



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Υδρομεταλλουργική Κατεργασία Λατεριτών με Χλωριούχα Διαλύματα»

Οικονομίδα Χλόη Χριστίνα

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Α. ΞΕΝΙΔΗΣ,

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π

Αθήνα, Οκτώβριος 2017

Εξεταστική επιτροπή

Δρ Ξενίδης Άνθιμος Καθηγητής Τομέα Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας
Υλικών
(Επιβλέπων) Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Δρ Παπασιώπη Νυμφοδώρα Καθηγήτρια Τομέα Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας
Υλικών
Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Δρ Χαλικιά Ηλιάννα Καθηγήτρια Τομέα Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας
Υλικών
Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Υδρομεταλλουργική Κατεργασία Λατεριτών με Χλωριούχα Διαλύματα» πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Άνθιμο Ξενίδη, Καθηγητή του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο αντικείμενο, καθώς ακόμη και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια του Τομέα Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών, την κα. Παπασιώπη Νυμφοδόρα για την πολύτιμη βοήθειά της και καθοδήγησή της, τόσο στη διεκπεραίωση των πειραματικών διεργασιών, όσο και στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια του Τομέα Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών, την κα. Χαλικιά Ηλιάνα για το χρόνο που διέθεσε για τη μελέτη της διπλωματικής μου εργασίας και τις εύστοχες παρατηρήσεις της.

Θα ήθελα επίσης μέσα από την καρδιά μου, να ευχαριστήσω την διδάκτορα Χριστιάννα Μυστριώτη η οποία βρισκόταν συνεχώς κοντά μου, διότι χωρίς την καθοδήγησή και την εμπειρία της, η εκτέλεση των πειραμάτων και των υπόλοιπων εργασιών που εκτελέστηκαν στο εργαστήριο θα ήταν αδύνατη. Εξίσου σημαντική ήταν και η συμβολή όλων των ερευνητών και υποψήφιων διδακτόρων του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας οι οποίοι ήταν πάντα διαθέσιμοι να με βοηθήσουν.

Για τα αποτελέσματα της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X (XRF) και LECO και για τις αναλύσεις στην ατομική απορρόφηση φλόγας, ευχαριστώ ιδιαίτερες τις κυρίες Κατερίνα Βαξεβανίδου και Αδαμαντία Χαροκόπου, μέλη Ε.Τ.Ε.Π του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών. Για την πρόσβαση στο όργανο της περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ευχαριστώ πολύ τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Φούρλαρη και τον κ. Πασχάλη Ουσταδάκη.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την οικογένειά μου για την υποστήριξη που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, μιας και ήταν αυτή που με βοήθησε να ολοκληρώσω το στόχο μου.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η τροποποίηση των διαγραμμάτων ροής σε υπάρχουσες υδρομεταλλουργικές διεργασίες για την ανάκτηση μετάλλων και ιδιαίτερα του νικελίου και του κοβαλτίου από λατερίτες χαμηλής ποιότητας.

Συγκεκριμένα διεξήχθησαν δοκιμές εκχύλισης υπό ατμοσφαιρική πίεση σε ένα δείγμα νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος MEK του οποίου η επιλογή έγινε δειγματοληπτικά από τους ομογενοποιημένους σωρούς των μεταλλευμάτων προς τροφοδοσία στις Περιστροφικές Καμίνους της ΛΑΡΚΟ. Ως εκχυλιστικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το HCl και στόχος μας ήταν να προσδιορισθούν οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης που ευνοούν την διάλυση του περιεχομένου στο μέταλλευμα νικελίου.

Η αρχική ποσότητα του δείγματος μας ήταν περί τα 150kg, από τα οποία διαχωρίστηκαν τα 70kg, ως αντίδειγμα, με τη βοήθεια της μεθόδου του Σταυρού (ASTM-C702-87), προκειμένου να ληφθεί ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα εργασίας. Έτσι τελικά το δείγμα εργασίας που λήφθηκε ζύγιζε σχεδόν 9kg και το μέγεθος σωματιδίων ήταν μικρότερο των 74 μ m. Για τον πλήρη χαρακτηρισμό του μεταλλεύματος, έγινε χρήση των ακόλουθων αναλυτικών μεθόδων: 1. Κοκκομετρική ανάλυση, 2. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF), 3. Ανάλυση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM), 4. Χώνευση με βασιλικό νερό, 5. Περίθλαση ακτίνων X (XRD), 6. Προσδιορισμό άνθρακα και θείου με χρήση LECO, 7. Διαφορική-θερμική ανάλυση (DTA-DTG). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού του μεταλλεύματος το δείγμα μας αρχικά περιείχε Ni 0,88%, Fe 22,42% και Co 0,06%.

Οι δοκιμές εκχύλισης διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα όγκου 500 mL με μηχανική ανάδευση του πολφού. Η διάταξη της εκχύλισης περιελάμβανε αισθητήρα και ρυθμιστή θερμοκρασίας συνδεδεμένο με τον θερμομανδύα. Η μηχανική ανάδευση έλαβε χώρα με τη χρήση αναδευτήρα Heidolph σε 500 rpm.

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε τη διερεύνηση και επίδραση τριών παραμέτρων, της θερμοκρασίας (65 έως 95°C), της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος (1 έως 4N) και της αναλογίας στερεού/υγρού (S/L) (100 έως 300g/l), στην

εκχύλιση του νικελίου. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε και στην συν-εξαγωγή κοβαλτίου (Co), καθώς επίσης και στον περιορισμό της διάλυσης Fe, Al, Mg και Ca στο κυοφορούν διάλυμα.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων αξιολογήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας. Οι δοκιμές διεξήχθησαν με σταθερή συγκέντρωση HCl ίση με 2N και λόγο στερεού/υγρού (S/L) ίσο με 100 g/L (10% β/ο). Στη δεύτερη σειρά δοκιμών η επίδραση της συγκέντρωσης οξέος εκτιμήθηκε διατηρώντας σταθερές τις συνθήκες θερμοκρασίας στους 80°C και το λόγο στερεού/υγρού ίσο με 100g/L (10%). Τέλος στην τρίτη σειρά δοκιμών εκχύλισης, η επίδραση του λόγου στερεού/υγρού (S/L) εξετάστηκε εφαρμόζοντας σταθερή θερμοκρασία (80°C) και συγκέντρωσης υδροχλωρικού οξέος HCl ίση με 2N. Τα δείγματα λαμβάνονταν ανά 10, 20, 60, 120, 210 και 360 λεπτά και αναλύθηκαν για Fe, Ni, Co, Mg, Mn, Si, Ca, Cr και Al με AAS-FE. Τα στερεά της εκχύλισης αναλύθηκαν με ανάλυση XRD, XRF και SEM για να παρατηρηθούν οι αλλαγές στην ορυκτολογική σύσταση, στην μορφολογία και στις συγκεντρώσεις των μετάλλων. Η κατανάλωση του οξέος προσδιορίστηκε πειραματικά πραγματοποιώντας στα διαλύματα εκχύλισης τιτλοδότηση με NaOH (1N).

Από την μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων, προέκυψε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης υδροχλωρίου (HCl) (1 - 4N) είχε θετική επίδραση στην εξαγωγή Ni, Co, Al καθώς και Fe. Η αύξηση της θερμοκρασίας είχε έντονα θετική επίδραση στην εξαγωγή Ni, Co, Fe και Al καθώς και ελαφρώς πιο ήπια θετική επίδραση στην εξαγωγή Mg ενώ με την αύξηση της αναλογίας στερεού/υγρού (S/L) παρατηρήθηκε η μείωση της εκχύλισης Ni από 79,3% στα 100g /L σε 45,1% για τα 300g/L αντίστοιχα. Την ίδια συμπεριφορά ακολούθησε και η εκχύλιση του κοβαλτίου (Co) αλλά και του σιδήρου (Fe).

Abstract

The objective of the present study is to modify flow diagrams in existing hydrometallurgical processes for the recovery of metals and in particular the recovery of nickel and cobalt from low quality laterites.

Specifically, atmospheric pressure acid leaching tests were carried out on a sample of nickel laterite ore (MEK) the selection of which was done through the sampling procedure from the homogenized ore piles to be fed to the LARCO rotary kilns. As an extractant we used HCl and our purpose was to determine the optimal extraction conditions favoring the dissolution of the nickel ore content.

The initial quantity of our sample was about 150kg, from which 70kg was separated, as a sample, by the method of the Cross (ASTM-C702-87), in order to obtain a representative sample of work. Thus, the work sample obtained weighed almost 9kg and the particle size was less than 74 μ m. For the complete characterization of the ore, the following analytical methods were used: 1. granulometric analysis, 2. X-ray fluorescence analysis (XRF), 3. Scanning electron microscopy analysis (SEM), 4. Digestion with aqua regia analysis, 5. x-ray diffraction (XRD) analysis, 6. Carbon and sulfur determination using LECO, 7. DTA-DTG. According to the characterization of the ore, our sample originally contained Ni 0.88%, Fe 22.42% and Co 0.06%.

The extraction tests were carried out in a 500 mL volumetric reactor with mechanical stirring of the slurry. The extraction device included a sensor and a temperature controller connected to the heat shrink. Mechanical stirring was carried out using a Heidolph shaker at 500 rpm.

The experimental procedure involved the investigation and influence of three parameters, the temperature, which varied from 65 to 95 °C, the concentration of hydrochloric acid varied from 1 to 4N and the solid / liquid ratio (S / L) which was evaluated from 100 to 300 g/l, for the optimum extraction of nickel. Particular emphasis was also put on co-extraction of cobalt (Co), as well as limiting the dissolution of Fe, Al, Mg and Ca.

In the first series of experiments the effect of temperature was evaluated. Tests were conducted at a constant HCl concentration of 2N and a solid / liquid ratio (S / L) of 100 g / L (10% w / v). In the second series of tests, the effect of the acid concentration was assessed by keeping the temperature conditions constant at 80 ° C and the solid / liquid ratio of 100 g / L (10%). Finally, in the third series of extraction tests, the effect of the solid / liquid ratio (S / L) was examined by applying a constant temperature (80°C) and 2N hydrochloric acid concentration. Samples were taken at 10, 20, 60, 120, 210 and 360 minutes and analyzed for Fe, Ni, Co, Mg, Mn, Si, Ca, Cr and Al with AAS-FE. The extraction solids were analyzed by XRD, XRF and SEM analysis to observe changes in mineral composition, morphology and metal concentrations. Acid consumption was determined experimentally by titration with NaOH (1N) in the final extraction solutions.

From the study of the experimental results, it appeared that the increase in the concentration of HCl (1-4N) had a positive effect on the extraction of Ni, Co, Al and Fe. The increase in temperature had a strong positive effect on the extraction of Ni, Co, Fe and Al as well as a slightly milder positive influence on the Mg extraction while with the increase in the solid / liquid ratio (S/L) observed the reduction of Ni extraction from 79.3% for 100g / L to 45.1% for 300g / L respectively. The same behavior was followed by extraction of cobalt and iron.

Πίνακας Περιεχομένων

Εξεταστική επιτροπή.....	2
Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	5
Abstract	7
Κατάλογος Πινάκων	11
Κατάλογος Σχημάτων	12
Εισαγωγή	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	16
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	16
1.1 Γενικά στοιχεία για το Νικέλιο	16
1.1.1 Προέλευση Νικελίου	17
1.1.2 Χρήσεις του Νικελίου	18
1.1.3 Βιομηχανία Νικελίου	20
1.1.5 Τιμή Νικελίου	23
1.2 Λατεριτικά μεταλλεύματα.....	24
1.2.1 Εισαγωγή	24
1.2.2 Γενικά Χαρακτηριστικά.....	25
1.2.3 Φυσικές Ιδιότητες.....	26
1.2.4 Υδρολογικός Χαρακτήρας.....	26
1.2.5 Γένεση του Λατερίτη	26
1.2.6 Διαδικασία Λατεριτίωσης.....	27
1.2.7 Κατάταξη Λατεριτών	29
1.2.8 Παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό νικελιούχων λατεριτών	34
1.2.9 Σχηματισμός νικελιούχου λατερίτη	37
1.2.10 Ελληνικά νικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα.....	39
1.2.11 Παραγωγή νικελιούχων προϊόντων με πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες	43
1.2.12 Παραγωγή σιδηρονικελίου από την εκμετάλλευση των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	49
ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	49
2.1 Γενικά στοιχεία.....	49

2.1.1 Ιστορία της Υδρομεταλλουργίας	49
2.1.2 Εφαρμογές.....	51
2.2 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι παραγωγής νικελίου από λατερίτες	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	62
ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ.....	62
3.1 Γενικά στοιχεία.....	62
3.1.1 Μέσα Εκχύλισης	62
3.1.2 Μέθοδοι Εκχύλισης.....	65
3.2. Εκχύλιση λατεριτών με θειικό οξύ	66
3.2.1 Βελτιώσεις στην εκχύλιση (HPAL-AL).....	69
3.3 Εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ	70
3.3.1 Εκχύλιση σερπεντινικού μεταλλεύματος με HCl	72
3.3.2 Εκχύλιση λειμωνιτικού μεταλλεύματος με HCl.....	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	75
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	75
4.1 Χαρακτηρισμός Μεταλλεύματος	75
4.2 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Μεταλλεύματος ΜΕΚ.....	76
4.3 Κινητικές Δοκιμές εκχύλισης.....	79
4.3.1 Αποτελέσματα Δοκιμών Εκχύλισης.....	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	93
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΜΕΤΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.....	93
5.1 Ορυκτολογική ανάλυση στερεών.....	93
5.2 Χημική ανάλυση των στερεών μετά την εκχύλιση με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF)	95
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	97
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	98
ΔΙΕΘΝΗΣΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	98
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99
ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ	100

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1 : Παραγωγή πρωτογενούς νικελίου για την περίοδο 2009-2014, κάθε ηπείρου ξεχωριστά και συνολική παγκόσμια παραγωγή (International Nickel Study Group).....	20
Πίνακας 1.2 : Κατανάλωση προϊόντων νικελίου για την περίοδο 2009-2014, κάθε ηπείρου ξεχωριστά και συνολική παγκόσμια παραγωγή (International Nickel Study Group).....	21
Πίνακας 3.1 : Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της εκχύλισης υπό ατμοσφαιρική πίεση (αναδευόμενη δεξαμενή ή σωρός) σε σύγκριση με την εκχύλιση με οξύ υπό πίεση.....	67
Πίνακας 4.1 : Χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος ΜΕΚ.....	76
Πίνακας 4.2 : Κοκκομετρική ανάλυση του δείγματος λατερίτη ΜΕΚ.....	79
Πίνακας 4.3 : Ποσοστά ανάκτησης μετάλλων σε διαφορετικές θερμοκρασίες εκχύλισης....	80
Πίνακας 4.4 : Ποσοστά ανάκτησης μετάλλων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις οξέος.....	84
Πίνακας 4.5 : Ποσοστά εκχύλισης μετάλλων σε διαφορετική αναλογία πυκνότητας πολφού	88
Πίνακας 4.6 : Η κατανάλωση οξέος ανά τόνο μεταλλεύματος κατά την εκχύλιση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.....	92
Πίνακας 5.1 : Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης ΧRF των στερεών μετά την εκχύλιση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.....	95

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Χρήσεις Νικελίου (Ni).....	18
Σχήμα 1.2 Ετήσια παραγωγή νικελίου (tn) στην ΛΑΡΚΟ για τα έτη 2010-2014.....	22
Σχήμα 1.3 Τιμή του νικελίου σε ονομαστικές αξίες για την περίοδο 1991-2016.....	23
Σχήμα 1.1 Διαγράμματα ροής κατεργασίας λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων.....	44
Σχήμα 1.5 Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας της ΛΑΡΚΟ.....	48
Σχήμα 2.1 Γενικό διάγραμμα ροής οποιασδήποτε υδρομεταλλουργικής μεθόδου.....	52
Σχήμα 2.2 Διάγραμμα ροής της μεθόδου Caron.....	55
Σχήμα 2.3 Διάγραμμα ροής της μεθόδου PAL (ή HPAL).....	58
Σχήμα 2.4 Διάγραμμα Ροής της μεθόδου EPAL (Enhanced Pressure Acid Leaching) ή Amax.....	60
Σχήμα 3.1 Διάγραμμα ροής εκχύλισης νικελιούχου σερπεντινικού μεταλλεύματος.....	71
Σχήμα 4.1. Ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος λατερίτη (1. Λιζαρδίτης (Mg,Al) ₃ [(Si,Fe) ₂ O ₅](OH) ₄), 2. Γκαιτίτης (FeOOH), 3. Χαλαζίας και 4. ασβεστόλιθος).....	77
Σχήμα 4.2 (α) Κόκκος λατερίτη και (β) ανάλυση EDS.....	77
Σχήμα 4.3 TG/DTA διαγράμματα του δείγματος λατερίτη.....	78
Σχήμα 4.4α Διαγράμματα επίδρασης της θερμοκρασίας (65°C/80°C/95°C) στην εκχύλιση των μετάλλων από το λατεριτικό μέταλλευμα MEK συναρτήση με τον χρόνο εκχύλισης. Παρουσιάζεται η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα και το ποσοστό εκχύλισης του. (1) Εκχύλιση Ni, (2) Ποσοστό εκχύλισης Ni (%), (3) εκχύλιση Co, (4) Ποσοστό εκχύλισης Co (%), (5) εκχύλιση Fe, (6) Ποσοστό εκχύλισης Fe.....	81
Σχήμα 4.4β. Διαγράμματα επίδρασης της θερμοκρασίας (65°C/80°C/95°C) στην εκχύλιση των μετάλλων από το λατεριτικό μέταλλευμα MEK συναρτήση με τον χρόνο	

εκχύλισης. Παρουσιάζεται η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα και το ποσοστό εκχύλισης του. (1) Εκχύλιση Ca, (2) Ποσοστό εκχύλισης Ca (%), (3) εκχύλιση Cr, (4) Ποσοστό εκχύλισης Cr (%), (5) εκχύλιση Al, (6) Ποσοστό εκχύλισης Al (%), (7) εκχύλιση Mn, (8) Ποσοστό εκχύλισης Mn (%). 83

Σχήμα 4.5α Διαγράμματα επίδρασης της συγκέντρωσης οξέος (1N/ 2N/ 3N και 4N) στην εκχύλιση/εξαγωγή μετάλλων από το λατεριτικό μέταλλευμα συναρτήση του χρόνου εκχύλισης. (1) εκχύλιση Ni, (2) Ποσοστό εκχύλισης Ni (%), (3) εκχύλιση Co, (4) Ποσοστό εκχύλισης Co (%), (5) εκχύλιση Fe, (6) Ποσοστό εκχύλισης Fe. 85

Σχήμα 4.5β Διαγράμματα επίδρασης της συγκέντρωσης οξέος (1N/2N/ 3N και 4N) στην εκχύλιση/εξαγωγή μετάλλων από το λατεριτικό μέταλλευμα συναρτήση του χρόνου εκχύλισης. (1) εκχύλιση Mn, (2) Ποσοστό εκχύλισης Mn (%), (3) εκχύλιση Mg, (4) Ποσοστό εκχύλισης Mg (%), (5) εκχύλιση Al, (6) Ποσοστό εκχύλισης Al (%), (7) εκχύλιση Ca, (8) Ποσοστό εκχύλισης Ca (%), (9) εκχύλιση Cr, (10) Ποσοστό εκχύλισης Cr (%). 88

Σχήμα 4.6α Διαγράμματα επίδρασης της αναλογίας στερεού/υγρού (S/L) (10%/ 20% και 30%) στην εκχύλιση/εξαγωγή μετάλλων από το λατεριτικό μέταλλευμα. (1) εκχύλιση Ni, (2) Ποσοστό εκχύλισης Ni (%), (3) εκχύλιση Co, (4) Ποσοστό εκχύλισης Co (%), (5) εκχύλιση Fe, (6) Ποσοστό εκχύλισης Fe. 89

Σχήμα 4.6β Διαγράμματα επίδρασης της αναλογίας στερεού/υγρού (S/L) (10%/20% και 30%) στην εκχύλιση/εξαγωγή μετάλλων από το λατεριτικό μέταλλευμα. (1) εκχύλιση Cr, (2) Ποσοστό εκχύλισης Cr (%), (3) εκχύλιση Ca, (4) Ποσοστό εκχύλισης Ca (%), (5) εκχύλιση Al, (6) Ποσοστό εκχύλισης Al (%), (7) εκχύλιση Mn, (8) Ποσοστό εκχύλισης Mn (%), (9) εκχύλιση Mg, (10) Ποσοστό εκχύλισης Mg (%). 91

Σχήμα 5.1 Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος MEK με τα στερεά που προέκυψαν από τις εκχυλίσεις με διαφορετική αρχική συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 80 °C και η αναλογία στερεού υγρού ίση με 1/10. Όπου 1. λιζαρδίτης $(Mg,Al)_3[(Si,Fe)_2O_5](OH)_4$, 2. γκαιτίτης (FeOOH), 3. χαλαζίας και 4. ασβεστίτη. 93

Σχήμα 5.2 Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος MEK με τα στερεά που προέκυψαν από τις εκχυλίσεις με διαφορετική θερμοκρασία εκχύλισης. Η αναλογία στερεού υγρού ήταν σταθερή 100g/L και η αρχική συγκέντρωση οξέος ίση με 2N. Όπου 1. λιζαρδίτης $(Mg,Al)_3[(Si,Fe)_2O_5](OH)_4$, 2. γκαιτίτης (FeOOH), 3. χαλαζίας και 4. ασβεστίτη. 94

Σχήμα 5.3 Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος MEK με τα στερεά που προέκυψαν από τις εκχυλίσεις με διαφορετική αναλογία στερεού υγρού. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 80 °C και η αρχική συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος ίση με 2N. Όπου 1. λιζαρδίτης $(Mg,Al)_3[(Si,Fe)_2O_5](OH)_4$, 2. γκαϊτίτης (FeOOH), 3. χαλαζίας και 4. Ασβεστίτη.....94

Εισαγωγή

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει την τροποποίηση των διαγραμμάτων ροής σε υπάρχουσες υδρομεταλλουργικές διεργασίες για την ανάκτηση μετάλλων και ιδιαίτερα του νικελίου και του κοβαλτίου από λατερίτες χαμηλής ποιότητας. Διεξήχθησαν δοκιμές εκχύλισης υπό ατμοσφαιρική πίεση χρησιμοποιώντας HCl ως εκχυλιστικό μέσο, για να προσδιορισθούν οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης που ευνοούν την διάλυση του περιεχομένου στο μέταλλευμα νικελίου. Οι δοκιμές διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα όγκου 500 mL με μηχανική ανάδευση του πολφού. Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, η οποία μεταβλήθηκε από 65 έως 95°C, η συγκέντρωση του υδροχλωρικού οξέος και η αναλογία στερεού/υγρού (S/L), στην ανάκτηση του νικελίου. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε και στην συν-εξαγωγή κοβαλτίου (Co), καθώς επίσης και στον περιορισμό της διάλυσης Fe, Al, Mg και Ca.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Γενικά στοιχεία για το Νικέλιο

Το νικέλιο λόγω αφθονίας είναι ένα από τα πιο κοινά μεταλλικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται μεταξύ σιδήρου και χαλκού. Συναντάται κυρίως στη δομή θειούχων, οξειδίων και αλάτων ανόργανων ουσιών και αποτελεί το 5ο πιο κοινό στοιχείο στη Γη μετά το σίδηρο, το οξυγόνο, το πυρίτιο και το μαγνήσιο. Το ποσοστό εμφάνισης νικελίου στη γη αγγίζει περίπου το 3%. (Janwong Adirek, 2012), (<http://www.larco.gr/el.nickel.php>)

Το νικέλιο είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο το οποίο ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μεταπτώσεως του Περιοδικού Πίνακα και εμφανίζει τυπικές μεταλλικές ιδιότητες. Το χημικό στοιχείο συμβολίζεται ως Ni είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58.69, πυκνότητα 8.9 g/cm³ (στους 20 C°), θερμοκρασία τήξης 1453 C° και θερμοκρασία βρασμού 2913 C°, ενώ ανακαλύφθηκε από τον Σουηδό Alex Constedt το 1751 (<https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B9%CE%BA%CE%AD%CE%BB%CE%B9%CE%BF>)

Τα κύρια ορυκτά που περιέχουν νικέλιο μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: τα σουλφίδια και τα οξείδια. Συγκεκριμένα, περίπου το 60% της σημερινής παγκόσμιας παραγωγής νικελίου προέρχεται από θειούχα ορυκτά και το υπόλοιπο 40% προέρχεται από σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα (λατερίτες, Sudol, 2005). Ωστόσο, περίπου το 70% των αποθεμάτων νικελίου υπάρχουν σε αποθέσεις λατερίτη (Dalvi et al., 2004).

Το πιο κοινό θειούχο ορυκτό του νικελίου είναι ο πεντλανδίτης (Fe,Ni)₉S₈ ο οποίος αντιπροσωπεύει και την πλειοψηφία του νικελίου που εξορύσσεται στον κόσμο. Στο παρελθόν η παραγωγή νικελίου εξαρτιόταν σε μεγάλο βαθμό από τα θειούχα μεταλλεύματα. Από τη στιγμή ωστόσο που τα αποθέματα θειούχων ορυκτών εξαντλούνται και η ζήτηση για ανοξειδωτο χάλυβα συνεχίζει να αναπτύσσεται, τα οξείδια του νικελίου ή τα μεταλλεύματα λατερίτη γίνονται πιο ελκυστικά. Έτσι υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη βελτίωση της τεχνολογίας για την εξαγωγή

νικελίου και κοβαλτίου από λατερίτες. (*Janwong Adirek, 2012, McDonald and Whittington, 2008*)

Το νικέλιο είναι εξαιρετικά σημαντικό εμπορικό προϊόν, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη παραμερίζοντας σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα (<http://www.larco.gr/el.nickel.php>)

Βασική αιτία που το νικέλιο καθίσταται ως ένα από τα πολύτιμα μέταλλα παραμερίζοντας τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα είναι η υψηλή αντοχή, η σκληρότητα και η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων όταν χρησιμοποιείται ως στοιχείο κραμάτωσης.

Από χημικής πλευράς το νικέλιο εμφανίζει μεγάλη συγγένεια με το σίδηρο, το κοβάλτιο και το χαλκό. Μία βασική ιδιότητα του νικελίου είναι να αντιδρά άμεσα με το μονοξείδιο του άνθρακα και να σχηματίζει ένα σύνθετο καρβονύλιο το οποίο είναι ιδιαίτερα πτητικό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης χαρακτηριστικό του νικελίου είναι η αντοχή του στη διάβρωση από τα αλκάλια, ενώ σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος παρουσιάζει ανθεκτικότητα στη διάβρωση του αέρα, του θαλασσινού νερού και των μη οξειδωτικών οξέων (*Ζευγώλης, 2000*).

1.1.1 Προέλευση Νικελίου

Το νικέλιο προέρχεται από δύο τύπους κοιτασμάτων (*Government of South Australia, Primary Industries and Regions SA, 2015*):

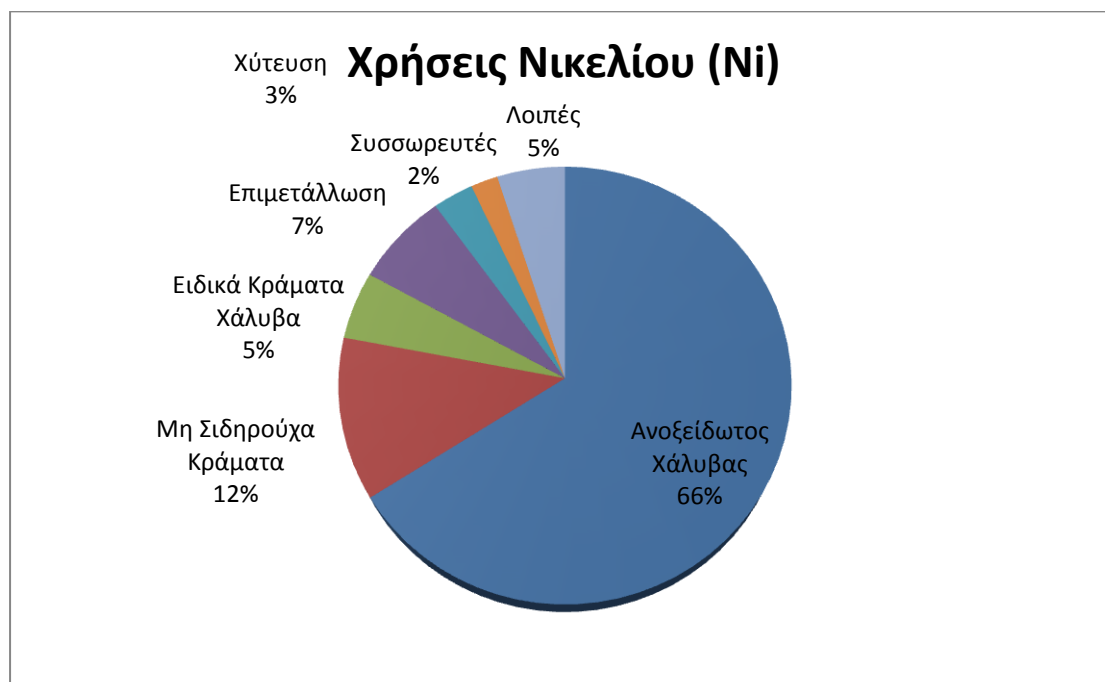
- Από **λατερίτες**, οι οποίοι συνεισφέρουν κατά 60 % στην παγκόσμια παραγωγή νικελίου. Οι σημαντικότερες χώρες παραγωγής νικελίου από λατεριτικά κοιτάσματα είναι οι: Ρωσία, Καναδάς, Αυστραλία, Νέα Καληδονία και άλλες. Οι τρεις τύποι λατερίτη του νικελίου είναι οι εξής: λειμωνιτικός, ενδιάμεσος και σαπρολιθικός (γαρνιεριτικός). Οι σαπρολιθικοί λατερίτες είναι πλούσιοι σε οξείδια μαγνησίου και πυριτίου και φτωχοί σε σίδηρο, με ποσοστά νικελίου που κυμαίνονται από 1-5% σε 3-5%. Οι λειμωνιτικοί είναι πλούσιοι σε οξείδια σιδήρου και με μικρό ποσοστό νικελίου που κυμαίνεται σε ποσοστό 1-2%.
- Από **θειούχα κοιτάσματα**, τα οποία προσφέρουν το υπόλοιπο 40 % στην παγκόσμια παραγωγή. Η σύσταση των θειούχων κοιτασμάτων αποτελείται

από πυροτινή (Fe_{1-x}S), πεντλανδίτη (FeNi_9S_8), χαλκοπυρίτη (CuFeS_2) και μαγνητίτη (Fe_3O_4), με τον πεντλανδίτη να είναι το κύριο ορυκτό του νικελίου. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου από θειούχα κοιτάσματα είναι οι: Καναδάς, Αυστραλία, Ρωσία, Ν. Αφρική, Κίνα και Η.Π.Α.

Το σιδηρονικέλιο είναι ένα κράμα που περιέχει νικέλιο και σίδηρο σε αναλογίες που διακυμαίνονται από 20% - 40% νικέλιο και 60% - 80% σίδηρο (Παπαϊωάννου, 2015).

