήγησε σε μεγαλύτερες ανακτήσεις των μετάλλων Ni, Co και Fe συγκριτικά με τα πειράματα εκχύλισης με θειικο οξύ συγκέντρωσης 1,5 M.

- Η προσθήκη ποσότητας Na_2SO_3 στο διάλυμα θειϊκού οξέος (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1,5 M οδήγησε σε μεγαλύτερες ανακτήσεις των μετάλλων Ni, Co στην εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς σε σύγκριση με την εκχύλιση λατερίτη Καστοριάς με διάλυμα θειϊκού οξέος (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1.5 M.
- Η προσθήκη ποσότητας Na_2SO_3 στο διάλυμα θειϊκού οξέος (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1,5 M βοηθάει στην επιτευξη της παραγωγής ενός μεταλλοφορου διαλύματος εκχύλισης το οποίο επιτυγχάνει υψηλά ποσοστά ανακτήσεων των μετάλλων Ni και Co και χαμηλότερη ανάκτηση Fe συγκριτικά με τους κύκλους εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε μόνο το H_2SO_4 .
- Το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης Ni % στο μέταλλευμα Κωπαΐδας εμφανίζεται στην εκχύλιση με διάλυμα θειϊκού οξέως (H_2SO_4) συγκέντρωσης 3 M (64,5 %) ενώ στο μέταλλευμα Καστοριάς στην εκχύλιση με διάλυμα θειϊκού οξέως (H_2SO_4) και προσθήκης ποσότητας Na_2SO_3 συγκέντρωσης 1,5M (73,8 %).
- Το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης Co στο μέταλλευμα Κωπαΐδας και Καστοριάς εμφανίζεται στην εκχύλιση με διάλυμα θειϊκού οξέως (H_2SO_4) και προσθήκης ποσότητας Na_2SO_3 συγκέντρωσης 1,5 M, και ήταν 92,8 % και 71,6 % αντίστοιχα.
- Το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης Fe % στο μέταλλευμα Κωπαΐδας εμφανίζεται στην εκχύλιση με διάλυμα θειϊκού οξέως (H_2SO_4) συγκέντρωσης 3 M (17,4%) ενώ στο μέταλλευμα Καστοριάς στην εκχύλιση με διάλυμα θειϊκού οξέως (H_2SO_4) και προσθήκης ποσότητας Na_2SO_3 συγκέντρωσης 1,5 M (8,4%).
- Το μέτρο της ταχύτητας εκχύλισης του σιδήρου από τα μεταλλεύματα ήταν σημαντικά μικρότερο από το μέτρο της ταχύτητας εκχύλισης του νικελίου.
- Η εκχύλιση του νικελίου πρακτικώς σταματούσε (εμφανή ισορροπία τιμών ανάκτησης) όταν το pH του διαλύματος εκχύλισης πλησιάζει το 2.
- Στα υπολείμματα εκχύλισης του μεταλλεύματος Καστοριάς που εκχυλίστηκε με θειϊκό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1,5 M και 3 M καθώς και αυτά με προσθήκη Na_2SO_3 , προκύπτουν δυο νέες ορυκτολογικές φάσεις, ο βασσανίτης ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και ο γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

