



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**Διερεύνηση της δυνατότητας απομάκρυνσης του μαγγανίου από θειικά
διαλύματα νικελίου και κοβαλτίου.
Επίδραση της παρουσίας του μαγγανίου στην ανάκτηση του νικελίου**

Διδακτορική Διατριβή

Ασημίνα Θ. Κατσιάπη

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων – Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.



Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:
Στυλιανή Αγατζίνη-Λεονάρδου

ΑΘΗΝΑ 2011

© Ασημίνα Κατσιάπη, 2011.

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**Διερεύνηση της δυνατότητας απομάκρυνσης του μαγγανίου από θειικά
διαλύματα νικελίου και κοβαλτίου.
Επίδραση της παρουσίας του μαγγανίου στην ανάκτηση του νικελίου**

Διδακτορική Διατριβή

Ασημίνα Θ. Κατσιάπη

Συμβουλευτική Επιτροπή:

Στυλιανή Αγατζίνη-Λεονάρδου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. (*Επιβλέπουσα*)

Δημήτριος Πάνιας, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Θεοδώρα Περράκη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Έγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή στις 14/04/2011.

Στυλιανή Αγατζίνη-Λεονάρδου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Δημήτριος Πάνιας, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Θεοδώρα Περράκη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Ηλιάννα Χαλικιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ
.....

Άνθιμος Ξενίδης, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αγγελική Μουτσάτσου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, Αναπ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αφιερώνεται,
στους γονείς μου
και στο φως της ζωής μου, Γιώργο-Λευτέρη

*...Πάντα στον νου σου νάχεις την Ιθάκη.
Το φθάσιμον εκεί είν' ο προορισμός σου.
Αλλά μη βιάζεις το ταξίδι διόλου.
Καλλίτερα χρόνια πολλά να διαρκέσει·
και γέρος πια ν' αράζεις στο νησί,
πλούσιος με όσα κέρδισες στον δρόμο,
μη προσδοκώντας πλούτη να σε δώσει η Ιθάκη.*

*Η Ιθάκη σ' έδωσε τ' ωραίο ταξίδι.
Χωρίς αυτήν δεν θα 'βγαινες στον δρόμο.
Αλλά δεν έχει να σε δώσει πια.*

*Κι αν πτωχική την βρεις, η Ιθάκη δεν σε γέλασε.
Έτσι σοφός που έγινες, με τόση πείρα,
ήδη θα το κατάλαβες οι Ιθάκες τι σημαίνουν.*

Κωνσταντίνος Π. Καβάφης, 1863-1933

Πρόλογος

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή αποτελεί μέρος μιας συνολικής προσπάθειας με στόχο την ανάπτυξη μιας εναλλακτικής Υδρομεταλλουργικής μεθόδου για την επεξεργασία ελληνικών λατεριτών χαμηλής περιεκτικότητας σε νικέλιο, η ανάκτηση του οποίου είναι οικονομικώς ανέφικτη με τις κλασσικές Πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Η ανάθεση του θέματος έγινε από την Καθηγήτρια κ. Σ. Αγατζίνη-Λεονάρδου και το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Τα άλλα μέλη της τριμελούς επιτροπής ήταν ο Επίκουρος Καθηγητής κ. Δημήτριος Πάνιας και η Καθηγήτρια κ. Θεοδώρα Περράκη.

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η διερεύνηση της δυνατότητας απομάκρυνσης του μαγγανίου από θειικά διαλύματα νικελίου και κοβαλτίου και η επίδραση της παρουσίας του, στην ανάκτηση του νικελίου. Η εκπόνηση της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος 2005 – Ιούνιος 2010. Η πειραματική προσέγγιση του θέματος έγινε μέσω δύο προτεινόμενων σχεδίων απομάκρυνσης του μαγγανίου. Στο πρώτο σχέδιο αναφέρεται η οξειδωση ως μέθοδος απομάκρυνσης και στο δεύτερο, ο συνδυασμός των μεθόδων εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες, καταβύθισης ιζήματος υδροξειδίων και εκλεκτικής αναδιάλυσής του ιζήματος. Το ευρύ πεδίο έρευνας είχε ως αποτέλεσμα την ανάγκη για συνεργασία και καθημερινή επαφή με μεγάλο αριθμό μελών του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, καθιστώντας το χώρο και τους ανθρώπους, δεύτερο σπίτι και οικογένεια, αντίστοιχα.

Για το λόγο αυτό αισθάνομαι την ηθική υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που συνετέλεσαν στην αίσια έκβαση αυτής της προσπάθειας.

Ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα της Διδακτορικής Διατριβής μου κ. Σ. Αγατζίνη-Λεονάρδου, Καθηγήτρια του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, αναθέτοντας ένα τόσο σημαντικό θέμα. Η καθοδήγησή και οι πολύτιμες συμβουλές της σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας είχαν καταλυτική επίδραση στην εξέλιξη της Διατριβής. Περισσότερο όμως, νιώθω την ανάγκη να την ευχαριστήσω για την ανθρώπινη παρουσία της και τον τρόπο με τον οποίο συνέβαλε, τόσο στην επιστημονική μου εξέλιξη, όσο και στη διαμόρφωση στοιχείων της προσωπικότητάς μου.

Ευχαριστώ θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Δημήτριο Πάνια που με τίμησε με τη συνεργασία του, αρχικώς στη Διπλωματική Εργασία και τώρα στην παρούσα Διατριβή, βοηθώντας με να προχωρήσω ένα βήμα παρακάτω στο χώρο της έρευνας. Η ευρεία γνώση του στη Χημεία και, ιδιαίτερα, η μεταδοτικότητα του στη διδασκαλία αποτέλεσαν αρωγοί στην εξέλιξη και ολοκλήρωση της εργασίας μου.

Ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια κ. Θεοδώρα Περράκη για την πολύτιμη συμβολή της στις ορυκτολογικές αναλύσεις των ιζημάτων, κυρίως όμως για την ευγενική παρουσία της και την προθυμία της να με διδάξει ανά πάσα στιγμή.

Οι κύριοι Π. Ουσταδάκης, Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π., και Π. Τσακιρίδης, Δρ. Χημικός Μηχανικός, αποτέλεσαν τον πυρήνα των συνεργατών μου κατά το χρονικό διάστημα εκπόνησης της Διατριβής. Θέλω να τους ευχαριστήσω με όλη μου τη δύναμη, για τη συνεργασία, τη βοήθεια και, πρωτίστως, την υπομονή τους, αναγνωρίζοντας την πολύτιμη παρουσία τους στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τη συνάδελφο κ. Παυλίνα Κούση, Μηχανικό Μεταλλείων – Μεταλλουργό Ε.Μ.Π., για την ανεκτίμητη συμβολή της στην προσπάθειά μου, σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο. Ακολουθώς, θέλω να ευχαριστήσω τους συναδέλφους κ. Μαρία Γρέγου, Ρόζα Βιδάλη, Παναγιώτη Γαρόζη και Μάνο Τσιαβό που στάθηκαν δίπλα μου ανθρώπινα και με πολλή υπομονή σε όλη αυτή τη διαδικασία.

Με ιδιαίτερη θερμότητα επιθυμώ να ευχαριστήσω τις φίλες μου κ. Ρένα Καρούμπα, Ιωάννα Πρασσά και Φανή Σιάτρα, κυρίως, γιατί με βοήθησαν να μη χάσω τον εαυτό μου, στην προσπάθεια να βρω το στόχο μου.

Στην οικογένειά μου, θέλω να πω το πιο μεγάλο ευχαριστώ. Εκείνη αποτέλεσε ανεξάντλητη πηγή δύναμης στις περιόδους που τα δικά μου αποθεματικά μειώνονταν κατακόρυφα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ειδικό Λογαριασμό Αξιοποίησης Κονδυλίων Ε.Μ.Π. για την υποτροφία που μου παρείχε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου και τη Συγκλητική Επιτροπή Βασικής Έρευνας, για τη χρηματοδότηση στο πλαίσιο του προγράμματος Κ. Καραθοδωρή.

Ασημίνα Κατσιάπη

Μάρτιος 2011

Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος	i
Πίνακας περιεχομένων	v
Περίληψη.....	xi
Extended abstract.....	xvii
Εισαγωγή.....	1
Το μαγγάνιο ως χημικό στοιχείο	7
2.1 Ιστορικά στοιχεία.....	7
2.2 Οι ιδιότητες του μαγγανίου.....	9
2.2.1. Γενικές φυσικοχημικές ιδιότητες του μαγγανίου	9
2.2.1.1 Το δισθενές μαγγάνιο Mn^{2+}	11
2.2.1.2 Το τρισθενές μαγγάνιο Mn^{3+}	12
2.2.1.3 Το τετρασθενές μαγγάνιο Mn^{4+}	13
2.2.1.4 Το πεντασθενές μαγγάνιο Mn^{5+} , το εξασθενές Mn^{6+} και το επτασθενές Mn^{6+}	14
2.2.1.5 Τα σύμπλοκα του μαγγανίου	14
2.2.2 Ο βιολογικός ρόλος του μαγγανίου στον ανθρώπινο οργανισμό και τη φύση	18
2.3 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του μαγγανίου	18
2.3.1 Κοιτάσματα μαγγανίου στην Ελλάδα.....	23
2.4 Χρήσεις.....	24
Ο ρόλος του μαγγανίου στη μεταλλουργία των λατεριτών.....	27
3.1 Γενικά.....	27
3.2 Ανασκόπηση μεθόδων επεξεργασίας λατεριτών	28

3.3	Η Μέθοδος HELLAS (Heap Leaching LateriteS).....	31
3.3.1	Χημισμός της εκχύλισης του λατερίτη σε σωρούς.....	32
3.4	Επίδραση της παρουσίας του μαγγανίου στην ανάκτηση νικελίου-κοβαλτίου.....	37

Η χημική καταβύθιση και η καταβύθιση μέσω οξείδωσης ως μέθοδοι απομάκρυνσης του μαγγανίου από διαλύματα.....41

4.1	Γενικά	41
4.2	Μελέτη της χημικής καταβύθισης του μαγγανίου.....	42
4.2.1	Μελέτη της καταβύθισης του μαγγανίου υπό την επίδραση του pH.....	44
4.2.1.1	Η υδρόλυση του μαγγανίου	45
4.2.1.2	Κατασκευή διαγραμμάτων κατανομής των ιόντων του μαγγανίου	49
4.2.1.3	Αξιολόγηση διαγραμμάτων κατανομής ιόντων και ποσοστιαίας καταβύθισης μαγγανίου.....	52
4.2.2	Μελέτη της καταβύθισης του μαγγανίου με τη μορφή υδροξειδίου ως πιθανής τεχνικής διαχωρισμού του από μεταλλοφόρα διαλύματα	53
4.3	Μελέτη της καταβύθισης του μαγγανίου μέσω οξείδωσης.....	61
4.3.1	Μέθοδοι οξειδωτικής καταβύθισης μαγγανίου	61
4.3.1.1	Οξείδωση του μαγγανίου μέσω ηλεκτρόλυσης.....	61
4.3.1.2	Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία μείγματος διοξειδίου του θείου/οξυγόνου (SO ₂ /O ₂).....	62
4.3.1.3	Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία διοξειδίου του χλωρίου (ClO ₂)/ χλωρικού οξέος(HClO ₃)	64
4.3.1.4	Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία υπερμονοθειικού οξέος (Caro's Acid, H ₂ SO ₅)	65
4.3.1.5	Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία όζοντος (O ₃)	66
4.3.1.6	Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία υπερμαγγανικού καλίου (KMnO ₄)	67
4.3.1.7	Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία νανοσωματιδίων αιματίτη.....	67
4.3.1.8	Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία οξυγόνου (O ₂).....	68
4.3.2	Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H ₂ O ₂) παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, ως προτεινόμενο οξειδωτικό μέσο για την οξείδωση του μαγγανίου	68
4.3.2.1	Φυσικές ιδιότητες και χρήσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου	69
4.3.2.2	Χημική συμπεριφορά του υπεροξειδίου του υδρογόνου	71
4.3.2.3	Το υπεροξείδιο του υδρογόνου υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και η παραγωγή ριζών υδροξυλίου	74
4.3.3	Θεωρητική μελέτη της οξείδωσης δισθενούς μαγγανίου σε	

υδατικό διάλυμα.....	79
4.3.3.1 Κατασκευή διαγραμμάτων κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει pH – pe	82
4.3.3.2 Αξιολόγηση διαγραμμάτων κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει pH-pe.....	89

Η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες ως μέθοδος απομάκρυνσης του μαγγανίου από διαλύματα..... 91

5.1 Γενικά.....	91
5.2 Η μέθοδος της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες.....	92
5.2.1 Η εξαγωγή μετάλλων με οργανικούς διαλύτες.....	94
5.2.1.1 Εξαγωγή.....	95
5.2.1.2 Καθαρισμός της οργανικής φάσης.....	97
5.2.1.3 Αναγέννηση της οργανικής φάσης	98
5.2.2 Χημική ταυτότητα της οργανικής φάσης και η σημασία επιλογής του σωστού οργανικού διαλύτη	99
5.2.2.1 Οργανικός διαλύτης.....	99
5.2.2.2 Διαλυτικό μέσο	101
5.2.2.3 Τροποποιητής φάσης	103
5.2.3 Επισκόπηση του συνολικού κυκλώματος εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες.....	103
5.2.4 Συστήματα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες.....	106
5.2.4.1 Όξινοι εξαγωγείς.....	107
5.2.5 Βασικά χαρακτηριστικά του μηχανισμού εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες.....	109
5.2.5.1 Η σημασία του pH ισορροπίας στην εξαγωγή	111
5.2.5.2 Η σημασία του συντελεστή κατανομής $D_{\text{Μεταλλού}}$ στην εξαγωγή.....	112
5.3 Η εξαγωγή του δισθενούς μαγγανίου με οργανικούς διαλύτες.....	114
5.3.1 Ο οργανικός διαλύτης δις(2-αιθυλ-εξυλ) φωσφορικό οξύ.....	115
5.3.2 Ο οργανικός διαλύτης δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) φωσφινικό οξύ.....	118
5.3.3 Ο οργανικός διαλύτης δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) μονο-θειο-φωσφινικό οξύ.....	122
5.3.4 Εφαρμογές της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες για την απομάκρυνση του μαγγανίου από θειικά διαλύματα κοβαλτίου-νικελίου.....	127

Οξειδωτική καταβύθιση δισθενούς μαγγανίου ως πυρολουσίτη με υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας –

Πειραματική προσέγγιση.....	135
6.1 Γενικά	135
6.2 Σχεδιασμός και ανάλυση της πειραματικής προσέγγισης	136
6.2.1 Διενέργεια προκαταρκτικών πειραματικών δοκιμών	137
6.2.2 Η χρήση του Παραγοντικού Σχεδιασμού και Ανάλυσης των πειραμάτων στη διερεύνηση της απομάκρυνσης του μαγγανίου από θειικό διάλυμα.....	137
6.2.3 Χημικά αντιδραστήρια και πειραματική διάταξη	138
6.2.4 Πειραματική διαδικασία	141
6.3 Δεδομένα προκαταρκτικών δοκιμών	142
6.4 Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν ^ο 1.....	143
6.4.1 Μελέτη της απόκρισης καταβύθισης μαγγανίου στον 1 ^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό	146
6.5 Παραγοντικός σχεδιασμός Ν ^ο 2.....	146
6.5.1 Μελέτη της απόκρισης καταβύθισης μαγγανίου στο 2 ^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό	149
6.6 Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν ^ο 3.....	149
6.6.1 Μελέτη της απόκρισης καταβύθισης μαγγανίου στον 3 ^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό	152
6.7 Πειραματικός Σχεδιασμός Ν ^ο 4	152
6.7.1 Μελέτη της επίδρασης της προσθήκης οξειδίου του τιτανίου TiO ₂ , ως καταλύτη, στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου	153
6.7.2 Μελέτη της επίδρασης της προσθήκης φύτρων πυρολουσίτη, στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου.....	154
6.8 Χαρακτηρισμός ιζημάτων.....	155
6.8.1 Μελέτη των ιζημάτων που προέκυψαν από τις δοκιμές των Παραγοντικών Σχεδιασμών 1-3	156
6.8.2 Μελέτη των ιζημάτων που προέκυψαν από τις δοκιμές του πειραματικού σχεδιασμού Ν ^ο 4	159
6.9 Συζήτηση αποτελεσμάτων	165

Εξαγωγή του μαγγανίου με οργανικούς διαλύτες και διαχωρισμός του από τα χρήσιμα μέταλλα με αμμωνιακή εκχύλιση ιζήματος μεικτών υδροξειδίων –

Πειραματική προσέγγιση.....	171
------------------------------------	------------

7.1 Γενικά	171
------------------	-----

7.2	Σχεδιασμός και ανάλυση της πειραματικής προσέγγισης.....	172
7.2.1	<i>Προετοιμασία διαλύματος εκχύλισης</i>	173
7.2.2	<i>Διενέργεια προκαταρκτικών δοκιμών</i>	175
7.2.3	<i>Χημικά αντιδραστήρια και πειραματική διάταξη</i>	175
7.2.3.1	Πειραματικές δοκιμές με τη μέθοδο εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες	175
7.2.3.2	Πειραματικές δοκιμές καταβύθισης μεικτού ιζήματος υδροξειδίων του κοβαλτίου και του μαγγανίου	178
7.2.3.3	Πειραματικές δοκιμές εκλεκτικής εκχύλισης του μεικτού ιζήματος υδροξειδίων προς ανάκτηση του κοβαλτίου.....	178
7.2.4	<i>Πειραματική διαδικασία</i>	179
7.3	Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν ^ο 1	180
7.3.1	<i>Αποτελέσματα εξαγωγής μαγγανίου, κοβαλτίου και μαγνησίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272</i>	182
7.3.1.1	Μελέτη της απόκρισης εξαγωγής μαγγανίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272	186
7.3.1.2	Μελέτη της απόκρισης εξαγωγής κοβαλτίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272	188
7.3.1.3	Μελέτη της απόκρισης εξαγωγής μαγνησίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272	190
7.4	Καθαρισμός της φορτωμένης οργανικής φάσης με τα μέταλλα μαγγάνιο, κοβάλτιο και μαγνήσιο	190
7.5	Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν ^ο 2	191
7.5.1	<i>Αποτελέσματα ανάκτησης μαγγανίου, κοβαλτίου και μαγνησίου στην υδατική φάση, κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης</i>	193
7.5.1.1	Μελέτη της απόκρισης της ανάκτησης μαγγανίου στην υδατική φάση από την αναγέννηση της οργανικής φάσης του διαλύτη Cyanex 272	196
7.5.1.2	Μελέτη της απόκρισης της ανάκτησης κοβαλτίου στην υδατική φάση από την αναγέννηση της οργανικής φάσης του διαλύτη Cyanex 272	198
7.5.1.3	Μελέτη της απόκρισης της ανάκτησης μαγνησίου στην υδατική φάση από την αναγέννηση της οργανικής φάσης του διαλύτη Cyanex 272	200
7.6	Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν ^ο 3	201
7.6.1	<i>Αποτελέσματα εξαγωγής μαγγανίου και κοβαλτίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302</i>	202
7.6.1.1	Μελέτη των αποκρίσεων εξαγωγής μαγγανίου-κοβαλτίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302.....	206
7.7	Καθαρισμός φορτωμένης οργανικής φάσης	207

7.8	Παραγοντικός Σχεδιασμός N° 4.....	208
7.8.1	<i>Αποτελέσματα ανάκτησης μαγγανίου και κοβαλτίου στην υδατική φάση, κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης</i>	209
7.8.1.1	Μελέτη της απόκρισης της ανάκτησης μαγγανίου στην υδατική φάση από την αναγέννηση της φορτωμένης οργανικής φάσης Cyanex 302.....	212
7.8.1.2	Μελέτη της απόκρισης της ανάκτησης κοβαλτίου στην υδατική φάση από την αναγέννηση της φορτωμένης οργανικής φάσης Cyanex 302.....	212
7.9	Καταβύθιση μεικτού ιζήματος μαγγανίου και κοβαλτίου	213
7.10	Παραγοντικός Σχεδιασμός N°5.....	214
7.10.1	<i>Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών καταβύθισης μεικτού ιζήματος μαγγανίου-κοβαλτίου</i>	216
7.10.1.1	Μελέτη των αποκρίσεων της καταβύθισης μαγγανίου (%) και της καταβύθισης κοβαλτίου (%).....	218
7.11	Αμμωνιακή εκχύλιση μεικτού ιζήματος μαγγανίου–κοβαλτίου.....	218
7.12	Παραγοντικός Σχεδιασμός N°6.....	220
7.12.1	<i>Μελέτη της απόκρισης ανάκτησης του κοβαλτίου στο διάλυμα εκχύλισης αμμωνιακής σύστασης</i>	223
7.13	Χαρακτηρισμός ιζημάτων.....	224
7.13.1	<i>Μεικτό ίζημα μαγγανίου-κοβαλτίου</i>	224
7.13.2	<i>Χαρακτηρισμός υπολειμματος αμμωνιακής εκχύλισης ιζήματος υδροξειδίων Mn^{2+}-Co^{2+}</i>	229
7.14	Συζήτηση αποτελεσμάτων	233
7.14.1	<i>Η σημασία του σταδίου καθαρισμού πριν την εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες</i>	245
7.14.2	<i>Προτεινόμενο διάγραμμα ροής για τη 2^η πειραματική προσέγγιση</i>	247
	Γενικά συμπεράσματα	249
	Βιβλιογραφία	253
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. Υπολογισμός συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2)	263

Περίληψη

Το μαγγάνιο (Mn) είναι ένα μέταλλο το οποίο βρίσκεται σε αφθονία στο στερεό φλοιό της γης, ακολουθώντας, σε σειρά εμφάνισης, συστατικά όπως το οξυγόνο, το πυρίτιο, το αργίλιο και ο σίδηρος. Ο ιδιαίτερος βιολογικός ρόλος του αλλά και η συμμετοχή του σε πολλούς τομείς τις βιομηχανίας το κατατάσσουν σε ένα από τα σπουδαιότερα μέταλλα, καθιστώντας την έρευνα γύρω από αυτό ιδιαίτερης σημασίας. Κατά τα τελευταία χρόνια, η παγκόσμια ζήτηση για μαγγάνιο βαίνει αυξανόμενη, ακολουθώντας, κυρίως, την ανοδική πορεία παραγωγής χάλυβα. Η ίδια εικόνα παρουσιάζεται στην παραγωγή του νικελίου δημιουργώντας έτσι ένα συσχετισμό ανάμεσα στους κύκλους παραγωγής των δύο μετάλλων. Πέραν αυτού όμως, το μαγγάνιο εμπλέκεται άμεσα στην υδρομεταλλουργική παραγωγή του νικελίου καθώς συναντάται στο κυοφορούν διάλυμα, ως ανεπιθύμητο ιόν. Για την ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου από το μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιώντας, είτε ηλεκτρόλυση είτε χημική καταβύθιση, είναι επιθυμητή η απομάκρυνση του μαγγανίου καθώς η παρουσία του δυσχεραίνει τη λειτουργία του κυκλώματος εξαγωγής Ni-Co καθώς επιβαρύνει τόσο το λειτουργικό κόστος, όσο και την ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Στην Ελλάδα, και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Ε.Μ.Π., έχει αναπτυχθεί μία μέθοδος ανάκτησης νικελίου και κοβαλτίου από φτωχούς λατερίτες, που δεν μπορούν να αξιοποιηθούν οικονομικά με τις σήμερα εφαρμοζόμενες πυρομεταλλουργικές μεθόδους γνωστή ως μέθοδος HELLAS. Το μαγγάνιο, στη δισθενή του μορφή, είναι συστατικό των νικελιούχων φάσεων των ελληνικών λατεριτών (χλωρίτη, ιλλίτη, σερπεντίνη, κρονστεντίτη) και διαλύεται κατά τη φάση της εκχύλισης των μεταλλευμάτων αυτών με θειικό οξύ. Η παρουσία του μαγγανίου στο μεταλλοφόρο διάλυμα αντιμετωπίζεται κατά

περίπτωση στην παγκόσμια υδρομεταλλουργική παραγωγή του νικελίου, χωρίς να έχει τεθεί σε εφαρμογή μία ολοκληρωμένη διεργασία για την πλήρη απομάκρυνσή του. Με αυτό ως δεδομένο και απώτερο σκοπό την περαιτέρω ανάπτυξη της μεθόδου HELLAS, αποφασίστηκε η μελέτη του συγκεκριμένου θέματος στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή.

Πιο συγκεκριμένα, ο στόχος της παρούσας εργασίας ήταν να διερευνηθεί η δυνατότητα απομάκρυνσης του μαγγανίου από θειικά διαλύματα νικελίου και κοβαλτίου. Αυτό πραγματοποιήθηκε προτείνοντας δύο πειραματικές προσεγγίσεις που περιέλαβαν τις ακόλουθες διεργασίες:

- ✓ Οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τετρασθενές και καταβύθισή του με τη μορφή του πυρολουσίτη, με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού μέσου, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- ✓ Εξαγωγή του δισθενούς μαγγανίου με τους οργανικούς διαλύτες Cyanex 272 και 302, καταβύθισή του ως μεικτού ιζήματος με κοβάλτιο και απομάκρυνσή του, ως υπολείμματος αμμωνιακής εκχύλισης του μεικτού ιζήματος κοβαλτίου-μαγγανίου.

Το σύστημα H_2O_2 / ακτινοβολίας UV, εφαρμόζεται με επιτυχία στην κατεργασία υγρών οργανικών αποβλήτων που επιτυγχάνεται με οξείδωση του οργανικού φορτίου τους μέσω των παραγόμενων ριζών υδροξυλίου OH^\cdot , το δεύτερο, κατά σειρά ισχύος, οξειδωτικό μέσο, μετά το φθόριο. Οι πειραματικές δοκιμές οξείδωσης πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο Παραγοντικού Σχεδιασμού. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν το δυναμικό υδρογόνου (pH), η αναλογία μεταξύ των συγκεντρώσεων μαγγανίου και υπεροξειδίου του υδρογόνου, καθώς και ο χρόνος, ενώ σε επόμενο πειραματικό στάδιο, μελετήθηκε και η επίδραση καταλύτη TiO_2 και φύτρων πυρολουσίτη (MnO_2) στη συμπεριφορά του συστήματος.

Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε συνθετικό διάλυμα Mn^{2+} έχοντας ως στόχο, τον προσδιορισμό του μηχανισμού οξείδωσης ώστε η έρευνα να επεκταθεί σε μεικτά συνθετικά διαλύματα ως προσομοίωση των πραγματικών λατεριτικών διαλυμάτων και τελικώς, σε πραγματικά διαλύματα εκχύλισης. Στις δεδομένες συνθήκες πειραματισμού, κατέστη δυνατή η μερική οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τρισθενές υπό τη μορφή του χαουσμανίτη (Mn_3O_4), ενός κρυσταλλικού και ευκόλως διηθημένου ιζήματος. Το μέγιστο ποσοστό καταβύθισης, περίπου 10%, σημειώθηκε σε συνθήκες

pH = 9,5 με λόγο συγκεντρώσεων υπεροξειδίου του υδρογόνου και μαγγανίου $\Lambda = 6:1$ και πειραματικό χρόνο $t = 6$ ώρες. Ο καθοριστικός παράγοντας ήταν το pH του οποίου η αύξηση της τιμής είχε σε κάθε περίπτωση είχε θετική επίδραση στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου. Η παρουσία α) οξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ως καταλύτη και β) φύτρων πυρολουσίτη είχαν μικρή θετική επίδραση στο ποσοστό καταβύθισης, χωρίς να επηρεαστεί η οξειδωτική βαθμίδα του μαγγανίου, στο προϊόν καταβύθισης.

Η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες (Solvent Extraction) είναι μία τεχνική ευρέως χρησιμοποιούμενη κατά την υδρομεταλλουργική ανάκτηση πολλών μετάλλων, μεταξύ αυτών του νικελίου του χαλκού και του ψευδαργύρου. Η μέθοδος αυτή έχει ενταχθεί στο διάγραμμα ροής της μεθόδου HELLAS για το διαχωρισμό νικελίου και κοβαλτίου, με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272. Η εκτέλεση του προτεινόμενου σχεδίου έγινε χρησιμοποιώντας πραγματικό διάλυμα εκχύλισης ελληνικών λατεριτών, ώστε να προκύψουν σαφή συμπεράσματα για την πρακτική εφαρμογή του. Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο Παραγοντικού Σχεδιασμού. Η σύσταση του μεταλλοφόρου διαλύματος μετά την απομάκρυνση σιδήρου, αλουμινίου και χρωμίου είχε ως εξής: $\text{Ni}^{2+} = 3,64 \text{ g/l}$, $\text{Co}^{2+} = 0,33 \text{ g/l}$, $\text{Mn}^{2+} = 0,76 \text{ g/l}$ και $\text{Mg}^{2+} = 5,85 \text{ g/l}$.

Στο αρχικό στάδιο αυτής της προσέγγισης χρησιμοποιήθηκε ο οργανοφωσφινικός διαλύτης Cyanex 272 (δισ(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) φωσφινικό οξύ) ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός του νικελίου παρουσία κοβαλτίου, μαγγανίου και μαγνησίου. Η απόδοση του οργανικού διαλύτη κρίθηκε αποδοτική καθώς, σε pH εξαγωγής 5.5, συγκέντρωση Cyanex 272 στην οργανική φάση 20% κ.ο και θερμοκρασία 40 °C μπορούν να εξαχθούν τα μέταλλα Mn^{2+} , Co^{2+} και Mg^{2+} σε ποσοστά 99,6%, 98,7% και 98,5% αντίστοιχα, σε ένα στάδιο μη συνεχούς διεργασίας. Στις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε ως αραιωτικό η κηροζίνη, ενώ ο λόγος φάσεων υδατική προς οργανική (Y/O) ήταν 1/1. Το ποσοστό συνεξαγωγής του νικελίου δεν ξεπέρασε το 0,3% στις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Με την κατασκευή των διαγραμμάτων McCabe-Thiele για την εξαγωγή με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272 προσδιορίστηκε ότι, στις δεδομένες συνθήκες, το μαγγάνιο εξάγεται σε συνεχές κύκλωμα σε δύο στάδια, ενώ για ταυτόχρονη εξαγωγή των τριών μετάλλων απαιτούνται τρία στάδια, σε λόγο φάσεων Y:O = 2:1

Κατόπιν χρησιμοποιήθηκε ο θειοφωσφινικός διαλύτης Cyanex 302 (δισ(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) μονο-θειο-φωσφινικό οξύ) με στόχο την ταυτόχρονη εκλεκτική δέσμευση μαγγανίου-κοβαλτίου έναντι του μαγνησίου. Η χρήση του θειοφωσφινικού

εξαγωγέα Cyanex 302 για την ταυτόχρονη εξαγωγή Mn-Co παρουσία Mg απέδωσε υψηλά ποσοστά εξαγωγής, επιβεβαιώνοντας την εκλεκτικότητα του έναντι του μαγνησίου. Σε pH εξαγωγής 5,0, συγκέντρωση Cyanex 302 στην οργανική φάση 20% κ.ο και θερμοκρασία 40 °C εξάγονται τα μέταλλα Mn^{2+} και Co^{2+} σε ποσοστά 99,7% και 99,6% αντίστοιχα, σε ένα στάδιο. Στις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε ως αραιωτικό η κηροζίνη, ενώ ο λόγος φάσεων Y/O ήταν 1/1. Το ποσοστό συνεξαγωγής του μαγνησίου δεν ξεπέρασε το 0,05% στις δεδομένες πειραματικές συνθήκες. Τα διαγράμματα McCabe-Thiele που προέκυψαν από την κατασκευή ισόθερων εξαγωγής, προσδιόρισαν ότι για την εξαγωγή με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302, στις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας συνεχούς κυκλώματος το μαγγάνιο μπορεί να εξαχθεί σε δύο στάδια, σε λόγο φάσεων Y:O = 2:1. Για την ταυτόχρονη εξαγωγή των δύο μετάλλων απαιτούνται, επίσης, δύο στάδια

Στο τελικό στάδιο του προτεινόμενου σχεδίου, προέκυψε ένα διμεταλλικό διάλυμα κοβαλτίου-μαγγανίου. Αυτό υποβλήθηκε σε σταδιακή εξουδετέρωση με διάλυμα NaOH 5M παραλαμβάνοντας, ως προϊόν, ένα ίζημα μεικτών υδροξειδίων μαγγανίου κοβαλτίου. Στο επόμενο στάδιο, το ίζημα αυτό εκχυλίστηκε με διάλυμα αμμωνίας-ανθρακικού αμμωνίου ($NH_3-(NH_4)_2CO_3$) ώστε, με την εκλεκτική αναδιάλυση του κοβαλτίου και την παραμονή του μαγγανίου στο ίζημα, να εξασφαλιστεί ο τελικός διαχωρισμός των μεταλλικών στοιχείων. Οι πειραματικές δοκιμές διεξήχθησαν στο πλαίσιο Παραγοντικού Σχεδιασμού. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, προέκυψε ότι σε pH = 10.5 και T= 40 °C το μαγγάνιο και το κοβάλτιο καταβυθίζονται σχεδόν πλήρως, σε ποσοστά 99,5% και 99,7%, αντίστοιχα. Το παραγόμενο ίζημα μεικτών υδροξειδίων μαγγανίου-κοβαλτίου έχει χημική σύσταση Mn^{2+} : 21,84% και Co^{2+} : 11,3%. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εντοπίζονται είναι Mn_3O_4 (χαουσμανίτης), γ - Mn_3O_4 και $CoMn_2O_4$ ενώ τα $Co(OH)_2$ και $Mn(OH)_2$ (πυροχρωίτης) εντοπίζονται σε μικρή έκταση.

Η εκχύλιση του ιζήματος μεικτών υδροξειδίων μαγγανίου- κοβαλτίου προτείνεται με διάλυμα $NH_3/(NH_4)_2CO_3$ με σύσταση $NH_3/(NH_4)_2CO_3 = 200/200$ g/l και αναλογία στερεών/ υγρών = 10% βάρος κατ' όγκον. Σε αυτές τις συνθήκες δύναται να λάβει χώρα εκλεκτική εκχύλιση του κοβαλτίου σε ποσοστό 93%, ενώ το ποσοστό αναδιάλυσης του μαγγανίου είναι μικρότερο από 0,05%. Στο τέλος της διεργασίας το κοβάλτιο μπορεί να ανακτηθεί ηλεκτρολυτικά ή ως ίζημα. Το υπόλειμμα της αμμωνιακής εκχύλισης επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό για τον διαχωρισμό των δύο μετάλλων, καθώς οι μοναδικές ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν είναι ο χαουσμανίτης και ο ροδοχρωσίτης ($MnCO_3$).

Εν κατακλείδι, η δεύτερη πειραματική προσέγγιση απομάκρυνσης του μαγγανίου ολοκληρώθηκε με επιτυχία, εκπληρώνοντας τον αρχικό στόχο. Εκτιμάται ότι η προτεινόμενη μέθοδος πληροί τις προϋποθέσεις για πρακτική εφαρμογή της σε ανώτερη κλίμακα. Αναφορικά με την πρώτη προταθείσα προσέγγιση, η χρήση του συστήματος H_2O_2 / ακτινοβολίας UV κρίθηκε ανεπαρκής για την επίτευξη του προσδοκώμενου στόχου, που ήταν η αποτελεσματική απομάκρυνση του μαγγανίου.

Extended abstract

Manganese is found in abundance in the earth's crust, following elements such as oxygen, silicate, aluminum and iron. It is also a very important metal in human life and industry. Proving the latter, manganese's range of industrial application extends from Agriculture to Zinc, in spite of the fact that 90% of its global production is consumed in steel making. The remaining 10% is involved in a wide spectrum of industrial products such as colorants, bleaching products, glasswork, ceramics, special alloys, oxidants, de-oxidants, pharmaceuticals, nutrients, pesticides, fertilizers, catalysts, batteries and many more. In recent years, the world manganese demand has been driven by soaring steel production.

Manganese is found as an impurity in many hydrometallurgical processes and needs to be removed both for maintaining the economic viability of these methods and complying with the environmental guidelines for discharge of the waste streams. Among these hydrometallurgical processes is the nickel-cobalt extraction from laterites, through acid leaching, for which the world mineral industry is experiencing an unprecedented interest.

In recent years, an increasing world demand for nickel and cobalt has motivated the development of processes for the hydrometallurgical treatment of nickel – cobalt laterite ores. In all of the proposed methods, manganese is one of the impurities that are leached together with nickel and cobalt and disposed in the subsequent separation processes. In any case, the object of research has been the removal of impurities, including manganese, thus different strategies for the separation of this specific impurity have been applied in each project. Nevertheless, all purification methods proposed remain in a trial level and the common practice for dealing with manganese involves its presence in the electrowinning

circuit, along with cobalt, where manganese is oxidized at the anode to Mn^{4+} and results in the precipitation of MnO_2 that can be physically removed. This, of course, aggravates the operational cost in terms of higher consumption of electrical energy and frequent stops of the electrowinning circuit for maintenance.

The Laboratory of Metallurgy of the National Technical University of Athens has developed and patented a novel integrated hydrometallurgical method, suitable to treat low- grade nickel oxide ores efficiently and economically. The first stage of the so called HELLAS method (HEap Leach Laterites) is heap leaching with diluted sulphuric acid. Manganese, in its bivalent form, is found in the nickel-bearing phases of the Greek laterites (chlorite, illite, serpentine, etc), dissolves during the leaching stage of these ores with sulphuric acid and, finally, reports to the cobalt –nickel loaded liquor destined for precipitation or electrowinning. In this case, also, the removal of manganese from the leach solution, in a prior stage, has been an issue.

The present study proposed two experimental approaches for the removal of manganese from nickel-cobalt sulphate leach liquors. These are

- ✓ The oxidative precipitation of bivalent manganese as pyrolusite with hydrogen peroxide under the influence of ultraviolet radiation
- ✓ The extraction of manganese by means of solvent extraction using Cyanex 272 and Cyanex 302 and subsequent co-precipitation with cobalt as mixed hydroxides residue, which is released with ammonia/ ammonium carbonate solution, leaving manganese in the leach residue.

The system H_2O_2/UV radiation is widely applied in the area of organic waste treatment. The photochemical decomposition of hydrogen peroxide, in the presence of ultraviolet radiation, results in the generation of the strongly oxidation agent hydroxyl radical (OH^\cdot), which can oxidize the organic pollutants into environmentally harmless compounds. In the present study, the aim was to investigate the applicability of this system to inorganic solutions, such as the sulphate leach liquors and, moreover, the possibility of oxidizing bivalent manganese to tetravalent with hydroxyl radicals and remove it as pyrolusite.

The experimentation involved the use of a synthetic solution of manganese ($C_{Mn}=0.054M$). Factorial Design and statistical analysis were applied in order to determine the interactions of the oxidation factors namely pH, time and the manganese/ hydrogen peroxide concentration ratio. The results showed that bivalent manganese can be oxidized to trivalent, under the specified experimental conditions, while it precipitates as hausmanite (Mn_3O_4) and thus, can be removed from the solution as a crystalline sediment. Although the oxidation potential produced in the system initiated the precipitation of manganese in a weak acid environment (pH=6.5), the maximum precipitation percentage (~10%) was observed at pH=9.5, $C_{H_2O_2} : C_{Mn^{2+}} = 6:1$ and experimental time of 6 hours. Further increase of pH was not studied as the original aim was the successful oxidation of manganese at low pH, while it is known to precipitate spontaneously over pH 11, as mixed hydroxide.

However, the possible effect of two other factors was taken into consideration, in terms of improving the precipitation percentage and increasing the oxidation state of the precipitated manganese. These factors were related to the presence of pyrolusite seeds and TiO_2 as a catalyst. The results showed that the presence of pyrolusite seeds had a slight positive effect on the precipitation percentage, while the presence of the catalyst had no effect at all. Both agents had no effect on the oxidation state of the precipitated manganese or the precipitated phase.

It is well known that the use of solvent extraction, as a unit operation in hydrometallurgy, extends to a wide range of metals from a variety of feed material, including low grade ores, scrap and waste, and dilute aqueous solutions. The flowsheet of the HELLAS method has included the stage of solvent extraction and, upon this was based the second experimental approach for the removal of manganese from sulphate leach solution. The leach liquor which was used during experimentation, had been produced by heap leaching of Greek nickel oxide ore with dilute sulphuric acid (1 M). The leach liquor was first pre-neutralised by $CaCO_3$ to pH=1.1, at ambient temperature. After that, the composition of the pregnant solution was $Ni^{2+} = 3.64$ g/l, $Co^{2+} = 0.36$ g/l, $Mn^{2+} = 0.91$ g/l and $Mg^{2+} = 7.95$ g/l.

Initially, the pregnant solution reacted with the organic extractant Cyanex 272. At this stage cobalt, manganese and magnesium were simultaneously extracted by Cyanex 272, leaving nickel in solution. High percentages of manganese, cobalt and magnesium

extraction in the organic phase were obtained (99,6%, 98,7% and 98,5% respectively), a fact that proves the applicability of Cyanex 272 to the simultaneous extraction of Mn^{2+} , Co^{2+} and Mg^{2+} from sulphate solutions, in the presence of Ni^{2+} . Nickel co-extraction did not exceed 0.3 %, under the present experimental conditions. This nickel could be easily scrubbed out. As Cyanex 272 proved to be an efficient extractant for the simultaneous extraction of manganese, cobalt and magnesium in the presence of nickel from sulphate solutions, a McCabe-Thiele diagram was constructed for Mn^{2+} , Co^{2+} and Mg^{2+} with the above reagent and the number of counter-current stages required was predicted. Cobalt, manganese and magnesium extraction isotherms were determined at the following conditions: Cyanex 272 concentration: 20 %, pH: 5.5 and T: 40 °C. These conditions were found to be optimum using statistical analysis of experiments. McCabe-Thiele diagrams indicated two stages for cobalt and manganese and three stages for magnesium extraction, at a phase ratio $A/O = 2.0$. The loaded Cyanex 272 organic phase was then stripped by diluted sulphuric acid.

Subsequently, manganese and cobalt were extracted from magnesium by Cyanex 302. High percentages of manganese and cobalt extraction in the organic phase were obtained (99,7% and 99,6%, respectively). Magnesium co-extraction reached 0.05 %, under the present experimental conditions and it was easily scrubbed out. Manganese and cobalt extraction isotherms, by Cyanex 302, were determined at the following conditions: Cyanex 302 concentration: 20 %, pH: 5.0 and T: 40 °C. These conditions were found to be optimum using statistical analysis of experiments. The McCabe-Thiele diagrams indicated two stages for cobalt and manganese extraction, at a phase ratio $A/O = 2.0$. The loaded with cobalt and manganese organic phase was stripped by diluted sulphuric acid.

The combined stream of cobalt and manganese, after stripping the loaded Cyanex 302, was treated with diluted NaOH for Mn and Co precipitation as hydroxides. After this stage, the mixed precipitate was re-leached with ammonia/ammonium carbonate solution, aiming to the final separation of the above metals.

Cobalt and manganese precipitation was based on the statistical design and analysis of experiments, in order to determine the main effects and interactions of the precipitation factors, which were the pH at equilibrium and temperature. Mn and Co were precipitated as hydroxides at pH=10.5 and T=25 °C, using NaOH 5M as a neutralizing agent, by 99.7% and 99.6%, respectively. The main mineralogical phases were, Mn_3O_4 (Hausmannite),

γ - Mn_3O_4 and CoMn_2O_4 , while $\text{Co}(\text{OH})_2$ and $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (Pyrochroite) were also present as minor constituents.

Cobalt and manganese separation was based on the selective cobalt recovery by ammonia-ammonium carbonate leaching of the produced mixed hydroxide precipitate. The factors studied were the ammonia-ammonium carbonate concentration and the solid to liquid ratio. The cobalt recovery efficiency reached 93%. Mn_3O_4 (Hausmannite) was the main mineralogical phase of the leached residue, while MnCO_3 (Rhodochrosite) and Mn_2O_3 were also present. Small quantities of cobalt were also observed in the residue as CoMn_2O_4 .

In retrospect, the above suggested experimental approach for the removal of manganese from Ni-Co leach liquors was concluded with success and it is considered to be suitable for a large-scale operation. On the contrary, the initial experimental approach involving the oxidation system H_2O_2 / UV radiation was found to be inefficient and, thus, is not suggested as a method for the purification of Ni-Co leach liquors from manganese.

1

Εισαγωγή

Το μαγγάνιο (Mn) είναι ένα μέταλλο το οποίο βρίσκεται σε αφθονία στο στερεό φλοιό της γης ακολουθώντας, σε σειρά εμφάνισης, συστατικά όπως το οξυγόνο, το πυρίτιο, το αργίλιο και ο σίδηρος. Κατά τα τελευταία χρόνια, η ζήτηση του μαγγανίου έχει σημειώσει ραγδαία αύξηση εξαιτίας της συμμετοχής του σε πολύ σημαντικούς τομείς της βιομηχανίας. Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου μαγγανίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή ειδικών χαλύβων, δεσμεύοντας το 85-90% της παγκόσμιας ζήτησης, ενώ το υπόλοιπο αφορά σε παραγωγή κραμάτων ειδικών προδιαγραφών, παραγωγή χρωστικών, κατασκευή μπαταριών κ.α. Το γεγονός αυτό καθιστά την έρευνα σχετικά με το μέταλλο αυτό, ιδιαίτερης σημασίας.

Θεματικά, η παρούσα μελέτη σχετίζεται άμεσα με την ολοκληρωμένη υδρομεταλλουργική μέθοδο HELLAS (HEap Leaching LATERiteS), η οποία εφευρέθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας για την εξαγωγή νικελίου και κοβαλτίου από φτωχούς λατερίτες, που δεν μπορούν να αξιοποιηθούν οικονομικά με τις σήμερα εφαρμοζόμενες πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Το μαγγάνιο, στη δισθενή του μορφή, είναι συστατικό των νικελιούχων φάσεων των ελληνικών λατεριτών (χλωρίτη, ιλλίτη, σερπεντίνη, κρονστεντίτη) και διαλύεται κατά τη φάση της εκχύλισης των μεταλλευμάτων αυτών με θειικό οξύ. Το μεταλλοφόρο διάλυμα που παράγεται κατά την εκχύλιση περιέχει τα χρήσιμα μέταλλα, νικέλιο και κοβάλτιο, αλλά και ανεπιθύμητα μέταλλα, όπως σίδηρο,

αλουμίνιο, χρώμιο, μαγνήσιο και μαγγάνιο. Η απομάκρυνση των αρχικών τεσσάρων επιτυγχάνεται με χημική καταβύθισή τους ως κρυσταλλικών ιζημάτων, ευκόλως διηθηθέντων, σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία έως 95 °C. Έτσι, προκύπτει ένα μεταλλοφόρο διάλυμα νικελίου και κοβαλτίου με περιεκτικότητα σε μαγγάνιο η οποία κυμαίνεται στο 1 g/l.

Για την ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου από το μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης χρησιμοποιώντας, είτε ηλεκτρόλυση είτε χημική καταβύθιση, είναι επιθυμητή έως αναγκαία η απομάκρυνση του μαγγανίου. Αυτό βασίζεται στο γεγονός ότι, η παρουσία του μαγγανίου δυσχεραίνει τη λειτουργία του κυκλώματος εξαγωγής νικελίου -κοβαλτίου καθώς επιβαρύνει τόσο το λειτουργικό κόστος, όσο και την ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Οι προαναφερθείσες δυσμενείς επιπτώσεις του μαγγανίου αφορούν στην παρουσία του στην υδρομεταλλουργική κατεργασία τόσο του νικελίου όσο και άλλων μετάλλων, όπως ο χαλκός και ο ψευδάργυρος. Για αυτό, άλλωστε, αναφέρονται συστηματικά στη διεθνή βιβλιογραφία που πραγματεύεται αυτόν τον τομέα. Στη μεταλλουργία χαλκού και ψευδαργύρου έχουν προταθεί και εφαρμοστεί λύσεις για τον έλεγχο της παρουσίας του μαγγανίου στο μεταλλοφόρο διάλυμα. Ωστόσο, στην υδρομεταλλουργική παραγωγή του νικελίου η παρουσία του μαγγανίου, ως ανεπιθύμητου ιόντος στο κυοφορούν διάλυμα, παραμένει ως θέμα υψηλού ενδιαφέροντος, χωρίς μέχρι στιγμής να έχει τεθεί σε πλήρη εφαρμογή κάποια ολοκληρωμένη μέθοδος που να εξασφαλίζει τη συνολική απομάκρυνσή του.

Στο πλαίσιο της ερευνητικής προσπάθειας για την αναζήτηση μίας λύσης στο συγκεκριμένο θέμα, αναπτύχθηκε και η βασική ιδέα για την εκπόνηση της παρούσας Διατριβής. Πιο συγκεκριμένα, ο στόχος της Διατριβής ήταν να διερευνηθεί η δυνατότητα απομάκρυνσης του μαγγανίου από θειικά διαλύματα νικελίου και κοβαλτίου. Στο πλαίσιο της μελέτης για την εκπλήρωση του στόχου αυτού, δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή σε τρεις παράγοντες: α) την πρωτοτυπία της έρευνας β) την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος και γ) την δυνατότητα πρακτικής εφαρμογής της προτεινόμενης μεθόδου. Με τα ανωτέρω ως δεδομένα, αποφασίστηκε η προσέγγιση του θέματος με δύο διαφορετικούς τρόπους:

1. Οξειδωση του δισθενούς μαγγανίου και καταβύθισή του με τη μορφή του πυρολουσίτη, με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου υπό την επίδραση υπερϊόδους ακτινοβολίας, ως οξειδωτικού μέσου, σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος.
2. Εξαγωγή του δισθενούς μαγγανίου με τον οργανικούς διαλύτες Cyanex 272 και 302, εν συνεχεία, καταβύθισή του υπό μορφή μεικτού ιζήματος με κοβάλτιο και, τελικώς διαχωρισμός του από το κοβάλτιο, ως υπόλειμμα αμμωνιακής εκχύλισης του μεικτού ιζήματος

Το σύστημα H_2O_2 / ακτινοβολίας UV ανήκει σε μια κατηγορία μεθόδων αντιρρυπαντικού χαρακτήρα, τις Προηγμένες Οξειδωτικές Μεθόδους Απορρύπανσης (Advanced Oxidation Processes, AOP) με αντικείμενο την αποκατάσταση υγρών οργανικών αποβλήτων. Η δραστηριότητα του συστήματος, οφειλόμενη στην ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των παραγομένων ριζών υδροξυλίου OH^\cdot (hydroxyl radicals), δύναται να εξασφαλίσει την πλήρη οξειδωση και τελικώς, την αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων.

Η μία εκ των δύο πειραματικών προσεγγίσεων για την απομάκρυνση του μαγγανίου που προτάθηκε, αφορούσε στην διερεύνηση της δυνατότητας οξειδωσης του δισθενούς μαγγανίου σε τετρασθενές με τη βοήθεια των παραγομένων ριζών υδροξυλίου, ώστε αυτό να καταβυθιστεί ως πυρολουσίτης (MnO_2). Απώτερος σκοπός ήταν να συμβεί αυτό σε όσο το δυνατόν χαμηλότερο pH, ώστε αμφότερα τα μέταλλα, νικέλιο και κοβάλτιο, να παραμείνουν εν διαλύσει, χωρίς να επηρεαστούν από την οξειδωση και καταβύθιση του μαγγανίου. Έτσι, κατόπιν διηθήσεως αυτού του σταθερού ιζήματος το διάλυμα θα περιείχε μόνο τα χρήσιμα μέταλλα, εξασφαλίζοντας την καθαρότητα του τελικού προϊόντος, σε όποια μορφή αυτό παραλαμβάνόταν. Για την πειραματική εκτέλεση, αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί, εν πρώτοις, συνθετικό θειικό διάλυμα μαγγανίου ώστε να μελετηθεί και να διευκρινιστεί ο μηχανισμός οξειδωσης του μαγγανίου και, κατόπιν, να εφαρμοστεί σε πραγματικά διαλύματα για να διαπιστωθεί η αποδοτικότητά του. Επιπροσθέτως, εξετάστηκε και η χρήση βοηθητικών παραγόντων για την οξειδωση και συγκεκριμένα, καταλύτη και φύτρων πυρολουσίτη.

Η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες (Solvent Extraction) είναι μία τεχνική ευρέως χρησιμοποιούμενη στο πλαίσιο της υδρομεταλλουργικής παραγωγής πολλών μετάλλων, μεταξύ αυτών του νικελίου και των προαναφερθέντων χαλκού και ψευδαργύρου. Τα

τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται και σε κυκλώματα υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας μαγγανιούχων κονδύλων με στόχο την ανάκτηση των περιεχομένων σε αυτούς, μεταλλικών αξιών. Η μέθοδος αυτή έχει ενταχθεί στο διάγραμμα ροής της μεθόδου HELLAS για το διαχωρισμό νικελίου και κοβαλτίου, με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272. Θέτοντας το στάδιο αυτό της μεθόδου ως αφετηρία αναπτύχθηκε η δεύτερη πειραματική προσέγγιση. Σε αυτήν, ο στόχος ήταν η κλιμακωτή απομάκρυνση του μαγγανίου, χρησιμοποιώντας κατάλληλο συνδυασμό οργανικών διαλυτών και διεργασιών, ώστε να εξασφαλιστεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Ο πειραματικός έλεγχος έγινε χρησιμοποιώντας διάλυμα προερχόμενο από εκχύλιση ελληνικών λατεριτών, ώστε να προκύψουν σαφή συμπεράσματα τόσο για ενδεχόμενα προβλήματα στη διαδικασία, όσο και για τη δυνατότητα πρακτικής εφαρμογής σε μεγαλύτερη κλίμακα. Η σύσταση του διαλύματος μετά την απομάκρυνση σιδήρου, αλουμινίου και χρωμίου είχε ως εξής: Ni = 3,64 g/l, Co = 0,36 g/l, Mn = 0,91 g/l και Mg = 7,95 g/l.

Έτσι, διατηρήθηκε η επιλογή του οργανοφωσφινικού διαλύτη Cyanex 272 (δισ(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) φωσφινικό οξύ) ώστε, σε πρώτο στάδιο, να επιτευχθεί ο διαχωρισμός του νικελίου παρουσία κοβαλτίου, μαγγανίου και μαγνησίου. Κατόπιν χρησιμοποιήθηκε ο θειοφωσφινικός διαλύτης Cyanex 302 (δισ(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) μονο-θειο-φωσφινικό οξύ) με στόχο την ταυτόχρονη εκλεκτική δέσμευση μαγγανίου-κοβαλτίου έναντι του μαγνησίου. Το προκύπτον διμεταλλικό διάλυμα υποβλήθηκε σε σταδιακή εξουδετέρωση παραλαμβάνοντας, ως προϊόν, ένα ίζημα μεικτών υδροξειδίων μαγγανίου κοβαλτίου. Στο επόμενο στάδιο, το ίζημα αυτό εκχυλίστηκε με διάλυμα αμμωνίας-ανθρακικού αμμωνίου ($\text{NH}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3$) ώστε, με την εκλεκτική αναδιάλυση του κοβαλτίου και την παραμονή του μαγγανίου στο ίζημα, να εξασφαλιστεί ο τελικός διαχωρισμός των μεταλλικών στοιχείων.

Αμφότερες οι πειραματικές προσεγγίσεις προτείνονται για πρώτη φορά στην παρούσα Διατριβή, γεγονός ικανοποιεί την πρώτη προϋπόθεση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής που αφορά στην πρωτοτυπία του αντικειμένου έρευνας. Η δεύτερη προϋπόθεση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι η επιδίωξη ενός επιτυχούς αποτελέσματος. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε ενδελεχής μελέτη στην υφιστάμενη επιστημονική βιβλιογραφία σχετικά με το μαγγάνιο. Η μελέτη αυτή παρουσιάζεται στα Κεφάλαια 2 έως 5 της παρούσας εργασίας.

Αρχικώς, μελετάται το ίδιο το στοιχείο ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητες, τα

ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και την ορυκτολογική εμφάνισή του. Ιδιαίτερη βάση δόθηκε στην παρουσία του μαγγανίου στους σιδηρονικελιούχους λατερίτες και, κατ' επέκταση, στην εμπλοκή του στο υδρομεταλλουργικό κύκλωμα επεξεργασίας τους, ώστε να διευκρινιστεί πώς επιδρά στην ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής έρευνας σχετικά με τον τρόπο που εντάσσεται το μαγγάνιο στο πλαίσιο κάθε μίας από τις γενικές κατηγορίες, στις οποίες ανήκουν οι προτεινόμενες μέθοδοι για την απομάκρυνσή.

Αρχικώς εξετάζεται το θέμα της χημικής καταβύθισης του μαγγανίου και της καταβύθισης μέσω οξειδωσής του, σε επίπεδο υφισταμένων μεθόδων. Ακολούθως, μελετώνται ιδιότητες και εφαρμογές του προτεινόμενου οξειδωτικού μέσου, των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου και, μέσω βιβλιογραφικών δεδομένων, προσεγγίζεται θεωρητικώς, η οξειδωτική επίδρασή τους στο δυσθενές μαγγάνιο. Στη συνέχεια, η οξείδωση του μαγγανίου μελετάται ως προς τη θερμοδυναμική συμπεριφορά της, με στόχο την αναγνώριση των περιοχών σταθερότητας των διαφόρων ιόντων του μετάλλου αυτού, υπό την επίδραση διαφορετικών συνθηκών pH και οξειδωτικού δυναμικού. Συνολικά η μελέτη, επί αυτού το θέματος, είχε ιδιαίτερη σημασία καθώς, τα αποτελέσματα που προέκυψαν καθόρισαν τις συνθήκες πειραματισμού για το σχέδιο απομάκρυνσης του μαγγανίου από θειικό διάλυμα διά οξειδωσής του με υπεροξείδιο του υδρογόνου, παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας.

Τέλος, με αντίστοιχο τρόπο παρατίθενται και τα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής έρευνας που συνδέουν το μαγγάνιο με την τεχνική της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. Επιπλέον, γίνεται μια γενική ανασκόπηση των μεθόδων ως προς το θεωρητικό υπόβαθρό τους και, ακολούθως, επεξηγούνται τα κριτήρια επιλογής των χρησιμοποιηθέντων αντιδραστηρίων και η χημική τους αλληλεπίδραση με το μαγγάνιο.

Η τρίτη και τελευταία προϋπόθεση που αφορά στη δυνατότητα πρακτικής εφαρμογής μίας τουλάχιστον εκ των προτεινόμενων μεθόδων ικανοποιείται στο δεύτερο σκέλος της εργασίας. Στα Κεφάλαια 6-7 γίνεται περιγραφή των συνθηκών πειραματισμού, παρουσίαση των χρησιμοποιούμενων χημικών αντιδραστηρίων, παράθεση των πειραματικών αποτελεσμάτων, ορυκτολογική ανάλυση των παραχθέντων ιζημάτων και τέλος, συνολική αποτίμηση των πειραματικών ευρημάτων για αμφότερα τα προτεινόμενα σχέδια απομάκρυνσης του μαγγανίου. Η ακρίβεια στην πειραματική πρακτική και η ορθολογική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων διασφαλίστηκαν στα πλαίσια διεξαγωγής

τους με τις μεθόδους Παραγοντικού Σχεδιασμού (Factorial Design) και Ανάλυσης Πειραμάτων (Statistical Analysis of Experiments).

Η αμοιβαία συνεισφορά μεταξύ επισταμένης μελέτης του θεωρητικού υπόβαθρου και διασφάλισης της ορθότητας κατά την πειραματική προσέγγιση του υπό μελέτη θέματος καθόρισε, σε μεγάλο βαθμό, την έκβαση της έρευνας και για τα δύο προτεινόμενα σχέδια απομάκρυνσης του μαγγανίου. Έτσι, στο Κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται τα γενικά συμπεράσματα, βάσει των οποίων αξιολογούνται η καταλληλότητα και η αποδοτικότητα των δύο διεργασιών.

2

Το μαγγάνιο ως χημικό στοιχείο

2.1 Ιστορικά στοιχεία

“Mangania is the Greek word for magic or, in modern parlance, sorcery. If this is the root of the metal’s name, it reflects some reality in the biology of manganese which is rich in phenomena and lacking in guiding principles.”

G.C Cotzias, M.D

Τα πρώτα καταγεγραμμένα στοιχεία για το μαγγάνιο αφορούν στη χρήση του από ρωμαίους και αιγυπτίους υαλουργούς, στη βαφή και τον αποχρωματισμό υάλινων αντικειμένων. Η δυνατότητα των οξειδίων του, σε μικρές ή μεγάλες ποσότητες, να προσθέτει και να αφαιρεί χρώματα από υάλινες επιφάνειες στάθηκε αφορμή για τη δημιουργία μιας τεχνικής με ιδιαίτερη δυναμική και σταθερή παρουσία μέχρι τους νεότερους χρόνους. Αξίζει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι η χρωστική ικανότητα των οξειδίων του μαγγανίου φαίνεται να είναι γνωστή από την Λίθινη Εποχή, κρίνοντας από τοιχογραφίες σε σπήλαια της δυτικής Ευρώπης [1].

Η προέλευση της ονομασίας του μαγγανίου εξακολουθεί να είναι ασαφής ακόμη και σήμερα, παρόλο που η παρουσία του είναι γνωστή από την αρχαιότητα. Η επικρατέστερη

θεωρία αναφέρει ότι στην περιοχή της Μαγνησίας είχαν ανακαλυφθεί δύο σκουρόχρωμα ορυκτά τα οποία, αρχικώς, έλαβαν αμφοτέρα την ονομασία *Magnes* (Μάγνης). Κατόπιν, και με παρατήρηση της διαφορετικής συμπεριφοράς του καθενός κατηγοριοποιήθηκαν ως προς τις ιδιότητες τους, λαμβάνοντας φύλο σύμφωνα με αυτές. Ως εκ τούτου, προέκυψε ότι το «αρσενικό» ορυκτό (*male Magnes*) είχε την ιδιότητα να έλκει το σίδηρο και ήταν, βέβαια, ο μαγνητίτης, ενώ το «θηλυκό» (*female Magnes*) είχε τη δυνατότητα να αποχρωματίζει το γυαλί. Τόσο οι αρχαίοι Έλληνες, όσο και οι Ρωμαίοι είχαν αναγνωρίσει τις μαγνητικές ιδιότητες του μαγνητίτη, για τον οποίο χρησιμοποιούνταν συχνά οι όροι *sideritis* (σιδηρίτης), *Magnes Lapis* και *Lapis Heraclia* σε αναφορές του Θαλή (Αριστοτέλης, Περί ψυχής) και του Αχιλλέως Τάτιου. Από την ονομασία *Magnes* προήλθε και καθιερώθηκε ο όρος *Magnet* (μαγνήτης) [1-3].

Το «θηλυκό» ορυκτό, με συστατικό το μαγγάνιο, έλαβε τελικώς την ονομασία *Magnesia* (Μαγνησία) δημιουργώντας, αργότερα, μία σύγχυση με ένα τρίτο ορυκτό προερχόμενο και αυτό από την περιοχή της Μαγνησίας κι επιπλέον, με χρήση στη βαφή του γυαλιού. Το ορυκτό αυτό ήταν το οξείδιο του μαγνησίου, λευκού χρώματος. Βάσει της χρωματικής διαφοράς έγινε νέα διαφοροποίηση, ονομάζοντας *Magnesia Alba* (Φωτεινή Μαγνησία) το οξείδιο του μαγνησίου και *Magnesia Negra* (Σκούρα Μαγνησία) το οξείδιο του μαγγανίου.

Στις αρχές του 16^{ου} αιώνα το ορυκτό *Magnesia Negra* ήταν γνωστό στον κλάδο των υαλουργών ως *Manganesum*, *Brownstone* ή *Braunstein*. Ο Ιταλός ιατρός M. Mercati (1541-1593) χρησιμοποίησε, για το ίδιο ορυκτό, τον όρο *Manganesa* εκ του οποίου προέκυψε το όνομα του στοιχείου γνωστό, σήμερα, ως *Manganese* (μαγγάνιο) ή *Mangan* στη γερμανική γλώσσα. Αργότερα, κατά τον 19^ο αιώνα ο Αυστριακός γεωλόγος W. Haidinger (1795-1871) απέδωσε την ονομασία *Pyrolusite* (Πυρολουσίτης) σε ομάδα οξειδίων του μαγγανίου, χρησιμοποιώντας τις ελληνικές λέξεις «πυρ» και «λούω» περιγράφοντας, έτσι, τη χαρακτηριστική τους ιδιότητα να απομακρύνουν από την επιφάνεια του γυαλιού έγχρωμα σημάδια. Με τον τρόπο αυτό αποδεσμεύτηκε ο όρος *Magnesia* ο οποίος, έκτοτε, αφορούσε μόνο στο λευκό ορυκτό. Πολύ αργότερα όταν απομονώθηκε το βασικό στοιχείο αυτού, έλαβε την ονομασία *Magnesium* (Μαγνήσιο).

Στις αρχές του 17^{ου} αιώνα, στο πλαίσιο μελέτης του πυρολουσίτη από τους αλχημιστές, επετεύχθη η παραγωγή του υπερμαγγανικού καλίου, ενώ καθιερώθηκε η χρήση του ως οξειδωτικού μέσου. Στα τέλη του 18^{ου} αιώνα, ο πυρολουσίτης

χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ως οξειδωτικό μέσο αντιδρώντας με υδροχλωρικό οξύ για την παραγωγή του χλωρίου. Παρόλο που ο εντοπισμός του μαγγανίου, ως νέου άγνωστου στοιχείου, αποδίδεται στο σουηδό χημικό και φαρμακοποιό W.C Scheele (1742-1786), ήταν ο επίσης Σουηδός, μεταλλουργός Johan Gottlieb Gahn (1745-1818) που κατάφερε να απομονώσει το μαγγάνιο το 1774. Ο Gahn πέτυχε την παραγωγή μεταλλικού μαγγανίου, ανάγοντας διοξείδιο του μαγγανίου με άνθρακα.

Το μαγγάνιο έχει σταθερή παρουσία στην παραγωγή χάλυβα από την αρχαιότητα όπου χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή εργαλείων και όπλων με πρώτη ύλη σιδηρομαγγανιούχα ορυκτά, έως τις αρχές του 19^{ου} αιώνα, όπου καθιερώθηκε η μαζική παραγωγή και χρήση του στη βιομηχανία του χάλυβα. Σημαντικά ορόσημα στην ιστορία το μαγγανίου είναι η χρήση του, τόσο στην παραγωγή μπαταριών από τα τέλη του 19^{ου} όσο και στον τομέα της επιμετάλλωσης.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το μαγγάνιο έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης και στην Ιατρική με χαρακτηριστικότερο, ίσως, παράδειγμα την ερευνητική δραστηριότητα του νευροφυσιολόγου Δρ. Γεωργίου Κ. Κοτζιά (1918-1977) ο οποίος συγκαταλέγεται στους κορυφαίους, παγκοσμίως, της ειδικότητας του και πρωτοπόρος στις προσπάθειες θεραπείας της νόσου Parkinson. Ο Δρ. Γ. Κοτζιάς μελέτησε σε βάθος τη βιολογική σημασία των ιχνοστοιχείων και ιδιαίτερα του ψευδαργύρου, του καδμίου και του μαγγανίου. Εμβαθύνοντας στον τομέα αυτό, εκπόνησε μια πολύ σημαντική μελέτη του, στο Santiago της Χιλής (με τη συνεργασία του τοπικού Καθολικού Πανεπιστημίου). Η μελέτη αυτή αφορούσε στη διερεύνηση της νευρολογικής συμπτωματολογίας που εκδηλώνεται στους εργάτες των μεταλλωρυχείων, κατά τη χρόνια δηλητηρίαση τους με μαγγάνιο και τα αποτελέσματα της οποίας είχαν ανεκτίμητο όφελος για την ανθρωπότητα [4].

2.2 Οι ιδιότητες του μαγγανίου

2.1.1. Γενικές φυσικοχημικές ιδιότητες του μαγγανίου

Το μαγγάνιο (Mn) είναι ένα σκληρό και εύθραυστο μέταλλο, αργυρού χρώματος. Η θέση του στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων βρίσκεται στην 4^η περίοδο και την 7^η δευτερεύουσα ομάδα. Ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης και έχει ατομικό αριθμό 25. Οι

φυσικές και χημικές ιδιότητες του μαγγανίου παραπέμπουν συχνά στις αντίστοιχες του σιδήρου, ενώ στην κατάσταση Mn^{7+} , συμπεριφέρεται όμοια με το υπερχλωρικό ιόν. Σε συνήθεις θερμοκρασίες η κινητική της αντίδρασής του με το νερό είναι χαμηλή, αυξάνεται, ωστόσο, σημαντικά με άνοδο της θερμοκρασίας [5-9]. Οι πιο χαρακτηριστικές φυσικοχημικές του ιδιότητες παρατίθενται στον Πίνακα 2.1.

Το μαγγάνιο παρουσιάζει μεγάλο εύρος οξειδωτικών βαθμίδων (από -3 έως +7) με σπουδαιότερες τις βαθμίδες +2, +4 και +7. Σε σύμπλοκα με φθαλοκυανίνες συμμετέχει με αριθμό οξείδωσης -2 ενώ είναι χαρακτηριστική η παρουσία του Mn^{1-} στο ανιόν $Mn(CO)_5^-$. Γενικότερα, το μαγγάνιο έχει αρνητικό αριθμό οξείδωσης όταν μετέχει σε πολυατομικά ανιόντα. Εξαιτίας του μεγάλου εύρους των οξειδωτικών βαθμίδων του μαγγανίου οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στις οποίες μετέχει, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Υπό κατάλληλες συνθήκες pH, ενώσεις του τρισθενούς μαγγανίου ή και ανώτερου σθένους μπορούν να λειτουργήσουν ως δραστικά οξειδωτικά σώματα [7].

Πίνακας 2.1
Φυσικοχημικές ιδιότητες Mn^{2+} [5]

Ιδιότητα	Τιμή
Ατομικό βάρος ($g \cdot mol^{-1}$)	54,94
Πυκνότητα (20°C) ($g \cdot cm^{-3}$)	7,21
Σημείο τήξης (°C)	1244
Σημείο βρασμού (°C)	1962
Θερμότητα τήξης ΔH_{fus} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	14,40
Θερμότητα εξάχνωσης ΔH ($kJ \cdot mol^{-1}$)	220
Ειδική θερμοχωρητικότητα (25 °C) ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	26,32
Ηλεκτραρνητικότητα (Pauling)	1,55
Ειδική ηλεκτρική αντίσταση (20 °C) ($\mu\Omega \cdot m$)	1,44
Θερμική αγωγιμότητα k (25°C) ($W \cdot m^{-1} \cdot K$)	7,81
Συντελεστής θερμικής διαστολής (25°C) ($\mu m \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	21,70
Σκληρότητα (Mohs)	6,00

Καθένα από τα ιόντα του μαγγανίου με θετικό φορτίο παρουσιάζει, εν διαλύσει, ένα χαρακτηριστικό χρώμα το οποίο δεν είναι ίδιο, κατ' ανάγκη, με το χρώμα του αντίστοιχου στερεού ιζήματος της ένωσης (Πίνακας 2.2).

Πίνακας 2.2
Τα ιόντα του Mn [6]

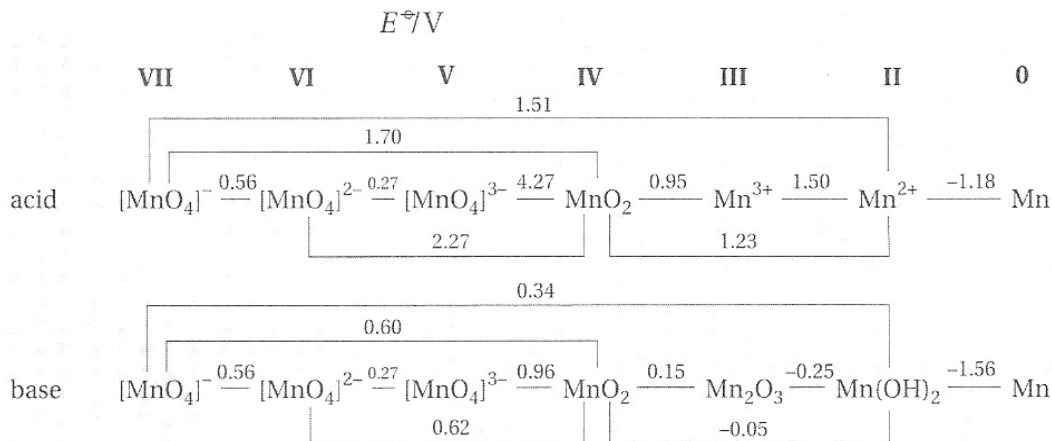
Ιόν	Σθένος	Χρώμα
Mn ²⁺	+2	ροζ
Mn ³⁺	+3	κόκκινο
Mn ⁴⁺	+4	καφέ-μαύρο
MnO ₄ ³⁻	+5	μπλε
MnO ₄ ²⁻	+6	πράσινο
MnO ₄ ⁻	+7	ιώδες

Είναι γνωστά έξι οξειδία του μαγγανίου: MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO₂, MnO₃, Mn₂O₇. Όλα τα παραπάνω διαλύονται σε θερμό και αραιό υδροχλωρικό οξύ και σε θερμό και πυκνό θειικό οξύ με σχηματισμό αλάτων του Mn²⁺ και έκλυση Cl₂ και O₂, αντιστοίχως (εξαίρεση αποτελεί το MnO). Αυξανόμενου του αριθμού οξειδωσης του μαγγανίου, επέρχεται αύξηση των όξινων ιδιοτήτων των οξειδίων του. Ακολουθώς, παρατίθενται ορισμένα στοιχεία για καθεμία από τις κυριότερες οξειδωτικές μορφές του μαγγανίου.

2.2.1.1 Το δισθενές μαγγάνιο Mn²⁺

Το μαγγάνιο στη δισθενή μορφή του χαρακτηρίζεται από μεγάλη σταθερότητα, κυρίως σε όξινο και ουδέτερο περιβάλλον, δίνοντας στο διάλυμα ένα ρόδινο χρώμα. Ενώσεις του μαγγανίου ανώτερου σθένους, ανάγονται εύκολα προς ιόντα Mn²⁺ σε όξινα διαλύματα. Η αναγωγή του Mn²⁺ προς μεταλλικό Mn παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες, επιτελείται δε με ηλεκτρόλυση.

Σε ουδέτερα και όξινα διαλύματα το μαγγάνιο υφίσταται ως εξαένυδρο ιόν [Mn(H₂O)₆]²⁺, το οποίο ανθίσταται στην οξείδωση, ενώ σε βασικό περιβάλλον, σχηματίζει το ζελατινοειδές υδροξείδιο του μαγγανίου Mn(OH)₂ το οποίο οξειδώνεται εύκολα παρουσία αέρα. Το υδροξείδιο του μαγγανίου μπορεί να οξειδωθεί σε οξείδια τρισθενούς και τετρασθενούς μαγγανίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ασθενές αλκαλικό περιβάλλον (Σχήμα 2.1). Η μετάβαση σε ανώτερα σθένη απαιτεί ισχυρότερες συνθήκες pH και θερμοκρασίας (T ≥ 180 °C για 60-70% KOH).



Σχήμα 2.1. Πίνακας πρότυπων αναγωγικών δυναμικών [10]

Οι συνηθέστερες ενώσεις του Mn^{2+} είναι τα άλατα θειικό μαγγάνιο $MnSO_4$, φωσφορικό μαγγάνιο $Mn_3(PO_4)_2$ και ανθρακικό μαγγάνιο $MnCO_3$. Το θειικό άλας του μαγγανίου είναι ιδιαίτερος σταθερό και χρησιμοποιείται, κατά κύριο, λόγο για χημικές αναλύσεις. Το φωσφορικό και το ανθρακικό άλας είναι ελαχίστως διαλυτά με εφαρμογές στους τομείς της επιμετάλλωσης και παραγωγής λιπασμάτων, αντιστοίχως. Το Mn^{2+} αντιδρά και με τα αλογόνα και δίνει MnF_2 , $MnCl_2$, $MnBr_2$ και MnI_2 .

2.2.1.2 Το τρισθενές μαγγάνιο Mn^{3+}

Το ιόν του τρισθενούς μαγγανίου είναι δυνατό να παραχθεί με ηλεκτρολυτική οξείδωση διαλύματος του Mn^{2+} ή με αναγωγή του ιόντος MnO_4^- σε μικρές, συγκεντρώσεις εξαιτίας της αυθόρμητης αναγωγής του σε υδατικό περιβάλλον.

Με θέρμανση του υδροξειδίου του Mn^{3+} στους 1000 °C σχηματίζονται μαύροι κρύσταλλοι χαουσμανίτη (Mn_3O_4), ο οποίος ανήκει στην κατηγορία των σπινελίων ($Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$). Τα ανώτερα ή κατώτερα οξειδία μπορούν να μετασχηματιστούν όταν βρεθούν σε κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης οξυγόνου. Με μικρή περίσσεια οξειδωτικού μέσου ή ακόμη και στοιχειομετρικώς, η οξείδωση του $Mn(OH)_2$ σχηματίζει το καφέ ένυδρο οξείδιο $MnO(OH)$. Παρόλο που το ορυκτό μαγγανίτης [γ - $MnO(OH)$], τυπικά, περιέχει μόνο Mn^{3+} τα αποτελέσματα μαγνητικών μετρήσεων έδειξαν ότι τόσο το Mn^{2+} όσο και το Mn^{4+} συμμετέχουν στη σύστασή του. Το Mn^{3+} περιέχεται και σε μεικτά οξείδια με αλκάλια, όπως τα $LiMnO_2$, $NaMnO_4$ και $K_6Mn_2O_6$. Τα τελευταία δε, περιλαμβάνουν και ιόντα $Mn_2O_6^{6-}$ με τη δομή του Al_2Cl_6 .

2.2.1.3 Το τετρασθενές μαγγάνιο Mn^{4+}

Το τετρασθενές μαγγάνιο εμφανίζεται στη βασική χημική ένωση που σχηματίζει γνωστή ως διοξείδιο του μαγγανίου (MnO_2), ενώ αναφέρεται συχνά και ως πυρολουσίτης. Το διοξείδιο του μαγγανίου είναι ένα στερεό ίζημα καφέ-μαύρου χρώματος, πρακτικώς αδιάλυτο στο νερό. Με την ονομασία «πυρολουσίτης» συναντάται, βιβλιογραφικά, και το ορυκτό του συγκεκριμένου οξειδίου.

Υπάρχουν έξι, τουλάχιστον, διαπιστωμένες κρυσταλλικές μορφές του διοξειδίου του μαγγανίου (α , β , γ , δ , ϵ και ραμσαδελλίτης) οι οποίες διαφοροποιούνται ως προς το βαθμό κρυστάλλωσης αλλά και ως προς τα περιεχόμενα κατιόντα. Η πλέον καθαρή μορφή του οξειδίου του τετρασθενούς μαγγανίου περιγράφεται ως β - MnO_2 και ανταποκρίνεται απόλυτα στο μοριακό τύπο του. Η μορφή αυτή συναντάται στον ορυκτό πυρολουσίτη και έχει πολύ καλή κρυσταλλική δομή, ενώ είναι ελάχιστα δραστική. Σε αντίθεση, η μορφή γ - MnO_2 είναι σχεδόν άμορφη αλλά είναι ιδιαίτερα δραστική τόσο χημικά όσο και ηλεκτροχημικά. Οι συστάσεις άλλων φυσικών και τεχνητών διοξειδίων του μαγγανίου ποικίλουν από $MnO_{1.7}$ έως $MnO_{<2.0}$ ενώ περιέχουν, συχνά, ιόντα μαγγανίου μικρότερου σθένους, άλλα ιόντα όπως K^+ , Na^+ , Ba^{2+} και υδροξυλιόντα.

Η αύξηση της θερμοκρασίας ($T > 500$ °C) έχει βασικές επιπτώσεις στους διάφορους τύπους των διοξειδίων του μαγγανίου. Συγκεκριμένα, σε $T = 500$ °C οι περισσότεροι τύποι των διοξειδίων διασπώνται απελευθερώνοντας οξυγόνο, στο εύρος 500 °C $< T < 600$ °C, ο β - MnO_2 μετασχηματίζεται σε Mn_2O_3 , ενώ για $T > 890$ °C, ο ίδιος τύπος μετατρέπεται σε Mn_3O_4 .

Το διοξείδιο του μαγγανίου δρα ως οξειδωτικό μέσο για ευκόλως οξειδούμενα υλικά, ενώ το ίδιο ανάγεται, καταλήγοντας σε ενώσεις του δισθενούς και τρισθενούς μαγγανίου. Για παράδειγμα, σε όξινο περιβάλλον μπορεί να οξειδώσει χλωριόντα σε χλώριο, υδραζίνες και υδροξυλαμίνες σε άζωτο, δισθενή σίδηρο σε τρισθενή, μονοξείδιο του άνθρακα σε διοξείδιο, αλκυλβενζύλια σε αρωματικά καρβοξυλικά οξέα και, τέλος, οξαλικό οξύ σε διοξείδιο του άνθρακα. Σε αλκαλικό περιβάλλον, το διοξείδιο του μαγγανίου μπορεί να οξειδωθεί, παρουσία οξυγόνου, σε ενώσεις του πεντασθενούς και επτασθενούς μαγγανίου.

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι διάφορες κρυσταλλικές μορφές του διοξειδίου του μαγγανίου παρουσιάζουν σημαντικές ιδιότητες, μεταξύ άλλων, τη ροφητική και την ιοντοεναλλακτική ικανότητα, την καταλυτική επίδραση σε πλήθος χημικών αντιδράσεων

και την ηλεκτροχημική δραστηριότητα. Η σημασία της τελευταίας τονίζεται ιδιαίτερα, καθώς το διοξείδιο του μαγγανίου και, συγκεκριμένα οι τύποι γ και ϵ , αποτελεί την πρώτη ύλη στη βιομηχανία παραγωγής μπαταριών ξηρού τύπου και αποπολωτών. Το μεγαλύτερο ποσοστό του φυσικού πυρολουσίτη προωθείται στην παραγωγή χάλυβα, αφήνοντας ένα ποσοστό περί το 5%, να διατεθεί σε μη μεταλλουργικές εφαρμογές.

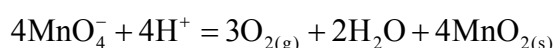
2.2.1.4 Το πεντασθενές μαγγάνιο Mn^{5+} , το εξασθενές Mn^{6+} και το επτασθενές Mn^{6+}

Το ιόν του πεντασθενούς μαγγανίου συναντάται στο ιόν MnO_4^{3-} το οποίο σχηματίζεται με οξείδωση του MnO_2 παρουσία KOH με KNO_3 ή αέρα.

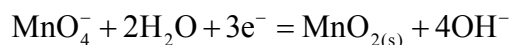
Στο μαγγανικό ιόν (MnO_4^{2-}) το μαγγάνιο συναντάται με σθένος $6+$. Το ιόν αυτό είναι σταθερό μόνο σε πολύ βασικό περιβάλλον ενώ σε όξινο, ουδέτερο και ασθενώς αλκαλικό υφίσταται αυτό-οξειδοαναγωγή σύμφωνα με την αντίδραση:



Το επτασθενές μαγγάνιο συναντάται στις ενώσεις του υπερμαγγανικού ιόντος (MnO_4^-), με σπουδαιότερη αυτών το υπερμαγγανικό κάλιο $KMnO_4$, το οποίο παρασκευάζεται με ηλεκτρολυτική οξείδωση αλκαλικού διαλύματος μαγγανικού καλίου K_2MnO_4 . Το υπερμαγγανικό ιόν παράγεται σε υδατικό περιβάλλον, με οξείδωση υδατικού διαλύματος δισθενούς μαγγανίου, παρουσία ισχυρού οξειδωτικού μέσου, όπως το PbO_2 ή το $NaBiO_3$. Τα υπερμαγγανικά διαλύματα είναι, κατ' αρχήν, ασταθή και διασπώνται αργά αλλά αισθητά λόγω αποχρωματισμού, σε όξινα διαλύματα:



Σε ουδέτερο ή ασθενώς αλκαλικό περιβάλλον απουσία φωτός, η διάσπασή τους είναι ανεπαίσθητη. Σε αλκαλικό περιβάλλον το υπερμαγγανικό ιόν είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο:



2.2.1.5 Τα σύμπλοκα του μαγγανίου

Το μαγγάνιο εμφανίζεται σε πολλές οξειδωτικές βαθμίδες και, ως εκ τούτου, δύναται να σχηματίσει μεγάλο αριθμό συμπλοκών. Καθένα από τα σύμπλοκα αυτά παρουσιάζει διαφορετική δομή. Παραδείγματα τύπων συμπλόκων του μαγγανίου δίνονται στον Πίνακα 2.3:

Πίνακας 2.3

Οξειδωτικές βαθμίδες και στερεοχημεία του μαγγανίου [3]

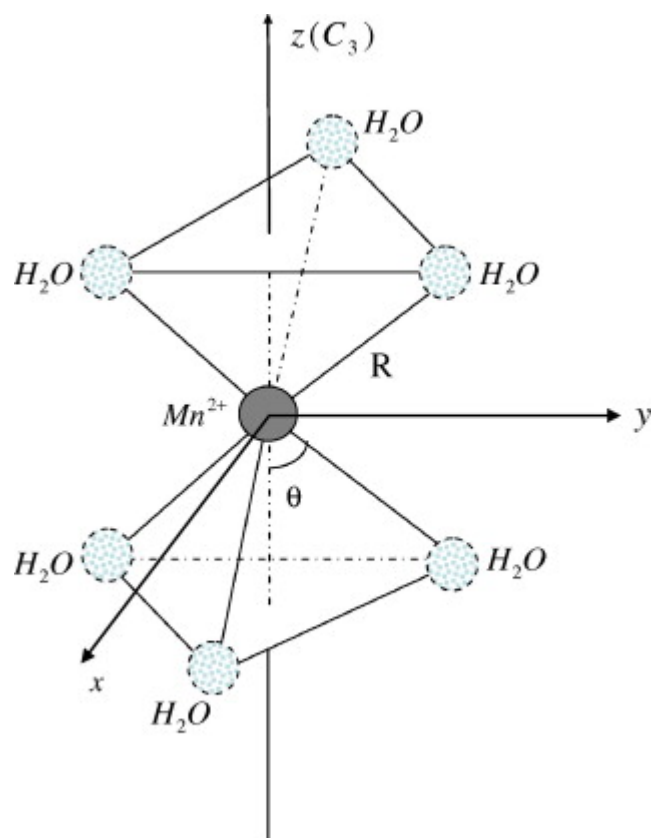
Οξειδωτική βαθμίδα	Αριθμός Μοριακής Σύνταξης	Δομή	Παραδείγματα
Mn ⁰	6	Οκταεδρική	Mn(CO) ₁₀
Mn ^I , d ⁶	6	Οκταεδρική	Mn(CO) ₅ Cl, K ₅ [Mn(CN) ₆], Mn(CNR) ₆ ⁺
Mn ^{II} , d ⁵	2	Γραμμική	Mn[C(SiMe ₃) ₂] ₂
	4	Τετραεδρική	MnCl ₄ ²⁻ , MnBr ₂ (OPR ₃) ₂ , Mn[CH ₂ (SiMe ₃) ₂] _n
	4	Τετράγωνη	[Mn(H ₂ O) ₄]SO ₄ ·H ₂ O, Mn(S ₂ CNEt ₂) ₂
	6	Οκταεδρική *	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺ , [Mn(NCS) ₆] ⁴⁻
	7	Πρισματική	[Mn(EDTA)(H ₂ O)] ^{2-d}
Mn ^{III} , d ⁴	8	Δωδεκαεδρική	(Ph ₄ As) ₂ Mn(NO ₃) ₄
	4	Τετράγωνη	Mn[(S ₂ C ₆ H ₃ Me ₂)] ^e
	5	tbp-πολυπεπτιδίου	MnI ₃ (PMe ₃) ₂ ^f
	6	Οκταεδρική *	Mn(acac) ₃ , [Mn(ox) ₃] ₂ ³⁻
Mn ^{IV} , d ³	7		[Mn(EDTA)(H ₂ O)] ^d , [MnH ₃ (dmpe)] ₂ ^{**}
	4	Τετραεδρική	Mn(1-norbornyl) ₄ ^{***}
Mn ^V , d ²	6	Οκταεδρική	MnO ₂ , MnMe ₄ (dmpe), MnCl ₆ ²⁻ , Mn(S ₂ CNR ₃) ₃ ³⁺
	4	Τετραεδρική	MnO ₄ ³⁻
Mn ^{VI} , d ¹	4	Τετραεδρική	MnO ₄ ²⁻
Mn ^{VII} , d ⁰	3	Επίπεδη	MnO ₃ ⁺
	4	Τετραεδρική	MnO ₃ ⁺ , MnO ₃ F

* Συνήθης μορφή

** dmpe = 1,2 bis(dimethylphosphino)ethane

*** norbornyl = bicyclo[2.2.1]heptane

Το μαγγάνιο εμφανίζεται κατά κύριο λόγο στη δισθενή μορφή του, η οποία είναι και η πλέον σταθερή, σε υδατικό περιβάλλον. Το πιο γνωστό σύμπλοκο του μαγγανίου είναι το ένυδρο ιόν [Mn(H₂O)₆]²⁺, με αριθμό μοριακής σύνταξης 6. Το ιόν αυτό έχει οκταεδρική διάταξη όπου τα μόρια του νερού βρίσκονται στις κορυφές οκταέδρου όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2.

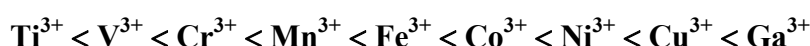
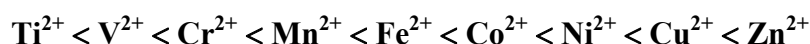


Σχήμα 2.2. Απεικόνιση εξαένυδρου συμπλόκου του μαγγανίου [11]

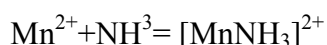
Οι σταθερές ισορροπίας για το σχηματισμό συμπλόκων του δισθενούς μαγγανίου είναι πολύ χαμηλές εξαιτίας, αφενός της απουσίας ενέργειας σταθεροποίησης πεδίου υποκαταστατών και αφετέρου, του μεγάλου μεγέθους του ιόντος Mn^{2+} συγκριτικά με άλλα ιόντα, όπως για παράδειγμα Co^{2+} και Cu^{2+} [12]. Οι Irving και Williams μελέτησαν τη σταθερότητα των συμπλόκων με δισθενή και τρισθενή ιόντα των μεταβατικών στοιχείων, ανάμεσά τους και το μαγγάνιο, με ορισμένους συμπλοκοποιητές.

Ως γνωστόν, η τάση σχηματισμού συμπλοκών και η σταθερότητά τους αυξάνονται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα φορτίου των ιόντων, δηλαδή με την αύξηση του λόγου φορτίου κατιόντος προς την ιοντική ακτίνα του. Ειδικότερα, τα ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης σχηματίζουν μεγάλο αριθμό σταθερών συμπλοκών επειδή έχουν μεγάλη πυκνότητα φορτίου σε αντίθεση, επί παραδείγματι, με τα ιόντα των αλκαλίων που, λόγω μικρής πυκνότητας φορτίου, σχηματίζουν σπανίως σύμπλοκα [13, 14].

Προϊόν της μελέτης των ερευνητών ήταν η σειρά Irving-Williams κατά την οποία, τα διάφορα ιόντα κατατάσσονται ως προς τη σταθερότητα των σχηματιζόμενων συμπλόκων τους [12, 15]:



Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 2.3 το μαγγάνιο δύναται να συμμετέχει σε σημαντικό αριθμό συμπλοκών των οποίων, όμως, η σταθερότητα ποικίλλει ανάλογα με τις συνθήκες σχηματισμού. Πιο συγκεκριμένα, σε υδατικά διαλύματα και παρουσία ανόργανων υποκαταστατών, τα σύμπλοκα του μαγγανίου είναι ασταθή στη συντριπτική τους πλειοψηφία [5, 6, 12]. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το προϊόν της αντίδρασης συμπλοκοποίησης του μαγγανίου σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας



που αποτέλεσε, μεταξύ άλλων, αντικείμενο μελέτης των Pyreu *et al.* [16]. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι το εν λόγω σύμπλοκο δύναται να σχηματιστεί, αλλά είναι ιδιαίτερα ασταθές, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη σταθερά σχηματισμού του ($\log K \approx 1,21$).

Ωστόσο, είναι δυνατός ο σχηματισμός σταθερότερων συμπλοκών του μαγγανίου από υδατικό διάλυμα. Αυτό μπορεί να συμβεί παρουσία χηλικών υποκαταστατών όπως, παραδείγματος χάριν, το οξαλικό ιόν ή EDTA⁴⁻. Με χηλικούς υποκαταστάτες, επίσης, καθίσταται δυνατός ο σχηματισμός οκταεδρικών συμπλοκών *trans*-MnX₂(dmpe) (dmpe = 1,2 δις διμεθυλ-φωσφιν-αιθάνιο) όταν, στην πλειονότητά τους, τα σύμπλοκα που σχηματίζει το μαγγάνιο με τριτοταγείς φωσφίνες είναι πολυμερικά, με γέφυρες αλογόνων και έχουν τη γενική μορφή MnX₂(PR₃) [17, 18].

Τα αλογονο-σύμπλοκα σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζουν, επίσης, χαμηλές σταθερές σχηματισμού, όπως για παράδειγμα:



Ωστόσο, αν ο διαλύτης είναι η αιθανόλη ή το οξικό οξύ είναι δυνατόν να σχηματιστούν σύμπλοκα διαφόρων τύπων όπως:

MnX₃⁻ : Οκταεδρικό με δομή περοβσκήτη

[MnX₄]²⁻ : Τετραεδρικό (πρασινοκίτρινου χρώματος) ή πολυμερές οκταεδρικό με γέφυρες αλογόνου (ροζ χρώματος)

[MnX₆]⁴⁻ : Οκταεδρικό, με γνωστά μόνο τα άλατα Na και K

Η φύση του παραγόμενου συμπλόκου εξαρτάται από το κατιόν που χρησιμοποιείται, τη σχηματιζόμενη γέφυρα αλογόνου και, βεβαίως, το διαλύτη [5, 6].

2.2.2 Ο βιολογικός ρόλος του μαγγανίου στον ανθρώπινο οργανισμό και τη φύση

Το μαγγάνιο είναι ένα από τα πολυτιμότερα ιχνοστοιχεία με χαρακτηριστική παρουσία και συμβολή σε όλες τις μορφές ζωής.

Η βιολογία κατατάσσει το μαγγάνιο στα πολύτιμα μέταλλα, αναφορικά με τη σημασία του στην εύρυθμη λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού. Βρίσκεται στο ανθρώπινο σώμα σε ποσότητα 12-30 mg συγκεντρωμένο κυρίως, στο ήπαρ, τα νεφρά και το πάγκρεας. Το μαγγάνιο λειτουργεί ως συνένζυμο για πολλές τάξεις ενζύμων, όπως οι τρανσφεράσες, υδρολάσες, λυάσες, πεπτιδάσες, φωσφατάσες, πολυμεράσες ένζυμα καταλυτικής αναγωγής κ.ά. [3, 19].

Στο φυτικό περιβάλλον το μαγγάνιο έχει αποδειχτεί ότι παίζει καταλυτικό ρόλο στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Συγκεκριμένα το Mn^{3+} οξειδώνει το νερό και δίνει μοριακό οξυγόνο, ενώ αυτό ανάγεται σε Mn^{2+} . Με μελέτη των σχετικών δυναμικών οξειδοαναγωγής, διαπιστώνεται ότι η αντίδραση είναι θερμοδυναμικώς εφικτή. Η χλώρωση είναι το πιο γνωστό αποτέλεσμα της έλλειψης μαγγανίου στα φυτά, γίνεται δε αντιληπτή με το κιτρίνισμα των φύλλων τους.

2.3 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του μαγγανίου

Η μέση σύσταση του μαγγανίου στο μανδύα και στο στερεό φλοιό της γης είναι περί το 0,1%, γεγονός που το κατατάσσει στα ολιγοστοιχεία, ανάμεσα στα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία. Το δισθενές μαγγάνιο υποκαθιστά με μεγάλη συχνότητα τον δισθενή σίδηρο εξαιτίας παρόμοιας ιοντικής ακτίνας όπως παρατηρείται, κατά κύριο λόγο, στα Fe/Mg-ούχα πυριτικά ορυκτά. Αντίθετα, το Mn^{4+} συμμετέχει αυτόνομα στη σύσταση ορυκτών, κυρίως υπό μορφή οξειδίων. Το δισθενές μαγγάνιο υποκαθιστά, επίσης, το ασβέστιο στον απατίτη, τους γρανάτες και το βολλαστονίτη, ενώ εμφανίζεται σε μικρή περιεκτικότητα σε αστριούς και χαλαζία [20].