1.1.2 Χρήσεις του Νικελίου

Η πρώτη εφαρμογή του νικελίου ήταν πριν από 2.220 χρόνια για παραγωγή νομισμάτων. Σήμερα, το εύρος της χρήσης του νικελίου είναι μεγάλο και χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή οστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων (σειρές 200 και 300) οι οποίοι είναι μη μαγνητικοί και περιέχουν 8.5%-25% νικέλιο ενισχύοντας την αντιδιαβρωτική τους αντίσταση. Πρόκειται για την πιο διαδεδομένη ομάδα ανοξειδωτων χαλύβων, αναλογώντας στο 70%-75% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής. Ωστόσο, το νικέλιο χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων, ειδικών κραμάτων χάλυβα, στην επιμετάλλωση, στη χύτευση των μετάλλων και στους συσσωρευτές (<http://www.larco.gr/el.nickel.php>).



Σχήμα 1.1 Χρήσεις Νικελίου (Ni)

Τα κράματα με βάση το νικέλιο όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας αλλά με υψηλότερη περιεκτικότητα σε νικέλιο χρησιμοποιούνται για πιο απαιτητικές εφαρμογές όπως οι αεριοστρόβιλοι και σε ορισμένες χημικές εγκαταστάσεις. Επιπλέον, τα κράματα σιδήρου και νικελίου χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική και στην εξειδικευμένη μηχανική, ενώ τα κράματα χαλκού-νικελίου χρησιμοποιούνται για νομίσματα και ναυπηγικές εφαρμογές. Υπάρχουν περίπου 3000 κράματα που περιέχουν νικέλιο σε καθημερινή χρήση. Περίπου το 90% της ποσότητας του νικελίου που πωλείται κάθε χρόνο καταλήγει ως συστατικό σε κράματα.

Τα υλικά που περιέχουν νικέλιο διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην καθημερινότητά μας, τον εξοπλισμό παρασκευής τροφίμων, τα κινητά τηλέφωνα, τον ιατρικό εξοπλισμό, τις μεταφορές, τα κτίρια και την παραγωγή ενέργειας. Επιλέγονται επειδή σε σύγκριση με άλλα υλικά προσφέρουν καλύτερη αντοχή στη διάβρωση, καλύτερη αντοχή σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες και μια σειρά ειδικών μαγνητικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων.

Τα περισσότερα προϊόντα που περιέχουν νικέλιο έχουν μεγάλη ωφέλιμη ζωή. Η μέση διάρκεια ζωής είναι πιθανώς 25-35 χρόνια, με πολλές εφαρμογές να διαρκούν πολύ περισσότερο. Τα προϊόντα που περιέχουν νικέλιο επίσης συχνά μπορούν να παρέχουν τις βέλτιστες λύσεις στις πρακτικές προκλήσεις με χαμηλότερο συνολικό κόστος και με αποτελεσματικότερη χρήση των πόρων, συμπεριλαμβανομένης της ενέργειας.

Έτσι λοιπόν, σήμερα το σιδηρονικέλιο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε όλες τις ανεπτυγμένες και αναπτυσσόμενες οικονομίες καθώς χρησιμοποιείται σε τομείς όπως η εφαρμοσμένη μηχανική, οι μεταφορές, τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά, τα κτίρια και οι κατασκευές, τα μεταλλικά αντικείμενα, οι σωλήνες και τα εξαρτήματα σωλήνων. Με αποδειγμένη την καινοτόμο πορεία του, το σιδηρονικέλιο θα διαδραματίζει έναν ακόμα πιο σημαντικό ρόλο στις μελλοντικές κοινωνίες από ότι σήμερα. Αρκεί να τονισθεί ότι η χρήση νικελίου αυξάνεται περίπου 4% κάθε χρόνο, ενώ η χρήση ανοξείδωτου χάλυβα που περιέχει νικέλιο αυξάνεται περίπου 6%. Η ταχύτερη ανάπτυξη σήμερα παρατηρείται στις νέες και ταχέως αναπτυσσόμενες χώρες, ιδίως στην Ασία. Τα υλικά που περιέχουν νικέλιο χρειάζονται για τον εκσυγχρονισμό των υποδομών, τη βιομηχανία και την ικανοποίηση των υλικών προσδοκιών των πληθυσμών τους.

Στο τέλος της ωφέλιμης ζωής τους, τα προϊόντα που περιέχουν νικέλιο μπορούν να συλλεχθούν και να ανακυκλωθούν για μελλοντική χρήση και επαναχρησιμοποίηση. Το νικέλιο είναι ένα από τα πιο ανακυκλώσιμα υλικά παγκοσμίως. Συλλέγεται και ανακυκλώνεται, κυρίως με τη μορφή κραμάτων. Περίπου το ήμισυ της περιεκτικότητας σε νικέλιο ενός προϊόντος από ανοξείδωτο χάλυβα σήμερα προέρχεται από ανακυκλωμένες πηγές. (<https://www.nickelinstitute.org/en/NickelUseInSociety/AboutNickel/NickelMetaltheFacts.aspx>)

1.1.3 Βιομηχανία Νικελίου

- **Παγκόσμια**

Τα μεταλλεύματα νικελίου εξορύσσονται σε περισσότερες από 23 χώρες και κατεργάζονται σε 25 χώρες. Οι σημαντικότερες χώρες είναι η Ρωσία, ο Καναδάς, η Νέα Καληδονία, η Αυστραλία, η Ινδονησία, η Κούβα, η Κίνα, η Νότια Αφρική, η Δομινικανή Δημοκρατία, η Μποτσουάνα, η Κολομβία, η Ελλάδα και η Βραζιλία. Ωστόσο μεταλλουργικές μονάδες κατεργασίας νικελίου λειτουργούν και στη Νορβηγία, τη Φινλανδία, τη Γαλλία, την Ιαπωνία και το Ηνωμένο Βασίλειο. (<https://www.nickelinstitute.org/en/NickelUseInSociety/AboutNickel/HowNickelIsProduced.aspx>)

Πίνακας 3.1 : Παραγωγή πρωτογενούς νικελίου για την περίοδο 2009-2014, κάθε ηπείρου ξεχωριστά και συνολική παγκόσμια παραγωγή (International Nickel Study Group)

Πρωτογενής Παραγωγή Νικελίου (×1000 tn)	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Αφρική	36,6	36,3	36,7	41,2	59,0	75,2
Αμερική	234,1	223,1	268,0	306,1	293,3	295,7
Ασία	432,0	537,6	631,2	728,0	922,5	939,6
Ευρώπη	446,1	503,4	515,7	510,3	498,3	483,4
Ωκεανία	167,6	141,4	150,2	174,1	189,9	199,8

Σύνολο	1316,4	1441,8	1601,8	1759,7	1963,1	1993,6
---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------

Από τον Πίνακα 1.1 παρατηρείται ότι κατά τη δεδομένη περίοδο 2009-2014 η μεγαλύτερη παραγωγός πρωτογενούς νικελίου ήταν η Ασία έναντι των άλλων ηπείρων. Δεύτερη στην παραγωγή ήταν η Ευρώπη, τρίτη η Αμερική και ακολούθησαν η Ωκεανία και η Αφρική.

Πίνακας 1.4 : Κατανάλωση προϊόντων νικελίου για την περίοδο 2009-2014, κάθε ηπείρου ξεχωριστά και συνολική παγκόσμια παραγωγή (International Nickel Study Group)

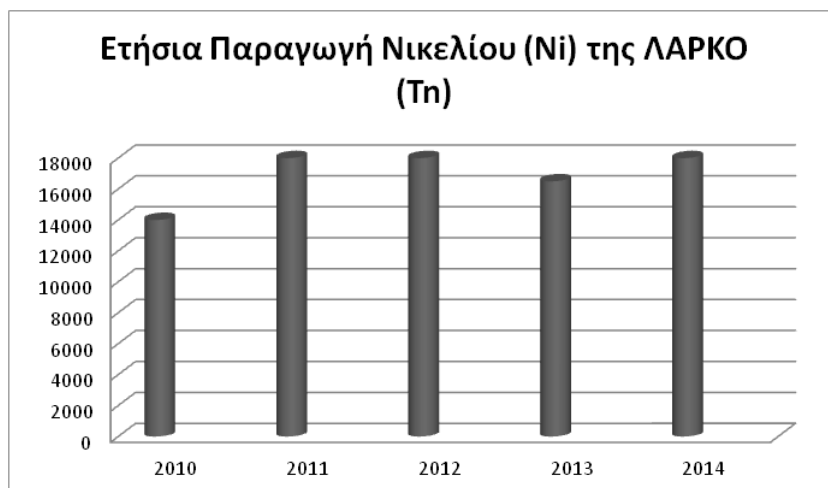
Πρωτογενής Κατανάλωση Νικελίου (×1000 tn)	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Αφρική	31,7	24,0	23,9	24,6	22,9	21,4
Αμερική	121,8	153,2	165,0	166,4	174,8	181,9
Ασία	760,4	929,4	1050,6	1109,9	1233,7	1308,6
Ευρώπη	317,7	355,9	364,5	364,1	350,8	353,9
Ωκεανία	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Σύνολο	1234,3	1465,2	1606,7	1667,7	1784,9	1868,5

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζεται η κατανάλωση προϊόντων νικελίου από το 2009 μέχρι το 2014 με κυρίαρχες ηπείρους την Ασία και την Ευρώπη. (<http://www.insg.org/stats.aspx>)

- **Ελληνική**

Τα κοιτάσματα νικελίου έχουν πρωταρχική θέση στον ορυκτό πλούτο της Ελλάδας και υποστηρίζουν ένα μεγάλο μέρος της βαριάς βιομηχανίας της χώρας. Η ΛΑΡΚΟ είναι σήμερα μία από τις σημαντικότερες παραγωγικές μονάδες νικελίου στα Βαλκάνια και διεθνώς, αποτελώντας στρατηγικό μέτωπο για την ευρωπαϊκή βιομηχανία μετάλλων. Η ετήσια εκμετάλλευση μεταλλεύματος λαμβάνει χώρα σε τρία ορυχεία της, στην Λοκρίδα (Αγ. Ιωάννης, Νησί, Μαγούλα, Βορ. Τομέας κ.α),

στην Κεντρική Εύβοια (Ισώμα Τριάδας, Άκρες) και την Καστοριά (Ιεροπηγή-Άγ.Αθανάσιος), και είναι πάνω από 2.500.000 τόνους. Η παραγωγή νικελίου κατά τα τελευταία χρόνια παρουσιάζει αυξητική τάση και ανέρχεται σε 18000 - 20000 τόνους, ποσότητα που καλύπτει το 6% περίπου της ζήτησης της Ευρωπαϊκής Αγοράς.

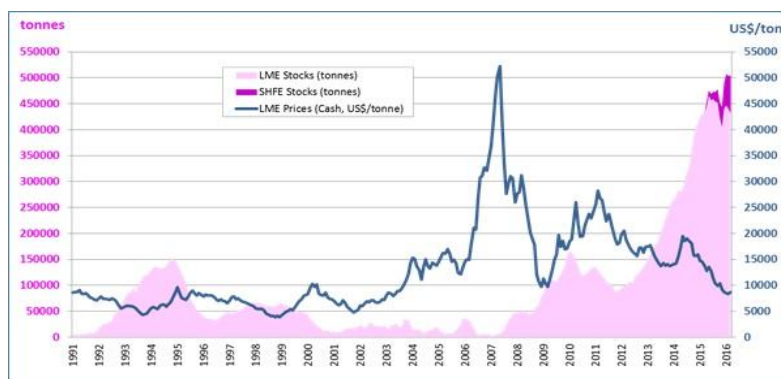


Σχήμα 1.2 Ετήσια παραγωγή νικελίου (tn) στην ΛΑΡΚΟ για τα έτη 2010-2014

Τα κοιτάσματα μεταλλεύματος νικελίου στην Ελλάδα προέρχονται από πετρώματα που ήταν αρχικά βράχια της Πελαγονικής, την Υπο-Πελαγονικής και της Αλμωπίας γεωτεκτονικής ζώνης. Η εξέλιξη αυτών των ζωνών και η σημαντική παρουσία υπερμαφικών μαζών στην ελληνική επικράτεια υποδηλώνουν θετικές δυνατότητες για την παρουσία νέων σημαντικών κοιτασμάτων μεταλλευμάτων νικελίου. Η ΛΑΡΚΟ είναι συνεχώς προσανατολισμένη στον εντοπισμό νέων κοιτασμάτων μεταλλευμάτων και η εξερεύνηση παραμένει θεμελιώδης στρατηγική επιλογή. Μάλιστα στα πλαίσια της ανάπτυξης της, στη ΛΑΡΚΟ τα τελευταία χρόνια πραγματοποιήθηκαν ή πραγματοποιούνται σημαντικά επενδυτικά προγράμματα, με αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής νικελίου. Ταυτόχρονα, ολοκληρώθηκε μια σειρά ενεργειών γεωλογικής έρευνας με στόχο τη βελτίωση του ποσοτικού και ποιοτικού δυναμικού της. Τα ελληνικά μεταλλεύματα που φέρουν νικέλιο υποβάλλονται σε επεξεργασία πυρομεταλλουργική στο εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ στη Λάρυμνα από όπου εξάγεται κοκκοποιημένο σιδηρονικέλιο (Apostolikas et al. 2007).

1.1.5 Τιμή Νικελίου

Η τιμή του νικελίου έχει δείξει σημαντική αστάθεια τα τελευταία σαράντα χρόνια. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει την ιστορική τιμή LME για το νικέλιο σε ονομαστικές τιμές από το 1991 έως το 2016. Στα τέλη της δεκαετίας του 1980 υπήρξε μια κορυφή στην τιμή του νικελίου. Κατά το πρώτο εξάμηνο της δεκαετίας του 1990, η οικονομική κατάρρευση των χωρών του πρώην "Ανατολικού Συνασπισμού" είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των εξαγωγών νικελίου που οδήγησαν σε τιμές νικελίου χαμηλότερες από το κόστος παραγωγής του προϊόντος, με αποτέλεσμα τη μείωση της παραγωγής νικελίου στη "Δύση". Μέχρι το 2003 η τιμή του μετρητού νικελίου παρέμεινε κάτω από 10.000 δολάρια ΗΠΑ ανά τόνο. Η τιμή έπεσε στα 14.000 δολάρια ανά τόνο το 2005 και στη συνέχεια κλιμάκωσε δραματικά το 2006, πριν φτάσει στα 52.179 δολάρια ανά τόνο τον Μάιο του 2007. Οι τιμές του νικελίου υποχώρησαν έπειτα μέχρι το τέλος του 2008. Στις αρχές του 2009, οι τιμές του νικελίου άρχισαν να αυξάνονται και πάλι και έφτασαν τα 24.103 δολάρια μέχρι το τέλος του 2010. Το 2011 η τιμή συνεχίστηκε και έφθασε στο αποκορύφωμά της τον Φεβρουάριο, με μέση τιμή 28.247 δολάρια και από τότε μειώθηκε μέχρι το τέλος του 2013. Ως αρχική αντίδραση στην εφαρμογή της απαγόρευσης εξαγωγής μη μεταποιημένων μεταλλευμάτων στην Ινδονησία τον Ιανουάριο του 2014, η τιμή του νικελίου ανέβηκε λίγο κάτω από τα 20.000 δολάρια τον Ιούλιο του 2014, αλλά έκτοτε μειωνόταν σχεδόν κάθε μήνα έως τον Μάρτιο του 2016 για να φτάσει περίπου στα 8.700 δολάρια. (<http://www.insg.org/prodnickel.aspx>)



Σχήμα 1.3 Τιμή του νικελίου σε ονομαστικές αξίες για την περίοδο 1991-2016

1.2 Λατεριτικά μεταλλεύματα

1.2.1 Εισαγωγή

Τα λατεριτικά μεταλλεύματα εμφανίζονται περισσότερο από έναν αιώνα πριν στην Ινδία ως κάλυμμα πάνω από τις κορυφές των Βασαλτικών λόφων και των οροπεδίων. Αποτελούν χαρακτηριστικό γνώρισμα των περιοχών των τροπικών μουσώνων και αναπτύσσονται κυρίως στους δυτικούς όγκους Γκατς καθώς και στους πρόποδες τους. Μεγάλα τμήματα λατεριτικών λόφων είναι χαρακτηριστικά των περιοχών Kannur και Kasaragod της Κεράλα. Η λατεριτική πέτρα χρησιμοποιήθηκε ως δομικό υλικό στην Κεράλα εδώ και αιώνες σε αρχαία κτίρια όπως είναι οι ναοί. Ο γεωλογικός χαρακτήρας της λατεριτικής αυτής πέτρας περιγράφηκε το 1807 από τον Άγγλο F. H. Buchanan. Ο Buchanan ανακάλυψε ένα είδος ξεπερασμένου υλικού, το οποίο ήταν σκληρός πηλός, γεμάτος κοιλότητες και πόρους, που περιείχαν μεγάλη ποσότητα σιδήρου με τη μορφή κόκκινου και κίτρινου χρώματος. Ήταν μαλακό όταν ήταν φρέσκο και μπορούσε να κοπεί εύκολα ενώ όταν ήταν εκτεθειμένο, γινόταν σκληρό και αντιστεκόταν στον αέρα και στο νερό πολύ καλύτερα από τα τούβλα. Ο Buchanan χρησιμοποίησε τον όρο λατερίτη για να δηλώσει αυτό το υλικό (λατερίτης στα λατινικά σημαίνει «πέτρα από τούβλα»). Ο ίδιος το χαρακτήρισε ως "υπολειμματικό προϊόν μετεωροποίησης, πλούσιο σε δευτερογενή οξειδία σιδήρου και αλουμινίου ή και τα δύο, σχεδόν χωρίς βάσεις και πρωτογενή πυριτικά άλατα, που συνήθως απαντώνται με χαλαζία και καολίνη και αναπτύσσονται σε τροπικές ή θερμές θερμοκρασίες με εύκρατες κλιματολογικές συνθήκες". (http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/133198/11/11_chapter%205.pdf)

Στο διεθνές συνέδριο των μεθόδων λατεριτίωσης που έγινε στο Trivandrum της Ινδίας το 1979, ο W. Schellman πρότεινε τον εξής ορισμό για τους λατερίτες:

«Λατερίτες ονομάζονται τα προϊόντα εκείνα της έντονης εναέριας αποσάθρωσης πετρωμάτων των οποίων οι περικτικότητες σε σίδηρο και αργίλιο είναι μεγαλύτερες από τις περιεκτικότητες των προϊόντων καολιτιώσεως και τα οποία αποτελούνται κύρια από καολινίτη, γκαιτίτη, αιματίτη, γυψίτη και χαλαζία» (Γεωργίου 2014)

Ωστόσο με το πέρασμα των χρόνων παρατηρείται ότι ο ορισμός του Schellman και η ταξινόμηση του «λατερίτη» βασίζονται στις περιεκτικότητες σε SiO₂, Al₂O₃ και

Fe₂O₃, σε ξεπερασμένους σχηματισμούς σε σύγκριση με τη χημική σύνθεση των υποκείμενων πετρωμάτων, από τα οποία υποτίθεται ότι προέρχονται τα ξεθωριασμένα υλικά. Αυτή η προσέγγιση είναι ανοιχτή σε παρερμηνείες επειδή πολλοί ρεγκόλιθοι έχουν σχηματιστεί με πλευρικές μεταφορές, τόσο φυσικές όσο και χημικές και αγνοεί το ρόλο της απόλυτης συσσώρευσης. Δίδει ελάχιστη προσοχή στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των «λατεριτών» που δίνουν ενδείξεις για την προέλευσή τους. Αγνοεί τις λεπτομερείς ορυκτολογικές συνθέσεις των ξεφλουδισμένων υλικών και του «λατερίτη» και δεν επιτρέπει τον εντοπισμό πεδίων. Η κατανόηση της γεωλογίας, της στρωματογραφίας, της γεωμορφολογικής εξέλιξης, της ορυκτολογίας και της μικρομορφολογίας αποτελούν βασικά συστατικά των ανασκοπήσεων. Η χημική ανάλυση από μόνη της είναι ανεπαρκής. Η χημική ταξινόμηση του Schellmann φαίνεται κατάλληλη μόνο σε ένα μικρό υποσύνολο πιθανών «λατεριτών» στο οποίο ολόκληρο το προφίλ είναι του υποστρώματος και του σαπρόλιτη και όπου δεν υπήρξε πλευρική κίνηση στερεών ή διαλυμάτων. Ο ορισμός του Schellmann απαιτεί σχηματισμό από τροπικές καιρικές συνθήκες, η οποία εξαλείφει τις σκληροπυρηνικές μορφές που σχηματίζονται έξω από τις τροπικές περιοχές. Η προσέγγισή του προκαλεί σύγχυση με την ομαδοποίηση ανόμοιων υλικών σκωρίας / αλουμινίου μαζί ως «λατερίτη». (Bourman Robert P., Clifford D. Ollier, 2002)

Έκτοτε λοιπόν έχει δοθεί ένας μεγάλος αριθμός από ορισμούς για τα λατεριτικά μεταλλεύματα.

1.2.2 Γενικά Χαρακτηριστικά

Ο λατερίτης έχει την ιδιόρρυθμη ιδιότητα να είναι μαλακός όταν προσφάτως μαζεύεται, αλλά σκληρός και συμπαγής με την έκθεση του στον αέρα. Επίσης, τα χαλαρά θραύσματα και τα βότσαλα βράχου τείνουν να επανέλθουν σε στερεές μάζες τόσο συμπαγείς όσο ο αρχικός βράχος. Λόγω αυτής της ιδιότητας, συνήθως κόβεται με τη μορφή τούβλων για οικοδομικούς σκοπούς. Το τούβλο λατερίτη έχει γενικά κόκκινο χρώμα. Είναι πορώδες και παρουσιάζει βιδωτή δομή. Ο λατερίτης μπορεί να βρεθεί σε κάθε υψόμετρο από τη στάθμη της θάλασσας μέχρι τα περίπου 2.500 μ.

1.2.3 Φυσικές Ιδιότητες

Οι λατερίτες είναι εναπομείναντα ιζηματογενή πετρώματα, κόκκινου ή καφέ χρώματος. Είναι σχετικά μαλακοί βράχοι, που περιέχουν υψηλό βαθμό πορώδους και φέρουν δομές σφαιροειδών. Το πορώδες οφείλεται στην εσωτερική αντοχή των μητρικών πετρωμάτων. Το προφίλ των λατεριτών δείχνει ότι τα εκτεθειμένα στρώματά τους είναι πολύ πιο σκληρά από τα υποστρώματα. Δύο ή τρία στρώματα που διαφέρουν στην υφή τους, οι φυσικές τους ιδιότητες και οι συσχετισμοί τους βρίσκονται συνήθως κάτω από τη σκληρή επίστρωση τους. Το λατεριτικό έδαφος μπορεί να υποβληθεί σε κατολίσθηση ή και σε πτώση και ο ρόλος των υπόγειων υδάτων σε τέτοιες περιπτώσεις είναι καταλυτικός. Ο λόγος λοιπόν για σπατάλη μάζας λατερίτη οφείλεται στην υπερβολική συσσώρευση υπογείων υδάτων στους πόρους σχηματισμού. Η λιπαντική φύση του μετώπου διασύνδεσης μεταξύ διαπερατών και αδιαπέρατων στρωμάτων μπορεί να προκαλέσει βαρυτική κίνηση του υπερκείμενου υλικού με τη μορφή κατολισθήσεων και επακόλουθων πτώσεων.

1.2.4 Υδρολογικός Χαρακτήρας

Οι λατερίτες εκτός από τη χρήση τους ως υποσχόμενοι φυσικοί πόροι οικοδομικού υλικού, θεωρείται επίσης ότι ενεργούν ως πηγή αναπλήρωσης υπόγειου νερού λόγω της φυσικής του ιδιότητας να είναι ιδιαίτερα πορώδεις.

1.2.5 Γένεση του Λατερίτη

Αν και πολλές υποθέσεις έχουν αναπτυχθεί από διάφορους γεωλόγους, η προέλευση του λατερίτη είναι ακόμη μια αμφιλεγόμενη περίπτωση. Μια πηγή δυσκολίας έγκειται στις χημικές και διαχωριστικές μεταβολές που συμβαίνουν συνεχώς στο βράχο, που καταστρέφουν τις προηγουμένως αποκτώμενες δομές και παράγουν μια νέα διάταξη των συστατικών του βράχου. Είναι πιθανό οι λατερίτες όλων των διαφορετικών τόπων να μην είχαν μια κοινή προέλευση και οι διάφορες αποκλίσεις απόψεις να αντιστοιχούν στην διαφορετική προέλευση των διαφόρων ποικιλιών. Η προέλευση του λατερίτη συνδέεται στενά με τις φυσικές, κλιματικές και αποδυναμωτικές διεργασίες μιας συγκεκριμένης περιοχής. Λατερίτης μπορεί να σχηματιστεί από οποιοδήποτε είδος πετρώματος. Οι λατερίτες παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη διαδικασία τροπικών καιρικών συνθηκών, με την οποία απορρίπτονται

αλκαλικά μέταλλα και μέταλλα αλκαλικών γαιών και πυρίτια, οδηγώντας στον εμπλουτισμό είτε του σιδήρου είτε του αλουμινίου είτε και των δύο. Οι λατερίτες είναι το αποτέλεσμα της υπό εναέριας αποσύνθεσης στην επιφάνεια των πετρωμάτων κάτω από ένα ζεστό, υγρό και μουσωνικό κλίμα. Κάτω από τέτοιες κλιματικές συνθήκες, η αποσύνθεση των πυριτικών αλάτων, ειδικά των πυριτικών αργιλιών των κρυσταλλικών πετρωμάτων, προχωρά ένα βήμα παραπέρα και αντί το τελικό προϊόν της αποσύνθεσης να είναι ο καολινίτης, διασπάται περαιτέρω σε πυρίτιο και το ενυδατωμένο οξείδιο του αλουμινίου (βωξίτης). Το πυρίτιο απομακρύνεται σε μορφή διαλύματος και τα άλατα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών διαλύονται μακριά από το νερό διήθησης. Η υπόλοιπη αλουμίνα και τα οξείδια του σιδήρου γίνονται όλο και περισσότερο συμπυκνωμένα και αναμιγνύονται μηχανικά με άλλα προϊόντα που απελευθερώνονται στη διαδικασία αποσύνθεσης. Η φυσαλιδώδης ή πορώδης δομή, εμφανίζεται μεταξύ των προϊόντων που απομένουν. Η αφαίρεση του ανώτερου εδάφους (αλκαλικός ανώτερος ορίζοντας) δημιουργεί ένα όξινο περιβάλλον που επιταχύνει περαιτέρω τη διαδικασία λατεριτίωσης. (http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/133198/11/11_chapter%205.pdf)

1.2.6 Διαδικασία Λατεριτίωσης

Η λατεριτίωση είναι η διαδικασία μετατροπής ενός πετρώματος σε λατερίτη. Μία ποικιλία ιδεών επικρατεί σχετικά με τη διαδικασία λατεριτίωσης αλλά μέχρι και σήμερα δεν υπάρχει ολοκληρωμένη εξήγηση για τη γένεση της.

Σχετικά με τους όρους *Λατερίτες - Λατεριτίωση* έχουν αναφερθεί πολλοί ορισμοί, σε αρκετούς όμως υπάρχουν ασάφειες ή και αντιφάσεις. Σύμφωνα πάντως με σύγχρονους ερευνητές όπως οι Zeissink H.E. (1969), Wolf (1982), Schellmann W. (1978), Smirnov V.I. (1978), Buchanan D.L. (1981), Nahon D. et al (1982), κ.α., διατυπώθηκαν ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά των λατεριτικών σχηματισμών, καθώς και σημαντικές παρατηρήσεις για το θέμα αυτό. Έτσι:

«**Λατεριτίωση** καλείται η έντονη χημική αποσάρθρωση που λαμβάνει χώρα σε θερμά και υγρά κλίματα (τροπικά και υποτροπικά) με σχηματισμό επί τόπου ενός προϊόντος πλούσιου κυρίως σε σίδηρο, αλλά και σε αλουμίνιο και εμπλουτισμένου σε νικέλιο, χρώμιο, κοβάλτιο και τιτάνιο. Το προϊόν αυτό συνίσταται κυρίως από οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, συνήθως «άμορφα» ή σχεδόν «άμορφα».

Συνεπώς, τα πετρώματα που μπορούν να δώσουν λατερίτες είναι τα υπερβασικά-βασικά».

Η μετατροπή των υπερβασικών πετρωμάτων σε λατερίτες είναι μια περίπλοκη διαδικασία με κύρια χαρακτηριστικά τη διαλυτοποίηση και την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των οξειδίων του πυριτίου (SiO_2) και του μαγνησίου (MgO), ενώ το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου οξειδώνεται και παραμένει στα ανώτερα τμήματά του σαν αιματίτης (Fe_2O_3) ή γκαιτίτης FeOOH ή και $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Εκτιμάται ότι περίπου το 90% του σιδήρου συγκεντρώνεται επί τόπου.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τις οποιεσδήποτε εξαλλοιώσεις των υπερβασικών πετρωμάτων λαμβάνονται υπόψη δύο σημαντικά φαινόμενα, η σερπεντινίωση και η λατεριτίωση, που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την απαλευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του θείου (SO_2).

Οι νικελιούχοι λατερίτες παρουσιάζουν κατά κανόνα ομοιομορφία στην εμφάνισή τους, με ανάπτυξη χαρακτηριστικής ζώνωσης. Έτσι, ένα τυπικό λατεριτικό πέτρωμα μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες ζώνες: στην ανώτερη ζώνη («Α»), η οποία έχει υψηλή περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 και χαμηλή σε SiO_2 και MgO (λειμωνιτική ζώνη), στην κατώτερη ζώνη («Β»), με υψηλές περιεκτικότητες σε SiO_2 και MgO και χαμηλή σε Fe_2O_3 (σαπρολιθική ζώνη).

Το νικέλιο ως επί το πλείστον συγκεντρώνεται στη ζώνη «Β», απορροφάται όμως κατά τον σχηματισμό των σιδηροξειδίων στη λειμωνιτική ζώνη (νικελιούχος λειμωνίτης, $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$). Η συνύπαρξη των δύο αυτών ζωνών δεν είναι στατική, αφού η λατεριτίωση είναι ένα δυναμικό φαινόμενο, πέραν του γεγονότος ότι αποτελεί και μία πολύ αποτελεσματική φυσική διαδικασία, αφού οδηγεί σε εμπλουτισμό σε νικέλιο που φτάνει από 10 έως 30 φορές την αρχική. Επομένως, οι κύριοι παράγοντες που αναφέρθηκαν προηγουμένως (είδος μητρικού πετρώματος, γεωμορφολογία, βροχοπτώσεις, κλπ) θα καθορίσουν την εξέλιξη του λατεριτικού πετρώματος και θα οδηγήσουν τελικά στην επικράτηση της μιας ζώνης. Άλλωστε, η κάθε ζώνη δεν έχει τα ίδια λιθολογικά, ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά σε όλη την έκτασή της και διαφέρει από κοίτασμα σε κοίτασμα.

Συμπερασματικά, λοιπόν, θεωρείται ότι η ζώνη «Α» συνίσταται κυρίως από οξειδία-υδροξείδια του σιδήρου, ενώ η «Β» κυρίως από πυριτικές ενώσεις.

Συνήθως, στην κατηγορία των λατεριτικών κοιτασμάτων αναφέρονται και οι βωξίτες. Πάντως πολλές έρευνες σε μεγάλες βωξιτικές εμφανίσεις ή κοιτάσματα καταλήγουν στο συμπέρασμα, ότι το φαινόμενο της λατεριτίωσης γενικά αποτελεί ένα πρώτο μόνο στάδιο για το σχηματισμό τους. Είναι σπάνιες οι περιπτώσεις όπου το βωξιτικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί σαν επί τόπου υπολειμματική φάση λατεριτίωσης (Ζευγώλης, 2000).

