

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΣΕ ΣΤΗΛΕΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Τσούκαλου Αμαλία

1/2/2019

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Αλεβίζος Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Δρ. Πετράκης Ευάγγελος, ΕΔΙΠ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	
ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΝΙΚΕΛΙΟ.....	1
1.1 Νικέλιο - Ιδιότητες και χρήσεις.....	1
1.2 Κοιτάσματα νικελίου	2
1.2.1 Θειούχα κοιτάσματα νικελίου.....	2
1.2.2 Λατεριτικά νικελιούχα κοιτάσματα	3
1.2.3 Ιζηματογενή κοιτάσματα νικελίου.....	3
1.3 Λατερίτες	6
1.3.1 Ταξινόμηση λατεριτικών νικελιούχων κοιτασμάτων	6
1.4 Ελληνικά νικελιούχα κοιτάσματα	8
1.4.1 Κοιτάσματα Λοκρίδας.....	9
1.4.2 Κοιτάσματα Εύβοιας.....	10
1.4.3 Κοιτάσματα Ιεροπηγής Καστοριάς.....	10
1.5 Παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση νικελίου	11
1.5 Εξαγωγική μεταλλουργία νικελίου.....	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Η ΕΚΧΥΛΙΣΗ.....	17
2.1 Γενικά στοιχεία περί Υδρομεταλλουργίας.....	17
2.2 Εκχύλιση	18
2.2.1 Μέσα εκχύλισης	19
2.2.2 Μέθοδοι εκχύλισης	21

2.3 Εκχύλιση σε σωρούς (Heap/dump leaching)	23
2.4 Εκχύλιση σε στήλες.....	25
2.4.1 Έρευνες γύρω από την εκχύλιση σε στήλες λατεριτικών μεταλλευμάτων	25
2.5 Παράδειγμα πιλοτικής εφαρμογής της εκχύλισης σε σωρούς.....	29
2.6 Χημικές αντιδράσεις που συντελούνται κατά τη διεργασία της εκχύλισης.....	31
ΜΕΡΟΣ Β΄: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	35
3.1 Χαρακτηριστικά λατεριτικών μεταλλευμάτων	35
3.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση λατεριτικών μεταλλευμάτων.....	36
3.1.2 Χημική ανάλυση λατεριτικών μεταλλευμάτων	37
3.2 Πειραματική διαδικασία	38
3.2.1 Λατεριτικό μέταλλευμα Καστοριάς (LK)	39
3.2.2 Λατεριτικό μέταλλευμα Αγίου Ιωάννη (P-LAI)	40
3.3 Υπολογισμός ανάκτησης	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	43
4.1 Πείραμα LK1	43
4.2 Πείραμα LK2	45
4.3 Πείραμα LK3	47
4.4 Πείραμα P-LAI1	50
4.5 Πείραμα P-LAI2.....	53
4.6 Πείραμα P-LAI3.....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	60
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού με επιβλέποντα καθηγητή τον κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο. Το θέμα της μεταπτυχιακής διατριβής είναι η *Διερεύνηση εκχύλισης λατεριτών σε στήλες*.

Η εκχύλιση σε στήλες αποτελεί προσομοίωση της εκχύλισης σε σωρούς σε εργαστηριακό επίπεδο, η οποία είναι μια υδρομεταλλουργική μέθοδος. Το παρόν θέμα επιλέχθηκε διότι η κατεργασία των λατεριτικών μεταλλευμάτων με υδρομεταλλουργική μέθοδο είναι περισσότερο οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον σε σχέση με τις πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Εδώ και πολλά χρόνια γίνονται έρευνες σχετικές με την εκχύλιση σε στήλες ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες εξαγωγής νικελίου με σκοπό τη μετέπειτα εφαρμογή της σε βιομηχανικό επίπεδο.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κομνίτσα Κωνσταντίνο που δέχτηκε να μου αναθέσει το παρόν θέμα. Έπειτα να ευχαριστήσω τον κύριο Αλεβίζο Γεώργιο που δέχτηκε να είναι μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

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

Επίσης, την κυρία Παντελάκη Όλγα και για τη δική της βοήθεια καθώς και τις κυρίες Πεντάρη Δέσποινα και Μακρή Παγώνα που με βοήθησαν με τις χημικές αναλύσεις.

Τέλος, ευχαριστώ την Ευρωπαϊκή Επιτροπή για τη χρηματοδότηση της παρούσας έρευνας στα πλαίσια του έργου H2020 “Metal recovery from low-grade ores and wastes”, <http://metgrowplus.eu/>, Grant Agreement No. 690088.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εκχύλιση αποτελεί μια υδρομεταλλουργική μέθοδο η οποία έχει ως σκοπό την εκλεκτική διαλυτοποίηση των χρήσιμων μετάλλων από ένα μέταλλευμα, με χρήση υδατικών διαλυμάτων. Η υδρομεταλλουργία αποτελεί μια περισσότερο οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο για την επεξεργασία μεταλλευμάτων σε σύγκριση με τις πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Το κύριο πλεονέκτημά της είναι ότι επιτρέπει την αξιοποίηση φτωχών μεταλλευμάτων, όπως τα λατεριτικά μεταλλεύματα, τα οποία δεν μπορούν εύκολα να επεξεργαστούν με πυρομεταλλουργικές μεθόδους, λόγω του υψηλού ενεργειακού κόστους. Παρόλο, που η επεξεργασία των λατεριτικών μεταλλευμάτων μέχρι στιγμής στην Ελλάδα γίνεται κυρίως με πυρομεταλλουργικές μεθόδους, εντούτοις έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες αξιοποίησής τους με υδρομεταλλουργικές μεθόδους, όπως η εκχύλιση σε σωρούς.

Το νικέλιο (Ni) που απαντάται σε αυτού του τύπου μεταλλεύματα αποτελεί ένα αρκετά σημαντικό μέταλλο καθώς έχει ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων, χάρη στις οποίες βρίσκει αρκετές εφαρμογές. Λόγω αυτού γίνονται πάρα πολλές έρευνες για την οικονομική εξαγωγή του νικελίου με υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Η έρευνα αυτή γίνεται εδώ και πολλά χρόνια και για τα νικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα της Ελλάδας.

Η έρευνα σε εργαστηριακό επίπεδο γίνεται με τη μέθοδο της εκχύλισης σε στήλες, η οποία αποτελεί προσομοίωση της εκχύλισης σε σωρούς. Η εκχύλιση σε σωρούς είναι μια υδρομεταλλουργική μέθοδος για την εξαγωγή χρήσιμων μετάλλων κυρίως από φτωχά μεταλλεύματα.

Στην παρούσα διατριβή ερευνάται η εκχύλιση σε στήλες νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων από τις περιοχές της Καστοριάς και του Αγίου Ιωάννη Λοκρίδας. Το μέταλλευμα της Καστοριάς είναι σαπρολιτικού τύπου ενώ του Αγίου Ιωάννη λειμονιτικού. Για τη διερεύνηση έγιναν έξι πειράματα με διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης.

Στο μέταλλευμα της Καστοριάς έγιναν τρία πειράματα χρησιμοποιώντας 1kg μεταλλεύματος σε κάθε στήλη. Στο πρώτο πείραμα χρησιμοποιήθηκε θειϊκό οξύ (H_2SO_4) ως διάλυμα εκχύλισης, συγκέντρωσης 1N και αρχικού όγκου 3.5L, ενώ στο δεύτερο πείραμα χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρικό οξύ (HCl), με την ίδια συγκέντρωση και αρχικό όγκο. Και στα δύο πειράματα η εκχύλιση διήρκεσε 14 ημέρες με επανακυκλοφορία του διαλύματος εκχύλισης ανά ημέρα. Στο τρίτο πείραμα χρησιμοποιήθηκε θειϊκό οξύ (H_2SO_4) ως διάλυμα εκχύλισης, συγκέντρωσης 3N και αρχικού όγκου 3.5L και η εκχύλιση διήρκεσε 22 ημέρες.

Στο μετάλλευμα του Αγίου Ιωάννη έγιναν τα άλλα τρία πειράματα χρησιμοποιώντας 1kg μεταλλεύματος σε κάθε στήλη, επίσης. Στο πρώτο πείραμα χρησιμοποιήθηκε θειϊκό οξύ (H_2SO_4) ως διάλυμα εκχύλισης, συγκέντρωσης 1N και αρχικού όγκου 10L, ενώ στο δεύτερο πείραμα χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρικό οξύ (HCl), με την ίδια συγκέντρωση και αρχικό όγκο. Και στα δύο πειράματα η εκχύλιση διήρκησε 27 ημέρες με επανακυκλοφορία του διαλύματος εκχύλισης ανά τρεις ημέρες. Στο τρίτο πείραμα χρησιμοποιήθηκε θειϊκό οξύ (H_2SO_4) ως διάλυμα εκχύλισης, συγκέντρωσης 3N και αρχικού όγκου 10L, ενώ η εκχύλιση διήρκησε 54 ημέρες.

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο μεταλλοφόρο διάλυμα, έγιναν χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS), με τελικό στόχο τον υπολογισμό της ανάκτησης των μετάλλων. Για το λόγο αυτό συλλεγόταν καθημερινά δείγματα από τα διαλύματα εκχύλισης της κάθε στήλης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για το μετάλλευμα της Καστοριάς με χρήση θειϊκού οξέος (H_2SO_4) ως διάλυμα εκχύλισης, συγκέντρωσης 1N, μπορεί να εκχυλιστεί το Ni σε ποσοστό 16% σε λιγότερο από δέκα ημέρες. Επίσης, στις ίδιες συνθήκες το Co ανακτάται σε ποσοστό 13%. Σημαντικό εξίσου είναι ότι η ανάκτηση του Fe παραμένει σε πολύ χαμηλά επίπεδα της τάξης του 2%.

Χρησιμοποιώντας υδροχλωρικό οξύ (HCl) ως διάλυμα εκχύλισης, συγκέντρωσης 1N, στο μετάλλευμα Καστοριάς, το Ni μπορεί να εκχυλιστεί σε ποσοστό 12% σε λιγότερο από δέκα ημέρες. Επίσης, στις ίδιες συνθήκες το Co ανακτάται σε ποσοστό 10%. Επίσης η ανάκτηση του Fe δεν ξεπερνά το 1%.

Όσον αφορά το μετάλλευμα Αγίου Ιωάννη, προκύπτει ότι με θειϊκό οξύ (H_2SO_4), συγκέντρωσης 1N, η ανάκτηση του Ni φθάνει μέχρι και 40% σε λιγότερο από 25 μέρες εκχύλισης και του Co περίπου στο 55%. Επίσης, πολύ σημαντικό είναι ότι η ανάκτηση του σιδήρου δεν ξεπερνά το 3%.

Η εκχύλιση του μεταλλεύματος Αγίου Ιωάννη με υδροχλωρικό οξύ (HCl), συγκέντρωσης 1N, δίνει ανάκτηση Ni σε ποσοστό 28% και Co σε ποσοστό 49%. Ο Fe επίσης δεν ξεπερνά το 2%.

Στο μετάλλευμα της Καστοριάς, το Ni ανακτάται σε ποσοστό 50% κατά την εκχύλιση του με θειϊκό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 3N, ενώ στο φτωχό λατεριτικό μετάλλευμα Αγίου Ιωάννη για την ίδια συγκέντρωση θειϊκού οξέος (3N), το Ni ανακτάται σε ποσοστό 65%.

Η ορυκτολογική ανάλυση με Περιθλασίμετρο ακτινών X (XRD), έδειξε ότι μετά την εκχύλιση του μεταλλεύματος της Καστοριάς με θειϊκό οξύ (H_2SO_4) δημιουργούνται στο

μετάλλευμα οι ορυκτολογικές φάσεις γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και επσομίτης ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Στο μετάλλευμα που εκχυλίστηκε με υδροχλωρικό οξύ (HCl) δεν προκύπτει νέα ορυκτολογική φάση αλλά παρατηρείται ότι οι κορυφές του λιζαρδίτη ($(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), του νεπουίτη ($(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) και του ασβεστίτη (CaCO_3) παρουσιάζουν χαμηλότερη ένταση εξαιτίας της εκλεκτικής διαλυτοποίησης των συγκεκριμένων ορυκτών. Στο μετάλλευμα του Αγίου Ιωάννη, η μόνη νέα ορυκτολογική φάση που προκύπτει μετά την εκχύλιση μεθειϊκό οξύ (H_2SO_4) είναι της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Η περιεκτικότητα ασβεστίου στα μεταλλεύματα δημιουργεί προβλήματα στην εκχύλιση, διότι επηρεάζει τη διαπερατότητα τη στήλης.

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (mg/L) των μετάλλων Ni, Co, Fe, Mn, Al, Mg, Ca βρίσκονται στο μεταλλοφόρο (κυοφορούν) διάλυμα που παράγεται από εκχύλιση μεθειϊκό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 3N, και για τα δυο μεταλλεύματα.

Τέλος, συμπεράσματα προέκυψαν και για την εκλεκτική διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με τα μέταλλα Fe, Mg και Ca με βάση τους λόγους Ni/Fe, Ni/Mg και Ni/Ca στο κυοφορούν διάλυμα. Ο λόγος Ni/Fe είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση της εκχύλισης μεθειϊκό οξύ συγκέντρωσης 1N για το μετάλλευμα της Καστοριάς και του Αγίου Ιωάννη. Ο λόγος Ni/Mg είναι μεγαλύτερος στο μετάλλευμα της Καστοριάς που έχει εκχυλίστηκε με υδροχλωρικό οξύ, ενώ για το μετάλλευμα Αγίου Ιωάννη ο λόγος Ni/Mg είναι μεγαλύτερος στην εκχύλιση με διάλυμαθειϊκού οξέος. Με την αύξηση της συγκέντρωσης τουθειϊκού οξέος σε 3N ο λόγος Ni/Mg είναι μεγαλύτερος και για τα δυο μεταλλεύματα. Ο λόγος Ni/Ca είναι μεγαλύτερος για το μετάλλευμα της Καστοριάς και του Αγίου Ιωάννη όταν η εκχύλιση γίνεται μεθειϊκό οξύ συγκέντρωσης 1N, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης σε 3N έχουμε ακόμα μεγαλύτερους λόγους.

ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΝΙΚΕΛΙΟ

1.1 Νικέλιο - Ιδιότητες και χρήσεις

Το νικέλιο (Ni) είναι ένα αργυρόλευκο, σκληρό, ελατό μέταλλο και είναι το 5^ο πιο κοινό στοιχείο στη Γη. Έχει διάφορες φυσικές και χημικές ιδιότητες, όπως υψηλό σημείο τήξης στους 1453°C, είναι ανθεκτικό στη διάβρωση και την οξείδωση, είναι πολύ εύκαμπτο, κραματοποιείται εύκολα, παρουσιάζει μαγνητικές ιδιότητες και μπορεί να λειτουργήσει ως καταλύτης.

Λόγω αυτών των ιδιοτήτων το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως σε προϊόντα για τον καταναλωτή, σε βιομηχανικές, στρατιωτικές, μεταφορικές, αεροδιαστημικές, θαλάσσιες και αρχιτεκτονικές εφαρμογές. Η μεγαλύτερη χρήση του είναι ως κράμα, ειδικότερα με χρώμιο και άλλα μέταλλα, για την παραγωγή ανοξείδωτων και θερμικά ανθεκτικών χαλύβων.

Περίπου το 65% του νικελίου που παράγεται χρησιμοποιείται για την κατασκευή ανοξείδωτων χαλύβων. 20% χρησιμοποιείται σε μεταλλικά προϊόντα και σε μη σιδηρούχα κράματα, συχνά για εξαιρετικά εξειδικευμένες βιομηχανικές, αεροδιαστημικές και στρατιωτικές εφαρμογές. Περίπου 9% χρησιμοποιείται για επιμετάλλωση και 6% για άλλες χρήσεις, συμπεριλαμβανομένων κερμάτων, ηλεκτρονικών ειδών και μπαταριών για φορητό εξοπλισμό και υβριδικά αυτοκίνητα (Πίνακας (1.1)(nickelinstitute.org).

Πίνακας 1.1:Χρήσεις του νικελίου (2010) (Ζευγώλης, 2014)

ΧΡΗΣΕΙΣ Ni	%
Ανοξείδωτοι χάλυβες	65
Νικελιούχοι χάλυβες (Superalloys)	10
Νικελιούχοι χάλυβες (Low alloy steels)	8
Ηλεκτροαποθέσεις (Επινικελώσεις) (Electroplanting)	9
Αναγομούμενες μπαταρίες	3
Κέρματα	2
Άλλες	3
ΣΥΝΟΛΟ	100

1.2 Κοιτάσματα νικελίου

Τα μεταλλεύματα νικελίου ανάλογα τον τρόπο γένεσης ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες (Αποστολίκας, 2009):

1. Θειούχα
2. Λατεριτικά
3. Ιζηματογενή

1.2.1 Θειούχα κοιτάσματα νικελίου

Τα μαγματικά θειούχα κοιτάσματα είναι συγκεντρώσεις θειούχων ορυκτών όπου συνδέονται με συμπλέγματα βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων, τα οποία έχουν σχηματιστεί από πρώιμη κρυστάλλωση μάγματος (ορθομαγματικό στάδιο) βασικής σύστασης εντός μαγματικών θαλάμων. Βασική διαδικασία που οδηγεί σε θειούχα κοιτάσματα είναι η κρυστάλλωση δυσδιάλυτων θειούχων ενώσεων από ένα μαγματικό τήγμα. Το θειούχο τήγμα λειτουργεί ως συλλέκτης για το νικέλιο, κοβάλτιο, χαλκό και τα πλατινοειδή (PGE). Ο σίδηρος συμμετέχει σε πολύ μικρότερο βαθμό, λόγω όμως του ότι αποτελεί κύριο στοιχείο του μάγματος τα περισσότερα θειούχα τήγματα είναι πλούσια σε σίδηρο.

Τα θειούχα κοιτάσματα νικελίου είναι κυρίως συνδεδεμένα με βασικά και υπερβασικά πυριγενή πετρώματα. Τα κοιτάσματα σχηματίστηκαν σε διάφορα γεωτεκτονικά περιβάλλοντα, όπως σε ζώνες απόκλισης ή σύγκλισης των λιθοσφαιρικών πλακών. Τα κύρια θειούχα κοιτάσματα είναι του Sudbury, Thomson, Raglan και Voisay's bay του Καναδά, της Kambalda της Αυστραλίας, τα κοιτάσματα Yilgarn της Δυτικής Αυστραλίας, Jinchuan Κίνας, Duluth ΗΠΑ και Noril'sk της Ρωσίας (Αποστολίκας, 2009).

1.2.1.1 Ορυκτολογική σύσταση θειούχων κοιτασμάτων

Τα θειούχα κοιτάσματα Ni-Cu-PGE αποτελούνται από τυπικά μαγματικά θειούχα ορυκτά. Κύρια ορυκτά που βρίσκονται σε σημαντικό ποσοστό στα μαγματικά θειούχα μεταλλεύματα είναι ο πυρροτίνης [Fe_{1-x}S ($x=0-0.2$)], ο πεντλανδίτης [$(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$], ο χαλκοπυρίτης [CuFeS_2] και ο σιδηροπυρίτης [FeS_2]. Επίσης σε κοιτάσματα πλούσια σε χαλκό εμφανίζονται ο βορνίτης [Cu_5FeS_4], ο κουβανίτης [CuFe_2S_3] και ο μοϊχεκίτης [$\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{Si}_{16}$].

Επιπλέον, χαρακτηριστική είναι η παρουσία δευτερογενώς σχηματισθέντων ορυκτών όπως βορνίτης, κυπρίτης, μαλαχίτης, βιολαρίτης, μιλλερίτης, αιματίτης και μαγνητίτης, που προέρχονται από εξαλλοίωση, οξείδωση και μεταμόρφωση πρωτογενών θειούχων ορυκτών (Αποστολίκας, 2009).

1.2.2 Λατεριτικά νικελιούχα κοιτάσματα

Το 72% των παγκόσμιων αποθεμάτων νικελίου αποτελούν τα λατεριτικά νικελιούχα κοιτάσματα. Πρόκειται για υπολειμματικά κοιτάσματα λατεριτικών φλοιών αποσάθρωσης υπερβασικών πετρωμάτων με οικονομική σημασία όσον αφορά την περιεκτικότητα τους σε νικέλιο και κατά κανόνα και κοβάλτιο. Το 85% αυτών των λατεριτικών νικελιούχων κοιτασμάτων, αναπτύσσεται σε περιοχές με εκτεταμένα οφιολιθικά συμπλέγματα που αποτελούνται από δουνίτες, χαρτσβουργίτες και σερπεντινίτες.

Η πλειοψηφία των λατεριτικών νικελιούχων κοιτασμάτων αναπτύσσεται επιφανειακά χωρίς να καλύπτονται από υπερκείμενα πετρώματα, με εξαίρεση μια σειρά κοιτασμάτων της Βαλκανικής που καλύπτονται από κυμαινόμενου πάχους υπερκείμενα. Τα σημαντικότερα λατεριτικά κοιτάσματα εντοπίζονται στην Αυστραλία, Νέα Καληδονία, Κούβα, Ινδονησία, Φιλιππίνες, Βραζιλία και Κολομβία (Αποστολίκας, 2009).

1.2.2.1 Ορυκτολογική σύσταση μητρικών πετρωμάτων λατεριτών

Οι κυριότεροι περιδοτίτες, που συμμετέχουν ως μητρικά πετρώματα στο σχηματισμό λατεριτών, είναι δουνίτες-χαρτσβουργίτες και σερπεντινίτες. Ένας σημαντικός παράγοντας για το σχηματισμό των λατεριτικών νικελιούχων κοιτασμάτων είναι η ορυκτολογική σύσταση των περιδοτιτών με την υψηλή συμμετοχή του ολιβίνη $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$, διότι ο ολιβίνης, που περιέχεται στα παραπάνω πετρώματα, αποτελεί την αρχική πηγή νικελίου. Ο ολιβίνης στα υπερβασικά πετρώματα είναι κυρίως μαγνησιούχος με σημαντικές περιεκτικότητες νικελίου.

Οι δουνίτες σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% αποτελούνται κυρίως από ολιβίνη, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό της σύστασής τους συμπληρώνεται με σπινέλλιους (χρωμίτης) πυρόξενους και αμφιβόλους. Οι χαρτσβουργίτες έχουν παρόμοια ορυκτολογική σύσταση, με διαφορετικό ποσοστό συμμετοχής των επιμέρους ορυκτολογικών φάσεων.

Οι σερπεντινίτες αποτελούνται από τα ορυκτά της ομάδας του σερπεντίνη, τα οποία είναι και τα κύρια συστατικά τους. Σχηματίζονται δευτερογενώς από την υδροθερμική αλλοίωση (σερπεντινίωση) πετρωμάτων που είναι πλούσια σε μαγνήσιο, όπως ο περιδοτίτης και ο πυροξενίτης και ιδιαίτερα από τα ορυκτά ολιβίνη, πυρόξενο και σπανιότερα από Mg-αμφιβόλους (Αποστολίκας, 2009).

1.2.3 Ιζηματογενή κοιτάσματα νικελίου

Τα ιζηματογενή κοιτάσματα νικελίου που εμφανίζονται στα Βαλκάνια διαφέρουν από τα κοιτάσματα των δύο άλλων τύπων. Έχουν δημιουργηθεί από προϊόντα

αποσάθρωσης και μεταφοράς του λατεριτικού υλικού. Η χημική σύσταση ιζηματογενών και λατεριτικών κοιτασμάτων νικελίου δεν έχει καμία ποιοτική διαφορά.

Τα ιζηματογενή κοιτάσματα διακρίνονται σε 3 κατηγορίες:

- κοιτάσματα που υπέρκεινται υπερβασικών πετρωμάτων
- κοιτάσματα που υπέρκεινται ανθρακικών πετρωμάτων (καρστικά)
- μικτά κοιτάσματα που υπέρκεινται ανθρακικών πετρωμάτων όπου συνυπάρχουν σιδηρονικελιούχοι ορίζοντες με βωξίτες ή σιδηρούχοι αργιλικοί ορίζοντες

Μεγάλη συγκέντρωση στοιχείων τα οποία απαντώνται στα ιζηματογενή σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα και σε λατεριτικούς φλοιούς αποσάθρωσης, εντοπίζονται στα υπερβασικά.

Ο ρόλος των υπερβασικών πετρωμάτων στο σχηματισμό των ιζηματογενών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων αντικατοπτρίζεται στη χημική σύστασή τους. Οι γεωχημικές αναλύσεις των κυρίων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων των μεταλλευμάτων δείχνουν περιεκτικότητες ορισμένων στοιχείων (Fe, Ni, Co, Cr) που παραπέμπουν σε υπερβασικά πετρώματα.