- Στα υπολείμματα εκχύλισης του μεταλλεύματος Κωπαΐδας δεν προκύπτει δημιουργία νέας ορυκτολογικής φάσης. Ωστόσο, η ένταση των πιο χαρακτηριστικών κορυφών του χαλαζία και του αιματίτη έχουν αυξηθεί στα ακτινοδιάγραμμα των υπολλειματων. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η ένταση των κορυφών όπως το κλινόχλωρο και το βιλεμζείτης μειώθηκε και αυτό δείχνει ότι τα ορυκτά αυτά εκπλύνονται σε κάποιο βαθμό.
- Όσον αφορά τους λόγους Ni/Fe για το πείραμα A1 παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτεροι συγκριτικά με τους άλλους λόγους των πειραμάτων A2 και A3. Αυτό δείχνει ότι η καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με τον Fe πραγματοποιείται σε διάλυμα θειϊκού οξέος χαμηλής συγκέντρωσης.
- Όσον αφορά τους λόγους Co/Fe για το πείραμα A1 παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτεροι συγκριτικά με τους άλλους λόγους των πειραμάτων A2 και A3. Αυτό δείχνει ότι η καλύτερη διαλυτοποίηση του Co σε σχέση με τον Fe πραγματοποιείται σε διάλυμα θειϊκού οξέος χαμηλής συγκέντρωσης.
- Όσον αφορά τους λόγους (Ni+Co)/Fe για το πείραμα A1 παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτεροι συγκριτικά με τους άλλους λόγους των πειραμάτων A2 και A3. Αυτό δείχνει ότι η καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni και του Co σε σχέση με τον Fe πραγματοποιείται σε διάλυμα θειϊκού οξέος χαμηλής συγκέντρωσης.
- Οι λόγοι Ni/Mg παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτεροι στο πείραμα A2 για το μετάλλευμα της Κωπαΐδας ενώ για το μετάλλευμα Καστοριάς είναι στο πείραμα A3. Αυτό δείχνει ότι η καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με τον Mg στο λατερίτη Κωπαΐδας πραγματοποιείται σε διάλυμα θειϊκού οξέος συγκέντρωσης 3M ενώ στο μετάλλευμα της Καστοριάς στην εκχύλιση με χρήση θειϊκού οξέος και θειώδους νατρίου συγκέντρωσης 1,5 M.
- Οι λόγοι συγκέντρωσης Ni+Co/(Fe+Mn+Mg+Al) για το πείραμα A1 παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτεροι συγκριτικά με τους άλλους λόγους των πειραμάτων A2 και A3. Αυτό δείχνει ότι η καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni και του Co σε σχέση με τον Fe+Mn+Mg+Al πραγματοποιείται σε διάλυμα θειϊκού οξέος χαμηλής συγκέντρωσης.
- Με βάση τα μεγάλα ποσοστά ανάκτησης του Ni σε σχέση με τα χαμηλά του Fe, προκύπτει το συμπέρασμα ότι στα φτωχά ελληνικά σιδηρονικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα το Ni εκχυλίζεται εκλεκτικά από τον σίδηρο.

- Τα πειραματικά αποτελέσματα αποδεικνύουν το δυναμικό συν-αξιοποίησης των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με την προσθήκη μετακαολίνη καθώς και τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή αλκαλικάς ενεργοποιημένων υλικών με ευεργετικές ιδιότητες. Τα ακατέργαστα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη δεν μπορούν να ενεργοποιηθούν με αλκάλια και η αντοχή σε θλίψη που ελήφθη ήταν πολύ χαμηλή. Αντίθετα, το αλκαλικάς ενεργοποιημένο υλικό που παράχθηκε μετά από αλκαλική ενεργοποίηση του μείγματος LR-MK με αναλογία μάζας 90:10 απέκτησε πολύ μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη, δηλαδή 40MPa για LR90MK10. Η χρήση του μετακαολίνη που παρήχθη μετά την πύρωση του καολίνη στους 750 °C είχε ως αποτέλεσμα ένα υλικό με υψηλή άμορφη περιεκτικότητα που είναι κατάλληλο για την ενεργοποίηση αλκαλίων. Από την άλλη πλευρά, η πύρωση των υπολειμμάτων εκχύλισης LR στους 800 °C και 1000 °C δεν έχει ευεργετική επίδραση στην αλκαλική ενεργοποίηση. Επιπλέον, τα αλκαλικάς ενεργοποιημένα υλικά που παράγονται υπό τις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης διατηρούν επίσης καλή δομική ακεραιότητα μετά από πύρωση για περίοδο 2 ωρών ή 4 ωρών σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 200 και 1000 °C και εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό ή όξινο διάλυμα (1 M HCl) για 7 και 30 μέρες. Υπογραμμίζεται επίσης ότι τα παραγόμενα AAM παρουσιάζουν πολύ χαμηλή τοξικότητα, όπως υποδεικνύεται από την εφαρμογή της δοκιμής EN 12457-3 και αυτό οδηγεί σε ακινητοποίηση των επικίνδυνων στοιχείων που υπάρχουν στα αρχικά απόβλητα. Τέλος, αποδείχθηκε ότι η αξιοποίηση των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων υψηλότερης προστιθέμενης αξίας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνδετικά ή δομικά στοιχεία.

