



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

# **Ανάκτηση Ψευδαργύρου από Διαλύματα Εκχύλισης Κόνεων Ηλεκτροκαμίνων Χαλυβουργίας**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΣ**

**Επιβλέπων:** Στυλιανή Λεονάρδου Αγατζίνη  
Καθηγητρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2015

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή



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

## **Ανάκτηση Ψευδαργύρου από Διαλύματα Εκχύλισης Κόνεων Ηλεκτροκαμίνων Χαλυβουργίας**

**ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Σ.Α. Αγατζίνη**

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 26/10/2015

Στυλιανή Λεονάρδου-Αγατζίνη, Καθηγήτρια, .....(Υπογραφή)

Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια, ..... (Υπογραφή)

Άνθιμος Ξενίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2015

(Υπογραφή)

.....

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΣ

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.

Copyright © 2015 – Παναγιώτης Ξανθόπουλος, 2015

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

## Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αποτελεί μέρος μιας συνολικής προσπάθειας με στόχο την ανάπτυξη μιας εναλλακτικής Υδρομεταλλουργικής μεθόδου για την επεξεργασία κόνεων ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας. Η ανάθεση του θέματος έγινε από την Καθηγήτρια κ. Στυλιανή Αγατζίνη- Λεονάρδου και το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η ολοκλήρωση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, σηματοδοτεί και το τέλος της πενταετούς μου φοίτησης στη σχολή.

Αντικείμενο της εργασίας αποτέλεσε η χημική καταβύθιση του ψευδαργύρου, ως ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, από διαλύματα εκχύλισης κόνεων ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας. Η εκπόνηση της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας κατά το χρονικό διάστημα Νοέμβριος 2014 - Οκτώβριος 2015. Η πειραματική προσέγγιση του θέματος έγινε μέσω ενδεδειγμένης μελέτης της διεθνούς βιβλιογραφίας, αλλά και από τη μέχρι στιγμής έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί από το Εργαστήριο Μεταλλουργίας, πάνω στην υδρομεταλλουργική επεξεργασία ψευδαργυρούχων κόνεων. Το ευρύ πεδίο έρευνας είχε ως αποτέλεσμα την ανάγκη για συνεργασία και καθημερινή επαφή με τα μέλη του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας., κανοντάς με να νιώσω, έστω και για αυτό το σύντομο χρονικό διάστημα, μέλος του Εργαστηρίου.

Για το λόγο αυτό αισθάνομαι την ηθική υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που συντετέλεσαν στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας.

Ευχαριστώ θερμά την επιβλέπουσα της Διπλωματικής μου εργασίας μου κ. Στυλιανή Λεονάρδου- Αγατζίνη, Καθηγήτρια του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, για την εμπιστόσυνη που έδειξε προς το προσώπό μου, αναθέτοντάς μου το θέμα. Η καθοδήγησή της και οι πολύτιμες συμβουλές της σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας είχαν καταλυτική επίδραση προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτή η εργασία. Πάνω από όλα όμως, την ευχαριστώ για το πραγματικό και ανθρώπινο ενδιαφέρον της, καθώς επίσης για την κατανόηση και την συναδελφικότητα που μου επέδειξε. Η καθημερινή επαφή μαζί της εξέλιξε όχι μόνο τον τρόπο με τον οποίο σκέφτομαι ως μηχανικός αλλά και ως άνθρωπος.

Εκφράζω την βαθύτατη και ειλικρινή ευγνωμοσύνη μου στον κ. Πασχάλη Ουστασδάκη, Δρ. Χημικό Μηχανικό, εξαιρετικό επιστήμονα και άνθρωπο, για τη συνεργασία, τη αμέριστη βοήθειά του και, πρωτίστως, την υπομόνη για την αίσια έκβαση των πειραματικών δοκιμών. Οι εύστοχες παρατηρήσεις και ουσιαστικές συμβουλές του, συνιστούν πολύτιμη συμβολή για τη συγγραφή της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας. Οι πολλές ώρες μπροστά από τον πάγκο του εργαστηρίου αλλά και οι συζητήσεις μας είναι κάτι το οποίο θα μου λείπει. Για τους λόγους αυτούς αισθάνομαι την ανάγκη να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερω.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Πέτρο Τσακιρίδη, Δρ. Χημικό Μηχανικό, για τις μικροσκοπικές αναλύσεις των ιζημάτων αλλά και την μεγάλη βοήθεια του σε θέματα ειδικότητάς του.

Ευχαριστώ την Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Μαρία Περράκη για την πολύτιμη συμβολή της στο χαρακτηρισμό των ιζημάτων με τη χρήση της μεθόδου διαφορικής θερμικής ανάλυσης.

Ευχαριστώ τους γονείς μου και την αδελφή μου, που με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα όλα αυτά τα χρόνια και μου έμαθαν να θέτω υψηλούς στόχους στη ζωή μου.

Τέλος, σήμερα, που κλείνει και τυπικά ένα από τα σημαντικότερα κεφάλαια της ζωής μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την Πένυ Αγραφιώτη που στέκεται δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια και αποτελεί πηγή δύναμης για εμένα, αλλά και τους φίλους μου που εξακολουθούν να με βοηθούν στην προσπάθεια πραγματοποίησης των στόχων μου.

*Παναγιώτης Ξανθόπουλος*

*Οκτώβριος 2015*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο της έρευνας, που διεξάγει το Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π., για την ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής μεθόδου για την οικονομική επεξεργασία των ψευδαργυρούχων κόνεων που παράγονται στις ηλεκτρικές καμίνους τόξου των χαλυβουργείων.

Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη της καταβύθισης του ψευδαργύρου, με προσθήκη ανθρακικών αλάτων, ως ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου από διαλύματα εκχύλισης των κόνεων με θειικό οξύ.

Τα ανθρακικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το ανθρακικό νάτριο,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , το όξινο ανθρακικό νάτριο,  $\text{NaHCO}_3$ , και το ανθρακικό αμμώνιο,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικές δοκιμές με στόχο μία πρώτη προσέγγιση στον προσδιορισμό πολύ βασικών ποιοτικών και ποσοτικών παραγόντων, για την επίδραση των οποίων, στην καταβύθιση του ψευδαργύρου ως ανθρακικού άλατος, η πληροφόρηση στη διεθνή βιβλιογραφία είτε δεν υπήρχε ή ήταν ελλιπής. Τέτοιοι παράγοντες ήταν το είδος, η μορφή και η συγκέντρωση του προστιθέμενου ανθρακικού άλατος. Στη συνέχεια, έλαβε χώρα μία νέα σειρά δοκιμών για την επιλογή του καταλληλότερου ανθρακικού άλατος, την αναγκαιότητα προσθήκης φύτρων στο διάλυμα και τον προσδιορισμό της ποιότητας του παραχθέντος ιζήματος. Τέλος, εκτελέστηκαν δοκιμές καταβύθισης ψευδαργύρου ως ανθρακικού ψευδαργύρου από πραγματικά διαλύματα εκχύλισης κόνεων στις συνθήκες που προσδιορίστηκαν ως σχετικώς άριστες στις προηγούμενες δοκιμές.

Όλα τα παραχθέντα ιζήματα χαρακτηρίστηκαν ορυκτολογικά με περιθλασιμετρία ακτίνων X, ενώ μερικά μελετήθηκαν και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM), θερμοβαρυτομετρική και διαφορική θερμική ανάλυση (TG-DTA).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το καταλληλότερο ανθρακικό άλας για την καταβύθιση του ψευδαργύρου ως ανθρακικού ψευδαργύρου είναι το ανθρακικό νάτριο. Η ποσότητα που απαιτείται για την πλήρη καταβύθιση του ψευδαργύρου αντιστοιχεί στο 110% της στοιχειομετρικώς

απαιτούμενης ενώ ο ιδανικότερος τρόπος προσθήκης του είναι ως στερεού, σε ισόποσες δόσεις. Το παραγόμενο ίζημα είναι κρυσταλλικό και αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Το ίζημα από πραγματικά διαλύματα είναι υπόλευκο και λεπτόκοκκο, με το 90% των κόκκων κάτω από 55 $\mu\text{m}$ . Χωρίς να προηγηθεί έκπλυση του ιζήματος με νερό, περιέχει 52.16% Zn, 0.93% Mn και άλλες μεταλλικές ακαθαρσίες σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.



# **ABSTRACT**

This diploma thesis was worked out in the frame of a research, that carries out the Laboratory of Metallurgy of the School of Mining and Metallurgical Engineering of NTUA, for the development of a fiscal and pure hydrometallurgical treatment of Electric Arc Furnace Dust (EAFD).

The thesis aim was the research of the chemical precipitation of zinc, by adding carbonate salts, as a precipitate of zinc carbonate from EAFD sulphur leached solutions.

The carbonate salts which were used was the sodium carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , the sodium bi-carbonate,  $\text{NaHCO}_3$ , and the ammonium carbonate,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Initially preliminary tests were performed aiming a first approach to identify very basic qualitative and quantitative factors, the influence of which was either limited or it didn't exist in literature review, as far as the chemical precipitation of zinc as zinc salt is concerned. Such factors were the type, the form and the concentration of added carbonate. Then, a new series of tests took place for the selection of the most appropriate carbonate, the need for addition of seeds, as seed crystals and determining the quality of the produced precipitate. Finally, precipitation tests were performed from leached EAFD solutions at the relevant excellent conditions as they determined from the previous tests.

All the produced precipitates were characterised using X-Ray Diffraction, and some were studied using Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (TG-DTA)

Results show that the most appropriate carbonate to precipitate zinc as zinc carbonate is sodium carbonate. The amount required for the complete precipitation of zinc is 110% of the stoichiometric amount and the most ideal way to add is as solid, in equal instalments. The produced precipitate is crystalline and consists of two mineralogical phases, the hydrozincite,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , and a hydrate phase of zinc carbonate-hydroxide,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . The precipitate is whitish and fines, with 90% of granules less than  $55\mu\text{m}$ . Without repulping contains 52.16% Zn, 0.93% Mn and other metallic impurities at very small concentrations.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>i</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο - ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	
1.1 Το Πρόβλημα της Παραγωγής Ψευδαργυρούχων Κόνεων Ηλ/νων Χαλυβουργίας.....	1
1.2 Το Πρόβλημα στην Ελλάδα.....	2
1.3 Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας.....	3
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</b>	
2.1 Κόνεις Ηλεκτροκαμίνων Χαλυβουργίας.....	4
2.1.1 Παραγωγή Κόνεων.....	4
2.1.2 Χημική και ορυκτολογική σύσταση κόνεων.....	6
2.2 Επεξεργασία των Κόνεων.....	8
2.2.1 Εφαρμοσμένες τεχνικές.....	8
2.2.2 Μέθοδος Waelz.....	9
2.2.3 Μέθοδος Ezinex.....	10
2.2.4 Μέθοδος ZINCEX.....	11
2.2.5 Έρευνα του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας.....	12
2.3 Ανάκτηση Ψευδαργύρου από Υδατικά Διαλύματα.....	14
2.3.1 Ανάκτηση ψευδαργύρου με ηλεκτρόλυση.....	14
2.3.2 Ανάκτηση ψευδαργύρου με χημική καταβύθιση.....	15

2.3.3 Γενικά περί του φαινομένου της χημικής καταβύθισης.....	15
2.3.4 Ανάκτηση ψευδαργύρου ως υδροξειδίου.....	20
2.3.5 Ανάκτηση ψευδαργύρου ως ανθρακικού άλατος.....	21
2.3.6 Ανθρακικός Ψευδάργυρος.....	26
2.3.7 Συμπεράσματα από τη Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	28

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

3.1 Εισαγωγή.....	29
3.2 Πειραματικός Σχεδιασμός.....	29
3.3 Πειραματική Διαδικασία.....	29
3.4 Αντιδραστήρια.....	31
3.5 Χημικές Αναλύσεις.....	33
3.6 Χαρακτηρισμός Ιζημάτων με Περίθλαση Ακτίνων Χ.....	33
3.7 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	33
3.8 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM).....	33
3.9 Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση (TG-DTA).....	34
3.10 Κοκκομετρική Ανάλυση.....	34

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο - ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ**

4.1 Εισαγωγή.....	35
4.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Προκαταρκτικών Δοκιμών.....	35
4.2.1 Παρασκευή συνθετικού διαλύματος θεικού ψευδαργύρου.....	36
4.2.2 Πειραματική διαδικασία.....	36
4.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	37

4.4 Συμπεράσματα Προκαταρκτικών Δοκιμών Καταβύθισης.....	56
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο - ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ</b>	
5.1 Εισαγωγή.....	60
5.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμών.....	60
5.2.1 Παρασκευή συνθετικού διαλύματος θεικού ψευδαργύρου.....	60
5.2.2 Πειραματική διαδικασία.....	62
5.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	62
5.4 Συμπεράσματα Δοκιμών Καταβύθισης.....	92
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο - ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ</b>	
6.1 Εισαγωγή.....	97
6.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμών.....	97
6.2.2 Προετοιμασία διαλύματος θεικού ψευδαργύρου.....	98
6.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	99
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο - ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ</b>	
7.1 Γενικά Συμπεράσματα.....	110
7.2 Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα.....	111
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ</b>	
Παράρτημα Ι - Κοκκομετρική Σύσταση Ιζήματος Δοκιμής 16.....	112
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>116</b>

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> ΕΙΣΑΓΩΓΗ

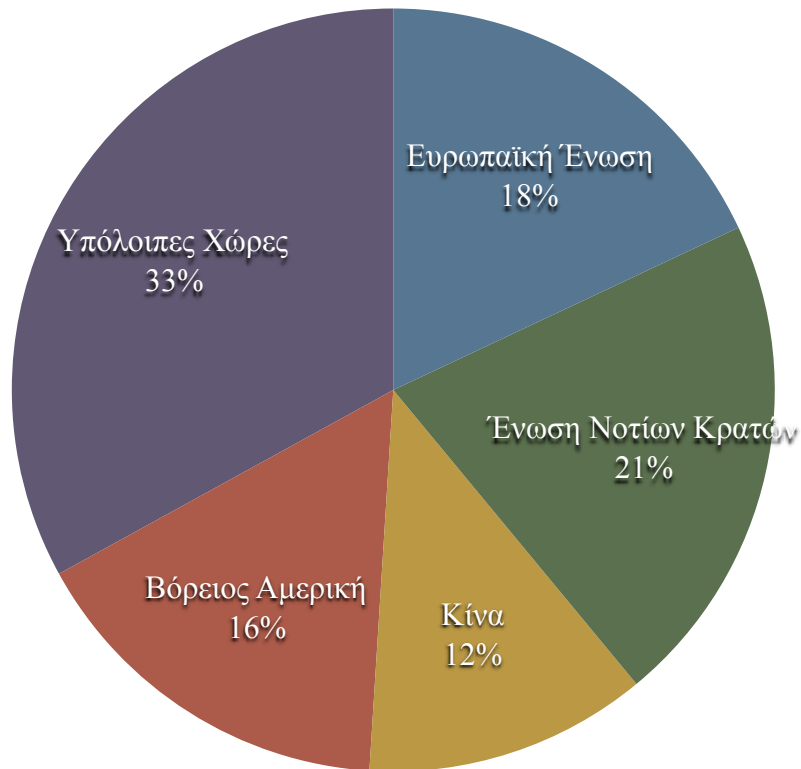
## **1.1 Το πρόβλημα της Παραγωγής Ψευδαργυρούχων Κόνεων στις Ηλεκτροκαμίνους της Χαλυβουργίας**

Ο χάλυβας μπορεί να παραχθεί είτε με αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων σε υψικάμινο και εμπλουτισμό σε μεταλλάκτη με εμφύσηση οξυγόνου (Basic Oxygen Furnace- BOF), είτε με τήξη παλαιοσιδήρου (σκραπ) σε ηλεκτρικές καμίνους τόξου (Electric Arc Furnace- EAF). Στις μέρες μας η επικρατέστερη μέθοδος είναι αυτή της τήξης του σκραπ. [1]

Αν και ο χάλυβας διαδραματίζει κομβικό ρόλο στην καθημερινή ζωή μας, η παραγωγή του έχει σημαντικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Πιο συγκεκριμένα κατά την παραγωγή χάλυβα από σιδηρομεταλλεύματα εκπέμπονται μεγάλες ποσότητες αέριων αποβλήτων, κυρίως διοξειδίου του άνθρακα. Με τον καιρό αναπτύχθηκαν τεχνικές μείωσης των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και το πρόβλημα έχει αντιμετωπιστεί. Από την άλλη μεριά κατά την παραγωγή χάλυβα από σκραπ σιδήρου, παράγονται μεγάλες ποσότητες σκόνης, η οποία συγκεντρώνεται στα σακόφιλτρα των καμινάδων των ηλεκτροκαμίνων. Η σκόνη αυτή είναι γνωστή ως σκόνη ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας (Electric Arc Furnace Dust- EAFD) . Ειδικότερα για κάθε τόνο παραγόμενου χάλυβα παράγονται 15-20kg αυτού του είδους της σκόνης. Η σκόνη αυτή έχει χαρακτηριστεί ως επικίνδυνη για το περιβάλλον εξαιτίας των μεγάλων συγκεντρώσεων σε βαρέα μέταλλα. Εντούτοις μπορεί να αποτελέσει μία σημαντική πηγή μετάλλων καθώς περιέχει μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος (Zn), ο μόλυβδος (Pb) και το κάδμιο (Cd) σε υψηλές συγκεντρώσεις. Με την συνεχή αύξηση της παραγωγής χάλυβα το πρόβλημα της σκόνης αυτής γίνεται όλο ένα και μεγαλύτερο. Η περιβαλλοντική της διαχείριση ώστε να μπορεί να αποθεθεί σε χώρους ταφής είναι ιδιαίτερα δαπανηρή, συνεπώς η μοναδική οικονομικά βιώσιμη λύση είναι η επεξεργασία της σκόνης για ανάκτηση των βασικών μετάλλων. [2]

Σύμφωνα με τη Παγκόσμια Ένωση Χάλυβα (World Steel Association- WSA), η παραγωγή χάλυβα με ηλεκτροκαμίνους τόξου, το 2009, ξεπέρασε το 30% της συνολικής παραγωγής και προβλέπεται να αυξηθεί ακόμα περισσότερα τα επόμενα χρόνια. Παράλληλα αυξάνεται και η παραγωγή κόνεων ηλεκτροκαμίνων. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το ποσοστό που αντιστοιχεί σε σκόνη ηλεκτροκαμίνων ανά γεωγραφική περιοχή για το έτος 2007, όπου παράχθηκαν συνολικά περίπου 7,2 τόνοι σκόνης. [3]

Διάγραμμα 1.1.: % Παραγωγή ψευδαργυρούχων κόνεων  
(απο αναφορά [3])



## 1.2 Το πρόβλημα στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα ο χάλυβας παράγεται με τήξη σκραπ σε ηλεκτρικές καμίνους τόξου και προορίζεται για οικοδομική χρήση. Συνολικά αυτή την στιγμή λειτουργούν 5 εργοστασιακές μονάδες για λογαριασμό των 3 βιομηχανιών, πιο συγκεκριμένα:

- ΣΙΔΕΝΟΡ Α.Ε., εργοστάσιο Θεσσαλονίκης (600000 t/y) και Αλμυρού (900000 t/y).
- Ελληνική Χαλυβουργία, εργοστάσιο Ασπρόπυργου (400000 t/y) και Βελεστίνου (700000 t/y)
- Χαλυβουργική, εργοστάσιο Ελευσίνας (500000 t/y)

Η παραγωγή χάλυβα στην Ελλάδα ήταν αυξημένη τη περασμένη δεκαετία, παρόλα αυτά μετά το 2010 παρατηρείται σημαντική πτώση εξαιτίας της χαμηλής οικοδομικής δραστηριότητας.

Στην Ελλάδα δεν υπάρχουν ειδικοί χώροι ταφής βιομηχανικών αποβλήτων, κυρίως λόγω της αντίδρασης της κοινής γνώμης και της υπερευσητοποίησης σε θέματα προστασίας του περιβάλλοντος. Εξαιτίας αυτής της κατάστασης, οι τρεις χαλυβουργικές εταιρίες αντιμετωπίζουν πρόβλημα στην συνολική παραγωγική διεργασία. Η σκόνη συνήθως αποτίθεται σε προσωρινούς χώρους ταφής έως ότου μεταφερθεί στο εξωτερικό, πιο συγκεκριμένα στη Γερμανία, όπου επεξεργάζεται με τη μέθοδο Waelz για ανάκτηση του ψευδαργύρου. Αυτή η λύση κοστίζει στις ελληνικές βιομηχανίες χάλυβα περίπου 120-140\$/tn. Είναι προφανές λοιπόν, ότι οι χαλυβουργίες χρειάζονται επιγόντως μία μόνιμη οικονομικότερη λύση για την διαχείριση της σκόνης χαλυβουργιών.

### **1.3 Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας**

Στο πλαίσιο της διαμόρφωσης μιας ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής μεθόδου επεξεργασίας των κόνεων, το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ μελετά την απευθείας εκχύλιση των κόνεων ηλεκτροκαμίνων προς ανάκτηση του ψευδαργύρου. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η μελέτη καταβύθισης του ψευδαργύρου, με προσθήκη ανθρακικών αλάτων, από διαλύματα εκχύλισης κόνεων ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας, ως ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

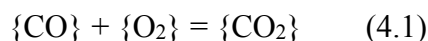
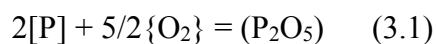
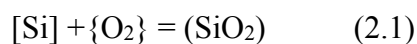
## 2.1 Κόνεις Ηλεκτροκάμινων Χαλυβουργίας

### 2.1.1 Παραγωγή κόνεων

Η ηλεκτρική κάμιμος τόξου [4] είναι η κύρια κάμιμος παραγωγής χάλυβα από μεταλλικά απορρίμματα (σκραπ). Το φορτίο της καμίνου αποτελείται συνήθως από παλαιοσίδηρο, οξειδία του ασβεστίου και ασβεστίτη (ανθρακικό ασβέστιο) και πιθανότατα μεταλλεύματα σιδήρου. Για την τήξη του φορτίου χρησιμοποιούνται τρία ηλεκτρόδια γραφίτη τα οποία σχηματίζουν ένα τόξο ακτινοβολίας μεταξύ μεταξύ του σκραπ και των ηλεκτροδίων που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας και την τήξη του σκραπ. Η κάμιμος αυτή απαιτεί ενέργεια ίση με 360-400kWh ανα τόνο παραγόμενου χάλυβα ώστε να πραγματοποιηθεί σωστά η τήξη.

Όταν το σκραπ τήκεται πλήρως στο λουτρό της καμίνου σχηματίζονται δύο διακριτές φάσεις: η μη μεταλλική φάση (σκωρία- slag) και η μεταλλική φάση. Οι δύο φάσεις διαχωρίζονται μεταξύ τους λόγω διαφοράς ειδικού βάρους. Από τη μεταλλική φάση απομακρύνονται μη επιθυμητά στοιχεία (ακαθαρσίες) με οξείδωση και αποξείδωση.

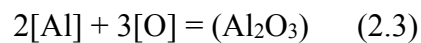
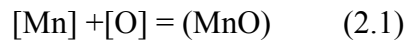
Με την εμφύσηση οξυγόνου στο λουτρό επιτυγχάνεται απομάκρυνση του φωσφόρου και του πυριτίου προς τη μη μεταλλική φάση. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις:



*Σημείωση:* με  $[ ]$  συμβολίζονται τα χημικά στοιχεία που βρίσκονται στη μεταλλική φάση, με  $( )$  εκείνα που βρίσκονται στη μη μεταλλική φάση και με  $\{ \}$  οι αέριες φάσεις.



Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η αποξείδωση της μεταλλικής φάσης, κατά την οποία απομακρύνεται η περίσσεια οξυγόνου και το θείο με τη χρήση αναγωγικών μέσων όπως το μαγγάνιο, το πυρίτιο και το αλουμίνιο σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

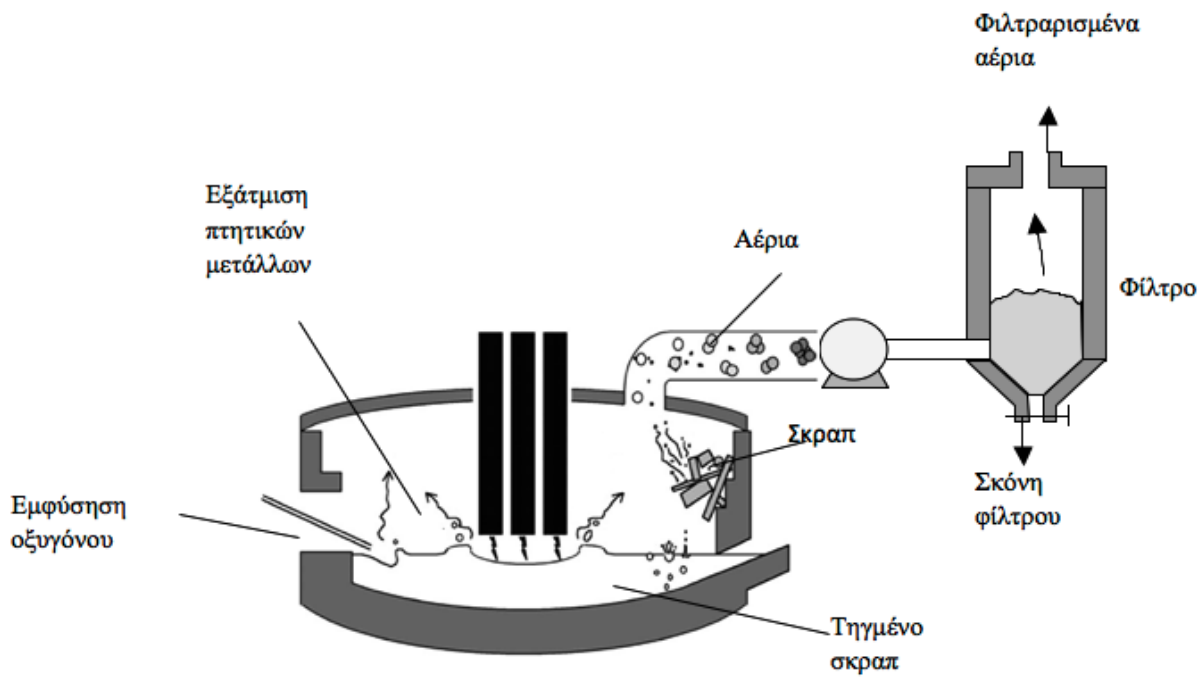


Μετά το τέλος των διεργασιών των δύο αυτών διεργασιών διαχωρίζεται η μεταλλική από την μη μεταλλική φάση με απόχυση της σκωρίας σε ειδικούς κάδους. Η μη μεταλλική φάση, συνήθως υφίσταται περαιτέρω κατεργασία (ευγενοποίηση χάλυβα)

Η επιλογή σκραπ διαδραματίζει κομβικό ρόλο στην διεργασία, καθώς όσο λιγότερες είναι οι ακαθαρσίες τόσο οικονομικότερη θα είναι η παραγωγική διεργασία. Οι οικοδομικοί χάλυβες αλλά και χάλυβες οι οποίοι προορίζονται για άλλες χρήσεις όπως ηλεκτρονικά κυκλώματα, κινητήρες αυτοκινήτων κλπ. περιέχουν κατά κύριο λόγο ψευδάργυρο, μόλυβδο και κάδμιο. Τα χημικά στοιχεία αυτά προστατεύουν τον χάλυβα από την οξείδωση και φθορές. Κοινό χαρακτηριστικό των στοιχείων αυτών είναι πτητικότητα τους. Κατά τις διεργασίες τήξης του σκραπ λοιπόν τα μέταλλα αυτά 'περνούν' στην αέρια φάση και οδηγούνται προς τα φίλτρα της καμινάδας της καμίνου. Εκεί μετασχηματίζονται σε στερεά, καθώς ψύχονται και συσσωρεύονται ως οξείδια με τη μορφή λεπτόκοκκης σκόνης. Αυτή η σκόνη που συσσωρεύεται στα φίλτρα είναι η σκόνη ηλεκτροκαμίνων, γνωστή και ως EAF Dust. [5]



*Εικόνα 2.1: Σκόνη ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργιών (απο αναφορά [3])*



*Εικόνα 2.2: Σχηματική απεικόνιση παραγωγής κόνεων ηλεκτροκαμίνων κατά την διεργασία τήξης του σκραπ (από αναφορά [4])*

### 2.1.2 Χημική και ορυκτολογική σύσταση των κόνεων

Η χημική σύσταση της σκόνης [6] ηλεκτροκαμίνων εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, ποιοτικούς και ποσοτικούς, οι οποίοι σχετίζονται κυρίως από τη διεργασία παραγωγής του χάλυβα. Πιο συγκεκριμένα: το είδος του σκραπ που χρησιμοποιείται (κράματα, σιδηρούχα μεταλλεύματα κλπ) τα αντιδραστήρια οξείδωσης και αποξείδωσης, τα συλλιπάσματα ρύθμισης της θερμοκρασίας του λουτρού που προστίθενται κ.α. Συνεπώς η σύσταση της σκόνης διαφέρει από εργοστάσιο σε εργοστάσιο τόσο στα χημικά στοιχεία όσο και στις ορυκτολογικές φάσεις από τις οποίες αποτελείται.

Σε γενικές γραμμές όμως η σκόνη αυτή αποτελείται από δύο είδη ενώσεων: τις πτητικές ενώσεις (Zn, Pb, Cd, Na και K) και τις μη-πτητικές ενώσεις (Ca, Mg, Al και Si). Επιπλέον η πλειοψηφία των ενώσεων αυτών εντοπίζεται υπό τη μορφή οξειδίων ( $[\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn}] \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , ZnO,  $\text{FeO}_x$ ,  $\text{SiO}_2$ , CaO).

Η σκόνη ηλεκτροκαμίνων είναι ένα εξαιρετικά λεπτόκοκκο υλικό, που αποτελείται από σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος κόκκων μικρότερο από 10 $\mu\text{m}$ . Το μέγεθος αυτό καθιστά αδύνατο τον εμπλουτισμό της σκόνης με μαγνητικές ή βαρυτικές μεθόδους όμως

έχουν ιδανικό μέγεθος για χημική επεξεργασία είτε με πυρομεταλλουργικές είτε με υδρομεταλλουργικές μεθόδους, καθώς λόγω μεγέθους κόκκων ευνοείται η κινητική των αντιδράσεων. Ο πίνακας 2.1 δείχνει την τυπική χημική σύσταση της σκόνης ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας και ο πίνακας 2.2 την ορυκτολογική της σύσταση.

**Πίνακας 2.1: Χημική σύσταση σκόνης**

Χημικό Στοιχείο	wt%
Zn	7.65-33.0
Pb	0.12-5.6
Cr	0.11-3.2
Cd	0.1-0.12
Ni	0.01-0.1
As	<0.01-0.1
Fe	2.3-37.7
Si	0.43-2.1
Cl	0,01
Ca	0.36-13.9
Mn	0.94-4.1
Cu	0.02-0.42
Mg	0.16-13.3
Na	1.0-5.9
K	0.66-3.1

**Πίνακας 2.2: Ορυκτολογική σύσταση σκόνης**

Χημικό Στοιχείο	Ορυκτολογική Φάση
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , [(Zn, Mg, Ca, Cr, Mn*O)]*Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zn	ZnO, ZnO*Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cd	CdO
Pb	PbO
Cr, Ni	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ca	CaO, CaCO <sub>3</sub>

## 2.2 Επεξεργασία των Κόνεων

### 2.2.1 Εφαρμοσμένες τεχνικές

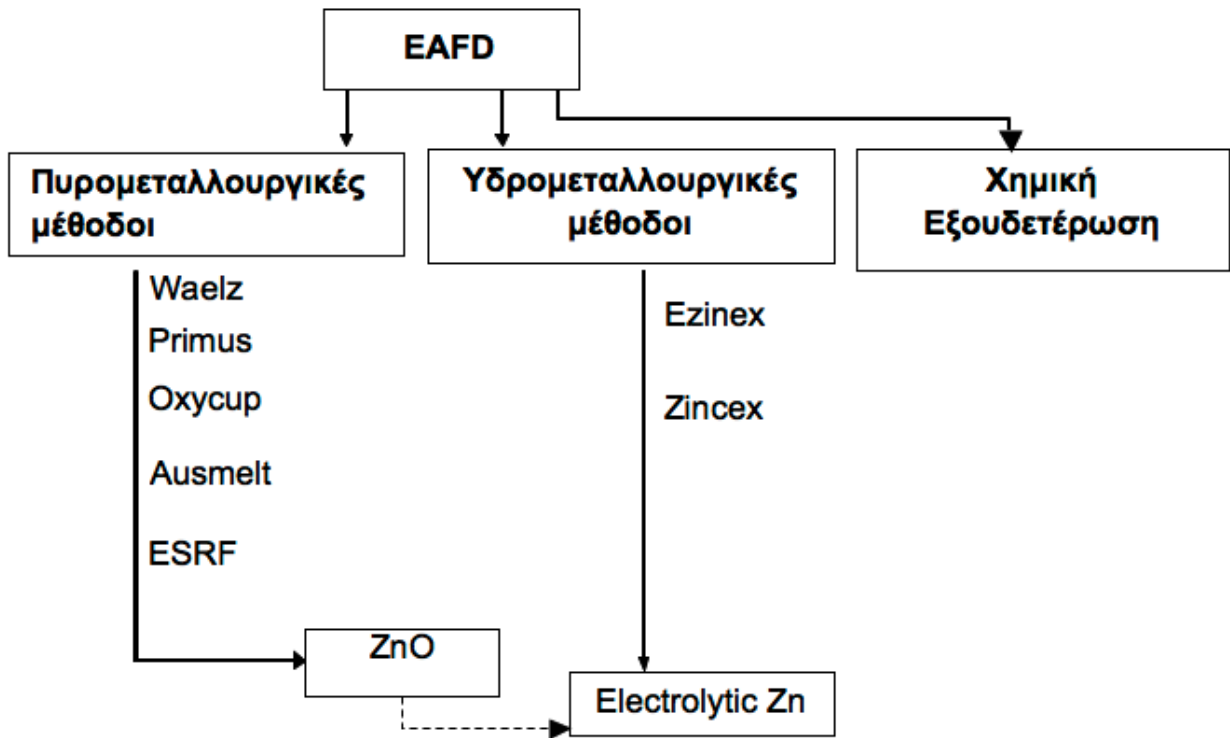
Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, η σκόνη σύμφωνα με διεθνείς και ευρωπαϊκούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς, έχει χαρακτηριστεί ως ένα τοξικό απόβλητο διότι περιέχει βαρέα μέταλλα, όπως είναι ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο σίδηρος. Συνεπώς, απαιτείται χημική επεξεργασία πριν την απόρριψη της σε χώρους ταφής.

Θεωρητικά ένα ποσοστό της σκόνης θα μπορούσε να επανατροφοδοτηθεί στην κάμινο. Κάτι τέτοιο όμως δεν συνηθίζεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό των ακαθαρσιών στο λουτρό της καμίνου με αποτέλεσμα να αυξάνεται τόσο ο χρόνος παραμονής της τροφοδοσίας στην κάμινο όσο και το κόστος επεξεργασίας.

Σε γενικές γραμμές η σκόνη επεξεργάζεται με τους ακόλουθους τρόπους [7], όπως δείχνει συνοπτικά το διάγραμμα 2.1

- i. Χημική εξουδετέρωση και απόθεση σε ειδικούς χώρους ταφής βιομηχανικών αποβλήτων.
- ii. Πυρομεταλλουργική κατεργασία, η οποία περιλαμβάνει την αναγωγή των οξειδίων και την εξάχνωση των μετάλλων για ανάκτηση ψευδαργύρου, μόλυβδου και σιδήρου.
- iii. Υδρομεταλλουργική κατεργασία, η οποία συνίσταται σε εκχύλιση της σκόνης με οξέα.

Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται κατά κύριο λόγο από οικονομικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες (π.χ κόστη μεταφοράς, περιβαλλοντικοί κανονισμοί κ.α). Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι, και κυρίως η μέθοδος Waelz, προτιμούνται περισσότερο. Αντίθετα, η διαχείριση της σκόνης με υδρομεταλλουργικές μεθόδους είναι περιορισμένη, παρά το γεγονός πως επιτυγχάνονται καλύτερες ανακτήσεις και ποιότητες των προς ανάκτηση μετάλλων. Η πιο διαδεδομένη υδρομεταλλουργική μέθοδος είναι η Ezinex.

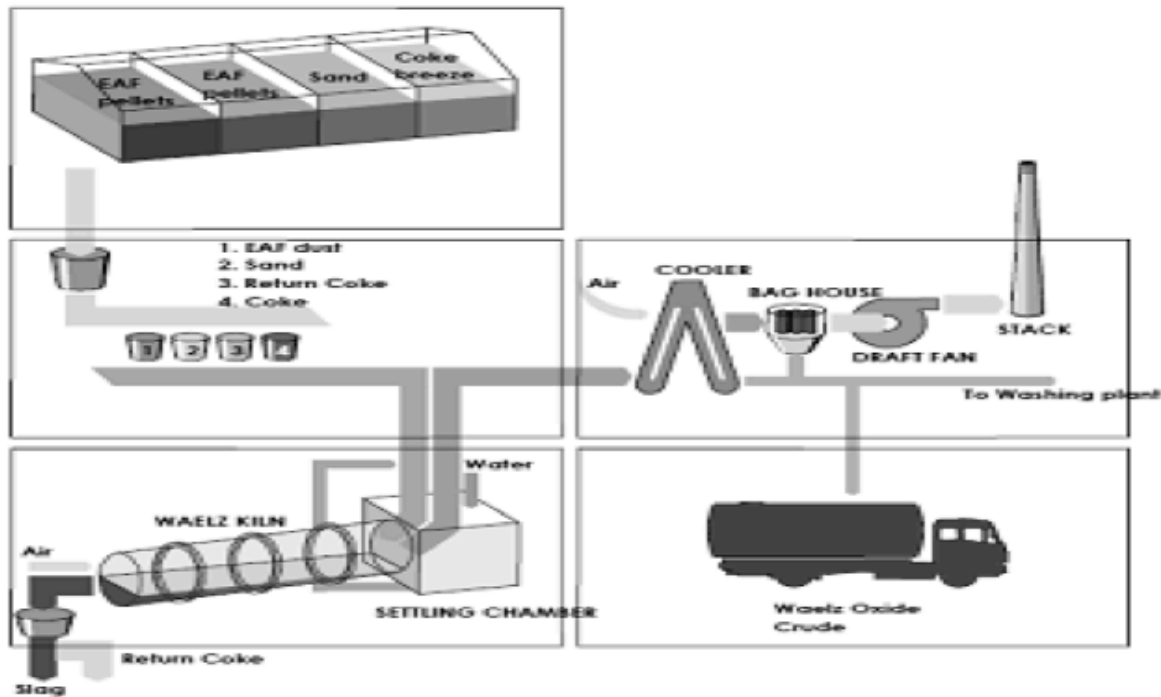


*Διάγραμμα 2.1: Μέθοδοι επεξεργασίας σκόνης ηλεκτροκαμίνων*

### 2.2.2 Μέθοδος Waelz

Στη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται αναγωγή των οξειδίων των μετάλλων και εξάχνωση των μετάλλων ψευδαργύρου, μολύβδου και καδμίου.

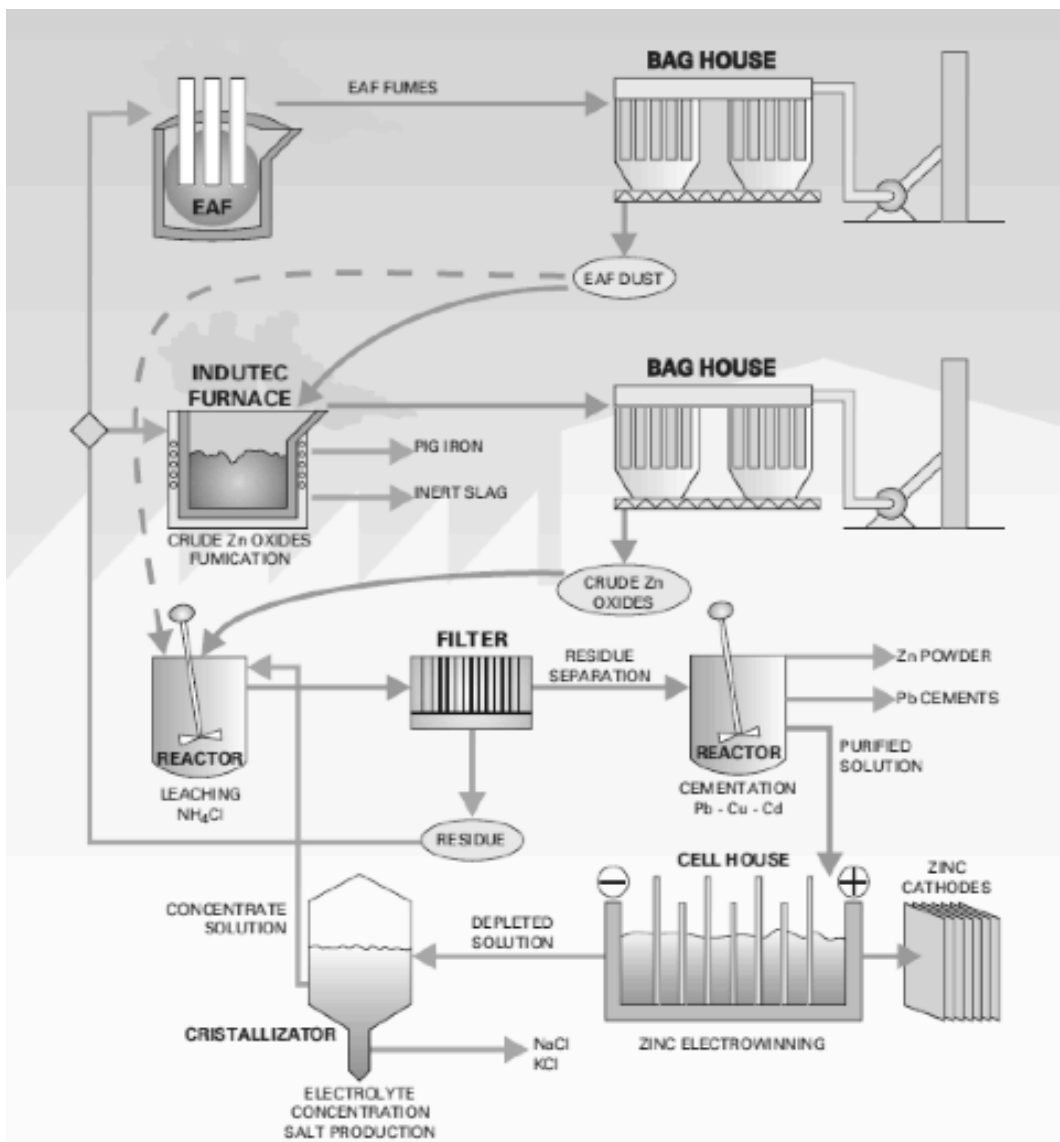
Η μέθοδος Waelz [8] λαμβάνει χώρα σε μία περιστροφική κάμινο, στην οποία η σκόνη θερμαίνεται μαζί με ένα αναγωγικό μέσο (συνήθως κωκ). Η κάμινος περιστρέφεται με αργό ρυθμό και ο χρόνος παραμονής της τροφοδοσίας κυμαίνεται μεταξύ 8 και 10 ωρών. Η κάμινος μπορεί να χωριστεί σε 4 ζώνες: τη ζώνη ξήρανσης της τροφοδοσίας, τη ζώνη καύσης του αναγωγικού μέσου και της τροφοδοσίας, τη ζώνη των αντιδράσεων αναγωγής και τη ζώνη της σκωρίας. Κατά την διαδικασία αναγωγής των οξειδίων ο ψευδάργυρος, ο μολύβδος και το κάδμιο εξαχνώνονται και οδηγούνται σε ένα σύστημα συλλογής αερίων, όπου αντιδρώντας με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας στερεοποιούνται και συλλέγονται ως οξείδια. Η Εικόνα 2.2 δείχνει το διάγραμμα ροής της μεθόδου Waelz.