Έχουν καταγραφεί περισσότερα από 300 διαφορετικά ορυκτά που περιέχουν μαγγάνιο ωστόσο, μόνο τα 15 από αυτά παρουσιάζουν ουσιαστικό ενδιαφέρον. Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται τα σπουδαιότερα ορυκτά του μαγγανίου με τις κυριότερες ιδιότητές τους [3]:

Πίνακας 2.4

Πίνακας κυριότερων ορυκτών του μαγγανίου [3]

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Χρώμα	Περιεκτικότητα Mn (%)	Σκληρότητα (Mohs)	Ειδική πυκνότητα
Πυρολουσίτης, <i>Pyrolusite</i>	MnO ₂	Ανοιχτό γκρι - Μαύρο	63,2	6-7	5
Ραμσαδελίτης, <i>Ramsdellite</i>	MnO ₂	Σκούρο γκρι - Μαύρο	63	3	4,7
Πολιανίτης, <i>Polianite</i>	MnO ₂	Μαύρο - ανοικτό γκρι		6-6,5	5
Μαγγανίτης, <i>Manganite</i>	Mn ₂ O ₃ ·H ₂ O	Μαύρο - ανοικτό γκρι	62	4	4,3
Κρυπτομέλανας, <i>Cryptomelane</i>	KMn ₈ O ₁₆	Μαύρο - ανοικτό γκρι	45-60	5-6	4,3
Ψιλομέλανας, <i>Psilomelane</i>	BaMn ₉ O ₁₈ ·H ₂ O	Μαύρο - σκούρο γκρι		5-6	4,4-4,7
Χαουσμανίτης, <i>Hausminite</i>	MnMn ₂ O ₄	Καφέ-μαύρο	72	4,8	4,7-5,0
Βραουνίτης, <i>Braunite</i>	MnO·3Mn ₂ O ₃ ·SiO ₂	Καφέ-μαύρο	50-60	6,0-6,5	4,7-4,9
Μπιξιβίτης, <i>Bixbyite</i>	(Mn,Fe) ₂ O ₃	Μαύρο	30-40	6	5
Γιακοβσίτης, <i>Jacobsite</i>	MnFe ₂ O ₄	Μαύρο	24	6	4,8
Ολλανδίτης, <i>Hollandite</i>	BaMn ₈ O ₁₆	Μαύρο - σκούρο γκρι		6	4,5-5,0
Κοροναδίτης, <i>Coronodite</i>	PbMn ₈ O ₁₆	Μαύρο - σκούρο γκρι		5,2-5,6	4,5-5,0
Ροδοχρωσίτης, <i>Rhodochrosite</i>	MnCO ₃	Ερυθρό - καφέ	48	3,5-4,5	3,3-3,6
Ροδονίτης, <i>Rhodonite</i>	MnSiO ₃	Ρόδινο	42	5,5-5,6	3,4-3,6
Αλαμπαντίτης, <i>Alabandite</i>	MnS	Μαύρο		3,5-4	3,95

Τα οξείδια αποτελούν τη βασικότερη κατηγορία ορυκτών του μαγγανίου. Το διοξείδιο του μαγγανίου, γνωστό ως πυρολουσίτης, είναι στην κορυφή αυτής της κατηγορίας, ακολουθούμενο από άλλα ορυκτά όπως ο μαγγανίτης, ένα ένυδρο οξείδιο

($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), ο κρυπτομέλανας που αντιπροσωπεύει ένα ένυδρο οξειδίο K-Mn με μεταβλητή σύσταση, ο ψιλομέλανας που αποτελεί επίσης μεικτό ένυδρο οξειδίο Ba-Mn και ο χαουσμανίτης (Mn_3O_4). Το κυριότερο ανθρακικό ορυκτό του μαγγανίου είναι ο ροδοχρωσίτης ($MnCO_3$). Τέλος, γνωστά πυριτικά ορυκτά είναι ο ροδονίτης ($MnSiO_3$) και ο βραουνίτης ($3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$). Στους διαφόρους τύπους πετρωμάτων (μαγματικά, μεταμορφωμένα, ιζηματογενή) η περιεκτικότητα σε μαγγάνιο κυμαίνεται από 300-1500 ppm με εξαίρεση τους καρμπονατίτες, στους οποίους κυμαίνεται μεταξύ 6000 και 44000 ppm. Στα ιζήματα, το μαγγάνιο εμφανίζεται υπό μορφή οξειδίων και υδροξειδίων ή ενδομημένο σε πυριτικά ορυκτά.

Συχνά, το μαγγάνιο απαντάται προσροφημένο σε αργιλικά ορυκτά και σε κολλοειδή οργανικά υλικά. Στους φυτικούς οργανισμούς, είναι απαραίτητη η παρουσία του καθώς είναι δραστικός παράγοντας στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Ωστόσο, στις περιπτώσεις όπου περιεκτικότητα του στο χώμα είναι υψηλή το καθιστά τοξικό, παίζοντας επιβλαβή ρόλο σε όλη την τροφική αλυσίδα.

Τα Mn-ούχα κοιτάσματα κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τα *υπεργενή ή υδατογενή* και τα *υπογενή (υδροθερμικά)* όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.5. Τα υπεργενή κοιτάσματα προήλθαν από τις διεργασίες ιζηματογένεσης σε υδάτινες λεκάνες όπου το μαγγάνιο υφίστατο εν διαλύσει. Για το λόγο αυτό είναι γνωστά και ως κοιτάσματα υδατογενούς προέλευσης.

Πίνακας 2.5

Ταξινόμηση Mn-ούχων κοιτασμάτων [20]

Υπεργενή (υδατογενή) Mn-ούχα κοιτάσματα		Υπογενή υδροθερμικά Mn-ούχα κοιτάσματα	
Χερσαία	Θαλάσσια	Χερσαία	Θαλάσσια
Κόνδυλοι και ιζηματογενείς αποθέσεις σε λίμνες και έλη και ποτάμια.	Κόνδυλοι και μεταλλοφόρα ιζήματα μακριά από ωκεάνιες ράχεις	Αποθέσεις γύρω από θερμές πηγές	Ατμιδοϊζηματογενή κοιτάσματα (sedex), κόνδυλοι και μεταλλοφόρες επιφλοιώσεις (συνοδευτικά βασαλτών)
Κοιτάσματα από χημική αποσάθρωση		Φλεβικά	

Τα *υπεργενή ή υδατογενή* κοιτάσματα ταξινομούνται σε χερσαία και θαλάσσια. Τα χερσαία προέλευσης είναι οι κόνδυλοι και οι ιζηματογενείς αποθέσεις ποταμών και λιμνών, καθώς και τα κοιτάσματα που προέρχονται από χημική αποσάθρωση, όπως π.χ. τα συνοδά λατεριτών. Τα θαλάσσια προέλευσης είναι, κατά κύριο λόγο, κόνδυλοι, επιφλοιώσεις και μεταλλοφόρα ιζήματα αβαθών και βαθέων θαλασσών των οποίων η παρουσία δεν συνδέεται απαραίτητα με την ηφαιστειακή δράση που εκδηλώνεται στις ωκεάνιες ράχεις. Τα υπογενή (υδροθερμικά) κοιτάσματα σχηματίστηκαν από μεταλλικά συστατικά υδροθερμικών διαλυμάτων. Διακρίνονται, επίσης, σε χερσαία και θαλάσσια. Τα χερσαία κοιτάσματα έχουν προέλθει από αποθέσεις γύρω από θερμές πηγές και φλεβικά κοιτάσματα. Τα θαλάσσια ή ατμιδοϊζηματογενούς προέλευσης κοιτάσματα ή *sedex* έχουν δημιουργηθεί κοντά σε ωκεάνιες ράχεις και συνοδεύουν συνήθως βασαλτικά πετρώματα. Αντίστοιχα, τα φλεβικά κοιτάσματα βρίσκονται κοντά σε όξινα μαγματογενή πετρώματα (γρανίτες, γρανοδιορίτες).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι Fe/Mn-ούχοι κόνδυλοι, οι οποίοι, συνήθως, εντοπίζονται σε ωκεάνιες λεκάνες και, γενικότερα, περιοχές που ευνοείται η απόθεση εξαιτίας γειννίας με υποθαλάσσια ηφαιστεια ή παρουσίας ρευμάτων. Εκτός από Fe και Mn περιέχουν και σημαντικά ποσοστά Co, Ni, Zn, Cu, Sr εξαιτίας της έντονης ροφητικότητας που παρουσιάζουν ως προς αυτά τα στοιχεία. Οι κόνδυλοι, εξαιτίας της περιεκτικότητάς τους στα ανωτέρω μέταλλα, έχουν εγείρει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, χαρακτηριζόμενοι ως πιθανή πρώτη ύλη για την παραγωγή των μετάλλων αυτών [21].

Οι μαγγανιούχοι κόνδυλοι εμφανίζονται ως ανοιχτόχρωμες και σκουρόχρωμες επιφλοιώσεις οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου, γύρω από έναν πυρήνα συγκέντρωσης. Ο πυρήνας αυτός δεν έχει ορισμένη προέλευση καθώς μπορεί να είναι θραύσμα από βασαλτικό πέτρωμα, κόκκους χαλαζία, θραύσμα οδόντων καρχαρία ή ακόμη και θραύσμα από προηγούμενο κόνδυλο. Οι ανοιχτόχρωμες επιφλοιώσεις αποτελούνται από αργιλικά ορυκτά (μοντομοριλλονίτη-ιλίτη), χαλαζία, αστρίους, ζεόλιθους (φιλλιπσίτη), άμορφο χαλαζία και χλωρίτες, ενώ οι σκουρόχρωμες από ορυκτά του μαγγανίου και του σιδήρου (τοντοροκίτη-μπιρνεσίτη-γκαιίτη).

Με δεδομένο ότι τα μέταλλα που περιέχονται στους κόνδυλους βρίσκονται υπό μορφή ανωτέρων οξειδίων ή υδροξειδίων, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι συνηθέστερες κατεργασίες στις οποίες υποβάλλονται είναι η εκχύλιση και η φρύξη

παρουσία αναγωγικού σώματος. Ένα σημαντικό μέρος της μελέτης έχει πραγματοποιηθεί με χρήση του άνθρακα, ως αναγωγικού μέσου, όταν η διεργασία της φρύξης προηγείται της εκχύλισης. Το μεγαλύτερο κομμάτι της έρευνας, ωστόσο, είναι προσανατολισμένο στη μέθοδο της ευθείας αναγωγικής εκχύλισης. Οι ερευνητές διαφοροποιήθηκαν ως προς το είδος του αναγωγικού μέσου, χρησιμοποιώντας θειάφι, διοξείδιο του θείου, θειικό οξύ καθώς και το ιόν του τρισθενούς σιδήρου. Ανάμεσα σε αυτά, το διοξείδιο του θείου και ο θειικός σίδηρος κρίθηκαν ως αποτελεσματικότερα για την εκχύλιση του διοξειδίου του μαγγανίου, με πλεονεκτικότερο των δύο το SO_2 . Οι λόγοι για τους οποίους υπερτερεί το τελευταίο αφορούν στη γρήγορη κινητική, χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, δυνατότητα εύκολου καθαρισμού του μεταλλοφόρου διαλύματος και βέβαια, το χαμηλό κόστος παραγωγής του.

Στη διεθνή βιβλιογραφία εντοπίζονται αρκετές μελέτες επί του θέματος της αναγωγικής εκχύλισης των Mn-κονδύλων. Στον Πίνακα 2.6 που ακολουθεί παρατίθενται, συνοπτικά, οι κυριότερες από αυτές.

Οι μαγγανιούχοι κόνδυλοι παρουσιάζουν χαρακτηριστικές ιδιαιτερότητες ως προς την επεξεργασία τους, λόγω πολυπλοκότητας στη δομή των στρωμάτων και της πολλαπλής ανάκτησης των διαφόρων μετάλλων. Για το μαγγάνιο και το σίδηρο τα κυριότερα στρώματα στα οποία ενδομούνται είναι τα εξής: τοροδοκίτης (μπουσερίτης), δ- MnO_2 , γκαιτίτης, μαγγεμίτης ή Mn-αιματίτης. Στα παραπάνω, το νικέλιο και ο χαλκός εμφανίζονται κυρίως στις ορυκτολογικές φάσεις του μαγγανίου, ενώ το κοβάλτιο στις αντίστοιχες του σιδήρου και σπανίως, σε αυτές του μαγγανίου. Οι πιο σταθερές μορφές των στοιχείων αυτών είναι MnO_2 , Fe_2O_3 , CuO , Ni_3O_4 , Co_2O_3 .

Πίνακας 2.6**Κυριότερες μελέτες για την αναγωγική εκχύλιση των Mn-ούχων κονδύλων [21]**

Αντιδραστήριο	Συνθήκες	Χαρακτηριστικά αποτελέσματα	Ερευνητές
(NH ₄) ₂ SO ₃ (S1) (NH ₄) ₂ CO ₃ (S2)	120 min, 80 °C, -100 mesh 50 g/L (S1) 120 g/L (S2)	S1 βελτιωμένη ανάκτηση Ni 93%, Co 98%, Cu 97%, Mn και Fe < 1%	Maslenitskii <i>et al.</i> , 1969
SO ₂ -H ₂ SO ₄	Προσεκτικός έλεγχος της αναλογίας mol SO ₂ - βάρους κονδύλου	Εκλεκτικός διαχωρισμός Ni, Co και Mn ως προς Fe και Cu	Pahlman and Khalafalla, 1979 Kanungo and Das, 1988
SO ₂ SO ₂ -NH ₃		Μικρή εκλεκτικότητα για SO ₂ SO ₂ -NH ₃ εκλεκτικό ως προς Ni, Co, Cu	Kawahara <i>et al.</i> , 1991
SO ₂ -NH ₃ (NH ₄) ₂ SO ₃ (Εκχύλιση υπό πίεση)	Πιλοτική μονάδα pH 8-9, 80-110 °C	Cu 85%, Ni 90%, Co 80%, Mn 55% Ea = 62kJ/mol, R= k[S(IV)][MnO ₂] ^{0.5} Fit 1-(1-a) 1/3= kt	Mittal and Sen, 2003 Das <i>et al.</i> , 1998 Dermibas, 1999
SO ₂ (a) H ₂ SO ₄ (b) (NH ₄) ₂ SO ₄ (c)	60 g/L (a), 3% (b), 100 g/L (c) πολφός 20% στερεά, 3 h	Cu 88,5%, Ni 99,8%, Co 91,8%, Zn 97,8%, Mn 99,6% και Fe 2,4%	Acharya <i>et al.</i> , 1999
Στείρος ηλεκτρολύτης (1) 100g/L FeSO ₄ (2)	(1) 40-80 °C (2) 50 °C, pH 3-4	(1) Εκχύλιση Ni Cu (2) Εκχύλιση Co Mn	Kane and Cardwell, 1999
FeSO ₄ -H ₂ SO ₄	90 °C, 30 min	> 90% Ni, Cu Mn >85% Co	Vu <i>et al.</i> , 2005

2.3.1 Κοιτάσματα μαγγανίου στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα υπάρχουν μαγγανιούχα κοιτάσματα χημικού και μεταλλουργικού τύπου, σε διάφορες περιοχές (Μακεδονία, ενότητα Ωλονού-Πίνδου, Χαλκιδική, Εύβοια, Πάρο, Μήλο). Το πιο αξιόλογο κοιτάσμα βρίσκεται στο Κάτω Νευροκόπι Δράμας. Είναι υπογενές κοιτάσμα (υδροθερμικό) και βρίσκεται μέσα σε μάρμαρα που εναλλάσσονται με σχιστόλιθους. Το μετάλλευμα περιέχει πυρολουσίτη, ψιλομέλινα, ροδοχρωσίτη (MnCO₃), ροδονίτη (MnSiO₃) και μαγγανίτη (MnO(OH)). Όμοιας προέλευσης είναι και το κοιτάσμα

στη Χαλκιδική (Μαύρες Πέτρες-Πιάβιτσα) που υπέρκειται της μεταλλοφορίας PGB της περιοχής. Τέλος υπάρχουν κοιτάσματα ιζηματογενούς προέλευσης στη Μεσσηνία, τη Δράμα και το Λουτράκι και ατμοδοϊζηματογενούς προέλευσης στην ενότητα Ολωνού-Πίνδου [20].

2.4 Χρήσεις

Το μαγγάνιο πέρα από τη βιολογική του σημασία έχει πρωτεύοντα ρόλο και στη βιομηχανία. Τα τελευταία χρόνια η παγκόσμια ζήτηση για μαγγάνιο αυξάνεται διαρκώς ανταποκρινόμενη στη ραγδαία ανάπτυξη στο χώρο της παραγωγής χάλυβα, με κύριο παράγοντα την Κινεζική βιομηχανία. Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου μαγγανίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή ειδικών χαλύβων, δεσμεύοντας το 85-90% της παγκόσμιας ζήτησης.

Η προσθήκη του μαγγανίου στο χάλυβα έχει καταλυτική σημασία για την ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος βελτιώνοντας τις μηχανικές ιδιότητες, με έμφαση στην ενίσχυση της αντοχής του, ενώ εξασφαλίζει την καλύτερη κατεργασία του. Επιπλέον, βοηθά στην απομάκρυνση του οξειδίου του σιδήρου από το θειούχο σίδηρο με σχηματισμό MnO και MnS, τα οποία απομακρύνονται από το σύστημα ως επιπλέουσες σκουριές, ενώ αποτελεί παράγοντα ελέγχου για την κατανομή των καρβιδίων στη μάζα του χάλυβα.

Το μαγγάνιο συμμετέχει και στη μεταλλουργία άλλων μετάλλων με κύρια χρήση την παραγωγή ειδικών κραμάτων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι μεταλλουργίες του αλουμινίου Al και του χαλκού Cu. Αναφορικά με τη μεταλλουργία του αλουμινίου, το μαγγάνιο αποτελεί κύριο συστατικό στην παραγωγή συσκευασιών τροφίμων και αναψυκτικών. Στη μεταλλουργία του Cu χρησιμοποιείται για την παραγωγή κραμάτων, ενισχύοντας την ανθεκτικότητά τους στη διάβρωση από θαλασσινό νερό. Κράμα Cu, Ni, Mn χρησιμοποιείται στην παραγωγή συρμάτων, των οποίων η ηλεκτρική αντίσταση δεν μεταβάλλεται αισθητά με τη θερμοκρασία.

Ένας ακόμη παράγοντας που έχει επιτείνει τη ραγδαία αύξηση της ζήτησης του μαγγανίου, κατά τα τελευταία χρόνια, είναι η βιομηχανία παραγωγής και επεξεργασίας μπαταριών. Σε αυτή, πρώτη ύλη αποτελούν δύο ειδικοί τύποι συνθετικού οξειδίου του μαγγανίου: α) το ηλεκτρολυτικώς παραγόμενο διοξείδιο του μαγγανίου (*EMD-electrolytic*

manganese dioxide) και β) το χημικώς παραγόμενο διοξείδιο του μαγγανίου (CMD-*chemical manganese dioxide*). Η χρήση του EMD στη βιομηχανία παραγωγής αλκαλικών μπαταριών κατά το έτος 2002 ανήλθε στους 230.000 t, ενώ αναφορικά με την επενδυτική αξία του σημείωσε ρυθμό ετήσιας ανάπτυξης της τάξεως του 9,6%, κατά τη χρονική περίοδο 1996-2002.

Δεδομένου ότι, η παγκόσμια ζήτηση για μπαταρίες αυξάνεται με ταχείς ρυθμούς ενισχυόμενη από τους τομείς των τηλεπικοινωνιών και της βιομηχανίας παραγωγής ηλεκτρονικών καταναλωτικών αγαθών (κάμερες, φωτογραφικές μηχανές, παιχνίδια κλπ), η αγορά του EMD αναμένεται να ακολουθήσει εξίσου ανοδική πορεία σημειώνοντας μεγαλύτερους ρυθμούς ανάπτυξης. Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί ότι τα τελευταία χρόνια το EMD έχει αντικαταστήσει σχεδόν εξολοκλήρου το κοβάλτιο στις μπαταρίες ιόντων Li-Co αφενός διότι το κόστος είναι σημαντικά μικρότερο, αφετέρου γιατί είναι αποδεδειγμένα φιλικότερο προς το περιβάλλον. Στην ίδια λογική, αυτή της μείωσης της περιβαλλοντικής μόλυνσης, κινείται και η έρευνα σχετικά με τη βελτιστοποίηση των υβριδικών ηλεκτροκίνητων αυτοκινήτων (HEV – Hybrid Electric Vehicles) προκειμένου να αντικαταστήσουν, σταδιακά, τα ρυπογόνα βενζινοκίνητα. Και σε αυτόν τον τομέα η χρήση του EMD είναι απαραίτητη και αναμένεται να επηρεάσει δραστικά την αγορά του μαγγανίου.

Όπως αναφέρθηκε, το 90% κατά προσέγγιση, του παραγόμενου μαγγανίου δεσμεύεται από τη μεταλλουργική και χημική βιομηχανία, αφήνοντας ωστόσο 10% της παγκόσμιας παραγωγής να κατανεμηθεί σε ένα ευρύτατο φάσμα μη μεταλλουργικών εφαρμογών. Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται πρακτικά παντού, δεδομένης της λίστας εφαρμογών που ακολουθεί: Υαλουργία, κεραμικά, χύτευση, χρωστικές ύλες, αρωματικές ουσίες, λιπάσματα, παρασιτοκτόνα, μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα, λευκαντικές ύλες, οξειδωτικά μέσα, αντι-οξειδωτικά μέσα, λιπαντικά, καταλύτες, ζωοτροφές, τρόφιμα, συμπληρώματα διατροφής κ.α. [3, 21, 22].

3

Ο ρόλος του μαγγανίου στη μεταλλουργία των λατεριτών

3.1 Γενικά

Εκτός από τα διαπιστωμένα κοιτάσματά του, το μαγγάνιο βρίσκεται και ως ιχνοστοιχείο σε κοιτάσματα βωξιτών και σιδηρονικελιούχων λατεριτών (Λοκρίδα, κεντρική Εύβοια, Καστοριά και Γρεβενά) του ελλαδικού χώρου. Ως γνωστόν, οι συγκεκριμένοι τύποι των κοιτασμάτων αποτελούν πρώτη ύλη για την παραγωγή των μετάλλων στρατηγικής σημασίας, αλουμινίου και νικελίου, αντίστοιχα. Η παραγωγή αμφοτέρων των προϊόντων αποτελεί επί δεκαετίες τον ακρογωνιαίο λίθο της ελληνικής μεταλλουργικής βιομηχανίας, καθιστώντας την Ελλάδα σημαντικό παράγοντα στον τομέα της παραγωγής μετάλλων.

Ειδικότερα για τους λατερίτες, η επεξεργασία τους γίνεται με πυρομεταλλουργική μέθοδο από τη Γενική Μεταλλευτική και Μεταλλουργική ΑΕ Λάρκο και συγκεκριμένα εφαρμόζοντας αναγωγική φρύξη του μεταλλεύματος σε περιστροφική κάμινο, αναγωγική τήξη σε ηλεκτροκάμινο, καθαρισμό και εμπλουτισμό του σιδηρονικελίου σε νικέλιο με εμφύσηση σε μεταλλάκτες OBM και κοκκοποίηση του σιδηρονικελίου ή χύτευση σε χελώνες, ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε θείο. Το μαγγάνιο, υπό μορφή οξειδίου, βρίσκεται στο παραπροϊόν της πυρομεταλλουργικής διεργασίας, γνωστό ως σκουριά, μαζί με τα υπόλοιπα οξείδια των βαρέων μετάλλων [23, 24].

3.2 Ανασκόπηση μεθόδων επεξεργασίας λατεριτών

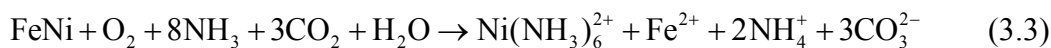
Οι μέθοδοι παραγωγής νικελίου χωρίζονται, γενικά, σε δύο κατηγορίες: *πυρομεταλλουργικές* και *υδρομεταλλουργικές*. Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι έχουν υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, με επακόλουθο υψηλό λειτουργικό κόστος και γι' αυτό εφαρμόζονται, κυρίως, σε πλούσια μεταλλεύματα, επιτυγχάνοντας ανακτήσεις της τάξης του 90%. Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1950, η κύρια πηγή νικελίου ήταν τα θειούχα μεταλλεύματα διότι αυτά, αφενός ήταν πολύ πιο πλούσια σε νικέλιο από τα οξειδωμένα και αφετέρου μπορούσαν να εμπλουτισθούν περαιτέρω. Τα τελευταία χρόνια, ωστόσο, αυξάνει συνεχώς η συμμετοχή των οξειδωμένων μεταλλευμάτων στην παραγωγή νικελίου, λόγω μικρότερου κόστους κεφαλαίου και λειτουργικού κόστους. Τα οξειδωμένα κοιτάσματα αποτελούν το 70% των παγκοσμίως γνωστών αποθεμάτων νικελίου και προβλέπεται να καταστούν η κύρια πηγή νικελίου στο άμεσο μέλλον [22, 25].

Με δεδομένο ότι τα θειούχα κοιτάσματα συνεχώς μειώνονται, λόγω υπερεκμετάλλευσής των πλουσίων κοιτασμάτων τα τελευταία 50 χρόνια, η βελτίωση των υπάρχουσών μεθόδων ή η ανάπτυξη νέων εναλλακτικών είναι επιβεβλημένη έτσι ώστε να γίνει δυνατή και η εκμετάλλευση των φτωχότερων λατεριτικών κοιτασμάτων.

Σε αυτή τη βάση στηρίχθηκε η ανάπτυξη των υδρομεταλλουργικών μεθόδων για την επεξεργασία των λατεριτών. Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι, γενικώς, αφορούν στην εξαγωγή του χρήσιμου μετάλλου από το μέταλλευμα χρησιμοποιώντας κατάλληλο υδατικό διάλυμα, το οποίο διαλυτοποιεί εκλεκτικά (εκχυλίζει) τις ορυκτολογικές φάσεις στις οποίες υπάρχει το χρήσιμο μέταλλο. Έτσι, κατά την εφαρμογή μιας υδρομεταλλουργικής μεθόδου παράγεται ένα μεταλλοφόρο διάλυμα από το οποίο, στη συνέχεια, ανακτάται το χρήσιμο μέταλλο με διάφορες τεχνικές και ένα «στείρο» στερεό υπόλειμμα, το οποίο απορρίπτεται. Το κύριο χαρακτηριστικό των υδρομεταλλουργικών μεθόδων, το οποίο τις διαφοροποιεί από τις πυρομεταλλουργικές και αποτελεί το βασικό τους πλεονέκτημα, είναι οι χαμηλές θερμοκρασίες που χρησιμοποιούν και οι οποίες, συνήθως, δεν υπερβαίνουν τους 100 °C. Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι που εφαρμόζονται, σήμερα, βιομηχανικά στους λατερίτες είναι δύο:

- α) εκχύλιση προαναηγμένου λατερίτη με αμμωνιακό διάλυμα (μέθοδος Caron)
- β) εκχύλιση του λατερίτη με θειικό οξύ υπό πίεση (μέθοδος Freeport Sulfur)

Η μέθοδος *Caron* είναι γνωστή ως η πρώτη μη πυρομεταλλουργική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στη βιομηχανία για την παραγωγή νικελίου από οξειδωμένα μεταλλεύματα (λατερίτες). Το μέταλλευμα, μετά από ξήρανση και κατάλληλη λειοτρίβηση υποβάλλεται σε αναγωγική φρύξη με H₂, εντός καμίνων πολλαπλών εστιών, ώστε όλο το νικέλιο να αναχθεί στη μεταλλική μορφή. Στη συνέχεια, το φρύγμα ψύχεται, για την αποφυγή επανοξείδωσης του νικελίου και εκχυλίζεται με αμμωνιακό διάλυμα προς σχηματισμό του διαλυτού αμινοσυμπλόκου του νικελίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις [22, 25]:



Το μεταλλοφόρο διάλυμα υποβάλλεται σε καθαρισμό και η αμμωνία απομακρύνεται απ' αυτό με απόσταξη, οπότε καταβυθίζεται πλούσιο συμπύκνωμα βασικού ανθρακικού νικελίου (3Ni(OH)₂·2NiCO₃). Το συμπύκνωμα πυρώνεται για να δώσει τελικό προϊόν NiO ή μεταλλικό νικέλιο, δι' αναγωγής του NiO.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η εκλεκτικότητα του αμμωνιακού διαλύματος ως προς την εκχύλιση του νικελίου και κοβαλτίου, η περιορισμένη διαβρωτικότητα του και η δυνατότητα ανάκτησης και ανακύκλωσης της αμμωνίας. Σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι ενεργειακές απαιτήσεις των σταδίων της ξήρανσης και προαναγωγής, οι οποίες ανέρχονται στο 60% των συνολικών ενεργειακών απαιτήσεων της μεθόδου. Πρόβλημα, επίσης, αποτελεί το δύσοσμο και ανθυγιεινό περιβάλλον λόγω πτητικότητας της αμμωνίας. Η μέθοδος *Caron* χρησιμοποιείται στην Κούβα, στην Αυστραλία και στη Βραζιλία.

Κατά τη μέθοδο *Freeport Sulfur*, ο λατερίτης, μετά από θραύση και λειοτρίβηση, εκχυλίζεται με πυκνό θειικό οξύ σε θερμοκρασίες 230-250 °C, δηλαδή υπό πίεση μέσα σε αυτόκλειστα. Στη συνέχεια, στο μεταλλοφόρο διάλυμα εμφυσάται υδροθείο, σε πίεση 10 atm, με αποτέλεσμα το νικέλιο και το κοβάλτιο να καταβυθίζονται ως σουλφίδια. Το λαμβανόμενο συμπύκνωμα επεξεργάζεται υδρομεταλλουργικώς, για την ανάκτηση καθαρών μετάλλων. Η μέθοδος εφαρμόστηκε για πρώτη φορά βιομηχανικώς από την αμερικανική εταιρεία *Freeport Sulfur*, το 1960, στην Κούβα.

Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η υψηλή ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου που ξεπερνά το 95%. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου εντοπίζονται στο υψηλό κόστος κεφαλαίου λόγω της χρήσης αυτοκλείστων, αλλά και στο υψηλό λειτουργικό κόστος. Το τελευταίο οφείλεται τόσο στην υψηλή κατανάλωση ενέργειας, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας των αυτοκλείστων (250 °C), όσο και στα έντονα προβλήματα διάβρωσης των υλικών του συστήματος εκχύλισης υπό πίεση. Σημαντικά προβλήματα δημιουργούνται, επίσης, με το σχηματισμό αποθέσεων αλουμίτη και αιματίτη εντός των αυτοκλείστων, με επακόλουθο την περιοδική διακοπή της λειτουργίας τους προς καθαρισμό αλλά και εξαιτίας των δυσμενών ρεολογικών χαρακτηριστικών του λατεριτικού πολφού κατά την ανάδευση και την πάχυνσή του.

Η μέθοδος Freeport Sulfur εφαρμόζεται στην Κούβα και στην Αυστραλία. Τα τελευταία, όμως, χρόνια και συγκεκριμένα από το 1998 και μετά, η παραπάνω μέθοδος υιοθετήθηκε προς εφαρμογή σε λειμωνιτικά κοιτάσματα της Αυστραλίας και θεωρήθηκε ως επανάσταση στη βιομηχανία του νικελίου. Αιτία για το ξαφνικό και αυξημένο ενδιαφέρον για τη μέθοδο Freeport Sulphur αποτέλεσε η απόφαση της αξιοποίησης πολλών, σχετικά φτωχών, λειμωνιτικών κοιτασμάτων της Δυτικής Αυστραλίας που κατείχαν μικρές μεταλλευτικές εταιρείες. Οι εταιρείες αυτές είχαν αποκτήσει τα φτωχά κοιτάσματα με χαμηλό τίμημα, επειδή η παραγωγή νικελίου από τα λειμωνιτικά κοιτάσματα θεωρείτο μειονεκτική σε σχέση με την παραγωγή από τα πολύ πλουσιότερα θειούχα. Όταν, η τιμή του νικελίου άρχισε να ανακάμπτει κατά το έτος 1988, η εταιρεία Resolute, η οποία κατείχε το λατεριτικό κοιτάσμα Bulong, αποφάσισε να το αξιοποιήσει εφαρμόζοντας τη μέθοδο Freeport Sulphur, μετά από προ-μελέτη σκοπιμότητας που διεξήγαγαν η Αυστραλιανή εταιρεία Minproc Engineers Ltd και η Καναδική Sherritt Inc το 1989. Το 1994 η εταιρεία Anaconda Nickel NL αποφάσισε, επίσης, την εφαρμογή της υπό πίεση εκχύλισης, κατόπιν συμφωνίας με τη Sherritt, στο κοιτάσμα της Murrin Murrin. Τέλος, το 1995, η Centaur Mining & Exploration Ltd υιοθέτησε, επίσης, την υπό πίεση εκχύλιση για το κοιτάσμα της Cawse, μετά από μελέτη της Minproc. Έτσι, διαμορφώθηκαν τρεις υδρομεταλλουργικές μέθοδοι, οι *Bulong*, *Murrin Murrin* και *Cawse*, με κοινή τεχνική εκχύλισης, αυτήν της υπό πίεση, και διαφοροποιήσεις που αφορούν στην επεξεργασία του μεταλλοφόρου διαλύματος.

3.3 Η Μέθοδος HELLAS (Heap Leaching LateriteS)

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι επικρατούσες υδρομεταλλουργικές μέθοδοι αφορούσαν μέχρι πρόσφατα στην εκχύλιση υπό πίεση των νικελιούχων μεταλλευμάτων καθώς, η διεθνής μεταλλουργική κοινότητα πίστευε ότι η εκχύλιση σε σωρούς δεν είναι εφαρμόσιμη στους νικελιούχους λατερίτες, αφενός λόγω των αργιλικών ορυκτών που περιέχουν και αφετέρου λόγω της μη διαλυτοποίησης των νικελιούχων φάσεων από αραιό θειικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όμως, ερευνητές του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. μετά από πολύχρονες έρευνες, ανέπτυξαν τη μέθοδο HELLAS η οποία διαλυτοποιεί εκλεκτικά τις νικελιούχες φάσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και, ακολούθως, ανακτά το νικέλιο και το κοβάλτιο αποδοτικά και οικονομικά. Έτσι, η μέθοδος επιτρέπει την αξιοποίηση πολύ φτωχών λατεριτικών κοιτασμάτων, που δε θα μπορούσαν να επεξεργασθούν με την εφαρμοζόμενη σήμερα πυρομεταλλουργική μέθοδο. Η εκχύλιση σε σωρούς λατεριτών αποτελεί το πρώτο στάδιο μιας καινοτόμου και ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής μεθόδου εξαγωγής νικελίου και κοβαλτίου από λατερίτες, γνωστής ως μεθόδου **HELLAS (HEap Leaching LAteriteS)** [26-32]. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα συγκριτικώς με τις σύγχρονες μεθόδους πυρομεταλλουργίας και υδρομεταλλουργίας, για αντίστοιχες εφαρμογές ανάκτησης νικελίου.

Η εκχύλιση σε σωρούς συνίσταται στην απόθεση του μεταλλεύματος, υπό μορφή σωρού, πάνω σε μια υδατοστεγή (αδιαπέρατη) επιφάνεια και στην, εν συνεχεία, διαβροχή του σωρού με κατάλληλο διάλυμα, το οποίο διερχόμενο δια της μάζας του μεταλλεύματος, διαλυτοποιεί εκλεκτικά, κατά το δυνατόν, τα ορυκτά του/των προς εξαγωγή μετάλλου/μετάλλων. Το μεταλλοφόρο διάλυμα συλλέγεται από τη βάση του σωρού και οδηγείται στο κύκλωμα ανάκτησης του/των χρήσιμου/χρήσιμων μετάλλου/μετάλλων.

Η μέθοδος HELLAS βασίζεται στην εκχύλιση μεταλλεύματος σε σωρούς με οξυνισμένο, δια θειικού οξέος, υδατικό διάλυμα, τεχνική που εφαρμόστηκε στους λατερίτες για πρώτη φορά, διεθνώς, και κατοχυρώθηκε με Διπλώματα Ευρεσιτεχνίας [26-29]. Η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία σε εργαστηριακή και ημι-βιομηχανική κλίμακα με πολύ θετικά αποτελέσματα [25, 33, 34]. Σύμφωνα με τη μέθοδο HELLAS, το μέταλλευμα εξορύσσεται και θραύεται σε κοκκομετρία -20mm, αποφεύγοντας την παραγωγή ψιλομερούς υλικού. Το θραυσμένο μέταλλευμα, εν συνεχεία, συσσωματώνεται με νερό και το συσσωματωμένο μέταλλευμα αποτίθεται σε σωρό ύψους 3 μέτρων έως 6

μέτρων. Η απόθεση γίνεται πάνω σε υδατοστεγή και αδιαπέρατη μεμβράνη (HDPE). Κατόπιν, λαμβάνει χώρα η εκχύλισή του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με οξυνισμένο, δια θεικού οξέος, υδατικό διάλυμα. Το διάλυμα, μετά από διόρθωση της οξύτητάς του στην προκαθορισμένη τιμή, ανακυκλώνεται στο σωρό τόσες φορές ώστε να μην εμπλουτίζεται, πλέον, σε νικέλιο. Τότε η εκχύλιση θεωρείται ολοκληρωμένη. Η αναλογία μεταλλεύματος - διαλύματος εκχύλισης είναι, περίπου, 1:1 βάρος κατ' όγκον.

3.3.1 Χημισμός της εκχύλισης του λατερίτη σε σωρούς

Οι λατερίτες, όπως άλλωστε τα περισσότερα μεταλλεύματα, είναι ορυκτολογικώς σύνθετα υλικά και γι' αυτό και οι μηχανισμοί εκχύλισης είναι πολύπλοκοι. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις στα ελληνικά σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα είναι ο αιματίτης, ο γκαιτίτης, ο χαλαζίας και διάφορα φυλλοπυριτικά ορυκτά, όπως χλωρίτης, ιλλίτης, σερπεντίνης, γαρνιερίτης, σαπωνίτης, τάλκης κ.ά. Ακόμα, υπάρχουν μικρές ποσότητες χρωμίτη και ασβεστίτη ή δολομίτη (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1

Ορυκτολογικές φάσεις λατεριτικών δειγμάτων [34]

Κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις στα ελληνικά Fe/Ni-ούχα μεταλλεύματα
Χαλαζίας (SiO ₂)
Αιματίτης (Fe ₂ O ₃)
Σαπωνίτης (Ca _{0.2} Mg ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ 4H ₂ O)
Μοντμοριλλονίτης (Na _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ 4H ₂ O)
Κλινόχλωρο [(Mg,Fe) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈]
Ιλλίτης [(K,H ₃ O)Al ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂]
Γκαιτίτης (FeOOH)
Παλιγορσκήτης [Mg ₅ (Si,Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₂ 8H ₂ O]
Ρουτίλιο (TiO ₂)
Μοσχοβίτης [(KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂)]
Ασβεστίτης (CaCO ₃)

Το νικέλιο βρίσκεται πρωτίστως στα φυλλοπυριτικά ορυκτά (χλωρίτη, ιλλίτη, σερπεντίνη, γαρνιερίτη, σαπωνίτη), σε ποσοστό που κυμαίνεται από 70-85%, και δευτερευόντως στον αιματίτη ή/και γκαιτίτη, κατά το υπόλοιπο ποσοστό. Η τυπική

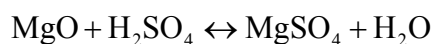
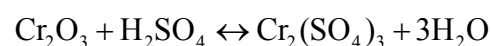
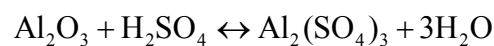
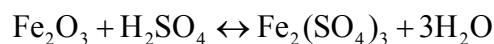
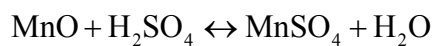
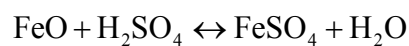
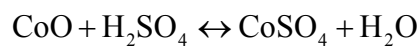
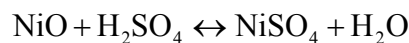
σύσταση που παρουσιάζεται σε ένα ελληνικό κοίτασμα σιδηρονικελιούχου λατερίτη αναλύεται στον Πίνακα 3.2 που ακολουθεί:

Πίνακας 3.2

Τυπική σύσταση ελληνικού μεταλλεύματος λατερίτη [34]

Ένωση	Περιεκτικότητα (%)
Ni (NiO)	0,6 - 1
Fe (Fe ₂ O ₃)	23,0 - 30
Co (CoO)	0,6 - 0,7
Mg (MgO)	1,6 - 3,6
Mn (MnO)	0,2 - 0,4
Cr (Cr ₂ O ₃)	1,6 - 2,0
Si (SiO ₂)	16,0 - 22
Al (Al ₂ O ₃)	2,5 - 4

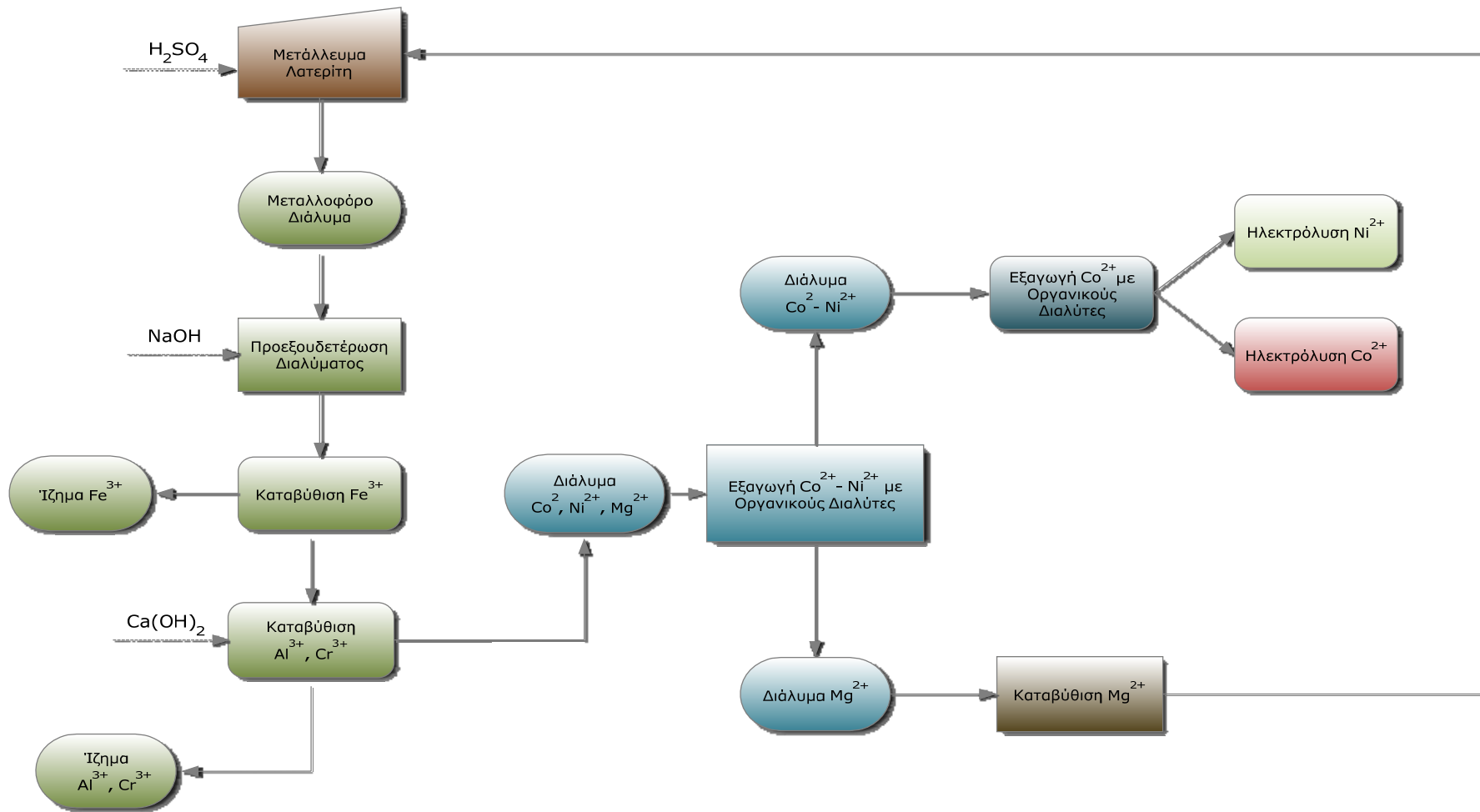
Κατά την εκχύλιση σε σωρούς με θειικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διαλυτοποιούνται μόνο τα φυλλοπυριτικά ορυκτά και σ' ένα πολύ μικρό ποσοστό, που δεν υπερβαίνει το 8%, τα οξείδια του σιδήρου. Έτσι, τα μέταλλα Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe²⁺ και Mg²⁺, που απαντώνται στο μεταλλοφόρο διάλυμα, προέρχονται αποκλειστικά από τη διάσπαση των φυλλοπυριτικών ορυκτών, ενώ ο Fe³⁺ κυρίως από τα φυλλοπυριτικά και πολύ λίγο από τη διάλυση του γκαιτίτη (Fe₂O₃·H₂O) ή του αιματίτη (Fe₂O₃). Οι χημικές αντιδράσεις που χαρακτηρίζουν την εκχύλιση του λατερίτη με θειικό οξύ είναι [34]:



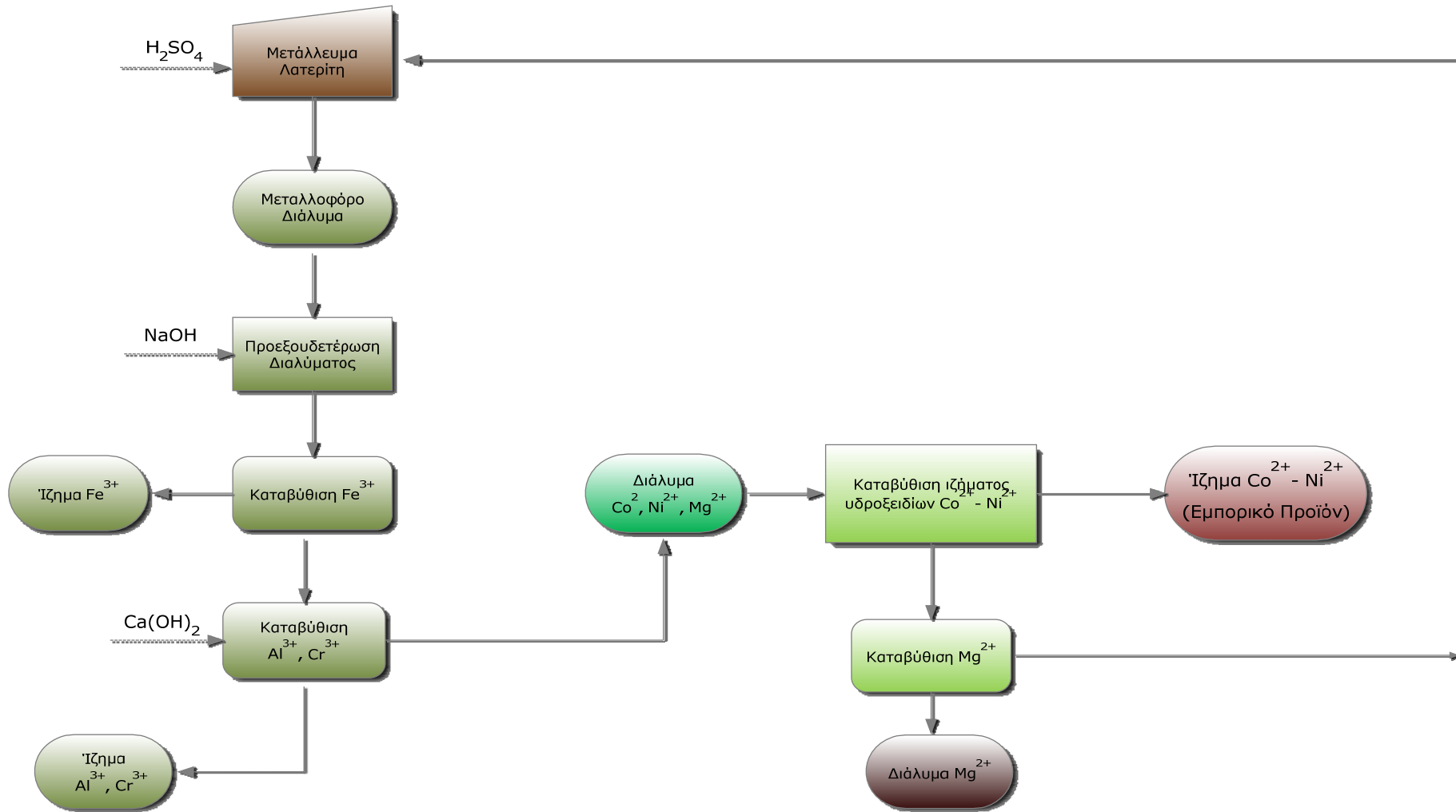
Το μεταλλοφόρο διάλυμα που παράγεται κατά την εκχύλιση περιέχει τα χρήσιμα μέταλλα, νικέλιο και κοβαλτίο, αλλά και ανεπιθύμητα μέταλλα, όπως σίδηρο, αλουμίνιο, χρώμιο, μαγνήσιο και μαγγάνιο. Η απομάκρυνση των αρχικών επιτυγχάνεται με χημική καταβύθισή τους, ως κρυσταλλικών ιζημάτων, ευκόλως διηθημένων, σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία έως 95 °C. Έτσι, προκύπτει ένα μεταλλοφόρο διάλυμα νικελίου και κοβαλτίου με περιεκτικότητα σε μαγγάνιο, η οποία κυμαίνεται σε 1-3 g/l.

Για την ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου, έχουν αναπτυχθεί δύο πιθανά διαγράμματα ροής. Αρχικώς, προτείνεται η ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου από το μεταλλοφόρο διάλυμα, ως ηλεκτρολυτικών υπερκαθαρών μετάλλων. Η συνολική διεργασία δίνεται στο Διάγραμμα Ροής του Σχήματος 3.1. Εναλλακτικά, προτείνεται η ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου με χημική καταβύθιση μικτού ιζήματος υδροξειδίων τους, εμπλουτισμένου σε νικέλιο (28-30%) (Σχήμα 3.2).

Το Διάγραμμα Ροής 1, χαρακτηρίζεται από υψηλότερη αξία του τελικού προϊόντος αλλά μεγαλύτερο λειτουργικό κόστος και κόστος κεφαλαίου σε σχέση με το Διάγραμμα Ροής 2. Το πλεονέκτημα, όμως, του Διαγράμματος Ροής 2, πέρα από το χαμηλό κόστος, είναι η δυνατότητα του παραγομένου νικελιούχου ιζήματος να τροφοδοτηθεί σε ηλεκτροκάμινα πυρομεταλλουργικού εργοστασίου διαμορφώνοντας στην ουσία μια μικτή πυρο-υδρο μεταλλουργική μέθοδο και αξιοποιώντας τις υπάρχουσες εγκαταστάσεις ενός πυρομεταλλουργικού εργοστασίου.



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα Ροής 1



Σχήμα 3.2. Διάγραμμα Ροής 2

3.4 Επίδραση της παρουσίας του μαγγανίου στην ανάκτηση νικελίου-κοβαλτίου

Η αποτελεσματική απομάκρυνση του μαγγανίου από το μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης, πριν αυτό οδηγηθεί στην τελική φάση διαχωρισμού του νικελίου από το κοβάλτιο, παραμένει ένα από τα ζητήματα υψηλού ενδιαφέροντος για τη διεθνή βιομηχανία υδρομεταλλουργικής παραγωγής νικελίου. Η παρουσία του μαγγανίου σε αυτό το στάδιο της παραγωγής είναι ζημιογόνος, εξαιτίας της κατανάλωσης επιπλέον ηλεκτρικής ενέργειας και της φθοράς των ανόδων, όταν η εξαγωγή νικελίου και κοβαλτίου από το διάλυμα γίνεται ηλεκτρολυτικά. Ανάλογη, όμως, είναι και η ζημία όταν το νικέλιο και το κοβάλτιο παραλαμβάνονται με τη μορφή χημικών ιζημάτων, καθώς η συμμετοχή του μαγγανίου στο ίζημα μειώνει την καθαρότητα του προϊόντος υποβαθμίζοντας, έτσι, και την ποιότητά του. Παρόλα αυτά, η αντιμετώπιση του εν λόγω προβλήματος εξακολουθεί να παραμένει συμβατική. Πιο συγκεκριμένα, η συνήθης αντιμετώπιση στην ηλεκτρολυτική παραγωγή κοβαλτίου παρουσία μαγγανίου, είναι η περιστασιακή διακοπή του κυκλώματος για καθαρισμό των ανόδων, ενώ στην άλλη περίπτωση, επιτελείται μερική απομάκρυνση του μαγγανίου προκειμένου η σύσταση του τελικού ιζήματος να εμπίπτει στις προδιαγραφές για χρήση του, ως πρώτη ύλη, στην εκάστοτε βιομηχανία [35].

Δεδομένου ότι η συγκέντρωση του μαγγανίου στο κυοφορούν διάλυμα είναι χαμηλή ($\approx 1 \text{ g/l}$) είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι και η επίδρασή του στο συνολικό κύκλωμα είναι αναλόγως χαμηλή, παρερμηνεύοντας τη σημασία των προαναφερθέντων προβλημάτων. Στην πραγματικότητα, εξαιτίας και της ίδιας φύσης των υδρομεταλλουργικών μονάδων, η λειτουργία των οποίων περιλαμβάνει ενδιάμεσα στάδια απαρτιζόμενα από διαφορετικές μοναδιαίες διεργασίες, δημιουργούνται περισσότερα, ιδιαιτέρως σύνθετα και αλληλοεμπλεκόμενα προβλήματα με πηγή την παρουσία του μαγγανίου, ως ανεπιθύμητου μεταλλικού ιόντος.

Εξαιτίας του γεγονότος ότι το ίδιο θέμα είχε διαπιστωθεί σε ενωρίτερο χρόνο και αφορούσε στην υδρομεταλλουργική κατεργασία δύο άλλων μετάλλων, του ψευδάργυρου και του χαλκού, έχει εκπονηθεί ήδη ένα σημαντικό κομμάτι έρευνας αναφορικά με το είδος και την αντιμετώπιση, κατά περίπτωση, των προβλημάτων που σχετίζονται με την παρουσία του μαγγανίου στα αντίστοιχα κυκλώματα επεξεργασίας. Έχοντας το

πλεονέκτημα της γνώσης αυτής, κρίθηκε σκόπιμο η μελέτη της επίδρασης του μαγγανίου στην ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου από διάλυμα εκχύλισης λατεριτών, να γίνει αναλύοντας τα σχετικά ευρήματα στο κύκλωμα κατεργασίας των δύο προαναφερθέντων μετάλλων.

Αρχής γενομένης από τον ψευδάργυρο, στο στάδιο ηλεκτρανάκτησης του μετάλλου αυτού οι σχετικές μελέτες έδειξαν πως, ανάλογα με τη συγκέντρωση του μαγγανίου στο μεταλλοφόρο διάλυμα, το τελευταίο μπορεί να επιδράσει είτε θετικά είτε αρνητικά. Αναφορικά με τη σπουδαιότερη θετική επίδρασή του, επιδιώκεται να διατηρείται σταθερή η συγκέντρωση του μαγγανίου στον ηλεκτρολύτη, στο εύρος 1-3 g/l, καθώς μειώνεται η διάβρωση των ανόδων, οι οποίες είναι κατασκευασμένες από κράμα μολύβδου και αργύρου. Μία ενδεχόμενη μείωση της συγκέντρωσης του μαγγανίου σε λιγότερο από 1 g/l προκαλεί τη διάβρωση των ανόδων και ταυτόχρονα ευνοεί την επιμόλυνση της καθόδου με σωματίδια μολύβδου που επικάθονται στην επιφάνειά της. Η παρουσία του μαγγανίου δρα σταθεροποιητικά και από άποψης εξοικονόμησης ενέργειας, καθώς ελέγχεται καλύτερα το προαναφερθέν φαινόμενο της διάβρωσης, όταν η πυκνότητα ρεύματος διατηρείται χαμηλή.

Η αρνητική επίδραση του μαγγανίου, όταν η συγκέντρωσή του υπερβαίνει τα 4g/l και εντοπίζεται, κατά κύριο λόγο, στη μειωμένη απόδοση ρεύματος εξαιτίας του σχηματισμού MnO_2 στην άνοδο, με άμεση συνέπεια την αύξηση της καταναλισκόμενης ενέργειας έως και 15%. Δευτερευόντως, επηρεάζεται συνολικά η λειτουργία του κυκλώματος, καθώς η συχνότητα στον καθαρισμό ή την αντικατάσταση των ανόδων είναι μεγαλύτερη και, ως εκ τούτου, είναι συχνότερες και οι διακοπές του κυκλώματος. Τέλος, σε σύνθετο κύκλωμα Εξαγωγής με Οργανικούς Διαλύτες- Ηλεκτρόλυσης (SX)-EW, η παρουσία του μαγγανίου επιδρά αρνητικά τόσο στην κινητική, όσο και στην απόδοση της αντίδρασης εξαγωγής του ψευδαργύρου, καθώς το MnO_2 διασπά τον οργανικό διαλύτη [36].

Όσον αφορά στην υδρομεταλλουργική κατεργασία του χαλκού, ορισμένα από τα βασικά προβλήματα, εξαιτίας της παρουσίας του μαγγανίου, διαπιστώθηκαν από τους Miller *et al.* [37], κατά τη δοκιμαστική λειτουργία μονάδας παραγωγής χαλκού. Η πλειονότητα αυτών σχετίζεται με τη λειτουργία κυκλώματος SX -EW, ωστόσο το σπουδαιότερο εύρημα ήταν ότι το δισθενές μαγγάνιο, ως έχει, δεν παρουσιάζει καμία απολύτως επίδραση στη λειτουργία της μονάδας SX. Το πρόβλημα δημιουργείται όταν

αλλάζει η οξειδωτική βαθμίδα του μαγγανίου. Αυτό συμβαίνει όταν το μαγγάνιο μεταφέρεται στο στείρο ηλεκτρολύτη και, περνώντας μέσα από το κύκλωμα της ηλεκτρόλυσης, οξειδώνεται σε ανώτερα σθένη (MnO_4^- , Mn^{3+} , MnO_2) εξαιτίας της παρουσίας επαρκούς δυναμικού στα κελιά του κυκλώματος. Η αναπόφευκτη παρουσία βρόγχων ανατροφοδότησης μεταξύ των κυκλωμάτων SX και EW επιτρέπει την έλευση των προϊόντων οξείδωσης του μαγγανίου στο κύκλωμα εξαγωγής με οργανικό διαλύτη, και κατ' επέκταση, την επαφή των προϊόντων οξείδωσης του μαγγανίου με την οργανική φάση.

Ο μηχανισμός της διάσπασης της οργανικής φάσης παρουσία του μαγγανίου παρουσιάστηκε από τον Cheng [38], αναλύοντας τη λειτουργία ενός διμερούς SX–EW κυκλώματος ανάκτησης χαλκού με οργανικούς εξαγωγείς υδροξυ-οξιμών και συγκεκριμένα, τα αντιδραστήρια Acorga M5640 and LIX 984N. Κατά τη μελέτη του συστήματος διαπιστώθηκε ότι το Mn^{2+} στον ηλεκτρολύτη οξειδώνεται, αρχικώς, σε Mn^{3+} και προοδευτικά σε MnO_4^- , γεγονός που επιβεβαιώθηκε από τη μέτρηση και καταγραφή των υψηλών οξειδωτικών δυναμικών που αναπτύχθηκαν, ενώ παρατηρήθηκε και ο σχηματισμός σωματιδίων MnO_2 .

Στο πλαίσιο της μελέτης αυτής, στοιχειοθετήθηκε ότι η οξείδωση και προοδευτική διάσπαση της οργανικής φάσης με αποτέλεσμα το σχηματισμό γαλακτωμάτων και κρουστών (*cruds*) οφείλεται, σχεδόν αποκλειστικά, στην παρουσία του τρισθενούς μαγγανίου και σε ελάχιστο ποσοστό στα προϊόντα ανώτερης οξειδωτικής βαθμίδας του μαγγανίου [39]. Η παρουσία και το είδος των παραγώγων αποσύνθεσης των οργανικών εξαγωγέων υδροξυοξιμής ταυτοποιήθηκαν με συνδυασμό τεχνικών αέριας χρωματογραφίας (Gas Chromatography, GC) και υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC).

Σημαντική ήταν και η μελέτη των Ipinza *et al.* [36] για το σχηματισμό ιλύος κατά την ηλεκτρανάκτηση του χαλκού. Οι ερευνητές παρατήρησαν το σχηματισμό μιας διπλής επίστρωσης MnO_2 στην επιφάνεια της ανόδου, εξαιτίας της παρουσίας του μαγγανίου στον ηλεκτρολύτη. Το εξωτερικό μέρος της αποτελείται από μη κολλώδεις και ευκόλως αποσπώμενες διαστρώσεις και το εσωτερικό μέρος, από ένα λεπτό κολλώδες στρώμα σε απόλυτη επαφή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η παρουσία του τελευταίου, αρχικώς, συνδέθηκε με τη μερική προστασία της ανόδου από τη διάβρωση, κατ' αντιστοιχία με την παρουσία του μαγγανίου στο κύκλωμα του ψευδαργύρου. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της

λειτουργίας του κύκλωματος ήταν αναπόφευκτη η κατακρίμνηση σωματιδίων MnO_2 στο διάλυμα, ενώ λόγω της κολλώδους επιφάνειας της ανόδου, ευνοούνταν η ανάπτυξη κονδύλων, με προοδευτική μείωση της απόδοσης του ηλεκτροδίου και ανάγκη για καθαρισμό ή αντικατάστασή του.

Ανακεφαλαιώνοντας, οι αρνητικές επιδράσεις της παρουσίας του μαγγανίου που αφορούν κυρίως στο κύκλωμα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες-ηλεκτρόλυσης (SX-EW) κατά την υδρομεταλλουργική παραγωγή νικελίου-κοβαλτίου, ψευδαργύρου και χαλκού, μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα:

1. Μείωση της κινητικής αλλά και της απόδοσης της αντίδρασης εξαγωγής του χρήσιμου μετάλλου, εξαιτίας της διάσπασης που υφίσταται ο οργανικός διαλύτης από τα προϊόντα οξείδωσης του μαγγανίου που εισέρχονται στην οργανική φάση
2. Σημαντική καθυστέρηση στο κύκλωμα αναγέννησης της οργανικής φάσης και σχηματισμός ενδιάμεσων προϊόντων και σταθερών γαλακτωμάτων και κρουστών, εξαιτίας αλληλεπιδράσεων με τα προϊόντα αποσύνθεσης του οργανικού διαλύτη
3. Μεγάλες απώλειες οργανικού διαλύτη στην υδατική φάση και, αντίστροφα, απώλειες ηλεκτρολύτη στην οργανική φάση λόγω «παγίδευσής» του με τη μορφή των ανωτέρω παραπροϊόντων
4. Σχηματισμός πυρολουσίτη στην επιφάνεια των ανόδων, με αποτέλεσμα τη συχνή διακοπή στη λειτουργία των ηλεκτρολυτικών κελιών για καθαρισμό ή πλήρη αντικατάστασή τους, επιβαρύνοντας το συνολικό κόστος λειτουργίας.

Ο εντοπισμός των παραπάνω προβλημάτων είχε ως φυσικό επακόλουθο και τη μελέτη για την ανεύρεση των σχετικών λύσεων. Ο έλεγχος της παρουσίας του μαγγανίου στην παραγωγή ψευδαργύρου και χαλκού είναι εφικτός, ωστόσο η παράθεση των εν λόγω μεθόδων δεν εμπίπτει στο αντικείμενο της παρούσας Διατριβής. Επιπλέον, οι μέθοδοι ανάκτησης Ni-Co παρουσία μαγγανίου αναλύονται λεπτομερώς σε επόμενα κεφάλαια. Στο σημείο αυτό, ωστόσο, το κυριότερο συμπέρασμα είναι ότι, σε κάθε περίπτωση, θα ήταν προτιμότερη η απομάκρυνση του μαγγανίου από το κύκλωμα σε όσο το δυνατόν πιο πρώιμο στάδιο, πριν αυτό καταλήξει στον ηλεκτρολύτη.

4

Η χημική καταβύθιση και η καταβύθιση μέσω οξείδωσης ως μέθοδοι απομάκρυνσης του μαγγανίου από διαλύματα

4.1 Γενικά

Το παρόν κεφάλαιο ασχολείται με τις διεργασίες της χημικής καταβύθισης και της οξείδωσης με στόχο τη μελέτη της ενδεχόμενης χρήσης τους για την αποτελεσματική απομάκρυνση του μαγγανίου από θειικά διαλύματα, παρουσία νικελίου και κοβαλτίου.

Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η θεωρητική συμπεριφορά του μαγγανίου υπό συνθήκες χημικής καταβύθισης και οξείδωσης, ενώ παρατίθενται βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν στην εξαγωγική δραστηριότητα μετάλλων όπως το νικέλιο ο χαλκός και ο ψευδάργυρος όπου προτείνεται, κατά περίπτωση, μία από τις ανωτέρω, ως μέθοδος απομάκρυνσής του μαγγανίου, με στόχο την ελαχιστοποίηση των οικονομικών και λειτουργικών επιπτώσεών του μετάλλου αυτού, στο συνολικό κύκλωμα εξαγωγής.

Η μελέτη του θεωρητικού υπόβαθρου και των πρακτικών εφαρμογών της χημικής καταβύθισης και της οξείδωσης, σε σχέση με το μαγγάνιο, κατέληξε σε συμπεράσματα αναφορικά με την αποδοτικότητά τους, αλλά και σε προτάσεις για νέες εφαρμογές με στόχο την οριστική απομάκρυνση του μαγγανίου από θειικά διαλύματα νικελίου κοβαλτίου.

4.2 Μελέτη της χημικής καταβύθισης του μαγγανίου

Μία εκ των μοναδιαίων διεργασιών που συναντώνται συχνά στα διαγράμματα ροής πολλών υδρομεταλλουργικών μεθόδων είναι η καταβύθιση. Η διεργασία αυτή συγκαταλέγεται ανάμεσα στις σημαντικότερες της υδρομεταλλουργίας και χρησιμοποιείται ευρύτατα για την παραγωγή μετάλλων ή μεταλλικών ενώσεων από διαλύματα, τον καθαρισμό διαλυμάτων από ανεπιθύμητα συστατικά και την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Ως φυσικοχημικό φαινόμενο, η καταβύθιση περιλαμβάνει το σχηματισμό μίας στερεάς φάσης, άμορφης ή κρυσταλλικής, μέσα σε ένα διάλυμα και λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας υπερβαίνει τη διαλυτότητά του, σε δεδομένη θερμοκρασία. Υπό αυτές τις συνθήκες, το διάλυμα καλείται υπέρκορο ως προς τη διαλυμένη ουσία ή, αλλιώς, βρίσκεται σε κατάσταση υπερκορεσμού. Η κατάσταση αυτή μπορεί να επιτευχθεί με:

- ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας κορεσμού,
- εξάτμιση ορισμένης ποσότητας διαλύτη και
- χημική αντίδραση με προσθήκη καταλλήλου χημικού αντιδραστηρίου.

Ο σημαντικότερος από τους παράγοντες που επηρεάζουν την καταβύθιση, σε δεδομένο διάλυμα, είναι ο υπερκορεσμός και εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Οι συνηθέστερες εκφράσεις που περιγράφουν την κατάσταση υπερκορεσμού είναι ο απόλυτος υπερκορεσμός (ΔC),

$$\Delta C = c - c^* \quad (4.1)$$

ο λόγος υπερκορεσμού (S)

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (4.2)$$

ο σχετικός υπερκορεσμός (σ) και το ποσοστό υπερκορεσμού (100 σ)

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \quad (4.3)$$

όπου, c είναι η συγκέντρωση της εν διαλύσει ουσίας που σχηματίζει το ίζημα και c^* η συγκέντρωση κορεσμού της ουσίας, η οποία καθορίζεται από το γινόμενο διαλυτότητας του ιζήματος σε δεδομένη θερμοκρασία.

Ο σχετικός υπερκορεσμός θεωρείται η ωθούσα δύναμη για το σχηματισμό πυρήνων, ενώ ο απόλυτος υπερκορεσμός η ωθούσα δύναμη για την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Η τιμή του σχετικού υπερκορεσμού είναι ένα πολύ σημαντικό μέγεθος στη διεργασία της χημικής καταβύθισης, καθώς επηρεάζει την κοκκομετρία και, γενικότερα, την ποιότητα του παραγομένου ιζήματος. Γενικά, επιδιώκεται να διατηρείται σε χαμηλό επίπεδο, ώστε κατά τη φάση της πυρηνοποίησης να εξασφαλίζεται ο σχηματισμός καλώς ανεπτυγμένων κρυστάλλων. Η υψηλή τιμή σχετικού υπερκορεσμού προκαλεί αντιστοίχως υψηλό ρυθμό πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυάριθμων και μικρού μεγέθους πυρήνων, οι οποίοι, στη συνέχεια, οδηγούν στο σχηματισμό λεπτοκρυσταλλικών ιζημάτων και μετασταθών φάσεων, που είναι, αμφότερα, ανεπιθύμητα προϊόντα. Ο έλεγχος της τιμής του σχετικού υπερκορεσμού και η διατήρησή του σε επίπεδα που να εξασφαλίζουν την ποιότητα του καταβυθιζόμενου ιζήματος επηρεάζεται συχνά, εκτός από τη θερμοκρασία, και άλλους παράγοντες όπως, για παράδειγμα, η τιμή pH του διαλύματος που περιέχει το προς καταβύθιση στοιχείο και το δυναμικό οξειδοαναγωγής, όταν λαμβάνει χώρα αντίδραση οξειδοαναγωγικής φύσεως.

Ο σχηματισμός στερεών προϊόντων με μεταβολή της θερμοκρασίας ή/ και του όγκου του διαλύματος αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία, ειδικότερα, ως *κρυστάλλωση (crystallisation)* και αποτελεί την πιο απλή περίπτωση καταβύθισης. Ανήκει δε στην κατηγορία των φυσικών φαινομένων, καθώς δεν λαμβάνει χώρα κάποια χημική αντίδραση. Ωστόσο, όταν η παραγωγή στερεάς φάσης είναι αποτέλεσμα χημικής αλληλεπίδρασης, τότε το φαινόμενο αναφέρεται ως *καταβύθιση ή χημική καταβύθιση (chemical precipitation)*. Για τη χημική καταβύθιση διακρίνονται, επίσης στη διεθνή βιβλιογραφία, και επιμέρους κατηγορίες με βάση τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή χημικού ιζήματος. Βέβαια, στις εφαρμογές που περιλαμβάνουν τη χρήση υδατικών διαλυμάτων των μετάλλων, η χημική καταβύθιση συναντάται συχνότερα σε σχέση με την κρυστάλλωση [10, 40, 41].

Στις επόμενες παραγράφους μελετάται η δυνατότητα απομάκρυνσης του μαγγανίου από θειικό διάλυμα με τη μορφή χημικού ιζήματος υπό την επίδραση του pH, αλλά και με τη μορφή οξειδίου υπό την επίδραση του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Στο πλαίσιο αυτό, γίνεται θεωρητική προσέγγιση των ανωτέρω διεργασιών σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου, προκειμένου να γίνει αντιληπτός ο μηχανισμός τους. Επιπλέον, παρατίθενται βιβλιογραφικά στοιχεία από εργαστηριακές έρευνες και μελέτες ημι-βιομηχανικής κλίμακας οι οποίες σχετίζονται τις διεργασίες αυτές.

4.2.1 Μελέτη της καταβύθισης του μαγγανίου υπό την επίδραση του pH

Η πιο συνήθης μορφή χημικής ένωσης με την οποία καταβυθίζονται, σε υδατικό περιβάλλον, τα μεταλλικά στοιχεία είναι τα υδροξείδια των μετάλλων. Σε αυτά τα συστήματα, στις περισσότερες περιπτώσεις, το προστιθέμενο αντιδραστήριο είναι αλκαλικής φύσεως και η χρησιμότητά του έγκειται στην αύξηση της τιμής του pH εντός του διαλύματος, προκειμένου να μειωθεί η διαλυτότητα του μεταλλικού στοιχείου προκαλώντας, έτσι, την καταβύθισή του. Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι η διαδικασία της καταβύθισης του υδροξειδίου ενός μετάλλου είναι εξαρτημένη, τόσο από τη συγκέντρωση του μετάλλου όσο και από το pH του διαλύματος. Στις περιπτώσεις μεταλλοφόρων διαλυμάτων που περιέχουν περισσότερα από ένα μεταλλικά ιόντα, το pH αποκτά πρωτεύοντα ρόλο, καθώς με τον κατάλληλο χειρισμό του, μπορεί να γίνει εφικτή η εκλεκτική καταβύθιση ορισμένων υδροξειδίων των μετάλλων.

Ένα κατεξοχήν φαινόμενο της χημικής καταβύθισης που είναι συνδεδεμένο με την επίδραση του pH είναι η υδρόλυση κατά την οποία, ένα στοιχείο διαχωρίζεται από το διάλυμά του, λαμβάνοντας τη μορφή του υδροξειδίου ή άλλης ενυδατωμένης χημικής ένωσης. Ειδικότερα στα υδατικά διαλύματα των μετάλλων, τα κατιόντα των μετάλλων υφίστανται ως ενυδατωμένα ιόντα και, κατά τη διαδικασία της υδρόλυσης, πραγματοποιείται αφαίρεση πρωτονίου από τη σφαίρα ενυδάτωσης του μεταλλικού κατιόντος, σύμφωνα με την αντίδραση



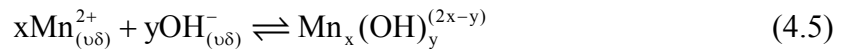
Ο ρόλος του pH είναι καθοριστικός στην εξέλιξη του φαινομένου της υδρόλυσης. Συγκεκριμένα, η αύξηση της τιμής του pH προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης των πρωτονίων στο διάλυμα, μετατοπίζοντας δεξιά την ισορροπία της αντίδρασης 4.4 και ευνοώντας, ως εκ τούτου, την παραγωγή του υδροξειδίου του μετάλλου (ή της ενυδατωμένης χημικής ένωσης). Ωστόσο, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η υδρόλυση πραγματοποιείται, συνήθως, σε περισσότερα από ένα στάδια επειδή η σφαίρα ενυδάτωσης των μεταλλοκατιόντων περιέχει πάντα περισσότερα από ένα μόρια νερού. Έτσι, η αντίδραση συνεχίζεται με την παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και, τελικώς, οδηγούν στην καταβύθιση του μετάλλου [5, 14, 15, 42].

Γίνεται αντιληπτό ότι το φαινόμενο της υδρόλυσης των μετάλλων είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο και η μελέτη του δεν μπορεί να γενικευτεί για το σύνολο των μεταλλικών

στοιχείων. Υπό το πρίσμα αυτό, κατέστη αναγκαία η αυτοτελής προσέγγιση του συστήματος μαγγανίου-νερού, η οποία πραγματοποιήθηκε θεωρητική μελέτη της υδρόλυσης των κατιόντων μαγγανίου, βασισμένη σε ενδεδειγμένη έρευνα των βιβλιογραφικών δεδομένων. Ο στόχος αυτής της ερευνητικής εργασίας ήταν να εξαχθούν κάποια βασικά συμπεράσματα για την επίδραση που έχει η μεταβολή του pH στην κατάσταση ενός υποθετικού υδατικού διαλύματος μαγγανίου, μεταξύ της ομογενούς και ετερογενούς περιοχής του.

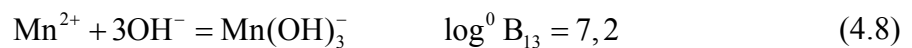
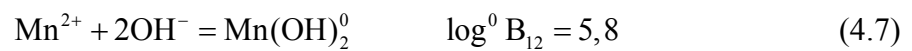
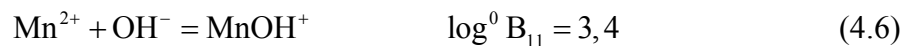
4.2.1.1 Η υδρόλυση του μαγγανίου

Το ιόν του δισθενούς μαγγανίου αποτελεί την πιο σταθερή οξειδωμένη μορφή του μετάλλου μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα. Είναι δε χαρακτηριστική η δυσκολία που παρουσιάζει στην οξείδωσή του, σε όξινο ή και ουδέτερο περιβάλλον. Σε αντίθεση, το αλκαλικό περιβάλλον είναι ιδιαίτερα ευνοϊκό για την οξείδωση του στερεού υδροξειδίου του μαγγανίου ($Mn(OH)_2$). Το μαγγάνιο υφίσταται υδρόλυση εντός υδατικού διαλύματος, σύμφωνα με τη γενική αντίδραση [6, 7, 42]:

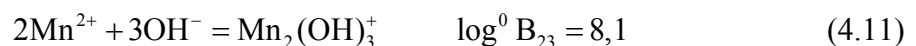


με $x = 1, 2$ και $y = 1, 2, 3, 4$.

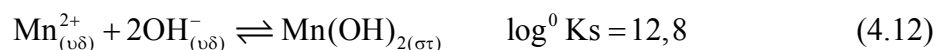
Είναι γνωστό ότι ένα μέταλλο μπορεί να βρίσκεται υπό τη μορφή διαφορετικών ιόντων (species) εντός του διαλύματος, ανάλογα και με τις επικρατούσες συνθήκες. Μελετώντας τα σχετικά βιβλιογραφικά δεδομένα για το μαγγάνιο εντοπίστηκε ότι, κατά την υδρόλυσή του, παράγονται μονοπυρηνικά και πολυπυρηνικά προϊόντα που είναι απαραίτητο να συμπεριληφθούν στη θεωρητική μελέτη του συστήματος Mn^{2+} - H_2O . Από αυτά, τα μονοπυρηνικά προϊόντα υδρόλυσης με τις αντίστοιχες σταθερές είναι τα [15, 42, 43]:



και τα πολυπυρηνικά προϊόντα υδρόλυσης είναι τα



Τέλος, η χημική αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό του ιζήματος του υδροξειδίου του μαγγανίου $Mn(OH)_2$ είναι η ακόλουθη:



Εξετάζοντας τις παραπάνω σχέσεις, καθίσταται σαφές ότι ο βασικός παράγοντας που επηρεάζει την δημιουργία των ενδιάμεσων προϊόντων υδρόλυσης και την καταβύθιση του υδροξειδίου του μαγγανίου είναι το pH. Με βάση αυτό το συμπέρασμα, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η παρουσία των διαφόρων ένυδρων συμπλοκών, αλλά και η καταβύθιση του υδροξειδίου του μαγγανίου, ως συνάρτηση της μεταβολής του pH. Η μελέτη αυτή αποφασίστηκε να διεξαχθεί αναλύοντας, σε θεωρητικό επίπεδο, τη συμπεριφορά ενός διαλύματος θεικού μαγγανίου ($MnSO_4$) με ολική συγκέντρωση $[Mn_{ολικό}] = 0,018$ M. Η επιλογή της συγκέντρωσης αυτής έγινε σκόπιμα, καθώς αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή της συγκέντρωσης του μαγγανίου, σε ένα διάλυμα εκχύλισης νικελιούχων λατεριτών (≈ 1 g/l).

Στη μελέτη της χημικής συμπεριφοράς ενός υδατικού διαλύματος διαπιστώνεται, συχνά, ότι το μέγεθος που ποσοτικοποιεί την διαλυμένη ουσία σε αυτό και είναι η συγκέντρωση C , δεν αντιπροσωπεύει πλήρως και την πραγματική δράση της. Το γεγονός αυτό εκτιμάται ότι οφείλεται σε παράγοντες όπως, η ενυδάτωση των ιόντων που έχει ως συνέπεια την αύξηση του μεγέθους τους με ταυτόχρονη παρεμπόδιση της κίνησής τους, άρα και της δραστηότητάς τους, αλλά και οι αναπτυσσόμενες ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων που επηρεάζονται ανάλογα με το φορτίο και την πυκνότητά τους, εντός του διαλύματος. Για το λόγο αυτό, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, θεωρείται ορθότερη η χρήση ενός μεγέθους που να ποσοτικοποιεί τη δραστηότητα της διαλυμένης ουσίας, το οποίο είναι η *ενεργότητα* a . Είναι γνωστή η σχέση που συνδέει τη συγκέντρωση C με την ενεργότητα:

$$a_i = \gamma_i C \quad (4.13)$$

όπου, γ_i ο συντελεστής ενεργότητας της διαλυμένης ουσίας i .

Σύμφωνα και με τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό ότι η ταύτιση των τιμών της συγκέντρωσης και της ενεργότητας είναι εφικτή σε διαλύματα που πλησιάζουν την ιδανική κατάσταση, όπου η πυκνότητα των ιόντων της διαλυμένης ουσίας είναι τόσο μικρή ώστε να υφίσταται, πρακτικά, άπειρη αραιώση. Η μέση πυκνότητα των ιόντων σε ένα υδατικό διάλυμα εκφράζεται με το μέγεθος της ιοντικής ισχύος I :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (4.14)$$

όπου ϵ_i είναι η συγκέντρωση του ιόντος i και z_i είναι το φορτίο του ιόντος i .

και έχει μηδενική τιμή, σε κατάσταση άπειρης αραιώσης του διαλύματος. Όμως, όσο αυξάνεται η τιμή της ιοντικής ισχύος το διάλυμα απομακρύνεται από την ιδανική κατάσταση, με αποτέλεσμα να διαφοροποιείται και η συμπεριφορά των περιεχομένων, σε αυτό, ιόντων [12, 14].

Οι ιδιότητες του επιλεγμένου θεωρητικού διαλύματος του μαγγανίου για την παρούσα μελέτη αποκλίνουν από εκείνες των ιδανικών διαλυμάτων, καθώς το διάλυμα δεν είναι απείρως αραιωμένο. Επομένως, οι τιμές των σταθερών υδρόλυσης που είναι υπολογισμένες σε υδατικό διάλυμα με μηδενική ιοντική ισχύ $I=0$ και αναφέρθηκαν παραπάνω, δεν ανταποκρίνονται στο παρόν θεωρητικό διάλυμα. Για το λόγο αυτό είναι αναγκαία τόσο η διόρθωση των τιμών αυτών, όσο και ο υπολογισμός της ενεργότητας του διαλύματος, προκειμένου να είναι πιο αξιόπιστα τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από τη μελέτη του θεωρητικού συστήματος.

Έτσι, επιλύοντας τη σχέση 4.14, η τιμή που προκύπτει για την ιοντική ισχύ του θεωρητικού διαλύματος είναι 0,072. Κατά την ανάλυση του συστήματος, για λόγους ευκολίας στους μαθηματικούς υπολογισμούς, η ιοντική ισχύς προσεγγίστηκε στην τιμή $I = 0,1$. Με βάση αυτήν την τιμή της ιοντικής ισχύος του θεωρητικού διαλύματος θεικού μαγγανίου, μπορούν να υπολογιστούν εκ νέου οι τιμές των σταθερών σχηματισμού των προϊόντων υδρόλυσης του μαγγανίου.

Για τον υπολογισμό της ενεργότητας είναι αρκετό να προσδιοριστεί ο συντελεστής ενεργότητας γ_i . Οι υφιστάμενες εξισώσεις στη βιβλιογραφία, που μπορούν να προσδιορίσουν το συντελεστή ενεργότητας γ_i , φαίνονται στον Πίνακα 4.1. Με βάση την τιμή της ιοντικής ισχύος επιλέχθηκε η εξίσωση του Davies καθώς απευθύνεται σε πυκνότερα διαλύματα συγκριτικά με τις εξισώσεις των Debye-Hückel και Güntleberg [14].

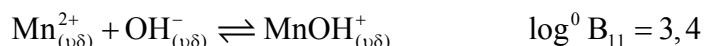
Πίνακας 4.1

Εξισώσεις προσδιορισμού συντελεστών ενεργότητας [14]

Εξίσωση	Ιοντική ισχύς
Debye-Hückel	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$ $I < 10^{-2,3}$
Extended Debye-Hückel	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{I} + B\alpha\sqrt{I} \right]$ $I < 10^{-1,0}$
Güntleberg	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{I} + \sqrt{I} \right]$ $I < 10^{-1,0}$
Davies	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{I} + \sqrt{I} - bI \right]$ $I < 0,5$

Ακολούθως, αναλύεται ο τρόπος εύρεσης των διορθωμένων τιμών των σταθερών ισορροπίας για τα προϊόντα υδρόλυσης του μαγγανίου.

Σύμφωνα, λοιπόν, με τη γενική αντίδραση υδρόλυσης (4.5), για $x=1$ $y=1$, το αρχικό προϊόν υδρόλυσης του μαγγανίου είναι μονοπυρηνικό και περιγράφεται από την αντίδραση 4.6:



Από αυτήν, προκύπτει η σταθερά σχηματισμού $^0B_{11}$ ως ακολούθως:

$$^0B_{11} = \frac{\alpha_{\text{MnOH}^+}}{\alpha_{\text{Mn}^{2+}} \alpha_{\text{OH}^-}} = \frac{\gamma_{\text{MnOH}^+} [\text{MnOH}^+]}{\gamma_{\text{Mn}^{2+}} [\text{Mn}^{2+}] \gamma_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]} = \frac{\gamma_{\text{MnOH}^+}}{\gamma_{\text{Mn}^{2+}} \gamma_{\text{OH}^-}} B_{11} \quad (4.15)$$

Λογαριθμίζοντας τη σχέση 4.15, προκύπτει:

$$\log B_{11} = \log ^0B_{11} - \log \gamma_{\text{MnOH}^+} + \log \gamma_{\text{Mn}^{2+}} + \log \gamma_{\text{OH}^-} \quad (4.16)$$

Από τη σχέση 4.16 και την εξίσωση Davies με παραμέτρους $b = 0,2$ και $A = 0,51$ στους 25°C , προκύπτει η διορθωμένη τιμή της σταθεράς σχηματισμού για την αντίδραση υδρόλυσης 4.6 :

$$\log B_{11} = 2,99$$

ενώ με αντίστοιχο τρόπο υπολογίζονται και οι τιμές για τις υπόλοιπες σταθερές σχηματισμού μονοπυρηνικών και πολυπυρηνικών προϊόντων υδρόλυσης του μαγγανίου.

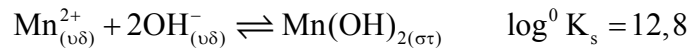
Οι διορθωμένες τιμές σταθερών ισορροπίας σε ιοντική ισχύ $I = 0,1$ παρατίθενται στον Πίνακα 4.2:

Πίνακας 4.2

Τιμές σταθερών ισορροπίας σε ιοντική ισχύ $I=0,1$

Κωδικός σταθεράς ισορροπίας	Διορθωμένη τιμή σταθεράς ισορροπίας
B ₁₁	$10^{2,99}$
B ₁₂	$10^{5,13}$
B ₁₃	$10^{6,53}$
B ₁₄	$10^{7,25}$
B ₂₁	$10^{3,44}$
B ₂₃	$10^{16,98}$

Στη συνέχεια, με τον ίδιο τρόπο υπολογίζεται και η διορθωμένη τιμή του γινομένου διαλυτότητας, σε ιοντική ισχύ $I = 0,1$. Πιο συγκεκριμένα από την αντίδραση 4.12 που περιγράφει το σχηματισμό ιζήματος $Mn(OH)_2$:



προκύπτει η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας:

$${}^0K_s = \frac{1}{\gamma_{Mn^{2+}} \gamma_{OH^{-}}^2} \cdot \frac{1}{[Mn^{2+}][OH^{-}]^2} \quad (4.17)$$

Λογαριθμίζοντας τη σχέση 4.18, προκύπτει:

$$\log {}^0K_s = \log K_s - \log \gamma_{Mn^{2+}} - 2 \log \gamma_{OH^{-}} \quad (4.18)$$

και, όπως προηγουμένως, από την εξίσωση του Davies και τη σχέση 4.18, προκύπτει η τιμή του γινομένου διαλυτότητας σε ιοντική ισχύ $I = 0,1$:

$$K_s = 10^{12,13}$$

4.2.1.2 Κατασκευή διαγραμμάτων κατανομής των ιόντων του μαγγανίου

Εφόσον, στην παρούσα φάση, διεξάγεται μία μελέτη επί της θεωρητικής συμπεριφοράς υδατικού διαλύματος μαγγανίου που, ουσιαστικά περιγράφει την υδρόλυση και καταβύθιση του υδροξειδίου του μετάλλου, δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα που

να αποδίδουν, ποσοτικώς, τα ευρήματα της μελέτης αυτής.

Προκειμένου να προκύψουν κάποια συμπεράσματα, αξιοποιήθηκαν τα υπάρχοντα βιβλιογραφικά δεδομένα με στόχο, η σύνθεσή τους να οδηγήσει στη γραφική απεικόνιση των περιοχών σταθερότητας των προϊόντων υδρόλυσης του μαγγανίου ανάλογα με τη μεταβολή του pH. Αυτό κατέστη δυνατό με την κατασκευή διαγραμμάτων κατανομής των διαφόρων ιόντων του μαγγανίου. Η ανάλυση που προηγήθηκε στην παράγραφο 4.2.1.1 έγινε με στόχο τα διαγράμματα αυτά να παρέχουν στοιχεία για το θεωρητικό διάλυμα με την επιλεγμένη, προαναφερθείσα, συγκέντρωση ($\approx 1 \text{ g/l}$). Η σύνθεση των θερμοδυναμικών δεδομένων που αφορούν στη διεργασία της υδρόλυσης του μαγγανίου κατέληξε στην κατασκευή των διαγραμμάτων μέσω ορισμένης μεθοδολογίας [44], η οποία αναλύεται ακολούθως:

1. Ορίζεται αυθαίρετα μία τιμή για το δυναμικό υδρογόνου, pH
2. Εισάγεται η υπόθεση ότι το διάλυμα είναι κορεσμένο σε $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Υπό αυτή τη συνθήκη, η συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων Mn^{2+} υπολογίζεται από τη σχέση

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{1}{K_s [\text{OH}^-]^2} \quad K_s = 10^{12,13} \quad (4.19)$$

3. Εν συνεχεία, προσδιορίζεται το ολικό διαλυμένο μαγγάνιο $\text{Mn}_{\text{ολικό}}$, ως άθροισμα των συγκεντρώσεων όλων των ιόντων του μαγγανίου (ελεύθερων, μονοπυρηνικών και πολυπυρηνικών). Από τη γενική αντίδραση υδρόλυσης του μαγγανίου 4.5 προκύπτει η γενικευμένη μορφή της σταθεράς υδρόλυσης

$$B_{xy} = \frac{[\text{Mn}_x \text{OH}_y^{(2x-y)^+}]}{[\text{Mn}^{2+}]^x [\text{OH}^-]^y} \quad (4.20)$$

σύμφωνα με την οποία υπολογίζεται η συγκέντρωση των ιόντων του δισθενούς μαγγανίου:

$$[\text{Mn}_x \text{OH}_y^{(2x-y)^+}] = B_{xy} [\text{Mn}^{2+}]^x [\text{OH}^-]^y \quad (4.21)$$

Ως εκ τούτου, το ολικό διαλυμένο μαγγάνιο $\text{Mn}_{\text{ολικό}}$, μπορεί να υπολογιστεί, βάσει της σχέσης 4.21 από την ακόλουθη γενικευμένη εξίσωση:

$$\begin{aligned}
Mn_{ολικό} &= [Mn^{2+}] + \sum_x \sum_y [Mn_x OH_y^{(2x-y)+}] \\
&= [Mn^{2+}] + x \sum_x \sum_y B_{xy} [Mn^{2+}]^x [OH^-]^y \\
Mn_{ολικό} &= [Mn^{2+}] + [Mn^{2+}] \left[B_{11} [OH^-] + B_{12} [OH^-]^2 + B_{13} [OH^-]^3 + B_{14} [OH^-]^4 \right] \\
&\quad + 2 [Mn^{2+}]^2 \left[B_{21} [OH^-] + B_{23} [OH^-]^3 \right]
\end{aligned} \tag{4.22}$$

4. Συγκρίνεται το προκύπτον αποτέλεσμα για τη συγκέντρωση του $Mn_{ολικό}$, με τη συγκέντρωση του μαγγανίου στο αρχικό διάλυμα (0,018 M). Εάν:

- ✓ **$Mn_{ολικό} < 0,018M$** , τότε το διάλυμα είναι κορεσμένο και έχει καταβυθιστεί ίζημα $Mn(OH)_2$. Η ποσότητα του ιζήματος αυτού, υπολογίζεται από την εξίσωση:

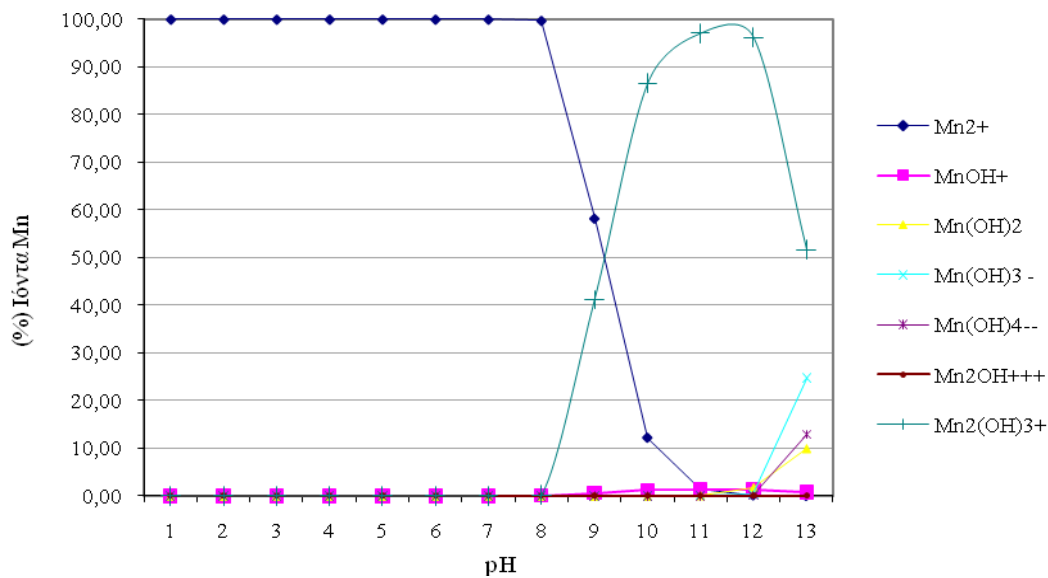
$$Mn_{καταβ.} = 0,018 - Mn_{ολικό} \tag{4.23}$$

- ✓ **$Mn_{ολικό} > 0,018M$** , η υπόθεση που διατυπώθηκε στο 2^ο βήμα δεν ισχύει. Συνακόλουθα, το υδατικό διάλυμα είναι ακόρεστο και σε αυτή την περίπτωση, το ολικό μαγγάνιο είναι

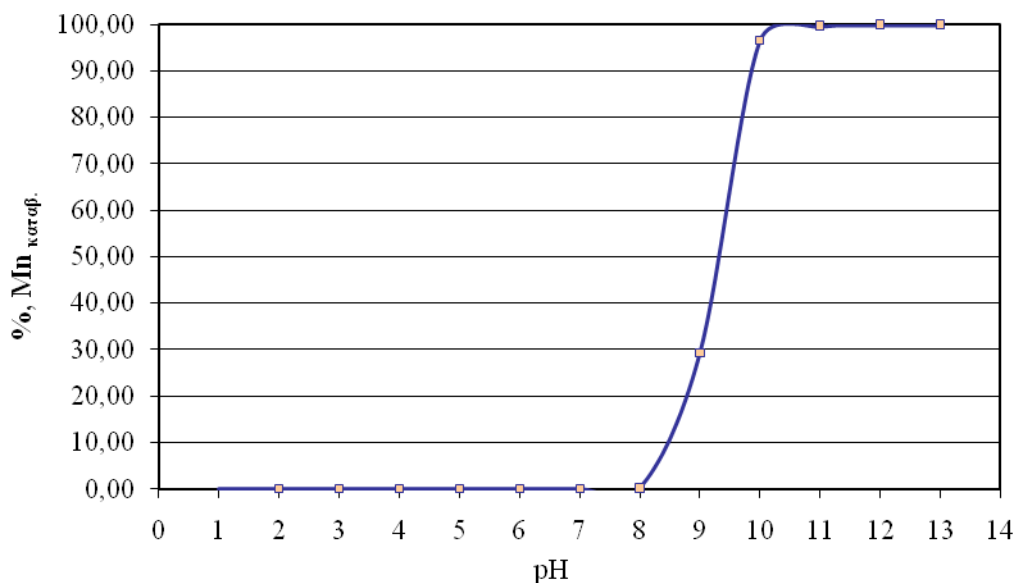
$$Mn_{ολικό} = 0,018 M$$

και η συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων Mn^{2+} υπολογίζεται από την επίλυση της εξίσωσης (4.22). Κατόπιν προσδιορίζονται όλες οι συγκεντρώσεις των ιόντων του μαγγανίου από την εξίσωση (4.21).

Επιλύοντας τις σχετικές εξισώσεις, όπως παρατέθηκαν στα βήματα της ανωτέρω μεθοδολογίας, προέκυψαν δύο διαγράμματα. Το πρώτο διάγραμμα που φαίνεται στο Σχήμα 4.1, αφορά στην κατανομή των ιόντων δισθενούς μαγγανίου συναρτήσει του pH. Το δεύτερο διάγραμμα που φαίνεται στο Σχήμα 4.2 απεικονίζει το ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου ως υδροξειδίου, συναρτήσει pH.



Σχήμα 4.1. Διάγραμμα κατανομής ιόντων δισθενούς μαγγανίου συναρτήσει pH



Σχήμα 4.2. Διάγραμμα ποσοστού καταβύθισης του μαγγανίου συναρτήσει pH

4.2.1.3 Αξιολόγηση διαγραμμάτων κατανομής ιόντων και ποσοστιαίας καταβύθισης μαγγανίου

Στα Σχήματα 4.1 και 4.2 δίδονται, αντίστοιχα, τα διαγράμματα κατανομής ιόντων του μαγγανίου και το διάγραμμα ποσοστιαίας καταβύθισης του μαγγανίου ως συνάρτηση της μεταβολής του pH. Με τα διαγράμματα αυτά περιγράφεται, σε θεωρητικό επίπεδο, η υδρόλυση και η καταβύθισή του μαγγανίου στο επιλεγμένο θεωρητικό διάλυμα.

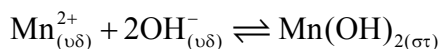
Μελετώντας τα διαγράμματα προκύπτει, ως αρχικό συμπέρασμα, ότι το μαγγάνιο κυριαρχεί στο σύστημα από $\text{pH} = 1$ έως $\text{pH} = 7,5$ με τη σταθερότερη μορφή του, δηλαδή τα ελεύθερα ιόντα δισθενούς μαγγανίου (Mn^{2+}). Σε βασικότερο περιβάλλον ($8 < \text{pH} < 11$), τα ελεύθερα ιόντα του δισθενούς μαγγανίου συνυπάρχουν με τα ιόντα $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$.

Σε πολύ βασικό περιβάλλον ($\text{pH} > 11$), επικρατούν μόνο τα τελευταία μαζί με τα ιόντα $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ και $\text{Mn}(\text{OH})_2^0$, που έχουν σημαντική παρουσία σε ακόμη μεγαλύτερα pH ($\text{pH} > 12$).

Τέλος, το μαγγάνιο φαίνεται ότι καταβυθίζεται αυθόρμητα, σε βασικό περιβάλλον ($\text{pH} > 7,5$). Η μορφή με την οποία καταβυθίζεται είναι ίζημα υδροξειδίου του μαγγανίου.