1.2.7 Κατάταξη Λατεριτών

Παρά την πολυπλοκότητα και την αλληλεπίδραση των διαφόρων στοιχείων τους, υπάρχει και μία ευρεία γκάμα χαρακτηριστικών του λατεριτικού προφίλ τα οποία είναι κοινά στα περισσότερα παραδείγματα και είναι δυνατόν να περιγράψουν τους διαφορετικούς τύπους λατεριτικών κοιτασμάτων που σχηματίζονται πάνω από τα υπερυψωμένα πετρώματα με βάση την κυρίαρχη ορυκτολογία που αναπτύσσεται στο λατεριτικό προφίλ. Οι τρεις αυτοί τύποι είναι οι εξής:

- Οξειδωμένα λατεριτικά κοιτάσματα: περιλαμβάνουν κατά μεγάλο μέρος υδροξείδια σιδήρου Fe και οξείδια στο άνω μέρος του κοιτάσματος, επικαλύπτοντας το αλλοιωμένο ή νωπό υπόστρωμα.
- Αργιλικά λατεριτικά κοιτάσματα: περιλαμβάνουν κατά το πλείστον σμηγματικές αργίλους στο ανώτερο τμήμα του κοιτάσματος.
- Πυριτικά λατεριτικά κοιτάσματα: περιλαμβάνουν ένυδρα Mg-Ni πυριτικά άλατα (σερπεντίνη, γαρνιερίτη) που εμφανίζονται βαθύτερα στο κίτασμα και τα οποία μπορεί να επικαλύπτονται με οξειδωμένα λατεριτικά κοιτάσματα.

Οξειδωμένα λατεριτικά κοιτάσματα: Είναι τα πιο κοινά τελικά προϊόντα της λατεριτίωσης των υπερμαφικών πετρωμάτων. Παρουσία ύδατος, τα πρωτογενή ορυκτά που σχηματίζουν βραχώδη πετρώματα (κυρίως ολιβίνη ή/ και σερπεντίνη, ορθοπυρόξενους και λιγότερο συχνά κλινοπυρόξενους) διασπώνται με υδρόλυση απελευθερώνοντας τα συστατικά τους ως ιόντα σε υδατικό διάλυμα. Ο ολιβίνης είναι το πιο ασταθές ορυκτό και είναι το πρώτο που επηρεάζεται από τις καιρικές συνθήκες καθώς σε υγρά τροπικά περιβάλλοντα, το Mg^{2+} απορροφάται πλήρως και χάνεται από

τα υπόγεια ύδατα και το Si απορρίπτεται και απομακρύνεται σε μεγάλο βαθμό. Το Fe^{2+} επίσης απελευθερώνεται, αλλά οξειδώνεται και καθιζάνει ως υδροξείδιο του σιδήρου, αρχικά άμορφο ή ασθενώς κρυσταλλικό, αλλά σταδιακά ανακρυσταλλώνεται σε γκαιίτη που σχηματίζει ψευδομορφές μετά τον ολιβίνη. Η υδρόλυση των ορθοπυρόξενων και του σερπεντίνη μετά τον ολιβίνη, απελευθερώνει επίσης Mg, Si και αντικαθίσταται από ψευδομορφές γκαιίτη. Αρχικά, ενώ τα συνυπάρχοντα ορυκτά σιδήρου-μαγνησίου παραμένουν ανεπηρέαστα και στηρίζουν το πέτρωμα, ο μετασχηματισμός είναι ισογκομετρικός και οι πρωτογενείς υφές των πετρωμάτων διατηρούνται, αλλά καθώς η έκταση της καταστροφής των πρωτογενών ορυκτών αυξάνεται, οι πρωτογενείς υφές χάνονται από την κατάρρευση και την συμπίεση καταλήγοντας στη δημιουργία ενός συμπαγούς γκαιίτη. Ο ορυκτολογικός μετασχηματισμός που περιλαμβάνει απώλεια Mg και υπολειμματική συγκέντρωση Fe οδηγεί στην προφανή και οικεία χημική τάση στους λατερίτες, το μαγνήσιο (Mg) να μειώνεται προς τα πάνω και ο σίδηρος (Fe) να αυξάνεται προς τα πάνω εν μέσω του λατεριτικού κοιτάσματος. Το νικέλιο (Ni) και το κοβάλτιο (Co) συμπεριφέρονται διαφορετικά στα βασικά στοιχεία. Σχεδόν το σύνολο του αρχικού Ni και Co στο υπερμαφικό πέτρωμα εμφανίζεται ως στερεό διάλυμα ολιβίνη και σερπεντίνη που προέρχεται από ολιβίνη. Καθώς αυτά τα ορυκτά διασπώνται, τα απελευθερούμενα ιόντα νικελίου και κοβάλτιου έχουν χημική συγγένεια για τα νεοσύστατα φτωχά κρυσταλλικά υδροξείδια σιδήρου και ενσωματώνονται και συμπυκνώνονται στη δομή τους από έναν συνδυασμό προσρόφησης και αντικατάστασης Fe^{3+} . Ένα ποσοστό 1,5% Ni και 0,1% Co παρατηρείται σε συμπαγή γκαιίτη που αναπτύσσεται από ολιβίνη ο οποίος περιέχει 0,3% Ni και 0,02% Co. Το νικέλιο και το κοβάλτιο ενσωματώνονται επίσης έντονα σε οξείδια μαγγανίου (Mn), τα οποία καθιζάνουν με αντιδράσεις οξειδοαναγωγής όπως φλέβες και επιφανειακές επικαλύψεις σε ορυκτά. Τα ορυκτά οξείδια του Mn που περιέχουν μέχρι 12% Ni και 8,5% Co.

Οι ορυκτολογικές τάσεις στο ανώτερο στρώμα της επιφάνειας της γης αντικατοπτρίζουν τη σταδιακή μετατροπή του γκαιίτη σε αιματίτη. Τα πρώτα σχηματισμένα υδροξείδια Fe που προκύπτουν από την καταστροφή των ανόργανων ορυκτών είναι άμορφα ή ελάχιστα κρυσταλλικά. Η κρυσταλλικότητά τους βελτιώνεται με το χρόνο σε καλά δομημένο γκαιίτη με ένα χαρακτηριστικό κίτρινο-καφέ χρώμα, το οποίο αντικαθίσταται προοδευτικά από ερυθρό-καστανό αιματίτη. Η αλλαγή χρώματος αντανακλάται στην ορολογία που χρησιμοποιείται συνήθως στον

"κίτρινο λειμωνίτη" και στον "κόκκινο λειμωνίτη" για το κατώτερο και το πάνω μέρος της ζώνης "λειμωνίτη" αντίστοιχα. Ο μετασχηματισμός του γκαιίτη σε αιματίτη συνοδεύεται από απώλεια του Ni, καθώς ο αιματίτης δεν μπορεί να φιλοξενήσει στο πλέγμα του το Ni που υπήρχε προηγουμένως στον γκαιίτη. Στην κορυφή του κοιτάσματος, αναπτύσσεται μία οζώδης υφή στον κόκκινο λειμωνίτη, ο οποίος αναπτύσσεται περαιτέρω σε μια επαγόμενη κρούστα καθώς τα οξίδια συσσωματώνονται και σκληραίνουν. Ο φλοιός είναι γνωστός ως σίδηρος ή φερρίτης. Οι οξειδωμένες αποθέσεις που κυριαρχούν μπορούν να περάσουν άμεσα από το πλήρως τροποποιημένο σαπρολιτικό γκαιίτη στο φρέσκο υπόστρωμα σε απόσταση μόλις λίγων εκατοστών. Γενικότερα, υπάρχει ένα διάστημα μεταξύ του σαπρολιτικού γκαιίτη και της διεπαφής νωπού υποστρώματος το οποίο περιλαμβάνει ένα μείγμα από γκαιίτη, οξειδωμένο υπερμαφικό υλικό και φρέσκους υπερμαφικούς βραχώδεις ογκόλιθους. Μία ιδιαίτερη ποικιλία αποθέσεων οξειδίων που σχηματίζεται πάνω από το υπόβαθρο του δουνίτη αποτελείται από γκαιίτη και άργιλο με άφθονο ελεύθερο χαλκεδονικό πυρίτιο σε μορφές που κυμαίνονται από λεπτόκοκκα σωματίδια έως χονδροειδείς φλέβες και ασυνεχή γυαλιά και μάζες. Παραδείγματα αυτού του λατεριτικού οξειδίου του πυριτίου μπορούν να βρεθούν σε συνδυασμό με λατερίτες αργίλου που αναπτύσσονται πάνω από περιδοτίτες. Φαίνεται ότι η έλλειψη αργιλίου στο αρχικό στάδιο σχηματισμού του δουνίτη αποκλείει την ανάπτυξη δευτερογενούς αργίλου.

Αργιλικά λατεριτικά κοιτάσματα: Στις λιγότερο έντονες συνθήκες που επικρατούν στην ατμόσφαιρα, π.χ. σε ψυχρότερες ή ξηρότερες κλιματικές συνθήκες, το διοξείδιο του πυριτίου δεν απορροφάται ως είναι σε υγρό τροπικό περιβάλλον αλλά συνδυάζεται με Fe και μια μικρή ποσότητα Al για να σχηματίσει μια ζώνη όπου κυριαρχεί ο σμεκτίτης πηλός και ο νοντρονίτης αντί των οξειδίων Fe. Ο νοντρονίτης παίζει ένα ρόλο παρόμοιο με το γκαιίτη για να σταθεροποιήσει τα ιόντα Ni μέσα στο πλέγμα του, όπου υποκαθιστούν το Fe^{2+} και σταθεροποιούνται σε θέσεις μεταξύ των στρωμάτων. Οι νοντρονιτικοί άργιλοι τυπικά περιέχουν 1,0-1,5% Ni σε μεταλλοποιημένο λατερίτη. Το πυρίτιο που υπερβαίνει το Ni που απαιτείται για τον σχηματισμό του νοντρονίτη μπορεί να αποτεθεί ως οπάλιο ή χαλκεδονικό οξίδιο στον πηλό. Αργιλικά λατεριτικά κοιτάσματα επίσης αναπτύσσονται κατά προτίμηση όταν υπάρχει περιορισμένη κίνηση υπόγειων υδάτων, όπως σε ευρείες περιοχές με χαμηλή τοπογραφικό ανάγλυφο. Ο αργιλικός ορίζοντας μπορεί να επικαλύπτεται από μια

λεπτή ζώνη πλούσια σε σιδηρούχα οξείδια τα οποία είναι φτωχά σε Νί και υποβιβάζεται από μερικώς ξεπερασμένο σαπρολίτη που περιέχει σερπεντίνη και νοντρονίτη. Τα λατεριτικά κοιτάσματα νικελίου στα οποία κυριαρχείτο αργίλιο αναπτύσσονται εκτενώς στην Αυστραλία και στη Βραζιλία.

Πυριτικά λατεριτικά κοιτάσματα: Σε καταστάσεις όπου υπάρχει βραδεία συνεχής τεκτονική ανύψωση και η στάθμη του νερού παραμένει χαμηλή στο κοίτασμα, η διάβρωση σε μεγάλες χρονικές περιόδους μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη μιας πυκνής σαπρολιτικής ζώνης, η οποία μπορεί να επικαλύπτεται από μια λεπτή ζώνη λιμονίτη ανάλογα με την ένταση της διάβρωσης στην κορυφή του κοιτάσματος. Οι λατερίτες πυριτικού άλατος χαρακτηρίζονται από απόλυτο εμπλουτισμό ή συγκέντρωση Νί στη σαπρολιτική ζώνη, η οποία περιλαμβάνει μεταβαλλόμενα πρωτογενή ορυκτά όπως δευτερογενή σερπεντίνη και νεομορφοποιημένο γκαιτίτη, σμηκτίτη και "γαρνιερίτη" (γαρνιερίτης είναι ένας όρος για τη μεικτή δομή υδατικών πυριτικών αλάτων Ni-Mg με χαμηλή κρυσταλλικότητα και συγγένεια με σερπεντίνη, τάλκη και χλωρίτη. Ένα μεγάλο μέρος του νικελίου προέρχεται από εκείνο το νικέλιο που απελευθερώνεται με την ανακρυστάλλωση του γκαιτίτη σε αιματίτη πιο πάνω στο κοίτασμα. Το νικέλιο επανακαταβυθίζεται μέσα στο σαπρολίτη αντικαθιστώντας το Mg σε δευτερογενείς σερπεντίνες (που μπορεί να περιέχουν έως και 5% Ni) και σε γαρνιερίτη που μπορεί να έχει και πάνω από 20% Ni. Η μέση περιεκτικότητα του Ni σε λατερίτες πυριτικού άλατος είναι συνήθως 2,0-3,0%. Παραδείγματα κοιτασμάτων πυριτικού άλατος είναι τα λατερίτες που είναι σημαντικοί για τη βιομηχανία των μαζών της Νέας Καληδονίας η οποία περιέχει μεγάλο μέρος των πηγών λατεριτικού νικελίου παγκοσμίως. Οι λατερίτες πυριτίου άλατος είναι επίσης η κύρια πηγή παραγωγής νικελίου από λατερίτες (*Elias Mick, 2002*).

Σύμφωνα με μία άλλη κατάταξη, κατά τη διαδικασία της λατεριτικής αποσάθρωσης, σχηματίζονται οι δύο ακόλουθοι τύποι λατεριτικών μεταλλευμάτων:

Οι λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου: Αυτοί σχηματίζονται στο δάπεδο του λατεριτικού κοιτάσματος και μάλιστα στη ζώνη επαφής αυτού με το υγιές πέτρωμα, όπου εξάλλου συμβαίνει και η εξουδετέρωση του μεταλλοφόρου όξινου διαλύματος. Αποτέλεσμα της εξουδετέρωσης αυτής είναι η εκλεκτική κατακρήμνιση του Ni μαζί με ένα ποσοστό Mg, ενώ ένα μέρος παραμένει διαλυμένο και απομακρύνεται. Τα

μεταλλεύματα του τύπου αυτού είναι σχετικά πλούσια σε νικέλιο, οξείδιο του μαγνησίου και οξείδιο του πυριτίου και φτωχά σε σίδηρο. Τα κυριότερα ορυκτά του νικελίου στους λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου είναι τα ακόλουθα:

- Γαρνιερίτης $(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$: Είναι το κυριότερο συστατικό ορυκτό των λατεριτών γαρνιεριτικού τύπου. Προέρχεται από ισόμορφη αντικατάσταση μέρους του Mg στο πλέγμα του χρυσοτίλη από το Ni.
- Πιμελίτης $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- Λιζαρδίτης $(\text{Ni}, \text{Mg})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- Νεπουίτης $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{AlSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- Νικελιούχος βερμικουλίτης $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Al})_3(\text{OH})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}\text{H}_2\text{O}$
- Νικελιούχος κλινοχλωρίτης $(\text{Ni}, \text{Mg})_6(\text{Al}, \text{Si}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})$
- Νικελιούχος μοντοριλλονίτης $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Ni})_x\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Τακοβίτης $(\text{Ni}_5\text{Al}_4\text{O}_2(\text{OH})_{28}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Νικελιούχος καολινίτης $(\text{Ni}, \text{Al})_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$

Οι λατερίτες λειμωνιτικού τύπου: Αυτοί σχηματίζονται στην οροφή του λατεριτικού κοιτάσματος, όπου ο Fe και το Mn οξειδώνονται γρήγορα και κατακρημνίζονται επί τόπου ως υδροξείδια συμπαρασύροντας ταυτόχρονα το περισσότερο κοβάλτιο και μέρος του νικελίου. Τα μεταλλεύματα αυτά έχουν ως κύριο συστατικό τον γκαιτίτη, είναι πλούσια σε Fe, σχετικά φτωχά σε Ni και φτωχά σε MgO και SiO₂. Τα κυριότερα ορυκτολογικά συστατικά των λειμωνιτικού τύπου λατεριτών είναι τα ακόλουθα:

Νικελιούχα ορυκτά:

- Νικελιούχος λειμωνίτης, $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}(\text{OH})_n \text{H}_2\text{O}$
- Νικελιούχος σπινέλιος, NiAl_2O_4
- Τρεβορίτης, NiFe_2O_4
- Ζαμπορίτης, $4\text{NiO}(\text{OH})_2\text{NiOOH}$

Σιδηρούχα ορυκτά:

- Γκαιτίτης, $\alpha - \text{FeOOH}$
- Λειμωνίτης, FeO
- Μαγνητίτης, Fe_3O_4
- Αιματίτης, Fe_2O_3

- Μαγκαιμίτης, γ - Fe_2O_3
- Φερροζυίτης, δ - FeOOH
- Λεπιδοκροκίτης, γ - FeOOH

Μία τελευταία κατάταξη των λατεριτικών μεταλλευμάτων βάσει της περιεκτικότητάς τους σε Fe και MgO, είναι και η ακόλουθη:

Τύπος Α: Γαρνιερίτες, χαμηλής περιεκτικότητας σε Fe ($\text{Fe} < 12\%$) και σχετικά μεγάλης σε MgO ($>25\%$).

Τύπος Β: Λειμωνίτες χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνησία ($\text{MgO} < 10\%$) με την παρακάτω υποδιαίρεση:

- B1: με περισσότερο Fe ($\text{Fe} > 32\%$)
- B2: με λιγότερο Fe ($\text{Fe} < 32\%$)

Τύπος C: Ενδιάμεσα μεταλλεύματα με περιεκτικότητα σε Fe 12 - 15% που υποδιαιρούνται στις παρακάτω δύο κατηγορίες:

- C1: με περισσότερη μαγνησία ($\text{MgO} = 25 - 35\%$)
- C2: με λιγότερη μαγνησία ($\text{MgO} = 10 - 25\%$)(Ζωγραφίδης, 2010)

1.2.8 Παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό νικελιούχων λατεριτών

Γεωλογία του υπόγειου εδάφους

Ως προς τη λιθολογία, οι νικελιούχοι λατερίτες αναπτύσσονται σχεδόν αποκλειστικά σε πλούσια σε ολιβίνη πετρώματα και σερπεντινισμένα ισοδύναμα που αντιπροσωπεύουν ένα πρώιμο μεταλλοφόρο υλικό που περιέχει 0,2 έως 0,4% Ni. Ορισμένες μικρές αποθέσεις στην Ελλάδα σχηματίστηκαν με τον ανασχηματισμό ιζημάτων, λόγω καιρικών συνθηκών, τα οποία περιέχουν λατεριτικά στοιχεία προερχόμενα από σερπεντινισμένο περιδοτίτη. Ο τύπος αποθέματος επηρεάζεται εν μέρει από τη λιθολογία των υπερμαφικών πετρωμάτων. Οι περιδοτίτες μπορούν να προκαλέσουν αύξηση του οξειδίου ή ένυδρες συγκεντρώσεις πυριτικού Mg ή πυριτικού αργίλου, ενώ οι δουνίτες σχηματίζουν κυρίως αποθέσεις οξειδίων, πολλά από τα οποία έχουν άφθονο ελεύθερο διοξείδιο του πυριτίου που μπορεί να αραιώσει το μέταλλευμα. Ο βαθμός σερπεντινίωσης των περιδοτιτών επηρεάζει τη φύση και

την αφθονία του ένυδρου πυριτικού Mg που σχηματίζεται σε προφίλ που αναπτύσσεται σε περιβάλλον ελεύθερης αποστράγγισης. Σε έντονα σερπεντινωμένα πετρώματα, ο πλούσιος σε νικέλιο λιζαρδίτης είναι το κύριο ορυκτό μεταλλεύματος.

Ως προς το τεκτονικό περιβάλλον, περίπου το 85% των πόρων του νικελιούχου λατερίτη βρίσκονται στα κατακόρυφα πετρώματα της ζώνης ‘‘CircumPacific’’, της Καραϊβικής και των Βαλκανίων, κυρίως σε οφιολιθικό δουνίτη και υπερμαφικό περιδοτίτη. Η τεκτονική δραστηριότητα σε αυτά τα περιβάλλοντα έχει ως αποτέλεσμα έναν ρηγόλιθο που έχει ως επί το πλείστον ελεύθερη αποστράγγιση, η οποία προάγει το σχηματισμό υγρών καταλοίπων πυριτικού Mg, αλλά οι υψηλοί ρυθμοί διάβρωσης περιορίζουν το πάχος τους και το βαθμό διατήρησής τους.

Ως προς τη δομή, τα σπασίματα, οι αστοχίες και οι ζώνες διάτμησης στο υπόβαθρο και στο ρηγόλιθο μπορούν να επηρεάσουν έντονα το πάχος, την ποιότητα και κατά περίπτωση τον τύπο αποθέματος νικελιούχου λατερίτη. Οι συνέπειες αυτές είναι παθητικές, με προϋπάρχουσες δομές που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά αποστράγγισης είτε με το σχηματισμό φραγμών στην υδάτινη ροή είτε συνηθέστερα, με την αύξηση της διαπερατότητας και την προώθηση της βαθύτερης αντοχής και της προτιμώμενης συγκέντρωσης του Ni κατά μήκος της ζώνης θραύσης. Ομοίως, η μετακίνηση παράλληλα με τις καιρικές συνθήκες σε υπάρχουσες αστοχίες στο υπόβαθρο και οι νέες ψαλίδες χαμηλής γωνίας στο ρηγόλιθο που σχηματίζεται από αστοχία κλίσης μπορεί να είναι το επίκεντρο της συγκέντρωσης Ni.

Κλιματολογικές συνθήκες

Οι περισσότερες αποθέσεις νικελιούχου λατερίτη εμφανίζονται σε υγρά τροπικά κλίματα. Πολλές από τις αποθέσεις της Ινδονησίας (π.χ. Soroako, Weda Bay) και μερικές στη Δυτική Αφρική (Sipolou, Conakry) και στη Νότια Αμερική (Onça, Puma, Vermelho, Cerro Matoso) έχουν δημιουργηθεί σε κλίμα τροπικού δάσους που χαρακτηρίζεται από >1800 mm βροχής ετησίως και περιόδους ξηρασίας μικρότερες των 2 μηνών. Ωστόσο, οι περισσότερες καταθέσεις, όπως αυτές της Νέας Καληδονίας, των Φιλιππίνων, της Βορειοανατολικής Αυστραλίας, της Καραϊβικής, του Μπουρούντι και πολλών στη Βραζιλία, εντοπίζονται εποχικά στις υγρές σαβάνες (που χαρακτηρίζονται από καλοκαιρινές βροχοπτώσεις 900-1800 mm και 2-5 μήνες χειμερινή περίοδο ξηρασίας). Ο Thorne το 2012 υπολόγισε ότι αναπτύσσονται

νικελιούχοι λατερίτες όπου οι βροχοπτώσεις υπερβαίνουν τα 1000 mm / χρόνο και οι μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες κυμαίνονται μεταξύ 22-31°C (καλοκαίρι) και 15-27°C (χειμώνας). Υπάρχουν επίσης πολλά αποθέματα σε ζεστά, ημι-άνυδρα έως ξηρά κλίματα στην κεντρική και νοτιοδυτική Αυστραλία και σε πιο υγρές μεσογειακές έως εύκρατες περιοχές στις ΗΠΑ (Ορεγκον και Καλιφόρνια), τα Βαλκάνια, την Τουρκία και τα Ουράλια. Ωστόσο, κάθε μία από αυτές τις περιοχές θεωρείται ότι είχε θερμότερο, πιο υγρό κλίμα όταν σχηματίστηκαν οι αποθέσεις, αν και σε μεγάλα γεωγραφικά πλάτη (π.χ. νοτιοδυτική Αυστραλία) η μεταβολή των κοιτασμάτων κάτω από μεταγενέστερα κλίματα ήταν γενικά μικρή, όπως η καταβύθιση του μαγνησίτη και του πυριτίου υπό ημι-άνυδρες-ξηρές συνθήκες στην Αυστραλία. Δεν υπάρχει σαφής σχέση μεταξύ του σημερινού κλίματος και του τύπου, του βαθμού ή του μεγέθους του μεταλλεύματος. Αν και τα ένυδρα πυρίτια μαγνησίου είναι πιο άφθονα στους σημερινούς τροπικούς και πυριτικούς αργίλους σε ημι-άνυδρες περιοχές, η κατανομή αυτή οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις τεκτονικές, δομικές και γεωμορφολογικές τους ρυθμίσεις, οι οποίες επηρεάζουν την κατάσταση αποστράγγισης και την ευαισθησία στη διάβρωση.

Γεωμορφολογία

Οι νικελιούχοι λατερίτες εμφανίζονται σε περιοχές με βαθύ και έντονα επηρεασμένο από καιρικές συνθήκες ρηγόλιθο. Αυτό συνεπάγεται:

- με τον σχηματισμό σε εδάφη με επαρκή τεκτονική σταθερότητα και χαμηλό ανάγλυφο ώστε ο ρυθμός αποτοξίνωσης στις καιρικές συνθήκες να είναι μεγαλύτερος από εκείνον της διάβρωσης
- συντήρηση λόγω χαμηλού ανάγλυφου και προστασίας από διάβρωση είτε με ταφή είτε με θωράκιση από σιδηρούχα ή πυριτιδικά σκληρά στρώματα εδάφους.

Αυτές οι συνθήκες επικρατούν στα κρατονικά εδάφη, αλλά λιγότερο στα επιφανειακά.

Η τοπογραφία αυτών των διαφορετικών σκηνικών επηρεάζει την αποστράγγιση και, με τη σειρά της, τη φύση και το βαθμό του νικελιούχου λατερίτη ιδιαίτερα στον περιδοτίτη. Στα κρατονικά εδάφη και τοπικά αλλού, το χαμηλό ανάγλυφο και η

υψηλή επιφάνεια ζώνης υπόγειου ύδατος έχουν ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της αποστράγγισης, πράγμα που μειώνει την ένταση της έκπλυσης. Οι προκύπτουσες συγκεντρώσεις Ni είναι σε μεγάλο βαθμό υπολειμματικές, με μικρή απόλυτη συσσώρευση. Σε τέτοια περιβάλλοντα, οι σερπεντινωμένοι περιδοτίτες σχηματίζουν αποθέσεις χαμηλού βαθμού σμεκτίτη στον σαπρολίτη (πχ. Δυτική Αυστραλία, Κούβα, Καζακστάν), κυρίως με ανεπαρκώς αναπτυγμένες ζώνες οξειδίων. Σε περιοχές με υψηλή ανάγλυφη επιφάνεια σε καταρράκτες ή σε λόφους κρατωνικών τμημάτων, ο ρηγόλιθος είναι γενικά αποστραγγισμένος με μία βαθιά ζώνη υπόγειων υδάτων. Αυτό μεγιστοποιεί το ρυθμό έκπλυσης και μετακίνησης των υπόγειων υδάτων, δίνοντας έναν απόλυτο εμπλουτισμό βαθιά στον σαπρολίτη, επιπλέον της υπολειμματικής συγκέντρωσης, που γενικά εκφράζεται από υψηλού βαθμού ένυδρο πυριτικό μαγνήσιο στον σαπρολίτη και μια καλά αναπτυγμένη ζώνη οξειδίου. Σε αντιδιαστολή, οι δουνίτες τείνουν να σχηματίζουν οξειδωτικές αποθέσεις ανεξάρτητα από τις συνθήκες αποστράγγισης (Νέα Καληδονία), αν και η συσσώρευση πυριτίου (π.χ. Δυτική Αυστραλία και πιθανώς Βραζιλία) μπορεί να είναι μεγαλύτερη όταν εμποδίζεται η αποστράγγιση.

1.2.9 Σχηματισμός νικελιούχου λατερίτη

Άμεσος σχηματισμός: Πολλές αποθέσεις σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια ενός ουσιαστικά συνεχιζόμενου κυρίαρχου υγρού κλίματος σαβάνας. Αυτές οι συνθήκες είναι χαρακτηριστικές της λατεριτώσης σε κρατωνικά τμήματα εδάφους και των λιγότερο ενεργών συσσωρευτικών εδαφών. Η υψηλή στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα κυμαινόμενη εποχιακά σε κλίματα σαβάνας και χαμηλές ταχύτητες διάβρωσης, ευνοεί την αντοχή σε καιρικές συνθήκες 50-80 m. Σε περιβάλλοντα ελεύθερης αποστράγγισης, το Ni που απελευθερώνεται από την υδρόλυση ολιβίνη ή σερπεντινωμένου ολιβίνη διατηρείται σε μεγάλο βαθμό και φιλοξενείται από το γκαιτίτη. Το μαγνήσιο και το διοξείδιο του πυριτίου ξεπλένονται, προκαλώντας αύξηση του πορώδους και μείωση της πυκνότητας, με συνολική απώλεια μάζας μέχρι 70%. Αυτό από μόνο του μπορεί να συγκεντρώνει το υπόλοιπο Ni στη σιδηρούχα ζώνη οξειδίου πάνω από την ασυνέχεια του μαγνησίου στο 0,6-1%, όπου προσροφάται κυρίως στο γκαιτίτη. Οι ανώτεροι βαθμοί, άνω του 1,5% Ni, οφείλονται σε απόλυτο εμπλουτισμό με Ni που εκχυλίζεται από τους ορίζοντες της επιφάνειας. Το κοβάλτιο και κάποιο νικέλιο συγκεντρώνονται επίσης σε οξείδια μαγγανίου στην

κατώτερη ζώνη οξειδίου. Σπανίως υπάρχει σημαντικός εμπλουτισμός Ni στο χαμηλότερο σαπρολίτη, εκτός από τις ελεύθερα στραγγισμένες ζώνες σφάλματος. Σε περιβάλλοντα με φτωχή αποστράγγιση, παρόμοιες ζώνες οξειδίου αναπτύσσονται πάνω από σερπεντινωμένο δουνίτη, αλλά επειδή το διοξείδιο του πυριτίου μπορεί να μην είναι πλήρως αποπλυμένο, μπορεί να καταβυθιστεί ως χαλαζίας στην κατώτερη ζώνη οξειδίου, τον ανώτερο σαπρολίτη που φέρει Mg και σε ζώνες βλαβών. Οι σερπεντινοποιημένοι περιδοτίτες είναι λιγότερο έντονα αποπλυμένοι λόγω του γενικά χαμηλότερου πορώδους και πιο σταθερής ορυκτολογίας, έτσι ώστε ορισμένα Mg, Si και Ni να διατηρούνται σε σμηκτίτες στο μεσαίο προς ανώτερο σαπρολίτη.

Σχηματισμός σε στάδια: Η τεκτονική ανύψωση έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ορισμένων αποθέσεων σε περιοχές με αρχικά χαμηλό ανάγλυφο, αναζωογονώντας την τοπογραφία και μειώνοντας την προηγούμενως υψηλή στάθμη του υδροφόρου ορίζοντα. Στις υγρές τροπικές περιοχές, αυτό έχει οδηγήσει τυπικά στην εκχύλιση του Ni από τις ζώνες οξειδίου και στη συσσώρευσή του σε ένυδρα πυρίτια του μαγνησίου βαθύτερα στο σαπρολίτη. Αυτή η διαδικασία αντιπροσωπεύει πολλές αποθέσεις υψηλού βαθμού σε αναμορφωμένα και εν μέρει διαβρωμένα οροπέδια και εδάφη. Στη Νέα Καληδονία, τα επιφανειακά στρώματα της γης δείχνουν ότι οι λατεριτική αντοχή παρατηρήθηκε αρχικά σε ένα τοπίο χαμηλού έως μέτριου ανάγλυφου στο κατώτερο ολιγοκένιο και συνεχίστηκε καθώς αυτές οι επιφάνειες αναμορφώθηκαν και αποκόπηκαν μερικώς (*Chevillotte et al., 2006, Sevin κ.ά., 2012*). Ένας σχετικός μηχανισμός μπορεί να συνεισφέρει στο σχηματισμό κάποιων ενυδατωμένων πυριτικών ενώσεων Mg σε πιο σταθερές περιοχές γενικά χαμηλού ανάγλυφου. Η αναστροφή του ανάγλυφου έχει αφήσει μεμονωμένους λόφους ελεύθερης αποστράγγισης, υπερμαφικούς βράχους, προστατευμένους από σιδηρούχα σκληρά εδάφη, στα οποία το Ni που ξεπλένεται από τη ζώνη οξειδίου έχει συγκεντρωθεί στο σαπρολίτη.