*Εικόνα 2.2: Διάγραμμα ροής μεθόδου Waelz*

### 2.2.3 Μέθοδος Ezinex

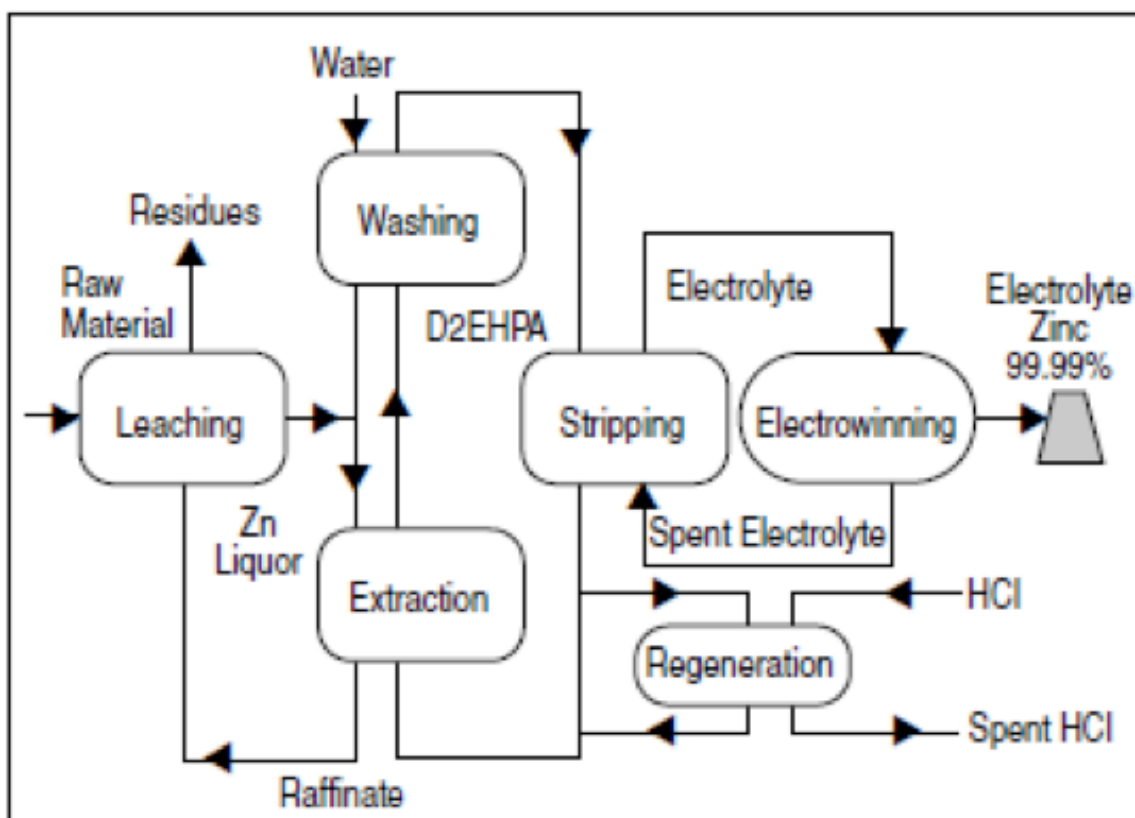
Στη μέθοδο αυτή [9] η σκόνη εκχυλίζεται με χλωριούχο αμμώνιο σε θερμοκρασία 75°C, όπου τα οξείδια του χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου και καδμίου διαλυτοποιούνται ενώ εκείνα του σιδήρου παραμένουν αδιάλυτα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διαχωρισμός στερεών/υγρών. Στο κυοφορούν διάλυμα προστίθεται σκόνη ψευδαργύρου ώστε να καταβυθιστούν τα διαλυμένα μέταλλα του μολύβδου, χαλκού και καδμίου (cementation). Το καθαρό πλέον διάλυμα ψευδαργύρου υφίσταται ηλεκτρόλυση και ανακτάται μεταλλικός ψευδάργυρος. Η μέθοδος αυτή δεν εφαρμόζεται πλέον καθώς ο ψευδάργυρος πρέπει να είναι αποκλειστικά σε μορφή οξειδίου. Αν εντοπίζεται ως φερρίτης τότε η σκόνη προτού υποστεί την παραπάνω επεξεργασία θα πρέπει να αναχθεί σε κάμινο με σκοπό το μετασχηματισμό του φερρίτη σε οξείδιο του ψευδαργύρου. Η Εικόνα 2.3 δείχνει το διάγραμμα ροής της μεθόδου Ezinex.



*Εικόνα 2.3: Διάγραμμα ροής μεθόδου Elinex*

### 2.2.4 Μέθοδος ZINCEX

Η σκόνη εκχυλίζεται και ο καθαρισμός του διαλύματος από τα μη επιθυμητά μέταλλα πραγματοποιείται με προσθήκη οργανικών διαλυτών. Το καθαρό διάλυμα ψευδαργύρου οδηγείται προς ηλεκτρόλυση για ανάκτηση μεταλλικού ψευδαργύρου. Η μέθοδος ZINCEX [10] είναι οικονομικά βιώσιμη, φιλική προς το περιβάλλον εντούτοις έχει μεγάλη πολυπλοκότητα. Η Εικόνα 2.4 δείχνει το διάγραμμα ροής της μεθόδου Zincex.



*Εικόνα 2.4: Διάγραμμα ροής μεθόδου EZINCEX*

### 2.2.5 Έρευνα του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας

Το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ, μετά από συστηματική και επίπονη έρευνα, ανέπτυξε μια καθαρά υδρομεταλλουργική μέθοδο επεξεργασίας κόνεων ηλεκτροκαμίνων των ελληνικών χαλυβουργιών [11-13]. Η μέθοδος περιλαμβάνει συνολικά τέσσερα στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται πλύση της σκόνης με νερό σε αλκαλικό pH με σκοπό την απομάκρυνση του περιεχόμενου ασβεστίου με χημική καταβύθιση ως υδροξείδιο του ασβεστίου. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα εκχύλιση της σκόνης σε ατμοσφαιρική πίεση με θειικό οξύ αρχικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (στάδιο 2) και στη συνέχεια σε θερμοκρασία 95°C (στάδιο 3). Κατά το τέταρτο και τελευταίο στάδιο, διαχωρίζεται ένα ίζημα, αποτελούμενο κυρίως από θειικό μόλυβδο, και ένα διάλυμα που περιέχει ψευδάργυρο και σίδηρο. Από το διάλυμα ανακτάται ο ψευδάργυρος μετά την καταβύθιση του σιδήρου. Η ανάκτηση του ψευδαργύρου από το διάλυμα μελετάται με διάφορες μεθόδους. Μία από αυτές, η καταβύθιση του ως χημικού ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, αποτελεί και το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στο διάγραμμα 2.3 παρουσιάζεται συνοπτικά το διάγραμμα ροής της μεθόδου.



## 2.3 Ανάκτηση Ψευδαργύρου από Υδατικά Διαλύματα

### 2.3.1 Ανάκτηση ψευδαργύρου με ηλεκτρόλυση

Η ανάκτηση του ψευδαργύρου από καθαρά υδατικά διαλύματα με ηλεκτρόλυση εφαρμόζεται βιομηχανικά κατά την υδρομεταλλουργική παραγωγή ψευδαργύρου από θειούχα ή οξειδωμένα μεταλλεύματα. Παρόλα αυτά, οι ερευνητές που ασχολούνται με την υδρομεταλλουργική επεξεργασία κόνεων πολύ συχνά περιλαμβάνουν και τη μελέτη της ηλεκτρόλυσης του τελικού ψευδαργυρούχου διαλύματος, το οποίο προκύπτει μετά από τον καθαρισμό του προκύπτοντος διαλύματος εκχύλισης με τη χρήση οργανικών διαλυτών ή άλλων μεθόδων. Το κυριότερο πλεονέκτημα της ηλεκτρόλυσης είναι η καθαρότητα του λαμβανομένου μετάλλου. Εντούτοις, για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο, απαιτείται πλήρης καθαρισμός του διαλύματος από μεταλλικές ακαθαρσίες, κάτι το οποίο είναι συχνά πολύπλοκο και κοστοβόρο. Ενδεικτικά αναφέρονται οι δύο παρακάτω μελέτες, που αφορούν στην ανάκτηση του ψευδαργύρου με ηλεκτρόλυση από κόνεις ψευδαργύρου.

Οι Dvorák et al. [14] μελέτησαν την ανάκτηση του ψευδαργύρου από ψευδαργυρούχες κόνεις. Η μέθοδος χωρίζεται σε 3 βασικά στάδια: α) την εκχύλιση της σκόνης με θειϊκό οξύ, β) τον καθαρισμό του διαλύματος από σίδηρο, χαλκό, κάδμιο και οργανικά στοιχεία μέσω χημικής καταβύθισης και προσθήκης ενεργού άνθρακα με έλεγχο του pH, γ) την ηλεκτρόλυση του διαλύματος ψευδαργύρου για την ανάκτηση μεταλλικού ψευδαργύρου. Η ανάκτηση που επιτευχθηκε ήταν 99.3%.

Οι Tsakiridis et al. [15] μελέτησαν τον καθαρισμό διαλύματος εκχύλισης σκόνης ελληνικών χαλυβουργιών με σκοπό την ανάκτηση υψηλής καθαρότητας μεταλλικού ψευδαργύρου μέσω ηλεκτρόλυσης. Στη προτεινόμενη υδρομεταλλουργική μέθοδο αρχικά απομακρύνεται ο σίδηρος με χημική καταβύθιση ως ζαροσίτης με ελεγχόμενη αύξηση του pH έως τη τιμή 3.5 σε θερμοκρασία 95°C. Στη συνέχεια και σε θερμοκρασία 40°C προστίθεται η οργανική φάση Cyanex 272, η οποία δεσμεύει τον ψευδάργυρο. Ακολουθεί διαχωρισμός της μεταλλικής από την οργανομεταλλική φάση και ακολούθως απογύμνωση της οργανικής φάσης από τον ψευδαργυρο. Τέλος, στο καθαρό πλέον διάλυμα ψευδαργύρου πραγματοποιείται ηλεκτρόλυση χρησιμοποιώντας ως άνοδο αλουμίνιο και ως κάθοδο μόλυβδο με σταθερή ένταση ρεύματος στα 500 A/m<sup>2</sup>. Η ανάκτηση που επιτεύχθηκε ήταν ίση με 99.5%.

### 2.3.2 Ανάκτηση ψευδαργύρου με χημική καταβύθιση

Η ανάκτηση του ψευδαργύρου με χημική καταβύθιση δεν έχει μελετηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει, όμως, η ανάκτηση του ψευδαργύρου ως ιζήματος υδροξειδίου ή ανθρακικού ψευδαργύρου. Γενικά, η ανάκτηση μετάλλου με χημική καταβύθιση αν πραγματοποιηθεί ελεγχόμενα μπορεί να οδηγήσει σε εξίσου υψηλές ανακτήσεις παρόμοιες με εκείνες της ηλεκτρόλυσης. Εντούτοις το μέταλλο ανακτάται με τη μορφή ιζήματος, δηλαδή μιας χημικής ένωσης και όχι ως μεταλλικού στοιχείου γεγονός που μειώνει την αξία του τελικού προϊόντος. Η μέθοδος είναι εκλεκτική και δεν απαιτείται πλήρης καθαρισμός του διαλύματος από ακαθαρσίες και άλλα μέταλλα. Το ίζημα πρέπει να είναι κρυσταλλικό με μεγάλη ειδική επιφάνεια ώστε να έχει καλές ιδιότητες φιλτραρίσματος.

### 2.3.3 Γενικά περί του φαινομένου της χημικής καταβύθισης

Καταβύθιση [16] ονομάζεται γενικά ο σχηματισμός μιας στερεάς φάσης (άμορφης ή κρυσταλλικής), από υγρό διάλυμα και λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση ενός διαλυμένου συστατικού, σε δεδομένη θερμοκρασία υπερβαίνει την διαλυτότητα του. Τέτοιου είδους διαλύματα ονομάζονται υπέρκορα. Συνεπώς ωθούσα δύναμη για την χημική καταβύθιση είναι ο υπερκορεσμός. Κατάσταση υπερκορεσμού μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- i. Με ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας κορεσμού.
- ii. Με εξάτμιση ορισμένης ποσότητας διαλύτη και
- iii. Με χημική αντίδραση, με προσθήκη κατάλληλου αντιδραστηρίου

Όλες οι διεργασίες της χημικής καταβύθισης περιλαμβάνουν τρία βασικά στάδια:

1. Επίτευξη κατάστασης υπερκορεσμού
2. Σχηματισμός κρυσταλλικών πυρήνων ή πυρηνοποίηση
3. Ανάπτυξη κρυστάλλων

Τα τρία αυτά στάδια λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα αλλά είναι δυνατό το ένα στάδιο να ακολουθεί το άλλο.

## I. Υπερκορεσμός

Ένα διάλυμα το οποίο βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας με μια στερεά φάση ονομάζεται κορεσμένο ως προς την φάση αυτή. Ένα διάλυμα βρίσκεται σε κατάσταση υπερκορεσμού, όταν η συγκέντρωση ενός συστατικού του υπερβαίνει τη συγκέντρωση κορεσμού. Σε δεδομένα διαλύματα ο υπερκορεσμός εξαρτάται από την θερμοκρασία και όπως προαναφέρθηκε παραπάνω αποτελεί την ωθούσα δύναμη της χημικής καταβύθισης. Οι πιο συνηθισμένες εκφράσεις της κατάστασης υπερκορεσμού είναι:

- Ο απόλυτος υπερκορεσμός  $\Delta C = c - c^*$
- Ο λόγος υπερκορεσμού
- Ο σχετικός υπερκορεσμός και το ποσοστό υπερκορεσμού

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 πολύ σημαντικό μέγεθος, καθώς επηρεάζει την κοκκομετρία του παραγόμενου ιζήματος και τη φάση η οποία καταβυθίζεται. Με άλλα λόγια υψηλή τιμή σχετικού υπερκορεσμού προκαλεί υψηλό αριθμό πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό λεπτοκρυσταλλικών ιζημάτων, τα οποία είναι συνήθως ανεπιθύμητα εξαιτίας προσρόφησης ασταθών φάσεων μέσα στο ίζημα. Αντίθετα χαμηλή τιμή σχετικού υπερκορεσμού επιτρέπει την δημιουργία μεγάλων κρυστάλλων με καλές ιδιότητες φιλτραρίσματος.

Εκτός από τη θερμοκρασία, ο υπερκορεσμός εξαρτάται και από τη διαφορά μεταξύ της ολικής ενέργειας ενυδάτωσης των καταβυθιζομένων ιόντων, του αθροίσματος της ενέργειας του πλέγματος και της επιφανειακής ενέργειας των σωματιδίων του ιζήματος.

Χαμηλή τιμή σχετικού υπερκορεσμού εξασφαλίζεται με τους ακόλουθους τρόπους:

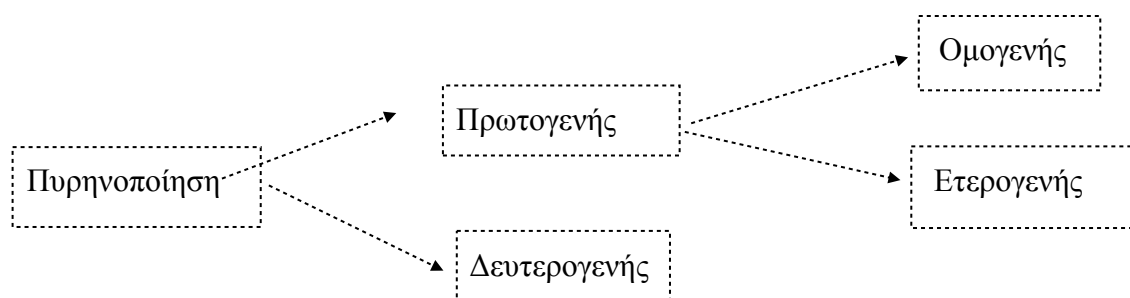
- Σταδιακός και αργός ρυθμός προσθήκης του μέσου καταβύθισης
- Θέρμανση του διαλύματος ώστε να αυξηθεί η συγκέντρωση κορεσμού  $c^*$
- Με συμπλοκοποίηση του προς καταβύθιση στοιχείου και σταδιακή αποσύνθεση του συμπλόκου
- Με αραίωση του διαλύματος καταβύθισης και

- Με σταδιακή εξουδετέρωση του διαλύματος καταβύθισης, δια της βαθμιαίας αύξησης τιμής του pH, στις περιπτώσεις όπου η καταβύθιση εξαρτάται από το pH.

Η διατήρηση του υπερκορεσμού, κατά την καταβύθιση ενός μετάλλου, σε χαμηλές τιμές έχει μεγάλη σημασία για τη βιομηχανία, καθώς με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η λήψη άμορφων ιζημάτων μεγάλου όγκου, τα οποία έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά, υψηλή υγρασία και κακές ιδιότητες καθίζησης και διήθησης.

## II. Πυρηνοποίηση

Την κατάσταση υπερκορεσμού ενός διαλύματος ακολουθεί η καταβύθιση της στερεάς φάσης, η οποία, όπως προαναφέρθηκε, περιλαμβάνει την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη των αρχικώς σχηματισθέντων πυρήνων σε κρυστάλλους. Η πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα σχεδόν αυθόρμητα σε καθαρά διαλύματα, να είναι δηλαδή ομογενής, ή μπορεί να υποβοηθηθεί από την παρουσία ξένων σωματιδίων και σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται ετερογενής. Στην περίπτωση όπου η πυρηνοποίηση οφείλεται στην παρουσία κρυστάλλων της ίδιας ουσίας, ονομάζεται δευτερογενής. Συνοπτικά λοιπόν το φαινόμενο της πυρηνοποίησης μπορεί χωριστεί στα παρακάτω είδη:



- *Ομογενής Πυρηνοποίηση*

Ο τρόπος με τον οποίο σχηματίζεται ένας κρυσταλλικός πυρήνας σε ένα ομογενές σύστημα δεν είναι ακόμη γνωστός με ακρίβεια. Ο πιθανότερος μηχανισμός ομογενούς πυρηνοποίησης περιλαμβάνει την ένωση μορίων ή ιόντων, εώς ότου σχηματισθούν σταθεροί πυρήνες με συγκεκριμένο μέγεθος, οι οποίοι δεν αναδιαλύονται. Τέτοια κέντρα κρυστάλλωσης, τα οποία αποτελούνται από μερικές δεκάδες έως και μερικές εκατοντάδες μορίων ή ιόντων, ονομάζονται κρίσιμοι πυρήνες. Η δομή αυτών των πυρήνων δεν είναι πλήρως γνωστή. Σύμφωνα με μια θεώρηση, έχουν δομή υπομικροσκοπικών κρυστάλλων με

καθορισμένες επιφάνειες και σύμφωνα με μία άλλη, τα μόριά τους δεν είναι προσανατολισμένα και η φυσική τους κατάσταση δε διαφέρει σημαντικά από αυτή του διαλύματος.

- *Ετερογενής Πυρηνοποίηση*

Η ετερογενής πυρηνοποίηση είναι ο σχηματισμός πυρήνων επάνω σε ξένες επιφάνειες και λαμβάνει χώρα όταν η διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στην ξένη επιφάνεια και στη σχηματιζόμενη φάση είναι μικρότερη από τη διεπιφανειακή τάση ανάμεσα στη σχηματιζόμενη φάση και τον διαλύτη. Ο ρυθμός αυτού του είδους της πυρηνοποίησης επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία ξένων σωματιδίων στο σύστημα καταβύθισης και το μέγεθος των ετεροπυρήνων.

- *Δευτερογενής Πυρηνοποίηση*

Δευτερογενής ονομάζεται κάθε μορφή πυρηνοποίησης, η οποία οφείλεται στην παρουσία κρυσταλλικών κόκκων της προς καταβύθιση ουσίας. Οι κόκκοι αυτοί χρησιμεύουν ως κέντρα κρυστάλλωσης (φύτρα) και η παρουσία τους στους βιομηχανικούς κρυσταλλωτήρες είναι πολύ συνηθισμένη. Οι μηχανισμοί της δευτερογενούς πυρηνοποίησης διαφέρουν μεταξύ τους, ανάλογα με τις συνθήκες καταβύθισης. Σε περίπτωση προσθήκης φύτρων, δευτερογενής πυρηνοποίηση μπορεί να συμβεί εξαιτίας απόσπασης μικρών τεμαχίων από την επιφάνεια των φύτρων ή σε κρυστάλλους οι οποίοι αναπτύσσονται δενδριτικά λόγω αποκοπής βελονών των δενδριτών. Τέλος, ως ο σημαντικότερος μηχανισμός αναφέρεται η πυρηνογένεση επαφής, η οποία λαμβάνει χώρα όταν, κατά τη σύγκρουση ενός τεμαχίου με τα τοιχώματα του δοχείου ή με τον αναδευτήρα, τμήματα των κόκκων αποκολλώνται και σχηματίζουν νέους πυρήνες.

### III. Ανάπτυξη κρυστάλλων

Μετά το σχηματισμό πυρήνων με μέγεθος μεγαλύτερο από το κρίσιμο, αρχίζει η ανάπτυξη σε κρυστάλλους. Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί τρεις βασικές θεωρίες οι οποίες επιχειρούν να περιγράψουν το μηχανισμό ανάπτυξης κρυστάλλων και είναι:

- Η θεωρία της επιφανειακής ενέργειας
- Η θεωρία της στοιβάδας προσρόφησης
- Η θεωρία της διάχυσης

- *Γήρανση του ιζήματος*

Η γήρανση περιλαμβάνει όλες τις αντιστρεπτές χημικές και δομικές μεταβολές που συμβαίνουν σε ένα ίζημα μετά το σχηματισμό του. Μετά το πέρας της καταβύθισης το παραγόμενο ίζημα είναι συνήθως μικροκρυσταλλικό με διαταραγμένο πλέγμα και θερμοδυναμικά ασταθές. Οι μικροί μεγέθους κρύσταλλοι τείνουν να αναδιαλυθούν, ενώ οι μεγαλύτεροι να αυξήσουν περαιτέρω το μέγεθός τους σε βάρος των μικρών. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην τάση του προϊόντος της καταβύθισης να μειώσει την ολική ελεύθερη ενέργειά του με αποτέλεσμα κρύσταλλοι οι οποίοι ήταν αρχικά θερμοδυναμικά σταθεροί να επαναδιαλύονται, καθώς το μέγεθος τους με την πάροδο του χρόνου γίνεται μικρότερο από το κρίσιμο για την ανάπτυξή τους.

Η ωθούσα δύναμη για τη γήρανση του ιζήματος είναι η διαφορά των μικρών και μεγάλων σε μέγεθος κόκκων. Η ταχύτητα της διεργασίας της γήρανσης εξαρτάται από τη διαλυτότητα, το μέγεθος των κόκκων και τη θερμοκρασία.

- *Συσσωμάτωση του ιζήματος*

Στις περιπτώσεις διαλυμάτων με πολύ υψηλό λόγο υπερκορεσμού, το παραγόμενο ίζημα δεν αποτελείται από διακριτούς κρυσταλλικούς κόκκους αλλά από συσσωματωμένους κρυστάλλους. Η συσσωμάτωση, η οποία αποτελεί ένα βασικό μηχανισμό μεγέθυνσης των κόκκων του ιζήματος στη χημική καταβύθιση, προκαλείται από τη σύγκρουση των σωματιδίων σε ένα αναδεδυμένο διάλυμα καταβύθισης. Η συσσωμάτωση ευνοείται όταν το σχηματιζόμενο ίζημα αποτελείται από λεπτά σωματίδια, που οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals υπερτερούν των βαρυτικών δυνάμεων. Στην περίπτωση αυτή είναι δυνατόν η έλξη των σωματιδίων να καταλήξει σε σχηματισμό συσσωματώματος. Η συσσωμάτωση είναι ένα φαινόμενο το οποίο συμβαίνει πάντα στις διεργασίες χημικής καταβύθισης, καθώς τα διαλύματα έχουν πολύ υψηλό λόγο υπερκορεσμού.

### 2.3.4 Ανάκτηση ψευδαργύρου ως υδροξειδίου

Ο ψευδάργυρος είναι δυνατόν να ανακτηθεί από ένα υδατικό διάλυμα με τη μορφή ίζηματος υδροξειδίου. Για να πραγματοποιηθεί μία τέτοιου είδους χημική καταβύθιση σε διαλύματα εκχύλισης σκόνης χαλυβουργιών θα πρέπει ο περιεχόμενος ψευδάργυρος να απαντάται σε μεγάλο ποσοστό ως οξείδιο του ψευδαργύρου και λιγότερο ως φερρίτης, δηλαδή να έχει σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε περιεχόμενο σίδηρο.

Οι Bing-Sheng Yu et al. [17] μελέτησαν την ανάκτηση του ψευδαργύρου ως οξειδίου του ψευδαργύρου από σκόνες χαλυβουργιών. Η σκόνη αρχικώς πλένεται με νερό και στη συνέχεια εκχυλίζεται με καυστικό νάτριο σε θερμοκρασία 70°C ενώ παράλληλα προστίθενται φύτρα σκόνης ψευδαργύρου, σε αυτό το στάδιο αρχίζουν να αναπτύσσονται μικροί κρύσταλλοι οξειδίου του ψευδαργύρου. Στη συνέχεια και αφού πραγματοποιηθεί διαχωρισμός στερεών/υγρών, το παραγόμενο ίζημα εκχυλίζεται με HCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ρυθμίζοντας το pH στη τιμή 4, προσθέτοντας σκόνη υδροξειδίου του ασβεστίου με σκοπό την απομάκρυνση του μολύβδου και του πυριτίου μέσω χημικής συγκαταβύθισης. Ύστερα από τον διαχωρισμό στερεών/ υγρών, ακολουθεί το τελευταίο στάδιο, όπου το pH ρυθμίζεται σταδιακά στην τιμή 12.5 με προσθήκη καυστικού νατρίου σε θερμοκρασία 200°C. Ο ψευδάργυρος καταβυθίζεται με τη μορφή οξειδίου.

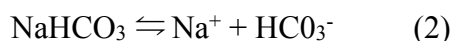
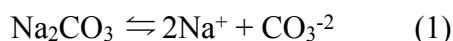
Οι Michel Shengo Luantadula et al. [18] μελέτησαν την ανάκτηση του ψευδαργύρου από διαλύματα εκχύλισης κόνεων χαλυβουργίας ως υδροξειδίου του ψευδαργύρου. Αρχικά η σκόνη εκχυλίζεται με θειϊκό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθως πραγματοποιείται διαχωρισμός στερεών-υγρών και το διάλυμα της εκχύλισης καθαρίζεται από μη επιθυμητά μέταλλα με χημική καταβύθιση και cementation. Στο πυκνό πλέον διάλυμα ψευδαργύρου προστίθεται καυστικό νάτριο, το οποίο δρα ως μέσο καταβύθισης όπου εν τέλει ο ψευδάργυρος ανακτάται ως ίζημα υδροξειδίου του ψευδαργύρου σε pH=6.5.

### 2.3.5 Ανάκτηση ψευδαργύρου ως ανθρακικού άλατος

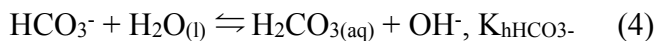
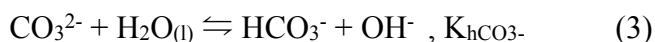
Η ανάκτηση του ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα με χημική καταβύθιση ως ανθρακικού ψευδαργύρου είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με προσθήκη ανθρακικών αλάτων. Πριν αναφερθούν οι υπάρχουσες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, κρίνεται σκόπιμο στα πλαίσια του πειραματικού μέρους της παρούσας διπλωματικής εργασίας, να αναφερθεί συνοπτικά ο χημισμός των ανθρακικών αλάτων.

#### I. Χημισμός Ανθρακικών αλάτων

Το ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) και το όξινο ανθρακικό νάτριο, ως άλατα του νατρίου, είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες. Ως εκ τούτου, τα άλατα αυτά, όταν διαλύονται, διίστανται πλήρως:



Τα παραπάνω άλατα, ως προερχόμενα από ισχυρή βάση ( $\text{NaOH}$ ) και ασθενές οξύ ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), υδρολύονται όταν διαλυθούν στο νερό:

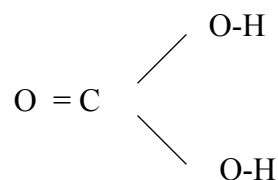


Η παρουσία των ιόντων  $\text{OH}^-$  ευθύνεται για τον αλκαλικό χαρακτήρα των διαλυμάτων τους. Το ανθρακικό οξύ (βλ. εξίσωση 3) αποτελεί το πιο απλό αλλά, και το πιο σημαντικό οξύ του άνθρακα. Είναι το προϊόν της ενυδάτωσης του διαλυμένου στο νερό διοξειδίου του άνθρακα:

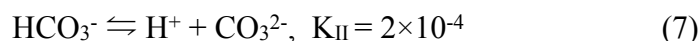
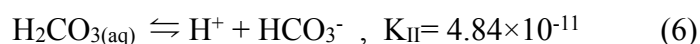




Οι τιμές που απαντώνται στη διεθνή βιβλιογραφία για τη σταθερά ισορροπίας,  $K_{h+n}$  στους 25°C διαφέρουν ελαφρώς μεταξύ τους, από  $1.3 \times 10^{-3}$  [19] έως  $1.7 \times 10^{-3}$ . Ας σημειωθεί εδώ ότι, όπως καταδεικνύει και η τιμή της,  $K_{h+n}$ , το μεγαλύτερο μέρος του διαλυόμενου στο νερό διοξειδίου του άνθρακος, αυτό που συμβολίζεται ως  $\text{CO}_{2(aq)}$ , απαντά με τη μορφή χαλαρώς ενυδατωμένων μορίων  $\text{CO}_2$  ενώ το μικρότερο μέρος, δηλαδή μορίων  $\text{CO}_2$  τα οποία συνδέονται με τα μόρια ύδατος με διάφορες ελκτικές δυνάμεις (ή δυνάμεις van der Waals όπως καλούνται αλλιώς), οι οποίες οφείλονται στη διπολικότητα των μορίων (μόνιμη ή προσωρινή). Το μικρότερο μέρος, μικρότερο από 0.3%, απαντά ως αδιάστατο ανθρακικό οξύ συμβολιζόμενο ως  $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$  [20] με συντακτικό τύπο:



Το ανθρακικό οξύ διίστανται και αυτό σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι σε ένα υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ή όξινου ανθρακικού νατρίου,  $\text{NaHCO}_3$ , απαντώνται ενυδατωμένα μόρια  $\text{CO}_2$ , αδιάστατα μόρια  $\text{H}_2\text{CO}_3$  και ιόντα  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ . Οι άγνωστες συγκεντρώσεις των δομικών αυτών ειδών στο διάλυμα προσδιορίζονται από τις σταθερές ισορροπίας των σχετικών αντιδράσεων, τις εξισώσεις που διαμορφώνονται από τις αρχές της ηλεκτρικής ουδετερότητας του συστήματος και της διατήρησης της μάζας. [21]

Συχνά, σε βιβλία [20], [21], [22] και επιστημονικά άρθρα, συμβολίζεται ως  $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$  το σύνολο του διαλυμένου στο νερό διοξειδίου του άνθρακος, δηλαδή του χαλαρά ενυδατωμένου  $\text{CO}_2$  και του

ανθρακικού οξέος, πράγμα που αφενός δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα και αφετέρου δημιουργεί σύγχυση, ιδιαίτερα όσον αφορά στις τιμές των σταθερών ισορροπίας που δίνονται.

Οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων των παραπάνω αντιδράσεων έχουν ως ακολούθως:

i) Αντίδραση υδρόλυσης ανθρακικής ρίζας

$$K_{h_{CO_3^{2-}}} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = 2.07 \times 10^{-4}$$

Η τιμή της παραπάνω σταθεράς προέκυψε ύστερα από υπολογισμό με βάση τις τιμές των  $K_w=10^{-14}$  και  $K_{II}=4.84 \times 10^{-11}$  [21] πιο συγκεκριμένα:

$$\begin{aligned} K_{h_{CO_3^{2-}}} &= \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[HCO_3^-][OH^-][H^+]}{[CO_3^{2-}][H^+]} = \\ &= \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}][H^+]} [OH^-][H^+] = \\ &= \frac{K_w}{K_{II}} = \frac{10^{-14}}{4.84 \times 10^{-11}} = \\ &= 2.07 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

ii) Αντίδραση υδρόλυσης της όξινης ανθρακικής ρίζας

$$\begin{aligned}
 K_{h_{HCO_3^-}} &= \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H_2CO_3][OH^-][H^+]}{[HCO_3^-][H^+]} = \\
 &= \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}][H^+]}[OH^-][H^+] = \\
 &= \frac{K_W}{K_I} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-11}} = \\
 &= 0.5 \times 10^{-10}
 \end{aligned}$$

Η τιμή  $K_I=2 \times 10^{-4}$  ελήφθη από την αναφορά [20], όπου αναφέρεται ότι η τιμή αυτή έχει υπολογισθεί με βάση την πραγματική ενεργότητα του αδιάστατου ανθρακικού οξέος  $[H_2CO_3]$  σε αντίθεση με την τιμή  $K_I=4.16 \times 10^{-7}$ , η οποία έχει υπολογισθεί με βάση την αναληθή υπόθεση ότι όλο το διαλυμένο στο νερό διοξείδιο του άνθρακος απαντάνται ως ανθρακικό οξύ,  $H_2CO_{3(aq)}$ .

iii) Αντίδραση ενυδάτωσης του διαλυμένου στο νερό διοξειδίου του άνθρακος

$$K_{h+n} = \frac{[H_2CO_{3(aq)}}{[CO_{2(aq)}}] \quad (8)$$

Επειδή αναλυτικά είναι δύσκολο να γίνει διάκριση μεταξύ του χαλαρώς ενυδατωμένου διοξειδίου του άνθρακος στο νερό,  $CO_{2(aq)}$ , και του αδιάστατου ανθρακικού οξέος,  $H_2CO_{3(aq)}$ , και στην πραγματικότητα αυτό που διαλύεται είναι το άθροισμα τους, ορίζεται ως φαινομενική συγκέντρωση οξέος,  $[H_2CO_3^*]$ , το άθροισμα [21] :

$$[H_2CO_3^*] = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_{3(aq)}] \quad (8)$$

Η σταθερά ισορροπίας  $K^*$  στους 25°C για την αντίδραση (8) δίνεται [21] ως  $-\log K^* = 6.35$ .

## II. Υπάρχουσες τεχνικές

Ο A.Mitchell [23] ανέπτυξε μία πατενταρισμένη μέθοδο παραγωγής βασικού ανθρακικού οξέος μέσω χημικής καταβύθισης από πυκνό διάλυμα θειϊκού ψευδαργύρου. Αρχικώς το διάλυμα θερμαίνεται στους 55°C και στη συνέχεια προστίθεται κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Στη συνέχεια το παραγόμενο ίζημα που προκύπτει από την παραπάνω διεργασία φιλτράρεται και πλένεται με νερό βρύσης. Ακολούθως αναμειγνύεται με ένα αραιό διάλυμα θειϊκού ψευδαργύρου στους 80°C με στόχο τον καθαρισμό του ιζήματος από ακαθαρσίες. Τέλος αφού φιλτραριστεί ξανά, το καθαρό ίζημα βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου θερμαίνεται σε φούρνο στους 1000°C για να παραχθεί οξείδιο του ψευδαργύρου, που είναι και το τελικό προϊόν.

Οι A.Peters et al. [24] πατεντάρισαν μία μέθοδο ανάκτησης του ψευδαργύρου ως βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου. Αρχικά εκχυλίζεται με ανθρακικό αμμώνιο μία σκόνη υψηλής περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια προστίθενται φύτρα ψευδαργύρου για τον καθαρισμό του διαλύματος από ακαθαρσίες. Ακολούθως το διάλυμα θερμαίνεται με στόχο την απομάκρυνση του αμμωνίου ως αμμωνίας ενώ παράλληλα καταβυθίζεται διαλυμένος σίδηρος ως υδροξείδιο με ρύθμιση του pH. Ύστερα από τον διαχωρισμό στερεών-υγρών, το παραγόμενο ίζημα βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου θερμαίνεται στους 125°C και στη συνέχεια πλένεται με νερό βρύσης για να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες. Κατά το τελευταίο στάδιο, το ίζημα θερμαίνεται στους 600°C για να απομακρυνθεί ο περιεχόμενος άνθρακας και να σχηματιστεί οξείδιο του ψευδαργύρου.

Οι Terézia et al. [25] μελέτησαν την εκχύλιση σκόνης χαλυβουργιών και την ανάκτηση του ψευδαργύρου ως ανθρακικού ψευδαργύρου. Η μέθοδος που αναπτύχθηκε αποτελείται συνολικά από 2 στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο η σκόνη εκχυλίζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ανθρακικό αμμώνιο, όπου και αναπτύσσονται κρύσταλλοι βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου καθώς η τιμή του pH αυξάνεται. Κατά το δεύτερο στάδιο εμφυσάται διοξείδιο του άνθρακα με στόχο την αύξηση της ανάκτησης του ψευδαργύρου. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερη ανάκτηση επιτυγχάνεται.

### 2.3.6 Ανθρακικός Ψευδάργυρος

Ο ανθρακικός ψευδάργυρος [26] προκύπτει ύστερα από την επεξεργασία μεταλλευμάτων ψευδαργύρου, κυρίως σμισθονίτη. Είναι ένα κιτρινωπό, άμορφο, άοσμο και άγευστο υλικό, το οποίο δεν διαλύεται στο νερό ή σε αλκοολ αλλά μπορεί να διαλυθεί με οξέα. Είναι ένα υλικό το οποίο έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών από την ιατρική και τα τρόφιμα μέχρι και την αυτοκινητοβιομηχανία ενώ το εύρος χρησεών του διευρύνεται συνεχώς. Πιο συγκεκριμένα οι κύριες χρήσεις του ανθρακικού ψευδαργύρου είναι οι εξής:

- Στη φαρμακοβιοχανία σε φάρμακα, συμπληρώματα διατροφής και σε φάρμακα αισθητικής φροντίδας
- Σε προϊόντα οικιακής χρήσης (όπως πάνες, χαρτιά υγείας κλπ.)
- Στη γεωργία και την κτηνοτροφία
- Στην βιομαχηνία χρωμάτων
- Στην αυτοκινητοβιομηχανία στα ελαστικά των αυτοκινήτων.
- Στην βαριά βιομηχανία ως καταλύτης
- Στην εξόρυξη πετρελαίου
- Σε καουτσούκ

Η τιμή του ανθρακικού ψευδαργύρου κυμαίνεται μεταξύ 80 και 150\$/ τόννο, τιμή η οποία εξάρταται κατά κύριο λόγο από την καθαρότητα του προϊόντος. Στο πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι απαιτούμενες ιδιότητες του ανθρακικού ψευδαργύρου σύμφωνα με το Κινέζικο Standard HG/T2523-93. Στο πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι ελάχιστες απαιτούμενες συγκεντρώσεις από δεδομένα της εταιρίας SIGMA-ALDRICH.

**Πίνακας 2.3**

ITEMS	High-Class	First-Class	Qualified
Zn % >	57,5	57,0	56,5
Loss on dry (%)	25.0-28.0	25.0-30.0	25.0-32
Pb % <	0,04	0,05	0,05
Moisture <	2,5	2,5	5,0
SO <sub>4</sub> % <	0,6	0,8	-
Fineness through 75μm Screen <	95,0	94,0	93,0

**Πίνακας 2.4**

Χημικό Στοιχείο	Συγκέντρωση (ppm)
Cl <sup>-</sup>	500
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5000
Ca	5000
Cd	50
Co	50
Cu	50
Fe	200
K	200
Na	1000
Ni	50
Pb	50



*Εικόνα 2.1: Σκόνη ανθρακικού ψευδαργύρου (από αναφορά [26])*

### 2.3.7 Συμπεράσματα από τη Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Από τη μελέτη της διεθνούς βιβλιογραφίας που αφορά στην ανάκτηση του ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα αλλά και την έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ, πάνω στην υδρομεταλλουργική επεξεργασία κόνεων των ελληνικών χαλυβουργιών, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η ανάκτηση του ψευδαργύρου με ηλεκτρόλυση ναι μεν έχει υψηλό ποσοστό ανάκτησης αλλά είναι μία διαδικασία απαιτητική καθώς προϋποθέτει άριστο καθαρισμό του διαλύματος της εκχύλισης από μεταλλικές ακαθαρσίες.
- Ο ψευδάργυρος είναι δυνατόν να ανακτηθεί από ένα υδατικό διάλυμα δια καταβύθισής του ως ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου. Παρόλο που η χημική καταβύθιση παρουσιάζει ενδιαφέρον, διότι είναι αποτελεσματική και πλεονεκτική για την ανάκτηση του ψευδαργύρου από διαλύματα εκχύλισης των ψευδαργυρούχων κόνεων των ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας, διαπιστώθηκε ότι δεν έχει μελετηθεί εκτεταμένα από τους ερευνητές.
- Η καταβύθιση του ψευδαργύρου ως ανθρακικό άλατος μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το pH της καταβύθισης κυμαίνεται μεταξύ 6.5 και 8.5.
- Το παραγόμενο ίζημα ανθρακικού ψευδαργύρου είναι βασικός ανθρακικός ψευδάργυρος, του τύπου:  $x\text{ZnCO}_3 \times y\text{Zn(OH)}_2$ , ανεξάρτητα από το ανθρακικό άλας, που προστίθεται για την παροχή των απαιτούμενων ανιόντων.
- Το ανθρακικό ανιόν μπορεί να προστεθεί στο διάλυμα είτε ως στερεό άλας, είτε ως υγρό, με τη μορφή κορεσμένου διαλύματος, είτε ακόμα ως διοξείδιο του άνθρακος που εμφυσάται.
- Η παραγωγή ιζήματος οξειδίων του ψευδαργύρου αποφεύγεται, κυρίως διότι το παραγόμενο ίζημα είναι ζελατινώδες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μειωμένη διηθησιμότητα αλλά και μειωμένη καθαρότητα λόγω ρόφησης άλλων ιόντων του διαλύματος. Επιπλέον, η βάση καυστικού νατρίου, NaOH, που προτείνεται ως μέσο καταβύθισης είναι αρκετά ακριβή.

Με βάση λοιπόν τη μέχρι στιγμής εμπειρία του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, αλλά και τη διεθνή βιβλιογραφία, αποφασίστηκε να διεξαχθεί σειρά πειραματικών δοκιμών, με σκοπό την ανάκτηση του ψευδαργύρου, ως ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, από διαλύματα εκχύλισης κόνεων ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας, στις βέλτιστες δυνατές συνθήκες.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

### **3.1 Εισαγωγή**

Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση που παρατέθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο προκύπτει η ανάγκη μιας αποδοτικής και ολοκληρωμένης μεθόδου με στόχο την ανάκτηση του ψευδαργύρου ως ανθρακικού ψευδαργύρου από διαλύματα εκχύλισης κόνεων χαλυβουργίας. Οι υπάρχουσες τεχνικές ναι μεν οδηγούν στην παραγωγή ενός ιζήματος βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου αλλά έχουν πολύ χαμηλά ποσοστά ανάκτησης. Παράλληλα προκύπτει η ανάγκη διαμόρφωσης ενός τελικού σταδίου στην υπάρχουσα μελέτη που έχει αναπτύξει το εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ για την επεξεργασία κόνεων των ελληνικών χαλυβουργιών.

Ο πειραματικός σχεδιασμός βασίστηκε στη συλλογή και στην αξιολόγηση των δεδομένων της βιβλιογραφικής ανασκόπησης και των δεδομένων του εργαστηρίου.

### **3.2 Πειραματικός Σχεδιασμός**

Ο σκοπός των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη της χημικής καταβύθισης του ψευδαργύρου, ως ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, από διαλύματα εκχύλισης κόνεων ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας με στόχους

- I. την πλήρη ανάκτηση του ψευδαργύρου από τα υδατικά διαλύματα εκχύλισης.
- II. την παρασκευή ενός ιζήματος κρυσταλλικού και υψηλής καθαρότητας.
- III. την επίτευξη των ανατέρων στόχων σε όσο το δυνατόν πιο ήπιες συνθήκες.

### **3.3 Πειραματική Διαδικασία**

Οι συσκευές οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις δοκιμές καταβύθισης, του ψευδαργύρου, ήταν οι εξής:

- Υάλινοι σφαιρικοί εκχυλιστήρες 500, 1000 ή 5000ml ανάλογα με τις ανάγκες των πειραμάτων.



- Υάλινα σκεπάσματα των εκχυλιστήρων με πέντε ανοίγματα, ένα στο κέντρο για τον αναδευτήρα και τέσσερα περιφερειακά. Αυτά ήταν κατάλληλα διαμορφωμένα για να δέχονται ηλεκτρόδιο μέτρησης του pH, για την προσθήκη του αντιδραστηρίου (μέσο καταβύθισης) και ένα ελεύθερο άνοιγμα για τη λήψη δείγματος με ογκομετρικό σωλήνα.
- Υάλινοι αναδευτήρες.
- Κινητήρες ανάδευσης, οίκου Heidolph τύπου RZR I με δυνατότητα ρύθμισης στροφών από 250rpm έως 2200rpm.
- Θερμομανδύες με ενσωματωμένο θερμοστάτη ανάλογα με τον όγκο του εκχυλιστήρα.
- Πεχάμετρα αμέσου ανάγνωσης του οίκου METROHM τύπου 713 για τη συνεχή μέτρηση του pH.
- Ηλεκτρόδια της εταιρεία Hamilton τύπου Chemotrode Bridge 200, ειδικά κατασκευασμένα για διαλύματα με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά και για θερμοκρασίες έως 130°C.
- Διηθητήρας κενού.
- Ογκομετρικοί σωλήνες, υάλινα δοχεία και ράβδους, μαγνήτες ανάδευσης, φίλτρα διήθησης, δειγματοσυλλέκτες ακριβείας, πλαστικά μπουκαλάκια.