7.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

1. Αγατζίνη-Λεονάρδου Σ. (2016). Εισαγωγικές σημειώσεις Υδρομεταλλουργίας. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων–Μεταλλουργών. Τομέας Μετάλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών, σελ. 1-20.
2. Αποστολίκας Α. (2009). Κοιτασματολογία Νικελίου. Εκδόσεις Εφυρά, σελ.11-58.
3. Αποστολίκας Α. (2007). Το κοίτασμα σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος λεκάνης Κωπαΐδας, Νομού Βοιωτίας. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά, σελ. 14-52.
4. Ζευγώλης Ν.Ε. (2014). Μεταλλουργία Σιδήρου Θεωρία και τεχνολογία. Εκδοτικός Όμιλος Ίων, σελ. 413.
5. Κορνίτσας Κ. (2010). Μεταλλουργικές διεργασίες. Σημειώσεις μαθήματος. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά, σελ. 55-63.
6. Μαραμπούτης Π. (1988) Αποσιδήρωση σιδηρονικελιούχων διαλυμάτων με καταβύθιση γκαϊτίτη ή ζαροσίτη., Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, σελ. 31-56.
7. Σταμπολιάδης Η. (2001) Εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων. Σημειώσεις Μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 10-55.

ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ

1. Abdullah, M.M.A.; Kamarudin, H.; Bnhussain, M.; Khairul Nizar, I.; Mastura, W.I.W. Mechanism and Chemical Reaction of Fly Ash Geopolymer Cement-A Review. *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology* 2011, 6 (1), 35–44.
2. Agatzini-Leonardou S., Zafiratos I. G., 2004. Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore Part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching. 74, 267 – 275.

3. Andini, S., Cioffi, R., CoLangeLo, F., Grieco, T., Montagnaro, F., Santoro, L., 2008. Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Manag.* 28, 416–423.
4. Baščarević, Z., Komljenović, M., Miladinović, Z., Nikolić, V., Marjanović, N., Žujović, Z., Petrović, R., 2013. Effects of the concentrated NH_4NO_3 solution on mechanical properties and structure of the fly ash based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* 41, 570–579.
5. Bell, J.; Gordon, M.; Kriven, W.M. Use of Geopolymeric Gements as a Refractory Adhesive for Metal and Ceramic Joins. *Ceramic Engineering and Science Proceeding* 2005, 26 (3), 407–413.
6. Brand N.W., Butt C.R.M., Elias M., 1998. Nickel laterites: Classification and features. *Economic Geology* 81, 1278 – 1285.
7. Davidovits, J. Geopolymer Chemistry & Applications, 5th edition, Institut Géopolymère, Saint-Quentin 2020, 23-37 & 500-674
8. Das G.K., de Lange J.A.B., 2011. Reductive atmospheric acid leaching of West Australian smectitic nickel laterite in the presence of sulphur dioxide and copper(II). 105, 264–269.
9. Davidovits, J. Geopolymer chemistry and sustainable development. The Poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. *Proceedings of Geopolymere Conference*, Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France 2005; pp. 9-15.
10. 50. Davidovits, J. Geopolymers-Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Thermal Analysis* 1991, 37 (8), 1633–1656
11. Delineau, T.; Allard, T.; Muller, J.P.; Barres, O.; Yvon, J.; Cases, J.M., 1994. FTIR refLectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. *Clays* 42, 308–320.
12. De Silva, P.; Sagoe-Crenstil, K.; Sirivivatnanon, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . *Cement and Concrete Research* 2007, 37 (4), 512–518.
13. Dillard J.G., Scheck C. V., Koppelman M. H., *Clays minerals* 31 (1983), 69-72.
14. Djordjevic, N. Improvement of energy eciency of rock comminution through reduction of the rmallosses. *Miner.Eng.* 2010, 23, 1237–1244.