Χαρακτηριστικά χημικά στοιχεία των σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων είναι οι συγκεντρώσεις σιδήρου σε σχέση με τις χαμηλές περιεκτικότητες αργιλίου και ο σημαντικός εμπλουτισμός κυρίως σε νικέλιο, χρώμιο και δευτερευόντως σε κοβάλτιο. Τα στοιχεία αυτά είναι καθοριστικά για τα σιδηρονικελιούχα και δείχνουν μια σαφή προτίμηση συγκέντρωσης σε λατεριτικούς φλοιούς αποσάθρωσης. Τα λατεριτικά κοιτάσματα τα οποία συνδέονται με υπερβασικά δείχνουν τις υψηλότερες περιεκτικότητες νικελίου και σιδήρου από όλους τους λατερίτες.

Τα πρωτογενή λατεριτικά κοιτάσματα νικελίου δείχνουν επίσης παραπλήσια ορυκτολογική σύσταση με αυτή των δευτερογενών ιζηματογενών κοιτασμάτων και πολλά ορυκτά των λατεριτών έχουν ανιχνευθεί και σε ιζηματογενή σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα.

Μια ιδιαιτερότητα αποτελεί η κοινή εμφάνιση σε ορισμένα κοιτάσματα της Λοκρίδας στην Ελλάδα, μιας μικτής μεταλλοφορίας, που αποτελείται από έναν ανώτερο βωξιτικό ή σιδηρούχο αργιλικό ορίζοντα και έναν κατώτερο ορίζοντα σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος. Η συνύπαρξη των δύο διαφορετικών μεταλλευμάτων αποδίδεται σε τροφοδοσία από διαφορετικούς τύπους μητρικών πετρωμάτων. Η άποψη αυτή στηρίζεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε τιτάνιο και βανάδιο του βωξιτικού-σιδηρούχου αργιλικού ορίζοντα, που συνηγορεί στην προέλευση του βωξιτικού υλικού από βασικής σύστασης πετρώματα. Τα μητρικά πετρώματα βασικής σύστασης ανήκουν στα τεκτονικά μίγματα (Melange) της ευρύτερης περιοχής Λοκρίδας.

Ο χαρακτηρισμός σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων ως δευτερογενή ιζηματογενή κοιτάσματα, θέτει ως βασική προϋπόθεση την ύπαρξη στην ευρύτερη περιοχή εμφάνισής τους υπερβασικών συμπλεγμάτων, που αποτέλεσαν τα μητρικά πετρώματα των λατεριτών. Ένας βασικός παράγοντας επίσης είναι η ύπαρξη λατεριτών και κατάλληλων συνθηκών για την υποστήριξη των διαδικασιών λατεριτίωσης (Αποστολίκας, 2009).

1.2.3.1 Ορυκτολογική σύσταση ιζηματογενών κοιτασμάτων

Τα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα διακρίνονται με βάση τα ιστολογικά τους χαρακτηριστικά σε δύο κυρίως τύπους (Αποστολίκας, 2009):

- Συμπαγές μετάλλευμα
- Πισολιθικό μετάλλευμα

Σε ορισμένα κοιτάσματα μπορεί να παρατηρηθούν σε περιορισμένη έκταση επίσης, ορίζοντες πηλιτικού μεταλλεύματος και κροκαλοπαγούς.

Η κύρια ορυκτολογική σύσταση των διαφόρων κοιτασμάτων είναι παρόμοια, με μικρές διαφοροποιήσεις σε δευτερεύοντα ορυκτά σε επιμέρους κοιτάσματα.

Σημαντική συμμετοχή στη δομή των μεταλλευμάτων εμφανίζουν τα σιδηρούχα ορυκτά αιματίτης $[(\text{Fe}_2\text{O}_3)]$ και γκαιτίτης $[(\text{FeOOH})]$, επίσης ο χαλαζίας $[(\text{SiO}_2)]$, ο ασβεστίτης (CaCO_3) , ο χρωμίτης $(\text{FeCr}_2\text{O}_4)$ και τα φυλλοπυριτικά, χλωρίτης $[(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ και τάλκης $[(\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10})]$.

Ο αιματίτης και ο γκαιτίτης αποτελούν το κυριότερο συστατικό των πισοειδών και της κύριας μάζας.

Ο χαλαζίας βρίσκεται κυρίως υπό μορφή κλαστικών τεμαχίων κατά προτίμηση στην κύρια μάζα και λιγότερο στα πισοειδή. Ο χρωμίτης που λόγω της ανθεκτικότητάς του στην αποσάθρωση εμφανίζεται υπό μορφή κλαστικών κόκκων, βρίσκεται διάσπαρτος στην κύρια μάζα ή συχνά αποτελεί πυρήνα των πισολιθικών δομών του μεταλλεύματος.

Τα φυλλοπυριτικά ορυκτά βρίσκονται διάσπαρτα κυρίως στην κύρια μάζα και σε μικρότερο βαθμό σε πισολιθικές δομές.

Το νικέλιο στα νικελιούχα σιδηρομεταλλεύματα είναι κυρίως συνδεδεμένο με τα φυλλοπυριτικά ορυκτά χλωρίτη και τάλκη. Επίσης, νικέλιο εμπεριέχουν τα ορυκτά νεπουίτης, τακοβίτης και ασβολάνης. Δευτερευόντως τα σιδηρούχα αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα δέσμευσης του νικελίου, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να εντοπίζονται στον γκαιτίτη (Αποστολίκας, 2009).

1.3 Λατερίτες

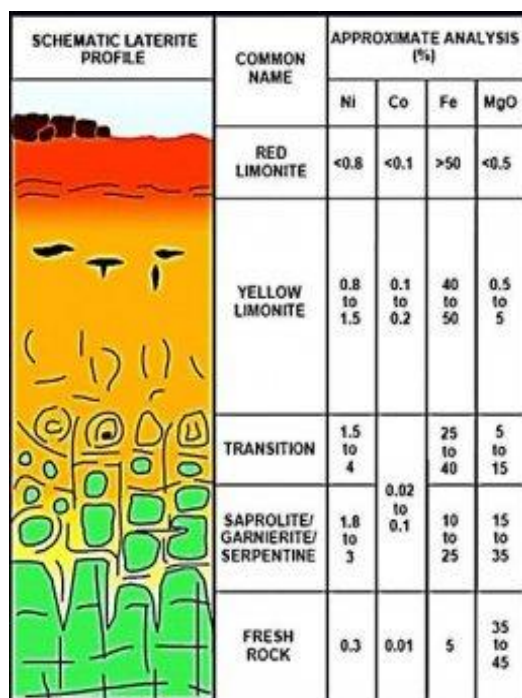
Λατερίτες είναι προϊόντα έντονης αποσάθρωσης πετρωμάτων σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αποτελούνται κυρίως από γκαιτίτη, αιματίτη, Al – υδροξείδια, καολινίτη και χαλαζία (Schellmann, 1982).

Η λατεριτίωση είναι μια έντονη χημική, ορυκτολογική και μορφολογική μεταβολή, τα προϊόντα της οποίας παρουσιάζουν πολλές φορές διαφορετικά χημικά, ορυκτολογικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά από αυτά του μητρικού πετρώματος. Οι κυριότεροι παράγοντες που συμβάλλουν στην ένταση της χημικής αποσάθρωσης είναι το είδος του πετρώματος, η βλάστηση, το ύψος των βροχοπτώσεων, η θερμοκρασία, το τοπογραφικό ανάγλυφο της περιοχής, ο χαμηλός υδροφόρος ορίζοντας και οι διακυμάνσεις του και κατ' επέκταση η παρουσία στο νερό ελεύθερου O₂, CO₂ και χουμικών οξέων (Αποστολίκας, 2009).

1.3.1 Ταξινόμηση λατεριτικών νικελιούχων κοιτασμάτων

Σύμφωνα με τους Zengolis et al. (2010) τα νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες (Εικόνα (1.1)):

1. Κατηγορία Α: Λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου (Fe <12% και MgO >25%).
2. Κατηγορία Β: Λατερίτες λειμονιτικού τύπου (με υψηλή περιεκτικότητα σε Fe, 15-32% ή >32% και MgO <10%).
3. Κατηγορία Γ: Λατερίτες ενδιάμεσου τύπου οι οποίοι βρίσκονται μεταξύ του γαρνιεριτικού και λειμονιτικού τύπου μεταλλευμάτων (Fe 12-15% και MgO 25-35% ή 10-25%).



Εικόνα 1.1: Σχηματική απεικόνιση νικελιούχου λατερίτη (www.orykta.gr)

Σύμφωνα με τον Golightly (1979), στα λατεριτικά εδάφη διακρίνονται τρεις ζώνες, η εξέλιξη των οποίων από την επιφάνεια προς τους βαθύτερους ορίζοντες, δίνεται ως εξής:

1. Ζώνη λειμωνίτη
2. Αργιλική ζώνη
3. Ζώνη σαπρολίτη

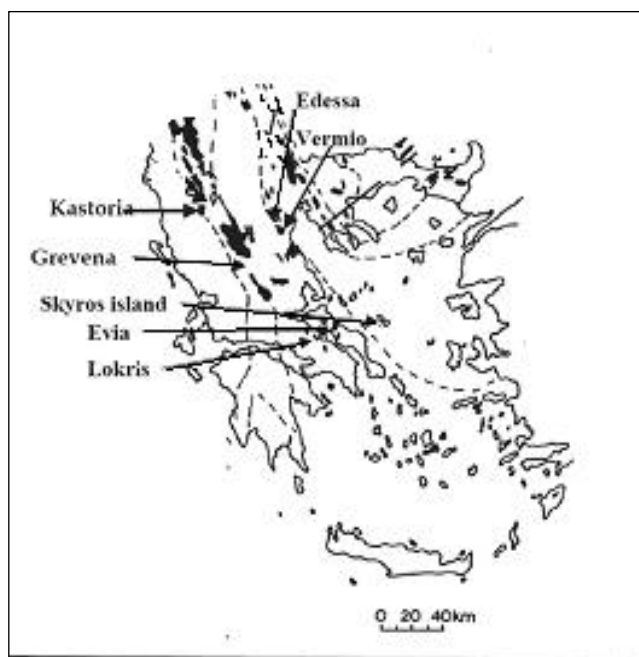
Σύμφωνα με τους Brand et al. (1998), Gleeson et al. (2003), τα λατεριτικά νικελιούχα κοιτάσματα ταξινομούνται σε τρεις κυρίως τύπους:

1. Ένυδρα – πυριτικά: σε αυτά τα κοιτάσματα επικρατεί η ζώνη του σαπρολίτη και το νικέλιο είναι συνδεδεμένο με ένυδρα Ni – Μγούχα πυριτικά ορυκτά, τα λεγόμενα και ‘γαρνιεριτικά’.
2. Άργιλο – πυριτικά: σε αυτού του τύπου τα κοιτάσματα είναι έντονη η παρουσία της αργιλικής ζώνης και το νικέλιο συνδέεται με αργιλικά ορυκτά της ομάδας του σμεκτίτη.

3. Κοιτάσματα οξειδίων (oxides), που είναι επίσης γνωστά και ως λειμονιτικά: τα κοιτάσματα αυτά αναπτύχθηκαν επί δουνιτών και επικρατεί η λειμονιτική ζώνη στην οποία το νικέλιο είναι συνδεδεμένο με υδροξείδια του σιδήρου.

1.4 Ελληνικά νικελιούχα κοιτάσματα

Τα κυριότερα Ελληνικά νικελιούχα κοιτάσματα αναπτύσσονται κυρίως στην κεντρική και στη βόρεια Ελλάδα. Πιο συγκεκριμένα, νικελιούχος μεταλλοφορία συναντάται στην περιοχή της Λοκρίδας, της Πάρνηθας, της Εύβοιας, στο Βέρμιο, στην Ιεροπηγή Καστοριάς, στην Έδεσσα και στο Παλαιοχώρι Γρεβενών, όπως φαίνεται και από την Εικόνα (1.2). Μικρότερες εμφανίσεις υπάρχουν, στη Σκύρο, στα Βατερά Λέσβου, στην Ημαθία, στην Άνω Αγόριανη Φθιώτιδας και νότια του Βερμίου.



Εικόνα 1.2:Χάρτης που δείχνει τη θέση των κοιτασμάτων Fe-Ni-λατεριτών στην Ελλάδα (τροποποιημένη, Eliopoulos et al., 2012)

Τα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα νικελίου είναι τα κοιτάσματα της περιοχής της Λοκρίδας, της Εύβοιας και της Καστοριάς. Όσον αφορά τη χημική σύσταση των συγκεκριμένων μεταλλευμάτων από τον Πίνακα (1.2), όπου δίνεται η τυπική χημική σύσταση των ελληνικών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων και από τη χημική σύσταση και την ταξινόμηση των Zengolis et al. (2010), που αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 1.3.1, συμπεραίνεται ότι τα κοιτάσματα Εύβοιας και Λοκρίδας ανήκουν στην κατηγορία Β, είναι δηλαδή κοιτάσματα λειμονιτικού τύπου με περιεκτικότητα σε Fe μεγαλύτερη του 32% και σε MgO μικρότερη του 10%, ενώ της Καστοριάς ανήκουν στην κατηγορία Γ,

είναι δηλαδή κοιτάσματα ενδιάμεσου τύπου με περιεκτικότητα σε MgO 13.4%. Από τον Πίνακα 1.2 επίσης παρατηρείται, ότι το μεταλλευμα της Καστοριάς περιέχει νικέλιο σε μεγαλύτερο ποσοστό, 1.42%, από ότι το μεταλλευμα του Αγίου Ιωάννη, με ποσοστό 1.12% και το μεταλλευμα της Εύβοιας με ποσοστό 1.02%.

Πίνακας 1.2: Τυπική χημική σύσταση ελληνικών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων (Ζευγώλης, Εμμανουήλ, 2014)

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ		
	Μεταλλεία Αγίου Ιωάννη Λοκρίδας (%)	Μεταλλεία Εύβοιας (%)	Μεταλλεία Καστοριάς (%)
Fe₂O₃	49.2	47.1	27.8
Fe_{tot}	33.7	33.0	19.4
SiO₂	20.1	32.2	34.0
CaO	4.8	2.2	6.1
MgO	2.5	3.1	13.4
Al₂O₃	11.6	6.2	1.9
Cr₂O₃	2.4	2.8	1.2
MnO	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
ΣΥΝΟΛΟ	101.1	99.8	100.5

1.4.1 Κοιτάσματα Λοκρίδας

Τα κοιτάσματα της Υποπελαγονικής ζώνης, που υπάρχουν στη περιοχή της Λοκρίδας, καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών μορφών μεταλλοφορίας και είναι αντιπροσωπευτικά σχεδόν για το σύνολο των διαφόρων τύπων κοιτασμάτων νικελίου.

Λατεριτικά *in situ* πρωτογενή κοιτάσματα εμφανίζονται στην Τσούκα, στο Λούσι και το Ακραιφνιο. Τα κοιτάσματα αυτά αποτελούνται από δύο ορίζοντες, το σαπρολιτικό και το λειμονιτικό, με εξαίρεση το κοίτασμα Ακραιφνίου, από το οποίο απουσιάζει η τυπική σαπρολιτική ζώνη. Το νικέλιο είναι συνδεδεμένο και με τους δύο ορίζοντες, όμως στα κοιτάσματα που έχουν τη σαπρολιτική ζώνη οι περιεκτικότητες είναι ιδιαίτερα υψηλές. Τα μεταλλοφόρα στρώματα καλύπτονται από ασβεστολίθους του Ανώτερου Κρητιδικού.

Τα καρστικού τύπου κοιτάσματα ιζηματογενούς προέλευσης είναι τα πιο διαδεδομένα, όπως του Αγίου Ιωάννη, της Κωπαΐδας και τμήματος του Νησιού. Η μεταλλοφορία αναπτύσσεται ασύμφωνα υπό μορφή στρώματος ή φακών επί της παλαιοκαρστικής επιφάνειας ωολιθικών Ιουρασικών ανθρακικών πετρωμάτων που

υπόκειται σε συμφωνία στρώσης Άνω Κρητιδικών ασβεστολίθων. Η εξέλιξη της μεταλλοφορίας στα κοιτάσματα αυτά χαρακτηρίζεται από εναλλαγή στρωμάτων σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος με ευρύ φάσμα λιθοτύπων.

Το κοίτασμα Αγίου Ιωάννη είναι η μεγαλύτερη ανοικτή εκμετάλλευση καρστικού τύπου νικελίου του κόσμου. Εκτείνεται υπό μορφή στρώματος σε μήκος 4km και έχει μέσο πάχος 15m. Η κατανομή του νικελίου παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις με ιδιαίτερη συγκέντρωση στα κατώτερα τμήματα του μεταλλοφόρου στρώματος. Στο ΝΑ τμήμα το μέταλλευμα μεταβαίνει πλευρικά σε ένα λατυποπαγές πυριτιολίθων αποτελούμενο αποκλειστικά από λατύπες SiO_2 και συνδετική ύλη επίσης SiO_2 (Αποστολίκας, 2007).

1.4.2 Κοιτάσματα Εύβοιας

Εκτός της μεταλλοφόρου περιοχής Λοκρίδας, τα σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα της Υποπελαγονικής εμφανίζουν μια εκτεταμένη εξάπλωση γενικότερα στο χώρο της κεντρικής Ελλάδας. Μεγάλα ιζηματογενή κοιτάσματα βρίσκονται επίσης στο βόρειο και βορειοανατολικό τμήμα της κεντρικής Εύβοιας. Τα κοιτάσματα αυτά εμφανίζονται υπό μορφή στρωματοειδών φακών και στρωμάτων, υπόκεινται Άνω Κρητιδικών ασβεστολίθων και υπέρκεινται κυρίως οφιολίθων πλην ελαχίστων που έχουν ως δάπεδο Ιουρασικούς ασβεστόλιθους.

Η μεταλλοφορία είναι πισολιθικού ή συμπαγούς τύπου με συμμετοχή κλαστικών θραυσμάτων πυριτιολίθων. Συχνές είναι εντός του μεταλλεύματος οι φακοειδείς – στρωματοειδείς ενστρώσεις από πυριτιόλιθους, αλλά σε ορισμένα κοιτάσματα, στρώματα από πυριτιόλιθους αναπτύσσονται επίσης και στη βάση τους (Αποστολίκας, 2009).

1.4.3 Κοιτάσματα Ιεροπηγής Καστοριάς

Η γεωλογική δομή της περιοχής αντιπροσωπεύεται από σχηματισμούς της Υποπελαγονικής ζώνης.

Το κοίτασμα αναπτύσσεται επί σερπεντινιτών και καλύπτεται από Μειοκαινικά ιζήματα της Μεσοελληνικής αύλακας, τα οποία αποτελούνται από ασβεστολιθικά – οφιολιθικά κροκαλοπαγή, ψαμμίτες και μάργες. Η μεταλλοφορία χαρακτηρίζεται ως κλασικός λατεριτικός φλοιός αποσάθρωσης και είναι η μεγαλύτερη παρομοίου τύπου γνωστή μεταλλοφορία στην Ελλάδα.

Εμφανίζονται όλες οι ζώνες που έχουν οι λατεριτικοί φλοιοί αποσάθρωσης (σιδηρούχο κάλυμμα – γκαιτιτική – νοντρονιτική – σαπρολιτική ζώνη). Το μεταλλοφόρο σώμα αναπτύσσεται υπό μορφή μεγάλου μεγέθους φακών, με κυμαινόμενο πάχος της

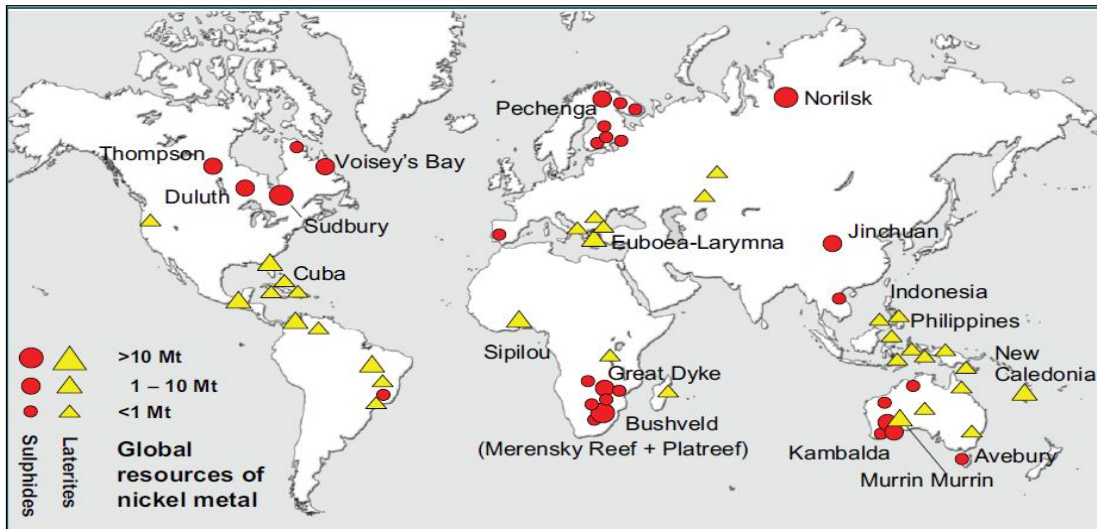
συνολικής μεταλλοφορίας αλλά και των επί μέρους ζωνών και εναλλαγές της κατανομής νικελίου τόσο κατά την κατακόρυφη όσο και κατά την οριζόντια εξέλιξη της μεταλλοφορίας.

Τα πρωτογενή λατεριτικά κοιτάσματα Ιεροπηγής και Παλαιοχωρίου σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της δεύτερης περιόδου λατεριτίωσης των υπερβασικών πετρωμάτων του Ελλαδικού χώρου (Αποστολίκας, 2009).

1.5 Παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση νικελίου

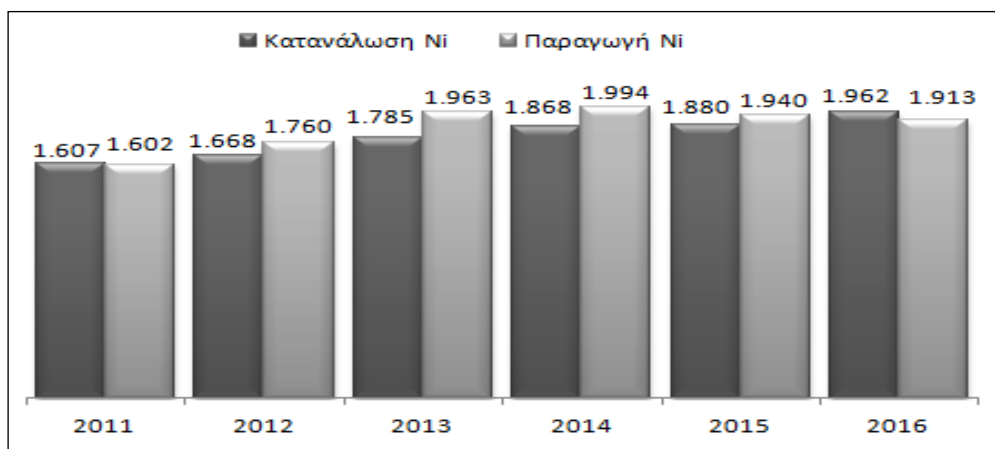
Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου παγκόσμια είναι: η Ρωσία, ο Καναδάς, η Νέα Καληδονία, η Αυστραλία, η Ινδονησία, η Κούβα, η Κίνα, η Νότια Αφρική, η Δομινικανή Δημοκρατία, η Μποτσουάνα και η Βραζιλία. Μονάδες εμπλουτισμού νικελίου με σημαντική παραγωγή λειτουργούν επίσης στην Νορβηγία, στη Φινλανδία, στη Γαλλία, στην Ιαπωνία και στο Ηνωμένο Βασίλειο (nickelinstitute.org).