Στην εικόνα 3.1 φαίνεται η πειραματική διάταξη των δοκιμών καταβύθισης, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε όλες τις δοκιμές καταβύθισης ήταν οι εξής:

- Παρασκευή συνθετικού διαλύματος  $ZnSO_4$  συγκεκριμένης συγκέντρωσης σε ψευδάργυρο, ανάλογα με τον σχεδιασμό της εκάστοτε δοκιμής, και τοποθετησή του σε ογκομετρική φιάλη 1000mL.
- Εισαγωγή κατάλληλης ποσότητας συνθετικού διαλύματος σε υάλινο εκχυλιστήρα με σιφόνι ακριβείας των 100mL.
- Προσθήκη μέσου καταβύθισης ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ανάλογα με τη δοκιμή.
- Λήψη δείγματος για χημική ανάλυση ανα τακτά χρονικά διαστήματα, ανάλογα με τη δοκιμή.
- Διήθηση δείγματος σε μικροφίλτρα υπό κενό.
- Όξιση για αποφυγή πιθανής υδρόλυσης των καντιόντων του προς ανάλυση δείγματος
- Διήθηση διαλύματος σε μικροφίλτρα υπό κενό μετά τη λήξη του πειραμάτος
- Ξήρανση του παραχθέντος ιζήματος σε ξηραντήρα για 60 λεπτά και για άλλες 24 ώρες σε αφυγραντήρα (desicator με silica gel)

Σημειώνεται ότι το ίζημα μετά την διήθησή δεν επλένετο.

### 3.4 Αντιδραστήρια

Στο πλαίσιο των δοκιμών που εκτελέστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω χημικά αντιδραστήρια:

1.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Merck P.a
2.  $\text{NaHCO}_3$ , Merck P.a
3.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , Merck P.a
4.  $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , Merck P.a
5.  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ , Merck P.a
6.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95-97%, Merck P.a
7.  $\text{HCl}$  37%, Merck P.a

Ο πίνακας 3.1 δείχνει τις φυσικές σταθερές των αντιδραστηρίων, πάνω στις οποίες βασίστηκαν οι υπολογισμοί των δοκιμών καταβύθισης του ψευδαργύρου.

**Πίνακας 3.1: Φυσικές σταθερές αντιδραστηρίων (από αναφορά [27] )**

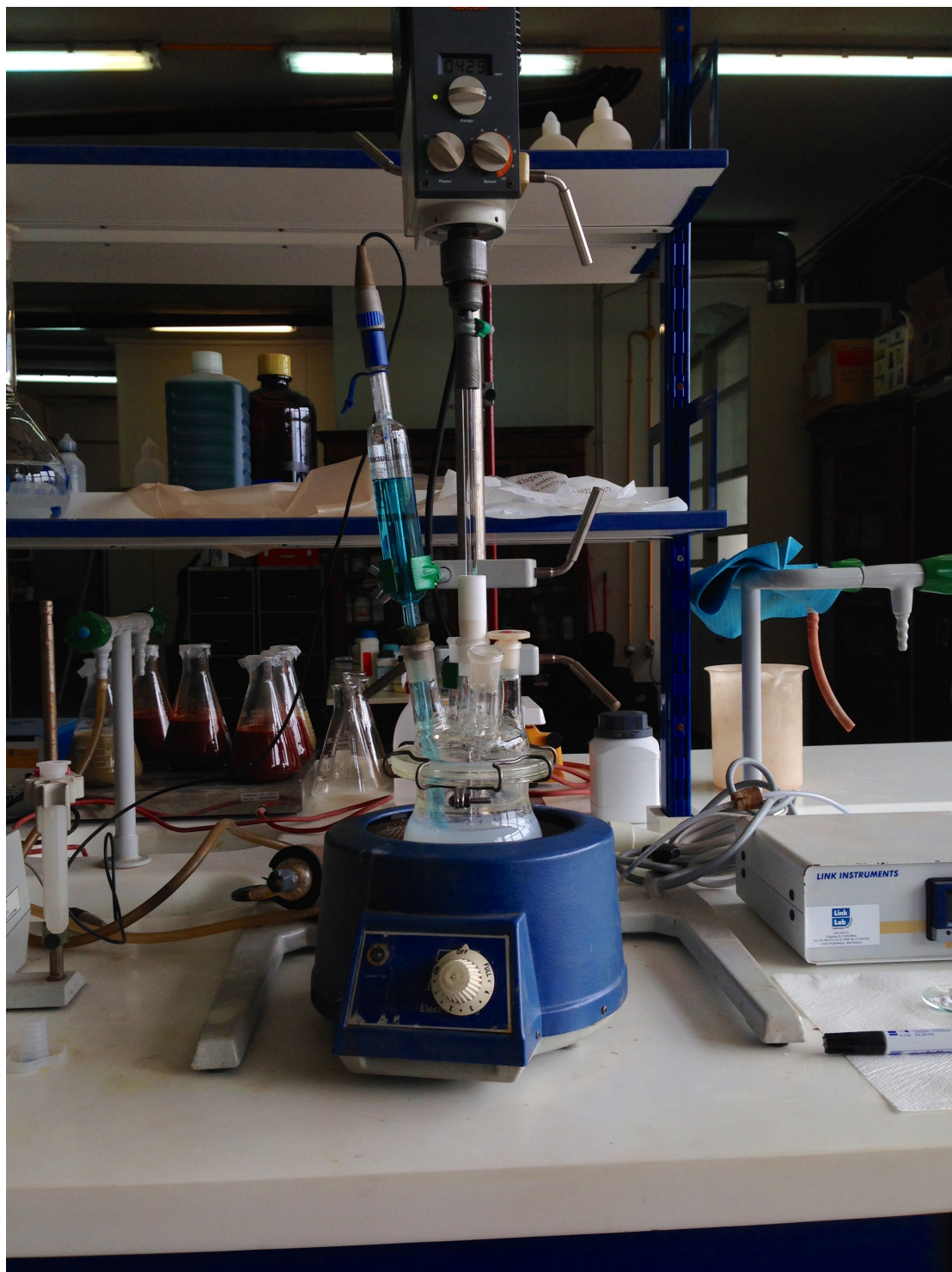
Αντιδραστήριο	Mol. $W_t$	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Σημείο Τήξης °C	Διαλυτότητα (g/100cc in cold water)	Διαλυτότητα (g/100cc in hot water)
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	105,99	2,532	851	7.1 <sup>0</sup>	45.5 <sup>100</sup>
$\text{NaHCO}_3$	84,00	2,159	270	6.9 <sup>0</sup>	42 <sup>100</sup>
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	114,10	-	58	100 <sup>15</sup>	-
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	79,06	1,58	107,5	11.9 <sup>0</sup>	-

Οι τιμές των αντιδραστηρίων στο εμπόριο [28] είναι οι εξής:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  : 190-240\$/tn

$\text{NaHCO}_3$ : 200-250\$/tn

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ : 230-280\$/tn



*Εικόνα 3.1: Πειραματική διάταξη καταβύθισης*

### **3.5 Χημικές Αναλύσεις**

Για τις χημικές αναλύσεις των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry- AAS) τύπου 4100 του οίκου PERKIN ELEMER. Η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων, οι απαιτούμενες αραιώσεις και ρυθμίσεις του οργάνου έγιναν σύμφωνα με τις της Perkin Elmer.

### **3.6 Χαρακτηρισμός Ιζημάτων με Περίθλαση Ακτίνων X**

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων ιζημάτων αποτελείται από το περιθλασίμετρο Brucker D8-Focus, το οποίο διαθέτει άνοδο χαλκού με μήκος κύματος εκπεμπόμενης ακτινοβολίας  $\lambda=1.5406\text{\AA}$ , στα  $V=40\text{ KV}$  και  $I=30\text{mA}$ . Η γωνία  $2\theta$  ( $\theta$  η γωνία της συνθήκης Bragg) έλαβε όλες τις δυνατές τιμές μεταξύ  $5^\circ$  και  $70^\circ$  και το βήμα που εφαρμόστηκε, ήταν, σε όλες τις περιπτώσεις,  $0.02^\circ/\text{sec}$ . Τα φάσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με αυτόματο τρόπο με τα πρότυπα από την τράπεζα του Διεθνούς Κέντρου για Δεδομένα Περίθλασης (ICDD), μέσω του λογισμικού του περιθλασίμετρου.

### **3.7 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)**

Η μορφολογία και η μικροδομή των παραγόμενων ιζημάτων, από τις δοκιμές καταβύθισης, μελετήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, το οποίο είναι τύπου Jeol 630-LV. Τα δείγματα μελετήθηκαν σε τάση επιτάχυνσης  $20\text{ kV}$  ενώ οι χημικές αναλύσεις που προέκυψαν συγκρίθηκαν με αυτόματο τρόπο από την τράπεζα EDS (Energy Dispersive Spectrometer)

### **3.8 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (TEM)**

Για περαιτέρω μελέτη της μορφολογίας και της μικροδομής τα παραγόμενα ιζήματα μελετήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (TEM), της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών τύπου Jeol 2100 HR.

### **3.9 Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση (TG-DTA)**

Για την εφαρμογή της μεθόδου DTA-TGA χρησιμοποιήθηκε όργανο της Mettler, μοντέλο Toledo 851, της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ. Τα δείγματα θερμάνθηκαν έως τους 1200 °C, με ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min. Η αξιολόγηση των καμπυλών έγινε με βάση τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. [29]

### **3.10 Κοκκομετρική Ανάλυση**

Για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής κατανομής του ιζήματος χρησιμοποιήθηκε κοκκομετρικός αναλυτής laser του οίκου MASTERSIZER του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>-ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

## ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

### 4.1 Εισαγωγή

Στόχος των προκαταρκτικών δοκιμών ήταν μία πρώτη προσέγγιση στον προσδιορισμό πολύ βασικών ποιοτικών και ποσοτικών παραγόντων, για την επίδραση των οποίων στην καταβύθιση του ψευδαργύρου, ως ανθρακικού άλατος, η πληροφόρηση στη δειθνή βιβλιογραφία δεν υπήρχε ή ήταν ελλιπής. Τέτοιοι παράγοντες ήταν:

- το είδος του ανθρακικού άλατος που θα προσετίθετο ως μέσον καταβύθισης, δηλαδή ως πηγή των ανθρακικών ριζών
- η μορφή, δηλαδή ως στερεό ή ως διάλυμα με την οποία θα προσετίθετο το ανθρακικό άλας
- το εύρος τιμών της σχετικής ως προς τη συγκέντρωση του ψευδαργύρου συγκέντρωσης του ανθρακικού άλατος
- η ταχύτητα (κινητική) της αντίδρασης καταβύθισης

### 4.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Προκαταρκτικών Δοκιμών

Στο προκαταρκτικό αυτό στάδιο της έρευνας έγιναν συνολικά πέντε δοκιμές, με πειραματικά χαρακτηριστικά που φαίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.1.

**Πίνακας 4.1: Πειραματικός σχεδιασμός προκαταρκτικών Δοκιμών**

Δοκιμή	Είδος προστιθέμενου ανθρακικού άλατος	Μορφή προστιθέμενου ανθρακικού άλατος
1	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	κορεσμένο διάλυμα
2	$\text{NaHCO}_3$	κορεσμένο διάλυμα
3	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	στερεά
4	$\text{NaHCO}_3$	στερεά
5	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	στερεά

#### 4.2.1 Παρασκευή συνθετικού διαλύματος θειϊκού ψευδαργύρου

Σε όλες τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν 400ml συνθετικού διαλύματος θειϊκού ψευδαργύρου συγκέντρωσης (σε ψευδάργυρο) 6g/l. Το διάλυμα παρασκευαζόταν δια ζυγίσεως της κατάλληλης ποσότητας του αντιδραστηρίου  $ZnSO_4 \times 7H_2O$ , περίπου 26.38g, διαλυτοποίησής της σε ποτήρι ζέσεως με απιονισμένο ύδωρ και ποσοτική μεταφορά του διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη των 1000ml, η οποία συμπληρωνόταν με απιονισμένο ύδωρ μέχρι τη χαραγή.

#### 4.2.2 Πειραματική διαδικασία

Οι δοκιμές καταβύθισης έγιναν με τον τρόπο που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.3 και χωρίς επανάληψη. Παράμετροι, με σταθερές τιμές σε όλες τις δοκιμές καταβύθισης ήταν:

α. Θερμοκρασία: 25°C

β. Ταχύτητα ανάδευσης: 410 rpm

Στις δοκιμές στις οποίες προσετίθετο κορεσμένο διάλυμα του ανθρακικού άλατος, η προσθήκη γινόταν σταδιακά, με αναμονή σταθεροποίησης της τιμής του pH, και δειγματοληψία προς προσδιορισμό της συγκέντρωσης ισορροπίας του ψευδαργύρου που αντιστοιχούσε στη συγκεκριμένη τιμή του pH.

Στις δοκιμές στις οποίες προσετίθετο το ανθρακικό άλας ως στερεό, η προσθήκη γινόταν με σταθερό ρυθμό και η συνολικώς προστεθείσα ποσότητα ήταν διπλάσια της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης, σε 9 ισόποσες δόσεις κάθε 20 λεπτά.

### 4.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

#### Δοκιμή I

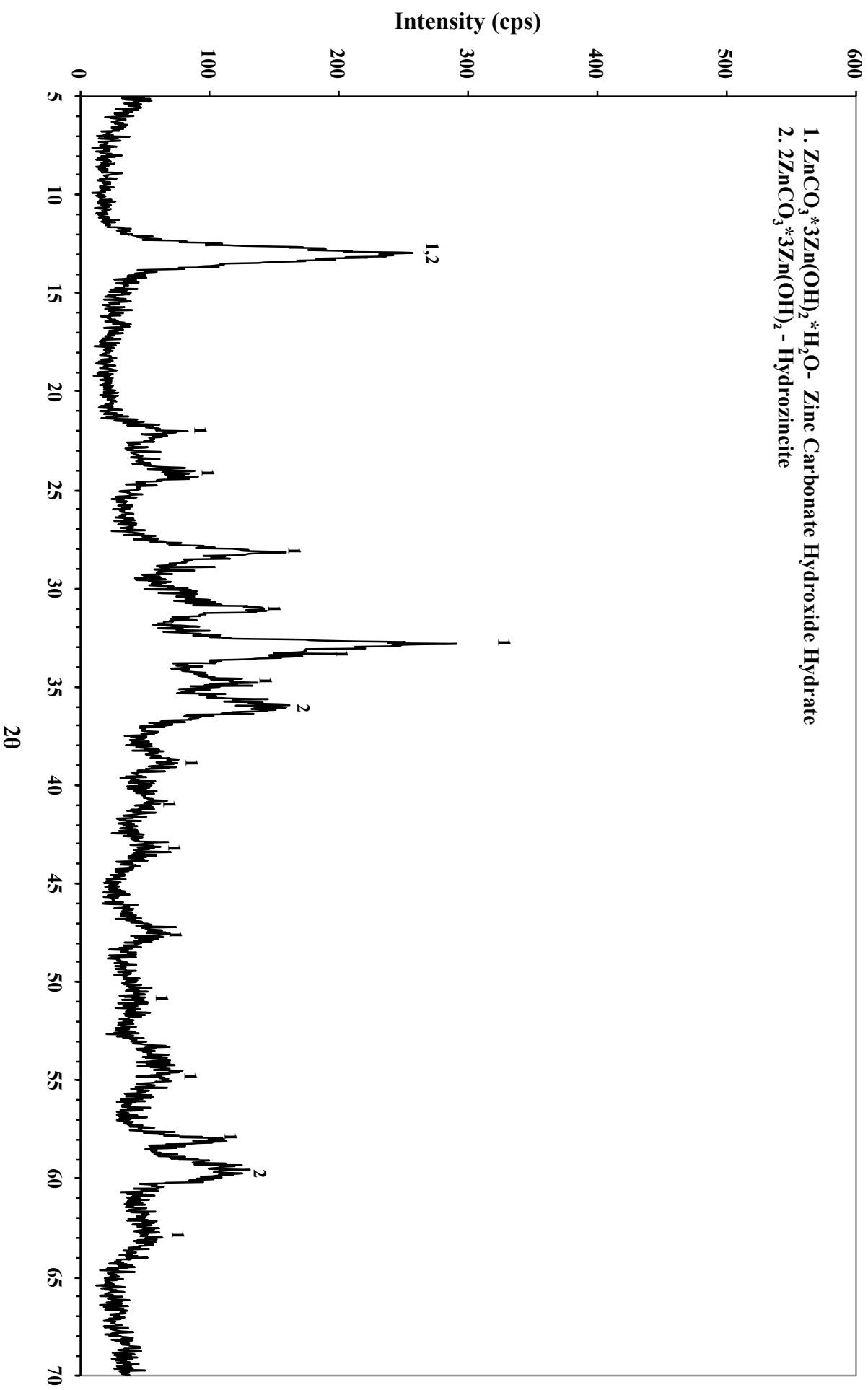
Για τη Δοκιμή 1 παρασκευάστηκε ένα κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Πιο συγκεκριμένα ζυγίστηκαν 27.05g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και διαλυτοποιήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως με 50ml απιονισμένου ύδατος.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της δοκιμής, τα οποία προέκυψαν ύστερα από μέτρηση των δειγμάτων από τα αναλυτικά όργανα. Το Διαγράμματα 4.1 δείχνει το ποσοστό καταβύθισης συναρτήσει του pH και το Διάγραμμα 4.2 τις τιμές του pH που διαμορφώνονται στο διάλυμα κατά την προσθήκη του ανθρακικού άλατος. Τέλος, το Διάγραμμα 4.3 την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος.

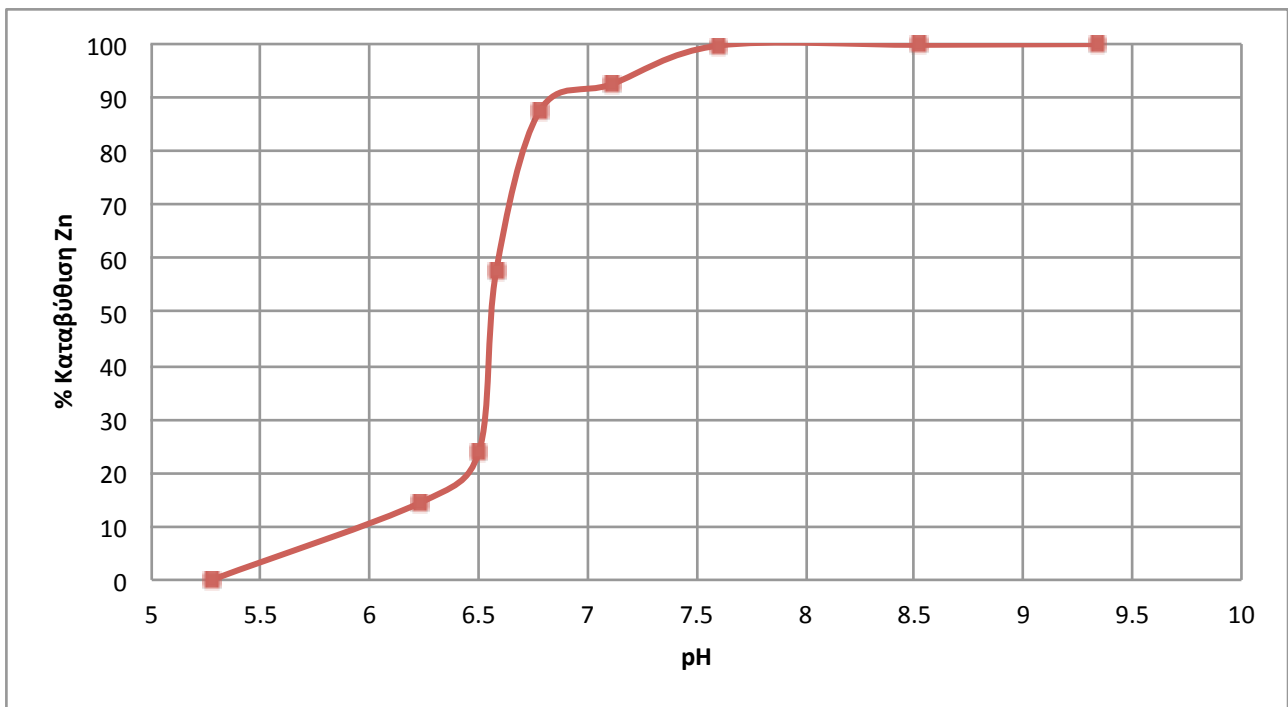
**Πίνακας 4.2: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 1**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση $[\text{Zn}^{2+}]$ mg/L	%Καταβύθιση Zn
Αρχικό	5,27	6000	0
1	6,23	5138	14,38
2	6,50	4575	23,75
3	6,68	2550	57,5
4	6,78	750	87,5
5	7,11	18	92,5
6	7,60	9	99,7
7	8,52	0,6	99,85
Τελικό	9,34	0,5	99,99

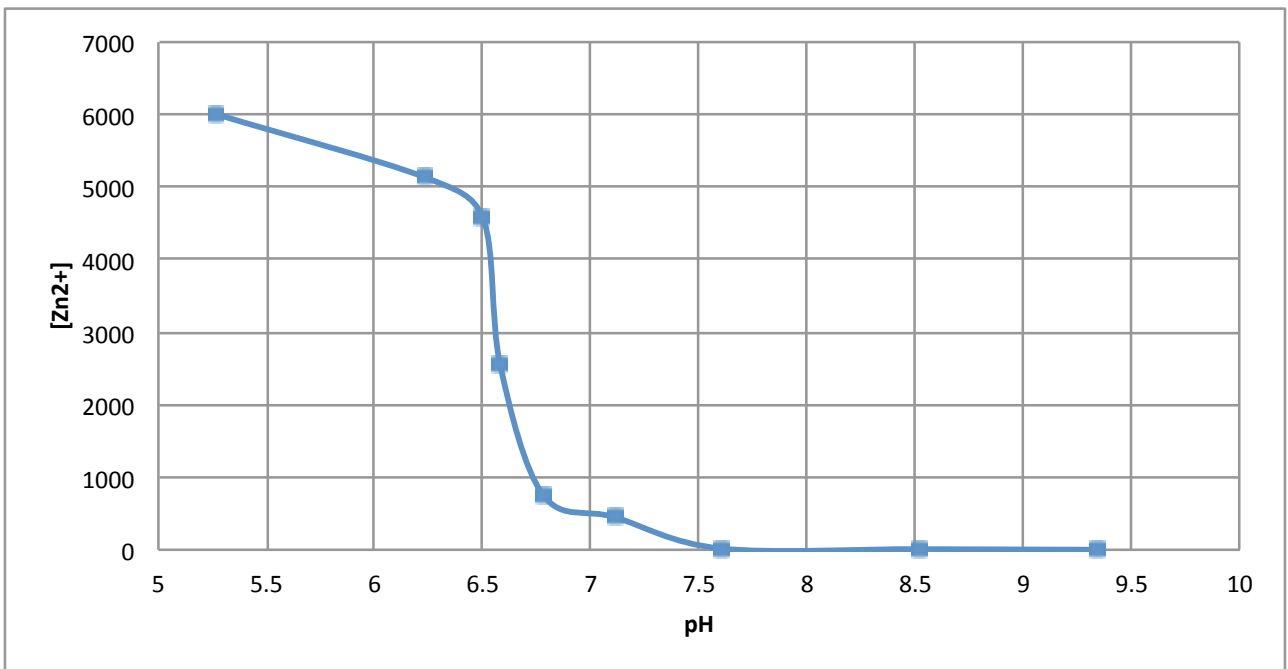




Διάγραμμα 4.3: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) ιζηματος Δοκιμής 1



*Διάγραμμα 4.1: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 1 συναρτήσει του pH*



*Διάγραμμα 4.2: Μεταβολή τιμών pH συναρτήσει της συγκεντρώσεως του ψευδαργύρου Δοκιμής 1*

## Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 1

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 1 ήταν όχι απλώς δυνατή αλλά και αποτελεσματική. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 99.99%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2 και στο Διαγράμματα 4.1 και 4.2.

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.3, έδειξε ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν κακή. Αυτό αποδίδεται στην πτωχή κρυσταλλικότητα του ιζήματος, η οποία πιστοποιείται και από τον αυξημένο όγκο σε σχέση με τη μάζα του.

Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι για την παρασκευή κορεσμένου διαλύματος ανθρακικού νατρίου χρησιμοποιήθηκε περίπου οκταπλάσια ποσότητα της απαιτούμενης, για τον δεδομένο όγκο, όπως προσδιορίζεται στον Πίνακα 3.1.

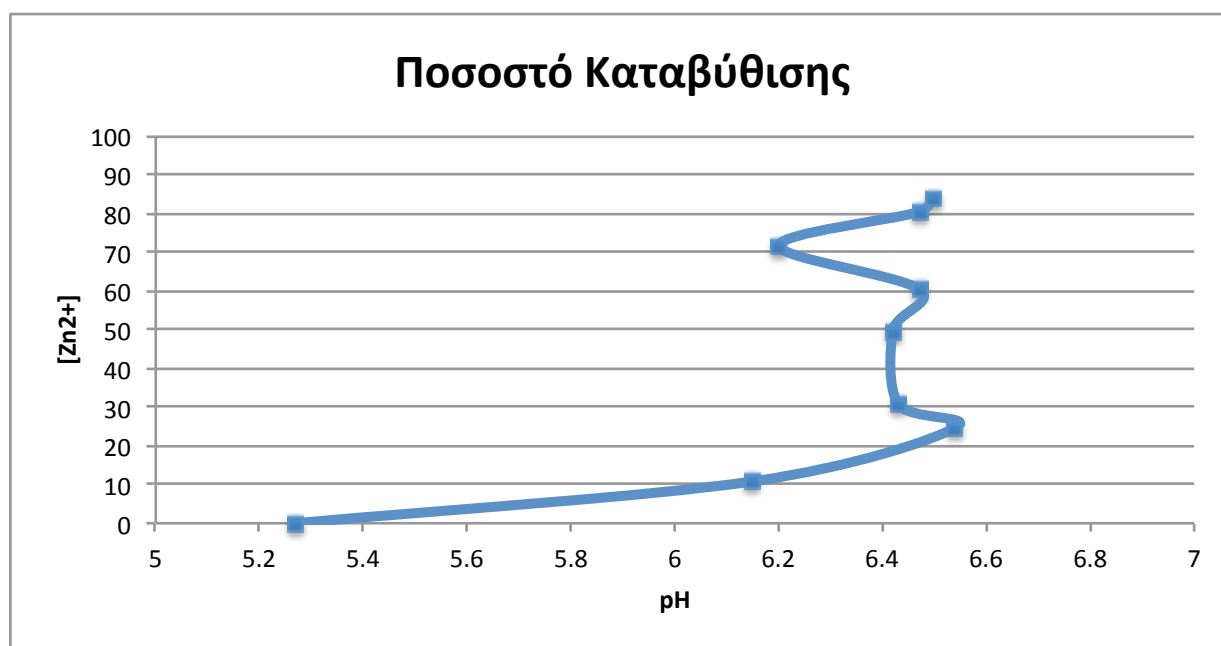
## Δοκιμή 2

Για τη Δοκιμή 1 παρασκευάστηκε ένα κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Πιο συγκεκριμένα ζυγίστηκαν 6g  $\text{NaHCO}_3$  και διαλυτοποιήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως με 50ml απιονισμένου ύδατος.

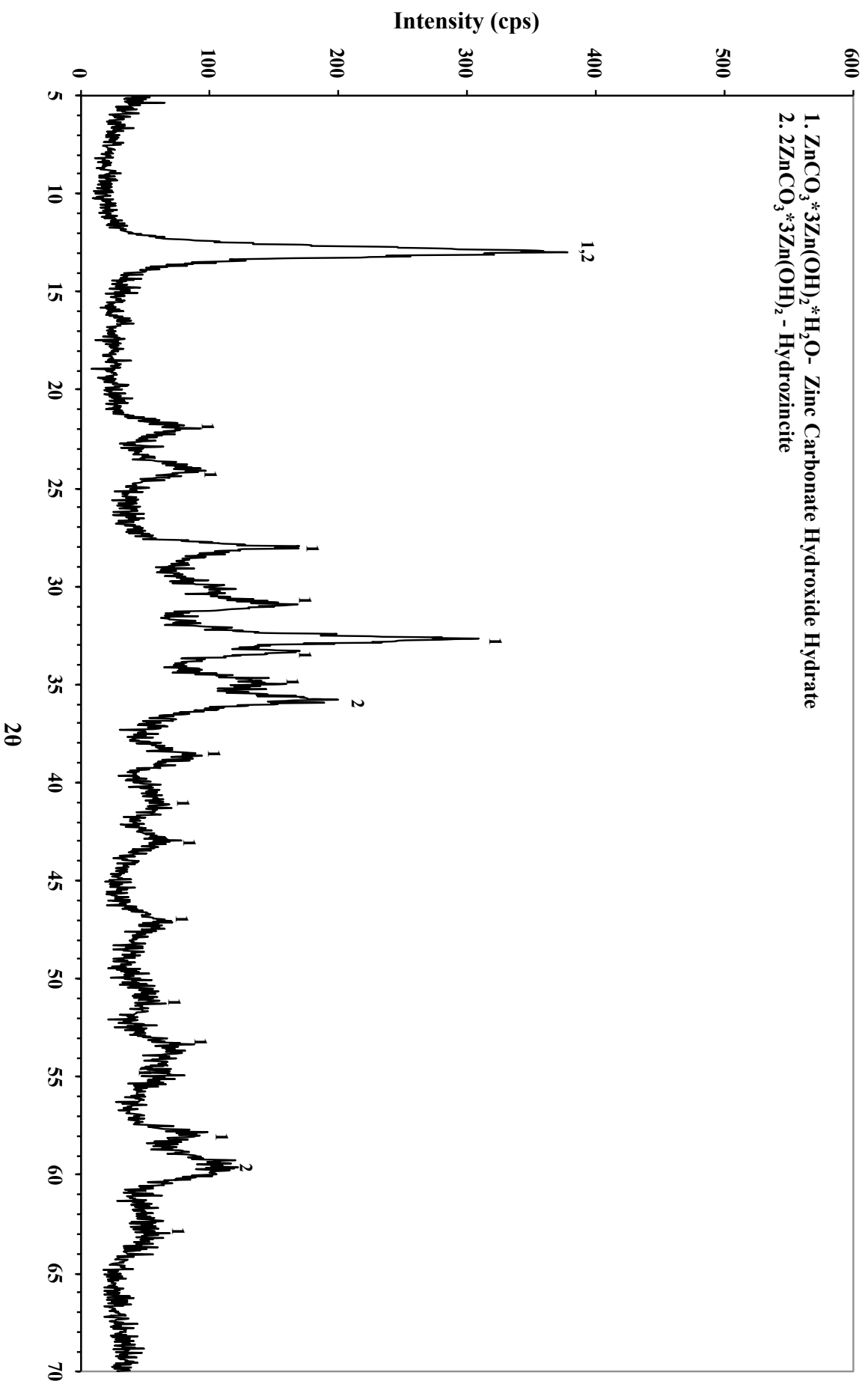
Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της δοκιμής, τα οποία προέκυψαν ύστερα από μέτρηση των δειγμάτων από τα αναλυτικά όργανα. Το Διάγραμμα 4.4 δείχνει το ποσοστό καταβύθισης συναρτήσει του pH. Τέλος, το Διάγραμμα 4.6 την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος.

**Πίνακας 4.3: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 2**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn
Αρχικό	5,27	6000	0
1	6,15	5352	10,80
2	6,54	4523	24,62
3	6,43	4159	30,68
4	6,42	3016	49,73
5	6,47	2375	60,42
6	6,2	1703	71,62
7	6,47	1180	80,33
Τελικό	6,5	950	84,17



*Διάγραμμα 4.4: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 2 συναρτήσει του pH*



*Διάγραμμα 4.5: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) ιζηματοσ Δοκιμής 2*

### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 2

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 2 ήταν δυνατή. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 84.17%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3 και στο Διάγραμμα 4.4.

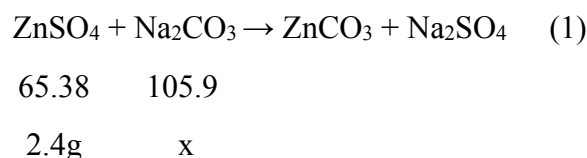
Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.6, έδειξε ότι το ιζήμα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν ικανοποιητική.

### Δοκιμή 3

Κατά τη Δοκιμή 3 ζυγίστηκε η διπλάσια της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας ανθρακικού νατρίου, δηλαδή περίπου 7.76g, όπως προέκυψε από την στοιχειομετρία της αντίδρασης (1). Στη συνέχεια, η ποσότητα αυτή χωρίστηκε σε εννέα ισόποσες δόσεις των 0.86g. Πιο συγκεκριμένα:

Δεδομένου ότι η συγκέντρωση του διαλύματος σε ψευδάργυρο ήταν 6g/l, η μάζα του ψευδαργύρου στον όγκο του διαλύματος της δοκιμής, 400ml, ήταν ίση με 2.4g. Επομένως ισχύει:

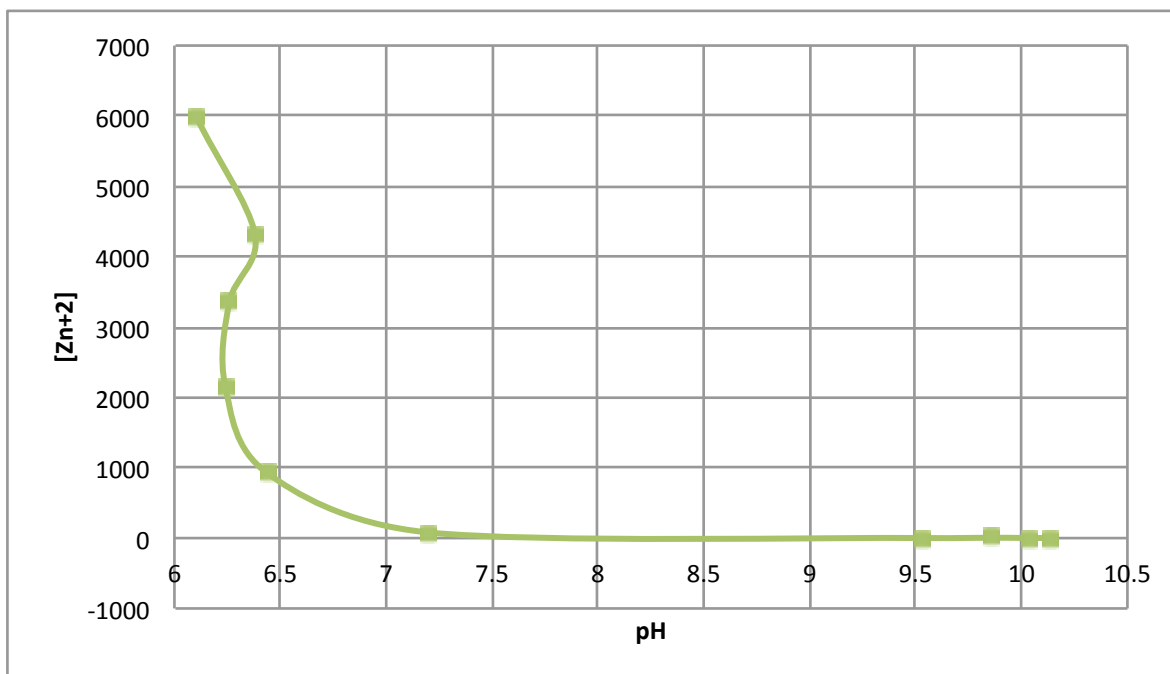


Επομένως απαιτείται να καταναλωθούν  $x=3.88\text{g Na}_2\text{CO}_3$  για να καταβυθιστούν 2.4g ψευδαργύρου. Άρα κάθε δόση πρέπει να ζυγίζει  $2 \cdot 3.88/9 = 0.862\text{g}$ .

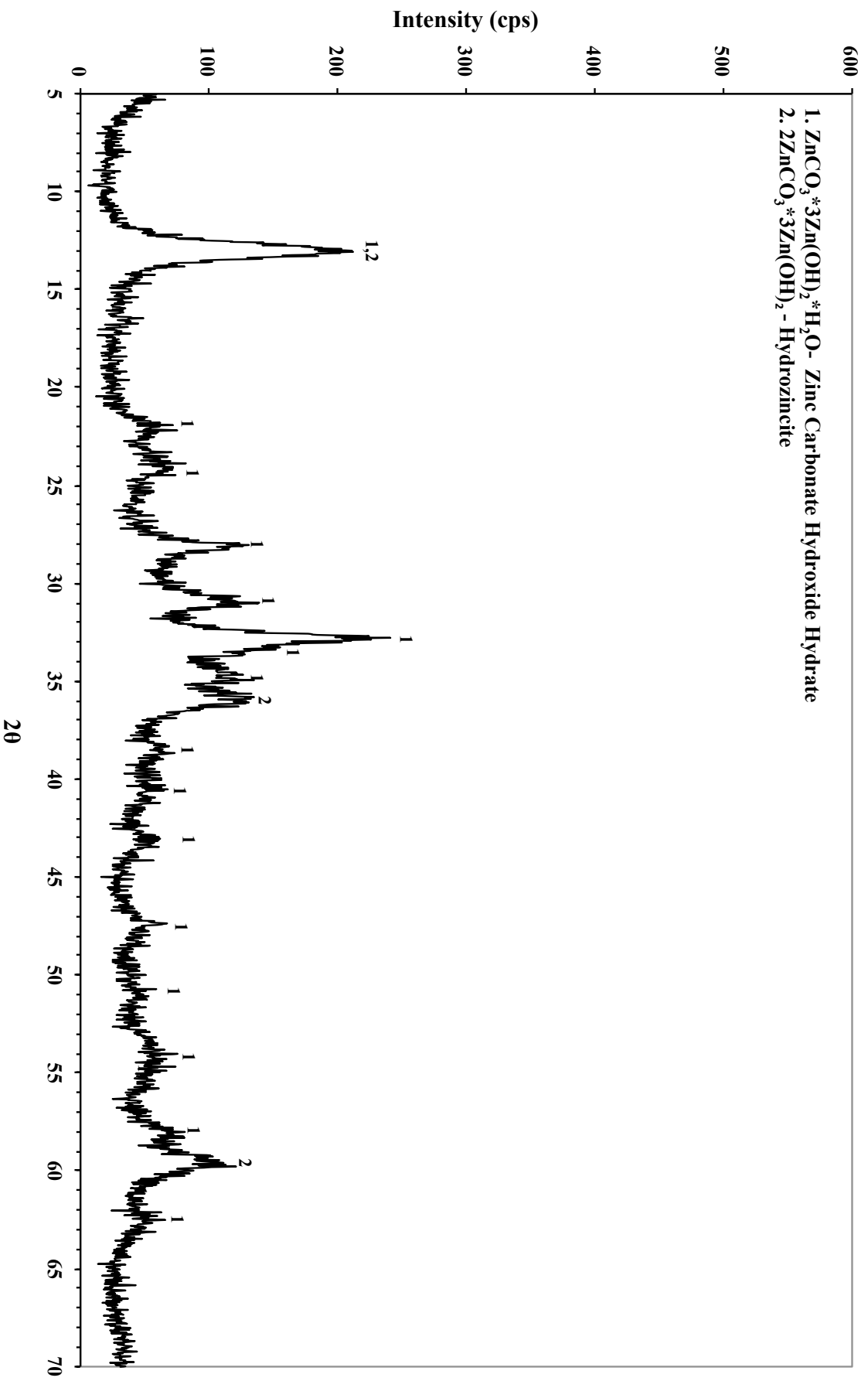
Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της δοκιμής, τα οποία προέκυψαν ύστερα από μέτρηση των δειγμάτων από τα αναλυτικά όργανα. Το Διάγραμμα 4.6 δείχνει την τιμή του pH που διαμορφώνονται στο διάλυμα κατά την προσθήκη του ανθρακικού άλατος, ενώ τα Διαγράμματα 4.7 και 4.8 το ποσοστό ανάκτησης συναρτήσει της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας και του χρόνου αντίστοιχα. Τέλος στο Διάγραμμα 4.9 φαίνεται η ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος.

**Πίνακας 4.4: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 3**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβόθιση Zn	Ποσοστό της στοιχ. απ. ποσότητας (%)	Χρόνος (min)
Αρχικό	6,1	6000	0,00	0,00	0
1	6,38	4320	28,00	22,16	20
2	6,26	3360	44,00	44,33	40
3	6,24	2160	64,00	66,49	60
4	6,44	920	84,67	88,66	80
5	7,2	80	98,67	110,82	100
6	9,53	1,1	99,98	133,00	120
7	9,86	1,01	99,98	155,00	140
8	10,03	0,91	99,98	177,00	160
Τελικό	10,14	0,89	99,99	200,00	180

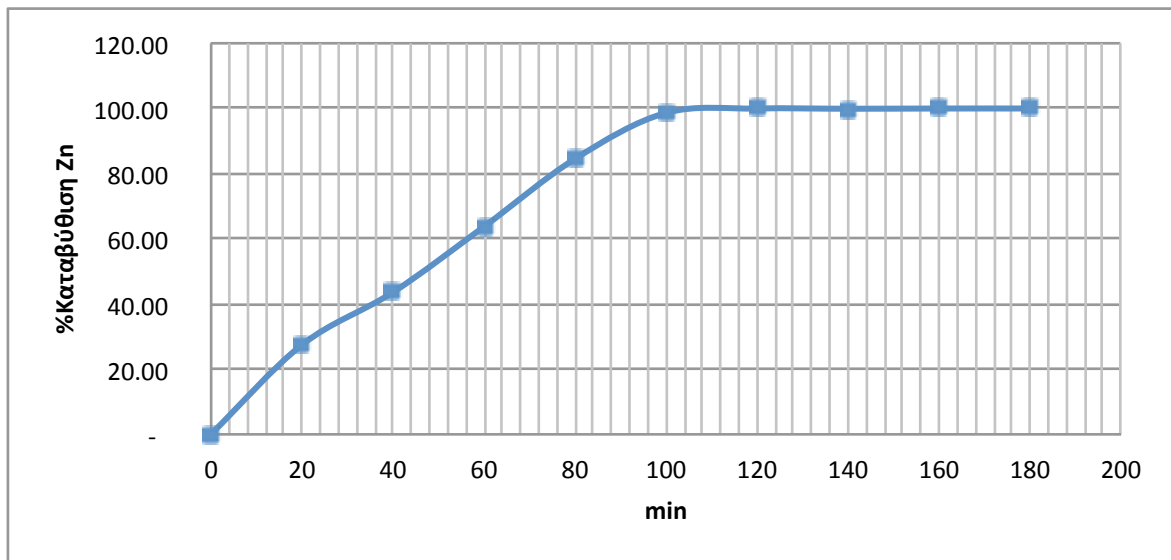


*Διάγραμμα 4.6: Μεταβολή τιμών pH συναρτήσει της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου Δοκιμής 3*

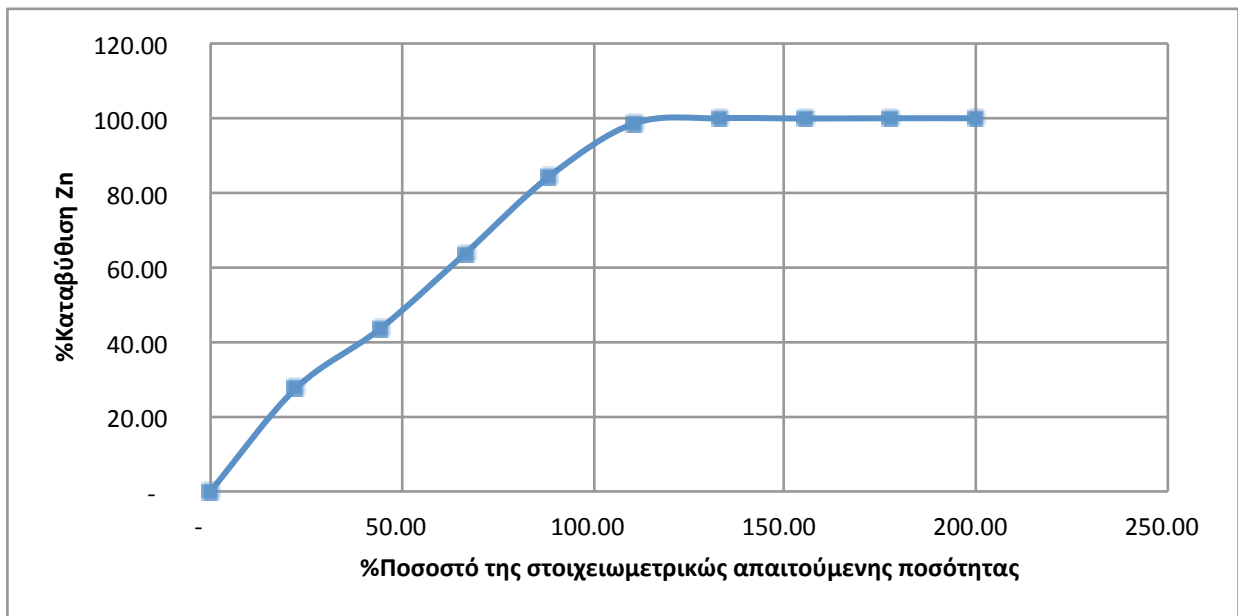


*Διάγραμμα 4.9: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμότητας ακτίνων Χ (XRD) ιζηματοσ Δοκιμής 3*





*Διάγραμμα 4.7: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 3 συναρτήσει του χρόνου*



*Διάγραμμα 4.8: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 3 συναρτήσει του ποσοστού της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας*

### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 3

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 3 ήταν όχι απλώς δυνατή αλλά και αποτελεσματική. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 99.99%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2 και στο Διάγραμμα 4.8. Επιπλέον, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.8, για την πλήρη καταβύθιση του ψευδαργύρου, απαιτείται να καταναλωθεί το 110% της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας του ανθρακικού ψευδαργού.