Πολλές αποθέσεις έχουν υποβληθεί σε κλιματικές αλλαγές από τη δημιουργία τους. Στην Αυστραλία επικρατούν ημίξηρα κλίματα σε μεγάλο μέρος της ηπείρου. Τα κυριότερα αποτελέσματα ήταν η συσσώρευση μαγνησίτη και, ειδικότερα η περαιτέρω πυριτίωση στον σερπεντινωμένο δουνίτη. Υπάρχει μικρή ή καμία αλλαγή στο προφίλ ή στην κατανομή στην αφθονία του Ni στον πυριτικό σμεκτίτη ή στις οξειδωμένες αποθέσεις, πέραν της αραίωσης του πυριτίου σε αυτές. Στις αποθέσεις Οη₃ και

Puma της Βραζιλίας, τα οξειδωμένα μεταλλεύματα εμφανίζονται κάτω από ένα προστατευτικό πυριτικό πέτρωμα. Ο Golightly (2010) πρότεινε ότι η πυριτίωση εμφανίστηκε κατά τη διάρκεια μιας προηγούμενης ξηρής φάσης και ότι αυτοί οι σχηματισμοί αντιπροσωπεύουν ένα ξεχωριστό γενετικό μοντέλο. Ωστόσο, η πυριτίωση μπορεί επίσης να είναι προϊόν κακής αποστράγγισης κατά τη διάρκεια μιας πρώιμης φάσης λατεριτίωσης, επομένως αυτές οι εναποθέσεις μπορεί να αποτελούν περαιτέρω παραδείγματα συνεχιζόμενων καιρικών συνθηκών μετά την αναστροφή αναγλύφου, χωρίς σημαντική κλιματική αλλαγή (<http://www.elementsmagazine.org>).

1.2.10 Ελληνικά νικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα

Σύμφωνα με τις σύγχρονες θεωρίες της γεωδυναμικής εξέλιξης του ορεινού αλπικού, η ελληνική περιοχή χωρίζεται σε αρκετές γεωτεκτονικές ζώνες. Οι γεωτεκτονικές ζώνες Πελαγονική, Υποπελαγονική και Αλμωπία είναι αυτές που φέρουν τις νικελιούχες αποθέσεις της Ελλάδας. Το κοινό χαρακτηριστικό αυτών των ζωνών είναι η εμφάνιση οφιολιθικών μαζών. Η ύπαρξη λατεριτικών αποθέσεων σχετίζεται με τη χημική διάβρωση των οφιολίθων αυτών, με αποτέλεσμα αυτές οι τρεις γεωτεκτονικές ζώνες να έχουν ιδιαίτερη σημασία. Οι νικελιούχες αποθέσεις της ελληνικής επικράτειας διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- Νικελιούχες αποθέσεις που φέρουν κοιτάσματα ιζηματογενούς τύπου, όπου τα προϊόντα της λατεριτικής διάβρωσης εναποτίθενται πάνω σε καρστικούς σχηματισμούς ανθρακικών πετρωμάτων, ιδιαίτερα από την εποχή των δεινοσαύρων
- Νικελιούχες αποθέσεις που φέρουν κοιτάσματα ιζηματογενούς τύπου, όπου τα προϊόντα της λατεριτικής διάβρωσης εναποτίθενται πάνω σε υπερμαφικά πετρώματα.
- Επιτόπιες (insitu) λατεριτικές αποθέσεις που επικαλύπτουν τα μητρικά τους πετρώματα (οφιολίθους)

Τα ιζηματογενή σιδηρονικελιούχα μεταλλικά ορυκτά διαφέρουν από τις επιτόπιες (in situ) λατεριτικές αποθέσεις στην ουσία της γένεσής τους και σχηματίστηκαν από τη χημική διάβρωση των λατεριτών και τη μεταφορά αυτών των προϊόντων. Από την άλλη πλευρά, δεν υπάρχει ποιοτική διαφορά στη χημική σύνθεση μεταξύ του ιζηματογενούς και του επιτόπιου (insitu) τύπου.

Οι εμφανίσεις που φέρουν νικέλιο εντοπίζονται στις επαφές μεταξύ ασβεστόλιθων ή οφιόλιθων της εποχής των δεινοσαύρων και της Άνω Κρητιδικής και οφιόλιθων της Άνω Κρητιδικής περιόδου. Είναι είτε σε μορφές στρωμάτων ή φακών. Οι αποθέσεις της Βόρειας Ελλάδας είναι μια ειδική περίπτωση, δεδομένου ότι υποτίθεται ότι είναι επιτόπιες λατεριτικές αποθέσεις, οι οποίες υπερισχύουν των μειόκαινων ιζημάτων. Σημαντικό μέρος των ελληνικών νικελιούχων αποθέσεων είναι εκμεταλλεύσιμα, εφαρμόζοντας σύγχρονα τεχνικά και οικονομικά δεδομένα. Οι αποθέσεις αυτές είναι διάσπαρτες σε όλη την ελληνική περιφέρεια. Οι ιζηματογενείς καρστικές αποθέσεις νικελίου που σχηματίζουν στρώματα μπορούν να εκτείνονται σε μήκος 4 χιλιομέτρων και πάχος 15 μ. Η κατανομή του νικελίου δείχνει μεγάλη μεταβλητότητα. Σε ορισμένες από αυτές τις αποθέσεις το νικέλιο είναι συγκεντρωμένο στα χαμηλότερα στρώματα. Ένας άλλος τύπος αποθέσεων που βρίσκονται στην κεντρική Ελλάδα είναι οι ιζηματογενείς αποθέσεις νικελίου που εντοπίζονται μαζί με μια ζώνη υπερμαφικών πετρωμάτων που έχει υποστεί λατεριτίωση. Τα κοιτάσματα αυτού του τύπου είναι φακοειδή και το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα 200 μέτρα. Σε πολλές περιπτώσεις, τα υπερβασικά πετρώματα αλλοιώνονται κατά μήκος της επαφής τους με τις σιδηρονικελιούχες (ιζηματογενείς) εναποθέσεις και εμπλουτίζονται με νικέλιο. Το πάχος του εμπλουτισμένου υπερμαφικού πετρώματος κυμαίνεται από 1 έως 15 μ. Τα συνολικά αποθέματα είναι 230.000.000 τόνοι. Εφαρμόζοντας ενημερωμένα τεχνικά και οικονομικά δεδομένα, ένα σημαντικό μέρος αυτών των αποθεμάτων ταξινομείται στα βέβαια αποθέματα (*Apostolikas et al., 2007*)

Οι ελληνικοί λατερίτες βρίσκονται κατά κύριο λόγο στη Ζώνη Ανατολικής Ελλάδας (Εύβοια και Λοκρίδα) καθώς και στην Καστοριά (Β.Ελλάδα).

1.2.10.1 Μεταλλεία Αγίου Ιωάννη (ΜΕΙ)

Τα ορυχεία του Αγίου Ιωάννη στο Νέο Κόκκινο, 7 χλμ. από το μεταλλουργικό συγκρότημα της ΛΑΡΚΟ στη Λάρυμνα, περιλάμβαναν υπόγειες και επιφανειακές εκμεταλλεύσεις καθώς επίσης και εγκαταστάσεις εμπλουτισμού μεταλλευμάτων (θραύση, διαλογή και μαγνητικός διαχωρισμός) και ομογενοποίηση και μεταφορά ορυκτών προς το μεταλλουργικό εργοστάσιο με φορτηγά. Η ετήσια παραγωγή των ορυχείων είναι περίπου 450.000 τόνοι μεταλλεύματος ενώ η μέση συγκέντρωση νικελίου είναι 0.90%.

1.2.10.2 Μεταλλεία Καστοριάς (ΜΕΚ)

Τα ορυχεία της Καστοριάς ιδρύθηκαν τη δεκαετία του 1990 και βρίσκονται κοντά στα αλβανικά σύνορα.

Υπάρχουν τρία κύρια αποθέματα στην Καστοριά, δύο από τα οποία εξορύσσονται επί του παρόντος. Λόγω του υψομέτρου, το ορυχείο Κούκος μπορεί να λειτουργήσει μόνο το καλοκαίρι. Γίνεται επιφανειακή εκμετάλλευση ενώ υπάρχει εγκατάσταση τριβείου (θραύση, διαλογή και μαγνητικός διαχωρισμός, ομογενοποίηση). Η μεταφορά του μεταλλεύματος προς το Μεταλλουργικό Συγκρότημα Λάρυμνας γίνεται με φορτηγά έως το λιμάνι της Θεσσαλονίκης και πλοία προς τη μεταλλουργική μονάδα. Η ετήσια παραγωγή είναι 350.000 - 400.000 τόνοι μεταλλεύματος υψηλής περιεκτικότητας σε νικέλιο (1.17%).

1.2.10.3 Λατεριτικά μεταλλεύματα της ζώνης Ανατολικής Ελλάδας

Τα σιδηρονικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα σε Εύβοια και Λοκρίδα σχηματίστηκαν κατά την απόθεση αυτών ως χημικών ιζημάτων κατά την Κενομάνια Επίκλυση. Κατά κύριο λόγο, οι υποκείμενοι των λατεριτικών μεταλλευμάτων σχηματισμοί είναι λατεριτιωμένοι οφιόλιθοι, σερπεντινωμένοι λερζόλιθοι ή και καρστικοποιημένοι ασβεστόλιθοι Ιουρασικής ηλικίας. Οι υπερκείμενοι λιθολογικοί μετασχηματισμοί είναι ως επί το πλείστον ασβεστόλιθοι του Άνω Κρητιδικού.

Μελέτη των ορυκτολογικών – ορυκτοχημικών αναλύσεων σε αντιπροσωπευτικά δείγματα λατεριτών της Ζώνης Ανατολικής Ελλάδας χρησιμοποιώντας μεθόδους μικροσκοπικής ανάλυσης(με πολωτικό μικροσκόπιο), περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD), θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-DTA), φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X (XRF), μικροανάλυσης με ηλεκτρονικό αναλυτή, καθώς και υγρών μεθόδων διαλυτοποίησης των οξειδίων του σιδήρου προκειμένου να διαχωρισθεί το μέταλλευμα σε ομάδες ορυκτών (μέθοδος ΜΕΕΗΡΑ - JACKSON), έδειξαν ότι η ορυκτολογική τους σύσταση κατά κύριο λόγο έχει ως εξής:

- I. Αιματίτης (Fe_2O_3) και χαλαζίας (SiO_2): Αποτελούν τα βασικότερα ορυκτολογικά συστατικά των νικελιούχων μεταλλευμάτων. Η αναλογία αιματίτη/χαλαζία ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή ή από σημείο σε σημείο στο ίδιο κοίτασμα.

- II. Νικελιούχος χλωρίτης (Mg, Ni, Al, Fe)₆(Si, Al)₄O₁₀(OH)₈: Συμμετέχει κατά κύριο λόγο στη συνδετική ύλη του μεταλλεύματος και δευτερευόντως στους πισσολίθους. Αποτελεί τη βασική ορυκτολογική φάση στην οποία ενδομείται το νικέλιο, σε ποσοστό περίπου 77%. Ακολουθεί ο αιματίτης, ο οποίος συμβάλλει μόνο στο 18% της μεταλλοφορίας του νικελίου. Επιπρόσθετα, ανιχνεύθηκαν κατά την ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων της ίδιας προέλευσης και ορισμένα άλλα νικελιούχα ορυκτά, με σύσταση και δομή ανάλογη με αυτή του νικελιούχου χλωρίτη, όπως ο νεπουίτης [(Ni,Mg)₃Si₂O₅(OH)₄] και ο τακοβίτης [(Ni₅Al₄O₂(OH)₈H₂O].

Τα κυριότερα από τα δευτερεύοντα ορυκτολογικά συστατικά των λατεριτικών μεταλλευμάτων είναι ο χρωμίτης (Cr₂O₃) και ο ασβεστίτης (CaCO₃). (Apostolikas *et al.*, 2007)

1.2.10.4 Λατεριτικό μετάλλευμα της Καστοριάς

Το σιδηρονικελιούχο μετάλλευμα της Καστοριάς έχει ως υποκείμενο λιθολογικό σχηματισμό αποσαθρωμένο σερπεντινωμένο περιδοτίτη. Είναι κατά κύριο λόγο μετάλλευμα συμπαγούς τύπου και κατά περίπτωση πισσολιθικού. Τα υπερβασικά πετρώματα τα οποία υπόκεινται άμεσα του μεταλλεύματος έχουν υποστεί έντονη αποσάθρωση και είναι εμπλουτισμένα σε σίδηρο και νικέλιο. Σχηματίζουν έτσι τη σαπρολιθική ζώνη, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ του υποκείμενου μητρικού πετρώματος και του υπερκείμενου λατερίτη σε ένα λατεριτικό προφίλ.

Αντίστοιχη ορυκτολογική μελέτη δειγμάτων λατερίτη Καστοριάς με αυτή των λατεριτών της Ζώνης Ανατολικής Ελλάδας, έδειξε ότι βασικά ορυκτολογικά του συστατικά είναι τα ακόλουθα:

- Χαλαζίας (SiO₂) και ασβεστίτης (CaCO₃)
- Γκαιτίτης (α-FeOOH): Αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση του σιδήρου, σε αντίθεση με τα αιματιτικού τύπου λατεριτικά μεταλλεύματα Εύβοιας και Λοκρίδας. Πολύ μικρές ποσότητες νικελίου ανιχνεύτηκαν μέσω μικροανάλυσης στο πλέγμα του. Πολύ μικρή περιεκτικότητα των φάσεων του γκαιτίτη σε νικέλιο προκύπτει και από διεθνές βιβλιογραφικές αναφορές.

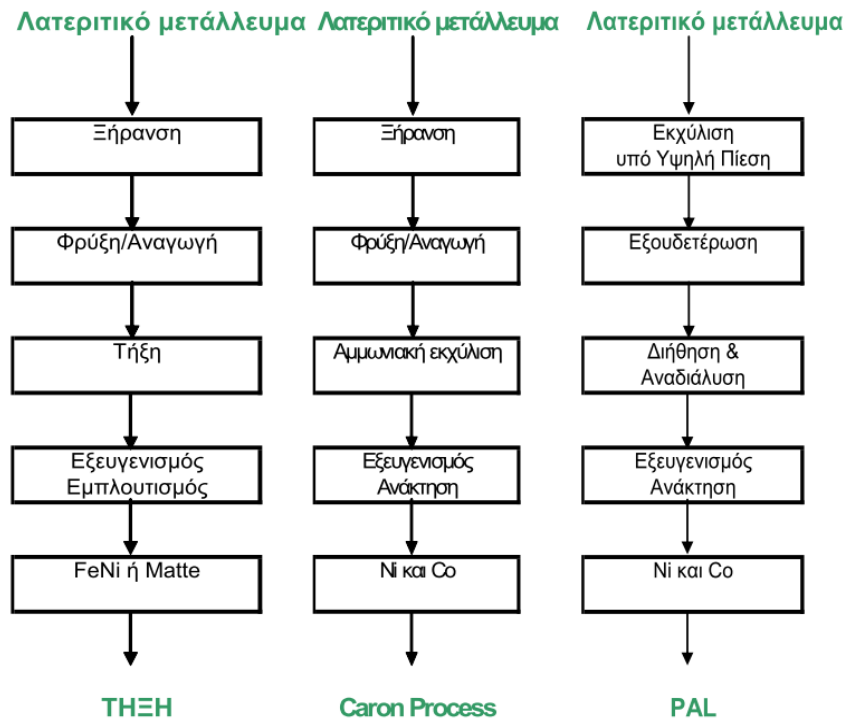
- Σερπεντίνης (Mg, Fe, Ni) $_6Si_4O_{12}(OH)_6$: Αποτελεί όπως και τα ορυκτά της ομάδας των σεπτεχλωριτών την κύρια ορυκτολογική φάση στην οποία ενδομείται το νικέλιο, σε ποσοστό άνω του 80 %. Τα ορυκτά της ομάδας των σεπτεχλωριτών (αμεσίτης, γκριναλίτης, κροστενδίτης, χαμοσίτης) είναι φυλλοπυριτικά, με κρυσταλλική δομή όμοια με εκείνη του σερπεντίνη και χημική σύσταση ανάλογη με εκείνη των χλωριτών.
- Χρωμίτης ($FeCr_2O_4$): είναι το βασικότερο από τα δευτερεύοντα ορυκτά του μεταλλεύματος.

Η μικροκρυσταλλικότητα γενικότερα των ορυκτολογικών φάσεων στους Ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες, είναι καθοριστικής σημασίας παράγοντας ο οποίος καθιστά εξαιρετικά δύσκολο το διαχωρισμό με φυσικές μεθόδους των νικελιούχων ορυκτολογικών φάσεων από τις υπόλοιπες. Το γεγονός αυτό θα οδηγούσε στην παραγωγή ενός εμπλουτίσματος με πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νικέλιο από το αρχικό μετάλλευμα (Ζευγώλης, 2000)

1.2.11 Παραγωγή νικελιούχων προϊόντων με πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες

Δύο είναι οι γενικές μέθοδοι κατεργασίας των λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων (Diaz et al, 1988, Dor et al, 1979), τα γενικευμένα διαγράμματα ροής των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.4:

- Πυρομεταλλουργικές: τήξη προς παραγωγή matte και τήξη προς παραγωγή σιδηρονικελίου.
- Υδρομεταλλουργικές: αναγωγική φρύξη και εκχύλιση με αμμωνία προς παραγωγή οξειδίου του νικελίου (The Caron Process) και εκχύλιση με θειικό οξύ σε αυτόκλειστα υπό πίεση προς παραγωγή μπρικετών και σκόνης νικελίου (μέθοδος Pressure Acid Leaching, PAL).



Σχήμα 1.2 Διαγράμματα ροής κατεργασίας λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων

Το είδος της τροφοδοτούμενης λατεριτικής πρώτης ύλης αποτελεί βασικό παράγοντα επιλογής της ακολουθούμενης βιομηχανικής μεθόδου κατεργασίας. Υπάρχει μια γενική διαπίστωση ότι οι λατερίτες λειμωνιτικού τύπου είναι περισσότερο κατάλληλοι για υδρομεταλλουργική κατεργασία, ενώ οι λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου για πυρομεταλλουργική κατεργασία.

Ένας από τους βασικότερους παράγοντες καθορισμού του κόστους μιας μεθόδου κατεργασίας είναι οι ενεργειακές απαιτήσεις. Ιδίως στην περίπτωση της πυρομεταλλουργικής μεθόδου οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι αρκετά υψηλές, δεδομένου ότι θα πρέπει να απομακρυνθεί όλη η φυσικά και χημικά ενωμένη υγρασία της πρώτης ύλης και έπειτα να πραγματοποιηθεί η φρύξη, τήξη και αναγωγή σε υψηλές θερμοκρασίες έως και 1600°C περίπου. Αυτό προϋποθέτει τη χρήση τόσο ηλεκτρικής ενέργειας όσο και ορυκτών καυσίμων. (Ζευγώλης, 2000)

Πυρομεταλλουργικές διεργασίες: είναι κατάλληλες για μεταλλεύματα που περιέχουν κυρίως σαπρόλιτη. Αυτά τα μεταλλεύματα περιέχουν αναλογικά μικρότερο κοβάλτιο και σίδηρο σε σύγκριση με τα λειμωνιτικά ορυκτά. Ο λόγος Ni / Co στην τροφοδοσία τήξης είναι γενικά ~ 40. Αυτά τα μεταλλεύματα τήκονται για να παράγουν είτε

σιδηρονικέλιο είτε matte. Στην συμβατική πυρομεταλλουργική κατεργασία το μετάλλευμα ξηραίνεται, καταστέλλεται (και μερικές φορές μειώνεται) σε περιστροφική κάμινο και τήκεται σε ηλεκτρικό κλίβανο παρουσία άνθρακα. Εάν η matte είναι το επιθυμητό προϊόν, τότε προστίθεται θείο στον κλίβανο. Το ακατέργαστο μέταλλο ή η matte επεξεργάζεται περαιτέρω και εξευγενίζεται για να παράγει το τελικό προϊόν. Οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες είναι απαιτητικές σε ενέργεια αφού όλη η ελεύθερη υγρασία και το συνδυασμένο νερό πρέπει να απομακρυνθούν και όλο το υλικό πρέπει πρώτα να υποστεί φρύξη και στη συνέχεια να λιώσει για να σχηματίσει σκωρία στους 1600° C περίπου. Αυτό απαιτεί τόσο καύσιμα υδρογονανθράκων (άνθρακα, πετρέλαιο ή νάφθα) όσο και ηλεκτρική ενέργεια.

Υδρομεταλλουργικές Διεργασίες:

➤ *Διεργασία Caron*

Η μέθοδος Caron θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για λειμωνικά μεταλλεύματα ή για μίγμα λειμωνίτη και σαπρολίτη. Το μετάλλευμα ξηραίνεται και το νικέλιο ανάγεται επιλεκτικά (μαζί με κοβάλτιο και λίγο σίδηρο) με μεταλλικό νικέλιο στους ~ 700 ° C. Τα μεταλλικά εκχυλίζονται με έκπλυση σε αμμωνιακό διάλυμα. Η ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου μειώνεται με την αυξανόμενη ποσότητα σαπρολίτη, δεδομένου ότι το νικέλιο και το κοβάλτιο είναι δεσμευμένα σε μία πυριτική μήτρα και είναι δύσκολο να αναχθούν σε αυτή τη θερμοκρασία.

Ωστόσο, η διεργασία αυτή μπορεί να δεχθεί υψηλότερη συγκέντρωση Mg από τη διεργασία εκχύλισης με οξέα σε αυτόκλειστα (Pressure Acid Leaching, PAL).

Η μέθοδος Caron έχει πολλά μειονεκτήματα. Το πρώτο στάδιο της μεθόδου Caron είναι πυρομεταλλουργικό και περιλαμβάνει ξήρανση, πύρωση και αναγωγή. Αυτά τα βήματα είναι έντονα ενεργοβόρα. Το επόμενο στάδιο είναι υδρομεταλλουργικό που απαιτεί διάφορα αντιδραστήρια. Οι ανακτήσεις νικελίου και κοβαλτίου στη μέθοδο Caron είναι χαμηλότερες από ό, τι για τις διεργασίες τήξης ή εκχύλισης με οξέα σε αυτόκλειστα.

- *Μέθοδος εκχύλισης με οξέα σε υψηλές πιέσεις σε αυτόκλειστα (Pressure Acid Leaching, PAL)*

Η μέθοδος PAL απαιτεί μεταλλεύματα τα οποία είναι κατά κύριο λόγο λειμωνιτικά. Στην περίπτωση των ξηρών λατεριτών αυτοί περιέχουν νοντρονίτη και / ή σμηκτίτη. Γενικά τα μεταλλεύματα:

- περιέχουν μερικούς σαπρολίτες
- έχουν λιγότερο Mg το οποίο συνήθως περιορίζεται σε <4% (σε υψηλότερο ποσοστό Mg είναι υψηλότερη η κατανάλωση οξέος)
- απαιτούν χαμηλότερη περιεκτικότητα Al (οι άργιλοι είναι καταναλωτές υψηλής οξύτητας, επομένως η περιεκτικότητα σε Al δεν πρέπει να είναι υπερβολικά υψηλή).

Οι θερμοκρασίες εκχύλισης κυμαίνονται μεταξύ 245 και 270 °C. Ο διαχωρισμός στερεών-υγρών διεξάγεται σε διάταξη έκπλυσης κατ' αντιρροή (Counter Current Decantation, CCD). Υπάρχουν διάφοροι τρόποι καθαρισμού του διαλύματος που περιέχει νικέλιο και διαχωρισμό του νικελίου και του κοβαλτίου. Στις σύγχρονες εγκαταστάσεις πραγματοποιείται αυτός ο διαχωρισμός με εκχύλιση με οργανικό διαλύτη (SX). Τα τελικά προϊόντα που παράγονται είναι ηλεκτρολυτικό νικέλιο, οξείδιο νικελίου ή μπρικέτες νικελίου. Ορισμένες εγκαταστάσεις παράγουν ενδιάμεσα υλικά (μεικτά σουλφίδια ή μεικτά υδροξείδια) που εξευγενίζονται αλλού. (Ashok Dalvi et al. 2004)

1.2.12 Παραγωγή σιδηρονικελίου από την εκμετάλλευση των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών

Η εκμετάλλευση των ελληνικών λατεριτικών κοιτασμάτων και η παραγωγή σιδηρονικελίου πραγματοποιείται από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε., η οποία διαθέτει υπό την ιδιοκτησία της μεταλλεία στην Εύβοια, στον Άγιο Ιωάννη Λοκρίδος και στην Καστοριά, ενώ, επιπλέον, έχει και ιδιόκτητο λιγνιτωρυχείο στα Σέρβια του νομού Κοζάνης. Η εταιρεία διαθέτει επίσης ένα μεταλλουργικό εργοστάσιο στη Λάρυμνα Φθιώτιδας, που απασχολεί την πλειονότητα των εργαζομένων της

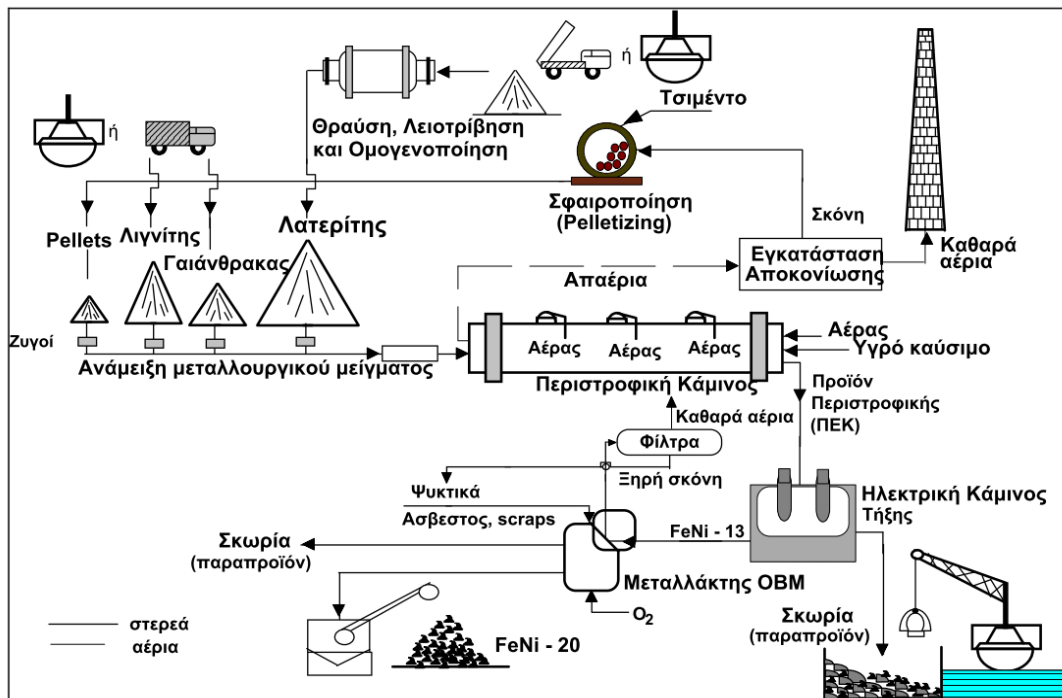
επιχείρησης. Η Γενική Μεταλλευτική και Μεταλλουργική Ανώνυμη Εταιρεία «ΛΑΡΚΟ» ιδρύθηκε το 1963 από τον Πρόδρομο Αθανασιάδη Μποδοσάκη.

Η ΛΑΡΚΟ διεξάγει εκτεταμένη και λεπτομερή έρευνα που περιλαμβάνει γεωλογική αναγνώριση, χαρτογράφηση και ερευνητικές γεωτρήσεις δειγματοληψίας χρησιμοποιώντας την πλέον σύγχρονη τεχνολογία. Η μελέτη και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της γεωλογικής έρευνας γίνεται με τα πλέον σύγχρονα και πιστοποιημένα προγράμματα ηλεκτρονικών υπολογιστών και έτσι υπολογίζεται ο όγκος και η ποιότητα των αποθεματικών και αποθεμάτων των νικελιούχων μεταλλευμάτων.

Τα κοιτάσματα που εκμεταλλεύεται η εταιρεία υφίστανται επιφανειακή εξόρυξη που συνδυάζει ανοιχτή και κλειστή εκσκαφή, ενώ μόνο το 2% εξορύσσεται υπόγεια. Το τελικό αποτέλεσμα είναι κοκκοποιημένο σιδηρονικέλιο υψηλής καθαρότητας, χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιείται αποκλειστικά στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, και διακινείται από το λιμάνι της Λάρυμνας. (Γκουτζιούπα, 2015)

Η παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται στο μεταλλουργικό εργοστάσιο είναι καθαρά πυρομεταλλουργική και πραγματοποιείται στις εξής 4 φάσεις:

- 1^η Φάση: Ανάμειξη των μεταλλευμάτων σε συγκεκριμένη αναλογία με στερεά καύσιμα και συσσωματωμένη σκόνη από τα απαέρια των περιστροφικών καμίνων για την διαμόρφωση κατάλληλου μεταλλουργικού μίγματος.
- 2^η Φάση: Ξήρανση, προθέρμανση και ελεγχόμενη αναγωγή των οξειδίων σιδήρου και νικελίου σε περιστροφικές καμίνους (Π/Κ) μέχρι τους 900°C.
- 3^η Φάση: Αναγωγική τήξη του προϊόντος των περιστροφικών καμίνων σε ηλεκτρικές κάμινους (Η/Κ) εμβαπτισμένου τόξου για παραγωγή χαμηλής περιεκτικότητας πρωτογενούς σιδηρονικελίου (12 % Ni).
- 4^η Φάση: Εμπλουτισμός σε νικέλιο, εξευγενισμός του παραχθέντος σιδηρονικελίου σε ματαλλάκτες τύπου O.B.M. και κοκκοποίηση του τελικού προϊόντος περιεκτικότητας περίπου 20 % Ni.



Σχήμα 1.5 Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας της ΛΑΡΚΟ

Το παραγόμενο προϊόν της Ελληνικής βιομηχανίας σιδηρονικελίου έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε C, S και P και υψηλή περιεκτικότητα σε Fe. Οι ιδιότητες αυτές αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την παραγωγή ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα, ο οποίος χρησιμοποιείται στο σύνολό του από τις αντίστοιχες βιομηχανίες ανοξείδωτου χάλυβα της Ε.Ε (Ζευγώλης 1985, Ζευγώλης 1997)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

2.1 Γενικά στοιχεία

Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του νικελίου σήμερα προέρχεται από θειούχα μεταλλεύματα, ενώ το υπόλοιπο, που ανέρχεται περίπου στο 30% της συνολικής του παραγωγής, είναι προϊόν εκμετάλλευσης των νικελιούχων λατεριτών. Οι λατερίτες, που είναι μεταλλεύματα με χαμηλή συνήθως περιεκτικότητα νικελίου, υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας και δεν εμπλουτίζονται ικανοποιητικά, αποτελούν ιδανική τροφοδοσία για υδρομεταλλουργικές μεθόδους, γιατί έτσι αποφεύγεται η υψηλή κατανάλωση ενέργειας, που χρειάζεται στις πυρομεταλλουργικές μεθόδους για την θέρμανση της τεράστιας μάζας του υγρού και φτωχού μεταλλεύματος. (Ξενίδης, 1988)

Η υδρομεταλλουργία είναι κλάδος της μεταλλουργίας ο οποίος έχει ως αντικείμενο την εκλεκτική εξαγωγή μετάλλων (κυρίως) ή άλλων ανόργανων ουσιών από μεταλλεύματα, βιομηχανικά πετρώματα ή μεταλλουργικά προϊόντα μέσα σε υγρή φάση. Τουλάχιστον μερικές από τις χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια των διαδοχικών βασικών διεργασιών που συνιστούν την υδρομεταλλουργική μέθοδο λαμβάνουν χώρα μέσα σε υδατική φάση. Το γεγονός αυτό αποτελεί και τη διάκριση ανάμεσα στην υδρομεταλλουργία και την πυρομεταλλουργία.