15. Duxson, P.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; van Deventer, J.S.J. The role of inorganic polymers in the development of 'green concrete'. *Cem. Concr. Res.* 2007, 37, 1590–1597.
16. Duxson, P.; Lukey, G.C.; Van Deventer, J.S.J. Characteristics of thermal shrinkage and weight loss in Na-geopolymer derived from metakaolin. *Journal of Materials Science* 2007, 42 (9), 3044–3054.
17. ELfiad A., Galli F., Djadoun A., Sennour M., Chegrouche S., Meddour-Boukhobza L., Boffito D.C., 2018. Natural α -Fe₂O₃ as an efficient catalyst for the p-nitrophenol reduction. 229, 126–134.
18. ELiopouLos D.G., Economou – EliopouLos M., Apostolikas A., Golightly J.P. (2012). Geochemical features of nickel-Laterite deposits from the Balkan.
19. Fang W., DeLapp R. C., Kosson D. S., der Sloot H. A. van, Liu J. 2017. Release of heavy metals during long-term land application of sewage sludge compost: Percolation leaching tests with repeated additions of compost. *Chemosphere* Volume 169, Pages 271-280.
20. Farrah, H.E.; Lawrance, G.A.; Wanless, E.J., 2007. Solubility of calcium sulfate salts in acidic manganese sulfate solutions from 30 to 105 °C. *Hydrometallurgy*, 86, 13–21.
21. Febriana E., Manaf A., Prasetyo A.B., Mayangsari W., 2018. Thermal characteristic of limonite ore upon calcination and reduction. *Proceedings of the International Seminar on Metallurgy and Materials (ISMM2017)*, vol. 1964, p. 20026
22. Feng K., Li M., Chen M., Li Z., Sha J., Zhou C. 2021. Cyclic oxidation behavior of Al-Si coating on new γ' -strengthened cobalt-based superalloy: Experimental study and first-principles calculation, *Corrosion Science*, Volume 185, 109422.
23. Gao J., Du Z., Ma S., Cheng F., Li P., 2021. High-efficiency leaching of valuable metals from saprolite laterite ore using pickling waste liquor for synthesis of spinel-type ferrites MFe₂O₄ with excellent magnetic properties. *Journal of Materials Research and Technology* Volume 10, Pages 988-1001
24. Georgiou D., Pangelakis G.V. 2009. Behaviour of cobalt during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite. 100, 35 – 40.

25. Georgiou D., Pangelakis G.V. 1998. Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics. 49, 23 – 46.
26. Gim J., Zhang Y., Gao H., Xu G.-L., Guo F., Ren Y., Amine K., Chen Z.. 2020. Probing solid-state reaction through microstrain: A case study on synthesis of LiCoO₂. Volume 469, 228-422.
27. Gleeson S.A., Butt C.R.M., Elias M. 2003. Nickel laterites: A review. Geological Society, london, Special Publications: 42, 1-15.
28. Golightly J.P. 1979. Nickeliferous Laterites: a general description. International laterite Symposium, New Orleans – Mining Engineers AIME, 24 – 37
29. Griffin A., Nofal P., Johnson G., Evans H., 2002. Laterites—Squeeze or Ease, ALTA 2002 Nickel/Cobalt 8. ALTA Metallurgical Services, Melbourne, 18.
30. Guo X., Shi W., Li D., Tian Q. (2011). Leaching behavior of metals from limonitic laterite ore by high pressure acid leaching. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 21, 191 – 195.
31. Hamilton E.M. N., Gopper S. A. S., 1987. In The Biochemistry of Human Nutrition. West Pub. Co. New York, 298-301.
32. Hermann E. C., Kunze R., Gatzweiler G., Kießig, J. Davidovits. Solidification of various radioactive residues by géopolymère with special emphasis on long-term-stability, Part I: Laboratory investigations Part II: Pilot-scale experiment, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer, Saint Quentin, France, 30 June–2 July 1999, 211-228.
33. Hirasawa R., Horita H., 1987. Dissolution of nickel and magnesium from garnierite ore in acid solution. Int. J. Miner. Process. 19, 273–284.
34. Joseph, Narayana B., Nambiar C. H. R., Analytical sciences 16 (2000), 985-986.
35. Ikeda K. Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use. Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan 1998, 114, 497–500.
36. Komnitsas K., Petrakis E., Bartzas G., Vassiliki K. 2019. Column Leaching of low-grade saprolitic laterites and valorization of leaching residues. Science of the Total Environment 665, 347–357.