4.2.2 Μελέτη της καταβύθισης του μαγγανίου με τη μορφή υδροξειδίου ως πιθανής τεχνικής διαχωρισμού του από μεταλλοφόρα διαλύματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της θεωρητικής μελέτης που προηγήθηκε, το μαγγάνιο δύναται να καταβυθιστεί, εντός υδατικού διαλύματος, ως υδροξείδιο σε $\text{pH} \approx 8$, σύμφωνα με την αντίδραση 4.12 :



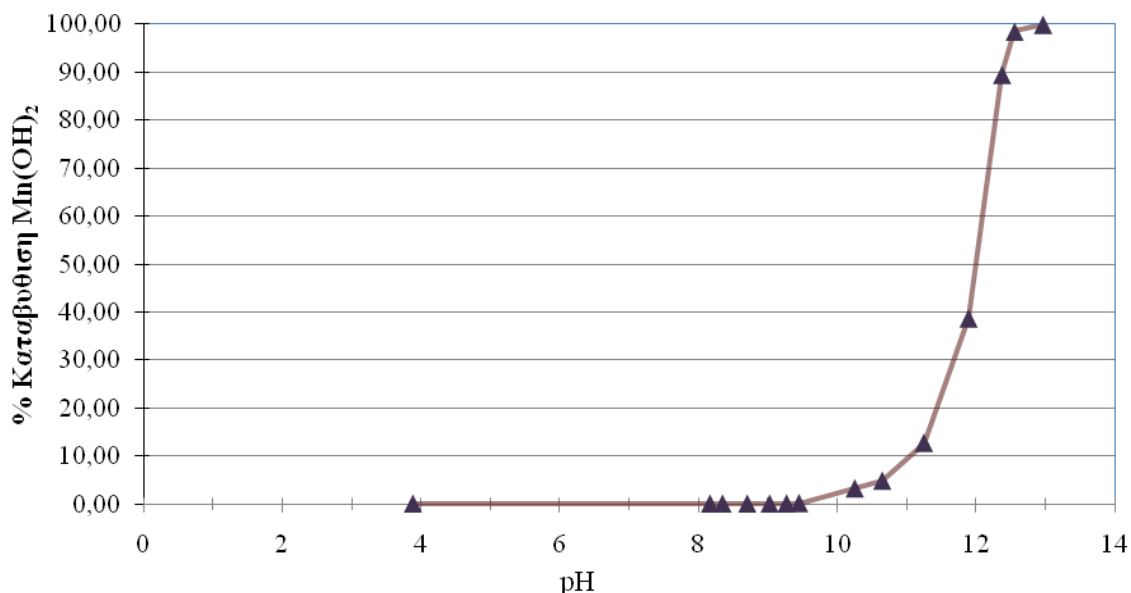
Για τον έλεγχο της ορθότητας του θεωρητικού αποτελέσματος αποφασίστηκε η διενέργεια πειραματικής δοκιμής για την καταβύθιση υδροξειδίου του μαγγανίου σε συνθετικό θεικό διάλυμα του μετάλλου, συγκέντρωσης 1 g/l. Ο σκοπός της δοκιμής ήταν η κατασκευή αντίστοιχου διαγράμματος με αυτό του Σχήματος 4.2, που θα απεικόνιζε γραφικά την εξέλιξη της καταβύθισης του μαγγανίου σε συνάρτηση με τη μεταβολή του pH . Αυτό κατέστη δυνατό λαμβάνοντας δείγματα του διαλύματος και καταγράφοντας τη μεταβολή της συγκέντρωσης του μαγγανίου στο διάλυμα, σε κάθε αύξηση της τιμής του pH . Για την αύξηση του pH εντός του διαλύματος ήταν απαραίτητη η προσθήκη ενός αντιδραστηρίου που θα παρείχε τα ιόντα υδροξειδίου OH^- , με στόχο τη μείωση της διαλυτότητας του μαγγανίου και, κατά συνέπεια, την καταβύθισή του ως υδροξειδίου.

Η διαδικασία αυτή εμπίπτει στην κατηγορία της *ιοντικής καταβύθισης (ionic precipitation)* κατά την οποία, η παρουσία ενός ανιόντος παρεχομένου δια της προσθήκης κατάλληλου αντιδραστηρίου εντός υδατικού διαλύματος που περιέχει ιόντα με θετικό φορτίο, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας χημικής ένωσης που καταβυθίζεται άμεσα και έχει ως χαρακτηριστική ιδιότητα, τη χαμηλή διαλυτότητα. Η ανιονική ρίζα που

παρέχεται από το αντιδραστήριο μπορεί να είναι Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , OH^- ή CO_3^{2-} .

Το προστιθέμενο αντιδραστήριο σε μία αντίδραση ιοντικής καταβύθισης παίζει ιδιαίτερο ρόλο στην εξέλιξη της συνολικής διεργασίας. Βασικά κριτήρια επιλογής κατάλληλου αντιδραστηρίου αποτελούν το είδος του υφιστάμενου κατιόντος και τα επιθυμητά χαρακτηριστικά της χημικής ένωσης προς καταβύθιση. Βέβαια, για την καταβύθιση υδροξειδίων των μετάλλων σε μεταλλοφόρα διαλύματα, στα πλέον συνήθη αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται, γνωστά ως μέσα εξουδετέρωσης, συγκαταλέγονται το υδροξείδιο του μαγνησίου ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), το υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Η επιλογή ενός μέσου εξουδετέρωσης στηρίζεται στην προσεκτική αξιολόγηση των χαρακτηριστικών του και τη συμβατότητά τους με το σύστημα στο οποίο θα συμμετέχει και, βέβαια, στο κόστος χρήσης του [41].

Στην παρούσα δοκιμή καταβύθισης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH 3M, καθώς είναι φθινό, εύχρηστο και δεν επηρεάζει το καταβυθιζόμενο προϊόν όπως συμβαίνει, για παράδειγμα, σε θειικά διαλύματα με την προσθήκη υδροξειδίου του ασβεστίου όπου καταβυθίζεται ίζημα γύψου (CaSO_4). Το γραφικό αποτέλεσμα της δοκιμής αποδόθηκε με την κατασκευή της καμπύλης καταβύθισης του μαγγανίου που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3. Καμπύλη καταβύθισης $\text{Mn}(\text{OH})_2$ συναρτήσει του pH, σε διάλυμα MnSO_4 C=1 g/L με χρήση NaOH 3M ως μέσου εξουδετέρωσης

Κατά τον πειραματικό έλεγχο της καταβύθισης του μαγγανίου, στο επιλεγμένο διάλυμα, επισημάνθηκαν δύο βασικά στοιχεία. Παρατηρήθηκε ότι, πρώτον, η υδρόλυση του μετάλλου ξεκινά σε $\text{pH} \approx 7,5$ και, δεύτερον, η καταβύθιση του ιζήματος γίνεται ορατή σε $\text{pH} > 9,5$ όπως φαίνεται και στην καμπύλη καταβύθισης. Γίνεται αντιληπτό ότι υφίσταται μία διαφορά 1,5 μονάδων pH σε σχέση με τη θεωρητική μελέτη που προηγήθηκε στην παράγραφο 4.2.1.2.

Η διαφορά που παρατηρήθηκε για το pH καταβύθισης του μαγγανίου, μεταξύ θεωρητικού υπολογισμού και πειραματικής προσέγγισης, μπορεί να αποδοθεί στη διαφορά της τιμής της ιοντικής ισχύος των δύο υπό μελέτη διαλυμάτων. Παρόλο που στο θεωρητικό διάλυμα η ιοντική ισχύς διορθώθηκε, ώστε να προσεγγίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια το σύστημα, στο πραγματικό διάλυμα η τιμή αυτή είναι κατά πολύ μεγαλύτερη της διορθωμένης, λόγω και της παρουσίας των ιόντων νατρίου από το προστιθέμενο μέσο εξουδετέρωσης [14].

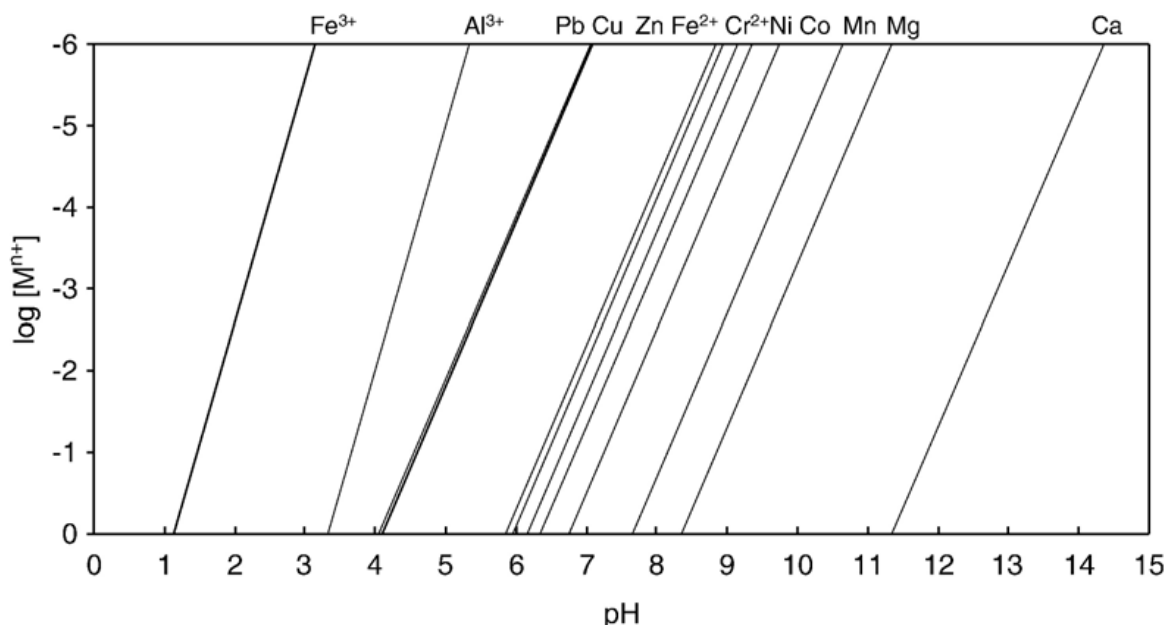
Ωστόσο, το αποτέλεσμα που προέκυψε με βάση την ανωτέρω καμπύλη καταβύθισης του μαγγανίου συνέπεσε με τα αποτελέσματα της μελέτης των Pattanayak *et al.* [45], οι οποίοι μελέτησαν την υδρόλυση του θεικού μαγγανίου με υδροξείδιο του νατρίου. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου διαφορετικών συγκεντρώσεων σε θερμοκρασία βρασμού, στα οποία προσέθεταν διάλυμα θεικού μαγγανίου. Το βασικό συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν ήταν ότι η καταβύθιση του μαγγανίου ξεκινά σε $\text{pH} > 9$ ενώ, σε αρκετές περιπτώσεις, απαιτείται η τιμή 10,5.

Οι Coulton *et al.* [46] μελετώντας την δυνατότητα απομάκρυνσης του μαγγανίου από απόβλητα μεταλλείου, με χημική καταβύθιση και μέσο εξουδετέρωσης το NaOH , επεσήμαναν ότι είναι απαραίτητη η τιμή $\text{pH} = 10,6$ προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η παραμένουσα συγκέντρωση μαγγανίου. Ωστόσο, σύμφωνα με τους ερευνητές, η καταβύθιση του μαγγανίου είναι δυνατόν να συμβεί και σε χαμηλότερες τιμές pH , έως και 9,3, με χρήση άλλων μέσων εξουδετέρωσης, όπως ανθρακικών αλάτων.

Αναφορικά με το είδος του καταβυθιζόμενου ιζήματος έχει επισημανθεί ότι το μαγγάνιο καταβυθίζεται ως υδροξείδιο, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ και, παρουσία αέρα, οξειδώνεται προς ένα μίγμα ένυδρων οξειδίων [5]. Οι Pattanayal *et. al.* στην ίδια μελέτη τους ανέφεραν ότι τα προϊόντα καταβύθισης ήταν Mn_3O_4 σε $\text{pH}=9,0$, $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ σε $\text{pH}=13$ και μείγμα Mn_3O_4 και $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ σε $\text{pH}=10,0$. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα κατέληξαν και οι Park, Kim και Das [47] που ανέφεραν ότι το μεγαλύτερο μέρος του καταβυθιζόμενου μαγγανίου

οξειδώνεται σε Mn^{3+} , αφήνοντας μόνο ένα μικρό ποσοστό στη διασθενή μορφή. Αναφερόμενοι, επίσης, στο γεγονός ότι το $Mn(OH)_2$ οξειδώνεται με χαρακτηριστική ευκολία, υπογράμμισαν ότι στην περίπτωση που αντικείμενο μελέτης είναι η επεξεργασία υλούς υδροξειδίων, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι το μαγγάνιο συμμετέχει σε αυτήν σε περισσότερες από μία οξειδωτικές βαθμίδες. Τέλος, παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάστηκαν και σε σχετική έρευνα των Boyero *et al.* [48] με θέμα τη σύγκριση των δομικών και μορφολογικών ιδιοτήτων των οξειδίων του μαγγανίου και τη διαδικασία σχηματισμού τους. Η καταβύθιση έγινε με θερμική διάσπαση υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες και είχε ως βασικό αποτέλεσμα τον άμεσο σχηματισμό χαουσμανίτη (Mn_3O_4) σε $pH=8,5$

Ένα βασικό συμπέρασμα που μπορεί να προκύψει στο σημείο αυτό, συνεκτιμώντας όλα τα παραπάνω στοιχεία, είναι ότι η χημική καταβύθιση του μαγγανίου είναι μια ιδιαίτερος σύνθετη διεργασία. Στην περίπτωση όπου το μεταλλοφόρο διάλυμα περιέχει και άλλα μέταλλα, εκτός του μαγγανίου, και έχει επιλεγεί ως μέθοδος διαχωρισμού τους η χημική καταβύθιση, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη παράγοντες όπως το pH υδρόλυσης και καταβύθισης αλλά και το είδος των παραγόμενων ιζημάτων και για τα υπόλοιπα μέταλλα.



Σχήμα 4.4. Διάγραμμα διαλυτότητας υδροξειδίων διαφόρων μετάλλων στους 25°C [35]

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα διαλυτότητας των υδροξειδίων διαφόρων μετάλλων. Μελετώντας το, γίνεται αντιληπτό ότι για μέταλλα όπως ο σίδηρος, το αργίλιο, ο μόλυβδος και ο χαλκός ενδείκνυται η εφαρμογή της χημικής καταβύθισης προκειμένου να διαχωριστούν από το μαγγάνιο. Ωστόσο, αυτό δεν είναι δυνατό για το νικέλιο και το κοβάλτιο καθώς καταβυθίζονται στις ίδιες συνθήκες pH. Ως εκ τούτου, η καταβύθιση νικελίου, κοβαλτίου ως υδροξειδίων σε μεταλλοφόρο διάλυμα, παρουσία του μαγγανίου, δεν μπορεί να είναι αποδοτική μέθοδος διαχωρισμού καθώς δεν υφίσταται θέμα εκλεκτικότητας για κανένα από τα τρία μέταλλα.

Εξαιτίας του γεγονότος αυτού, η εκλεκτική καταβύθιση του μαγγανίου ως υδροξειδίου δεν έχει συμπεριληφθεί, ως μοναδιαία διεργασία, σε καμία από τις υφιστάμενες υδρομεταλλουργικές μεθόδους που αφορούν στην επεξεργασία νικελιούχων διαλυμάτων εκχύλισης. Εναλλακτικά, έχει προταθεί η συγκαταβύθιση μεικτού ιζήματος υδροξειδίων (Mixed Hydroxide Precipitate, *MHP*) των πολύτιμων μετάλλων με τις μεταλλικές ακαθαρσίες, ακολουθούμενη από εκλεκτική εκχύλιση του ιζήματος με στόχο την ανάκτηση των βασικών μετάλλων από το ίζημα.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής της συγκαταβύθισης μεικτού ιζήματος υδροξειδίων σε διάλυμα εκχύλισης λατεριτών αποτέλεσε η υδρομεταλλουργική μέθοδος που παρουσιάστηκε από την εταιρία Centaur Mining and Exploration Ltd στην εγκατάσταση Cawse, στο Kalgoorlie της Δυτικής Αυστραλίας. Σύμφωνα με το διάγραμμα ροής της μεθόδου, το μεταλλοφόρο διάλυμα προέκυπτε κατόπιν όξινης εκχύλισης υπό πίεση (Pressure Acid Leaching, PAL) και, σε επόμενο στάδιο, απομακρυνόταν ο σίδηρος με καταβύθιση με ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3). Το αποσιδηρωμένο διάλυμα περιείχε τα μέταλλα νικέλιο και κοβάλτιο μαζί με μαγγάνιο, χαλκό και ψευδάργυρο. Σε αυτή τη φάση και με την προσθήκη οξειδίου του μαγνησίου (MgO) ελάμβανε χώρα η καταβύθιση του ιζήματος μεικτών υδροξειδίων των μετάλλων. Το παραχθέν ίζημα υποβαλλόταν σε εκχύλιση με αμμωνία παρουσία αέρα και CO_2 οπότε, μέσω εκλεκτικής διαλυτοποίησης ανακτούνταν ως αμμινοσύμπλοκα τα χρήσιμα μέταλλα νικέλιο, κοβάλτιο, χαλκός και ψευδάργυρος, ενώ το μαγγάνιο παρέμενε, σε μεγάλο ποσοστό, στο ίζημα ως ανθρακική ένωση ή οξείδιο. Ωστόσο, ένα 20% του μαγγανίου κατέληγε πάλι στο μεταλλοφόρο διάλυμα πιθανότατα λόγω ατελούς καταβύθισής του. Ο τελικός διαχωρισμός των χρήσιμων μετάλλων γινόταν με τον οργανικό διαλύτη LIX 84-I, ο οποίος δέσμευε νικέλιο και ψευδάργυρο, ενώ το κοβάλτιο και ο χαλκός καταβυθίζονταν ως σουλφίδια. Η μικρή παρουσία του μαγγανίου σε αυτό το τελικό στάδιο μπορούσε να δημιουργήσει εκ νέου

προβλήματα, που σχετίζονταν με μόλυνση του οργανικού διαλύτη από οξειδωμένα ιόντα μαγγανίου και την ανάγκη επιβολής έντονων συνθηκών αναγέννησης της οργανικής φάσης [49].

Η μέθοδος αυτή, κατοχυρωμένη με την ονομασία Gognis-Cawse, ήταν παραγωγική κατά τη διετία 1999-2001. Η λειτουργία της εγκατάστασης ωστόσο, αναστάλθηκε το 2002 εξαιτίας μεγάλων οικονομικών προβλημάτων που ανέκυψαν, κυρίως, λόγω του πολύπλοκου διαγράμματος ροής. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην πώληση της εγκατάστασης στην αμερικάνικη εταιρία OM Group, η οποία κατήργησε το τελευταίο στάδιο επεξεργασίας του μεικτού ιζήματος υδροξειδίων αποφασίζοντας, η κατεργασία του να γίνεται στις εγκαταστάσεις της OMG, στη Φιλανδία, με στόχο την τροποποίηση των συνθηκών ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμός καθαρότητας του διαλύματος που περιείχε, τελικώς, τα χρήσιμα μέταλλα. Τα τελευταία δύο χρόνια, το Cawse έχει περάσει στην ιδιοκτησία μιας μεγάλης εταιρίας ρωσικών συμφερόντων, της Norilsk Nickel [50, 51].

Αντίστοιχη με τη μέθοδο Cognis-Cawse είναι και η μέθοδος που εφαρμόστηκε από την εταιρία BHP Billiton στην εγκατάσταση του Ravensthorpe, νοτιοανατολικά της πόλης Perth στην Αυστραλία. Η BHP Billiton αγοράζοντας την εγκατάσταση από την εταιρία Comet το 2001, ξεκίνησε το σχεδιασμό για εφαρμογή όξινης εκχύλισης των λατεριτών υπό πίεση και καταβύθιση μείγματος υδροξειδίων των βασικών μετάλλων, με σχετικές παραλλαγές ως προς το διάγραμμα ροής της Cognis-Cawse, σε προ-ημι-βιομηχανική κλίμακα. Όπως και στις περισσότερες εγκαταστάσεις αυτού του μεγέθους, αντιμετώπιστηκαν προβλήματα σε σχέση με την κεφαλαιακή επένδυση του έργου, τόσο εξαιτίας της αγοράς του νικελίου κατά τα τελευταία χρόνια, όσο και λόγω προβλημάτων εφαρμογής της ίδιας της μεθόδου. Ο κύριος όγκος των προβλημάτων της μεθόδου αυτής εντοπίζεται στο μη ικανοποιητικό διαχωρισμό του κοβαλτίου, την αδυναμία επαρκούς απομάκρυνση του μαγγανίου και τα υψηλά ποσοστά «μόλυνσης» των παραγόμενων προϊόντων με ανεπιθύμητες προσμείξεις. Η λειτουργία του Ravensthorpe ήταν προγραμματισμένη να ξεκινήσει κατά το τελευταίο τρίμηνο του 2008, ωστόσο στις αρχές Δεκεμβρίου 2009 επωλήθη στην αυστραλιανή εταιρία Quantum Minerals Australia. Επί του παρόντος, λειτουργεί με μειωμένο ανθρώπινο δυναμικό και η κατεργασία του μεικτού ιζήματος υδροξειδίων γίνεται στο διυλιστήριο της BHP Billiton, στην περιοχή Yabulu του Queensland της Αυστραλίας [52-54].

Σε εργαστηριακή έρευνά τους οι Clark *et al.* [55], μελετώντας τη δυνατότητα ανάκτησης κοβαλτίου από εξαντλημένους καταλύτες βρωμιδίου, παρουσία μαγγανίου και άλλων μετάλλων, διαφοροποιήθηκαν ως προς τη μέθοδο Cognis-Cawse. Πιο συγκεκριμένα, αντί για καταβύθιση μεικτού ιζήματος υδροξειδίων και, εκλεκτική εκχύλιση με αμμωνία για την ανάκτηση του κοβαλτίου, επέλεξαν να καταβυθίσουν εκλεκτικά το μαγγάνιο με αμμωνιακό διάλυμα, παρουσία αέρα. Σύμφωνα με τους ερευνητές, ο διαχωρισμός έγινε εφικτός καθώς το κοβάλτιο παρέμεινε στο διάλυμα ως αμινοσύμπλοκο.

Η χημική καταβύθιση των χρήσιμων μετάλλων στο μεταλλοφόρο διάλυμα, ως ενδιάμεσο στάδιο για το διαχωρισμό τους από μεταλλικές ακαθαρσίες όπως το μαγγάνιο, εμφανίζεται με κάποιες παραλλαγές και σε άλλες υδρομεταλλουργικές εγκαταστάσεις εκχύλισης λατεριτών υπό πίεση. Ενδεικτικά, αναφέρονται οι εγκαταστάσεις Moa Nickel, Murrin Murrin και Coral Bay όπου, αντί της καταβύθισης μεικτού ιζήματος υδροξειδίων έχει προταθεί η καταβύθιση των μετάλλων ως σουλφιδίων. Στην περίπτωση αυτή, η ανάκτηση των χρήσιμων μετάλλων γίνεται με εκχύλιση του ιζήματος υπό πίεση και θερμοκρασία, δηλαδή σε συνθήκες σαφώς εντονότερες σε σχέση με αυτές που απαιτούνται για το ίζημα υδροξειδίων. Χαρακτηριστικό όλων αυτών των μονάδων είναι ότι είτε έχουν αναστείλει προσωρινώς τη λειτουργία τους, είτε εξετάζουν βελτιώσεις και αλλαγές στο διάγραμμα ροής προκειμένου να έχουν αποτελεσματικό διαχωρισμό του μαγγανίου από τα χρήσιμα μέταλλα, νικέλιο και κοβάλτιο και σαφώς χαμηλότερο κόστος λειτουργίας [56].

Ωστόσο, ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα συμμετοχής της χημικής καταβύθισης χρήσιμων μετάλλων υπό τη μορφή σουλφιδίων που αξίζει να αναφερθεί αφορά στη λειτουργία της μονάδας Bulong, στο Kalgoorlie της Αυστραλίας. Εκεί, η εταιρία Bulong Nickel Operation εφάρμοσε εκχύλιση λατεριτών υπό πίεση σε ημιβιομηχανική κλίμακα, κατά το τέλος της δεκαετίας του 1990. Σύμφωνα με το προτεινόμενο διάγραμμα ροής, το αρχικό στάδιο της επεξεργασίας αφορούσε στην απομάκρυνση σιδήρου, χρωμίου και αλουμινίου με χημική καταβύθιση. Κατόπιν, στο μεταλλοφόρο διάλυμα παρέμεναν τα μέταλλα νικέλιο, κοβάλτιο, χαλκός, ψευδάργυρος, μαγγάνιο, ασβέστιο και μαγνήσιο. Με εφαρμογή της μεθόδου εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες και συγκεκριμένα με τη χρήση του διαλύτη Cyanex 272 διαχωρίζονταν το νικέλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο από το μεταλλοφόρο διάλυμα. Τα υπόλοιπα μέταλλα δεσμεύονταν από τον οργανικό διαλύτη και κατά την ανάκτησή του σε υδατική φάση υποβάλλονταν σε καταβύθιση υπό τη μορφή σουλφιδίων, παρουσία υδρόθειου (H_2S). Το παραγόμενο ίζημα, κατόπιν, υποβαλλόταν σε

εκχύλιση με όξινο αντιδραστήριο για την ανάκτηση χαλκού, κοβαλτίου και ψευδαργύρου από το ίζημα, στο οποίο παρέμενε το μαγγάνιο. Για το τελικό στάδιο ανάκτησης των τριών μετάλλων χρησιμοποιούνταν στάδια, εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες, ιοντοεναλλαγής και ηλεκτρόλυσης.

Ένα από τα πρώτα προβλήματα που προέκυψαν κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου διαχωρισμού ήταν η δημιουργία ιζήματος γύψου στο κύκλωμα της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες, δημιουργώντας σημαντικές καθυστερήσεις αλλά και υπερβάσεις στο κόστος λειτουργίας. Στο σύνολο της, η μέθοδος παρουσίασε ακόμη περισσότερα προβλήματα εξαιτίας των απωλειών μεταλλικών αξιών στα πολλαπλά στάδια κατεργασίας του κυοφορούντος διαλύματος, ενώ η απομάκρυνση του μαγγανίου δεν ήταν επιτυχής, επιμολύνοντας τις ροές των καθαρών μετάλλων με την παρουσία του και, κατά συνέπεια, επιβαρύνοντας το συνολικό κόστος λειτουργίας. Εξαιτίας αυτών των προβλημάτων, το Bulong σταμάτησε να λειτουργεί το 2003 και, λίγα χρόνια αργότερα, πέρασε στην ιδιοκτησία της канаδικής εταιρίας LionOre Mining International, Ltd που έχει θέσει θέμα επαναλειτουργίας του, με διαφορετικό διάγραμμα ροής. Ωστόσο, δεν έχει ανακοινωθεί κάτι σχετικό, καθώς δύο μεγάλες εταιρίες παραγωγής νικελίου, η Xstrata και η Norilsk έχουν εκφράσει ενδιαφέρον για την εξαγορά της LionOre [49-51].

Συνεκτιμώντας τα παραπάνω στοιχεία, γίνεται κατανοητό ότι η συγκαταβύθιση των χρήσιμων μετάλλων και των μεταλλικών ακαθαρσιών, μεταξύ αυτών και του μαγγανίου, σε διάλυμα εκχύλισης νικελιούχων λατεριτών υπό τη μορφή, είτε ιζήματος υδροξειδίων είτε σουλφιδίων, δεν παρείχε την επιθυμητή απόδοση στο διαχωρισμό των μετάλλων. Ένα πρόβλημα που εντοπίζεται, συνολικά, στις προαναφερθείσες μεθόδους είναι η πολυπλοκότητα των διαγραμμάτων ροής, στα οποία συμπεριλαμβάνεται και το στάδιο της καταβύθισης. Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει η παρουσία πολλών μετάλλων στο καταβυθιζόμενο ίζημα, δυσχεραίνοντας τις συνθήκες εκλεκτικής αναδιάλυσης των επιθυμητών μετάλλων.

Η χημική καταβύθιση του μαγγανίου ως υδροξειδίου, κατά προτίμηση, παρά ως σουλφιδίου, θα μπορούσε να εξυπηρετήσει το στόχο της απομάκρυνσης του μετάλλου αυτού σε τελικό στάδιο μιας διεργασίας, παρουσία ενός χρήσιμου μετάλλου. Δεδομένου ότι έχει καταστεί δυνατό να διαχωριστούν τα υπόλοιπα χρήσιμα μέταλλα και οι μεταλλικές ακαθαρσίες σε αρχικά στάδια, η συγκαταβύθιση μαγγανίου και κοβαλτίου, για παράδειγμα, ως υδροξειδίων μπορεί να εξασφαλίσει σε ικανοποιητικό βαθμό την αποβολή

του μαγγανίου από το διάλυμα καθώς, με ενδεχόμενη εκχύλιση του ιζήματος με αμμωνιακό διάλυμα, το κοβάλτιο δύναται να αναδιαλυθεί εκλεκτικά στο διάλυμα, ενώ το μαγγάνιο μπορεί να παραμείνει στο ίζημα. Μία τέτοια προοπτική θα ήταν χρήσιμο να εξεταστεί και σε πειραματικό επίπεδο.

4.3 Μελέτη της καταβύθισης του μαγγανίου μέσω οξειδωσης

Η καταβύθιση ενός μετάλλου σε ένα διάλυμα μπορεί να συμβεί και μέσω οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, οπότε σε αυτή την περίπτωση το παραγόμενο προϊόν είναι κάποιο οξείδιο του μετάλλου και ο κυριότερος παράγοντας που επηρεάζει την τιμή του σχετικού υπερκορεσμού στο διάλυμα είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 4.2. Ένας από τους βασικούς λόγους για τους οποίους επιλέγεται η οξειδωτική καταβύθιση ενός μετάλλου, ως τεχνική απομάκρυνσής του από το διάλυμα, είναι διότι τα οξείδια των μετάλλων, ως επί το πλείστον, είναι σταθερές ενώσεις, έχουν χαμηλή διαλυτότητα και παρουσιάζουν καλές ιδιότητες διήθησης.

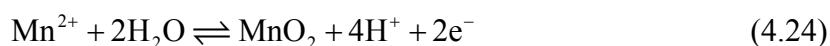
Η οξειδωτική καταβύθιση του μαγγανίου, με στόχο την παραγωγή πυρολουσίτη (MnO_2) ή άλλου αδιάλυτου οξειδίου του, έχει μελετηθεί στο πλαίσιο γενικότερης έρευνας για την απομάκρυνση μεταλλικών ακαθαρσιών από κύκλωμα παραγωγής ψευδαργύρου, νικελίου και άλλων μετάλλων. Στην ακόλουθη υποπαράγραφο γίνεται μια ανασκόπηση όλων των μεθόδων που έχουν προταθεί για την απομάκρυνση του μαγγανίου με τον τρόπο αυτό, χρησιμοποιώντας μεγάλο εύρος οξειδωτικών μέσων.

4.3.1 Μέθοδοι οξειδωτικής καταβύθισης μαγγανίου

4.3.1.1 Οξείδωση του μαγγανίου μέσω ηλεκτρόλυσης

Η οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε πυρολουσίτη είναι μία διεργασία που λαμβάνει χώρα κατά την υδρομεταλλουργική παραγωγή ψευδαργύρου από θειούχα μεταλλεύματα δι' εκχυλίσεως με θειικό οξύ. Συγκεκριμένα, το όξινο θειικό διάλυμα που περιέχει τον ψευδάργυρο και οδηγείται στο στάδιο της ηλεκτρόλυσης περιέχει, επίσης, και Mn^{2+} (2-15g/l). Στις συνθήκες ηλεκτρόλυσης του ψευδαργύρου, το Mn^{2+} οξειδώνεται προς Mn^{4+} και αποτίθεται στην άνοδο ως πυρολουσίτη. Εξαιτίας αυτής της οξείδωσης, αφενός καταναλώνεται επιπλέον ενέργεια και αφετέρου δημιουργείται η ανάγκη περιοδικών διακοπών της ηλεκτρόλυσης για καθαρισμό των ανόδων [35].

Οι S.Nijjer, J.Thonstad, και G.M. Haarberg [57] διερεύνησαν το μηχανισμό οξείδωσης του Mn^{2+} σε Mn^{4+} (MnO_2), εντός θεικού διαλύματος με $C_{Mn^{2+}} = 0,018M$ σε ηλεκτρολυτικό κελί με ηλεκτρόδιο πλατίνας. Οι θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις οξέος που χρησιμοποιήθηκαν ήταν όμοιες με αυτές της βιομηχανίας ηλεκτρολυτικής παραγωγής ψευδαργύρου, δηλαδή $T = 35\text{ }^\circ C$ και $2M\ H_2SO_4$. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η συνολική αντίδραση καταβύθισης του πυρολουσίτη



λαμβάνει χώρα στα ακόλουθα στάδια



προσδιορίζοντας, ως βραδύτερα, τα στάδια των αντιδράσεων (4.25) και (4.27), που είναι η διάχυση και η χημική αντίδραση, αντιστοίχως.

4.3.1.2 Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία μείγματος διοξειδίου του θείου/οξυγόνου (SO_2/O_2)

Η πρώτη αναφορά για χρήση αερίου μίγματος με σκοπό την οξείδωση και απομάκρυνση του μαγγανίου έγινε από τον Kniprath το 1970 [35]. Ο Kniprath, πρώτος, ανέπτυξε τη μέθοδο ταυτόχρονης καταβύθισης MnO_2 ή $CoOOH$ σε $pH=5$ υπό την επίδραση μίγματος αέρα ή οξυγόνου με ένα αναγωγικό μέσο όπως το SO_2 ή Na_2SO_3 . Η μέθοδος αποδείχτηκε χρήσιμη στην απομάκρυνση Fe , Mn , Co και άλλων μετάλλων από νικελιούχα διαλύματα και περιελάμβανε την εμφύσηση, σε ένα λίτρο διαλύματος περιεκτικότητας $2g$ σε Mn^{2+} , $416\ ml/min\ O_2$ και $183\ ml/min\ SO_2$, στους $50^\circ C$ και με ρύθμιση της οξύτητας του διαλύματος σε τιμή $pH\ 5,0$. Με το πέρας 2 ωρών, το μαγγάνιο καταβυθιζόταν ποσοτικά ως $MnO_2 \cdot H_2O$.

Το 1975, ο Okijima [35] πρότεινε μία μέθοδο επεξεργασίας μαγγανιούχων κονδύλων η οποία στηρίζεται στην καταβύθιση των Mn και Fe υπό μορφή οξειδίων, με τον αερισμό διαλύματος που περιέχει $50\ g/l\ Na_2SO_3$. Κατόπιν, το ίζημα που προκύπτει από την καταβύθιση αναμειγνύεται με το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης, προς παραγωγή σιδηρομαγγανικού προϊόντος, με περιεκτικότητα 46% σε Mn και 16% σε Fe . Το προϊόν μπορεί να εμπλουτιστεί άμεσα προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για μεταλλουργικές εφαρμογές. Η προσθήκη χλωρίου καθώς και αερίου μίγματος $SO_2/αέρα$ βελτίωσαν το

διαχωρισμό σιδήρου-μαγγανίου.

Το διοξειδίο του θείου σε κατάλληλη αναλογία με οξυγόνο μπορεί να αποτελέσει ένα αποδοτικό μέσο οξειδωσης τόσο για το μαγγάνιο όσο και για το σίδηρο, σύμφωνα με τη μελέτη των Zhang, Singh και Muir [58]. Με την επίδραση του αερίου μίγματος διοξειδίου του θείου και οξυγόνου (SO_2/O_2) σε αρκετά όξινο περιβάλλον ($3 < \text{pH} < 6$) το μαγγάνιο δύναται να καταβυθιστεί, αυθόρμητα, ως μείγμα οξειδίων $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$. Η κινητική μελέτη της αντίδρασης οξειδωσης του μαγγανίου από το αέριο μίγμα SO_2/O_2 έδειξε ότι η ταχύτητα αντίδρασης είναι πρώτης τάξεως ως προς το SO_2 , σε ποσοστό 5,7% και θερμοκρασία 80°C και ημισείας τάξεως ως προς τη συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου $[\text{H}^+]$. Επιπροσθέτως, αποδείχτηκε ότι η οξειδωση του μαγγανίου προχωράει αργά σε $\text{pH} < 3$ ενώ σε $\text{pH} > 4$ η κινητική της αντίδρασης σημειώνει σημαντική άνοδο.

Σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης σε Mn^{2+} (0,01M), παρατηρήθηκε οξειδωση και καταβύθισή του μετάλλου, σε αρκετά όξινο περιβάλλον ($3 < \text{pH} < 4$). Το ποσοστό του μαγγανίου που οξειδώθηκε ήταν ίσο με το ποσοστό που καταβυθίστηκε. Η εφαρμογή της διεργασίας και σε συνθετικά διαλύματα Ni-Co-Mn, σε περιεκτικότητες αντίστοιχες με εκείνες διαλυμάτων εκχύλισης νικελιούχων λατεριτών και ίδιες συνθήκες οξειδωσης, είχε ενθαρρυντικά αποτελέσματα αναφορικά με την απομάκρυνση του μαγγανίου. Τα αποτελέσματα για την οξειδωση του Mn^{2+} είχαν ως ανωτέρω, ενώ το ποσοστό συγκαταβύθισης του νικελίου και του κοβαλτίου ήταν μόλις 1%.

Η οξειδωτική δράση του αερίου μίγματος SO_2/O_2 αποδεικνύεται αποδοτική και στο διαχωρισμό του μαγγανίου από τον ψευδάργυρο, κατά την κατεργασία του τελευταίου σύμφωνα με τους Ferron [59] και Demopoulos [60]. Η οξειδωση μελετήθηκε σε θερμοκρασία $40-80^\circ\text{C}$, pH 3-4 και αναλογία αερίου μίγματος 0,5-10% SO_2 . Η απομάκρυνση του μαγγανίου ήταν αποδοτική και ταυτόχρονα με μικρές απώλειες σε Zn οφειλόμενες σε συγκαταβύθισή. Η διασπορά φύτρων MnO_2 συνέβαλε θετικά στην εξέλιξη της διεργασίας. Η μέθοδος κρίθηκε κατάλληλη για την ελαχιστοποίηση των ακαθαρσιών του μαγγανίου στο όξινο διάλυμα ψευδαργύρου, πριν οδηγηθεί στο στάδιο της ηλεκτρόλυσης.

Οι βασικές αρχές της διεργασίας μπορούν να εφαρμοστούν και στον καθαρισμό διαλυμάτων εκχύλισης Co κατά τους Ferron και Turner [61]. Τόσο ο σίδηρος, όσο και το μαγγάνιο μπορούν να απομακρυνθούν σε μια διαδικασία δύο σταδίων όπου στο πρώτο στάδιο ο δισθενής Fe οξειδώνεται υπό την επίδραση του αερίου μίγματος SO_2/O_2 σε

θερμοκρασία 60 °C και καταβυθίζεται με υδρόλυση σε ελεγχόμενες συνθήκες pH (2,5-3,5), ενώ έπεται η καταβύθιση του μαγγανίου ως οξειδίου. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και αέρας στο μίγμα, με 0,1-2% SO₂.

4.3.1.3 Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία διοξειδίου του χλωρίου (ClO₂)/ χλωρικού οξέος(HClO₃)

Το διοξείδιο του χλωρίου είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο το οποίο χρησιμοποιήθηκε από τους Park, Kim και Das [47] κατά τη διαδικασία ανάκτησης Ni και Co από καταβυθισμένο ίζημα υδροξειδίου του μαγγανίου. Η μέθοδος αποδείχτηκε ιδιαίτερα εκλεκτική, καθώς το μαγγάνιο επαναδιαλύθηκε και καταβυθίστηκε εν συνεχεία ως MnO₂, ενώ τόσο το Ni όσο και το Co παρέμειναν στο διάλυμα ως ιόντα.

Οι Cawfield και Ward [62] ανέπτυξαν μία μέθοδο για την παραγωγή διοξειδίου του Mn και το διαχωρισμό του από το οξείδιο του Zn. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στις παρακάτω αρχές:

5. Αντίδραση ενός μίγματος οξειδίων Mn και Zn με υδατικό διάλυμα χλωρικού οξέος, σε συγκέντρωση που υπερβαίνει τη στοιχειομετρικώς απαιτούμενη, με σκοπό την παραγωγή αερίου Cl₂ στερεάς φάσης διοξειδίου του μαγγανίου (MnO₂) και υγρής φάσης με ZnCl₂ εν διαλύσει.
6. Διαχωρισμός της στερεής φάσης από την υγρή.
7. Ανάκτηση του Zn σε ηλεκτρολυτικό κελί.

Ο Yuan [35] μελέτησε την οξείδωση και ανάκτηση του μαγγανίου σε διάλυμα εκχύλισης μαγγανιούχου μεταλλεύματος, χρησιμοποιώντας χλωρικό άλας (NaClO₃) ως οξειδωτικό μέσο για το μαγγάνιο. Ο Yuan προσδιόρισε τις βέλτιστες συνθήκες της διεργασίας, οι οποίες έχουν ως ακολούθως: αναλογία οξειδωτικού μέσου (NaClO₃)-μεταλλεύματος 0,25:1 κατ' όγκο, αναλογία οξέος-μεταλλεύματος 0,54-0,55:1 κατ' όγκο, αναλογία στερεού-υγρού 1:3 βάρος κατ' όγκο και χρόνος αντίδρασης 6 ώρες. Με τη μέθοδο αυτή επιτεύχθηκε ανάκτηση μαγγανίου περί το 90%.

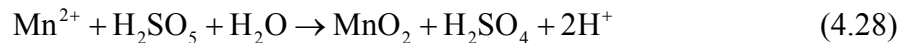
Το 2003 ο Ferron [35] ανέπτυξε μια μέθοδο που αναφέρεται στο διαχωρισμό Mn και Co από νικελιούχα διαλύματα εκχύλισης που περιέχουν τα στοιχεία Ni, Co, Mn και Fe. Η μέθοδος έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

1. Απομάκρυνση του σιδήρου από το διάλυμα δια οξείδωσης.
2. Οξείδωση και καταβύθιση μαγγανίου και κοβαλτίου με μορφή οξειδίων σε pH από 1-4 με υποχλωριώδες οξύ.
3. Συμβατική ανάκτηση του νικελίου από το προκύπτον διάλυμα.

4.3.1.4 Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία υπερμονοθειικού οξέος (Caro's Acid, H_2SO_5)

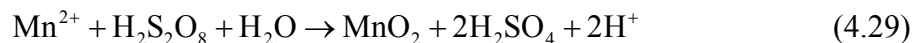
Η εταιρία SOLVAY INTEROX L.T.D[63] έχει διενεργήσει μελέτες πάνω στο θέμα της οξείδωσης του δισθενούς μαγγανίου. Το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε για το σκοπό αυτό ήταν το Caro's acid το οποίο, αποτελεί ένα από τα ισχυρότερα και με πολλές δυνατότητες χρήσεων αντιδραστήρια, αυτού του είδους, σε βιομηχανική κλίμακα.

Το Caro's acid περιέχει υπερμονοθειικό οξύ και έχει δυναμικό αναγωγής μεγαλύτερο από αυτό του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), ενώ παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα κατά την καταλυτική δράση των στοιχείων μετάπτωσης. Το Mn^{2+} οξειδώνεται από το Caro's acid, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Με έλεγχο στο pH του διαλύματος διαπιστώθηκε ότι είναι δυνατό να καταβυθιστεί εκλεκτικά ίζημα διοξειδίου του μαγγανίου (MnO_2), με δυνατότητα άμεσης διήθησης.

Νωρίτερα, το 1979, οι Burkin και Chouzadjian [35] έχοντας μελετήσει την οξειδωτική δράση του υπερμονοθειικού οξέος (H_2SO_5) σύμφωνα με την αντίδραση 4.28, αλλά και του υπερδιθειικού οξέος ($H_2S_2O_8$) στο Mn, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση

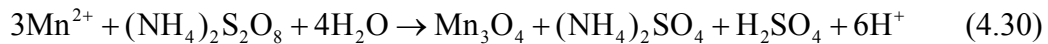


πρότειναν μια μέθοδο για την ανάκτηση του μαγγανίου από όξινα διαλύματα εκχύλισης. Η μέθοδος περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

1. Οξείδωση του Mn^{2+} σε Mn^{4+} , σε δύο στάδια, σε θερμοκρασία 70-90°C χρησιμοποιώντας 100-133% περίσσεια Caro's acid, ως προς τη στοιχειομετρικώς απαιτούμενη ποσότητα.
2. Εξουδετέρωση της περίσσειας του Caro's acid με κατάλληλο μέσο (υδροξείδιο) σε ένα ή περισσότερα στάδια και αναλογία 100-133% ως προς τη στοιχειομετρικώς απαιτούμενη ποσότητα.
3. Απομάκρυνση του μαγγανικού άλατος από το προαναφερθέντα διαλύματα με

χρήση νέου διαλύματος Caro's acid/ H₂O₂ σε αναλογία 30:1.

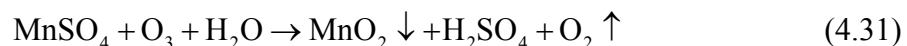
Οι Zang και Zhou [64] διερεύνησαν τη δυνατότητα χρήσης του υπερδιθειικού αμμωνίου ((NH₄)₂S₂O₈) για την οξείδωση και Mn και Fe από κύκλωμα ανάκτησης Co, μέσα από τα υπολείμματα κατεργασίας του ψευδαργύρου. Αποδείχτηκε ότι το ιόν του χλωρίου επηρέαζε σημαντικά το ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου, εξαιτίας της αναγωγικής δράσης του πρώτου, στο διοξείδιο του μαγγανίου. Τα τυπικά οξειδωτικά δυναμικά των ζευγών Mn₃O₄/MnO₂ και Cl₂/Cl⁻ είναι 1,76V και 1,39V, αντίστοιχα, αποδεικνύοντας τη θερμοδυναμική δυνατότητα του χλωρίου να ανάγει το διοξείδιο του μαγγανίου. Η οξειδοαναγωγική αντίδραση που προτάθηκε για την περιγραφή του φαινομένου έχει ως ακολούθως:



Εξετάζοντας την ανωτέρω αντίδραση διαπιστώθηκε ότι, η προσθήκη υπερδιθειικού αμμωνίου, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση του pH, επηρέαζε παράλληλα και την καταβύθιση του μαγγανίου. Ωστόσο, με προσθήκη διαλύματος Na₂CO₃ κατέστη δυνατή η ρύθμιση της οξύτητας. Επιπρόσθετα, διαπιστώθηκε ότι η καταβύθιση Fe και Mn μπορεί να ολοκληρωθεί με την προσθήκη της αναγκαίας ποσότητας υπερδιθειικού αμμωνίου, σε pH 4,0-4,5.

4.3.1.5 Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία όζοντος (O₃)

Η πρώτη αναφορά για τη χρήση του όζοντος ως προτεινόμενου οξειδωτικού μέσου σε ενδιάμεσο στάδιο υδρομεταλλουργικής κατεργασίας μεταλλεύματος, έγινε από τους Bolton, Sefton και Zubryckyj [65] το 1981, κατά την περιγραφή μεθόδου, για την απομάκρυνση του μαγγανίου από θειικά διαλύματα μαγγανίου-ψευδαργύρου, με ικανοποιητικό βαθμό διαχωρισμού των. Το διάλυμα οξύτητας 0,1-2 M, περιείχε 5-170 g/l Zn και 1-25 g/l Mn. Η μέθοδος αφορά στην επεξεργασία του διαλύματος με όζον σε θερμοκρασία (βέλτιστο εύρος) 30-40 °C με στόχο την οξείδωση του μαγγανίου κατά την αντίδραση:



και, κατόπιν, στην απομάκρυνση του οξειδίου του μαγγανίου, για να ακολουθήσουν τα στάδια του καθαρισμού και της ανάκτησης του ψευδαργύρου από το μεταλλοφόρο διάλυμα.

Ο Bolton επέκτεινε τη μέθοδό του [35], συμπεριλαμβάνοντας και την απομάκρυνση των χλωριόντων από όξινα θειικά διαλύματα ψευδαργύρου. Κατά τη νέα μέθοδο, τα όξινα υδατικά διαλύματα $ZnSO_4$ επεξεργάζονται με όζον με στόχο τη διαδοχική απομάκρυνση του μαγγανίου ως οξειδίου και των χλωριόντων ως αερίου χλωρίου.

4.3.1.6 Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία υπερμαγγανικού καλίου ($KMnO_4$)

Οι D. Ellis, C. Bouchard και G. Lantagne [66] μελέτησαν τη δυνατότητα οξείδωσης του δισθενούς μαγγανίου σε πυρολουσίτη καθώς και την απομάκρυνσή του, δια διηθήσεως, από υπόγεια νερά. Για την οξείδωση του μαγγανίου χρησιμοποιήθηκαν δύο ισχυρά οξειδωτικά μέσα, το χλώριο και το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$). Η διεργασία είχε ιδιαίτερος ευνοϊκά αποτελέσματα για συγκεντρώσεις μαγγανίου μικρότερες των 5 mg/l.

Συμπερασματικά διαπιστώθηκε ότι, τόσο για τα φυσικά όσο και για τα τεχνητά υπόγεια νερά, η οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων με εύρος μεγέθους από 1,5 ως 50 μm . Με αυτό το μέγεθος σωματιδίων επιτεύχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες διήθησης.

4.3.1.7 Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία νανοσωματιδίων αιματίτη

Οι Madden και Hochella [67] μελέτησαν την οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου υποβοηθούμενη από την παρουσία νανοσωματιδίων αιματίτη, παρουσία μοριακού οξυγόνου, ως συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων αυτών. Η μελέτη του συστήματος αυτού και ιδιαίτερα της μεταβολής της δραστηριότητας των σωματιδίων, ως συνάρτηση του μεγέθους τους, θεωρείται σημαντική καθώς άπτεται βασικών θεμάτων, όπως η εξέλιξη στον τομέα της περιβαλλοντικής προστασίας.

Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών ερευνών έδειξαν ότι η ετερογενής οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου εξελίσσεται με μεγαλύτερη ταχύτητα (κατά ένα συντελεστή 1,50) όταν λαμβάνει χώρα σε νανοσωματίδια αιματίτη διαμέτρου 7,3 nm, εν συγκρίσει με σωματίδια διαμέτρου 37 nm, ακόμη κι αν στα τελευταία παρατηρείται καλύτερη κατανομή του μαγγανίου στο σύνολο της δρώσας επιφάνειας. Η επιτάχυνση της αντίδρασης ως απόρροια της ελάττωσης του μεγέθους των σωματιδίων αιματίτη, μπορεί να εξηγηθεί στο πλαίσιο της θεωρίας μεταφοράς των ηλεκτρονίων.

4.3.1.8 Οξείδωση του μαγγανίου παρουσία οξυγόνου (O_2)

Οι Schippers et.al [68] μελέτησαν τη βιολογικώς καταλυόμενη αντίδραση οξείδωσης του μαγγανίου η οποία λαμβάνει χώρα στα κατώτερα υδάτινα στρώματα της Μαύρης Θάλασσας.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών σε τέσσερις σταθμούς παρακολούθησης αποδείχθηκε ότι η παρουσία νιτρικών, νιτρωδών και ιοδικών ιόντων δεν επηρεάζει το φαινόμενο της οξείδωσης του μαγγανίου. Αντίθετα, ο μηχανισμός της οξείδωσης του μαγγανίου στηρίζεται στη διέλευση υδάτινων ρευμάτων από το Βόσπορο, εμπλουτισμένα με οξυγόνο, το οποίο είναι και το μόνο μέσο οξείδωσης του μαγγανίου, σε αυτές τις συνθήκες.

4.3.2 Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) παρουσία υπερϊώδους ακτινοβολίας, ως προτεινόμενο οξειδωτικό μέσο για την οξείδωση του μαγγανίου

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου, ως προτεινόμενο μέσο οξείδωσης για το μαγγάνιο, αποτέλεσε αντικείμενο παλαιότερης έρευνας του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, στο πλαίσιο εκπόνησης Διπλωματικής Εργασίας με στόχο την καταβύθιση του μαγγανίου ως πυρολουσίτη, σε όξινο περιβάλλον [69]. Η έρευνα πραγματοποιήθηκε εκτελώντας πειραματικές δοκιμές σε συνθετικό διάλυμα θειικού μαγγανίου, σε $5,0 < \text{pH} < 8,0$, αναλογία συγκέντρωσης μαγγανίου προς οξειδωτικού μέσου 1:1 έως 1:6, πειραματικό χρόνο 3 έως 6 ώρες και θερμοκρασία $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$. Από τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών προέκυψε ότι το μαγγάνιο καταβυθίζεται σε μικρό ποσοστό ($\approx 5\%$) σε $\text{pH} < 7$ και σε μεγαλύτερο ποσοστό ($\sim 80\%$) σε $7 < \text{pH} < 8$. Θετική επίδραση στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου είχαν η αύξηση στην αναλογία της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και η αύξηση του πειραματικού χρόνου. Στις δεδομένες συνθήκες που διεξήχθησαν οι δοκιμές, το δισθενές μαγγάνιο δεν οξειδώθηκε σε τετρασθενές ώστε να σχηματιστεί πυρολουσίτης. Σε κάθε περίπτωση, το καταβυθιζόμενο ίζημα αποτελείτο από μείγμα υδροξειδίου του δισθενούς μαγγανίου και στερεών φάσεων του τρισθενούς μαγγανίου. Η αδυναμία οξείδωσης του δισθενούς μαγγανίου σε τετρασθενές εκτιμήθηκε ότι οφείλεται, κατά κύριο λόγο, στο ανεπαρκές οξειδωτικό δυναμικό που αναπτύχθηκε στο σύστημα.

Στην ίδια εργασία πραγματοποιήθηκε μικρός αριθμός πειραματικών δοκιμών κατά τις οποίες, το σύστημα βρέθηκε υπό την επίδραση υπερϊώδους ακτινοβολίας. Τα

αποτελέσματα έδειξαν ότι το σύστημα δύναται να ανταποκριθεί θετικά, ωστόσο δεν μπορούσε να εξαχθεί κάποιο βασικό συμπέρασμα, εξαιτίας της μη συστηματικής μελέτης του θέματος.

Στην παρούσα εργασία αποφασίστηκε να μελετηθεί περαιτέρω και πιο συστηματικά η επίδραση του συστήματος H_2O_2 /υπεριώδους ακτινοβολίας στην οξειδωτική καταβύθιση του μαγγανίου σε θειικό διάλυμα και, για το λόγο αυτό, στην παράγραφο που ακολουθεί γίνεται μια αναγνώριση της χημικής ταυτότητας του υπεροξειδίου του υδρογόνου, αλλά και της χημικής συμπεριφοράς και των εφαρμογών του παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας.

4.3.2.1 Φυσικές ιδιότητες και χρήσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ανακαλύφθηκε τυχαία από τον Thenard το 1881 κατά τη διάρκεια πειραματικών δοκιμών με νιτρικό οξύ και υπεροξείδιο του βαρίου. Αρχικώς, εκτιμήθηκε ότι η παραγόμενη ένωση ήταν «οξυγονούχο βάριο» ενώ στην πραγματικότητα επρόκειτο για «οξειδωμένο» νερό. Η ανακάλυψη του Thenard αποτέλεσε την αφετηρία για τη μετέπειτα έρευνα αναφορικά με το σχηματισμό της ένωσης αυτής, τις μεθόδους παραγωγής και τη χημική συμπεριφορά της. Η πορεία της βιομηχανικής παραγωγής του υπεροξειδίου του υδρογόνου περιγράφεται μέσα από τρεις βασικές φάσεις-μεθόδους παραγωγής: *υγρές χημικές μεθόδους (Wet Chemical Processes, WCP)*, *ηλεκτροχημικές μεθόδους (Electrochemical Processes, EP)* και *μεθόδους οξείδωσης παρουσία οργανικών ενώσεων (Organic Autooxidation Processes, OA)*, με τις τελευταίες να εφαρμόζονται στη σύγχρονη γραμμή παραγωγής του υπεροξειδίου του υδρογόνου, σχεδόν αποκλειστικά, σε παγκόσμια κλίμακα

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ένα διαυγές και άχρωμο υγρό. Οι σπουδαιότερες φυσικές του ιδιότητες παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4.3).

Πίνακας 4.3

Οι φυσικές ιδιότητες του H₂O₂ [70]

Ιδιότητα	H ₂ O ₂	H ₂ O
Πυκνότητα υγρού, 20°C, g/cm ³	1,450	0,99
Ιξώδες υγρού, 20°C, centipoises	1,245	1,00
Επιφανειακή τάση, 20°C, dyn cm ⁻¹	80,40	72,75
Θερμότητα εξάχνωσης, fp, kcal mole ⁻¹	15,58	12,17
Σημείο τήξης, °C	-0,43	0,00
Θερμότητα τήξης, mp., kcal mole ⁻¹	2,99	1,44
Σημείο βρασμού, °C	150,20	100
Θερμότητα εξάτμισης, kcal mole ⁻¹	12,33	10,51
Κρίσιμη θερμοκρασία, °C	457	374,20
Κρίσιμη πίεση, atm	214	218,20
Θερμοχωρητικότητα υγρού, cal gram ⁻¹ °C	0,63	0,99
Θερμοκρασία σχηματισμού σε ατμό, kcal mole ⁻¹	-32,53	-57,80
Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού σε ατμό, kcal mole ⁻¹	-25,20	-54,64
Διηλεκτρική σταθερά, 20°C	73,10	80,40
Μαγνητική επιδεκτικότητα, 10 ⁶ cgs emu/g	-0,50	-0,72
Δείκτης διαθλαστικότητας	1,41	1,33
Ειδική αγωγιμότητα, 10 ⁻⁷ ohm ⁻¹ cm ⁻¹	3,90	

Οι τιμές αναφέρονται για θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm, εκτός των ιδιοτήτων των οποίων οι συνθήκες μέτρησης ήταν διαφορετικές και διευκρινίζονται

Τόσο το ίδιο το υπεροξείδιο του υδρογόνου, όσο και τα πυκνά διαλύματά του (με συγκέντρωση άνω του 65% κ.β) είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες όπως, για παράδειγμα, οι καρβοξυλικοί εστέρες. Το καθαρό υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου. Με αυτή τη μορφή χρησιμοποιούταν, μέχρι πρότινος, μόνο για ερευνητικούς σκοπούς. Τα τελευταία χρόνια αποτελεί το βασικό αντιδραστήριο, μέσω υγρών χημικών μεθόδων, για την παραγωγή ημιαγωγών σιλικόνης αλλά και στον καθαρισμό δακτυλίων σιλικόνης από χημικές επικαλύψεις. Αξίζει να αναφερθεί η χρήση του και στην επί τόπου εκχύλιση κοιτασμάτων ουρανίου.

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου, στην εμπορική μορφή του, είναι ένα προϊόν ευρέως διαδεδομένο σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας. Ενδεικτικά, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία υφασμάτων ως λευκαντικός παράγοντας των περισσοτέρων ποιοτήτων υφασμάτων ενώ συμμετέχει και στην παραγωγική διαδικασία χαρτιού όπου χρησιμοποιείται επίσης ως λευκαντική ουσία.

Η χημική βιομηχανία χρησιμοποιεί το υπεροξειδίο του υδρογόνου για την παραγωγή υπεροξειδικών ενώσεων ενώ παίζει σημαντικό ρόλο και στην παραγωγή οργανικών ενώσεων και προϊόντων που στηρίζονται σε αυτές (πλαστικά, πολυμερή, κ.ά). Τα θειικά διαλύματα του υπεροξειδίου του υδρογόνου χρησιμοποιούνται στο χημικό καθαρισμό και στίλβωση του χαλκού και κραμάτων του [71].

4.3.2.2 Χημική συμπεριφορά του υπεροξειδίου του υδρογόνου

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου είναι ασθενές οξύ, λίγο ισχυρότερο από το νερό. Η σταθερά διάστασής του κατά την ισορροπία



είναι $1,78 \cdot 10^{-12}$ (pK 11,75) στους 20 °C. Τα άλατα αυτού του οξέος, όπως το NaOOH, είναι λιγότερο σταθερά, σε στερεή κατάσταση, σε σχέση με τα διβασικά άλατα (π.χ. Na₂O₂). Η όξινη συμπεριφορά του υπεροξειδίου επηρεάζει τη διάσταση των αραιών οξέων σε αραιά υδατικά διαλύματα, εμποδίζοντάς την, όταν αντικαθιστά το νερό ως διαλύτη [70].

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου συμμετέχει σε οξειδοναγωγικές αντιδράσεις και μπορεί να συμπεριφερθεί τόσο ως αναγωγικό όσο και ως οξειδωτικό μέσο, εξαιτίας του ενδιάμεσου αριθμού οξείδωσης του οξυγόνου (-1).

Συστήματα με δυναμικό $E_0 < -1,80\text{V}$ σε pH 0 δεν μπορούν να οξειδωθούν από το H₂O₂. Κατ' αντιστοιχία, συστήματα με δυναμικό $E_0 > -0,66$ δεν μπορούν να αναχθούν, από το H₂O₂, σε αυτή την τιμή pH. Αναλυτικά τα στοιχεία αυτά δίνονται στους Πίνακες 4.4 και 4.5 [71].

Πίνακας 4.4

Το H₂O₂ ως οξειδωτικό μέσο [71]

Οξειδοαναγωγική αντίδραση	Πρότυπο Δυναμικό E ₀ , V*
pH 0	
HOOH + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2HOH	+1,80
HSO ₃ ⁻ + HOH → SO ₄ ²⁻ + 3H ⁺ + 2e ⁻	-0,17
NO ₂ ⁻ + HOH → NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻	-0,94
2Cl ⁻ → Cl ₂ + 2e ⁻	-1,36
2Br ⁻ → Br ₂ + 2e ⁻	-1,07
2I ⁻ → I ₂ + 2e ⁻	-0,54
pH 14	
HOOH + 2e ⁻ → 2OH ⁻	+0,87
Mn(OH) ₂ + 2OH ⁻ → Mn(OH) ₂ + HOH + 2e ⁻	+0,05

Πίνακας 4.5

Το H₂O₂ ως αναγωγικό μέσο [71]

Οξειδοαναγωγική αντίδραση	Πρότυπο δυναμικό E ₀ , V*
pH 0	
HOOH → 2H ⁺ + O ₂ + 2e ⁻	-0,66
5e ⁻ + MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ → Mn ²⁺ + 4HOH	+1,51
e ⁻ + Ce ⁴⁺ → Ce ³⁺	+1,61
pH 14	
HOOH + 2OH ⁻ → 2HOH + O ₂ + 2e ⁻	+0,08
e ⁻ + ClO ₂ → ClO ₂ ⁻	+1,16
2e ⁻ + ClO ⁻ + HOH → Cl ⁻ + 2OH ⁻	+0,89

Οι αντιδράσεις με το υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4) και το θειικό δημήτριο ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) χρησιμοποιούνται, ως επί το πλείστον, με σκοπό τον ποσοτικό προσδιορισμό του περιεχομένου, εντός διαλύματος, υπεροξειδίου του υδρογόνου (τιτλοδότηση).

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χαρακτηρίζεται από μεγάλη θερμοδυναμική αστάθεια και διασπάται κατά την αντίδραση



Σε ουδέτερα ή όξινα υδατικά διαλύματα το υπεροξείδιο του υδρογόνου σπάνια διασπάται, απουσία καταλυτών. Αντίθετα, σε βασικά διαλύματα η ομογενής κατάλυση είναι εφικτή, λόγω της παρουσίας OH^- . Ο νόμος της ταχύτητας για την αντίδραση αυτή έχει ως εξής [71]:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HO}_2^-] \quad (4.34)$$

και επιβεβαιώνεται με τον προτεινόμενο μηχανισμό, παρακάτω:



Υπάρχει πλήθος καταλυτών που επιταχύνουν τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, μεταξύ άλλων πολλά χημικά στοιχεία και οι ενώσεις τους αλλά και πολυπλοκότερες δομές, όπως αυτή του ενζύμου καταλάση, που αποτελεί τον αποδοτικότερο καταλύτη για οποιαδήποτε αντίδραση.

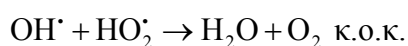
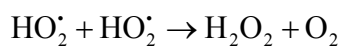
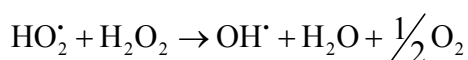
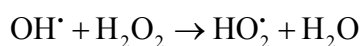
Το H_2O_2 μπορεί να υποστεί τόσο ομογενή όσο και ετερογενή κατάλυση. Η ομογενής κατάλυση του υπεροξειδίου μπορεί να συμβεί παρουσία διαλυμένων ιόντων (ειδικότερα μετάλλων όπως π.χ. Fe, Mn, Cr, Cu). Στην ετερογενή κατάλυση του H_2O_2 μπορεί να συμμετάσχει πλήθος καταλυτών, ενώ έχει παρατηρηθεί καταλυτική δραστηριότητα ακόμη και σε αδρανή υλικά που περιέχουν βαρέα μέταλλα, όπως χρωματισμένα γυαλιά, βαρέλια κ.ά. Οι ενεργοί, ωστόσο καταλύτες είναι, συνήθως, οξείδια και υδροξείδια μετάλλων όπως των Mn, Fe, Cu, Pd, Hg, αλλά και μέταλλα όπως Pt, Os, Ag [72-75].

4.3.2.3 Το υπεροξειδίο του υδρογόνου υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και η παραγωγή ριζών υδροξυλίου

Το υπεροξειδίο του υδρογόνου παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας (Ultra Violet radiation) υφίσταται φωτοχημική διάσπαση. Ο μηχανισμός που εξηγεί τη φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου αφορά στη σχάση του μορίου του και την παραγωγή δύο ριζών υδροξυλίου OH^\cdot , ανά κβάντο απορροφούμενης ακτινοβολίας [70, 71, 76]:



Η ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου αποτελεί, ουσιαστικά, την απαιτούμενη ενέργεια για τη ρήξη του δεσμού O-O, και η οποία παρέχεται από την εκπεμπόμενη υπεριώδη ακτινοβολία. Ο σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου ακολουθείται από σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων και δημιουργία ενδιάμεσων χημικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές καλούνται υπερωδροξυλικές ρίζες (HO_2^\cdot) και είναι λιγότερο δραστικές, συγκριτικά με τις ρίζες υδροξυλίου.



Η ταχύτητα για την αντίδραση της φωτόλυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου έχει βρεθεί πως εξαρτάται από το pH του διαλύματος, μειούμενη σε αλκαλικό περιβάλλον [77, 78].

Η ρίζα υδροξυλίου OH^\cdot (hydroxyl radical) είναι ένας βραχύβιος αλλά ιδιαίτερα ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας για τα περισσότερα οργανικά μόρια – δυνητικούς δότες ατόμων υδρογόνου. Όπως φαίνεται και στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4.6), οι ρίζες υδροξυλίου είναι το δεύτερο ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο, μετά το φθόριο, γεγονός που καθιστά μεγάλης σημασίας τις αντιδράσεις κατά τις οποίες, οι πρώτες, παράγονται και συμμετέχουν [71, 76, 77, 79-81].

Πίνακας 4.6

Οξειδωτικά δυναμικά στοιχείων [81]

Οξειδωτικό μέσο	Οξειδωτικό δυναμικό (V)
Φθόριο	+3,0
Ρίζες υδροξυλίου	+2,8
Όζον	+2,1
Υπεροξειδίο υδρογόνου	+1,8
Υπερμαγγανικό κάλιο	+1,7
Διοξειδίο του χλωρίου	+1,5
Χλώριο	+1,4

Η διάσπαση του H₂O₂ παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, με στόχο την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, εντάσσεται σε μια κατηγορία μεθόδων αντιρρυπαντικού χαρακτήρα, τις Προηγμένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes, AOP). Η εφαρμογή τους, συμπεριλαμβανομένου και του συστήματος H₂O₂ / UV, αφορά στην αποκατάσταση υγρών αποβλήτων, εξασφαλίζοντας την πλήρη οξείδωση και, τελικώς, αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων. Η οξειδωτική δράση των ριζών υδροξυλίου έχει αποδεδειγμένη αποτελεσματικότητα στη διάσπαση οργανικών ενώσεων όπως οι φαινόλες, χλωροφαινόλες, τριχλωροαιθυλένιο, βενζίνη, τολουένιο, ξυλένιο κ.α.

Ο μηχανισμός οξείδωσης των διαφόρων οργανικών ενώσεων από τις ρίζες υδροξυλίου διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος των ενώσεων και εντάσσεται, συνήθως, σε κάποια από τις ακόλουθες κατηγορίες αντιδράσεων:

1. Αντίδραση με απόσπαση υδρογόνου:



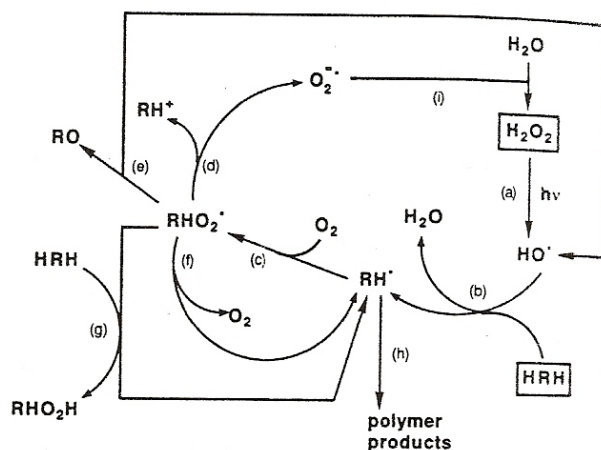
2. Αντίδραση με προσθήκη ηλεκτροφιλικής ένωσης:



3. Αντίδραση με μεταφορά ηλεκτρονίων:



Μια γενική εικόνα για την αλληλεπίδραση του συστήματος UV/ H₂O₂ απεικονίζεται στο Σχήμα 4.5.



Σχήμα 4.5. Αλληλεπίδραση συστήματος H_2O_2 – ακτινοβολίας UV [76]

Η ταχύτητα αντίδρασης των ριζών υδροξυλίου με κάποια οργανική ένωση, με στόχο τη διάσπαση της τελευταίας, σχετίζεται τόσο με τον τρόπο παραγωγής των ριζών, όσο και με το είδος της διασπούμενης ένωσης. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν εκτενείς μελέτες με θέμα την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης οργανικών ενώσεων με ρίζες υδροξυλίου. Ωστόσο, σε ελάχιστες περιπτώσεις γίνεται γενίκευση των συμπερασμάτων, καθώς τα αποτελέσματα αυτών των μελετών αξιολογούνται κατά περίπτωση. Αυτό συμβαίνει διότι η ταχύτητα αντίδρασης των ριζών υδροξυλίου διαφοροποιείται σημαντικά ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής τους, αλλά και τις οργανικές ενώσεις που διασπών [76, 80].

Στη διεθνή βιβλιογραφία γίνεται, επίσης, αναφορά και στη δυνατότητα οξείδωσης ανόργανων ιόντων από τις ρίζες υδροξυλίου. Στο σύνολο τους, σχεδόν, οι σχετικές μελέτες έχουν στηριχτεί στην έρευνα του Ρώσου χημικού VM Berdnikov, αναφορικά με την οξειδωτική δράση των ριζών υδροξυλίου. Μία από τις μελέτες είναι αυτή των Buxton *et al.* [82] για τις αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου σε υδατικό περιβάλλον. Αρχικώς, οι ερευνητές προσεγγίζουν την αντίδραση της ρίζας υδροξυλίου με ένα ιόν, ως απλή μεταφορά ενός ηλεκτρονίου:



όπου n είναι το φορτίο του ιόντος.

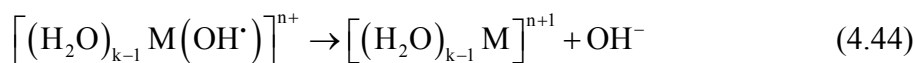
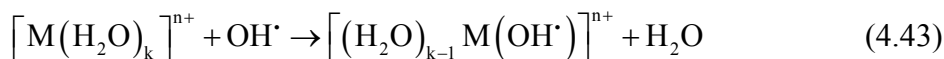
Επισημαίνοντας, ωστόσο, ότι ένα ιόν βρίσκεται υπό μορφή ένυδρου συμπλόκου σε υδατικό περιβάλλον, οι ερευνητές εκτίμησαν ότι το ανωτέρω βήμα δεν περιγράφει σωστά την αντίδραση οξείδωσης ενός ενυδατωμένου ιόντος, αφού πρέπει να ληφθεί υπόψη και η

ενεργειακή απαίτηση για το σχηματισμό της ένυδρης μορφής του ιόντος. Αυτό το ενεργειακό ποσό σχετίζεται με την απαιτούμενη ενέργεια για την αλλαγή της πολικότητας στο διαλύτη, από την κατάσταση εκείνη στην οποία βρίσκεται σε ισορροπία με τα αντιδρώντα, στην κατάσταση κατά την οποία βρίσκεται σε ισορροπία με τα αντιδρώντα και αναφέρεται ως *ενέργεια αναδιοργάνωσης (reorganization energy)* [83].

Εναλλακτικά, οι ερευνητές πρότειναν το σχηματισμό ενός ενδιάμεσου προϊόντος (adduct formation) που παρατηρείται, συνήθως, στην οξείδωση αλογονούχων και ψευδοαλογονούχων ενώσεων

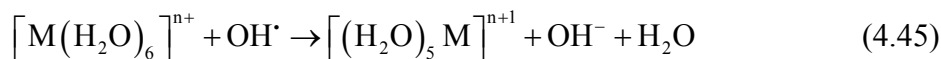


Για τα μέταλλα της μεταβατικής σειράς ο Aspergar έχει προτείνει ως πιο πιθανό μηχανισμό οξείδωσής των ένυδρων συμπλόκων τους από τις ρίζες υδροξυλίου, το μηχανισμό εσωτερικής στοιβάδας. Σε αυτόν, ένα μόριο νερού-υποκαταστάτης που συνδέεται ως το κεντρικό κατιόν αντικαθίσταται από τη ρίζα υδροξυλίου με ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις [84]:



Σύμφωνα με το μελετητή, η συνολική αντίδραση επιβραδύνεται, συνήθως, κατά το διαχωρισμό του νερού από το σύμπλοκο ιόν, καθιστώντας αυτό το στάδιο το ελέγχον για τον προσδιορισμό της ταχύτητας αντίδρασης.

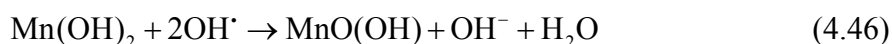
Ο παραπάνω μηχανισμός έχει προταθεί για την οξείδωση του δισθενούς χαλκού σε τρισθενή σε υδατικό διάλυμα με ρίζες υδροξυλίου, σε σχετική μελέτη των Cohen *et al.* [85]. Ωστόσο, ο Buxton δεν αποδέχεται την καθολική ισχύ του ανωτέρω μηχανισμού οξείδωσης για τα μέταλλα της μεταβατικής σειράς, καθώς υποστηρίζει ότι δεν μπορεί να συσχετιστεί η ταχύτητα της αντίδρασης αντικατάστασης του υποκαταστάτη στο σύμπλοκο, με την ταχύτητα αντίδρασης οξείδωσης που λαμβάνει χώρα στο σύστημα. Εναλλακτικά, συμφωνούν με τον Aspergar για ένα διαφορετικό μηχανισμό τον οποίο θεωρούν ως πιο αντιπροσωπευτικό, ειδικότερα για τα μέταλλα που σχηματίζουν εξάένυδρα σύμπλοκα και αποδίδεται με την αντίδραση 4.38:



Σύμφωνα με αυτόν το μηχανισμό, η ρίζα υδροξυλίου φέρεται να αποσπά ένα άτομο υδρογόνου από το μόριο του νερού που λειτουργεί ως υποκαταστάτης σε ένα ένυδρο σύμπλοκο μετάλλου M, με ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίων.

Ο Ardon [70] εξέφρασε την άποψη ότι η οξείδωση ορισμένων μετάλλων εντός υδατικού διαλύματος όπως, για παράδειγμα, του μαγγανίου και του δημητρίου είναι πιθανότερο να συμβαίνει μετά την παραγωγή του υδροξειδίου τους. Κάνοντας την ίδια επισήμανση για τα μέταλλα χαμηλού σθένους, όπως το μαγγάνιο, οι Buxton *et al.*, θεωρούν ότι ο ανωτέρω μηχανισμός είναι ο κατάλληλος για να περιγράψει την αντίδραση οξείδωσης των μετάλλων αυτών από τις ρίζες υδροξυλίου. Βέβαια, όπως και στις περιπτώσεις οξείδωσης των οργανικών συστημάτων, είναι ασφαλέστερο να μη γίνονται γενικεύσεις συμπερασμάτων και καθένα να εξετάζεται ξεχωριστά. Μία γενική παραδοχή, ωστόσο, είναι ότι θεωρείται απίθανη η διενέργεια και η εξέλιξη μιας αντίδρασης οξείδωσης μετάλλου από ρίζες υδροξυλίου, σε ένα στάδιο.

Έτσι, για την οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τετρασθενές, εντός υδατικού διαλύματος, εκτιμάται ότι γίνεται, κατ' αρχάς, με σχηματισμό ένωσης ενδιάμεσου σθένους στην ετερογενή κατάσταση του συστήματος, παρουσία δηλαδή, υδροξειδίου του μαγγανίου. Στο Κεφάλαιο 2 αναφέρθηκε ότι, παρουσία οξειδωτικού μέσου, το υδροξείδιο του μαγγανίου μετασχηματίζεται στο καφέ ένυδρο οξείδιο $MnO(OH)$, γνωστού με την ονομασία μαγγανίτης. Η ρίζα υδροξυλίου εκτιμάται ότι ωθεί στην απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από την ένωση του υδροξειδίου, με ταυτόχρονη μεταφορά ηλεκτρονίου από το μέταλλο προς τη ρίζα που βρίσκεται σε ανηγμένη, πλέον, μορφή



Κατόπιν σχηματισμού του οξειδίου του τρισθενούς μαγγανίου, εκτιμάται ότι και η οξείδωση σε τετρασθενές μαγγάνιο, προχωράει με τον ίδιο τρόπο



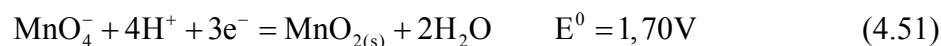
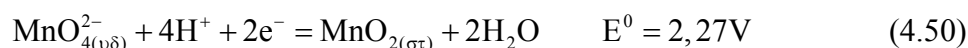
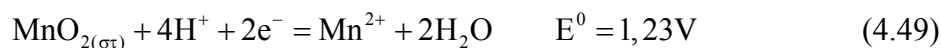
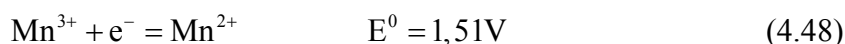
Όπως γίνεται αντιληπτό, ο μηχανισμός αυτός προτείνεται σε θεωρητική βάση θεωρώντας ότι ευνοείται, από θερμοδυναμικής σκοπιάς, η εξέλιξη και περάτωση της αντίδρασης. Ωστόσο, κρίθηκε απαραίτητο πριν την πειραματική προσέγγιση του θέματος, να γίνει και μία μελέτη, η οποία να αφορά στο κατά πόσο είναι δυνατό να οξειδωθεί το δισθενές μαγγάνιο σε τετρασθενές, ελέγχοντας την επάρκεια του οξειδωτικού δυναμικού των ριζών υδροξυλίου σε υποθετικό σύστημα μαγγανίου-νερού, συμπεριλαμβάνοντας ως

παράγοντα και τη μεταβολή του pH.

Στην παράγραφο που ακολουθεί αναλύεται ο σκοπός και ο τρόπος κατά τον οποίο διεξήχθη η συγκεκριμένη θεωρητική μελέτη οξείδωσης του δισθενούς μαγγανίου.

4.3.3 Θεωρητική μελέτη της οξείδωσης δισθενούς μαγγανίου σε υδατικό διάλυμα

Μελετώντας τα ακόλουθα δεδομένα που προέκυψαν από τη βιβλιογραφία σχετικά με τις οξειδοαναγωγικές δράσεις του μαγγανίου εντός υδατικού διαλύματος [43]



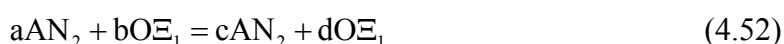
προκύπτει, άμεσα, το συμπέρασμα ότι η οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε πυρολουσίτη απαιτεί ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον. Οι ρίζες υδροξυλίου είναι το δεύτερο, κατά σειρά ισχύος, οξειδωτικό μέσο όπως προκύπτει από τον Πίνακα 4.6 και, δύνανται, θεωρητικώς, να παρέχουν το απαραίτητο δυναμικό για την οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τετρασθενές και την καταβύθισή του ως πυρολουσίτη.

Ωστόσο, σημαντικό ρόλο στο θέμα της απομάκρυνσης του μαγγανίου παίζει και το pH, καθώς στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας είναι σημαντικό να επιτευχθεί σε όξινο περιβάλλον, κατά προτίμηση σε $\text{pH} < 6$ ώστε να εξασφαλιστεί ότι, παρουσία κοβαλτίου και νικελίου, το μαγγάνιο θα καταβυθιστεί ως πυρολουσίτης επιτυγχάνοντας τον, μεταξύ τους, αποτελεσματικό διαχωρισμό.

Με τα παραπάνω ως δεδομένα, αποφασίστηκε η διενέργεια μιας θεωρητικής μελέτης, αντίστοιχης αυτής που παρουσιάστηκε για την υδρόλυση του μαγγανίου, διαφοροποιούμενης μόνο στο σημείο ότι πρόκειται να εξεταστούν, από κοινού, τα φαινόμενα υδρόλυσης και οξείδωσης του μαγγανίου. Ο τελικός στόχος της μελέτης αυτής παρέμενε ο ίδιος, δηλαδή, να παραχθούν δεδομένα από τα οποία να προκύψει η γραφική απεικόνιση των περιοχών σταθερότητας των διαφόρων ιόντων και φάσεων του μαγγανίου, ώστε να προσδιοριστούν οι κατάλληλες συνθήκες υπό τις οποίες, μπορεί να καταστεί δυνατή η οξείδωση του μετάλλου αυτού.

Όπως και κατά τη μελέτη της υδρόλυσης του μαγγανίου, όπου η παρουσία των διαφόρων προϊόντων υδρόλυσης του μαγγανίου σχετίστηκε, μέσω ανάλυσης, με τη μεταβολή του pH, έτσι και στην παρούσα μελέτη, ο στόχος της επεξεργασίας των βιβλιογραφικών δεδομένων ήταν να προκύψει μία σχέση που να συνδέει την παρουσία των οξειδωμένων ιόντων του μαγγανίου στο διάλυμα με ένα μέγεθος που να περιγράφει το αναπτυσσόμενο δυναμικό οξείδωσης.

Είναι γνωστό ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής E είναι το μέγεθος που εκφράζει την οξειδωτική ισχύ σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση με τη γενική μορφή



και η αλγεβρική τιμή του μπορεί να υπολογιστεί βάση την εξίσωση του Nernst η οποία, συνδέει το δυναμικό οξειδοαναγωγής με την ενεργότητα των συστατικών του οξειδοαναγωγικού συστήματος [14, 86]:

$$E = E^0 - \frac{R_T}{n_F} \ln \frac{\alpha\text{O}\Xi_{2c} \cdot \alpha\text{AN}_{1d}}{\alpha\text{AN}_{2a} \cdot \alpha\text{O}\Xi_{1b}} \quad (4.53)$$

όπου E το δυναμικό οξειδοαναγωγής

E^0 το πρότυπο δυναμικό οξειδοαναγωγής

a η ενεργότητα κάθε χημικού συστατικού

n ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται στην οξειδοαναγωγική αντίδραση

T η απόλυτη θερμοκρασία

F σταθερά του Faraday

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων

Η μελέτη των οξειδοαναγωγικών συστημάτων με βάση το δυναμικό οξείδωσης έχει αποτελέσει χρήσιμο εργαλείο για την κατανόησή τους ωστόσο, αρκετές φορές, δεν επαρκεί για τη συνολική εκτίμηση των χημικών και ηλεκτροχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε υδατικό περιβάλλον. Για το λόγο αυτό στην παρούσα μελέτη επελέγη, εναλλακτικά, η χρήση του μεγέθους pe , γνωστού ως δυναμικού ηλεκτρονίων.

Το δυναμικό ηλεκτρονίων, ως μέγεθος, προσεγγίζει περισσότερο την έννοια της ισορροπίας που χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη των χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε ένα υδατικό διάλυμα, γεγονός που δικαιολογεί και την επιλογή του

για τη συγκεκριμένη μελέτη [14, 15].

Η σχέση που περιγράφει το δυναμικό ηλεκτρονίων παρουσιάζει βασικές ομοιότητες, ως προς τα χρησιμοποιούμενα μεγέθη, με την εξίσωση του Nernst. Έτσι, για το γενικό οξειδοαναγωγικό ζεύγος $O\Xi + ne^- \rightleftharpoons AN$ ισχύει η εξίσωση:

$$pe = pe^o - \frac{1}{n} \log \frac{\alpha_{AN}}{\alpha_{O\Xi}} \quad (4.54)$$

όπου pe = το δυναμικό ηλεκτρονίων

pe_o = το δυναμικό ηλεκτρονίων σε πρότυπες συνθήκες

ενώ ισχύει, κατά σύμβαση, ότι [14]:

$$pe^o = \frac{F}{2,303RT} E^o \quad (4.55)$$

με $\frac{F}{2,303RT} = 16,9V^{-1}$ για $T=25^{\circ}C$

Έτσι, με εφαρμογή της σχέσης 4.55 για την αντίδραση ισορροπίας 4.48, προκύπτει ότι το πρότυπο δυναμικό ηλεκτρονίων pe^o , της αντίδρασης είναι:

$$pe^o = \frac{F}{2,303 \cdot RT} \cdot E^o (1) = (16,9V^{-1}) \cdot (+1,51V) = 25,52$$

Ακολούθως, η σχέση 4.54 διαμορφώνεται ως εξής:

$$\begin{aligned} pe &= 25,52 - 1 \cdot \log \left[\frac{[Mn^{2+}]}{[Mn^{3+}]} \cdot \frac{\gamma_{Mn^{2+}}}{\gamma_{Mn^{3+}}} \right] \\ &= 25,52 - 1 \cdot \log \frac{[Mn^{2+}]}{[Mn^{3+}]} - \log \gamma_{Mn^{2+}} + \log \gamma_{Mn^{3+}} \end{aligned} \quad (4.56)$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση Davies στη σχέση 4.56 προκύπτει μια νέα εξίσωση για το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Mn^{3+}/Mn^{2+} :

$$\frac{[Mn^{2+}]}{[Mn^{3+}]} = 10^{(23,75-pe)} \quad (4.57)$$

ενώ, βάση του ίδιου τρόπου εργασίας, προκύπτουν αντίστοιχες εξισώσεις για τις ισορροπίες 4.49, 4.50 και 4.51

$$[\text{Mn}^{2+}] = 10^{2(21,512-pe)} [\text{H}^+]^4 \quad (4.58)$$

$$[\text{MnO}_4^{2-}] = \frac{10^{(2pe-75,828)}}{[\text{H}^+]^4} \quad (4.59)$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{10^{(3pe-85,644)}}{[\text{H}^+]^4} \quad (4.60)$$

4.3.3.1 Κατασκευή διαγραμμμάτων κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει $pH - pe$

Ο στόχος της συλλογής και αξιοποίησης όλων των βιβλιογραφικών δεδομένων, όπως αναφέρθηκε, ήταν η κατασκευή αντίστοιχων διαγραμμμάτων κατανομής των ιόντων του μαγγανίου, γι 'αυτό και ο τρόπος εργασίας που ακολουθεί, είναι παρόμοιος. Και σε αυτή την περίπτωση έγινε η σχετική παραδοχή ότι, το υπό μελέτη θεωρητικό διάλυμα έχει συγκέντρωση $C = 0,018 \text{ M}$, σε μαγγάνιο. Επιπλέον, εξαιτίας του γεγονότος ότι εξετάζονται από κοινού τα φαινόμενα υδρόλυσης και οξειδωσης του μαγγανίου, χρησιμοποιήθηκαν και σχέσεις από την αντίστοιχη αλληλουχία συλλογισμών που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 4.2.1.2. Έτσι, στην παρούσα προσέγγιση, η μεθοδολογία για την κατασκευή των διαγραμμμάτων έχει ως ακολούθως:

1. Ορίζεται τιμή για το δυναμικό ηλεκτρονίων, pe
2. Ορίζεται τιμή για το δυναμικό υδρογόνου, pH
3. Εισάγεται η υπόθεση ότι στο σύστημα υφίσταται η ισορροπία 4.49, άρα καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ελευθέρων ιόντων Mn^{2+} από την εξίσωση 4.58
4. Υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των συμπλόκων ιόντων του Mn^{2+} από τη γενικευμένη εξίσωση 4.21 (παράγραφος 4.2.1.2) και των οξειδωμένων ιόντων $[\text{Mn}^{3+}]$, $[\text{MnO}_3^+]$ και $[\text{MnO}_4^-]$, αντίστοιχα από τις εξισώσεις 4.57, 4. 59 και 4.60
5. Υπολογίζεται η συγκέντρωση του συνόλου των διαλυμένων ιόντων $[\text{Mn}_{\text{διαλ}}]$ στο υποθετικό διάλυμα, από την εξίσωση

$$\begin{aligned} [\text{Mn}_{\text{διαλ}}] = & [\text{Mn}^{2+}] + [\text{Mn}^{3+}] + [\text{MnO}_4^-] + [\text{MnO}_4^{2-}] \\ & + [\text{MnOH}^+] + [\text{Mn}(\text{OH})_2^0] + [\text{Mn}(\text{OH})_3^-] \\ & + [\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] + 2[\text{Mn}_2(\text{OH})^{3+}] + 2[\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\text{Mn}_{\text{διαλ}}] &= [\text{Mn}^{2+}] \\
&+ \left[1 + 10^{(\text{pe}-24,96)} + B_{11}[\text{OH}^-] + B_{12}[\text{OH}^-]^2 + B_{13}[\text{OH}^-]^3 + B_{14}[\text{OH}^-]^4 \right] \quad (4.61) \\
&+ 2[\text{Mn}^{2+}]^2 \left[B_{21}[\text{OH}^-] + B_{23}[\text{OH}^-]^3 \right] + \left(10^{(2\text{pe}-75,828)} + 10^{(3\text{pe}-85,628)} \right) \frac{1}{[\text{H}^+]^4}
\end{aligned}$$

6. Συγκρίνεται η συγκέντρωση του συνόλου των διαλυμένων ιόντων $\text{Mn}_{\text{διαλ}}$ με την αρχική συγκέντρωση του μαγγανίου 0,018M. Εάν:

- **$\text{Mn}_{\text{διαλ}} < 0,018\text{M}$** τότε η υπόθεση που διατυπώθηκε στο 3^ο βήμα είναι ορθή και στο σύστημα καταβυθίζεται ίζημα MnO_2 . Η ποσότητα του ιζήματος υπολογίζεται από την εξίσωση

$$\text{Mn}_{\text{καταβ.}} = 0,018 - \text{Mn}_{\text{διαλ}} \quad (4.62)$$

- **$\text{Mn}_{\text{διαλ}} > 0,018\text{M}$** τότε η υπόθεση που διατυπώθηκε στο 3^ο βήμα είναι λανθασμένη. Στο σύστημα δεν υφίσταται η ισορροπία 4.49 και, κατ' επέκταση, ούτε οι ισορροπίες 4.50, 4.51. Η μόνη στερεή φάση που μπορεί να υπάρξει στο σύστημα είναι το $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Σε αυτή την περίπτωση, εισάγεται νέα υπόθεση ότι το διάλυμα είναι κορεσμένο σε $\text{Mn}(\text{OH})_2$ και υπολογίζεται η συγκέντρωση των ελευθέρων ιόντων μαγγανίου $[\text{Mn}^{2+}]$ από την εξίσωση 4.19 (παράγραφος 4.2.1.2), και τις συγκεντρώσεις των υπολοίπων ιόντων, από τις εξισώσεις 4.21 και 4.57. Κατόπιν, υπολογίζεται εκ νέου συγκέντρωση των διαλυμένων ιόντων του $[\text{Mn}_{\text{διαλ}}^*]$ από την εξίσωση

$$\begin{aligned}
[\text{Mn}_{\text{διαλ}}^*] &= [\text{Mn}^{2+}] + [\text{Mn}^{3+}] \\
&+ [\text{MnOH}^+] + [\text{Mn}(\text{OH})_2^0] + [\text{Mn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] \\
&+ 2[\text{Mn}_2(\text{OH})^{3+}] + 2[\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\text{Mn}_{\text{διαλ}}^*] &= [\text{Mn}^{2+}] \\
&+ \left[1 + 10^{(\text{pe}-24,96)} + B_{11}[\text{OH}^-] + B_{12}[\text{OH}^-]^2 + B_{13}[\text{OH}^-]^3 + B_{14}[\text{OH}^-]^4 \right] \quad (4.63) \\
&+ 2[\text{Mn}^{2+}]^2 \left[B_{21}[\text{OH}^-] + B_{23}[\text{OH}^-]^3 \right]
\end{aligned}$$

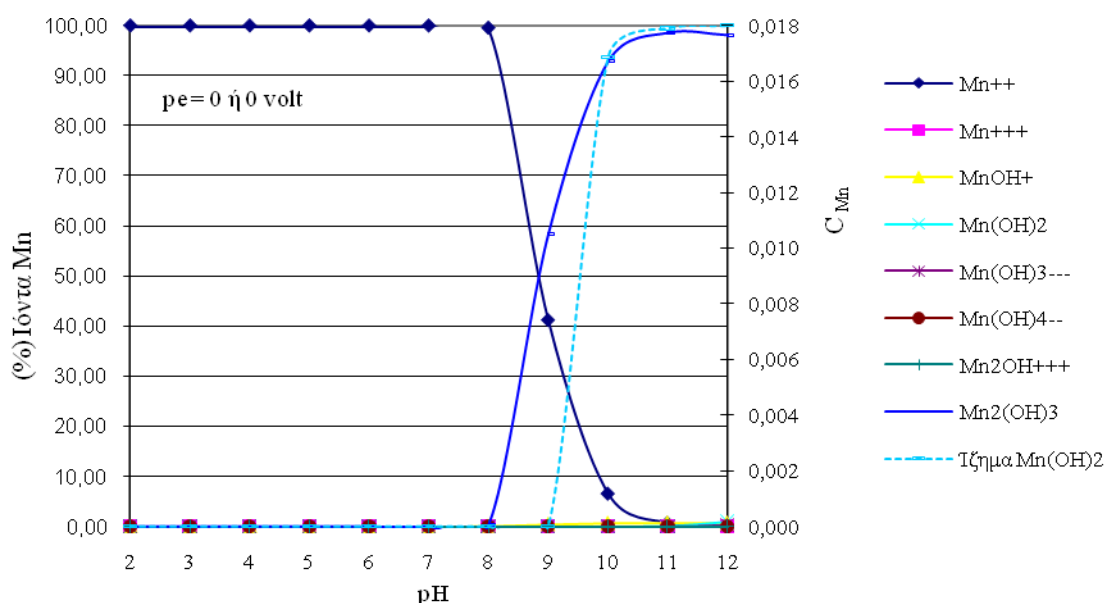
Συγκρίνεται η συγκέντρωση $[\text{Mn}_{\text{διαλ}}^*]$ με την αρχική συγκέντρωση (0,018M) και, εάν:

- $\underline{Mn_{\text{διαλ.}}^* < 0,018M}$, τότε το διάλυμα είναι κορεσμένο σε $Mn(OH)_2$. Η ποσότητα του ιζήματος $Mn(OH)_2$ υπολογίζεται από τη σχέση:

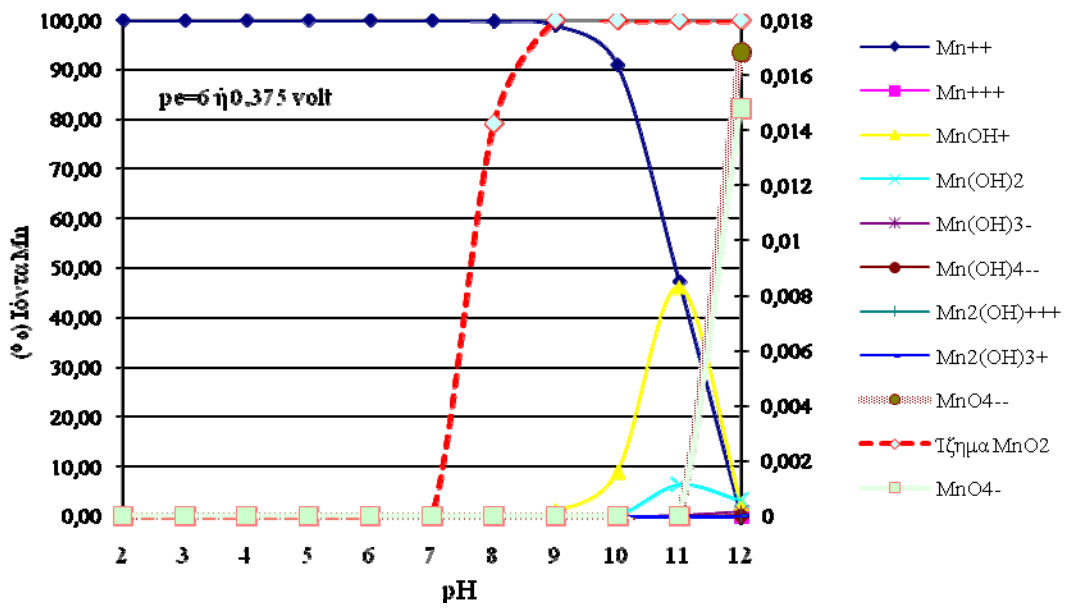
$$Mn_{\text{καταβ.}} = 0,018 - Mn_{\text{διαλ.}}^* \quad (4.64)$$

- $\underline{Mn_{\text{διαλ.}}^* > 0,018M}$ τότε το διάλυμα δεν είναι κορεσμένο σε $Mn(OH)_2$. Η συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων μαγγανίου $[Mn^{2+}]$ υπολογίζεται από την εξίσωση 4.63, θέτοντας $Mn_{\text{διαλ.}}^* = 0,018M$. Κατόπιν προσδιορίζονται όλες οι συγκεντρώσεις των ιόντων του μαγγανίου από τις εξισώσεις 4.21 και 4.57.

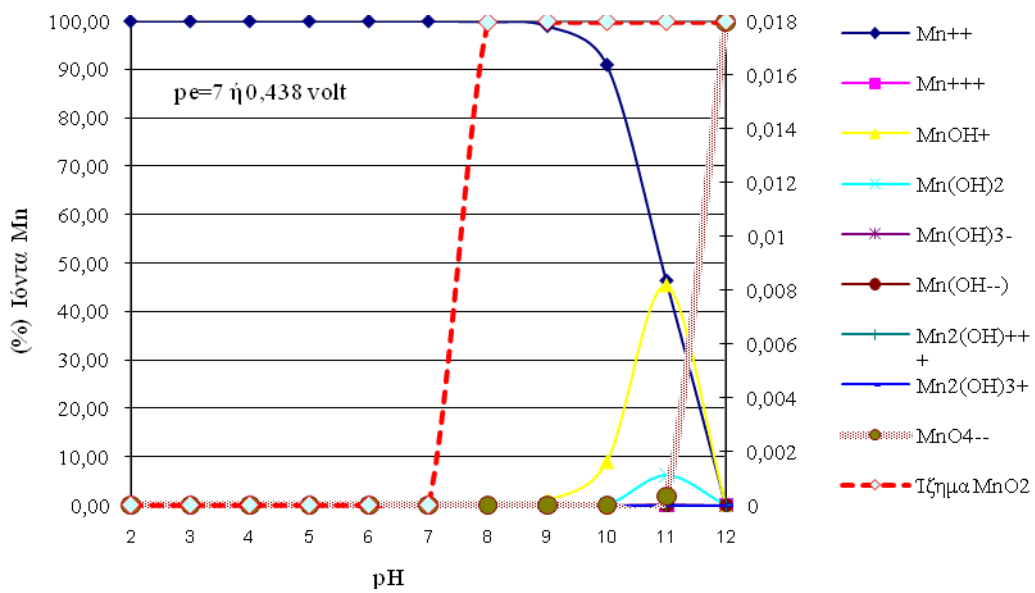
Επιλύοντας τις σχετικές εξισώσεις όπως αυτές παρατέθηκαν στα βήματα της ανωτέρω μεθοδολογίας προέκυψαν τα ακόλουθα διαγράμματα κατανομής ιόντων του μαγγανίου. Σε αυτά απεικονίζονται οι περιοχές σταθερότητας των ιόντων ανάλογα με τη μεταβολή των συνθηκών δυναμικού υδρογόνου, pH, και δυναμικού ηλεκτρονίων, pe.