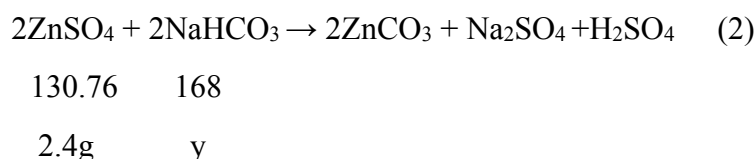
Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.5, έδειξε ότι το ιζήμα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν πολύ καλή.

### Δοκιμή 4

Κατά τη Δοκιμή 4 ζυγίστηκε η διπλάσια της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας όξινου ανθρακικού νατρίου, δηλαδή περίπου 6.16g, όπως προέκυψε από την στοιχειομετρία της αντίδρασης (2). Στη συνέχεια, η ποσότητα αυτή χωρίστηκε σε εννέα ισόποσες δόσεις των 0.685g.

Δεδομένου ότι η συγκέντρωση του διαλύματος σε ψευδάργυρο ήταν 6g/l, η μάζα του ψευδαργύρου στον όγκο του διαλύματος της δοκιμής, 400ml, ήταν ίση με 2.4g. Επομένως ισχύει:

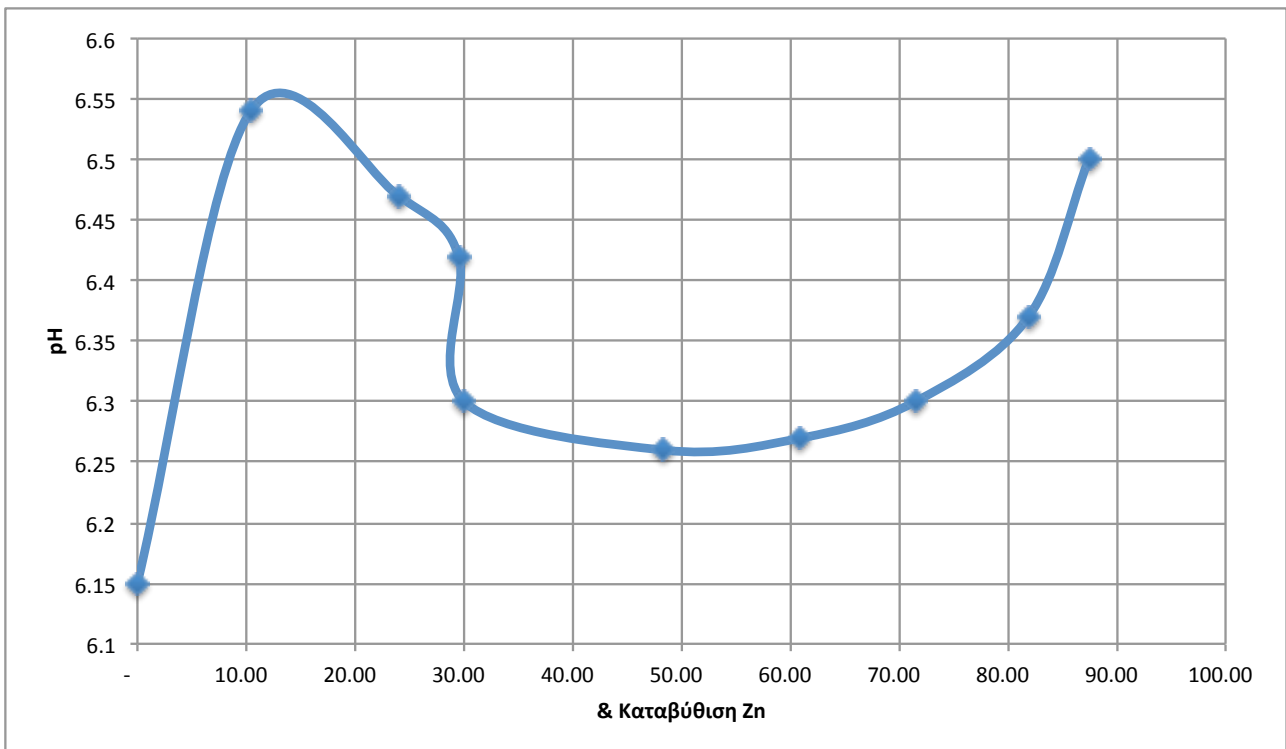


Επομένως απαιτείται να καταναλωθούν  $y=3.08\text{g NaHCO}_3$  για να καταβυθιστούν 2.4g ψευδαργύρου. Άρα κάθε δόση πρέπει να ζυγίζει  $2 \cdot 3.08/9 = 0.685\text{g}$ .

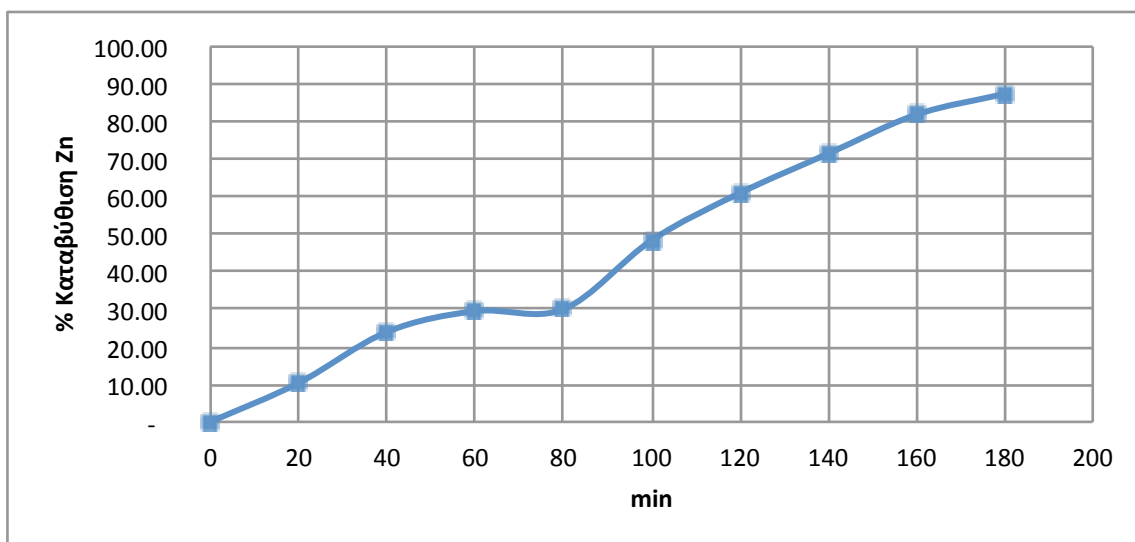
Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της δοκιμής, τα οποία προέκυψαν ύστερα από μέτρηση των δειγμάτων από τα αναλυτικά όργανα. Το Διάγραμμα 4.10 δείχνει τις τιμές του pH που διαμορφώνονται στο διάλυμα κατά την προσθήκη του ανθρακικού άλατος ενώ τα Διαγράμματα 4.11 και 4.12 το ποσοστό ανάκτησης συναρτήσει της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας και του χρόνου αντίστοιχα. Τέλος στο Διάγραμμα 4.13 φαίνεται η ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος.

**Πίνακας 4.5: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 4**

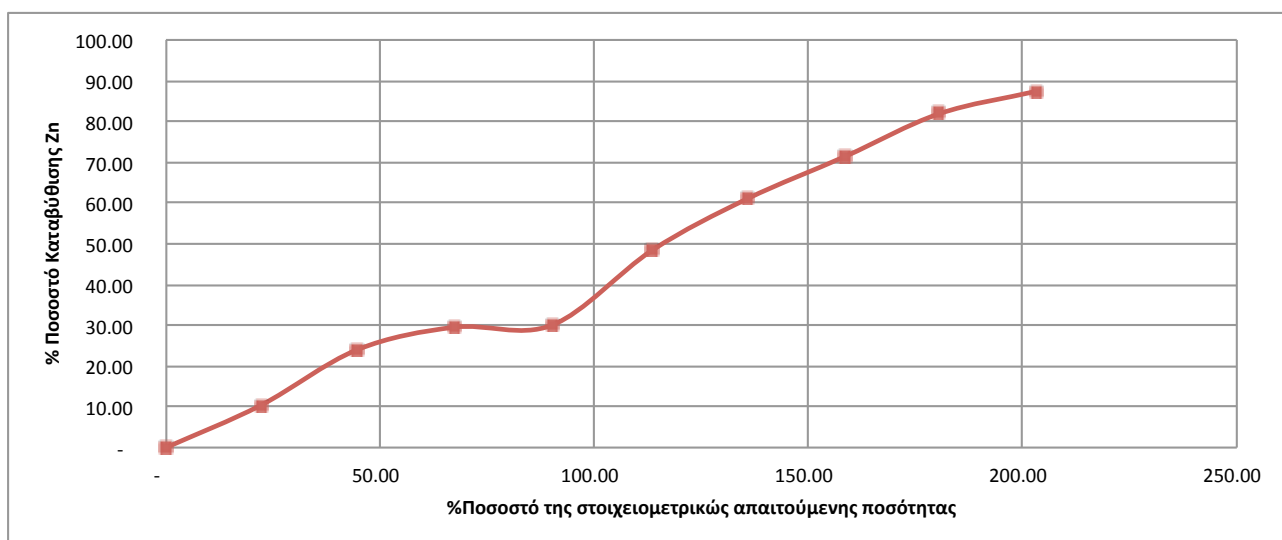
Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Ποσοστό της στοιχ. απ. ποσότητας (%)	Χρόνος (min)
Αρχικό	6,15	5960	0,00	0,00	0
1	6,54	5340	10,40	22,12	20
2	6,47	4530	23,99	44,15	40
3	6,42	4200	29,53	67,31	60
4	6,31	4179	29,88	90,06	80
5	6,26	3075	48,41	113,46	100
6	6,27	2325	60,99	135,58	120
7	6,232	1700	71,48	158,65	140
8	6,37	1080	81,88	180,45	160
Τελικό	5,50	750	87,42	203,21	180



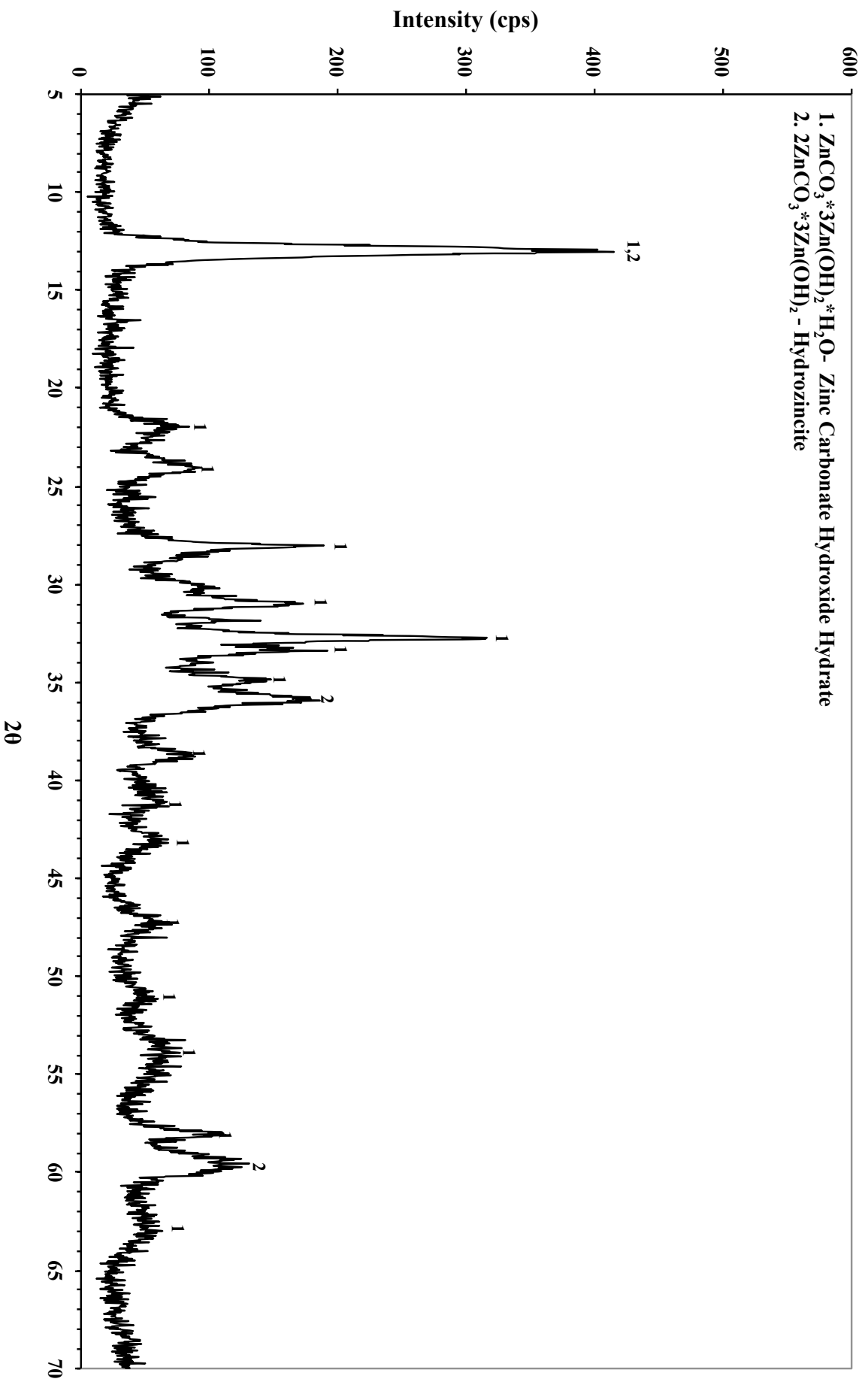
*Διάγραμμα 4.10: Μεταβολή τιμών pH συναρτήσει της συγκεντρωσης του ψευδαργύρου Δοκιμής 4*



*Διάγραμμα 4.11: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 4 συναρτήσει του χρόνου*



*Διάγραμμα 4.12: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 4 συναρτήσει του ποσοστού της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας*



Διάγραμμα 4.13: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασμετρίας ακτίνων X (XRD) ιζηματος Δοκιμής 4

#### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 4

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 4 ήταν δυνατή. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 87.42%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.5 και στο Διάγραμμα 4.8. Επιπλέον, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.11, για την καταβύθιση του ψευδαργύρου, κατα 90% περίπου, απαιτείται να καταναλωθεί το 200% της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας του όξινου ανθρακικού νατρίου.

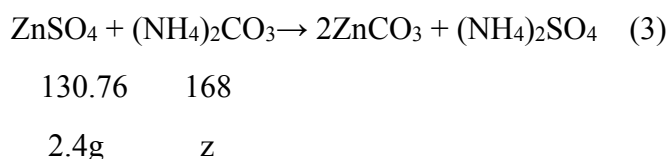
Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.13, έδειξε ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν άριστη.

#### Δοκιμή 5

Κατά τη Δοκιμή 5 ζυγίστηκε η διπλάσια της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας ανθρακικού αμμωνίου, δηλαδή περίπου 4.2g, όπως προέκυψε από την στοιχειομετρία της αντίδρασης (3). Στη συνέχεια, η ποσότητα αυτή χωρίστηκε σε εννέα ισόποσες δόσεις των 0.93g.

Δεδομένου ότι η συγκέντρωση του διαλύματος σε ψευδάργυρο ήταν 6g/l, η μάζα του ψευδαργύρου στον όγκο του διαλύματος της δοκιμής, 400ml, ήταν ίση με 2.4g. Επομένως ισχύει:

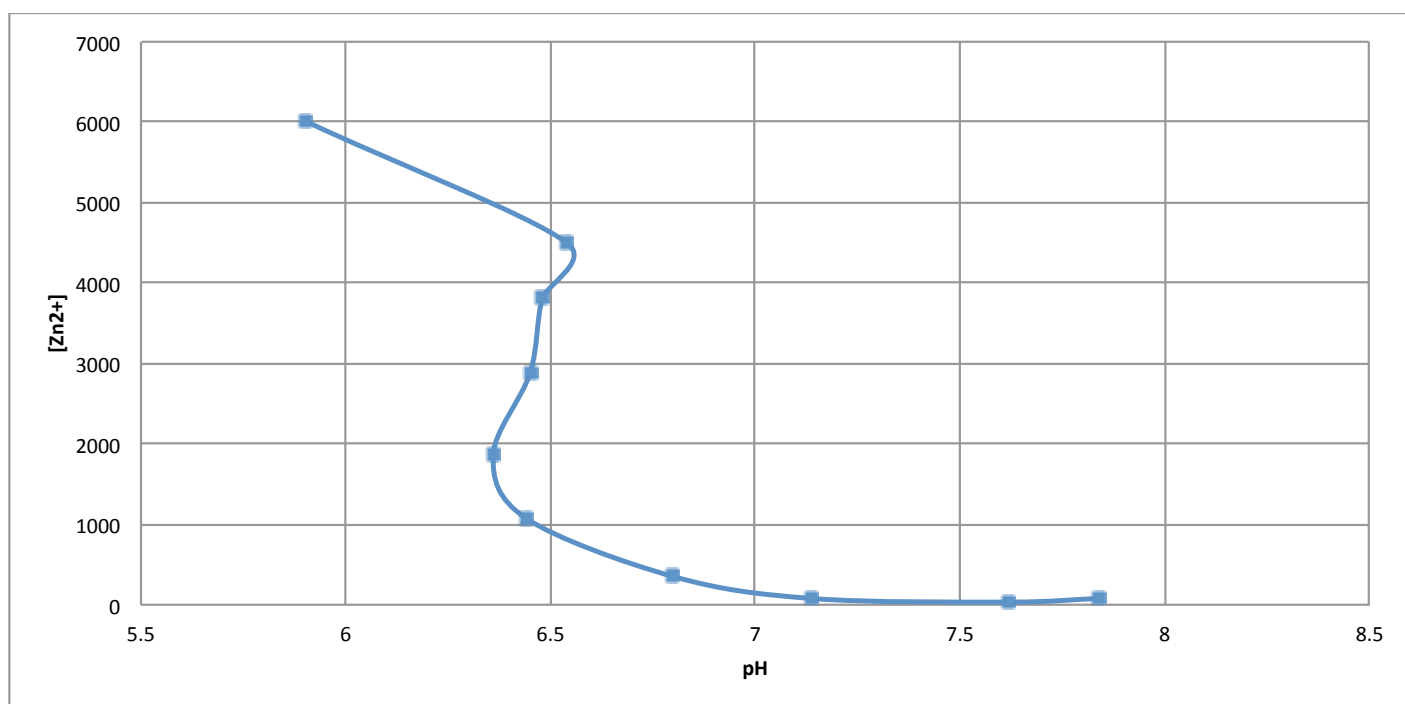


Επομένως απαιτείται να καταναλωθούν  $z=4.2\text{g}$   $\text{NaHCO}_3$  για να καταβυθιστούν 2.4g ψευδαργύρου. Άρα κάθε δόση πρέπει να ζυγίζει  $2 \cdot 4.2/9 = 0.93\text{g}$ .

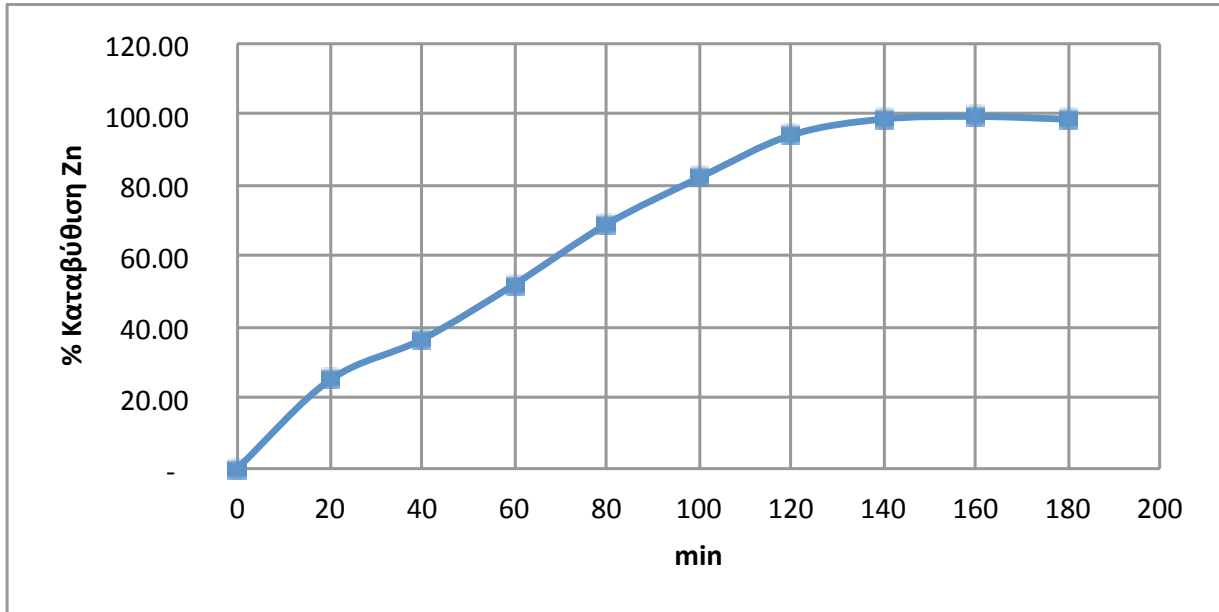
Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της δοκιμής, τα οποία προέκυψαν ύστερα από μέτρηση των δειγμάτων από τα αναλυτικά όργανα. Το Διάγραμμα 4.14 δείχνει τις τιμές του pH που διαμορφώνονται στο διάλυμα κατά την προσθήκη του ανθρακικού άλατος, ενώ τα Διαγράμματα 4.15 και 4.16 το ποσοστό ανάκτησης συναρτήσει της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας και του χρόνου αντίστοιχα. Τέλος στο Διάγραμμα 4.17 φαίνεται η ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος.

**Πίνακας 4.6: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 5**

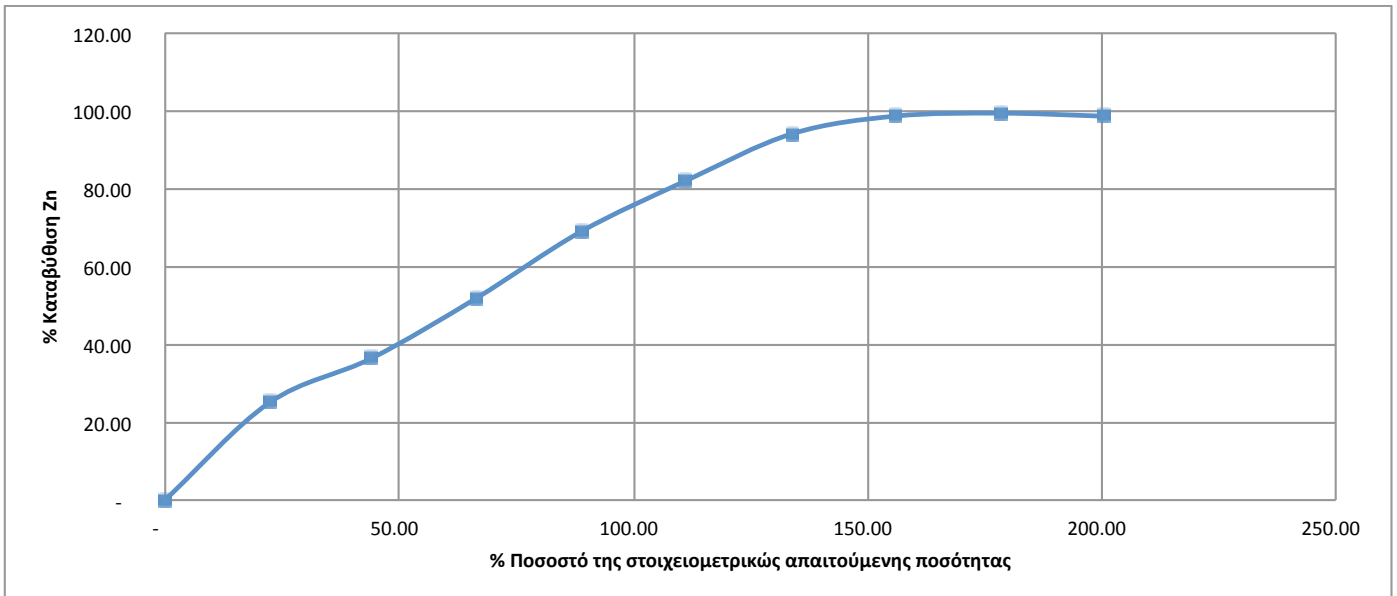
Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Ποσοστό της στοιχ. απ. ποσότητας (%)	Χρόνος (min)
Αρχικό	5,9	6000	0,00	0,00	0
1	6,54	4500	25,00	22,20	20
2	6,48	3810	36,50	44,15	40
3	6,45	2880	52,00	66,59	60
4	6,36	1860	69,00	88,78	80
5	6,44	1075	82,08	111,22	100
6	6,82	350	94,17	133,89	120
7	7,14	77	98,72	156,09	140
8	7,62	76	98,73	178,52	160
Τελικό	7,84	74	98,77	200,48	180



*Διάγραμμα 4.14: Μεταβολή τιμών pH συναρτήσει της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου Δοκιμής 5*

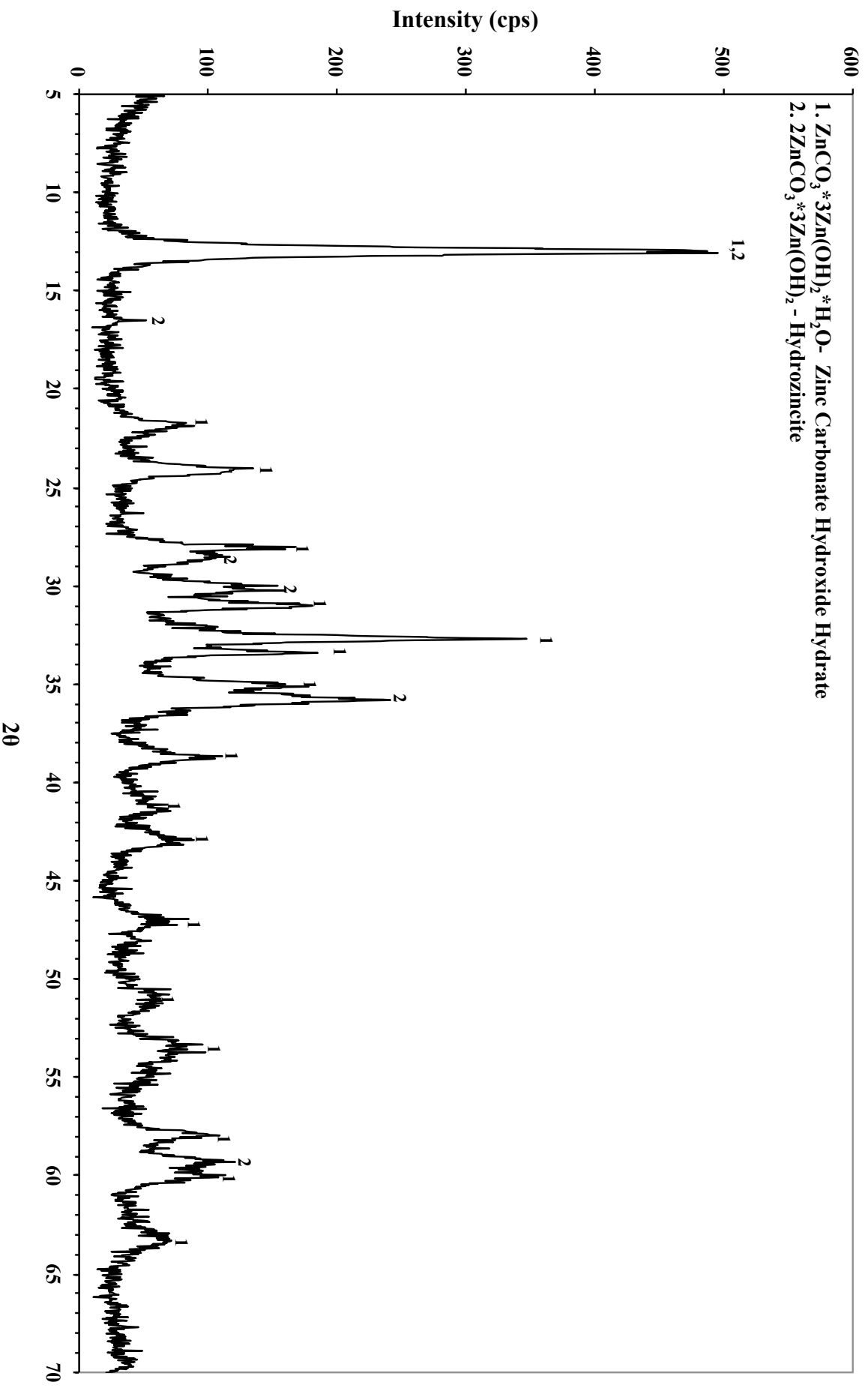


*Διάγραμμα 4.15: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 5 συναρτήσει του χρόνου*



*Διάγραμμα 4.16: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 5 συναρτήσει του ποσοστού της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας*



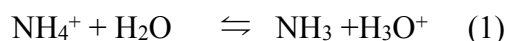


*Διάγραμμα 4.17: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασμετρίας ακτίνων X (XRD) ιζηματοσ Δοκιμής 5*

### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 5

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 5 ήταν όχι απλώς δυνατή αλλά και αποτελεσματική. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 98.77%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.6 και στο Διάγραμμα 4.15. Επιπλέον, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.16 για την πλήρη καταβύθιση του ψευδαργύρου, απαιτείται να καταναλωθεί το 150% της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας του ανθρακικού αμμωνίου

Το γεγονός της αυξημένης (150%), σε σύγκριση με το ανθρακικό νάτριο (110%), στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας ανθρακικού αμμωνίου για την πλήρη καταβύθιση του ψευδαργύρου αποδόθηκε στην υδρόλυση και των δύο ιόντων, κατιόντος και ανιόντος, του ανθρακικού αμμωνίου. Ειδικότερα, το ανθρακικό αμμώνιο (  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ) είναι άλας προερχόμενο από ασθενή βάση ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) και ασθενές οξύ ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) και γι' αυτό τόσο το αμμώνιο ιόν όσο και το ανθρακικό ιόν υδρολύονται εκτενώς :



Έτσι, τα  $\text{H}_3\text{O}^+$  της εξίσωσης (1) εξουδετερώνουν τα παραγόμενα  $\text{OH}^-$  της εξίσωσης (2) και άρα η (2) προχωρεί προς τα δεξιά, με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωση των απαιτούμενων ανθρακικών ριζών. Σε σύγκριση λοιπόν με το ανθρακικό νάτριο, η ίδια συγκέντρωση ανθρακικού αμμωνίου (σε moles/l) παρέχει μικρότερη συγκέντρωση ανθρακικών ριζών

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.17, έδειξε ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν πολύ καλή.

#### 4.4 Συμπεράσματα Προκαταρκτικών Δοκιμών Καταβύθισης

Μετά την ολοκλήρωση των προκαταρκτικών δοκιμών καταβύθισης του ψευδαργύρου, ως ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, από συνθετικά διαλύματα θειϊκού ψευδαργύρου, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα, τα οποία συνοψίζονται και στον Πίνακα 4.7 :

**Πίνακας 4.7: Προκαταρκτικές Δοκιμές καταβύθισης ψευδαργύρου (συνοπτικά)**

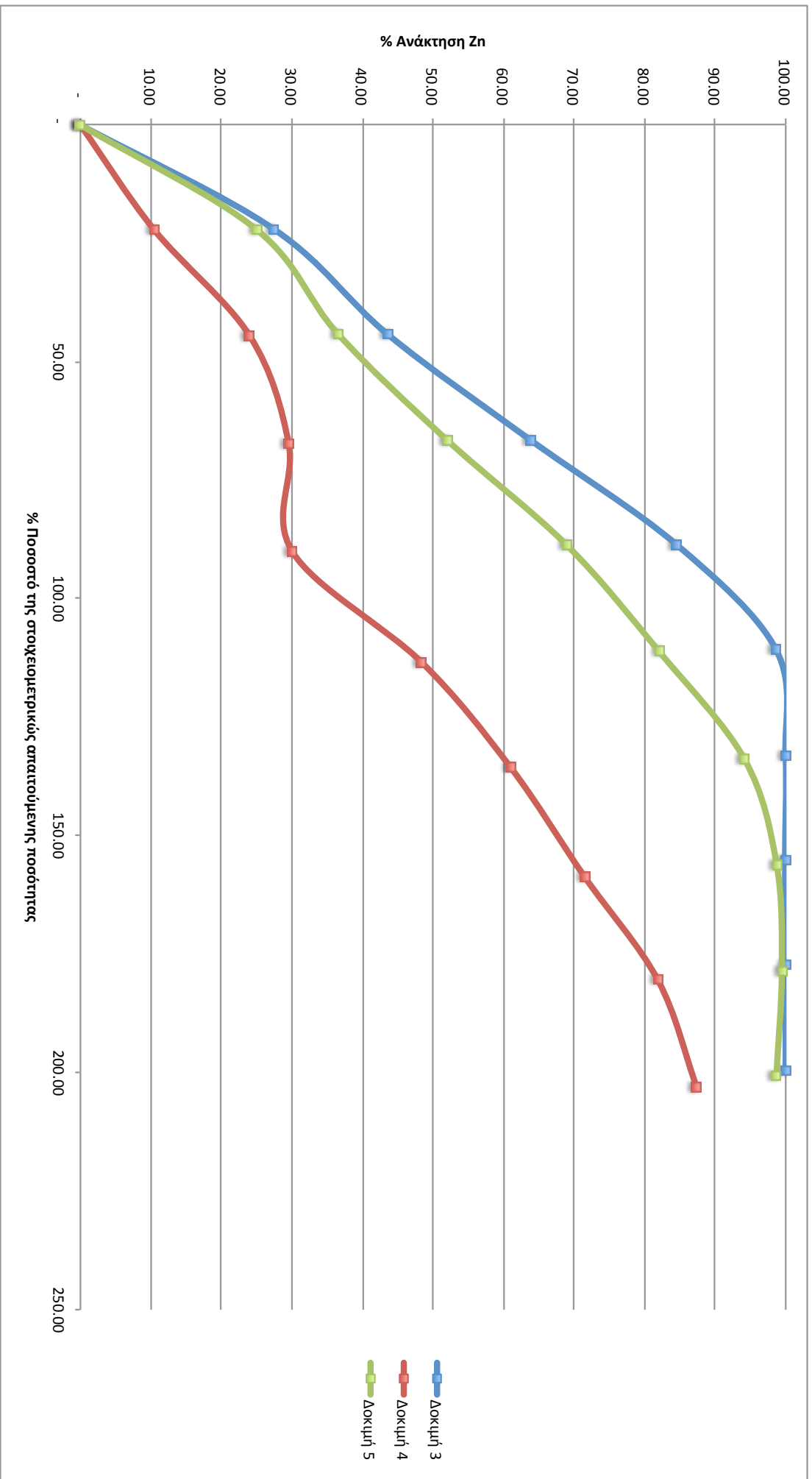
Δοκιμή	Είδος προστιθέμενο υ ανθρακικού άλατος	Μορφή προστιθέμενο υ ανθρακικού άλατος	Τρόπος προσθήκης	Ποσοστό καταβύθισης ψευδαργύρου (%)	Διηθησιμότητα	Δομή XRD στερεάς φάσης
1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	κορεσμένο διάλυμα	μετά τη σταθεροποίηση του pH	99,99	κακή	κρυσταλλική
2	NaHCO <sub>3</sub>	κορεσμένο διάλυμα	μετά τη σταθεροποίηση του pH	84,17	ικανοποιητική	κρυσταλλική
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	στερεά	0.86g/ 20min	99,99	πολύ καλή	κρυσταλλική
4	NaHCO <sub>3</sub>	στερεά	0.69g/ 20 min	87,42	άριστη	κρυσταλλική
5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	στερεά	0.93g/ 20min	98,77	πολύ καλή	κρυσταλλική

1. Η καταβύθιση του ψευδαργύρου, ως ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, είναι δυνατή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
2. Οι τιμές pH που διαμορφώνονται στο διάλυμα κατά την καταβύθιση του ψευδαργύρου, με την προσθήκη των ανθρακικών αλάτων, κυμαίνονται, περίπου, από 6.0 έως 7.5.
3. Η παροχή του ανθρακικού ανιόντος είναι ευκολότερο να γίνεται δια προσθήκης του άλατος σε στερεά μορφή παρά ως κορεσμένο διάλυμα. Παρατηρήθηκε ότι, στην πρώτη περίπτωση, τα παραγόμενα ιζήματα έχουν καλύτερη διηθησιμότητα, ενδεχομένως διότι κόκκοι ανθρακικού νατρίου δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης. Επιπλέον, είναι ευκολότερος και ο υπολογισμός της απαιτούμενης κατανάλωσης του ανθρακικού άλατος.
4. Τα υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης ψευδαργύρου επετεύχθησαν στις δοκιμές όπου χρησιμοποιήθηκε ανθρακικό νάτριο και ανθρακικό αμμώνιο, ανεξαρτήτως της μορφής (στερεάς

ή διαλύματος) με την οποία το άλας προστέθηκε στο διάλυμα. Αντίθετα στις δοκιμές, στις οποίες προστέθηκε όξινο ανθρακικό νάτριο, η ανάκτηση του ψευδαργύρου δεν ξεπέρασε το 90%. Η χαμηλότερη ανάκτηση του όξινου ανθρακικού άλατος δικαιολογείται από την ιδιότητα της όξινης ανθρακικής ρίζας να λειτουργεί και ως οξύ και ως βάση, δηλαδή από τις σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων (2), (4), (5) και (6) που δίνονται στο υποκεφάλαιο 2.3.5 του χημισμού των ανθρακικών αλάτων.

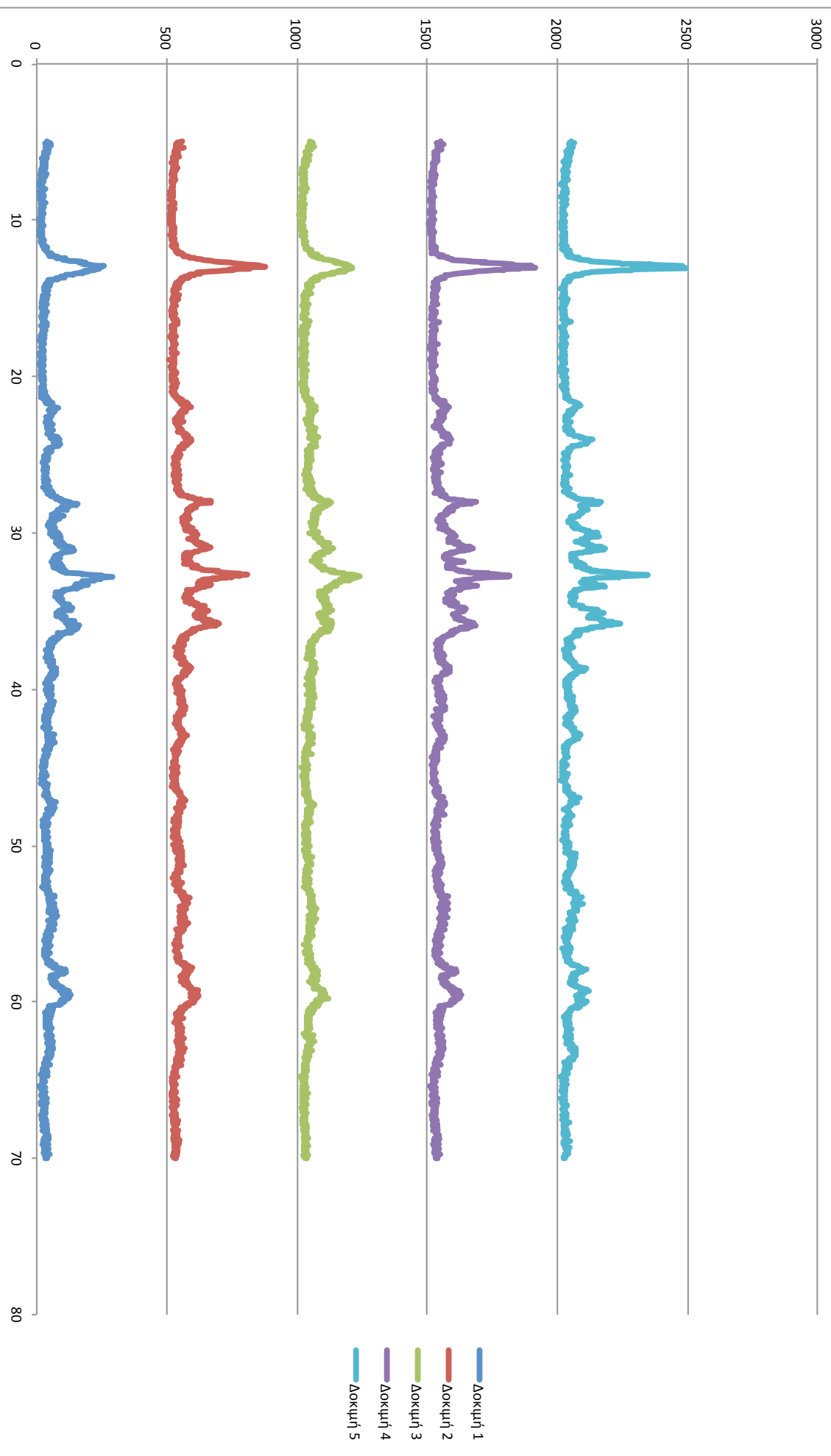
5. Όπως αναφέρθηκε στη παράγραφο 4.3, και όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.18, για την πλήρη ανάκτηση του ψευδαργύρου από το διάλυμα απαιτείται το 110% της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας του ανθρακικού νατρίου και το 150% της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας του ανθρακικού αμμωνίου. Αντίθετα, για την καταβύθιση του 90%, περίπου, του περιεχομένου ψευδαργύρου, απαιτείται το 200% της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας του όξινου ανθρακικού νατρίου. Έτσι λοιπόν, συμπεραίνεται πως το ανθρακικό νάτριο έχει τη χαμηλότερη κατανάλωση από τα τρία αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν.
6. Όπως φαίνεται και στο συγκριτικό Διάγραμμα 4.19, τα παραγόμενα ιζήματα έχουν την ίδια ορυκτολογική σύσταση, σε όλες τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στις προκαταρκτικές δοκιμές. Επιπλέον, όλα τα διαγράμματα XRD αναδεικνύουν την πτωχή κρυσταλλικότητα των ιζημάτων.

Όπως εκτέθηκε στα παραπάνω συμπεράσματα, τα άλατα του ανθρακικού νατρίου και του ανθρακικού αμμωνίου είναι το ίδιο αποτελεσματικά ως προς το ποσοστό καταβύθισης του ψευδαργύρου, ως ανθρακικού άλατος, και ως προς την κρυσταλλικότητα του παραγομένου ιζήματος. Όμως, το ανθρακικό αμμώνιο είναι ακριβότερο και από το ανθρακικό νάτριο και από το όξινο ανθρακικό νάτριο. Για αυτό τον λόγο δεν περιελήφθη στην περαιτέρω έρευνα για την καταβύθιση του ανθρακικού ψευδαργύρου. Όσον αφορά στο όξινο ανθρακικό νάτριο, αποφασίστηκε να μελετηθεί περαιτέρω παρά τη μικρότερη απόδοση στην καταβύθιση του ψευδαργύρου σε σχέση με το ανθρακικό νάτριο, διότι η διηθησιμότητα του παραγομένου ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου υπερέτερουσε των άλλων.



**Διάγραμμα 4.18:** Συγκριτικό διάγραμμα ανάκτησεων συναρτήσει του ποσοστού της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας του εκάστοτε αντιδραστήριου.