Στην Εικόνα (1.3) απεικονίζονται τα παγκόσμια λατεριτικά και θειούχα κοιτάσματα νικελίου. Επίσης, για κάθε ένα από αυτά δίνονται και τα αποθέματά τους σε νικέλιο (Mt). Τα θειούχα κοιτάσματα εμφανίζονται στη Βόρεια Αμερική, Νότια Αφρική, Δυτική Αυστραλία αλλά και στις Σκανδιναβικές χώρες. Περισσότερους από 10 Mt νικέλιο σε απόθεμα έχουν τα κοιτάσματα του Sudbury του Καναδά, Thomson, της Kambalda της Αυστραλίας, τα κοιτάσματα Yilgarn της Δυτικής Αυστραλίας, του Jinchuan της Κίνας, και του Norilsk της Ρωσίας. Όσον αφορά τα νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα, εμφανίζονται κυρίως στην Κεντρική και Νότια Αμερική, στην Ινδία, στην Αυστραλία και στη Νότια Ευρώπη. Περισσότερους από 10 Mt νικέλιο σε απόθεμα έχουν το κοιτάσμα της Νέας Καληδονίας, το Murrin – Murrin της Δυτικής Αυστραλίας, το κοιτάσμα της Κούβας και τα κοιτάσματα Λοκρίδας – Εύβοιας στη Νότια Ευρώπη.



Εικόνα 1.3: Παγκόσμια κατανομή των σημαντικών λατεριτικών και θειούχων κοιτασμάτων νικελίου (Hoatson et al., 2006)

Στην Εικόνα (1.4) δίνεται η παγκόσμια παραγωγή και η κατανάλωση πρωτογενούς νικελίου από το έτος 2011 έως το 2016. Όσον αφορά την κατανάλωση πρωτογενούς νικελίου, το 2011 ήταν 1.607.000 τόνοι και σταδιακά αυξανόμενη μέσα στα επόμενα 5 χρόνια έφτασε στους 1.962.000 τόνους, με μέση ετήσια αύξηση της τάξης του 4.1%. Αντίστοιχη μεταβολή (της τάξης του 3.6%) παρατηρείται και στην παραγωγή του νικελίου, για τα τελευταία 5 χρόνια.



Εικόνα 1.4: Παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση πρωτογενούς νικελίου ('000 τόνοι)
(τροποποιημένη, InternationalNickelStudyGroup)

Στην Ελλάδα η εξόρυξη του νικελίου και η παραγωγή κοκκοποιημένου σιδηρονικελίου (FeNi) γίνεται από τη Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ, η οποία είναι μια από τις πέντε μεγαλύτερες παραγωγούς σιδηρονικελίου στον κόσμο. Η εταιρεία εκμεταλλεύεται τα νικελιούχα κοιτάσματα που βρίσκονται στους νομούς Εύβοιας, Λοκρίδας και Καστοριάς.



Εικόνα 1.5: *Μεταλλείο Καστοριάς*

Εικόνα 1.6: *Μεταλλείο Αγίου Ιωάννη*

Εικόνα 1.7: *Μεταλλείο Εύβοιας*

Τα μεταλλεία Καστοριάς (Εικόνα (1.5)) βρίσκονται κοντά στα Αλβανικά σύνορα και η εξόρυξη γίνεται επιφανειακά. Η ετήσια παραγωγή ανέρχεται στους 300.000 τόνους μεταλλεύματος με υψηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο. Στο νομό Λοκρίδας βρίσκεται το μεταλλείο του Αγίου Ιωάννη (Εικόνα (1.6)) στο οποίο η εξόρυξη γίνεται με τρεις επιφανειακές εκμεταλλεύσεις. Η ετήσια παραγωγή μεταλλεύματος ανέρχεται στους 700.000 τόνους με περιεκτικότητα σε νικέλιο 1.05 – 1.1%. Στην περιοχή της Εύβοιας λειτουργούν πέντε μεταλλεία επιφανειακής εκμετάλλευσης (Εικόνα (1.7)). Η ετήσια παραγωγή ανέρχεται σε 1.2 – 1.5 εκατομμύρια τόνους μεταλλεύματος, ενώ η μέση περιεκτικότητα σε νικέλιο είναι 1 – 1.03% (www.larco.gr).



Εικόνα 1.8: *Μεταλλουργικό εργοστάσιο Λάρυμνας (Apostolikas and Kountourelis, 2014)*

Το μεταλλουργικό εργοστάσιο της Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ βρίσκεται στη Λάρυμνα του νομού Φθιώτιδας (Εικόνα (1.8)). Στο εργοστάσιο παράγεται κοκκοποιημένο σιδηρονικέλιο με πυρομεταλλουργική επεξεργασία και η ετήσια ποσότητα μεταλλεύματος που επεξεργάζεται είναι περίπου 2.500.000 τόνοι. Η ετήσια παραγωγή σε νικέλιο ανέρχεται στους 18.000 – 20.000 τόνους (Εικόνα (1.9)) και καλύπτει το 6% της ζήτησης νικελίου στην Ευρωπαϊκή αγορά.



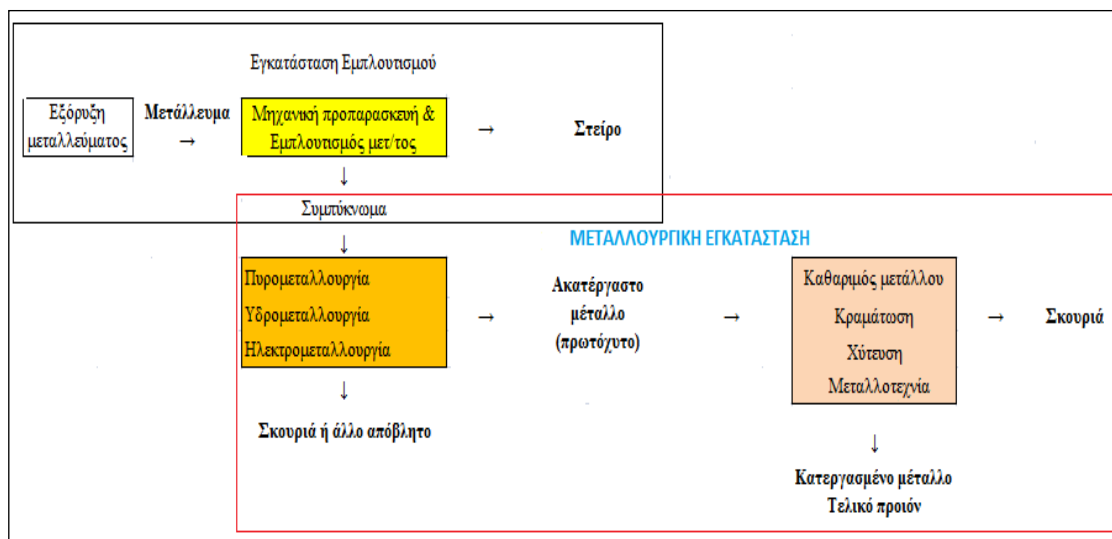
Εικόνα 1.9: Ετήσια παραγωγή νικελίου από τη Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ (Τζεφέρης, 2015)

Η βασική γραμμή παραγωγής του εργοστασίου αποτελείται από 4 περιστροφικές καμίνους, 5 ηλεκτρικές καμίνους και 2 μεταλλάκτες τύπου OBM, δυναμικότητας 50 τόνων μετάλλου η κάθε μια. Επίσης, υπάρχουν και αναγκαίες βοηθητικές εγκαταστάσεις, όπως 2 μονάδες για την παραγωγή οξυγόνου και αζώτου, μονάδα πελλετοποίησης κόνεων, μονάδα κοκκοποίησης FeNi και μονάδες μαγνητικού εμπλουτισμού. Το εργοστάσιο λειτουργεί 24 ώρες την ημέρα, 365 ημέρες το χρόνο παράγοντας κοκκοποιημένο σιδηρονικέλιο υψηλής καθαρότητας, χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιείται αποκλειστικά στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα.

Επίσης, για την κάλυψη των αναγκών του μεταλλουργικού εργοστασίου η εταιρεία ανέπτυξε έντονες μεταλλευτικές δραστηριότητες στην περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας, με σκοπό την αναζήτηση κατάλληλων στερεών καυσίμων. Στα Σέρβια του νομού Κοζάνης βρίσκεται το λιγνιτωρυχείο Σερβίων. Η εκμετάλλευση του ορυχείου είναι επιφανειακή. Η ετήσια παραγωγή του κυμαίνεται περίπου στους 250.000-300.000 τόνους λιγνίτη, ανάλογα με τις ανάγκες της εταιρίας (www.larco.gr).

1.5 Εξαγωγική μεταλλουργία νικελίου

Η εξαγωγική μεταλλουργία είναι ο κλάδος που ασχολείται με την εξαγωγή (παραγωγή) μετάλλων ή χημικών ενώσεων μεταλλικών στοιχείων από ορυκτές πρώτες ύλες. Οι κλάδοι της εξαγωγικής μεταλλουργίας είναι τρεις και χωρίζονται ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής: σε πυρομεταλλουργικές, σε υδρομεταλλουργικές και σε ηλεκτρομεταλλουργικές διεργασίες. Επίσης, ο εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της εξαγωγικής μεταλλουργίας, καθώς οι διεργασίες του προετοιμαζουν ως προς το μέγεθος των τεμαχίων το υλικό τροφοδοσίας, ενισχύουν την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε χρήσιμα συστατικά και απομακρύνουν το περιεχόμενο στείρο (Εικόνα (1.10)).



Εικόνα 1.10: Αλληλουχία διεργασιών παραγωγής μετάλλου από μετάλλευμα (τροποποιημένη, www.orykta.gr)

Η **πυρομεταλλουργία** αποτελεί τη συνήθη διεργασία για εξαγωγή μετάλλων από σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μεταλλικά υλικά. Το μέταλλο εξάγεται υπό μορφή τήγματος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Οι φάσεις που ακολουθούνται για την παραγωγή του τελικού προϊόντος είναι οι ακόλουθες: ξήρανση και πύρωση, φρύξη, αναγωγή, καθαρισμός τήγματος και χύτευση ακατέργαστου μετάλλου.

Πιο συγκεκριμένα τα στάδια μεταλλουργικής επεξεργασίας των Ελληνικών λατεριτικών μεταλλευμάτων όπως εφαρμόζονται σήμερα από την Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ είναι τα εξής (www.orykta.gr):

1. Εξόρυξη, διακίνηση και μηχανική προπαρασκευή (προετοιμασία κατά μέγεθος) των πρώτων υλών.
2. Προθέρμανση και εκλεκτική προαναγωγή του νικελιούχου λατερίτη σε περιστροφικές καμίνους (rotary klins).
3. Ολοκλήρωση της προθέρμανσης και της αναγωγής, τήξη και διαχωρισμός των φάσεων μετάλλου-σκωρίας σε ηλεκτρικές καμίνους τόξου (electric arc furnace, EAF).
4. «Εμπλουτισμός» και καθαρισμός του μετάλλου σε μεταλλάκτες τύπου OBM.

Η **υδρομεταλλουργία** είναι η διεργασία που χρησιμοποιεί υδατικά διαλύματα για την εξαγωγή μετάλλων και την ανάκτησή τους, σε θερμοκρασία που δεν ξεπερνά τους 300°C και εφαρμόζεται σε μη σιδηρούχα μέταλλα.

Οι υδρομεταλλουργικές κατεργασίες περιλαμβάνουν (www.orykta.gr):

1. Την εκλεκτική εκχύλιση (διαλυτοποίηση των ορυκτών με οικονομικό ενδιαφέρον) με χρήση χημικών ενώσεων (συνήθως οξέα).
2. Τον καθαρισμό του διαλύματος που προκύπτει από την εκχύλιση
3. Την ανάκτηση του μετάλλου στη μορφή καθαρού στοιχείου ή καθαρού άλατος.

Η **ηλεκτρομεταλλουργία** χρησιμοποιεί ηλεκτρική ενέργεια για την εξαγωγή των μετάλλων. Όταν η ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιείται για παροχή θερμότητας τότε η μεταλλουργική διεργασία ονομάζεται ηλεκτροθερμική και αποτελεί κλάδο της πυρομεταλλουργίας. Όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια υδραργύρου η διεργασία ονομάζεται μεταλλουργία αμαλγάματος και αποτελεί ειδικό κομμάτι της ηλεκτρομεταλλουργίας (Κομνίτσας, 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Η ΕΚΧΥΛΙΣΗ

2.1 Γενικά στοιχεία περί Υδρομεταλλουργίας

Η υδρομεταλλουργία είναι ο κλάδος της εξαγωγικής μεταλλουργίας, όπου η επεξεργασία των μεταλλευμάτων για την παραγωγή καθαρών μετάλλων ή ενώσεων τους γίνεται με χρήση υδατικών διαλυμάτων.

Η υδρομεταλλουργία ξεκίνησε να εφαρμόζεται από τα προχριστιανικά χρόνια όπου για πρώτη ύλη χρησιμοποιούνταν το πέτρωμα που περιείχε αλουνίτη ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2(OH)_6$), για την εξαγωγή του alum. Το παραγόμενο προϊόν χρησιμοποιούνταν για βαφή υφασμάτων, ως στυπτικό, στη φαρμακευτική και στη μαγειρική.

Η αρχή της σύγχρονης υδρομεταλλουργίας ξεκίνησε το έτος 1887 με την κατοχύρωση της εφεύρεσης του Karl Josef Bayer για την εκχύλιση βωξίτη με καυστικό νάτριο, ενώ οι Dr. Robert Forrest, Dr. William Forrest και John McArthur κατοχύρωσαν τη μέθοδο κυάνωσης για την εξαγωγή χρυσού.

Η μέθοδος Bayer αφορούσε την παραγωγή Al_2O_3 ως μέσου βαφής υφασμάτων για τις ανάγκες της υφαντουργικής βιομηχανίας και όχι για μεταλλουργικές εφαρμογές. Στη μεταλλουργική βιομηχανία χρησιμοποιήθηκε αργότερα, όταν έγινε η εφεύρεση της ηλεκτρολυτικής παραγωγής αλουμινίου από τον Paul Heroult. Επίσης, η μέθοδος Bayer εισήγαγε την τεχνική εκχύλισης σε αυτόκλειστα.

Το κύριο πλεονέκτημα της υδρομεταλλουργίας είναι ότι επιτρέπει την αξιοποίηση μεταλλευμάτων με μικρή περιεκτικότητα σε χρήσιμο μέταλλο τα οποία δεν μπορούν να επεξεργαστούν με πυρομεταλλουργικές μεθόδους λόγω του ότι απαιτείται υψηλό κόστος (Αγατζίνη – Λεονάρδου, 2017).

Η υδρομεταλλουργία εφαρμόζεται σήμερα (Κορνίτσας, 2010):

- Για την παραγωγή μετάλλων: νικέλιο, χαλκός, χρυσός, κάδμιο.
- Για την παραγωγή καθαρών ενώσεων: αλουμινίου, μαγνησίου, ουρανίου, βηρυλλίου.
- Για το χημικό εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων (π.χ. επεξεργασία ιλμενίτη για παραγωγή συνθετικού ρουτιλίου).

Αποτελείται από δύο διακριτές διεργασίες:

1. Εκχύλιση: Εκλεκτική διαλυτοποίηση των χρήσιμων μετάλλων από ένα μετάλλευμα.
2. Καταβύθιση: Εκλεκτική ανάκτηση των χρήσιμων μετάλλων από το διάλυμα.

Μεταξύ αυτών των δύο σταδίων το διάλυμα της εκχύλισης υπόκειται σε διήθηση, καθαρισμό και μερικές φορές σε συμπύκνωση. Επιπλέον, σε συγκεκριμένα στάδια της εκχύλισης είναι πιθανόν να χρησιμοποιηθεί ένα οξειδωτικό αντιδραστήριο (Κομνίτσας, 2010) .

2.2 Εκχύλιση

Η εκχύλιση είναι μια διεργασία η οποία έχει στόχο την εξαγωγή ενός επιθυμητού συστατικού (μετάλλου) από ένα μέταλλευμα ή συμπύκνωμα. Για τη διεργασία της εκχύλισης πρέπει να γίνεται ανάμιξη στερεών – υγρών σε αντιδραστήρες και δημιουργία πολφού. Επίσης, τα στερεά θα πρέπει να είναι λειοτριβημένα. Το αποτέλεσμα της εκχύλισης είναι ότι το επιθυμητό συστατικό μεταφέρεται από τη στερεή στην υγρή φάση υπό μορφή ιόντος.

Το υγρό διάλυμα στη συνέχεια, διηθείται για την απομάκρυνση των λεπτομερών και έπειτα καθαρίζεται από τα ανεπιθύμητα ιόντα. Η ανάκτηση του επιθυμητού μετάλλου γίνεται με διάφορους τρόπους όπως καταβύθιση, ρόφηση, ηλεκτρόλυση κ.α. Το τελικό στάδιο της διεργασίας της εκχύλισης περιλαμβάνει τον καθαρισμό του μετάλλου (Κομνίτσας, 2010).

Οι πρώτες ύλες που υπόκεινται σε εκχύλιση είναι μέταλλα, οξείδια, μικτά οξείδια, θειούχες ενώσεις, σεληνίδια και τελλουρίδια, ενώσεις αρσενικού, φωσφορικά, πυριτικά, χλωριούχες και θειϊκές ενώσεις, ανθρακικά, βορικά.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία της εκχύλισης είναι φυσικές και χημικές. Σημαντικό ρόλο παίζει το κοκκομετρικό μέγεθος του υλικού που εκχυλίζεται, ο ρυθμός ροής, το pH και το είδος του διαλύματος εκχύλισης, η θερμοκρασία και η πίεση, η ομοιογένεια ή η ετερογένεια των ορυκτολογικών φάσεων που υπάρχουν στο υλικό, το πορώδες του υλικού, η χρονική διάρκεια της διαδικασίας της εκχύλισης κ.α. Το κοκκομετρικό μέγεθος των σωματιδίων του υλικού είναι σημαντικός παράγοντας καθώς η εκχύλιση σχετίζεται με την επιφάνεια που εκτίθεται στο εκχυλιστικό μέσο. Η περιοχή της επιφάνειας του στερεού που υπόκειται σε εκχύλιση περιορίζεται από το μέσο μέγεθος των σωματιδίων, τις δομές των εσωτερικών πόρων του υλικού καθώς και από το λόγο του μεγέθους των σωματιδίων προς των συνολικό όγκο του υλικού. Ταχύτερη διάλυση στην επιφάνεια του σωματιδίου μπορεί να επιτευχθεί όταν χρησιμοποιούνται λεπτόκοκκα σωματίδια (με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια). Το πορώδες του υλικού ελέγχει την ταχύτητα της ροής του διαλύματος εκχύλισης μέσα από τα σωματίδια. Υλικά με μικρό

πορώδες και με χαμηλή διαπερατότητα προκαλούν χαμηλή ταχύτητα ροής του διαλύματος εκχύλισης (van der Sloot et al., 1997).

2.2.1 Μέσα εκχύλισης

Τα μέσα εκχύλισης επιλέγονται ανάλογα με το κόστος, την εκλεκτικότητα, τη δραστηριότητα και την ανακτησιμότητα. Ως μέσο εκχύλισης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το νερό, διαλύματα βάσεων ή οξέων και διαλύματα αλάτων. Πιο αναλυτικά (Αγατζίνη – Λεονάρδου, 2017):

I. Νερό: Θεωρείται ο ιδανικότερος διαλύτης διότι δεν έχει μεγάλο κόστος και δεν είναι διαβρωτικό. Όμως δε χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία λόγω του ότι δεν είναι αποτελεσματικό για όλα τα ορυκτά. Χρησιμοποιείται κυρίως, ως μέσο εκχύλισης, για κοιτάσματα ορυκτών αλάτων νατρίου, καλίου, ασβεστίου.

II. Διαλύματα Οξέων: Τα διαλύματα οξέων αποτελούν τα πιο κοινά μέσα εκχύλισης.

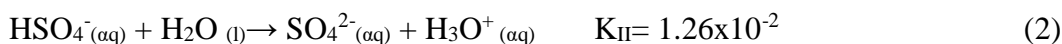
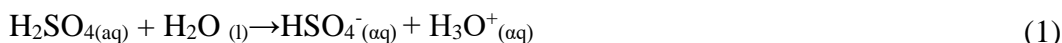
Θειϊκό Οξύ (H₂SO₄)

Χρησιμοποιείται για την εκχύλιση οξειδωμένων μεταλλευμάτων Cu, Zn, Ni/Co, προϊόντων οξειδωτικής φρύξης θειούχων μεταλλευμάτων Cu, Zn, Ni, μεταλλευμάτων ουρανίου, φωσφοριτών προς παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων κ.λπ.

Στις εκχυλίσσεις χρησιμοποιείται ως:

➤ Αραιό οξύ

Το αραιό θειϊκό οξύ είναι ισχυρό οξύ και διίσταται σε δύο στάδια σύμφωνα με τις εξισώσεις (1) και (2):



➤ Πυκνό οξύ (περιεκτικότητα >60-70%)

Το πυκνό θειϊκό οξύ είναι ένα ασθενές οξύ και ένας ασθενής ηλεκτρολύτης εξαιτίας της χαμηλής διάστασής του σε ιόντα, στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος.

Υδροχλωρικό Οξύ (HCl)

Είναι έντονα διαβρωτικό λόγω της πλήρους διάστασής του και λόγω του ότι τα χλωριούχα προϊόντα διάβρωσης είναι ευδιάλυτα και απομακρύνονται εύκολα.

Νιτρικό Οξύ (HNO₃)

Το νιτρικό οξύ είναι οξειδωτικό οξύ και γι' αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εκχύλιση θειούχων μεταλλευμάτων.

Υδροφθορικό Οξύ (HF)

Χρησιμοποιείται όταν δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιο από τα προηγούμενα οξέα, όπως π.χ. για την εκχύλιση μεταλλευμάτων νιοβίου (Nb) και τανταλίου (Ta).

III. Διαλύματα Βάσεων: Οι βάσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι:

Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH)

Χρησιμοποιείται για την υπό πίεση εκχύλιση βωξιτών με τη μέθοδο Bayer και για την υπό πίεση εκχύλιση μεταλλευμάτων βολφραμίτη.

Υδροξείδιο του Αμμωνίου (NH₄OH)

Λόγω της ιδιότητας της αμμωνίας να σχηματίζει ευδιάλυτα σύμπλοκα με χαλκό, νικέλιο και κοβάλτιο, το υδροξείδιο του αμμωνίου αποτελεί ένα αποδοτικό διάλυμα εκχύλισης. Επίσης, η αμμωνία χρησιμοποιείται και για εκχύλιση οξειδωμένων μεταλλευμάτων χαλκού, όταν αυτά περιέχουν στείρα ορυκτά ευδιάλυτα στα οξέα.

Η εκχύλιση με βάσεις πλεονεκτεί έναντι της εκχύλισης με οξέα στα παρακάτω σημεία:

- i) προκαλεί μηδαμινά προβλήματα διάβρωσης
- ii) είναι κατάλληλη για μεταλλεύματα που περιέχουν στείρα ανθρακικά ορυκτά
- iii) είναι εκλεκτικότερη δεδομένου ότι οι βάσεις δε διαλύουν τα ορυκτά του σιδήρου, τα οποία απαντώνται σε πολλά μεταλλεύματα.

IV. Διαλύματα Αλάτων

Fe₂(SO₄)₃

Για τη εκχύλιση θειούχων ορυκτών.

Ανθρακικό νάτριο

Για την εκχύλιση μεταλλευμάτων ουρανίου.

NaCl

Για την εκχύλιση του αγγλεσίτη (PbSO₄).

Κυανιούχο νάτριο

Για την εκχύλιση Au και Ag.

Na₂S

Για την εκχύλιση θειούχων ορυκτών με το σχηματισμό διαλυτών πολυσουλφιδίων.

Θειοθειϊκό Νάτριο

Για την εκχύλιση AgCl που είναι προϊόν της φρύξης μεταλλευμάτων Ag.

2.2.2 Μέθοδοι εκχύλισης

Η μέθοδος εκχύλισης ενός μεταλλεύματος επιλέγεται με βάση την περιεκτικότητα του σε χρήσιμο μέταλλο και την ευκολία με την οποία γίνεται διαλυτοποίηση του μετάλλου σε ένα συγκεκριμένο αντιδραστήριο.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πιο κοινές μέθοδοι εκχύλισης ανάλογα με τον τρόπο που το διάλυμα εκχύλισης έρχεται σε επαφή με το προς εκχύλιση μέταλλευμα (Κομνίτσας, 2010):

I. Διείσδυση του διαλύματος στη μάζα του μεταλλεύματος

Σε αυτή την κατηγορία, το διάλυμα διέρχεται με τη βοήθεια της βαρύτητας μέσα από το μέταλλευμα, το οποίο βρίσκεται σε ακινησία, με αποτέλεσμα να έρχονται σε επαφή.