Σε πολλές περιπτώσεις, η υδρομεταλλουργία με την πυρομεταλλουργία συνεργάζονται άρρηκτα για το τελικό αποτέλεσμα και μάλιστα είναι δυνατόν η πυρομεταλλουργική διεργασία να έπεται της υδρομεταλλουργικής. (Αγατζίνη Σ. – Λεονάρδου, 2017)

2.1.1 Ιστορία της Υδρομεταλλουργίας

Η γέννηση της σύγχρονης υδρομεταλλουργίας χρονολογείται από το 1887 όταν επινοήθηκαν δύο σημαντικές διεργασίες. Η πρώτη είναι η διεργασία κυάνωσης για την επεξεργασία των μεταλλευμάτων χρυσού και η δεύτερη είναι η διαδικασία Bayer για την παραγωγή αλουμίνης.

Διεργασία κυάνωσης: Η δράση διάλυσης του κυανιούχου διαλύματος σε μεταλλικό χρυσό ήταν γνωστή ήδη από το 1783 από τον Σουηδό χημικό Carl Wilhelm Scheele (Habashi, 1987). Ο L. Elsner στη Γερμανία το 1846 μελέτησε αυτή την αντίδραση και σημείωσε ότι το ατμοσφαιρικό οξυγόνο διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο κατά τη διάλυση. Η εφαρμογή αυτής της γνώσης για την εξαγωγή χρυσού από τα μεταλλεύματα της προτάθηκε και κατοχυρώθηκε πολύ αργότερα στην Αγγλία από τον John Stewart MacArthur (1856-1920) το 1887 και έγινε γνωστή ως διαδικασία κυανίωσης. Ο G. Bodlander, το 1896, έκανε τη σημαντική ανακάλυψη ότι το υπεροξειδίο του υδρογόνου σχηματίστηκε ως ενδιάμεσο προϊόν κατά τη διάρκεια της διάλυσης του χρυσού.

Η διεργασία κυάνωσης είχε ήδη εφαρμοστεί σε κάθε περιοχή εξόρυξης στον κόσμο και η χημεία της ήταν πολύ ασαφής. Η επίδρασή της στην υδρομεταλλουργία ήταν τεράστια. Εξαιρετικά μεγάλοι αντιδραστήρες, γνωστοί ως αναδευτήρες Dorr στους οποίους το λεπτά αλεσμένο μέταλλευμα αναδευτήκε με τον παράγοντα εκχύλισης κυανίου και εξοπλίστηκε με έγχυση πεπιεσμένου αέρα στον πολτό, σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν από τον μεταλλουργικό μηχανικό John Dorr. Τεράστιες εγκαταστάσεις φιλτραρίσματος που σχεδιάστηκαν για να εξασφαλιστούν διαυγή διαλύματα εκχύλισης για ανάκτηση μετάλλων, κατασκευάστηκαν με παρόμοιο τρόπο. Η αρχαία διαδικασία γνωστή ως τσιμεντοποίηση η οποία εφαρμόστηκε μόνο για την καταβύθιση του χαλκού από το διάλυμα παλιοσιδήρου εφαρμόστηκε σε χρυσά διαλύματα, ενώ ο σίδηρος αντικαταστάθηκε από ψευδάργυρο. Παρά όλες αυτές οι εξελίξεις στον τομέα της μηχανικής και η ευρεία εφαρμογή της διαδικασίας, η θεωρία παρέμενε ακόμη καθυστερημένη. Ως αποτέλεσμα της καθιέρωσης της διαδικασίας κυάνωσης παγκοσμίως, η παραγωγή χρυσού αυξήθηκε σημαντικά κατά την περίοδο 1900-1910.

Μέθοδος Bayer: Η δεύτερη μεγάλη υδρομεταλλουργική διαδικασία αυτής της εποχής ήταν η διαδικασία που εφευρέθηκε από τον Karl Josef Bayer (1847-1904) για την παρασκευή καθαρής αλουμίνας (Al_2O_3) και γνωστή ως μέθοδος Bayer (Habashi, 1995). Αυτή η μέθοδος αφορούσε την εκχύλιση αλουμινίου από το βωξίτη, που ανακαλύφθηκε το 1821 στη Γαλλία σε ένα μικρό χωριό που ονομάζεται Les Baux, κοντά στη Μασσαλία, με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου πάνω από το σημείο βρασμού του σε αντιδραστήρα πίεσης (αυτόκλειστα). Μετά το διαχωρισμό του αδιάλυτου υλικού, στο κυοφορούν διάλυμα προστέθηκαν φύτρα οξειδίου του

αλουμινίου που έδωσαν την επιφάνεια για την καθίζηση ένυδρου κρυσταλλικού υδροξειδίου του αργιλίου το οποίο στη συνέχεια διηθήθηκε, πλύθηκε, ξηράνθηκε και πυρώθηκε σε καθαρό Al_2O_3 κατάλληλο για φόρτωση στο ηλεκτρολυτικό αναγωγικό κελί που εφηύρε 2 έτη νωρίτερα. Ο Bayer ήταν αυστριακός χημικός στην Αγία Πετρούπολη Ρωσίας. Η διαδικασία του χρησιμοποιείται επί του παρόντος στην αρχική της μορφή με πρακτικά καμία αλλαγή. Είναι ενδιαφέρον να επισημανθούν τα εξής:

- Η διαδικασία αναπτύχθηκε αρχικά για να ικανοποιήσει τις ανάγκες της βιομηχανίας κλωστοϋφαντουργίας καθώς το υδροξείδιο του αλουμινίου χρησιμοποιήθηκε στη βαφή βαμβακιού. Μόνο μετά την εφεύρεση της διαδικασίας ηλεκτρολυτικού αλουμινίου το 1886 η διαδικασία κέρδισε τη σημασία της στη μεταλλουργία.
- Η πρώτη συνεισφορά του Bayer ήταν το 1887 όταν ανακάλυψε ότι το $Al(OH)_3$ που καταβυθίστηκε από το αλκαλικό διάλυμα ήταν κρυσταλλικό, εύκολο να φιλτραρισθεί και να πλυθεί χωρίς προσμείξεις, ενώ αυτό που καταβυθίστηκε από το όξινο μέσο με εξουδετέρωση ήταν ζελατινώδες και δύσκολο να διηθηθεί και να πλυθεί.
- Λίγα χρόνια νωρίτερα από την εφεύρεση του Bayer, ο Louis Le Chatelier (1815-1873) στη Γαλλία περιέγραψε μια μέθοδο για την παρασκευή του Al_2O_3 με θέρμανση του βωξίτη με Na_2CO_3 στους $1200^\circ C$, έκπλυση του αργιλικού νατρίου που σχηματίστηκε με νερό και μετά κατακρήμιση του $Al(OH)_3$ από CO_2 ,που στη συνέχεια διηθήθηκε, ξηράνθηκε και θεωρήθηκε καθαρό Al_2O_3 . Η διαδικασία αυτή εγκαταλείφθηκε υπέρ της διαδικασίας Bayer (Habashi, 2005).

2.1.2 Εφαρμογές

Η υδρομεταλλουργία εφαρμόζεται σήμερα ευρύτατα για την εξαγωγή των παρακάτω μετάλλων από μεταλλεύματά τους: αλουμινίου, χαλκού, νικελίου, κοβαλτίου, χρυσού, αργύρου, ψευδαργύρου, ουρανίου, σπανίων γαιών κ.α. Η κύρια συμβολή της υδρομεταλλουργίας είναι ότι επέτρεψε την αξιοποίηση φτωχών (δηλαδή μικράς περιεκτικότητας στο χρήσιμο μέταλλο) μεταλλευμάτων, των οποίων η επεξεργασία θα ήταν οικονομικώς ασύμφορη με πυρομεταλλουργικές διεργασίες.

Γενικά, μια υδρομεταλλουργική μέθοδος περιλαμβάνει τις ακόλουθες διεργασίες, όπως φαίνεται και στο Σχήμα :

- Προπαρασκευή του μεταλλεύματος
- Εκχύλιση του προπαρασκευασθέντος μεταλλεύματος
- Διαχωρισμό στερεών/υγρών και απομάκρυνση του εκχυλισθέντος στείρου, πλέον στερεού
- Καθαρισμό του κυοφορούντος (μεταλλοφόρου) διαλύματος (Αγατζίνη Σ. – Λεονάρδου, 2017)



Σχήμα 2.1 Γενικό διάγραμμα ροής οποιασδήποτε υδρομεταλλουργικής μεθόδου

2.2 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι παραγωγής νικελίου από λατερίτες

Περίπου το 60% της σημερινής παγκόσμιας παραγωγής νικελίου προέρχεται από θειούχα μεταλλεύματα και το υπόλοιπο προέρχεται από λατερίτες νικελίου (Sudol, 2005). Ωστόσο, περίπου το 70% των αποθεμάτων νικελίου υπάρχουν σε κοιτάσματα λατερίτη (Dalvi et al., 2004). Ως αποτέλεσμα, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη βελτίωση της τεχνολογίας εξαγωγής νικελίου (και κοβαλτίου) από λατερίτες, καθώς η ζήτηση ανοξειδωτου χάλυβα συνεχίζει να αυξάνεται και τα αποθέματα θειούχων μεταλλευμάτων εξαντλούνται. (Agatzini S. - Leonardou, et al., 2009)

Οι εμπορικά εφαρμοζόμενες μέθοδοι για τους λατερίτες χαμηλής ποιότητας σήμερα είναι (Taylor Alan, 2013):

- Μέθοδος Caron – αναγωγική φρύξη και εκχύλιση με αμμωνία,
- Μέθοδος PAL (ή HPAL) - εκχύλιση με θειικό οξύ υπό υψηλή πίεση
- Μέθοδος EPAL – εκχύλιση με οξύ υπό ενισχυμένη πίεση

Μέθοδος Caron: Η μέθοδος Caron εφαρμόζεται από το 1944 στο Nícaro της Κούβας, ενώ παραλλαγές της εφαρμόζονται στην Αυστραλία και στις Φιλιππίνες. Τα κύρια στάδια της μεθόδου μετά τη θραύση και ταξινόμηση του μεταλλεύματος είναι:

I. Εκλεκτική προαναγωγή

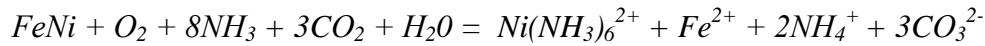
Κατά την αναγωγική φρύξη το οξειδίο του νικελίου ανάγεται σε μέταλλο, το οποίο είναι διαλυτό στο αμμωνιακό διάλυμα, ενώ αποφεύγεται κατά το δυνατό η ταυτόχρονη αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου σε σίδηρο. Η αναγωγική φρύξη γίνεται σε καμίνους με πολλαπλές εστίες, όπου το μέταλλευμα κινείται κατ' αντιρροή προς τα ανερχόμενα θερμά αναγωγικά αέρια.

II. Ψύξη του μεταλλεύματος

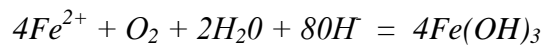
Επειδή το προϊόν της αναγωγής οξειδώνεται εύκολα σε επαφή με τον αέρα, εκφορτώνεται σε ψυκτήρες με μη οξειδωτική ατμόσφαιρα, από όπου εξέρχεται με θερμοκρασία γύρω στους 150°C και ψύχεται απότομα, με την πτώση του σε ψυκτικό διάλυμα που περιέχει NH₃, CO₂ και 1% Ni.

III. Αμμωνιακή Εκχύλιση

Η εκχύλιση γίνεται σε τρία στάδια κατ' αντιστροφή. Σε κάθε στάδιο προστίθεται αμμωνιακός διαλύτης (NH_4OH και $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) και εμφυσάται αέρας για παροχή οξυγόνου, με αποτέλεσμα το νικέλιο να διαλύεται σύμφωνα με την αντίδραση:



ενώ τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου οξειδώνονται προς ιόντα τρισθενούς σιδήρου και καταβυθίζονται σαν ζελατινώδες ίζημα που αποτίθεται στους κόκκους του φρύγματος:



Μεταξύ δύο σταδίων παρεμβάλλονται πυκνωτές, ενώ η υπορροή του τελευταίου σταδίου φέρεται για έκπλυση σε σειρά τεσσάρων πυκνωτών κατ' αντιστροφή.

IV. Καθαρισμός του μεταλλοφόρου διαλύματος

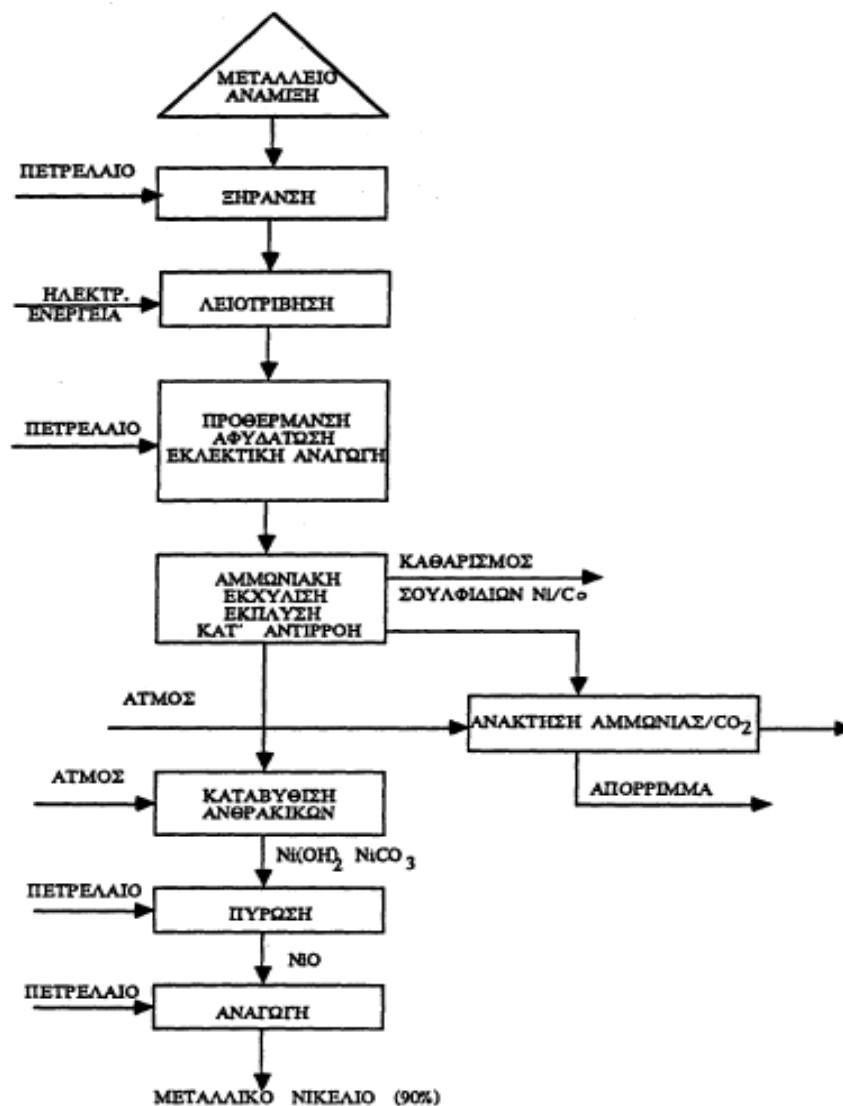
Το κυοφορούν διάλυμα, επειδή περιέχει ίχνη σιδήρου και λεπτούς κόκκους φρύγματος, αναδεύεται ζοηρά με αέρα και με προσθήκη γης διατομών που χρησιμεύει για διευκόλυνση της διήθησης που ακολουθεί. Τα ίχνη σιδήρου καταβυθίζονται με οξείδωση και υδρόλυση και το διάλυμα διαυγάζεται με διήθηση.

V. Ανάκτηση νικελίου

Το μεταλλοφόρο διάλυμα τροφοδοτείται στην κορυφή στήλης απόσταξης, όπου θερμαινόμενο από τον κατ' αντιστροφή κινούμενο υδρατμό, αποβάλλει την περιεχόμενη αμμωνία, ενώ το νικέλιο καταβυθίζεται με τη μορφή του βασικού ανθρακικού νικελίου. Η εκροή των στηλών απόσταξης μετά από πύκνωση και διήθηση ξηραίνεται και πυρώνεται σε περιστρεφόμενη κάμινο, απ' όπου λαμβάνεται σκόνη NiO η οποία τελικά φέρεται σε καμίνο, όπου σε θερμοκρασία μέχρι 1350°C γίνεται η αναγωγή του NiO προς Ni .

VI. Ανάκτηση των αντιδραστηρίων

Τα διάφορα αέρια (αμμωνία, διοξείδιο του άνθρακος, υδρατμός) που εξέρχονται από την κορυφή του πύργου, διέρχονται από εναλλάκτη θερμότητας για την προθέρμανση της τροφοδοσίας του πύργου και συλλέγονται στο σύστημα ανάκτησης αντιδραστηρίων, όπου φέρονται και τα αέρια από τις στήλες απόσταξης του μεταλλοφόρου διαλύματος (Ξενίδης, 1988)



Σχήμα 2.2 Διάγραμμα ροής της μεθόδου Caron

Μειονεκτήματα διαδικασίας Caron:

- Έχει υψηλή κατανάλωση ενέργειας για το αρχικό στάδιο ξήρανσης.
- Η ανάκτηση νικελίου είναι μέτρια υψηλή.
- Η ανάκτηση κοβαλτίου είναι σχετικά χαμηλή.
- Γενικά περιορίζεται σε λειμονίτη και ανάμεικτα ορυκτά με >35% Fe.
- Η ανάκτηση πέφτει με σαπρολιτικά μεταλεύματα.
- Είναι ευαίσθητο στην ορυκτή σύνθεση και απαιτεί προσεκτική εξόρυξη και ανάμειξη.

Μέθοδος PAL (*Pressure Acid Leaching*) ή HPAL(*High Pressure Acid Leaching*):

Η διαδικασία, η οποία αλλιώς είναι γνωστή ως διαδικασία Freeport Sulfur δεν είναι καινούργια. Το πρώτο εργοστάσιο τέθηκε σε λειτουργία από την εταιρεία Freeport στο MoaBay, Κούβα, το 1959. Αργότερα το 1960 ανέλαβε το εργοστάσιο η κυβέρνηση της Κούβας και παραμένει σε λειτουργία μέχρι σήμερα. Η μέθοδος αυτή απευθύνεται σε λειμωνιτικούς λατερίτες, όπου μπορεί να επιτευχθεί 90% ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου. Η επόμενη σημαντική δράση δεν ήταν παρά η ανάπτυξη των διαδικασιών AMAX και Nical στη δεκαετία του 1970 και του 1980 για το Πρόγραμμα Prony στη Νέα Καληδονία και το έργο Gasquet στη Βόρεια Καλιφόρνια αντίστοιχα. Τελικά δεν επιτεύχθηκε η εμπορευματοποίηση λόγω κυρίως της χαμηλής τιμής του νικελίου. Στην πραγματικότητα δεν υπήρχαν άλλες εμπορικές διαδικασίες PAL μέχρι τη δεκαετία του 1990, όταν χτίστηκαν τρία εργοστάσια στη Δυτική Αυστραλία και συγκεκριμένα το Bulong το Cawse και το MurrinMurrin (το Bulong και το Cawse είναι πλέον κλειστά). Έκτοτε, κατασκευάστηκαν πέντε μονάδες PAL (χωρίς να συμπεριλαμβάνεται το εργοστάσιο Ravensthorpe EPAL) και λειτουργούν ή τίθενται σε λειτουργία. Μάλιστα δύο ακόμα βιομηχανικές μονάδες βρίσκονται υπό κατασκευή.

Οι κύριες κινητήριες δυνάμεις για τα έργα PAL είναι:

- Η αυξημένη ζήτηση νικελίου και η υψηλότερη τιμή
- Η διαθεσιμότητα πολυάριθμων αποθεμάτων λατερίτη χαμηλού βαθμού
- Η υψηλότερη ενεργειακή απόδοση και οι υψηλότερες ανακτήσεις νικελίου και κοβαλτίου σε σύγκριση με τη διαδικασία Caron
- Η μακροζωία της επιχείρησης της MoaBay
- Επιτυχής εμπορική εφαρμογή οριζόντιων αυτόκλειστων και σχετικών εγκαταστάσεων για την εκχύλιση υπό πίεση άλλων μεταλλευμάτων όπως ο χρυσός και ο ψευδάργυρος (*Taylor Alan, 2013*)

Τα κύρια στάδια της μεθόδου μετά την προετοιμασία του μεταλλεύματος είναι:

I. Εκχύλιση με θεικό οξύ υπό πίεση

Κατά την εκχύλιση λατεριτών σε ατμοσφαιρική πίεση με θεικό οξύ ένα πολύ σημαντικό ποσοστό του περιεχομένου σιδήρου διαλύεται μαζί με το νικέλιο και το κοβαλτίο. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις μικρές ανακτήσεις νικελίου και κοβαλτίου (της τάξεως του 80% και 85% αντίστοιχα) στο στάδιο της εκχύλισης, οδήγησε στην εκχύλιση με θεικό οξύ υπό πίεση, όπου με την ίδια συγκέντρωση οξέος, η διαλυτότητα του σιδήρου μειώνεται δραστικά γιατί σχηματίζει και βασικά θεικά άλατα. Έτσι εκχύλιση σε αυτόκλειστο, σε θερμοκρασίες από 230°C ως 260°C, επιτυγχάνει περισσότερο από 95% ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου με πολύ μικρή συνδιάλυση σιδήρου. Από το μεταλλοφόρο διάλυμα, το οποίο διαχωρίζεται από τα στερεά σε σύστημα έξι πυκνωτών κατ' αντιστροφή, απομακρύνεται το Cr και ο τρισθενής σίδηρος ανάγεται σε δισθενή, με προσθήκη H₂S, για την αποφυγή σχηματισμού του υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου στο στάδιο της εξουδετέρωσης που ακολουθεί.

II. Εξουδετέρωση - Καταβύθιση των σουλφιδίων νικελίου και κοβαλτίου

Για την καταβύθιση σουλφιδίων υψηλής περιεκτικότητας απαιτείται μερική εξουδετέρωση του ελευθέρου οξέος και δημιουργία διαλύματος με τιμή pH από 2 έως 2.50. Στην Κούβα η εξουδετέρωση γίνεται με προσθήκη CaCO₃. Η καταβύθιση των σουλφιδίων γίνεται με υδρόθειο υψηλής καθαρότητας σε αυτόκλειστα υπό πίεση 10 atm και ισχυρή ανάδευση για καταβύθιση με υψηλή απόδοση.

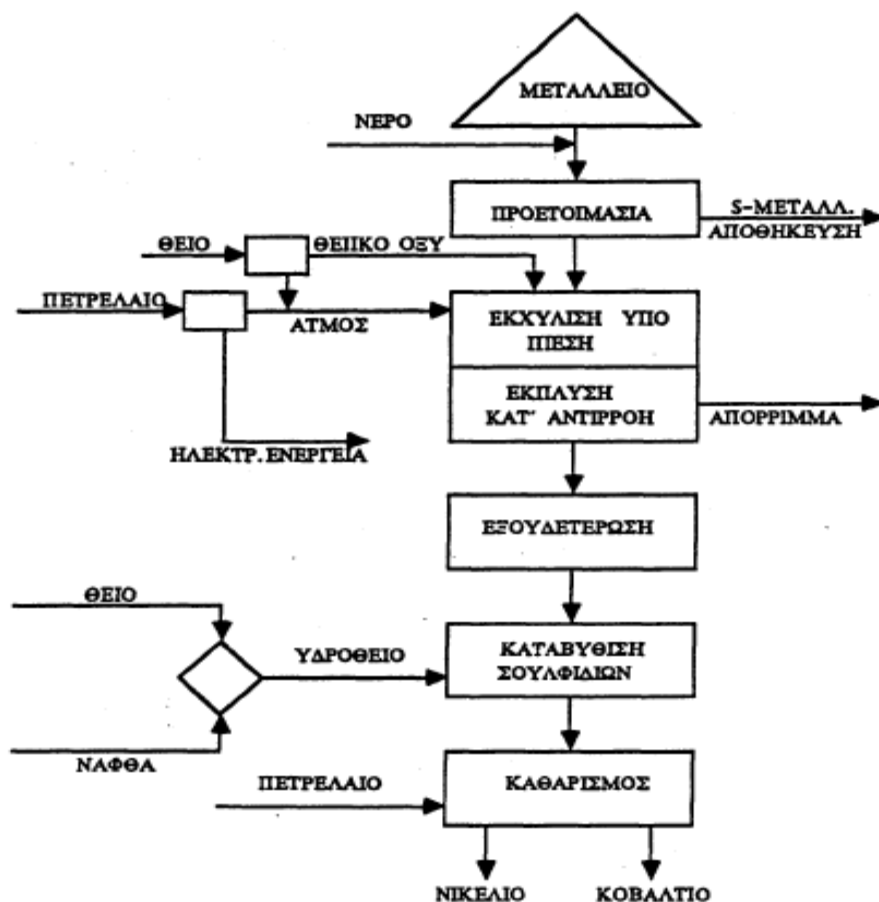
III. Διαχωρισμός και ραφινάρισμα νικελίου, κοβαλτίου

Ο διαχωρισμός και το ραφινάρισμα των δύο μετάλλων γίνεται με υδρομεταλλουργική κατεργασία του συμπυκνώματος των σουλφιδίων που περιλαμβάνει:

α. Αναδιάλυση των σουλφιδίων

β. Καθαρισμό του μεταλλοφόρου διαλύματος

γ. Ανάκτηση καθαρών μετάλλων (Ξενίδης, 1988)



Σχήμα 2.3 Διάγραμμα ροής της μεθόδου PAL (ή HPAL)

Μειονεκτήματα διαδικασίας PAL (ή HPAL):

- Το κόστος της μεθόδου είναι υψηλό.
- Έχει μεγάλη κατανάλωση οξέος για σαπρολιτικά ορυκτά με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο.
- Οι συνθήκες διεργασίας είναι ιδιαίτερα διαβρωτικές.
- Το κόστος συντήρησης είναι σχετικά υψηλό.
- Η αφαίρεση αλάτων και η συντήρηση συνεπάγεται μεσημαντικό χρόνο αναμονής.
- Απαιτούνται εξελιγμένα συστήματα ελέγχου / ασφάλειας.
- Η μεταγενέστερη επεξεργασία είναι σύνθετη.
- Απαιτείται πολύς χρόνος κατασκευής για το μεγαλύτερο μέρος των έργων.

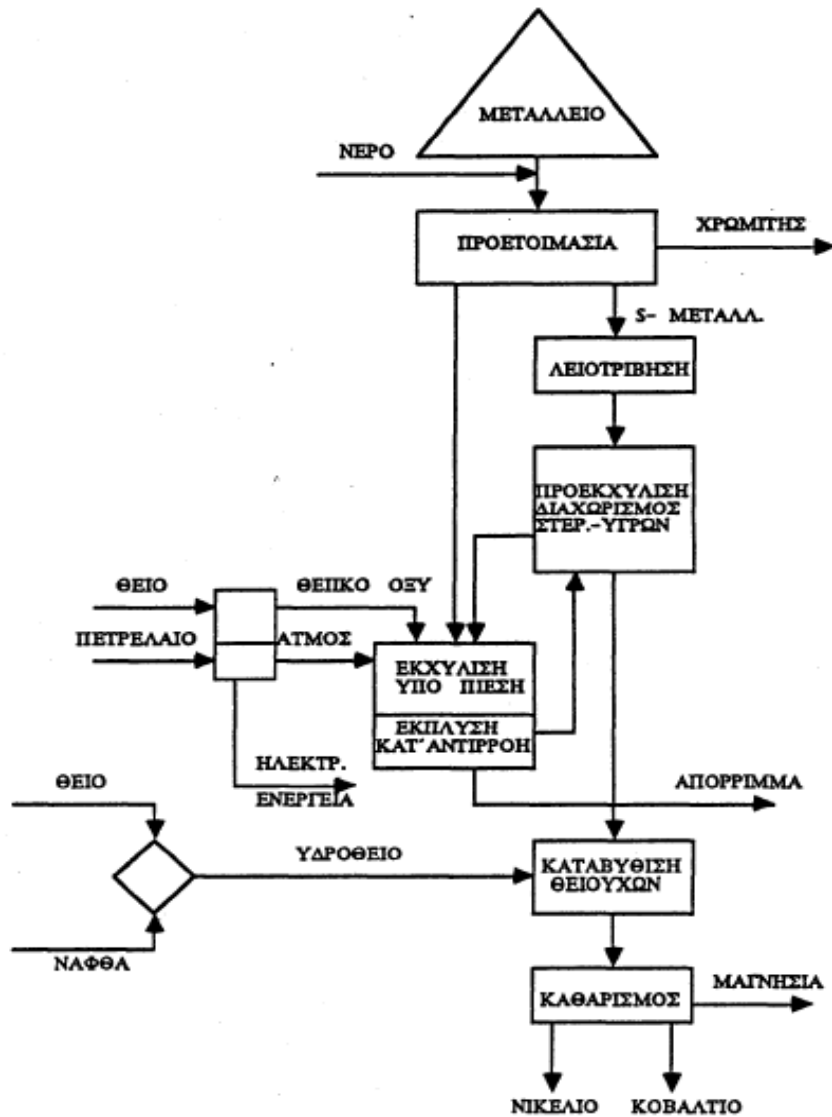
Διαδικασία EPAL (Enhanced Pressure Acid Leaching) ή Amax: Αναπτύχθηκε από την BHP Billiton και εγκαταστάθηκε στο Ravensthorpe της Δυτικής Αυστραλίας. Αρχικά τέθηκε σε λειτουργία στα τέλη του 2007 και η λειτουργία ανεστάλη στις αρχές του 2009, κάτι το οποίο αποδίδεται στην πτώση της τιμής του νικελίου. Τελικά αποκτήθηκε από τη First Quantum τον Δεκέμβριο του 2009 και οδηγήθηκε σε επανεκκίνηση μετά από τροποποιήσεις, με την εμπορική παραγωγή να επιτυγχάνεται στα τέλη του 2011. Τα λειμωνιτικά μεταλλεύματα επεξεργάζονται με διεργασία PAL και τα σαπρολιτικά μεταλλεύματα με εκχύλιση σε δεξαμενή υπό ατμοσφαιρική πίεση. (Taylor Alan, 2013)

Μέχρι την εμφάνιση της μεθόδου αυτής μόνο τα λειμωνιτικά κοιτάσματα θεωρούνταν κατάλληλα για την όξινη εκχύλιση, ενώ τα σερπεντινικά χαρακτηριζόταν ακατάλληλα, λόγω της μεγάλης κατανάλωσης οξέος που απαιτούσαν. Στη μέθοδο EPAL ή AMAX το μειονέκτημα αυτό αντιμετωπίζεται με συνδυασμό εκχυλίσεων σε υψηλή και σε ατμοσφαιρική πίεση. Η μέθοδος αυτή απευθύνεται σε μεταλλεύματα με ποικιλία περιεκτικότητας σε λειμωνιτικούς, σερπεντινικούς και γαρνιεριτικούς λατερίτες.