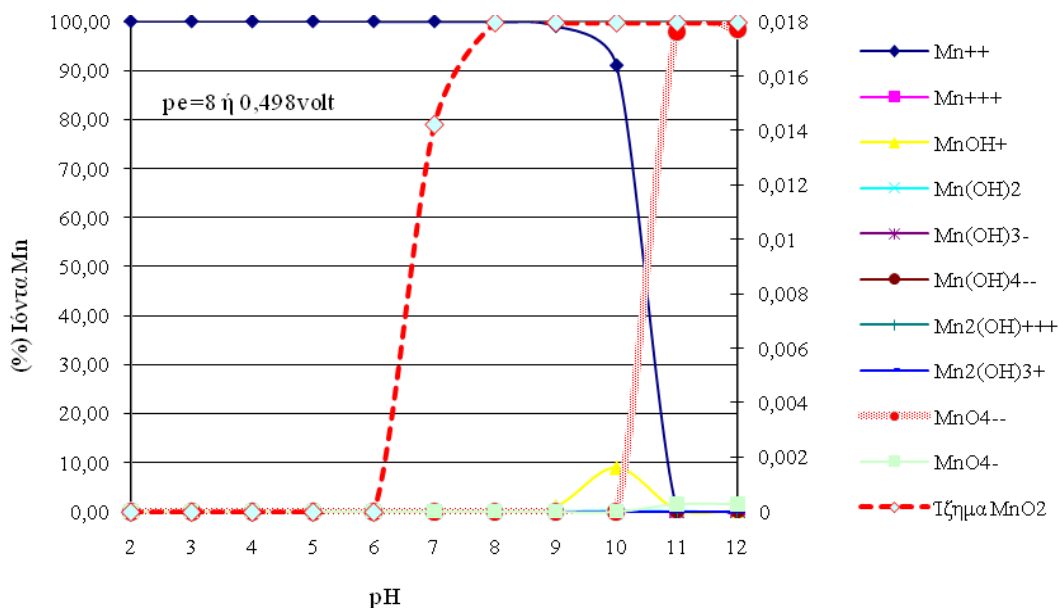
Σχήμα 4.6. Διάγραμμα κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει του δυναμικού υδρογόνου pH για δυναμικό ηλεκτρονίων $pe=0$



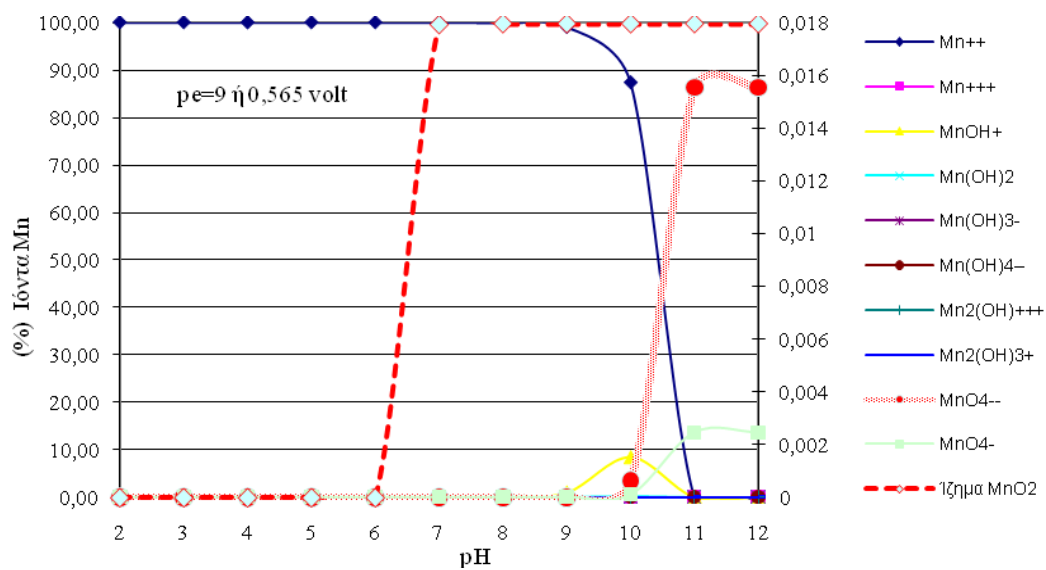
Σχήμα 4.7. Διάγραμμα κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει του δυναμικού υδρογόνου pH για δυναμικό ηλεκτρονίων $pe=6$



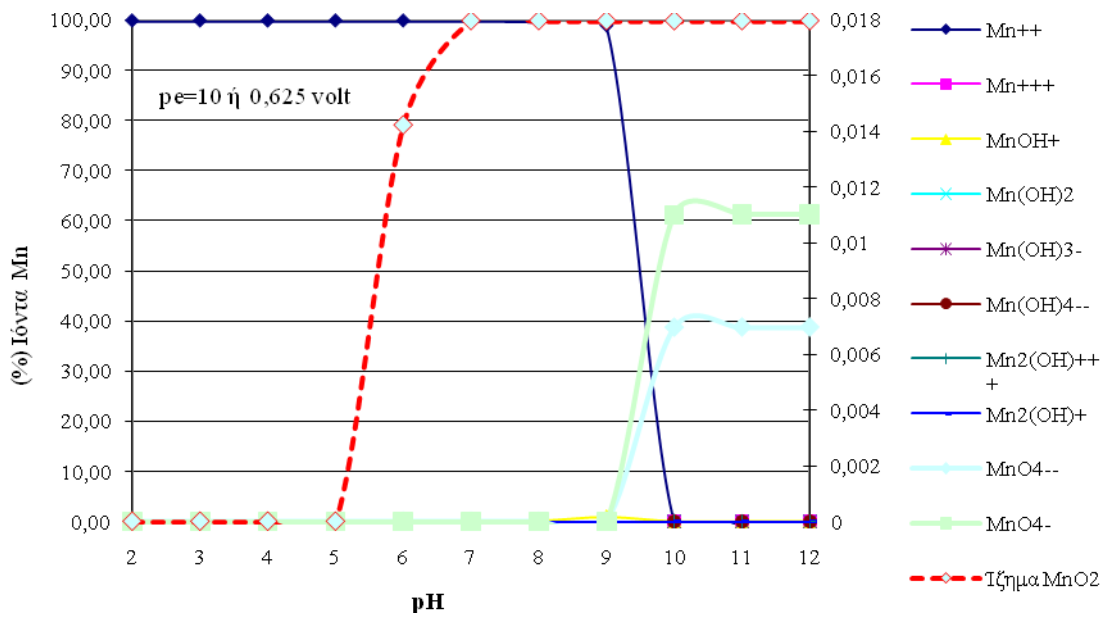
Σχήμα 4.8. Διάγραμμα κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει του δυναμικού υδρογόνου pH για δυναμικό ηλεκτρονίων $pe=7$



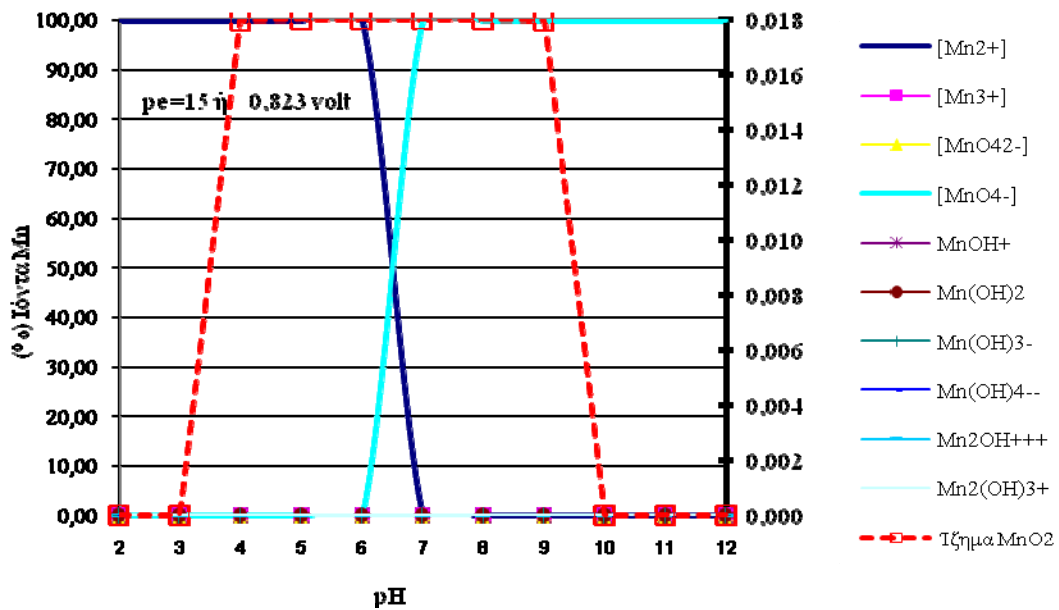
Σχήμα 4.9. Διάγραμμα κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει του δυναμικού υδρογόνου pH για δυναμικό ηλεκτρονίων pe=8



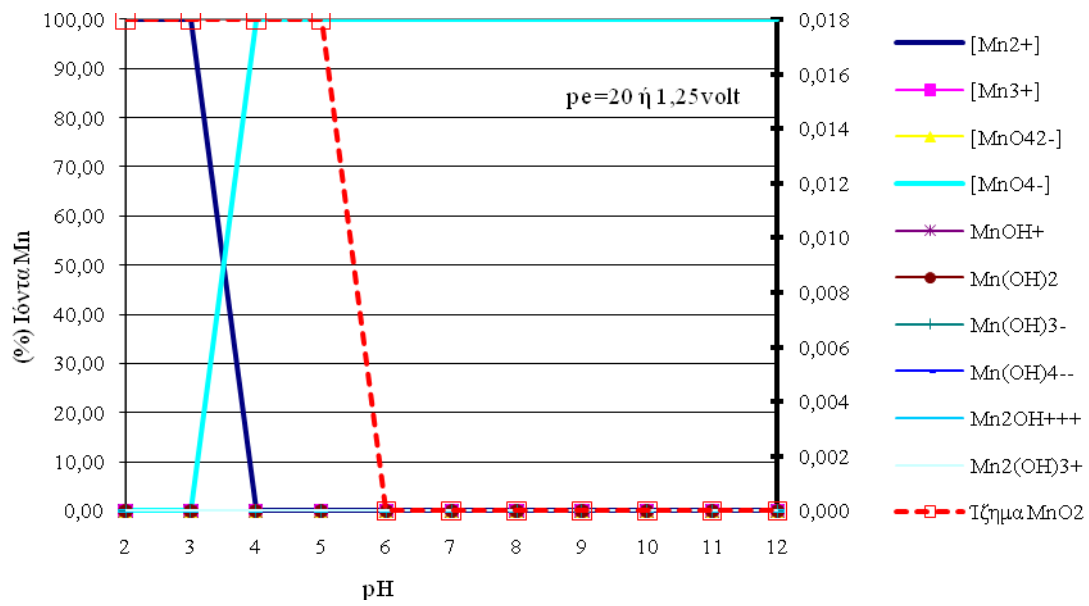
Σχήμα 4.10. Διάγραμμα κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει του δυναμικού υδρογόνου pH για δυναμικό ηλεκτρονίων pe=9



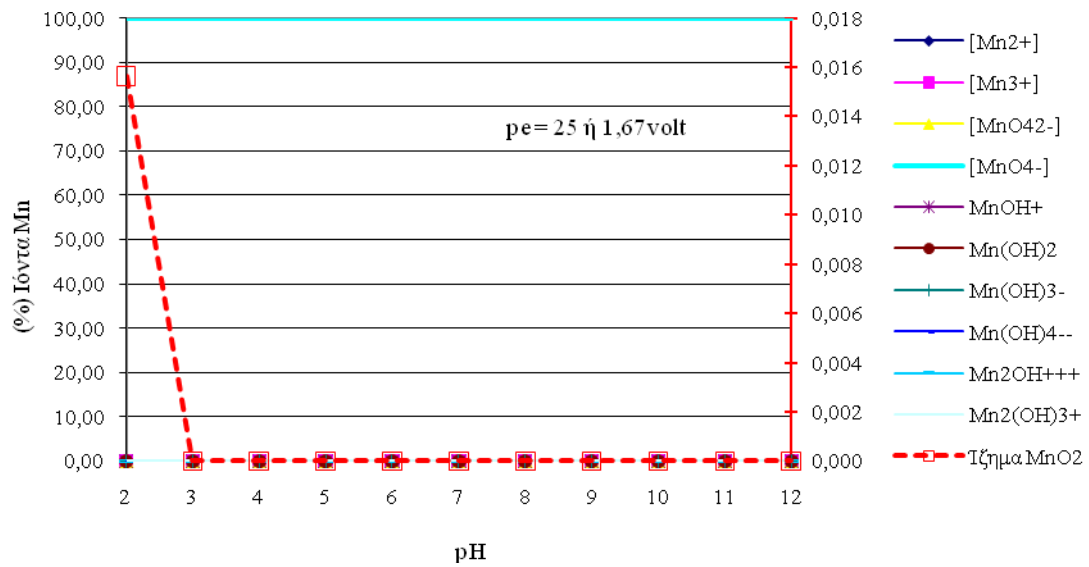
Σχήμα 4.11. Διάγραμμα κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει του δυναμικού υδρογόνου pH για δυναμικό ηλεκτρονίων $pe=10$



Σχήμα 4.12. Διάγραμμα κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει του δυναμικού υδρογόνου pH για δυναμικό ηλεκτρονίων $pe=15$



Σχήμα 4.13. Διάγραμμα κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει του δυναμικού υδρογόνου pH για δυναμικό ηλεκτρονίων pe=20



Σχήμα 4.14. Διάγραμμα κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει του δυναμικού υδρογόνου pH για δυναμικό ηλεκτρονίων pe=25

4.3.3.2 Αξιολόγηση διαγραμμάτων κατανομής ιόντων μαγγανίου συναρτήσει pH-pe

Στο πρώτο διάγραμμα όπου απουσιάζουν οι οξειδωτικές συνθήκες ($pe=0$) παρατηρείται η ίδια εικόνα με αυτή του διαγράμματος στο Σχήμα 4.5. Συγκεκριμένα, στο διάλυμα επικρατούν τα ελεύθερα ιόντα του δισθενούς μαγγανίου. Η περιοχή σταθερότητάς τους επεκτείνεται σε αρκετά βασικό περιβάλλον ($2 < pH < 8$). Στην περιοχή $8 < pH < 10$ συνυπάρχουν με τα ιόντα $Mn_2(OH)_3^+$, τα οποία εξακολουθούν να υφίστανται και σε πολύ βασικό περιβάλλον ($pH > 10$). Στο σύστημα καταβυθίζεται υδροξείδιο του μαγγανίου $Mn(OH)_2$ σε $pH > 9$.

Παρουσία ασθενών οξειδωτικών συνθηκών ($6 < pe < 7$), η συμπεριφορά του συστήματος μεταβάλλεται αισθητά. Το μαγγάνιο καταβυθίζεται, σχεδόν πλήρως, ως πυρολουσίτης στην περιοχή $7 < pH < 9$. Στην υδατική φάση και συγκεκριμένα στην ομογενή περιοχή του συστήματος ($pH < 7$), όλο το μαγγάνιο του διαλύματος βρίσκεται με τη μορφή ιόντων Mn^{2+} . Στην ετερογενή περιοχή ($pH > 7$), το μαγγάνιο που έχει παραμείνει στο διάλυμα απαντάται με τις μορφές Mn^{2+} και $Mn(OH)^+$. Σε $pH=11$ εμφανίζονται δυο νέα προϊόντα, προερχόμενα από τις οξειδοαναγωγικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα, και είναι το ιόν του επτασθενούς μαγγανίου MnO_4^- (υπερμαγγανικό ιόν) και το ιόν του εξασθενούς μαγγανίου MnO_4^{2-} (μαγγανικό ιόν).

Εντείνοντας τις οξειδωτικές συνθήκες ($8 < pe < 9$), η μεταβολή του συστήματος είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει το σχηματισμό του πυρολουσίτη στην όξινη, πλέον, περιοχή και πιο συγκεκριμένα, σε $pH=6$. Σε ελαφρώς αλκαλικό περιβάλλον ($pH=8$), σχεδόν όλο το μαγγάνιο του διαλύματος δεσμεύεται σε αυτή τη μορφή. Η ομογενής περιοχή του συστήματος ($pH < 6$) είναι και αποκλειστική περιοχή σταθερότητας των ιόντων Mn^{2+} . Στην περιοχή $9 < pH < 11$, εμφανίζονται και τα ιόντα MnO_4^- και $Mn(OH)^+$ σε πολύ μικρή συγκέντρωση ενώ σε $pH > 11$ επικρατούν τα ιόντα του εξασθενούς μαγγανίου MnO_4^{2-} και του επτασθενούς μαγγανίου MnO_4^- .

Περαιτέρω αύξηση της έντασης των οξειδωτικών συνθηκών ($10 < pe < 15$) έχει σαν αποτέλεσμα τη δυνατότητα καταβύθισης ιζήματος πυρολουσίτη στην πολύ όξινη περιοχή ($3 < pH < 5$). Υπό αυτές τις συνθήκες, παρατηρείται η εμφάνιση δύο ομογενών περιοχών, περιορίζοντας το ιζήμα του πυρολουσίτη στο εύρος $3 < pH < 9$. Στην πρώτη ομογενή περιοχή του συστήματος ($pH < 3$) εμφανίζονται μόνο ιόντα δισθενούς μαγγανίου ενώ η δεύτερη

ομογενής περιοχή παρουσιάζεται σε πολύ βασικό περιβάλλον ($\text{pH} > 10$). Το ίζημα διαλυτοποιείται καθώς μεγαλώνει η οξειδωτική βαθμίδα του μαγγανίου (από 4^+ σε 7^+). Σε εκείνη την περιοχή, όλο το μαγγάνιο επανέρχεται στο διάλυμα με μορφή ιόντων και συγκεκριμένα αυτών του επτασθενούς μαγγανίου MnO_4^- .

Σε πλέον έντονες οξειδωτικές συνθήκες $\text{pe} = 20$ πρακτικά όλο το μαγγάνιο δεσμεύεται στη μορφή του πυρολουσίτη σε $2 < \text{pH} < 6$. Στο διάλυμα υφίστανται μόνο ιόντα Mn^{2+} ($2 < \text{pH} < 4$) και MnO_4^- ($\text{pH} > 3$). Σε $5 < \text{pH} < 6$ το ίζημα διαλυτοποιείται καθώς το μαγγάνιο οξειδώνεται περαιτέρω. Η περιοχή του συστήματος με $\text{pH} > 6$, χαρακτηρίζεται ομογενής, καθώς περιλαμβάνει μόνο το διάλυμα των ιόντων MnO_4^- . Τέλος, σε $\text{pe} = 25$ η σταθερή μορφή του συστήματος είναι τα ιόντα επτασθενούς μαγγανίου MnO_4^- . Ο πυρολουσίτης σχηματίζεται σε πολύ όξινο περιβάλλον και διατηρείται μόνο στην περιοχή $2 < \text{pH} < 3$.

Ανακεφαλαιώνοντας, τα βασικά στοιχεία που προέκυψαν συνολικά από τη θεωρητική μελέτη οξείδωσης του μαγγανίου εντοπίζονται στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✓ Το μαγγάνιο καταβυθίζεται αυθόρμητα σε πολύ βασικό περιβάλλον και με τη μορφή υδροξειδίου. Προκειμένου να καταβυθιστεί σε χαμηλότερη τιμή pH και σε πιο σταθερή μορφή, το σύστημα πρέπει να βρεθεί σε περιβάλλον έντονων οξειδωτικών συνθηκών.
- ✓ Η επιβολή δυναμικού στο σύστημα έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της συμμετοχής των προϊόντων υδρόλυσης. Επίσης, επιφέρει άμεσα αποτελέσματα στην οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τετρασθενές, δηλαδή το σχηματισμό του πυρολουσίτη αλλά και άλλων προϊόντων ανώτερων οξειδωτικών βαθμίδων.
- ✓ Ο σχηματισμός του πυρολουσίτη δύναται να συμβεί και σε πολύ όξινες περιοχές, με επιβολή ισχυρού δυναμικού. Αυτό το γεγονός κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικό, εφόσον θα μπορούσε να οδηγήσει στην ανάπτυξη μίας τεχνικής για την απομάκρυνση του μαγγανίου από διάλυμα εκχύλισης λατερίτη, σε όξινο περιβάλλον, χωρίς τον κίνδυνο συγκαταβύθισης νικελίου και κοβαλτίου.
- ✓ Το οξειδωτικό δυναμικό που παρέχουν οι ρίζες υδροξυλίου θεωρείται, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, επαρκές για την οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τετρασθενές και την απομάκρυνσή του ως πυρολουσίτη.

5

Η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες ως μέθοδος απομάκρυνσης του μαγγανίου από διαλύματα

5.1 Γενικά

Με τα έως τώρα δεδομένα σχετικά με την παρουσία του μαγγανίου σε διαλύματα που περιέχουν διαφορετικά μέταλλα, μπορεί να ειπωθεί με ασφάλεια ότι η απομάκρυνσή του, πριν το τελικό στάδιο παραγωγής του εκάστοτε χρήσιμου μετάλλου, παίζει καταλυτικό ρόλο για την οικονομικότητα της εφαρμοζόμενης μεθόδου. Επιπροσθέτως, σημαντικός είναι και ο διαχωρισμός του μαγγανίου από διαλύματα που έχουν προκύψει με κατεργασία δευτερογενών υλών του, όπως μαγγανιούχα scrap χάλυβα, χρησιμοποιημένα ηλεκτρόδια, υπολείμματα ηλεκτρολυτών και βιομηχανικές εκροές, προκειμένου να ανακτηθεί ως χρήσιμο μέταλλο. Δεδομένου ότι οι ανωτέρω διεργασίες εμπίπτουν στην υδρομεταλλουργική κατεργασία πρώτων υλών, η τεχνική της εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες είναι άρρηκτα συνδεδεμένη ως διεργασία διαχωρισμού μετάλλου ή μετάλλων με στόχο είτε την ανάκτησή των είτε τη βελτιστοποίηση της συνολικής μεθόδου παραγωγής.

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής έρευνας που συνδέουν το μαγγάνιο με την προαναφερθείσα τεχνική, κυρίως μέσα από την παραγωγή άλλων μετάλλων. Στα πλαίσια αυτής της έρευνας μελετήθηκαν ολοκληρωμένες υδρομεταλλουργικές μέθοδοι παραγωγής μετάλλων όπως το νικέλιο, το κοβάλτιο, ο

χαλκός και ο ψευδάργυρος, βιομηχανικώς εφαρμοζόμενες, με κύρια διεργασία διαχωρισμού την εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες τόσο για τα κύρια όσο και τα δευτερεύοντα μέταλλα. Επίσης μελετάται και η αλληλεπίδραση του μαγγανίου με επιλεγμένους οργανικούς διαλύτες.

5.2 Η μέθοδος της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες

Οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες της ανθρωπότητας σε υλικά με ειδικές ιδιότητες, η ανακάλυψη νέων και η εξάντληση παλαιών κοιτασμάτων σε συνδυασμό με τους κατά καιρούς επικρατούντες οικονομικούς παράγοντες, οδήγησαν στη δημιουργία και ανάπτυξη νέων μεθόδων παραγωγής και επεξεργασίας των διαφόρων μετάλλων. Για παράδειγμα, η μεταλλουργία του νικελίου χρησιμοποίησε αρχικά πυρομεταλλουργικές μεθόδους θειούχων μεταλλευμάτων, στη συνέχεια προχώρησε στην επεξεργασία των οξειδωμένων μεταλλευμάτων (λατεριτών) και τέλος στράφηκε στην κατεργασία των μεταλλευμάτων (ιδιαίτερα των φτωχών σε περιεκτικότητα σε νικέλιο) με υδρομεταλλουργικές μεθόδους [25]. Τα τελευταία χρόνια, η διεργασία της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες (solvent extraction) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους στη βιομηχανική παραγωγή στο τομέα της υδρομεταλλουργίας, για το διαχωρισμό, τον καθαρισμό, τη συγκέντρωση και την ανάκτηση μεταλλικών αξιών.

Η διεργασία της εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες περιλαμβάνει την κατανομή μίας διαλυμένης ουσίας μεταξύ δύο μη αναμίξιμων υγρών φάσεων, οι οποίες βρίσκονται σε επαφή. Κατ' επέκταση η εξαγωγή ενός μετάλλου με οργανικό διαλύτη είναι μία τεχνική διαχωρισμού στην οποία το μέταλλο μεταφέρεται από μία φάση σε μια άλλη, μη αναμίξιμη, η οποία βρίσκεται σε επαφή με την πρώτη [87].

Η αρχή της διεργασίας εικονίζεται στο Σχήμα 5.1. Το δοχείο (διαχωριστική χοάνη) περιέχει δύο στρώματα υγρού, από τα οποία το ένα είναι η υδατική φάση S_{vd} και το άλλο ένας οργανικός διαλύτης. Από το Σχήμα 5.1 φαίνεται ότι η οργανική φάση έχει χαμηλότερη πυκνότητα από την υδατική και για το λόγο αυτό βρίσκεται υψηλότερα από την τελευταία. Εάν υποθεθεί ότι υπάρχει μία διαλυτή ουσία A διαλυμένη σε μία από τις δύο φάσεις, κατόπιν ανάμειξης των δύο φάσεων και αφού επέλθει η ισορροπία, η διαλυμένη ουσία A, τελικώς, κατανέμεται μεταξύ αυτών των δύο φάσεων.

Στην κατάσταση ισορροπίας, η διαλυμένη ουσία βρίσκεται σε συγκέντρωση $[A]_{\text{aq}}$

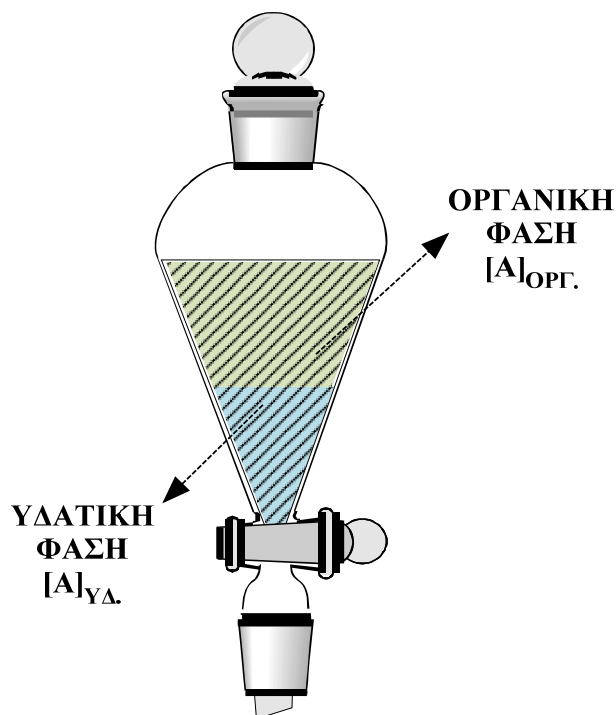
στην υδατική φάση και σε συγκέντρωση $[A]_{\text{οργ}}$ στην οργανική. Ο συντελεστής κατανομής D ορίζεται ως η συνολική συγκέντρωση του συστατικού στην οργανική φάση προς τη συνολική συγκέντρωση αυτού στην υδατική ανεξάρτητα από το αν η οργανική φάση είναι ελαφρύτερη ή βαρύτερη από την υδατική [87]:

$$D = \frac{[A]_{\text{οργ}}}{[A]_{\text{υδ}}} \quad (5.1)$$

Αν είναι παρούσα και μία δεύτερη διαλυτή ουσία B , οι συντελεστές κατανομής για τις δύο αυτές διαλυμένες ουσίες συμβολίζονται με D_A και D_B . Όταν και μόνο όταν το D_B είναι διαφορετικό από το D_A μπορεί να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός (σε ένα ή περισσότερα στάδια) μεταξύ των A και B χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. Ο συντελεστής κατανομής D καλείται επίσης και συντελεστής εξαγωγής. Θα πρέπει επίσης να τονιστεί, ότι στην υδρομεταλλουργία η υδατική φάση περιέχει το μέταλλο, το οποίο στη συνέχεια συγκεντρώνεται στην οργανική.

Γενικά, η μέθοδος αποτελείται από τα παρακάτω τρία βασικά στάδια [87-90]:

1. Ανάμειξη του διαλύματος που περιέχει το προς εξαγωγή μέταλλο, με μία οργανική υγρή φάση αδιάλυτη στο νερό.
2. Μετάβαση του μετάλλου στην οργανική φάση.
3. Απομάκρυνση του μετάλλου από την οργανική φάση και ταυτόχρονη ανάκτηση του οργανικού διαλύτη.



Σχήμα 5.1. Σχηματική παρουσίαση της διεργασίας «εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες» (solvent extraction)

Η μέθοδος της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες είναι ένας συνδυασμός ανόργανης και οργανικής χημείας και διαθέτει ευρύ πεδίο εφαρμογών. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται στην παραγωγή καθαρών χημικών συστατικών και ενώσεων σε ερευνητική αλλά και βιομηχανική κλίμακα, όπως για παράδειγμα στην παραγωγή οργανικών και ανόργανων χημικών ενώσεων και σε μονάδες καθαρισμού βιομηχανικών αποβλήτων. Επιπροσθέτως βρίσκει εφαρμογή στη φαρμακοβιομηχανία αλλά και στον τομέα της βιοϊατρικής.

5.2.1 Η εξαγωγή μετάλλων με οργανικούς διαλύτες

Η εφαρμογή της μεθόδου με οργανικούς διαλύτες στη μεταλλουργία έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Αρχικά η μέθοδος εφαρμόστηκε στον καθαρισμό του ουρανίου αλλά στη συνέχεια, αποτέλεσε βασικό στάδιο της υδρομεταλλουργίας χαλκού, ψευδαργύρου, νικελίου, κοβαλτίου και πολλών άλλων μετάλλων [33].

Η διεργασία της εξαγωγής ενός μετάλλου με οργανικούς διαλύτες περιγράφεται από τη γενική αμφίδρομη αντίδραση ισορροπίας μεταξύ του μετάλλου αυτού και μίας οργανικής ένωσης [40, 87]:



όπου: M : είναι το προς εξαγωγή μέταλλο ή ένωση του.

E : είναι η οργανική ένωση που αντιδρά με το μέταλλο ή ένωση του.

ME : είναι η δημιουργούμενη οργανομεταλλική ένωση (συνήθως σύμπλοκο).

και περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια [87]:

1. Εξαγωγή
2. Πλύσιμο οργανικής φάσης
3. Αναγέννηση οργανικής φάσης

5.2.1.1 Εξαγωγή

Το στάδιο της εξαγωγής (*extraction stage*) είναι το αρχικό στάδιο της διεργασίας. Κατά τη διάρκεια αυτού, το μεταλλοφόρο διάλυμα έρχεται σε επαφή με την οργανική φάση ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση μεταξύ του μετάλλου και της οργανικής φάσης. Κατά την ανάμειξη των δύο φάσεων, το μέταλλο μεταβαίνει από την υδατική φάση στην οργανική υπό μορφή συμπλόκου. Με το πέρας της αντίδρασης το σύστημα αφήνεται σε ηρεμία έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός των δύο φάσεων.

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 4, ένα μεταλλικό ιόν σε υδατικό διάλυμα απαντάται υπό τη μορφή πολλών διαφορετικών ειδών ιόντων (species), των οποίων και τα απόλυτα ποσά και οι αναλογίες μεταβάλλονται τόσο με τη μεταβολή του pH, όσο και με την προσθήκη αντιδραστηρίων για το σχηματισμό συμπλόκων. Βάσει των παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι η εξαγωγή ενός μετάλλου από συγκεκριμένο οργανικό διαλύτη είναι εφικτή κάτω από ορισμένες συνθήκες, καθώς η οργανική φάση μπορεί να εξάγει μόνο ορισμένα είδη ιόντων, του προς εξαγωγή μετάλλου, που περιέχεται στο διάλυμα. Ως εκ τούτου, βασικές παράμετροι για την εξαγωγή σε οργανικό διαλύτη είναι αφενός το είδος των ιόντων που υπάρχουν στο μεταλλοφόρο διάλυμα, αφετέρου το είδος των συμπλόκων που δημιουργούνται κατά τη διεργασία.

Η διεργασία εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό όχι μόνο οργανικών αλλά και ανοργάνων στοιχείων ή ενώσεων. Οι οργανικές ενώσεις, ανάλογα με τη διαλυτότητά τους χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τις *λιπόφιλες ενώσεις*, οι οποίες διαλύονται εύκολα σε οργανικούς διαλύτες και τις *υδρόφοβες ενώσεις* οι οποίες δεν διαλύονται στο νερό. Για τις ανόργανες ενώσεις ή στοιχεία και

ειδικότερα για τα μέταλλα ισχύει η ακριβώς αντίθετη κατάσταση, είναι δηλαδή *υδρόφιλα* και *λιπόφοβα*.

Εν προκειμένω, η εξαγωγή ενός μετάλλου με οργανικό διαλύτη προϋποθέτει τη μετάβασή του σε λιπόφιλη κατάσταση. Η μετάβαση αυτή πραγματοποιείται μέσω αντίδρασης με οργανικές ενώσεις γνωστές ως *οργανικοί συμπλοκοποιητές* ή *μέσα εξαγωγής* ή κοινώς *οργανικά αντιδραστήρια*. Στο πλαίσιο της αντίδρασης, ο οργανικός συμπλοκοποιητής δεσμεύει το προς εξαγωγή μέταλλο στην οργανική φάση η οποία καλείται, πλέον, *φορτωμένη οργανική φάση (loaded organic phase)*. Η υδατική φάση από την οποία απομακρύνεται το μέταλλο ονομάζεται *υπόλειμμα* ή *απομεταλλωμένη υδατική φάση (barren solution - raffinate)*. Μετά την ανάμειξη των δύο φάσεων το μέταλλο κατανέμεται μεταξύ της απομεταλλωμένης υδατικής φάσης και της φορτωμένης οργανικής φάσης. Η πραγματοποίηση της εξαγωγής εκτιμάται με τον υπολογισμό του συντελεστή κατανομής *D*. Η μεγάλη αλγεβρική τιμή του *D* ισοδυναμεί με τη μέγιστη δυνατή δέσμευση του μετάλλου στην οργανική φάση [87].

Η διεργασία της εξαγωγής του μετάλλου μπορεί να είναι είτε φυσική, είτε χημική. Στις φυσικές διεργασίες το μέταλλο *εξάγεται* από την υδατική στην οργανική φάση χωρίς να μεσολαβεί κάποια χημική αντίδραση. Στην περίπτωση αυτή με βάση το νόμο του Nernst, ο συντελεστής κατανομής του μετάλλου στις δύο φάσεις είναι [87, 89]:

$$K = \frac{M_{\text{οργ}}}{M_{\text{υδ}}} \quad (5.3)$$

ενώ γίνεται φανερό ότι ο συντελεστής εξαρτάται από τη διαλυτότητα του μετάλλου στην οργανική φάση και είναι ανεξάρτητος από την ολική συγκέντρωση του μετάλλου και του λόγου των φάσεων. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις η μετάβαση του μετάλλου από την υδατική στην οργανική φάση είναι αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης μεταξύ του μεταλλικού ιόντος ή ένωσης και ενός ή περισσοτέρων συστατικών της οργανικής φάσης.

Δεδομένου ότι ένα μεταλλικό ιόν βρίσκεται συνήθως στην υδατική φάση με τη μορφή ενός ενυδατωμένου ιόντος, η μεταφορά στην οργανική φάση δεν μπορεί να γίνει αυθόρμητα. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η διεργασία θα πρέπει να εξουδετερωθεί το φορτίο του μεταλλικού ιόντος και να αντικατασταθούν, πλήρως ή μερικώς, τα νερά ενυδάτωσης από κάποιο άλλο μόριο ή ιόν [15].

Η αντικατάσταση των νερών ενυδάτωσης ενός μεταλλικού ιόντος από άλλα πιο σύνθετα μόρια δύναται να συμβεί μέσω της *συμπλοκοποίησης* η οποία ανήκει στην

κατηγορία των αντιδράσεων αντικατάστασης. Πιο συγκεκριμένα, *σύμπλοκος* ονομάζεται μια χημική ένωση, η οποία προκύπτει από τη συνένωση, μέσω χημικού δεσμού, ενός κεντρικού ιόντος το οποίο είναι, συνήθως, ένα μεταλλοκατιόν με ένα ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων, πολικών όμως, μορίων τα οποία ονομάζονται υποκαταστάτες ή συμπλοκοποιητές (*ligand ή complexing agent*). Το μεταλλοκατιόν ανήκει, συνήθως, στα στη μεταβατική σειρά των στοιχείων (Zn, Ni, Co, Fe, Cu), ενώ ο υποκαταστάτης μπορεί να είναι φορτισμένος θετικά (NH_2NH_4^+), ή αρνητικά (Cl^-), ή να είναι ουδέτερο μόριο (H_2O , NH_3). Το πλήθος των υποκαταστατών, με τους οποίους είναι ενωμένο το κεντρικό ιόν ονομάζεται *αριθμός μοριακής σύνταξης* (*coordination number*).

Ο υποκαταστάτης συμπεριφέρεται ως βάση κατά Lewis, δηλαδή διαθέτει τουλάχιστον ένα ζεύγος ασύζευκτων ηλεκτρονίων που μπορεί να προσδώσει στο κεντρικό ιόν-μεταλλοκατιόν. Αντιστοίχως, το κεντρικό ιόν-μεταλλοκατιόν συμπεριφέρεται ως οξύ κατά Lewis, έχοντας τη δυνατότητα να δεχτεί το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων που προσφέρει η βάση-υποκαταστάτης. Ο δεσμός που συνδέει το μεταλλικό ιόν με το υποκαταστάτη -συμπλοκοποιητή ονομάζεται *δεσμός συναρμογής* (*coordination bond*) και μοιάζει περισσότερο με τον ημιπολικό δεσμό, όπου το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων διατίθεται από το ένα μόνο άτομο και λιγότερο με τον ομοιοπολικό δεσμό όπου η συνεισφορά των ηλεκτρονίων είναι αμοιβαία [13, 86] [14]. Ειδικότερα ο τρόπος σχηματισμού των οργανομεταλλικών συμπλοκών μελετάται στην παράγραφο 5.2.4 που ακολουθεί.

5.2.1.2 Καθαρισμός της οργανικής φάσης

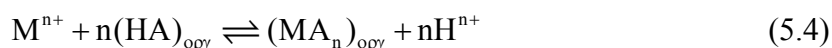
Ο *καθαρισμός της οργανικής φάσης* (*scrubbing*) αποτελεί το επόμενο στάδιο της μεθόδου και έχει ως σκοπό την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ενώσεων - ακαθαρσιών (*impurities*) από τη φορτωμένη οργανική φάση. Το πρόβλημα του καθαρισμού προκύπτει από το γεγονός ότι, οι περισσότεροι οργανικοί διαλύτες εξάγουν περισσότερα από ένα μέταλλα. Η εκλεκτικότητα του εξαγωγέα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, με κυριότερους το pH, την κινητική της διεργασίας, το είδος του οργανομεταλλικού συμπλόκου και τις συγκεντρώσεις του μετάλλου και του αντιδραστήριου. Κανένα εξαγωγικό αντιδραστήριο δεν είναι απόλυτα εκλεκτικό και, κατά συνέπεια, πραγματοποιείται συνεξαγωγή άλλων μετάλλων αλλά και ανιόντων ή οξέων. Τα φαινόμενα αυτά μπορεί να είναι φυσικά ή χημικά.

Ένα φυσικό φαινόμενο συνεξαγωγής είναι ο *συμπαρασυρμός* ή *εγκλωβισμός* της υδατικής φάσης στη φορτωμένη οργανική και λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση του μετάλλου είναι υψηλή. Ωστόσο αντιμετωπίζεται εύκολα εκπλένοντας την οργανική φάση με νερό ή με κάποιο κατάλληλο υδατικό διάλυμα.

Η συνεξαγωγή ανεπιθύμητων μετάλλων στη φορτωμένη οργανική φάση πραγματοποιείται, ως χημικό φαινόμενο, όταν αυτά δημιουργούν σύμπλοκα με το οργανικό εξαγωγικό αντιδραστήριο. Σε αυτή την περίπτωση, ο καθαρισμός της οργανικής φάσης γίνεται κάτω από δυσκολότερες συνθήκες συγκριτικά με αυτές που αναφέρθηκαν για τα φυσικά φαινόμενα συνεξαγωγής [87, 89].

5.2.1.3 Αναγέννηση της οργανικής φάσης

Το τρίτο και τελικό στάδιο της μεθόδου είναι η *αναγέννηση* ή *απογύμνωση της οργανικής φάσης* (*stripping*) όπου πραγματοποιείται η ανάκτηση του χρήσιμου μετάλλου σε υδατικό περιβάλλον. Ας υποθεθεί ότι ένα μέταλλο εξάγεται με χρήση ενός όξινου ή χηλικού εξαγωγέα κατά την αντίδραση



Γίνεται φανερό ότι για να αλλάξει η φορά της αντίδρασης είναι αρκετό να αυξηθεί η συγκέντρωση των υδρογονοκατιόντων στην υδατική φάση. Συνεπώς, η αναγέννηση της οργανικής φάσης αλλά και η ανάκτηση του επιθυμητού μετάλλου πραγματοποιείται με τη χρήση ενός αρκετά πυκνού διαλύματος οξέος, το οποίο θα μετατοπίσει τη χημική ισορροπία της αντίδρασης αριστερά και θα ωθήσει έτσι το μέταλλο στην υδατική φάση.

Η σταθερότητα της εξαχθείσας οργανομεταλλικής ένωσης καθορίζει τον τύπο και τη συγκέντρωση του διαλύματος που απαιτείται για να γίνει η αναγέννηση της οργανικής. Είναι προφανές ότι όσο χαμηλότερη είναι η τιμή του pH εξαγωγής, τόσο πυκνότερα πρέπει να είναι το διάλυμα του οξέος που θα χρησιμοποιηθεί για να πραγματοποιηθεί η αναγέννηση της οργανικής φάσης και η ανάκτηση του επιθυμητού μετάλλου.

Ενδεχόμενα προβλήματα που προκύπτουν κατά τη διαδικασία αναγέννησης οφείλονται στη σταθερότητα του ήδη εξαχθέντος συμπλόκου. Η ύπαρξη του ισχυρού δεσμού συναρμογής που χαρακτηρίζει ένα πολύ σταθερό σύμπλοκο καθιστά την αναγέννηση δύσκολη έως αδύνατη, ακόμα και με χρήση πυκνών οξέων [89, 91].

5.2.2 Χημική ταυτότητα της οργανικής φάσης και η σημασία επιλογής του σωστού οργανικού διαλύτη

Κατά την πιο απλή περίπτωση εξαγωγής μετάλλου από μεταλλοφόρο διάλυμα με χρήση οργανικού διαλύτη, το μέταλλο θα αντιδράσει με την οργανική φάση και θα μεταβεί σε αυτή υπό μορφή οργανομεταλλικού συμπλόκου, ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα θα παραμείνουν στο διάλυμα.

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 5.2.1.1, ένα μέταλλο σε υδατικό διάλυμα απαντάται με τη μορφή πολλών διαφορετικών ιόντων. Το γεγονός αυτό θέτει έναν περιορισμό στη διεργασία της εξαγωγής καθώς, η οργανική φάση μπορεί να εξάγει μόνο ορισμένα απλά ή σύμπλοκα ιόντα του διαλύματος με τα οποία έχει χημική συγγένεια και όχι όλα τα ιόντα του διαλύματος, που περιέχουν το συγκεκριμένο μέταλλο. Ως εκ τούτου, η εξαγωγή του επιθυμητού μετάλλου με οργανικό διαλύτη γίνεται εφικτή σε ορισμένες συνθήκες οι οποίες διαμορφώνονται αξιολογώντας από κοινού, το είδος και τη συγκέντρωση των συμπλόκων ιόντων που υπάρχουν στο υδατικό διάλυμα και τις προδιαγραφές παρασκευής της οργανικής φάσης που περιέχει τον οργανικό διαλύτη.

Πιο συγκεκριμένα, η οργανική φάση αποτελείται συνήθως από τρία βασικά μέρη: τον οργανικό διαλύτη ή εξαγωγέα, το διαλυτικό-αραιωτικό μέσο και τον τροποποιητή φάσεως. Τα βασικά χαρακτηριστικά καθενός αναλύονται στις ακόλουθες παραγράφους.

5.2.2.1 Οργανικός διαλύτης

Ο *οργανικός διαλύτης* ή *εξαγωγέας* (*organic extractant*) είναι μία ουσία ικανή να αντιδρά χημικά με μέταλλο ή σύμπλοκο της υδατικής φάσης, δημιουργώντας ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο που είναι διαλυτό στην οργανική φάση. Ένας οργανικός διαλύτης προκειμένου να θεωρηθεί κατάλληλος για βιομηχανική χρήση πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις. Αυτές συγκεντρώνονται στα ακόλουθα χαρακτηριστικά [89]:

1. Να έχει χαμηλό κόστος.
2. Να εμφανίζει χαμηλή διαλυτότητα στην υδατική φάση.
3. Να είναι σταθερός έχοντας δυνατότητα ανακύκλωσης σε ένα κύκλωμα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες χωρίς να διασπάται ή να υδρολύεται κατά την επαφή του με οξέα και βάσεις, για μεγάλο χρονικό διάστημα. Να είναι σταθερός και ως προς την αποθήκευση του.
4. Να μη σχηματίζει σταθερά γαλακτώματα (emulsions), όταν αναμιγνύεται με

υδατικά διαλύματα. Το ιξώδες του θα πρέπει να είναι αρκετά χαμηλό, ώστε να αποφεύγεται ο ατελής διαχωρισμός από την υδατική φάση λόγω γαλακτωματοποίησης.

5. Να διαχωρίζεται εύκολα από την υδατική φάση. Μεγάλη διαφορά ειδικού βάρους μεταξύ οργανικής και υδατικής φάσης είναι απαραίτητη για να επιτευχθεί καλός διαχωρισμός των δύο φάσεων. Η διαφορετική πυκνότητα, το χαμηλό ιξώδες και η μεγάλη επιφανειακή τάση ευνοούν τον καλό διαχωρισμό. Επιπλέον, πρέπει το μέταλλο που εξάχθηκε να διαχωριστεί εύκολα από τον οργανικό διαλύτη και, ταυτόχρονα, ο τελευταίος να αναγεννάται εύκολα
6. Να έχει τη δυνατότητα υψηλής φόρτισης στο προς εξαγωγή μέταλλο και άρα να μπορεί να εξάγει μεγάλη ποσότητα μετάλλου ανά μονάδα αντιδραστήριου.
7. Να μην είναι εύφλεκτος, πτητικός και τοξικός (τουλάχιστον σε κανονικές συνθήκες).
8. Να είναι αρκετά διαλυτός σε αλειφατικούς και αρωματικούς διαλύτες, τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται ως διαλυτικά μέσα.
9. Να αντιδρά γρήγορα με το προς εξαγωγή μέταλλο ή σύμπλοκο (δηλαδή να έχει καλή κινητική εξαγωγής).

Τα οργανικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται ως εξαγωγείς και διατίθενται στο εμπόριο παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και, κατά συνέπεια, δεν έχουν την καθαρότητα των αναλυτικών αντιδραστηρίων. Επιπλέον, συμβαίνει συχνά να περιέχουν κάποιες ποσότητες από τα παράγωγα αντιδραστήρια μαζί και με παραπροϊόντα που δημιουργήθηκαν κατά την παραγωγή τους. Ο βαθμός καθαρότητας ενός τέτοιου αντιδραστήριου μπορεί να επηρεαστεί όταν αυτό παράγεται με μία μη συνεχή μέθοδο (*batch process*). Γενικά, οι οργανικοί διαλύτες ή εξαγωγείς είναι δυνατόν να χωρισθούν στις ακόλουθες κατηγορίες, ενώ συνοπτικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1 [87, 89, 91]:

1. Ώξινοι εξαγωγείς, οι οποίοι μπορούν και εξάγουν απλά ή σύμπλοκα ιόντα με θετικό φορτίο (κατιονικοί εξαγωγείς).
2. Βασικοί εξαγωγείς, οι οποίοι εξάγουν απλά ή σύμπλοκα ιόντα με αρνητικό φορτίο (ανιονικοί εξαγωγείς).
3. Οργανικοί διαλύτες, οι οποίοι μπορούν και εξάγουν ουδέτερες ενώσεις (εξαγωγείς διαλύτωσης).

Πίνακας 5.1

Κατηγορίες οργανικών διαλυτών

Κατιονικοί		Ανιονικοί	Εξαγωγείς διαλύτωσης
Όξινοι	Χειλικοί	Αμίνες (Alamine 336)	Μη όξινες ενώσεις που περιέχουν δεσμό P-O (TBP)
Παράγωγα φωσφορικών οξέων (D2EHPA)	Εξαγωγείς Lix		Ενώσεις που περιέχουν δεσμούς C-O (αιθέρες, κετόνες, εστέρες, αλκοόλες)
Καρβοξυλικά οξέα (Versaric 10)	Εξαγωγείς Kelex SME 260		Ενώσεις που περιέχουν δεσμό P-S (Cynaex 471)
Άλλα οξέα (σουλφονικά)	Εξαγωγείς Acorga Άλλοι		Άλλοι

5.2.2.2 Διαλυτικό μέσο

Οι οργανικοί εξαγωγείς δεν χρησιμοποιούνται αυτούσιοι, πλην ελαχίστων εξαιρέσεων, αλλά διαλύονται σε ένα αδρανές οργανικό υλικό, το *διαλυτικό μέσο (diluent)*. Η χρήση του διαλυτικού μέσου γίνεται με στόχο, αφενός να μειωθεί το ιξώδες του εξαγωγικού αντιδραστηρίου, αφετέρου να αποκτήσει ο οργανικός διαλύτης τον απαραίτητο όγκο ώστε έρθει σε επαφή με την υδατική φάση. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται και η οικονομικότητα της μεθόδου, εφόσον μία μεγάλη ποσότητα του προς εξαγωγή μετάλλου σε ένα υδατικό διάλυμα είναι δυνατό να εξαχθεί από μία πολύ μικρότερη ποσότητα οργανικού αντιδραστηρίου. Επιπλέον, λόγω του μικρότερου όγκου που έχει ο οργανικός διαλύτης σε σχέση με την υδατική φάση, επέρχεται αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου κατά τη διεργασία εξαγωγής. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων το διαλυτικό μέσο αποτελεί το μεγαλύτερο τμήμα της οργανικής φάσης.

Τα διαλυτικά μέσα είναι συνήθως υδρογονάνθρακες, αλειφατικής ή αρωματικής σύστασης ή και μείγματά τους. Η φύση του διαλύτη έχει μεγάλη σημασία για τη μέθοδο εξαγωγής διότι επηρεάζει παράγοντες όπως η ταχύτητα εξαγωγής, το πλύσιμο της οργανικής φάσης, η αναγέννησή της και η ταχύτητα διαχωρισμού υδατικής-οργανικής φάσης. Ένα διαλυτικό που διαλύει τον εξαγωγέα, θα υποβοηθήσει τον τελευταίο να απομακρύνει το μέταλλο από την υδατική φάση, σε αντίθεση με ένα διαλυτικό που δεν διαλύει σε ικανοποιητικό βαθμό το οργανικό αντιδραστήριο και επομένως παρουσιάζει

προβλήματα στη βιομηχανική του χρήση.

Η προέλευση των διαλυτών σχετίζεται με την απόσταξη του αργού πετρελαίου. Οι διαλύτες είναι συνήθως κλάσματα μεσαίας τάξης ώστε να έχουν χαμηλό σημείο ανάφλεξης, αλλά και χαμηλό ιξώδες (π.χ. βενζίνη, κηροζίνη). Το κόστος τους είναι σχετικά χαμηλό. Γενικά θεωρούνται αδρανείς ενώσεις και μη εισερχόμενες στο μηχανισμό εξαγωγής, αλλά αυτό δεν είναι απόλυτο. Οι ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα καλό διαλυτικό είναι οι εξής

1. Να μπορεί να διαλύσει το εξαγωγικό αντιδραστήριο, αλλά και τον τροποποιητή φάσης.
2. Να μπορεί να διαλύσει τα δημιουργούμενα οργανομεταλλικά σύμπλοκα ελαχιστοποιώντας, με τον τρόπο αυτό, τα προβλήματα σχηματισμού τρίτης φάσης και χαμηλής φόρτισης της οργανικής φάσης.
3. Να έχει χαμηλή πτητικότητα και σημείο ανάφλεξης, έτσι ώστε να μειώνονται οι απώλειες λόγω εξάτμισης και οι κίνδυνοι ανάφλεξης.
4. Να είναι αδιάλυτο στην υδατική φάση και να διαθέτει μικρή επιφανειακή τάση.
5. Να είναι σχετικά φθηνό και άμεσα διαθέσιμο.

Υπάρχουν βασικοί λόγοι για τους οποίους απαιτείται η χρήση του διαλυτικού μέσου. Ξεκινώντας, ο σπουδαιότερος αυτών αφορά στην οικονομικότητα της μεθόδου και είναι η δημιουργία κατάλληλης συγκέντρωσης του εξαγωγικού αντιδραστηρίου στην οργανική φάση. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων μικρές συγκεντρώσεις του εξαγωγέα στην οργανική φάση είναι αρκετές για την εξαγωγή κάποιων μετάλλων. Στις περιπτώσεις αυτές, εάν δεν χρησιμοποιείτο διαλυτικό μέσο, θα απαιτούνταν διαδοχικές ανακυκλώσεις της οργανικής φάσης και μεγαλύτερη κατανάλωση εξαγωγέα. Ακολούθως, εξίσου σημαντική είναι η μείωση του ιξώδους του εξαγωγικού αντιδραστηρίου. Οι περισσότεροι εμπορικά διαθέσιμοι εξαγωγείς έχουν μεγάλο ιξώδες με αποτέλεσμα να είναι ακατάλληλοι για βιομηχανική χρήση, ειδικά σε συνεχή κυκλώματα. Τέλος, πολύ σημαντική είναι και η μείωση της τάσης σχηματισμού γαλακτωμάτων του εξαγωγικού αντιδραστηρίου. Πολλοί από τους εξαγωγείς (και τροποποιητές φάσεως), που χρησιμοποιούνται στα συστήματα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες, τείνουν να δημιουργήσουν γαλακτώματα, ειδικά όταν είναι σε υψηλή συγκέντρωση και σε έντονες συνθήκες ανάδευσης.

Σήμερα, στη διεργασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός διαλυτικών-αραιωτικών. Ανάλογα με το χημισμό και των τρόπο αντίδρασής τους χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες, επιτρέποντας έτσι την ευκολότερη επιλογή ανάλογα με τη χρήση τους, κατά περίπτωση [87, 89, 91].

5.2.2.3 Τροποποιητής φάσης

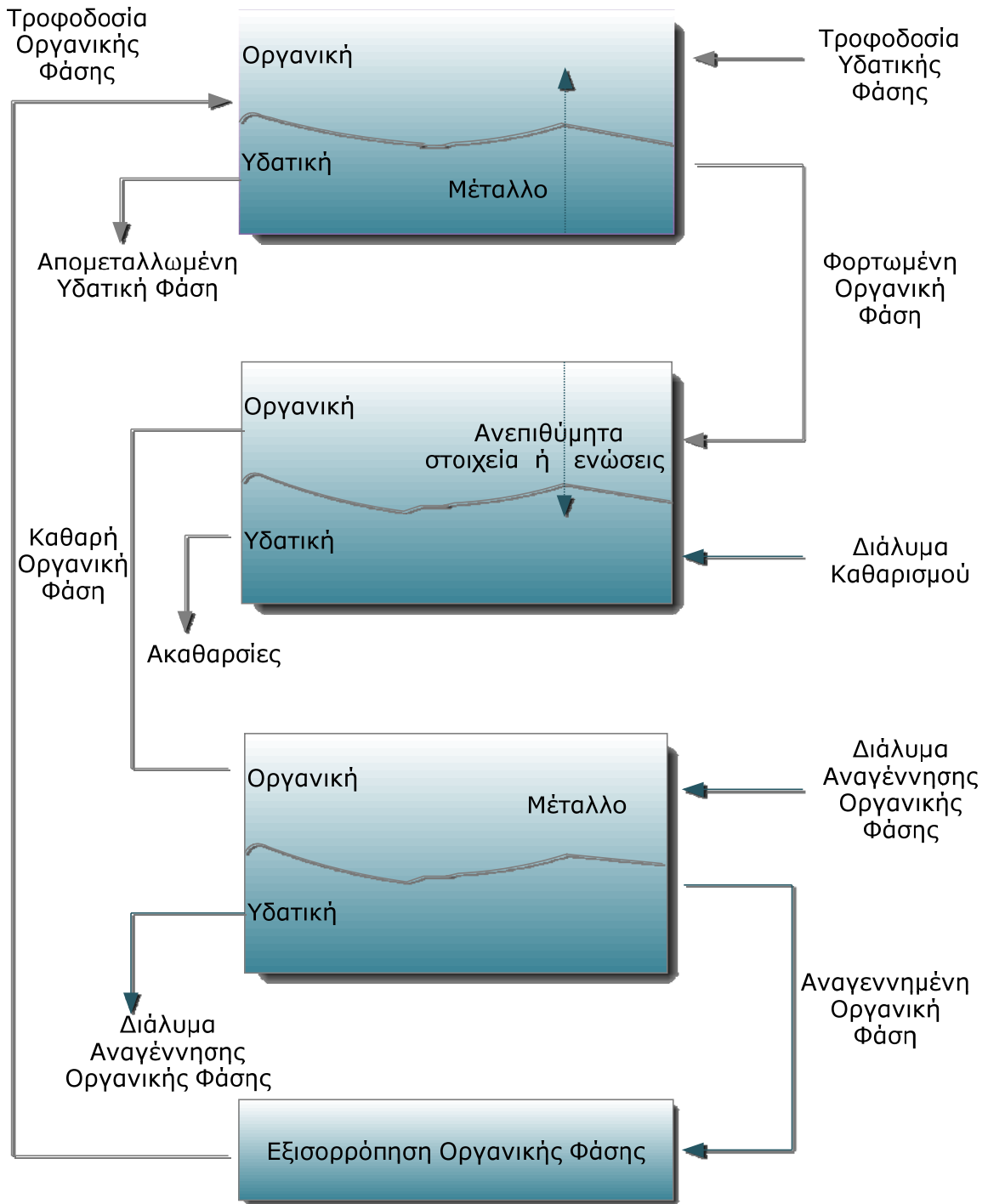
Κατά την εξαγωγή μετάλλων με οργανικούς διαλύτες είναι δυνατόν, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, να προκύψει μία τρίτη φάση, ενδιάμεση μεταξύ οργανικής και υδατικής, οφειλόμενη στην έλλειψη της πλήρους διαλυτότητάς της στην υδατική ή στην οργανική φάση. Ο σχηματισμός της τρίτης φάσης είναι απαγορευτικός για τη βιωσιμότητα ενός συστήματος εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. Η φάση αυτή έχει ειδικό βάρος ενδιάμεσο της οργανικής και της υδατικής. Το πρόβλημα του σχηματισμού τρίτης φάσεως αλλά και του σχηματισμού γαλακτωμάτων αντιμετωπίζεται με την προσθήκη ενός *τροποποιητή φάσης (phase modifier)*. Τα αντιδραστήρια αυτά είναι συνήθως, είτε αλκοόλες όπως για παράδειγμα η ισοδεκανόλη, η 2-αιθυλεξανόλη, η p-νουλ φαινόλη, είτε το TBP (Tri-Butyl Phosphate). Ο τροποποιητής φάσης προστίθεται σε ποσοστό 2-5% κ.ο, αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις, κυρίως σε μεγάλες συγκεντρώσεις εξαγωγικού αντιδραστηρίου στην οργανική φάση, όπου απαιτείται συγκέντρωση του τροποποιητή φάσης σε ποσοστό 20% κ.ο. Οι ικανότητες εξαγωγής μίας οργανικής φάσης μπορεί να επηρεαστούν με την προσθήκη του τροποποιητή. Είναι δυνατόν επίσης να υπάρχει επίδραση κατά τον καθαρισμό της φορτωμένης οργανικής από τα συν-εξαχθέντα μέταλλα. Για τους λόγους αυτούς, η εκλογή του κατάλληλου τροποποιητή πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή. Όπως και για την εκλογή του κατάλληλου εξαγωγέα και διαλυτικού μέσου, τα στοιχεία που είναι απαραίτητα για την εκλογή αυτή μπορούν να προέλθουν μόνο από πειραματική μελέτη, λόγω της πολυπλοκότητας των μηχανισμών, που εμπεριέχουν τα συστήματα αυτά [87, 89, 92].

5.2.3 Επισκόπηση του συνολικού κυκλώματος εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες

Το γενικό κύκλωμα εξαγωγής μετάλλου με οργανικούς διαλύτες παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα αυτό, η υδατική φάση που περιέχει το προς εξαγωγή μέταλλο (ή μέταλλα), εισάγεται στο πρώτο στάδιο και έρχεται σε επαφή με την οργανική φάση, συνήθως κατ' αντιρροή, με αποτέλεσμα το προς εξαγωγή μέταλλο να μεταφέρεται στην οργανική φάση. Μετά το διαχωρισμό των δύο φάσεων, η υδατική

οδηγείται στα τμήματα ανάκτησης των άλλων μετάλλων ή απορρίπτεται, ενώ η φορτωμένη οργανική φάση οδηγείται στο στάδιο έκπλυσής της, όπου έρχεται σε επαφή με νέο υδατικό διάλυμα, τέτοιας σύστασης, ώστε τα ανεπιθύμητα στην οργανική φάση στοιχεία ή ενώσεις να μεταβαίνουν στο υδατικό διάλυμα έκπλυσης. Η φορτωμένη οργανική φάση, καθαρισμένη πλέον από τα ανεπιθύμητα στοιχεία ή ενώσεις, μεταβαίνει στο στάδιο της αναγέννησής της όπου έρχεται σε επαφή με νέο υδατικό διάλυμα, η σύσταση του οποίου είναι τέτοια, ώστε το μέταλλο M, που κατά τα προηγούμενα στάδια έχει εξαχθεί στην οργανική φάση, να μεταφερθεί στην υδατική, η οποία στη συνέχεια οδηγείται στο κύκλωμα παραγωγής του μετάλλου. Η οργανική φάση που εξέρχεται από το στάδιο αναγέννησης, απαλλαγμένη πλέον από το εξαχθέν μέταλλο, ανακυκλώνεται στο στάδιο εξαγωγής

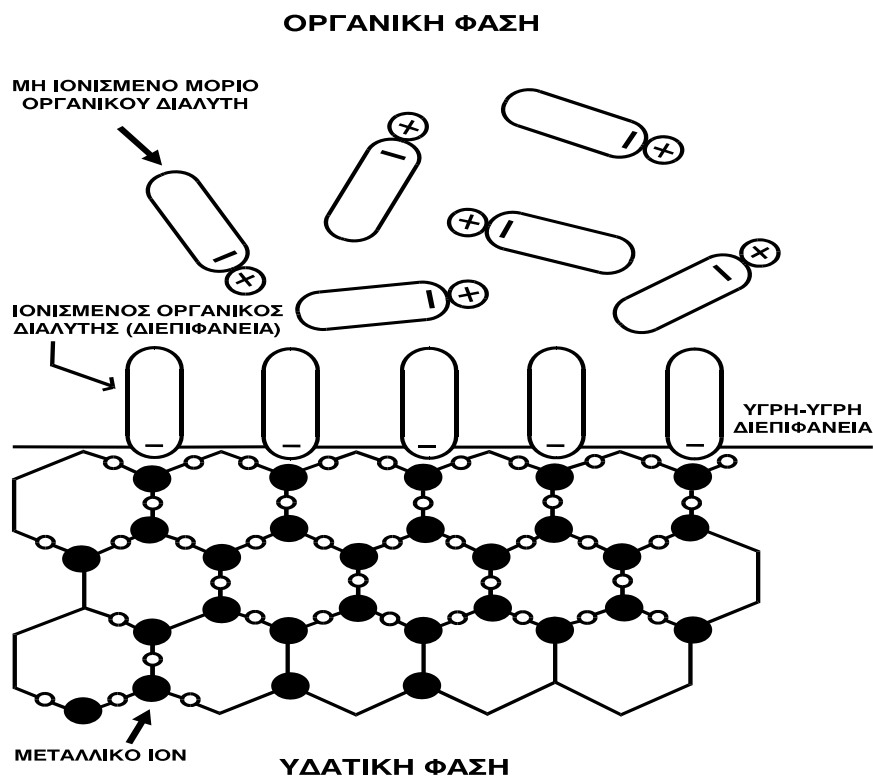
Και στα τρία στάδια της μεθόδου εξαγωγής μετάλλων με οργανικούς διαλύτες είναι δυνατόν να υπάρχουν περισσότερα από ένα συστήματα ανάμειξης-διαχωρισμού των φάσεων, όπου η οργανική φάση κινείται αντίθετα από την υδατική. Επίσης κάποιες παραλλαγές του γενικού αυτού κυκλώματος, μπορούν να εμφανιστούν κυρίως στο στάδιο της αναγέννησης της οργανικής φάσης και ανάλογα με τον τύπο του εξαχθέντος οργανομεταλλικού συμπλόκου [89].



Σχήμα 5.2. Γενικό κύκλωμα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες

5.2.4 Συστήματα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες

Η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες τις περισσότερες φορές είναι ένα φαινόμενο χημικό. Τα μεταλλικά ιόντα ή ουδέτερα σύμπλοκα που βρίσκονται στην υδατική φάση αλληλεπιδρούν με τον οργανικό διαλύτη και παράγεται ως προϊόν της αλληλεπίδρασης ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο διαλυτό στην οργανική φάση (Σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.3. Σχηματισμός οργανομεταλλικών συμπλόκων κατά τη διεργασία εξαγωγής ενός μετάλλου στην οργανική φάση [89]

Η προκύπτουσα οργανομεταλλική ή σύμπλοκος ένωση που σχηματίζεται κατά τη διαδικασία εξαγωγής και μεταβαίνει στην οργανική φάση αποτελεί κριτήριο για την κατηγοριοποίηση των διαφόρων συστημάτων εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. Τα βασικά είδη αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι τρία:

1. Συστήματα που βασίζονται στο σχηματισμό συμπλόκων με εναλλαγή κατιόντων (compound formation)
2. Συστήματα που βασίζονται στο σχηματισμό συμπλόκων με συνδυασμό ιόντων (ion association complexes)

3. Συστήματα που βασίζονται στο σχηματισμό συμπλόκων με διάλυση (solvation)

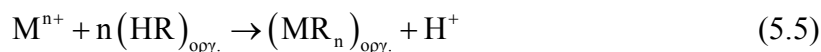
αλλά, συχνά, παρατηρούνται και μεταξύ τους συνδυασμοί. Στο πλαίσιο της παρούσας Διατριβής θα μελετηθεί μόνο η πρώτη κατηγορία συστημάτων καθώς σε αυτή περιλαμβάνεται ο μηχανισμός της προτεινόμενης εξαγωγής που θα εφαρμοστεί για το μαγγάνιο.

Πιο συγκεκριμένα, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στα συστήματα για το σχηματισμό συμπλόκων με εναλλαγή κατιόντων είναι οι *χηλικοί εξαγωγείς* και οι *όξινοι εξαγωγείς*. Οι χηλικοί εξαγωγείς περιλαμβάνουν άτομα δότες, ικανά να σχηματίσουν χηλικά σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα. Η κύριες περιοχές εφαρμογής τους είναι η αναλυτική χημεία, η ανόργανη χημεία αλλά και η υδρομεταλλουργία. Αναφορικά με τη σύστασή τους, είναι ως επί το πλείστον οξίμες και κετόνες.

Οι όξινοι εξαγωγείς που θα αποτελέσουν και το αντικείμενο του ενδιαφέροντος, διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: τα οργανοφωσφορικά οξέα, τα καρβοξυλικά οξέα και τα σουλφονικά οξέα. Είναι γνωστοί και ως εναλλάκτες κατιόντων καθώς λειτουργούν με ένα μηχανισμό εναλλαγής κατιόντων σύμφωνα με τον οποίο, τα άτομα υδρογόνου από το μόριο του εξαγωγέα ανταλλάσσονται με κατιόντα μετάλλου. Ωστόσο, πρακτική εφαρμογή έχουν βρει μόνο τα οργανικά παράγωγα των φωσφορικών οξέων και τα μονοκαρβοξυλικά οξέα [87-89].

5.2.4.1 Όξινοι εξαγωγείς

Οι όξινοι εξαγωγείς που αποτελούν την κύρια κατηγορία των εξαγωγέων, εξάγουν το μέταλλο ή τα μέταλλα στην οργανική φάση σύμφωνα με κάποια αντίδραση ανταλλαγής κατιόντων, κατά την οποία το μέταλλο της υδατικής φάσης αντικαθιστά το υδρογόνο του στο μόριο του οργανικού οξέος. Η γενική αντίδραση εξαγωγής μετάλλων με όξινους εξαγωγείς περιγράφεται από την εξίσωση [87, 89]:

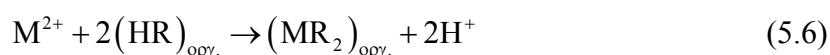


όπου, $M_{\text{bδ}}^{n+}$: το προς εξαγωγή ιόν του μετάλλου στην υδατική φάση

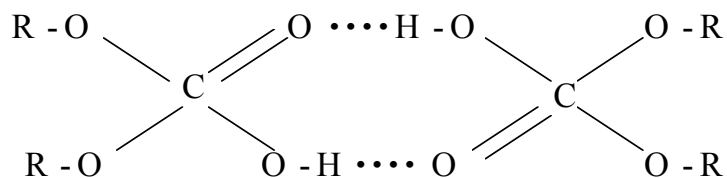
$(HR)_{\text{орг.}}$: ο όξινος οργανικός διαλύτης

$(MR_n)_{\text{орг.}}$: το προκύπτον οργανομεταλλικό σύμπλοκο που μεταβαίνει στην οργανική φάση

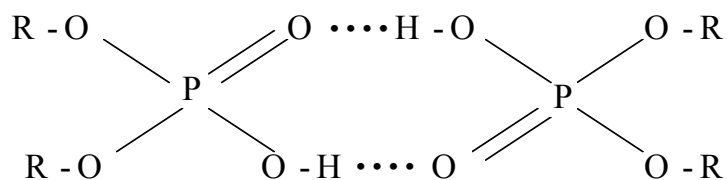
Κατ' αντιστοιχία, για ένα δισθενές μέταλλο όπως είναι το μαγγάνιο ή το κοβάλτιο, η ιδανική αντίδραση εξαγωγής είναι:



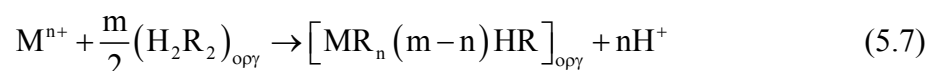
Η εξαγωγή των μετάλλων από όξινους εξαγωγείς επηρεάζεται περισσότερο από τις ιδιότητες της οργανικής φάσης, από όσο στην περίπτωση των χηλικών εξαγωγέων. Συχνά οι όξινοι εξαγωγείς σχηματίζουν διμερείς ή και πολυμερείς ενώσεις στην οργανική φάση. Τέτοιες ενώσεις μπορεί να σχηματίζονται μεταξύ των μορίων του εξαγωγέα ή και μεταξύ των μορίων του εξαγωγέα και του διαλύτη. Αυτό γίνεται κυρίως λόγω των υφιστάμενων δεσμών υδρογόνου και είναι δυνατόν να επηρεάζει πολύ τις ικανότητές τους για εξαγωγή. Για παράδειγμα, στην περίπτωση ενός καρβοξυλικού οξέος μπορεί να σχηματιστεί η ένωση:



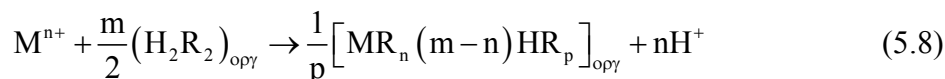
όπου υπάρχει δεσμός υδρογόνου μεταξύ των μορίων του εξαγωγέα. Το ίδιο είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί και με τα οργανοφωσφορικά οξέα όπως φαίνεται παρακάτω [92, 93]:



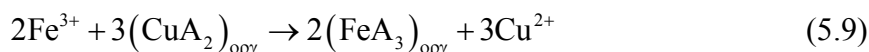
Στις περιπτώσεις σχηματισμού διμερών ή πολυμερών ενώσεων η εξίσωση της αντίδρασης εξαγωγής αλλάζει. Για την περίπτωση των διμερών ενώσεων η αντίδραση γίνεται:



όπου H_2A_2 είναι το διμερές που σχηματίζει ο εξαγωγέας και m ο συνολικός αριθμός μορίων εξαγωγέα στην εξαγόμενη οργανομεταλλική ένωση. Γίνεται φανερό ότι η παραγόμενη ποσότητα των υδρογονοϊόντων, λόγω της αντίδρασης, δεν επηρεάζεται από το σχηματισμό διμερών συμπλόκων. Στην περίπτωση πολυμερισμού του εξαγόμενου συμπλόκου, η αντίδραση μπορεί να γραφεί ως εξής:



όπου p είναι ο μέσος αριθμός μορίων στο μόριο του πολυμερούς. Σε αυτήν την περίπτωση η συγκέντρωση του μετάλλου στην οργανική φάση διαφέρει από τη συγκέντρωση της εξαγόμενης ένωσης. Με τη χρήση των όξινων εξαγωγέων, επιτυγχάνεται και εναλλαγή μεταλλικών κατιόντων μεταξύ των οργανομεταλλικών συμπλόκων, όπως για παράδειγμα στην αντίδραση:



όπου το σύμπλοκο «χαλκού-καρβοξυλικού οξέος» έρχεται σε επαφή με διάλυμα τρισθενούς σιδήρου, με αποτέλεσμα την εξαγωγή του τελευταίου. Ανάλογη περίπτωση είναι και η διεργασία της αναγέννησης της οργανικής φάσης με οξύ όπου το ιόν υδρογόνου παίζει το ρόλο του μεταλλικού κατιόντος [87].

5.2.5 Βασικά χαρακτηριστικά του μηχανισμού εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες

Σε ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει το μέταλλο M υπό τη μορφή ενός μόνο ιόντος, η συγκέντρωσή του θα είναι $[M]_{\text{υδ}}$. Στην κατάσταση ισορροπίας μεταξύ υδατικής και οργανικής φάσης, η τελευταία θα περιέχει το μέταλλο υπό τη μορφή ενός μόνο ιόντος με συγκέντρωση $[M]_{\text{οργ}}$. Με τα ανωτέρω ως δεδομένα, προκύπτει ότι ο *συντελεστής κατανομής (partition coefficient)* ενός ιόντος ανάμεσα στις δύο φάσεις είναι ο σταθερός λόγος

$$\frac{[M]_{\text{οργ}}}{[M]_{\text{υδ}}} = \text{constan t} \quad (5.10)$$

Ωστόσο, πρακτικά μεγαλύτερη βαρύτητα έχει ο συντελεστής κατανομής D ο οποίος εκφράζει το πηλίκο της συνολικής συγκέντρωσης του μετάλλου στην οργανική φάση προς τη συνολική συγκέντρωση αυτού στην υδατική:

$$D = \frac{[\sum M]_{org}}{[\sum M]_{\text{υδ}}} \quad (5.11)$$

δεδομένου ότι το μέταλλο σε υδατικό περιβάλλον βρίσκεται υπό μορφή διαφόρων ειδών ιόντων τα οποία, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, κατανέμονται μεταξύ των δύο φάσεων. Όταν η υδατική φάση περιέχει δύο μέταλλα τα οποία μπορούν να εξαχθούν στην οργανική φάση, ο συντελεστής διαχωρισμού (*separation coefficient*) των δύο μετάλλων ορίζεται ως εξής:

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} \quad (5.12)$$

όπου D_1 , D_2 είναι οι συντελεστές κατανομής των δύο μετάλλων. Είναι κατανοητό ότι για να είναι εφικτός ο διαχωρισμός, θα πρέπει το β να είναι διαφορετικό της μονάδος [87, 89, 94].

Η διάχυση είναι ένα σημαντικό φαινόμενο που υπεισέρχεται στη διεργασία της εξαγωγής κατά τη διάρκεια της ανάμειξης των δύο φάσεων. Γνωρίζοντας ότι η οργανική φάση διαθέτει μικρότερη ταχύτητα ροής αναμένεται, σε θεωρητική βάση, να διαχυθεί η οργανική φάση στην υδατική διασφαλίζοντας έτσι τον καλύτερο διαχωρισμό των φάσεων. Ωστόσο, στην πλειοψηφία των συστημάτων διασπείρεται η υδατική φάση στην οργανική για να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες της οργανικής. Η διαλυμένη ουσία δεν είναι δυνατόν να εξαχθεί πλήρως στην οργανική και, για το λόγο αυτό, στην πράξη εφαρμόζεται η εξαγωγή πολλαπλών σταδίων η οποία επιτρέπει πλήρη ανάκτηση χρησιμοποιώντας περιορισμένο όγκο οργανικής φάσης [89, 94, 95].

Ο αριθμός των σταδίων για τον πλήρη διαχωρισμό των μετάλλων εξαρτάται από την ταχύτητα ροής της οργανικής φάσης. Αυτό αποτελεί το κλειδί για τη βέλτιστη οικονομική λύση. Έτσι η αύξηση στη ροή της οργανικής φάσης θα μειώσει τον αριθμό των απαιτούμενων σταδίων, αλλά θα αυξήσει το φυσικό τους μέγεθος βελτιώνοντας την απόδοση της εξαγωγής. Η ταχύτητα εξαγωγής εξαρτάται από το μέγεθος της σταγόνας και τη φάση που διαχέεται. Το μέγεθος της σταγόνας εξαρτάται από το βαθμό διαταραχής, που δημιουργεί η συσκευή και μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με τις φυσικές ιδιότητες των δύο φάσεων [89, 94].

Στη μελέτη της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες θα ήταν περισσότερο ορθή η χρήση των ενεργοτήτων των διαφόρων ενώσεων παρά των συγκεντρώσεών τους. Όταν η συγκέντρωση του μετάλλου είναι χαμηλή, τότε ενεργότητα και συγκέντρωση μπορούν να θεωρηθούν ίσες. Στην πράξη, ωστόσο, όπου οι συγκεντρώσεις είναι μεγάλες, οι διαφορές μεταξύ ενεργοτήτων και συγκεντρώσεων είναι σημαντικές. Διαφορές μπορεί, επίσης, να εμφανιστούν και όταν δεδομένα από μελέτες, που χρησιμοποίησαν διαλύματα με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιηθούν για την ερμηνεία πραγματικών συστημάτων, στα οποία, φυσικά, οι συγκεντρώσεις είναι συνήθως πολύ μεγάλες.

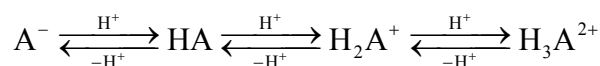
5.2.5.1 Η σημασία του pH ισορροπίας στην εξαγωγή

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η εξαγωγή του μετάλλου εξαρτάται άμεσα από το pH ισορροπίας της υδατικής φάσης. Σύμφωνα και με την αντίδραση (5.4), η μείωση στην τιμή του pH έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εξαγωγής του μετάλλου και αντίστροφα.

Επισημαίνεται ότι παρόλο που η αύξηση του pH ευνοεί την εξαγωγή, η αντίδραση σταματά να προχωρά προς τα δεξιά όταν το pH ισορροπίας της υδατικής φάσης φτάσει την τιμή κατά την οποία το μέταλλο υφίσταται υδρόλυση. Αυτό συμβαίνει διότι ξεκινά η καταβύθιση του μετάλλου με αποτέλεσμα, τη μείωση της ποσότητας των μεταλλικών ιόντων, που είναι διαθέσιμα για τη συμπλοκοποίηση του εξαγωγέα. Έχει παρατηρηθεί ότι ένα μέταλλο εξάγεται καλύτερα, σε μία τιμή pH λίγο μικρότερη, από αυτή στην οποία πραγματοποιείται η υδρόλυσή του [89].

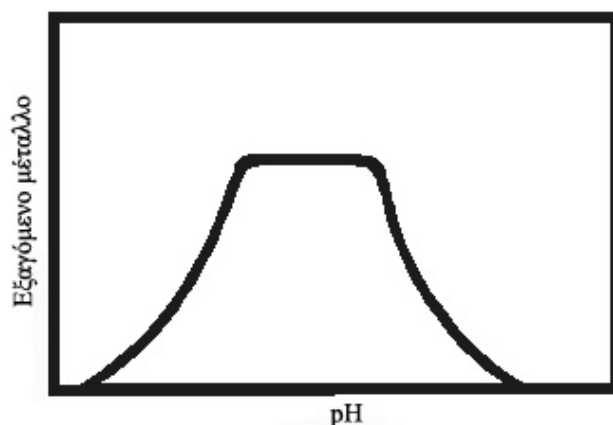
Η ανωτέρω παρατήρηση δεν ισχύει στα συστήματα εξαγωγής, με σχηματισμό συμπλόκων με συνδυασμό ιόντων ή στα συστήματα εξαγωγής με διάλυση, διότι σε αυτά η συμπλοκοποίηση εξαρτάται, πρωτίστως, από παράγοντες όπως η συγκέντρωση ανιόντων στην υδατική φάση και όχι τόσο από το pH.

Η μείωση του pH συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης των υδρογονοϊόντων, γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ένυδρων συμπλόκων που δεν εξάγονται σε μεγάλο βαθμό από την οργανική φάση. Για παράδειγμα, στα συστήματα θεικών διαλυμάτων πραγματοποιείται ο σχηματισμός συμπλόκων με τα ανιόντα SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2SO_4 . Ένα άλλο φαινόμενο, το οποίο δημιουργείται από τη μείωση του pH φαίνεται στις παρακάτω ισορροπίες:



όπου A^- : οργανικό ιόν

Λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης δηλαδή των υδρογονοϊόντων, ο εξαγωγέας αδυνατεί να μείνει στη μορφή του ελεύθερου ιόντος, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο σχηματισμός συμπλόκου με το μεταλλικό ιόν. Οι αυξομειώσεις του ποσοστού εξαγωγής του μετάλλου με τη μεταβολή του pH παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4. Διακύμανση του ποσοστού εξαγωγής του μετάλλου σε συνάρτηση με τη μεταβολή του pH [87, 89]

Εν κατακλείδι, ο καθοριστικότερος παράγοντας για τα συστήματα εξαγωγής με σχηματισμό οργανομεταλλικών συμπλόκων, είναι το pH ισορροπίας για το κάθε μέταλλο. Σύμφωνα με αυτό καθορίζεται μία σειρά εξαγωγής μετάλλων, η οποία με μικρές διαφοροποιήσεις, διατηρείται με παρόμοιους αλλά και με διαφορετικούς εξαγωγείς. Η σταθερότητα των συμπλόκων, που δημιουργούνται μεταξύ του μετάλλου και του εξαγωγέα, είναι συνάρτηση του είδους του μετάλλου.

5.2.5.2 Η σημασία του συντελεστή κατανομής $D_{\text{Μετάλλου}}$ στην εξαγωγή

Η εξαγωγή εξαρτάται και από τη σταθερότητα του δημιουργούμενου οργανομεταλλικού συμπλόκου (MR_n), η οποία καθορίζεται κυρίως από τον εξαγωγέα που χρησιμοποιείται. Με βάση το συντελεστή κατανομής D (ή συντελεστής εξαγωγής) είναι δυνατόν να παρατηρηθεί η εξέλιξη της αντίδρασης εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. Όπως έχει αναφερθεί, ο συντελεστής D ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης του μετάλλου στην οργανική φάση, προς τη συγκέντρωση του μετάλλου στην υδατική φάση.

Ο συντελεστής κατανομής (ή εξαγωγής) είναι δυνατόν να υπολογιστεί εύκολα εφόσον είναι γνωστή η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στην υδατική φάση και υπολογιστεί και η συγκέντρωσή του στην υδατική φάση μετά το πέρας της εξαγωγής. Από τη διαφορά αυτών των δύο συγκεντρώσεων προκύπτει η συγκέντρωση του μετάλλου που έχει εξαχθεί στην οργανική φάση. Τα παραπάνω ισχύουν μόνο για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Και, για το λόγο αυτό, ο συντελεστής κατανομής είναι ενδεικτικός της πραγματοποιούμενης εξαγωγής ενός συγκεκριμένου συστήματος εξαγωγής και δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο σύγκρισης μεταξύ διαφορετικών συστημάτων. Η παραπάνω παρατήρηση είναι πολύ σημαντική για την ερμηνεία και αξιολόγηση των διαφόρων συστημάτων εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. Για να υπολογιστεί ο συντελεστής κατανομής χρησιμοποιώντας το ισοζύγιο μάζας υπάρχουν οι εξής περιορισμοί:

1. Να μην υπάρχει αλλαγή όγκου κατά την ανάμειξη των δύο φάσεων.
2. Να μη δημιουργείται τρίτη φάση.
3. Να μη δημιουργούνται κρούστες (cruds), στερεοί δηλαδή σχηματισμοί οι οποίοι προέρχονται από ενώσεις, που είναι αδιάλυτες τόσο στην οργανική όσο και στην υδατική φάση.

Για τις περιπτώσεις όπου ο σκοπός της εξαγωγής είναι ο διαχωρισμός δύο μετάλλων, ως ένδειξη της δυνατότητας διαχωρισμού χρησιμοποιείται ο συντελεστής διαχωρισμού β . Όταν ο συντελεστής διαχωρισμού είναι μεγαλύτερος από τη μονάδα σημαίνει ότι τα δύο μέταλλα μπορούν να διαχωριστούν, αλλά χωρίς να είναι γνωστή η ευκολία της εξαγωγής ή ο αριθμός των σταδίων, τα οποία χρειάζονται για να επιτύχει.

Γενικά όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής διαχωρισμού, τόσο λιγότερα στάδια απαιτούνται για να πραγματοποιηθεί η εξαγωγή. Όλοι οι περιορισμοί, που αναφέρθηκαν για τη χρήση του συντελεστή κατανομής, ισχύουν και για το συντελεστή διαχωρισμού [89, 95].

Ένα άλλο φαινόμενο το οποίο μπορεί να υποβοηθήσει στην εξαγωγή μετάλλων με οργανικούς διαλύτες, είναι αυτό του *συνεργισμού*. Ο συνεργισμός είναι το αποτέλεσμα το οποίο προκύπτει από τη συνεργασία δύο ή περισσότερων εξαγωγέων και το οποίο υπερβαίνει το άθροισμα των παραγομένων αποτελεσμάτων από τον κάθε έναν ξεχωριστά. Το φαινόμενο του συνεργισμού έχει καλή εφαρμογή στην εξαγωγή μετάλλου με οργανικούς διαλύτες, διότι προκαλεί αύξηση της εξαγωγής του οργανομεταλλικού

συμπλόκου με την προσθήκη του δεύτερου εξαγωγέα στην οργανική. Ο *συντελεστής συνεργισμού* (*synergistic coefficient*) δίνεται από τη σχέση:

$$S = \log \left[\frac{D_{(\text{με συνεργισμό})}}{D_{(\text{χωρίς συνεργισμό})}} \right] \quad (5.13)$$

Το φαινόμενο του συνεργισμού¹ αυξάνει την εξαγωγή σε ένα σύστημα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες με συνδυασμό δύο οργανικών αντιδραστηρίων, σε σχέση με το αποτέλεσμα των συντελεστών κατανομής των επιμέρους οργανικών χωριστά. Γενικά ισχύει

$$D_{\text{total}} = D_1 + D_2 + \Delta D \quad (5.14)$$

όπου, ΔD παράγοντας ο οποίος δείχνει τη σπουδαιότητα της αύξησης της εξαγωγής λόγω συνεργισμού [90, 96].

5.3 Η εξαγωγή του δισθενούς μαγγανίου με οργανικούς διαλύτες

Το μαγγάνιο ως δισθενές μέταλλο της μεταβατικής σειράς δύναται αποτελέσει το κεντρικό ιόν οργανομεταλλικών συμπλόκων με υποκαταστάτες- συμπλοκοποιητές, μόρια όξινων οργανικών διαλυτών. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές σχετικά με τη χρήση όξινων εξαγωγέων για τη δέσμευση και εξαγωγή του δισθενούς μαγγανίου από υδατικό διάλυμα.

Κατά τη βιβλιογραφική έρευνα για την παρούσα μελέτη, επισημάνθηκε η χρήση τριών οργανικών διαλυτών που ανήκουν στην κατηγορία των όξινων εξαγωγέων:

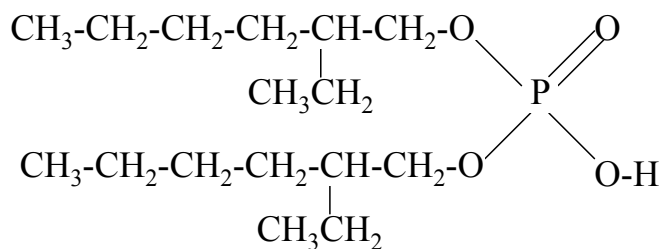
- δις(2-αιθυλ-εξυλ) φωσφορικό οξύ
- δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) φωσφινικό οξύ
- δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) μονο-θειο-φωσφινικό οξύ

Η μελέτη για τη χρήση των ανωτέρω οργανικών διαλυτών πραγματοποιήθηκε μέσα από τις σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές κατά τις οποίες ανέκυπτε, ως παράμετρος, και το θέμα της εξαγωγής του δισθενούς μαγγανίου από θειικά διαλύματα. Στις ακόλουθες παραγράφους παρατίθενται στοιχεία που αφορούν στην αναγνώριση της χημικής ταυτότητας των ανωτέρω οργανικών διαλυτών και τον τρόπο αλληλεπίδρασής τους με το μαγγάνιο. Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στις αναφορές για την υδρομεταλλουργική

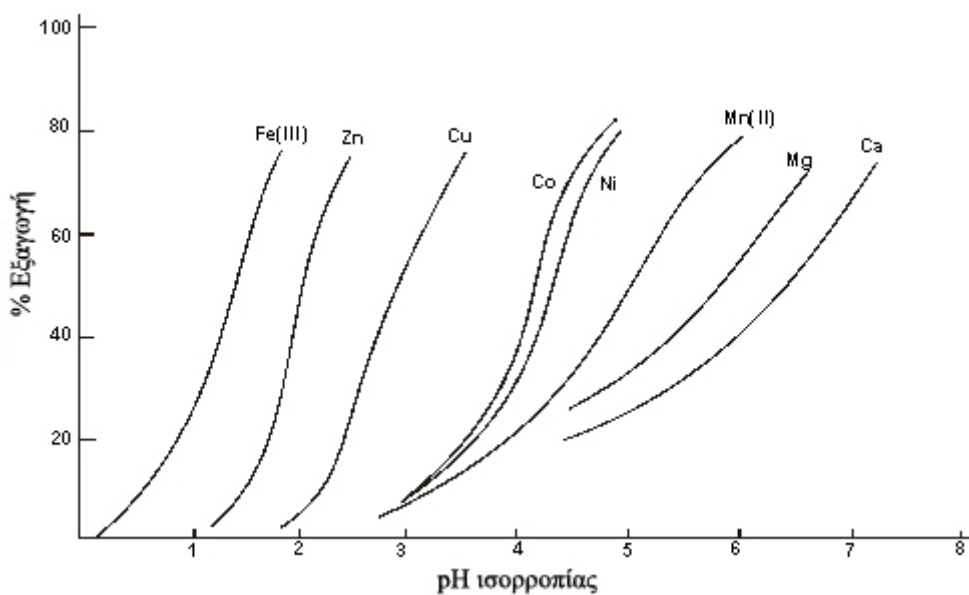
επεξεργασία θεικών διαλυμάτων νικελίου-κοβαλτίου και τις σχετικές μελέτες για την απομάκρυνση του δισθενούς μαγγανίου με οργανικούς διαλύτες, παρουσία των προαναφερθέντων μετάλλων. Ο στόχος, σε αυτό το στάδιο της μελέτης, ήταν να αξιολογηθεί η συμπεριφορά καθενός από τους οργανικούς διαλύτες ως προς το μαγγάνιο σε μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης και να εκτιμηθεί η δυνατότητα χρήσης ενός ή περισσότερων σε νέα προτεινόμενη μέθοδο.

5.3.1 Ο οργανικός διαλύτης δις(2-αιθυλ-εξυλ) φωσφορικό οξύ

Ο οργανικός διαλύτης δις(2-αιθυλ-εξυλ) φωσφορικό οξύ ανήκει στην κατηγορία των οργανικών παραγώγων του φωσφορικού οξέος και είναι ευρύτερα γνωστός με την εμπορική ονομασία D2EHPA. Ο συντακτικός τύπος του είναι ο εξής:



Το D2EHPA έχει χρησιμοποιηθεί σε πλήθος υδρομεταλλουργικών εφαρμογών με στόχο είτε την ανάκτηση χρήσιμων μετάλλων από μεταλλοφόρα διαλύματα, είτε τον καθαρισμό τους και μπορεί να εξάγει στοιχεία της μεταβατικής σειράς του περιοδικού πίνακα όπως τα Zn, Cu, Mn, Fe, Co, Ni σε ένα ευρύ πεδίο συνθηκών. Επίσης μπορεί να εξάγει U και σπάνιες γαίες κατά την επεξεργασία πυρηνικών καυσίμων-αποβλήτων. Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η εξαγωγή διαφόρων μετάλλων με το DEHPA συναρτήσει του pH.



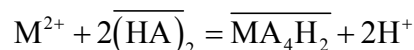
Σχήμα 5.5. Διάγραμμα εξαγωγής μετάλλων με τον οργανοφωσφορικό διαλύτη DEHPA [97]

Τα πλεονεκτήματα του αντιδραστηρίου αυτού μπορούν να δικαιολογήσουν την ευρεία εφαρμογή του τα τελευταία 45 χρόνια στην εξαγωγή μετάλλων με οργανικούς διαλύτες. Το D2EHPA παρουσιάζει χημική σταθερότητα, καλή κινητική εξαγωγής, υψηλή ικανότητα εξαγωγής αλλά και αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης, χαμηλή διαλυτότητα στην υδατική φάση και ικανότητα να εξάγει πολλά διαφορετικά μέταλλα. Έχει γίνει αντικείμενο πολλών ερευνητικών εργασιών ενώ εξακολουθεί να είναι ένας από τους πιο ευέλικτους εμπορικούς εξαγωγείς [98, 99].

Το D2EHPA είναι από τα πιο συχνά εμφανιζόμενα αντιδραστήρια στην έρευνα σχετικά με τη εξαγωγή του μαγγανίου από διαλύματα εκχύλισης, με χρήση οργανικών διαλυτών. Μια από τις αρχικές μελέτες σχετικά με τη δυνατότητα του D2EHPA να εξάγει διάφορα μέταλλα, μεταξύ αυτών και το μαγγάνιο, είναι αυτή των Sato και Nakamura [100]. Οι ερευνητές μελέτησαν την εξαγωγή των Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd σε όξινα θειικά διαλύματα με το φωσφορικό οξύ, παραθέτοντας την ακόλουθη σειρά εξαγωγής για τα μέταλλα αυτά:



Τα πειραματικά δεδομένα επιβεβαίωσαν ότι ο συντελεστής κατανομής D συναρτάται με τη συγκέντρωση του οξέος και τη συγκέντρωση του οργανικού εξαγωγέα ενώ, ο προκύψας μηχανισμός στον οποίο στηρίζεται η εξαγωγή των ανωτέρω μετάλλων είναι η εναλλαγή κατιόντων και περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Cheng [101] και Biswas [97] εξετάζοντας αμφότεροι τη σειρά εξαγωγής δισθενών μετάλλων καθώς και την κινητική εξαγωγής των με το D2EHPA.