- Επί τόπου εκχύλιση (Leaching in place)

Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή και ως εκχύλιση insitu ή solution mining. Το μέταλλευμα, που συνήθως είναι πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε χρήσιμο μέταλλο, υπόκειται αρχικά σε θραύση και έπειτα εκχυλίζεται επί τόπου για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Η επί τόπου εκχύλιση, χρησιμοποιείται επίσης και για μεταλλεύματα υψηλής περιεκτικότητας σε χρήσιμο μέταλλο. Για να θεωρηθεί ένα υπόγειο κοίτασμα κατάλληλο για επί τόπου εκχύλιση πρέπει:

1. να είναι διαπερατό από το εκχυλιστικό διάλυμα και
2. να βρίσκεται εντός αδιαπέραστων πετρωμάτων για την αποφυγή απώλειας διαλύματος.

- Εκχύλιση σε σωρούς (Heap/dump leaching)

Η μέθοδος της εκχύλισης σε σωρούς, εφαρμόζεται σε μια περιοχή η οποία θα πρέπει να έχει καθαριστεί από τη βλάστηση, να γίνει επίπεδη με μια ελαφριά κλίση, να

συμπιεστεί και στη συνέχεια να καλυφθεί με στρώμα ασφάλτου ή εύκαμπτο πλαστικό επίστρωμα. Το προς εκχύλιση μετάλλευμα υπόκειται σε θραύση και αποτίθεται στην περιοχή σε σωρούς, ύψους 10 - 15 m. Το αντιδραστήριο της εκχύλισης ψεκάζεται στην κορυφή του σωρού, διαπερνά τη μάζα του μεταλλεύματος και συλλέγεται σε αγωγούς στη βάση. Μετά την πλήρη εκχύλιση του μεταλλεύματος, το μετάλλευμα είτε εγκαταλείπεται, είτε μεταφέρεται με φορτηγά και αποτίθεται σε άλλο σημείο, ενώ η περιοχή επαναχρησιμοποιείται για εκχύλιση νέου σωρού.

- Εκχύλιση με δεξαμενές / στήλες (Percolation leaching)

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε πορώδη και αμώδη υλικά, ενώ δεν είναι αποτελεσματική σε υλικά που παρουσιάζουν τάση πάκτωσης σε αδιαπέραστες μάζες. Ο κυριότερος παράγοντας που επηρεάζει την ομαλή ροή του εκχυλιστικού διαλύματος είναι η ομοιομορφία της κοκκομετρίας του υλικού. Στα σημεία που οι κόκκοι διαφέρουν ως προς το μέγεθος, οι μικρότεροι κόκκοι συγκεντρώνονται στα διάκενα που αφήνουν οι μεγαλύτεροι, φράζοντας τις διόδους διέλευσης του διαλύματος. Η εξαγωγή του μετάλλου πραγματοποιείται με αργό ρυθμό μέσα από διόδους ροής του διαλύματος. Γι' αυτό το λόγο, η μέθοδος δεν είναι αποτελεσματική εάν παράγεται μεγάλη ποσότητα ιλύος. Το μετάλλευμα τοποθετείται σε δεξαμενή που αποτελείται από ψευδοβάση που την καλύπτει το μέσο διήθησης. Η τροφοδοσία του διαλύματος εκχύλισης τροφοδοτείται από την κορυφή της δεξαμενής και διέρχεται μέσω του υλικού.

II. Ανάδευση του προς εκχύλιση μεταλλεύματος

Σε αυτή τη κατηγορία, το μετάλλευμα βρίσκεται εντός του διαλύματος εκχύλισης σε μέγεθος κόκκων συνήθως 0.2 mm.

- Εκχύλιση με ανάδευση ή Εκχύλιση πολφού (Agitation / pulp leaching)

Στη μέθοδο εκχύλισης με ανάδευση ή εκχύλιση πολφού, το αντιδραστήριο της εκχύλισης αναμιγνύεται με το μετάλλευμα που έχει υποστεί λειοτρίβηση και σχηματίζεται πολφός που αναδεύεται συνεχώς για την αποτροπή καταβύθισης των στερεών. Η μέθοδος εφαρμόζεται όταν πληρούνται οι ακόλουθες συνθήκες:

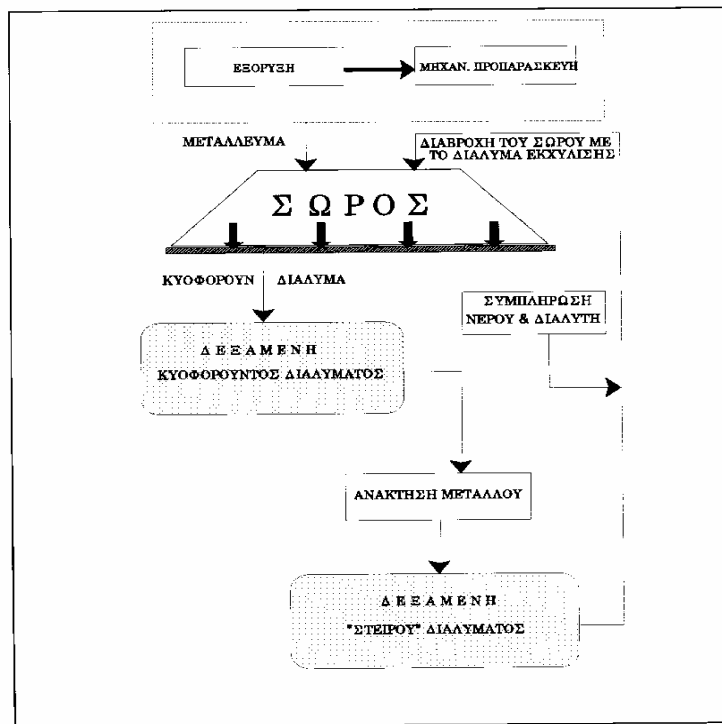
1. Το μετάλλευμα να έχει ικανοποιητική ή υψηλή περιεκτικότητα σε χρήσιμο μέταλλο.
2. Το χρήσιμο μέταλλο να είναι κατανεμημένο στο μητρικό πέτρωμα σε λεπτομερείς κόκκους. Συνεπώς απαιτείται εκτεταμένη θραύση και λειοτρίβηση ώστε το διάλυμα της εκχύλισης να προσβάλλει τη μέγιστη επιφάνεια των κόκκων.
3. Το χρήσιμο μέταλλο δε διαλυτοποιείται εύκολα και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η συνεχής ανάδευση με σκοπό την αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση με ανάδευση ποικίλλει και έχει υψηλό κόστος, ενώ θα πρέπει να υπάρχουν υψηλές ανακτήσεις των χρήσιμων μετάλλων. Οι συνθήκες εκχύλισης μπορεί να είναι είτε ήπιες χρησιμοποιώντας αραιά διαλύματα σε συνθήκες περιβάλλοντος, είτε έντονες χρησιμοποιώντας πυκνά διαλύματα (όξινα ή βασικά) σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η ανάδευση γίνεται με χρήση μηχανικών ή πνευματικών αναδευτήρων. Στην τελευταία περίπτωση, όταν απαιτείται παράλληλα θέρμανση του πολφού, χρησιμοποιείται πεπιεσμένος αέρας ή ατμός υψηλής πίεσης. Η εκχύλιση σε υψηλές πιέσεις γίνεται σε συσκευές που ονομάζονται αυτόκλειστα και μπορεί να πραγματοποιηθεί με:

- Απουσία αέρα ή οξυγόνου. Σε αυτή την περίπτωση, με μέση θερμοκρασία ή θερμοκρασία περιβάλλοντος, έχουμε χαμηλή ταχύτητα εκχύλισης και πρέπει να χρησιμοποιηθεί θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου βρασμού του διαλύματος. Οπότε και η αντίδραση πρέπει να λάβει χώρα σε κλειστό δοχείο ώστε να αποτραπεί η διαφυγή ατμών. Η προκύπτουσα πίεση είναι αποτέλεσμα της τάσης ατμών του διαλύματος.
- Παρουσία αέρα ή οξυγόνου. Σε αυτή την περίπτωση, με μέση θερμοκρασία ή θερμοκρασία περιβάλλοντος η εκχύλιση απαιτεί την παρουσία αέρα ή οξυγόνου ως οξειδωτικών μέσων. Και στις δύο περιπτώσεις η μερική πίεση του οξυγόνου καθορίζει την ταχύτητα της εκχύλισης. Σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία η ταχύτητα αυξάνεται όταν αυξάνεται η μερική πίεση του οξυγόνου.

2.3 Εκχύλιση σε σωρούς (*Heap/dump leaching*)

Η εκχύλιση σε σωρούς αποτελεί μια απλή διαδικασία ανάκτησης χρήσιμων μετάλλων από μεταλλεύματα, μέσω της επαφής τους με ένα διάλυμα εκχύλισης. Η εφαρμογή της μεθόδου, όπως προαναφέρθηκε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο 2.2.2, γίνεται με άμεση διαβροχή του διαλύματος εκχύλισης στο υπό εκχύλιση μέταλλευμα, το οποίο είναι τοποθετημένο σε σωρούς, σε κατάλληλη περιοχή. Το μεταλλοφόρο διάλυμα συλλέγεται και με περαιτέρω επεξεργασία ανακτάται το χρήσιμο μέταλλο (εικόνα (2.1)).



Εικόνα 2.1: Απλοποιημένο διάγραμμα μεθόδου εκχύλισης σε σωρούς (Αγατζίνη – Λεονάρδου, 2004)

Η μέθοδος αυτή μέχρι σήμερα, σε βιομηχανικό επίπεδο, εφαρμόζεται σε μεταλλεύματα χαλκού, χρυσού, ουρανίου, αργύρου και σε εβαπορίτες. Λόγω όμως των δυνατοτήτων της μεθόδου, εφόσον πολλά μεταλλεύματα μπορούν να υποστούν εκχύλιση σε σωρούς, έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται τεχνικές εκμετάλλευσης, μέσω ερευνητικών προσπαθειών, ώστε να εφαρμοστεί σε βιομηχανικό επίπεδο για την ανάκτηση και άλλων μετάλλων όπως νικελίου, μαγγανίου, μολύβδου, ψευδαργύρου και αλουμινίου (Αγατζίνη – Λεονάρδου, 2004).

Όσον αφορά τα λατεριτικά μεταλλεύματα και την ανάκτηση νικελίου έχει τη δυνατότητα να αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία εκχύλισης με μικρό κεφαλαιουχικό κόστος. Επιπλέον, δεν απαιτείται κάποια επιπλέον τεχνογνωσία για την εφαρμογή της μεθόδου σε λατεριτικά μεταλλεύματα, λόγω των όμοιων φυσικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει με μεταλλεύματα χαλκού και χρυσού, για τα οποία υπάρχει ήδη. Ακόμα, με τη σωστή επιλογή της ποσότητας και της κανονικότητας του διαλύματος εκχύλισης επιτρέπεται η εκλεκτική εκχύλιση του νικελίου επί του σιδήρου με μείωση της κατανάλωση οξέος. Τέλος, το κατάλληλο ύψος του σωρού έχει ως αποτέλεσμα την καλή κινητική των αντιδράσεων, την κατάλληλη εκλεκτικότητα στην εκχύλιση και την

αποτελεσματική διαπερατότητα που οδηγούν σε μια διαδικασία εκχύλισης σωρού με μεγάλη διάρκεια (Oxley et al. 2016).

2.4 Εκχύλιση σε στήλες

Η εκχύλιση σε στήλες αποτελεί μέθοδο προσομοίωσης της εκχύλισης σε σωρούς. Είναι εργαστηριακή μέθοδος και επιτρέπει, με βάση τα αποτελέσματα, να εξάγονται συμπεράσματα για το αν θα είναι αποδοτική η μέθοδος σε βιομηχανικό επίπεδο (εκχύλιση σε σωρούς). Τα συμπεράσματα αυτά έχουν να κάνουν με τον όγκο του διαλύματος εκχύλισης που απαιτείται για συγκεκριμένη μάζα μεταλλεύματος καθώς και τη συγκέντρωση του, όπως επίσης και για τον τύπο του διαλύματος εκχύλισης. Επίσης, συμπεράσματα προκύπτουν για το κατάλληλο κοκκομετρικό μέγεθος του υλικού που χρησιμοποιείται, τη διάρκεια της εκχύλισης και τέλος για την ανακτησιμότητα των μετάλλων ανάλογα με τις πειραματικές παραμέτρους.

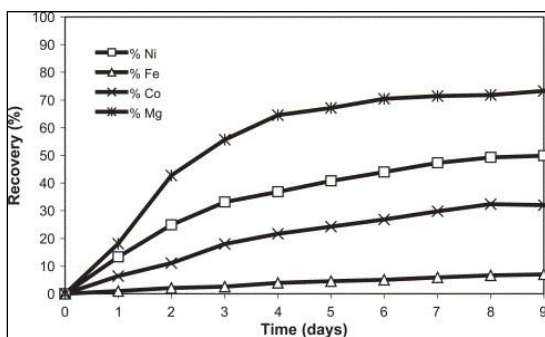
Εδώ και πολλά χρόνια γίνονται έρευνες για την εκχύλιση φτωχών μεταλλευμάτων νικελίου κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Η μελέτη εστιάζει γύρω από του παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση όπως αναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο 2.2. Σημαντικό ρόλο παίζει η κοκκομετρία του μεταλλεύματος που πρόκειται να υποστεί εκχύλιση και για αυτό έχει γίνει μεγάλη έρευνα για την εκχύλιση μεταλλεύματος σε μορφή συσσωματωμάτων. Επίσης, ο άλλος παράγοντας που επηρεάζει είναι το είδος του διαλύματος εκχύλισης που όπως είδαμε ποικίλει. Οι περισσότερες έρευνες εξετάζουν τη επίδραση των οξέων: θειϊκό, υδροχλωρικό, νιτρικό.

2.4.1 Έρευνες γύρω από την εκχύλιση σε στήλες λατεριτικών μεταλλευμάτων

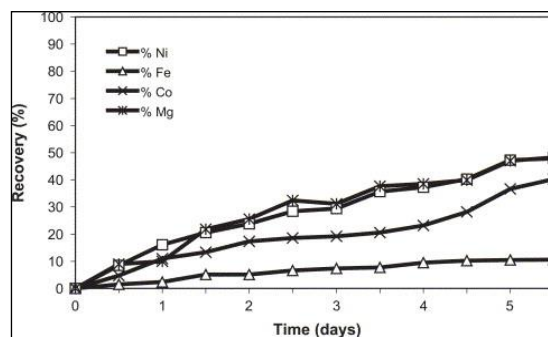
Οι Agatzini et al. (2004), ερεύνησαν την ανάκτηση Ni από λατεριτικά μεταλλεύματα της περιοχής Καστοριάς. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις στήλες από τις οποίες η μια πληρώθηκε με λειμονιτικό λατεριτικό μέταλλευμα κοκκομετρικού μεγέθους -15mm και οι άλλες δυο με σερπεντινικό λατεριτικό μέταλλευμα διαφορετικού κοκκομετρικού μεγέθους η κάθε μια, -4 + 1mm και -1mm. Το υλικό και των τριών στηλών ήταν 6.6 kg. Ως διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε θειϊκό οξύ (H_2SO_4) συγκεντρώσεων 2N και 3N. Στον πίνακα (2.1) δίνεται η χημική ανάλυση των λατεριτικών μεταλλευμάτων Καστοριάς και στις εικόνες (2.2), (2.3) και (2.4), δίνονται τα αποτελέσματα των ανακτήσεων για τα δυο μεταλλεύματα σε σχέση με τις ημέρες εκχύλισης.

Πίνακας 2.1: Χημική ανάλυση του μεταλλεύματος Καστοριάς (τροποποιημένος, Agatzini et al., 2004)

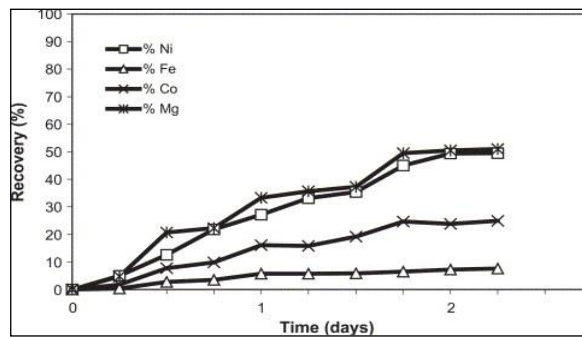
Στοιχείο (wt%)	Λειμονιτικό μετάλλευμα	Σερπεντινικό μετάλλευμα	
	-15mm	-1mm	-4+1mm
Ni (NiO)	1.05 (1.34)	1.94 (2.47)	1.98 (2.52)
Co (CoO)	0.05 (0.06)	0.07 (0.11)	0.07 (0.10)
Fe (Fe ₂ O ₃)	38.69 (55.23)	13.17 (18.84)	12.36 (17.68)
Al (Al ₂ O ₃)	4.34 (8.2)	0.81 (1.53)	0.75 (1.43)
Cr (Cr ₂ O ₃)	1.45 (2.12)	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 ₃ O ₄)	0.57 (0.79)	0.20 (0.27)	0.18 (0.26)
SiO ₂	21.65	34.40	33.32



Εικόνα 2.2: Λειμονιτικό μετάλλευμα, κοκκομετρικό μέγεθος -15mm (συγκέντρωση H₂SO₄ 3N) (Agatzini et al., 2004)



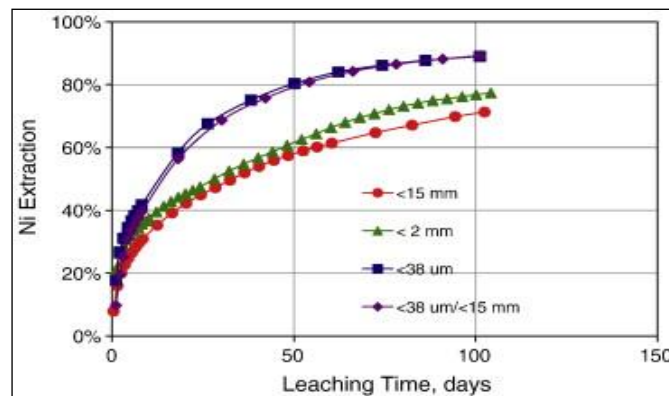
Εικόνα 2.3: Σερπεντινικό μετάλλευμα, κοκκομετρικό μέγεθος -4 + 1mm (συγκέντρωση H₂SO₄ 2N) (Agatzini et al., 2004)



Εικόνα 2.4: Σερπεντινικό μετάλλευμα, κοκκομετρικό μέγεθος -1mm (συγκέντρωση H_2SO_4 2N) (Agatzini et al., 2004)

Όπως παρατηρείται μπορεί να επιτευχθεί ανάκτηση Ni περίπου 50% σε λιγότερες από 9 ημέρες. Συγκεκριμένα η εκχύλιση με θειικό οξύ συγκέντρωσης 2N στο πιο μικρό κοκκομετρικό μέγεθος σερπεντινικού λατεριτικού μεταλλεύματος (-1mm), δίνει ανάκτηση Ni 50%, σε λιγότερο από τρεις μέρες. Η ανάκτηση του Co κυμαίνεται από 30 έως 45%. Όσον αφορά τον Fe και στις τρεις περιπτώσεις εκχύλισης δεν ξεπερνά το 12%. Συμπερασματικά, τα νικελιούχα κοιτάσματα της περιοχής Καστοριάς μπορούν να εκχυλιστούν με αραιό θειικό οξύ μέσω της μεθόδου της εκχύλισης σε σωρούς (Agatzini et al., 2004).

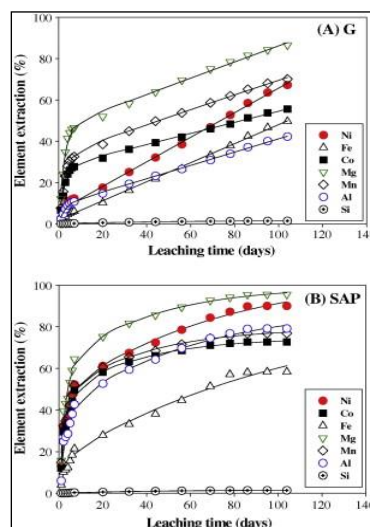
Οι Watling et al. (2011), εξέτασαν την εκχύλιση σε στήλες συσσωματωμένου μεταλλεύματος λατερίτη, από την επαρχία Yilgarn της Δυτικής Αυστραλίας. Εξετάστηκαν πάνω από 50 δείγματα τα οποία είχαν διαφορές ως προς την ορυκτολογική σύσταση. Ως διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποίησαν θειικό οξύ (H_2SO_4). Η εκχύλιση διήρκησε από 150 έως 200 μέρες, χωρίς ανακύκλωση του διαλύματος εκχύλισης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μεταλλεύματα που ήταν πλούσια σε γκαϊτίτη ($>40\%$ κ.β.), δίνουν και υψηλότερες ανακτήσεις Ni της τάξης του 88 – 96%. Από την αντίθετη πλευρά, μεγαλύτερη εξαγωγή Co επιτεύχθηκε στα μεταλλεύματα που περιείχαν σε μικρότερο ποσοστό γκαϊτίτη. Ανάκτηση του Co από 80 – 93% σημειώθηκε μόνο για το 12% των μεταλλευμάτων που δοκιμάστηκαν. Οι Quast et al. (2013), εξέτασαν τις ανακτήσεις του Ni από μετάλλευμα χαμηλής περιεκτικότητας σε Ni ($<1\%$ κ.β.), που χαρακτηρίστηκε ως γκαϊτιτικό, από τη Δυτική Αυστραλία. Το διάλυμα της εκχύλισης ήταν θειικό οξύ (H_2SO_4). Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκε η ανάκτηση σε συσσωματώματα τα οποία αποτελούνταν από διαφορετικής κοκκομετρίας υλικό, $<2\text{mm}$, $<15\text{mm}$, $<38\mu\text{m}$ και μίξη συσσωματωμάτων των $<38\mu\text{m}$ και των $<15\text{mm}$. Τα αποτελέσματα δίνονται στην επόμενη εικόνα (2.5).



Εικόνα 2.5: Ανάκτηση Ni σε σχέση με το χρόνο εκχύλισης σε μέρες (Quast et al., 2013)

Όπως παρατηρείται μεγαλύτερη ανάκτηση σε Ni (>80%), για περισσότερες από 100 μέρες εκχύλισης, επιτυγχάνεται στα συσσωματώματα μικρότερης κοκκομετρίας υλικού, δηλαδή των <38μm και με τη μίξη των <38μm/15mm.

Οι Quaicoe et al. (2014), εξέτασαν την εκχύλιση σε στήλες για δύο τύπους λατεριτικού μεταλλεύματος της Δυτικής Αυστραλίας, σαπρολιτικό και γκαιτιτικό. Και τα δύο μεταλλεύματα περιείχαν Ni σε ποσοστό μικρότερο του 1%. Το μέταλλευμα που χρησιμοποίησαν στις στήλες ήταν με μορφή συσσωματωμάτων μεγέθους 5 – 40mm και ως διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε θειικό οξύ (H_2SO_4). Η εκχύλιση διήρκεσε περισσότερο από 100 μέρες χωρίς ανακύκλωση του διαλύματος εκχύλισης.



Εικόνα 2.6: Ανακτήσεις μετάλλων σε συνάρτηση με το χρόνο για το γκαιτιτικό (επάνω) και το σαπρολιτικό (κάτω) μέταλλευμα (Quaicoe et al., 2014).

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα που φαίνονται στην εικόνα (2.6), το σαπρολιτικό μετάλλευμα δίνει ανακτήσεις Ni, πάνω από 80%, για εκατό μέρες εκχύλισης. Από την άλλη πλευρά, το γκαϊτιτικό μετάλλευμα, δίνει χαμηλότερες ανακτήσεις, κοντά στο 65%, για εκατό μέρες εκχύλισης.

2.5 Παράδειγμα πιλοτικής εφαρμογής της εκχύλισης σε σωρούς

Οι Agatzini –Leonardou et al. (1994), πρότειναν μια τροποποιημένη μέθοδο για την εφαρμογή της εκχύλισης σε σωρούς σε Ελληνικά νικελιούχα μεταλλεύματα. Η αποκαλούμενη μέθοδος HELLAS" (Hear Leach LATERiteS) περιλαμβάνει την εκχύλιση σε σωρούς του μεταλλεύματος με αραιό θειικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τον καθαρισμό του εκχυλίσματος και την ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου με ηλεκτρόλυση.