## ΧRD Προκαταρκτικών δοκιμών



**Διάγραμμα 4.19:** Σχηματικό διάγραμμα ακτινοδιαγραμμάτων περιθλαστικής ακτίνων Χ (XRD) προκαταρκτικών Δοκιμών

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>-ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ**

### **5.1 Εισαγωγή**

Μετά την ολοκλήρωση των προκαταρκτικών δοκιμών καταβύθισης και την ανάλυση των πειραματικών τους αποτελεσμάτων, εξήχθησαν τα πρώτα χρήσιμα συμπεράσματα, όπως εκτέθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στόχος της περαιτέρω έρευνας, η οποία περιγράφεται στο παρών κεφάλαιο, ήταν να απαντήσει στα παρακάτω ερωτήματα ως προς:

1. την επιλογή του καταλληλότερου άλατος εκ των δύο, ανθρακικού νατρίου και όξινου ανθρακικού νατρίου
2. την αναγκαιότητα προσθήκης στο διάλυμα φύτρων ανθρακικού ψευδαργύρου, ως πυρήνων κρυστάλλωσης και τον προσδιορισμό της ελάχιστης απαιτούμενης συγκέντρωσης τους
3. την κινητική της καταβύθισης και τον προσδιορισμό του ελάχιστου απαιτούμενου χρόνου
4. την ποιότητα του παραγομένου ιζήματος
5. τη χρήση διαλυμάτων ψευδαργύρου υψηλότερης περιεκτικότητας από τα ήδη χρησιμοποιηθέντα

### **5.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμών**

Στο στάδιο αυτό της έρευνας πραγματοποιήθηκαν συνολικά δέκα δοκιμές, με πειραματικά χαρακτηριστικά που φαίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 5.1

#### **5.2.1 Παρασκευή συνθετικού διαλύματος θειικού ψευδαργύρου**

Σε όλες τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν 400ml συνθετικού διαλύματος θειικού ψευδαργύρου γνωστής συγκέντρωσης σε ψευδάργυρο, ανάλογα με το είδος της δοκιμής. Η παρασκευή του συνθετικού διαλύματος έγινε με τον τρόπο που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 4.2.1.

**Πίνακας 5.1: Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών καταβόθισης**

Δοκιμή	Είδος προστιθέμενου άλατος	Συγκέντρωση διαλύματος σε ψευδάργυρο (g/l)	Διάρκεια (min)	Στοιχειομετρικός κός απαιτούμενη ποσότητα ανθρακικού άλατος (%)	Αντίστοιχη ποσότητα άλατος (g)	Ρυθμός προσθήκης άλατος στο διάλυμα (g/20min)	Προσθήκη μάζας φύτρων (%)
6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	180	110	4.27	μεμιάς	-
7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	100	110	4.27	0.86g/ 20min	10%
8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	100	110	4.27	0.86g/ 20min	20%
9	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	180	110	4.27	0.48g/ 20min	20%
10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	180	110	4.27	μεμιάς	20%
11	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	180	110	5.78	0.65g/ 20min	20%
12	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	180	110	11.55	1.28g/ 20min	20%
13	NaHCO <sub>3</sub>	6	180	110	3.4	μεμιάς	20%
14	NaHCO <sub>3</sub>	6	240	110	3.4	0.57g/ 20min	20%
15	NaHCO <sub>3</sub>	6	420	110	3.4	0.57g/ 20min- για 240min	20%



## 5.2.2 Πειραματική διαδικασία

Οι δοκιμές καταβύθισης έγιναν με τον τρόπο που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 3.3 και χωρίς επανάληψη. Παράμετροι, με σταθερές τιμές σε όλες τις δοκιμές καταβύθισης ήταν:

α. Θερμοκρασία: 25°C

β. Ταχύτητα ανάδευσης: 410 rpm

Η ποσότητα του ανθρακικού άλατος, που αντιστοιχούσε στο 110% της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας, προσετίθετο είτε ολόκληρη εξαρχής είτε με δόσεις ανά 20 λεπτά

Ως διάρκεια δοκιμής (min) εννοείται ο χρόνος παραμονής του διαλύματος σε ανάδευση από τη στιγμή της πρώτης προσθήκης του ανθρακικού άλατος και δεν ταυτίζεται απαραίτητως με τον χρόνο που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση.

## 5.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

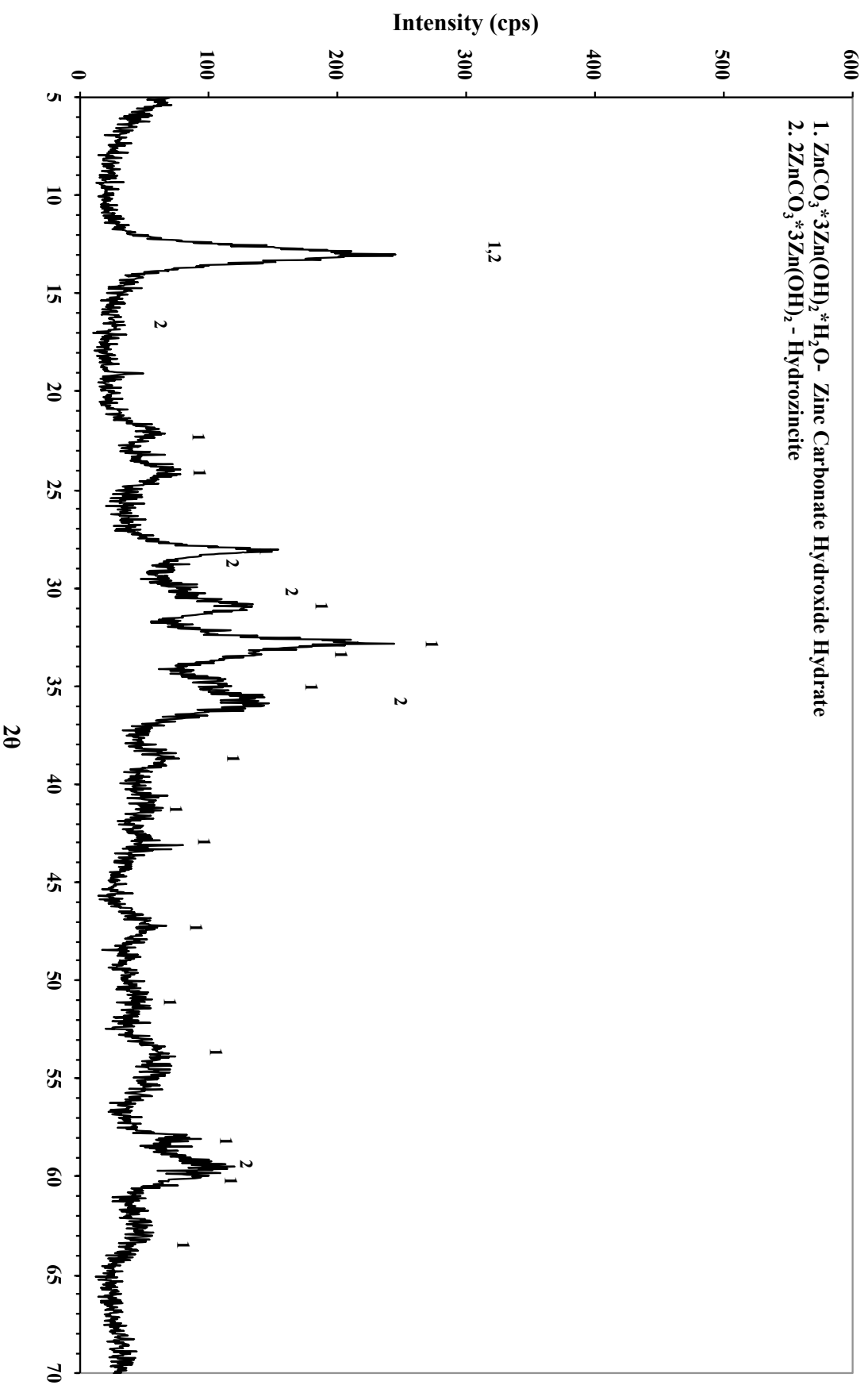
### Δοκιμή 6

Κατά τη Δοκιμή 6 ζυγίστηκαν, περίπου, 4.27g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, τα οποία προστέθηκαν μεμιάς στο διάλυμα.

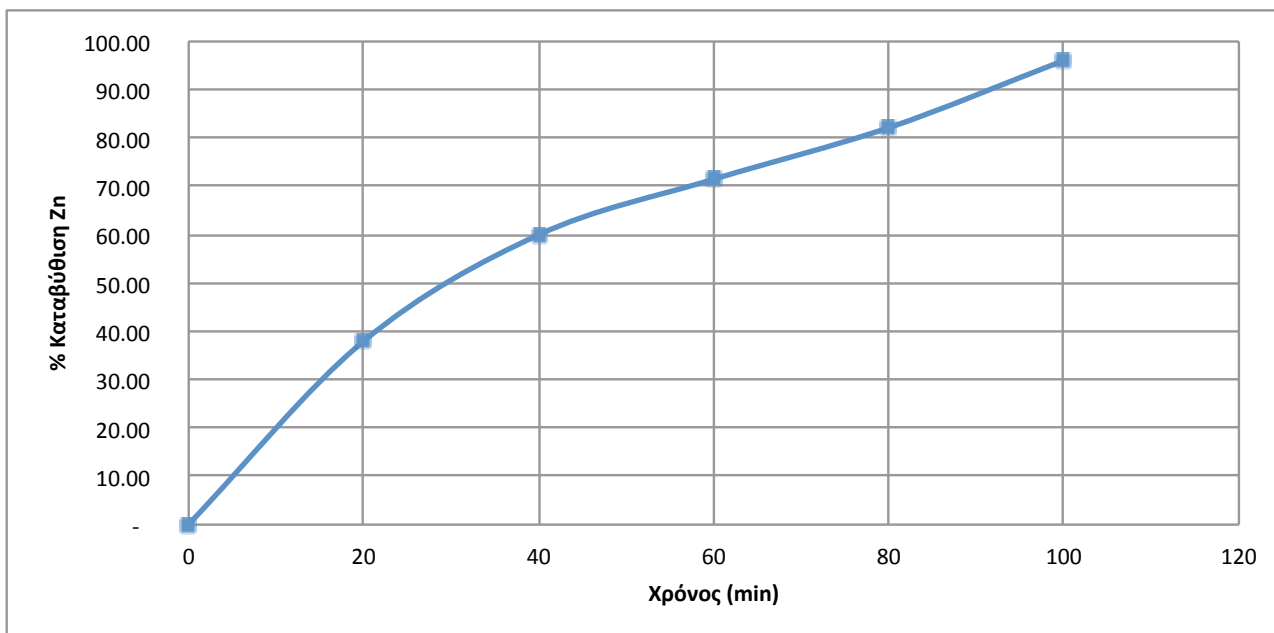
Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της Δοκιμής 6, όπως μετρήθηκαν από τα αναλυτικά όργανα, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το Διάγραμμα 5.1 δείχνει την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος και το Διάγραμμα 5.2 την επί τοις εκατό καταβύθιση του ψευδαργύρου συναρτήσει με το χρόνο.

**Πίνακας 5.2: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 6**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρκεια (min)
Αρχικό	5,9	6000	0,00	0
1	6,6	692	88,47	60
2	6,7	262	95,63	120
3	6,8	125	97,92	180



*Διάγραμμα 5.1: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) ιζηματοσ Δοκιμής 6*



*Διάγραμμα 5.2: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 6*

### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 6

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 6 ήταν όχι απλώς δυνατή αλλά και αποτελεσματική. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 97.92%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.2 και στο Διάγραμμα 5.2.

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.1, έδειξε ότι το ιζήμα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν κακή. Αυτό αποδίδεται στην πτωχή κρυσταλλικότητα του ιζήματος, η οποία πιστοποιείται και από τον αυξημένο όγκο σε σχέση με τη μάζα του.

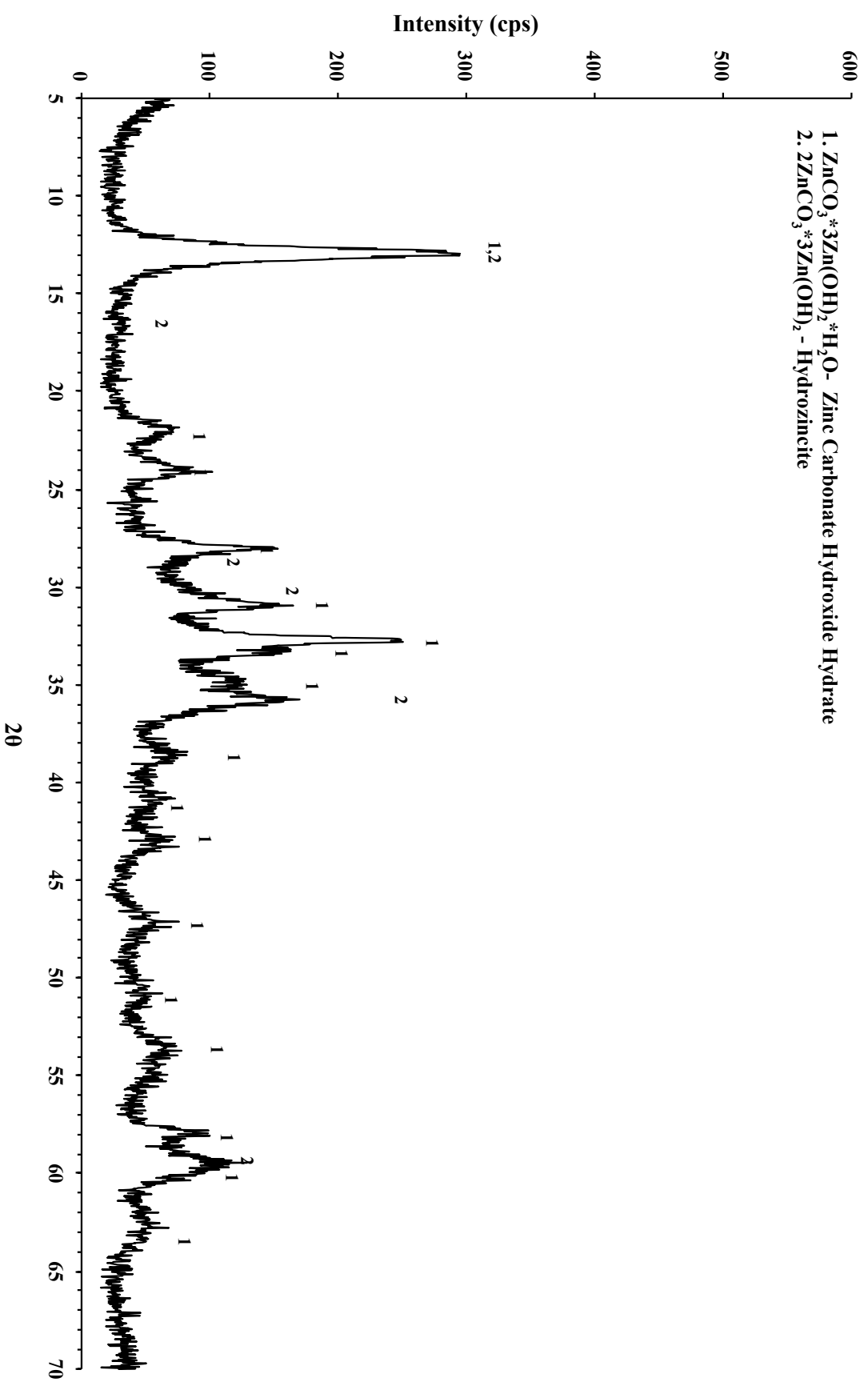
## Δοκιμή 7

Κατά τη Δοκιμή 7 ζυγίστηκαν, περίπου, 4.27g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, τα οποία προστέθηκαν στο διάλυμα σε πέντε ισόποσες δόσεις των 0.86g ανά 20 min. Στο διάλυμα προστέθηκαν επίσης 0.46g βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου 2ZnCO<sub>3</sub> × 3Zn(OH)<sub>2</sub>, ως φύτρα, ποσότητα που αντιστοιχούσε στο 10% του βάρους του ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, της καταβύθισης θεωρουμένης ως ποσοτικής.

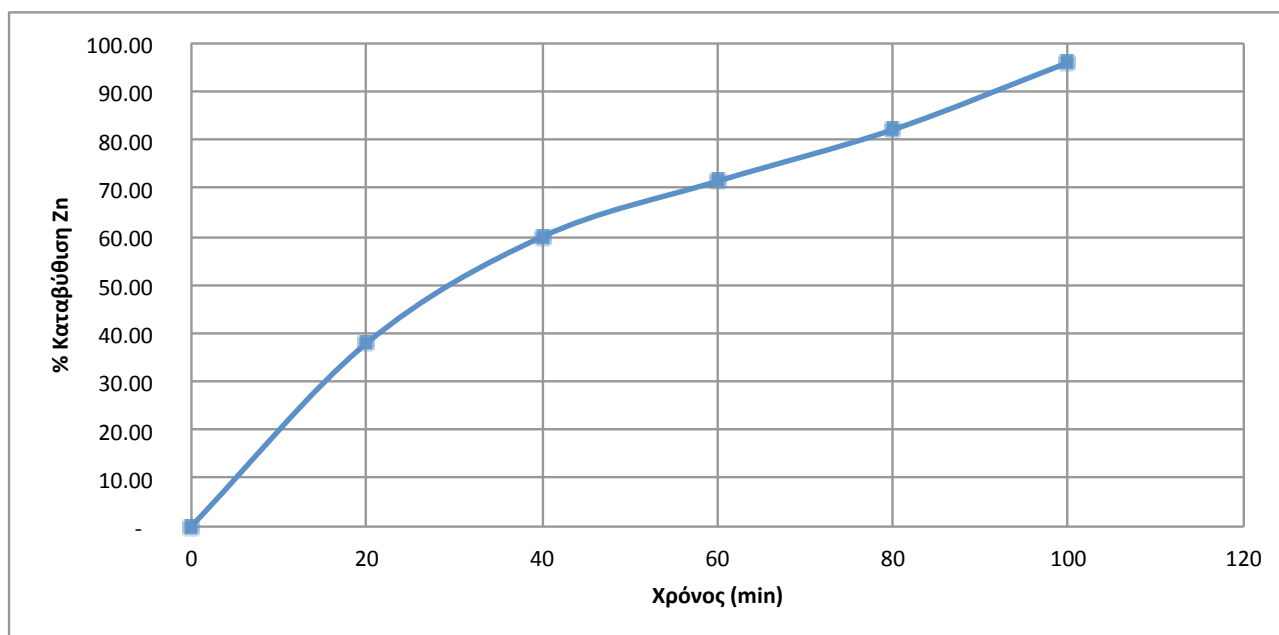
Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της Δοκιμής 6, όπως μετρήθηκαν από τα αναλυτικά όργανα, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το Διάγραμμα 5.3 δείχνει την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος και το Διάγραμμα 5.4 την επι τοις εκατό καταβύθιση του ψευδαργύρου συναρτήσει με το χρόνο.

**Πίνακας 5.3: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 7**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρκεια (min)
Αρχικό	5,9	6000	0,00	0
1	6,5	3720	38,00	20
2	6,5	2400	60,00	40
3	6,5	1710	71,50	60
4	6,5	1070	82,17	80
5	6,5	235	96,08	100



*Διάγραμμα 5.3: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) ιζηματοσ Δοκιμής 7*



*Διάγραμμα 5.4: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 7*

### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 7

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 7 ήταν όχι απλώς δυνατή αλλά και αποτελεσματική. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 96.08%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.3 και στο Διάγραμμα 5.4.

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.3, έδειξε ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν καλή.

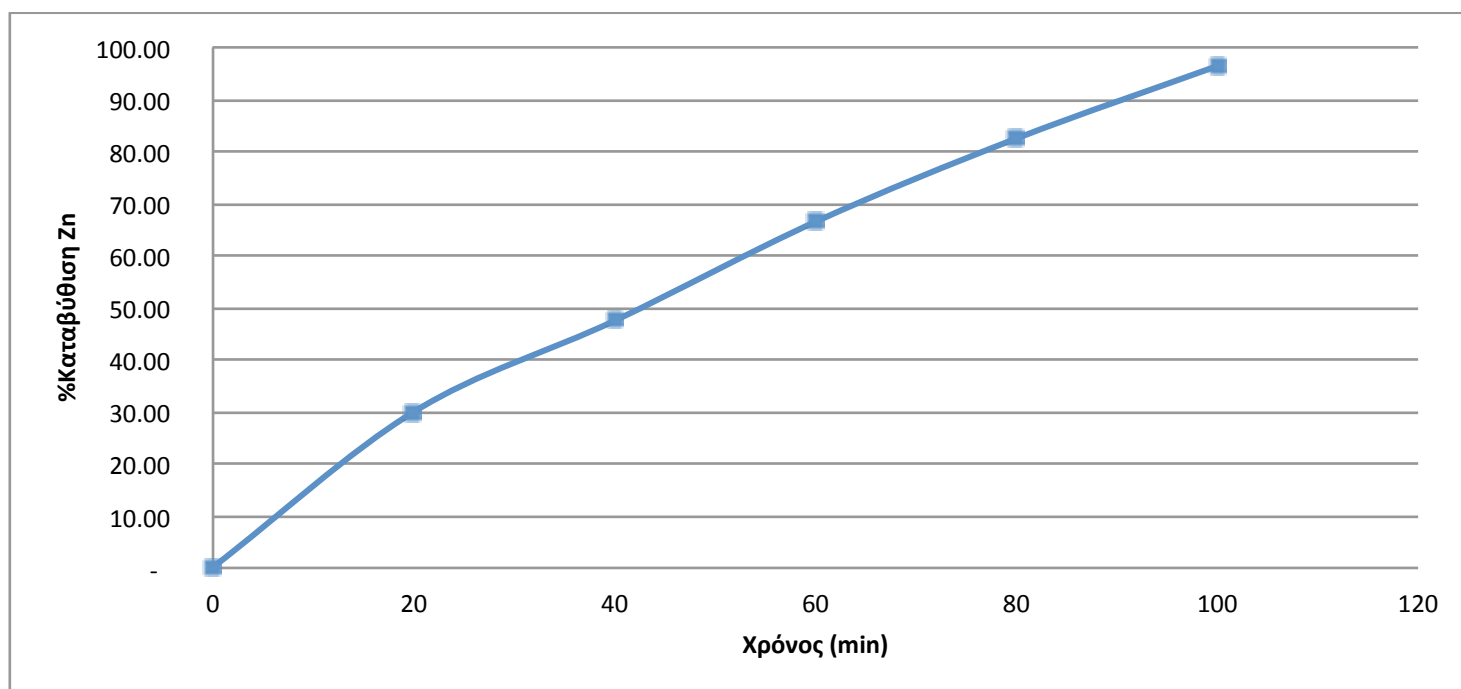
### Δοκιμή 8

Κατά τη Δοκιμή 8 ζυγίστηκαν, περίπου, 4.27g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , τα οποία προστέθηκαν στο διάλυμα σε πέντε ισόποσες δόσεις των 0.86g ανά 20 min. Στο διάλυμα προστέθηκαν επίσης 0.92g βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου  $2\text{ZnCO}_3 \times 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , ως φύτρα, ποσότητα που αντιστοιχούσε στο 20% του βάρους του ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, της καταβύθισης θεωρουμένης ως ποσοτικής.

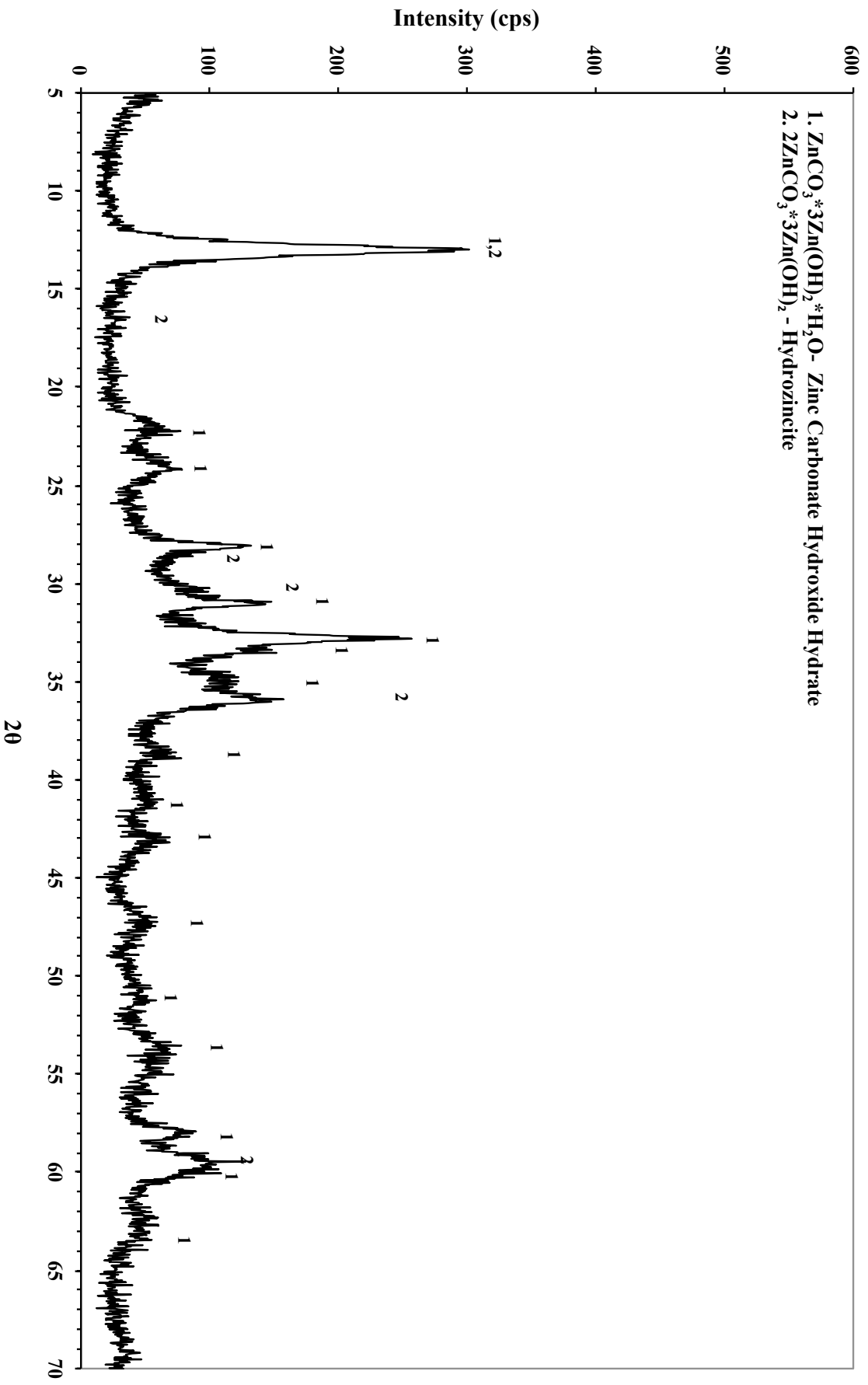
Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της Δοκιμής 6, όπως μετρήθηκαν από τα αναλυτικά όργανα, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το Διάγραμμα 5.5 δείχνει την επι τοις εκατό καταβύθιση του ψευδαργύρου συναρτήσει με το χρόνο και το Διάγραμμα 5.6 την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος.

**Πίνακας 5.4: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 8**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρκεια (min)
Αρχικό	5,9	6000	0,00	0
1	6,2	4200	30,00	20
2	6,2	3150	47,50	40
3	6,4	2010	66,50	60
4	6,4	1050	82,50	80
5	6,5	215	96,42	100



*Διάγραμμα 5.5: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 8*



*Διάγραμμα 5.6: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασμετρίας ακτίνων Χ (XRD) ιζηματος Δοκιμής 8*



### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 8

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 8 ήταν όχι απλώς δυνατή αλλά και αποτελεσματική. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 96.42%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.4 και στο Διάγραμμα 5.5.

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.6, έδειξε ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν καλή.

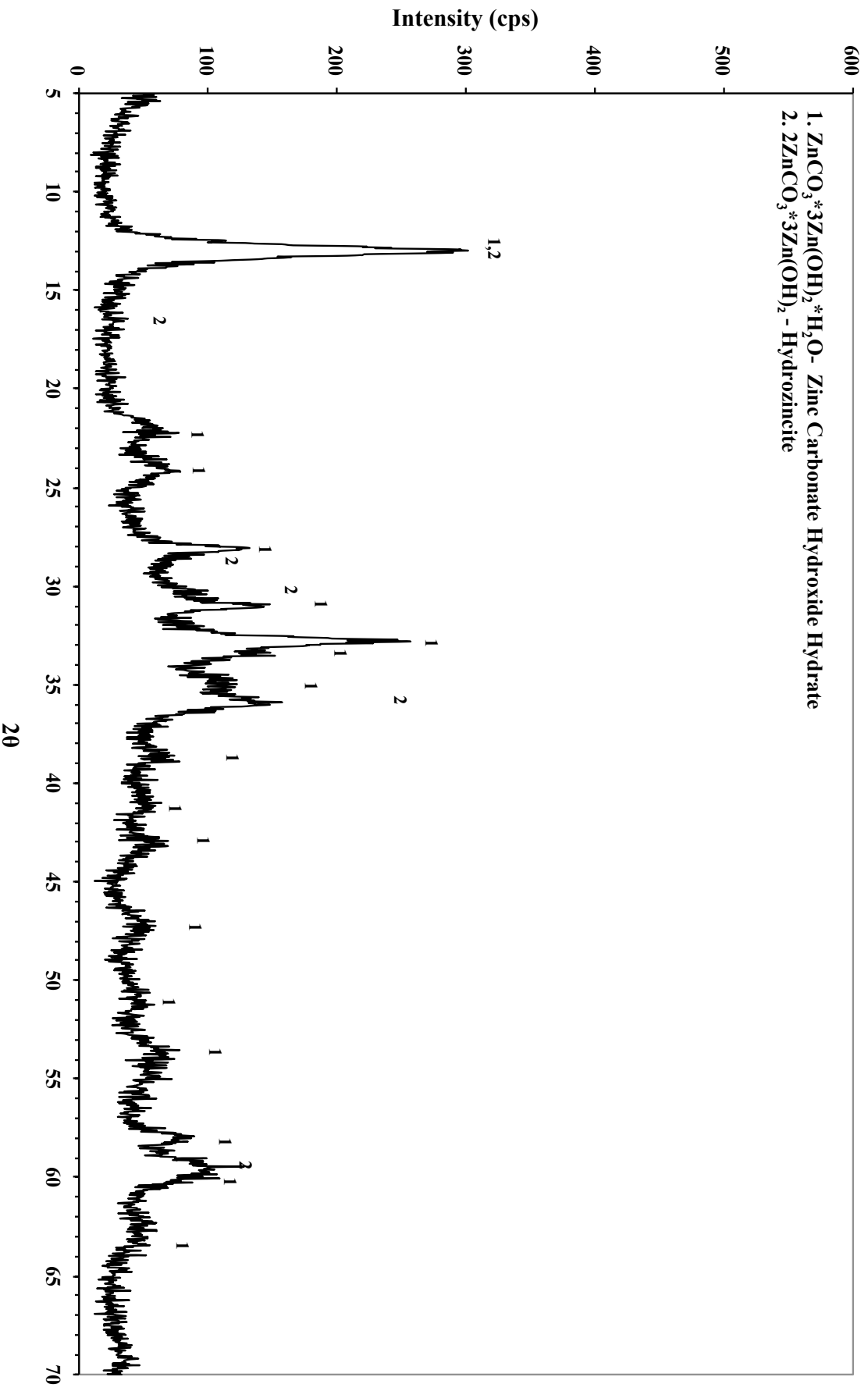
### Δοκιμή 9

Κατά τη Δοκιμή 9 ζυγίστηκαν, περίπου, 4.27g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , τα οποία προστέθηκαν στο διάλυμα σε εννέα ισόποσες δόσεις των 0.48g ανά 20 min. Στο διάλυμα προστέθηκαν επίσης 0.92g βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου  $2\text{ZnCO}_3 \times 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , ως φύτρα, ποσότητα που αντιστοιχούσε στο 20% του βάρους του ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, της καταβύθισης θεωρουμένης ως ποσοτικής.

Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της Δοκιμής 9, όπως μετρήθηκαν από τα αναλυτικά όργανα, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το Διάγραμμα 5.7 δείχνει την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος και το Διάγραμμα 5.8 την επι τοις εκατό καταβύθιση του ψευδαργύρου συναρτήσει με το χρόνο.

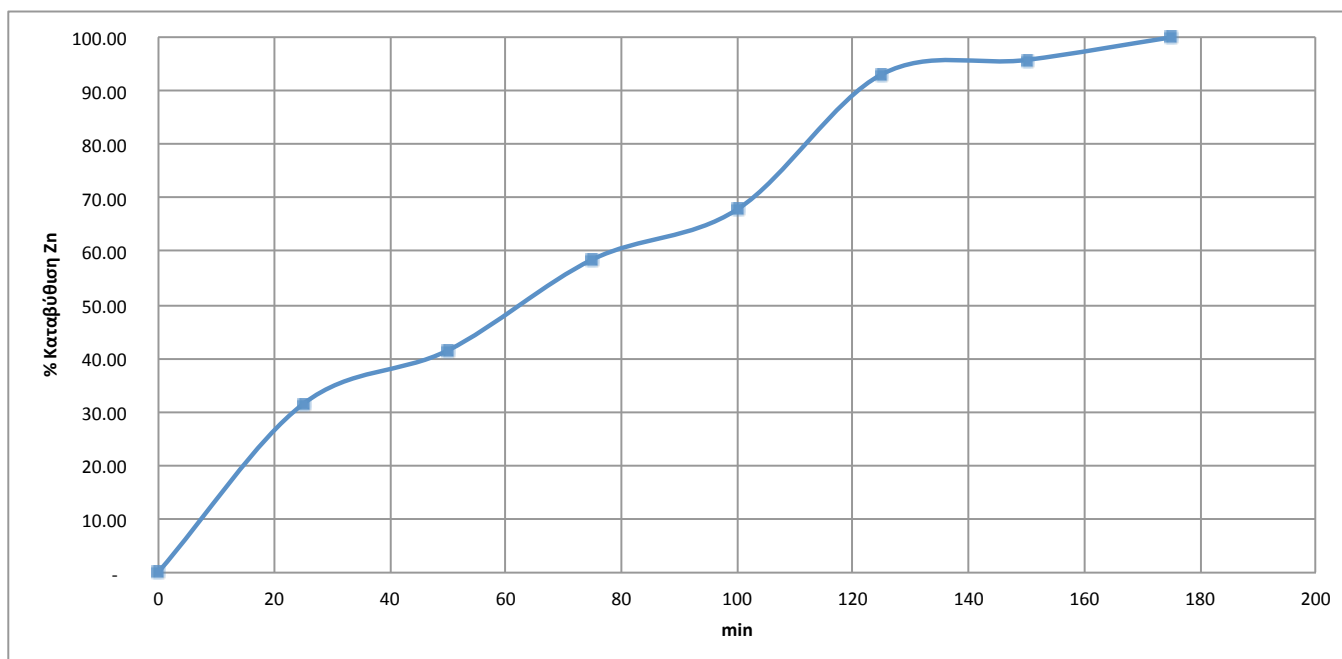
**Πίνακας 5.5: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 9**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρκεια (min)
Αρχικό	5,9	6000	0,00	0
1	6,1	4110	31,50	20
2	6,2	3510	41,50	40
3	6,2	2490	58,50	60
4	6,3	1930	67,83	80
5	6,4	1320	78,00	100
6	6,5	915	84,75	120
7	6,6	420	93,00	140
8	7,3	255	95,75	160
9	9,1	1,6	99,97	180



1.  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - Zinc Carbonate Hydroxide Hydrate  
2.  $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  - Hydrozincite

*Διάγραμμα 5.7: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) ιζηματοσ Δοκιμής 9*



*Διάγραμμα 5.8: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 9*

### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 9

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 9 ήταν όχι απλώς δυνατή αλλά και αποτελεσματική. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 99.97%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.5 και στο Διάγραμμα 5.8.

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.7, έδειξε ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν πολύ καλή.

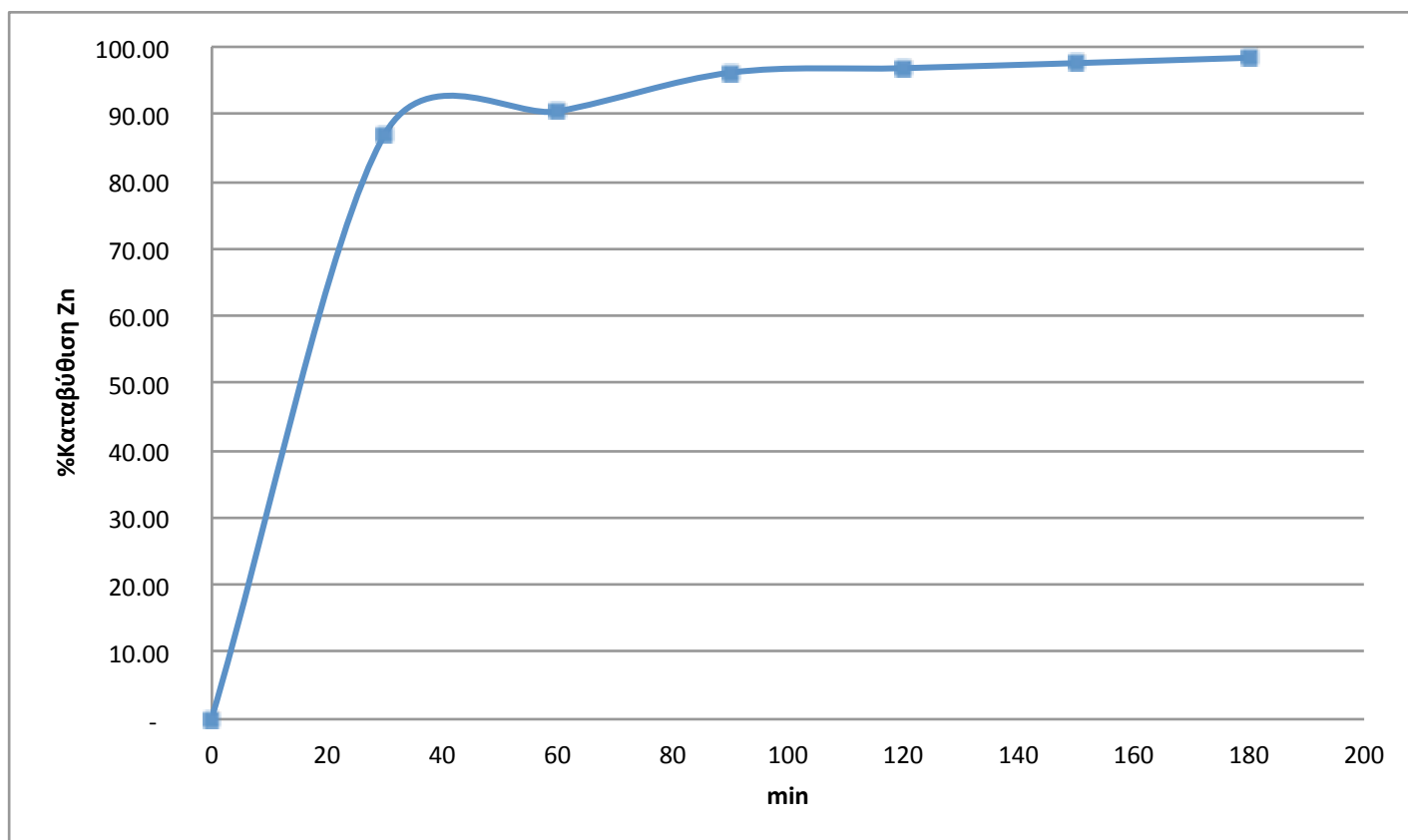
### Δοκιμή 10

Κατά τη Δοκιμή 10 ζυγίστηκαν, περίπου, 4.27g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , τα οποία προστέθηκαν μεμιάς στο διάλυμα. Στο διάλυμα προστέθηκαν επίσης 0.92g βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου  $2\text{ZnCO}_3 \times 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , ως φύτρα, ποσότητα που αντιστοιχούσε στο 20% του βάρους του ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, της καταβύθισης θεωρουμένης ως ποσοτικής.

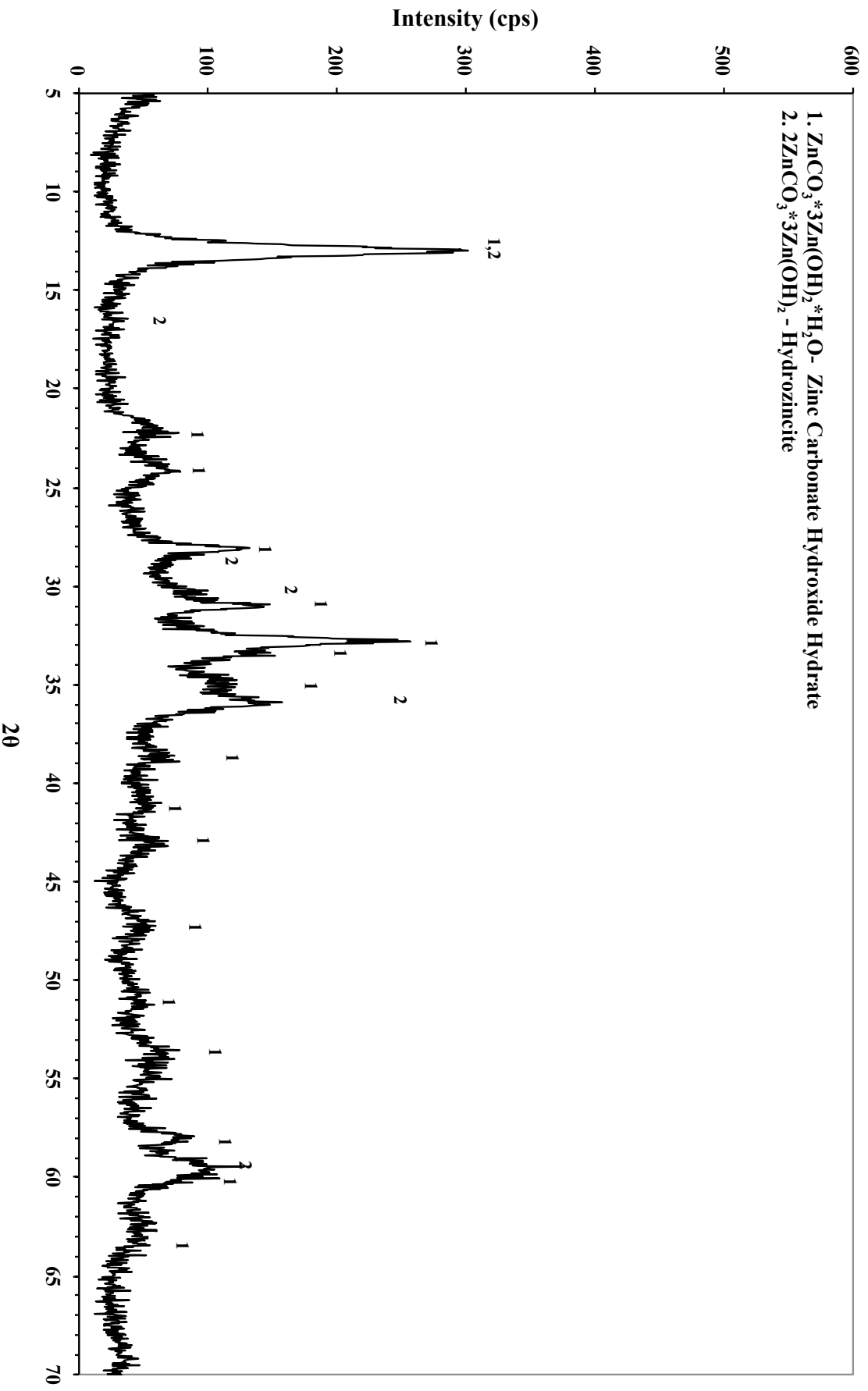
Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της Δοκιμής 10, όπως μετρήθηκαν από τα αναλυτικά όργανα, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το Διάγραμμα 5.9 δείχνει την επιτοίς εκατό καταβύθιση του ψευδαργύρου συναρτήσει με τον χρόνο και το ο Διάγραμμα 5.10 την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος.

**Πίνακας 5.6: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 10**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρκεια (min)
Αρχικό	5,9	6000	0,00	0
1	6,1	780	87,00	30
2	6,2	575	90,42	60
3	6,2	230	96,17	90
4	6,3	190	96,83	120
5	6,5	145	97,58	150
6	6,6	97	98,38	180



*Διάγραμμα 5.9: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 10*



*Διάγραμμα 5.10: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) ιζηματος Δοκιμής 10*

### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 10

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 10 ήταν όχι απλώς δυνατή αλλά και αποτελεσματική. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 98.38%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.5 και στο Διάγραμμα 5.9.

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.10, έδειξε ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν πολύ καλή.