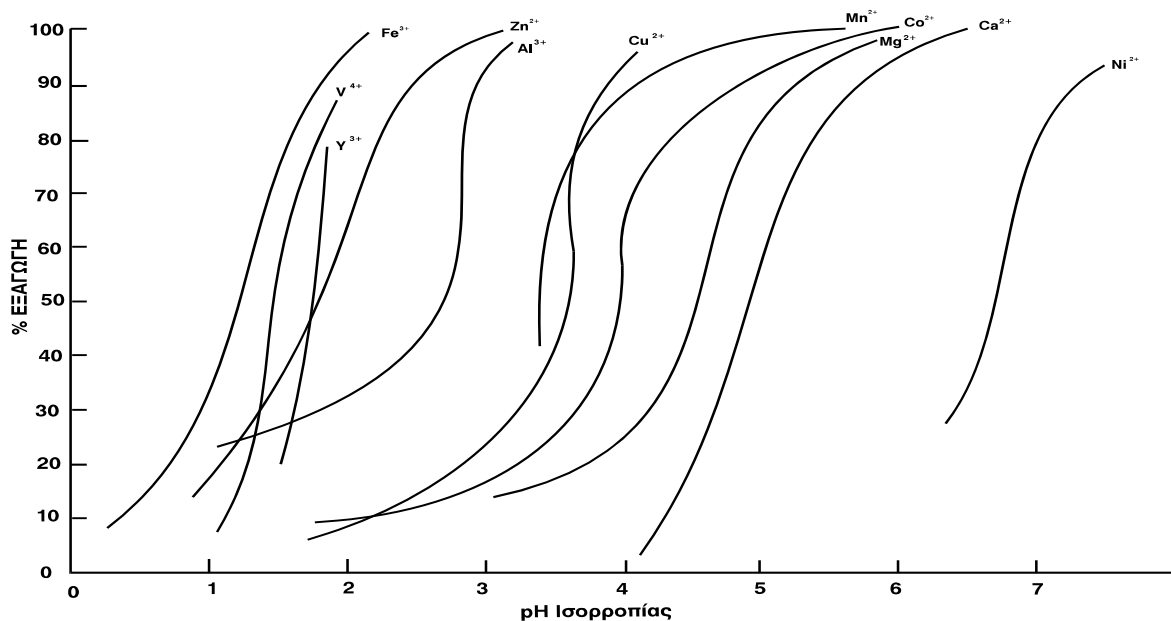
Οι Hoh *et al.* [102] μελέτησαν το διαχωρισμό μαγγανίου από συνθετικό διάλυμα μαγγανίου-κοβαλτίου με D2EHPA, χρησιμοποιώντας κηροζίνη ως διαλυτικό μέσο. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι απαιτούνται τέσσερα στάδια για την απομάκρυνση του μαγγανίου, ενώ το pH εξαγωγής κυμαίνεται στο εύρος 3,5-4,5. Στο πλαίσιο της έρευνας των Devi *et al.* [103] σχετικά με την εκλεκτικότητα διαφορετικών εξαγωγέων ως προς το μαγγάνιο, οι ερευνητές συνέκριναν τους οργανικούς διαλύτες D2EHPA, PC88A και Cyanex 272. Οι πειραματικές δοκιμές διενεργήθηκαν με διάλυμα μαγγανίου-κοβαλτίου ενώ σε κάθε περίπτωση, το διαλυτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν η κηροζίνη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εκλεκτικότητα των εξαγωγέων PC88A και Cyanex 272 ως προς το μαγγάνιο ήταν ιδιαίτερα μικρή, με συνέπεια τον ατελή διαχωρισμό των δύο μετάλλων. Ο συντελεστής διαχωρισμού για το D2EHPA σε συγκέντρωση 0,05 M και pH ισορροπίας 4,45 ήταν ο μέγιστος που σημειώθηκε, με αλγεβρική τιμή 79,3, εξασφαλίζοντας έναν καλό διαχωρισμό

Η εξαγωγή του μαγγανίου με D2EHPA έχει μελετηθεί και σε προ-ημι-βιομηχανική κλίμακα. Πιο συγκεκριμένα, στην εγκατάσταση Kakanda, στη Δημοκρατία του Κονγκό ξεκίνησε να πραγματοποιείται υδρομεταλλουργική παραγωγή κοβαλτίου-χαλκού στο τέλος της δεκαετίας του 1990, μετά την ολοκλήρωση της σχετικής μελέτης σκοπιμότητας. Το στάδιο της εκχύλισης του μεταλλεύματος ακολουθείτο από το στάδιο εξαγωγής του χαλκού με οργανικούς διαλύτες και το στάδιο απομάκρυνσης του σιδήρου από το μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης. Κατόπιν αυτών των διεργασιών, εντός του μεταλλοφόρου διαλύματος παρέμεναν το κοβάλτιο και το μαγγάνιο. Για την απομάκρυνση του τελευταίου επιλέχθηκε η εξαγωγή με D2EHPA, ως οργανικό διαλύτη, ώστε το τελικό διάλυμα να περιέχει μόνο το κοβάλτιο, προκειμένου αυτό να ανακτηθεί ηλεκτρολυτικά. Το κύκλωμα εξαγωγής του μαγγανίου αποτελείτο από τρία στάδια εξαγωγής, ένα στάδιο καθαρισμού και δύο στάδια αναγέννησης της οργανικής φάσης. Στο μεγαλύτερο ποσοστό των δοκιμών, απαιτείτο κι ένα επιπλέον στάδιο αναγέννησης της οργανικής φάσης με χρήση υδροχλωρικού οξέος (HCl) 6M προκειμένου να ελεγχθεί η μεγάλη και επιζήμια, για τη σταθερότητα της οργανικής φάσης, συγκέντρωση ιόντων τριθενούς σιδήρου.

Η λειτουργία της εγκατάστασης διεκόπη με την αλλαγή του ιδιοκτησιακού καθεστώτος. Τα τελευταία χρόνια ανήκει στην εταιρία Καναδικών συμφερόντων Greenock Resources Inc. (πρώην Simberi Mining Corporation) και λειτουργεί με νέο διάγραμμα ροής [104, 105].

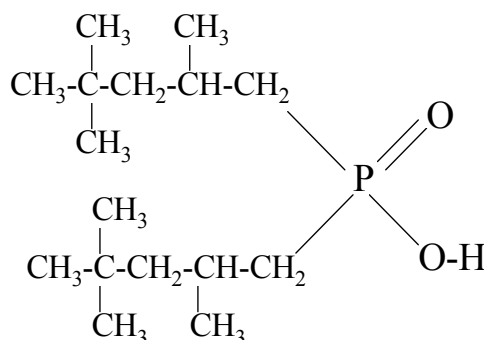
5.3.2 Ο οργανικός διαλύτης δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) φωσφινικό οξύ

Ο οργανικός διαλύτης δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) φωσφινικό οξύ ανήκει στην κατηγορία των οργανοφωσφινικών οξέων και είναι ευρύτερα γνωστός με την εμπορική ονομασία Cyanex 272. Το Cyanex 272 έχει παρασκευαστεί ειδικά για το διαχωρισμό κοβαλτίου-νικελίου από την εταιρία Cyanamid Canada. Πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με τον αρχικό σχεδιασμό του προοριζόταν για την εξαγωγή του κοβαλτίου. Είναι δυνατόν, όμως, ανάλογα με τις συνθήκες να εξαγει και άλλα μέταλλα συμπεριλαμβανόμενου και του μαγγανίου. Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται η εξαγωγή διαφόρων μετάλλων με το Cyanex 272 συναρτήσει του pH [106].

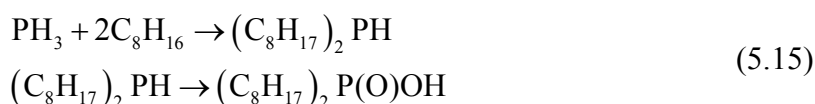


Σχήμα 5.6. Διάγραμμα εξαγωγής μετάλλων με τον οργανοφωσφινικό διαλύτη Cyanex 272

Το ενεργό συστατικό του αντιδραστήριου αυτού είναι το δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) φωσφινικό οξύ (R_2PO_2H), του οποίου ο συντακτικός τύπος είναι ο εξής:



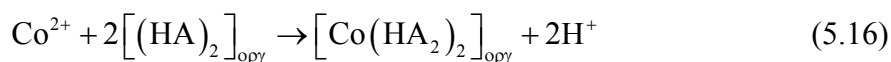
Το Cyanex 272 παρασκευάζεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση. Το ενδιάμεσο προϊόν δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) φωσφίνη (R_3PO) οξειδώνεται με υπεροξείδιο του υδρογόνου και λαμβάνεται το ενεργό συστατικό του Cyanex 272.



Τα ποσοστά συμμετοχής των R_2PO_2H και R_3PO στο τελικό προϊόν είναι 85-90% και 10-15%, αντίστοιχα. Το Cyanex 272 δεν υδρολύεται εύκολα και δεν παρουσιάζει μεγάλες απώλειες, λόγω διάλυσής του στην υδατική φάση [106, 107]. Ένα χαρακτηριστικό πλεονέκτημα του Cyanex 272 σε σχέση με τα άλλα οργανοφωσφορικά αντιδραστήρια όπως το DEHPA ή το PC-88A, είναι ότι δεν εξάγει το ασβέστιο. Η εξαγωγή του ασβεστίου στην οργανική φάση είναι ιδιαίτερα ζημιογόνος σε συστήματα που χρησιμοποιούν θειικά διαλύματα. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη φάση της αναγέννησης της οργανικής φάσης με θειικό οξύ, η παρουσία του ασβεστίου είναι δυνατό να οδηγήσει στο σχηματισμό ιζήματος γύψου, με συνέπεια πιθανές απώλειες της οργανικής φάσης [89].

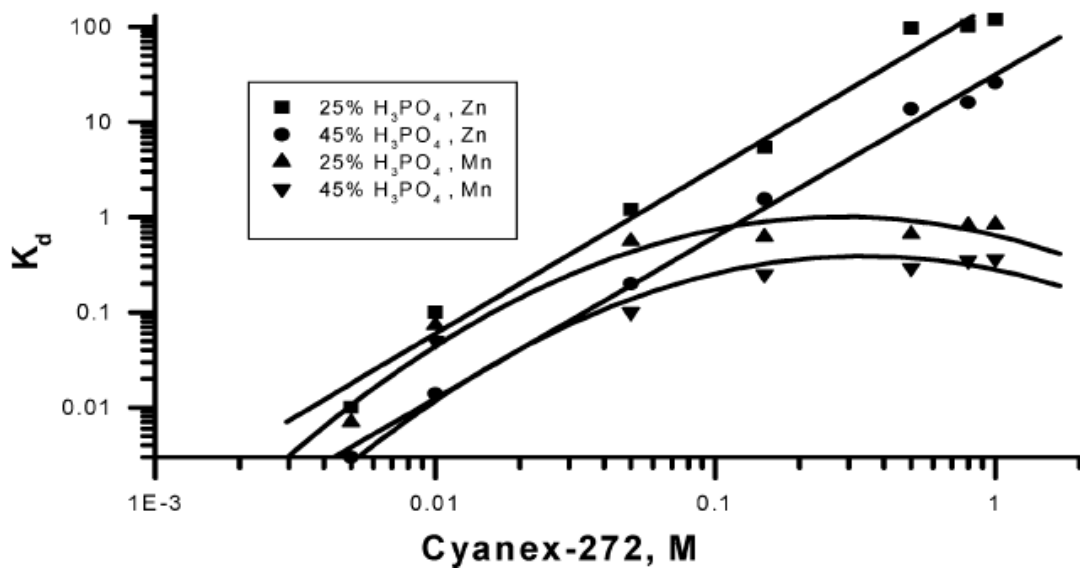
Το Cyanex 272 έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα για την εξαγωγή μετάλλων της μεταβατικής σειράς και κυρίως του κοβαλτίου, παρουσία νικελίου. Σε πρόωμη μελέτη των Preston *et al.* [108] αναφορικά με την εξαγωγή κοβαλτίου, παρουσία νικελίου, με οργανοφωσφορικά αντιδραστήρια προέκυψε ότι τα σύμπλοκα του κοβαλτίου με τα οργανοφωσφινικά οξέα είναι τετραεδρικά, με γενικό τύπο $Co(HA_2)_2$. Το γεγονός αυτό έχει ως συνέπεια την εκλεκτικότητα του οργανικού διαλύτη προς το κοβάλτιο και την πλήρη εξαγωγή του σε pH περίπου 6. Για την εξαγωγή του κοβαλτίου από το Cyanex 272 η τιμή $pH_{0.5}$ είναι 4. Σύμφωνα με τον Tait [109], τα οργανοφωσφορικά οξέα έχουν την τάση να σχηματίζουν διμερή μόρια σε διαλύτες χαμηλής πολικότητας, λόγω δεσμών υδρογόνου.

Το Cyanex 272 σε τολουένιο σχηματίζει με το κοβάλτιο διμερή τετραεδρικά σύμπλοκα. Έρευνα των Τσακιρίδη και Αγατζίνη [110] που διεξήχθη για τη μελέτη της εξαγωγής νικελίου-κοβαλτίου παρουσία μαγνησίου σε συνθετικό θειικό διάλυμα με Cyanex 272 και Cyanex 302, κατέληξε στα ίδια συμπεράσματα ως προς το είδος των σχηματιζόμενων συμπλόκων, σύμφωνα με την αντίδραση:



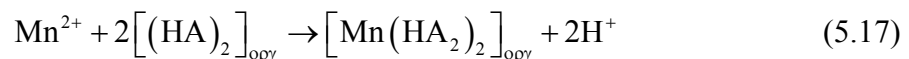
Η αναγνώριση του μηχανισμού εξαγωγής του κοβαλτίου από το Cyanex 272 είναι ιδιαίτερα χρήσιμη καθώς, μέσω της βιβλιογραφικής έρευνας, προέκυψε ότι είναι όμοιος με το μηχανισμό εξαγωγής του μαγγανίου από τον ίδιο εξαγωγέα. Πιο συγκεκριμένα, η πλήρης εξαγωγή του μαγγανίου πραγματοποιείται σε pH=5,80 ενώ η τιμή pH_{0.5} είναι 4,60 [111]. Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με τις αντίστοιχες για το κοβάλτιο όπως αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο γίνεται φανερό ότι, παρουσία αμφοτέρων των μετάλλων, το Cyanex 272 παρουσιάζει χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς το κοβάλτιο. Σε μελέτη των Devi *et al.* [112] κατέστη δυνατός ο διαχωρισμός μαγγανίου-κοβαλτίου χρησιμοποιώντας νατριούχο άλας του συγκεκριμένου διαλύτη.

Οι Hubicki *et al.* [113] μελετώντας τον καθαρισμό συνθετικών διαλυμάτων θειικού νικελίου (NiSO₄) από διάφορες μεταλλικές προσμείξεις όπως Co και Mn με χρήση του Cyanex 272, επεσήμαναν την ομοιότητα στις συνθήκες εξαγωγής του κοβαλτίου και του μαγγανίου από το συγκεκριμένο διαλύτη. Ωστόσο, σε πρόσφατη έρευνα των Awwad *et al.* [114], όπου μελετήθηκε ο μηχανισμός εξαγωγής του μαγγανίου από το Cyanex 272, επιβεβαιώθηκε η ομοιότητά του με το κοβάλτιο, ως προς το είδος των σχηματιζόμενων οργανομεταλλικών συμπλόκων με το συγκεκριμένο διαλύτη. Οι ερευνητές ασχολήθηκαν με τον καθαρισμό οργανικών κρουστών (cruds) φωσφορικού οξέος από βαρέα μέταλλα, στα οποία συμπεριλαμβάνονταν και το μαγγάνιο, χρησιμοποιώντας το Cyanex 272. Κατά τις πειραματικές δοκιμές το μαγγάνιο εξήχθη σε ποσοστό 99,95% ενώ, η αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του οργανικού εξαγωγέα και η χρήση διαλυτικού μέσου χαμηλής πολικότητας, όπως της κηροζίνης, είχαν θετική επίδραση στο εν λόγω ποσοστό.

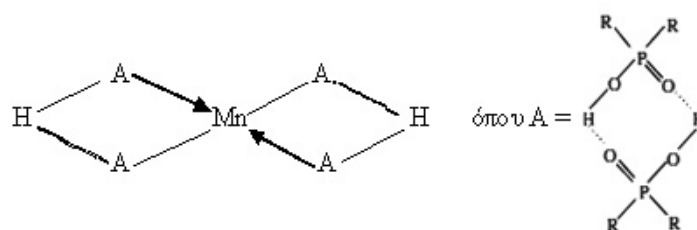


Σχήμα 5.7. Διακύμανση συντελεστή διαχωρισμού συναρτήσει της συγκέντρωσης Cyanex 272 [114]

Επιπροσθέτως, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι η τιμή του συντελεστή διαχωρισμού αυξάνεται μη γραμμικά συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cyanex 272 (Σχήμα 5.7), εισηγούμενοι το σχηματισμό ενός ισχυρού διπολικού συμπλόκου της μορφής $Mn(HA_2)_2$. Ως εκ τούτου, η προτεινόμενη αντίδραση εξαγωγής του μαγγανίου από τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272 είναι:



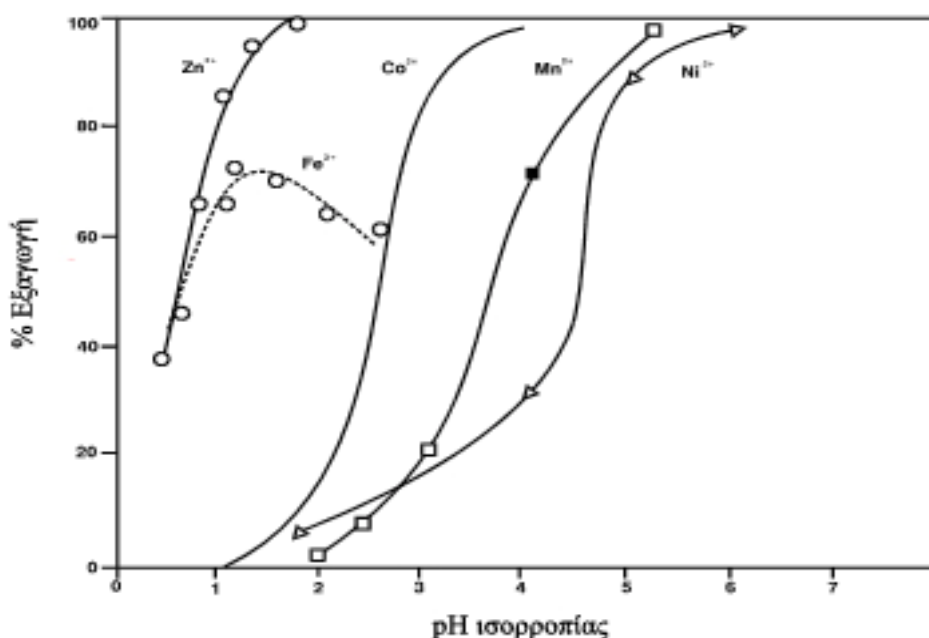
ενώ κατ' αντιστοιχία με το κοβάλτιο, και το μαγγάνιο φαίνεται να σχηματίζει διμερή τετραεδρικά σύμπλοκα με τον εξαγωγέα Cyanex 272, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.8.



Σχήμα 5.8. Τετραεδρικό σύμπλοκο Mn^{2+} με τον οργανικό εξαγωγέα Cyanex 272

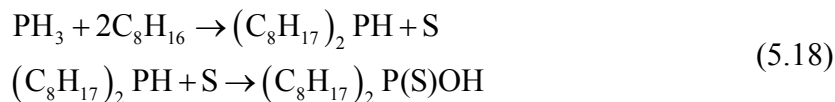
5.3.3 Ο οργανικός διαλύτης δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) μονο-θειο-φωσφινικό οξύ

Ο οργανικός διαλύτης δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) μονο-θειο-φωσφινικό οξύ ανήκει στην κατηγορία των οργανοφωσφινικών οξέων και είναι ευρύτερα γνωστός με την εμπορική ονομασία Cyanex 302. Η παρασκευάστρια εταιρία Cyanamid Canada κατασκεύασε το συγκεκριμένο διαλύτη σε μεταγενέστερο χρόνο, σε σχέση με το Cyanex 272, με στόχο τον εκλεκτικό διαχωρισμό κοβαλτίου-νικελίου σε χαμηλότερες τιμές pH. Ανάλογα με τις συνθήκες, το Cyanex 302 δύναται να εξάγει και άλλα μέταλλα εκτός από το κοβάλτιο όπως, μαγγάνιο και ψευδάργυρο. Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται η εξαγωγή μετάλλων ως συνάρτηση του pH εξαγωγής, χρησιμοποιώντας ως οργανικό εξαγωγέα το Cyanex 302 [115].

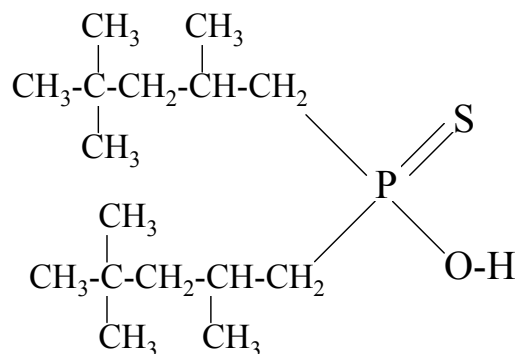


Σχήμα 5.9. Διάγραμμα εξαγωγής μετάλλων με το μόνο-θειοοργανοφωσφινικό διαλύτη Cyanex 302

Ο τρόπος παρασκευής του Cyanex 302 παρουσιάζει χαρακτηριστικές ομοιότητες με αυτόν του Cyanex 272. Η βασική διαφορά είναι ότι το ενδιάμεσο προϊόν δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) φωσφίνη ((C₈H₁₇)₂PH) οξειδώνεται με υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία θείου και, σε ελεγχόμενες συνθήκες, πραγματοποιείται μετατροπή της ενδιάμεσης αλκυλοφωσφινικής ένωσης σε μονοθειοφωσφινικό οξύ, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Το ενεργό συστατικό του αντιδραστηρίου αυτού είναι το δις(2,4,4 τριμεθυλ-πεντυλ) μονο-θειο-φωσφινικό οξύ (R_2PSOH), με συντακτικό τύπο:



και υπερτερεί στη σύσταση του Cyanex 302, σε ποσοστό περί το 80% [107, 115].

Εξαιτίας του γεγονότος ότι είχε προηγηθεί και καθιερωθεί το αντιδραστήριο Cyanex 272, το θειοφωσφινικό Cyanex 302 δεν αποτέλεσε αντικείμενο εκτεταμένων μελετών συγκριτικά με το Cyanex 272, παρόλο που παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, ειδικά στην εκλεκτική εξαγωγή του κοβαλτίου παρουσία νικελίου. Ακολουθώς αναφέρονται οι πιο χαρακτηριστικές μελέτες για το διαχωρισμό νικελίου-κοβαλτίου με τη χρήση του Cyanex 302.

Μία από τις αρχικές μελέτες σχετικά με το Cyanex 302 διεξήχθη από τους Rickelton *et al.* [116] και είχε ως θέμα την εκλεκτική ανάκτηση ψευδαργύρου παρουσία ασβεστίου, με τη χρήση θειοφωσφινικών διαλυτών. Ένα σημαντικό κομμάτι της εν λόγω έρευνας αφιερώθηκε στη μελέτη των χημικών ιδιοτήτων και της απόδοσης του Cyanex 302. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η παρουσία του θείου (S) στο μόριο του διαλύτη επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο αλληλεπίδρασής του με δισθενή μέταλλα. Συγκεκριμένα, τα μονοθειοφωσφινικά οξέα τείνουν σχηματίζουν διμερή μόρια σε διαλύτες χαμηλής πολικότητας σε αντίθεση με τα διθειοφωσφινικά οξέα που τείνουν να σχηματίζουν μονομερή μόρια.

Στην ίδια έρευνα αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης και η σταθερότητα και αντοχή του οργανικού διαλύτη στη διάσπαση και την απομάκρυνση του ατόμου θείου, από το μόριό του. Οι ερευνητές μελέτησαν την αντοχή του οργανικού διαλύτη στη διάσπαση και στην απομάκρυνση του ατόμου θείου από το μόριο του αντιδραστηρίου, με χρήση πυκνών

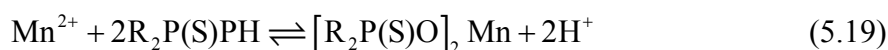
διαλυμάτων θεικού και υδροχλωρικού οξέος. Το προτεινόμενο αραιωτικό της οργανικής φάσης ήταν αλειφατικής σύστασης, που παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τα αραιωτικά αρωματικής σύστασης. Για χρόνους επαφής μέχρι 8 ημέρες, σε θερμοκρασία 50 °C και λόγο φάσεων O/Y=1/1, οι ερευνητές συμπέραναν ότι ανθίσταται στην αποσύνθεση το βασικό συστατικό του Cyanex 302, (R₂PSOH).

Οι Sole *et al.* [117] διεξήγαγαν μία μελέτη με αντικείμενο τη σύγκριση μεταξύ διαφόρων θειοφωσφινικών εξαγωγέων, ανάμεσά τους και το Cyanex 302. Οι ερευνητές μελέτησαν την εκλεκτικότητα του Cyanex 302 ως προς το κοβάλτιο, σε θειικά διαλύματα κοβαλτίου-νικελίου καθώς και τους παράγοντες που επιδρούν στην ανάκτηση του κοβαλτίου. Τα αποτελέσματα της μελέτης επιβεβαίωσαν την εκλεκτικότητα του οργανικού διαλύτη προς το κοβάλτιο, του οποίου η εξαγωγή πλησίασε το 99,5%. Επιπροσθέτως, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του εξαγωγέα είχε ως αποτέλεσμα τη μικρή μείωση του pH ισορροπίας, γεγονός το οποίο απέδωσαν στην ύπαρξη του θείου στο μόριο του οργανικού διαλύτη. Τέλος, στην ίδια μελέτη εξετάστηκε και η σταθερότητα του εξαγωγέα σε ακραίες συνθήκες πειραματισμού παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποίησαν οι Rickelton και Boyle, επιβεβαιώνοντας το σταθερό χημικό χαρακτήρα του Cyanex 302.

Στη μελέτη του B.K.Tait [109] για το διαχωρισμό νικελίου-κοβαλτίου σε θειικά διαλύματα διαπιστώθηκε ότι το Cyanex 302 σχηματίζει διμερή σύμπλοκα σε διαλύτες χαμηλής πολικότητας και εξάγει εκλεκτικά το κοβάλτιο από το νικέλιο σε θειικά διαλύματα. Το pH_{0.5} της εξαγωγής του κοβαλτίου προσδιορίστηκε στην τιμή 4.0, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το νικέλιο ήταν 6,6. Η διαφορά των 2.5 μονάδων, περίπου, επιβεβαίωσε την ικανότητα του οργανικού διαλύτη στο διαχωρισμό των δύο παραπάνω στοιχείων. Οι μελετητές προσδιόρισαν, επίσης, και τη δομή του οργανομεταλλικού συμπλόκου που σχηματίζει το Cyanex 302 με το κοβάλτιο. Το εν λόγω οργανομεταλλικό σύμπλοκο έχει οκταεδρική δομή, γεγονός το οποίο εξηγείται από την παρουσία στο μόριο του διαλύτη δύο διαφορετικών ατόμων δοτών (οξυγόνου και θείου), τα οποία παρουσιάζουν διαφορετική συμμετρία στο οργανομεταλλικό μόριο.

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης του μαγγανίου με το Cyanex 302 δεν έτυχε αντίστοιχου ενδιαφέροντος από την επιστημονική κοινότητα, παρά μόνο πολύ πρόσφατα. Μόλις το 1997 δημοσιεύτηκαν τα αποτελέσματα της πρώτης σχετικής έρευνας από τους Argekar και Shetty [118], οι οποίοι μελέτησαν φορά το μηχανισμό εξαγωγής του

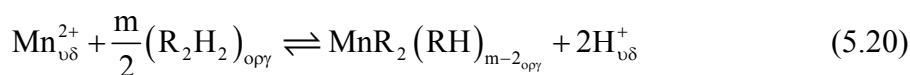
μαγγανίου από το θειοφωσφινικό εξαγωγέα σε διμεταλλικά διαλύματα και φαρμακευτικά δείγματα. Οι ερευνητές μελέτησαν την εξαγωγή του μαγγανίου υπό την επίδραση της συγκέντρωσης του οργανικού διαλύτη, του pH ισορροπίας και του είδους του χρησιμοποιούμενου διαλυτικού μέσου. Τα αποτελέσματα των μελετών έδειξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του οργανικού διαλύτη στην οργανική φάση επιδρά θετικά στη εξαγωγή του μαγγανίου, ενώ το μέγιστο ποσοστό εξαγωγής 99,6% σημειώθηκε σε pH=6,5 με διαλυτικό μέσο το τολουένιο. Οι ερευνητές πρότειναν ως αντίδραση εξαγωγής του μαγγανίου την ακόλουθη



η οποία είναι σύμφωνη με τη γενική αντίδραση εξαγωγής δισθενών μετάλλων από όξινους εξαγωγείς (5.4), όπως επισημάνθηκε στην παράγραφο 5.2.1.3.

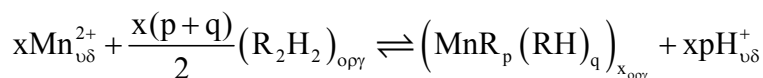
Στην ανωτέρω έρευνα στηρίχτηκαν οι Devi και Mishra [119] οι οποίοι μελέτησαν προσφάτως (2010) την εξαγωγή του μαγγανίου με Cyanex 302 σε κηροζίνη. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του οργανικού διαλύτη στην οργανική φάση επιδρά θετικά στην εξαγωγή του μαγγανίου, γεγονός το οποίο αναμένετο να συμβεί καθώς, γενικότερα, ευνοείται η εξαγωγή με όξινους οργανικούς εξαγωγείς με την αύξηση της συγκέντρωσης του οργανικού διαλύτη στην οργανική φάση [92]. Επίσης, θετική επίδραση είχε και η αύξηση του pH ισορροπίας στην εξαγωγή του μαγγανίου. Αντίθετα, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει αρνητική επίδραση στην εξαγωγή του μαγγανίου.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.2.4.1 και σύμφωνα και με τα αποτελέσματα της μελέτης του B. Tait, οι οργανοφωσφορικοί και οργανοφωσφινικοί διαλύτες, όπως το Cyanex 302, τείνουν να σχηματίζουν διμερή μόρια και για το λόγο αυτό η γενική αντίδραση εξαγωγής στις περιπτώσεις αυτές είναι η 5.5. Υπό το πρίσμα αυτό, οι Devi και Mishra υποστήριξαν ότι η ακόλουθη αντίδραση εξαγωγής για τα ιόντα του μαγγανίου:



όπου (R_2H_2) είναι το διμερές μόριο που σχηματίζει το Cyanex 302 και m ο συνολικός αριθμός μορίων του διαλύτη στην εξαγόμενη οργανομεταλλική ένωση, περιγράφει με μεγαλύτερη ακρίβεια τη στοιχειομετρία της εξαγωγής, συγκριτικά με την αντίδραση που προτάθηκε από τους Argekar *et al.*

Είναι γνωστό ότι το δισθενές μαγγάνιο τείνει να σχηματίζει σύμπλοκα με αυξανόμενο αριθμό ένταξης, παρουσία υποκαταστατών που διαθέτουν άτομα-δότες οξυγόνου ή θείου [5]. Επιπλέον, είναι γνωστή και η τάση των όξινων εξαγωγέων να ενώνονται μεταξύ τους (*self association*) με δεσμούς υδρογόνου και να σχηματίζουν οργανομεταλλικά σύμπλοκα που πολυμερίζονται, σχηματίζοντας μεγάλες οργανικές αλυσίδες [87, 93]. Στο παρόν σύστημα επισημάνθηκε ότι στο αρχικώς σχηματιζόμενο σύμπλοκο MnR_2 , το μαγγάνιο παρουσιάζει μικρό αριθμό μοριακής σύνταξης. Με την προσθήκη ουδέτερων μορίων του οργανικού διαλύτη, παρατηρήθηκε η δημιουργία οργανομεταλλικών συμπλόκων με το Cyanex 302 με αυξανόμενο αριθμό ένταξης. Το γεγονός αυτό, όπως αξιολογήθηκε από τους Devi και Mishra, είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγάλων πολυμερικών ομάδων στην οργανική φάση. Ως εκ τούτου, εξήχθη το συμπέρασμα ότι το μαγγάνιο τείνει να εξάγεται με τη μορφή πολυμερικών συμπλόκων στην οργανική φάση. Στηριζόμενοι στα παραπάνω, οι ερευνητές πρότειναν ότι στην κατάσταση ισορροπίας του συστήματος εξαγωγής, η δημιουργία των πολυμερικών συμπλόκων του μαγγανίου με το Cyanex 302 είναι σύμφωνη με την αντίδραση:



όπου, x είναι ο βαθμός πολυμερισμού (*degree of polymerization*) και υποδηλώνει την τάση του οργανομεταλλικού μορίου να δημιουργεί μεγάλα οργανικά μόρια ενώ, p είναι ο δείκτης συσχέτισης (*association index*) και q ο δείκτης διαλύτωσης (*solvation index*). Οι δύο τελευταίοι δείκτες δείχνουν την τάση των μορίων του διαλύτη να ενώνονται μεταξύ τους και την τάση να αλληλεπιδρούν με το διαλυτικό μέσο, αντίστοιχα.

Με την πειραματική τεχνική της ανάλυσης κλίσεως (*slope analysis*) που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της δομής των οργανομεταλλικών συμπλόκων και με βάση αναφοράς την παραπάνω αντίδραση, οι ερευνητές προσδιόρισαν τις τιμές των x, p και q . Με τον τρόπο αυτό προσδιόρισαν ότι το μαγγάνιο σχηματίζει με το Cyanex 302 πολυμερισμένα οργανομεταλλικά σύμπλοκα με γενικό τύπο $MnR_2(RH)_4$.

Τέλος, αξίζει να γίνει αναφορά σε μία πολύ πρόσφατη μελέτη, αυτή των Hosseini *et al.* [120], με θέμα τη συνεργιστική επίδραση των οργανικών διαλυτών Cyanex 302 και D2EHPA για το διαχωρισμό μαγγανίου και ψευδαργύρου σε θειικά διαλύματα. Οι ερευνητές πραγματοποίησαν δοκιμές χρησιμοποιώντας τα Cyanex 302 και D2EHPA καθένα ξεχωριστά στην οργανική φάση και, κατόπιν, σε μείγματα με αναλογία 1:3, 1:1,

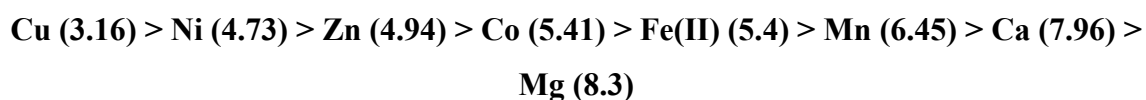
και 3:1, σε εύρος τιμών pH 1,0–5,0 και θερμοκρασία 23, 40 και 60 °C. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν ότι η συνεξαγωγή των δύο μετάλλων αυξάνεται με την αύξηση του pH και της θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας μόνο έναν οργανικό διαλύτη στην οργανική φάση. Στις δοκιμές όπου χρησιμοποιήθηκε μείγμα των διαλυτών και ειδικότερα, αυξάνοντας την αναλογία D2EHPA-Cyanex 302 στην οργανική φάση, προκλήθηκε μετατόπιση των ισόθερμων καμπύλων εξαγωγής του ψευδαργύρου και του μαγγανίου προς αντίθετες κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα να καταστεί δυνατός ο διαχωρισμός τους. Ο μέγιστος συντελεστής διαχωρισμού μαγγανίου και ψευδαργύρου στο θειικό διάλυμα επετεύχθη με το συνεργιστικό μείγμα των διαλυτών σε ποσοστά 5% D2EHPA και 15% Cyanex 302.

5.3.4 Εφαρμογές της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες για την απομάκρυνση του μαγγανίου από θειικά διαλύματα κοβαλτίου-νικελίου

Το ζήτημα της απομάκρυνσης του μαγγανίου από θειικά διαλύματα κοβαλτίου και νικελίου έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες. Στην παράγραφο αυτή, παρατίθενται οι πιο αντιπροσωπευτικές εργαστηριακές μέθοδοι αλλά και εφαρμογές προ-ημί-βιομηχανικής κλίμακας στις οποίες εφαρμόστηκε η διεργασία της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες για το διαχωρισμό του μαγγανίου παρουσία κοβαλτίου και νικελίου.

Ένα μεγάλο μέρος της έρευνας σχετικά με το ζήτημα αυτό επικεντρώθηκε στη χρήση του φαινομένου του συνεργισμού δύο ή περισσότερων οργανικών διαλυτών. Η αρχική εισήγηση έγινε από τους Flet *et al.* [121] στα τέλη της δεκαετίας του 1970, οι οποίοι μελέτησαν την ανάκτηση νικελίου από συνθετικό διάλυμα θειικού νικελίου, παρουσία μεταλλικών ακαθαρσιών, μεταξύ αυτών και του μαγγανίου. Για το σκοπό αυτό, οι μελετητές χρησιμοποίησαν μείγμα καρβοξυλικού οξέος και υδροξυοξίμης για την εκλεκτική εξαγωγή του νικελίου. Τα αποτελέσματα της έρευνας τους ήταν ενθαρρυντικά και έδωσαν το έναυσμα στην επιστημονική κοινότητα για περαιτέρω έρευνα. Τα τελευταία χρόνια έχουν προταθεί αρκετά συνεργιστικά συστήματα που περιλαμβάνουν την κοινή χρήση καρβοξυλικού οξέος και αντιδραστηρίων οξίμης, με στόχο το διαχωρισμό κοβαλτίου και νικελίου από μεταλλικές ακαθαρσίες που περιλαμβάνονται σε διαλύματα εκχύλισης λατεριτών όπως, μαγγάνιο, μαγνήσιο και ασβέστιο.

Με τη συνεργιστική επίδραση δύο ή περισσότερων οργανικών διαλυτών στην εξαγωγή διαφόρων μετάλλων ασχολήθηκε και ο J.S Preston [96], ενώ μελέτησε ειδικότερα την επίδραση μείγματος καρβοξυλικού εστέρα και μη χηλικών οξιμών, στην εξαγωγή του νικελίου και του κοβαλτίου από θειικά διαλύματα [122]. Σε μεταγενέστερη έρευνα της ερευνητική ομάδας, μελετήθηκε η ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου παρουσία μεταλλικών ακαθαρσιών (μαγγανίου, μαγνησίου και ασβεστίου) χρησιμοποιώντας συνεργιστικά συστήματα αποτελούμενα από καρβοξυλικά οξέα, αλκυλοπυριδίνες και πυριδινοκαρβοξυλικούς εστέρες [123]. Ως κύριος καρβοξυλικός εξαγωγέας χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο με την εμπορική ονομασία Versatic 10 (άλκυλομονοκαρβοξυλικό οξύ) ενώ στο οργανικό μείγμα τηρήθηκε η αναλογία 1:1 μεταξύ των διαλυτών. Τα αποτελέσματα ως προς την εκλεκτικότητα και το ποσοστό εξαγωγής νικελίου και κοβαλτίου ικανοποίησαν τους ερευνητές. Οι πειραματικές δοκιμές εκτελέστηκαν σε θειικά διαλύματα με σύσταση παρόμοια αυτής των διαλυμάτων εκχύλισης λατεριτών. Η ανάκτηση των νικελίου και κοβαλτίου έγινε σε τρία στάδια, αναλογία φάσεων οργανική-υδατική 1:1 και ποσοστό 99.9% και 98.8%, αντίστοιχα, ενώ καταγράφηκε 5% συνεξαγωγή του μαγγανίου. Η συμμετοχή αλκυλοπυριδινών στο ανωτέρω συνεργιστικό σύστημα επέδρασε θετικά ως προς τη σειρά εξαγωγής των δισθενών μετάλλων σε θειικό διάλυμα, σε σχέση με τη χρήση μόνο του Versatic 10 (τιμή $pH_{0.5}$):



Σύμφωνα με τους ερευνητές, η ανωτέρω σειρά εξαγωγής υποδηλώνει ότι το συνεργιστικό σύστημα των οργανικών διαλυτών ευνοεί την ανάκτηση των χρήσιμων μεταλλικών αξιών (νικελίου, κοβαλτίου, χαλκού και ψευδαργύρου) σε πρώιμο στάδιο της διεργασίας, καθώς εξάγονται στην οργανική φάση, αφήνοντας στο στείρο διάλυμα τις μεταλλικές ακαθαρσίες (μαγγάνιο, μαγνήσιο, σίδηρος και ασβέστιο). Η αναγέννηση της οργανικής φάσης και ανάκτηση του νικελίου στην υδατική φάση γίνεται σε τρία στάδια, με αναλογία φάσεων οργανικής-υδατικής 3,33 και $pH < 3$, εξαιτίας της όξινης σύστασης του αλκυλοπυριδινικού συστατικού της οργανικής φάσης.

Μεγάλο ερευνητικό έργο με αντικείμενο τη μελέτη της ανάκτησης κοβαλτίου και νικελίου παρουσία μαγγανίου με συνεργισμό οργανικών διαλυτών έχει παραχθεί από τους Cheng και Urbani. Στο πλαίσιο της έρευνάς τους για την επίτευξη του διαχωρισμού

κοβαλτίου και νικελίου από τις μεταλλικές ακαθαρσίες του μεταλλοφόρου διαλύματος, όπως το μαγγάνιο, ανέπτυξαν μία μέθοδο γνωστή ως DSX (*Direct Solvent Extraction*) για λογαριασμό της εταιρίας BHP Billiton που δραστηριοποιείται στην παραγωγή νικελίου. Οι πειραματικές δοκιμές διεξήχθησαν στο ερευνητικό κέντρο “A.J Parker Cooperative Research Centre for Hydrometallurgy”, ιδιοκτησίας της εταιρίας CSIRO Minerals.

Η μέθοδος DSX αναφερόταν στη χρήση συνεργιστικού μείγματος Versatic 10 και του εξαγωγέα δέκυλ-4-πυριδίνη καρβοξυλικού οξέος, γνωστού με την εμπορική ονομασία 4PC. Οι δοκιμές διεξήχθησαν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου και κύκλωμα ημί-συνεχούς ροής με διαλύματα προερχόμενα από εκχύλιση νικελιούχων λατεριτών με θειικό οξύ, υπό πίεση (*Pressure Acid Leaching, PAL*). Τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών ήταν θετικά, ειδικότερα αναφορικά με την εκλεκτικότητα του μείγματος εξαγωγέων ως προς το νικέλιο και το κοβάλτιο έναντι του μαγγανίου ($\Delta\text{pH}_{(50)} \text{Mn-Co}=1,17$ και $\Delta\text{pH}_{(50)} \text{Mn-Ni}=1,68$) και των υπολοίπων ακαθαρσιών (μαγνησίου, και ασβεστίου), αλλά και την κινητική της εξαγωγής. Στις δοκιμές ημι-συνεχούς ροής το συνεργιστικό μείγμα εξήγαγε αποτελεσματικά στο σύνολό τους, το κοβάλτιο, τον ψευδάργυρο και το χαλκό καθώς και το 99,7% του νικελίου. Το ποσοστό συνεξαγωγής του μαγγανίου στην οργανική φάση δεν ξεπερνούσε το 4,5%, ενώ οι υπόλοιπες μεταλλικές ακαθαρσίες παρέμεναν σε μεγάλο ποσοστό στο στείρο διάλυμα. Εξίσου ικανοποιητικά ήταν τα αποτελέσματα των δοκιμών για τον καθαρισμό και την αναγέννηση της οργανικής φάσης, προκειμένου να ανακτηθούν οι μεταλλικές αξίες σε υδατικό περιβάλλον. Βασικό χαρακτηριστικό στις πειραματικές δοκιμές της αναγέννησης της οργανικής φάσης ήταν το χαμηλό pH (<2,5). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι σε ορισμένες δοκιμές η πλύση της οργανικής φάσης δεν ήταν αρκετή για την απομάκρυνση του λιγοστού μαγγανίου από αυτή, εξαιτίας οξείδωσής του από Mn^{2+} σε Mn^{3+} . Για το φαινόμενο αυτό, οι ερευνητές δεν κατέληξαν σε κάποια αιτιολογία. Στις περιπτώσεις αυτές, ήταν απαραίτητη η εκ νέου αναγέννηση της οργανικής φάσης με θειικό οξύ σε $\text{pH}<1$ ώστε να καθαριστεί πλήρως από το μαγγάνιο, με υπαρκτό τον κίνδυνο της μόνιμης αλλοίωσης της οργανικής φάσης [124].

Παρόλο που η μέθοδος DSX με το μείγμα Versatic /4PC είχε θετικά αποτελέσματα στο σύνολό της, δεν εφαρμόστηκε περαιτέρω λόγω του ότι διεκόπη η βιομηχανική παραγωγή του διαλύτη 4PC, εξαιτίας συσχέτισής του με ανάπτυξη καρκινικών κυττάρων στον ανθρώπινο οργανισμό. Εναλλακτικά, δοκιμάστηκε από τους Cheng *et al.* [125, 126] η χρήση του Versatic 10 σε συνδυασμό με οργανικό αντιδραστήριο υδρόξυοξίμης και συγκεκριμένα, το γνωστό με την εμπορική ονομασία, LIX 63 (5,8 διέθυλ-7-δωδεκα-6-

οξίμη). Οι ερευνητές πραγματοποίησαν μεγάλο αριθμό δοκιμών χρησιμοποιώντας οργανικές φάσεις με έναν από τους οργανικούς διαλύτες κάθε φορά, με στόχο να μελετηθεί ο τρόπος αλληλεπίδρασής τους με τα μέταλλα του θεικού διαλύματος εκχύλισης. Βεβαίως, μελέτησαν και συνεργιστικά μείγματα αυτών των διαλυτών, σε διάφορες αναλογίες, ώστε να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες διαχωρισμού χρήσιμων μετάλλων και ακαθαρσιών.

Σε πρώτο στάδιο, οι ερευνητές πραγματοποίησαν δοκιμές στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν χωριστά οι οργανικοί διαλύτες στην οργανική φάση. Αξιολογώντας στο σύνολο τους τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι ο διαχωρισμός κοβαλτίου και νικελίου από τις μεταλλικές ακαθαρσίες ήταν ανεπαρκής, ενώ ιδιαίτερα για το LIX63, επισημάνθηκε ότι ήταν αδύνατη η ανάκτηση του κοβαλτίου από τη φορτωμένη οργανική φάση εξαιτίας της οξειδωσης του από Co^{2+} σε Co^{3+} και τη δημιουργία ισχυρού χηλικού συμπλόκου.

Ακολούθησαν οι δοκιμές με το σύστημα Versatic 10/LIX 63 σε διάφορες αναλογίες σε διαλυτικό μέσο το ShellSol 2046, με ή χωρίς την παρουσία τροποποιητή φάσης (TBP). Η συνολική εκτίμηση για της πραγματοποιούμενες δοκιμές αφορούσε στα ακόλουθα σημεία:

- ✓ οι ισόθερμες καμπύλες των μετάλλων παρουσίαζαν ιδιαίτερη ευαισθησία ακόμη και στις μικρές μεταβολές της αναλογίας των οργανικών διαλυτών στην οργανική φάση, της τάξεως του 0,5M, επιφέροντας σημαντικές αυξομειώσεις στα ποσοστά εξαγωγής των χρήσιμων μετάλλων και συνεξαγωγής του μαγγάνιου
- ✓ η κινητική εξαγωγής του νικελίου ήταν σε κάθε περίπτωση χαμηλή επιβραδύνοντας όλο το σύστημα εξαγωγής, κρίνοντας απαραίτητη τη χρήση του TBP για τη διόρθωση αυτού του φαινομένου. Η καλύτερη συμπεριφορά του συστήματος εξαγωγής παρατηρήθηκε με συγκεντρώσεις $\text{Ni} < 1 \text{ g/l}$.

Οι ερευνητές κατέληξαν ότι το συνεργιστικό σύστημα παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα με τη σύνθεση 0,5M Versatic 10 / 0,35 M LIX 63 /TBP 0,5M και συνθήκες πειραματισμού $\text{pH}=4.5$, αναλογία φάσεων υδατικής-οργανικής 1:1 και θερμοκρασία $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Στις δεδομένες συνθήκες, ο διαχωρισμός νικελίου και κοβαλτίου από το μαγγάνιο κατέστη δυνατός με $\Delta\text{pH}_{50(\text{Mn-Ni})}=1,96$ και $\Delta\text{pH}_{50(\text{Mn-Co})}=2,53$ μονάδες pH και συνεξαγωγή μαγγάνιου μικρότερη του 4%. Το συνεξαγώμενο μαγγάνιο στην οργανική φάση, ήταν δυνατό να απομακρυνθεί στη φάση του καθαρισμού. Αντίστοιχα θετικά αποτελέσματα

σημειώθηκαν για το διαχωρισμό νικελίου-κοβαλτίου και από τις υπόλοιπες μεταλλικές ακαθαρσίες.

Οι Zhang, Cheng *et al.* [127, 128] σε πρόσφατες μελέτες με θέμα την επανεκτίμηση των συνεργιστικών συστημάτων Versatic 10/LIX63 και Versatic 10/4PC κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, το σύστημα Versatic 10/LIX63 μπορεί να χρησιμοποιηθεί πιο αποδοτικά για την ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου, παρουσία διαφόρων μεταλλικών ακαθαρσιών. Μάλιστα πρότειναν νέα σύσταση, συγκεκριμένα 0,45M LIX63, 0,5M Versatic 10, και 1M TBP στο διαλυτικό μέσο Shellsol D70. Με αυτό το συνεργιστικό μείγμα και σε συνθήκες pH 4,5, θερμοκρασία 40 °C η εξαγωγή του νικελίου και του κοβαλτίου ήταν 99.6% και 96.9%, αντίστοιχα. Η ανάκτηση των δύο μετάλλων πραγματοποιήθηκε σε ποσοστό 99%, σε pH=1,5. Το μαγγάνιο εξήχθη σε ποσοστό 0,2% και ανακτήθηκε στην υδατική φάση κατά το πλύσιμο της οργανικής, σε ποσοστό 97%. Οι ερευνητές επεσήμαναν ότι υπήρξε σημαντική βελτίωση στην κινητική της εξαγωγής του νικελίου.

Μία ακόμη εκδοχή της μεθόδου DSX αναπτύχθηκε από την εταιρία INCO Ltd για την ανάκτηση κοβαλτίου και νικελίου παρουσία μαγγανίου και άλλων μεταλλικών ακαθαρσιών, κατά την επεξεργασία όξινων διαλυμάτων προερχομένων από την εκχύλιση λατεριτών υπό πίεση [87, 129]. Η μέθοδος τέθηκε σε εφαρμογή στην εγκατάσταση Goro της Νέας Καληδονίας.

Στο διάλυμα εκχύλισης περιέχονταν τα χρήσιμα μέταλλα νικέλιο, κοβάλτιο, χαλκός και ψευδάργυρος και μεταλλικές ακαθαρσίες όπως μαγγάνιο, μαγνήσιο, ασβέστιο, σίδηρος, χρώμιο και αλουμίνιο. Το αρχικό στάδιο επεξεργασίας του διαλύματος, περιελάμβανε την απομάκρυνση των σιδήρου, χρωμίου και αλουμινίου δια καταβυθίσεως ενώ, σε επόμενο βήμα, ελάμβανε χώρα η απομάκρυνση του χαλκού με ιοντοεναλλαγή. Κατόπιν, το νικελιούχο διάλυμα ερχόταν σε επαφή με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 301 ώστε να δεσμευτούν τα χρήσιμα μέταλλα, κοβάλτιο, νικέλιο και ψευδάργυρος στην οργανική φάση, ενώ στο στείρο διάλυμα παρέμεναν οι μεταλλικές ακαθαρσίες. Για την ανάκτηση των χρήσιμων μετάλλων σε υδατική φάση, απαιτείτο η χρήση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος (HCl) 6M και θερμοκρασία 60 °C κατά την αναγέννηση της οργανική φάσης, οπότε προέκυπτε ένα καθαρό διάλυμα με κοβάλτιο, νικέλιο και ψευδάργυρο. Ακολούθως, ο ψευδάργυρος απομακρυνόταν με ιοντοεναλλαγή ενώ, για το διαχωρισμό νικελίου-κοβαλτίου χρησιμοποιούνταν οργανικό αντιδραστήριο τριτοταγούς όκτυλ-αμίνης (TOA). Στο τελικό στάδιο, το νικέλιο μπορούσε να ανακτηθεί με πυκνό NiCl₂ και μέσω

αντίδρασης πυρο-υδρόλυσης, ως οξείδιο του νικελίου, ενώ το HCl επανατροφοδοτείτο στο κύκλωμα αναγέννησης της οργανικής φάσης. Το κοβάλτιο παραλαμβάνεται υπό μορφή ανθρακικού ιζήματος (CoCO_3).

Εξετάζοντας την ανωτέρω μέθοδο στο σύνολό της, επισημαίνονται δύο σημαντικά μειονεκτήματα. Το πρώτο μειονέκτημα σχετίζεται με την παρουσία του χαλκού στο διάλυμα εκχύλισης και την ανάγκη να απομακρυνθεί πλήρως, κατά το στάδιο της ιοντοεναλλαγής, πριν την επαφή του διαλύματος με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 301. Η εξήγηση για αυτό αποδίδεται στο δημιουργούμενο οργανομεταλλικό σύμπλοκο του χαλκού με το Cyanex 301, το οποίο είναι αδύνατο να διασπαστεί υπό οποιεσδήποτε συνθήκες απογύμνωσης της φορτωμένης οργανικής φάσης, αλλοιώνοντας έτσι τον οργανικό διαλύτη. Το δεύτερο μειονέκτημα αφορά στις έντονες συνθήκες που απαιτούνται για την ανάκτηση των χρήσιμων μετάλλων, λόγω της οξύτητας του αρχικού διαλύματος. Η αναγέννηση της φορτωμένης οργανικής φάσης λαμβάνει χώρα με διάλυμα HCl 6M και θερμοκρασία 50-60 °C, επιβάλλοντας την πυρο-υδρόλυση, ως τη μόνη διαδικασία ανάκτησης του νικελίου. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η δυνατότητα ανακύκλωσης του διαλύματος HCl μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στη μείωση του συνολικού κόστους [35].

Τα παραπάνω μειονεκτήματα, σε συνδυασμό με αυξημένες κεφαλαιακές δαπάνες είχαν ως αποτέλεσμα την αναστολή του έργου και την αλλαγή ιδιοκτησιακού καθεστώτος. Η βραζιλιάνικη εταιρία Companhia Vale do Rio Doce (CVDR) είναι, πλέον, η κύρια μέτοχος του Goro κατά 69%, ενώ συμμετέχει και η η Sumic Nickel Netherlands με 21%. Ο αρχικός προγραμματισμός για την επαναλειτουργία της εγκατάστασης ήταν για τα τέλη του 2008, με το ίδιο διάγραμμα ροής. Ωστόσο, η έντονη διαμαρτυρία των ιθαγενών κατοίκων Kanak για την κατασκευή του παραθαλάσσιου αγωγού αποβλήτων της εγκατάστασης ανέδειξε ως μείζον θέμα τον κίνδυνο περιβαλλοντικής υποβάθμισης της περιοχής, οδηγώντας τους εμπλεκόμενους φορείς σε δικαστική διαμάχη. Ο τελευταίος προγραμματισμός για την επαναλειτουργία της εγκατάστασης είναι για το τέλος του 2010, ωστόσο σύμφωνα με τις τελευταίες πληροφορίες θα παραταθεί περαιτέρω [130].

Σε εργαστηριακή μελέτη τους, οι Τσακιρίδης και Αγατζίνη [131] πρότειναν τη χρήση του Cyanex 301 για την ταυτόχρονη εξαγωγή κοβαλτίου και νικελίου από θειικά διαλύματα, παρουσία μαγγανίου και μαγνησίου. Τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών έδειξαν ότι ο διαχωρισμός που επιτυγχάνεται είναι ιδιαίτερα αποδοτικός. Στην

έρευνά τους, το μείγμα εξαγωγής αποτελείται από 20% Cyanex 301 και 5% TBP στο διαλυτικό μέσο ExxSol D 80. Το νικέλιο εξήχθη σε ποσοστό 99,7% και το κοβάλτιο σε ποσοστό 99,9% σε ένα στάδιο, pH=2 και θερμοκρασία 50 °C. Μετά την πλύση της οργανικής φάσης με διάλυμα HCl 1M, μόλις 0,2% του συνεξαγόμενου μαγγανίου παρέμενε στη φορτωμένη οργανική φάση ενώ δεν παρατηρήθηκε συνεξαγωγή μαγνησίου στο εύρος pH 1-2. Η αναγέννηση της οργανικής φάσης πραγματοποιήθηκε με διάλυμα HCl 5M και το κοβάλτιο και το νικέλιο ανακτήθηκαν σε ποσοστό 99,6% και 99,2%, αντίστοιχα.

Ανακεφαλαιώνοντας τα βιβλιογραφικά δεδομένα της παραγράφου αυτής, γίνεται κατανοητό ότι η πλειοψηφία των εργαστηριακών και προ-ημι-βιομηχανικών εφαρμογών για την ανάκτηση των νικελίου-κοβαλτίου παρουσία μαγγανίου και άλλων μεταλλικών ακαθαρσιών στηρίχτηκε στο φαινόμενο του συνεργισμού των οργανικών διαλυτών.

Στο σύνολο των μεθόδων που παρουσιάστηκαν, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο διαχωρισμός νικελίου-κοβαλτίου από το μαγγάνιο με χρήση συνεργιστικού συστήματος οργανικών διαλυτών είναι ικανοποιητικός σε συνθήκες pH και θερμοκρασίας pH≈4,5 και T≈40 °C, αντίστοιχα. Το χαμηλό pH εξαγωγής που επιβάλλει η μέθοδος, σε συνδυασμό με την υφιστάμενη οξύτητα των διαλυμάτων εκχύλισης λατεριτών, καθιστά δύσκολη την αποδέσμευση των χρήσιμων μετάλλων από τη φορτωμένη οργανική φάση, επιδρώντας αρνητικά στην κινητική της αναγέννησης. Προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη δυνατή ανάκτηση των μεταλλοκατιόντων απαιτούνται έντονες συνθήκες αναγέννησης, με χρήση πολύ πυκνών όξινων διαλυμάτων σε θερμοκρασιακό εύρος 50-60 °C.

6

Οξειδωτική καταβύθιση δισθενούς μαγγανίου ως πυρολουσίτη με υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας – Πειραματική προσέγγιση

6.1 Γενικά

Στο πρώτο μέρος της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική έρευνα σχετικά με το μαγγάνιο, καλύπτοντας ένα σημαντικό εύρος γνώσεων εκτεινόμενο από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, έως την επιθυμητή ή μη παρουσία του και τον τρόπο ανάκτησης και απομάκρυνσής του, από μεταλλοφόρα διαλύματα που προκύπτουν από εκχύλιση διαφόρων μετάλλων προς παραγωγή μεταλλευμάτων. Ειδικότερα για το θέμα της υδρομεταλλουργικής παραγωγής του νικελίου, κατέστη σαφές ότι η παρουσία του μαγγανίου στο μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης λατεριτών, πριν αυτό οδηγηθεί στην τελική φάση διαχωρισμού του νικελίου από το κοβάλτιο, δυσχεραίνει τη λειτουργία του κυκλώματος εξαγωγής Ni-Co.

Στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας απομάκρυνσης του μαγγανίου από θεικά διαλύματα νικελίου και κοβαλτίου. Από την ενδελεχή μελέτη της βιβλιογραφίας προέκυψε το συμπέρασμα ότι δύο τρόποι προσέγγισης του θέματος θα ήταν, πιθανόν, αποτελεσματικοί:

- ✓ Οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τετρασθενές και καταβύθισή του με τη

μορφή του πυρολουσίτη, με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικού μέσου, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος.

- ✓ Εξαγωγή του δισθενούς μαγγανίου από το διάλυμα εκχύλισης λατεριτών με οργανικούς διαλύτες και απομάκρυνσή του ως υπολείμματος μεικτού ιζήματος μετάλλων, που έχει υποστεί αμμωνιακή εκχύλιση.

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθεται η πρώτη πειραματική προσέγγιση-σχέδιο απομάκρυνσης του μαγγανίου, που αφορά στην προσπάθεια καταβύθισής του, μέσω οξείδωσης.

6.2 Σχεδιασμός και ανάλυση της πειραματικής προσέγγισης

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, διασπάται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων παράγοντας ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot), όπως εξεξηγήθηκε εκτενώς στο Κεφάλαιο 4. Οι ρίζες υδροξυλίου (hydroxyl radicals) αποτελούν έναν ιδιαίτερος ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα, ενώ η χρήση τους είναι γνωστή στον τομέα της περιβαλλοντικής διαχείρισης οργανικών βιομηχανικών αποβλήτων. Δεδομένου ότι η δράση των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου έχει μελετηθεί κατά κύριο λόγο σε οργανικά διαλύματα και ποτέ έως τώρα για την οξείδωση μαγγανίου εντός θεικού διαλύματος, η έρευνα για πιθανή επιτυχή εφαρμογή της οξειδωτικής δράσης τους στο προταθέν σύστημα, καθίσταται πρωτότυπη.

Με τη διερεύνηση και τον προσδιορισμό του μηχανισμού της παραπάνω οξείδωσης επιδιώκεται να καταστεί δυνατός ο έλεγχος των συνθηκών και η αριστοποίηση του φαινομένου ώστε να επιτευχθεί η, διά της οξείδωσης, απομάκρυνση του μαγγανίου, ως πυρολουσίτη, από μεταλλοφόρο διάλυμα νικελίου-κοβαλτίου. Δευτερευόντως, αναμένεται ότι η έρευνα θα επεκτείνει τη γνώση για τη δράση των ριζών και σε υδατικά διαλύματα ανοργάνων χημικών ενώσεων, με αποτέλεσμα τη διεύρυνση της χρήσης των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου για την οξείδωση και απομάκρυνση και άλλων επιβλαβών μεταλλικών στοιχείων.

6.2.1 Διενέργεια προκαταρκτικών πειραματικών δοκιμών

Μελετώντας τα στοιχεία από τη βιβλιογραφική μελέτη για την οξείδωση του μαγγανίου σε πυρολουσίτη και τα δεδομένα που προέκυψαν από τη θεωρητική μελέτη οξείδωσης του μετάλλου αυτού, επελέγησαν οι παράγοντες (ή ανεξάρτητες μεταβλητές) που ενδεχομένως επηρεάζουν τον προταθέντα μηχανισμό απομάκρυνσης του μαγγανίου από θειικό διάλυμα.

Στη συνέχεια, εκτελέστηκαν προκαταρκτικές δοκιμές προκειμένου να γίνει η τελική επιλογή των παραγόντων που επηρεάζουν του φαινόμενο και να προσδιοριστούν ακριβέστερα τα όρια μεταβολής τιμών των παραγόντων αυτών. Στις δοκιμές αυτές χρησιμοποιήθηκε συνθετικό διάλυμα μαγγανίου με τελικό στόχο, αφού προσδιοριστεί ο μηχανισμός οξείδωσης του μετάλλου, η έρευνα να επεκταθεί σε μεικτά συνθετικά διαλύματα, ως προσομοίωση των λατεριτικών διαλυμάτων εκχύλισης και, τελικώς, σε πραγματικά διαλύματα εκχύλισης. Με βάση τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραματικών δοκιμών, σχεδιάστηκε το κύριο σώμα των δοκιμών, χρησιμοποιώντας Παραγοντικό Σχεδιασμό. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων έγινε χρησιμοποιώντας, επίσης, Παραγοντική Ανάλυση.

6.2.2 Η χρήση του Παραγοντικού Σχεδιασμού και Ανάλυσης των πειραμάτων στη διερεύνηση της απομάκρυνσης του μαγγανίου από θειικό διάλυμα

Η πλειονότητα των νέων μεταλλουργικών και χημικών διεργασιών όπως και οι προτεινόμενες βελτιώσεις παλαιότερων έχουν ένα βασικό κοινό σημείο: η έναρξή τους σηματοδοτείται στα πλαίσια εργαστηριακής διερεύνησης.

Κατά τα αρχικά στάδια, η έρευνα περιλαμβάνει απλά πειράματα από τα οποία όμως προκύπτουν ενδεικτικά αποτελέσματα. Προκειμένου να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα είναι απαραίτητη η συστηματικοποίηση της μελέτης αναφορικά με τις επιδράσεις που παρουσιάζουν πάνω στη διεργασία διάφορες μεταβολές στις συνθήκες ή τις πρώτες ύλες. Επιπλέον, είναι κοινό χαρακτηριστικό της ερευνητικής διαδικασίας να λαμβάνουν χώρα πειραματικές δοκιμές σε πανομοιότυπες συνθήκες, χωρίς, ωστόσο, να καταστεί δυνατόν τα αποτελέσματα να είναι, κατ' αντιστοιχία πανομοιότυπα. Οι διαφορές στα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών εισάγουν ένα βαθμό αβεβαιότητας στα συμπεράσματα ενώ, όταν πρόκειται για σύγκριση ως προς την αποτελεσματικότητα μεταξύ δύο μεθόδων, η επιλογή είναι σε κάθε περίπτωση επισφαλής.

Τα ανωτέρω προβλήματα επιλύονται με τη χρήση των στατιστικών μεθόδων καθώς αυτές προσφέρουν λογικά και ασφαλή μέσα επεξεργασίας των δεδομένων. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση των στατιστικών μεθόδων μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα της πειραματικής εργασίας καθώς επιτρέπει:

- την παρουσίαση των αποτελεσμάτων με πιο απλό και σαφή τρόπο
- τη λεπτομερή μελέτη επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων μεταξύ των επιμέρους παραγόντων
- την εκτίμηση του πειραματικού σφάλματος
- τον καθορισμό του οικονομικότερου τρόπου σχεδιασμού των πειραμάτων, ο οποίος, ταυτόχρονα διασφαλίζει τη λήψη της μέγιστης ποσότητας πληροφοριών από τα δεδομένα

Για το λόγο αυτό όλες οι πειραματικές δοκιμές της παρούσας διατριβής εκτελέστηκαν χρησιμοποιώντας Παραγοντικό Σχεδιασμό και Ανάλυση των Πειραμάτων (Factorial Design and Analysis of Experiments) [132-134].

6.2.3 Χημικά αντιδραστήρια και πειραματική διάταξη

Οι πειραματικές δοκιμές οξείδωσης του μαγγανίου πραγματοποιήθηκαν με συνθετικό διάλυμα μαγγανίου, συγκέντρωσης 0,054M (≈ 3 g/l), το οποίο παρασκευάστηκε με εργαστηριακές μεθόδους, χρησιμοποιώντας το αντιδραστήριο

- ✓ Θεικό μαγγάνιο, *Manganese (II) Sulfate Monohydrate Powder* ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) του οίκου Fluka-Garantie, με MB = 169.02 g/mol και καθαρότητα >99.0%

Για τη ρύθμιση του pH στην επιθυμητή, κάθε φορά, τιμή χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα θεικού οξέος και καυστικού νατρίου σε εύρος κανονικοτήτων από 0,5N έως 3N, τα οποία παρασκευάστηκαν κατάλληλα, χρησιμοποιώντας τα αντιδραστήρια, αντιστοίχως:

- ✓ Θεικό οξύ, *Sulfuric Acid Analytical Reagent* (H_2SO_4) του οίκου Merck με M.B=98 g/mol και καθαρότητα >98.0%
- ✓ Υδροξείδιο νατρίου, *Sodium Hydroxide Pellets p.a* του οίκου Merck με M.B = 40 g/mol και καθαρότητα 99%

Για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου OH⁻, με φωτοχημική διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο:

- ✓ Υπεροξείδιο του υδρογόνου, *Hydrogen Peroxide Pro Analysis* 30% κ.β, του οίκου Merck με MB= 34,015 g/mol και πυκνότητα 1,1 kg/l.

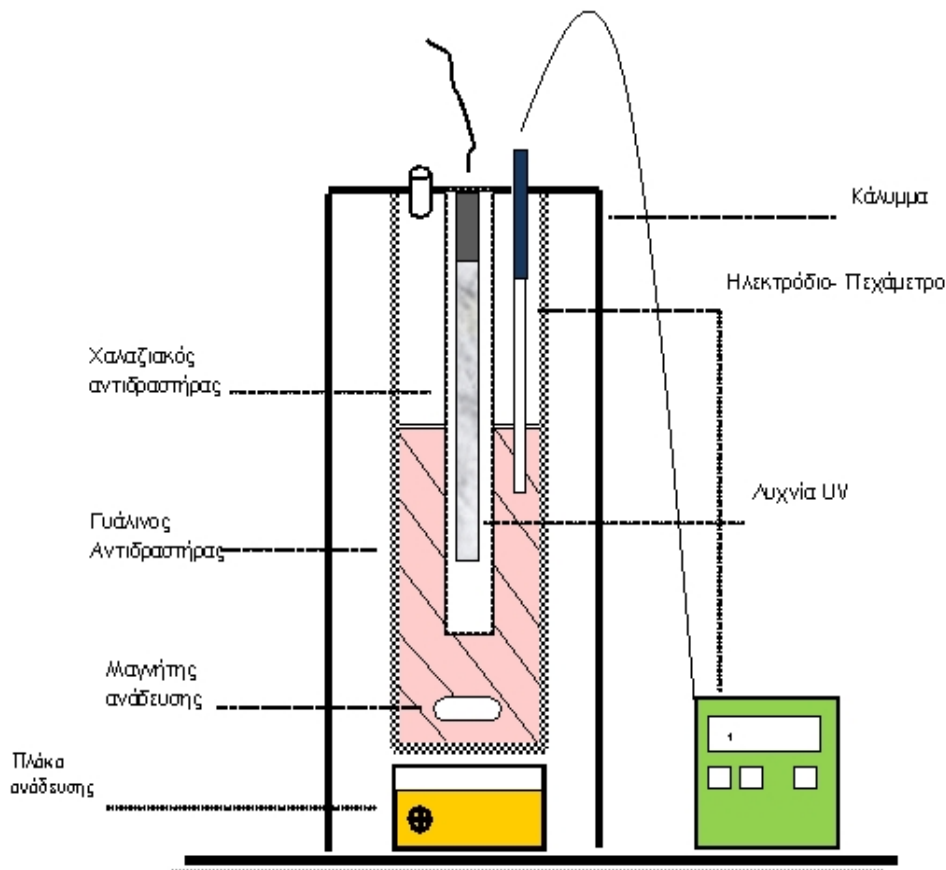
Επιπλέον, δοκιμάστηκε και η χρήση καταλύτη και φύτρων πυρολουσίτη με στόχο την ενίσχυση της οξειδωτικής διαδικασίας τόσο ως προς την κινητική της αντίδρασης, όσο και προς την ποιότητα του καταβυθιζόμενου ιζήματος. Ως καταλύτης επελέγη το αντιδραστήριο

- ✓ Διοξείδιο του τιτανίου, *Titanium (IV) Oxide, catalyst support* του οίκου Alfa Aesar με M.B = 79,90 g/mol

ενώ, για τα προστιθέμενα φύτρα πυρολουσίτη χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο

- ✓ Διοξείδιο του μαγγανίου, *Manganese (IV) Oxide (metals basis)* του οίκου Alfa Aesar με M.B = 86,94 g/mol και καθαρότητα 99.9%

Όλες οι πειραματικές δοκιμές διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (*batch reactor*) σχεδιασμένο κατάλληλα για διεξαγωγή δοκιμών υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (Σχήμα 6.1).



Σχήμα 6.1. Απεικόνιση πειραματικής διάταξης οξείδωσης με H_2O_2/UV

Ο αντιδραστήρας αποτελείται από δύο ομοαξονικούς κυλίνδρους. Ο εξωτερικός κύλινδρος ήταν κατασκευασμένος από βοριοπυριτικό γυαλί, ίδιο με αυτό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των υάλινων εργαστηριακών σκευών, και ο εσωτερικός κύλινδρος από χαλαζία υψηλής καθαρότητας ώστε να επιτρέπει την απρόσκοπτη διάχυση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε μια λυχνία υδραργύρου χαμηλής πίεσης (Philips TUV) ονομαστικής ισχύος 25W, η οποία εκπέμπει μικρού μήκους κύματος υπεριώδη ακτινοβολία, με μέγιστη τιμή εκπομπής στα 254 nm. Σύμφωνα με τις τεχνικές προδιαγραφές του κατασκευαστή, η ωφέλιμη ενέργεια της λυχνίας παραγωγής υπεριώδους ακτινοβολίας είναι περίπου 7W καθώς, μεγάλο μέρος της ενέργειας της πηγής ηλεκτρικού ρεύματος, καταναλώνεται ως παραγόμενη θερμότητα, κατά το χρόνο λειτουργίας της λυχνίας. Για τον ανωτέρω λόγο αλλά, επίσης, και για την αποδεδειγμένη αύξηση που παρουσιάζεται στην παραγωγή των ελευθέρων ριζών με την αύξηση ισχύος της πηγής υπεριώδους ακτινοβολίας [76], επελέγη η συγκεκριμένη λυχνία των 25W, μεταξύ άλλων διαθέσιμων ισχύος 5, 9 και 15 W. Το

σύστημα των δυο αντιδραστήρων καλυπτόταν με ειδικό σκέπαστρο κατά τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών προκειμένου να μη διαφεύγει στο περιβάλλον η υπεριώδης ακτινοβολία.

Η μέτρηση του pH γινόταν με ηλεκτρόδιο συνεχούς μέτρησης pH-ηλεκτρικού δυναμικού, τύπου U402-SF120 Combination, του οίκου Mettler-Toledo και pH-μετρο άμεσης ανάγνωσης, τύπου 713, του οίκου Metrohm.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μαγγανίου στα διαλύματα γινόταν με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (*Atomic Absorption Spectrometry, AAS*) ενώ χρησιμοποιείτο φασματοφωτόμετρο του οίκου Perkin-Elmer, τύπου 4100. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου γινόταν με τιτλοδότηση, με πρότυπο διάλυμα θειοθειικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), και η μέθοδος παρατίθεται αναλυτικά στο Παράρτημα I.

6.2.4 Πειραματική διαδικασία

Το διάλυμα του θειικού μαγγανίου διοχετευόταν στον αντιδραστήρα μέσω ενός εκ των περιφερειακών στομιών. Η λυχνία τοποθετούταν κατακόρυφα μέσα στον κύλινδρο σε θέση ώστε να μην εφάπτεται στον πυθμένα του χαλαζιακού κυλίνδρου αλλά να απέχει από αυτόν, περίπου, πέντε εκατοστά. Πριν την έναρξη λειτουργίας της λυχνίας, τοποθετούταν το ειδικό κάλυμμα. εφόσον είχε διορθωθεί η τιμή του pH σε αυτό.

Με την έναρξη της ανάδευσης του διαλύματος μέσα στον αντιδραστήρα διοχετευόταν και η ποσότητα του υπεροξειδίου ενώ, ταυτόχρονα, η λυχνία συνδεόταν με την παροχή του ρεύματος. Στο σημείο αυτό διαμορφωνόταν, κατά το επιθυμητό, το pH του διαλύματος. Η στιγμή αυτή χαρακτηριζόταν ως χρόνος έναρξης της δοκιμής. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής λαμβάνονταν δείγματα ώστε να παρακολουθείται η εξέλιξη του φαινομένου. Η λήψη των δειγμάτων γινόταν με σιφώνια ακριβείας όγκου 5 ml. Στο τέλος του χρόνου αντίδρασης, σταματούσε η λειτουργία της πειραματικής διάταξης. Στο τελικό διάλυμα μετρούνταν η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και τέλος, η συγκέντρωση του μαγγανίου.

6.3 Δεδομένα προκαταρκτικών δοκιμών

Οι προκαταρκτικές δοκιμές εκτελέστηκαν στην όξινη περιοχή, με αρχική τιμή pH=4, αυξανόμενη ανά μισή μονάδα, με αναλογία συγκεντρώσεων οξειδωτικού μέσου προς οξειδωμένου στοιχείου σε εύρος από 1:1 έως 6:1 και πειραματικό χρόνο από 3 έως 18 ώρες. Η θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων αποτέλεσε ακόμη στοιχείο παρακολούθησης, προκειμένου να εξακριβωθεί αν επρόκειτο να αποτελέσει έναν ακόμη παράγοντα στον Παραγοντικό Σχεδιασμό που θα ακολουθούσε. Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά οι ανωτέρω συνθήκες:

Πίνακας 6.1

Εύρος τιμών ελέγχου επιλεγμένων μεταβλητών για τις προκαταρκτικές δοκιμές

Ανεξάρτητη μεταβλητή	Εύρος πειραματισμού	Μονάδες
pH	4 - 6,5	μον. pH
Λόγος $C_{H_2O_2} / C_{Mn^{2+}}$	1/3 - 1/6	
Πειραματικός χρόνος	2 - 18	ώρες
Θερμοκρασία	25 - 80	°C

Κατά τη διάρκεια των προκαταρκτικών δοκιμών σε εύρος pH από 4-6 δεν σημειώθηκε καμία μεταβολή στην κατάσταση του διαλύματος ενώ, από την τιμή 6,5 έγινε αντιληπτή ασθενής καταβύθιση ιζήματος. Η μεταβολή της αναλογίας οξειδωτικού μέσου προς οξειδούμενου στοιχείου έδειξε να επηρεάζει το ποσοστό καταβύθισης, ενώ για τον πειραματικό χρόνο εκτιμήθηκε ότι απαιτείται διάστημα μεγαλύτερο των 2 ωρών μικρότερο των 18 ωρών.

Η θερμοκρασία, εντός του αντιδραστήρα, κατά τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών, διατηρούνταν σε σταθερά επίπεδα, σε εύρος 50-55 °C, εξαιτίας της λειτουργίας της λυχνίας υπεριάδους ακτινοβολίας. Δεδομένου ότι δεν αναφέρεται κάτι σχετικό με την επίδραση της θερμοκρασίας σε αυτού του είδους το φωτοκαταλυτικό σύστημα βιβλιογραφία, δεν κρίθηκε σκόπιμη η επιβολή εξωτερικής πηγής θερμότητας και, ως εκ τούτου, επελέγη να αποτελέσει σταθερή παράμετρο. Αξιολογώντας αυτά τα αποτελέσματα, επελέγησαν οι τρεις πρώτες ανεξάρτητες μεταβλητές του Πίνακα 6.1, ως παράγοντες που δύνανται να επηρεάσουν το υπό μελέτη σύστημα.

6.4 Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν^ο 1

Προκειμένου να μελετηθούν λεπτομερώς οι επιλεγμένες μεταβλητές και να προσδιοριστούν όλες οι επιδράσεις και οι αλληλεπιδράσεις τους στο υπό μελέτη σύστημα, χρησιμοποιήθηκε ένας Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός δύο επιπέδων, ο οποίος αναλύεται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2
Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν^ο1 – Πειραματικές συνθήκες

Δοκιμή	Μεταβλητές προς μελέτη			Κωδικός δοκιμής
	A	B	C	
1	-	-	-	1
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Ο σχεδιασμός αυτός περιλαμβάνει όλους τους δυνατούς συνδυασμούς τιμών των μελετώμενων παραγόντων. Όλες οι δοκιμές εκτελέστηκαν με επανάληψη προκειμένου να προσδιοριστεί το πειραματικό σφάλμα και, κατά συνέπεια, οι στατιστικώς σημαντικές επιδράσεις των παραγόντων στο πειραματικό αποτέλεσμα, που ονομάζεται απόκριση, και είναι το ποσοστό του καταβυθιζομένου μαγγανίου στο διάλυμα. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 6.2, δεν υπάρχουν δοκιμές με ίδιες πειραματικές συνθήκες. Επισημαίνεται, ακόμα, ότι οι δοκιμές εκτελέστηκαν με τυχαία σειρά.

Τα επίπεδα τιμών των παραγόντων επελέγησαν με βάση τις προκαταρκτικές δοκιμές. Πιο συγκεκριμένα, οι ελάχιστες τιμές ήταν εκείνες, στις οποίες παρατηρήθηκε μεταβολή της κατάστασης του διαλύματος, κατά τις προκαταρκτικές δοκιμές. Αυτό έγινε με στόχο να γίνει αντιληπτή η παρουσία του καθενός από τους παράγοντες, από την αρχή του φαινομένου. Οι μέγιστες τιμές διαμορφώθηκαν κατάλληλα ώστε, το εύρος ελέγχου ανά παράγοντα, να δίνει μια σαφή εικόνα της επίδρασής του, στο υπό μελέτη σύστημα. Στον

Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται οι μεταβλητές και τα επίπεδα τιμών:

Πίνακας 6.3

Παραγοντικός Σχεδιασμός N°1. – Ελάχιστα και μέγιστα επίπεδα τιμών των μεταβλητών

Παράγοντας	Μεταβλητή	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες
A	pH	6,5	7,5	μον. pH
B	Λόγος $C_{H_2O_2} / C_{Mn^{2+}}$	1:1	3:1	
C	Χρόνος	3	6	ώρες

Όπως αναφέρθηκε, η θερμοκρασία επελέγη να αποτελέσει παράμετρο με τιμή στο διάστημα από 50 έως 55 °C, το οποίο καθορίστηκε από τη λειτουργία της λυχνίας.

Στον Πίνακα 6.4 που ακολουθεί, παρατίθεται η ανάλυση Yate's και η ανάλυση διακύμανσης στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου.

Πίνακας 6.4

Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν° 1

Απόκριση: % Καταβύθιση μαγγανίου σε θεικό διάλυμα υπό την επίδραση του συστήματος H₂O₂/ακτινοβολίας UV

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Καταβύθιση Mn			Ανάλυση Yate's						Ανάλυση διακύμανσης		
				Αλγόριθμος Yate's			Διαιρέτης (4)	Επιδράσεις (5)	Ταυτοποίηση (6)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=8	Σημαντικότητα α=0,01
	I	II	M.O	(1)	(2)	(3)						
1	1,66	1,00	1,33 ±0,31	8,81	19,28	39,37	8	4,92 ±0,11	Μέση τιμή			
a	6,98	7,97	7,48 ±0,31	10,47	20,10	22,76	4	5,69 ±0,21	A	27,10	3,36	ΣΣ
b	2,66	2,33	2,49 ±0,31	9,14	11,63	3,48	4	0,87 ±0,21	B	4,15	3,36	ΣΣ
ab	7,97	7,97	7,97 ±0,31	10,96	11,13	-0,50	4	-0,13 ±0,21	AB	-0,60	3,36	ΣΜΣ
c	1,99	1,66	1,83 ±0,31	6,15	1,66	0,82	4	0,21 ±0,21	C	0,98	3,36	ΣΜΣ
ac	6,98	7,64	7,31 ±0,31	5,48	1,83	-0,50	4	-0,13 ±0,21	AC	-0,60	3,36	ΣΜΣ
bc	2,33	2,99	2,66 ±0,31	5,48	-0,67	0,17	4	0,04 ±0,21	BC	0,20	3,36	ΣΜΣ
abc	7,97	8,64	8,31 ±0,31	5,65	0,17	0,83	4	0,21 ±0,21	ABC	0,99	3,36	ΣΜΣ

ΣΣ = Στατιστικώς Σημαντική Επίδραση
 ΣΜΣ = Στατιστικώς Μη Σημαντική Επίδραση

6.4.1 Μελέτη της απόκρισης καταβύθισης μαγγανίου στον 1^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό

Μελετώντας τα δεδομένα του Πίνακα 6.4, γίνεται φανερό ότι το ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου δεν ξεπερνά το 8%. Ωστόσο, διαπιστώνεται ότι οι κύριες επιδράσεις των παραγόντων A και B είναι στατιστικώς σημαντικές, για το δεδομένο επίπεδο εμπιστοσύνης (99%) και μέσα στα επιλεχθέντα όρια τιμών των παραγόντων. Ειδικότερα:

- ✓ Το pH ισορροπίας (παράγοντας A) έχει στατιστικώς σημαντική και θετική επίδραση, στην καταβύθιση του μαγγανίου. Αυτό σημαίνει ότι η αύξησή του, πάντα μέσα στα όρια τιμών εντός των οποίων μεταβλήθηκε, αυξάνει το ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου.
- ✓ Ο λόγος συγκεντρώσεων οξειδωτικού του μέσου προς τη συγκέντρωση του μαγγανίου (παράγοντας B) έχει στατιστικώς σημαντική και θετική επίδραση στην καταβύθιση του μαγγανίου. Αυτό οφείλεται στο ότι η περίσσεια υπεροξειδίου του υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής των ριζών υδροξυλίου και, κατά συνέπεια, την αύξηση της οξειδωτικής δραστηριότητας [76].
- ✓ Ο χρόνος αντίδρασης (παράγοντας C) δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση του πειραματικού χρόνου δείχνει να μην επηρεάζει το ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου.

6.5 Παραγοντικός σχεδιασμός N^ο 2

Στη φάση αυτή, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εντείνοντας τις πειραματικές συνθήκες, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πρώτου πειραματικού σχεδιασμού. Ο στόχος, σε αυτή το στάδιο πειραματικού ελέγχου, είναι να ελεγχθεί η περαιτέρω επίδραση που έχουν οι δύο βασικοί παράγοντες, pH και λόγος συγκεντρώσεων αυξάνοντας τις τιμές των επιπέδων τους αλλά, και η πιθανή συμμετοχή του τρίτου παράγοντα (χρόνου αντίδρασης) στην καταβύθιση του μαγγανίου, υπό την επίδραση του οξειδωτικού συστήματος. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένας Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός δύο επιπέδων, ο οποίος

αναλύεται στον Πίνακα 6.5:

Πίνακας 6.5
Παραγοντικός Σχεδιασμός N^o2 – Πειραματικές συνθήκες

Δοκιμή	Μεταβλητές προς μελέτη			Κωδικός δοκιμής
	A	B	C	
1	-	-	-	1
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Στον Πίνακα 6.6 αναγράφονται τα νέα επίπεδα τιμών των παραγόντων, όπως διαμορφώθηκαν από τα στοιχεία που προέκυψαν από τον Παραγοντικό Σχεδιασμό No.1. Οι δοκιμές εκτελέστηκαν με επανάληψη και σε τυχαία σειρά.

Πίνακας 6.6
Παραγοντικός Σχεδιασμός N^o2 – Ελάχιστα και μέγιστα επίπεδα τιμών των μεταβλητών

Παράγοντας	Μεταβλητή	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες
A	pH	7,5	8,5	μον. pH
B	Λόγος C _{H2O2} / C _{Mn2+}	3:1	6:1	
C	Χρόνος	3	6	ώρες

Πίνακας 6.7

Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν°2

Απόκριση: % Καταβύθιση μαγγανίου σε θεικό διάλυμα υπό την επίδραση του συστήματος H₂O₂/ακτινοβολίας UV

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Καταβύθιση Mn			Ανάλυση Yate's						Ανάλυση διακύμανσης		
				Αλγόριθμος Yate's			Διαιρέτης (4)	Επιδράσεις (5)	Ταυτοποίηση (6)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=8	Σημαντικότητα α=0,01
	I	II	M.O	(1)	(2)	(3)						
1	6,98	6,64	6,81 ±0,35	15,61	31,89	62,96	8	7,87 ±0,13	Μέση τιμή			
a	8,64	8,97	8,80 ±0,35	16,28	31,06	9,47	4	2,37 ±0,25	A	9,47	3,36	ΣΣ
b	6,98	6,98	6,98 ±0,35	15,78	4,32	0,17	4	0,04 ±0,25	B	0,17	3,36	ΣΜΣ
ab	8,97	9,63	9,30 ±0,35	15,28	5,15	1,16	4	0,29 ±0,25	AB	1,16	3,36	ΣΜΣ
c	6,64	6,98	6,81 ±0,35	1,99	0,66	-0,83	4	-0,21 ±0,25	C	-0,83	3,36	ΣΜΣ
ac	8,64	9,30	8,97 ±0,35	2,33	-0,50	0,83	4	0,21 ±0,25	AC	0,83	3,36	ΣΜΣ
bc	6,98	5,32	6,15 ±0,35	2,16	0,33	-1,16	4	-0,29 ±0,25	BC	-1,16	3,36	ΣΜΣ
abc	9,30	8,97	9,14 ±0,35	2,99	0,83	0,50	4	0,12 ±0,25	ABC	0,50	3,36	ΣΜΣ

ΣΣ = Στατιστικώς Σημαντική Επίδραση
 ΣΜΣ = Στατιστικώς Μη Σημαντική Επίδραση

6.5.1 Μελέτη της απόκρισης καταβύθισης μαγγανίου στο 2^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό

Μελετώντας τα δεδομένα του Πίνακα 6.7 γίνεται άμεσα αντιληπτή η αύξηση του ποσοστού καταβύθισης του μαγγανίου σε συνθήκες εντονότερες συγκριτικά με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στον πρώτο Παραγοντικό Σχεδιασμό. Ωστόσο, μόνο η κύρια επίδραση του παράγοντα A είναι στατιστικώς σημαντική στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Ειδικότερα:

- ✓ Το pH ισορροπίας (παράγοντας A) έχει στατιστικώς σημαντική και θετική επίδραση, στην καταβύθιση του μαγγανίου. Παρατηρείται ότι περαιτέρω αύξηση του pH είχε ως αποτέλεσμα τη δραστική αύξηση του ποσοστού καταβύθισης του μαγγανίου στο θειικό διάλυμα.
- ✓ Ο λόγος συγκεντρώσεων του οξειδωτικού μέσου προς τη συγκέντρωση μαγγανίου (παράγοντας B) δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η μετάβαση του παράγοντα B από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο τιμών δεν επηρέασε το πειραματικό αποτέλεσμα. Ως εκ τούτου, η χρήση μεγαλύτερης περίσσειας υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν αύξησε το ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου στο διάλυμα.
- ✓ Ο χρόνος αντίδρασης (παράγοντας C) δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η μεταβολή του χρόνου δείχνει να μην επηρεάζει το ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου.

6.6 Παραγοντικός Σχεδιασμός N^ο 3

Στον τρίτο Παραγοντικό Σχεδιασμό μελετήθηκε η επίδραση του παράγοντα A (pH ισορροπίας) σε νέα και αυξημένα επίπεδα τιμών διατηρώντας, ως έχουν, τα επίπεδα τιμών των παραγόντων B και C. Όπως και στους προηγούμενους σχεδιασμούς, χρησιμοποιήθηκε ένας Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός δύο επιπέδων, ο οποίος αναλύεται στον Πίνακα 6.8. Τα επίπεδα τιμών των παραγόντων στον τρίτο Παραγοντικό Σχεδιασμό αναγράφονται στον Πίνακα 6.9. Οι δοκιμές εκτελέστηκαν με επανάληψη και σε τυχαία σειρά.

Πίνακας 6.8

Παραγοντικός Σχεδιασμός N^o3 - Πειραματικές συνθήκες

Δοκιμή	Μεταβλητές προς μελέτη			Κωδικός δοκιμής
	A	B	C	
1	-	-	-	1
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Πίνακας 6.9

Παραγοντικός Σχεδιασμός N^o3 – Ελάχιστα και μέγιστα επίπεδα τιμών των μεταβλητών

Παράγοντας	Μεταβλητή	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες
A	pH	8,5	9,5	μον. pH
B	Λόγος C _{H2O2} : C _{Mn2+}	3:1	6:1	
C	Χρόνος	3	6	ώρες

Στον Πίνακα 6.10 που ακολουθεί, παρατίθεται η ανάλυση Yate's και η ανάλυση διακύμανσης στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου.

Πίνακας 6.10

Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν°3

Απόκριση: % Καταβύθιση μαγγανίου σε θεικό διάλυμα υπό την επίδραση του συστήματος H₂O₂/ακτινοβολίας UV

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Καταβύθιση Mn			Ανάλυση Yate's						Ανάλυση διακύμανσης		
				Αλγόριθμος Yate's			Διαιρέτης (4)	Επιδράσεις (5)	Ταυτοποίηση (6)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=8	Σημαντικότητα α=0,01
	I	II	M.O	(1)	(2)	(3)						
1	8,99	9,00	9,00 ±0,13	18,15	36,75	73,34	8	9,17 ±0,46	Μέση τιμή			
a	9,20	9,11	9,16 ±0,13	18,60	36,59	0,61	4	0,15 ±0,06	A	2,04	3,36	ΣΜΣ
b	9,50	9,10	9,30 ±0,13	18,27	0,16	0,50	4	0,13 ±0,06	B	1,67	3,36	ΣΜΣ
ab	9,10	9,50	9,30 ±0,13	18,32	0,45	-0,27	4	-0,07 ±0,06	AB	-0,90	3,36	ΣΜΣ
c	9,01	8,98	9,00 ±0,13	0,16	0,45	-0,16	4	-0,04 ±0,06	C	-0,53	3,36	ΣΜΣ
ac	9,25	9,30	9,28 ±0,13	0,00	0,05	0,29	4	0,07 ±0,06	AC	0,97	3,36	ΣΜΣ
bc	9,00	9,15	9,08 ±0,13	0,28	-0,16	-0,40	4	-0,10 ±0,06	BC	-1,33	3,36	ΣΜΣ
abc	9,30	9,19	9,25 ±0,13	0,17	-0,11	0,05	4	0,01 ±0,06	ABC	0,17	3,36	ΣΜΣ

ΣΜΣ = Στατιστικώς Μη Σημαντική Επίδραση

6.6.1 Μελέτη της απόκρισης καταβύθισης μαγγανίου στον 3^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό

Τα αποτελέσματα του 3^{ου} Παραγοντικού Σχεδιασμού, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.10, δείχνουν ότι κανείς από τους παράγοντες A, B και C δεν παρουσίασε, στις συνθήκες αυτές, στατιστικώς σημαντική επίδραση και αλληλεπίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Αυτό σημαίνει ότι καθένας παράγοντας δρα ανεξάρτητα χωρίς οποιαδήποτε μεταβολή του από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο, να επηρεάζει τους άλλους ή να επιδρά στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου. Ειδικότερα, καταγράφεται μια στασιμότητα στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου, η μέγιστη τιμή του οποίου δεν ξεπερνά το 9,30%.

6.7 Πειραματικός Σχεδιασμός N^ο 4

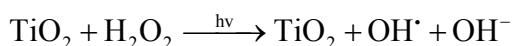
Με τον, έως τώρα, πειραματικό έλεγχο που πραγματοποιήθηκε κατέστη σαφές ότι το μαγγάνιο καταβυθίζεται σε χαμηλό ποσοστό στις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, παρά την παρουσία του ισχυρού οξειδωτικού δυναμικού που αναπτύσσουν οι ρίζες υδροξυλίου. Επιπλέον, λόγω του ότι το εύρος pH των δοκιμών βρισκόταν στη βασική περιοχή, δεν κρίθηκε σκόπιμη η επανάληψη των δοκιμών σε συνθετικό διάλυμα μαγγανίου, νικελίου και κοβαλτίου καθώς ήταν βέβαιη η συγκαταβύθιση και των τριών μετάλλων. Για τον τρόπο με τον οποίο θα αποφασιζόταν η συνέχιση της έρευνας, χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούσαν, τόσο στην καταβύθιση του μαγγανίου, όσο και στην πιθανή χρήση μέσων που θα μπορούσαν να ενισχύσουν τη διεργασία ως προς την αύξηση του ποσοστού καταβύθισης αλλά και την ποιότητα του καταβυθιζόμενου ιζήματος.

Ως εκ τούτου, και για λόγους πληρότητας της συγκεκριμένης έρευνας, αποφασίστηκε η διενέργεια πειραματικών δοκιμών κατά τις οποίες επιδιώχθηκε η βελτιστοποίηση του υπάρχοντος αποτελέσματος, κάνοντας χρήση δύο εφαρμογών που ανέκυσαν από τη βιβλιογραφία: της παρουσίας καταλύτη στο οξειδωτικό σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου/ υπεριώδους ακτινοβολίας και της προσθήκης φύτρων για την ενίσχυση της διαδικασίας της καταβύθισης.

Ο πειραματικός σχεδιασμός που παρουσιάζεται σε αυτή την παράγραφο περιλαμβάνει δοκιμές οι οποίες έχουν, ως στόχο, τη διερεύνηση της επίδρασης, στην επί τοις εκατό οξείδωση και καταβύθιση του μαγγανίου, της προσθήκης καταλύτη TiO_2 και της προσθήκης φύτρων πυρολουσίτη. Οι δοκιμές διεξήχθησαν στις συνθήκες όπου σημειώθηκε το μέγιστο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου στον 3^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό, δηλαδή σε $\text{pH}=8,5$, λόγο συγκεντρώσεων μαγγανίου προς οξειδωτικού μέσου $\Lambda=6/1$ και χρόνο αντίδρασης $t=6$ ώρες.

6.7.1 Μελέτη της επίδρασης της προσθήκης οξειδίου του τιτανίου TiO_2 , ως καταλύτη, στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου

Η επιλογή του συγκεκριμένου καταλύτη έγινε με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές στις φωτοκαταλυτικές μεθόδους που έχουν περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση του διοξειδίου του τιτανίου αναφέρεται στην εφαρμογή της σύνθετης φωτοκαταλυτικής μεθόδου $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ που είναι ευρέως διαδεδομένη στον κλάδο της περιβαλλοντικής διαχείρισης αποβλήτων, τόσο στη βασική όσο και στην εφαρμοσμένη έρευνα. Έχει κριθεί ως ιδιαίτερα αποτελεσματική, ανάμεσα στο σύνολο των φωτοκαταλυτικών μεθόδων, στο αντικείμενο της διάσπασης δυσκατέργαστων οργανικών ρύπων. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα επιτυχούς εφαρμογής της σε μεγάλο εύρος οργανικών ενώσεων διαλυμένων στο νερό, αυξάνοντας δραστικά την ταχύτητα αντίδρασης διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου, ειδικότερα με χρήση περίσσειας του καταλύτη [76]:



Το πλεονέκτημα αυτό αξιολογήθηκε ως το πιο σημαντικό για την προσπάθεια εφαρμογής της μεθόδου σε αμιγώς υδατικό περιβάλλον, όπως το θειικό διάλυμα του μαγγανίου που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη μελέτη.

Το οξείδιο του τιτανίου είναι ένα εύρηστο αντιδραστήριο, μετρίου κόστους, με δυνατότητα ανακύκλωσης. Ο στόχος της προσθήκης του διοξειδίου του τιτανίου, στο παρόν πειραματικό στάδιο, ήταν να επιταχύνει την οξείδωση του μαγγανίου στις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, αυξάνοντας το ποσοστό του καταβυθιζόμενου ιζήματος, πιθανώς, πυρολουσίτη.

Οι πειραματικές δοκιμές εκτελέστηκαν σε pH=8,5, λόγω συγκεντρώσεων μαγγανίου προς οξειδωτικού μέσου $\Lambda = 6/1$ και χρόνο αντίδρασης $t = 6$ ώρες, μεταβάλλοντας την προστιθέμενη ποσότητα καταλύτη. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 6.11.

Πίνακας 6.11

% Καταβύθιση μαγγανίου σε θειικό διάλυμα υπό την επίδραση του συστήματος H_2O_2 /UV παρουσία καταλύτη TiO_2

Συγκέντρωση TiO_2 στο διάλυμα (g/l)	Δοκιμές		
	I	II	M.O.
5	9,15	9,35	9,25
10	9,20	9,25	9,25
15	9,22	9,29	9,29

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.11, εκτιμάται ότι δεν επήλθε σημαντική μεταβολή στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου λόγω της παρουσίας του καταλύτη TiO_2 , συγκρίνοντας το μέγιστο ποσοστό καταβύθισης με το αντίστοιχο στον Πίνακα 6.10 του τρίτου Παραγοντικού Σχεδιασμού.

6.7.2 Μελέτη της επίδρασης της προσθήκης φύτρων πυρολουσίτη, στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου

Σύμφωνα με τη θεωρία της καταβύθισης, την κατάσταση υπερκορεσμού ενός διαλύματος ακολουθεί η καταβύθιση στερεάς φάσης, η οποία περιλαμβάνει την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη των αρχικώς σχηματισθέντων πυρήνων σε κρυστάλλους, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4. Αυτά τα δύο στάδια της καταβύθισης είναι συνήθως μη διακριτά μεταξύ τους, καθώς λαμβάνουν χώρα, σχεδόν, ταυτόχρονα.