37. Komnitsas K., Petrakis E., PanteLaki O., Kritikaki A. 2018. Column leaching of Greek low-Grade limonitic laterite. *Minerals*, 8, 377.
38. Komnitsas K, Zaharaki D, Perdikatsis V. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. *J. Hazard.Mater.* 2009, 161, 760–768.
39. Komnitsas K.Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. *ProcediaEng.*2011, 21, 1023–1032.
40. Komnitsas K., Zaharaki, D, Perdikatsis V. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 161 (2–3), 760–768.
41. Komnitsas K. Zaharaki D., Perdikatsis V.Geopolymerisation of low calcium ferronickel slag. *J. Mater.Sci.* 2007, 42, 3073–3082.
42. Law D.W., Adam A.A.; Molyneaux T.K., Patnaikuni I., Wardhono A. Long term durability properties of class F fly ash geopolmer concrete. *Materials and Structures* 2015, 48 (3), 721–731.
43. Lemougna P. N, Wang K., Tang Q., Kamseu E., Billong N., Chinje MeLo U., Cui X. 2017. Effect of slag and calcium carbonate addition on the development of geopolymer from indurated Laterite. *Applied Clay Science* 148, 109-117.
44. Lemougna P.N., Madi A.B., Kamseu E., Melo U.C., Delplancke M.-P., Rahier H. Influence of the processing temperature on the compressive strength of Na activated lateritic soil for building applications. *Construction and Building Materials* 2014, 65, 60–66.
45. Liu C., Jiang H., Dong J., Yao Z., Niu Y.. 2020 Cold deformation mechanism of cobalt-base superalloy GH5605. *Materials Letter*, 267.
46. 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.
47. Liu, K., et al., 2007. Preparation and characterization of amorphous silica nanowires from natural chrysotile. *J. Non-Cryst. Solids* 353 (16–17), 1534–1539.
48. Luo W., Feng Q., Ou L., Zhang G., Chen Y., 2010. ''Kinetics of saprolitic laterite Leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure.'' *Miner. Eng.*, 23, 458–462.

49. Luo, W., Feng, Q., Ou, L., Zhang, G., Lu, Y., 2009. Fast dissolution of nickel from alizarditerich saprolitic laterite by sulphuric acid at atmospheric pressure. *Hydromet-allurgy* 96, 171–175.
50. Li Z., Zhang Y., Zhou X. Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion. *Journal of Materials in Civil Engineering* 2005, 17 (6), 624–631.
51. Lahoti M., Wong K.K., Yang E.-H., Tan K.H. Effects of Si/Al molar ratio on strength endurance and volume stability of metakaolin geopolymers subject to elevated temperature. *Ceramics International* 2018, 44 (5), 5726–5734.
52. Ma B., Yang W., Pei Y., Wang C., Jin B., 2017, Effect of activation pretreatment of limonitic laterite ores using sodium fluoride and sulfuric acid on water leaching of nickel and cobalt. *Hydrometallurgy*, 169, 411–417.
53. 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.
54. Maweja K., Mukongo T., Mbaya R. K., MochubeLe E. A.. 2010, Effect of annealing treatment on the crystallisation and leaching of dumped base metal smelter slags/ *Journal of Hazardous Materials* Vol.183, 1–3, 294–300.
55. McDonald R.G., Whittington B.I., 2008. Atmospheric acid leaching of nickel laterites review part I. Sulphuric acid technologies., 35–55.
56. Mendes F.D., Martins A.H. 2005. Recovery of nickel and cobalt from acid leach pulp by ion exchange using chelating resin, 945–954.
57. Mu W., Lu X., Cui F., Luo S., Zhai Y., 2018. Transformation and leaching kinetics of silicon from low-grade nickel laterite ore by pre-roasting and alkaline leaching process. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 28 (1), 169–176.
58. Mystrioti C., Papassiopi N., Xenidis A., Komnitsas K., 2018. Comparative Evaluation of Sulfuric and Hydrochloric Acid Atmospheric leaching for the Treatment of Greek low Grade Nickel laterites. In *Extraction 2018, Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy, The Minerals, Metals & Materials Series*, Ottawa, QC, Canada, 26–29 Davis B.R., Moats M.S., Wang S., Gregurek D., Kapusta J., Battle T.P., Schlesinger M.E.,