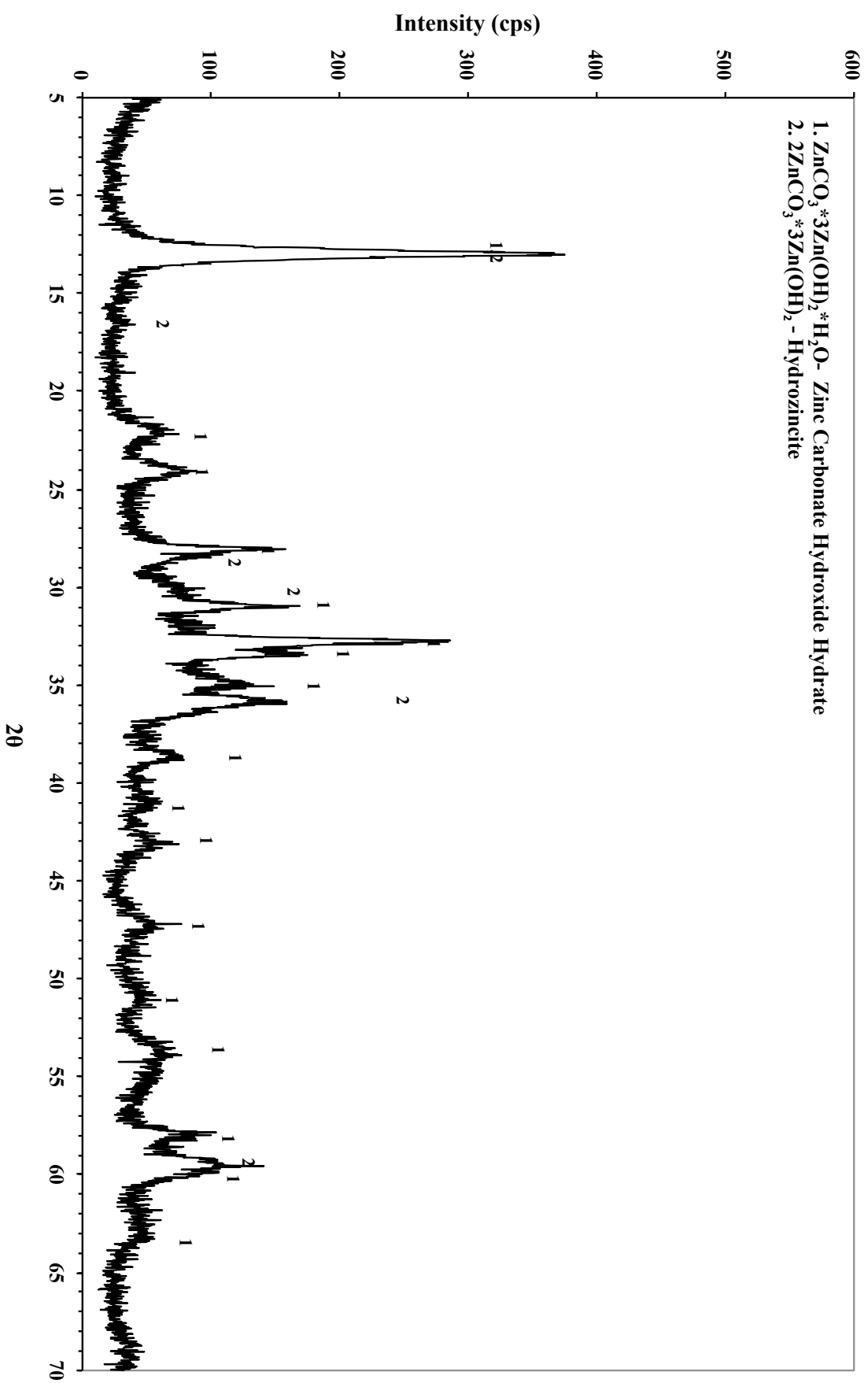
### Δοκιμή 11

Κατά τη Δοκιμή 11 ζυγίστηκαν, περίπου, 5.78g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , τα οποία προστέθηκαν στο διάλυμα, με συγκέντρωση σε ψευδάργυρο 20g/l, σε εννέα ισόποσες δόσεις των 0.65g ανά 20 min. Στο διάλυμα προστέθηκαν επίσης 1.25g βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου  $2\text{ZnCO}_3 \times 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , ως φύτρα, ποσότητα που αντιστοιχούσε στο 20% του βάρους του ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, της καταβύθισης θεωρουμένης ως ποσοτικής.

Στον Πίνακα 5.7 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της Δοκιμής 11, όπως μετρήθηκαν από τα αναλυτικά όργανα, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το Διάγραμμα 5.11 δείχνει την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος και το Διάγραμμα 5.12 την επι τοις εκατό καταβύθιση του ψευδαργύρου συναρτήσει με το χρόνο.

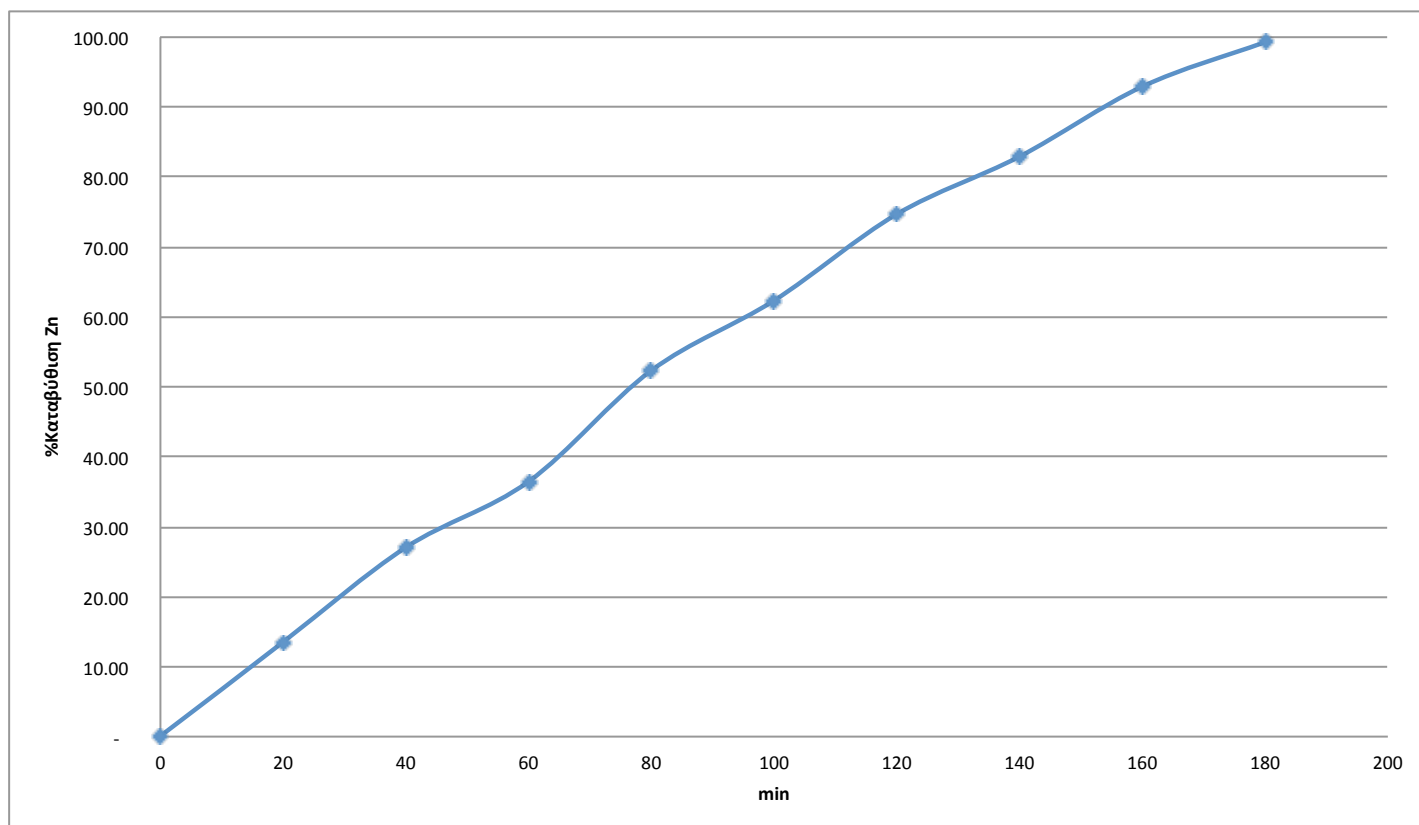
**Πίνακας 5.7: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 11**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση $[\text{Zn}^{2+}]$ mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρκεια (min)
Αρχικό	5,9	17000	0,00	0
1	6,1	14700	13,53	20
2	6,2	12400	27,06	40
3	6,2	10800	36,47	60
4	6,3	8100	52,35	80
5	6,4	6400	62,35	100
6	6,5	4300	74,71	120
7	6,6	2900	82,94	140
8	7,3	1200	92,94	160
9	7,5	120	99,29	180



1. ZnCO<sub>3</sub>\*3Zn(OH)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O- Zinc Carbonate Hydroxide Hydrate  
 2. 2ZnCO<sub>3</sub>\*3Zn(OH)<sub>2</sub> - Hydrozincite

*Διάγραμμα 5.12: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) ιζηματος Δοκιμής ΙΙ*



*Διάγραμμα 5.12: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 11*

### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 11

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 11 ήταν όχι απλώς δυνατή αλλά και αποτελεσματική. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 99.29%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.7 και στο Διάγραμμα 5.12.

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.11, έδειξε ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν πολύ καλή.



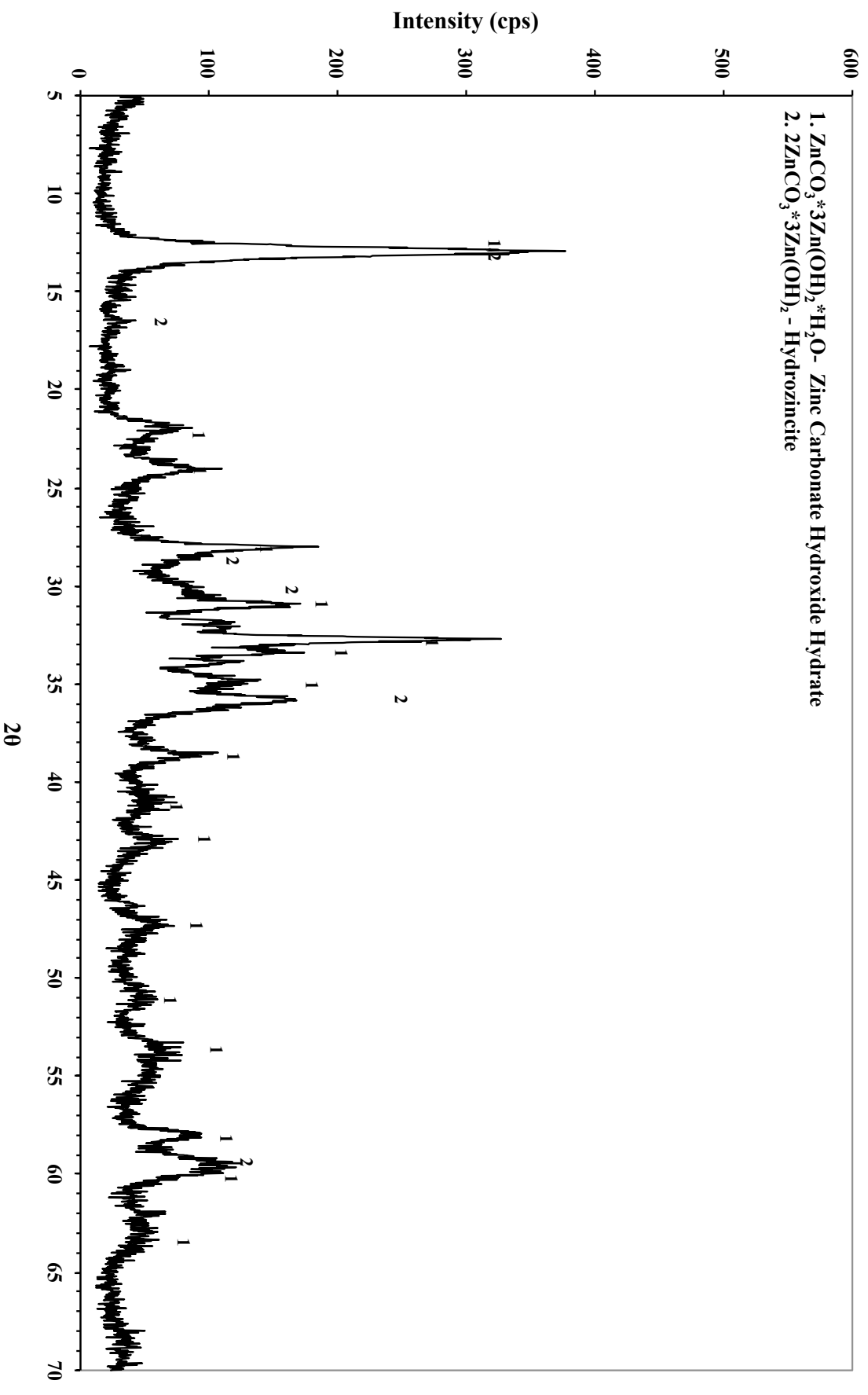
## Δοκιμή 12

Κατά τη Δοκιμή 12 ζυγίστηκαν, περίπου, 11.55g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, τα οποία προστέθηκαν στο διάλυμα, με συγκέντρωση σε ψευδάργυρο 40g/l, σε 9 ισόποσες δόσεις των 1.28g ανά 20 min. Στο διάλυμα προστέθηκαν επίσης 2.48g βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου 2ZnCO<sub>3</sub> × 3Zn(OH)<sub>2</sub>, ως φύτρα, ποσότητα που αντιστοιχούσε στο 20% του βάρους του ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, της καταβύθισης θεωρουμένης ως ποσοτικής.

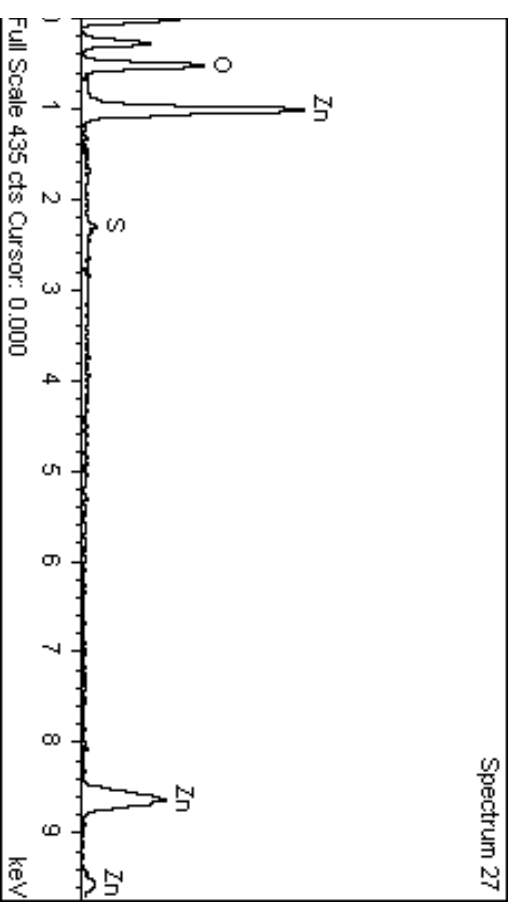
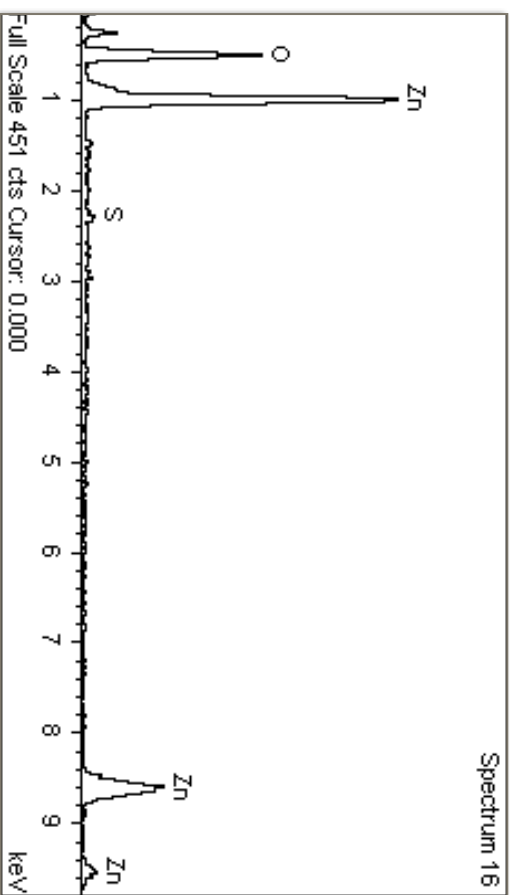
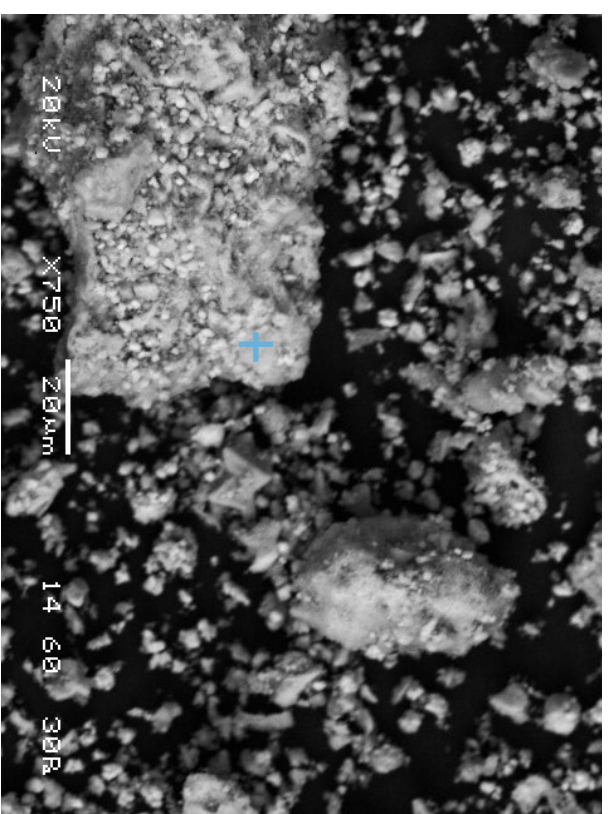
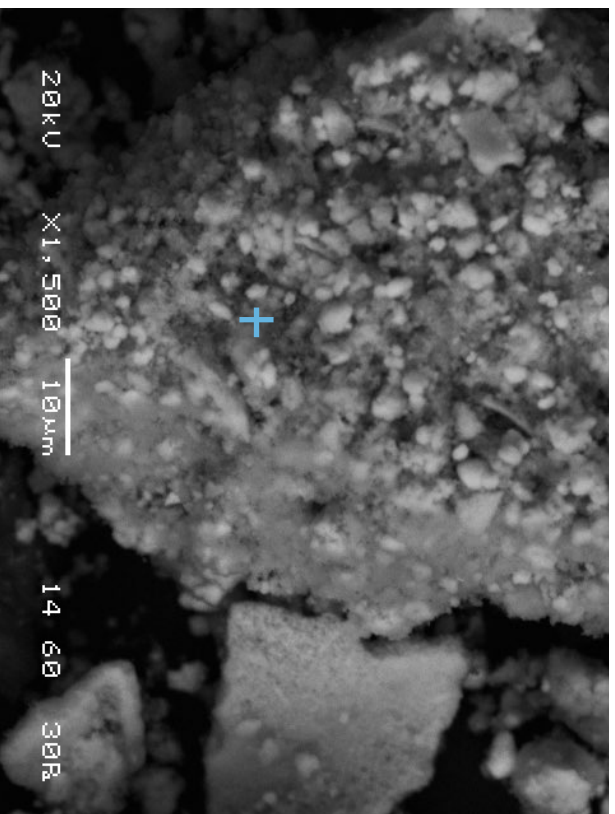
Στον Πίνακα 5.8 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της Δοκιμής 12, όπως μετρήθηκαν από τα αναλυτικά όργανα, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το Διάγραμμα 5.13 δείχνει την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος και το Διάγραμμα 5.14 την επι τοις εκατό καταβύθιση του ψευδαργύρου συναρτήσει με το χρόνο. Οι Εικόνες 5.1 και 5.2 δείχνουν συσσωματώματα κρυστάλλων ανθρακικού ψευδαργύρου του παραγόμενου ιζήματος και οι Εικόνες 5.3 και 5.4 την ανάπτυξη των κρυστάλλων του παραγόμενου ιζήματος, όπως προέκυψαν ύστερα από τη μικροσκοπική παρατήρηση σε SEM και TEM αντίστοιχα

**Πίνακας 5.8: Πειραματικά δεδομένα δοκιμής 12**

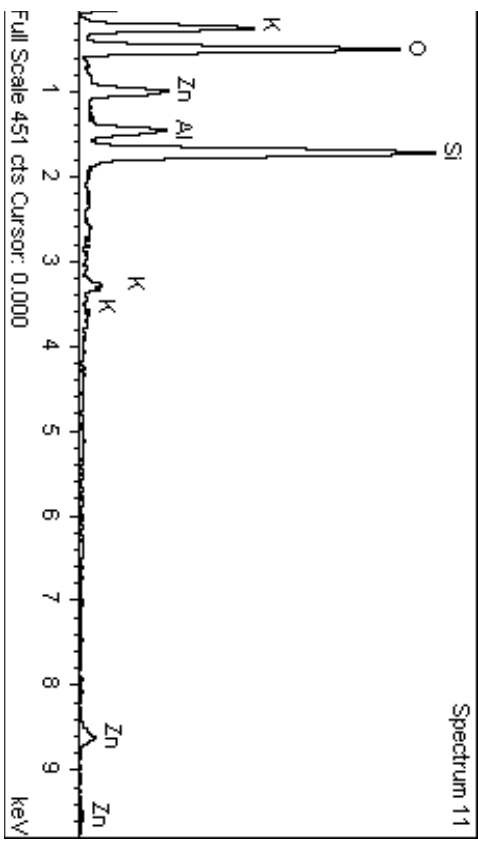
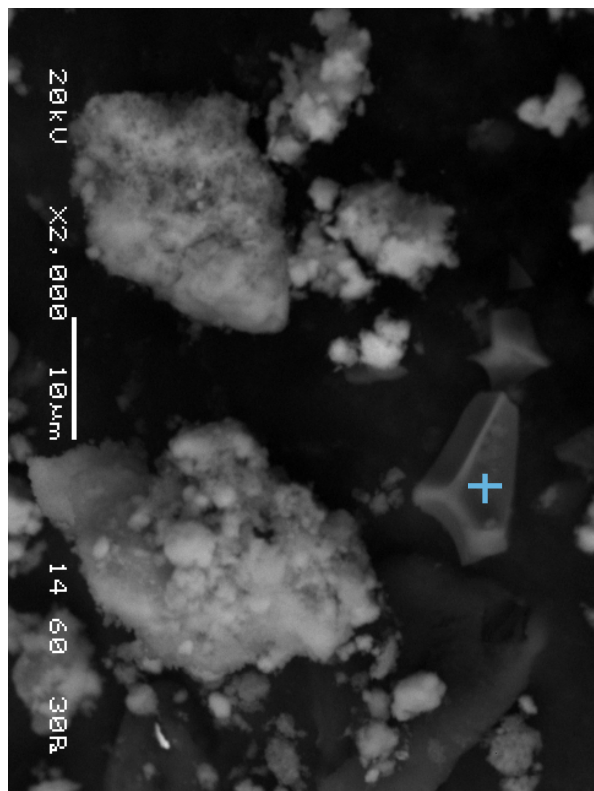
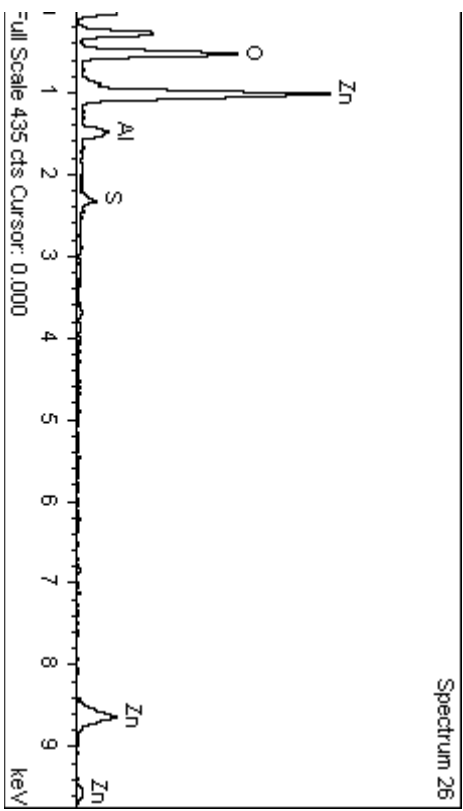
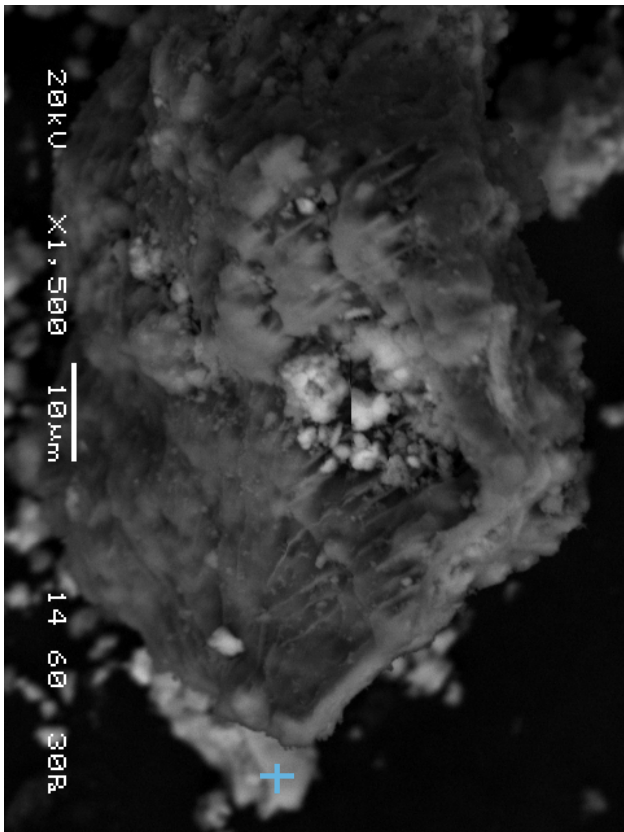
Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρκεια (min)
Αρχικό	5,9	37000	0,00	0
1	6,1	28200	23,78	20
2	6,2	23200	37,30	40
3	6,2	21000	43,24	60
4	6,3	17000	54,05	80
5	6,4	13950	62,30	100
6	6,5	9600	74,05	120
7	6,6	5700	84,59	140
8	7,3	2200	94,05	160
9	7,5	335	99,09	180



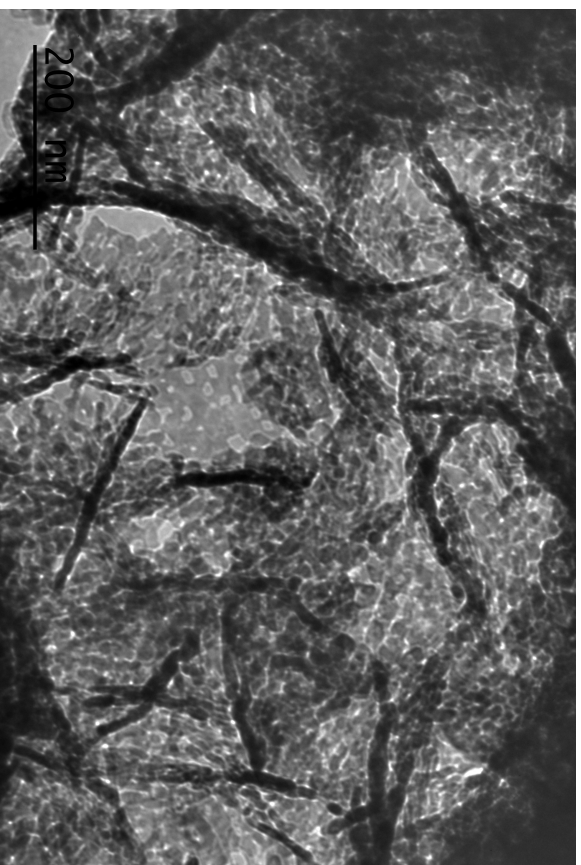
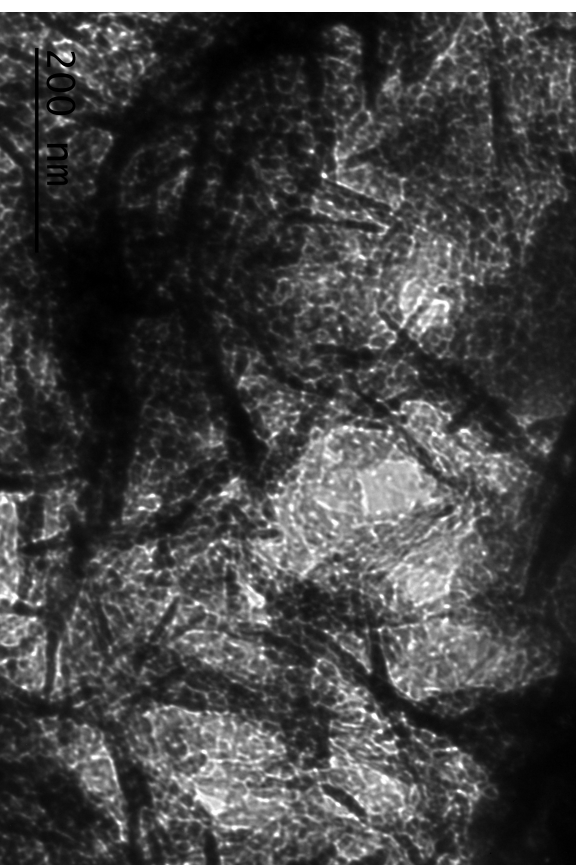
Διάγραμμα 5.13: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) ιζήματος Δοκιμής 12



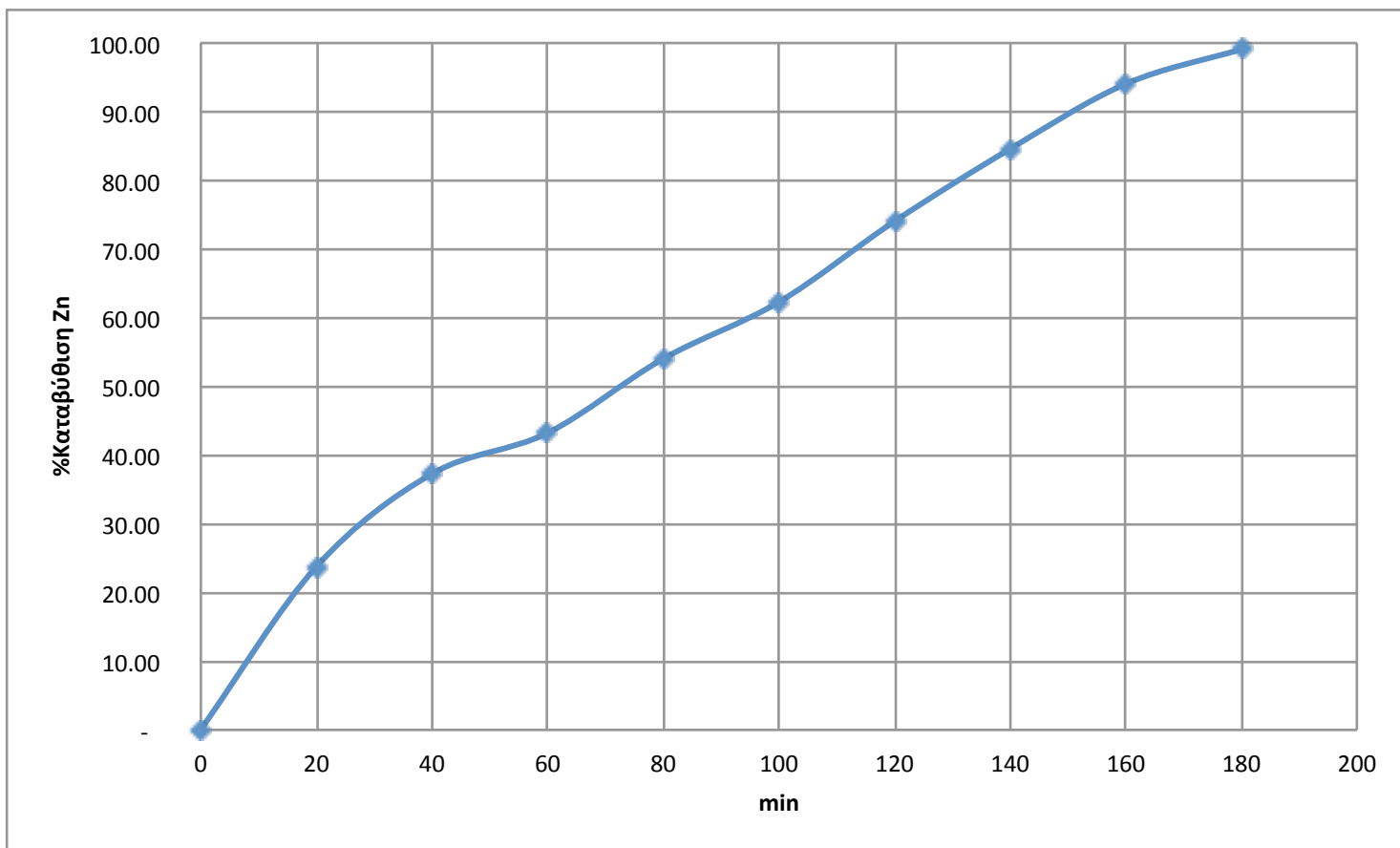
*Εικόνες 5.1&5.2: Συσσωματώματα μικροκρυστάλλων ανθρακικού ψευδαργύρου ίζηματος Δοκίμης 12. Ανάλυση συγκεκριμένων σημείων*



*Εικόνες 5.3&5.4: Στοιχειοανάλυση μικροσκοπιδίων ανθρακικό ψευδαργύρου ιζηματογενούς Δοκίμης 12. Ανάλυση συγκεκριμένων σημείων*



*Εικόνες 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9: Ανάπτυξη κρυστάλλων ιζηματος Δοκιμής 12*



*Διάγραμμα 5.14: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 12*

### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 12

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 12 ήταν όχι απλώς δυνατή αλλά και αποτελεσματική. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 99.09%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.8 και στο Διάγραμμα 5.14.

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.13, έδειξε ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν πολύ καλή.

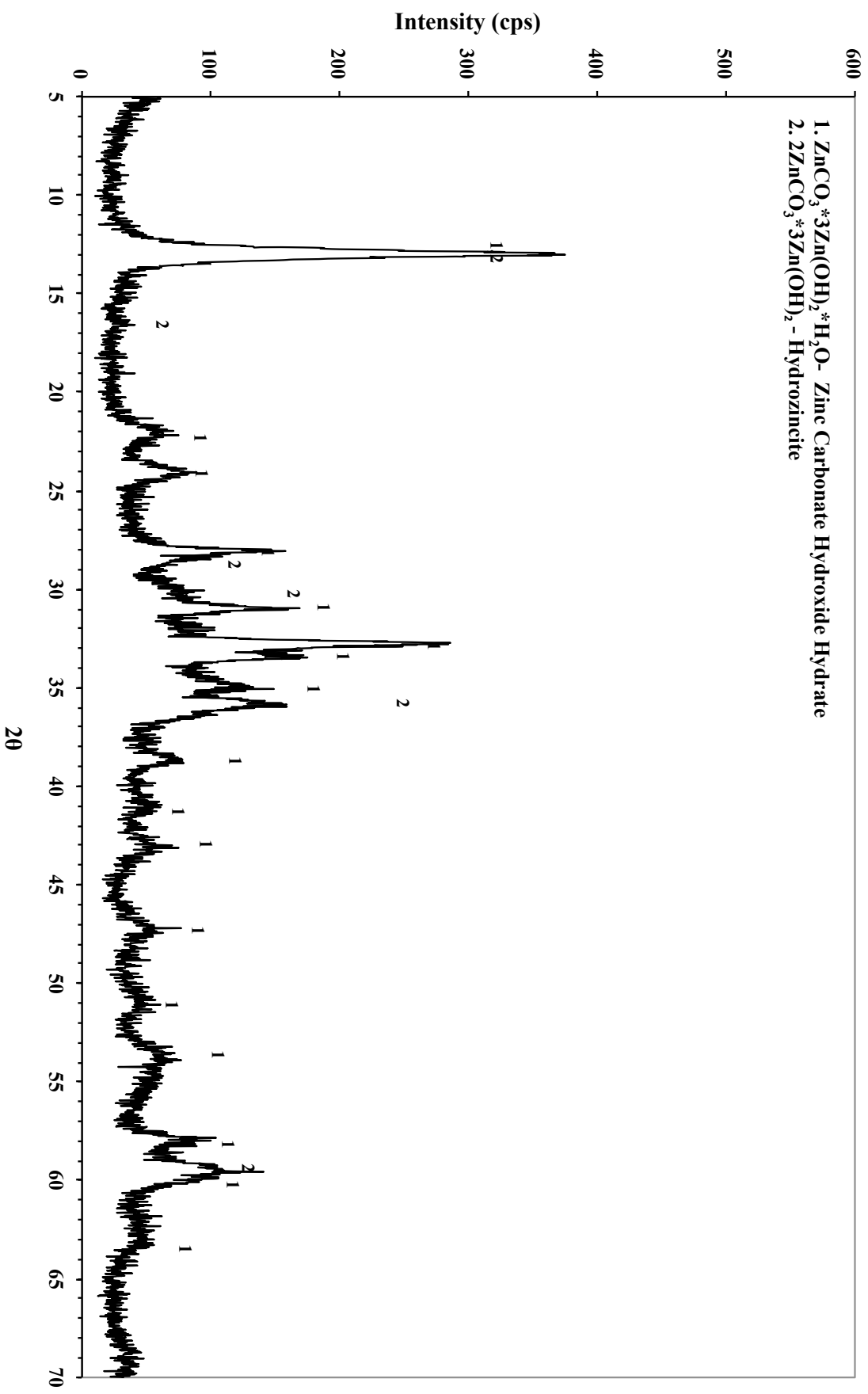
### Δοκιμή 13

Κατά τη Δοκιμή 13 ζυγίστηκαν, περίπου, 3.4g NaHCO<sub>3</sub>, τα οποία προστέθηκαν μεμιάς στο διάλυμα. Στο διάλυμα προστέθηκαν επίσης 0.92g βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου 2ZnCO<sub>3</sub> × 3Zn(OH)<sub>2</sub>, ως φύτρα, ποσότητα που αντιστοιχούσε στο 20% του βάρους του ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, της καταβύθισης θεωρουμένης ως ποσοτικής.

Στον Πίνακα 5.9 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της Δοκιμής 13, όπως μετρήθηκαν από τα αναλυτικά όργανα, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το Διάγραμμα 5.15 δείχνει την την επι τοις εκατό καταβύθιση του ψευδαργύρου συναρτήσει με τον χρόνο και το ο Διάγραμμα 5.16 την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος.

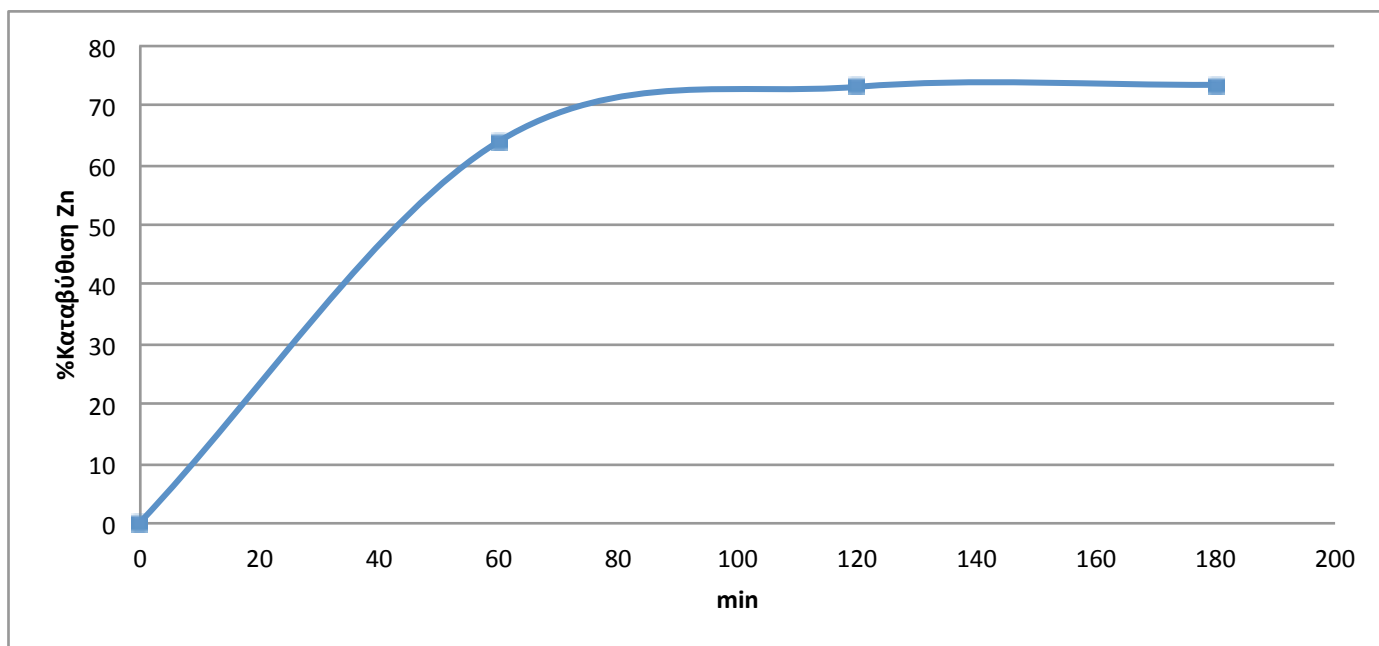
**Πίνακας 5.9: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 13**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρκεια (min)
Αρχικό	5,9	6000	0,00	0
1	6,2	2160	64,00	60
2	6,1	1610	73,17	120
3	6,2	1590	73,50	180



*Διάγραμμα 5.15: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασμετρίας ακτίνων Χ (XRD) ιζηματοσ Δοκιμής 13*





*Διάγραμμα 5.16: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 13*

### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 13

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 13 ήταν δυνατή. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 73.50%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.9 και στο Διάγραμμα 5.15.

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.16, έδειξε ότι το ιζήμα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν πολύ καλή.

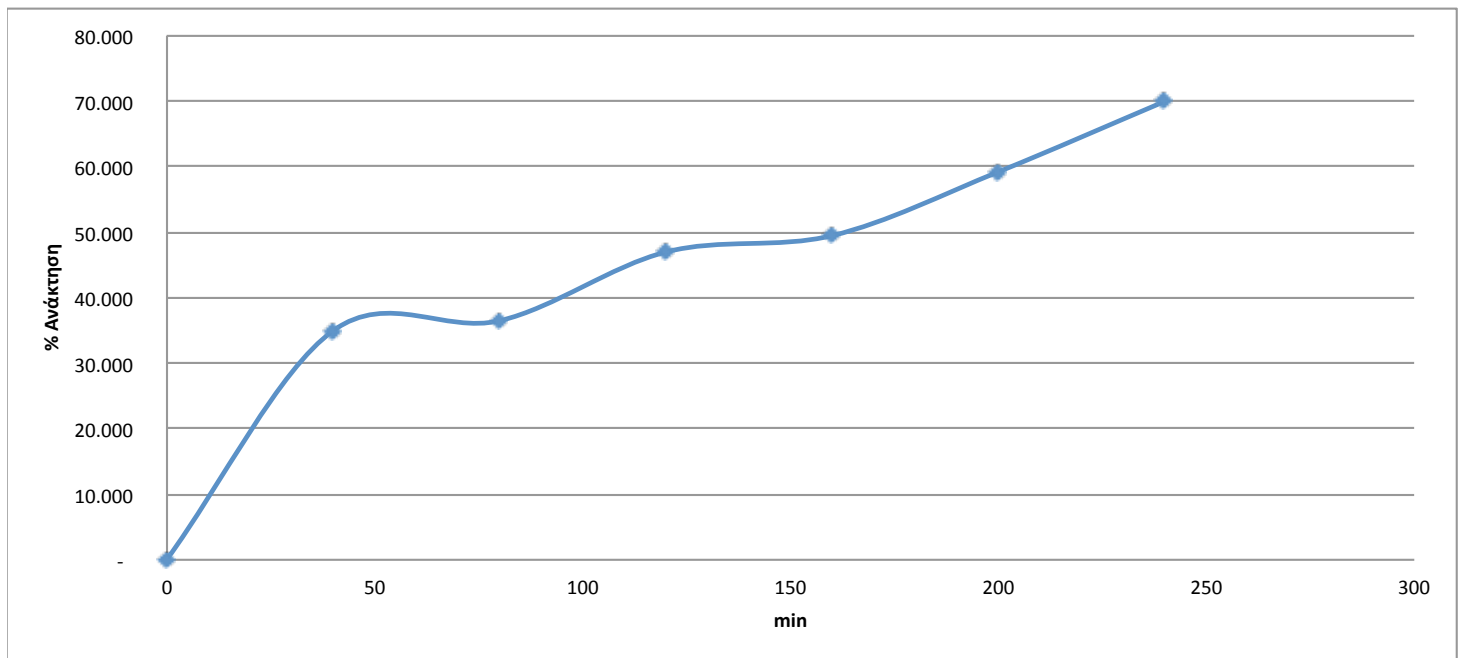
### Δοκιμή 14

Κατά τη Δοκιμή 14 ζυγίστηκαν, περίπου, 3.4g  $\text{NaHCO}_3$ , τα οποία προστέθηκαν στο διάλυμα σε έξι ισόποσες δόσεις των 0.57g ανά 20 λεπτά. Στο διάλυμα προστέθηκαν επίσης 0.92g βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου  $2\text{ZnCO}_3 \times 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , ως φύτρα, ποσότητα που αντιστοιχούσε στο 20% του βάρους του ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, της καταβύθισης θεωρουμένης ως ποσοτικής.