Πιο συγκεκριμένα, ο όρος πυρηνοποίηση αναφέρεται στη διεργασία σχηματισμού υπομικροσκοπικών στερεών σωματιδίων τα οποία ονομάζονται κέντρα κρυστάλλωσης, φύτρα (seeds), έμβρυα ή πυρήνες. Η πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα σε καθαρά διαλύματα, οφειλόμενη στον υψηλό βαθμό υπερκορεσμού. Σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται *ομογενής πυρηνοποίηση*. Εναλλακτικά, μπορεί να υποβοηθηθεί από ξένα σωματίδια, η παρουσία των οποίων ευνοεί το ρυθμό εξέλιξης της δημιουργίας πυρήνων μειώνοντας τον υπερκορεσμό. Το φαινόμενο αυτό καλείται *ετερογενής πυρηνοποίηση*.

Στην κατηγορία αυτή εμπίπτει και η χρήση κρυστάλλων της ίδιας ουσίας για την παραγωγή ομοειδούς ιζημάτος, που χαρακτηρίζεται ως *δευτερογενής πυρηνοποίηση* και αποτελεί μέθοδο με ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανική πρακτική παραγωγής κρυσταλλικών ιζημάτων [40, 41] [10].

Σε αυτά τα θεωρητικά δεδομένα στηρίχτηκε η προσθήκη φύτρων πυρολουσίτη με στόχο την αύξηση του ρυθμού πυρηνοποίησης και, τελικώς, τη συνολική βελτίωση της διαδικασίας καταβύθισης. Οι πειραματικές δοκιμές έγιναν σε συνθήκες pH=8,5, λόγω συγκεντρώσεων 6/1 και χρόνο 6 ώρες, ενώ στο διάλυμα προστέθηκαν φύτρα πυρολουσίτη σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Στον Πίνακα 6.12 παρατίθενται τα στοιχεία με τις σχετικές δοκιμές.

Πίνακας 6.12

% Καταβύθιση μαγγανίου σε θειικό διάλυμα υπό την επίδραση του συστήματος H₂O₂ /UV παρουσία φύτρων MnO₂

Συγκέντρωση φύτρων στο διάλυμα (g/l)	Δοκιμές		
	I	II	M.O.
1	9,80	9,85	9,82
1,5	10,27	10,03	10,15
2	11,10	10,98	11,40

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων των πειραματικών δοκιμών γίνεται εμφανής η βελτίωση του ποσοστού καταβύθισης, συγκριτικά πάντα με τα αποτελέσματα του τρίτου Παραγοντικού Σχεδιασμού (Πίνακας 6.10), ειδικότερα με την αύξηση της συγκέντρωσης των φύτρων. Ωστόσο, η μικρή αύξηση των ποσοστών καταβύθισης, περίπου 1,5%, καταδεικνύει ότι η προσθήκη φύτρων πυρολουσίτη δεν απέδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα στη συνολική διεργασία.

6.8 Χαρακτηρισμός ιζημάτων

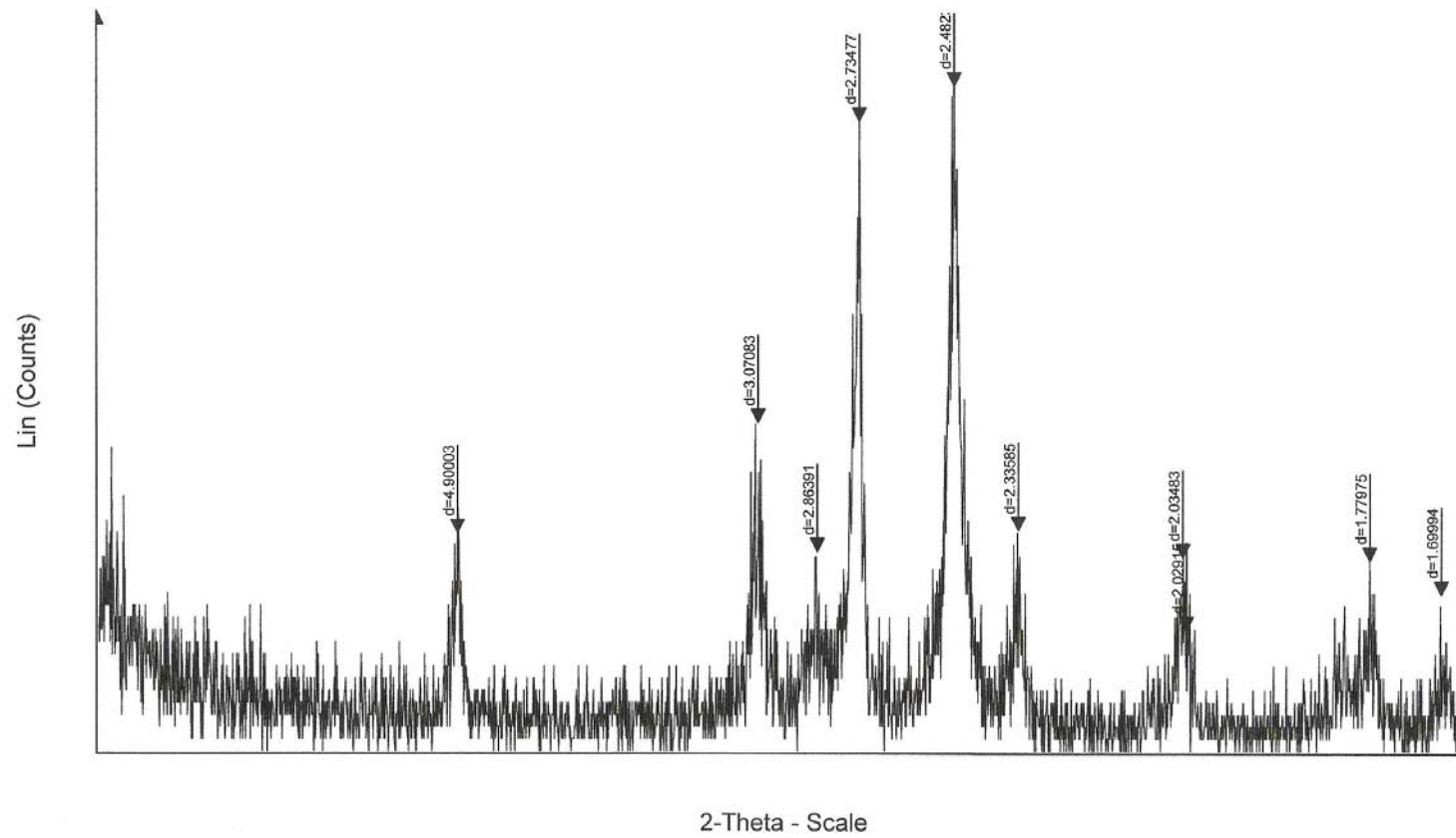
Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές αναλύσεις των ιζημάτων που προέκυψαν από τις δοκιμές καταβύθισης του μαγγανίου μέσω οξειδωσής του, όπως αυτές περιγράφηκαν παραπάνω. Για την ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων, αυτά

διαχωρίστηκαν από τα διαλύματά τους, μέσω διήθησης, με συσκευή μικροδιήθησης Millipore 250ml και αντλία κενού Millipore, 230V, 50Hz και παρέμειναν επί 24ώρου σε φούρνο ξήρανσης (≈ 105 °C). Κατόπιν υποβλήθηκαν σε ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (*X-Ray Diffraction*, XRD), όπως επίσης και με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR). Η μορφολογία των ιζημάτων εξετάστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (*Scanning Electron Microscope*, SEM), ενώ η μικροανάλυσή τους έγινε με φασματοφωτόμετρο ενεργειακής διασποράς (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS).

Αναλυτικότερα, για την εξέταση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-ray diffraction) χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Bruker D8, με συνθήκες λειτουργίας: ακτινοβολία CuK α ($\lambda=1.5405\text{\AA}$), φίλτρο Ni, ένταση 40mA, τάση 40kV και ταχύτητα γωνιομέτρου $1^{\circ}2\Theta/\text{min}$. Η μελέτη με υπέρυθρη ακτινοβολία (FT-IR), έγινε με τη χρήση φασματόμετρου Perkin Elmer GX-1. Τα δοκίμια (παστίλιες) πάχους 1-1,5 μm , παρασκευάστηκαν από ανάμειξη κονιοποιημένου υλικού με KBr (αναλογία 1:200), με πίεση 8 tons/cm 2 και ελήφθη φάσμα, από 320 cm $^{-1}$ ως 4000 cm $^{-1}$. Τέλος, η μελέτη της μορφολογίας των ιζημάτων έγινε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol 6380 LV και η μικροανάλυσή τους με φασματοφωτόμετρο Oxford INCA, συνδεδεμένο στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

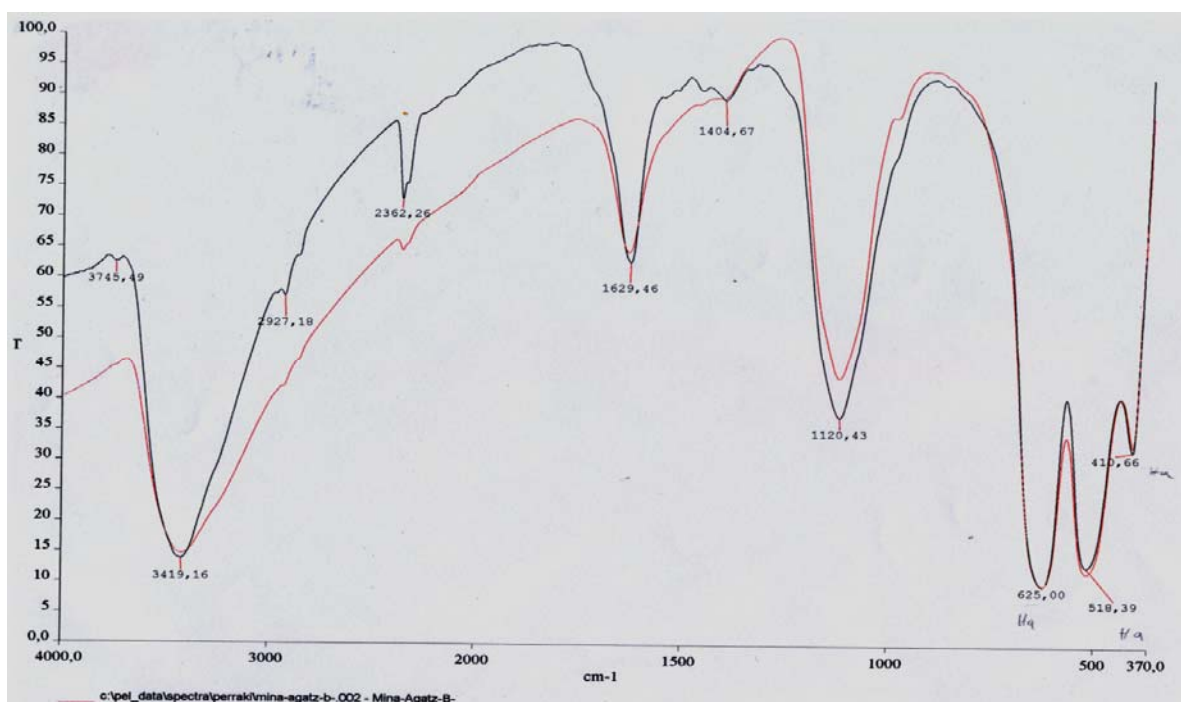
6.8.1 Μελέτη των ιζημάτων που προέκυψαν από τις δοκιμές των Παραγοντικών Σχεδιασμών 1-3

Από τη μελέτη των δειγμάτων με συνδυασμό των παραπάνω μεθόδων, προέκυψε ότι τα ιζήματα των τριών Παραγοντικών Σχεδιασμών ήταν σχεδόν ίδια, με κύριο ορυκτολογικό προϊόν το χαουσμανίτη (Mn $_3$ O $_4$). Η ταυτοποίηση του χαουσμανίτη, κατά την εξέταση με XRD, έγινε με βάση τις χαρακτηριστικές του ανακλάσεις (hausmanite: Mn $_3$ O $_4$, (121) στα $d = 2,49\text{\AA}$, (013) στα $d = 2,77\text{\AA}$, (224) στα $d = 1,54\text{\AA}$ κλπ. Στο Σχήμα 6.2 απεικονίζεται το χαρακτηριστικό ακτινοδιάγραμμα αντιπροσωπευτικού δείγματος ιζημάτων των Παραγοντικών Σχεδιασμών 1-3.



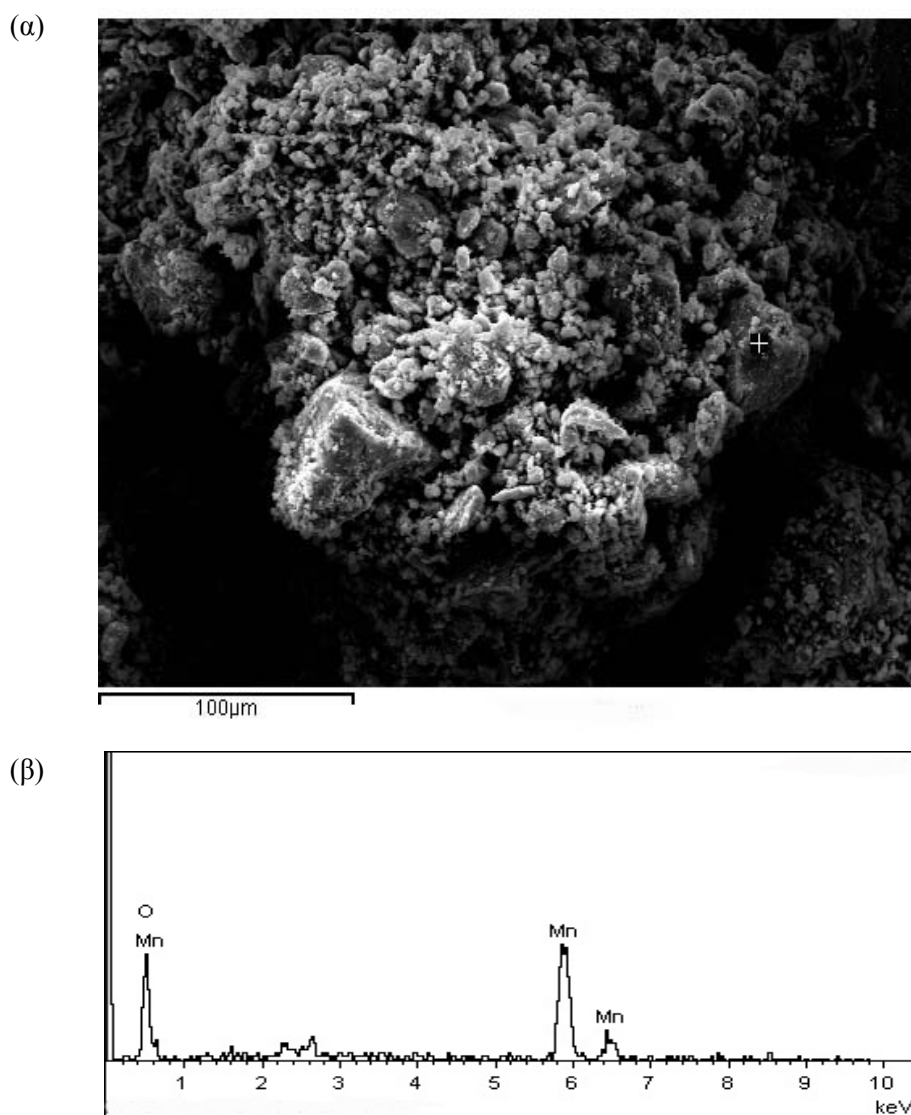
Σχήμα 6.2. Διάγραμμα ακτίνων X αντιπροσωπευτικού δείγματος από ιζήματα των Παραγοντικών Σχεδιασμών 1-3

Κατά τη μελέτη των δειγμάτων με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Σχήμα 6.3), προέκυψε ότι, τα εν λόγω δείγματα, εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές δονήσεις του χαουσμανίτη και συγκεκριμένα τις δονήσεις νMn–O στα 625, 518 και 410 cm^{-1} . Οι κορυφές στα 3419 και 1629 cm^{-1} , οφείλονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης, αντίστοιχα, του προσροφημένου στην επιφάνεια νερού. Η δόνηση που εμφανίζεται στα 1120 cm^{-1} , είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης θεικών ριζών (SO_4^{2-}), οι οποίες οφείλονται στη χημικό αντιδραστήριο (θειικό νικέλιο) που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του μαγγανιούχου διαλύματος [135].



Σχήμα 6.3. Καμπύλες υπέρυθρης ακτινοβολίας αντιπροσωπευτικού δείγματος των Παραγοντικών Σχεδιασμών 1-3

Η επιφανειακή μορφολογία του παραχθέντος ιζήματος φαίνεται με την απεικόνιση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM στο Σχήμα 6.4α. Η καθαρότητα του ιζήματος ελέγχθηκε μέσω σημειακών μικροαναλύσεων (Σχήμα 6.4β). Οι σημειακές αναλύσεις επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X (XRD).

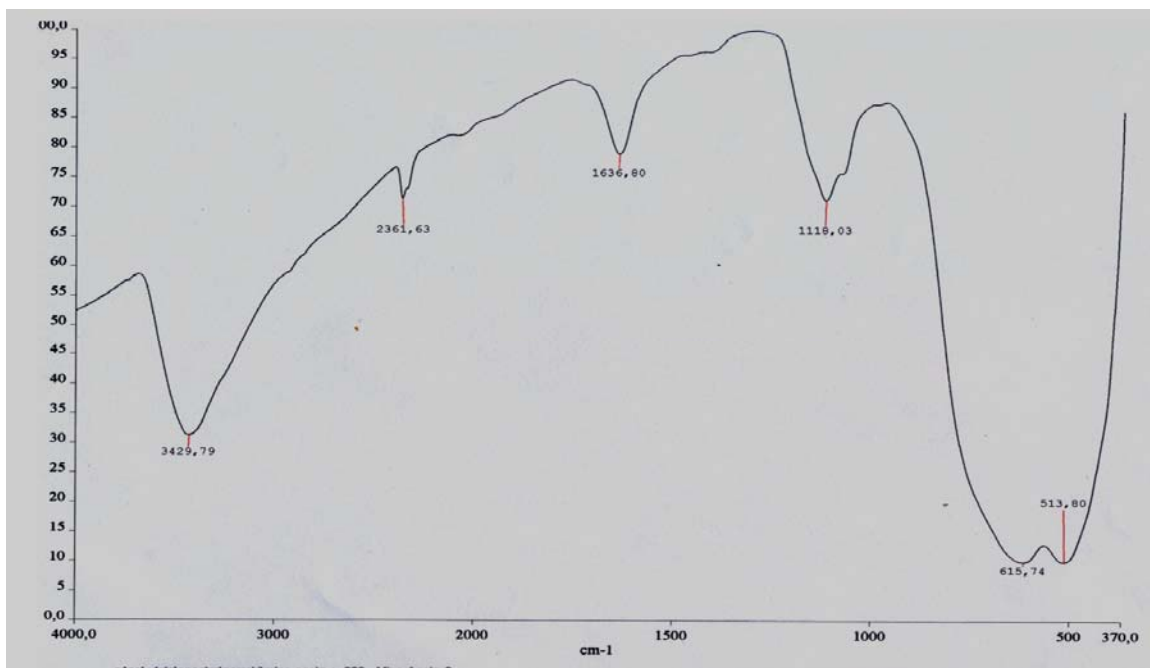


Σχήμα 6.4. (α) Χαουσμανίτης και (β) Ανάλυση φάσματος EDS στο σημείο αναφοράς α

6.8.2 Μελέτη των ιζημάτων που προέκυψαν από τις δοκιμές του πειραματικού σχεδιασμού N° 4

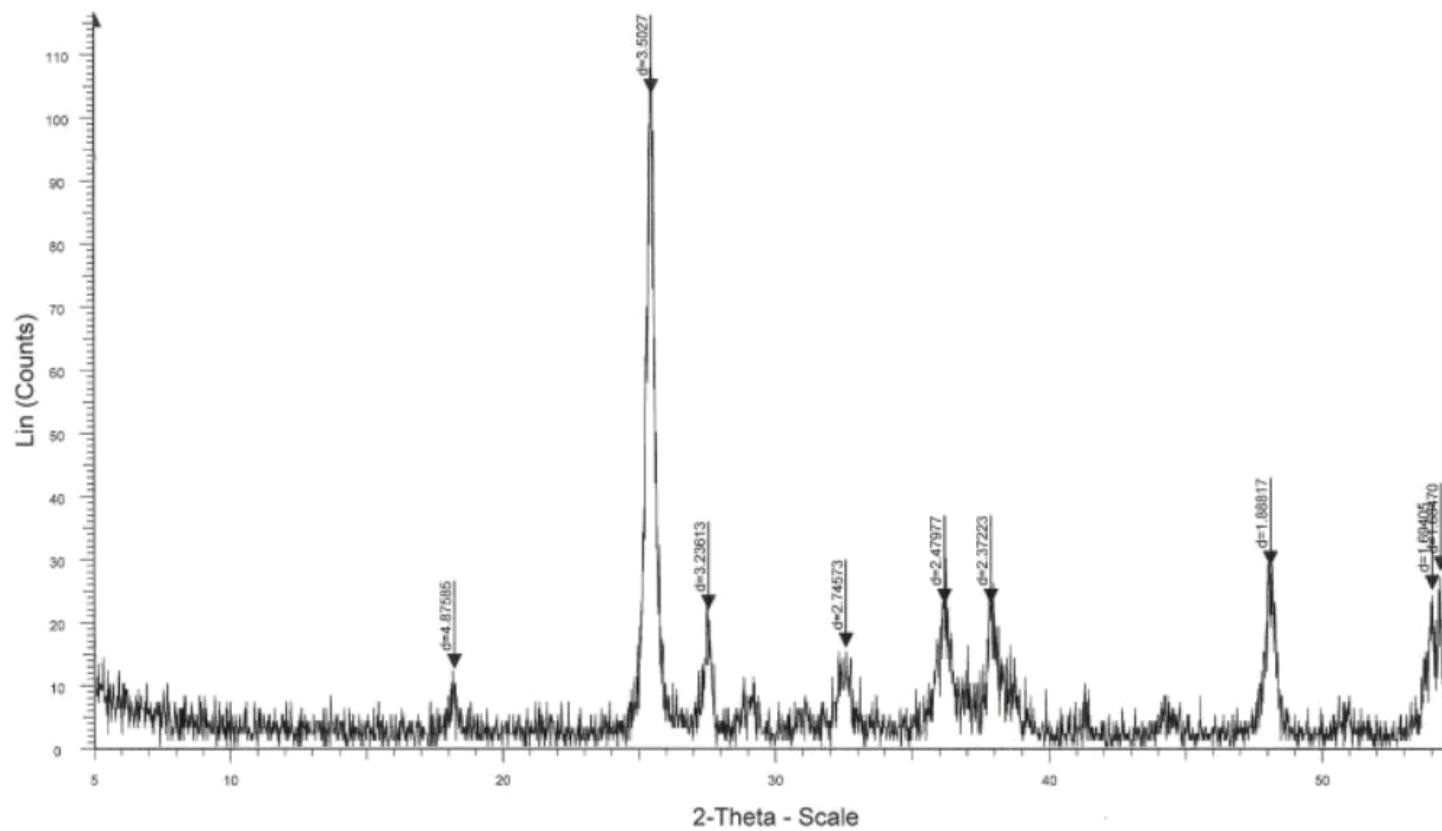
Η ανάλυση των ιζημάτων που προέκυψαν παρουσία, αρχικώς καταλύτη TiO_2 και κατόπιν, φύτρων πυρολουσίτη, πραγματοποιήθηκε ως ανωτέρω, παραθέτοντας στοιχεία για αντιπροσωπευτικό, σε κάθε περίπτωση, δείγμα.

Αναλυτικά, στο δείγμα των δοκιμών παρουσία οξειδίου του τιτανίου προέκυψε ότι, οι ορυκτολογικές φάσεις ήταν χαουσμανίτης (Mn_3O_4) και ανατάσης (TiO_2). Κατά τη μελέτη με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας, ταυτοποιήθηκαν οι χαρακτηριστικές δονήσεις του χαουσμανίτη ως ανωτέρω, ενώ το ευρύ ίχνος των δονήσεων στην περιοχή $400-900\text{ cm}^{-1}$ του εξεταζόμενου δείγματος, οφείλεται στις χαρακτηριστικές δονήσεις των δεσμών Ti–O του TiO_2 (Σχήμα 6.5).



Σχήμα 6.5. Καμπύλες υπέρυθρης ακτινοβολίας δειγμάτων πειραματικού σχεδιασμού No. 4 – ίζημα προερχόμενο από πειραματικές δοκιμές με TiO_2

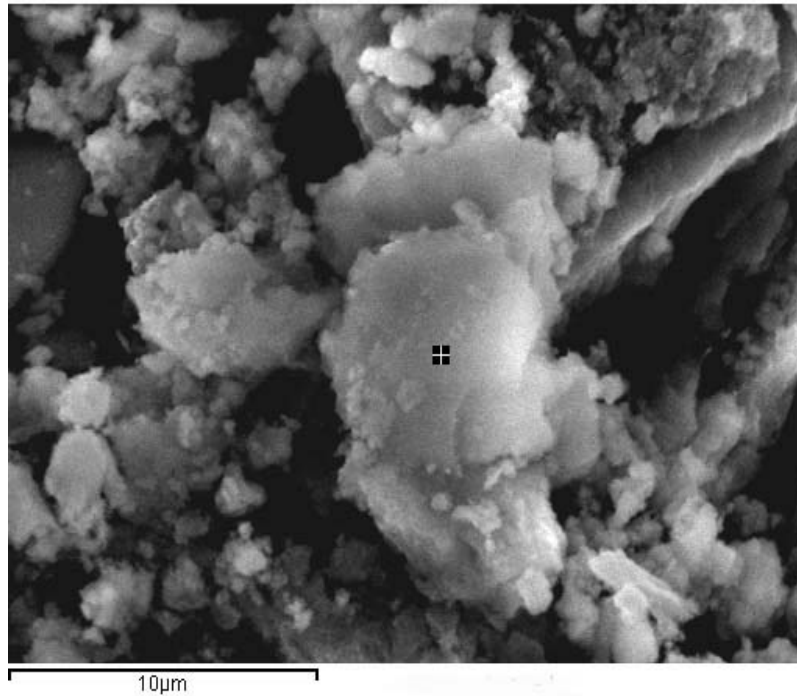
Για την ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων του χαουσμανίτη και του ανατάση με XRD (Σχήμα 6.6), χρησιμοποιήθηκαν οι χαρακτηριστικές τους ανακλάσεις κατ' αντιστοιχία, (hausmanite: Mn_3O_4), (121) στα $d = 2,49\text{ \AA}$, (013) στα $d = 2,77\text{ \AA}$, (224) στα $d = 1,54\text{ \AA}$ και (anatase: TiO_2 , 21-1272), (101) στα $d = 3,52\text{ \AA}$, (200) στα $d = 1,89\text{ \AA}$, (004) στα $d = 2,38\text{ \AA}$ κλπ [135, 136].



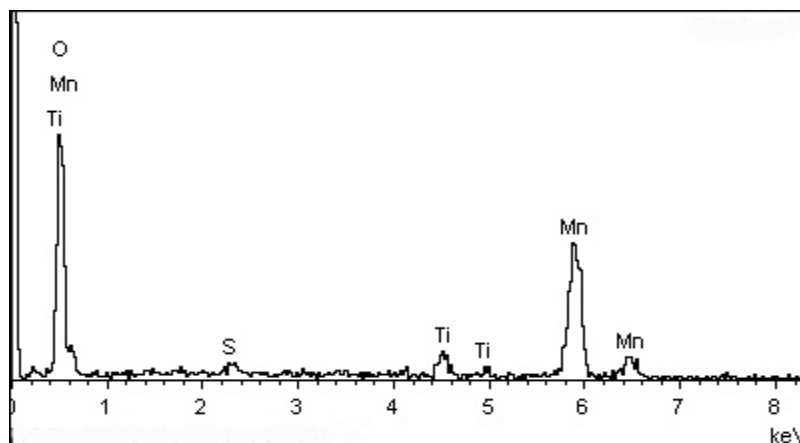
Σχήμα 6.6. Διάγραμμα ακτίνων X αντιπροσωπευτικού δείγματος από τις δοκιμές του πειραματικού σχεδιασμού N^o4 – Τζημα προερχόμενο από πειραματικές δοκιμές με TiO₂

Στο Σχήμα 6.7 φαίνεται η μορφολογία του ιζήματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, για την επιφανειακή μορφολογία του παραχθέντος ιζήματος. Οι σημειακές χημικές αναλύσεις έγιναν με τη βοήθεια συστήματος μικροανάλυσης EDS (Σχήμα 6.7). Οι σημειακές αναλύσεις επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων X (XRD).

(α)



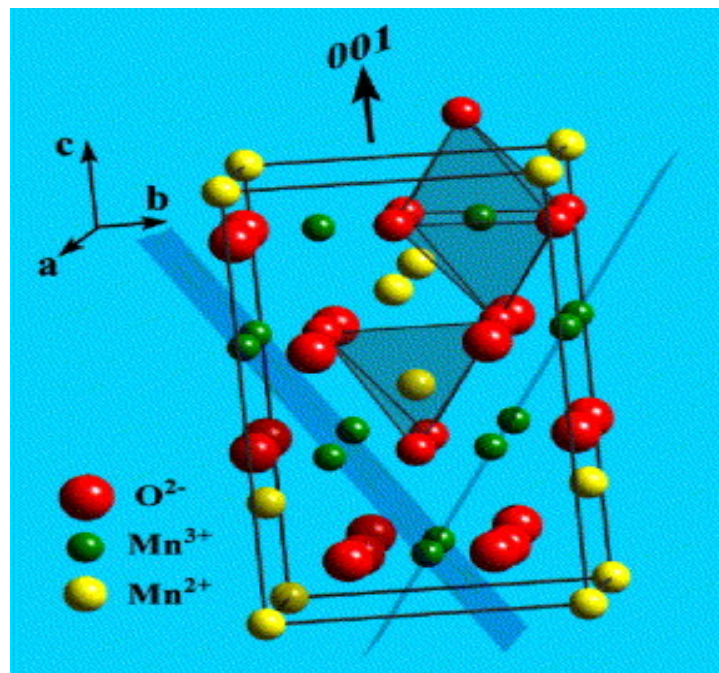
(β)



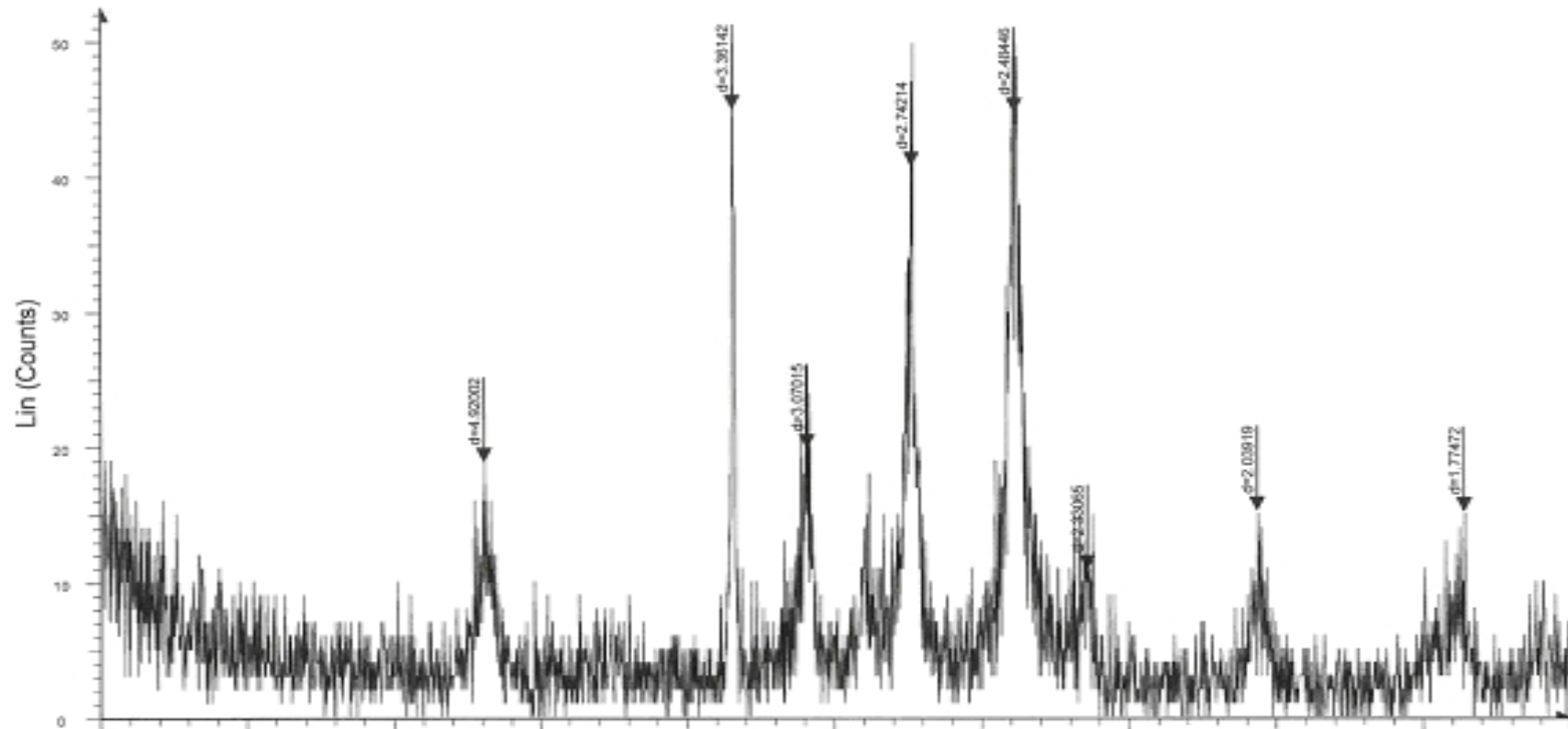
Σχήμα 6.7. (α) Ανατάσης – Χαουσμανίτης και (β) Φάσμα EDS στο σημείο αναφοράς α

Η ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων που προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές παρουσία φύτρων πυρολουσίτη, ταυτόσημη με εκείνη των ιζημάτων που παρήχθησαν χωρίς τη χρήση πυρολουσίτη και η οποία δείχνει, ως κύρια ορυκτολογική μορφή το χαουσμανίτη. Στο Σχήμα 6.8 που ακολουθεί, παρατίθεται η σχηματική απεικόνιση του πλέγματος του χαουσμανίτη.

Για την ταυτοποίηση του χαουσμανίτη με XRD (Σχήμα 6.9) χρησιμοποιήθηκαν οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις (121) στα $d=2.48\text{\AA}$, (013) στα $d=2.75\text{\AA}$, (224) στα $d=1.53\text{\AA}$ κλπ. Ομοίως και για το συμμετέχοντα, λόγω των προστιθέμενων φύτρων, πυρολουσίτη ((112) στα $d=3,85\text{\AA}$, (222) στα $d=2.71$ κλπ) [135, 137]



Σχήμα 6.8. Κρυσταλλική δομή του χαουσμανίτη



Σχήμα 6.9. Διάγραμμα ακτίνων X αντιπροσωπευτικού δείγματος από τις δοκιμές του πειραματικού σχεδιασμού N⁰4 – Τζημα προερχόμενο από πειραματικές δοκιμές με φύτρα MnO₂

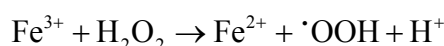
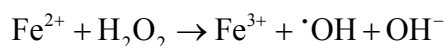
6.9 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Στις δεδομένες συνθήκες που διεξήχθησαν οι πειραματικές δοκιμές, επετεύχθη σε μικρό ποσοστό η οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τρισθενές υπό τη μορφή του χαουσμανίτη (Mn_3O_4), ενός κρυσταλλικού και γι' αυτό ευκόλως διηθούμενου ιζήματος.

Ο πειραματικός έλεγχος της οξείδωσης του μαγγανίου με χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου, ως οξειδωτικού μέσου, παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, διενεργήθηκε σε ευρεία κλίμακα τιμών pH ($4 < \text{pH} < 9,5$), με βασικό στόχο την πραγματοποίηση της οξείδωσης του ανωτέρω μετάλλου, σε όσο το δυνατόν χαμηλότερη τιμή pH. Η απόφαση να μην πραγματοποιηθούν πειραματικές δοκιμές σε $\text{pH} < 4$ βασίστηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα που αναφέρουν ότι η ταχύτητα αντίδρασης της φωτοκατάλυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι ιδιαίτερος χαμηλή σε πολύ όξινο περιβάλλον [77]. Για αυτό το λόγο, οι προκαταρκτικές διενεργήθηκαν σε $\text{pH} > 4$ προκειμένου, με τον τρόπο αυτό, να μην υπονομευτεί η αξιοπιστία των αρχικών πειραματικών δοκιμών. Ωστόσο, στο εύρος pH 4-6,5 δεν σημειώθηκε καμία μεταβολή στην κατάσταση του διαλύματος και το προστιθέμενο υπεροξείδιο του υδρογόνου καταναλωνόταν σε ποσοστό μικρότερο του 50%, σε εύρος χρόνου αντίδρασης 3-6 ωρών. Αξιολογώντας τα παραπάνω ευρήματα, εκτιμάται ότι η χαμηλή κινητική της αντίδρασης παραγωγής των ριζών υδροξυλίου και, κατ' επέκταση, η αδυναμία παροχής επαρκούς οξειδωτικού δυναμικού στο υπό μελέτη σύστημα, ευθύνεται για την απουσία οξειδωτικής δραστηριότητας, σε αυτή την περιοχή pH.

Κατά την εξέλιξη των πειραματικών δοκιμών, ευρέθη ότι η καταβύθιση του μαγγανίου δύναται να ξεκινήσει στην όξινη περιοχή ($\text{pH}=6,5$). Από τη μελέτη των βιβλιογραφικών δεδομένων και τα αποτελέσματα της μελέτης καταβύθισης του μαγγανίου που παρατέθηκαν στο Κεφάλαιο 4, το μαγγάνιο ξεκινά να καταβυθίζεται σε $\text{pH} \approx 7,5$ εντός υδατικού διαλύματος. Ωστόσο, στις παρούσες συνθήκες, και λόγω της παρουσίας οξειδωτικού δυναμικού των ριζών υδροξυλίου, κατέστη δυνατή η καταβύθιση του μαγγανίου σε μία μονάδα pH νωρίτερα, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα της θεωρητικής μελέτης οξείδωσης του μαγγανίου (Κεφάλαιο 4). Πρακτικώς, το οξειδωτικό δυναμικό που αναπτύχθηκε στο σύστημα, παρουσία των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, είχε ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της πρότυπης καμπύλης καταβύθισης του μαγγανίου κατά μιάμιση μονάδα pH προς την όξινη περιοχή.

Η οξείδωση του μαγγανίου δεν ήταν ποσοτική, παρά την παρουσία περίσσειας οξειδωτικού μέσου. Αρχικώς, θεωρήθηκε ότι το γεγονός αυτό οφείλεται στη βραχύβια ύπαρξη των ριζών υδροξυλίου στο διάλυμα [71, 76, 77], σε συνδυασμό και με την αργή κινητική της αντίδρασης οξείδωσης του μαγγανίου [70, 138]. Εν συνεχεία, η μελέτη στράφηκε στη συμπεριφορά του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσία μετάλλων της μεταβατικής σειράς. Ιδιαίτερα, μελετήθηκε ο σίδηρος λόγω της συμμετοχής του στις αντιδράσεις Fenton [70, 71, 81, 139]:



όπου λαμβάνει χώρα η διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, παρουσία του σιδήρου ως καταλύτη. Με επισταμένη μελέτη της βιβλιογραφίας που παρατέθηκε στο σχετικό πεδίο του Κεφαλαίου 4, προέκυψε ότι το δισθενές μαγγάνιο αποτελεί μέσο κατάλυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου, όπως και τα οξείδια και υδροξείδια αυτών. Το φαινόμενο αυτό έχει εφαρμογές στους τομείς της βιολογίας και της χημικής βιομηχανίας [72, 73, 75, 140].

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία, θεωρήθηκε πως το μαγγάνιο τόσο στη δισθενή όσο και στην τρισθενή του μορφή, εντός του διαλύματος, αποτέλεσε παράγοντα καταλυτικής διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου η οποία, ως γνωστόν, ακολουθείται από σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων και δημιουργία ενδιάμεσων και λιγότερο δραστικών χημικών ενώσεων, με κυριότερες τις υπερυδροξυλικές ρίζες ($\text{HO}_2\cdot$), όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 4. Αυτή η καταλυτική δραστηριότητα εκτιμάται ότι είχε αρνητική επίδραση στην ισχύ του οξειδωτικού συστήματος και, κατ' επέκταση στην καταβύθιση ιζήματος του μαγγανίου στο διάλυμα.

Το μέγιστο ποσοστό καταβύθισης μαγγανίου στο διάλυμα, με τη μορφή του χαουσμανίτη, σημειώθηκε σε συνθήκες $\text{pH}=9,5$ με λόγο συγκεντρώσεων μαγγανίου προς οξειδωτικού μέσου $\Lambda=6/1$ και χρόνο αντίδρασης $t=6$ ώρες.

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 4, η υδρόλυση του δισθενούς μαγγανίου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υδροξειδίου του μαγγανίου $\text{Mn}(\text{OH})_2$ που καταβυθίζεται αυθόρμητα σε $\text{pH}>10$, ενώ το εξωτερικό στρώμα αυτού μετασχηματίζεται, σχεδόν απευθείας, σε χαουσμανίτη Mn_3O_4 παρουσία οξειδωτικού μέσου. Πρόκειται, λοιπόν, για ένα ίζημα το οποίο αποτελείται από χαουσμανίτη και μείγμα υδροξειδίων του μαγγανίου.

Για αυτό το μείγμα αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι δύναται να οξειδωθεί σε πυρολουσίτη παρουσία ηπιότερων οξειδωτικών μέσων, σε σχέση με τις ρίζες υδροξυλίου, ενώ σε $\text{pH}=14$ οξειδώνεται σε πυρολουσίτη, χωρίς τη βοήθεια εξωτερικού παράγοντα [9] [45, 46].

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω δεδομένα, γίνεται κατανοητό ότι η οξείδωση του μαγγανίου, προς παραγωγή ενός οξειδίου του, είναι εφικτό να συμβεί μόνο κατά τη μετάβαση του συστήματος σε ετερογενή κατάσταση, όταν δηλαδή, έχει σχηματιστεί το ιζήμα του υδροξειδίου του [70, 86]. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα δεσμευτικό για το παρόν σύστημα, καθώς φάνηκε ότι η μέγιστη δυνατή μετακίνηση της καμπύλης καταβύθισης του μαγγανίου, με το προταθέν οξειδωτικό σύστημα, ήταν μόνο κατά μία μονάδα προς την όξινη περιοχή, ενώ δεν επηρεάστηκε η τιμή pH ($\text{pH}=10$) όπου καταβυθίζεται το μέγιστο ποσοστό του μαγγανιούχου ιζήματος

Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε, στο σύστημα σημειώθηκε οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τρισθενές, με αποτέλεσμα την παραγωγή του χαουσμανίτη. Σύμφωνα και με τα παραπάνω βιβλιογραφικά δεδομένα, εκτιμήθηκε ότι η παραγωγή του χαουσμανίτη συνέβη κατά τον ίδιο τρόπο. Πιο συγκεκριμένα, το καταβυθισθέν υδροξείδιο του μαγγανίου οξειδώθηκε σε χαουσμανίτη με την οξειδωτική επίδραση των ριζών υδροξυλίου.

Το γεγονός αυτό δικαιολογεί, εν μέρει, το πειραματικό εύρημα κατά το οποίο, στο αρχικό στάδιο κάθε δοκιμής, και ενόσω το διάλυμα ήταν στην ομογενή κατάσταση με το μαγγάνιο στη δισθενή μορφή, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου παρουσίαζε ομαλή μείωση, ενώ με την έναρξη της καταβύθισης μειωνόταν ραγδαία. Αυτή η ραγδαία μείωση του οξειδωτικού μέσου ερμηνεύτηκε ως κατανάλωσή του για την οξείδωση του υδροξειδίου του μαγγανίου και το σχηματισμό του χαουσμανίτη.

Όμως, το μικρό ποσοστό του παραχθέντος ιζήματος δεν δικαιολογεί την πλήρη κατανάλωση της μεγάλης περίσσειας του οξειδωτικού μέσου, η οποία καταγράφηκε στο τέλος κάθε πειραματικής δοκιμής, τόσο στους Παραγοντικούς Σχεδιασμούς 1-3 όσο και στον πειραματικό σχεδιασμό 4. Η ερμηνεία αυτής της πειραματικής παρατήρησης δόθηκε λαμβάνοντας υπόψη τα σχετικά στοιχεία για την καταλυτική δραστηριότητα του χαουσμανίτη που αναφέρθηκαν και παραπάνω [72, 141].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, λοιπόν, εκτιμήθηκε ότι παρόλο που το οξειδωτικό μέσο βρισκόταν σε περίσσεια, ευνοήθηκαν αντιδράσεις καταλυτικής διάσπασης αυτού και σε βάρος της οξείδωσης του δισθενούς μαγγανίου, καθώς στο σύστημα οι ενεργές ρίζες υδροξυλίου εμπλέκονταν διαρκώς σε επί μέρους αντιδράσεις.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω στοιχεία, κρίθηκε μη σκόπιμη η έρευνα σε συνθήκες pH εντονότερες των ήδη ηλεγμένων στους τρεις Παραγοντικούς Σχεδιασμούς. Πιο συγκεκριμένα, περαιτέρω έρευνα στη βασική περιοχή δεν θα εξυπηρετούσε τον αρχικό στόχο της παρούσας Διατριβής που ήταν η απομάκρυνση του μαγγανίου, δια οξείδωσης, στην όξινη περιοχή ώστε να καταστεί δυνατός ο διαχωρισμός του από τα μέταλλα νικέλιο και κοβάλτιο.

Ωστόσο, για λόγους πληρότητας της έρευνας, αποφασίστηκε η πραγματοποίηση δοκιμών με βοηθητικά μέσα που εκτιμήθηκε ότι θα μπορούσαν να βελτιώσουν το αποτέλεσμα της καταβύθισης, τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά. Αυτά τα μέσα ήταν α) καταλύτης και, συγκεκριμένα, του οξειδίου του τιτανίου (TiO_2) και β) φύτρα πυρολουσίτη. Η προσθήκη του καταλύτη (TiO_2) στο σύστημα αύξησε ελάχιστα το ποσοστό οξείδωσης του μαγγανίου. Ασθενώς θετική επίδραση, επίσης, στο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου είχε και η παρουσία φύτρων πυρολουσίτη χωρίς, ωστόσο, να επηρεαστεί η οξειδωτική βαθμίδα του μαγγανίου, στο προϊόν καταβύθισης.

Ο βασικός στόχος της παρούσας πειραματικής προσέγγισης δεν επετεύχθη κι έτσι, οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τετρασθενές, με στόχο την παραγωγή πυρολουσίτη, δεν έλαβε χώρα. Ένας παράγοντας στον οποίο αποδόθηκε το αποτέλεσμα ήταν η ανεπάρκεια του παρεχόμενου οξειδωτικού δυναμικού στο σύστημα. Ενώ οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου αποτελούν το δεύτερο, κατά σειρά ισχύος, οξειδωτικό μέσο μετά από το φθόριο, λόγω της ιδιαιτερότητας του υπό μελέτη συστήματος, δεν ευνοήθηκε η παραγωγή του πυρολουσίτη παρουσία τους. Πιο συγκεκριμένα, η μέτρηση της τιμής του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής γινόταν καθ' όλη τη διάρκεια εξέλιξης κάθε πειραματικής δοκιμής. Σε κάθε περίπτωση παρατηρήθηκε ότι η τιμή του δυναμικού παρουσίαζε αστάθεια, κυμαινόμενη σε εύρος χαμηλότερο της απαιτούμενης τιμής για την οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τετρασθενές. Αυτή η πειραματική παρατήρηση συνάδει με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, για τη συμπεριφορά του οξειδωτικού μέσου στο σύστημα.

Επιπλέον, είναι, ίσως, σημαντικό να αναφερθεί και μία επισήμανση του Ardon [70] για ορισμένα συστήματα. Αναφέρει ότι σημαντικός αριθμός αντιδράσεων, κυρίως οξειδοαναγωγικής φύσης, συχνά παρουσιάζει χαρακτηριστική αδυναμία ως προς την εξέλιξη και περάτωσή τους. Κι ενώ οι αντιδράσεις αυτές φαίνεται να ευνοούνται από θερμοδυναμικής σκοπιάς, όπως συνέβη και με το παρόν σύστημα, πρακτικώς δεν εξελίσσονται, θεωρώντας ότι οφείλεται στις υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις του εκάστοτε συστήματος.

7

Εξαγωγή του μαγγανίου με οργανικούς διαλύτες και διαχωρισμός του από τα χρήσιμα μέταλλα με αμμωνιακή εκχύλιση ιζήματος μεικτών υδροξειδίων – Πειραματική προσέγγιση

7.1 Γενικά

Η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες αποτελεί μία από τις πιο επιτυχημένες μεθόδους ανάκτησης μετάλλων, όπως του νικελίου, κοβαλτίου και χαλκού ενώ, έχει εφαρμοστεί σε πειραματικό και βιομηχανικό επίπεδο για την ανάκτηση του μαγγανίου από διαλύματα εκχύλισης μαγγανιούχων κονδύλων.

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, η μέθοδος HELLAS που αποτελεί προϊόν μελέτης των ερευνητών του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, προτείνει δύο διαγράμματα ροής για την υδρομεταλλουργική παραγωγή νικελίου και κοβαλτίου, το πρώτο εκ των οποίων περιλαμβάνει τη χρήση οργανικών διαλυτών. Στο πλαίσιο της προσπάθειας για την αντιμετώπιση και του θέματος του παραμένοντος μαγγανίου στο μεταλλοφόρο διάλυμα νικελίου και κοβαλτίου, διαμορφώθηκε η δεύτερη πειραματική προσέγγιση απομάκρυνσης του μαγγανίου που, επίσης στηρίχτηκε στη μέθοδο εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες και παρουσιάζεται στο παρόν κεφάλαιο.

7.2 Σχεδιασμός και ανάλυση της πειραματικής προσέγγισης

Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση-σχέδιο απομάκρυνσης του μαγγανίου, προτάθηκε η συνέχιση του Διαγράμματος Ροής νο.1 της μεθόδου HELLAS (Κεφάλαιο 3), το οποίο περιλαμβάνει, αρχικώς, το διαχωρισμό του νικελίου από τα μέταλλα κοβάλτιο, μαγγάνιο και μαγνήσιο, τα οποία δεσμεύονται από τον οργανοφωσφινικό εξαγωγέα Cyanex 272. Στη συνέχεια, ακολουθεί η απόγυμνωση της φορτωμένης οργανικής φάσης, με τα δεσμευμένα μέταλλα να μεταφέρονται στην υδατική φάση. Έτσι, δημιουργείται ένα νέο μεταλλοφόρο διάλυμα κοβαλτίου, μαγγανίου και μαγνησίου που αποτέλεσε και το αντικείμενο του ενδιαφέροντος στη φάση αυτή.

Προτάθηκε, λοιπόν, η χρήση του θειοφωσφινικού εξαγωγέα Cyanex 302 για τη δέσμευση του κοβαλτίου και του μαγγανίου αφήνοντας, ως μεταλλική ακαθαρσία, το μαγνήσιο στην υδατική φάση, με τελικό στόχο την παραλαβή ενός καθαρού διαλύματος κοβαλτίου-μαγγανίου, μετά την απογύμνωση της φορτωμένης οργανικής φάσης. Για το συγκεκριμένο διμεταλλικό διάλυμα, αποφασίστηκε η σταδιακή εξουδετέρωσή του με σκοπό την παραλαβή των μετάλλων σε ίζημα, υπό μορφή υδροξειδίων.

Για το τελικό στάδιο διαχωρισμού του μαγγανίου από το κοβάλτιο, προτάθηκε η εκχύλιση του ιζήματος με διάλυμα αμμωνιακής σύστασης. Η πρόταση αυτή στηρίχτηκε στη δυνατότητα εκλεκτικής αναδιάλυσης του κοβαλτίου από το καταβυθισθέν ίζημα, στοιχείο το οποίο εντοπίστηκε κατά τη βιβλιογραφική έρευνα.

Για την πειραματική προσέγγιση αυτού του σχεδίου απομάκρυνσης εκτελέστηκε μικρός αριθμός πειραματικών δοκιμών σε συνθετικό διάλυμα όμοιας σύστασης με πραγματικό διάλυμα εκχύλισης ελληνικών λατεριτών, ώστε να στοιχειοθετηθεί η γενική εικόνα της συμπεριφοράς του συστήματος. Ωστόσο, το κύριο σώμα των πειραματικών δοκιμών εκτελέστηκε με πραγματικά διαλύματα. Η εκτέλεση δοκιμών χρησιμοποιώντας πραγματικά διαλύματα αποφασίστηκε με γνώμονα τον εντοπισμό και την αντιμετώπιση πιθανών προβλημάτων που δεν συναντώνται στα συνθετικά διαλύματα και, κατ' επέκταση, τη δυνατότητα αξιολόγησης μεθόδου ως προς την επιτυχημένη ή μη, εφαρμογή της. Το γεγονός αυτό επρόκειτο να αποτελέσει και το κριτήριο για την άμεση ενσωμάτωση της νέας διαδικασίας στο συνολικό κύκλωμα της μεθόδου HELLAS.

Η βασική προϋπόθεση για την πρωτοτυπία της προτεινόμενης πειραματικής προσέγγισης απομάκρυνσης του μαγγανίου πληρείται και στα δύο βασικά στάδια αυτής. Πιο συγκεκριμένα, για το διαχωρισμό μαγγανίου-κοβαλτίου είναι γνωστή μόνο η χρήση του οργανικού εξαγωγέα DE2HPA και μάλιστα, με όχι ικανοποιητικά αποτελέσματα εξαιτίας της συνεξαγωγής κοβαλτίου. Το ίζημα που προκύπτει από καταβύθιση των ανωτέρω μετάλλων, προέρχεται από εξουδετέρωση με σύνηθες αντιδραστήριο εξουδετέρωσης και όχι με υδρόθειο προς παραγωγή σουλφιδίων ή διάλυμα αμμωνίας. Το τελευταίο χρησιμοποιείται, μόνο, στο στάδιο της εκλεκτικής αναδιάλυσης του κοβαλτίου από το ίζημα, διαχωρίζοντάς το από το μαγγάνιο.

7.2.1 Προετοιμασία διαλύματος εκχύλισης

Για τις πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε διάλυμα που προήλθε από εκχύλιση ελληνικών φτωχών λατεριτών με αραιό θειικό οξύ (1M) [26] το οποίο είχε την ακόλουθη σύσταση:

Πίνακας 7.1

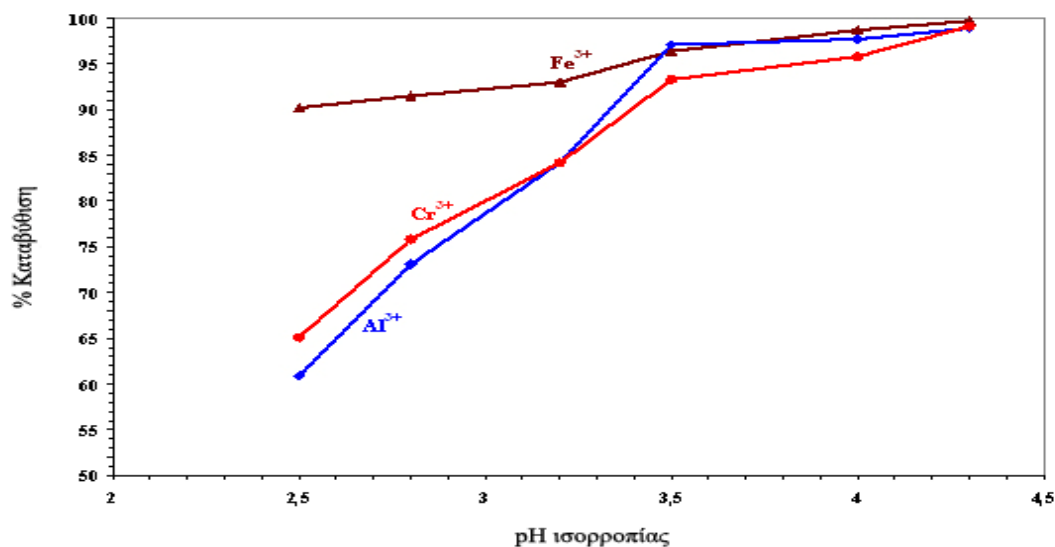
Χημική ανάλυση κυοφορούντος διαλύματος

Στοιχείο	Συγκέντρωση, g/L
Fe	23,11
Ni	4,82
Co	0,36
Al	6,06
Cr	0,98
Mg	7,95
Mn	0,91
Ca	0,15

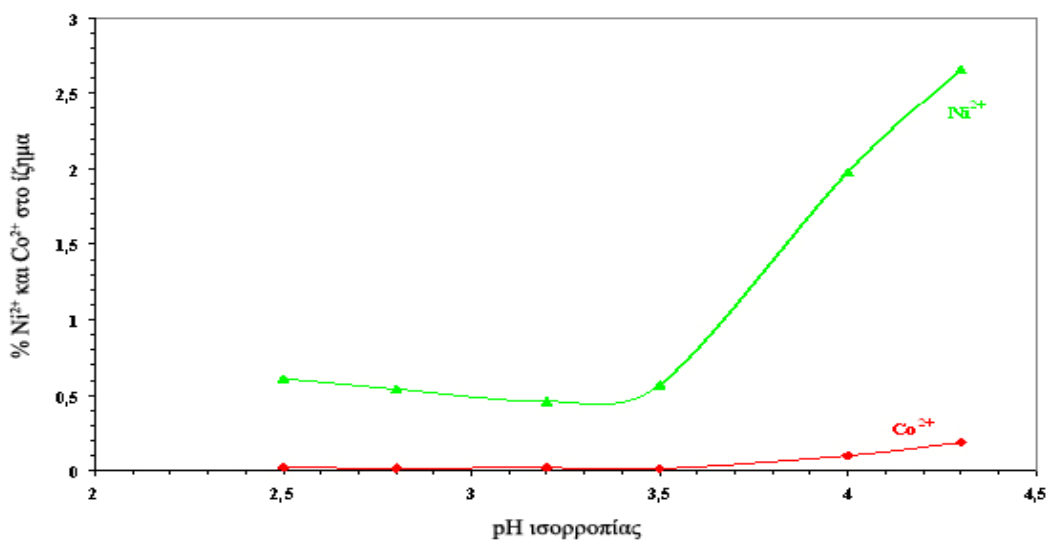
Δεδομένης της παρουσίας των μετάλλων Fe, Al και Cr στο διάλυμα εκχύλισης, έπρεπε να προηγηθεί η απομάκρυνσή τους με χημική καταβύθιση, όπως περιγράφεται στο πρώτο στάδιο επεξεργασίας του διαλύματος της μεθόδου HELLAS [28, 29, 32, 142, 143].

Εν συντομία, το στάδιο αυτό περιλαμβάνει την προεξουδετέρωση του διαλύματος σε εύρος pH 1,1-3,5 χρησιμοποιώντας πολφό CaO 20% κ.β, σε ατμοσφαιρική πίεση και

θερμοκρασία 95 °C. Τα μέταλλα Fe, Al, Cr καταβυθίζονται υπό μορφή κρυσταλλικών αλάτων τύπου ζαροσίτη-αλουνίτη, βασικής σύστασης, σε ποσοστό 99,9%, 98,9% και 99,1% αντιστοίχως. Η απώλειες σε Ni και Co είναι 3,5% και 2,0% αντιστοίχως (Σχήματα 7.2 και 7.3). Στο σημείο αυτό, το μεταλλοφόρο διάλυμα είναι, σχεδόν, πλήρως απαλλαγμένο από τα μέταλλα Fe, Al και Cr και δύναται να τροφοδοτήσει το κύκλωμα εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες.



Σχήμα 7.1. Καταβύθιση Fe, Al, Cr στο διάλυμα εκχύλισης ως βασικά άλατα ζαροσίτη-αλουνίτη



Σχήμα 7.2. Απώλειες Ni-Co στο ίζημα κατά την καταβύθιση Fe, Al, Cr ως βασικά άλατα ζαροσίτη-αλουνίτη

7.2.2 Διενέργεια προκαταρκτικών δοκιμών

Η εκτέλεση προκαταρκτικών δοκιμών, όπως και για την πρώτη πειραματική προσέγγιση που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 6, αποτέλεσε το πρώτο σημαντικό στάδιο για τη γενική επισκόπηση της συμπεριφοράς του προτεινόμενου συστήματος εξαγωγής του μαγγανίου. Με επισταμένη μελέτη των βιβλιογραφικών δεδομένων προτάθηκαν, προς μελέτη, παράγοντες που κρίθηκαν ότι δύνανται να επηρεάσουν το μηχανισμό εξαγωγής του μαγγανίου με οργανικούς διαλύτες αλλά και τα στάδια καταβύθισης του μεικτού ιζήματος και της εκλεκτικής αναδιάλυσής του. Με την πραγματοποίηση των προκαταρκτικών δοκιμών, επελέγησαν εκείνοι οι παράγοντες των οποίων η επίδραση κρίθηκε σημαντική για την εξέλιξη της κάθε μοναδιαίας διεργασίας, καθώς και τα όρια μεταβολής των τιμών τους. Επισημαίνεται ότι στο πλαίσιο αυτών των δοκιμών, χρησιμοποιήθηκε συνθετικό διάλυμα αλλά και πραγματικό διάλυμα εκχύλισης, γεγονός που έπαιξε καθοριστικό ρόλο ιδιαίτερα στο ζήτημα του καθορισμού του εύρους τιμών μελέτης των παραγόντων.

Με βάση τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραματικών δοκιμών, σχεδιάστηκε το κύριο σώμα των δοκιμών, χρησιμοποιώντας Παραγοντικό Σχεδιασμό, για τους λόγους που επεξηγήθηκαν στην παράγραφο 6.2.2. Οι παράγοντες που επελέγησαν προς μελέτη για κάθε μοναδιαία διεργασία και τα σχετικά όρια τιμών τους, παρατίθενται σε επόμενες παραγράφους κατά την ανάλυση των αντίστοιχων Παραγοντικών Σχεδιασμών. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων έγινε χρησιμοποιώντας, επίσης, Παραγοντική Ανάλυση.

7.2.3 Χημικά αντιδραστήρια και πειραματική διάταξη

7.2.3.1 Πειραματικές δοκιμές με τη μέθοδο εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες

Κατόπιν του σταδίου της προεξουδετέρωσης που περιγράφηκε στην παράγραφο 7.2.1, το κυοφορούν διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές είχε την ακόλουθη σύσταση

$$\text{Ni}^{2+} = 3,64 \text{ g/l}, \text{Co}^{2+} = 0,36 \text{ g/l}, \text{Mn}^{2+} = 0,91 \text{ g/l} \text{ και } \text{Mg}^{2+} = 7,95 \text{ g/l}$$

Η παραμένουσα ποσότητα των Fe^3 , Al^{3+} και Cr^{3+} ήταν 30 ppm, 200 ppm και 50 ppm, αντιστοίχως. Η οριστική απομάκρυνση των μετάλλων αυτών επιτεύχθηκε με νέα εξουδετέρωση του διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και pH=5 με τη χρήση

διαλύματος NaOH 5M.

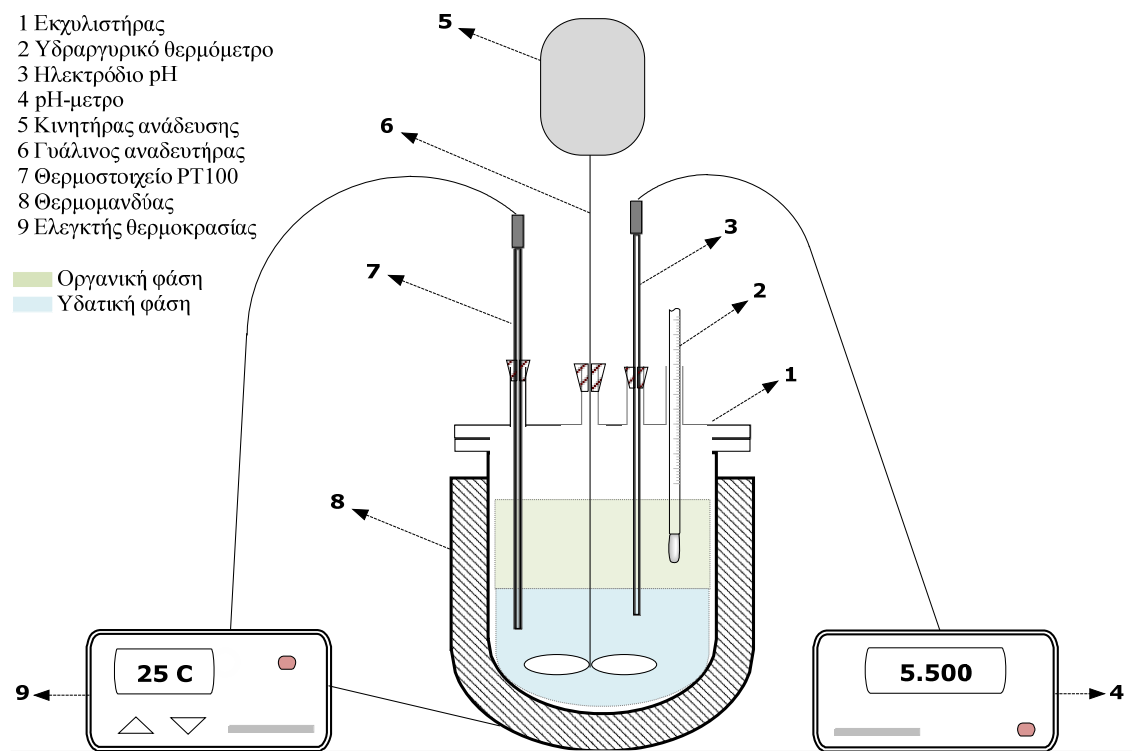
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τα διαδοχικά στάδια της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες ήταν οι οργανικοί εξαγωγείς Cyanex 272 και 302, η κηροζίνη ως διαλυτικό μέσο και ο τροποποιητής φάσης TBP. Στον Πίνακα 7.2 αναφέρονται αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των αντιδραστηρίων:

Πίνακας 7.2

Ιδιότητες των αντιδραστηρίων στις δοκιμές εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες

Οργανικοί εξαγωγείς			
Cyanex 272 (Cyanamid Canada)		Cyanex 302 (Cytec Holland)	
Μοριακό Βάρος	290 gr/mol	Μοριακό Βάρος	306 gr/mol
Πυκνότητα (24°C)	0,92 gr/cm ³	Πυκνότητα (24°C)	0,93 gr/cm ³
Σημείο πήξης	-32°C	Σημείο πήξης	-20 °C
Σημείο ανάφλεξης	108 °C	Σημείο ανάφλεξης	>96 °C
Ιξώδες (25°C)	142 cps	Ιξώδες (25°C)	195 cps
Διαλυτότητα στο νερό	38 μg/l	Διαλυτότητα στο νερό	3000 μg/l
Διαλυτικό μέσο		Τροποποιητής φάσης	
Kerosene (Sigma-Aldrich)		TriButil Phosphate TBP (Fluka)	
Μοριακό Βάρος	123 gr/mol	Μοριακό Βάρος	266,32 gr/mol
Πυκνότητα (20°C)	0,77-0,80 gr/cm ³	Πυκνότητα (20°C)	0,976 gr/cm ³
Σημείο πήξης	-50 °C	Σημείο πήξης	-30 °C
Σημείο ανάφλεξης	52 °C	Σημείο ανάφλεξης	110 °C
Ιξώδες (20°C)	35 cps	Ιξώδες (20°C)	22 cps
Διαλυτότητα στο νερό	0,08%	Διαλυτότητα στο νερό	0,02%

Όλες οι πειραματικές δοκιμές που αφορούσαν στο στάδιο της εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες διενεργήθηκαν σε υάλινο κυλινδρικό εκχυλιστήρα 500ml ο οποίος διέθετε υάλινο κάλυμμα με 5 ανοίγματα για την εισαγωγή υάλινου αναδευτήρα, θερμομέτρου ελέγχου της θερμοκρασίας αντίδρασης, ηλεκτροδίου του πεχαμέτρου και τέλος για την εισαγωγή διαλυμάτων ή λήψη δειγμάτων (Σχήμα 7.3).



Σχήμα 7.3. Πειραματική διάταξη δοκιμών εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες, καταβύθισης και εκλεκτικής αναδιάλυσης ιζήματος

Ο εκχυλιστήρας ήταν τοποθετημένος σε θερμομανδύα ο οποίος διέθετε σύστημα παροχής ισχύος με δυνατότητα θέρμανσης του συστήματος. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας και η διατήρησή της σε επιθυμητά επίπεδα γινόταν με ειδική συσκευή αυτόματης ρύθμισης θερμοκρασίας του οίκου Fison Scientific Apparatus.

Η ανάδευση των διαλυμάτων γινόταν με τη βοήθεια κινητήρα ανάδευσης του οίκου Heidolph με δυνατότητα επίτευξης 8-2000 στροφών / λεπτό. Ο υάλινος αναδευτήρας, ο οποίος ήταν προσαρμοσμένος στον κινητήρα ανάδευσης, ήταν προϊόν ειδικής κατασκευής έχοντας διπλά πτερύγια με την περιστροφή των οποίων εξασφαλιζόταν η βέλτιστη δυνατή ανάμειξη των δύο φάσεων.

Ο έλεγχος του pH κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών γινόταν με ηλεκτρόδιο συνεχούς μέτρησης pH του οίκου Hamilton, κατασκευασμένο με ειδικές προδιαγραφές για χρήση σε οργανικά διαλύματα και πεχάμετρο άμεσης ανάγνωσης, τύπου 713, του οίκου Metrohm. Η ακρίβεια στη μέτρηση του pH κατά την πειραματική πρακτική είχε ιδιαίτερη βαρύτητα καθώς ήταν αναγκαία η σταθεροποίηση του στην τιμή όπου θα πραγματοποιούταν η πλήρης εξαγωγή του μετάλλου (pH ισορροπίας). Για το σκοπό αυτό,

χρησιμοποιήθηκαν άλλες δύο συσκευές, συνδεδεμένες εν σειρά με το πεχάμετρο: ο ρυθμιστής pH τύπου Impulsomat 614 και ο αυτόματος δοσομέτρης Dosimat 664, αμφότερα του οίκου Metrohm. Μέσω αυτού το συστήματος καθίστατο εφικτή η ρύθμιση του pH στο διάλυμα με σταδιακή και ορισμένη προσθήκη του μέσου εξουδετέρωσης, το οποίο ήταν πυκνό NaOH ώστε να αποφευχθεί η μεταβολή του όγκου της υδατικής φάσης.

Ο διαχωρισμός των δύο φάσεων γινόταν με τη χρήση υάλινων διαχωριστικών χοανών 500 ml με σκοπό την ανάλυση της υδατικής φάσης, μετά την αντίδραση εξαγωγής. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων στην υδατική φάση, σε κάθε πειραματική δοκιμή, έγινε Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης, με συσκευή του οίκου Perkin –Elmer, τύπου 4100.

7.2.3.2 Πειραματικές δοκιμές καταβύθισης μεικτού ιζήματος υδροξειδίων του κοβαλτίου και του μαγγανίου

Οι δοκιμές αυτές διεξήχθησαν, επίσης, στην ανωτέρω διάταξη (Σχήμα 7.3), αντικαθιστώντας το αρχικό ηλεκτρόδιο με ένα τύπου 465-50-T-S7 Combination ειδικά σχεδιασμένο για πολφούς, του οίκου Mettler-Toledo. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από την αναγέννηση της οργανικής φάσης (Cyanex 302) και περιείχε μόνο τα μέταλλα μαγγάνιο και κοβάλτιο, σε συγκεντρώσεις 5,3 g/l και 10,5 g/l, αντιστοίχως, κατόπιν πύκνωσης.

Η αύξηση της τιμής του pH στην προκαθορισμένη τιμή ισοροπίας γινόταν σταδιακά, με προσθήκη του μέσου εξουδετέρωσης που και σε αυτή την περίπτωση ήταν διάλυμα NaOH 5M.

7.2.3.3 Πειραματικές δοκιμές εκλεκτικής εκχύλισης του μεικτού ιζήματος υδροξειδίων προς ανάκτηση του κοβαλτίου

Οι πειραματικές δοκιμές εκχύλισης διεξήχθησαν σε ατμοσφαιρική πίεση, στην ίδια πειραματική διάταξη, χωρίς να αντικατασταθεί το ηλεκτρόδιο 465-50-T-S7 Combination του οίκου Mettler-Toledo. Το μεικτό ιζήμα υδροξειδίων μαγγανίου-κοβαλτίου που προέκυψε από το στάδιο της καταβύθισης εκχυλίστηκε με διάλυμα $\text{NH}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{CO}_3$ ορισμένης συγκέντρωσης, το οποίο παρασκευάστηκε με τα αντιδραστήρια:

- ✓ Διάλυμα αμμωνίας *Ammonia Solution p.a 25%* του οίκου Merck με πυκνότητα 0,91 kg/l
- ✓ Ανθρακικό αμμώνιο, *Ammonium Carbonate p.a* (NH₄)₂CO₃ του οίκου LachNer με M.B 96,06g/ mol

7.2.4 Πειραματική διαδικασία

Στις δοκιμές με τους οργανικούς διαλύτες, το μεταλλοφόρο διάλυμα διοχετευόταν στο σφαιρικό αντιδραστήρα εκχύλισης, μέσω μίας εκ των οπών που διέθετε στο καπάκι του και ξεκινούσε αμέσως η ανάδυσή του. Σε κάθε δοκιμή καταγραφόταν η αρχική τιμή του pH και κατόπιν, ρυθμιζόταν η θερμοκρασία του διαλύματος ανάλογα με τις προδιαγραφές της πειραματικής δοκιμής. Μόλις εξασφαλιζόταν η σωστή θερμοκρασία του μεταλλοφόρου διαλύματος, γινόταν η προσθήκη της οργανικής φάσης στον εκχυλιστήρα και, ετίθετο σε εφαρμογή το σύστημα σταδιακής προσθήκης του μέσου εξουδετέρωσης, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή pH ισορροπίας της αντίδρασης εξαγωγής. Σε αυτή την τιμή pH πραγματοποιούταν η εξαγωγή των μετάλλων, για προκαθορισμένο χρόνο. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού, σταματούσε η ανάδευση και το σύστημα αφηνόταν λίγα λεπτά, έως ότου αποκατασταθεί η ηρεμία μεταξύ των δύο φάσεων. Κατόπιν, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το διάλυμα διοχετευόταν σε διαχωριστική χοάνη ώστε να καταστεί δυνατός ο διαχωρισμός της υδατικής από την οργανική φάση.

Για τις πειραματικές δοκιμές της καταβύθισης του μεικτού ιζήματος υδροξειδίων κοβαλτίου-μαγγανίου, τα αρχικά στάδια της πειραματικής διαδικασίας ήταν, περίπου, ίδια με τα προαναφερθέντα. Μετά την εισαγωγή του διαλύματος στο σφαιρικό εκχυλιστήρα, μετρούνταν το pH και κατόπιν θερμαινόταν, ανάλογα με τις προδιαγραφές της δοκιμής.

Κατόπιν γινόταν, σταδιακά, η προσθήκη του μέσου εξουδετέρωσης έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή pH. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι, κατά τη διαδικασία της καταβύθισης, το ποσοστό αύξησης της τιμής του pH διατηρούνταν κατά το δυνατό, σταθερό, προκειμένου να ελέγχεται ο υπερκορεσμός και κατά συνέπεια, να αποφευχθεί ο σχηματισμός άμορφου ιζήματος. Στο τέλος κάθε πειραματικής δοκιμής το περιεχόμενο του αντιδραστήρα οδηγούνταν σε διήθηση προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός υγρών-στερεών. Η προκύπτουσα πάστα υποβαλλόταν σε πλύσεις με νερό και κατόπιν παρέμενε επί 24ώρου σε φούρνο ξήρανσης σε θερμοκρασία 110 °C.

Τέλος, και οι πειραματικές δοκιμές εκχύλισης του μεικτού ιζήματος υδροξειδίων έλαβαν χώρα στην ίδια διάταξη, όπως αναφέρθηκε ήδη. Αρχικώς, στο εκχυλιστήρα διοχετευόταν το διάλυμα εκχύλισης αμμωνιακής σύστασης με καθορισμένη συγκέντρωση, σύμφωνα με τις προδιαγραφές της δοκιμής. Κατόπιν ξεκινούσε η ανάδυσή του και, με προσοχή, γινόταν η προσθήκη του ιζήματος. Κατά την εξέλιξη της πειραματικής δοκιμής, η ταχύτητα ανάδυσσης διατηρούνταν σταθερή προκειμένου να διασφαλιστεί η αιώρηση των σωματιδίων. Με το πέρας των πειραματικών δοκιμών το περιεχόμενο του αντιδραστήρα οδηγούνταν σε διήθηση προκειμένου να γίνει ο διαχωρισμός υγρών στερεών. Το προκύπτον υπόλειμμα υποβαλλόταν σε πλύσεις με νερό και κατόπιν παρέμενε επί 24ώρου σε φούρνο ξήρανσης σε θερμοκρασία 110 °C.

7.3 Παραγοντικός Σχεδιασμός N^o 1

Το αρχικό στάδιο του προτεινόμενου σχεδίου απομάκρυνσης του μαγγανίου από το μεταλλοφόρο διάλυμα περιέλαβε τη χρήση του οργανικού εξαγωγέα Cyanex 272 για το διαχωρισμό του μαγγανίου από το νικέλιο. Κατά την επαφή του οργανικού διαλύτη με το διάλυμα, δεσμευόταν το μαγγάνιο, το κοβάλτιο και το μαγνήσιο στην οργανική φάση, αφήνοντας το νικέλιο στην υδατική φάση. Ο στόχος, στην παρούσα φάση, ήταν να επιτευχθεί ο βέλτιστος δυνατός διαχωρισμός μεταξύ νικελίου και των υπολοίπων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου και του μαγγανίου, διαμορφώνοντας τις συνθήκες πειραματισμού με την επιλογή των κατάλληλων παραγόντων.

Προκειμένου να μελετηθούν λεπτομερώς οι επιλεγμένοι παράγοντες και να προσδιοριστούν όλες οι επιδράσεις και οι αλληλεπιδράσεις τους στο υπό μελέτη σύστημα, χρησιμοποιήθηκε ένας Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός δύο επιπέδων, ο οποίος αναλύεται στον Πίνακα 7.3.

Πίνακας 7.3

Παραγοντικός Σχεδιασμός N°1 – Πειραματικές συνθήκες

Δοκιμή	Μεταβλητές προς μελέτη			Κωδικός δοκιμής
	A	B	C	
1	-	-	-	1
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Η επιλογή των παραγόντων και τα επίπεδα τιμών τους βασίστηκε σε δεδομένα που είχαν παραχθεί στο πλαίσιο προηγούμενης ερευνητικής δραστηριότητας του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας [89] αλλά και στα αποτελέσματα των προκαταρκτικών δοκιμών. Οι παράγοντες που επιλέχθηκαν να μελετηθούν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4.

Πίνακας 7.4

Παραγοντικός Σχεδιασμός N°1- Ελάχιστα και μέγιστα επίπεδα τιμών των παραγόντων

Παράγοντας	Μεταβλητή	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες
A	pH ισορροπίας του διαλύματος	5,0	5,5	Μονάδες pH
B	Θερμοκρασία	25	40	°C
C	Συγκέντρωση οργανικού διαλύτη Cyanex 272 στην Ο.Φ	15	20	% κ.ο

Μεγέθη τα οποία θεωρήθηκαν ως παράμετροι στον παρόντα Παραγοντικό Σχεδιασμό, με βάση δεδομένα από προηγούμενη ερευνητική δραστηριότητα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας [89] ήταν:

- Η ταχύτητα ανάδευσης 1200 στροφές/λεπτό
- Η συγκέντρωση του τροποποιητή φάσης 5%
- Ο πειραματικός χρόνος 15 min

Ο σχεδιασμός αυτός περιλαμβάνει όλους τους δυνατούς συνδυασμούς τιμών των μελετώμενων παραγόντων. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 7.4, δεν υπάρχουν δοκιμές με ίδιες πειραματικές συνθήκες. Επισημαίνεται, ακόμα, ότι οι δοκιμές εκτελέστηκαν με τυχαία σειρά.

Όλες οι δοκιμές εκτελέστηκαν με επανάληψη προκειμένου να προσδιοριστεί το πειραματικό σφάλμα και, κατά συνέπεια, οι στατιστικώς σημαντικές επιδράσεις των παραγόντων στο πειραματικό αποτέλεσμα, που ονομάζεται απόκριση. Στον παρόντα Παραγοντικό Σχεδιασμό οι μελετώμενες αποκρίσεις ήταν το ποσοστό εξαγωγής, από το διάλυμα, για καθένα από τα μέταλλα μαγγάνιο, κοβαλτίο και μαγνήσιο δηλαδή, εκείνων των μετάλλων που διαχωρίστηκαν από το νικέλιο. Επισημαίνεται, ακόμα, ότι οι αντιδράσεις εξαγωγής ολοκληρώνονταν στο δεδομένο πειραματικό χρόνο ενώ ο διαχωρισμός των φάσεων ήταν άμεσος.

7.3.1 Αποτελέσματα εξαγωγής μαγγανίου, κοβαλτίου και μαγνησίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272

Στο σημείο αυτό παρατίθενται οι σχετικοί πίνακες στους οποίους αναφέρονται τα ποσοστά εξαγωγής, στην οργανική φάση, του μαγγανίου, του κοβαλτίου και του μαγνησίου αλλά και οι παραμένουσες συγκεντρώσεις τους στην υδατική φάση, προκειμένου να γίνει μια πρώτη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των πειραματικών δοκιμών του 1^{ου} Παραγοντικού Σχεδιασμού.

Πίνακας 7.5

Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών εξαγωγής μαγγάνιου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272 στον 1^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό ($C_{αρχ.Μn} = 0,91$ g/l)

Πειραματικός συνδυασμός	Συγκέντρωση παραμένουτος Mn^{2+} στην υδατική φάση (g/l)			Εξαγωγή Mn^{2+} στην οργανική φάση (%)		
	I	II	M.O	I	II	M.O
$a_0b_0c_0$	0,003	0,006	0,005	99,62	99,31	99,47
$a_1b_0c_0$	0,006	0,005	0,006	99,29	99,49	99,39
$a_0b_1c_0$	0,007	0,006	0,007	99,21	99,34	99,28
$a_1b_1c_0$	0,005	0,004	0,005	99,49	99,51	99,50
$a_0b_0c_1$	0,004	0,005	0,005	99,51	99,41	99,46
$a_1b_0c_1$	0,004	0,006	0,005	99,60	99,36	99,48
$a_0b_1c_1$	0,005	0,005	0,005	99,42	99,40	99,41
$a_1b_1c_1$	0,004	0,003	0,004	99,60	99,62	99,61

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.5 παρατηρείται ότι το μαγγάνιο έχει εξαχθεί σχεδόν πλήρως στην οργανική φάση. Στους Πίνακες 7.6 και 7.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την εξαγωγή του κοβαλτίου και του μαγνησίου, αντιστοίχως.

Πίνακας 7.6

Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών εξαγωγής κοβαλτίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272 στον 1^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό ($C_{αρχ.Co} = 0,36$ g/l)

Πειραματικός συνδυασμός	Συγκέντρωση παραμένουτος Co^{2+} στην υδατική φάση (ppm)			Εξαγωγή Co^{2+} στην οργανική φάση (%)		
	I	II	M.O.	I	II	M.O.
$a_0b_0c_0$	6,80	7,74	7,27	98,11	97,85	97,98
$a_1b_0c_0$	6,41	6,84	6,62	98,22	98,10	98,16
$a_0b_1c_0$	9,36	8,28	8,82	97,40	97,70	97,55
$a_1b_1c_0$	6,16	6,88	6,52	98,29	98,09	98,19
$a_0b_0c_1$	7,56	8,28	7,92	97,90	97,70	97,80
$a_1b_0c_1$	6,41	8,93	7,67	98,22	97,52	97,87
$a_0b_1c_1$	7,49	7,06	7,27	97,92	98,04	97,98
$a_1b_1c_1$	4,46	5,04	4,75	98,76	98,60	98,68

Με μια πρώτη εξέταση των αποτελεσμάτων, γίνεται φανερό ότι και τα μέταλλα αυτά εξήχθησαν στην οργανική φάση, σε μεγάλα ποσοστά. Επισημαίνεται, τέλος, ότι το μέγιστο ποσοστό συνεξαγωγής του νικελίου στην οργανική φάση, δεν ξεπέρασε το 11%.

Πίνακας 7.7

Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών εξαγωγής μαγνησίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272 στον 1^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό ($C_{αρχ.Μg} = 7,95 \text{ g/l}$)

Πειραματικός συνδυασμός	Συγκέντρωση παραμένουτος Mg^{2+} στην υδατική φάση (g/l)			Εξαγωγή Mg^{2+} στην οργανική φάση (%)		
	I	II	M.O.	I	II	M.O.
$a_0b_0c_0$	1,03	0,98	1,00	87,10	87,70	87,40
$a_1b_0c_0$	0,95	0,84	0,89	88,11	89,49	88,80
$a_0b_1c_0$	0,81	0,96	0,89	89,75	87,95	88,85
$a_1b_1c_0$	0,84	0,86	0,85	89,44	89,18	89,31
$a_0b_0c_1$	0,17	0,14	0,15	97,91	98,21	98,06
$a_1b_0c_1$	0,17	0,11	0,14	97,87	98,58	98,23
$a_0b_1c_1$	0,24	0,21	0,23	96,92	97,32	97,12
$a_1b_1c_1$	0,13	0,10	0,11	98,33	98,79	98,56

Ακολούθως, παρατίθενται οι πίνακες που παρουσιάζουν την ανάλυση Yate's και ανάλυση διακύμανσης στα ποσοστά εξαγωγής του μαγγανίου, του κοβαλτίου και του μαγνησίου που, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, αποτελούν τις υπό μελέτη αποκρίσεις στον παρόντα Παραγοντικό Σχεδιασμό.

Πίνακας 7.8

Παραγοντικός Σχεδιασμός N°1. Ανάλυση Yate's και ανάλυση διακύμανσης

Απόκριση: % Εξαγωγή Mn²⁺ με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Εξαγωγή Mn ²⁺ στην Ο.Φ.	Ανάλυση Yate's						Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's			Διαιρέτης (4)	Επιδράσεις (5)	Ταυτοποίηση (6)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=8	Σημαντικότητα α=0,01
		(1)	(2)	(3)						
1	99,47 ±0,08	198,86	397,63	795,59	8	99,45 ±0,3	M.T			
a	99,39 ±0,08	198,78	397,96	0,37	4	0,09 ±0,06	A	1,57	3,36	ΣΜΣ
b	99,28 ±0,08	198,94	0,15	0,00	4	0,00 ±0,06	B	0,00	3,36	ΣΜΣ
ab	99,50 ±0,08	199,02	0,22	0,48	4	0,12 ±0,06	AB	2,03	3,36	ΣΜΣ
c	99,46 ±0,08	-0,08	-0,08	0,33	4	0,08 ±0,06	C	1,40	3,36	ΣΜΣ
ac	99,48 ±0,08	0,22	0,08	0,07	4	0,02 ±0,06	AC	0,30	3,36	ΣΜΣ
bc	99,41±0,08	0,02	0,30	0,16	4	0,04 ±0,06	BC	0,68	3,36	ΣΜΣ
abc	99,61 ±0,08	0,20	0,18	-0,12	4	-0,03 ±0,06	ABC	-0,51	3,36	ΣΜΣ

ΣΜΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

7.3.1.1 Μελέτη της απόκρισης εξαγωγής μαγγανίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.8 στον οποίο παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Yate's και ανάλυσης διακύμανσης για την απόκριση της εξαγωγής του μαγγανίου παρατηρείται, εν πρώτοις, ότι είναι δυνατή η σχεδόν πλήρης εξαγωγή του μαγγανίου με το Cyanex 272, προσεγγίζοντας το 99,6%. Επιπροσθέτως, παρατηρείται ότι καμία επίδραση των παραγόντων A, B και C, όπως επίσης και αλληλεπίδραση αυτών, δεν είναι στατιστικώς σημαντική στην τελική ποσοστιαία εξαγωγή του ανωτέρω μετάλλου από το διάλυμα εκχύλισης των ελληνικών λατεριτών, με τον οργανικό εξαγωγέα Cyanex 272 στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99% και μέσα στα καθορισμένα όρια τιμών των τιμών των παραγόντων.

Το γεγονός ότι δεν υπάρχουν στατιστικώς σημαντικές επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις σημαίνει ότι οι παράγοντες A,B και C δρουν ανεξάρτητα και επομένως, οι αντίστοιχες κύριες επιδράσεις μπορούν να ερμηνευτούν ξεχωριστά η μία από την άλλη. Επίσης, το γεγονός ότι καμία κύρια επίδραση δεν βρέθηκε στατιστικώς σημαντική σημαίνει ότι αύξηση των τιμών των παραπάνω παραγόντων από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο, δεν επιφέρει καμία αλλαγή στην τιμή της απόκρισης.

Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι οποιοσδήποτε συνδυασμός πειραματικών συνθηκών στο καθορισμένο εύρος τιμών των παραγόντων, εξασφαλίζει τη μέγιστη τελική ποσοστιαία εξαγωγή του μαγγανίου.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι τα ευρήματα αυτά επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών δοκιμών.

Πίνακας 7.9

Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν^ο1- Ανάλυση Yate's και ανάλυση διακύμανσης

Απόκριση: % Εξαγωγή Co²⁺ με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Εξαγωγή Co ²⁺ στην Ο.Φ.	Ανάλυση Yate's						Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's			Διαιρέτης (4)	Επιδράσεις (5)	Ταυτοποίηση (6)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=8	Σημαντικότητα α=0,01
		(1)	(2)	(3)						
1	97,98 ±0,15	196,14	391,88	784,21	8	98,03 ±0,05	M.T			
a	98,16 ±0,15	195,74	392,33	1,59	4	0,40 ±0,11	A	3,61	3,36	ΣΣ
b	97,55 ±0,15	195,67	0,82	0,59	4	0,15 ±0,11	B	1,34	3,36	ΣΜΣ
ab	98,19 ±0,15	196,66	0,77	1,09	4	0,27 ±0,11	AB	2,48	3,36	ΣΜΣ
c	97,80 ±0,15	0,18	-0,40	0,45	4	0,11 ±0,11	C	1,02	3,36	ΣΜΣ
ac	97,87 ±0,15	0,64	0,99	-0,05	4	-0,01±0,11	AC	-0,11	3,36	ΣΜΣ
bc	97,98 ±0,15	0,07	0,46	1,39	4	0,35 ±0,11	BC	3,16	3,36	ΣΜΣ
abc	98,68 ±0,15	0,70	0,63	0,17	4	0,04 ±0,11	ABC	0,39	3,36	ΣΜΣ

ΣΣ: Στατιστικώς Σημαντική επίδραση

ΣΜΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

7.3.1.2 Μελέτη της απόκρισης εξαγωγής κοβαλτίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272

Στον Πίνακα 7.9 παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Yate's και ανάλυσης διακύμανσης για την απόκριση της εξαγωγής του κοβαλτίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272. Κατόπιν μελέτης των σχετικών αποτελεσμάτων, διαπιστώνεται ότι η κύρια επίδραση του παράγοντα A είναι στατιστικώς σημαντική, ενώ αμφότεροι οι παράγοντες B και C δεν εμφανίζουν στατιστικώς σημαντικές κύριες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στην τελική ποσοστιαία εξαγωγή του κοβαλτίου, στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99% και για το συγκεκριμένο εύρος τιμών των παραγόντων. Αναλυτικότερα:

- ✓ Το pH ισορροπίας παράγοντας (A) παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική και θετική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5, το pH είναι ο κυριότερος παράγοντας διαχωρισμού όσον αφορά την εξαγωγή μετάλλων με οργανικούς διαλύτες. Παρατηρώντας τα αποτελέσματα στις σχετικές στήλες του Πίνακα 7.16 γίνεται σαφές ότι η αύξηση της τιμής του pH ισορροπίας είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού εξαγωγής του Co^{2+} στην οργανική φάση. Η σημασία του συγκεκριμένου παράγοντα στον παρόντα Παραγοντικό Σχεδιασμό είναι καθοριστική, καθώς η επιλογή της βέλτιστης τιμής pH πρέπει να εξασφαλίζει αφενός, τη μέγιστη τελική ποσοστιαία εξαγωγή των μετάλλων Co^{2+} , Mn^{2+} και Mg^{2+} αφετέρου το βέλτιστο ποσοστό διαχωρισμού τους από το παραμένον, στην υδατική φάση, νικέλιο.
- ✓ Η θερμοκρασία εξαγωγής (παράγοντας B) δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Αυτό σημαίνει ότι αύξηση της θερμοκρασίας δεν μεταβάλλει το ποσοστό εξαγωγής του κοβαλτίου στον οργανικό διαλύτη Cyanex 272.
- ✓ Η συγκέντρωση του οργανικού διαλύτη Cyanex 272 στην οργανική φάση (παράγοντας C) δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Αυτό σημαίνει ότι αύξηση της συγκέντρωσης του οργανικού διαλύτη στην οργανική φάση δεν μεταβάλλει το ποσοστό εξαγωγής του κοβαλτίου στον οργανικό διαλύτη Cyanex 272.

Πίνακας 7.10

Παραγοντικός Σχεδιασμός N°1– Ανάλυση Yate's και ανάλυση διακύμανσης

Απόκριση: % Εξαγωγή Mg²⁺ με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Εξαγωγή Mg ²⁺ στην Ο.Φ.	Ανάλυση Yate's						Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's			Διαιρέτης (4)	Επιδράσεις (5)	Ταυτοποίηση (6)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=8	Σημαντικότητα α=0,01
		(1)	(2)	(3)						
1	87,40 ±0,45	176,20	354,36	746,33	8	93,29 ±0,16	M.T			
a	88,80 ±0,45	178,16	391,97	3,46	4	0,87 ±0,32	A	2,71	3,36	ΣΜΣ
b	88,85 ±0,45	196,29	1,86	1,36	4	0,34 ±0,32	B	1,06	3,36	ΣΜΣ
ab	89,31 ±0,45	195,68	1,60	0,34	4	0,08 ±0,32	AB	0,26	3,36	ΣΜΣ
c	98,06 ±0,45	1,40	1,96	37,61	4	9,40 ±0,32	C	29,38	3,36	ΣΣ
ac	98,23 ±0,45	0,46	-0,60	-0,26	4	-0,06 ±0,32	AC	-0,20	3,36	ΣΜΣ
bc	97,12 ±0,45	0,16	-0,94	-2,57	4	-0,64 ±0,32	BC	-2,00	3,36	ΣΜΣ
abc	98,56 ±0,45	1,44	1,28	2,21	4	0,55 ±0,32	ABC	1,73	3,36	ΣΜΣ

ΣΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

ΣΜΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

7.3.1.3 Μελέτη της απόκρισης εξαγωγής μαγνησίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272

Στο Πίνακα 7.10 δίνονται τα αποτελέσματα εξαγωγής του μαγνησίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272. Η σχετική ανάλυση τους δείχνει ότι η μόνη στατιστικώς σημαντική επίδραση, είναι η κύρια επίδραση του παράγοντα C στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99% και για το καθορισμένο εύρος τιμών των παραγόντων. Συγκεκριμένα:

- ✓ Η συγκέντρωση του οργανικού διαλύτη Cyanex 272 στην οργανική φάση (παράγοντας C) παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική και θετική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Αυτό σημαίνει ότι αύξηση της συγκέντρωσης του οργανικού διαλύτη στην οργανική φάση από 15% σε 20% αυξάνει το ποσοστό εξαγωγής του μαγνησίου, ανεξάρτητα από το επίπεδο των άλλων παραγόντων και, συγκεκριμένα, από 88,6% σε 98%. Το αποτέλεσμα αυτό, αποδίδεται στη δημιουργία περισσότερων οργανομεταλλικών συμπλόκων του μαγνησίου τα οποία, λόγω της οκταεδρικής δομής τους, απαιτούν υψηλή κατανάλωση οργανικού διαλύτη για το σχηματισμό τους [89, 103].
- ✓ Το pH ισορροπίας (παράγοντας A) δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στο επίπεδο στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η μεταβολή pH από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο δεν επηρεάζει την τελική ποσοστιαία εξαγωγή του μαγνησίου στον οργανικό διαλύτη Cyanex 272.
- ✓ Η θερμοκρασία εξαγωγής (παράγοντας B) δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Αυτό, πρακτικώς σημαίνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επηρεάζει την αύξηση του ποσοστού εξαγωγής του μαγνησίου στον οργανικό διαλύτη Cyanex 272.

7.4 Καθαρισμός της φορτωμένης οργανικής φάσης με τα μέταλλα μαγγάνιο, κοβάλτιο και μαγνήσιο

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 5, το στάδιο της εξαγωγής ενός ή πολλών μετάλλων με έναν οργανικό διαλύτη έπονται, τα στάδια καθαρισμού (scrubbing) και αναγέννησης (stripping) της οργανικής φάσης. Ωστόσο, είναι ανάγκη να προηγηθεί το στάδιο του καθαρισμού καθώς, σε αυτό, επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των μη επιθυμητών ιόντων που ενδεχομένως έχουν συνεξαχθεί στην οργανική φάση, όπως το

νικέλιο στην προκειμένη περίπτωση. Έτσι, η οργανική φάση υποβλήθηκε σε πλύση με νερό, προκειμένου να απομακρυνθεί το όποιο δεσμευμένο νικέλιο. Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκε το πλύσιμο της οργανικής φάσης διαμορφώθηκαν με βάση δεδομένα από προηγούμενη ερευνητική δραστηριότητα που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας [89] και ήταν οι ακόλουθες:

- Λόγος φάσεων οργανικής προς υδατική: O/Y = 1/1
- Θερμοκρασία αντίδρασης καθαρισμού της οργανικής φάσης T = 25 °C
- Χρόνος αντίδρασης καθαρισμού t = 15 min
- Ταχύτητα ανάδευσης r = 1200 στροφές/λεπτό

Το αρχικό ποσοστό συνεξαγωγής του νικελίου στη φορτωμένη οργανική φάση υπολογίστηκε στο 11%, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Μέρος αυτού συνεξήχθη λόγω μηχανικού συμπαρασυρμού, ενώ το υπόλοιπο εξήχθη λόγω της χημικής αντίδρασής του με το Cyanex 272.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η πραγματική απώλεια νικελίου, οφειλόμενη στη χημική συνεξαγωγή του στην οργανική φάση, λόγω συμπλοκοποίησης, μετά το πέρας της πλύσης μετρήθηκε η συγκέντρωση και, κατ' επέκταση, το ποσοστό του νικελίου στο διάλυμα πλύσης:

$$\% \text{ Απώλεια Ni στην Ο.Φ} = \% \text{ Ni στην Ο.Φ} - \% \text{ Ni στο νερό πλύσης της Ο.Φ}$$

Όπως προέκυψε, ο καθαρισμός της οργανικής φάσης με νερό και η ανάκτηση του δεσμευμένου, από αυτή, νικελίου ήταν επιτυχής. Η τελική απώλεια νικελίου στην οργανική φάση ήταν μόλις 0,5%.