Το μέταλλευμα στη συγκεκριμένη μέθοδο διαχωρίζεται σε δύο κλάσματα τα οποία και επεξεργάζονται με διαφορετικό τρόπο. Το χονδρόκοκκο, που συνίσταται από σερπεντινικούς και γαρνιεριτικούς λατερίτες και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνησία, λειοτριβείται, ξηραίνεται και υποβάλλεται σε πύρωση για απομάκρυνση του χημικού ύδατος, ανακρυστάλλωση και αύξηση της αντιδραστικότητάς του, ενώ το ψιλόκοκκο, που έχει χαμηλή περιεκτικότητα μαγνησίας, υποβάλλεται μετά την προθέρμανση σε όξινη εκχύλιση υπό πίεση μέσα σε αυτόκλειστα εφοδιασμένα με αναδευτήρες.

Το φρύγμα των σερπεντινικών και γαρνιεριτικών λατεριτών χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση του pH του 'απογυμνωμένου' διαλύματος και κατόπιν υφίσταται εκχύλιση σε ατμοσφαιρική πίεση με το μεταλλοφόρο διάλυμα της εκχύλισης υπό πίεση. Το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης σε ατμοσφαιρική πίεση (που προέρχεται από τα σερπεντινικά και γαρνιεριτικά κλάσματα της τροφοδοσίας) και το λεπτόκοκκο (λειμωνιτικό) κλάσμα του μεταλλεύματος τροφοδοτούνται σε αυτόκλειστα, όπου υποβάλλονται σε έντονα όξινη εκχύλιση υπό πίεση. Ουσιαστικά πρόκειται για εκχύλιση σε δύο στάδια (ατμοσφαιρική και υπό πίεση) κατ' αντιρροή. Το τελικό

μεταλλοφόρο διάλυμα φέρεται σε αυτόκλειστο, όπου διοχετεύεται υδρόθειο με αποτέλεσμα την καταβύθιση του νικελίου και του κοβαλτίου καθώς επίσης και άλλων μεταλλικών προσμίξεων υπό τη μορφή των θειούχων ενώσεων τους. Στο τμήμα καθαρισμού των σουλφιδίων γίνεται όξινη εκχύλιση υπό πίεση (όπου αναγεννάται το υδρόθειο) και διαχωρισμός του νικελίου από το κοβάλτιο (Ξενίδης, 1988).



Σχήμα 2.4 Διάγραμμα Ροής της μεθόδου EPAL (Enhanced Pressure Acid Leaching) ή Amax

Μειονεκτήματα διαδικασίας EPAL (Enhanced Pressure Acid Leaching):

- Διατηρεί τα μειονεκτήματα της διεργασίας PAL για το τμήμα του διαγράμματος ροής που αφορά τα λειμωνικά μεταλλεύματα.
- Είναι σχετικά σύνθετη διαδικασία, με δύο διαφορετικές διαδικασίες εκχύλισης. (*Taylor Alan, 2013*)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ

3.1 Γενικά στοιχεία

Εκχύλιση ονομάζουμε την διεργασία της εκλεκτικής διαλυτοποίησης στερεού από υγρό με στόχο:

- την εξαγωγή ενός χρήσιμου μετάλλου από μετάλλευμα, συμπύκνωμα, μεταλλουργικό προϊόν (π.χ. matte, σκωρία) δια της διαλύσεως μόνο του ορυκτού ή των ορυκτών που περιέχουν το χρήσιμο μέταλλο
- τον εμπλουτισμό ενός μεταλλεύματος συμπυκνώματος σε χρήσιμο μέταλλο δια της διαλύσεως μόνο κάποιου ορυκτού ή κάποιων ορυκτών που δεν περιέχουν το μέταλλο (π.χ. εκχύλιση συμπυκνώματος επίπλευσης βολφραμίτη ((Fe,Mn)WO₄) με υδροχλωρικό οξύ για τη διάλυση και απομάκρυνση των περιεχομένων στείρων ορυκτών απατίτη (Ca₁₀(PO₄)₆F₂) και ασβεστίτη (CaCO₃)



Η εκλεκτική διάλυση μιας ή περισσότερων ορυκτολογικών φάσεων σ' ένα μετάλλευμα βασίζεται σε διαφορές:

- των θερμοδυναμικών ισορροπιών
- της κινητικής των αντιδράσεων

Δυστυχώς, καμία διεργασία εκχύλισης δεν είναι απολύτως εκλεκτική. Γι' αυτό, το μεταλλοφόρο διάλυμα, που προκύπτει μετά το πέρας της εκχύλισης, περιέχει, εκτός από το χρήσιμο μέταλλο, και άλλα μέταλλα, ανεπιθύμητα, τα οποία απομακρύνονται στη συνέχεια.

3.1.1 Μέσα Εκχύλισης

Τα κριτήρια τα οποία χρησιμοποιούμε προκειμένου να επιλέξουμε το μέσο εκχύλισης είναι η δραστηριότητα, η εκλεκτικότητα, η ανακτησιμότητα και το κόστος. Τα μέσα εκχύλισης που χρησιμοποιούμε συνήθως είναι τα εξής:

1. Νερό: είναι ιδανικός διαλύτης διότι είναι ο φθηνότερος και ο λιγότερο διαβρωτικός. Δυστυχώς, όμως, είναι αποτελεσματικός για πολύ λίγα ορυκτά. Βιομηχανικώς, χρησιμοποιείται κυρίως ως μέσον εκχύλισης κοιτασμάτων ορυκτών αλάτων νατρίου, καλίου και ασβεστίου
2. Διαλύματα Οξέων: είναι τα πλέον κοινά μέσα εκχύλισης.

α) Θειικό Οξύ (H_2SO_4): είναι το πιο κοινό μέσο εκχύλισης. Χρησιμοποιείται για την εκχύλιση οξειδωμένων μεταλλευμάτων Cu, Zn, Ni/Co, για την εκχύλιση προϊόντων οξειδωτικής φρύξης θειούχων μεταλλευμάτων Cu, Zn, Ni, για την εκχύλιση μεταλλευμάτων ουρανίου, σε συνδυασμό με κάποιο οξειδωτικό μέσον που θα οξειδώσει το τετρασθενές ουράνιο U^{4+} (αδιάλυτο) στο εξασθενές ουράνιο U^{6+} (διαλυτό), για την εκχύλιση φωσφοριτών προς παραγωγή φωσφορικών λιπασμάτων κ.λπ.

β) Υδροχλωρικό Οξύ (HCl): χρησιμοποιείται στην εκχύλιση ιμηνίτη ($FeO.TiO_2$). Είναι ένα εντόνως διαβρωτικό οξύ λόγω της πλήρους διάστασής του και, επίσης, λόγω του ότι τα χλωριούχα προϊόντα διάβρωσης είναι ευδιάλυτα και απομακρύνονται εύκολα. Φυλάσσεται σε δοχεία επενδεδυμένα με καουτσούκ.

γ) Νιτρικό Οξύ (HNO_3): είναι ένα οξειδωτικό οξύ και γι' αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εκχύλιση θειούχων μεταλλευμάτων ενώ είναι και ακριβό. Φυλάσσεται σε δοχεία από μεταλλικά υλικά, όπως τον ανοξειδωτο χάλυβα, το τιτάνιο, το αλουμίνιο, που σχηματίζουν προστατευτικά στρώματα (films) οξειδίων, τα οποία το νιτρικό οξύ δεν τα ανάγει λόγω του οξειδωτικού του χαρακτήρα.

δ) Υδροφθορικό Οξύ (HF): χρησιμοποιείται όταν δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιο από τα προηγούμενα οξέα, όπως π.χ. για την εκχύλιση μεταλλευμάτων νιοβίου (Nb) και τανταλίου (Ta). Φυλάσσεται σε δοχεία από μαλακό χάλυβα (mild steel).

3. Διαλύματα βάσεων:

Οι βάσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι:

α) Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH): χρησιμοποιείται για την υπό πίεση εκχύλιση βωξιτών με τη μέθοδο Bayer, καθώς και για την υπό πίεση εκχύλιση μεταλλευμάτων βολφραμίτη $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$.

β) Υδροξείδιο του Αμμωνίου (NH_4OH): χρησιμοποιείται για εκχύλιση μεταλλευμάτων χαλκού, νικελίου και κοβαλτίου λόγω της ιδιότητος της αμμωνίας να σχηματίζει ευδιάλυτα σύμπλοκα, με τα παραπάνω μέταλλα. Έτσι, σύμφωνα με την υδρομεταλλουργική μέθοδο Caron, οξειδωμένα μεταλλεύματα νικελίου και κοβαλτίου υποβάλλονται πρώτα σε αναγωγική φρύξη, για την εκλεκτική αναγωγή των οξειδίων του νικελίου και του κοβαλτίου στα αντίστοιχα μέταλλα, και, στη συνέχεια, εκχυλίζονται με αμμωνία παρουσία οξυγόνου. Επίσης, αμμωνία χρησιμοποιείται για εκχύλιση οξειδωμένων μεταλλευμάτων χαλκού, όταν αυτά περιέχουν στείρα ορυκτά ευδιάλυτα στα οξέα. Το διάλυμα του υδροξειδίου του αμμωνίου παρασκευάζεται δια διαλύσεως αερίου αμμωνίας στο νερό.

Η εκχύλιση με βάσεις παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα σε σύγκριση με την εκχύλιση με οξέα:

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

4. Διαλύματα αλάτων:

α) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: χρησιμοποιείται στην εκχύλιση θειούχων ορυκτών

β) Ανθρακικό νάτριο: χρησιμοποιείται στην εκχύλιση μεταλλευμάτων ουρανίου

γ) NaCl: χρησιμοποιείται στην εκχύλιση του αγγλεσίτη

δ) Κυανιούχο νάτριο: χρησιμοποιείται στην εκχύλιση Au και Ag

ε) Na_2S : χρησιμοποιείται στην εκχύλιση θειούχων ορυκτών δια σχηματισμού διαλυτών πολυσουλφιδίων

στ) Θειοθειικό νάτριο: χρησιμοποιείται στην εκχύλιση AgCl που παράγεται από τη φρύξη μεταλλευμάτων Ag

3.1.2 Μέθοδοι Εκχύλισης

Η τεχνική εκχύλισης επιλέγεται με βάση την περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε χρήσιμο μέταλλο, και την εκχυλισιμότητα, δηλαδή την ευκολία διάλυσης του/των ορυκτών που περιέχουν το χρήσιμο μέταλλο. Με κριτήριο τον τρόπο με τον οποίο έρχεται σε επαφή το υγρό μέσον εκχύλισης με το προς εκχύλιση στερεό, διακρίνονται οι μέθοδοι εκχύλισης στις εξής κατηγορίες:

1. Μέθοδος με διείσδυση του διαλύτη στη μάζα του εκχυλιζόμενου στερεού, κατά την οποία το στερεό (μετάλλευμα, συμπύκνωμα κλπ) βρίσκεται σε ακινησία και το υγρό μέσον εκχύλισης διεισδύει δια της βαρύτητας μέσα στη μάζα του στερεού, επιτυγχάνοντας έτσι την επαφή του με αυτό. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται:
 - Η επί τόπου εκχύλιση (in situ leaching, in situ leach mining, in place leaching, solution mining, borehole mining)
 - Η εκχύλιση σε σωρούς (heap leaching, dump leaching)
 - Η εκχύλιση σε δεξαμενές (vat leaching)
2. Μέθοδος με ανάδευση του εκχυλιζόμενου στερεού, το οποίο βρίσκεται σε λεπτό διαμερισμό (συνήθως -70mesh ή -200 μm ή -0,2mm) μέσα στο υγρό μέσο εκχύλισης. Η εκχύλιση με ανάδευση μπορεί να πραγματοποιηθεί:
 - Σε ατμοσφαιρική πίεση (atmospheric pressure leaching)
 - Υπό πίεση (pressure leaching)

Η εκχύλιση με ανάδευση χρησιμοποιείται, γενικώς, υπό τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

- το μετάλλευμα είναι μετρίου ή υψηλής περιεκτικότητας στο χρήσιμο μέταλλο ώστε να δικαιολογεί το αυξημένο, σε σχέση με τις μεθόδους διείσδυσης του διαλύτη, κόστος της εκχύλισης
- το ή τα ορυκτά που περιέχουν το χρήσιμο μέταλλο του μεταλλεύματος είναι δυσδιάλυτα και γι' αυτό απαιτούν μεγάλη επιφάνεια επαφής στερεού –υγρού για αποδεκτή κινητική της εκχύλισης

- το ή τα ορυκτά που περιέχουν το χρήσιμο μέταλλο του μεταλλεύματος έχουν πολύ μικρό μέγεθος κόκκων και βρίσκονται σε λεπτό διαμερισμό μέσα στο μετάλλευμα, έτσι που απαιτείται εκτεταμένη θραύση και λειοτριβήση ώστε να εκτεθούν οι κόκκοι στο μέσον εκχύλισης.

Εάν στις αντιδράσεις εκχύλισης μετέχουν, κατά κάποιον τρόπο, και μικροοργανισμοί, τότε η εκχύλιση χαρακτηρίζεται ως βιοεκχύλιση, ανεξαρτήτως της εφαρμοζόμενης μεθόδου (δηλαδή με διείδυση του διαλύτη ή με ανάδευση του στερεού). (*Αγατζίνη Σ. – Λεονάρδου, 2017*)

3.2. Εκχύλιση λατεριτών με θειικό οξύ

Σήμερα, υπάρχει αύξηση της επεξεργασίας τεράστιων αποθεμάτων λατεριτικών μεταλλευμάτων πλούσιων σε νικέλιο λόγω της μείωσης των παγκόσμιων αποθεμάτων θειούχου νικελίου. Το 2003 εκτιμάται ότι το 72% των παγκόσμιων χερσαίων πηγών νικελίου περιέχονταν σε νικελιούχους λατερίτες, αν και αυτές αντιπροσωπεύουν μόνο το 42% της παγκόσμιας παραγωγής νικελίου. Η ζήτηση για νικέλιο αυξάνεται κατά μέσο όρο 4% ετησίως. Η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών, συμπεριλαμβανομένων των διαδικασιών εκχύλισης με οξέα σε υψηλή πίεση (HPAL) και μεθόδων εκχύλισης υπό ατμοσφαιρική πίεση (AL), καθιστά την επεξεργασία τέτοιων μεταλλευμάτων οικονομικά εφικτή.

Πρώτος ο Canterford ερεύνησε τη δυνατότητα εκχύλισης νικελιούχων λατεριτών σε ατμοσφαιρική πίεση με διάλυμα θειικού οξέος συγκέντρωσης 0.5-4N σε θερμοκρασία 100°C και πυκνότητα πολφού 10-30% κ.β. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας του επιτυγχάνεται ανάκτηση του νικελίου μεγαλύτερη από 90% με ταυτόχρονη όμως συνδιάλυση μεγάλου ποσοστού του περιεχόμενου σιδήρου και μαγνησίου. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοσθεί μόνο σε περιπτώσεις που υπάρχει φθηνή πηγή παραγωγής θειικού οξέος.

Ο Κοντόπουλος διαπίστωσε ότι κατά την εκχύλιση αιματιτικών λατεριτών με θειικό οξύ σε ατμοσφαιρική πίεση, διαλύεται λιγότερος σίδηρος από ότι κατά την εκχύλιση λειμωνιτικών λατεριτών, γιατί στους λειμωνιτικούς λατερίτες ο σίδηρος βρίσκεται στο πλέγμα του γκαιτίτη το οποίο διασπάται εύκολα (*Ξενίδης, 1988, Χαλικά 1987*).

Η εκχύλιση υπό ατμοσφαιρική πίεση (AL) σε χαμηλότερη θερμοκρασία και σε ανοικτά δοχεία αποφεύγει την ανάγκη για ακριβά αυτόκλειστα της εκχύλισης υπό υψηλή πίεση (HPAL). Ωστόσο, δύο βασικά ζητήματα είναι η κινητική της εξαγωγής

νικελίου και η ευκολία με την οποία μπορεί να υποστεί επεξεργασία το υγρό στη συνέχεια. Συγκεκριμένα, το υγρό εκχύλισης υπό ατμοσφαιρική πίεση είναι πιθανό να περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις διαλυτού σιδήρου και αλουμινίου και πρέπει να βρεθούν μέθοδοι για την απόρριψη επιλεκτικά αυτών των μετάλλων από το διάλυμα ή την εκλεκτική εξαγωγή νικελίου και κοβαλτίου. Η υπόθεση σχετικά με την εκχύλιση υπό ατμοσφαιρική πίεση έναντι εκείνης υπό υψηλή πίεση έχει εδώ και πολλά χρόνια μελετηθεί και δημιουργεί έναν ουσιαστικό κατάλογο σχετικών πλεονεκτημάτων και αδυναμιών όπως συνοψίζεται στον Πίνακα 3.1. (McDonald R.G., Whittington B.I., 2008)

Πίνακας 3.1 : Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της εκχύλισης υπό ατμοσφαιρική πίεση (αναδεδόμενη δεξαμενή ή σωρός) σε σύγκριση με την εκχύλιση με οξύ υπό πίεση

<u>Πλεονεκτήματα</u>	<u>Μειονεκτήματα</u>
Συμβατική τεχνολογία εξοπλισμού	Υψηλότερη κατανάλωση οξέος (για να ληφθούν αποδεκτές ανακτήσεις νικελίου)
Φθηνότερα (λιγότερο εξωτικά) υλικά κατασκευής	Περισσότερο μαγνήσιο στο υγρό απόβλητο
Χαμηλότερο κόστος συντήρησης	Μπορεί να καταναλώσει περισσότερους ασβεστόλιθους
Υψηλότερη διαθεσιμότητα εγκαταστάσεων	Δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα είδη μεταλλεύματος - λιγότερο αποτελεσματική για την επεξεργασία λειμονιτικών λατεριτών
Ταχύτερη επιτάχυνση	Δεν έχει ακόμη αποδειχθεί εμπορικά
Ευκολότερη εκκίνηση και τερματισμός λειτουργίας	Βραδύτερη κινητική εξαγωγής και επομένως μεγαλύτερη διάρκεια διεργασίας
Δεν είναι επιρρεπείς σε "καταστροφικές" διακοπές λειτουργίας	Παράγει κυοφορούν διάλυμα με σημαντικά μικρότερη αναλογία νικελίου προς σίδηρο- ο καθαρισμός του διαλύματος είναι δύσκολος
Λιγότερο ειδικευμένο εργατικό δυναμικό για την κατασκευή, τις λειτουργίες και τη συντήρηση	Μικρότερη εξαγωγή νικελίου και κοβαλτίου
Πολλοί προμηθευτές εξοπλισμού	Η διαπερατότητα των σωρών είναι κρίσιμη
Καλύτερη χρήση οξέος	Απώλειες θειικού άλατος λόγω σχηματισμού γιαιοσιτών

Χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας, η απόπλυση είναι αυτογενής	Απαιτεί σωστή ανάμιξη του λειμονίτη και του σαπρολίτη
Απλούστερο ενεργειακό σύστημα	
Απλούστερος έλεγχος διαδικασίας	
Ευκολότερη ανακύκλωση του νερού επεξεργασίας	
Η εκχύλιση σωρού είναι πολύ λιγότερο πολύπλοκη από την HPAL ή AL	
Επεξεργάζεται τόσο το λειμονίτη όσο και το σαπρολίτη	
Μικρότερης κλίμακας προβλήματα και διάβρωσης	
Οικονομική εάν είναι διαθέσιμο φτηνό θειικό οξύ	
Χρήση θαλάσσιου νερού για την παροχή νατρίου για απόρριψη του σιδήρου	

Τα κύρια πλεονεκτήματα της εκχύλισης λατεριτών με θειικό οξύ υπό πίεση έναντι της εκχύλισης σε ατμοσφαιρική πίεση είναι:

- Μεγαλύτερη ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου (98% και 85% αντίστοιχα)
- Μικρή συνδιάλυση σιδήρου και αλουμινίου
- Λήψη πλούσιου μεταλλοφόρου διαλύματος σε σύντομο χρονικό διάστημα
- Χαμηλότερη κατανάλωση οξέος, σαν συνέπεια της αύξησης της εκλεκτικότητας του διαλύτη

Στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. έχει γίνει έρευνα παλαιότερα σε εργαστηριακή κλίμακα της εκχύλισης με θειικό οξύ των ελληνικών αιματιτικών και σερπεντινικών λατεριτών, των οποίων η σύσταση είναι 1.06% Ni, 0.06% Co, 35.05% Fe και 1.25% Mg για τους αιματιτικούς και 2.2% Ni, 0.09% Co, 22% Fe και 8.9% Mg για τους σερπεντινικούς, σε ατμοσφαιρική πίεση αλλά και σε μεγαλύτερες πιέσεις.

Τα κυριότερα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την εκχύλιση των λατεριτών σε ατμοσφαιρική πίεση είναι:

- Η εξαγωγή του νικελίου είναι μέχρι 76% για το σερπεντινικό λατερίτη και 88% για τον αιματιτικό), μετά από εκχύλιση 4 ½ ωρών σε θερμοκρασία 95°C, συγκέντρωση θειικού οξέος 3N και πυκνότητα πολφού 15 και 25% αντίστοιχα σε στερεά.
- Η ανάκτηση του κοβαλτίου είναι μικρότερη από 75% και για τους δύο τύπους λατεριτών.
- Η συνδιάλυση του σιδήρου είναι πολύ υψηλή και τα αντίστοιχα ποσοστά για σερπεντινικού και αιματιτικού τύπου μετάλλευμα είναι 55 και 30%, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του σιδήρου στο μεταλλοφόρο διάλυμα να ανέρχεται αντίστοιχα σε 59 και 56 g/l.
- Η εξαγωγή του μαγνησίου κατά την εκχύλιση του σερπεντινικού λατερίτη είναι περίπου 75% με αποτέλεσμα τη μεγάλη συγκέντρωση του στο μεταλλοφόρο διάλυμα και τη μεγάλη κατανάλωση οξέος.
- Μετά από προθέρμανση του σερπεντινικού λατερίτη παρατηρείται μείωση της ανάκτησης του νικελίου, ενώ κατά την προθέρμανση του αιματιτικού λατερίτη αυξάνεται αρχικά ο ρυθμός εξαγωγής, τελικά όμως η ανάκτηση παραμένει η ίδια.
- Στις καλύτερες συνθήκες και κατά την εκχύλιση κατ' αντιρροή η κατανάλωση οξέος είναι 39 kg/kg νικελίου για τους σερπεντινικούς λατερίτες και 53 kg/kg νικελίου για τους αιματιτικούς.
- Ο μηχανισμός της εξαγωγής του νικελίου από τον αιματιτικό λατερίτη είναι η αυτοκαταλυόμενη πυρηνοποίηση με διάδοση αλυσιδωτής διακλάδωσης στη μάζα του στερεού.

Κατά την εκχύλιση των λατεριτών με θειικό οξύ σε ατμοσφαιρική πίεση παρατηρείται σημαντική συνδιάλυση του σιδήρου, έτσι χρειάζεται να γίνει η αποσιδήρωση του διαλύματος είτε με καταβύθιση του σαν γκαιτίτη ή ζαροσίτη, ή με εξαγωγή του με οργανικούς διαλύτες. (Ξενίδης, 1988)

3.2.1 Βελτιώσεις στην εκχύλιση (HPAL-AL)

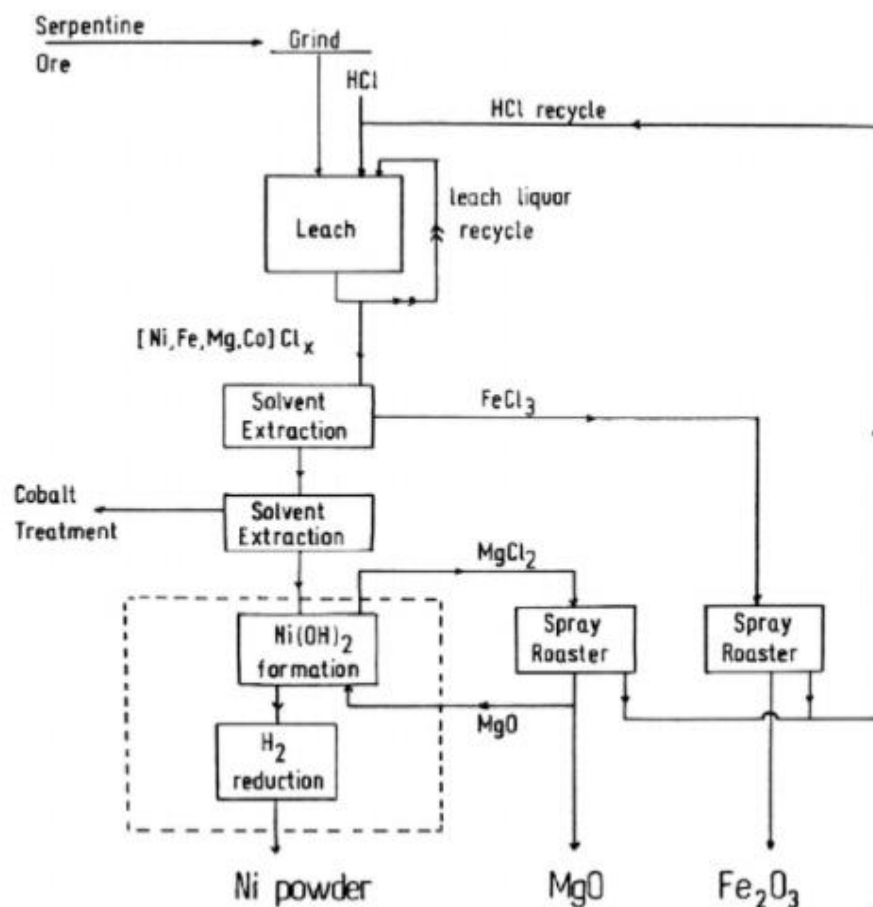
Ο Griffin et al. (2002) σημείωσε ότι η απομάκρυνση του σιδήρου (και του διοξειδίου του πυριτίου) δημιουργεί προβλήματα για όλες τις διεργασίες εκχύλισης (AL), ενώ ο Motteram et al. (1996) σημείωσε ότι ορισμένοι εξουδετερωμένοι πολφοί είχαν μη ικανοποιητικά χαρακτηριστικά καθίζησης. Ως εκ τούτου, διάφορες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην επιλογή του καλύτερου μεταλλεύματος εξουδετέρωσης και στη

βελτίωση της απομάκρυνσης σιδήρου και αλουμινίου από το διάλυμα. Μελέτες για τα ορυκτά του Weda Bay από τους Baillie και Cock (1998) έδειξαν ότι η τροφοδοσία σαπρόλιτη (27% MgO) ήταν πιο αποτελεσματική σε σύγκριση με τη μεταβατική ζώνη υψηλού σιδήρου (8,8% MgO). Το Curlook (2004) ανέφερε ότι ο εξαιρετικά σερπεντινοποιημένος σαπρόλιτης είναι πολύ αποτελεσματικός για τη μερική εξουδετέρωση του υγρού εκχύλισης HPAL στους 100° C, αυξάνοντας το pH του υγρού από 0,9 σε 1,6 σε 20 λεπτά ενώ απέδωσε εξαγωγή νικελίου (και κοβάλτιου) 95%. Σαφώς τα μεταλλεύματα πρέπει να επιλέγονται πολύ προσεκτικά για το σκοπό αυτό. Η βελτιωμένη απομάκρυνση του αλουμινίου και του σιδήρου από τα υγρά εκπλύσεως ως αλουνίτης, ζαροσίτης και αιματίτης περιγράφηκε αρχικά από τον Lowenhaupt et al. (1985). Το υγρό εκχύλισης HPAL ήλθε σε επαφή είτε με ανακυκλωμένο υπόλειμμα εκχύλισης Al, είτε με μεταλλεύματα υψηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο στους 80°C. Το υγρό από αυτό το στάδιο στη συνέχεια αυξάνει σε θερμοκρασία μεταξύ 140°C και 200°C, για να απομακρυνθεί ο σίδηρος και το αλουμίνιο που διαλύθηκαν κατά την ατμοσφαιρική εκχύλιση. Πρόσφατα, οι Neudorf και Huggins (2006) κατοχύρωσαν με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για την εξουδετέρωση των υγρών εκχύλισης Al με μεταλλεύματα σαπρόλιτη σε υψηλές θερμοκρασίες, 150-180 ° C, για την παραγωγή αιματίτη. (McDonald and Whittington, 2008)

3.3 Εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ

Το περιθώριο ανάπτυξης μιας διαδικασίας εκχύλισης λατερίτη, με την οποία ανακτάται υψηλής καθαρότητας νικέλιο και κοβάλτιο με μειωμένη ενεργειακή δαπάνη, είναι αισθητικά, μεγαλύτερο χρησιμοποιώντας την υδρομεταλλουργία. Μία τέτοια διαδικασία ικανή να επεξεργάζεται αρκετούς διαφορετικούς τύπους μεταλλεύματος με ένα και μόνο διάγραμμα ροής χωρίς να χρειάζεται προκαταρκτική θερμική επεξεργασία, υψηλή πίεση ή υψηλή κατανάλωση ενέργειας και εάν είναι εφικτό με έναν κλειστό κύκλο για την αναγέννηση του οξέος, κάτι το οποίο θα έχει περιβαλλοντικό όφελος, φαίνεται να είναι η εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ παρά την φτωχή επιλεκτικότητα της, μιας και προσφέρει τις δυνατότητες για τέτοια οφέλη, χωρίς να συνυπολογίζουμε οικονομική εκτίμηση της διαδικασίας. Το Σχήμα 3.1 δείχνει το διάγραμμα ροής (Rice and Strong, 1974). Από αυτό είναι ξεκάθαρο ότι η μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης νικελίου στο υγρό εκχύλισης θα ήταν πολύ

σημαντική για αποτελεσματική ανακύκλωση του οξέος χρησιμοποιώντας πυροϋδρόλυση, την αναγέννηση του HCl από διαλύματα χλωριούχου μετάλλου. (Nevill M. Rice, 2016)



Σχήμα 3.1 Διάγραμμα ροής εκχύλισης νικελιούχου σερπεντινικού μεταλλεύματος

Το υδροχλωρικό οξύ είναι πιο αποτελεσματικό από το θεικό οξύ για την εκχύλιση μεταλλευμάτων λατερίτη νικελίου υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τυπικά, ο ρυθμός εκχύλισης αυξάνεται με τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση οξέος και τη δραστηριότητα του οξέος. Οι διεργασίες εκχύλισης υπό ατμοσφαιρική πίεση με υδροχλώριο προσφέρουν πολλά πιθανά πλεονεκτήματα που περιλαμβάνουν, χαμηλότερο κόστος κεφαλαίου, μειωμένες απαιτήσεις αντιδραστηρίων, καταβύθιση σιδήρου ως αιματίτη, βελτιωμένα χαρακτηριστικά κατακρήμνισης καταλοίπων, διήθησης και ανάκτηση μαγνησίου ως κιζερίτη. Ωστόσο, δεν είναι ακόμη σαφές εάν μπορεί να αναπτυχθεί

μία εμπορικώς βιώσιμη διαδικασία εκχύλισης με υδροχλώριο υπό ατμοσφαιρική πίεση για επεξεργασία νικελιούχου λατερίτη. Η διαδικασία Magnola, η οποία χρησιμοποίησε υδροχλωρικό οξύ για την επεξεργασία των υπολειμμάτων αμιάντου και την εκχύλιση μαγνησίου, λειτούργησε επιτυχώς σε εμπορικό επίπεδο για αρκετά χρόνια ενώ το όραμα για ανάπτυξη έργων εκχύλισης νικελιούχων λατεριτών με χαμηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο συνεχίζεται.