Στον Πίνακα 5.10 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της Δοκιμής 14, όπως μετρήθηκαν από τα αναλυτικά όργανα, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το Διάγραμμα 5.17 δείχνει την την επι τοις εκατό καταβύθιση του ψευδαργύρου συναρτήσει με τον χρόνο και το ο Διάγραμμα 5.18 την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος.

**Πίνακας 5.10: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 14**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρκεια (min)
Αρχικό	5,9	6000	0,00	0
1	6,1	3900	35,00	40
2	6	3810	36,50	80
3	6	3180	47,00	120
4	6,1	3030	49,50	160
5	6,2	2445	59,25	200
6	6,3	1800	70,00	240



*Διάγραμμα 5.18: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 14*

#### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 14

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 14 ήταν δυνατή. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 65.75%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.10 και στο Διάγραμμα 5.18.

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.17, έδειξε ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν πολύ καλή.

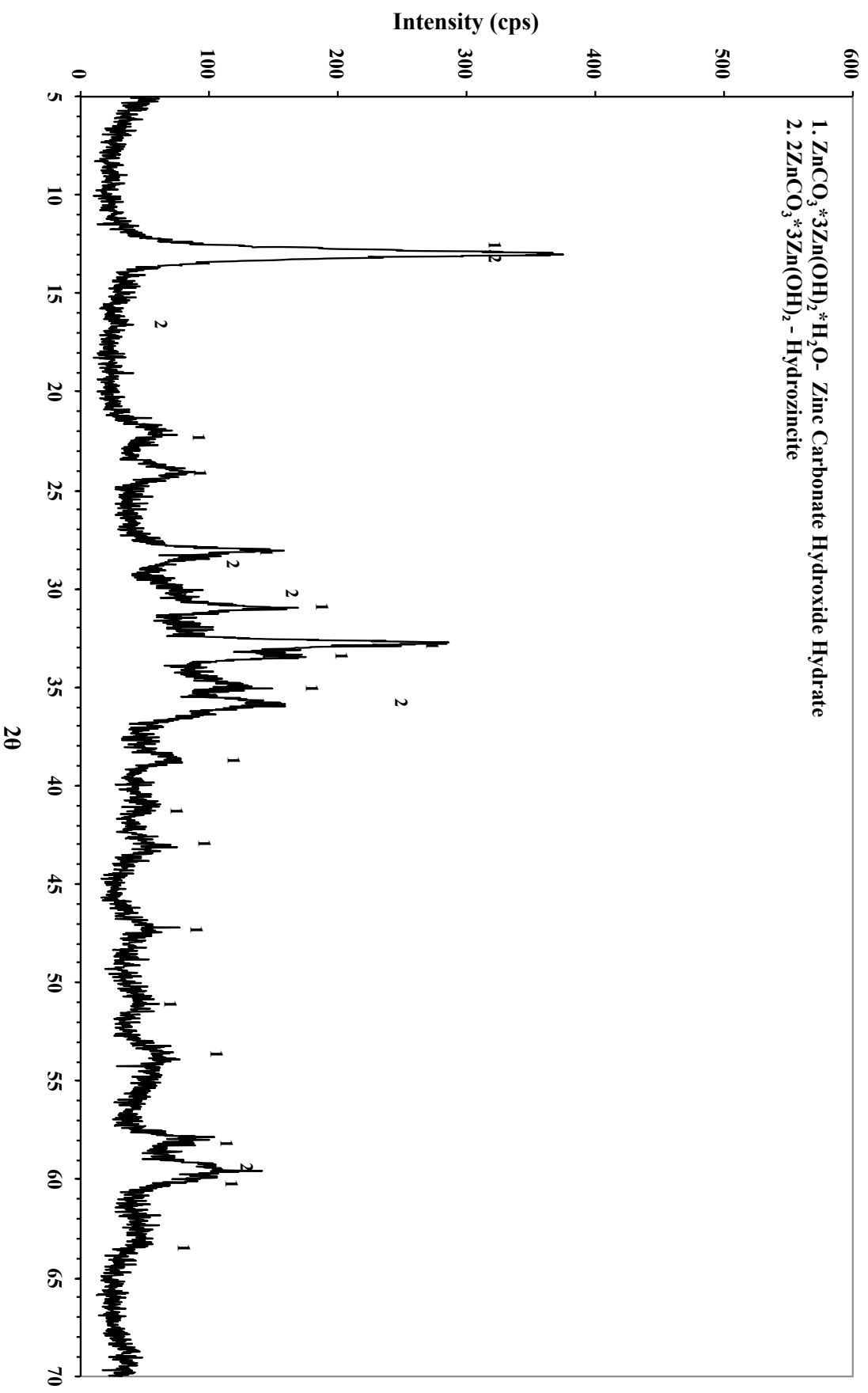
### Δοκιμή 15

Κατά τη Δοκιμή 15 ζυγίστηκαν, περίπου, 3.4g  $\text{NaHCO}_3$ , τα οποία προστέθηκαν στο διάλυμα σε έξι ισόποσες δόσεις των 0.57g ανά 20 λεπτά. Στο διάλυμα προστέθηκαν επίσης 0.92g βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου  $2\text{ZnCO}_3 \times 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , ως φύτρα, ποσότητα που αντιστοιχούσε στο 20% του βάρους του ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, της καταβύθισης θεωρουμένης ως ποσοτικής. Μετά το πέρας της προσθήκης των δόσεων, η δοκιμή συνεχίστηκε για επιπλέον τρεις ώρες υπο ανάδευση, δίχως να προστεθούν επιπλέον δόσεις.

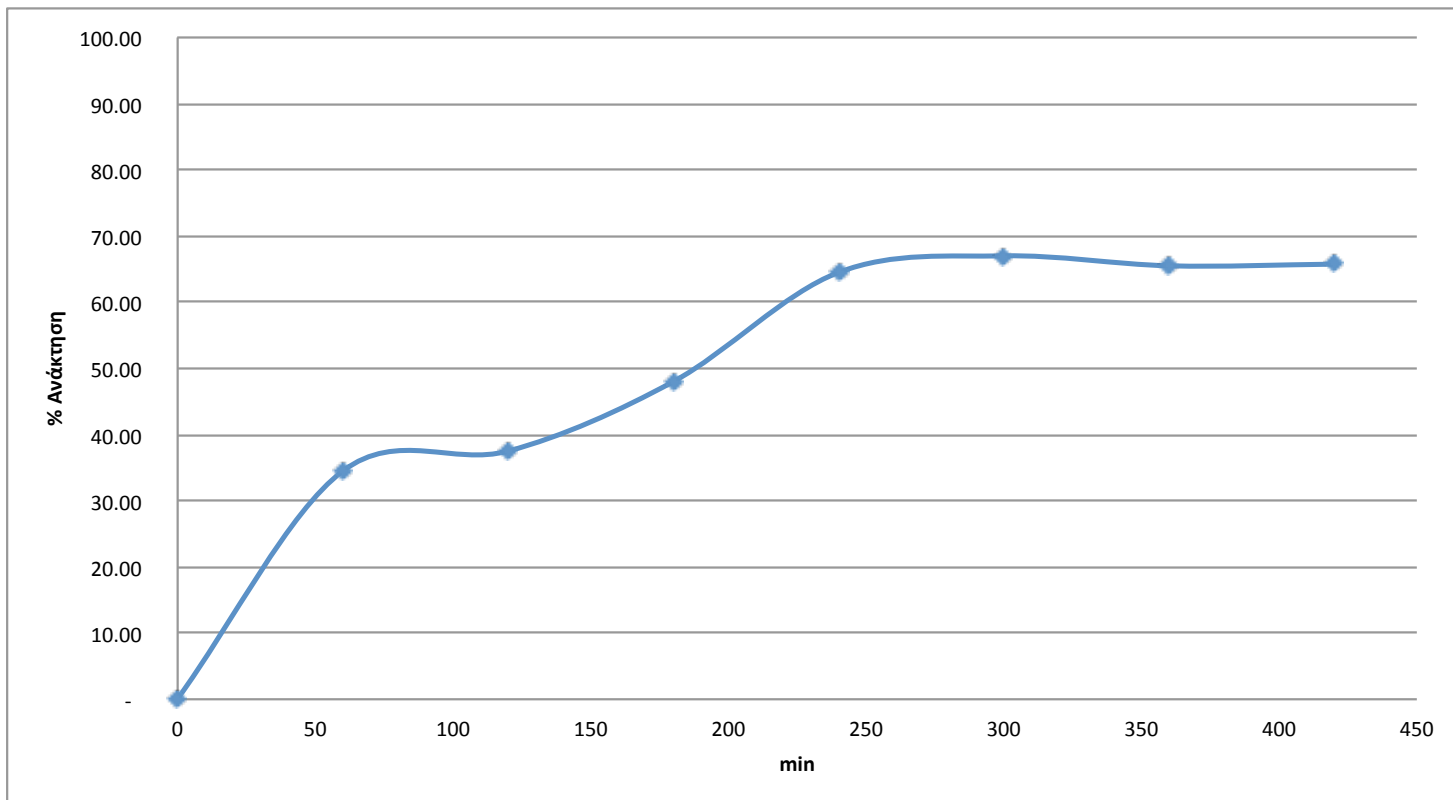
Στον Πίνακα 5.11 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα της Δοκιμής 14, όπως μετρήθηκαν από τα αναλυτικά όργανα, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το Διάγραμμα 5.19 δείχνει την την επι τοις εκατό καταβύθιση του ψευδαργύρου συναρτήσει με τον χρόνο και το ο Διάγραμμα 5.20 την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος.

**Πίνακας 5.11: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 15**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση $[\text{Zn}^{2+}]$ mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρκεια (min)
Αρχικό	5,9	6000	0,00	0
1	6,1	3930	34,50	60
2	6	3750	37,50	120
3	6	3120	48,00	180
4	6,1	2130	64,50	240
5	6,2	1980	67,00	300
6	6,3	2070	65,50	360
7	6,5	2055	65,75	420



*Διάγραμμα 5.20: Ακτινοδιάγραμμα περιθλαστικής ακτίνων X (XRD) ιζηματοσ Δοκιμής 15*



*Διάγραμμα 5.20: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 15*

#### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 15

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες της Δοκιμής 15 ήταν δυνατή. Η επιτευχθείσα ανάκτηση ήταν 65.75%, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.11 και στο Διάγραμμα 5.15.

Η ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.19, έδειξε ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο,  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο,  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Η διηθησιμότητα του ιζήματος ήταν πολύ καλή.

## 5.4 Συμπεράσματα Δοκιμών Καταβύθισης

Μετά την ολοκλήρωση των προκαταρκτικών δοκιμών καταβύθισης του ψευδαργύρου, ως ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, από συνθετικά διαλύματα θειϊκού ψευδαργύρου, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα, τα οποία συνοψίζονται και στον Πίνακα 5.11:

1. Με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου καταβυθίζεται σχεδόν όλος ο περιεχόμενος ψευδάργυρος του διαλύματος, ανεξαρτήτως τρόπου προσθήκης του άλατος (όλο εξαρχής ή σε ισόποσες δόσεις). Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.21, η κινητική της καταβύθισης του ψευδαργύρου είναι ίδια και στα τρία διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου, 6g/l, 20g/l και 40g/l. Σε αντίθεση με το ανθρακικό νάτριο, η προσθήκη όξινου ανθρακικού νατρίου δεν καταβυθίζει πάνω από το 70% του περιεχομένου ψευδαργύρου, ανεξαρτήτως του τρόπου προσθήκης του άλατος ή του χρόνου, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.22. Η χαμηλότερη ανάκτηση του όξινου ανθρακικού άλατος δικαιολογείται από την ιδιότητα της όξινης ανθρακικής ρίζας να λειτουργεί και ως οξύ και ως βάση, δηλαδή από τις σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων (2), (4), (5) και (6) που δίνονται στο υποκεφάλαιο 2.3.5 του χημισμού των ανθρακικών αλάτων.
2. Για να επετεύχθη πλήρης καταβύθιση του ψευδαργύρου, με σταδιακή προσθήκη ανθρακικού νατρίου, απαιτείται χρόνος, που κυμαίνεται μεταξύ 160 και 180 λεπτών.
3. Από τη σύγκριση της διηθησιμότητας του ιζήματος μεταξύ των δοκιμών, όπου η προσθήκη της μελετουμένης ποσότητας του ανθρακικού άλατος γινόταν όλη εξαρχής (Δοκιμές 6, 10 και 13), και εκείνων όπου η προσθήκη γινόταν σε ισόποσες δόσεις, προέκυψε ότι η προσθήκη του ανθρακικού άλατος είναι προτιμότερο να γίνεται σε ισόποσες δόσεις. Αυτό ήταν αναμενόμενο δεδομένου ότι με αυτόν τον τρόπο ελέγχεται ο υπερκορεσμός του διαλύματος σε ψευδάργυρο.
4. Από τη σύγκριση της διηθησιμότητας του ιζήματος μεταξύ των δοκιμών του παρόντος κεφαλαίου, όπου χρησιμοποιήθηκαν φύτρα, και των προκαταρκτικών δοκιμών καταβύθισης, όπου δεν χρησιμοποιήθηκαν φύτρα, προέκυψε ότι η προσθήκη φύτρων είναι ευνοϊκή, όπως άλλωστε αναμενόταν.

5. Το παραγόμενο ίζημα είναι κρυσταλλικό, όπως πιστοποιείται από τα ακτινοδιαγράμματα περιθλασίμετρίας ακτίνων Χ. Οποσδήποτε, όμως, είναι μικροκρυσταλλικό, όπως μαρτυρούν και τα συσσωματώματα που δείχνονται στις Εικόνες 5.1,5.2, 5.3 και 5.4. Επιπλέον, όπως δείχνουν και οι Εικόνες 5.5., 5.6, 5.7 και 5.8 οι κρύσταλλοι του ιζήματος αναπτύσσονται με βελωνοειδή τρόπο.

Με βάση τα συμπεράσματα του παρόντος κεφαλαίου, οι προτεινόμενες καλύτερες συνθήκες, από αυτές που δοκιμάστηκαν πειραματικά, για την ανάκτηση του ψευδαργύρου, από διαλύματα εκχύλισης κόνεων ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας με θεικό οξύ, ως ανθρακικού ιζήματος είναι:

- Είδος ανθρακικού άλατος: ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- Τρόπος προσθήκης άλατος: σε ισόποσες δόσεις
- Προσθήκη φύτρων: τουλάχιστον 10%, και κατά προτίμηση 20% επί του συνολικού καταβυθιζομένου ψευδαργύρου
- Διάρκεια καταβύθισης: 180 λεπτά
- Θερμοκρασία: 25°C

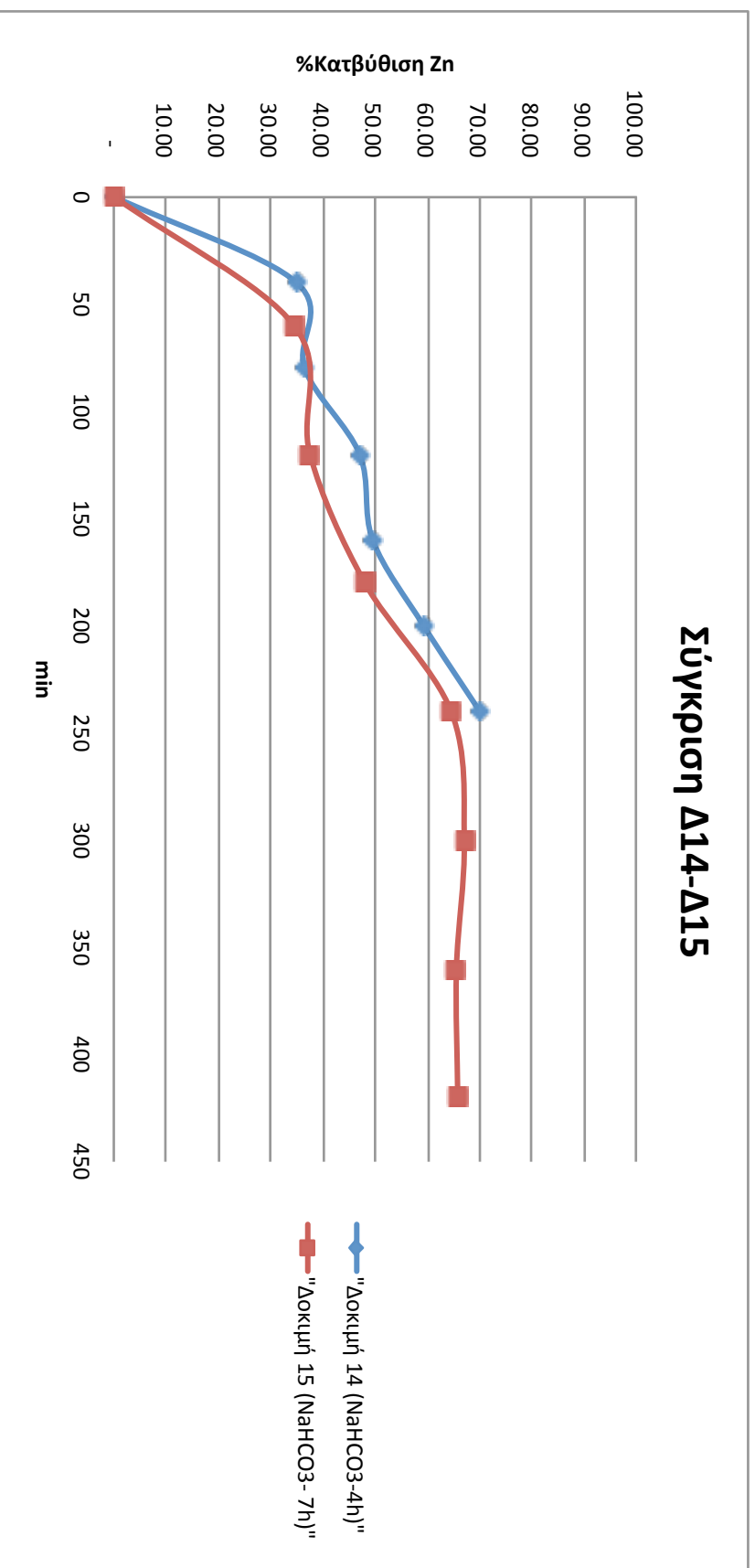
Στις ανωτέρω σχετικά καλύτερες πειραματικές συνθήκες, εκτελέστηκαν δοκιμές καταβύθισης ψευδαργύρου ως ανθρακικού ψευδαργύρου από πραγματικά διαλύματα εκχύλισης κόνεων ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας, οι οποίες περιγράφονται στο επόμενο κεφάλαιο.





*Διάγραμμα 5.21: Συγκριτικό διάγραμμα ανακρίσεων Δοκιμών 9, 12 και 13*

## Σύγκριση Δ14-Δ15



Διάγραμμα 5.22: Συγκριτικό διάγραμμα ανακτήσεων Δοκιμών 14 & 15

Πίνακας 5.1: Δοκιμές Καταβύθισης συνοπτικά

Δοκιμή	Είδος προστιθέμενου άλατος	Συγκέντρωση διαλύματος σε ψευδάργυρο (g/l)	Διάρκεια (min)	Στοιχειομετρική απαιτούμενη ποσότητα άλατος (%)	Αντίστοιχη ποσότητα (g)	Ρυθμός πρόσθιξης άλατος στο διάλυμα (g/20min)	Προσθήκη μάζας φύτρων (%)	% Καταβύθιση Zn	Διηθησιμότητα
6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	180	110	4.27	μεμιάς	-	97.92	κακή
7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	100	110	4.27	0.86g/ 20min	10%	96.08	καλή
8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	100	110	4.27	0.86g/ 20min	20%	96.42	καλή
9	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	180	110	4.27	0.48g/ 20min	20%	99.97	πολύ καλή
10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	180	110	4.27	μεμιάς	20%	98.38	πολύ καλή
11	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	180	110	5.78	0.65g/ 20min	20%	99.29	πολύ καλή
12	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	180	110	11.55	1.28g/ 20min	20%	99.09	πολύ καλή
13	NaHCO <sub>3</sub>	6	180	110	3.4	μεμιάς	20%	73.5	καλή
14	NaHCO <sub>3</sub>	6	240	110	3.4	0.57g/ 20min	20%	70	πολύ καλή
15	NaHCO <sub>3</sub>	6	420	110	3.4	0.57g/ 20min- για 240min	20%	65.75	πολύ καλή

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>- Δοκιμές καταβύθισης σε πραγματικά διαλύματα εκχύλισης

### 6.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται τρεις δοκιμές καταβύθισης του ψευδαργύρου ως ανθρακικού ψευδαργύρου από ένα πραγματικό διάλυμα εκχύλισης κόνεως ηλεκτροκαμίνων ελληνικής χαλυβουργίας στις σχετικά καλύτερες συνθήκες που προσδιορίστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο..

### 6.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμών

Οι τρεις δοκιμές έγιναν ακριβώς στις ίδιες συνθήκες, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 6.1.

**Πίνακας 6.1: Συνθήκες Δοκιμών Καταβύθισης**

Θερμοκρασία	25°C
Είδος ανθρακικού άλατος	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Ποσοστό επί της στοιχειομετρικώς απαιτούμενης ποσότητας	110%
Ρυθμός προσθήκης	1 δόση/ 20min
Ποσοστό φύτρων ανθρακικού ψευδαργύρου	20%
Διάρκεια	180 min
Ταχύτητα ανάδευσης	410 rpm

## 6.2.2 Προετοιμασία διαλύματος θειϊκού ψευδαργύρου

Για την παρασκευή του διαλύματος θειϊκού ψευδαργύρου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές καταβύθισης, αναμείχθηκαν διαλύματα εκχύλισης κόνεων ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας, τα οποία είχαν προκύψει από μελέτες εκχύλισης κόνεων, που είχαν πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας. Έτσι λοιπόν, παρασκευάστηκε ένα διάλυμα με όγκου, περίπου, 3 λιτρών, από το οποίο λήφθηκαν δείγματα με σκοπό τον προσδιορισμό της χημικής του σύστασης. Η χημική σύσταση του διαλύματος φαίνεται στον Πίνακα 6.2.

**Πίνακας 6.2: Χημική σύσταση διαλύματος**

Χημικό Στοιχείο	Συγκέντρωση (g/l)
Zn	7,4
Fe	15,86
Mn	1,14
Cd	0,0085
Pb	0,0055
Cr	0,065
Cu	0,015

Μετά τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης απομακρύνθηκε ο περιεχόμενος σίδηρος από το διάλυμα. Ο σίδηρος απομακρύνθηκε με χημική καταβύθιση ως ίζημα υδροξειδίου του σιδήρου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε  $pH_{ισορ.}=4.0$ . Η ρύθμιση του pH γινόταν με προσθήκη πολφού υδροξειδίου ασβεστίου πυκνότητας 20% (20g ανά 100ml). Η Εικόνα 6.1 δείχνει τον εκχυλιστήρα εντός του οποίου πραγματοποιήθηκε η καταβύθιση του σιδήρου και ο Πίνακας 6.3 τη χημική σύσταση του διαλύματος, όπως προέκυψε μετά την καταβύθιση του σιδήρου.



*Εικόνα 6.1: Πειραματική διάταξη καταβύθισης σιδήρου από το διάλυμα εκχύλισης*

**Πίνακας 6.3: Χημική σύσταση διαλύματος μετά τη καταβύθιση του σιδήρου**

Χημικό Στοιχείο	Συγκέντρωση (g/L)
Zn	6,5
Fe	0,00044
Mn	0,892
Cd	0,0009
Pb	0,0032
Cr	0,0304
Cu	0,015

## 6.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

### Δοκιμές 16-17-18

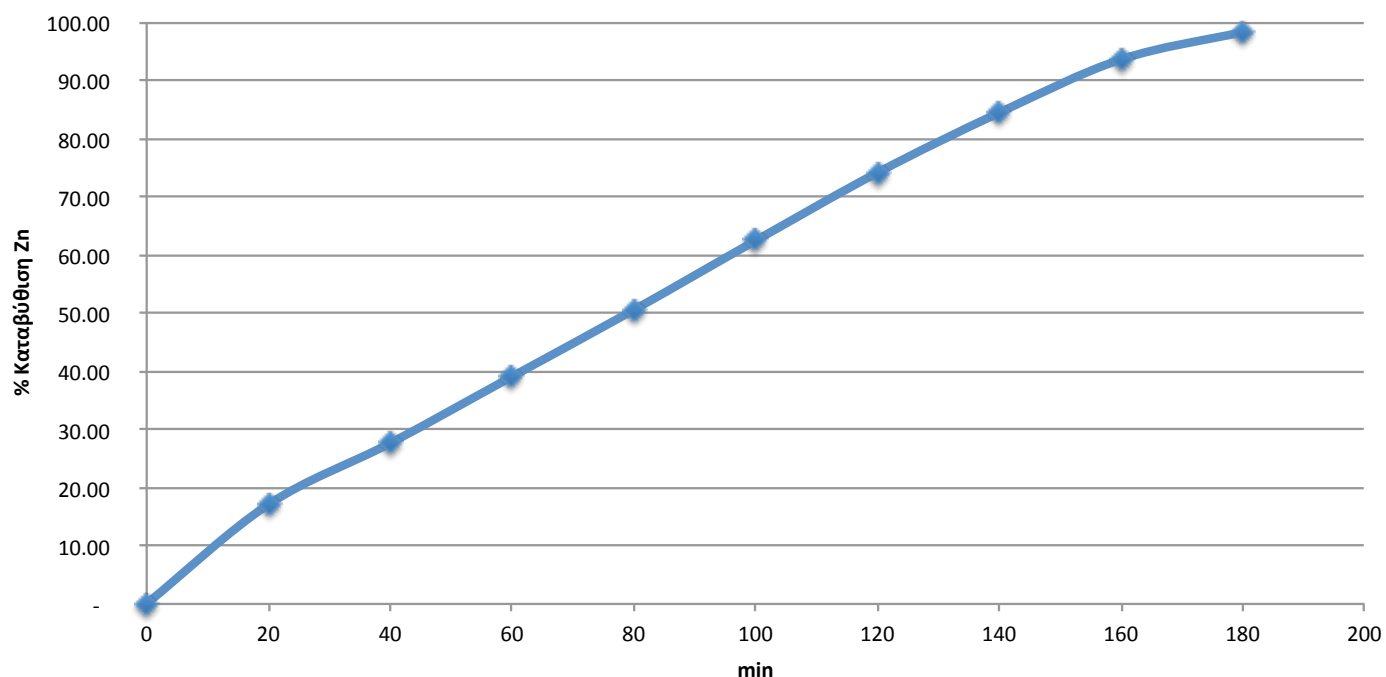
Σε κάθε μία από τις τρεις δοκιμές ζυγίστηκαν, περίπου, 4.5g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, τα οποία προστέθηκαν στο διάλυμα σε εννέα ισόποσες δόσεις των 0.5g ανά 20 min. Στο διάλυμα προστέθηκαν επίσης 2.25g βασικού ανθρακικού ψευδαργύρου, 2ZnCO<sub>3</sub> × 3Zn(OH)<sub>2</sub>, ως φύτρα, ποσότητα που αντιστοιχούσε στο 20% του βάρους του ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, της καταβύθισης θεωρουμένης ως ποσοτική.

Στους πίνακες 6.3, 6.4 και 6.5 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα των δοκιμών, που μετρήθηκαν από τα αναλυτικά όργανα κατά τη διάρκεια των δοκιμών. Τα Διάγραμμα 6.1, 6.2 και 6.3 δείχνουν την επί τοις εκατό ανάκτηση του ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου και το Διάγραμμα 6.4 την ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου ιζήματος.

**Πίνακας 6.3: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 16**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρεια Δοκιμής (min)
Αρχικό	6,2	6550	0,00	0
1	6,3	5430	17,10	20
2	6,3	4740	27,63	40
3	6,2	3990	39,08	60
4	6,2	3240	50,53	80
5	6,3	2460	62,44	100
6	6,4	1695	74,12	120
7	6,5	1020	84,43	140
8	6,5	420	93,59	160
9	7,0	111	98,31	180

### Δοκιμή 16

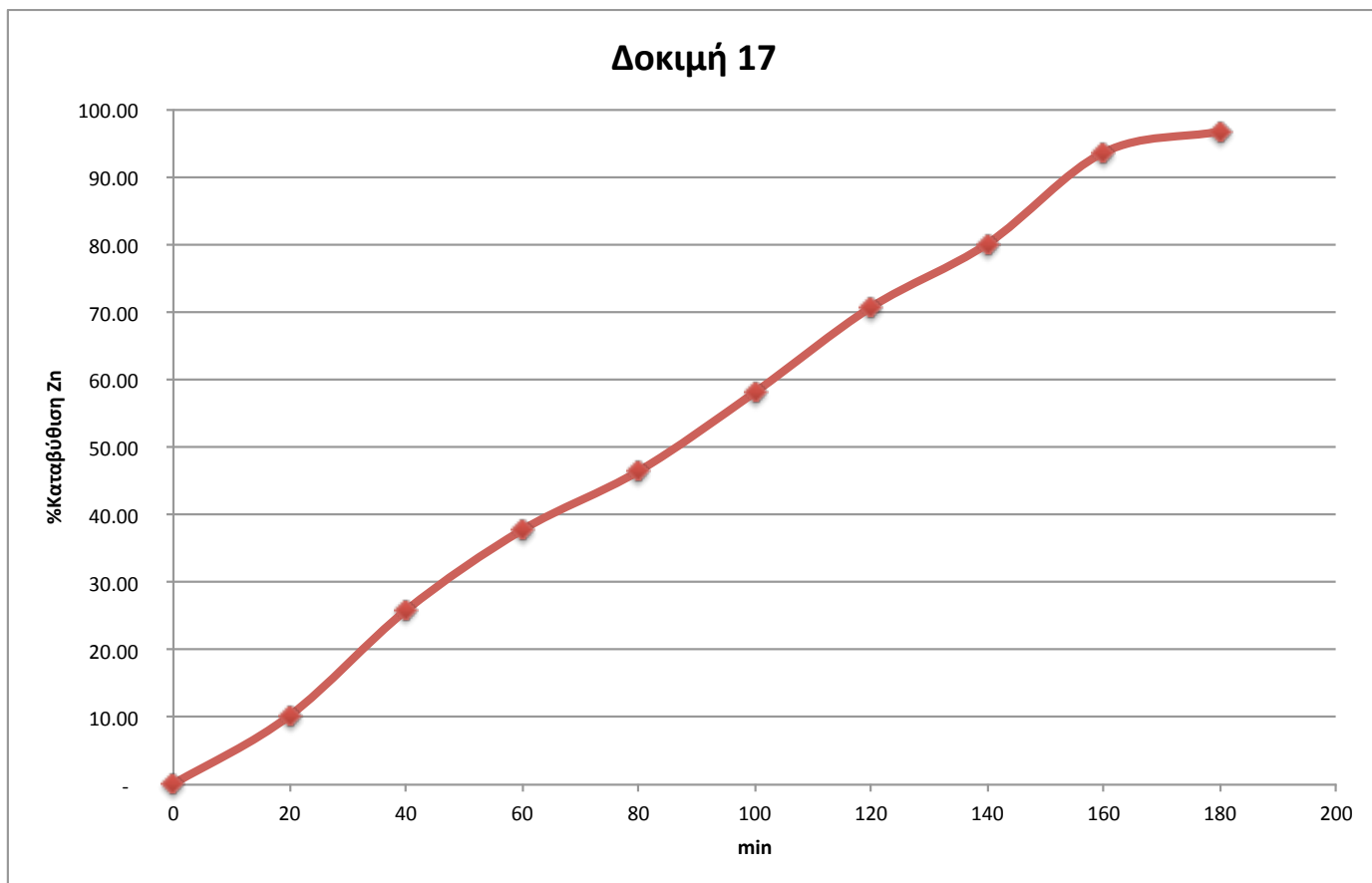


Διάγραμμα 6.1: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 16

Πίνακας 6.4: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 17

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρεια Δοκιμής (min)
Αρχικό	6,2	6550	0,00	0
1	6,3	5880	10,23	20
2	6,3	4860	25,80	40
3	6,2	4080	37,71	60
4	6,2	3510	46,41	80
5	6,3	2745	58,09	100
6	6,4	1920	70,69	120
7	6,5	1305	80,08	140
8	6,5	420	93,59	160
9	7,0	218	96,67	180



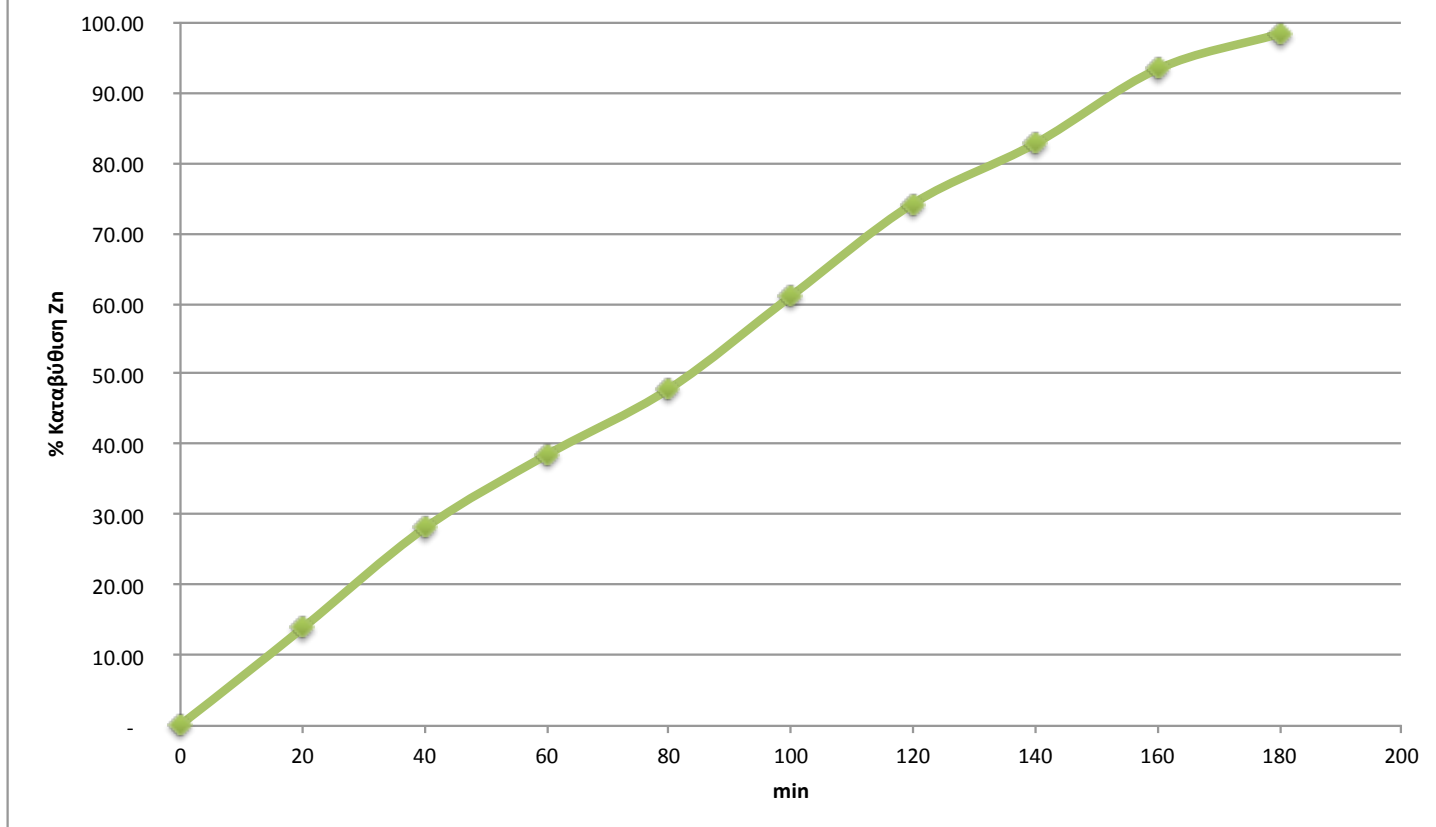


*Διάγραμμα 6.2: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 17*

**Πίνακας 6.5: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 18**

Δείγμα	pH	Συγκέντρωση [Zn <sup>2+</sup> ] mg/L	%Καταβύθιση Zn	Διάρεια Δοκιμής (min)
Αρχικό	6,2	6550	0,00	0
1	6,3	5640	13,89	20
2	6,3	4710	28,09	40
3	6,2	4028	38,50	60
4	6,2	3415	47,86	80
5	6,3	2550	61,07	100
6	6,4	1690	74,20	120
7	6,5	1132	82,72	140
8	6,5	440	93,28	160
9	7,0	110	98,32	180

### Δοκιμή 18



*Διάγραμμα 6.3: % Καταβύθιση ψευδαργύρου συναρτήσει του χρόνου Δοκιμής 18*

#### Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμών 16-17-18

Η καταβύθιση του ψευδαργύρου στις συνθήκες των Δοκιμών 16-17 και 18 ήταν όχι απλώς δυνατές αλλά και αποτελεσματικές. Οι επιτευχθείσες ανακτήσεις ήταν 98.31% για τη Δοκιμή 16, 96.67% για τη Δοκιμή 17 και 98.32% για τη Δοκιμή 18, όπως φαίνεται στους Πίνακες 6.3, 6.4 και 6.5 και στα Διαγράμματα 6.1, 6.2, 6.3 αλλά και στο συγκριτικό Διάγραμμα 6.5.

Η διηθησιμότητα και των τριών ιζημάτων ήταν πάρα πολύ καλή.

## 6.4 Χαρακτηρισμός Ιζήματος

Επειδή οι Δοκιμές 16, 17 και 18 ήταν πανομοιότυπες, επιλέχτηκε μόνο το ίζημα της Δοκιμής 16 προς χημική ανάλυση, κοκκομετρική ανάλυση και ορυκτολογική ανάλυση με XRD, DTA και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).

Η χημική ανάλυση, επί ξηρού δείγματος, φαίνεται στον Πίνακα 6.6

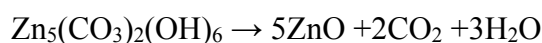
**Πίνακας 6.6: Χημική ανάλυση ιζήματος Δοκιμής 16**

Χημικό Στοιχείο	Περιεκτικότητα (wt%)
Zn	52,16
Mn	0,93
Pb	0,008
Cr	0,004
Cu	0,0094

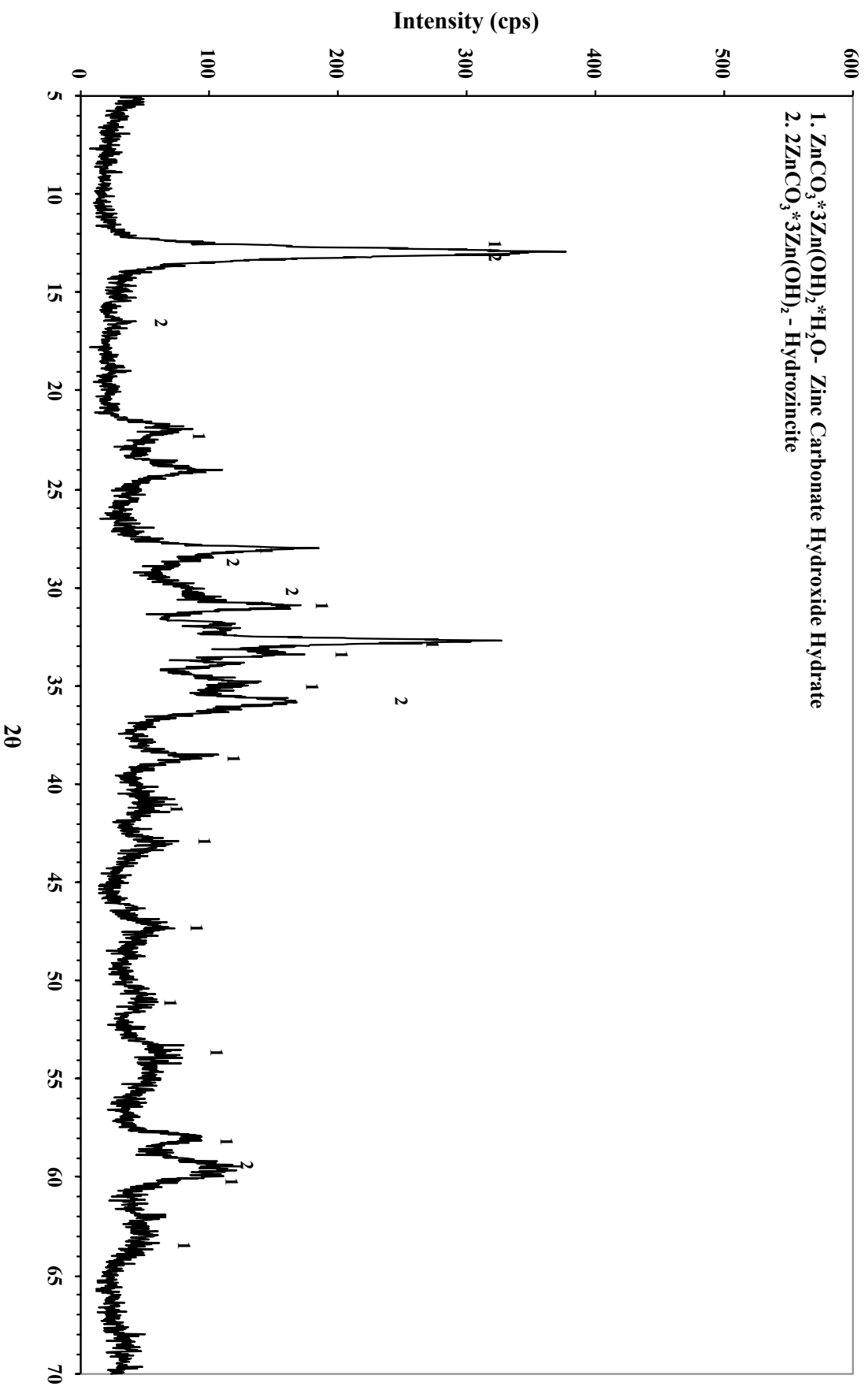
Το παραχθέν ίζημα ήταν πολύ λεπτόκκοκο. Όπως έδειξε η κοκκομετρική του ανάλυση (βλ. Παράρτημα II), ΤΟ 10% του όγκου των κόκκων του ιζήματος είναι κάτω από 0.35μm, το 50% κάτω από 15.52μm και το 90% κάτω από 54.78μm.