Εικόνα 2.7: Σωρός εκχύλισης και δεξαμενές συλλογής εκχυλισμένου διαλύματος
(<http://www.hydrometallurgy.metal.ntua.gr/Drippers%20Installation.htm>)

Για την πειραματική διαδικασία έγιναν δοκιμές σε πιλοτική μονάδα (εικόνα (2.7)), στο χωριό Νέο Κόκκινο, στα μεταλλεία της ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε. του Αγίου Ιωάννη, στην επαρχία Βοιωτίας.

Οι συνθήκες εκχύλισης κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της πιλοτικής μονάδας, ήταν:

- Μάζα του μεταλλεύματος πριν από την εκχύλιση: 800t
- Ύψος σωρού: 3m
- Συγκέντρωση του διαλύματος θειικού οξέος: 2N (100 g / L)
- Μέγεθος τροφοδοσίας μεταλλεύματος: -18mm
- Παροχή διαλύματος εκχύλισης κατά μέσο όρο: 18 m³/day

Η χημική σύσταση του μεταλλεύματος Αγίου Ιωάννη που χρησιμοποιήθηκε δίνεται στον επόμενο Πίνακα (2.2):

Πίνακας 2.2: Χημική ανάλυση του μεταλλεύματος Αγίου Ιωάννη .
(<http://www.hydrometallurgy.metal.ntua.gr/Mineralogy.htm>)

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (%)
Ni (NiO)	0.73 (0.93)
Fe (Fe ₂ O ₃)	35.58 (50.89)
Co (CoO)	0.06 (0.07)
Mg (MgO)	0.91 (1.51)
Ca (CaO)	0.21 (0.29)
Mn (MnO)	0.27 (0.35)
Cr (Cr ₂ O ₃)	1.76 (2.57)
Si (SiO ₂)	15.01 (32.11)
Al (Al ₂ O ₃)	3.52 (6.65)
LOI 1000°C	2.44

Πριν την εφαρμογή του θειϊκού οξέος στο σωρό, έγινε διαβροχή με νερό με σκοπό την αύξηση της ολικής υγρασίας σε περίπου 8-10%. Η εκχύλιση διήρκεσε συνολικά 104 μέρες με 4 ανακυκλώσεις του διαλύματος εκχύλισης. Στο τέλος ο σωρός διαβρέχτηκε και πάλι με νερό. Στον επόμενο πίνακα (2.2) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ανακτήσεων των μετάλλων ανά κύκλο εκχύλισης.

Πίνακας 2.2: Ανακτήσεις των μετάλλων (%) ανά κύκλο εκχύλισης έπειτα από έκπλυση με νερό (τροποποιημένη, <http://www.hydrometallurgy.metal.ntua.gr/Results.htm>)

Εκχύλιση		Ανάκτηση (%)							
Κύκλος	Ημέρες	Ni	Co	Fe	Al	Cr	Mg	Mn	Fe/Ni
1	28	21.08	10.63	2.94	3.65	1.19	12.01	31.69	6.51
2	21	31.09	17.59	5.58	6.23	3.06	37.03	32.89	8.75
3	35	40.24	22.41	7.94	5.51	4.46	52.54	39.63	9.61
4	30	51.42	31.2	11.07	7.31	5.88	60.47	45.65	10.50
Τελική ανάκτηση μετά από έκπλυση με νερό (%)		59.34	35.67	12.87	26.34	6.88	69.94	52.19	

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα (2.2), η ανάκτηση του Ni έφθασε περίπου το 60% και του Co περίπου στο 36% μετά την έκπλυση του σωρού με νερό, για περίπου 115 μέρες εκχύλισης. Αντιθέτως, η ανάκτηση του Fe έφθασε κοντά στο 13 %, πράγμα που αποδεικνύει την εκλεκτική εκχύλιση του νικελίου και κοβαλτίου επί του σιδήρου σε φτωχά νικελιούχα μεταλλεύματα και σε ήπιες συνθήκες εκχύλισης. Αυτό συμβαίνει διότι τα μεταλλεύματα είναι λειμονιτικά και περιέχουν σημαντικές ποσότητες αιματίτη χαμηλής αντιδραστικότητας, μαζί με γκαιτίτη. Το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου υπάρχει στον αιματίτη παρά στον γκαιτίτη, καθιστώντας έτσι εφικτή την εκχύλιση του νικελίου κάτω από ήπιες συνθήκες και οδηγώντας σε χαμηλή κατανάλωση οξέος και μετέπειτα χαμηλή διάλυση σιδήρου.

Σήμερα, η ανάπτυξη της εκχύλισης σε σωρούς για νικελιούχους λατερίτες χαμηλής περιεκτικότητας, αποκτά υψηλότερη δυναμική καθώς πραγματοποιούνται αρκετές δοκιμαστικές λειτουργίες.

2.6 Χημικές αντιδράσεις που συντελούνται κατά τη διεργασία της εκχύλισης

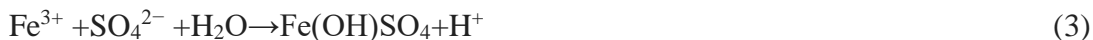
Η πλήρης κατανόηση του μηχανισμού και της κινητικής της εκχύλισης, για τα λατεριτικά μεταλλεύματα χαμηλής περιεκτικότητας, αποτελεί πρόκληση λόγω της πολύπλοκης φύσης των μεταλλευμάτων και της παρουσίας πολλών σύνδρομων ορυκτών και ενώσεων που περιέχουν Ni και Co (Mac Carthy et al., 2016).

Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης λατεριτικών μεταλλευμάτων με θειϊκό (H_2SO_4) ή υδροχλωρικό οξύ (HCl), λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις οι οποίες συμβάλουν στην αποδέσμευση των μετάλλων, από τα ορυκτά που συνυπάρχουν.

Το νικέλιο δε βρίσκεται ως φυσικό μέταλλο στα λατεριτικά μεταλλεύματα, αλλά υπάρχει ως υποκατάστατο του σιδήρου ή του μαγνησίου στα ορυκτά που εμπεριέχονται. Κατά συνέπεια, η ανάκτηση του νικελίου από τους λατερίτες εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την εκχύλιση των ορυκτών που φέρουν νικέλιο (Liu et al., 2012).

Στους λειμονιτικούς λατερίτες το νικέλιο βρίσκεται κυρίως σε ένα μέρος του γκαιτίτη (FeOOH). Για την επίτευξη υψηλής ανάκτησης νικελίου, απαιτείται ολική διαλυτοποίηση του γκαιτίτη. Η πλήρης αποσύνθεση του σε οξείδιο του σιδήρου λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 240°C . Οι κυριότερες αντιδράσεις που συντελούνται κατά τη διαλυτοποίησή του, σε εκχύλιση με θειϊκό οξύ (H_2SO_4), είναι οι ακόλουθες (Guo X. et al., 2011):



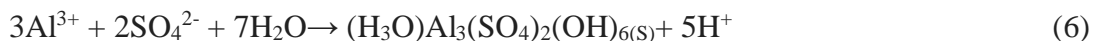


Όπως παρατηρείται από τις αντιδράσεις (1) και (2), τα ιόντα του σιδήρου υδρολύονται αμέσως μετά τη διαλυτοποίηση του γκαϊτίτη με αποτέλεσμα τη μετατροπή σε αιματίτη ή σε θειϊκό υδροξείδιο του σιδήρου σύμφωνα με την αντίδραση (3).

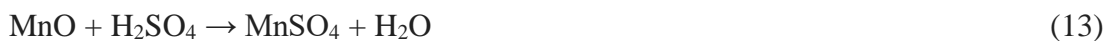
Το Ni ως οξείδιο που απελευθερώνεται από τον γκαϊτίτη, διαλύεται και παραμένει στην υδατική φάση σύμφωνα με την αντίδραση (4). Το Co διαλύεται με τον ίδιο τρόπο και παραμένει και αυτό στην υδατική φάση ως θειϊκό άλας σύμφωνα με την αντίδραση (5) (Georgiou et al., 2009):



Τα ιόντα του Al υδρολύονται επίσης, οδηγώντας στο σχηματισμό στερεών προϊόντων. Δημιουργούνται αλουνίτης και θειϊκό άλας, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις (6) και (7). Οι υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 280°C, ευνοούν το σχηματισμό θειϊκού άλατος, αλλά αυτό μπορεί να συμβεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αν η συγκέντρωση του οξέος είναι υψηλή (Georgiou et al., 1998):



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





Οι Zhang et al., (2015) ερεύνησαν σαπρολιτικό λατεριτικό μετάλλευμα με εκχύλιση υδροχλωρικού οξέως (HCl) υπό πίεση. Οι χημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, όσον αφορά την υδρόλυση των οξειδίων του σιδήρου δίνονται παρακάτω:



Όπως παρατηρείται από τις αντιδράσεις (17), (18) και (19) η εκχύλιση του σιδήρου αρχίζει με τη διάλυση του γκαιτίτη, στη συνέχεια καταβυθίζεται και τέλος αφυδατώνεται.

ΜΕΡΟΣ Β΄: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΛΙΚΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Χαρακτηριστικά λατεριτικών μεταλλευμάτων

Για τη διερεύνηση της εκχύλισης σε στήλες χρησιμοποιήθηκε λατεριτικό νικελιούχο μετάλλευμα από τα κοιτάσματα της Καστοριάς και του Αγίου Ιωάννη Λοκρίδας.

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε και από τα δύο μεταλλεύματα, πριν τις δοκιμές υπέστη θραύση για την ελάττωση του κοκκομετρικού του μεγέθους. Το μετάλλευμα Καστοριάς με αρχική κοκκομετρία -30mm, θραύστηκε σε σιαγωνινό σπαστήρα σε μέγεθος -4mm για την πραγματοποίηση των δοκιμών. Έπειτα, ακολούθησε ξηρή κοσκίνηση σε κόσκινα 500μm, 150μm, 63μm. Στον επόμενο πίνακα (3.1) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης.

Πίνακας 3.1: Κοκκομετρική ανάλυση (%) του μεταλλεύματος Καστοριάς

Μέγεθος (μm)	Βάρος (%)	Αθρ. Διερχ. Βάρος (%)
+500	57.8	42.2
+150	16.2	26
+63	6.5	19.6
-63	19.6	
Σύνολο	100.00	

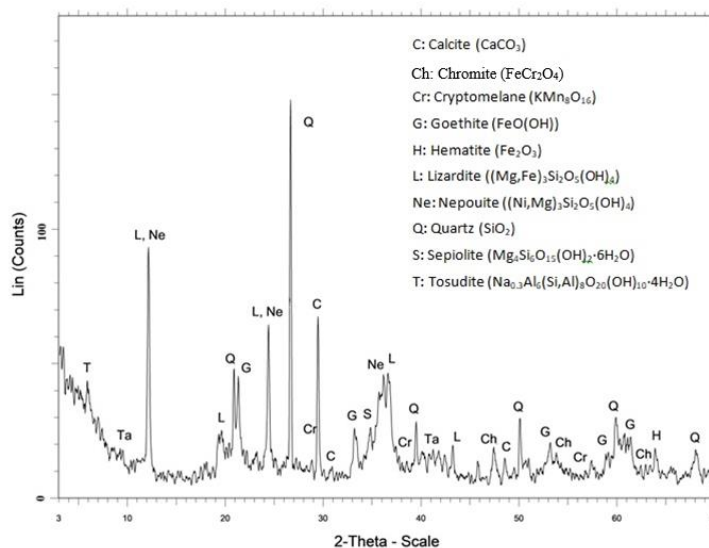
Το μετάλλευμα Αγίου Ιωάννη θραύστηκε και αυτό σε σιαγωνινό σπαστήρα σε μέγεθος -16mm. Έπειτα ακολούθησε ξηρή κοσκίνηση σε κόσκινα 16mm, 8mm, 4mm, 2mm, 1mm, 0.5mm. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα (3.2).

Πίνακας 3.2: Κοκκομετρική ανάλυση (%) του μεταλλεύματος Αγίου Ιωάννη

Μέγεθος (μm)	Βάρος (%)	Αθρ. Διερχ. Βάρος (%)
+16	0.0	100.0
+8	22.7	77.3
+4	22.4	54.9
+2	24.2	30.7
+1	16.3	14.4
+0.5	7.7	6.7
-0.5	6.7	
Σύνολο	100.0	

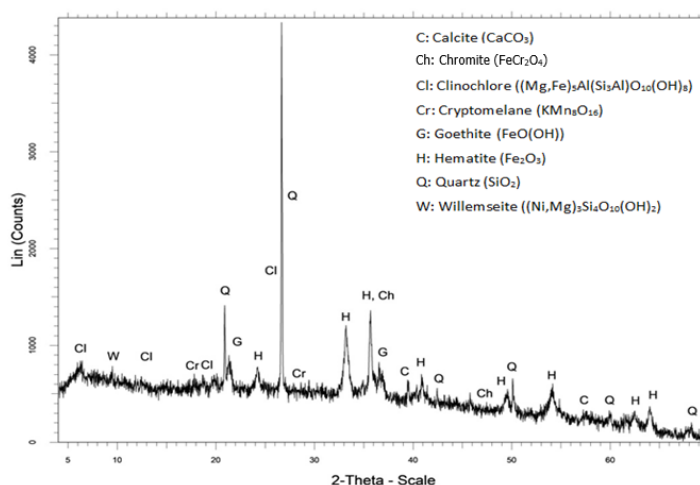
3.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση λατεριτικών μεταλλευμάτων

Για τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων των λατεριτικών μεταλλευμάτων έγινε ορυκτολογική ανάλυση με Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (XRD). Τα αποτελέσματα και για τα δύο μεταλλεύματα παρουσιάζονται στις επόμενες εικόνες (3.1) και (3.2).



Εικόνα 3.1: Ορυκτολογική ανάλυση για το μέταλλευμα Καστοριάς

Στο μέταλλευμα Καστοριάς, όπως προκύπτει από την ορυκτολογική ανάλυση οι κύριες φάσεις που εμφανίζονται είναι: ο γκαϊτίτης (FeOOH), ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο χαλαζίας (SiO_2) και ο ασβεστίτης (CaCO_3).



Εικόνα 3.2: Ορυκτολογική ανάλυση για το μέταλλευμα Αγίου Ιωάννη

Στο μετάλλευμα Αγίου Ιωάννη όπως προκύπτει από την ορυκτολογική ανάλυση, τις κύριες φάσεις αποτελούν:ο αιματίτης (Fe_2O_3),ο γκαιτίτης (FeOOH) και ο χαλαζίας (SiO_2).

3.1.2 Χημική ανάλυση λατεριτικών μεταλλευμάτων

Η χημική ανάλυση των λατεριτικών μεταλλευμάτων έγινε με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Ακτίνων Χ (XRF). Στους επόμενους Πίνακες (3.3) και (3.4) δίνονται τα αποτελέσματα.

Πίνακας 3.3: Χημική ανάλυση (% κ.β.) του μεταλλεύματος Καστοριάς

Ni	0.97
Co	0.031
Fe₂O₃	21.79
SiO₂	34.44
Al₂O₃	0.35
MgO	17.4
MnO	0.33
CaO	7.16
Cr₂O₃	0.86
LOI	16.8

Σύμφωνα με τη χημική ανάλυση του μεταλλεύματος Καστοριάς η περιεκτικότητα του Ni είναι 0.97%. Από το ποσοστό του Fe_2O_3 (21.79%) και του MgO (17.4%) προκύπτει το συμπέρασμα ότι το μετάλλευμα είναι σαπρολιτικού (γαρνιεριτικού) τύπου.

Πίνακας 3.4: Χημική ανάλυση (% κ.β.) του μεταλλεύματος Αγίου Ιωάννη

Ni	0.58
Co	0.032
Fe₂O₃	49.81
SiO₂	27.98
Al₂O₃	4.94
MgO	3.07
MnO	0.35
CaO	0.69
Cr₂O₃	2.82
K₂O	0.57
TiO₂	0.57
LOI	7.81

Από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του μεταλλεύματος Αγίου Ιωάννη, παρατηρείται ότι είναι ένα φτωχό σε Ni (0.58%) λατεριτικό μέταλλευμα. Το υψηλό ποσοστό σε Fe_2O_3 (49.81%) και το χαμηλό σε MgO (3.07%) οδηγούν στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για λειμονιτικό τύπο μεταλλεύματος.

3.2 Πειραματική διαδικασία

Οι δοκιμές εκχύλισης περιελάμβαναν έξι πειράματα όπου διαφοροποιούνταν το μέταλλευμα, το διάλυμα εκχύλισης, η συγκέντρωση του διαλύματος εκχύλισης καθώς και ο όγκος του.

Για τις δοκιμές εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν στήλες από διαφανές πλαστικό υλικό (Plexiglas), μήκους 50cm και εσωτερικής διαμέτρου 5cm. Στο άνω και κάτω μέρος τους διαθέτουν οπές εισόδου και εξόδου διαλύματος. Στη μέση διαθέτουν επίσης ειδικό σημείο δειγματοληψίας υγρού, το οποίο δε χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Τέλος, η βάση της στήλης είναι ειδικά διαμορφωμένη σε κωνική μορφή (εικόνα (3.3)).

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων αρχικά τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας στη βάση της στήλης για την αποφυγή απώλειας λεπτομερών σωματιδίων του υλικού ή φραξίματος της τροφοδοσίας του διαλύματος. Στο πάνω και στο κάτω μέρος του μεταλλεύματος τοποθετήθηκε στρώμα χαλαζιακής άμμου (SiO_2), ύψους περίπου 2cm. Η χαλαζιακή άμμος που προστέθηκε λειτουργούσε ως φίλτρο για την αποτροπή διαφυγής υλικού. Η είσοδος και η έξοδος του διαλύματος εκχύλισης γινόταν από σωληνάκια τα οποία ήταν τοποθετημένα στις οπές που διέθετε η στήλη. Το διάλυμα εκχύλισης ήταν σε δοχείο και η κυκλοφορία του εντός στηλών γινόταν με τη βοήθεια αντλιών (omegaflex). Η ροή του διαλύματος γινόταν από κάτω προς τα επάνω (ανοδική ροή) για την πλήρη επαφή του διαλύματος με τα σωματίδια του μεταλλεύματος. Το διάλυμα της εξόδου της στήλης, συλλεγόταν σε δοχείο, το οποίο επέτρεπε τη λήψη δειγμάτων (περίπου 20mL) σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (εικόνες (3.4), (3.5)).



Εικόνα 3.3: Στήλη εκχύλισης



Εικόνα 3.4: Σύστημα εκχύλισης σε στήλες



Εικόνα 3.5: Στήλη εκχύλισης με μετάλλευμα

Στα δείγματα που συλλεγόταν γινόταν διήθηση για την απομάκρυνση τυχόν λεπτομερών σωματιδίων, τα οποία μπορεί να είχαν παρασυρθεί από το διάλυμα και ακολουθούσε μέτρηση των pH και Eh. Στη συνέχεια, φυλασσόταν σε μικρά δοχεία σε ψυγείο μέχρις ότου να γίνει ανάλυση με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μετάλλων Ni, Co, Fe, Mn, Mg, Ca, Al. Στη συνέχεια, μετά τη λήξη της περιόδου εκχύλισης, το υπόλειμμα του μεταλλεύματος ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό και γινόταν ξήρανση. Τέλος, στα υπολείμματα των μεταλλευμάτων έγιναν χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις.

3.2.1 Λατεριτικό μετάλλευμα Καστοριάς (LK)

Η μελέτη της εκχύλισης του λατεριτικού μεταλλεύματος Καστοριάς έγινε με τρία πειράματα (LK1, LK2 και LK3).

➤ LK1

Για την πραγματοποίηση του πρώτου πειράματος (LK1) χρησιμοποιήθηκε λατεριτικό μετάλλευμα Καστοριάς (LK). Η πλήρωση της στήλης έγινε με 1kg μεταλλεύματος. Ως διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε θειικό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1N. Ο όγκος του διαλύματος εκχύλισης ήταν 3.5L και η παροχή ήταν 3 L/day. Η εκχύλιση διήρκεσε 14 μέρες με επανακυκλοφορία του διαλύματος εκχύλισης κάθε 24h όπου και τελείωνε ο κάθε κύκλος εκχύλισης (1 κύκλος = 1 ημέρα).

➤ LK2

Για την πραγματοποίηση του δεύτερου πειράματος (LK2) χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συνθήκες όπως στο LK1 με τη διαφορά ότι το εκχυλιστικό μέσο ήταν υδροχλωρικό οξύ (HCl) συγκέντρωσης 1N.

➤ *LK3*

Για την πραγματοποίηση του τρίτου πειράματος (LK3) χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συνθήκες όπως στο LK1 με τις διαφορές ότι η συγκέντρωση θειϊκού οξέος (H_2SO_4) ήταν 3N και η εκχύλιση διήρκησε 22 ημέρες.

3.2.2 Λατεριτικό μετάλλευμα Αγίου Ιωάννη (P-LAI)

Για την μελέτη της εκχύλισης του φτωχού λατεριτικού μεταλλεύματος Αγίου Ιωάννη έγιναν τρία πειράματα (P-LAI1, P-LAI2 και P-LAI3).

➤ *P-LAI1*

Για την πραγματοποίηση του τέταρτου πειράματος (P-LAI1) χρησιμοποιήθηκε φτωχό λατεριτικό μετάλλευμα από τον Άγιο Ιωάννη Λοκρίδας (P-LAI). Η πλήρωση της στήλης έγινε με 1kg μεταλλεύματος. Ως διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε θειϊκό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1N. Ο όγκος του διαλύματος ήταν 10L και η παροχή 3 L/day. Η εκχύλιση διήρκησε 27 μέρες με 9 κύκλους επανακυκλοφορίας του διαλύματος εκχύλισης κάθε 3 μέρες (1 κύκλος = 3 ημέρες).

➤ *P-LAI2*

Για την πραγματοποίηση του πέμπτου πειράματος (P-LAI2) χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συνθήκες όπως στο P-LAI1 με τη διαφορά ότι το εκχυλιστικό μέσο ήταν υδροχλωρικό οξύ (HCl) συγκέντρωσης 1N.

➤ *P-LAI3*

Για την πραγματοποίηση του έκτου πειράματος (P-LAI3) χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες συνθήκες όπως στο P-LAI1 με τις διαφορές ότι η συγκέντρωση του θειϊκού οξέος (H_2SO_4) ήταν 3N και η εκχύλισης διήρκησε 54 ημέρες.

Στον επόμενο Πίνακα (3.5) δίνονται συγκεντρωτικά οι συνθήκες του κάθε πειράματος.

Πίνακας 3.5: Συνθήκες πειραμάτων

Πειράματα	Διάλυμα εκχύλισης	Μάζα λατερίτη (g)	Συγκέντρωση διαλύματος εκχύλισης (N)	Αρχικός όγκος (L)	Διάρκεια εκχύλισης (ημέρες)
LK1	H_2SO_4	1000	1	3.5	14
LK2	HCl	1000	1	3.5	14

LK3	H ₂ SO ₄	1000	3	3.5	22
P-LAI1	H ₂ SO ₄	1000	1	10.0	27
P-LAI2	HCl	1000	1	10.0	27
P-LAI3	H ₂ SO ₄	1000	3	10.0	54

3.3 Υπολογισμός ανάκτησης

Για τον προσδιορισμό των ανακτήσεων καθ' όλη τη διάρκεια των εκχυλίσεων και την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά τις συνθήκες εκχύλισης σε σχέση με την ανάκτηση των στοιχείων, έγιναν διάφοροι υπολογισμοί οι οποίοι δίνονται παρακάτω.

Συγκεκριμένα, στον Πίνακα (3.6) δίνεται ως παράδειγμα ο υπολογισμός της ανάκτησης του Ni του πειράματος P-LAI1 (1000g, 1N H₂SO₄, 10L) για τους 4 κύκλους εκχύλισης.

Πίνακας 3.6: Υπολογισμός ανάκτησης Ni (%) για το P-LAI1

Περιεκτικότητα Ni 0.58%							
1	2	3	4	5	6	7	8
Κύκλος	Ημέρες	Όγκος (L)	mg/L	Μάζα μετάλλου (g)	Μάζα που εκχυλίστηκε (g)	Ανάκτηση ανά ημέρα (%)	Συνολική ανάκτηση (%)
1	1	3.8	31	5.80	0.12	2.03	2.03
	2	7.3	39	5.80	0.28	4.91	4.91
	3	9.6	55	5.80	0.53	9.10	9.10
2	4	3	140	5.80	0.26	4.40	13.50
	5	5.9	101	5.80	0.27	4.68	13.78
	6	9.4	112	5.80	0.54	9.24	18.34
3	7	3	127	5.80	0.05	0.78	19.12
	8	6	125	5.80	0.08	1.34	19.69
	9	9.3	152	5.80	0.37	6.41	24.76
4	10	3	189	5.80	0.11	1.91	26.67
	11	5.4	186	5.80	0.18	3.17	27.92
	12	9.3	170	5.80	0.17	2.89	27.64

Η στήλη (1) μας δείχνει του κύκλους της εκχύλισης που σύμφωνα με την στήλη (2), ο κάθε κύκλος εκχύλισης διαρκεί 3 ημέρες. Έπειτα από τις τρεις ημέρες το διάλυμα που έχει συγκεντρωθεί στο δοχείο εξόδου της στήλης ανακυκλώνεται.