Πλεονεκτήματα χρήσης υδροχλωρικού οξέος στην εκχύλιση σε σύγκριση με τη χρήση θειικού οξέος:

- το υγρό εκχύλισης είναι επιδεκτικό καθαρισμού με άμεση εξαγωγή διαλυτών (DSX) με Versatic 10 και σε μικρότερο βαθμό με Cyanex 301 ιδιαίτερα σε σχέση με το διαχωρισμό νικελίου/κοβάλτιου/μαγνησίου/μαγγανίου και την απομάκρυνση του εκχυλίσματος
- συμπυκνωμένα διαλύματα χλωρίου που παράγονται από διαλύτες (SX) που περιέχει νικέλιο, σίδηρο ή μαγνήσιο μπορεί να ψεκαστούν για να παράγουν καθαρό οξειδίο του νικελίου ή αιματίτη ή μαγνησία αντίστοιχα, μαζί με υδροχλωρικό οξύ

Αν και είναι αβέβαιο αν ο αιματίτης που παράγεται θα είναι εμπορικής χρήσης, είναι μια περιβαλλοντικά πιο σταθερή μορφή σιδήρου που μπορεί να απορριφθεί εύκολα. Ο Harris et al. (2006) ισχυρίστηκε ότι η ανάκτηση αιματίτη θα δημιουργούσε σημαντική ποσότητα οξέος που θα απαιτούσε εξουδετέρωση με ανακυκλωμένη μαγνησία πριν από την εκχύλιση με διαλύτη, καθιστώντας αυτή τη διαδικασία μη οικονομικά βιώσιμη. Οι Smit και Steyl σημειώνουν ότι αν και η πυροϋδρόλυση είναι βιώσιμη σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, περίπου 500-800°C, απαιτεί υψηλές κεφαλαιουχικές δαπάνες για να εξασφαλίσει καλή ανάκτηση θερμότητας.

3.3.1 Εκχύλιση σερπεντινικού μεταλλεύματος με HCl

Το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας των Hubler και Archibald (1938) είναι το παλαιότερο έγγραφο που αναφέρεται στην χρήση 4-20% κρύου υδροχλωρικού οξέος για την κατεργασία υγρών νικελιούχων μεταλλευμάτων πυριτικού μαγνησίου. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε μέχρις ότου η συγκέντρωση οξέος μειώθηκε κάτω από 1%, για να επιτραπεί η εκλεκτική εξαγωγή του νικελίου από τον σίδηρο. Ο Pawel το 1952 εφάρμοσε την υδροκλασματοποίηση για να αφαιρέσει μικρά σωματίδια με αρκετό

σίδηρο από παρόμοιο μετάλλευμα πριν από το βήμα της εκχύλισης. Η μαγνησία χρησιμοποιήθηκε για να καθιζήσει τα διαλελυμένα μέταλλα ως υδροξείδια από το διαχωρισμένο διάλυμα που συνδυάστηκε με τα μικρά σωματίδια με αρκετό σίδηρο για να αναχθεί σε σιδηρονικέλιο. Τόσο η μαγνησία όσο και το οξύ ανακτήθηκαν σε αυτή τη διαδικασία. Η εξαιρετικά διαβρωτική φύση του υδροχλωρικού οξέος ξεπεράστηκε με τη χρήση ενός συνεχούς χωνευτή κεραμικού υλικού. Οι Rice and Strong εξέτασαν την εκχύλιση νικελίου και σιδήρου από μεταλλεύματα λειμονίτη και σερπεντίνη (γαρνιερίτης) χρησιμοποιώντας 4M υδροχλωρικό οξύ. Ανέφεραν ότι η εξαγωγή του νικελίου στους 25°C ήταν μεγαλύτερη από το σερπεντίνη και μειωνόταν με τη σειρά γαρνιερίτη > λειμονίτη-γαρνιερίτη > λειμονίτη. Δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι η εξαγωγή τόσο του νικελίου όσο και του σιδήρου από τα διάφορα μεταλλεύματα αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας, τη συγκέντρωση οξέος και τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Περισσότερο από το 90% του νικελίου σε μεταλλεύματα λειμονίτη και σαπρολίτη εξήχθηκε εντός δύο ωρών με ένα αζεοτροπικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (20.2% β/β, 5.5 M) στους 70-90 °C. Ο αμίαντος και πιο συγκεκριμένα ο χρυσοσίλης ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) είναι ένα σερπεντικό ορυκτό που εκχυλίζεται εμπορικά με υδροχλωρικό οξύ για την ανάκτηση μαγνησίου χρησιμοποιώντας τη διαδικασία Magnola (McDonald and Whittington, 2008).

3.3.2 Εκχύλιση λειμωνιτικού μεταλλεύματος με HCl

Η εκχύλιση του νικελίου από μεταλλεύματα λειμωνίτη συνδέεται στενά με την ποσότητα του γκαϊτίτη που έχει διαλυθεί. Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει τη διάλυση των στερεών, ένα συμπέρασμα που επαληθεύεται και από άλλες πηγές. Η ελάχιστη διάλυση του λειμονίτη γίνεται σε θερμοκρασίες κάτω των 60 °C. Παρόλα αυτά, ο Schwertmann σημείωσε το ρυθμό διάλυσης του γκαϊτίτη, σε υδροχλωρικό οξύ 6M στους 25°C, αυξημένο με υποκατάσταση αργιλίου. Το χαμηλότερο pH του συστήματος εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ σε σχέση με το θειικό οξύ καθιστά δυνατή την ταχεία εξαγωγή κοβαλτίου και μαγγανίου σε σχέση με το νικέλιο και το σίδηρο. Αυτό συμβαδίζει με την ισχυρή συσχέτιση μεταξύ κοβαλτίου και μαγγανίου σε μερικά μεταλλεύματα. Παρόλο που υπονοείται η πλήρης διάλυση, οι Ameri και Ibrahim κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μια μικτή κινητική εξίσωση περιγράφει καλύτερα τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την εκχύλιση σιδήρου και νικελίου από μερικούς αιγυπτιακούς λειμωνίτες, που αποτελούνται κυρίως από γκαϊτίτη. Τα αρχικά στάδια της αντίδρασης ελέγχθηκαν από το βαθμό της

χημικής αντίδρασης και τα τελευταία στάδια με διάχυση μέσω μιας μη καθορισμένης στρώσης προϊόντος. Εκτιμήσεις ελήφθησαν για την χημικά ελεγχόμενη διάχυση σταθερού ρυθμού και οι τιμές διαδικασιών ενεργοποίησης για διαφορετικά ορυκτά κυμαίνονταν μεταξύ 25 και 42 kJ/ mole. (*McDonald and Whittington, 2008*)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Χαρακτηρισμός Μεταλλεύματος

Στη παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η εκχύλιση σαπρολιθικού μεταλλεύματος λατερίτη με υδροχλωρικό οξύ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Ο λατερίτης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία είναι Ελληνικός νικελιούχος λατερίτης από τα μεταλλεία της ΛΑΡΚΟ στην Καστοριά (ΜΕΚ). Η επιλογή του λατεριτικού δείγματος ΜΕΚ, έγινε δειγματοληπτικά από τους ομογενοποιημένους σωρούς των μεταλλευμάτων προς τροφοδοσία στις Περιστροφικές Καμίνους της ΛΑΡΚΟ. Η αρχική ποσότητα του δείγματος ήταν περί τα 150kg, από τα οποία διαχωρίστηκαν τα 70kg, ως αντίδειγμα, με τη βοήθεια της μεθόδου του Σταυρού, ASTM-C702-87 προκειμένου να ληφθεί ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα εργασίας.

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: i) το μέταλλευμα λατερίτη τοποθετήθηκε σε καθαρή επιφάνεια, αναμείχθηκε και σχημάτισε έναν κώνο, ii) ο κώνος διασπάστηκε και χωρίστηκε σε τέσσερα ίσα μέρη, iii) τα αντίθετα τέταρτα αναμείχθηκαν και αναμορφώθηκε ένας νέος κώνος ο οποίος και πάλι διασπάστηκε και χωρίστηκε σε τέταρτα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε πέντε φορές και το τελικό δείγμα εργασίας που λήφθηκε ζύγιζε σχεδόν 9kg. Μετά από ξήρανση στους 100°C το δείγμα εργασίας αρχικά επεξεργάστηκε σε θραυστήρα σιαγόνων σε περίπου -4 mm και πάλι διαιρέθηκε με δειγματολήπτη Jones. Το δείγμα για τις δοκιμές εκχύλισης λειοτριβήθηκε σε μύλο άλεσης για 10 λεπτά και το μέγεθος σωματιδίων του δείγματος εργασίας είναι μικρότερο των 74μm.

Στη συνέχεια διεξήχθη ανάλυση μεγέθους κόκκου για να καθοριστεί το ποσοστό διαφορετικών μεγεθών κόκκων που περιέχονται στο μέταλλευμα λατερίτη. Επίσης πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα στο δείγμα <4mm για τον προσδιορισμό της κατανομής των χονδρότερων, μεγαλύτερου μεγέθους και λεπτότερων σωματιδίων του δείγματος.

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό του μεταλλεύματος, έγινε χρήση των ακόλουθων αναλυτικών μεθόδων:

1. Κοκκομετρική ανάλυση
2. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF)
3. Ανάλυση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)
4. Χώνευση με βασιλικό νερό
5. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)
6. Προσδιορισμό άνθρακα και θείου με χρήση LECO
7. Διαφορική-θερμική ανάλυση (DTA-DTG)

4.2 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Μεταλλεύματος MEK

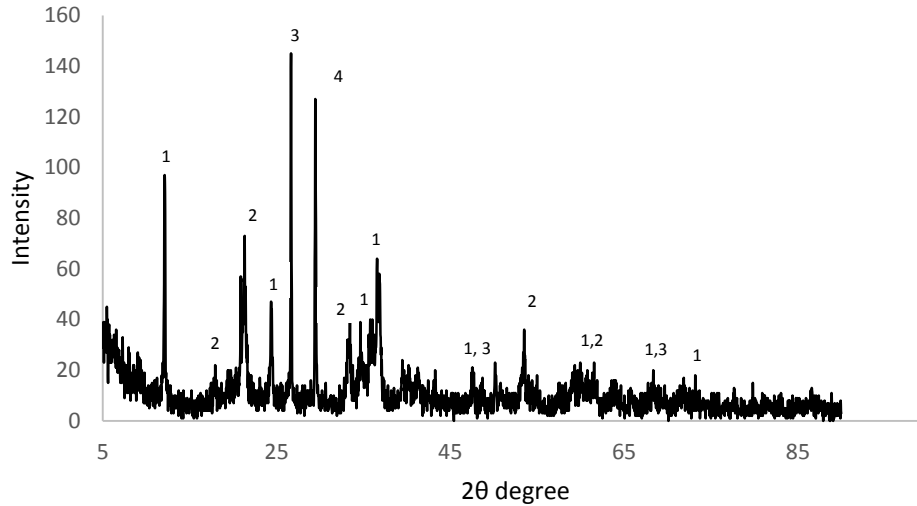
Η χημική σύνθεση του λατερίτη δίνεται στον Πίνακα 4.1. Για τα περισσότερα στοιχεία, συμπεριλαμβανομένων των Ni, Co και Fe, υπάρχει λογική συμφωνία μεταξύ των αναλύσεων XRF και AAS. Ωστόσο, οι αναλύσεις AAS θεωρούνται πιο ακριβείς και όλοι οι υπολογισμοί στις επόμενες παραγράφους βασίζονται σε αυτό το σύνολο δεδομένων. Το μέταλλευμα λατερίτη Καστοριάς έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: η περιεκτικότητα σε νικέλιο είναι περίπου 0.88%, η περιεκτικότητα σε σίδηρο είναι 22.42%, η περιεκτικότητα σε κρυσταλλικό νερό είναι περίπου 13.22% και περιέχει υψηλό ποσοστό αδιάλυτων πυριτικών 24.27%.

Πίνακας 4.1: Χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος MEK

Βασικά στοιχεία	Ποσοστό (%) ^(α)	Ποσοστό (%) ^(β)
Fe	23.24	22.42
Ni	0.915	0.88
Mg	9.04	7.58
Co	0.079	0.06
Ca	3.259	2.78
Al	1	0.48
Cr	0.806	0.19
Mn	0.401	0.42
Si	12.56	0.04
Αδιάλυτα ^(γ)		24.27
Απώλεια Πύρωσης (LOI)	13.22	

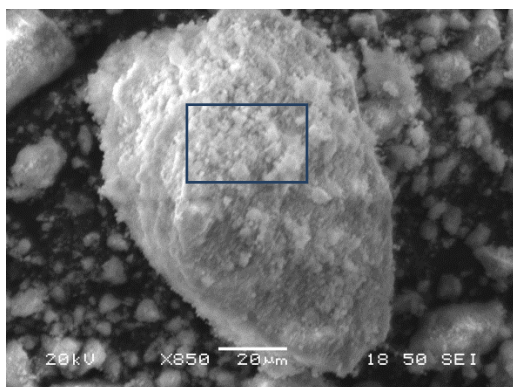
(α) ανάλυση XRF, (β) χώνευση με βασιλικό νερό και μέτρηση σε ατομική απορρόφηση, AAS,

(γ) Στερεό υπόλειμμα της χώνευσης με βασιλικό νερό.



Σχήμα 4.1. Ακτινοδιάγραμμα XRD του δείγματος λατερίτη (1. Λιζαρδίτης $(\text{Mg,Al})_3[(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$), 2. Γκαιτίτης (FeOOH) , 3. Χαλαζίας και 4. ασβεστόλιθος)

Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα του κοιτάσματος λατερίτη. Τα κύρια ορυκτά που εντοπίστηκαν στο δείγμα λατερίτη MEK σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση XRD είναι ο χαλαζίας, ο γκαιτίτης, ο λιζαρδίτης $(\text{Mg,Al})_3[(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ και ο ασβεστόλιθος. Η παρατήρηση του δείγματος στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δίνεται στο σχήμα 4.2 Σύμφωνα με την EDS ανάλυση το νικέλιο βρίσκεται στη μήτρα του γκαιτίτη $[(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH})]$, και περιέχει επίσης και Fe-Mg-Co.

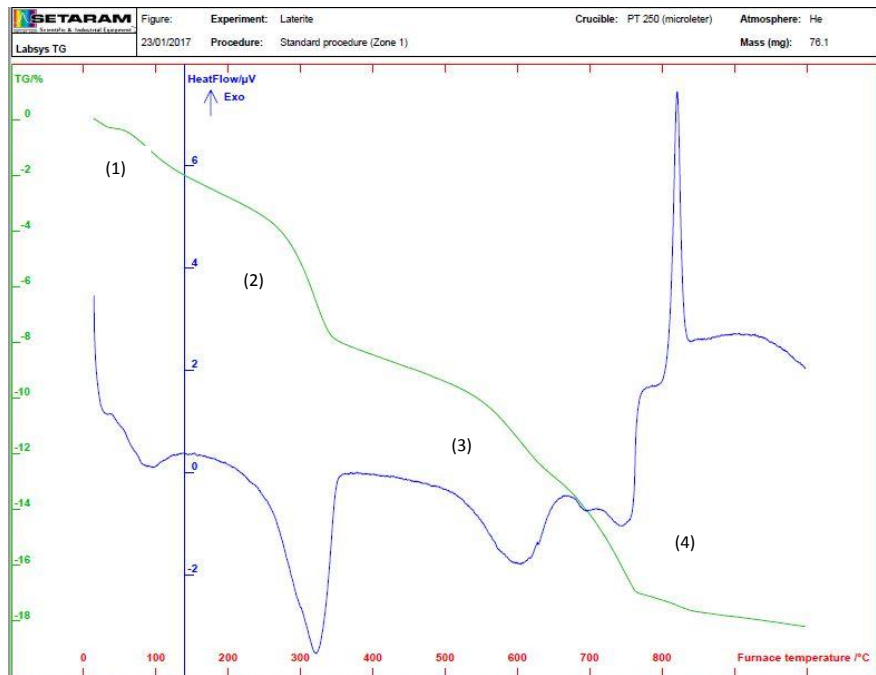


(α)

Στοιχείο	Ατομικό βάρος%
O	71.9
Fe	11.08
Mg	7.64
Si	8.47
Ni	0.51
Co	0.21
Mn	0.16

(β)

Σχήμα 4.2 (α) Κόκκος λατερίτη και (β) ανάλυση EDS.



Σχήμα 4.3 TG/DTA διαγράμματα του δείγματος λατερίτη

Τα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης (TG/DTG) του δείγματος λατερίτη παρουσιάζονται στο σχήμα 4.3. Παρατηρήθηκαν τέσσερις κύριες θερμικές επιδράσεις. Η καμπύλη DTA του λατερίτη δείχνει τρεις ενδόθερμες και μία εξώθερμη κορυφές. Η πρώτη κορυφή DTG στους 100°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού με απώλεια μάζας 3,3%. Η δεύτερη ισχυρή κορυφή DTG στους 320°C αντιστοιχεί στον μετασχηματισμό του γκαιτίτη σε αιματίτη και στην απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού με απώλεια μάζας περίπου 3,8%. Η τρίτη κορυφή DTG στους περίπου 610°C αποδίδεται στην απομάκρυνση της ομάδας υδροξυλίου του χλωρίτη (B. Rizov, 2012) με απώλεια μάζας 2,91%. Η τέταρτη κορυφή DTG στους 800°C αντιστοιχεί στη θερμική αποσύνθεση του ασβεστίου με απώλεια μάζας 3,71%. Η εξώθερμη κορυφή αποδίδεται σε φαινόμενα ανακρυστάλλωσης.

Πίνακας 4.2 : Κοκκομετρική ανάλυση του δείγματος λατερίτη MEK

MEK	
Κλάσμα (mm)	Αθροιστικό διερχόμενο (%)
4	100
+ 2	80
- 2+1	59.5
-1+0.71	48.3
-0.71+0.5	42.0
-0.5+0.3	28.2
-0.3+0.25	22.8
-0.25+0.15	3.8
-0.15+0.125	1.6

Η κοκκομετρική κατανομή των σωματιδίων στο λαμβανόμενο μετάλλευμα προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της κοσκίνισης. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δίνονται στον Πίνακα 4.2.

4.3 Κινητικές Δοκιμές εκχύλισης

Οι κινητικές εκχύλισης υπό ατμοσφαιρική πίεση του μεταλλεύματος λατερίτη διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας υάλινο αντιδραστήρα χωρητικότητας 500 ml. Η διάταξη της εκχύλισης περιλαμβάνει αισθητήρα και ρυθμιστή θερμοκρασίας συνδεδεμένο με τον θερμομανδύα. Η μηχανική ανάδευση έλαβε χώρα με τη χρήση αναδευτήρα Heidolph σε 500 rpm.

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε τη διερεύνηση τριών παραμέτρων στην ανάκτηση μετάλλων, δηλαδή την επίδραση της θερμοκρασίας μεταξύ 65-95°C, της συγκέντρωσης οξέος (1, 2, 3 και 4N) και της αναλογίας στερεού/ υγρού (S/L) 10, 20 και 30 g/L.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων αξιολογήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας. Οι δοκιμές διεξήχθησαν με σταθερή συγκέντρωση HCl ίση με 2N και λόγο στερεού/υγρού (S/L) ίσο με 100 g/L (10% β/ο). Στη δεύτερη σειρά δοκιμών η επίδραση της συγκέντρωσης οξέος εκτιμήθηκε διατηρώντας σταθερές τις συνθήκες θερμοκρασίας στους 80°C και λόγο στερεού/υγρού ίσο με 100g/L (10%). Στην τρίτη σειρά δοκιμών εκχύλισης, η επίδραση του λόγου στερεού/υγρού (S/L) εξετάστηκε εφαρμόζοντας σταθερή θερμοκρασία (80°C) και συγκέντρωσης υδροχλωρικού οξέος HCl ίση με 2N. Τα δείγματα λαμβάνονταν ανά 10, 20, 60, 120, 210 και 360 λεπτά και αναλύθηκαν για Fe, Ni, Co, Mg, Mn, Si, Ca, Cr και Al με AAS-FE. Τα στερεά της εκχύλισης αναλύθηκαν με ανάλυση XRD, XRF και SEM για να παρατηρηθούν οι αλλαγές στην ορυκτολογική σύσταση, στην μορφολογία και στις συγκεντρώσεις των

μετάλλων. Η κατανάλωση του οξέος προσδιορίστηκε πειραματικά πραγματοποιώντας στα διαλύματα εκχύλισης τιτλοδότηση με NaOH (1N).

4.3.1 Αποτελέσματα Δοκιμών Εκχύλισης

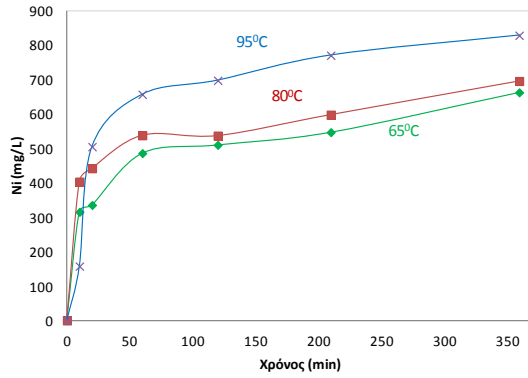
Επίδραση της θερμοκρασίας

Για να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχύλιση του MEK σε ατμοσφαιρικές συνθήκες διεξήχθησαν πειράματα εκχύλισης με ανάδευση στους 65°C, 80°C και 95°C. Το ποσοστό εκχύλισης των μετάλλων δίνεται λεπτομερώς στον Πίνακα 4.3. Η ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου στους 95°C έφθασε το 90% μετά από 6 ώρες διεργασίας. Η ανάκτηση των Fe, Mg, Al και Ca αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας (Πίνακας 4.3).

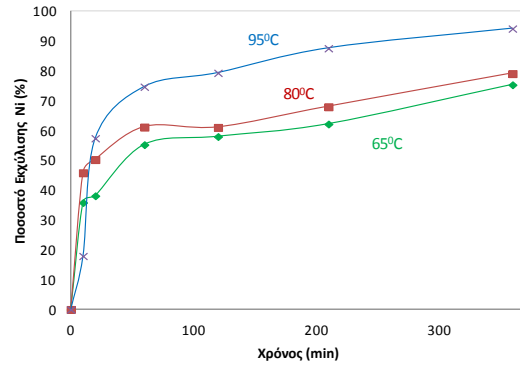
Πίνακας 4.3 : Ποσοστά ανάκτησης μετάλλων σε διαφορετικές θερμοκρασίες εκχύλισης

Συνθήκες	Χρόνος (h)	Ni (%)	Fe (%)	Co (%)	Mg (%)	Al (%)	Ca (%)	Mn (%)
65⁰C/ 2N/ S/L:100 g/L	1	55.4	14.0	51.4	91.0	28.9	100	51.2
	2	58.1	22.2	59.1	98.9	34.5	100	57.6
	3.5	62.3	28.2	63.3	94.9	38.3	100	61.7
	6	75.5	39.4	76.8	100	48.9	100	76.5
	80⁰C/ 2N/ S/L:100 g/L	1	61.3	28.0	64.1	100	45.2	86.7
2		61.2	38.5	68.1	100	53.3	97.1	70.5
3.5		68.1	43.2	74.2	100	61.9	100	82.9
6		79.3	54.0	84.3	100	61.9	100	82.9
95⁰C/ 2N/ S/L:100 g/L		1	74.8	40.2	70.6	97.6	46.8	94.9
	2	79.5	46.7	74.9	100	54.1	95.3	72.0
	3.5	87.8	51.6	82.3	100	59.4	100	78.6
	6	94.4	56.7	88.6	100	63.8	100	84.6

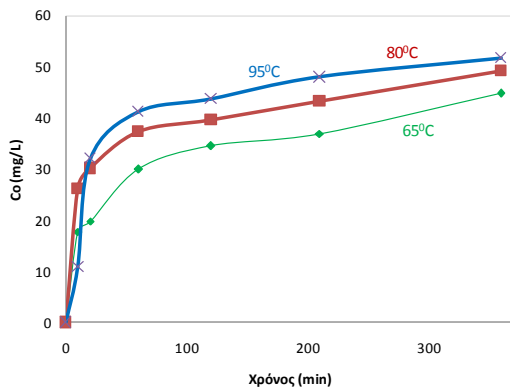
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που δίνονται στα Σχήματα 4.4α και 4.4β, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης είχε θετική επίδραση στην εξαγωγή Ni, Co, Fe και Al.



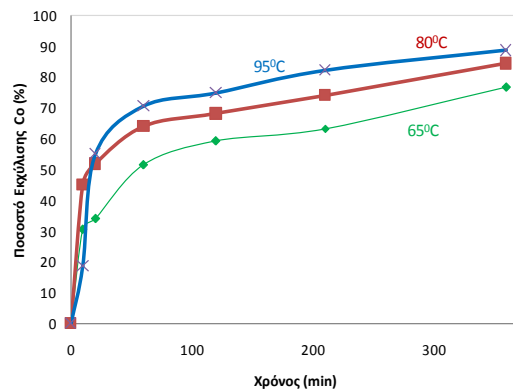
(1)



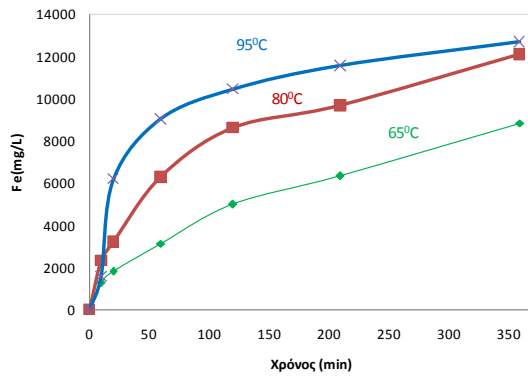
(2)



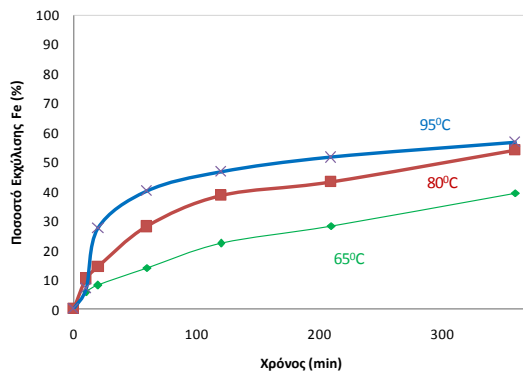
(3)



(4)



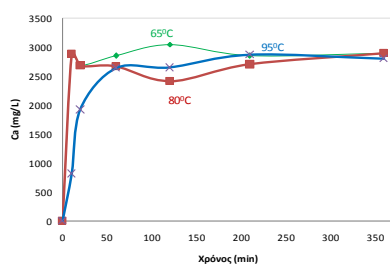
(5)



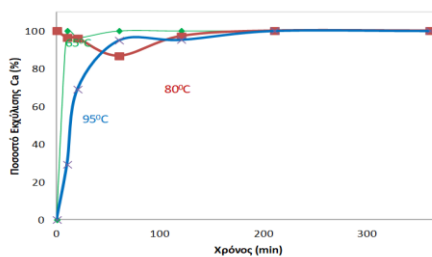
(6)

Σχήμα 4.4a Διαγράμματα επίδρασης της θερμοκρασίας (65°C /80°C /95°C) στην εκχύλιση των μετάλλων από το λατεριτικό μέταλλευμα MEK συναρτήση με τον χρόνο εκχύλισης. Παρουσιάζεται η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα και το ποσοστό εκχύλισης του. (1)Εκχύλιση Ni, (2) Ποσοστό εκχύλισης Ni (%), (3) εκχύλιση Co, (4) Ποσοστό εκχύλισης Co (%), (5) εκχύλιση Fe, (6) Ποσοστό εκχύλισης Fe.

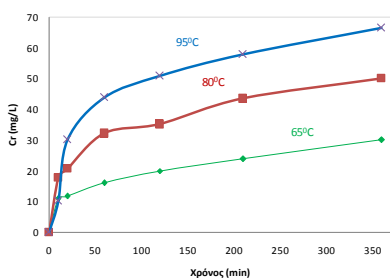
Η επίδραση της θερμοκρασίας φαίνεται να επηρεάζει ιδιαίτερα την εκχύλιση του Ni. Συγκεκριμένα σε θερμοκρασία εκχύλισης 80°C το ποσοστό εκχύλισης του είναι ίσο με 79,3% στις έξι ώρες εκχύλισης ενώ σε θερμοκρασία εκχύλισης 95°C το ποσοστό εκχύλισης του Ni είναι ίσο με 75% από την πρώτη ώρα εκχύλισης. Στις έξι ώρες εκχύλισης σε θερμοκρασία 95°C το ποσοστό εκχύλισης είναι ίσο με 94,4%. Η αύξηση της θερμοκρασίας από 80°C σε 95°C επιταχύνει την εκχύλιση του νικελίου. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχύλιση του κοβαλτίου δεν παρουσιάζει σημαντική διαφορά στο ποσοστό εκχύλισης του από 80°C σε 95°C. Η διαλυτοποίηση του σιδήρου στο κυοφορούν διάλυμα αυξάνει σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα το ποσοστό σιδήρου που εκχυλίζεται στους 65°C είναι ίσο με 39,4%, στους 80°C είναι ίσο με 54% ενώ στους 95°C ξεπερνά το 56%.



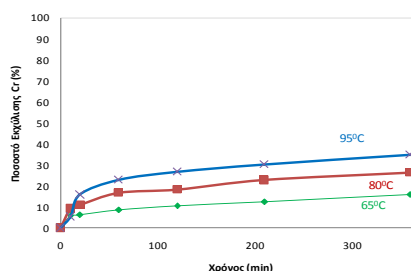
(1)



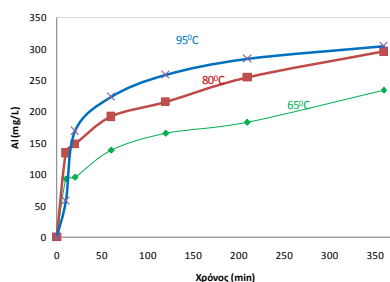
(2)



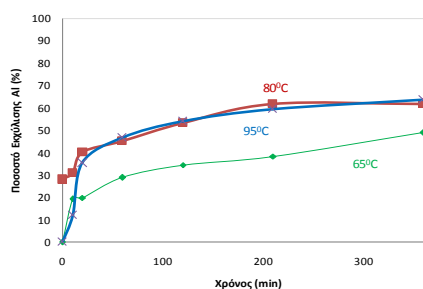
(3)



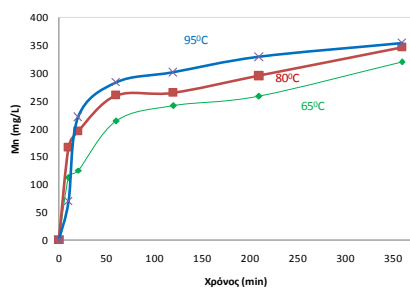
(4)



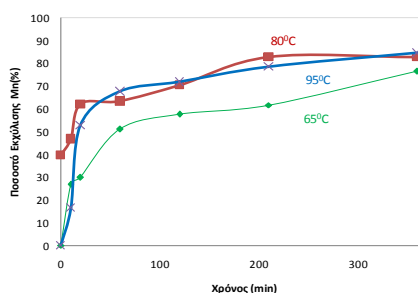
(5)



(6)



(7)



(8)

Σχήμα 4.4β. Διαγράμματα επίδρασης της θερμοκρασίας (65°C/ 80°C/ 95°C) στην εκχύλιση των μετάλλων από το λατεριτικό μέταλλευμα MEK συναρτήση με τον χρόνο εκχύλισης. Παρουσιάζεται η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα και το ποσοστό εκχύλισης του. (1) Εκχύλιση Ca, (2) Ποσοστό εκχύλισης Ca (%), (3) εκχύλιση Cr, (4) Ποσοστό εκχύλισης Cr (%), (5) εκχύλιση Al, (6) Ποσοστό εκχύλισης Al (%), (7) εκχύλιση Mn, (8) Ποσοστό εκχύλισης Mn (%).