- Flores G.R.A., Jak E., Goodall, G., et al., 2018 Eds.; Springer: Cham, Switzerland,; pp. 1753–1764.
59. Naghsh, M.; Shams, K. Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion methods and its application in effective water softening. *Applied Clay Science* 2017, 146, 238–245.
 60. Namkane, K.; Naksata, W.; Thiansem, S.; Sooksamiti, P.; Arqueropanyo, O.-a. Utilization of coal botton ash as raw material for production of ceramic floor tiles. *Environmental Earth Sciences* 2016, 75 (5), 386.
 61. Nosrati A., Quast K., Xu D., Skinner W., Robinson D. J., Addai-Mensah J.. 2014. Agglomeration and column leaching behaviour of nickel laterite ores: Effect of ore mineralogy and particle size distribution. Volume 146, Pages 29-39.
 62. Nair B.G., Zhao Q., Cooper R.F. Geopolymer matrices with improved hydrothermal corrosion resistance for high-temperatures applications. *Journal of Materials Science* 2007, 42 (9), 3083–3091.
 63. Önal M. A. R., Topkaya Y. A., 2014. Pressure acid leaching of Çaldağlateritic nickel ore: An alternative to heap leaching., 142, 98–107.
 64. Ounalli L., Mejri A., Mejri N. 2018. Radiation efficiency of a depleted cobalt-60 source for products that require low radiation doses, *Radiation Physics and Chemistry*, 150, 169-171.
 65. Oxley A., Sirvanc N., Purkiss S. (2007). Caldag nickel laterite atmospheric heap leach project. Association of Metallurgical Engineers of Serbia AMES.
 66. Peninsula and Gordes, Turkey: The genetic and environmental significance of arsenic. *Ore Geology Reviews*.
 67. Petit S., Decarreau A. 1990. Hydrothermal (200°C) Synthesis and crystal chemistry of iron rich kaolinites. *Clay Miner.*, 25, 181–196.
 68. Purdon, A. The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry* 1940, 59, 191–202.
 69. Quast K., Xu D., Skinner W., Nosrati A., Hilder T., Robinson D.J., AddaiMensah J. 2013. Column leaching of nickel laterite agglomerates: Effect of feed size. (134 – 135), 144–149.