Η στήλη (3) δίνει τον όγκο του διαλύματος εκχύλισης ανά ημέρα σε L. Όπως παρατηρείται, ενώ ο αρχικός όγκος του διαλύματος ήταν 10L, στο τέλος του 1^{ου} κύκλου ο συνολικός όγκος είναι 9.6L και συνεχίζει να μειώνεται ανά κύκλο εκχύλισης. Αυτό

συμβαίνει διότι ένας μέρος του διαλύματος εκχύλισης παρέμενε εντός της στήλης εκχύλισης και επειδή λαμβανόταν και καθημερινά δείγμα για τις αναλύσεις.

Στη στήλη (4) δίνεται η συγκέντρωση (mg/L) του Ni ανά ημέρα εκχύλισης.

Η στήλη (5) δίνει τη μάζα του μετάλλου (g) που περιέχεται στο 1kg μεταλλεύματος. Ο υπολογισμός προέκυψε πολλαπλασιάζοντας τα 1000g μεταλλεύματος με την περιεκτικότητα του μετάλλου στο δείγμα που είναι 0.58%. Προέκυψε ότι στα 1000g μεταλλεύματος τα 5.80g είναι Ni.

Στη στήλη (6) δίνεται η μάζα που εκχυλιζόταν κάθε ημέρα της εκχύλισης και υπολογίστηκε ως εξής:

$$(\text{Συγκέντρωση} \cdot \text{Όγκος})/1000$$

με βάση τον πίνακα (3.6) για την πρώτη ημέρα εκχύλισης προκύπτει:

$$(31\text{mg/L} \cdot 3.8\text{L})/1000=0.12\text{g}$$

Η στήλη (7) δίνει την ανάκτηση του Ni (%) ανά ημέρα εκχύλισης όπου υπολογίστηκε ως ακολούθως:

$$(\text{Μάζα που εκχυλίστηκε}/\text{μάζα μετάλλου στο δείγμα}) \cdot 100$$

και με βάση τον πίνακα (3.6) δίνεται ότι:

$$(0.12\text{g}/5.80\text{g}) \cdot 100=2.03\%$$

Τέλος, στη στήλη (8) δίνεται η συνολική ανάκτηση (%) που υπολογίζεται διότι στο τέλος κάθε κύκλου εκχύλισης πριν την επανακυκλοφορία του διαλύματος υπάρχει ήδη μια ποσότητα εκχυλισμένου Ni στο διάλυμα, το οποίο θα εισέλθει και πάλι στην στήλη εκχύλισης. Ο υπολογισμός προκύπτει ως εξής:

Συνολική ανάκτηση τελευταίας ημέρας κάθε κύκλου + Ανάκτηση κάθε ημέρας του επόμενου κύκλου

δηλαδή, με βάση τον πίνακα (3.6) η συνολική ανάκτηση (%) την τέταρτη ημέρα υπολογίζεται:

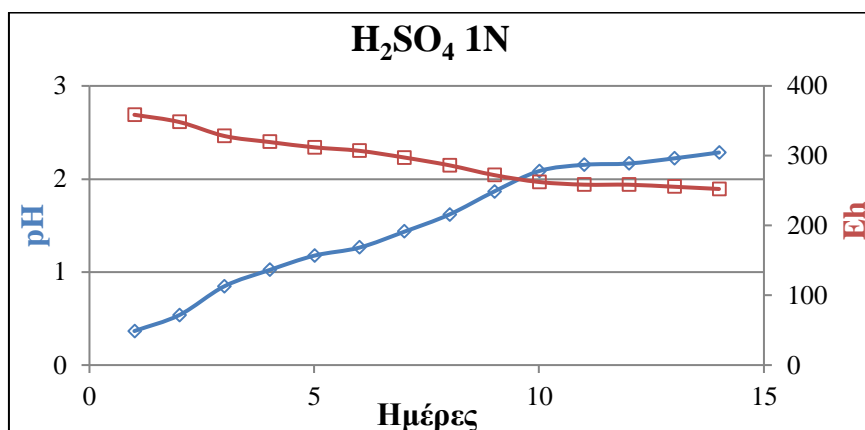
$$9.10\% + 4.40\% = 13.50\%, \text{ ενώ τη πέμπτη μέρα}$$

$$9.10\% + 4.68\% = 13.78\%$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Πείραμα LK1

Το διάγραμμα (4.1) παρουσιάζει τη μεταβολή του pH και του Eh στην έξοδο της στήλης συναρτήσει του χρόνου για το μέταλλευμα Καστοριάς στο πείραμα LK1 (1000g, 1N H₂SO₄, 3.5L).



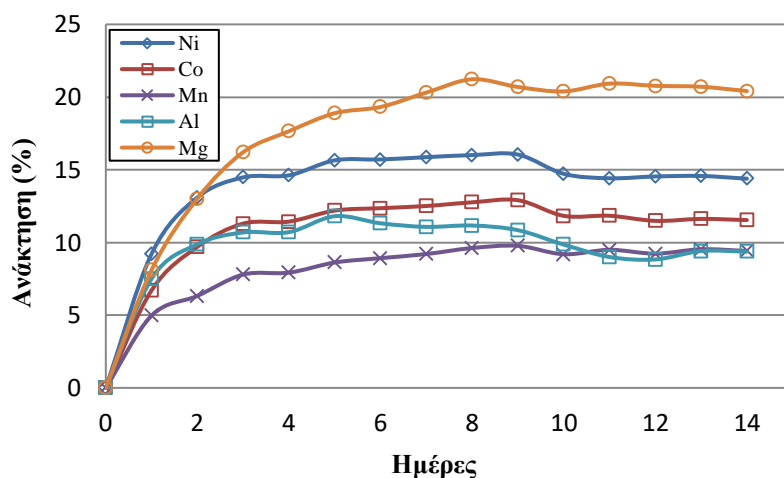
Διάγραμμα 4.1: Μεταβολή pH και Eh μεταλλοφόρου διαλύματος κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς στο πείραμα LK1

Στον επόμενο Πίνακα (4.1) δίνονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Ni, Co, Fe, Mn, Al, Mg, Ca στο κυοφορούν διάλυμα για το LK 1.

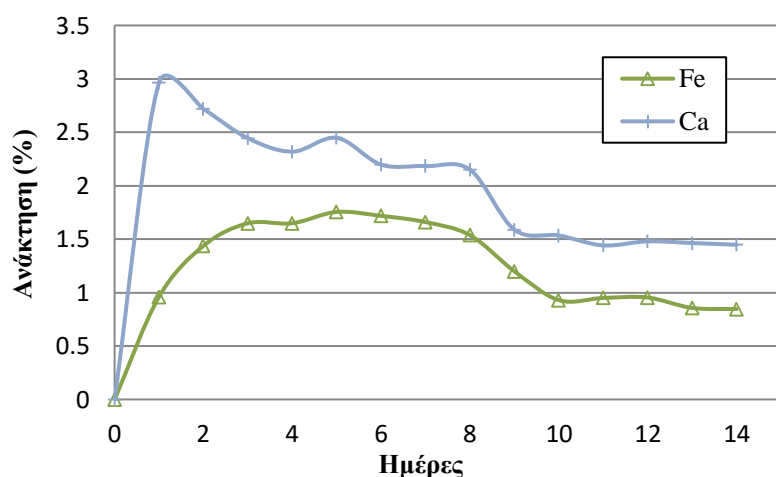
Πίνακας 4.1: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/L) στο κυοφορούν διάλυμα ανά κύκλο εκχύλισης

		Ni	Co	Fe	Mn	Al	Mg	Ca
Κύκλος	V (L)	mg/L						
1	3.3	271	6.3	444	38.4	42.1	2530	459
2	3.2	397	9.4	685	50.4	57.1	4190	434
3	3.1	453	11.3	811	64.1	63.8	5385	403
4	3.0	468	11.7	830	66.7	65.4	6000	391
5	3.0	506	12.6	892	73.3	72.8	6486	417
6	3.0	513	12.9	882	76.6	70.5	6700	378
7	3.0	520	13.1	855	79.3	69.2	7066	377
8	2.9	530	13.5	800	83.7	70.5	7461	375
9	2.9	533	13.7	626	85.3	68.7	7300	278
10	2.8	510	13.1	506	83.7	65.1	7500	280
11	2.8	503	13.2	521	87.1	59.9	7753	265
12	2.8	511	12.9	527	85.3	59.2	7752	274
13	2.8	514	13.1	475	88.4	63.3	7756	272
14	2.7	515	13.2	476	88.6	64	7759	272

Παρακάτω, δίνονται σε διαγράμματα οι ανακτήσεις (%) των μετάλλων ανά κύκλο εκχύλισης (διάγραμμα (4.2) και (4.3)).



Διάγραμμα 4.2: Ανάκτηση % ανά κύκλο εκχύλισης για τα μέταλλα Ni, Co, Mn, Al, Mg (LK1: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1N H₂SO₄)



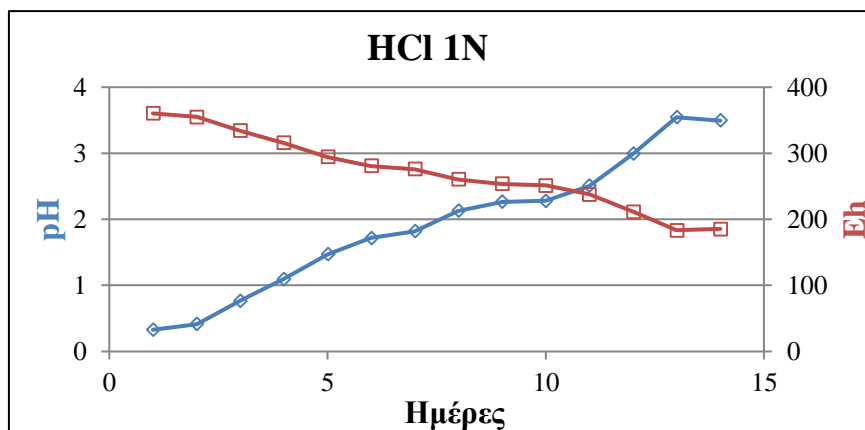
Διάγραμμα 4.3: Ανάκτηση % ανά κύκλο εκχύλισης για τα μέταλλα Fe, Ca (LK1: 1 κύκλος =1 ημέρα, 1N H₂SO₄)

Από τα διαγράμματα (4.2) και (4.3) παρατηρείται ότι η ανάκτηση του Ni φθάνει περίπου στο 16% για δεκατέσσερις ημέρες εκχύλισης, ενώ του Co φθάνει στο 13%. Αντιθέτως, ο Fe ανακτάται σε ποσοστό μικρότερο του 2%, ενώ παρατηρείται μείωση του ποσοστού του, το οποίο οφείλεται στην καταβύθισή του.

Το ποσοστό ανάκτησης Ni (16%) είναι πολύ μικρό για δεκατέσσερις ημέρες εκχύλισης. Σε σύγκριση με την έρευνα των Agatzini et al., (2004) σε λατεριτικό μετάλλευμα Καστοριάς, παρατηρείται ότι η εκχύλιση σε μικρά κοκκομετρικά κλάσματα (-4 +1 mm) αλλά με μεγαλύτερη συγκέντρωση θειϊκού οξέως (2N), επιτυγχάνει ανακτήσεις Ni σε ποσοστό 50% σε περίπου 5 ημέρες.

4.2 Πείραμα LK2

Το διάγραμμα (4.4) παρουσιάζει τη μεταβολή του pH και του Eh στην έξοδο της στήλης συναρτήσει του χρόνου για το μετάλλευμα Καστοριάς στο πείραμα LK2 (1000g, 1N HCl, 3.5L).



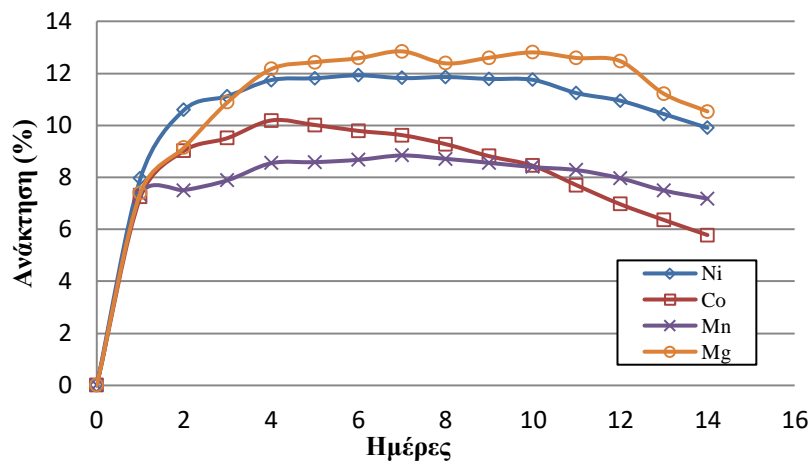
Διάγραμμα 4.4: Τιμές pH και Eh διαλύματος εκχύλισης του πειράματος LK2 για τις 14 ημέρες εκχύλισης

Στον επόμενο Πίνακα (4.2) δίνονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων Ni, Co, Fe, Mn, Al, Mg, Ca στο κυοφορούν διάλυμα για το LK2.

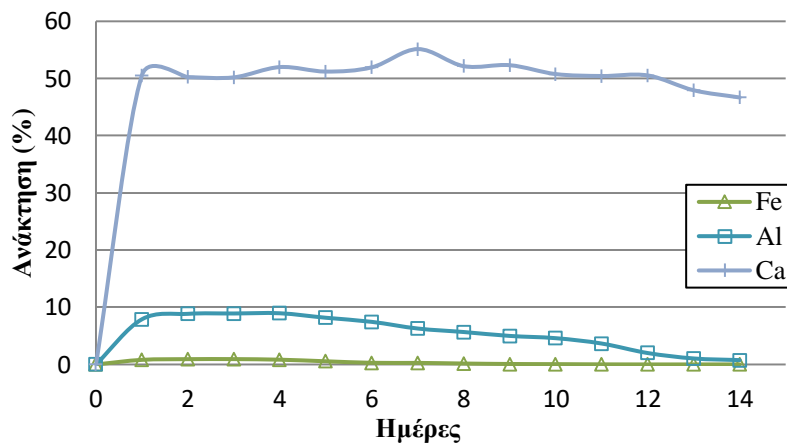
Πίνακας 4.2: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/L) στο κυοφορούν διάλυμα ανά κύκλο εκχύλισης

		Ni	Co	Fe	Mn	Al	Mg	Ca
Κύκλος	V (L)	mg/L						
1	3.4	227	6.6	361	54.9	43	2241	7600
2	3.3	316	8.6	434	58.9	50.4	2897	7900
3	3.2	333	9.1	440	62.1	50.9	3461	7918
4	3.2	357	9.9	398	68.3	51.9	3927	8330
5	3.2	358	9.7	395	68.4	47.2	4000	8178
6	3.2	366	9.6	392	70	43.6	4100	8402
7	3.1	365	9.5	390	71.8	37	4213	8974
8	3.2	364	9.1	389	70.3	33.2	4036	8434
9	3.1	364	8.7	385	69.5	29.4	4133	8516
10	3.1	370	8.5	383	69.5	27.6	4282	8424
11	3.0	361	7.9	380	69.9	22.4	4294	8534
12	3.0	354	7.2	378	67.7	12.3	4281	8608
13	2.9	349	6.8	373	65.9	6.7	3983	8448
14	2.8	343	6.4	370	65.4	5	3875	8520

Στη συνέχεια δίνονται σε μορφή διαγραμμάτων (4.5, 4.6) οι ανακτήσεις των μετάλλων (%) ανά κύκλο εκχύλισης.



Διάγραμμα 4.5: Ανάκτηση % ανά κύκλο εκχύλισης για τα μέταλλα Ni, Co, Mn, Mg (LK2: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1N HCl)



Διάγραμμα 4.6: Ανάκτηση % ανά κύκλο εκχύλισης για τα μέταλλα Fe, Al (LK2: 1 κύκλος=1 ημέρα, 1N HCl)

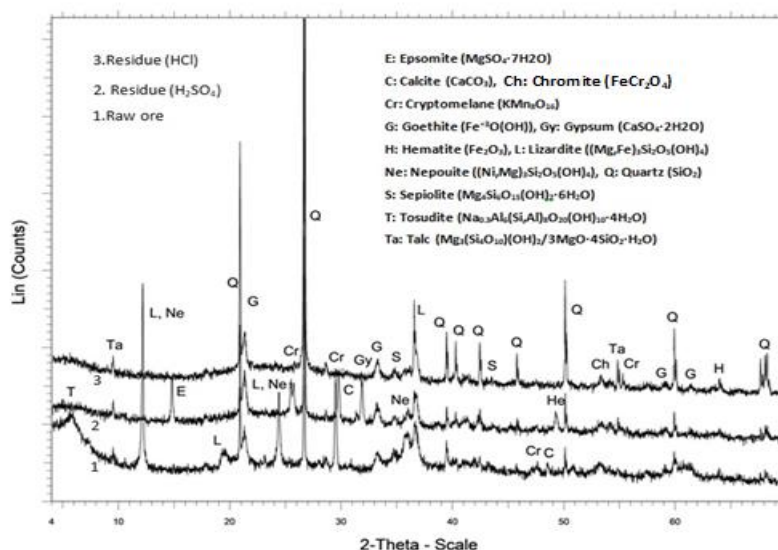
Από τα διαγράμματα (4.5) και (4.6) παρατηρείται ότι η ανάκτηση του Ni φθάνει περίπου στο 12% ενώ του Co στο 10%. Ο Fe δεν ξεπερνά το 1%. Επίσης, παρατηρείται και η καταβύθιση του Al μετά τις τέσσερις ημέρες εκχύλισης.

Ακόμα, είναι εμφανής η πτωτική τάση των ανακτήσεων του Ni και του Co, η οποία οφείλεται στην παγίδευση των μετάλλων στο πλέγμα των καταβυθιζόμενων θεϊκών ενώσεων του Fe και του Al που παρουσιάζουν ισχυρότερη τάση προς καταβύθιση (Κομνίτσας, 1988).

Συμπερασματικά, από τα δύο πειράματα LK1 και LK2, η εκχύλιση του μεταλλεύματος λατερίτη Καστοριάς δεν δίνει υψηλές ανάκτησεις σε Ni. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή συγκέντρωση των οξέων που χρησιμοποιήθηκαν, όπως επίσης

και στην περιεκτικότητα ασβεστίου η οποία μειώνει τη διαπερατότητα της στήλης και επηρεάζει αρνητικά την εκχύλιση (Agatzini et al., 2004). Ακόμα, η χαμηλή ανάκτηση του Ni οφείλεται στο ότι, δευτερεύοντα στοιχεία (Mg, Ca) εκχυλίζονται πρώτα, καταναλώνοντας μέρος του οξέος. Παρατηρείται όμως και στα δύο πειράματα ότι η ανάκτηση του Fe παραμένει πολύ χαμηλή πράγμα που επιβεβαιώνει την εκλεκτική εκχύλιση του Ni στα λατεριτικά μεταλλεύματα επί του σιδήρου.

Στην επόμενη εικόνα (4.1) δίνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης με XRD του αρχικού μεταλλεύματος και των υπολειμμάτων των εκχυλίσεων με θειικό οξύ (LK1) και με υδροχλωρικό οξύ (LK2).



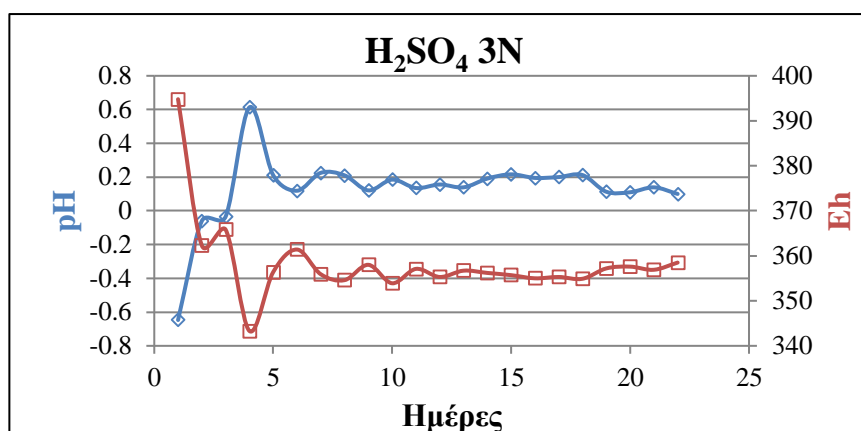
Εικόνα 4.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα XRD του μεταλλεύματος Καστοριάς και για τα υπολείμματα των εκχυλίσεων

Όπως παρατηρείται από την εικόνα (4.1) στο μέταλλευμα που εκχυλίστηκε με θειικό οξύ (H₂SO₄) προκύπτουν δυο νέες ορυκτολογικές φάσεις, της γύψου (CaSO₄·2H₂O) και του εпсоμίτη (MgSO₄·7H₂O). Στο μέταλλευμα που εκχυλίστηκε με υδροχλωρικό οξύ (HCl) δεν προκύπτει νέα ορυκτολογική φάση αλλά παρατηρείται ότι οι κορυφές του λιζαρδίτη ((Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄), του νεπουίτη ((Ni,Mg)₃Si₂O₅(OH)₄) και του ασβεστίτη (CaCO₃) παρουσιάζουν χαμηλότερη ένταση εξαιτίας της εκλεκτικής διαλυτοποίησης των συγκεκριμένων ορυκτών.

4.3 Πείραμα LK3

Δεδομένου ότι οι εκχύλισεις με υδροχλωρικό και θειικό οξύ, συγκεντρώσεων 1N, για το λατεριτικό μέταλλευμα Καστοριάς, δεν έδωσαν υψηλές ανακτήσεις Ni, πραγματοποιήθηκε ένα ακόμη πείραμα (LK3) στο οποίο το διάλυμα εκχύλισης ήταν θειικό οξύ συγκέντρωσης 3N. Επιλέχθηκε το θειικό οξύ διότι σε σύγκριση με το υδροχλωρικό οξύ (LK1, LK2) οι ανακτήσεις των μετάλλων ήταν υψηλότερες.

Το διάγραμμα (4.7) παρουσιάζει τη μεταβολή του pH και του Eh στην έξοδο της στήλης συναρτήσει του χρόνου για το μεταλλεύμα Καστοριάς στο πείραμα LK3 (1000g, 3N H₂SO₄, 3.5L).



Διάγραμμα 4.7: Τιμές pH και Eh διαλύματος εκχύλισης του πειράματος LK3 για τις 22 ημέρες εκχύλισης

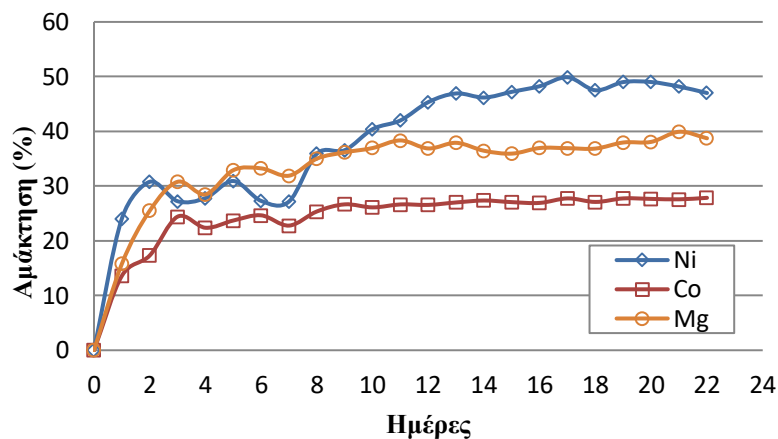
Στον επόμενο Πίνακα (4.3) δίνονται οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων Ni, Co, Fe, Mn, Al, Mg, Ca στο κυοφορούν διάλυμα για το LK3.