7.5 Παραγοντικός Σχεδιασμός N° 2

Η αναγέννηση της οργανικής φάσης είναι εξίσου σημαντικό στάδιο με την αυτό της εξαγωγής, καθώς επιχειρείται η ανάκτηση σε υδατικό διάλυμα των δεσμευμένων σε αυτή, χρήσιμων μετάλλων. Στον παρόν στάδιο, μελετάται η ανάκτηση του μαγγανίου, του κοβαλτίου και του μαγνησίου στην υδατική φάση, κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης που προέκυψε από την ανάμειξη των επί μέρους οργανικών φάσεων των πειραματικών δοκιμών εξαγωγής, με διάλυμα θειικού οξέος.

Για τη λεπτομερή μελέτη των παραγόντων που δύνανται να επηρεάσουν τη διεργασία, πραγματοποιήθηκε ένας Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός δύο επιπέδων που αναλύεται στον Πίνακα 7.11.

Πίνακας 7.11

2² Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός – Πειραματικές συνθήκες

Δοκιμή	Μεταβλητές προς μελέτη		Κωδικός δοκιμής
	A	B	
1	-	-	-1
2	+	-	a
3	-	+	b
4	+	+	ab

Οι μεταβλητές που επιλέχθηκαν να μελετηθούν και τα επίπεδα των τιμών τους, με βάση βιβλιογραφικά στοιχεία και πειραματικά δεδομένα των προκαταρκτικών δοκιμών, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.12.

Πίνακας 7.12

Παραγοντικός σχεδιασμός N^o2– Ελάχιστα και μέγιστα επίπεδα τιμών

Παράγοντας	Μεταβλητή	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες
A	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	3,0	4,0	mol/l
B	Θερμοκρασία	25	40	°C

Μεγέθη τα οποία θεωρήθηκαν ως παράμετροι στον παρόντα Παραγοντικό Σχεδιασμό, βάσει δεδομένων προηγούμενης ερευνητικής μελέτης του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας ήταν:

- Λόγος φάσεων οργανικής προς υδατική: O/Y = 1/1
- Χρόνος αντίδρασης 10 min
- Ταχύτητα ανάδευσης 1200 στροφές/λεπτό

Ο σχεδιασμός αυτός περιλαμβάνει όλους τους δυνατούς συνδυασμούς τιμών των μελετώμενων παραγόντων. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 7.11, δεν υπάρχουν δοκιμές με ίδιες πειραματικές συνθήκες. Όλες οι δοκιμές εκτελέστηκαν σε τυχαία σειρά και με επανάληψη, προκειμένου να προσδιοριστεί το πειραματικό σφάλμα και, κατά συνέπεια, οι στατιστικώς σημαντικές επιδράσεις των παραγόντων στο πειραματικό αποτέλεσμα, που ονομάζεται απόκριση. Στον Παραγοντικό Σχεδιασμό Νο.2 η απόκριση ήταν το ποσοστό ανάκτησης για καθένα από τα μέταλλα μαγγάνιο, κοβάλτιο και μαγνήσιο στην υδατική φάση, κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης.

7.5.1 Αποτελέσματα ανάκτησης μαγγανίου, κοβαλτίου και μαγνησίου στην υδατική φάση, κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης

Στο σημείο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης. Στους Πίνακες 7.13-7.15 αναφέρονται οι συγκεντρώσεις Mn^{2+} (g/l), Co^{2+} (g/l) και Mg^{2+} (g/l) στην οργανική φάση, στο υδατικό διάλυμα αναγέννησης, καθώς και τα αντίστοιχα ποσοστά.

Η συγκέντρωση των μετάλλων στην οργανική φάση προσδιορίστηκε μέσω αλγεβρικού υπολογισμού αφαιρώντας την παραμένουσα ποσότητα κάθε μετάλλου στην υδατική φάση, από την αρχική ποσότητά του στο διάλυμα εκχύλισης.

Πίνακας 7.13

Αποτελέσματα ανάκτησης Mn^{2+} στην υδατική φάση, κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης

Κωδικός δοκιμής	Συγκέντρωση Mn^{2+} (g/l)				Ανάκτηση Mn^{2+} (%)
	Οργανική φάση	Υδατική φάση			
		1	2	M.O	
1	0,891	0,882	0,884	0,882	98,96
a	0,891	0,886	0,885	0,884	99,28
b	0,891	0,884	0,885	0,885	99,34
ab	0,891	0,886	0,887	0,887	99,56

Πίνακας 7.14

Αποτελέσματα ανάκτησης Co^{2+} στην υδατική φάση κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης

Κωδικός δοκιμής	Συγκέντρωση Co^{2+} (g/l)				Ανάκτηση Co^{2+} (%)
	Οργανική φάση	Υδατική φάση			
		1	2	M.O	
1	0,32	0,316	0,316	0,316	98,81
a	0,32	0,317	0,317	0,317	99,13
b	0,32	0,318	0,318	0,318	99,35
ab	0,32	0,319	0,318	0,319	99,56

Πίνακας 7.15

Αποτελέσματα ανάκτησης Mg^{2+} στην υδατική φάση κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης

Κωδικός δοκιμής	Συγκέντρωση Mg^{2+} (g/l)				Ανάκτηση Mg^{2+} (%)
	Οργανική φάση	Υδατική φάση			
		1	2	M.O	
1	7,41	7,234	7,245	7,340	97,70
a	7,41	7,300	7,291	7,295	98,45
b	7,41	7,323	7,328	7,326	98,86
ab	7,41	7,340	7,341	7,340	99,06

Με μια πρώτη εκτίμηση των αποτελεσμάτων παρατηρείται ότι σε όλες τις δοκιμές του παραγοντικού σχεδιασμού σημειώθηκαν υψηλά ποσοστά ανάκτησης και των τριών μετάλλων στην υδατική φάση.

Για τη στατιστική μελέτη των κυρίων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων, κατά την ανάκτηση των παραπάνω μετάλλων στην υδατική φάση από την αναγέννηση της οργανικής φάσης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση Yate's και ανάλυση διακύμανσης. Ακολούθως, παρουσιάζονται τα σχετικά αποτελέσματα.

Πίνακας 7.16

Παραγοντικός σχεδιασμός Ν°2

Απόκριση: % Ανάκτηση Mn²⁺ στην υδατική φάση μετά τη διαδικασία αναγέννησης

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Ανάκτηση Mn ²⁺ στην Υ.Φ.	Ανάλυση Yate's					Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's		Διαιρέτης (3)	Επιδράσεις (4)	Ταυτοποίηση (5)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=4	Σημαντικότητα α=0,01
		(1)	(2)						
1	98,94 ±0,1	198,16	397,06	4	99,29 ±0,05	M.T			
a	99,28 ±0,1	198,90	0,74	2	0,25 ±0,1	A	2,50	4,60	ΣΜΣ
b	99,34 ±0,1	0,24	0,74	2	0,38 ±0,1	B	3,80	4,60	ΣΜΣ
ab	99,56 ±0,1	0,50	0,26	2	-0,04 ±0,1	AB	-0,40	4,60	ΣΜΣ

ΣΣ: Στατιστικός Μη Σημαντική επίδραση
ΣΜΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

7.5.1.1 Μελέτη της απόκρισης της ανάκτησης μαγγανίου στην υδατική φάση από την αναγέννηση της οργανικής φάσης του διαλύτη Cyanex 272

Τα αποτελέσματα για την απόκριση της ανάκτηση του μαγγανίου με βάση την ανάλυση Yate's και ανάλυση διακύμανσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.16. Η τιμή της απόκρισης είναι υψηλή, ενώ παρατηρείται η απουσία στατιστικώς σημαντικών κύριων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων A και B επομένως, η αύξηση των τιμών των παραγόντων από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο δεν επιφέρει καμία αλλαγή στην απόκριση.

Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι συνθήκες ανάκτησης του μαγγανίου στην υδατική φάση, στα όρια μελέτης των παραγόντων, είναι επαρκείς ώστε να αποικοδομηθούν τα τετραεδρικά σύμπλοκα που σχημάτισε το μαγγάνιο κατά την εξαγωγή του στο διαλύτη Cyanex 272. Ως εκ τούτου, η ανάκτηση του μαγγανίου είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με το ίδιο υψηλό ποσοστό σε όλο το εύρος τιμών των παραγόντων.

Πίνακας 7.17

Παραγοντικός σχεδιασμός Ν°2

Απόκριση: % Ανάκτηση Co^{2+} στην υδατική φάση μετά τη διαδικασία αναγέννησης

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Ανάκτηση Co^{2+} στην Υ.Φ.	Ανάλυση Yate's					Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's		Διαιρέτης (3)	Επιδράσεις (4)	Ταυτοποίηση (5)	Επίδραση E / S_E	t 0,01 $\Phi=4$	Σημαντικότητα $\alpha=0,01$
		(1)	(2)						
1	98,81 ±0,07	197,94	396,85	4	99,21 ±0,04	M.T			
a	99,13 ±0,07	198,91	0,53	2	0,27 ±0,07	A	3,82	4,60	ΣΜΣ
b	99,35 ±0,07	0,32	0,97	2	0,49 ±0,07	B	6,96	4,60	ΣΣ
ab	99,56 ±0,07	0,21	-0,11	2	-0,06 ±0,07	AB	-0,82	4,60	ΣΜΣ

ΣΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

ΣΜΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

7.5.1.2 Μελέτη της απόκρισης της ανάκτησης κοβαλτίου στην υδατική φάση από την αναγέννηση της οργανικής φάσης του διαλύτη Cyanex 272

Στον Πίνακα 7.17 παρατίθενται τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης για την απόκριση της ανάκτησης του κοβαλτίου από τη φορτωμένη οργανική φάση Cyanex 272. Με μελέτη των σχετικών αποτελεσμάτων διαπιστώνεται ότι ο παράγοντας B ασκεί επίδραση στην τελική ποσοστιαία ανάκτηση του κοβαλτίου, στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99% και για το καθορισμένο εύρος τιμών των παραγόντων. Πιο αναλυτικά:

- ✓ *Η θερμοκρασία εξαγωγής (παράγοντας B) παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική και θετική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει και το ποσοστό ανάκτησης του κοβαλτίου στην υδατική φάση. Τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα που δημιουργεί το κοβάλτιο με το Cyanex 272 είναι από τα πιο σταθερά του συστήματος, όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 5. Λαμβάνοντας υπόψη αυτό το γεγονός, εκτιμάται ότι η θετική τιμή της επίδρασης αντιπροσωπεύει τη συμβολή της θερμοκρασίας στην αύξηση της ταχύτητας διάσπασης των συμπλόκων αυτών, αλλά και της επίτευξης καλύτερου διαχωρισμού φάσεων.*
- ✓ *Η συγκέντρωση του θεικού οξέος (Παράγοντας A) δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η αύξηση της συγκέντρωσης του θεικού οξέος δεν επηρέασε την τελική ανάκτηση κοβαλτίου από την οργανική φάση. Η μικρή ποσότητα του κοβαλτίου σε συνδυασμό με τις υψηλές συγκεντρώσεις του οξέος ευνοούν την απρόσκοπτη εξέλιξη της αντίδρασης διάσπασης των οργανομεταλλικών συμπλόκων του μετάλλου αυτού.*

Πίνακας 7.18

Παραγοντικός σχεδιασμός Ν°2

Απόκριση: % Ανάκτηση Mg²⁺ στην υδατική φάση μετά τη διαδικασία αναγέννησης

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Ανάκτηση Mg ²⁺ στην Υ.Φ.	Ανάλυση Yate's					Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's		Διαιρέτης (3)	Επιδράσεις (4)	Ταυτοποίηση (5)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=4	Σημαντικότητα α=0,01
		(1)	(2)						
1	97,70 ±0,05	196,15	394,07	4	98,52 ±0,03	M.T			
a	98,45 ±0,05	197,92	0,95	2	0,48 ±0,05	A	7,92	4,60	ΣΣ
b	98,86 ±0,05	0,75	1,77	2	0,89 ±0,05	B	14,75	4,60	ΣΣ
ab	99,06 ±0,05	0,20	-0,55	2	-0,27 ±0,05	AB	-4,56	4,60	ΣΜΣ

ΣΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

ΣΜΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

7.5.1.3 Μελέτη της απόκρισης της ανάκτησης μαγνησίου στην υδατική φάση από την αναγέννηση της οργανικής φάσης του διαλύτη Cyanex 272

Στον Πίνακα 7.18 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης για την απόκριση της ανάκτησης του μαγνησίου, από τη φορτωμένη οργανική φάση Cyanex 272. Παρατηρείται ότι και οι δύο παράγοντες παρουσιάζουν στατιστικώς σημαντικές κύριες επιδράσεις στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%, και για το καθορισμένο εύρος τιμών των παραγόντων.

- ✓ *Η θερμοκρασία εξαγωγής (παράγοντας B) παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική και θετική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στην ανάκτηση του μαγνησίου στην υδατική φάση. Η υψηλότερη θερμοκρασία συμβάλλει στην αύξηση της ταχύτητας αποσχηματισμού των οργανομεταλλικών συμπλόκων του μαγνησίου με το Cyanex 272 [144], τα οποία σχηματίζονται δυσκολότερα σε χαμηλή θερμοκρασία, παρουσιάζοντας χαμηλότερη κινητική. Θετική, επίσης, είναι η επίδραση της θερμοκρασίας στον καλύτερο διαχωρισμό των φάσεων, όπως έχει ήδη αναφερθεί.*
- ✓ *Η συγκέντρωση του θεικού οξέος (Παράγοντας A) παρουσιάζει σημαντική και θετική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η μεγάλη συγκέντρωση του μαγνησίου στην οργανική φάση αλλά και η δομή των οργανομεταλλικών του συμπλόκων είχαν, σχεδόν, προκαθορίσει την επίδραση του παράγοντα αυτού. Ειδικότερα, απαιτήθηκε η δημιουργία πολύ όξινου περιβάλλοντος, προκειμένου να λάβει χώρα η αντίδραση διάσπασης των οργανομεταλλικών συμπλόκων του μαγνησίου τα οποία, λόγω της οκταεδρικής δομής τους, παρουσιάζουν αντίστοιχο βαθμό δυσκολίας με εκείνον του σχηματισμού τους στο στάδιο της εξαγωγής.*

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι το μέγεθος της αλληλεπίδρασης AB είναι στο όριο σημαντικότητας, γεγονός το οποίο υπογραμμίζει ότι οι παράγοντες αυτοί δεν είναι ανεξάρτητοι μεταξύ τους. Ως εκ τούτου, οποιαδήποτε αναφορά στο επίπεδο του ενός πρέπει να συνοδεύεται από αντίστοιχη αναφορά για το επίπεδο του άλλου. Επιπλέον, η προσεγγίζουσα τιμή της αλληλεπίδρασης στο όριο σημαντικότητας είναι, σχεδόν, αναμενόμενη εφόσον και οι δύο παράγοντες είναι στατιστικώς σημαντικοί.

7.6 Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν° 3

Στο παρόν στάδιο της δεύτερης προταθείσας προσέγγισης, ελέγχθηκε πειραματικά η δυνατότητα εκλεκτικής εξαγωγής του μαγγανίου και του κοβαλτίου έναντι του μαγνησίου, με τον οργανικό εξαγωγέα Cyanex 302.

Οι πειραματικές δοκιμές εκτελέστηκαν χρησιμοποιώντας το φορτωμένο υδατικό διάλυμα που προέκυψε με αναγέννηση της οργανικής φάσης του εξαγωγέα Cyanex 272. Το αναγεννημένο υδατικό διάλυμα είχε σύσταση $Mn^{2+} = 0,85 \text{ g/l}$, $Co^{2+} = 0,31 \text{ g/l}$ και $Mg^{2+} = 7,32 \text{ g/l}$.

Για τη μελέτη των επιδράσεων των επιλεγμένων παραγόντων στο σύστημα εξαγωγής, χρησιμοποιήθηκε ένας πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός δύο επιπέδων:

Πίνακας 7.19

2³ Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός – Πειραματικές συνθήκες

Δοκιμή	Μεταβλητές προς μελέτη			Κωδικός δοκιμής
	A	B	C	
1	-	-	-	-1
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	+	+	-	ab
5	-	-	+	c
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Οι μεταβλητές που επιλέχθηκαν να μελετηθούν και τα επίπεδα τιμών τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.20. Η επιλογή των επιπέδων βασίστηκε στην ανάλυση των βιβλιογραφικών δεδομένων και στα αποτελέσματα των προκαταρκτικών δοκιμών.

Πίνακας 7.20

Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν°3– Ελάχιστα και μέγιστα επίπεδα τιμών των παραγόντων

Παράγοντας	Μεταβλητή	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες
A	pH ισορροπίας του διαλύματος	4,0	5,0	μον. pH
B	Θερμοκρασία	25	40	°C
C	Συγκέντρωση οργανικού διαλύτη Cyanex 302 στην Ο.Φ	10	20	% κ.ο

Μεγέθη τα οποία θεωρήθηκαν ως παράμετροι στον παρόντα Παραγοντικό Σχεδιασμό, βάσει δεδομένων προηγούμενης ερευνητικής μελέτης του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, ήταν:

- Η ταχύτητα ανάδευσης 1200 στροφές/λεπτό
- Η συγκέντρωση του τροποποιητή φάσης 5%
- Ο χρόνος ισορροπίας 15min

Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με τυχαία σειρά και επανάληψη προκειμένου να προσδιοριστεί το πειραματικό σφάλμα και, κατά συνέπεια, οι στατιστικώς σημαντικές επιδράσεις των παραγόντων στο πειραματικό αποτέλεσμα, που ονομάζεται απόκριση. Στον Παραγοντικό Σχεδιασμό Νο.3 η απόκριση ήταν το ποσοστό εξαγωγής του μαγγανίου και του κοβαλτίου στον οργανικό διαλύτη Cyanex 302, από τη φορτωμένη με μέταλλα υδατική φάση της απογύμνωσης. Επισημαίνεται ότι οι αντιδράσεις εξαγωγής ολοκληρώνονταν στο δεδομένο πειραματικό χρόνο, ενώ ο διαχωρισμός των φάσεων ήταν άμεσος.

7.6.1 Αποτελέσματα εξαγωγής μαγγανίου και κοβαλτίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302

Στο σημείο αυτό παρατίθενται οι σχετικοί πίνακες (Πίνακες 7.21-7.22), στους οποίους αναφέρονται τα ποσοστά εξαγωγής, στην οργανική φάση, του μαγγανίου και του κοβαλτίου αλλά και οι παραμένουσες συγκεντρώσεις τους στη φορτωμένη υδατική φάση απογύμνωσης.

Πίνακας 7.21

Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών εξαγωγής κοβαλτίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302 στον 3^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό ($C_{αρχ.Μn} = 0,85$ g/l)

Πειραματικός συνδυασμός	Συγκέντρωση Mn^{2+} στην υδατική φάση (g/l)			Εξαγωγή Mn^{2+} στην οργανική φάση Cyanex 302 (%)		
	I	II	M.O	I	II	M.O
$a_0b_0c_0$	0,027	0,031	0,029	96,86	96,30	96,58
$a_1b_0c_0$	0,033	0,031	0,032	96,16	96,30	96,23
$a_0b_1c_0$	0,018	0,020	0,019	97,92	97,68	97,80
$a_1b_1c_0$	0,020	0,020	0,020	97,65	97,65	97,65
$a_0b_0c_1$	0,017	0,016	0,017	98,00	98,10	98,05
$a_1b_0c_1$	0,013	0,015	0,014	98,50	98,24	98,37
$a_0b_1c_1$	0,005	0,004	0,005	99,41	99,49	99,45
$a_1b_1c_1$	0,003	0,002	0,002	99,67	99,77	99,72

Πίνακας 7.22

Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών εξαγωγής κοβαλτίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272 στον 3^ο Παραγοντικό Σχεδιασμό ($C_{αρχ.Co} = 0,31$ g/l)

Πειραματικός συνδυασμός	Συγκέντρωση Co^{2+} στην υδατική φάση (g/l)			Εξαγωγή Co^{2+} στην οργανική φάση (%)		
	I	II	M.O	I	II	M.O
$a_0b_0c_0$	0,0125	0,0117	0,0121	95,97	96,21	96,09
$a_1b_0c_0$	0,0143	0,0154	0,0149	95,38	95,02	95,20
$a_0b_1c_0$	0,0076	0,0085	0,0081	97,55	97,25	97,40
$a_1b_1c_0$	0,0089	0,0079	0,0084	97,12	97,46	97,29
$a_0b_0c_1$	0,0069	0,0062	0,0065	97,78	98,00	97,89
$a_1b_0c_1$	0,0048	0,0058	0,0053	98,45	98,13	98,29
$a_0b_1c_1$	0,0013	0,0024	0,0019	99,59	99,21	99,40
$a_1b_1c_1$	0,0009	0,0010	0,0010	99,70	99,68	99,69

Παρατηρείται ότι αμφότερα τα μέταλλα εξήχθησαν σε πολύ υψηλό ποσοστό. Η συνεξαγωγή του μαγνησίου ήταν σχεδόν αμελητέα, της τάξεως του 0,1%. Ακολουθώς, παρουσιάζονται οι πίνακες με τη στατιστική ανάλυση κυρίων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων κατά την εξαγωγή μαγγανίου και κοβαλτίου.

Πίνακας 7.23

Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν°3

Απόκριση: % Εξαγωγή Mn²⁺ με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Εξαγωγή Mn ²⁺	Ανάλυση Yate's						Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's			Διαιρέτης (4)	Επιδράσεις (5)	Ταυτοποίηση (6)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=8	Σημαντικότητα α=0,01
		(1)	(2)	(3)						
1	96,58 ±0,12	192,81	388,26	783,85	8	97,98 ±0,04	M.T			
a	96,23 ±0,12	195,45	395,59	0,09	4	0,02 ±0,09	A	0,25	3,36	ΣΜΣ
b	97,80 ±0,12	196,42	-0,50	5,39	4	1,35 ±0,09	B	14,97	3,36	ΣΣ
ab	97,65 ±0,12	199,17	0,59	0,15	4	0,04 ±0,09	AB	0,42	3,36	ΣΜΣ
c	98,05 ±0,12	-0,35	2,64	7,33	4	1,83 ±0,09	C	20,36	3,36	ΣΣ
ac	98,37 ±0,12	-0,15	2,75	1,09	4	0,27 ±0,09	AC	3,03	3,36	ΣΜΣ
bc	99,45 ±0,12	0,32	0,20	0,11	4	0,03 ±0,09	BC	0,31	3,36	ΣΜΣ
abc	99,72 ±0,12	0,27	-0,05	-0,25	4	-0,06 ±0,09	ABC	-0,69	3,36	ΣΜΣ

ΣΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση
 ΣΜΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

Πίνακας 7.24

Παραγοντικός Σχεδιασμός Ν°3

Απόκριση: % Εξαγωγή Co^{2+} με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Εξαγωγή Co^{2+}	Ανάλυση Yate's						Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's			Διαιρέτης (4)	Επιδράσεις (5)	Ταυτοποίηση (6)	Επίδραση E / S_E	t 0,01 $\Phi=8$	Σημαντικότητα $\alpha=0,01$
		(1)	(2)	(3)						
1	96,09 ±0,15	191,29	385,98	781,25	8	97,66 ±0,05	M.T			
a	95,20 ±0,15	194,69	395,27	-0,31	4	-0,08 ±0,10	A	-0,60	3,36	ΣΜΣ
b	97,40 ±0,15	196,18	-1,00	6,31	4	1,58 ±0,10	B	12,13	3,36	ΣΣ
ab	97,29 ±0,15	199,09	0,69	0,67	4	0,17 ±0,10	AB	1,29	3,36	ΣΜΣ
c	97,89 ±0,15	-0,89	3,40	9,29	4	2,32 ±0,10	C	17,87	3,36	ΣΣ
ac	98,29 ±0,15	-0,11	2,91	1,69	4	0,42 ±0,10	AC	3,25	3,36	ΣΜΣ
bc	99,40 ±0,15	0,40	0,78	-0,49	4	-0,12 ±0,10	BC	-0,94	3,36	ΣΜΣ
abc	99,69 ±0,15	0,29	-0,11	-0,89	4	-0,22 ±0,10	ABC	-1,71	3,36	ΣΜΣ

ΣΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

ΣΜΣ: Στατιστικώς Μη Σημαντική επίδραση

7.6.1.1 Μελέτη των αποκρίσεων εξαγωγής μαγγανίου-κοβαλτίου με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302

Στους Πίνακες 7.23 – 7.24 δίνονται οι αναλύσεις για τις αποκρίσεις εξαγωγής του μαγγανίου και του κοβαλτίου. Παρατηρείται ότι παρουσιάζουν την ίδια εικόνα ως προς τη σημαντικότητα των παραγόντων, με τις κύριες επιδράσεις των παραγόντων B και C να είναι στατιστικώς σημαντικές στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99% για το δεδομένο εύρος τιμών των παραγόντων. Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμη η από κοινού αξιολόγησή τους. Η ανάλυση τους γίνεται με τη σειρά σημαντικότητας όπως προέκυψε από τα σχετικά μεγέθη των υπολογισθεισών επιδράσεων:

- ✓ *Η συγκέντρωση του οργανικού διαλύτη Cyanex 302 στην οργανική φάση (παράγοντας C) έχει στατιστικώς σημαντική και θετική επίδραση.* Η θετική επίδραση του παράγοντα C είναι σαφής στην ποσοστιαία εξαγωγή και των δύο μετάλλων. Η αύξηση της συγκέντρωσης του οργανικού διαλύτη στην οργανική φάση, εντός του ορίου τιμών, συνεπάγεται την αύξηση του σχηματισμού οκταεδρικών οργανομεταλλικών συμπλόκων κοβαλτίου και πολυμερικών συμπλόκων μαγγανίου και, κατά συνέπεια, την αύξηση του ποσοστού εξαγωγής τους στην οργανική φάση. Παρόλο που οι συγκεντρώσεις αμφοτέρων των μετάλλων στην αναγεννημένη υδατική φάση είναι χαμηλές, η κατανάλωση του οργανικού διαλύτη είναι υψηλή, εξαιτίας σχηματισμού των προαναφερθέντων τύπων συμπλόκων των μετάλλων με το συγκεκριμένο οργανικό διαλύτη.
- ✓ *Η θερμοκρασία εξαγωγής (παράγοντας B) παρουσιάζει σημαντική και θετική επίδραση.* Και η επίδραση αυτή είναι ξεκάθαρη και σημαντικά ισχυρή. Η αύξηση της θερμοκρασίας, στα όρια τιμών που μελετήθηκε, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού εξαγωγής του μαγγανίου και του κοβαλτίου στην οργανική φάση. Η θετική αυτή επίδραση εντοπίζεται στην αύξηση της κινητικής της εξαγωγής των μετάλλων και στην επίτευξη καλύτερου διαχωρισμού φάσεων, λόγω του ταχύτερου σχηματισμού σταθερών οργανομεταλλικών συμπλόκων.
- ✓ *Το pH ισορροπίας (παράγοντας A) δεν έχει στατιστικώς σημαντική επίδραση.* Η μεταβολή του pH από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο τιμών δεν επηρέασε το ποσοστό εξαγωγής κανενός εκ των δύο μετάλλων. Το γεγονός ότι, το προταθέν εύρος τιμών για τον αυτόν τον παράγοντα συμπίπτει με το εύρος στο οποίο

εξάγονται πλήρως αμφότερα τα ανωτέρω μέταλλα, επιβεβαιώνει απόλυτα την ορθότητα του αποτελέσματος.

7.7 Καθαρισμός φορτωμένης οργανικής φάσης

Στο παρόν στάδιο πραγματοποιήθηκε καθαρισμός (scrubbing) της οργανικής φάσης ώστε, όπως αναφέρθηκε και πρωτύτερα, να απομακρυνθούν ανεπιθύμητα ιόντα που ενδεχομένως έχουν συνεξαχθεί στην οργανική φάση και, εν προκειμένω, μία μικρή ποσότητα μαγνησίου. Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκε το πλύσιμο της οργανικής φάσης, διαμορφώθηκαν με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα και αποτελέσματα των προκαταρκτικών δοκιμών:

- Λόγος φάσεων οργανικής προς υδατική: O/Y = 1/1
- Θερμοκρασία αντίδρασης καθαρισμού της οργανικής φάσης T = 25°C
- Χρόνος αντίδρασης καθαρισμού t = 10 min
- Ταχύτητα ανάδευσης r = 1200 στροφές/λεπτό

Το αρχικό ποσοστό συνεξαγωγής του μαγνησίου στη φορτωμένη, με κοβάλτιο και μαγγάνιο, οργανική φάση υπολογίστηκε στο 0,1%, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Μέρος αυτού συνεξήχθη λόγω μηχανικού συμπαρασυρμού, ενώ το υπόλοιπο εξήχθη λόγω της χημικής αντίδρασής και συμπλοκοποίησής του, με το Cyanex 302.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η παραμένουσα ποσότητα μαγνησίου στην οργανική φάση, οφειλόμενη στη χημική συνεξαγωγή του, μετά το πέρας της πλύσης μετρήθηκε η συγκέντρωση και, κατ' επέκταση, το ποσοστό του μαγνησίου στο διάλυμα πλύσης:

$$\% \text{ Παραμένον Mg στην Ο.Φ} = \% \text{ Mg στην Ο.Φ} - \% \text{ Mg στο νερό πλύσης της Ο.Φ}$$

Όπως προέκυψε, ο καθαρισμός της οργανικής φάσης με νερό και η ανάκτηση του δεσμευμένου, από αυτή, μαγνησίου ήταν επιτυχής. Το εξαχθέν ποσοστό του μαγνησίου στην οργανική φάση λόγω συμπλοκοποίησης ήταν μικρότερο από 0,02%.

7.8 Παραγοντικός Σχεδιασμός N^ο 4

Στον παρόν στάδιο, μελετάται η ανάκτηση του μαγγανίου, του κοβαλτίου στην υδατική φάση, κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης (Cyanex 302) με διάλυμα θειικού οξέος. Ο κύριος όγκος της φορτωμένης οργανικής φάσης προέκυψε από την ανάμειξη των επί μέρους οργανικών φάσεων των πειραματικών δοκιμών εξαγωγής.

Για τη λεπτομερή μελέτη των παραγόντων που δύνανται να επηρεάσουν τη διεργασία, πραγματοποιήθηκε ένας Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός δύο επιπέδων που αναλύεται στον Πίνακα 7.25:

Πίνακας 7.25

Παραγοντικός Σχεδιασμός N^ο4 – Πειραματικές συνθήκες

Δοκιμή	Μεταβλητές προς μελέτη		Κωδικός δοκιμής
	A	B	
1	-	-	-1
2	+	-	a
3	-	+	b
4	+	+	ab

Οι παράγοντες που επιλέχθηκαν να μελετηθούν και τα επίπεδα των τιμών τους, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.26. Η επιλογή των επιπέδων των μεταβλητών βασίστηκε στη συστηματική ανάλυση των βιβλιογραφικών δεδομένων αλλά και σε αποτελέσματα των προκαταρκτικών δοκιμών.

Πίνακας 7.26

Παραγοντικός σχεδιασμός N^ο4 – Ελάχιστα και μέγιστα επίπεδα τιμών

Παράγοντας	Μεταβλητή	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες
A	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	1,0	2,0	mol/l
B	Θερμοκρασία	25	40	°C

Μεγέθη τα οποία θεωρήθηκαν ως παράμετροι στον παρόντα Παραγοντικό Σχεδιασμό, βάσει δεδομένων προηγούμενης ερευνητικής μελέτης του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας ήταν:

- Λόγος φάσεων οργανικής προς υδατική: O/Y = 1/1
- Χρόνος αντίδρασης 15 min
- Ταχύτητα ανάδευσης 1200 στροφές/λεπτό

Όλες οι δοκιμές εκτελέστηκαν σε τυχαία σειρά και με επανάληψη, προκειμένου να προσδιοριστεί το πειραματικό σφάλμα και, κατά συνέπεια, οι στατιστικώς σημαντικές επιδράσεις των παραγόντων στο πειραματικό αποτέλεσμα, που ονομάζεται απόκριση. Στον Παραγοντικό Σχεδιασμό Νο.4, η απόκριση που μελετήθηκε ήταν η ανάκτηση για τα μέταλλα μαγγάνιο και κοβάλτιο στην υδατική φάση, κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης.

7.8.1 Αποτελέσματα ανάκτησης μαγγανίου και κοβαλτίου στην υδατική φάση, κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης

Οι συγκεντρώσεις Mn^{2+} (g/l) και Co^{2+} (g/l) πριν και μετά τις πειραματικές δοκιμές αναγέννησης της οργανικής φάσης, όπως επίσης και τα ποσοστά ανάκτησής τους, στην υδατική φάση, δίνονται στους Πίνακες 7.27 και 7.28

Πίνακας 7.27

Αποτελέσματα ανάκτησης Mn^{2+} στην υδατική φάση κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης

Κωδικός δοκιμής	Συγκέντρωση Mn^{2+} (g/l)				Ανάκτηση Mn^{2+} (%)
	Οργανική φάση	Υδατική φάση			
		1	2	M.O	
1	0,81	0,802	0,802	0,802	99,07
a	0,81	0,804	0,803	0,804	99,25
b	0,81	0,805	0,808	0,806	99,52
ab	0,81	0,806	0,807	0,807	99,65

Πίνακας 7.28

Αποτελέσματα ανάκτησης Co^{2+} στην υδατική φάση κατόπιν αναγέννησης της φορτωμένης οργανικής φάσης

Κωδικός δοκιμής	Συγκέντρωση Co^{2+} (g/l)				Ανάκτηση Co^{2+} (%)
	Οργανική φάση	Υδατική φάση			
		1	2	M.O	
1	0,30	0,293	0,296	0,295	98,91
a	0,30	0,298	0,298	0,297	99,03
b	0,30	0,298	0,299	0,298	99,42
ab	0,30	0,297	0,299	0,299	99,63

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών, αμφότερα τα μέταλλα ανακτήθηκαν σε υψηλό ποσοστό στη φορτωμένη υδατική φάση αναγέννησης. Για τη στατιστική μελέτη των κυρίων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων, κατά την ανάκτηση των παραπάνω μετάλλων από την οργανική φάση, πραγματοποιήθηκε ανάλυση Yate's και ανάλυση διακύμανσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 7.29 και 7.30.

Πίνακας 7.29

Παραγοντικός σχεδιασμός N^o4-Απόκριση: % Ανάκτηση Mn²⁺ στην υδατική φάση μετά τη διαδικασία αναγέννησης

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Ανάκτηση Mn ²⁺ στην Υ.Φ.	Ανάλυση Yate's					Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's		Διαιρέτης (3)	Επιδράσεις (4)	Ταυτοποίηση (5)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=4	Σημαντικότητα α=0,01
		(1)	(2)						
1	99,07 ±0,07	198,32	397,49	4	99,37 ±0,03	M.T			
a	99,25 ±0,07	199,17	0,31	2	0,16 ±0,06	A	2,21	4,60	ΣΜΣ
b	99,52 ±0,07	0,18	0,85	2	0,43 ±0,06	B	6,07	4,60	ΣΣ
ab	99,65 ±0,07	0,13	-0,05	2	-0,02 ±0,06	AB	-0,36	4,60	ΣΜΣ

Πίνακας 7.30

Παραγοντικός σχεδιασμός N^o4-Απόκριση: % Ανάκτηση Co²⁺ στην υδατική φάση μετά τη διαδικασία αναγέννησης

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Ανάκτηση Co ²⁺ στην Υ.Φ.	Ανάλυση Yate's					Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's		Διαιρέτης (3)	Επιδράσεις (4)	Ταυτοποίηση (5)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=4	Σημαντικότητα α=0,01
		(1)	(2)						
1	98,91 ±0,06	197,93	396,98	4	99,24 ±0,03	M.T			
a	99,03 ±0,06	199,05	0,34	2	0,17 ±0,06	A	2,79	4,60	ΣΜΣ
b	99,42 ±0,06	0,12	1,11	2	0,56 ±0,06	B	9,29	4,60	ΣΣ
ab	99,63 ±0,06	0,22	0,09	2	0,05 ±0,06	AB	0,79	4,60	ΣΜΣ

7.8.1.1 Μελέτη της απόκρισης της ανάκτησης μαγγανίου στην υδατική φάση από την αναγέννηση της φορτωμένης οργανικής φάσης Cyanex 302

Στον Πίνακα 7.29 γίνεται σαφής η δυνατότητα της, σχεδόν, πλήρους ανάκτησης του μαγγανίου στην υδατική φάση, ενώ παρατηρείται η απουσία στατιστικώς σημαντικών κύριων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων A και B. Η μεταβολή των τιμών των παραγόντων από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο δεν επέφερε καμία αλλαγή στην τιμή της απόκρισης, καθιστώντας αποδοτικό το μηχανισμό αποικοδόμησης των συμπλόκων του μαγγανίου, στο δεδομένο εύρος μελέτης.

7.8.1.2 Μελέτη της απόκρισης της ανάκτησης κοβαλτίου στην υδατική φάση από την αναγέννηση της φορτωμένης οργανικής φάσης Cyanex 302

Από τη στατιστική ανάλυση για την απόκριση της ανάκτησης του κοβαλτίου από τη φορτωμένη οργανική φάση Cyanex 302 που παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.30, προκύπτει ότι μόνο η κύρια επίδραση του παράγοντα B είναι στατιστικώς σημαντική στην τελική ποσοστιαία ανάκτηση του κοβαλτίου, στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99% και για το δεδομένο εύρος τιμών των παραγόντων. Πιο αναλυτικά:

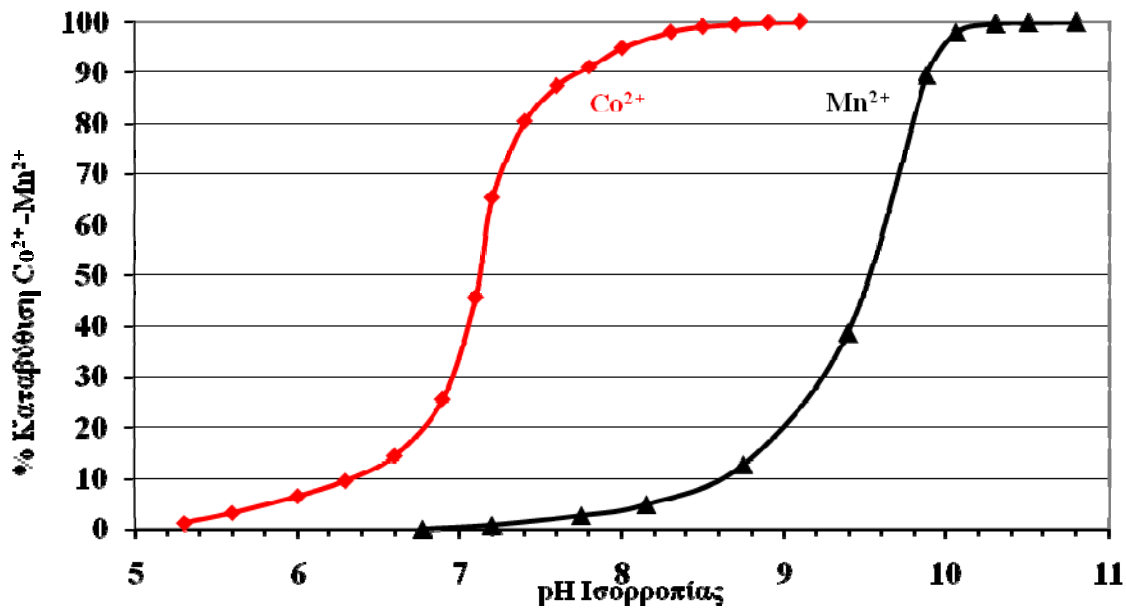
- ✓ *Η θερμοκρασία εξαγωγής (παράγοντας B) παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική και θετική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η μεταβολή της τιμής του παράγοντα από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο τιμών ασκεί θετική επίδραση στην ποσοστιαία ανάκτηση του κοβαλτίου στην υδατική φάση. Ο τρόπος επίδρασης έχει εξηγηθεί σε προηγούμενη παράγραφο και αφορά αύξηση της κινητικής της αντίδρασης αποσχηματισμού των οργανομεταλλικών συμπλόκων, αλλά και της επίτευξης καλύτερου διαχωρισμού φάσεων.*
- ✓ *Η συγκέντρωση του θεικού οξέος (Παράγοντας A) δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η αύξηση της συγκέντρωσης του θεικού οξέος δεν επηρέασε την τελική ανάκτηση κοβαλτίου από την οργανική φάση. Σε αυτό φαίνεται να συνέβαλαν, τόσο η χαμηλή συγκέντρωση του κοβαλτίου, όσο και οι επιλεγμένες συγκεντρώσεις του οξέος που ευνόησαν τη διαδικασία αποσχηματισμού των οργανομεταλλικών συμπλόκων του κοβαλτίου.*

7.9 Καταβύθιση μεικτού ιζήματος μαγγανίου και κοβαλτίου

Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει τις καταληκτικές διεργασίες της προτεινόμενης πειραματικής προσέγγισης για την απομάκρυνση του μαγγανίου. Το προκύπτον διάλυμα από την αναγέννηση της φορτωμένης οργανικής φάσης Cyanex 302 τροφοδοτήθηκε στο κύκλωμα καταβύθισης, με στόχο την παραγωγή ενός μεικτού ιζήματος μαγγανίου-κοβαλτίου, το οποίο πρόκειται να υποβληθεί σε εκχύλιση με στόχο την εκλεκτικό διαχωρισμό των δύο μετάλλων.

Για την καταβύθιση των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε, ως μέσο εξουδετέρωσης, το διάλυμα NaOH σε συγκέντρωση 5M. Το συγκεκριμένο αντιδραστήριο επελέγη καθώς είναι φθινό, εύρηστο και δεν επηρεάζει την ποιότητα του καταβυθιζόμενου προϊόντος, όπως για παράδειγμα, συμβαίνει σε θειικά διαλύματα με την προσθήκη $\text{Ca}(\text{OH})_2$ όπου καταβυθίζεται, συχνά, ίζημα γύψου. Ως άλλη εναλλακτική επιλογή μέσου εξουδετέρωσης, προτάθηκε και η χρήση της αμμωνίας, όπου ο διαχωρισμός των δύο μετάλλων θα ήταν εφικτός σε ένα στάδιο, με το μαγγάνιο να καταβυθίζεται ως ίζημα και το κοβάλτιο να παραμένει ως σύμπλοκο ιόν στο διάλυμα. Ωστόσο, η εναλλακτική αυτή δεν προτιμήθηκε, αφενός γιατί το ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου είναι μικρότερο συγκριτικά με εκείνο που προκύπτει στην καταβύθιση με NaOH, πιθανόν λόγω δέσμευσής του στα ασθενή αμινοσύμπλοκα που δύναται να σχηματίσει, αφετέρου λόγω της πολύ αργής κινητικής της αντίδρασης καταβύθισης του μαγγανίου όταν αυτό υφίσταται σε θειικά διαλύματα, κάτι που δεν συμβαίνει στα χλωρικά διαλύματα. Τα ευρήματα αυτά επισημάνθηκαν και στη σχετική μελέτη των Clark *et al.* [55]

Ξεκινώντας από την καταβύθιση, προκειμένου να εντοπιστούν οι συνθήκες καταβύθισης διεξήχθησαν προκαταρκτικές δοκιμές. Με βάση αυτές σχεδιάστηκαν οι καμπύλες καταβύθισης των δύο μετάλλων:



Σχήμα 7.4. Καταβύθιση Ni-Co με NaOH σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Γίνεται φανερό ότι στο εύρος pH 8,7-8,9 το κοβάλτιο δύναται να καταβυθιστεί πλήρως, ενώ το μαγγάνιο σε ποσοστό μόλις 12-13%. Προκειμένου να ολοκληρωθεί η καταβύθισή του μαγγανίου, απαιτείται περαιτέρω αύξηση του pH και συγκεκριμένα στην τιμή 10,5. Η πειραματική μελέτη διενεργήθηκε στο πλαίσιο Παραγοντικού Σχεδιασμού, προκειμένου να διαπιστωθούν οι κύριες αντιδράσεις και οι αλληλεπιδράσεις των παραγόντων που επελέγησαν προς μελέτη. Όπως αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκε η φορτωμένη υδατική φάση αναγέννησης των μετάλλων η οποία, κατόπιν πύκνωσης, είχε την ακόλουθη σύσταση:

$$\text{Mn}^{2+} = 10,5 \text{ g/l και } \text{Co}^{2+} = 5,3 \text{ g/l}$$

7.10 Παραγοντικός Σχεδιασμός N^o5

Για τη μελέτη των επιδράσεων των παραγόντων στη διεργασία της καταβύθισης χρησιμοποιήθηκε ένας πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός δύο επιπέδων, ο οποίος αναλύεται στον Πίνακα 7.31.

Πίνακας 7.31

2² Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός – Πειραματικές συνθήκες

Δοκιμή	Μεταβλητές προς μελέτη		Κωδικός δοκιμής
	A	B	
1	-	-	-1
2	+	-	a
3	-	+	b
4	+	+	ab

Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με επανάληψη και σε τυχαία σειρά. Οι μεταβλητές που επιλέχθηκαν να μελετηθούν και τα επίπεδα των τιμών τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.32.

Πίνακας 7.32

Παραγοντικός σχεδιασμός N^o5 – Ελάχιστα και μέγιστα επίπεδα τιμών

Παράγοντας	Μεταβλητή	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες
A	pH	10,0	10,5	μον. pH
B	Θερμοκρασία	25	40	°C

Οι κύριες αποκρίσεις ήταν τα ποσοστά καταβύθισης μαγγανίου και κοβαλτίου μετά το πέρας της διαδικασίας καταβύθισης. Επισημαίνεται ότι κατά τις δοκιμές δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στη ρύθμιση του pH, με στόχο τον έλεγχο του υπερκορεσμού. Τέλος, μεταβλητές που θεωρήθηκαν ως παράμετροι με σταθερή τιμή κατά τη διάρκεια του πειραματισμού ήταν:

- Αρχική συγκέντρωση $Mn^{2+}=10,5$ g/l και $Co^{2+}=5,3$ g/l
- Ταχύτητα ανάδευσης 800 στροφές/λεπτό
- Μέσο εξουδετέρωσης NaOH 5M

7.10.1 Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών καταβύθισης μεικτού ιζήματος μαγγανίου-κοβαλτίου

Οι συγκεντρώσεις Mn^{2+} (g/l) και Co^{2+} (g/l), πριν και μετά τις πειραματικές δοκιμές καταβύθισης, όπως επίσης και τα τελικά ποσοστά καταβύθισής τους στο παραγόμενο ίζημα, δίνονται στους Πίνακες 7.33-7.34.

Πίνακας 7.33

Αποτελέσματα καταβύθισης Mn^{2+}

Κωδικός δοκιμής	Συγκέντρωση Mn^{2+} (g/l) στο διάλυμα				Καταβυθισθέν Mn^{2+} (%)
	Προ καταβύθισης	Κατόπιν καταβύθισης			
		1	2	M.O	
1	10,5	0,170	0,256	0,213	97,97
a	10,5	0,093	0,108	0,101	99,04
b	10,5	0,080	0,068	0,074	99,30
ab	10,5	0,069	0,049	0,059	99,44

Πίνακας 7.34

Αποτελέσματα καταβύθισης Co^{2+}

Κωδικός δοκιμής	Συγκέντρωση Co^{2+} (g/l) στο διάλυμα				Καταβυθισθέν Co^{2+} (%)
	Προ καταβύθισης	Κατόπιν καταβύθισης			
		1	2	M.O.	
1	5,3	0,039	0,047	0,043	99,19
a	5,3	0,024	0,005	0,014	99,73
b	5,3	0,030	0,013	0,021	99,60
ab	5,3	0,008	0,005	0,007	99,88

Μελετώντας τους ανωτέρω πίνακες, ως πρώτο συμπέρασμα, προκύπτει ότι αμφότερα τα μέταλλα δύνανται να καταβυθιστούν σε ποσοστό από 98% έως 99,99% στο εύρος τιμών των συνθηκών πειραματισμού. Ακολουθεί η ανάλυση Yate's και ανάλυση διακύμανσης στους Πίνακες 7.35-7.36.

Πίνακας 7.35

Παραγοντικός σχεδιασμός N°5-Απόκριση: % Καταβύθιση Mn στο ίζημα

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Καταβύθιση Mn ²⁺	Ανάλυση Yate's					Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's		Διαιρέτης (3)	Επιδράσεις (4)	Ταυτοποίηση (5)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=4	Σημαντικότητα α=0,01
		(1)	(2)						
1	97,97	197,01	395,74	4	98,94	M.T			
a	99,04	198,73	1,21	2	0,61	A	2,88	4,60	ΣΜΣ
b	99,30	1,07	1,72	2	0,86	B	4,10	4,60	ΣΜΣ
ab	99,44	0,14	-0,93	2	-0,46	AB	-2,21	4,60	ΣΜΣ

Πίνακας 7.36

Παραγοντικός σχεδιασμός No.5-Απόκριση: % Καταβύθιση Co στο ίζημα

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Καταβύθιση Co ²⁺	Ανάλυση Yate's					Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's		Διαιρέτης (3)	Επιδράσεις (4)	Ταυτοποίηση (5)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=4	Σημαντικότητα α=0,01
		(1)	(2)						
1	99,19	198,92	398,39	4	99,60	M.T			
a	99,73	199,47	0,82	2	0,41	A	3,15	4,60	ΣΜΣ
b	99,60	0,54	0,55	2	0,28	B	2,12	4,60	ΣΜΣ
ab	99,88	0,28	-0,26	2	-0,13	AB	-1,00	4,60	ΣΜΣ

7.10.1.1 Μελέτη των αποκρίσεων της καταβύθισης μαγγανίου (%) και της καταβύθισης κοβαλτίου (%)

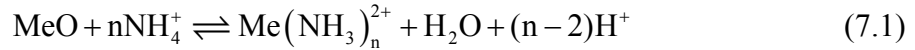
Εξετάζοντας τα δεδομένα των Πινάκων 7.35-7.36 προκύπτει ότι στο εύρος τιμών μελέτης των μεταβλητών είναι δυνατή η ολική, σχεδόν, καταβύθιση μαγγανίου και κοβαλτίου στο διάλυμα. Η απουσία στατιστικώς σημαντικών κύριων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων A και B στις κύριες αποκρίσεις και των δύο μετάλλων εκφράζει την ανεξάρτητη δράση του ενός σε σχέση με τον άλλο. Αναλυτικότερα, εξετάζοντας από κοινού τα πειραματικά ευρήματα προκύπτει ότι:

- ✓ Το pH ισορροπίας της αντίδρασης καταβύθισης (Παράγοντας A) δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η μεταβολή της τιμής του pH στο υψηλό επίπεδο δεν άσκησε επίδραση στο ποσοστό καταβύθισης κανενός μετάλλου. Τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με τα δεδομένα του Σχήματος 7.4 και εκφράζουν την αποδοτικότητα της διεργασίας στο μέγιστο δυνατό βαθμό, εντός του ελεγχθέντος ορίου τιμών.
- ✓ Η θερμοκρασία (παράγοντας B) δεν παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η άνοδος της θερμοκρασίας δεν φαίνεται να ασκεί επίδραση στο ποσοστό καταβύθισης, τόσο του μαγγανίου όσο και του κοβαλτίου. Πρακτικώς, αυτό σημαίνει ότι η μέγιστη ποσοστιαία καταβύθιση και για τα δύο μέταλλα μπορεί να επιτευχθεί σε όλο το εύρος τιμών του συγκεκριμένου παράγοντα.

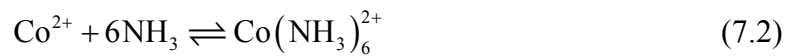
7.11 Αμμωνιακή εκχύλιση μεικτού ιζήματος μαγγανίου–κοβαλτίου

Η χρήση της αμμωνίας ως μέσου εκχύλισης αποτελεί μία ευρέως εφαρμοζόμενη τεχνική σε πολλές υδρομεταλλουργικές διεργασίες, κυρίως λόγω του ότι η αμμωνία είναι ένα εύχρηστο αντιδραστήριο με χαμηλό κόστος και δυνατότητα ανακύκλωσης. Η εκχύλιση μετάλλων με αμμωνιακά διαλύματα εφαρμόζεται, κατά κύριο λόγο, σε μη σιδηρούχα μεταλλεύματα.

Η εκχύλιση με αμμωνιακό διάλυμα ενός οξειδίου δισθενούς μετάλλου Me^{2+} μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με την αντίδραση [145]:



Η βασική προϋπόθεση που πρέπει να ισχύει, ώστε το προς ανάκτηση μέταλλο να μεταφερθεί στο διάλυμα, είναι να σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με τα μόρια της αμμωνίας. Η δημιουργία τέτοιων σταθερών συμπλόκων δεν ευνοείται για το μαγγάνιο σε αμμωνιακό περιβάλλον καθώς, ανάλογα με τις συνθήκες, σχηματίζει ασθενή ή καθόλου αμμινοσύμπλοκα, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2 (παράγραφος 2.2.1.5). Σε αντίθεση, το ιόν του κοβαλτίου διαθέτει αυτή την ιδιότητα, δηλαδή να σχηματίζει σταθερά αμμινοσύμπλοκα τα οποία, οξειδώνονται με χαρακτηριστική ευκολία σε εξα-άμμινα σύμπλοκα σύμφωνα με την αντίδραση [52]



Ως εκ τούτου, το πλεονέκτημα που παρουσιάζει το κοβάλτιο έναντι του μαγγανίου μπορεί να επιτρέψει την εκλεκτική εκχύλιση του πρώτου, σε αμμωνιακό περιβάλλον, διαχωρίζοντάς το από το δεύτερο, πιθανότατα και με καλή απόδοση. Η εκτίμηση αυτή επιβεβαιώθηκε με μελέτη της σχετικής βιβλιογραφίας. Πιο συγκεκριμένα, οι Saha *et al.* [146], μελέτησαν τον σχηματισμό αμμινοσυμπλόκων διαφόρων μετάλλων, μεταξύ αυτών και του κοβαλτίου. Προσδιόρισαν, μεταξύ άλλων, τη σταθερά σχηματισμού του αμμινοσυμπλόκου του κοβαλτίου ($\log K \approx 5$). Η σύγκριση μεταξύ των σταθερών σχηματισμού των αμμινοσυμπλόκων του κοβαλτίου και του μαγγανίου ($\log K \approx 1$), αποδεικνύει ότι είναι δυνατός ο διαχωρισμός των δύο μετάλλων, υπό αυτές τις συνθήκες.

Σε σχετική έρευνά τους, οι Han *et al.* [145] μελέτησαν την εκχύλιση μαγγανιούχων κονδύλων με διάλυμα αμμωνίας. Ένα από τα βασικά συμπεράσματα της μελέτης αφορούσε στις συνθήκες εκχύλισης του υπάρχοντος κοβαλτίου στους κονδύλους και το ποσοστό ανάκτησής του. Σύμφωνα με τους ερευνητές, το βέλτιστο ποσοστό ανάκτησης του κοβαλτίου (81%) στο αμμωνιακό διάλυμα σημειώθηκε σε pH: 9.5, συνοδευόμενο από μικρό ποσοστό διαλυτοποίησης του μαγγανίου (<1%).

Οι Steemson *et al.* [147] μελέτησαν την εκχύλιση μεικτού ιζήματος υδροξειδίου νικελίου και κοβαλτίου για την ανάκτησή των μετάλλων σε διάλυμα. Ως μέσα εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν τα συστήματα $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ και $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Και τα δύο κρίθηκαν ικανά, αλλά η χρήση του $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ κρίθηκε αποδοτικότερη ως προς την κινητική και το ποσοστό ανάκτησης των μετάλλων.

Τέλος, σημαντική είναι η έρευνα των Mackenzie *et al.* [52] οι οποίοι μελέτησαν την ανάκτηση νικελίου-κοβαλτίου με αμμωνιακή εκχύλιση ιζήματος υδροξειδίων στο οποίο συμμετείχαν πολλά μέταλλα. Το διάλυμα $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ είχε σύσταση 100/80 g/L και σε αυτό εκχυλίστηκαν μόνο τα μέταλλα που δύνανται να σχηματίσουν σταθερά αμμινοσύμπλοκα, παρουσιάζοντας χαρακτηριστική εκλεκτικότητα για τα ακόλουθα μέταλλα της μεταβατικής σειράς: Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} και Cu^{2+} .

7.12 Παραγοντικός Σχεδιασμός N°6

Οι δοκιμές εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο του ομογενοποιημένου μεικτού ιζήματος μαγγανίου-κοβαλτίου που καταβυθίστηκε στην προηγούμενη πειραματική φάση. Για τη μελέτη των επιδράσεων των παραγόντων στη διεργασία της καταβύθισης χρησιμοποιήθηκε ένας πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός δύο επιπέδων, ο οποίος αναλύεται στον Πίνακα 7.37.

Πίνακας 7.37

2² Πλήρης Παραγοντικός Σχεδιασμός – Πειραματικές συνθήκες

Δοκιμή	Μεταβλητές προς μελέτη		Κωδικός δοκιμής
	A	B	
1	-	-	-1
2	+	-	a
3	-	+	b
4	+	+	ab

Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με επανάληψη και σε τυχαία σειρά. Οι μεταβλητές που επιλέχθηκαν να μελετηθούν και τα επίπεδα των τιμών τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.38.

Πίνακας 7.38

Παραγοντικός σχεδιασμός N^o6 – Ελάχιστα και μέγιστα επίπεδα τιμών

Παράγοντας	Μεταβλητή	Χαμηλό επίπεδο	Υψηλό επίπεδο	Μονάδες
A	NH ₃ /(NH ₄) ₂ CO ₃	100/100	200/200	g/l
B	Στερεά/Υγρά	10	20	% βάρος κατ' όγκον

Η κύρια απόκριση ήταν το ποσοστό ανάκτησης του κοβαλτίου στο διάλυμα εκχύλισης αμμωνιακής σύστασης. Μεταβλητές που διατηρήθηκαν με σταθερή τιμή κατά τη διάρκεια του πειραματισμού και θεωρήθηκαν ως παράμετροι, με βάση στοιχεία που προέκυψαν από τη βιβλιογραφία, ήταν:

- Θερμοκρασία 25 °C
- Ταχύτητα ανάδευσης 700 στροφές/λεπτό
- Χρόνος αντίδρασης 5 ώρες

Τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης του μεικτού ιζήματος μαγγανίου-κοβαλτίου αναφέρονται στον Πίνακα 7.39.

Πίνακας 7.39

Ανάκτηση Co²⁺ κατόπιν αμμωνιακής εκχύλισης του ιζήματος

Κωδικός δοκιμής	Ανακτηθέν Co στο αμμωνιακό διάλυμα εκχύλισης (g/L)			Ανακτηθέν Co στο αμμωνιακό διάλυμα εκχύλισης (%)		
	1	2	M.O	1	2	M.O
1	4,665	4,594	4,630	88,35	88,72	88,54
a	4,795	4,723	4,759	90,82	92,89	91,86
b	4,084	4,022	4,053	77,34	79,93	78,64
ab	4,608	4,539	4,573	87,28	85,13	86,21

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα του πίνακα παρατηρείται ότι το ποσοστό εκχύλισης του κοβαλτίου κυμάνθηκε μεταξύ 79% και 93%. Σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες το ποσοστό αναδιάλυσης του μαγγανίου δεν ξεπέρασε το 0,05%. Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων ακολουθεί στον Πίνακα 7.40.

Πίνακας 7.40

Παραγοντικός σχεδιασμός Νο.6

Απόκριση: % Ανάκτηση Co στο αμμωνιακό διάλυμα εκχύλισης

Κωδικός δοκιμής	Απόκριση % Ανάκτηση Co ²⁺ στο διάλυμα εκχύλισης	Ανάλυση Yate's					Ανάλυση διακύμανσης		
		Αλγόριθμος Yate's		Διαιρέτης (3)	Επιδράσεις (4)	Ταυτοποίηση (5)	Επίδραση E / S _E	t 0,01 Φ=4	Σημαντικότητα α=0,01
		(1)	(2)						
1	88,04	179,89	344,73	4	86,18	M.T			
a	91,86	164,84	11,39	2	5,69	A	5,42	4,60	ΣΣ
b	78,64	3,82	-15,05	2	-7,52	B	-7,17	4,60	ΣΣ
ab	86,21	7,57	3,75	2	1,88	AB	1,79	4,60	ΣΜΣ

7.12.1 Μελέτη της απόκρισης ανάκτησης του κοβαλτίου στο διάλυμα εκχύλισης αμμωνιακής σύστασης

Στον Πίνακα 7.40 παρατηρείται ότι αμφότερες οι κύριες επιδράσεις των παραγόντων A και B είναι στατιστικώς σημαντικές στην κύρια απόκριση της ανάκτησης του κοβαλτίου, στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η σειρά σημαντικότητας που προκύπτει ε:

- ✓ *Η αναλογία $NH_3/(NH_4)_2CO_3$ (Παράγοντας A) παρουσιάζει στατιστικώς σημαντική και θετική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η αύξηση της αναλογίας αμμωνίας / ανθρακικού αμμωνίου στο διάλυμα εκχύλισης επέδρασε θετικά, αυξάνοντας σημαντικά το ποσοστό διάλυσης του κοβαλτίου. Από τις προκαταρκτικές δοκιμές που προηγήθηκαν, διαφοροποιώντας τις αναλογίες, έγινε αντιληπτό ότι η συνδυαστική δράση των δύο αντιδραστηρίων, με ισόποση συμμετοχή, είναι καθοριστικής σημασίας προκειμένου να επιτευχθεί ένα αποδοτικό ποσοστό διάλυσης του κοβαλτίου. Αυτό συμβαίνει διότι με την αύξηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας στο διάλυμα, αυξάνεται η σταθερότητα των αμμινοσυμπλόκων του κοβαλτίου [55, 148].*
- ✓ *Ο λόγος στερεού-υγρού (Παράγοντας B) παρουσιάζει σημαντική και αρνητική επίδραση στο επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Η μεταβολή της τιμής του παράγοντα, από το χαμηλό επίπεδο στο υψηλό, άσκησε αρνητική επίδραση στο ποσοστό αναδιάλυσης του κοβαλτίου. Η σημαντική μείωση που προκλήθηκε, οφείλεται στο γεγονός ότι, το διάλυμα εκχύλισης παρουσιάζει ρυθμιστικές ιδιότητες εξαιτίας της παρουσίας του $(NH_4)_2CO_3$. Παρόλο που το pH δεν συμπεριελήφθη ανάμεσα στους παράγοντες του παρόντος σχεδιασμού, η παρακολούθησή του ήταν συνεχής κατά τη διεξαγωγή των δοκιμών. Σύμφωνα με τις πειραματικές παρατηρήσεις, η τιμή του pH κατά τη διεξαγωγή των δοκιμών με τον παράγοντα B στο χαμηλό επίπεδο, κυμαινόταν στο λειτουργικό, για την αναδιάλυση του κοβαλτίου, εύρος 9,5-9,7 [148]. Κατά τις δοκιμές με τον παράγοντα B στο υψηλό επίπεδο, η μεγαλύτερη ποσότητα κοβαλτίου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης των ιόντων αμμωνίου. Ως εκ τούτου, ευνοήθηκε ο ρυθμός παραγωγής αμμινοσυμπλόκων του κοβαλτίου, με ταυτόχρονη αύξηση της παρουσίας και των κατιόντων υδρογόνου στο διάλυμα. Βασικό αποτέλεσμα αυτού ήταν η μείωση της τιμής pH με ταυτόχρονη δημιουργία μεγάλων διακυμάνσεων στο εύρος pH της αποδοτικής λειτουργίας του συστήματος.*

7.13 Χαρακτηρισμός ιζημάτων

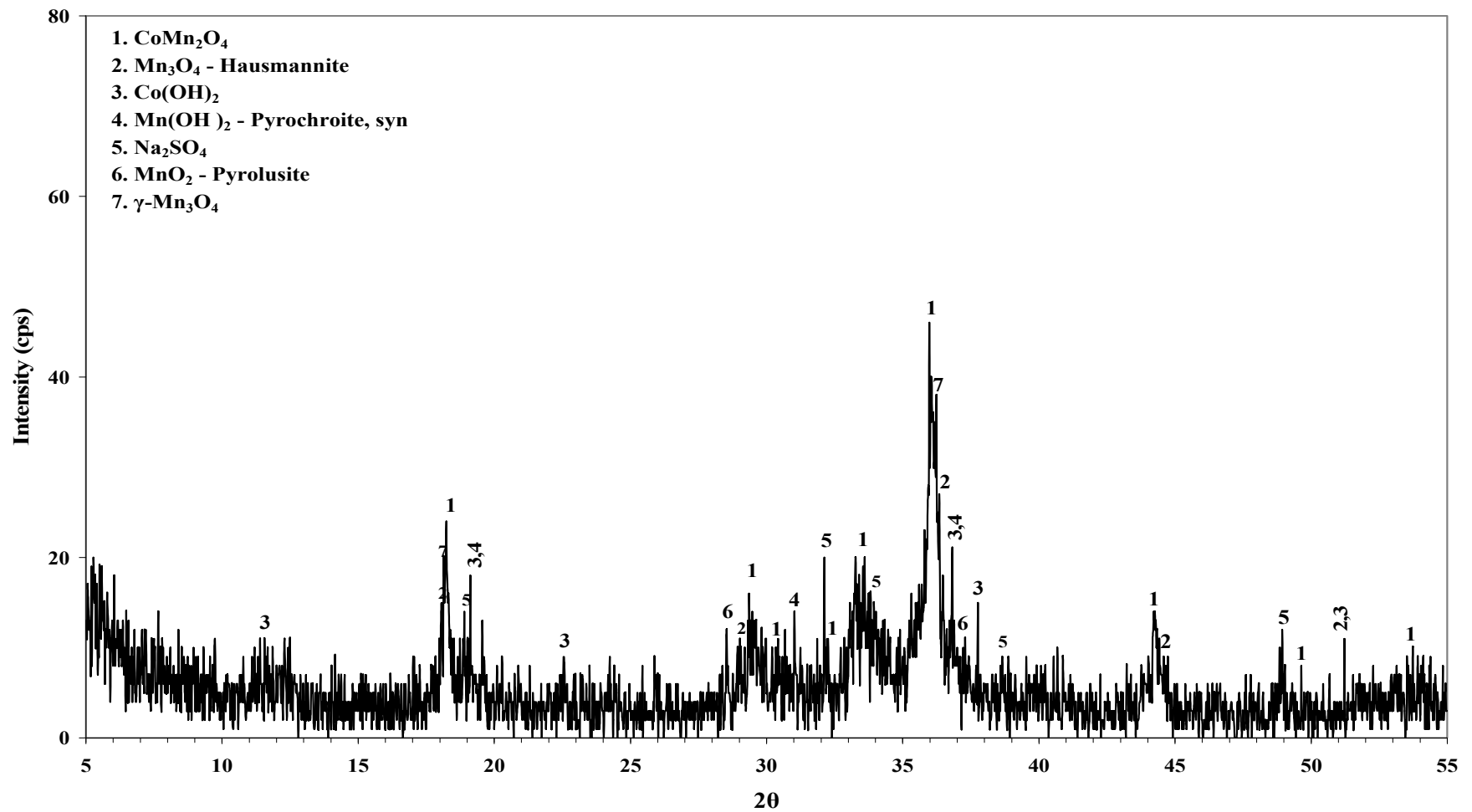
7.13.1 Μεικτό ίζημα μαγγανίου-κοβαλτίου

Η ορυκτολογική μελέτη των ιζημάτων έγινε με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), όπως επίσης και με Διαφορική Θερμική Ανάλυση (TG-DTA). Η μορφολογία των ιζημάτων εξετάστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) ενώ η μικροανάλυσή τους έγινε με φασματοφωτόμετρο ενεργειακής διασποράς (EDS).

Για την εξέταση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-rays diffraction) χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Bruker D8, με συνθήκες λειτουργίας: ακτινοβολία CuK α ($\lambda=1,5405\text{\AA}$), φίλτρο Ni, ένταση 40mA, τάση 40kV και ταχύτητα γωνιομέτρου 1°2 θ /min. Η μελέτη με Θερμική Ανάλυση (TG-DTA), έγινε με τη χρήση θερμικού αναλυτή του τύπου Setaram-Labsys με αισθητήρα τύπου S, για τις θερμοκρασιακές μετρήσεις. Τέλος, η μελέτη της μορφολογίας των ιζημάτων έγινε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol 6380 LV και η μικροανάλυσή τους με φασματοφωτόμετρο Oxford INCA, συνδεδεμένο στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

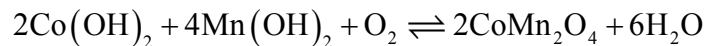
Στο Σχήμα 7.5 παρατίθεται το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) του παραγόμενου ιζήματος μεικτών υδροξειδίων Mn-Co. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν ήταν: Mn₃O₄ (χαουσμανίτης), γ -Mn₃O₄ και CoMn₂O₄. Επίσης, ανιχνεύτηκαν Co(OH)₂ και Mn(OH)₂ (πυροχρωίτης), σε χαμηλό ποσοστό. Από το ακτινοδιάγραμμα γίνεται φανερό ότι το μαγγάνιο απομακρύνεται ως χαουσμανίτης (Mn₃O₄). Κατά τον Pattanayak [45], αυτό συμβαίνει διότι κατά τη διάρκεια της καταβύθισης, ενώ αρχικά το μαγγάνιο καταβυθίζεται με τη μορφή Mn(OH)₂, στη συνέχεια οξειδώνεται ταχύτατα σχηματίζοντας το σταθερότερο θερμοδυναμικά ίζημα του Mn₃O₄.

Η φάση γ -Mn₃O₄ δεν εμφανίζεται στη φύση και, σύμφωνα με τους Fritsch *et al.* [149] αποδίδεται πιθανώς στη μερική οξείδωση του Mn₃O₄ (χαουσμανίτη), παρουσία νερού. Τα εν λόγω οξείδια έχουν δομή ψευδοσπινελίου με τετραγωνική συμμετρία της μορφής Mn²⁺(Mn³⁺)O₄. Εξαιτίας της ομοιότητας της κρυσταλλικής δομής τους, οι ανακλάσεις των οξειδίων στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X εντοπίζονται σε παραπλήσιες γωνίες 2 θ ή ενδεχομένως και να συμπίπτουν.



Σχήμα 7.5. Διάγραμμα ακτίνων X αντιπροσωπευτικού δείγματος του ιζήματος οξειδίων και υδροξειδίων Mn-Co

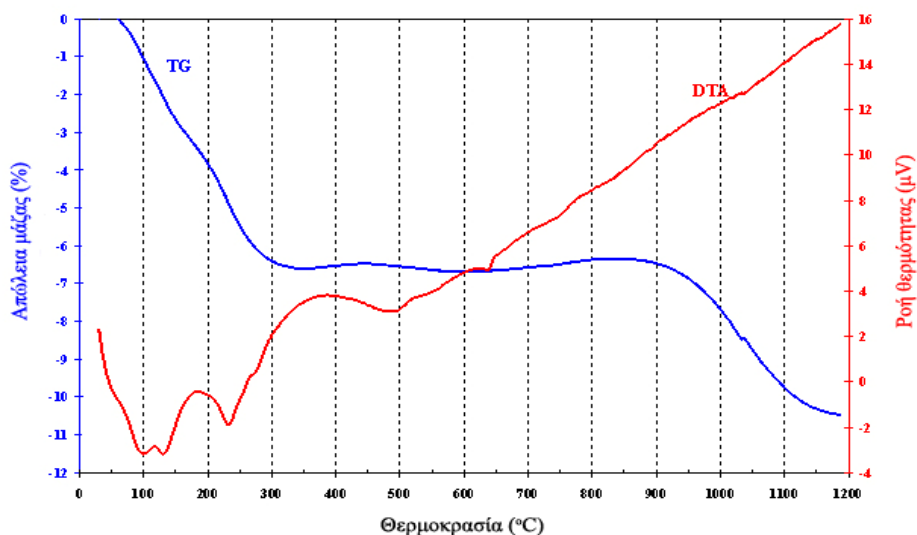
Αναφορικά με το μεικτό οξειδίο CoMn_2O_4 , οι χαρακτηριστικές του ανακλάσεις υποδεικνύουν ότι παρουσιάζει τετραγωνική παραμαγνητική δομή σπινελίου (AB_2O_4 , $a \approx 8,1 \text{ \AA}$, $c \approx 9,3 \text{ \AA}$, $T_c \sim 100 \text{ K}$). Στον τύπο του εν λόγω οξειδίου το Co^{2+} καταλαμβάνει τις θέσεις A και το Mn^{3+} , κατά κύριο λόγο, τις θέσεις B. Αυτό επιβεβαιώθηκε με τη βοήθεια της μελέτης των Kshirsagar *et al.*, οι οποίοι μελέτησαν την κρυσταλλογραφική δομή διαφόρων ενώσεων του μαγγανίου με δομή σπινελίου. Σύμφωνα με τους ερευνητές, είναι δυνατό να παρατηρηθούν εναλλαγές θέσεων ιδιαίτερα στην περίπτωση που το μέγεθος του σπινελίου μειώνεται σημαντικά. Ωστόσο, οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι πιθανότερο προϊόν καταβύθισης σε διάλυμα μαγγανίου-κοβαλτίου είναι το μεικτό οξειδίο CoMn_2O_4 , το οποίο προέρχεται από την καταβύθιση των υδροξειδίων των μετάλλων και, κατόπιν, μετασχηματίζεται λόγω οξειδωσης στη μορφή του 4-εδρικού σπινελίου [150]. Η συνολική διεργασία εκτιμάται ότι περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Συγκρίνοντας τις κύριες κορυφές των χαουσμανίτη, γ-χαουσμανίτη και CoMn_2O_4 με τις αντίστοιχες των $\text{Co}(\text{OH})_2$ και $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (πυροχρωίτη) παρατηρείται ότι οι πρώτες είναι οξύτερες και παρουσιάζουν μεγαλύτερη ένταση, ενώ οι δεύτερες παρουσιάζουν χαμηλότερη ένταση και μεγαλύτερο πλάτος κορυφής. Οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται στις διαφορές που παρουσιάζει ο βαθμός κρυσταλλικότητας καθενός από τα τρία εν λόγω προϊόντα του παραγόμενου ιζήματος.

Τα αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης και της Θερμικής Ανάλυσης του παραγόμενου μεικτού ιζήματος παρατίθενται στο Σχήμα 7.6. Η απώλεια βάρους στους $110 \text{ }^\circ\text{C}$ αποδίδεται στην απομάκρυνση της υγρασίας. Η καμπύλη TG δείχνει ότι ο σταθερός ρυθμός θέρμανσης έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια μάζας μέχρι τους $140 \text{ }^\circ\text{C}$, γεγονός το οποίο συνδέεται με την απώλεια των επιφανειακώς δεσμευμένων νερών. Η παραπάνω παρατήρηση επιβεβαιώνεται και από το ενδόθερμο της καμπύλης στους $135 \text{ }^\circ\text{C}$.

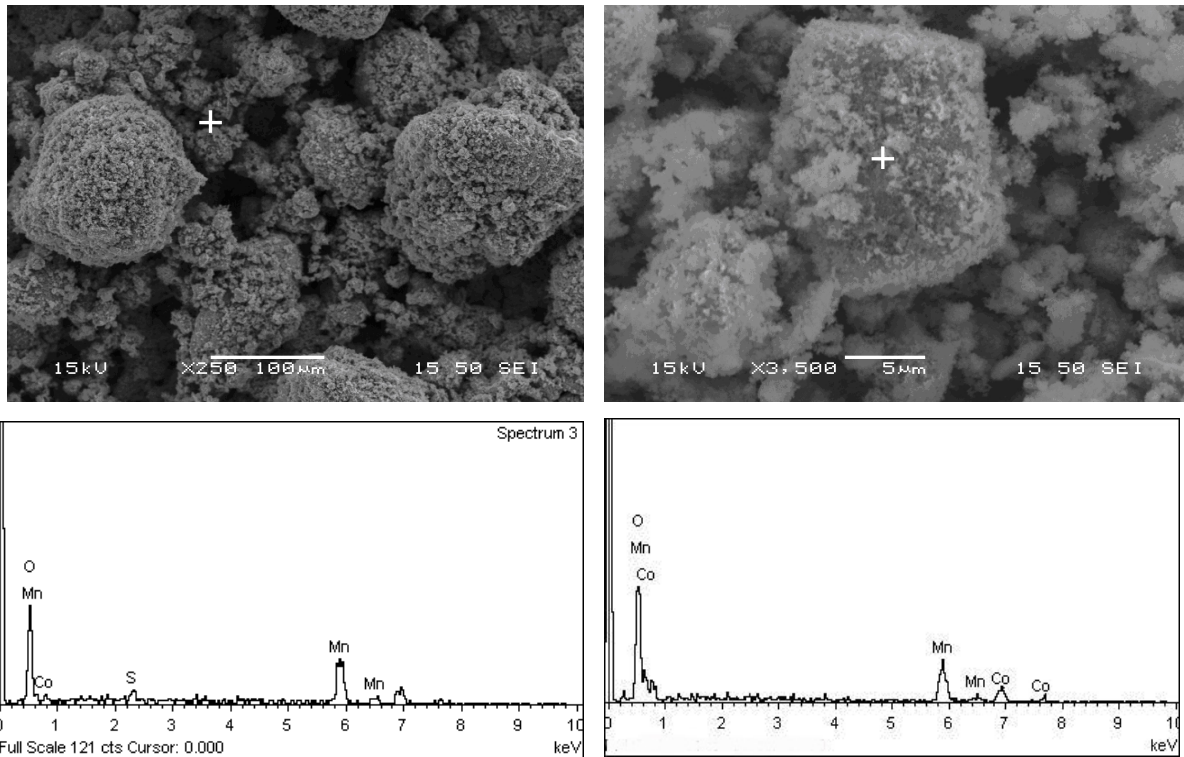
Η εξώθερμη κορυφή στους $190 \text{ }^\circ\text{C}$ αποδίδεται στο μετασχηματισμό του γ- Mn_3O_4 σε α- Mn_3O_4 . Ο μετασχηματισμός αυτός λαμβάνει χώρα ταυτοχρόνως με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων και ως εκ τούτου, την αποβολή θερμότητας [151]. Το ενδόθερμο φαινόμενο στους $238 \text{ }^\circ\text{C}$ αποδίδεται, κατά κύριο λόγο, στην απώλεια του κρυσταλλικά δεσμευμένου νερού [48].



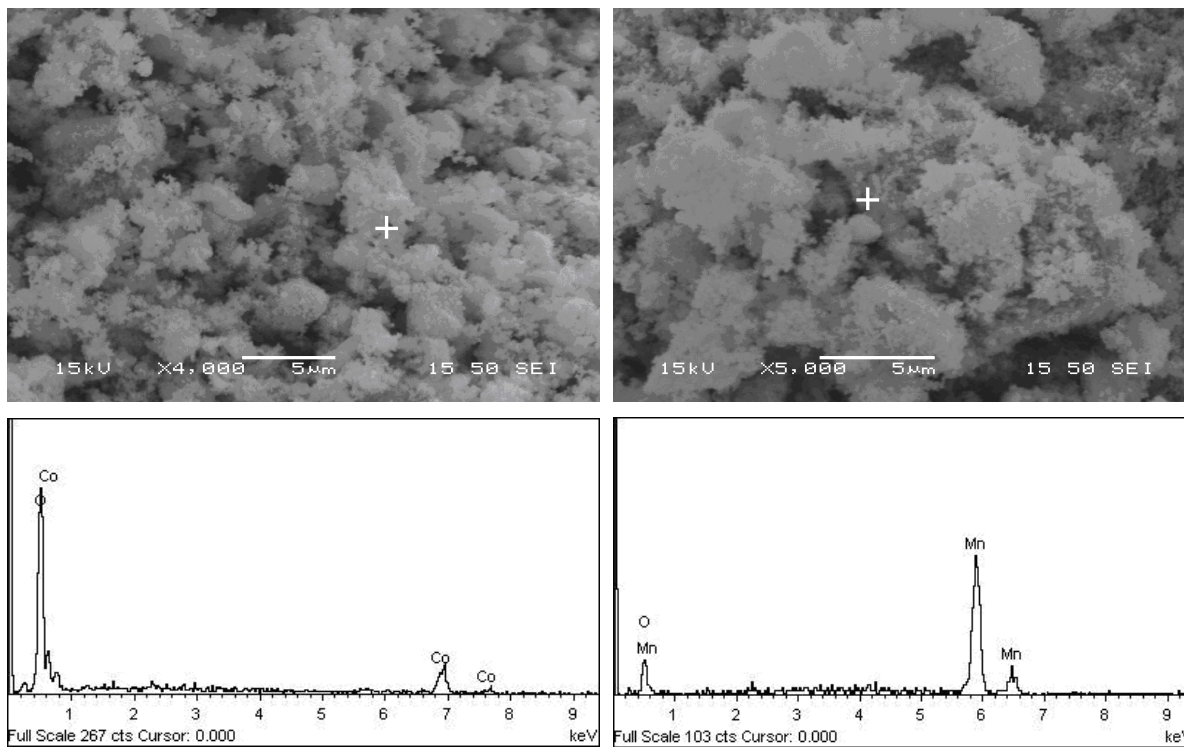
Σχήμα 7.6. Ανάλυση T.G. και D.T.A. του παραγόμενου μείγματος υδροξειδίων Co-Mn

Στο θερμοκρασιακό εύρος 330-900 °C παρατηρήθηκε μία μικρή αύξηση στο ρυθμό απώλειας βάρους, γεγονός το οποίο αποδόθηκε στο μετασχηματισμό των υδροξειδίων/οξειδίων Co-Mn σε χαουσμανίτη και CoMn_2O_4 . Ειδικότερα, η μικρή αύξηση που παρουσιάζεται στην καμπύλη TG αναφορικά με το βάρος σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 600 °C οφείλεται στη μετατροπή του Mn_3O_4 σε $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Η ενδοθερμική κορυφή στους 500 °C είναι πιθανό να οφείλεται στην αφυδροξυλίωση των οξυ-υδροξειδίων, ενώ το ενδοθερμικό φαινόμενο στους 640 °C θα μπορούσε να αποδοθεί στη διάσπαση των μερικώς ενανθρακωμένων (λόγω CO_2 της ατμόσφαιρας) υδροξειδίων. Μετά τους 900° C δεν παρατηρούνται σημαντικές θερμικές επιδράσεις ενώ η απώλεια βάρους που παρατηρήθηκε στο όριο των 1200 °C πιθανών να οφείλεται στην εξαέρωση μικρής ποσότητας του δείγματος.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X επιβεβαιώθηκαν και με ηλεκτρονική μικροσκοπία. Κατά την ανάλυση διαπιστώθηκε ότι το μεικτό οξείδιο Co-Mn, όπως και ο χαουσμανίτης, εμφανίζονται υπό μορφή αδρομερών συσσωματωμάτων διαστάσεων της τάξης των 100 μm , ενώ το υδροξείδιο του κοβαλτίου εντοπίζεται υπό μορφή λεπτών κρυσταλλιτών, της τάξης των 3-5 μm . Θα πρέπει να επισημανθεί ότι το $\text{Co}(\text{OH})_2$ εμφανίζεται κυρίως στην επιφάνεια των παραγόμενων οξειδίων, γεγονός το οποίο φανερώνει ότι οι κόκκοι των οξειδίων αποτελούν τους πυρήνες κρυστάλλωσης. Το υδροξείδιο του μαγγανίου, επίσης, εντοπίστηκε σε μικρή έκταση (Σχήματα 7.7 και 7.8).



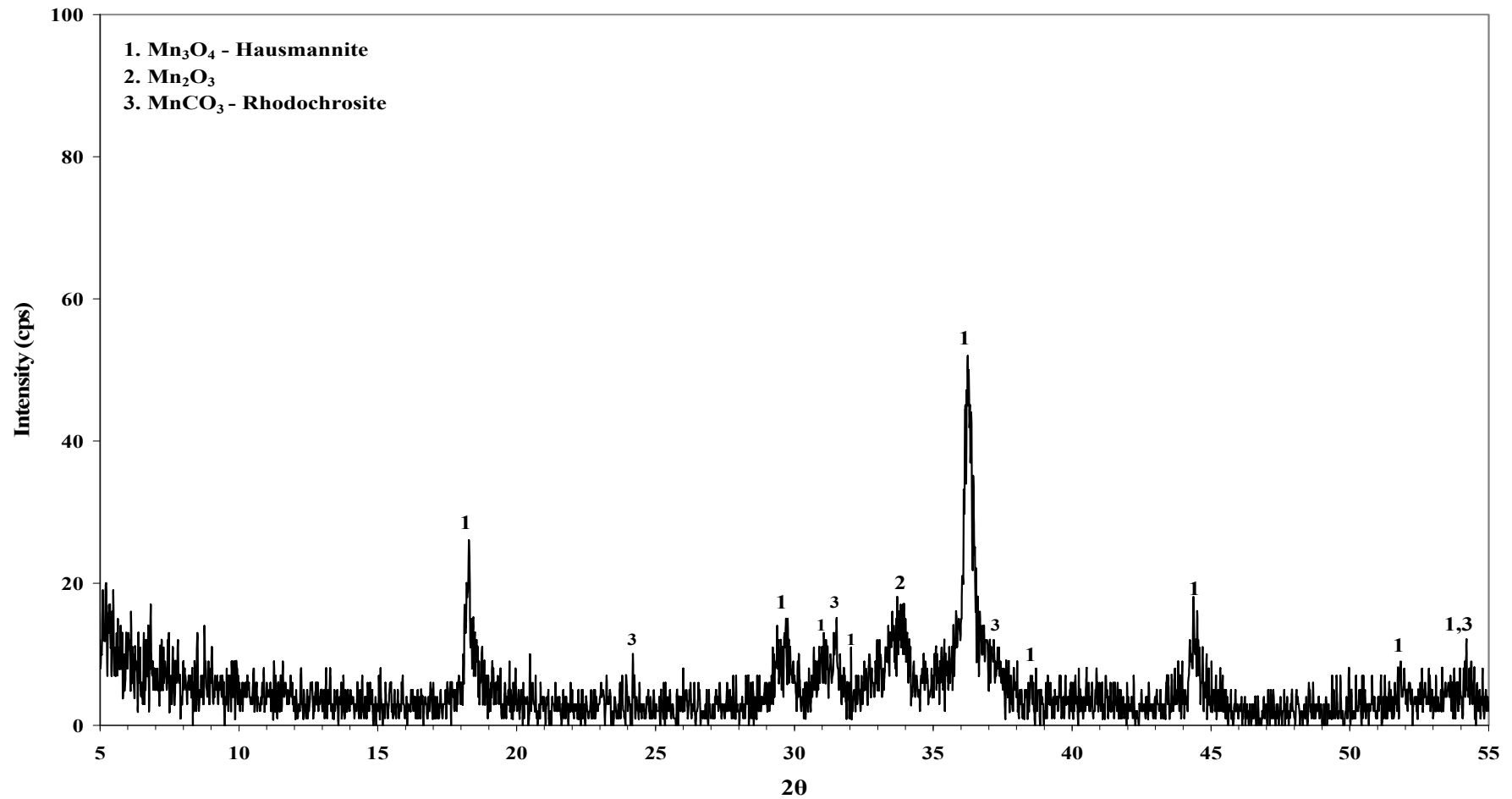
Σχήμα 7.7. Απεικονίσεις SEM χαουσμανίτη και μεικτού οξειδίου Mn-Co στο μεικτό ίζημα



Σχήμα 7.8. Απεικονίσεις SEM των υδροξειδίων του Co και του Mn στο μεικτό ίζημα

7.13.2 Χαρακτηρισμός υπολείμματος αμμωνιακής εκχύλισης ιζήματος υδροξειδίων Mn^{2+} - Co^{2+}

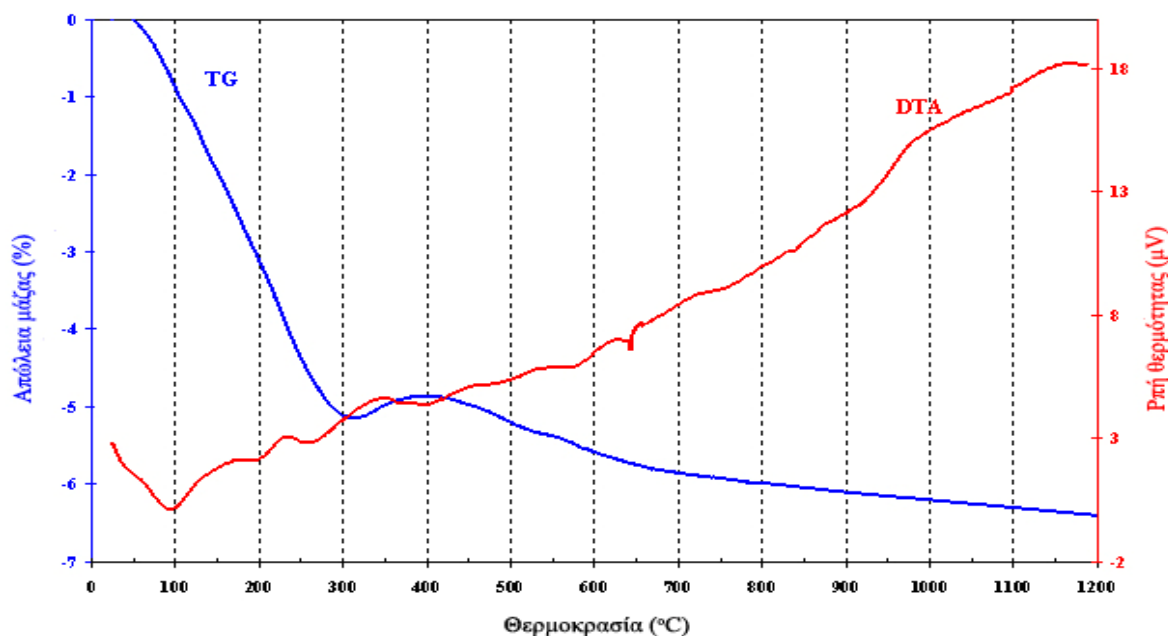
Η ορυκτολογική ανάλυση του υπολείμματος που προέκυψε από την εκχύλιση του καταβυθισθέντος ιζήματος με διάλυμα αμμωνίας/ανθρακικού αμμωνίου, με Περιθλασιμετρία ακτίνων X, φαίνονται στο Σχήμα 7.9. Εντοπίστηκαν τρεις ορυκτολογικές φάσεις με επικρατούσα αυτή του χαουσμανίτη, ενώ σε μικρότερη έκταση βρέθηκε ροδοχρωσίτης ($MnCO_3$) και μαγγανίτη Mn_2O_3 . Είναι χαρακτηριστική η απουσία οποιασδήποτε ορυκτολογικής φάσης του κοβαλτίου, καθώς όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 7.12, κατά την εκχύλιση του ιζήματος με αμμωνία το κοβάλτιο σχηματίζει σταθερά αμμινοσύμπλοκα και μεταφέρεται στο διάλυμα. Για το μαγγάνιο, αντιθέτως, δεν ευνοείται ο σχηματισμός τέτοιων αμμινοσυμπλόκων ώστε να διαλυτοποιηθεί. Στο διάλυμα μπορεί να σχηματίσει μόνο τα αντίστοιχα υδροξειδία ή οξειδία, που είναι ασταθή. Μία μικρή ποσότητα, που ενδεχομένως να διαλυθεί, καταβυθίζεται εκ νέου ως ανθρακικό μαγγάνιο, λόγω της παρουσίας των ανθρακικών ιόντων από το ανθρακικό αμμώνιο.



Σχήμα 7.9. Διάγραμμα ακτίνων X αντιπροσωπευτικού δείγματος του υπολείμματος αμμωνιακής εκχύλισης ιζήματος μεικτών υδροξειδίων Mn-Co

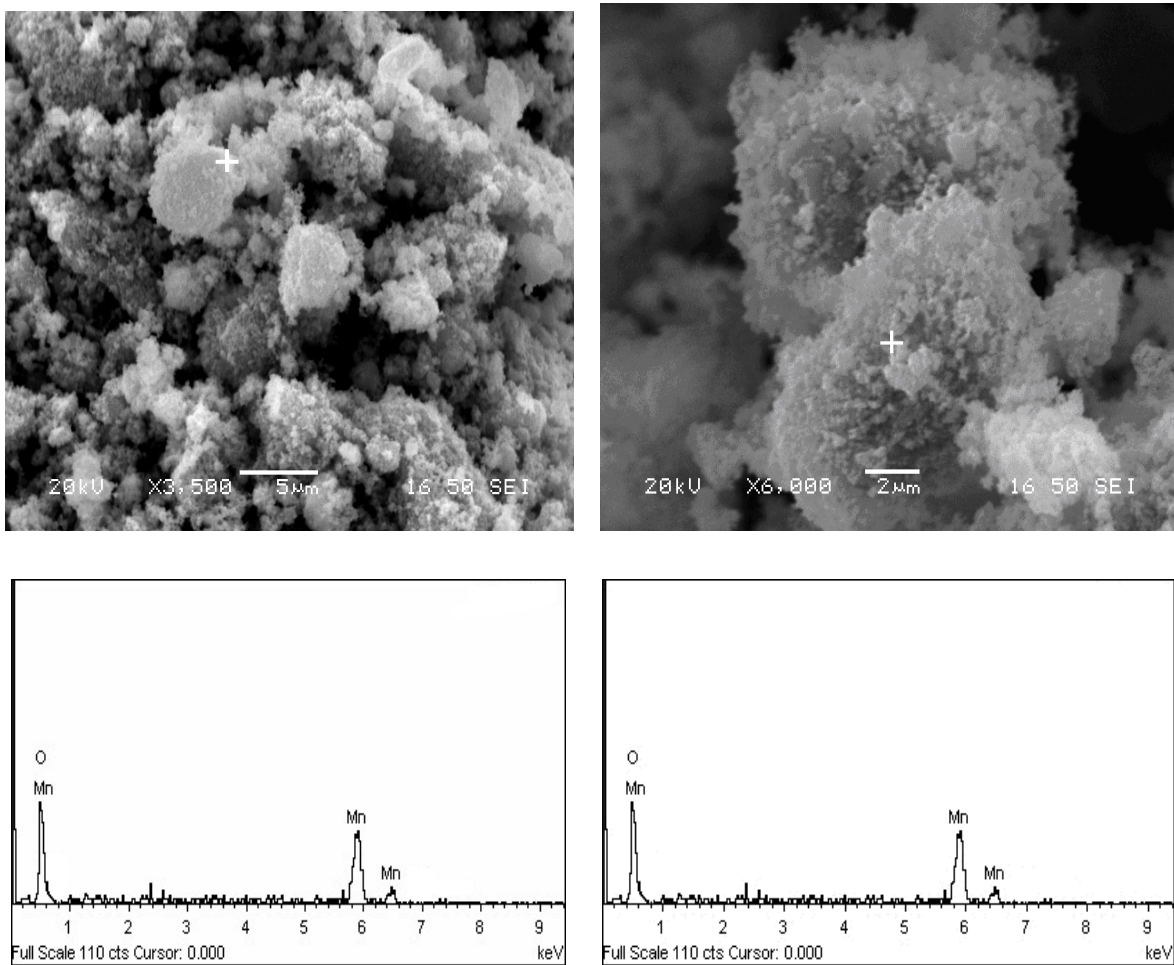
Η θερμοβαρτομετρική μελέτη και η διαφορική θερμική ανάλυση του υπολείμματος δίνονται στο Σχήμα 7.10. Η ολική απώλεια βάρους του υπολείμματος ήταν 6,4%, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το καταβυθισθέν ίζημα ήταν 10,5%, γεγονός που αποδίδεται, κατά κύριο λόγο, στην εκχύλιση των υδροξειδικών φάσεων. Η ενδοθερμική κορυφή στους 100 °C αποδόθηκε στην απομάκρυνση της υγρασίας. Οι δύο μικρές ενδοθερμικές κορυφές που εντοπίστηκαν στους 200 °C και 270 °C αποδόθηκαν στην απομάκρυνση επιφανειακών μορίων νερού και το σχηματισμό ατελών κρυσταλλικών φάσεων παράλληλα με την απώλεια κρυσταλλικού νερού.

Η αύξηση του ποσοστού απώλειας βάρους στους 400 °C οφείλεται στο μετασχηματισμό των εναπομεινάντων υδροξειδίων/ οξειδίων σε χαουσμανίτη, ενώ η μικρή οξεία κορυφή στους 640 °C αποδόθηκε στην αποσύνθεση του ανθρακικού μαγγανίου [150]. Καμία άλλη θερμική επίδραση δεν παρουσιάστηκε σε θερμοκρασία άνω των 1200 °C.

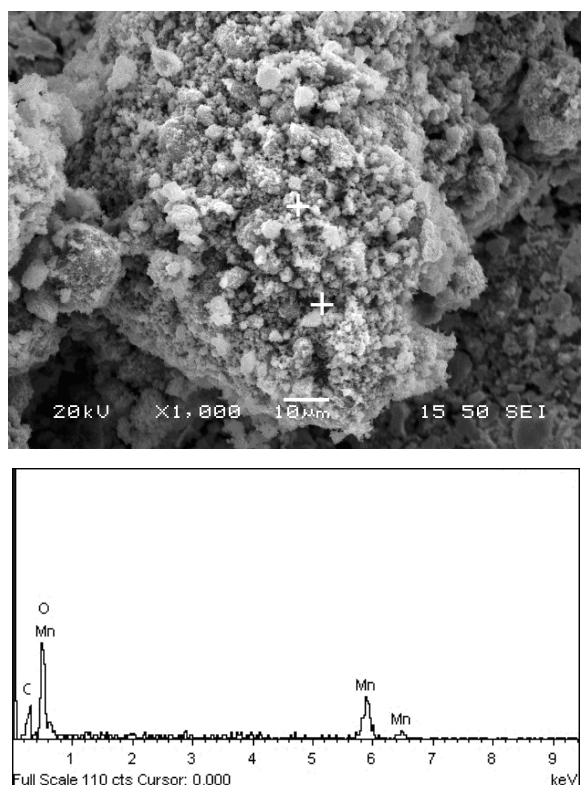


Σχήμα 7.10. Ανάλυση T.G. και D.T.A. του υπολείμματος αμμωνιακής εκχύλισης

Η εξέταση με ηλεκτρονική μικροσκοπία επιβεβαίωσε ότι ο χαουσμανίτης ήταν η μοναδική φάση του υπολείμματος. Με την πρόοδο της εκχύλισης οι φάσεις του κοβαλτίου διαλύονται στο αμμωνιακό διάλυμα εκχύλισης, ενώ η μικρή παραμένουσα ποσότητα οφείλεται σε ίχνη μεικτού οξειδίου, που ωστόσο επιβεβαίωσε το ποσοστό ανάκτησής του (93%). Ο εντοπισμός ανθρακικού μαγγανίου αποδεικνύει ότι η μικρή ποσότητα του μαγγανίου που έχει διαλυθεί κατά την εκχύλιση, καταβυθίστηκε εκ νέου ως ανθρακική φάση (Σχήματα 7.11 και 7.12).