70. Quaicoe I., Nosrati A., Skinner W., Addai-Mensah J. 2014. Agglomeration and column leaching behaviour of goethitic and saprolitic nickel laterite ores. *Minerals Engineering*, 65, 1-8
71. Schellman W. (1982). Eine neue lateritdefinition. *Geol. Jb.*, D38, 31-4
72. Scholtzová, E., Tunega, D., Turi Nagy, L., 2003. Theoretical study of cation substitution in trioctahedral sheet of phyllosilicates. An effect on inner OH group. *J. Mol. Struct.* 620 (1), 1–8.
73. Shi, C.; Meyer, C.; Behnood, A. Utilization of copper slag in cement and concrete. *Resour. Conserv. Recycl.* 2008, 52, 1115–1120.
74. Stopić S., Friedrich B.; Fuchs R., 2003. Sulphuric acid leaching of the Serbian nickel lateritic ore. *Erzmetall*, 56, 198–203.
75. Tartaj P., Cerpa A., Garcia-Gonzalez M.T., Serna C.J., 2000. Surface instability of serpentine in aqueous suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 231 (1), 176–181.
76. Tauler E., Proenza J., Galí S., Lewis J., Labrador M., García-Romero E., 2009. Ni-sepiolite-falcondite in garnierite mineralisation from the Falcondo Ni-laterite deposit. Dominican Republic. *Clay Miner.* 44 (4), 435–454.
77. Thaarrin J., Ramasamy V., Properties of Foundry Sand, Ground Granulated Blast Furnace Slag and Bottom Ash Based Geopolymers under Ambient Conditions. *Periodica Polytechnica Civil Engineering* 2016, 60 (2), 159–168.
78. Van der Sloot HA, Heasman L., Quevauviller Ph. 1997. Harmonization of leaching extraction tests. *Studies in Environmental Science* 70, 13-39.
79. Villanova-De-Benavent C., Domènech C., Tauler E., Galí S., Tassara S., Proenza J., 2017. Fe–Ni-bearing serpentines from the saprolite horizon of Caribbean Ni-Laterite deposits: new insights from thermodynamic calculations. *Mineral. Deposita* 52 (7), 979–992.
80. Walling S.A, Kinoshita; H., Bernal, S.A., Collier, N.C., Provis, J.L. Structure and properties of binder gels formed in the system $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ for immobilisation of Magnox sludge. *Dalton Transactions* 2015, 44 (17), 8126–8137.
81. Wu A., Yin S., Yang B., Wang J., Qiu G. 2007. Study on preferential flow in dump leaching of low-grade ores. *Hydrometallurgy* , 87, 3–4, 124-132.

82. Zevgolits E., Zografidis C., Halikia I. 2010. The reducibility of the Greek nickeliferous Laterites: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 119, (1), 9-7.
83. Zhang R., Gethin P., 2021 Provenance of the cobalt pigment used for Jingdezhen minyao blue-and-white porcelain in the early Qing dynasty, *Ceramics International*
84. 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.
85. Zhang, P.; Gao, Z.; Wang, J.; Guo, J.; Hu, S.; Ling, Y. Properties of fresh and hardened fly ash/slag based geopolymer concrete: A review. *Journal of Cleaner Production* 2020a, 122389.
86. Zhang, Y.J.; Li, H.H.; Wang, Y.C., Xu, D.L. Geopolymer microstructure and hydration mechanism of alkali-activated fly ash-based geopolymer. *Advanced Materials Research* 2011, 374–377, 1481–1484
87. Zhong L., Barreau M., Chen D., Caps V., Haevecker M., Teschner D., H.Simonne D., Borfecchia E., Baaziz W., Šmíd B., Zafeiratos S. 2021. ‘‘Effect of manganese promotion on the activity and selectivity of cobalt catalysts for CO preferential oxidation’’. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120397.
88. Zhu D.-Q., Cui Y., Hapugoda S., Vining K., Pan J., 2012. Mineralogy and crystal chemistry of a Low grade nickel laterite ore. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 22 (4), 907–916.

ΔΙΑΔΥΚΤΙΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

1. www.quali_C03_Ni.htm. (πρόσβαση 15/8/2021).
2. www.nickelinstitute.org (πρόσβαση 23/10/2021).
3. www.indexmundi.com (πρόσβαση 22/8/2021).
4. www.statista.com (πρόσβαση 15/10/2021).
5. <http://www.larco.gr>(πρόσβαση 16/8/2021).
6. www.quali_C03_Co.htm(πρόσβαση 26/8/2021).
7. www.nsenergybusiness.com(πρόσβαση 16/8/2021).
8. www.lme.com(πρόσβαση 16/9/2021).

9. www.coblat-investingnews.com(πρόσβαση 15/9/2021).
10. www.en.wikipedia.org(πρόσβαση 24/9/2021).
11. www.oryktos.blogspot.com(πρόσβαση 26/6/2021).
12. www.oryktosploutos.net(πρόσβαση 19/6/2021).
13. www.researchgate.net(πρόσβαση 17/6/2021).