Πίνακας 4.3: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/L) στο κυοφορούν διάλυμα ανά κύκλο εκχύλισης

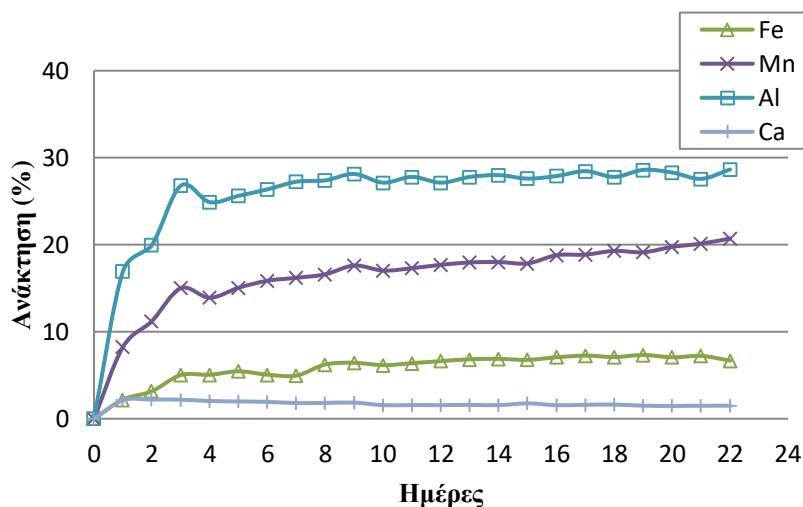
		Ni	Co	Fe	Mn	Al	Mg	Ca
Κύκλος	V (L)	mg/L						
1	3.1	753	13.6	1082	67.8	101	5250	352
2	3.05	979	17.6	1580	93.8	121	8610	369
3	3.04	869	24.9	2520	125.9	163	10430	369
4	3.03	890	22.9	2545	117	152	9680	344
5	3.0	1000	24.5	2772	128	158	11300	339
6	2.97	890	25.7	2598	136	164	11512	333
7	2.93	900	24.1	2583	141	172	11214	315
8	2.88	1210	27.3	3304	147	176	12524	323
9	2.86	1240	28.9	3429	157	182	13024	331
10	2.82	1390	28.7	3331	154	178	13498	284
11	2.81	1450	29.4	3466	157	183	14056	286
12	2.82	1560	29.2	3581	160	178	13470	284
13	2.81	1620	29.8	3709	163	183	13895	290
14	2.80	1600	30.3	3750	164	185	13410	285
15	2.76	1660	30.4	3741	165	185	13411	328
16	2.82	1660	29.6	3821	170	183	13500	282
17	2.83	1710	30.4	3909	175.1	186	13440	290
18	2.81	1640	29.9	3851	172.4	183	13510	296
19	2.83	1680	30.4	3948	178	187	13820	271
20	2.83	1680	30.3	3806	180.1	185	13860	266
21	2.85	1640	30	3864	185.3	179	14430	268

22	2.85	1600	30.3	3573	182.1	186	14000	269
----	------	------	------	------	-------	-----	-------	-----

Στη συνέχεια δίνονται σε μορφή διαγραμμάτων (4.8, 4.9) οι ανακτήσεις των μετάλλων (%) ανά κύκλο εκχύλισης.



Διάγραμμα 4.8: Ανάκτηση % ανά κύκλο εκχύλισης για τα μέταλλα Ni, Co, Mg (LK3: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3N H₂SO₄)



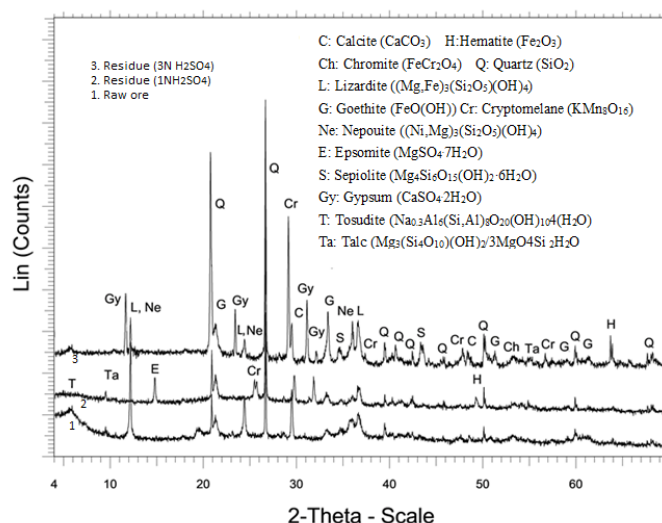
Διάγραμμα 4.9: Ανάκτηση % ανά κύκλο εκχύλισης για τα μέταλλα Fe, Mn, Al (LK3: 1 κύκλος=1 ημέρα, 3N H₂SO₄)

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα (4.8) και (4.9) η ανάκτηση του Ni φθάνει στο 50% για 22 ημέρες εκχύλισης και του Co περίπου στο 30%. Ο Fe δεν ξεπερνάει το 8%. Το Al εκχυλίζεται σε ποσοστό 28% ενώ το Ca δεν ξεπερνά το 2%.

Σε σύγκριση με το LK1, η ανάκτηση του Ni είναι πολύ μεγαλύτερη. Για καλύτερες ανακτήσεις και σε μικρότερο χρονικό διάστημα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μετάλλευμα μικρότερου κοκκομετρικού μεγέθους, όπως στην πειραματική διαδικασία

των Agatzini et al. (2004) που χρησιμοποιήθηκε μετάλλευμα -1mm, όπου μετά από εκχύλιση 3 ημερών, το Ni ανακτάται στο ίδιο ποσοστό (50%).

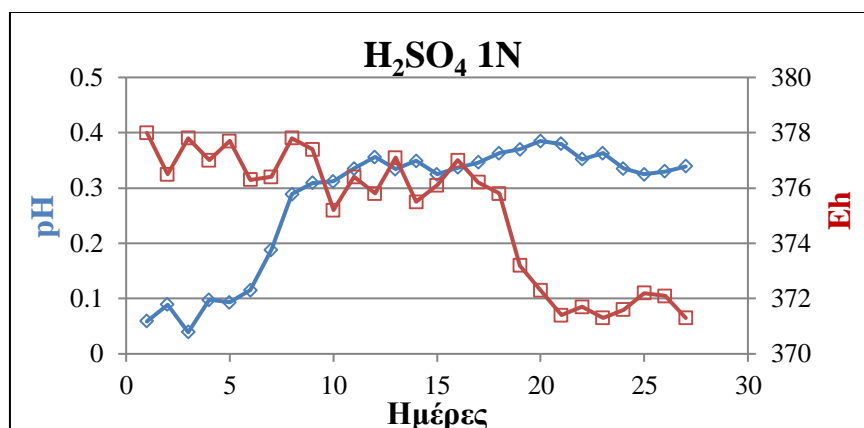
Στην επόμενη εικόνα (4.3) δίνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης με XRD του αρχικού μεταλλεύματος και των υπολειμμάτων των εκχυλίσεων με θειικό οξύ συγκέντρωσης 1N (LK1) και με θειικό οξύ συγκέντρωσης 3N (LK3). Παρατηρείται ότι και στο υπόλειμμα της εκχύλισης με θειικό οξύ συγκέντρωσης 3N δημιουργείται νέα ορυκτολογική φάση της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) αλλά με υψηλότερη ένταση στις κορυφές, σε σύγκριση με το υπόλειμμα της εκχύλισης με θειικό οξύ συγκέντρωσης 1N



Εικόνα 4.3: Αποτελέσματα XRD για το αρχικό μέταλλευμα Καστοριάς και για τα υπολείμματα των εκχυλίσεων με H_2SO_4 συγκεντρώσεων 1N και 3N

4.4 Πείραμα P-LAI1

Το διάγραμμα (4.10) παρουσιάζει τις μετρήσεις pH και Eh για κάθε ένα από τα δείγματα που συλλεγόταν από το δοχείο εξόδου του P-LAI1(1000g. 1N H_2SO_4 , 10L). Η συλλογή γινόταν κάθε 24, 48 και 72 ώρες όπου και τελείωνε ο κάθε κύκλος εκχύλισης.



Διάγραμμα 4.10: Τιμές pH και Eh διαλύματος εκχύλισης του πειράματος P-LAI1 για τις 27 μέρες εκχύλισης

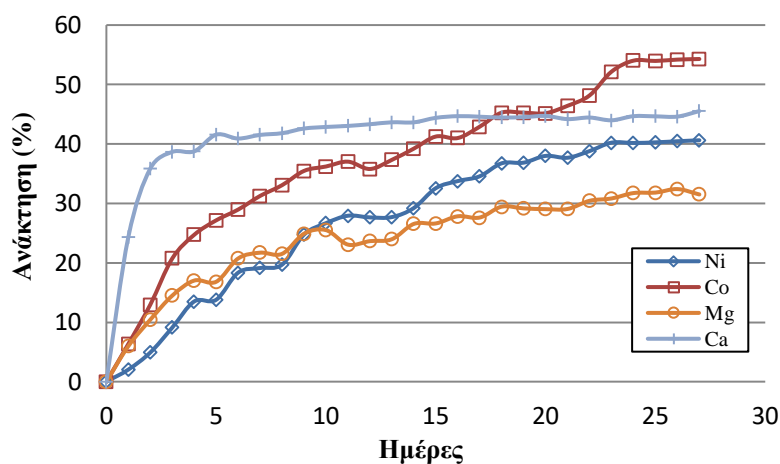
Στον επόμενο Πίνακα (4.4) δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των μετάλλων Ni, Co, Fe, Mn, Al, Mg, Ca στο κυοφορούν διάλυμα για το P-LAI1.

Πίνακας 4.4: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/L) στο κυοφορούν διάλυμα ανά ημέρα εκχύλισης

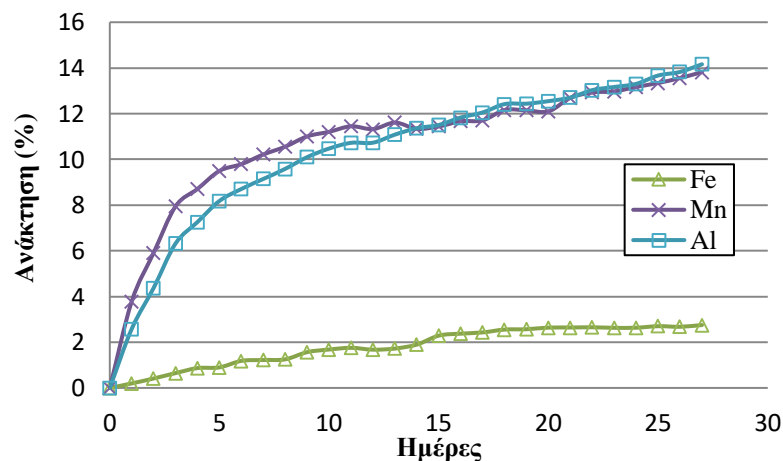
			Ni	Co	Fe	Mn	Al	Mg	Ca
Κύκλος	Ημέρες	V (L)	mg/L						
1	1	3.8	31	5.34	182.5	25.91	180.1	291	329.1
	2	7.3	39	5.68	199	21.05	158.9	264	252.5
	3	9.6	55	6.91	238	21.52	174.5	279	207
2	4	3	140	11.16	495.6	28.13	257.4	435	208.7
	5	5.9	101	10.39	387	28.35	258	352	232.3
	6	9.4	112	9.71	438.1	26.62	241.7	402	219.3
3	7	3	127	12.16	482.1	30.3	280.4	462	229.7
	8	6	125	11.9	477.8	29.94	280.6	426	227
	9	9.3	152	11.95	582.8	30.02	281.4	485	228.6
4	10	3	189	12.74	717.3	31.75	314.5	522	233.1
	11	5.4	186	12.87	705.3	32.15	312.1	422	232.8
	12	9.3	170	12.06	623.5	30.91	299.4	460	232.6
5	13	3	171	13.7	681.5	33.37	330.6	480	238.2
	14	6.1	185	13.86	752.1	30.96	326.9	548	235.3
	15	9.2	201	13.96	859.1	31.24	321.7	520	238.6
6	16	3	224	13.69	958.7	33.18	350.6	594	243.5
	17	6.1	220	14.83	939.7	32.37	345.5	550	240.2
	18	9	228	15.39	962.3	33.31	348.6	578	238.9
7	19	3	230	15.38	980	33.2	350.2	560	240.1
	20	6	240	15.34	1013	33.05	354.3	565	241.2
	21	9	234	15.8	997.5	34.85	357	570	237.4
8	22	3.1	255	17.6	1010	36.84	385	652	241.7
	23	6.4	257	18.67	990	35.99	376.2	621	235.8

	24	9	250	18.5	994.3	36.23	374.7	625	240.2
	25	3	252	18.45	1072	37.73	406.8	630	239.7
9	26	5.6	253	18.6	1020	38.04	399.4	647	239.6
	27	8.8	253	18.7	1041	38.15	400.5	620	245.2

Στη συνέχεια δίνονται σε μορφή διαγράμματος (4.11, 4.12) οι ανακτήσεις (%) των μετάλλων ανά ημέρα εκχύλισης.



Διάγραμμα 4.11: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Ni, Co, Mg, Ca (P-LAI1: 1 κύκλος = 3 ημέρες, 10L, 1N H₂SO₄)



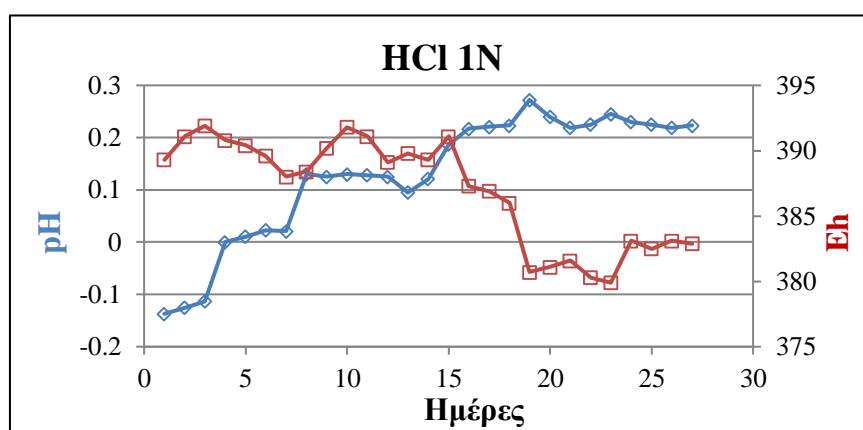
Διάγραμμα 4.12: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Fe, Mn, Al (P-LAI1: 1 κύκλος = 3 ημέρες, 10L, 1N H₂SO₄)

Από τα διαγράμματα (4.11) και (4.12) η ανάκτηση του Ni για το λειμονιτικό μετάλλευμα Αγίου Ιωάννη φθάνει στο 40% στις 27 μέρες εκχύλισης ενώ το Co φθάνει περίπου στο 55%. Αντιθέτως, ο σίδηρος δεν ξεπερνά το 3% ενώ δεν παρατηρείται καταβύθιση.

Σε σύγκριση με την έρευνα των Agatzini et al. (2004) παρατηρείται ότι μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης Ni (50%) επιτυγχάνεται σε εννέα ημέρες στην εκχύλιση λειμονιτικού λατερίτη με θειϊκό οξύ συγκέντρωσης 3N.

4.5 Πείραμα P-LAI2

Το διάγραμμα (4.13) παρουσιάζει τις μετρήσεις pH και Eh για κάθε ένα από τα δείγματα που συλλεγόταν από το δοχείο εξόδου του P-LAI2 (1000g, 1N HCl, 10L). Η συλλογή γινόταν, όπως και στο P-LAI1, κάθε 24, 48 και 72 ώρες όπου και τελείωνε ο κάθε κύκλος εκχύλισης.



Διάγραμμα 4.13: Τιμές pH και Eh διαλύματος εκχύλισης του πειράματος P-LAI2 για τις 27 μέρες εκχύλισης

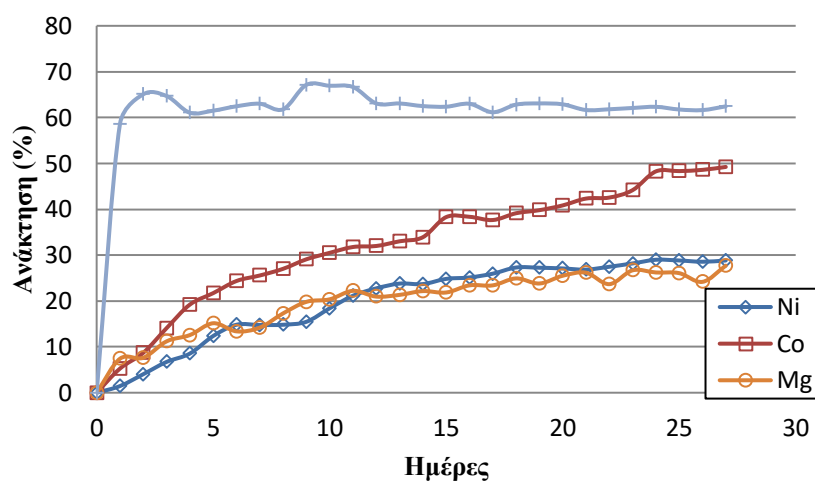
Στη συνέχεια δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των μετάλλων Ni, Co, Fe, Mn, Al, Mg, Ca στο κυοφορούν διάλυμα για το P-LAI2, ανά ημέρα εκχύλισης (πίνακας (4.5)).

Πίνακας 4.5: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/L) στο κυοφορούν διάλυμα ανά ημέρα εκχύλισης

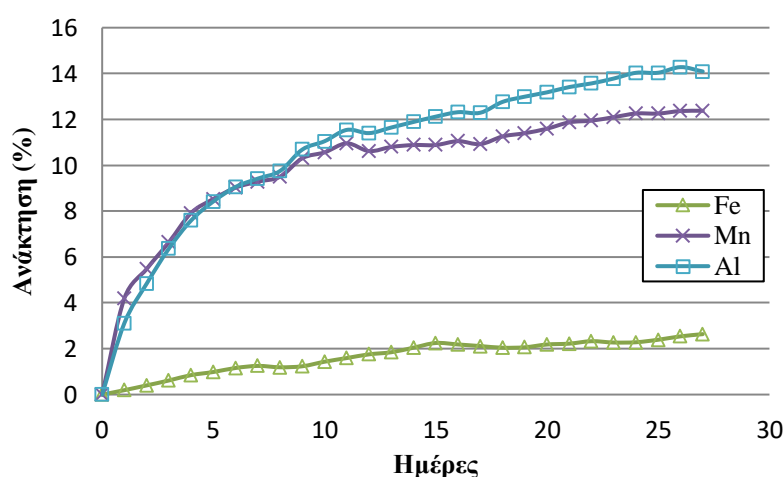
			Ni	Co	Fe	Mn	Al	Mg	Ca
Κύκλος	Ημέρες	V (L)	mg/L						
1	1	3	28	5.61	225.6	36.42	275.6	457	1003.8
	2	6	39	4.64	234.9	23.74	213.6	235	557.4
	3	9.5	41	4.74	227.6	18.18	177.6	218	350
2	4	3.1	75	10.05	494.4	28.9	282.6	300	289.6
	5	6	93	8.62	434.5	25.97	264.1	334	324
	6	9.4	91	8.24	432	24.77	253.4	261	337.8
	7	3.3	90	9.41	528	26.82	282.7	307	346.4
3	8	6.3	91	9.59	448.6	26.74	282.7	376	332.4
	9	9.3	95	9.87	460.1	28.36	299.9	389	363.6
	10	3	152	11.37	694.3	30.55	331.8	423	360.2
4	11	6	150	11.3	670.2	31.16	337.7	463	359.6
	12	9.2	141	10.88	659.2	29.23	320.5	412	341
	13	3	161	11.97	766.7	30.81	342.1	435	340.8
5	14	6	150	11.9	830.3	30.38	342	449	336

	15	9.2	154	13.07	848.4	29.98	341.2	430	337
6	16	3	160	13.14	773.4	31.45	358.3	526	347.8
	17	6	165	12.73	769.7	30.15	348.7	478	326.6
	18	9	170	13.37	767.9	31.06	360.1	493	339.6
	19	3	193	14.08	790.5	32.29	380.3	425	344
7	20	6	180	14.28	850	32.53	378.5	511	340.1
	21	8.9	182	15.78	838.3	32.86	379.4	519	332.8
	22	3	214	19.23	961.7	33.49	393.4	365	335.6
8	23	6	200	16.18	866.8	33.84	395.8	535	336.6
	24	8.9	202	16.65	862.3	33.98	397.9	520	336.8
	25	3	224	20.33	990	33.98	398.2	511	326.8
9	26	6.3	215	18.3	1006	34.43	408.3	460	331
	27	8.9	214	18	1002	34.33	399.6	551	337.4

Τα παρακάτω διαγράμματα (4.14) και (4.15) παρουσιάζουν τις ανακτήσεις (%) των μετάλλων ανά ημέρα εκχύλισης.



Διάγραμμα 4.14: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Ni, Co, Mg, Ca (P-LAI2: 1 κύκλος = 3 ημέρες, 10L, 1N HCl)

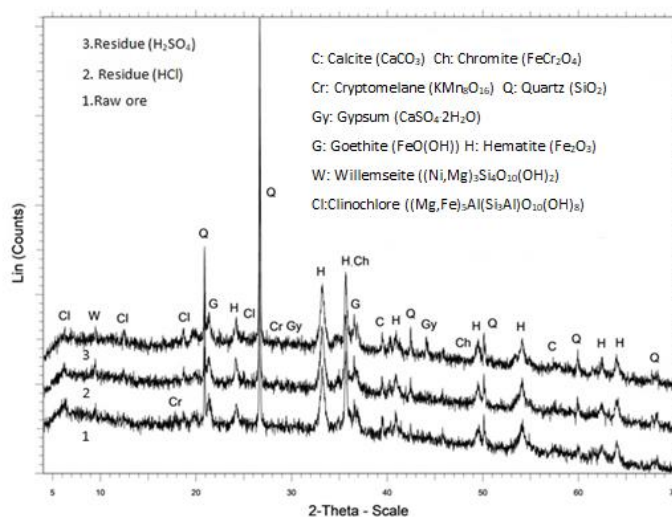


Διάγραμμα 4.15: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Fe, Mn, Al (P-LAI2: 1 κύκλος = 3 ημέρες, 10L, 1N HCl)

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα (4.14) και (4.15) η ανάκτηση του Ni φθάνει μέχρι 28%, ενώ του Co είναι 49%. Η ανάκτηση του Fe και πάλι δεν ξεπερνά το 3%.

Συμπερασματικά, από τα δύο πειράματα P-LAI1 και P-LAI2 δεν επιτυγχάνονται υψηλές ανακτήσεις, ειδικότερα κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ (HCl). Αυτό οφείλεται στην χαμηλή συγκέντρωση και των δυο οξέων και στο ότι το μεταλλεύμα είναι χονδρόκοκκο. Ακόμα, δευτερεύοντα στοιχεία όπως το Mg και το Ca εκχυλίζονται πρώτα, καταναλώνοντας μέρος του οξέος.

Στην επόμενη εικόνα (4.3) δίνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης με XRD του αρχικού μεταλλεύματος και των υπολειμμάτων των εκχυλίσεων με θειικό οξύ (P-LAI1) και με υδροχλωρικό οξύ (P-LAI2).



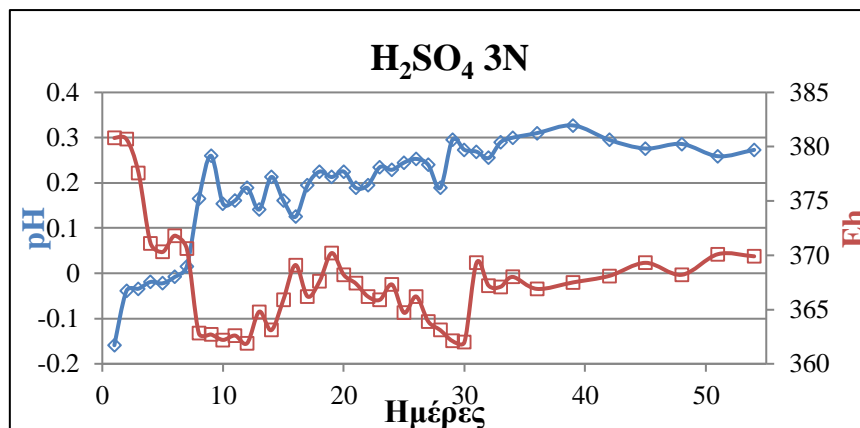
Εικόνα 4.3: Αποτελέσματα XRD για το αρχικό μεταλλεύμα Αγίου Ιωάννη και για τα υπολείμματα των εκχυλίσεων

Όπως παρατηρείται από την εικόνα (4.3) η μόνη νέα ορυκτολογική φάση που προκύπτει είναι της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ.