Η ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (βλ. Διάγραμμα 6.4) δείχνει ότι το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

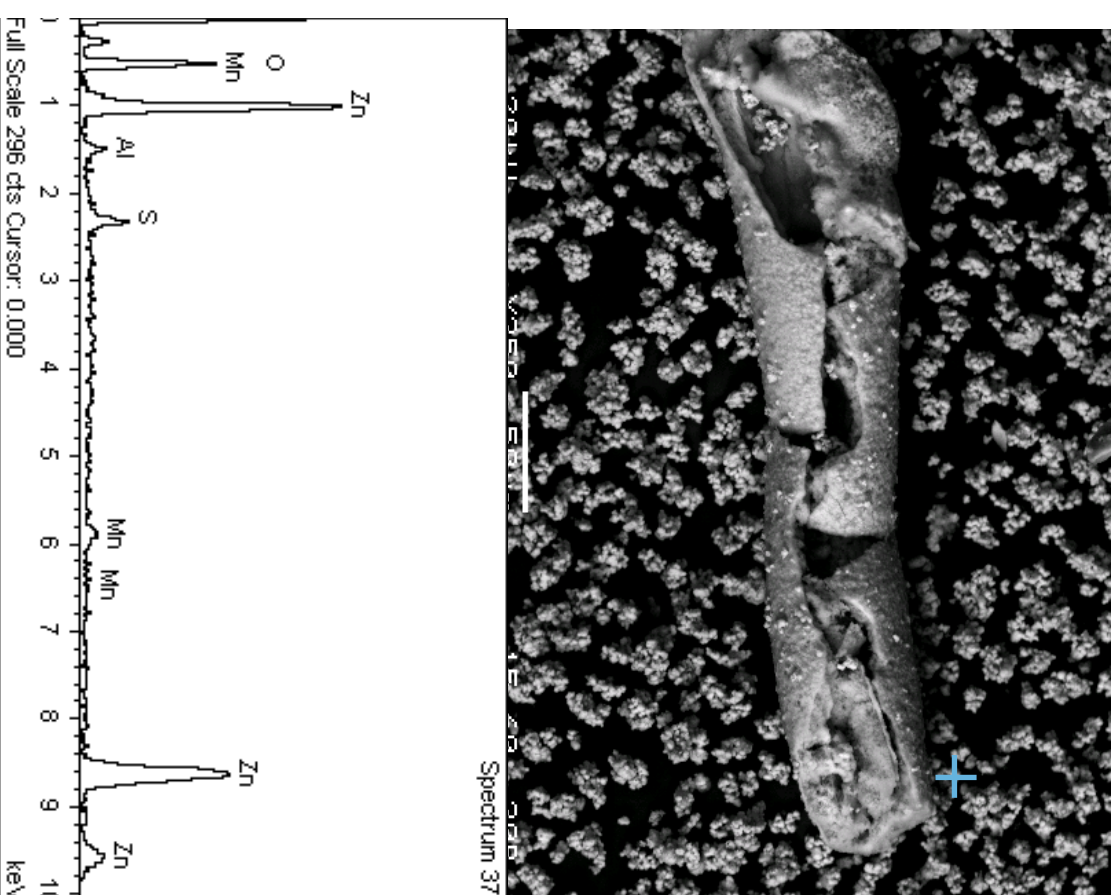
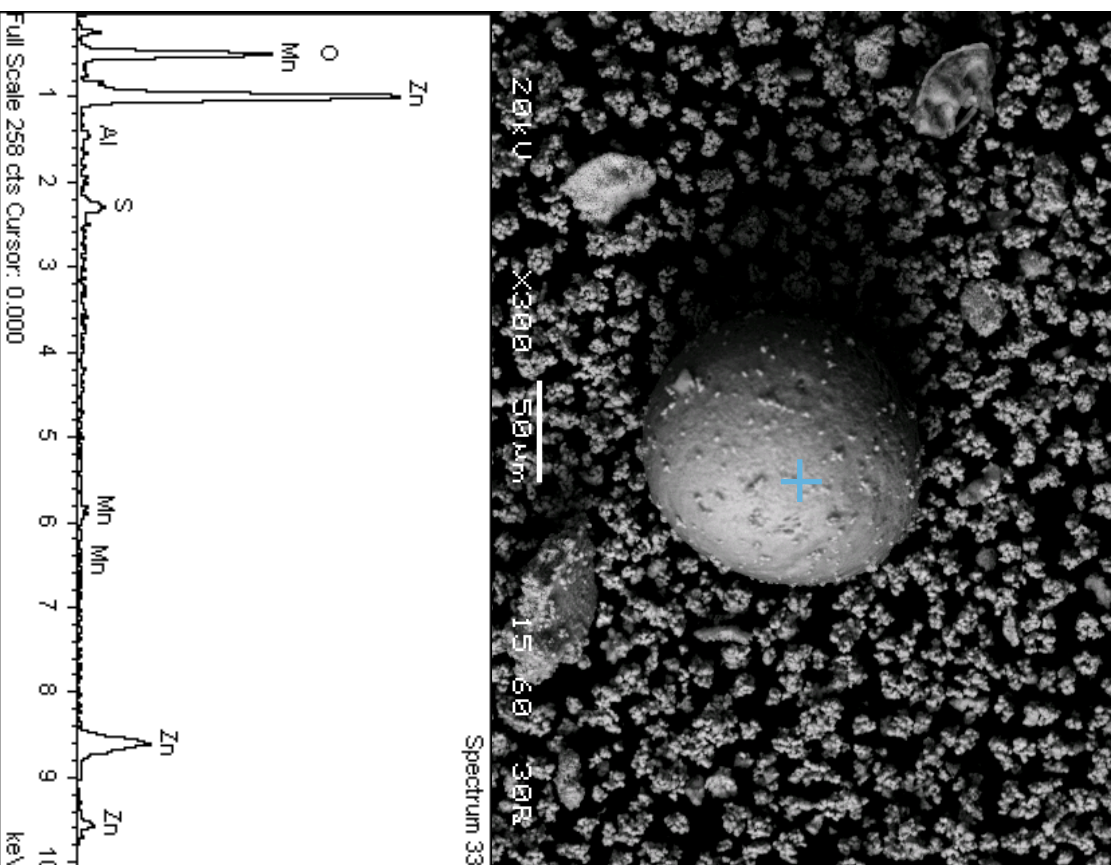
Το ίζημα, μετά από ξήρανσή του σε 100°C, υπεβλήθη σε διαφορική θερμική ανάλυση (DTA). Η σχετική καμούλη (βλ. Διάγραμμα 6.6) παρουσιάζει ένα ελάχιστο (ενδόθερμο, που υποδηλώνει απορρόφηση ενέργειας) στην περιοχή των ~260°C. Το ενδόθερμο αυτό αποδίδεται στην καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος του υδροζινκίτη, δηλαδή στην αφυδριζυλίωση και ταυτόχρονη αποβολή του CO<sub>2</sub>, σύμφωνα με την αντίδραση [30]:



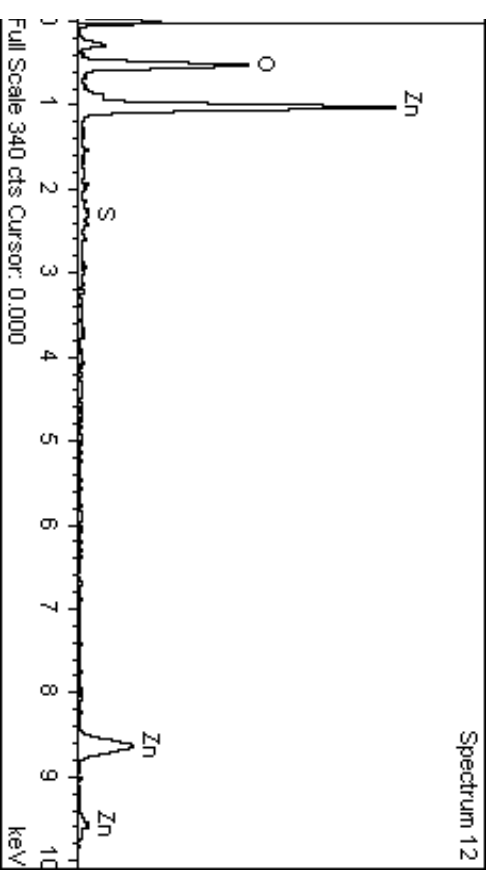
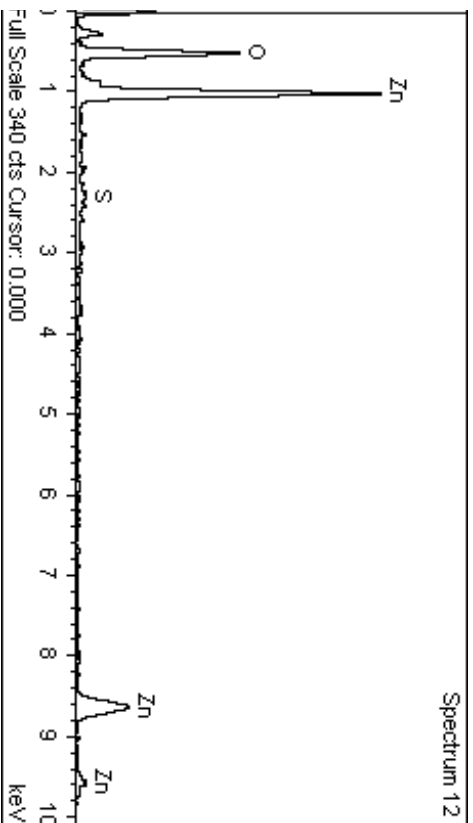
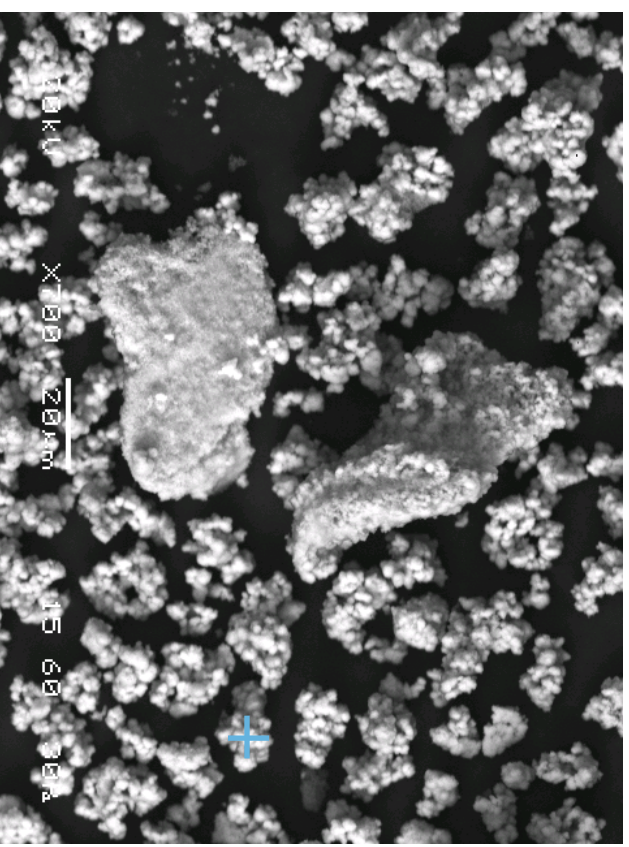
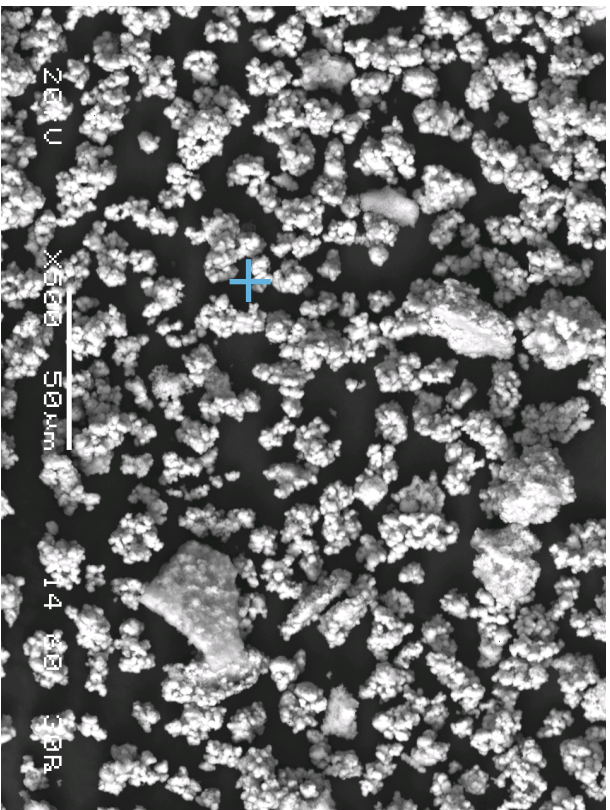
Το παραχθέν ίζημα της Δοκιμής 16 εξετάστηκε επίσης στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Όπως φαίνεται στις Εικόνες 6.2 έως και 6.7, το ίζημα αποτελείται από σχετικά μικρού μεγέθους, της τάξης των 10-30 μm, συσσωματώματα, τα οποία δημιουργούνται από τη συνένωση σφαιρικών, κυρίως, κόκκων και πλακιδίων, μεγέθους 1-2 μm. Όλες οι τοπικές στοιχειακές αναλύσεις (EDS) στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων δείχνουν ψευδάργυρο, άνθρακα και οξυγόνο, γεγονός το οποίο φανερώνει την υψηλή καθαρότητα του παραχθέντος ιζήματος. Θα πρέπει, επίσης, να σημειωθεί ότι παρατηρούνται και συμπαγείς δομές, πλακοειδούς μορφής, οι οποίες περιέχουν, εκτός από ψευδάργυρο, και μαγγάνιο (βλ. Εικόνες 6.2, 6.3, 6.6 και 6.7.). Αυτές, ενδεχομένως, είναι ανθρακικό μαγγάνιο ή/ και υδροξείδιο του μαγγανίου. Το γεγονός ότι στο XRD του ιζήματος δεν ανιχνεύτηκαν ορυκτολογικές φάσεις του μαγγανίου οφείλεται προφανώς στο ότι η περιεκτικότητά τους είναι χαμηλότερη από τη διακριτική ικανότητα του οργάνου ( $\approx 3\%$ ). Τέλος, το ανιχνευόμενο θείο, σε σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα και σε όλα τα μικρογραφήματα, αποδίδεται σε θειικά ιόντα, ροφημένα στην επιφάνεια των κόκκων του ιζήματος και προερχόμενα από το αρχικό θειικό διάλυμα εκχύλισης.



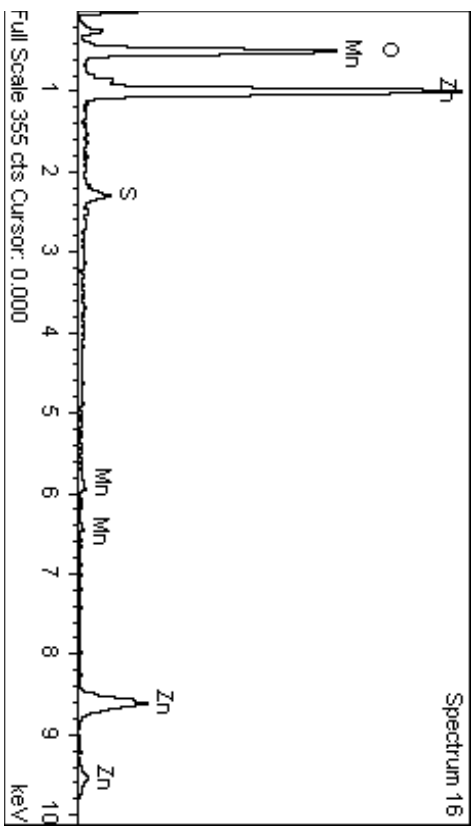
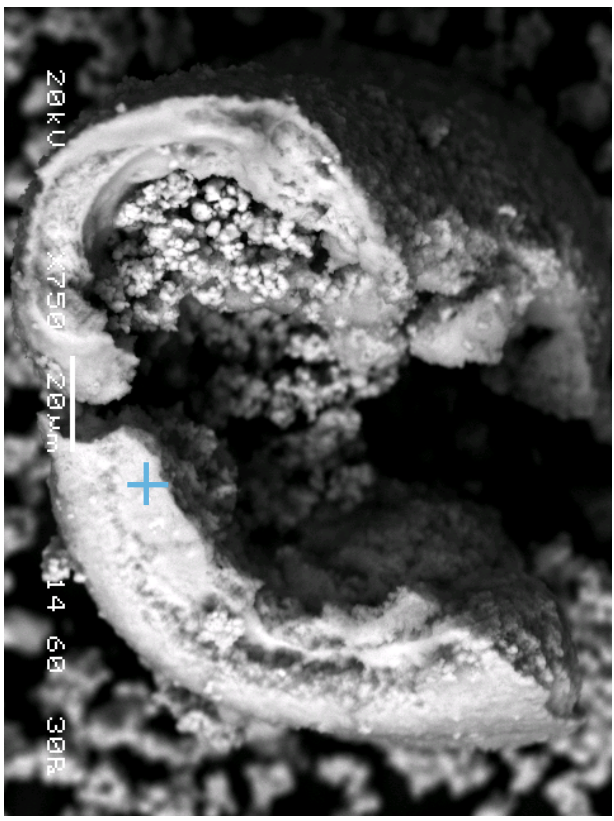
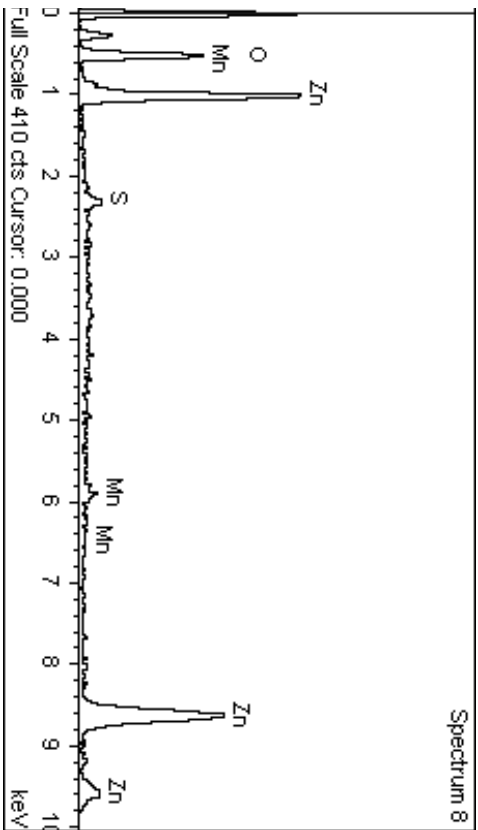
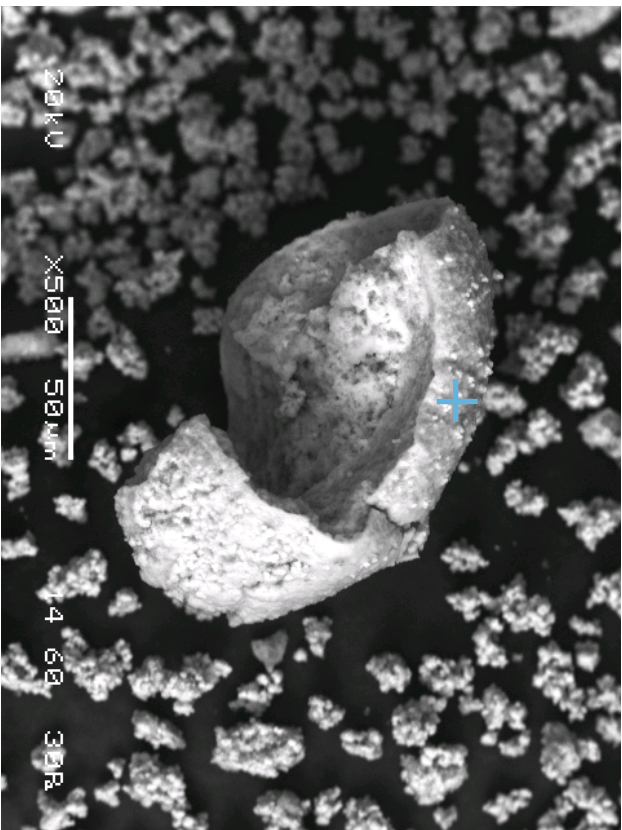
Διάγραμμα 6.4: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD)



*Εικόνες 6.2&6.3: Συσσωματώματα μικροκρυστάλλων ανθρακικού ψευδαργύρου. Ανάλυση συγκεκριμένων σημείων*



*Εικόνες 6.3&6.4: Σύσσωματά μικροκρυστάλλων ανθρακικού ψευδαργύρου. Ανάλυση συγκεκριμένων σημείων*



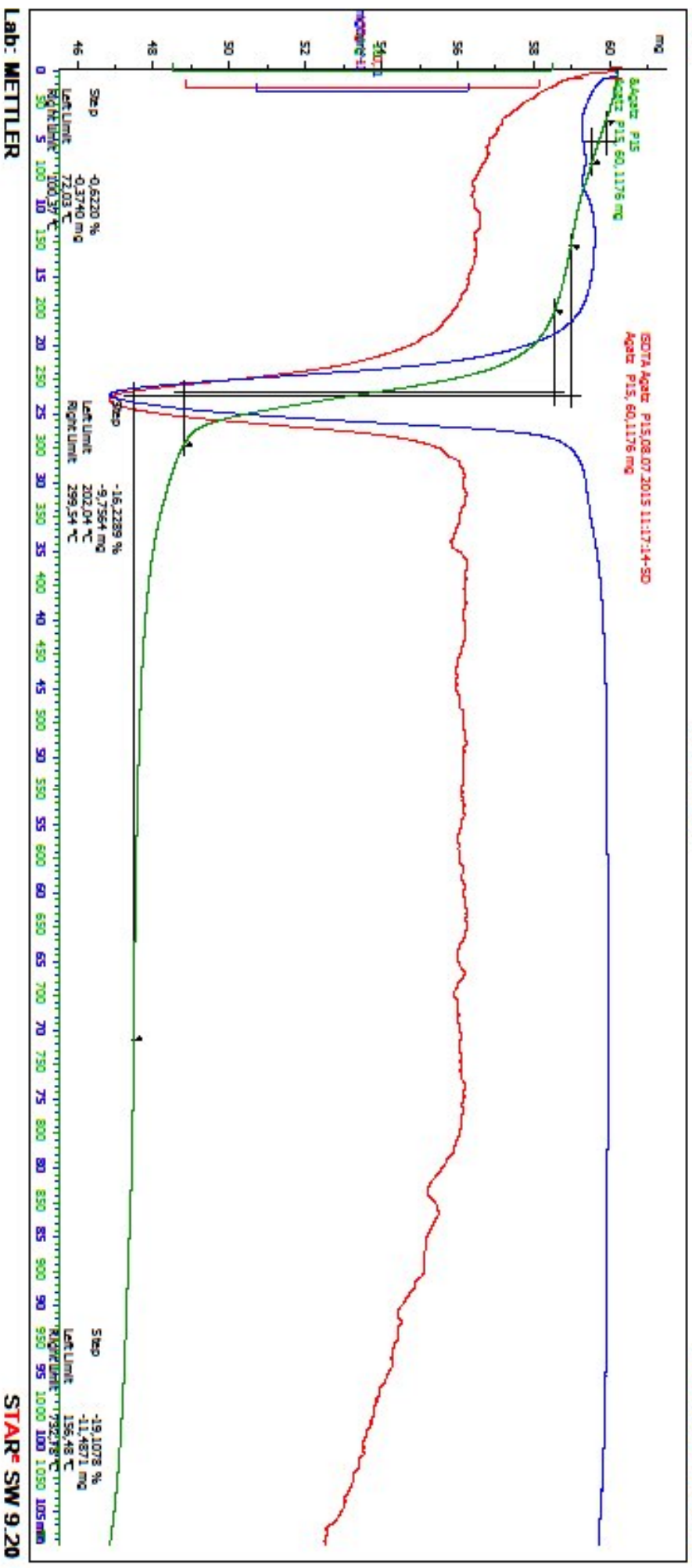
*Εικόνες 6.5&6.6: Σύσσωματόματα μικροκρυστάλλων ανθρακικού ψευδαργύρου. Ανάλυση συγκεκριμένων σημείων*



exo

agatz\_p15

08.07.2015 16:36:01



Διάγραμμα 6.7: Καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) ιζηματοσ

## Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>- Γενικά Συμπεράσματα και Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα

### 7.1 Γενικά Συμπεράσματα

Από την έρευνα που αφορά στην καταβύθιση του ψευδαργύρου ως ανθρακικού ψευδαργύρου, με προσθήκη ανθρακικών αλάτων, από διαλύματα εκχύλισης κόνεων ηλεκτροκαμίνων χαλυβουργίας με θειικό οξύ, όπως περιγράφηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, προκύπτουν τα ακόλουθα γενικά συμπεράσματα:

1. Η καταβύθιση του ψευδαργύρου ως ευκόλως διηθημένου ιζήματος ανθρακικού ψευδαργύρου, στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι όχι απλώς δυνατή αλλά και αποτελεσματική. Οι επιτευχθείσες ανακτήσεις υπερέβησαν το 99%.
2. Από τα ανθρακικά άλατα που δοκιμάστηκαν, ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), όξινο ανθρακικό νάτριο ( $\text{NaHCO}_3$ ) και ανθρακικό αμμώνιο ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ), το καταλληλότερο αποδείχθηκε το ανθρακικό νάτριο, διότι, σχετικώς με τα υπόλοιπα άλατα, επιτυγχάνει την υψηλότερη καταβύθιση του ψευδαργύρου, την κρυσταλλικότητα του παραγομένου ιζήματος, τη μικρότερη κατανάλωση ανά μονάδα βάρους καταβυθιζομένου ψευδαργύρου, ενώ, ταυτόχρονα έχει και τη χαμηλότερη εμπορική τιμή.
3. Ο ιδανικότερος τρόπος προσθήκης του ανθρακικού άλατος είναι ως στερεού και σε ισόποσες δόσεις, ώστε να ελέγχεται, κατά το δυνατόν, ο υπερκορεσμός του διαλύματος σε ψευδάργυρο και να προκύπτει ίζημα κρυσταλλικό, ευκόλως διηθηόμενο.
4. Το ίζημα αποτελείται από δύο ορυκτολογικές φάσεις, τον υδροζινκίτη, με χημικό τύπο  $3\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , και μία ένυδρη ένωση ανθρακικού ψευδαργύρου- υδροξειδίου του ψευδαργύρου, με τύπο  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Όσον αφορά στη χημική του σύσταση, αποτελείται κυρίως από ψευδάργυρο (52.16%). Τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις κάτω του 1%, με υψηλότερη εκείνη του μαγγανίου (0.93%). Στο μαγγάνιο αποδίδεται και το υπόλευκο χρώμα του ιζήματος, που παρήχθη από πραγματικό διάλυμα εκχύλισης ενώ το χρώμα του ιζήματος που παρήχθη από καθαρά συνθετικά διαλύματα ψευδαργύρου είναι λευκό.

5. Το παραγόμενο ίζημα είναι κρυσταλλικό, όπως πιστοποιείται από τα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Οποσδήποτε, όμως, είναι μικροκρυσταλλικό, όπως μαρτυρούν και τα συσσωματώματα που παρατηρήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Επιπλέον, είναι πολύ λεπτόκοκκο, διότι το 90% του όγκου των κόκκων του είναι κάτω από 55 $\mu\text{m}$ .

## **7.2 Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα**

Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την παρούσα Διπλωματική Εργασία μπορούν να αποτελέσουν βάση για περαιτέρω έρευνα. Πεδίο που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι η βελτίωση της ποιότητας του παραγομένου ιζήματος όσον αφορά τόσο στην κρυσταλλικότητά του, και άρα στο μέγεθος κόκκων, με έλεγχο του υπερκορεσμού, όσο και στην καθαρότητά του, με πληρέστερη απομάκρυνση των περιεχομένων μεταλλικών ακαθαρσιών. Η καθαρότητά του, κυρίως, θα καθορίσει και την εμπορική χρήση του.

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι- ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΔΟΚΙΜΗΣ 17**



# MASTERSIZER

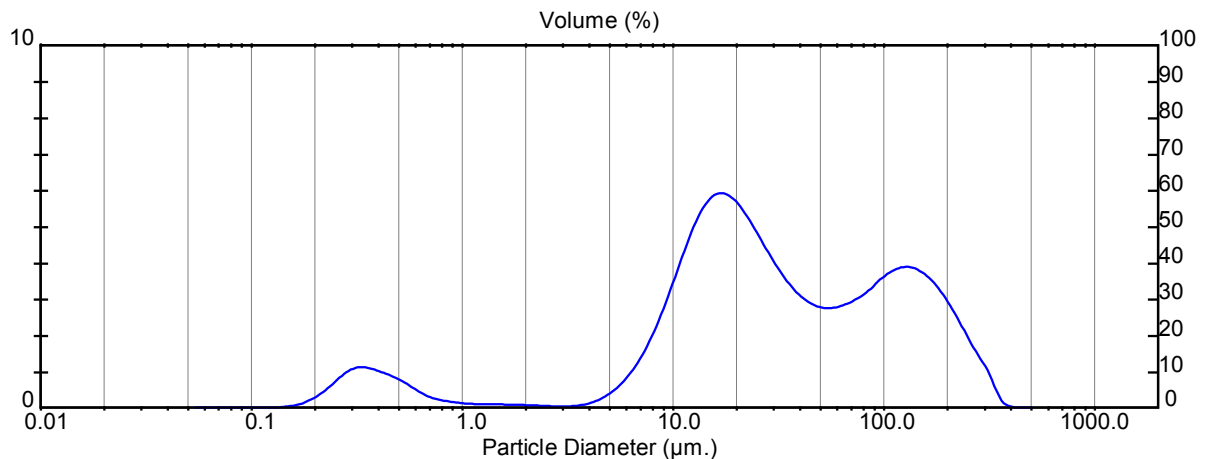
## Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: P17	Run Number: 1	Measured: Fri 10 Jul 2015 11:52:01
Sample File: ILIANA	Record Number: 350	Analysed: Fri 10 Jul 2015 11:52:01
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details		
Sampler: T		Measured Beam Obscuration: 15.3 %
Presentation: 5OHD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.534 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0207 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.5132 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 6.78 um	D (v, 0.5) = 27.48 um	D (v, 0.9) = 168.72 um
D [4, 3] = 61.34 um	D [3, 2] = 3.97 um	Span = 5.893E+00	Uniformity = 1.750E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	5.69	0.90	6.63	9.82
0.06	0.00	0.07	0.00	6.63	1.47	7.72	11.29
0.07	0.00	0.08	0.00	7.72	2.26	9.00	13.55
0.08	0.00	0.09	0.00	9.00	3.25	10.48	16.80
0.09	0.00	0.11	0.00	10.48	4.33	12.21	21.12
0.11	0.01	0.13	0.01	12.21	5.27	14.22	26.39
0.13	0.03	0.15	0.04	14.22	5.82	16.57	32.21
0.15	0.07	0.17	0.11	16.57	5.89	19.31	38.10
0.17	0.18	0.20	0.29	19.31	5.54	22.49	43.64
0.20	0.40	0.23	0.69	22.49	4.95	26.20	48.60
0.23	0.72	0.27	1.41	26.20	4.29	30.53	52.88
0.27	1.03	0.31	2.44	30.53	3.68	35.56	56.56
0.31	1.14	0.36	3.58	35.56	3.20	41.43	59.77
0.36	1.05	0.42	4.63	41.43	2.90	48.27	62.66
0.42	0.90	0.49	5.52	48.27	2.76	56.23	65.42
0.49	0.71	0.58	6.24	56.23	2.79	65.51	68.21
0.58	0.47	0.67	6.70	65.51	2.94	76.32	71.16
0.67	0.28	0.78	6.99	76.32	3.18	88.91	74.34
0.78	0.20	0.91	7.18	88.91	3.54	103.58	77.88
0.91	0.15	1.06	7.33	103.58	3.80	120.67	81.68
1.06	0.12	1.24	7.45	120.67	3.89	140.58	85.57
1.24	0.11	1.44	7.56	140.58	3.74	163.77	89.31
1.44	0.11	1.68	7.67	163.77	3.38	190.80	92.69
1.68	0.10	1.95	7.77	190.80	2.83	222.28	95.52
1.95	0.09	2.28	7.85	222.28	2.14	258.95	97.66
2.28	0.07	2.65	7.92	258.95	1.46	301.68	99.12
2.65	0.06	3.09	7.98	301.68	0.78	351.46	99.90
3.09	0.06	3.60	8.04	351.46	0.10	409.45	100.00
3.60	0.12	4.19	8.16	409.45	0.00	477.01	100.00
4.19	0.26	4.88	8.41	477.01	0.00	555.71	100.00
4.88	0.51	5.69	8.92				



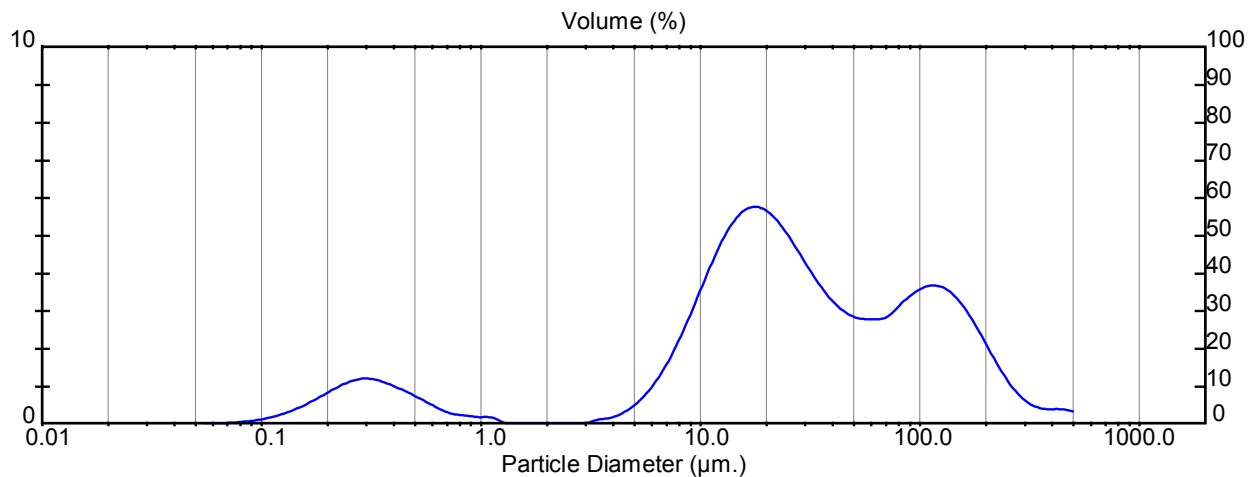
## Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: P17	Run Number: 2	Measured: Fri 10 Jul 2015 11:58:61
Sample File: ILIANA	Record Number: 352	Analysed: Fri 10 Jul 2015 11:58:61
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details		
Sampler: T		Measured Beam Obscuration: 16.0 %
Presentation: 5OHD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 1.309 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0185 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 2.5101 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 1.02 um	D (v, 0.5) = 25.18 um	D (v, 0.9) = 151.16 um
D [4, 3] = 56.88 um	D [3, 2] = 2.39 um	Span = 5.963E+00	Uniformity = 1.789E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.01	0.06	0.01	5.69	1.05	6.63	12.45
0.06	0.02	0.07	0.02	6.63	1.67	7.72	14.12
0.07	0.04	0.08	0.06	7.72	2.45	9.00	16.57
0.08	0.07	0.09	0.13	9.00	3.35	10.48	19.92
0.09	0.12	0.11	0.25	10.48	4.28	12.21	24.20
0.11	0.21	0.13	0.45	12.21	5.07	14.22	29.27
0.13	0.33	0.15	0.78	14.22	5.59	16.57	34.86
0.15	0.50	0.17	1.28	16.57	5.75	19.31	40.61
0.17	0.70	0.20	1.98	19.31	5.56	22.49	46.17
0.20	0.92	0.23	2.90	22.49	5.11	26.20	51.28
0.23	1.10	0.27	4.00	26.20	4.51	30.53	55.80
0.27	1.20	0.31	5.20	30.53	3.90	35.56	59.69
0.31	1.16	0.36	6.36	35.56	3.37	41.43	63.06
0.36	1.02	0.42	7.38	41.43	3.00	48.27	66.06
0.42	0.85	0.49	8.24	48.27	2.80	56.23	68.86
0.49	0.66	0.58	8.90	56.23	2.77	65.51	71.63
0.58	0.45	0.67	9.35	65.51	2.83	76.32	74.46
0.67	0.29	0.78	9.64	76.32	3.19	88.91	77.65
0.78	0.23	0.91	9.86	88.91	3.50	103.58	81.15
0.91	0.18	1.06	10.04	103.58	3.66	120.67	84.82
1.06	0.16	1.24	10.20	120.67	3.59	140.58	88.40
1.24	0.00	1.44	10.20	140.58	3.24	163.77	91.64
1.44	0.00	1.68	10.20	163.77	2.67	190.80	94.31
1.68	0.00	1.95	10.20	190.80	1.98	222.28	96.29
1.95	0.00	2.28	10.20	222.28	1.32	258.95	97.61
2.28	0.00	2.65	10.20	258.95	0.80	301.68	98.41
2.65	0.00	3.09	10.20	301.68	0.50	351.46	98.90
3.09	0.10	3.60	10.30	351.46	0.39	409.45	99.30
3.60	0.16	4.19	10.47	409.45	0.39	477.01	99.69
4.19	0.32	4.88	10.79	477.01	0.31	555.71	100.00
4.88	0.61	5.69	11.40				



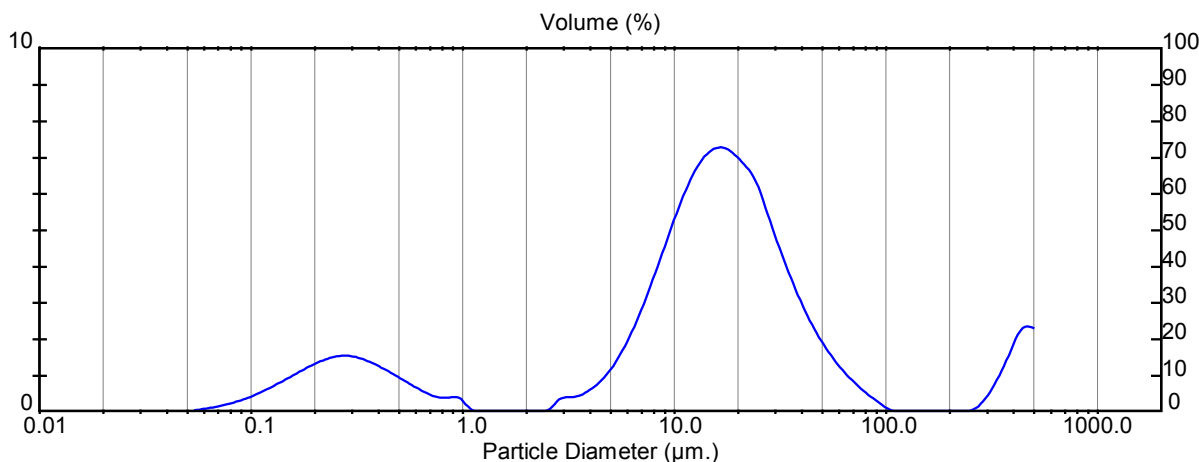
## Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: P17	Run Number: 3	Measured: Fri 10 Jul 2015 12:04ii
Sample File: ILIANA	Record Number: 353	Analysed: Fri 10 Jul 2015 12:04ii
Sample Path: C:\SIZERMP\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details		
Sampler: T		Measured Beam Obscuration: 19.1 %
Presentation: 5OHD	[Particle R.I. = ( 1.5295, 0.1000); Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 2.494 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0155 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 4.3846 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.35 um	D (v, 0.5) = 15.52 um	D (v, 0.9) = 54.78 um
D [4, 3] = 46.92 um	D [3, 2] = 1.37 um	Span = 3.507E+00	Uniformity = 2.562E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.04	0.06	0.04	5.69	2.05	6.63	20.99
0.06	0.10	0.07	0.14	6.63	2.95	7.72	23.94
0.07	0.17	0.08	0.32	7.72	3.99	9.00	27.93
0.08	0.27	0.09	0.59	9.00	5.08	10.48	33.00
0.09	0.41	0.11	1.00	10.48	6.08	12.21	39.08
0.11	0.58	0.13	1.58	12.21	6.83	14.22	45.90
0.13	0.78	0.15	2.35	14.22	7.21	16.57	53.12
0.15	0.99	0.17	3.35	16.57	7.20	19.31	60.32
0.17	1.20	0.20	4.55	19.31	6.86	22.49	67.18
0.20	1.38	0.23	5.93	22.49	6.33	26.20	73.51
0.23	1.51	0.27	7.44	26.20	5.24	30.53	78.75
0.27	1.53	0.31	8.97	30.53	4.17	35.56	82.92
0.31	1.45	0.36	10.42	35.56	3.20	41.43	86.12
0.36	1.28	0.42	11.70	41.43	2.39	48.27	88.52
0.42	1.07	0.49	12.77	48.27	1.74	56.23	90.26
0.49	0.85	0.58	13.62	56.23	1.22	65.51	91.48
0.58	0.62	0.67	14.24	65.51	0.81	76.32	92.28
0.67	0.44	0.78	14.68	76.32	0.47	88.91	92.75
0.78	0.39	0.91	15.07	88.91	0.19	103.58	92.94
0.91	0.35	1.06	15.42	103.58	0.00	120.67	92.94
1.06	0.00	1.24	15.42	120.67	0.00	140.58	92.94
1.24	0.00	1.44	15.42	140.58	0.00	163.77	92.94
1.44	0.00	1.68	15.42	163.77	0.00	190.80	92.94
1.68	0.00	1.95	15.42	190.80	0.00	222.28	92.94
1.95	0.00	2.28	15.42	222.28	0.00	258.95	92.94
2.28	0.00	2.65	15.42	258.95	0.22	301.68	93.15
2.65	0.35	3.09	15.77	301.68	0.75	351.46	93.91
3.09	0.40	3.60	16.17	351.46	1.55	409.45	95.45
3.60	0.56	4.19	16.72	409.45	2.29	477.01	97.75
4.19	0.86	4.88	17.59	477.01	2.25	555.71	100.00
4.88	1.36	5.69	18.94				



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. E.N. Ζευγώλης, (2004), ‘*Μεταλλουργία Σιδήρου- Χυτοσιδήρου Θεωρία και Τεχνολογία*’, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ.
2. European Waste Catalogue and Hazardous Waste List (2002)., Environmental Protection Agency, Ireland.
3. World Steel Association, ‘*Steel statistical yearbook 2010*’, < <http://www.worldsteel.org/?action=newsdetail&id=297> > (December 2010).
4. R.J. Fruehan (1998), ‘*The making shaping and Treating of Steel*’, The AISE Steel Foundation, USA.
5. Guezennec A.G., Huberb J.C., Patissona F., Sessiecqa P. Birat J.P., D. Ablitzera (2005). “*Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles*”. Power Technology 157, pp. 2-11.
6. Kashiwaya Y., Tsubone A., Ishii K. and Sasamoto H. (2004). “*Thermodynamic Analysis on the Dust Generation from EAF for the Recycling of Dust*”. ISIJ International, 44, N° 10, pp. 1774–1779.
7. M.K Jha, V. Kumar, R.J. Singh (2001), ‘*Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Industrial Wastes*’, Resources, Conservation and Recycling, v.33, pp. 1-22.
8. Rutten J. (2006). “*Application of the Waelz technology on resource recycling of steel mill dust*”, seminar ValoRes GmbH. available at [www.valo-res.com](http://www.valo-res.com) (May 2012).
9. Engitec Technologies S.P.A. “*The Ezinex Process for EAF Dust Treatment*”. <http://www.engitec.com/PDF/EZINEX.pdf> (December 2012).
10. Diaz G., Martin D., Frias C., Sanchez. F (2001). “*Emerging applications of ZINCEX and PLACID technologies*”. JOM, Dec 2001.
11. V.A. Montenegro Gonzalez (2013), ‘*Υδρομεταλλουργική Κατεργασία Κόνεων Ηλεκτροκαμίνων Χαυβουργίας*’, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
12. Agatzini-Leonardou S., Neou-Syngouna P., Karidakis, T (1998)., ‘*Removal of magnesium from sulphate solutions by chemical precipitation*, Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, v. 107, pp. 123-129.
13. Ουσταδάκης Π. (2014), ‘*Καθαρισμός Νικελιούχου Μεταλλοφόρου Διαλύματος από την Εκχύλιση Λατεριτών με Θεϊκό Οξύ*’, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
14. P. Dvorák, J. Jandová (2005), ‘*Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash*’, Hydrometallurgy, V. 77, pp. 29-33.



15. P.E. Tsakiridis, P. Oustadakis, A. Katsiapi, S. Agatzini-Leonardou (2010), '*Hydrometallurgical process for zinc recovery from EAFD. Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning*', *Journals of Hazardous Materials*, v. 179, pp. 8-14.
16. Σ. Λεονάρδου-Αγατζίνη (2004), '*Ειδικά Θέματα Υδρομεταλλουργίας*', Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ.
17. Bing-Sheng Yu, Yuh-Ruey Wang, Tien-Chin Chang (2011), '*Hydrothermal treatment of Electric Arc furnace dust*', *Journal of Hazardous Materials*, v. 190, pp. 397-202.
18. M.S. Lutandula, G.N Kashala (2013), '*Zinc Oxide production through reprocessing of the electric arc furnace flue dusts*', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.1, pp. 600-603.
19. Carbonic Acid, wikipedia source, <[https://en.wikipedia.org/wiki/Carbonic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Carbonic_acid)> (2014)
20. Cotton A.F, Wilkison F.R.S. (1996), '*Advanced Inorganic Chemistry, A comprehensive Text*', 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley and Sons, New York.
21. Stumm W.M, Morgan J.J. (1996), '*Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*', 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley and Sons, New York.
22. Πάνιας Δ. (2006), '*Γενική Χημεία*', Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ.
23. Mitchell T.A. (1939), '*Method of Making Zinc Carbonate and Zinc Oxide*', United States Patent 2,144,299.
24. Mark A. Peters, Arvada, Colo (1978), '*Process for Recovering Zinc from Steel-Making Flue Dust*', United States Patent 4,071,357.
25. Terézia Varga, Tamás I. Török (2013), '*Experimental Investigation of Zinc Precipitation from EAF Dust Leaching Solutions*', *Materials Science and Engineering*, v. 38/1, pp.61-71.
26. Harben P.W, Kuźvart M. (1996), '*Industrial Minerals, A Global Geology*', Industrial Minerals Information Ltd., London.
27. R.H, Perry, D.W. Green (1999), '*Perry's Chemical Engineers Handbook*', The McGraw-Hill Companies, Inc., United States of America.
28. Alba Group, *Global trade Stats*, <<http://www.alibaba.com/?spm=a2700.7724857.a2728m.38.wLqk23>>
29. Mackenzie, R.(1957), '*The Differential Thermal Investigation of clays*', Mineralogical Society (clay mineral group), London.
30. Vágvölgyi Veronika, M. Hales, W. Martens, J. Kristóf, Erzsébet Horvâth, R.L. Frost (2008), '*Dynamic and Controlled Rate Thermal Analysis of Hydrozincite and Smithsonite*', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.92, pp. 911-916.