Σχήμα 7.11. Απεικονίσεις SEM χαουσμανίτη στο υπόλειμμα της αμμωνιακής εκχύλισης



Σχήμα 7.12. Απεικόνιση SEM ροδοχρωσίτη στο υπόλειμμα της αμμωνιακής εκχύλισης

7.14 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η δεύτερη προταθείσα πειραματική προσέγγιση για την απομάκρυνση του μαγγανίου από θειικά διαλύματα παρουσία νικελίου και κοβαλτίου είχε επιτυχή κατάληξη, απομονώνοντας το μαγγάνιο, ευρισκόμενο σε διάλυμα εκχύλισης ελληνικού λατερίτη, ως σταθερό ίζημα οξειδίου του μαγγανίου, συγκεκριμένα του χαουσμανίτη (Mn_3O_4).

Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός μαγγανίου, κοβαλτίου και μαγνησίου από το νικέλιο, εντός διαλύματος εκχύλισης ελληνικών λατεριτών, με χρήση του οργανικού διαλύτη Cyanex 272. Η διεργασία εξαγωγής και των τριών μετάλλων ήταν υψηλής απόδοσης, σημειώνοντας τα ποσοστά 99,6% για το μαγγάνιο και 98,7% και 98,5%, αντίστοιχα, για κοβάλτιο και μαγνήσιο, στις δεδομένες συνθήκες πειραματισμού. Επισημαίνεται ότι το ποσοστό συνεξαγωγής του νικελίου δεν ξεπέρασε το 0,3%. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαίωσαν την αποδοτικότητα του Cyanex 272 για την εξαγωγή του μαγγανίου, κοβαλτίου και μαγνησίου, αλλά και την εκλεκτικότητά του ως προς αυτά, έναντι του νικελίου, στις παρούσες πειραματικές συνθήκες.

Η εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών με Παραγοντικό Σχεδιασμό και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων μέσω της Στατιστικής Ανάλυσης επέτρεψαν την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών πειραματισμού, στις οποίες μπορεί να επιτευχθεί η μέγιστη ποσοστιαία εξαγωγή στον οργανικό διαλύτη Cyanex 272 για τα μέταλλα μαγγάνιο, κοβάλτιο και μαγνήσιο, διαχωρίζοντάς τα, ταυτόχρονα, από το νικέλιο του διαλύματος. Οι συνθήκες αυτές ήταν οι εξής:

- pH εξαγωγής: 5,5
- Συγκέντρωση Cyanex 272 στην οργανική φάση: 20% κ.ο
- Θερμοκρασία: 40 °C

Η πρώτη σημαντική παρατήρηση είναι ότι, επιλέχθηκαν τα υψηλά επίπεδα τιμών για όλους τους παράγοντες που μελετήθηκαν κατά την εξαγωγή των μετάλλων με το Cyanex 272. Αυτό έγινε μελετώντας την επίδραση του κάθε παράγοντα στο ποσοστό εξαγωγής, συνολικά, και των τριών μετάλλων. Ειδικότερα όμως, οι συνθήκες αυτές διαμορφώθηκαν με βάση την ποσοστιαία εξαγωγή του κοβαλτίου και του μαγνησίου, καθώς η απουσία στατιστικώς σημαντικών κύριων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων για το μαγγάνιο, δίνει τη δυνατότητα της ίδιας υψηλής ποσοστιαίας εξαγωγής του, στο χαμηλό επίπεδο τιμών και των τριών παραγόντων.

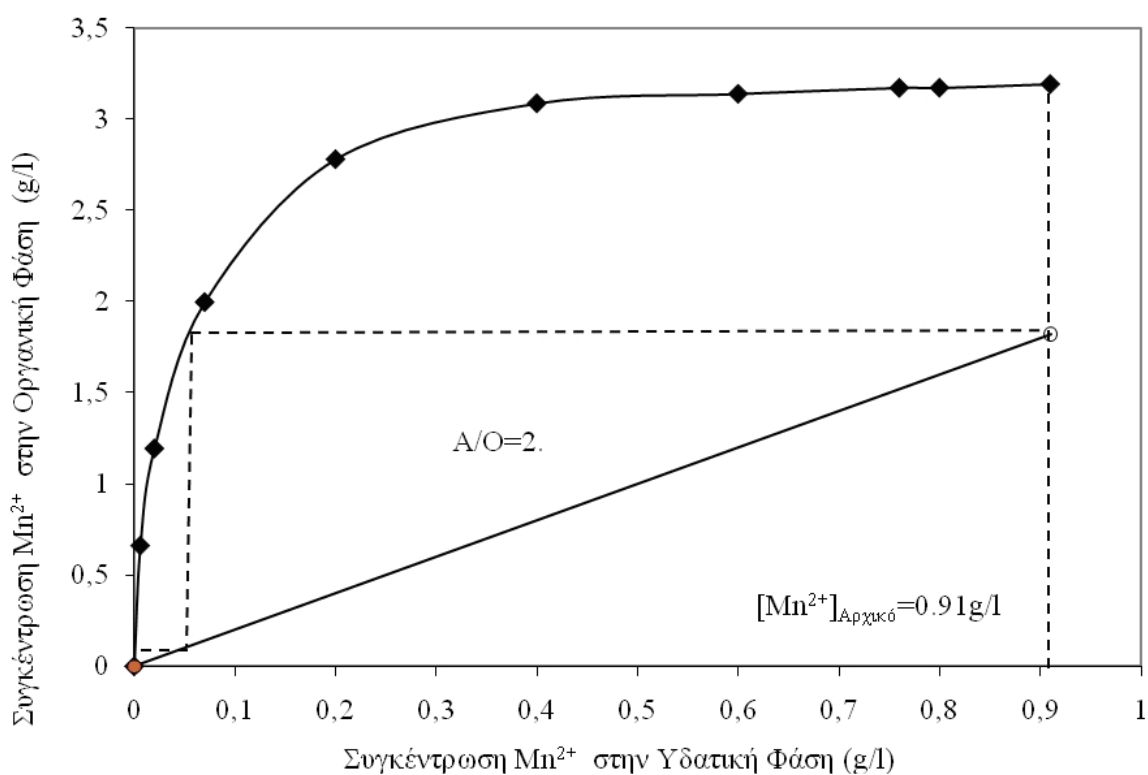
Έτσι, με εμφανή τη θετική επίδραση του pH στην εξαγωγή του κοβαλτίου, επελέγη η τιμή από το υψηλό επίπεδο, για τους λόγους που εξηγήθηκαν στην παράγραφο 7.3.1.2.

Για το ποσοστό συγκέντρωσης του οργανικού διαλύτη στην οργανική φάση, λήφθηκε υπόψη ότι, ακόμη και στο χαμηλό επίπεδο, το ποσοστό εξαγωγής του είναι μεγάλο ενώ η παρουσία του δεν είναι, γενικώς, επιθυμητή. Εξαιτίας, όμως, της μεγάλης αρχικής συγκέντρωσής του στο διάλυμα εκχύλισης κρίθηκε σκόπιμο να εξαχθεί κατά το μέγιστο δυνατό ποσοστό, και να αποτελέσει παραπροϊόν της συνολικής διεργασίας, σε επόμενο στάδιο. Για το λόγο αυτό επελέγη η συγκέντρωση που μπορεί να εξασφαλίσει τη μέγιστη δυνατή εξαγωγή του, όπως εξηγήθηκε στην παράγραφο 7.3.1.3.

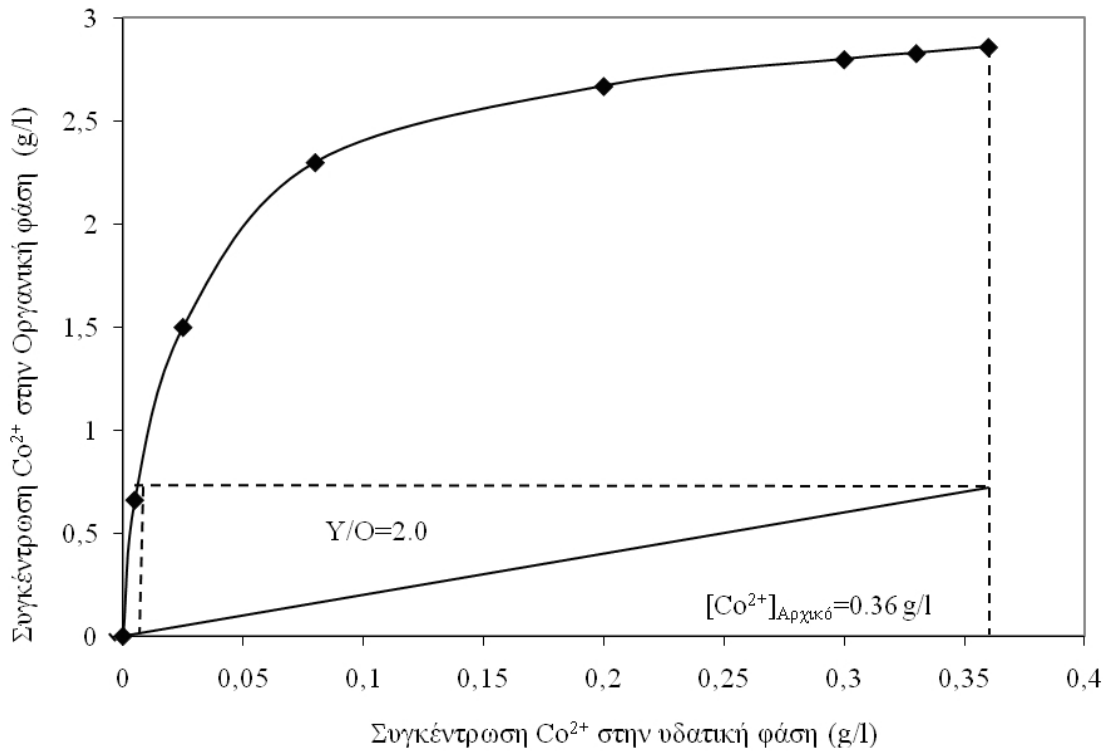
Ο παράγοντας της θερμοκρασίας έλαβε, επίσης, την τιμή από το υψηλό επίπεδο, παρόλο που δεν άσκησε στατιστικώς σημαντική επίδραση στην εξαγωγή κανενός από τα τρία μέταλλα (μαγγάνιο, κοβάλτιο και μαγνήσιο). Η επιλογή αυτή στηρίχτηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν στο μαγνήσιο και το είδος των οργανομεταλλικών συμπλόκων του. Αναφέρθηκε ήδη (παράγραφος 7.3.1.3) ότι τα σύμπλοκα αυτά είναι

οκταεδρικά. Εξαιτίας της δομής τους, αναφέρεται ότι η κινητική εξαγωγής τους είναι χαμηλότερη συγκριτικά με αυτή του κοβαλτίου και του μαγγανίου, γι' αυτό και η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να επιδράσει θετικά στην εξαγωγή του μαγγησίου και στον καλύτερο διαχωρισμό φάσεων, λόγω ταχύτερου σχηματισμού σταθερών οργανομεταλλικών συμπλόκων [89, 101, 109, 152].

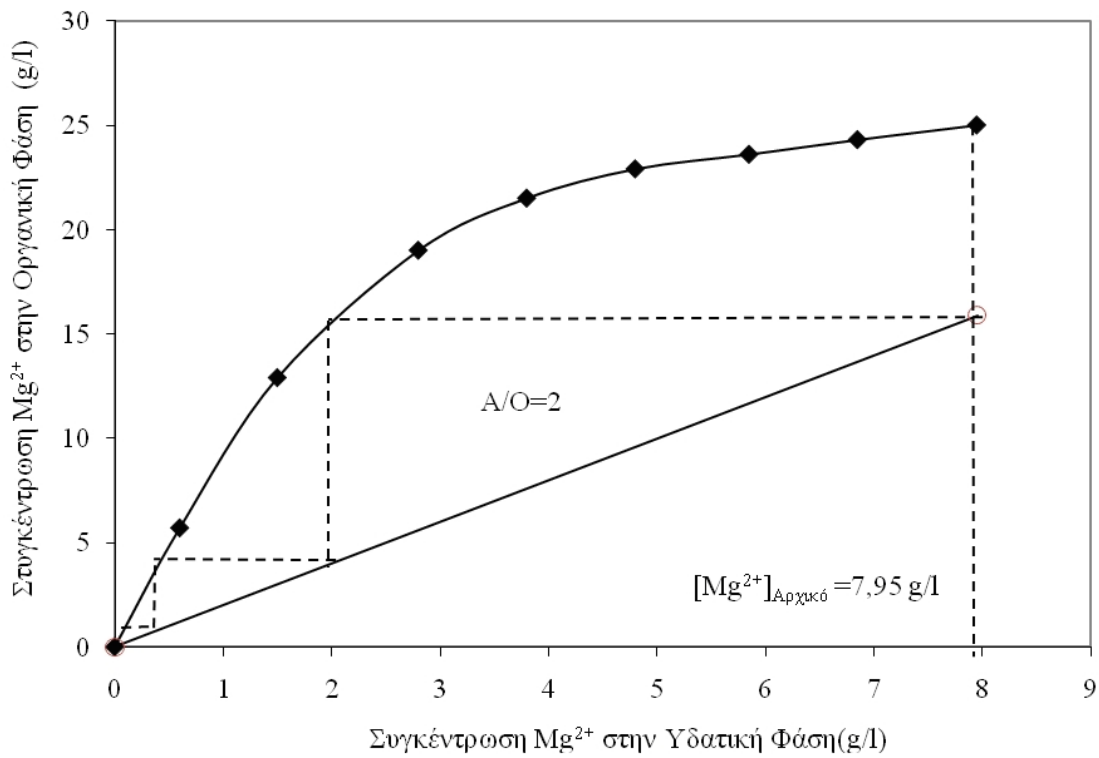
Οι πειραματικές συνθήκες που προέκυψαν αξιοποιήθηκαν, σε συνδυασμό και με τις ισόθερμες καμπύλες εξαγωγής και των τριών μετάλλων, για τον προσδιορισμό του αριθμού των σταδίων για μια συνεχή διεργασία. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα McCabe-Thiele, τα οποία προσδιορίζουν τον αριθμό των σταδίων εξαγωγής κάθε μετάλλου και κατ' επέκταση της συνολικής συνεχούς διεργασίας. Στα Σχήματα 7.13, 7.14 και 7.15 δίδονται τα διαγράμματα McCabe-Thiele για το μαγγάνιο, το κοβάλτιο και το μαγγήσιο αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι, για λόγο φάσεων $Y:O = 2:1$ και στις ανωτέρω συνθήκες εξαγωγής, το μαγγάνιο και το κοβάλτιο εξάγονται σε δύο στάδια, ενώ για το μαγγήσιο απαιτούνται τρία. Κατά συνέπεια ο αριθμός σταδίων για την ταυτόχρονη εξαγωγή των τριών μετάλλων με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272, είναι τρία.



Σχήμα 7.13. Διάγραμμα McCabe-Thiele για την εξαγωγή Mn^{2+} με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272. Αριθμός σταδίων: 2, Λόγος φάσεων $Y/O: 2/1$



Σχήμα 7.14. Διάγραμμα McCabe-Thiele για την εξαγωγή Co^{2+} με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272. Αριθμός σταδίων:2, Λόγος φάσεων Y/O: 2/1



Σχήμα 7.15. Διάγραμμα McCabe-Thiele για την εξαγωγή Mg^{2+} με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272. Αριθμός σταδίων: 3, Λόγος φάσεων Y/O: 2/1

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η αναγέννηση της οργανικής φάσης με το Cyanex 272, με χρήση διαλύματος θειικού οξέος, προκειμένου τα μέταλλα που δεσμεύτηκαν σε αυτήν (μαγγάνιο, κοβάλτιο, μαγνήσιο), να ανακτηθούν στην υδατική φάση. Τα ποσοστά ανάκτησης και των τριών μετάλλων ήταν πολύ μεγάλα, εξασφαλίζοντας την πλήρη, σχεδόν, μεταφορά τους στην υδατική φάση:

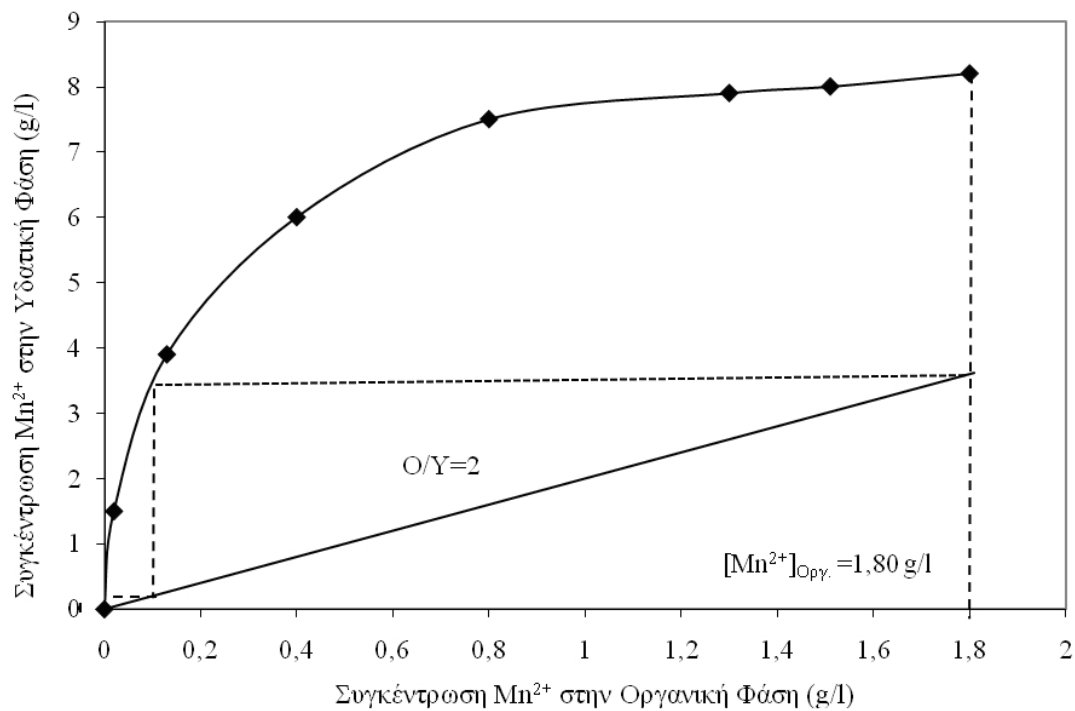
Mn²⁺: 99,6%, Co²⁺: 99,6%, Mg²⁺: 99,1%

Βάσει της ανάλυσης Yate's και ανάλυσης διακύμανσης διαμορφώθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες πειραματισμού, στις οποίες μπορεί να επιτευχθεί η μέγιστη ποσοστιαία ανάκτηση και των τριών μετάλλων στην υδατική φάση:

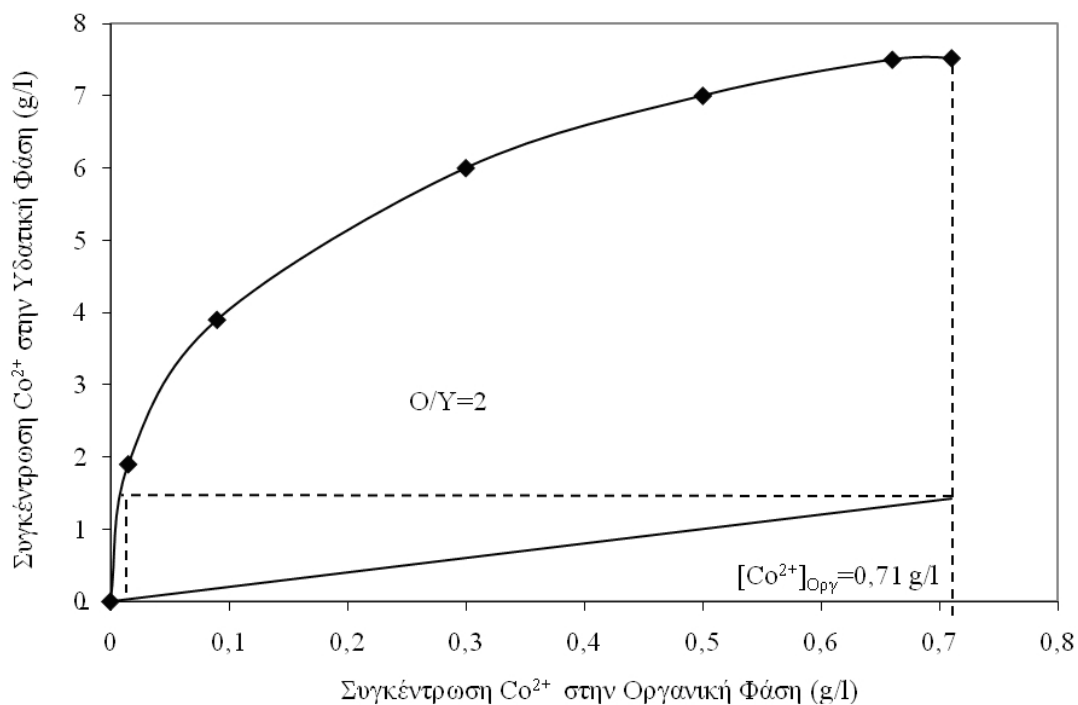
- Συγκέντρωση διαλύματος H₂SO₄: 4M
- Θερμοκρασία: 40 °C

Παρατηρείται ότι έχουν επιλεγεί οι τιμές των παραγόντων στο υψηλό επίπεδο, γεγονός το οποίο αποδίδεται στη χημική συμπεριφορά μόνο του μαγνησίου και του κοβαλτίου, όπως εξηγήθηκε στις παραγράφους 7.5.5.2 και 7.5.5.3 καθώς, η μέγιστη ποσοστιαία εξαγωγή του μαγγανίου μπορεί να επιτευχθεί και στα χαμηλά επίπεδα τιμών των παραγόντων (παράγραφος 7.5.5.1).

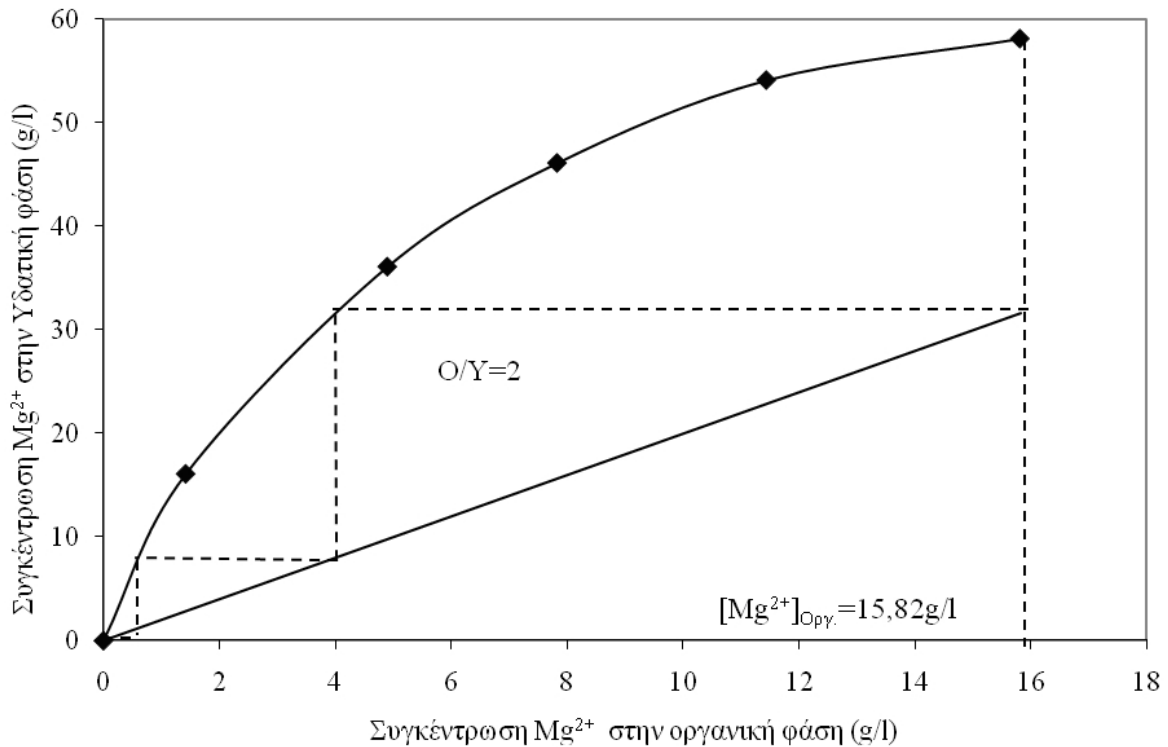
Με βάση τις ανωτέρω πειραματικές συνθήκες κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα McCabe-Thiele για την εκτίμηση των σταδίων ανάκτησης των μετάλλων στην υδατική φάση στο πλαίσιο συνεχούς διεργασίας (Σχήματα 7.16-7.18). Σύμφωνα με αυτά, προέκυψε ότι για λόγο φάσεων O/Y: 2 το μαγγάνιο και το κοβάλτιο ανακτώνται στην υδατική φάση σε δύο στάδια, ενώ το μαγνήσιο σε τρία. Κατά συνέπεια, ο αριθμός σταδίων συνολικά για τη διεργασία της αναγέννησης της οργανικής φάσης και ανάκτησης των τριών μετάλλων, είναι τρία.



Σχήμα 7.16. Διάγραμμα McCabe-Thiele για την ανάκτηση Mn^{2+} από την αναγεννημένη οργανική φάση. Αριθμός σταδίων: 2, Λόγος φάσεων O/Y: 2/1



Σχήμα 7.17. Διάγραμμα McCabe-Thiele για την ανάκτηση Co^{2+} από την αναγεννημένη οργανική φάση. Αριθμός σταδίων: 2, Λόγος φάσεων O/Y: 2/1



Σχήμα 7.18. Διάγραμμα McCabe-Thiele για την ανάκτηση Mg²⁺ από την αναγεννημένη οργανική φάση. Αριθμός σταδίων: 3, Λόγος φάσεων O/Y: 2/1

Έχοντας επιτύχει τη μεταφορά των μετάλλων (μαγγάνιο, κοβάλτιο, μαγνήσιο) στην υδατική φάση επιχειρήθηκε, όπως αναφέρθηκε, η εκλεκτική εξαγωγή μαγγανίου και κοβαλτίου έναντι του μαγνησίου. Για το σκοπό αυτό η αναγεννημένη υδατική φάση ήρθε σε επαφή με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302. Η επιλογή του συγκεκριμένου διαλύτη απέδωσε τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα, τόσο ως προς τα υψηλά ποσοστά εξαγωγής για αμφότερα τα μέταλλα:

Mn²⁺: 99,7% Co²⁺: 99,7%

όσο και ως προς την εκλεκτικότητα καθώς, στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες το ποσοστό συνεξαγωγής του μαγνησίου ανήλθε μόλις στο 0,05%. Αξίζει να αναφερθεί ότι, μετά την πλύση της οργανικής φάσης, η εν λόγω συγκέντρωση κυμάνθηκε κοντά σε μηδενικό επίπεδο.

Οι παράγοντες που επηρέασαν την εξαγωγή ήταν η συγκέντρωση του Cyanex 302 στην οργανική φάση και η θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, η μεταβολή τους από το χαμηλό στο υψηλό επίπεδο τιμών είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθεί το ποσοστό εξαγωγής και των δύο μετάλλων στην οργανική φάση, για τους λόγους που επεξηγήθηκαν στην παράγραφο 7.6.1.1 και είχαν να κάνουν με τη μορφή των οργανομεταλλικών συμπλόκων

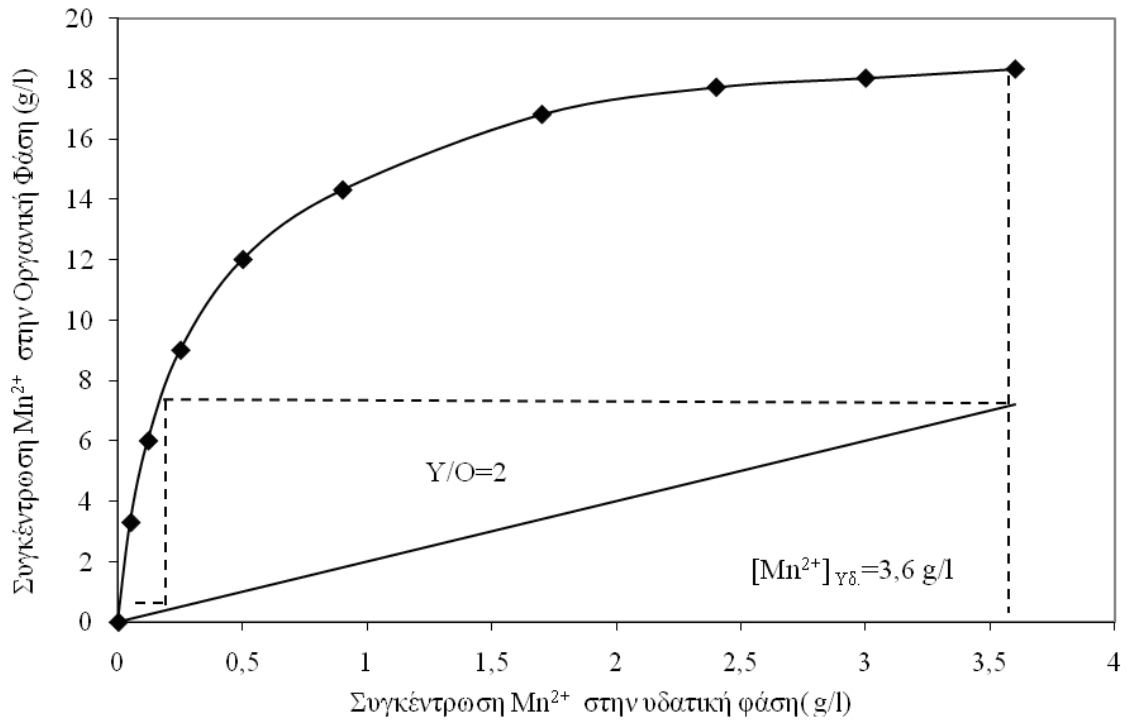
του μαγγανίου και του κοβαλτίου. Ιδιαίτερα για τον παράγοντα C, ο οποίος αναφέρεται στη συγκέντρωση του οργανικού διαλύτη στην οργανική φάση, το μεγάλο μέγεθος της επίδρασης από την ανάλυση διακύμανσης για τις αποκρίσεις και των δύο μετάλλων (Πίνακες 7.23-7.24), είναι χαρακτηριστικό της μεγάλης κατανάλωσης οργανικού μέσου λόγω της δομής των σχηματιζόμενων συμπλόκων.

Έτσι, οι βέλτιστες συνθήκες εξαγωγής Mn^{2+} και Co^{2+} με Cyanex 302, όπως διαμορφώθηκαν από τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων ήταν:

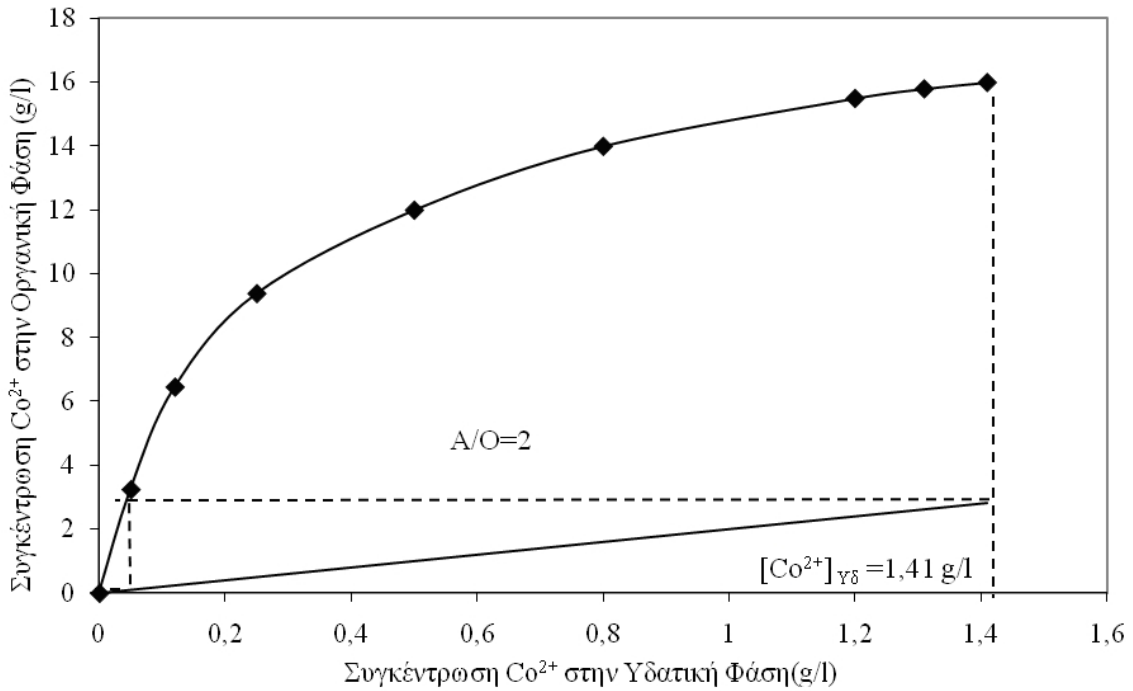
- pH εξαγωγής: 5,0
- Συγκέντρωση Cyanex 302 στην οργανική φάση: 20% κ.ο
- Θερμοκρασία: 40 °C

Παρατηρείται ότι προτείνεται η χρήση του παράγοντα A (pH εξαγωγής) με την τιμή στο υψηλό επίπεδο ενώ, η επίδρασή του δεν βρέθηκε στατιστικώς σημαντική στην ποσοστιαία εξαγωγή κανενός εκ των δύο μετάλλων. Λόγω του ότι, η αναγέννηση της οργανικής φάσης λαμβάνει χώρα σε pH χαμηλότερο από εκείνο της εξαγωγής, επιλέχθηκε η μέγιστη τιμή, ώστε να εξασφαλιστούν ηπιότερες συνθήκες αναγέννησης της οργανικής φάσης.

Για τον προσδιορισμό των απαιτούμενων σταδίων σε μια συνεχή διεργασία, κατασκευάστηκαν, όπως πριν, τα διαγράμματα McCabe-Thiele (Σχήματα 7.19 και 7.20) με βάση τις πειραματικές συνθήκες και τις ισόθερμες καμπύλες εξαγωγής μαγγανίου και κοβαλτίου. Παρατηρείται ότι για λόγο φάσεων $Y:O = 2:1$, στις ανωτέρω συνθήκες εξαγωγής, τόσο το μαγγάνιο όσο και το κοβάλτιο εξάγονται σε δύο στάδια. Ως εκ τούτου, ο αριθμός σταδίων για την ταυτόχρονη εξαγωγή μαγγανίου-κοβαλτίου, με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302, είναι δύο.



Σχήμα 7.19. Διάγραμμα McCabe-Thiele για την εξαγωγή Mn^{2+} με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302. Αριθμός σταδίων:2, Λόγος φάσεων Y/O: 2/1



Σχήμα 7.20. Διάγραμμα McCabe-Thiele για την εξαγωγή Co^{2+} με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 302. Αριθμός σταδίων:2, Λόγος φάσεων Y/O: 2/1

Για τη μεταφορά του μαγγανίου και του κοβαλτίου από τη φορτωμένη οργανική φάση του Cyanex 302 σε υδατική φάση πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της αναγέννησης με διάλυμα H_2SO_4 . Η ανάκτηση πραγματοποιήθηκε επιτυχώς και σε μεγάλο ποσοστό και για τα δύο μέταλλα:

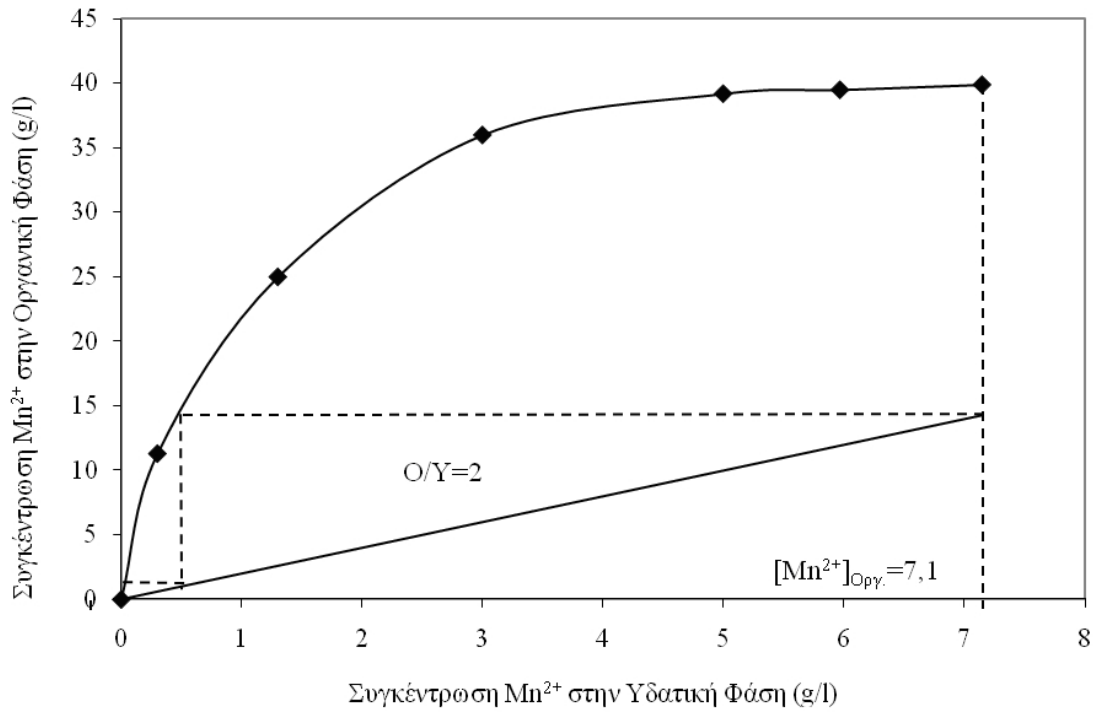
Mn^{2+} : 99,6% **Co^{2+} : 99,6%**

ενώ, από τη στατιστική ανάλυση προέκυψε ότι οι βέλτιστες συνθήκες αναγέννησης είναι

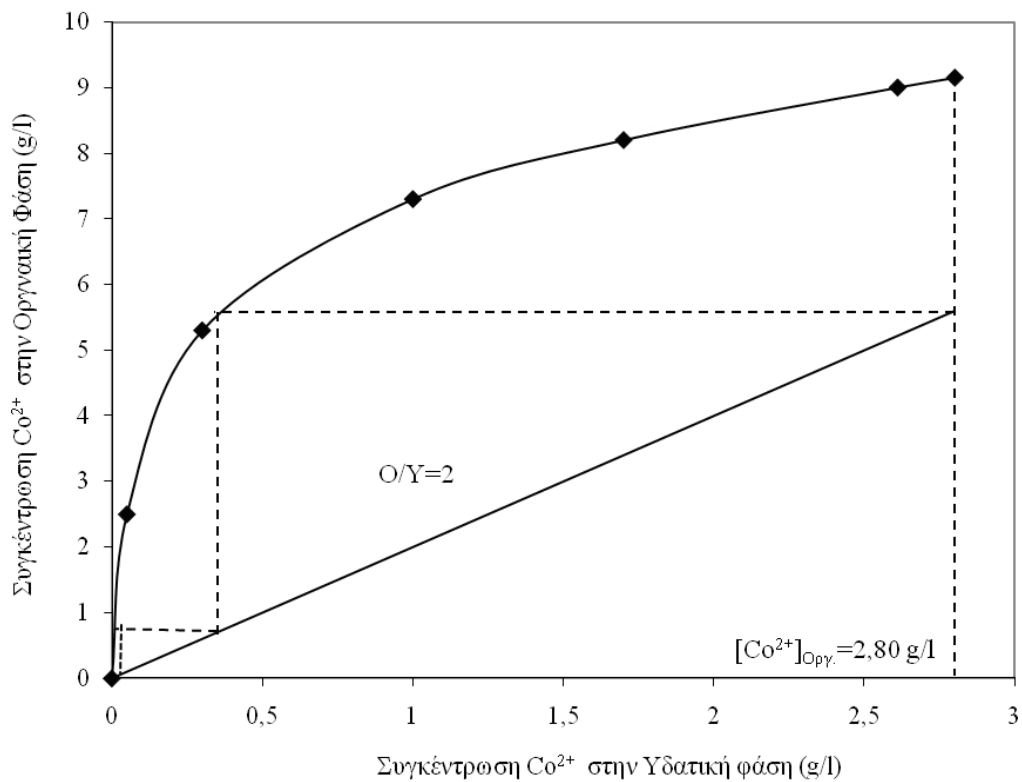
- Συγκέντρωση διαλύματος H_2SO_4 : 1M
- Θερμοκρασία: 40 °C

Η επιλογή των επιπέδων των παραγόντων έγινε συνεκτιμώντας τις επιδράσεις τους στις αποκρίσεις των ανακτήσεων των δύο μετάλλων. Για το μαγγάνιο, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 7.8.1.1, η μέγιστη ποσοστιαία ανάκτηση είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με το ίδιο υψηλό ποσοστό σε όλο το εύρος τιμών των παραγόντων. Η μέγιστη ποσοστιαία ανάκτηση του κοβαλτίου επετεύχθη με τον παράγοντα της θερμοκρασίας στο υψηλό επίπεδο (παράγραφος 7.8.1.2). Για τον παράγοντα της συγκέντρωσης του διαλύματος, η απουσία στατιστικώς σημαντικής επίδρασης στις αποκρίσεις, τόσο του κοβαλτίου όσο και του μαγγανίου, σημαίνει, πρακτικά, ότι η μέγιστη ποσοστιαία ανάκτηση και των δύο μετάλλων μπορεί να πραγματοποιηθεί και στη χαμηλή τιμή, η οποία και επελέγη με γνώμονα την οικονομικότητα της διεργασίας.

Στα σχήματα 7.21-7.22 παρατίθενται τα διαγράμματα McCabe-Thiele για την ανάκτηση των μετάλλων στην υδατική φάση, από τα οποία προσδιορίζεται ο αριθμός των απαιτούμενων σταδίων για συνεχή διεργασία. Σε αυτές τις συνθήκες, προέκυψε ότι για λόγο φάσεων O/Y: 2, το μαγγάνιο και το κοβάλτιο ανακτώνται στην υδατική φάση σε δύο στάδια. Κατά συνέπεια, ο αριθμός σταδίων συνολικά για τη διεργασία της αναγέννησης της οργανικής φάσης και ανάκτησης των δύο μετάλλων, είναι δύο.



Σχήμα 7.21. Διάγραμμα McCabe-Thiele για την ανάκτηση Mn^{2+} από την αναγεννημένη οργανική φάση. Αριθμός σταδίων: 2, Λόγος φάσεων O/Y: 2/1



Σχήμα 7.22. Διάγραμμα McCabe-Thiele για την ανάκτηση Co^{2+} από την αναγεννημένη οργανική φάση. Αριθμός σταδίων: 2, Λόγος φάσεων O/Y: 2/1

Για το διαχωρισμό του μαγγανίου από το κοβάλτιο στην αναγεννημένη υδατική φάση, ελέγχθηκε πειραματικά η καταβύθιση των μετάλλων με στόχο την παραγωγή μεικτού ίζηματος και κατόπιν, η εκλεκτική αναδιάλυση του κοβαλτίου με εκχύλιση του ιζήματος σε αμμωνιακό περιβάλλον. Ο λόγος για τον οποίο επελέγη αυτός ο συνδυασμός διεργασιών έναντι της εξαγωγής με οργανικό διαλύτη είναι ότι, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 5, κανένας από τους εμπορικούς διαλύτες δεν εξασφαλίζει ικανοποιητικώς υψηλό ποσοστό διαχωρισμού για το μαγγάνιο και το κοβάλτιο.

Σε πρώτη φάση ελέγχθηκε, στο πλαίσιο Παραγοντικού Σχεδιασμού και Στατιστικής Ανάλυσης των αποτελεσμάτων η καταβύθιση των δύο μετάλλων, εντός του διαλύματος. Σύμφωνα με την ανάλυση Yate's κανένας παράγοντας δεν βρέθηκε να ασκεί στατιστικώς σημαντική επίδραση στις αποκρίσεις της καταβύθισης των δύο μετάλλων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η απουσία στατιστικώς σημαντικών επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων σε ένα σύστημα ερμηνεύεται ως δυνατότητα να ληφθεί η μέγιστη απόκριση, με οποιονδήποτε συνδυασμό των παραγόντων, για το δεδομένο εύρος τιμών.

Ως βέλτιστες συνθήκες πειραματισμού, τελικώς, επελέγησαν οι εξής:

pH καταβύθισης 10,5 και T= 25°C.

Σε αυτές τις συνθήκες, τα ποσοστά καταβύθισης για το μαγγάνιο και το κοβάλτιο ήταν 99,5% και 99,6% αντίστοιχα, ενώ το παραγόμενο ίζημα είχε σύσταση Mn^{2+} : 21,84% και Co^{2+} : 11,3%.

Ερμηνεύοντας την επιλογή του ζεύγους των συνθηκών και ξεκινώντας από το pH καταβύθισης (Παράγοντας A), παρατηρήθηκε ότι παρόλο που η μεταβολή της τιμής του από το χαμηλό επίπεδο δεν μετέβαλε την ποσοστιαία καταβύθιση των μετάλλων στο ίζημα, εντούτοις κρίθηκε σκόπιμο να προταθεί η μέγιστη τιμή. Το γεγονός αυτό στηρίζεται στα συμπεράσματα της πλειοψηφίας των βιβλιογραφικών αναφορών [35, 45, 46] στα οποία, επισημαίνεται ότι η τιμή pH 10,5 εξασφαλίζει πλήρως την καταβύθιση του μαγγανίου. Για το κοβάλτιο δεν υφίσταται αντίστοιχο θέμα, καθώς καταβυθίζεται σε πολύ χαμηλότερο pH.

Ο παράγοντας της θερμοκρασίας εισήχθη στο υπό μελέτη να διερευνηθεί αν υπεισέρχεται στη διαδικασία της καταβύθισης και, κατ' επέκταση αν επιδρά και με ποιο τρόπο στις κύριες αποκρίσεις ή, απλώς, η παρουσία του είναι επικουρική στο σύστημα. Σύμφωνα με ευρήματα η άνοδος της θερμοκρασίας δεν επηρέασε το ποσοστό καταβύθισης αμφοτέρων των μετάλλων και για το λόγο αυτό, επελέγη ως προτεινόμενη τιμή, αυτή που

αντιστοιχούσε στο χαμηλό επίπεδο του παράγοντα.

Κατόπιν, το μεικτό ίζημα υποβλήθηκε σε εκχύλιση με διάλυμα $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Η ανάλυση Yate's υπέδειξε τις ακόλουθες συνθήκες ως βέλτιστες:

- $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: 200/200 g/l
- Αναλογία στερεών/ υγρών: 10% βάρος κατ' όγκο στον πολφό

στις οποίες, το κοβάλτιο εκχυλίστηκε κατά 93%, ενώ το ποσοστό αναδιάλυσης του μαγγανίου ήταν μικρότερο από 0,05%. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, το ποσοστό αναδιάλυσης του μαγγανίου εκτιμάται ότι είναι λίγο μεγαλύτερο, ωστόσο η κατάσταση αυτή είναι προσωρινή καθώς καταβυθίζεται εκ νέου στο ίζημα, αυτή τη φορά ως ανθρακικό μαγγάνιο [47, 55], ενώ το κοβάλτιο παραμένει εν διαλύσει ως $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 7.12.

7.14.1 Η σημασία του σταδίου καθαρισμού πριν την εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες

Η συμπεριφορά των φυσικών διαλυμάτων εκχύλισης διαφοροποιείται χαρακτηριστικά από την αντίστοιχη των συνθετικών διαλυμάτων καθώς, είναι δυνατόν, η ελάχιστη παρεμβολή ενός παράγοντα ή ανεπιθύμητου μεταλλικού στοιχείου να μεταβάλλει ή και να παρεμποδίσει τη διεργασία εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες σε ένα σύστημα.

Το γεγονός αυτό κατέστη σαφές, με την εξέταση των αποτελεσμάτων προκαταρκτικών δοκιμών του σταδίου εξαγωγής Mn^{2+} , Co^{2+} και Mg^{2+} με τον οργανικό διαλύτη Cyanex 272. Σε αυτά τα πειραματικά δεδομένα παρατηρήθηκε μεγάλο ποσοστό συνεξαγωγής του Ni στην οργανική φάση και, κατ' αντιστοιχία, μικρότερα ποσοστά εξαγωγής για το μαγγάνιο και το μαγνήσιο, σε σχέση με τα αναμενόμενα από την βιβλιογραφική επισκόπηση.

Με περαιτέρω έρευνα προέκυψε ότι μία μικρή συγκέντρωση αλουμινίου στο διάλυμα, της τάξεως των 170 ppm, αλλά και η υψηλή συγκέντρωση των ελευθέρων θεικών ριζών (70 g/l) έπαιξαν βασικό ρόλο στην εξέλιξη των πειραματικών δοκιμών, επιδρώντας αρνητικά, στην ομαλή πορεία της εξαγωγής.

Το αλουμίνιο συμπεριλαμβάνεται στα μέταλλα με δυνατότητα εξαγωγής από το Cyanex 272 σε πολύ όξινο, μάλιστα, περιβάλλον και συγκεκριμένα σε pH~3.0. Δεδομένου ότι το διάλυμα εκχύλισης είχε pH~2.90, με την έναρξη κάθε πειραματικής δοκιμής μέρος του οργανικού διαλύτη εξήγαγε το αλουμίνιο, μειώνοντας έτσι την ενεργή συγκέντρωσή του στο διάλυμα που ήταν διαθέσιμη για την εξαγωγή των επιθυμητών μετάλλων.

Αναφορικά με τη συγκέντρωση των θεικών ριζών στο διάλυμα εκχύλισης, ήταν αναμενόμενο να είναι σαφώς μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή ενός αντίστοιχου συνθετικού διαλύματος, καθώς το μέσον εκχύλισης του λατερίτη ήταν το αραιό θεικό οξύ. Ωστόσο, ενδεχόμενη εμπλοκή τους στη διαδικασία εξαγωγής δεν είχε ληφθεί υπόψη, έως τότε, καθώς δεν υπήρχαν και σχετικές αναφορές στη βιβλιογραφία. Επαρκής εξήγηση δόθηκε με τη βοήθεια της μελέτης των Awwad *et al.* [114] οι οποίοι, στο πλαίσιο της μελέτης τους για τη χρήση του Cyanex 272 στην εξαγωγή μαγγάνιου και ψευδαργύρου από οργανικές κρούστες, εντόπισαν την επίδραση του συγκεκριμένου παράγοντα. Σύμφωνα με τους μελετητές, οι θεικές ρίζες σχηματίζουν ουδέτερα ή ανιονικά σύμπλοκα με δισθενή κατιόντα, όπως το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος. Ορισμένα από αυτά διασπώνται δύσκολα ή καθόλου, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της αντίδρασης του οργανικού εξαγωγέα με τα προς εξαγωγή μέταλλα.

Από τα δεδομένα της μελέτης των ερευνητών προέκυψε ότι οι συντελεστές κατανομής αμοιτέρων των μετάλλων μειώνονται σημαντικά με την παρουσία θεικών ριζών. Συγκεκριμένα για το μαγγάνιο, η προσθήκη επιπλέον 5 g/l σε υπάρχουσα συγκέντρωση θεικών της τάξεως των 20 g/l, έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της τιμής του συντελεστή διαχωρισμού έως και 50%. Εμβαθύνοντας, οι ερευνητές απέδωσαν τη χαμηλή απόδοση της εξαγωγής του μαγγάνιου από το Cyanex 272 στη δέσμευσή του από τις θεικές ρίζες, δημιουργώντας μεταλλικά σύμπλοκα τα οποία δεν μπορούσαν να αντιδράσουν με τον οργανικό διαλύτη. Πρακτικώς, οι θεικές ρίζες υφίσταντο στο σύστημα ως ανταγωνιστικός παράγοντας που δέσμευε το μαγγάνιο, μειώνοντας την ενεργή συγκέντρωσή του για την εξαγωγή του στην οργανική φάση.

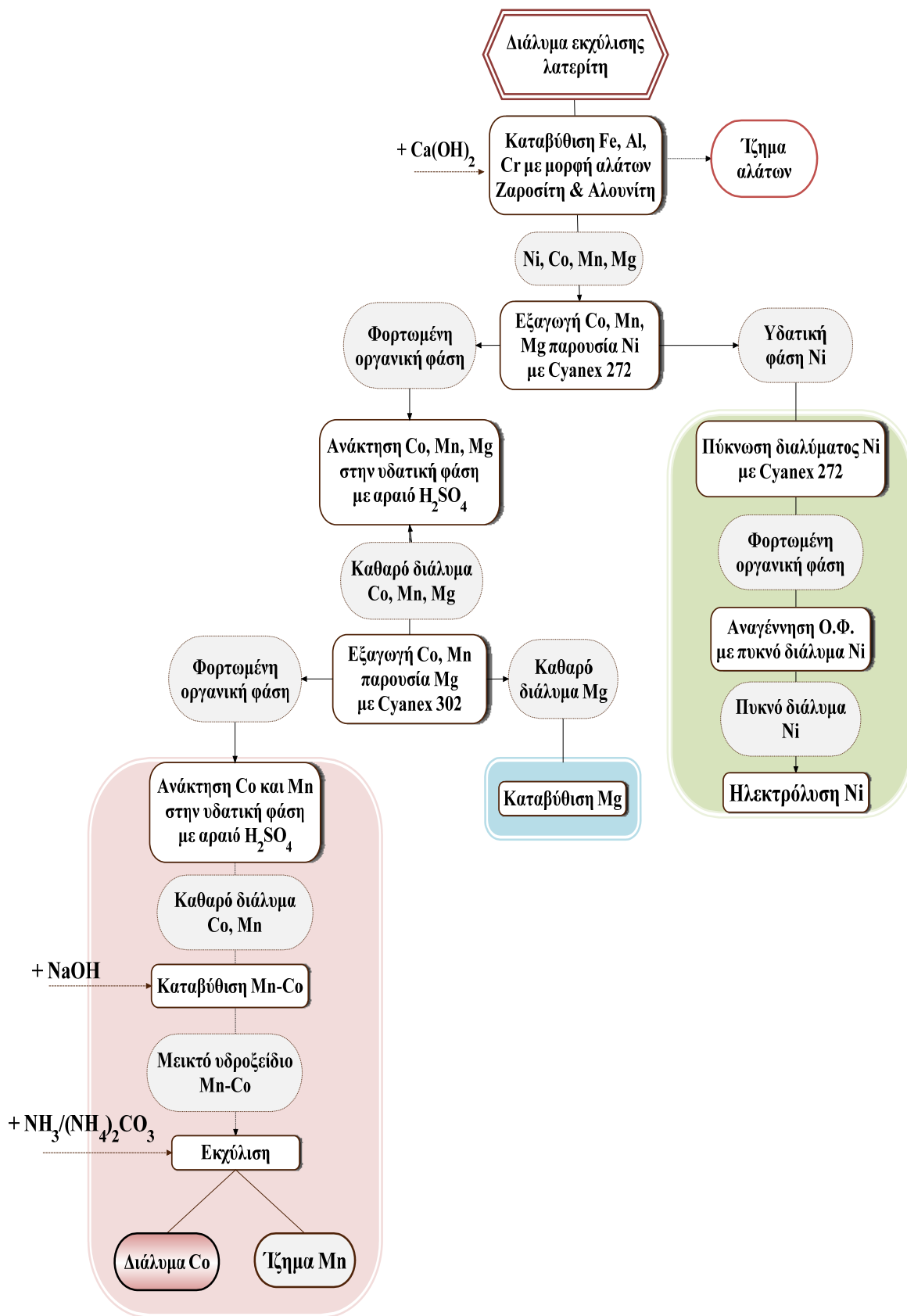
Αφού προσδιορίστηκε η αιτία του προβλήματος, το διάλυμα υποβλήθηκε σε περαιτέρω καθαρισμό ώστε να επαναληφθεί ο πειραματικός κύκλος. Με το πέρας του καθαρισμού, μετρήθηκαν τόσο η συγκέντρωση του αλουμινίου όσο και η συγκέντρωση των ελευθέρων θεικών ριζών, 9 mg/l και 10 g/l αντιστοίχως, με τις οποίες δεν παρουσιάστηκε κώλυμα στη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας.

7.14.2 Προτεινόμενο διάγραμμα ροής για τη 2^η πειραματική προσέγγιση

Συνοψίζοντας τα συμπεράσματα που προέκυψαν στο παρόν κεφάλαιο, μπορεί να ειπωθεί ότι η 2^η πειραματική προσέγγιση για την απομάκρυνση του μαγγανίου από θειικά διαλύματα νικελίου-κοβαλτίου, ολοκληρώθηκε με επιτυχία. Η προτεινόμενη διεργασία εκπλήρωσε του στόχους της παρούσας Διατριβής ενώ, παράλληλα, εκτιμάται ότι πληροί τις προϋποθέσεις προκειμένου να ενσωματωθεί στο διάγραμμα ροής της μεθόδου HELLAS, έχοντας ως βασικότερο πλεονέκτημα την παραλαβή καθαρών/εμπορεύσιμων προϊόντων στα ενδιάμεσα και στο τελικό στάδιό της.

Βάσει αυτού, το Διάγραμμα Ροής του Σχήματος 3.1 που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 3, τροποποιήθηκε κατάλληλα ώστε να συμπεριλάβει και την προταθείσα διεργασία απομάκρυνσης του μαγγανίου. Ως εκ τούτου, στο Σχήμα 7.23 που ακολουθεί παρουσιάζεται το ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής της υδρομεταλλουργικής μεθόδου εξαγωγής νικελίου-κοβαλτίου από πτωχά κοιτάσματα ελληνικών λατεριτών, HELLAS.

Τα στάδια που αφορούν στη διαχείριση των καθαρών διαλυμάτων του νικελίου (πράσινο χρώμα) και του μαγνησίου (μπλε χρώμα) αποτελούν μέρος της μεθόδου Hellas. Η μεθοδολογία που ακολουθείται για την παραλαβή εμπορεύσιμου προϊόντος είναι, επίσης, προϊόν έρευνας του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας και έχει κατοχυρωθεί με Διπλώματα Ευρεσιτεχνίας τα οποία αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 3.



Σχήμα 7.23. Ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής μεθόδου HELLAS

8

Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα Διατριβή δοκιμάστηκαν δύο πειραματικές προσεγγίσεις για την απομάκρυνση του μαγγανίου από θειικά διαλύματα παρουσία νικελίου και κοβαλτίου. Τα σχετικά γενικά συμπεράσματα παρατίθενται συνοπτικά παρακάτω.

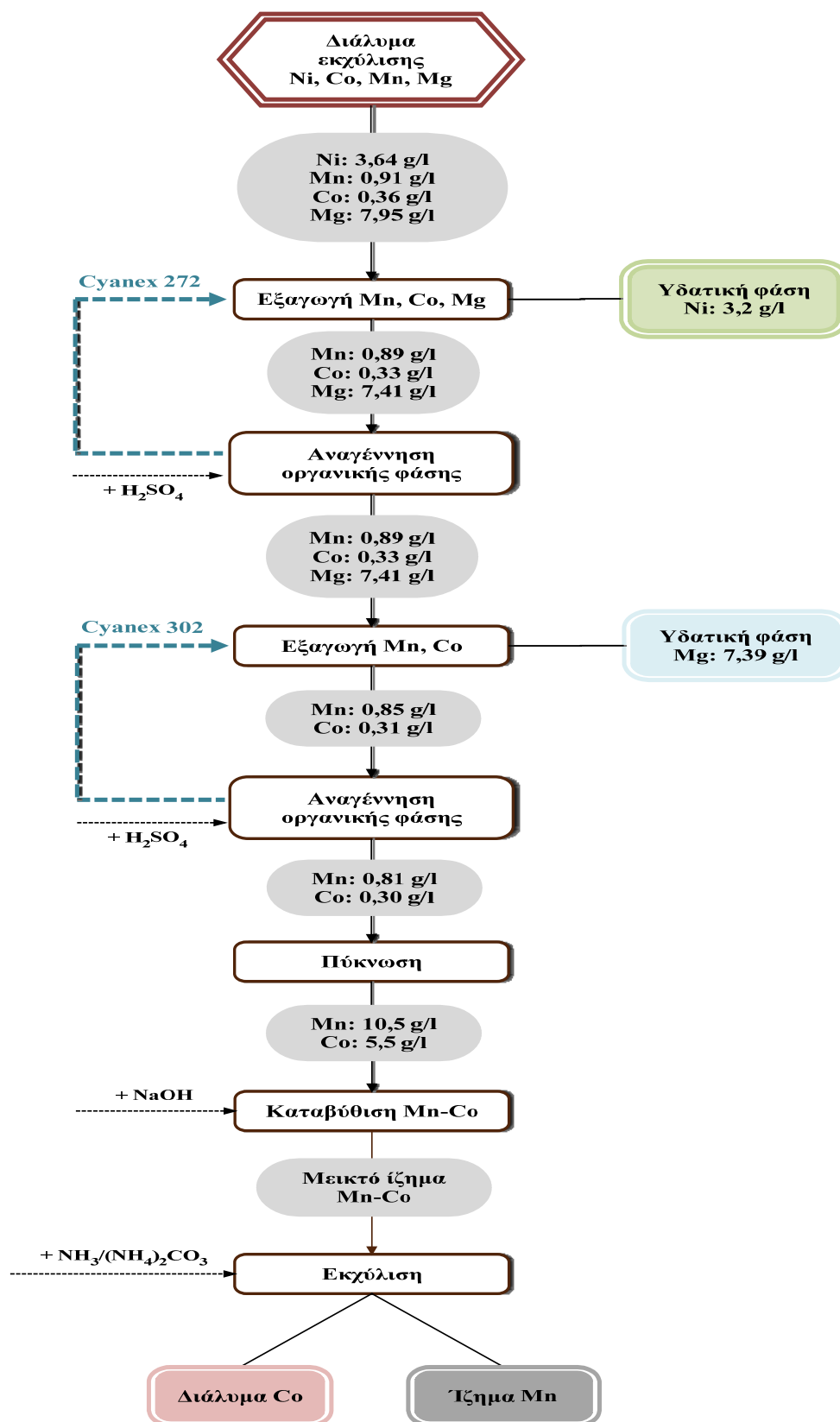
Κατά την πειραματική προσέγγιση της απομάκρυνσης του δισθενούς μαγγανίου δια οξείδωσής του σε τετρασθενές, χρησιμοποιώντας υπεροξείδιο του υδρογόνου υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, και καταβύθισής του ως πυρολουσίτη (MnO_2), εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

A) Η οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τετρασθενές και καταβύθισή του υπό τη μορφή του πυρολουσίτη δεν κατέστη δυνατή, στις επιλεγείσες ευρείες πειραματικές συνθήκες. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι το οξειδωτικό δυναμικό που αναπτύχθηκε στο σύστημα ήταν πολύ ασταθές και κυμαινόταν σε τιμές χαμηλότερες του απαιτούμενου, δηλαδή κάτω από 1,5 V.

B) Στις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, συνέβη μερική οξείδωση του δισθενούς μαγγανίου σε τρισθενές υπό τη μορφή του χαουσμανίτη (Mn_3O_4), ενός κρυσταλλικού και ευκόλως διηθημένου ιζήματος. Ειδικότερα, το μέγιστο ποσοστό καταβύθισης του μαγγανίου το οποίο επιτεύχθηκε ήταν, περίπου, 10% και έλαβε χώρα σε $\text{pH}=9,5$, σε πειραματικό χρόνο $t = 6$ ώρες και με ποσότητα οξειδωτικού μέσου εξαπλάσια της

στοιχειομετρικώς απαιτούμενης. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη βραχύβια παρουσία των ριζών υδροξυλίου στο διάλυμα, αλλά και στο ότι μεγάλο μέρος του υπεροξειδίου του υδρογόνου διασπάται με την πρόοδο της αντίδρασης, παράγοντας προϊόντα μικρότερης οξειδωτικής ισχύος. Η προσθήκη α) οξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ως καταλύτη και β) φύτρων πυρολουσίτη δεν βελτίωσε το συνολικό αποτέλεσμα.

Η πειραματική προσέγγιση της απομάκρυνσης του μαγγανίου από νικελιούχα θειικά διαλύματα χρησιμοποιώντας οργανικούς διαλύτες υπήρξε απολύτως επιτυχής. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα διαμορφώθηκε το ακόλουθο διάγραμμα ροής (Σχήμα 8.1), το οποίο προτείνεται προς εφαρμογή.



Σχήμα 8.1. Διάγραμμα ροής προταθείσας διεργασίας για την απομάκρυνση του μαγγανίου

Οι άριστες συνθήκες για τις μοναδιαίες διεργασίες του διαγράμματος είναι:

Για την εξαγωγή Mn,Co, Mg με Cyanex 272:

pH	: 5.5
Θερμοκρασία	: 40° C
Συγκέντρωση οργ. διαλύτη	: 20% κ.ο
Αραιωτικό μέσο	: κηροζίνη
Αριθμός σταδίων	: 3

Για την αναγέννηση Mn,Co, Mg από τη φορτωμένη οργανική φάση

Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	: 4M
Θερμοκρασία	: 40°C
Αριθμός σταδίων	: 3

Για την εξαγωγή Mn,Co με Cyanex 302:

pH	: 5.0
Θερμοκρασία	: 40°C
Συγκέντρωση οργ. διαλύτη	: 20% κ.ο
Αραιωτικό μέσο	: κηροζίνη
Αριθμός σταδίων	: 2

Για την αναγέννηση Mn,Co, Mg από τη φορτωμένη οργανική φάση

Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	: 1M
Θερμοκρασία	: 40°C
Αριθμός σταδίων	: 2

Για την καταβύθιση του μεικτού ιζήματος υδροξειδίων Mn-Co:

pH	: 10.5
Θερμοκρασία	: 25°C

Για την αμμωνιακή του μεικτού ιζήματος υδροξειδίων Mn-Co:

Σύσταση διαλύματος εκχύλισης	: NH ₃ /(NH ₄) ₂ CO ₃ = 200/200 g/l
Αναλογία στερεών/υγρών	: 10% βάρος κατ' όγκον

Βιβλιογραφία

1. Alessio, L.C., Marcello; Lucchini, Roberto, *From Lead to Manganese through Mercury : Mythology, Science and Lessons for Prevention*. American Journal of Industrial Medicine, 2007. **50**: p. 779-787.
2. Healy, J., *The Classical Review*. 1990: Oxford University Press. 136-137.
3. Weiss, S., *Manganese : The other uses. A study of the non steel-making applications of manganese*. 1978: Metal Bulletin Books Ltd.
4. Μαρκέτος, Σ. (2007) *Δρ Γεώργιος Κοτζιάς - Το ιερόν τέρας της νευροφυσιολογίας*. Το Καποδιστριακό.
5. Cotton, F.A.W., G. , *Advanced Inorganic Chemistry 5th edition*. 5th ed. 1998, New York. : Wiley.
6. Cotton, F.A.W., G ; Gaus, P L., *Basic Inorganic Chemistry*. 1995: John Willey & Sons.
7. Pauling, L.P., P., *Chemistry*. 1975, San Fransisco: W.H Freeman & Co. pp 664-667.
8. Emsley, J., *The elements (3rd edition)*. 1999: Oxford Univercity Press.
9. Reidies, A.H., *Manganese Compounds in Ullman's encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.: Weinheim.
10. Moore, J., *Chemical Metallurgy (Characterization of Materials) Second edition*. 1993, Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd.
11. WebMineral. *Manganese hexaaqua complex*. Available from: www.webmineral.com.
12. Μανουσάκης, Γ.Ε., *Γενική και ανόργανη χημεία*. 1987, Θεσσαλονίκη: Αφοί Κυριακίδη.
13. Σακελλαρίδης, Π., *Γενική Χημεία*. 1997, Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία.
14. Πάνιας, Δ., *Σημειώσεις Γενικής Χημείας*. . 2003, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. 119-198.
15. Morrel, F., *Principles of Aquatic Chemistry*. 1983, New York: John Willey and Sons. pp 242-250.

16. Pyreu, D.F. and E.V. Kozlovskii, *Thermochemical Study of Mixed-Ligand Manganese(II) Ethylenediaminetetraacetate Complex with Ammonia in Aqueous Solution*. Russian Journal of Coordination Chemistry, 2003. **29**(2): p. 98-101.
17. Belenkaya, A.e., *Synthesis and redox properties of bis-ferrocenylethynyl derivatives of bis(dimethylphosphinoethane)manganese*. Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2002. **51**: p. 170-175.
18. Beagley, B., et al., *Preparation and crystal structure of manganese(II) isothiocyanate tetrahydrate*. Inorganica Chimica Acta, 1984. **89**(3): p. 163-166.
19. Crossgrove, J.Z., Wei, *Manganese toxicity upon over exposure*. NMR IN BIOMEDICINE, 2004. **17**: p. 544-553.
20. Ορφανουδάκη, Α., *Γενική Κοιτασματολογία. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών - Τομέας Γεωλογικών Επιστημών*. 2003: Εκδόσεις Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.
21. Zhang, W. and C.Y. Cheng, *Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide*. Hydrometallurgy, 2007. **89**(3-4): p. 137-159.
22. Corathers, L., *Manganese*, in *U.S. Geological survey minerals yearbook*. 2008, U.S Department of Interior. p. 1-16.
23. Burkin, A.R., *Extractive Metallurgy of Nickel*. 1987, New York.: John Willey & Sons.
24. Νέου-Συγκούνα, Π., *Εξαγωγική μεταλλουργία- Πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες*, Αθήνα: Εκδόσεις Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.
25. Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ.Ο., Π; Γαρόζης, Π; Κατσιάπη, Α., *Έκθεση έρευνας αγοράς βιομηχανίας νικελίου*, in *Γ' Κοινοτικό πλαίσιο στήριξης(2000-2006), Επιχειρησιακό Πρόγραμμα "Ανταγωνιστικότητα"*. Έργο : **Καινοτόμες Τεχνολογίες- Τεχνικές Αποτίμησης και Αξιοποίησης Μεταλλικών Ορυκτών** . Υπόεργο 14 : "Ανάθεση μελέτης υδρομεταλλουργικής ανάκτησης νικελίου και κοβαλτίου από πτωχούς λατερίτες". 2006, Υπουργείο Ανάπτυξης - Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Επιστημών: Αθήνα.
26. Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ.Δ., Δήμητρα, *Ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου από φτωχά οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας αραιό θειικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος*. 1991: Ελληνικό Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας 1101555/31-5-1991.
27. Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ.Δ., Δήμητρα, *Μέθοδος ανάκτησης νικελίου και κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου και του κοβαλτίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας διάλυμα αραιού θειικού οξέος που παρασκευάζεται με τη χρήση θαλασσινού νερού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος*. 1991: Ελληνικό Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας 1003569/31-5-1991.
28. Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ.Κ., Θ., *Παραγωγή μείγματος υδροξειδίου του μαγνησίου και γύψου κατάλληλου για χρήση ως πληρωτικού στα πολυμερή και ως πρόσθετου στο τσιμέντο*. 2000: Ελληνικό Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας 1003693/18-7-2000.
29. Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ.Ο., Π. ; Ζαφειράτος, Γ., *Απομάκρυνση αλουμινίου και χρωμίου από θειικά διαλύματα νικελίου-κοβαλτίου*. 1999: Ελληνικό Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας 1003419/19-4-1999.

30. Δημάκη, Δ., *Εξομοίωση της εκχύλισης σε σωρούς οξειδωμένων μεταλλευμάτων νικελίου. Διδακτορική Διατριβή.*, in *Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών*. 1994, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα.
31. Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ.Δ., Δ.; Ζαφειράτος, Ι; Τσακιρίδης, Π; Ουσταδάκης, Π; Φροδοδούδης, Ε; Αποστολόπουλος, Γ., *Εκχύλιση σε σωρούς ελληνικού σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος σε προ-ημι-βιομηχανική κλίμακα.*, in *3ο Συνέδριο Ορυκτού Πλούτου*. 2000: Αθήνα. p. 149-154.
32. Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ.Δ., Δ.; Ζαφειράτος, Ι; Τσακιρίδης, Π; Ουσταδάκης, Π; Καρυδάκης, Θ; Ξυδάς, Κ., *Μια ολοκληρωμένη υδρομεταλλουργική μέθοδος για την αποδοτική και οικονομική αξιοποίηση των ελληνικών σιδηρονικελιούχων λατεριτών.*, in *3ο Συνέδριο Ορυκτού Πλούτου*. 2003: Αθήνα. p. 135-140.
33. Αγατζίνη-Λεονάρδου, Ο., Π; Γαρόζης, Π; Κατσιάπη, Α., *Μελέτη σχεδιασμού ημιβιομηχανικής εγκατάστασης εκχύλισης λατεριτών σε σωρούς με αραιό θειικό οξύ (Μεθόδου HELLAS)*, in *Γ' Κοινοτικό πλαίσιο στήριξης(2000-2006), Επιχειρησιακό Πρόγραμμα "Ανταγωνιστικότητα". Έργο : Καινοτόμες Τεχνολογίες- Τεχνικές Αποτίμησης και Αξιοποίησης Μεταλλικών Ορυκτών . Υπόεργο 14 : "Ανάθεση μελέτης υδρομεταλλουργικής ανάκτησης νικελίου και κοβαλτίου από πτωχούς λατερίτες"*. 2006, Υπουργείο Ανάπτυξης - Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών: Αθήνα.
34. Αγατζίνη-Λεονάρδου, Ο., Π; Γαρόζης, Π; Κατσιάπη, Α., *Μελέτη εκχύλισης δειγμάτων ελληνικών λατεριτών σε στήλες με αραιό θειικό οξύ (Μεθόδου HELLAS)*, in *Γ' Κοινοτικό πλαίσιο στήριξης(2000-2006), Επιχειρησιακό Πρόγραμμα "Ανταγωνιστικότητα". Έργο : Καινοτόμες Τεχνολογίες- Τεχνικές Αποτίμησης και Αξιοποίησης Μεταλλικών Ορυκτών . Υπόεργο 14 : "Ανάθεση μελέτης υδρομεταλλουργικής ανάκτησης νικελίου και κοβαλτίου από πτωχούς λατερίτες"*. 2007, Υπουργείο Ανάπτυξης - Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Επιστημών: Αθήνα.
35. Zhang, W. and C.Y. Cheng, *Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution*. Hydrometallurgy, 2007. **89**(3-4): p. 160-177.
36. Zhang, W. and C.Y. Cheng, *Manganese metallurgy review. Part III: Manganese control in zinc and copper electrolytes*. Hydrometallurgy, 2007. **89**(3-4): p. 178-188.
37. Miller, G.M., D.J. Readett, and P. Hutchinson, *Experience in operating the girilambone copper SX-EW plant in changing chemical environments*. Minerals Engineering, 1997. **10**(5): p. 467-481.
38. Cheng, C.Y., et al., *Manganese in copper solvent extraction and electrowinning*. Hydrometallurgy, 2000. **58**(2): p. 135-150.
39. Cytec_Industries_INC, *Crud : How it forms and techniques to control it*. 2006.
40. Gupta, C.K., *Chemical Metallurgy, Principles and Practice*. 2003, Weinheim: Wiley-VCH.
41. Mullin, J.W., *Crystallization and precipitation*, in *Ullman 's encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.: Weinheim.
42. Baes, C.F.M., R E., *The Hydrolysis of Cations*. 1976, New York . : John Willey & Sons. pp 219-225.
43. Butler, J.N., *Ionic Equilibrium - Solubility and pH calculation*. 1998, New York: John Willey and Sons. pp 339-342.

44. Πάνιας, Δ.Κ., Μ.; Γιαννοπούλου, Ι; Πασπαλιάρης, Ι. , *Διαγράμματα κατανομής ιόντων χαλκού σε αμμωνιακά διαλύματα*. Ορυκτός Πλούτος, 2000. **116**: p. 47-56.
45. Pattanayak, J., V.S. Rao, and H.S. Maiti, *Preparation and thermal stability of manganese oxides obtained by precipitation from aqueous manganese sulphate solution*. Thermochimica Acta, 1989. **153**: p. 193-204.
46. Coulton, R., C. Bullen, and C. Hallett, *The design and optimisation of active mine water treatment plants*. Land Contamination & Reclamation, 2003. **11**: p. 273-279.
47. Park, K.H.K., H. I. ; Das, R. P., *Selective acid leaching of nickel and cobalt from precipitated manganese hydroxide in the presence of chlorine dioxide*. Hydrometallurgy, 2005. **78**(3-4): p. 271-277.
48. Boyero Macstre, J., et al., *Influence of tile synthesis parameters on the structural and textural properties of precipitated manganese oxides*. International Journal of Inorganic Materials, 2001. **3**(7): p. 889-899.
49. Taylor, A., *The Outlook for the PAL Process*, in *World Nickel Congress*. 2000, International Project Development Services, Australia: Melbourne, Victoria, AU.
50. Taylor, A. (2008) *Nickel Processing Technology 10 Years On from Cawse, Bulong and Murrin-Murrin*.
51. *Nickel in Australia*. 2007; Available from: www.chemlink.com.au.
52. Murdoch Mackenzie, M.V., Angus Feather, *The recovery of nickel from HPAL laterite solution using the mixed hydroxide-ammonia releach-LIX® 84-INS SX route*. ALTA, 1996.
53. Mackenzie, M., M. Virnig, and A. Feather, *The recovery of nickel from high-pressure acid leach solutions using mixed hydroxide product - LIX®84-INS technology*. Minerals Engineering, 2006. **19**(12): p. 1220-1233.
54. *Ravensthorpe Project, Australia*. 2010; Available from: Mining-technology.com.
55. Clark, S.J., J.D. Donaldson, and Z.I. Khan, *Heavy metals in the environment. Part VI: Recovery of cobalt values from spent cobalt/manganese bromide oxidation catalysts*. Hydrometallurgy, 1996. **40**(3): p. 381-392.
56. Berezowsky, R., *Nickel extraction technology developments.*, in *MEMS 13th Annual Conference 2004*, Dynatec: Toronto, Ohio.
57. Nijjer, S., J. Thonstad, and G.M. Haarberg, *Oxidation of manganese(II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid*. Electrochimica Acta, 2000. **46**(2-3): p. 395-399.
58. Zhang, W., P. Singh, and D. Muir, *Oxidative precipitation of manganese with SO₂/O₂ and separation from cobalt and nickel*. Hydrometallurgy, 2002. **63**(2): p. 127-135.
59. Ferron, C.J., *Purification of zinc-bearing material solutions containing manganese*. 2000: WO Patent 0061826.
60. Demopoulos, G.R., Lucy; Wang, Qiankun. , *Method to control manganese in zinc leach circuits*. 2001: WO Patent 0148255.

61. Ferron, C.J.T., Duncan *Purification of cobalt solutions containing iron and manganese with oxidation mixture of SO₂ and oxygen*. . 2000: WO Patent 2000056943.
62. Cawfield, D.W.W., Leslie R., *Integrated process of using chloric acid to separate zinc oxide and manganese oxide*. 1994: US Patent 5411643.
63. SolvayInteroxLtd., *Solvay Interox Ltd. Minerals, Metals & Peroxygens*. (1994).
64. Wang, Y. and C. Zhou, *Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue*. Hydrometallurgy, 2002. **63**(3): p. 225-234.
65. Bolton, G.L.S., Berner B. , *Removal of manganese ions from zinc & manganese containing solutions*. 1981: US Patent 4290866.
66. Ellis, D., C. Bouchard, and G. Lantagne, *Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration*. Desalination, 2000. **130**(3): p. 255-264.
67. Madden, A.S. and M.F. Hochella Jr, *A test of geochemical reactivity as a function of mineral size: Manganese oxidation promoted by hematite nanoparticles*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005. **69**(2): p. 389-398.
68. Schippers, A., et al., *Manganese(II) oxidation driven by lateral oxygen intrusions in the western Black Sea*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005. **69**(9): p. 2241-2252.
69. Κατσιάπη, Α., *Υδατική οξειδωση διασθενούς μαγγανίου με υπεροξείδιο του υδρογόνου με ή χωρίς την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας*, in *Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών*. 2004, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.: Αθήνα.
70. Ardon, M., *Oxygen- Elementary Forms & Hydrogen Peroxide*. 1965, New York: W.A Benjamin.
71. Goor, G.G., J " urgen ; Jacobi, Sylvia *Hydrogen Peroxide*, in *Ullman's encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.: Weinheim.
72. Salem, I.E.-M., M.; Zaki, A.B., *Kinetics and mechanisms of decomposition reaction of hydrogen peroxide in presence of metal complexes*. International Journal of Chemical Kinetics, 2000. **32** (**11**)(): p. 643-667.
73. Behnajady, M.A., N. Modirshahla, and M. Shokri, *Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters*. Chemosphere, 2004. **55**(1): p. 129-134.
74. Colonna, G.M., T. Caronna, and B. Marcandalli, *Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide*. Dyes and Pigments, 1999. **41**(3): p. 211-220.
75. Brinska, J.D.B., Johannes W.; Hage, Ronald; Feringa, Ben L., *Modern oxidation methods- Manganese- based oxidation with hydrogen peroxide.*, in *Ullman's encyclopedia of Industrial Chemistry*, J.E. Bacvall, Editor. 2004. p. pp. 295-326.
76. Legrini, O.O., E.; Braun, A M., *Photochemical processes for water treatment*. Chemical Reviews, 1993. **93**: p. pp. 971-698.
77. Haag, W.R.D.Y., C C. , *Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water constaminants*. Environmental Science Technology, 1992. **Vol. 26**: p. pp. 1005-1013.

78. Buettner, G.R., *Free Radical Basics: Concepts and Considerations.*, in *Oxygen 2001*. 2001: Research Triangle Park, North Carolina.
79. Simmler, W.e.a., *Wastewater*, in *Ullman's encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2005, 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, : Weinheim.
80. Αντωνιάδης, Α.Τ., Β.; Πούλιος, Ι.; Ζαλίδης, Γ. , *Εφαρμογή φωτοκαταλυτικών μεθόδων και τεχνητών υγροτόπων στην επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση αστικών λυμάτων.*, in *Heleco ' 05 TEE*. 2005 Αθήνα.
81. Christodoulou, E.P., Ι; Panias, D. *UV -assisted oxidation of simulates industrial effluents with high oxalate concentration in the presence oh hydrogen peroxide.* in *7th international symposium on environmental issues and waste management in energy and mineral production (SWEMP 2002)*. 2002. Cagliari, Sardenia, Italy.
82. Buxton, G.V.G., C.L; Helman, Ph.; Ross, Alberta. (1988) *Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals in Aqueous Solution*.
83. Benjamin, I. and Y.I. Kharkats, *Reorganization free energy for electron transfer reactions at liquid/liquid interfaces*. *Electrochimica Acta*, 1998. **44**(1): p. 133-138.
84. Aspergar, S., *Chemical Kinetics & Inorganic Reaction Mechanisms, 2nd Edition*. 2003, New York: Kluwer Academic / Plenum Publisher.
85. Cohen, H., et al., *Mechanism of oxidation of aquated copper(II) ions by hydroxyl free radicals. A high-pressure pulse-radiolysis experiment*. *Inorganica Chimica Acta*, 1990. **177**(1): p. 31-34.
86. Moore, W.J., *Physical Chemistry, 3rd Edition*. 1962, Eaglewood Cliffs, N.J.: Prentice - Hall, Inc.
87. Rydberg, J.M., Claude; Choppin, Gregory, *Principles and Practices of Solvent Extraction*. 1992, New York: Marcel Dekker Inc. .
88. Ξενίδης, Ά., *Αποσιδήρωση Σιδηρο-νικελιο-κοβαλτιούχων διαλυμάτων με Εκχύλιση με Οργανικούς διαλύτες. Διδακτορική Διατριβή*, in *Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών* 1988, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα.
89. Τσακίριδης, Π., *Εξαγωγή μετάλλων από θειικό διάλυμα εκχύλισης λατεριτών με οργανικούς διαλύτες. Διδακτορική Διατριβή*
in *Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών*. 2002, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα.
90. Hudson, M.J., *An introduction to some aspects of solvent extraction chemistry in hydrometallurgy*. *Hydrometallurgy*, 1982. **9**(2): p. 149-168.
91. Habashi, F., *A textbook of Hydrometallurgy, 2nd edition edition* 1999, Quebec: Metallurgie Extractive Quebec.
92. Marinsky, J.A.M., Y., *Ion exchange and solvent extraction- A series of advances. Volume II*. Vol. 2. 1993, New York: Markel Dekker Inc.
93. Lo, T.C.B., Malcolm H. I. , *Handbook of Solvent Extraction* 1991, Malabar, Florida: Krieger Pub Co

94. Muller, E.B., R;Blass, E., *Liquid-Liquid Extraction*, in *Ullman's encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.: Weinheim.
95. Hanson, C., *Recent Advantages in liquid-liquid extraction*. 1971, Oxford: Pergamon Press.
96. Preston, J.S., *Solvent extraction of base metals by mixtures of organophosphoric acids and non-chelating oximes*. Hydrometallurgy, 1983. **10**(2): p. 187-204.
97. Biswas, R.K. and M.G.K. Mondal, *Kinetics of Mn(II) extraction by D2EHPA*. Hydrometallurgy, 2003. **69**(1-3): p. 145-156.
98. Hughes, M.A. and R.K. Biswas, *The kinetics of manganese (II) extraction in the acidic sulphate-D2EHPA-n-hexane system using the rotating diffusion cell technique*. Hydrometallurgy, 1993. **32**(2): p. 209-221.
99. Biswas, R.K., M.A. Habib, and M.N. Islam, *Some Physicochemical Properties of (D2EHPA). 1. Distribution, Dimerization, and Acid Dissociation Constants of D2EHPA in a Kerosene/0.10 kmol m⁻³ (Na⁺,H⁺)Cl⁻ System and the Extraction of Mn(II)*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. **39**(1): p. 155-160.
100. Sato, T., et al., *Liquid-liquid extraction of divalent manganese, cobalt, copper, zinc and cadmium from aqueous chloride solutions by tricaprilmethylammonium chloride*. Hydrometallurgy, 1984. **12**(2): p. 245-254.
101. Cheng, C.Y., *Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA*. Hydrometallurgy, 2000. **56**(3): p. 369-386.
102. Hoh, Y.-C., et al., *The separation of manganese from cobalt by D2EHPA*. Hydrometallurgy, 1984. **12**(3): p. 375-386.
103. Devi, N.B., K.C. Nathsarma, and V. Chakravortty, *Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272*. Hydrometallurgy, 2000. **54**(2-3): p. 117-131.
104. Coates, H.A., William; McGeorge, Ian. , *Technical Report on the Kakanda Cu/Co Project, Katanga Province, Democratic Republic of Congo*. 2006, MHP Consulting LTD: Ontario, Canada.
105. Dry, M.J., Iriio, G., Jacobs, D.F., Cole, P.M., Feather, A.M., Sole, K.C.,Engelbrecht, J., Matchett, K.C., *Cu/Co tailings treatment project. Democratic Republic of Congo.*, in *ALTA Nickel/Cobalt Conference*. 1998, ALTA Metallurgical Services: Melbourne, Australia.
106. ACC., *Cyanex 272 Technical Brochure.*, AmericanCynamidCompany_Ltd., Editor. 1989.
107. CYTEC., *Organophosphines.*, Cytec_Industries_INC, Editor.
108. Preston, J.S., *Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphonic acid systems*. Hydrometallurgy, 1982. **9**(2): p. 115-133.
109. Tait, B.K., *Cobalt-nickel separation: the extraction of cobalt(II) and nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272*. Hydrometallurgy, 1993. **32**(3): p. 365-372.
110. Tsakiridis, P.E. and S. Agatzini-Leonardou, *Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulphate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302*.

- Minerals Engineering, 2004. **17**(7-8): p. 913-923.
111. Cole, P.M.S., Kathryn C. Feather, Angus M., *Solvent extraction in southern Africa: An update of some recent hydrometallurgical developments*. Hydrometallurgy, 2005. **78**(1-2): p. 52-78.
 112. Devi, N.B., K.C. Nathsarma, and V. Chakravorty, *Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272*. Hydrometallurgy, 1997. **45**(1-2): p. 169-179.
 113. Hubicki, Z. and H. Hubicka, *Studies on the extraction process of nickel(II) sulphate purification using Cyanex 272*. Hydrometallurgy, 1996. **40**(1-2): p. 65-76.
 114. Awwad, N.S., et al., *Removal of Zinc(II) and Manganese(II) from Crude Phosphoric Media by Bis(2,4,4-Trimethylpentyl) Phosphinic Acid (Cyanex-272)*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2009. **27**(3): p. 408 - 422.
 115. ACC., *Cyanex 302 Technical Brochure*, American Cyanamid Company Ltd., Editor. 1994.
 116. Rickelton, W.A. and R.J. Boyle, *THE SELECTIVE RECOVERY OF ZINC WITH NEW THIOPHOSPHINIC ACIDS*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1990. **8**(6): p. 783 - 797.
 117. Sole, K.C. and J.B. Hiskey, *Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants*. Hydrometallurgy, 1992. **30**(1-3): p. 345-365.
 118. Argekar, A.S., Asok., *Extraction of Mn(II) with Bis(2,4,4)- trimethylpentyl monothiophosphinic acid and its spectrometric determination with formaldoxime*. Analytical Sciences 1997. **Vol. 13, February 1997**: p. 131-136.
 119. Devi, N.B. and S. Mishra, *Solvent extraction equilibrium study of manganese(II) with Cyanex 302 in kerosene*. Hydrometallurgy. **103**(1-4): p. 118-123.
 120. Hosseini, T., et al., *Investigating the Synergistic Effect of D2EHPA and Cyanex 302 on Zinc and Manganese Separation*. Separation Science and Technology. **45**(8): p. 1158 - 1164.
 121. Flett, D.S., M. Cox, and J.D. Heels, *Kinetics of nickel extraction by $E\pm$ hydroxy oxime/carboxylic acid mixtures*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1975. **37**(12): p. 2533-2537.
 122. Preston, J.S., *Solvent extraction of nickel and cobalt by mixtures of carboxylic acids and non-chelating oximes*. Hydrometallurgy, 1983. **11**(1): p. 105-124.
 123. Preston, J.S. and A.C. du Preez, *Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines*. Hydrometallurgy, 2000. **58**(3): p. 239-250.
 124. Cheng, C.U., M D; Houchin, M. *Manganese separation by solvent extraction in nickel laterite processing*. . in *International Laterite Nickel Symposium 2004 -TMS Annual Meeting*. 2004. Charlotte, North Carolina.
 125. Cheng, C.Y., *Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime*. Hydrometallurgy, 2006. **84**(1-2): p. 109-117.
 126. Cheng, C.Y.U., M.D., *Solvent Extraction Process for Separating Cobalt and/or Manganese from impurities in leach solutions*. 2005.

127. Cheng, C.Y., et al., *Recovery of nickel and cobalt from laterite leach solutions using direct solvent extraction: Part I -- selection of a synergistic SX system*. Hydrometallurgy. **104**(1): p. 45-52.
128. Cheng, C.Y., W. Zhang, and Y. Pranolo, *Separation of Cobalt and Zinc from Manganese, Magnesium, and Calcium using a Synergistic Solvent Extraction System Consisting of Versatic 10 and LIX 63*. Solvent Extraction and Ion Exchange. **28**(5): p. 608 - 624.
129. MIHAYLOV, I.O.K., E; LAUNDRY, S. W.; LUONG, C.V., *A process for the extraction and separation of nickel and/or cobalt*. AU9514966 G.N.S. . Editor. 1992.
130. *Goro Nickel Project, New Caledonia*. Mining-technology.com 2010.
131. Tsakiridis, P.E. and S.L. Agatzini, *Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulfate solutions by Cyanex 301*. Hydrometallurgy, 2004. **72**(3-4): p. 269-278.
132. Agatzini, S.L., *Factorial designs in the strategy of chemical experimentation*. Ορυκτός Πλούτος, 1984. **32**: p. 37-47.
133. Mukerjee, R.W.J.C.F., *A modern theory of factorial design*. . 2006, New York: Springer.
134. Γναρδέλης, X., *Εφαρμοσμένη Στατιστική*. 2003, Αθήνα: Εκδόσεις Παπαζήση.
135. Mata-Zamora, M.E.M., Leal F., *One-step synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles: Structural and magnetic study*. Journal of Colloid and Interface Science 2005. **291**: p. 175-180.
136. Tong, T.Z., J; Tian, B; Chen, F; He, D., *Preparation and characterization of anatase TiO₂ microspheres with porous frameworks via controlled hydrolysis of titanium alkoxide followed by hydrothermal treatment*. Materials Letters, 2008. **62**.: p. 2970-2972.
137. De Carvalho, A.J., *Stages in the preparation of potassium manganate from pyrolusite*. Journal of Applied Chemistry., 1957: p. 145-151.
138. Χαλικιά, Η., *Χημική κινητική - Εφαρμογή στη Μεταλλουργία*. 1995, Αθήνα: Εκδόσεις Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.
139. Kusic, H., et al., *Modeling dye degradation kinetic using dark- and photo-Fenton type processes*. Chemical Engineering Journal, 2009. **155**(1-2): p. 144-154.
140. Jiang, S.P., W.R. Ashton, and A.C.C. Tseung, *An observation of homogeneous and heterogeneous catalysis processes in the decomposition of H₂O₂ over MnO₂ and Mn(OH)₂*. Journal of Catalysis, 1991. **131**(1): p. 88-93.
141. Kanungo, S.B., *Physicochemical properties of MnO₂ and MnO₂-CuO and their relationship with the catalytic activity for H₂O₂ decomposition and CO oxidation*. Journal of Catalysis, 1979. **58**: p. 419-435.
142. Katsioti, M., et al., *Use of jarosite/alunite precipitate as a substitute for gypsum in Portland cement*. Cement and Concrete Composites, 2005. **27**(1): p. 3-9.
143. Agatzini-Leonardou, S., et al., *Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferous laterite ores*. Minerals Engineering, 2009. **22**(14): p. 1181-1192.

144. Tsakiridis, P.E. and S.L. Agatzini, *Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulphate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272*. Minerals Engineering, 2004. **17**(4): p. 535-543.
145. Han, K.N., M. Hoover, and D.W. Fuerstenau, *Ammonia-ammonium leaching of deep-sea manganese nodules*. International Journal of Mineral Processing, 1974. **1**(3): p. 215-230.
146. Saha, N.S., H., *Ternary Complexes in Solution' as Models for Enzyme-Metal Ion-Substrate Complexes. Comparison of the Coordination Tendency of Imidazole and Ammonia toward the Binary Complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), or Cd(II) and Uridine 5'-Triphosphate or Adenosine 5 '-Triphosphate*. **Journal of American Chemistry Society**, 1982. **104**: p. 4100-4105.
147. Steemson, M.L., *The selection of a hydroxide precipitation / ammoniacal leach circuit for metal recovery from acid pressure leach liquors*, in *ALTA 1999 Nickel/Cobalt Pressure leaching & Hydrometallurgy Forum*. 1999, ALTA Metallurgical Services: Perth.
148. Silva, J.E., et al., *Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media*. Journal of Hazardous Materials, 2005. **121**(1-3): p. 195-202.
149. Fritsch, S., et al., *Low-temperature oxidation of Mn₃O₄ hausmannite*. Materials Research Bulletin, 1998. **33**(8): p. 1185-1194.
150. Kshirsagar, S.T. and A.B. Biswas, *Crystallographic studies of some mixed manganite spinels*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1967. **28**(8): p. 1493-1499.
151. Mendelovici, E. and A. Sagarzazu, *Thermal synthesis of hausmanite via manganese alkoxide*. Thermochemica Acta, 1988. **133**: p. 93-100.
152. American., C.C., *Cyanex 272 Technical Brochure.*, A. Ltd, Editor.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.

Υπολογισμός συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2)

Λαμβάνεται δείγμα όγκου 25 ml από το περιεχόμενο διάλυμα στον αντιδραστήρα, προκειμένου να υποβληθεί σε ανάλυση. Στο δείγμα, η συγκέντρωση του H_2O_2 είναι:

$$C_{\text{perox}}^{\text{initial}} \text{ (M)}$$

Το δείγμα αραιώνεται 10 φορές. Συγκεκριμένα λαμβάνονται 5 ml αρχικού δείγματος και αραιώνονται σε τελικό όγκο 50 ml (τελικό δείγμα). Η συγκέντρωση του H_2O_2 στο τελικό (αραιωμένο) δείγμα είναι:

$$C_{\text{perox}} = \frac{C_{\text{perox}}^{\text{initial}}}{10} \text{ (M)} \quad (1)$$

Λαμβάνονται:

- 5 ml δ/τος από το τελικό δείγμα με συγκέντρωση H_2O_2 C_{perox}
- 10 ml δ/τος H_2SO_4 1,8M
- 0,5 ml δ/τος $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 10%
- 5 ml δ/τος KI 0.5M

Η προσθήκη προκαλεί την αντίδραση: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Σχηματίζεται I_2 :

$$n\text{I}_{2(\text{παραγόμενο})} = \frac{5C_{\text{perox}}}{1000} \quad (2)$$

Το προκύπτον διάλυμα τιτλοδοτείται με πρότυπο διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ συγκέντρωσης A , ενώ πραγματοποιείται η αντίδραση



Έστω ότι καταναλώνονται X ml πρότυπου διαλύματος συγκέντρωσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (A)
 Μ. Ισχύει ότι:

$$n\text{I}_{2(\text{παραγόμενο})} = \frac{XA}{2 \cdot 1000} = \frac{XA}{2000} \quad (4)$$

Από εξισώσεις (2) και (3): $\frac{XA}{2000} = \frac{5C_{\text{perox}}}{1000}$, επομένως:

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{perox}} = \frac{XA}{10} \\ C_{\text{perox}} = \frac{C_{\text{perox}}^{\text{initial}}}{10} \end{array} \right\} \Rightarrow C_{\text{perox}}^{\text{initial}} = X \cdot A \quad (5)$$