4.6 Πείραμα P-LAI3

Λόγω του ότι τα πειράματα P-LAI1 και P-LAI2 δεν έδωσαν υψηλές ανακτήσεις σε Ni, πραγματοποιήθηκε ένα ακόμη πείραμα το P-LAI3 (1000g, 3N H_2SO_4 , 10L) στο οποίο το διάλυμα εκχύλισης ήταν θειικό οξύ συγκέντρωσης 3N. Επιλέχθηκε το θειικό οξύ διότι σε σύγκριση με το υδροχλωρικό οξύ (P-LAI1, P-LAI2) οι ανακτήσεις των μετάλλων ήταν υψηλότερες.

Το διάγραμμα (4.16) παρουσιάζει τις μετρήσεις pH και Eh για κάθε ένα από τα δείγματα που συλλεγόταν από το δοχείο εξόδου του P-LAI3. Η συλλογή γινόταν κάθε 24, 48 και 72 ώρες όπου και τελείωνε ο κάθε κύκλος εκχύλισης μέχρι τον 11 κύκλο, όπου από εκεί και έπειτα δείγμα λαμβάνονταν μόνο στις 72 ώρες.



Διάγραμμα 4.16: Τιμές pH και Eh διαλύματος εκχύλισης του πειράματος P-LAI3 για τις 54 ημέρες εκχύλισης

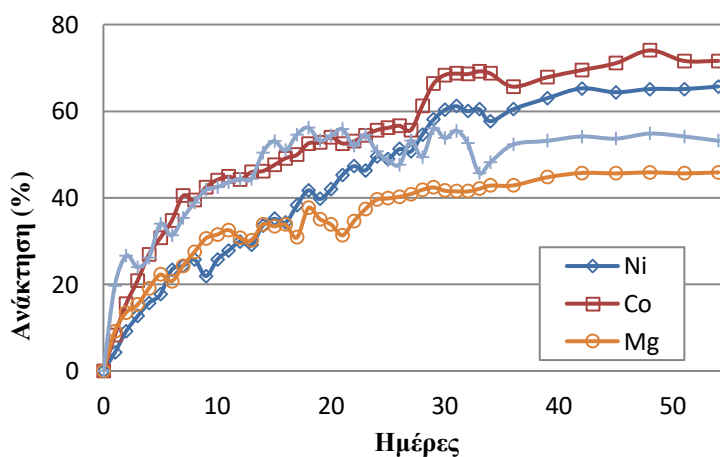
Στον επόμενο Πίνακα (4.6) δίνονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των μετάλλων Ni, Co, Fe, Mn, Al, Mg, Ca στο κυοφορούν διάλυμα για το P-LAI3.

Πίνακας 4.6: Συγκέντρωση μετάλλων (mg/L) στο κυοφορούν διάλυμα ανά ημέρα εκχύλισης

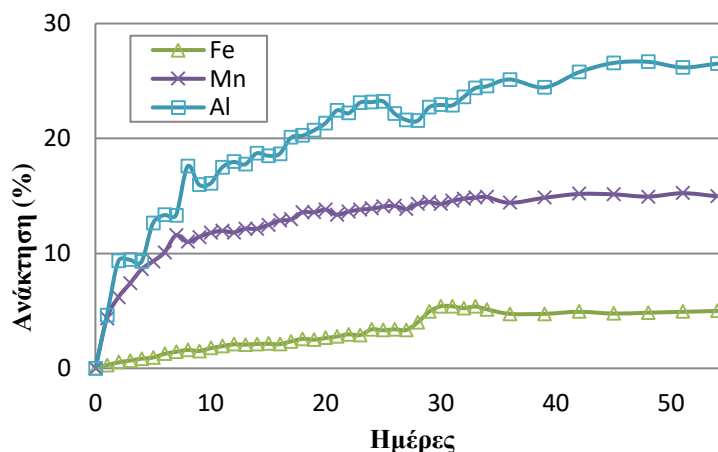
			Ni	Co	Fe	Mn	Al	Mg	Ca
Κύκλος	Ημέρες	V (L)	mg/L						
1	1	3.5	70	7.5	271	32.3	349	483	289
	2	7.09	75	7	256	22.7	266	352	193
	3	9.4	78	7.1	252	20.4	252	301	131
2	4	3.3	132	13	425	30.1	394	515	165
	5	6.6	122	11.9	393	28	376	496	209
	6	9.4	144	11.8	473	27.9	375	408	171
3	7	3.3	160	17.4	652	39.6	554	608	235
	8	6.3	166	14.2	664	31.7	452	606	233
	9	9.2	135	14.5	564	31.7	462	607	230
4	10	3	208	16.3	856	34.7	518	660	241
	11	6	192	15.8	808	34	509	666	245
	12	9.2	185	15.1	788	32.8	492	608	244
5	13	3.3	171	16.8	756	35.41	540	577	244
	14	6.4	219	16.1	806	34.1	525	700	293
	15	9	219	16.3	806	34.7	538	664	294
6	16	3.2	204	17.9	772	37.7	590	685	259
	17	6.4	247	17.5	921	36.6	577	589	306
	18	8.9	262	18.1	977	37.9	617	752	312

7	19	3.08	224	18.3	892	37.9	622	599	262
	20	6.49	264	18.8	1015	38.8	642	643	297
	21	8.97	285	18.1	1057	37.3	622	622	310
8	22	3.35	320	18.6	1256	39.4	672	802	250
	23	6.01	295	19.1	1128	39.2	663	807	299
	24	8.95	312	19.2	1301	38.8	669	792	280
9	25	3.31	303	19.7	1217	40.2	626	808	248
	26	6.46	328	19.7	1304	39.8	622	811	256
	27	8.9	320	19.2	1280	38.7	617	819	295
10	28	3.58	383	24.2	1929	42	662	869	240
	29	7	381	24.1	2080	41	664	859	315
	30	8.87	383	23.8	2098	40	661	835	298
11	31	3.2	398	24.1	2100	42.3	687	826	326
	32	6	380	23.9	2000	42	690	830	300
	33	8.82	384	24.1	2090	41.6	695	844	288
12	34	3.3	335	23.6	1830	42.1	708	886	251
	36	8.7	384	22.8	1832	40.3	721	861	290
	39	8.7	401	23.6	1831	41.6	718	901	295
14	42	8.7	416	24.2	1903	42.6	737	922	301
15	45	8.6	410	24.8	1841	42.5	762	920	298
16	48	8.6	415	25.9	1872	41.9	765	925	305
17	51	8.6	415	25	1903	42.8	750	920	301
18	54	8.6	419	25	1934	42	760	925	295

Τα παρακάτω διαγράμματα (4.16) και (4.17) παρουσιάζουν τις ανακτήσεις (%) των μετάλλων ανά ημέρα εκχύλισης.



Διάγραμμα 4.16: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Ni, Co, Mg, Ca (P-LAI3: 1 κύκλος = 3 ημέρες, 10L, 3N H₂SO₄)

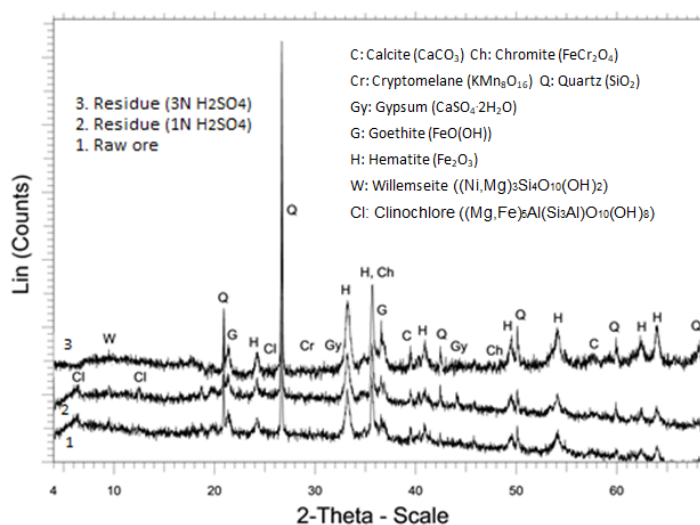


Διάγραμμα 4.17: Ανάκτηση % ανά ημέρα εκχύλισης για τα μέταλλα Fe, Mn, Al (P-LAI3: 1 κύκλος = 3 ημέρες, 10L, 3N H₂SO₄)

Από τα διαγράμματα (4.16) και (4.17) παρατηρείται ότι η ανάκτηση Ni φθάνει στο 65% για 54 ημέρες εκχύλισης, ενώ το Co στο 71%. Ο Fe δεν ξεπερνά το 5%.

Σε σύγκριση με το πείραμα P-LAI1 παρατηρείται μεγαλύτερη ανάκτηση Ni. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση θειϊκού οξέος 3N.

Στην επόμενη εικόνα (4.4) δίνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης με XRD του αρχικού μεταλλεύματος και των υπολειμμάτων των εκχυλίσεων με θειϊκό οξύ συγκέντρωσης 1N (P-LAI1) και με θειϊκό οξύ συγκέντρωσης 3N (P-LAI3). Παρατηρείται υψηλότερη ένταση στις κορυφές του αιματίτη (Fe₂O₃) στο υπόλλειμα της εκχύλισης με θειϊκό οξύ συγκέντρωσης 3N. Γενικότερα, στα υπολείμματα της εκχύλισης παρατηρείται η δημιουργία γύψου (CaSO₄·2H₂O).



Εικόνα 4.4: Αποτελέσματα XRD για το αρχικό μέταλλευμα Αγίου Ιωάννη και για τα υπολείμματα των εκχυλίσεων με H₂SO₄ συγκέντρωσης 1N και 3N.

Στον επόμενο Πίνακα (4.7) δίνονται οι τελικές συγκεντρώσεις (mg/L) των μετάλλων στα διαλύματα εκχύλισης για τα έξι πειράματα, καθώς και οι λόγοι Ni/Fe, Ni/Mg, Ni/Ca.

Πίνακας 4.7: Τελικές συγκεντρώσεις μετάλλων (mg/L) στο κυοφορούν διάλυμα

			Ni	Co	Fe	Mn	Al	Mg	Ca	Ni/Fe	Ni/Mg	Ni/Ca
Πειράματα	Διάλυμα εκχύλισης	N	Τελικές συγκεντρώσεις (mg/L)									
LK1	H ₂ SO ₄	1	515	13.2	476	88.6	64	7759	272	1.08	0.06	1.89
LK2	HCl	1	343	6.4	370	65.4	5	3875	8520	0.92	0.08	0.04
LK3	H ₂ SO ₄	3	1600	30.3	3573	182.1	186	14000	269	0.44	0.11	5.94
P-LAI1	H ₂ SO ₄	1	253	18.7	1041	38.15	400.5	620	245.2	0.24	0.40	1.03
P-LAI2	HCl	1	214	18	1002	34.33	399.6	551	337.4	0.21	0.38	0.63
P-LAI3	H ₂ SO ₄	3	419	25	1934	42	760	925	295	0.21	0.45	1.42

Αυτό που παρατηρείται από τον Πίνακα (4.9) είναι ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των μετάλλων (mg/L) είναι στο διάλυμα εκχύλισης θειϊκού οξέος (H₂SO₄) συγκέντρωσης 3N, στα πειράματα LK3 και P-LAI3.

Όσον αφορά τον λόγο Ni/Fe για το LK1 και το P-LAI1 παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τον ίδιο λόγο για τα LK2 και το P-LAI2. Αυτό δείχνει την καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με τον Fe, σε διάλυμα θειϊκού οξέος χαμηλής συγκέντρωσης.

Ο λόγος Ni/Mg είναι μεγαλύτερος για το LK2 που μας δείχνει ότι στο μέταλλευμα της Καστοριάς καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με το Mg επιτυγχάνεται σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Με την αύξηση όμως της συγκέντρωσης του θειϊκού οξέος σε 3N (LK3), παρατηρούμε ότι το Ni διαλυτοποιείται καλύτερα από το Mg.

Ο λόγος Ni/Ca είναι μεγαλύτερος για το LK1 που μας δείχνει την καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με το Ca σε διάλυμα θειϊκού οξέος, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε 3N (LK3) επιτυγχάνεται ακόμα καλύτερη διαλυτοποίηση.

Ο λόγος Ni/Mg είναι μεγαλύτερος για το P-LAI1 που δείχνει ότι στο μέταλλευμα του Αγίου Ιωάννη καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni από το Mg επιτυγχάνεται με διάλυμα εκχύλισης θειϊκού οξέος. Αυξάνοντας όμως τη συγκέντρωση του οξέος σε 3N (LK3) παρατηρείται καλύτερη διαλυτοποίηση.

Ο λόγος Ni/Ca είναι μεγαλύτερος στο P-LAI1 που δείχνει ότι καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni από το Ca επιτυγχάνεται με διάλυμα εκχύλισης θειϊκού οξέος, ενώ καλύτερη διαλυτοποίηση επιφέρει η αύξηση της συγκέντρωσης του θειϊκού οξέος σε 3N.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη διερεύνηση της εκχύλισης νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων από τις περιοχές Καστοριάς και Αγίου Ιωάννη προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- ❖ Και για τα δυο μεταλλεύματα καλύτερη διαλυτοποίηση των μετάλλων επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας διάλυμα εκχύλισης θειϊκού οξέος (H_2SO_4) σε σχέση με το υδροχλωρικό οξύ (HCl).
- ❖ Η αύξηση της συγκέντρωσης του θειϊκού οξέος (H_2SO_4) από 1N σε 3N, οδήγησε σε μεγαλύτερες ανακτήσεις των μετάλλων.
- ❖ Στο μέταλλευμα της Καστοριάς, το Ni ανακτάται σε ποσοστό 50% κατά την εκχύλιση του με θειϊκό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 3N, ενώ στο φτωχό μέταλλευμα Αγίου Ιωάννη για την ίδια συγκέντρωση θειϊκού οξέος 3N, το Ni ανακτάται σε ποσοστό 65%.
- ❖ Το μέταλλευμα της Καστοριάς με χρήση θειϊκού οξέος (H_2SO_4) ως διάλυμα εκχύλισης, συγκέντρωσης 1N, μπορεί να εκχυλιστεί το Ni σε ποσοστό 16% σε λιγότερο από δέκα ημέρες. Επίσης, στις ίδιες συνθήκες το Co ανακτάται σε ποσοστό 13%. Σημαντικό εξίσου είναι ότι η ανάκτηση του Fe παραμένει σε πολύ χαμηλά επίπεδα της τάξης του 2%.
- ❖ Κατά την εκχύλιση του μεταλλεύματος Καστοριάς με υδροχλωρικό οξύ (HCl) συγκέντρωσης 1N οι ανακτήσεις Ni και Co είναι 12% και 10% αντίστοιχα, ενώ και ο Fe παραμένει σε χαμηλό ποσοστό ανάκτησης. Παρατηρείται καταβύθιση των ιόντων Fe και Al. Επίσης, οι ανακτήσεις των μετάλλων Ni και Co ακολουθούν πτωτική τάση λόγω της παγίδευσης τους στο πλέγμα των καταθιζόμενων θειϊκών ενώσεων του Fe και του Al.
- ❖ Στο υπόλειμμα της εκχύλισης του μεταλλεύματος Καστοριάς που εκχυλίστηκε με θειϊκό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1N προκύπτουν δυο νέες ορυκτολογικές φάσεις, της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και του επσομίτη ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Στο μέταλλευμα που εκχυλίστηκε με υδροχλωρικό οξύ (HCl) δεν προκύπτει νέα ορυκτολογική φάση αλλά παρατηρείται ότι οι κορυφές του λιζαρδίτη ($(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), του νεπουίτη ($(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) και του ασβεστίτη (CaCO_3) παρουσιάζουν χαμηλότερη ένταση εξαιτίας της εκλεκτικής διαλυτοποίησης των συγκεκριμένων ορυκτών.
- ❖ Για το μέταλλευμα Αγίου Ιωάννη, προκύπτει ότι με θειϊκό οξύ (H_2SO_4), συγκέντρωσης 1N, η ανάκτηση του Ni φθάνει μέχρι και 40% σε λιγότερο από 25 μέρες εκχύλισης και του Co περίπου στο 55%. Επίσης, πολύ σημαντικό είναι ότι η ανάκτηση του σιδήρου δεν ξεπερνά το 3%.

- ❖ Κατά την εκχύλιση του φτωχού μεταλλεύματος Αγίου Ιωάννη με υδροχλωρικό οξύ (HCl) συγκέντρωσης 1N οι ανακτήσεις Ni και Co φθάνουν στο 28% και 49% αντίστοιχα στις 25 ημέρες εκχύλισης.
- ❖ Στο υπόλλειμα της εκχύλισης του μεταλλεύματος Αγίου Ιωάννη η μόνη νέα ορυκτολογική φάση που προκύπτει είναι της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) κατά την εκχύλιση με θειϊκό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 1N.
- ❖ Η περιεκτικότητα ασβεστίου στα μεταλλεύματα δημιουργεί προβλήματα στην εκχύλιση, διότι επηρεάζει τη διαπερατότητα τη στήλης.
- ❖ Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των μετάλλων (mg/L) βρίσκονται στο διάλυμα εκχύλισης θειϊκού οξέος (H_2SO_4) συγκέντρωσης 3N, στα πειράματα LK3 και P-LAI3.
- ❖ Όσον αφορά τον λόγο Ni/Fe για το LK1 και το P-LAI1 παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τον ίδιο λόγο για τα LK2 και το P-LAI2. Αυτό δείχνει την καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni σε σχέση με τον Fe, σε διάλυμα θειϊκού οξέος χαμηλής συγκέντρωσης.
- ❖ Ο λόγος Ni/Mg είναι μεγαλύτερος για τα LK2 και P-LAI1 που δείχνει ότι στο μέταλλευμα της Καστοριάς καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni από το Mg επιτυγχάνεται με διάλυμα εκχύλισης υδροχλωρικού οξέος, ενώ για το μέταλλευμα Αγίου Ιωάννη με διάλυμα εκχύλισης θειϊκού οξέος.
- ❖ Ο λόγος Ni/Ca είναι μεγαλύτερος στο LK1 και P-LAI1 που δείχνει ότι καλύτερη διαλυτοποίηση του Ni από το Ca επιτυγχάνεται με διάλυμα εκχύλισης θειϊκού οξέος.
- ❖ Η αύξηση της συγκέντρωσης του θειϊκού οξέος σε 3N οδηγεί σε μεγαλύτερους λόγους Ni/Mg και Ni/Ca στα κυοφορούντα διαλύματα που προκύπτουν και από τα δυο μεταλλεύματα.

Από την υψηλή ανάκτηση του Ni σε σχέση με την χαμηλή του Fe, προκύπτει το συμπέρασμα ότι στα νικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα το Ni εκχυλίζεται εκλεκτικά από τον σίδηρο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

- Αγατζίνη - Λεονάρδου Σ. (2017). *Εισαγωγικές σημειώσεις Υδρομεταλλουργίας*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών. Τομέας Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών.
- Αγατζίνη – Λεονάρδου Σ. (2004). *Ειδικά θέματα Υδρομεταλλουργίας*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών. Τομέας Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών.
- Αποστολίκας Α. (2009). *Κοιτασματολογία Νικελίου*. Εκδόσεις Εφυρά.
- Αποστολίκας Α. (2007). *Το κοιτάσμα σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος λεκάνης Κωπαΐδας, Νομού Βοιωτίας*. Διδακτορική διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά
- Τζεφέρης Π. Δ/ση Πολιτικής και Ερευνών ΥΠΑΠΕΝ (τ. ΥΠΕΚΑ): *Η εξορυκτική/μεταλλουργική δραστηριότητα στην Ελλάδα*. Στατιστικάδεδομένα 2013-2014.
- Ζευγώλης Ν.Ε. (2014). *Μεταλλουργία Σιδήρου Θεωρία και τεχνολογία*. Εκδοτικός Όμιλος Ίων.
- Κομνίτσας Κ. (2010). *Μεταλλουργικές διεργασίες*. Σημειώσεις μαθήματος. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά.
- Κομνίτσας Κ. (1988). *Εκχύλιση λατεριτών με θειικό οξύ υπό πίεση*. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Μηχανικών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Αθήνα.

ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ

- Agatzini-Leonardou S., Tsakiridis P.E., Oustadakis P., Karidakis T., Katsiapi A. (2009). *Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferous laterite ores*. Minerals Engineering 22, 1181 – 1192.
- Agatzini-Leonardou S., Zafiratos Ioannis G. (2004). *Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore Part II. Sulphuric acid heap and agitation leaching*. Science direct. Hydrometallurgy 74, 267 – 275.
- Agatzini-Leonardou S., Dimaki D. (1994). *Recovery of nickel and cobalt from low grade nickel oxide ores by the technique of extraction in heaps using dilute sulphuric acid at ambient temperature*. Greek Patent GR1001555.

- Apostolikas A., Kountourelis E.I. (2014). *GMMSA LARCO Mineral Resources. Present, future, opportunities Laterite – Nickel Industry*. RAW MATERIALS UNIVERSITY DAY Future, needs and opportunities. NTUA – NOA.
- Brand N.W., Butt C.R.M., Elias M. (1998). *Nickel laterites: Classification and features*. Economic Geology 81, 1278 – 1285.
- Eliopoulos D.G., Economou – Eliopoulos M., Apostolikas A., Golightly J.P. (2012). *Geochemical features of nickel-laterite deposits from the Balkan Peninsula and Gordes, Turkey: The genetic and environmental significance of arsenic*. Ore Geology Reviews
- Georgiou D., Pangelakis G.V. (2009). *Behaviour of cobalt during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite*. Hydrometallurgy 100, 35 – 40.
- Georgiou D., Pangelakis G.V. (1998). *Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite: chemistry and kinetics*. Hydrometallurgy 49, 23 – 46.
- Gleeson S.A., Butt C.R.M., Elias M. (2003). *Nickel laterites: A review*. Geological Society, London, Special Publications: 42, 1-15.
- Golightly J.P. (1981). *Nickeliferous laterite deposits*. Economic Geology, 75th Anniversary Volume, 710- 735.
- Golightly J.P. (1979). *Nickeliferous laterites: a general description*. International Laterite Symposium, New Orleans – Mining Engineers AIME, 24 - 37
- Hoatson D.M., Subhash J., Jaques A.L. (2006). *Nickel sulphide deposits in Australia: Characteristics, resources and potential*. Ore Geology Reviews 29, 177-241.
- 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.
- 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
- Oxley A., Smith M.E., Caceres O. (2016). *Why heap leach nickel laterites?* Minerals Engineering 88, 53–60.
- Oxley A., Sirvanc N., Purkiss S. (2007). *Caldag nickel laterite atmospheric heap leach project*. Association of Metallurgical Engineers of Serbia AMES.
- Quaicoe I., Nosrati A., Skinner W., Addai-Mensah J. (2014). *Agglomeration and column leaching behavior of goethitic and saprolitic nickel laterite ores*. Minerals Engineering 65, 1-8.
- Quast K., Xu D., Skinner W., Nosrati A., Hilder T., Robinson D.J., Addai-Mensah J. (2013). *Column leaching of nickel laterite agglomerates: Effect of feed size*. Hydrometallurgy (134 – 135) 144–149.
- Schellman W. (1982). *Eine neue Lateritdefinition*. Geol. Jb., vol. D38, pp. 31-47.
- Van der Sloot H.A., Heasman L., Quevauviller Ph. (1997). *Harmonization of leaching extraction tests*. Studies in Environmental Science 70, 13-39.

- 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
- Watling H.R., Elliot A.D., Fletcher H.M., Robinson D.J., Sully D.M. (2011) *Ore mineralogy of nickel laterites: controls on processing characteristics under simulated heap-leach conditions*. Australian Journal of Earth Sciences, 58(7), 725-744.
- Zevgolis E., Zografidis C., Halikia I. (2010). *The reducibility of the Greek nickeliferous laterites: a review*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 119(1), 9-7.
- 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

ΔΙΑΔΥΚΤΙΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

- <https://nickelinstitute.org/~link.aspx?id=C4DDEE783D364466A8F91CF909346CC5&z=z> (πρόσβαση 26/10/2017).
- <http://www.orykta.gr/> (πρόσβαση 30/10/2017).
- <http://www.larco.gr/> (πρόσβαση 8/1/2018)
- <http://www.insg.org/stats.aspx> (πρόσβαση 8/1/2018)
- <http://www.hydrometallurgy.metal.ntua.gr/Laterite Project.htm> (πρόσβαση 21/1/2018)