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.4β, η εκχύλιση του Ca στο διάλυμα φαίνεται να μην επηρεάζεται από την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς από τα πρώτα λεπτά της εκχύλισης σε όλες τις θερμοκρασίες φτάνει το 100%. Η εκχύλιση του Al φτάνει το 64% στις έξι ώρες εκχύλισης σε θερμοκρασία 95 °C ενώ σε θερμοκρασία 65°C μόλις το 48,5%. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχύλιση του μαγγανίου φαίνεται έντονα στις πρώτες ώρες της εκχύλισης, συγκεκριμένα στις δύο ώρες εκχύλισης σε θερμοκρασία 65°C το ποσοστό εκχύλισης αγγίζει το 57,6% ενώ σε θερμοκρασία 95°C το 72%. Ωστόσο στις έξι ώρες διεργασίας το ποσοστό εκχύλισης του μαγγανίου είναι ίσο με 76,5% και 84,6% για θερμοκρασία 65°C και 95°C αντίστοιχα. Η εκχύλιση του Cr στο κυοφορούν διάλυμα είναι ίσο με 30% σε θερμοκρασία 95°C και μόλις 10% σε θερμοκρασία 65°C μετά από 6 ώρες.

Επίδραση της συγκέντρωσης οξέος

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων εκχύλισης του μεταλλεύματος Καστοριάς περιλαμβάνει τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης οξέος. Κατά τη διάρκεια των δοκιμών διατηρήθηκαν σταθερές οι συνθήκες εκχύλισης: η θερμοκρασία εκχύλισης ήταν ίση με 80°C, το μέγεθος των σωματιδίων (0,074 mm) και η αναλογία στερεού/υγρού 100 g/l.

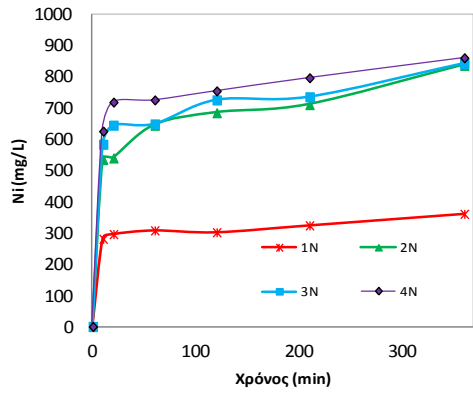
Η ανάκτηση των μετάλλων δίνεται λεπτομερώς στον Πίνακα 4.4. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.4, η αύξηση της συγκέντρωσης οξέος είχε θετική επίδραση στην εξαγωγή

του Ni και Co. Η εξαγωγή του νικελίου και του κοβαλτίου στο κυοφορούν διάλυμα έφθασε το 98% και 96% για συγκέντρωση οξέος ίση με 4N στις έξι ώρες διεργασίας. Επίσης οι συγκεντρώσεις Fe, Mg, Ca και Al στο κυοφορούν διάλυμα επηρεάζονται σημαντικά από την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος. Η εξαγωγή του σιδήρου σε συγκεντρώσεις HCl οξέος μεγαλύτερες από 2N φτάνει σε ποσοστά περίπου 95%. Η υψηλή συγκέντρωση του σιδήρου στο κυοφορούν διάλυμα δυσχεραίνει τον μετέπειτα καθαρισμό του διαλύματος.

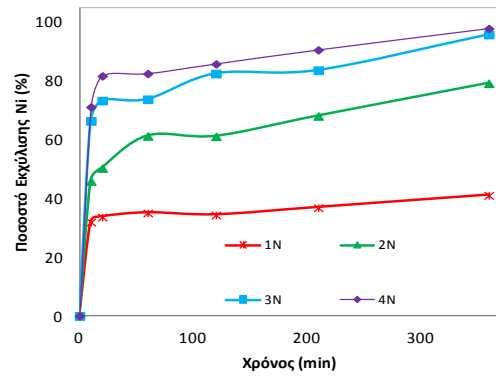
Πίνακας 4.4: Ποσοστά ανάκτησης μετάλλων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις οξέος

Συνθήκες	Χρόνος (h)	Ni (%)	Fe (%)	Co (%)	Mg (%)	Al (%)	Ca (%)	Mn (%)
1N/80⁰C/ S/L:100	1	35.0	4.3	32.4	100	19.2	100	27.6
	2	34.4	3.7	32.7	100	18.6	100	28.4
	3.5	36.9	3.3	35.5	100	19.7	100	31.4
	6	41.1	3.0	40.5	100	22.2	100	36.8
2N/80⁰C/ S/L:100	1	61.3	28.0	64.1	100	45.2	86.7	63.3
	2	61.2	38.5	68.1	100	53.3	97.1	70.5
	3.5	68.1	43.2	74.2	100	61.9	100	82.9
	6	79.3	54.0	84.3	100	61.9	100	82.9
3N/80⁰C/ S/L:100	1	73.8	62.9	76.8	89.7	65.0	81.3	75.8
	2	82.6	76.2	82.6	100	73.8	100	82.7
	3.5	83.7	78.6	82.5	97.6	78.0	100	83.4
	6	95.9	93.7	96.7	100	90.7	98.5	95.4
4N/80⁰C/ S/L:100	1	82.6	79.6	80.4	100	71.1	93.1	84.6
	2	85.9	86.8	84.3	100	78.8	100	86.5
	3.5	90.7	91.9	88.8	100	83.0	100	90.4
	6	97.9	97.5	96.0	100	100	86.3	96.8

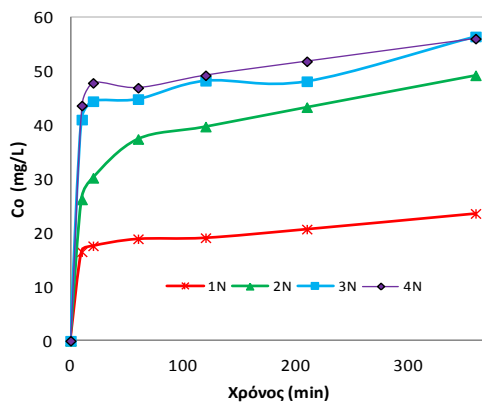
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που δίνονται στο Σχήμα 4.5α και στο Σχήμα 4.5β, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης οξέος είχε θετική επίδραση στην ανακτήση Ni, Co καθώς και σε Al, Fe. Η εκχύλιση του ασβεστίου μειώνεται στις υψηλότερες συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος, το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην καταβυθισή του.



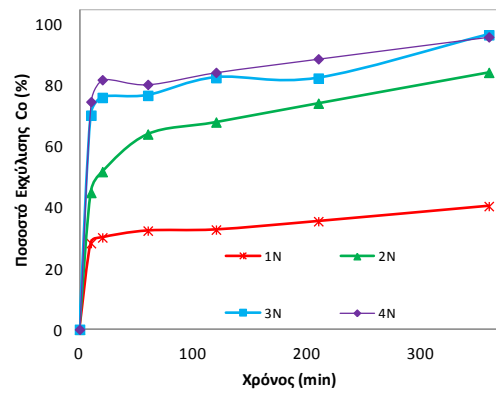
(1)



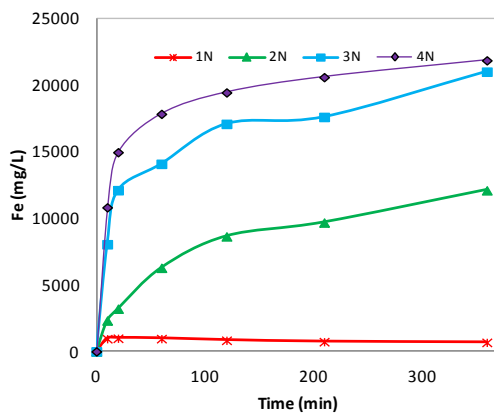
(2)



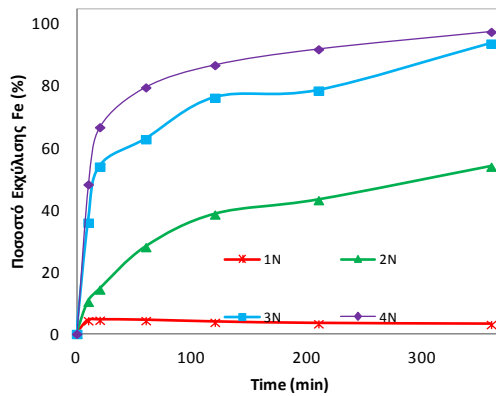
(3)



(4)



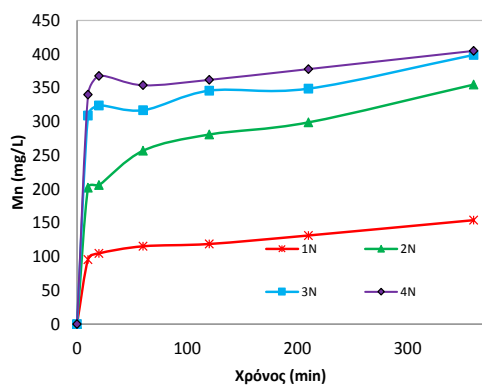
(5)



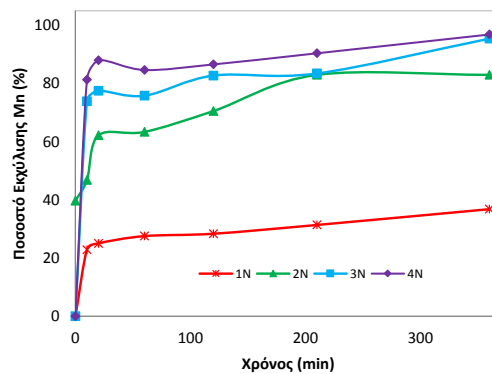
(6)

Σχήμα 4.5a Διαγράμματα επίδρασης της συγκέντρωσης οξέος (1N/ 2N/ 3N και 4N) στην εκχύλιση/εξαγωγή μετάλλων από το λατεριτικό μετάλλευμα συναρτήση του χρόνου εκχύλισης. (1) εκχύλιση Ni, (2) Ποσοστό εκχύλισης Ni (%), (3) εκχύλιση Co, (4) Ποσοστό εκχύλισης Co (%), (5) εκχύλιση Fe, (6) Ποσοστό εκχύλισης Fe.

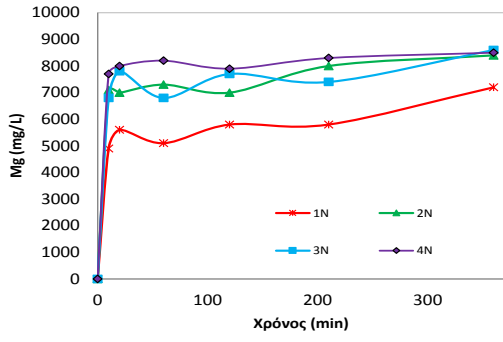
Στο Σχήμα 4.5α, παρατηρείται ότι για αρχική συγκέντρωση HCl οξέος ίση με 1N η συγκέντρωση του Ni στο κυοφορούν διάλυμα είναι ίση μόλις με 361mg/l. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης HCl οξέος σε 2N επιδρά έντονα στην εκχύλιση του νικελίου στο διάλυμα καθώς στο τέλος της εξάωρης διεργασίας η συγκέντρωση είναι 700 mg Ni/l. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του HCl οξέος έχει μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του νικελίου στο διάλυμα, για αρχική συγκέντρωση HCl οξέος ίση με 3N και 4N η συγκέντρωση του Ni στο κυοφορούν διάλυμα είναι ίση με 843mg/l και 861 mg/l αντίστοιχα. Η εκχύλιση του κοβαλτίου στο διάλυμα ακολουθεί μία αντίστοιχη τάση με την εκχύλιση του κοβαλτίου, αν και η αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος δείχνει να επηρεάζει πιο έντονα την εκχύλιση του Co σε σχέση με το Ni. Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.4 στις 6 ώρες εκχύλισης με HCl 2N το ποσοστό εκχύλισης του Co είναι 84.3% ενώ με HCl 3N και 4N φτάνει το 96%. Ωστόσο με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος παρατηρείται η έντονη διαλυτοποίηση του σιδήρου, η οποία αγγίζει το 94 και 98% για αρχικές συγκεντρώσεις HCl 3N και 4N αντίστοιχα. Για αρχική συγκεντρώση HCl 2N το ποσοστό εκχύλισης του σιδήρου είναι ίσο με 54% και για αυτό θεωρείται ως η βέλτιστη συγκέντρωση οξέος για να πραγματοποιηθεί η διεργασία της εκχύλισης.



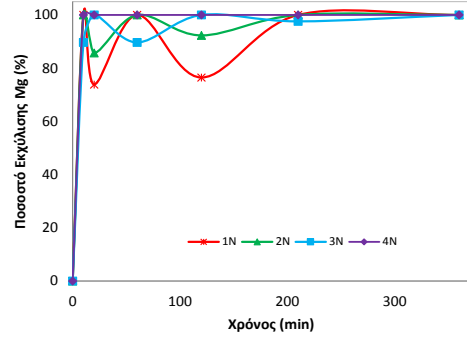
(1)



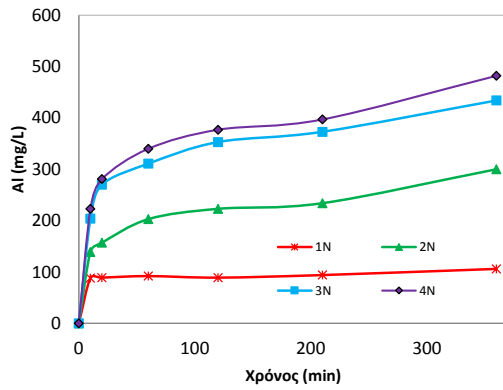
(2)



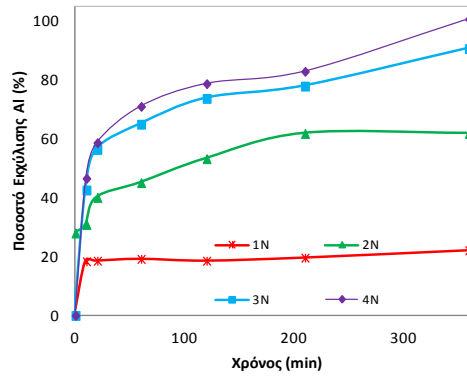
(3)



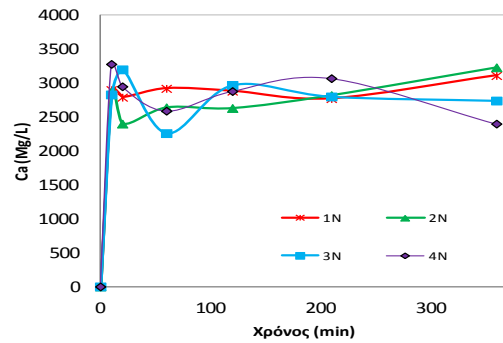
(4)



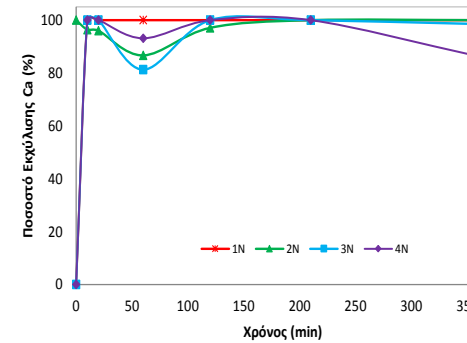
(5)



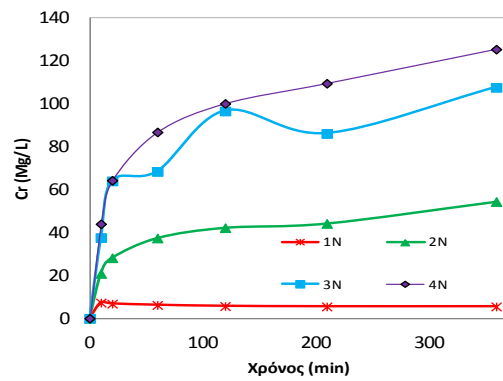
(6)



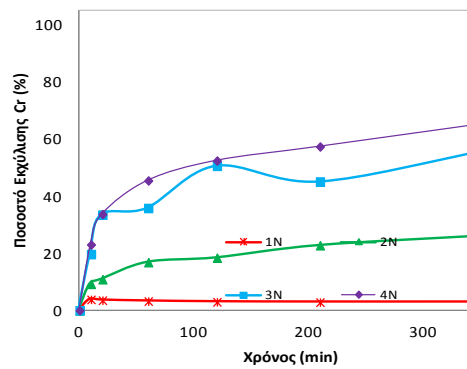
(7)



(8)



(9)



(10)

Σχήμα 4.5β Διαγράμματα επίδρασης της συγκέντρωσης οξέος (1N/ 2N/ 3N και 4N) στην εκχύλιση/εξαγωγή μετάλλων από το λατεριτικό μέταλλευμα συναρτήση του χρόνου εκχύλισης. (1) εκχύλιση Mn, (2) Ποσοστό εκχύλισης Mn (%), (3) εκχύλιση Mg, (4) Ποσοστό εκχύλισης Mg (%), (5) εκχύλιση Al, (6) Ποσοστό εκχύλισης Al (%), (7) εκχύλιση Ca, (8) Ποσοστό εκχύλισης Ca (%), (9) εκχύλιση Cr, (10) Ποσοστό εκχύλισης Cr (%).

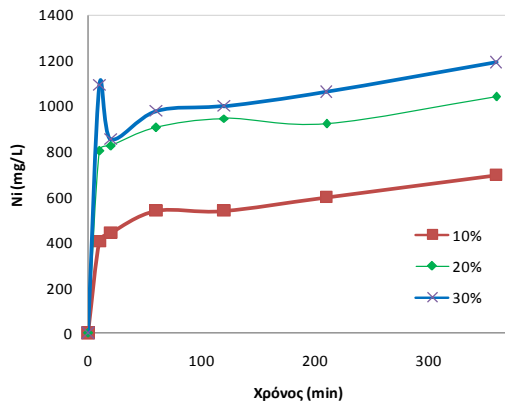
Στο σχήμα 4.5β δίνονται οι συγκεντρώσεις και τα ποσοστά εκχύλισης των υπολοίπων μετάλλων τα οποία συνδιαλύονται στο κυοφορούν διάλυμα. Η εκχύλιση του Ca και του Mg φαίνεται να φτάνει το 100% σε όλες τις συγκεντρώσεις οξέος. Η εκχύλιση του Al και του Cr φαίνεται να επηρεάζονται από την συγκέντρωση του οξέος, με την αύξηση της συγκέντρωσης.

Επίδραση λόγου στερεού/υγρού (S/L)

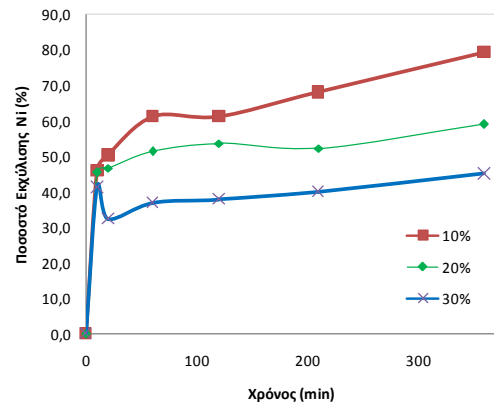
Η τρίτη σειρά δοκιμών είχε σαν στόχο την αξιολόγηση της επίδρασης του λόγου στερεού προς υγρό. Η θερμοκρασία (80°C), το μέγεθος σωματιδίων των δειγμάτων (100% μικρότερο των 0,074 mm) και η συγκέντρωση οξέος (2N) διατηρήθηκαν σταθερά. Η εκχύλιση των μετάλλων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.5, στο Σχήμα 4.6α και στο Σχήμα 4.6β.

Πίνακας 4.5: Ποσοστά εκχύλισης μετάλλων σε διαφορετική αναλογία πυκνότητας πολφού

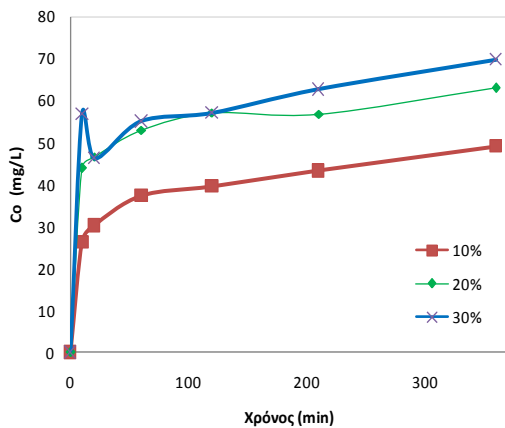
Συνθήκες	Χρόνος (h)	Ni (%)	Fe (%)	Co (%)	Mg (%)	Al (%)	Ca (%)	Mn (%)
2N/ 80 ⁰ C/ S/L:100	1	61.3	28.0	64.1	100	45.2	86.7	63.3
	2	61.2	38.5	68.1	100	53.3	97.1	70.5
	3.5	68.1	43.2	74.2	100	61.9	100	82.9
	6	79.3	54.0	84.3	100	61.9	100	82.9
	6	79.3	54.0	84.3	100	61.9	100	82.9
2N/ 80 ⁰ C/ S/L:200	1	51.5	10.5	45.4	80.4	26.8	95.7	40.2
	2	53.7	11.0	48.9	85.7	28.9	100.0	43.5
	3.5	52.4	10.7	48.7	93.6	28.1	100.0	43.3
	6	59.1	11.9	54.1	100.0	31.3	100.0	50.1
	6	59.1	11.9	54.1	100.0	31.3	100.0	50.1
2N/ 80 ⁰ C/ S/L:300	1	37.1	4.1	31.4	58.5	18.3	87.3	28.8
	2	37.9	3.3	32.6	63.7	17	84.5	30.8
	3.5	40.2	2.3	35.8	71.2	18	96	33.8
	6	45.1	1.5	39.8	77.4	19.9	100	38.6
	6	45.1	1.5	39.8	77.4	19.9	100	38.6



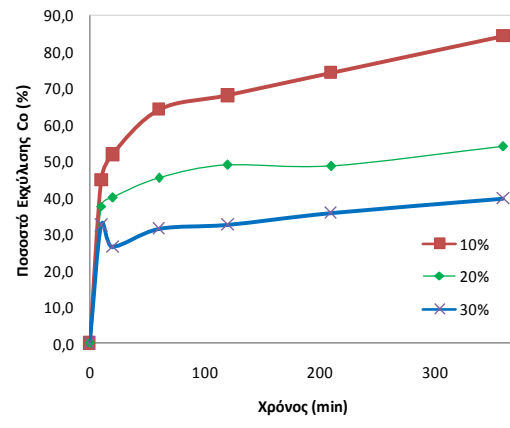
(1)



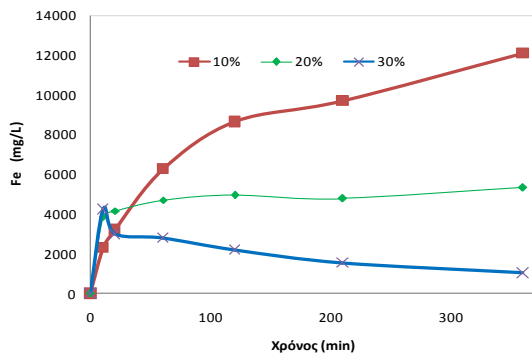
(2)



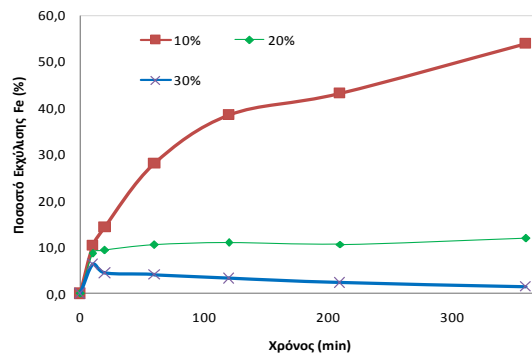
(3)



(4)



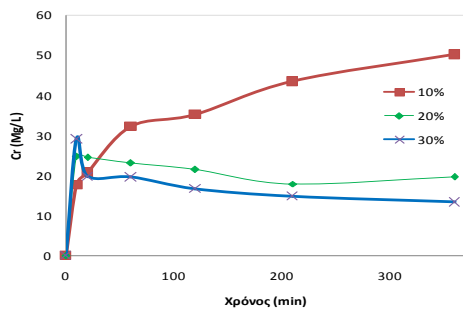
(5)



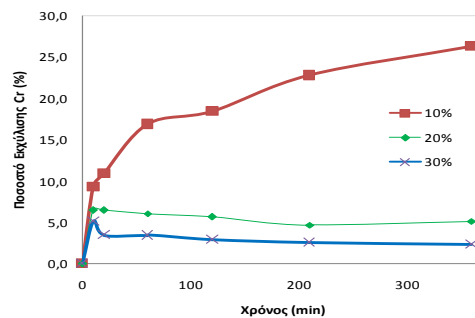
(6)

Σχήμα 4.6α Διαγράμματα επίδρασης της αναλογίας στερεού/υγρού (S/L) (10%/ 20% και 30%) στην εκχύλιση/εξαγωγή μετάλλων από το λατεριτικό μέταλλευμα. (1) εκχύλιση Ni, (2) Ποσοστό εκχύλισης Ni (%), (3) εκχύλιση Co, (4) Ποσοστό εκχύλισης Co (%), (5) εκχύλιση Fe, (6) Ποσοστό εκχύλισης Fe.

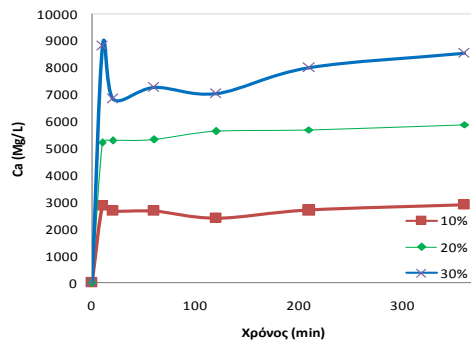
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που δίνονται στο Σχήμα 4.6α, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της αναλογίας στερεού/ υγρού (S/L) παρατηρήθηκε μείωση της εκχύλισης του Ni και του Co. Σε αναλογία στερεού/ υγρού ίση με 100g/L η εκχύλιση του Ni είναι ίση με 79,3%. Η αύξηση της αναλογίας σε 200g/L και 300g/L έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του ποσοστού του Ni, 59,1% και 45,1% αντίστοιχα. Η εκχύλιση του κοβαλτίου ακολουθεί την ίδια τάση, η εκχύλιση μειώνεται από 84,3% σε αναλογία στερεού/ υγρού 100g/L και σε 39,8% για αναλογία στερεού/ υγρού ίση με 300g/L. Επίσης η εκχύλιση του Fe μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της πυκνότητας του πολφού. Η συγκέντρωση του σιδήρου στο κυοφορούν διάλυμα είναι ίση με 1g/L σε αναλογία στερεού/ υγρού 300g/L ενώ είναι ίση με 12g/L για αναλογία στερεού/ υγρού ίση με 100g/L.



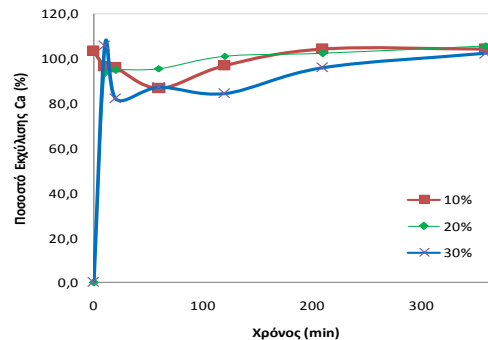
(1)



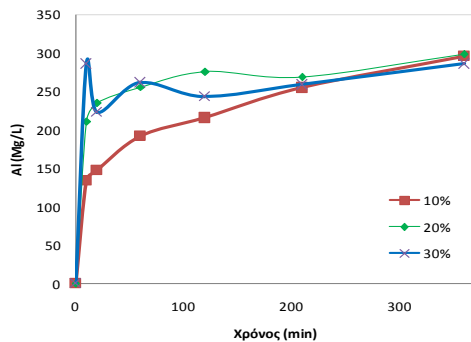
(2)



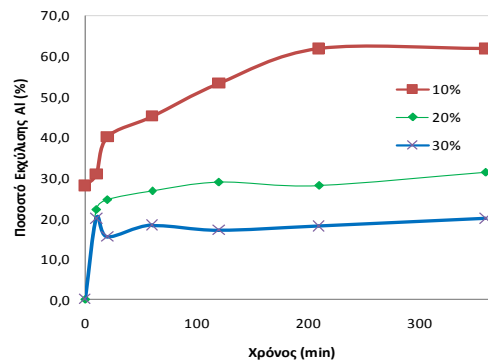
(3)



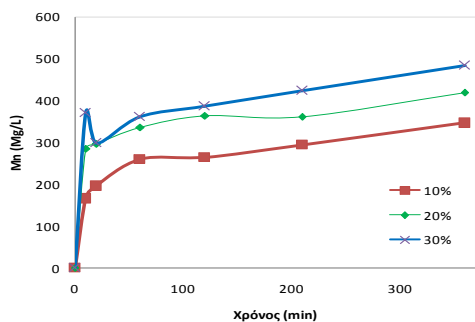
(4)



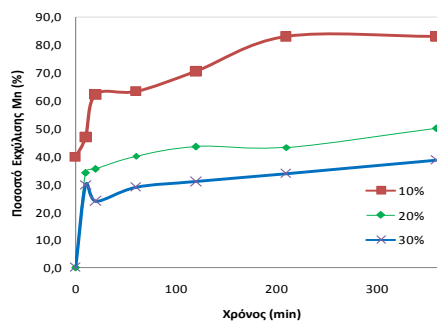
(5)



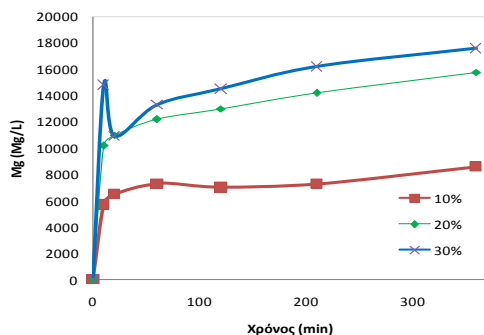
(6)



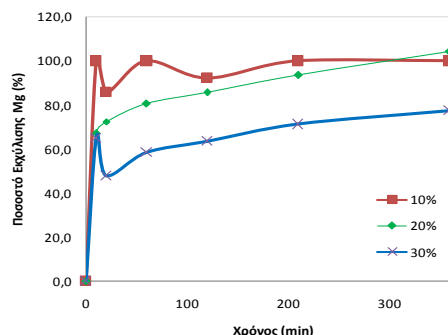
(7)



(8)



(9)



(10)

Σχήμα 4.6β Διαγράμματα επίδρασης της αναλογίας στερεού/υγρού (S/L) (10%/20% και 30%) στην εκχύλιση/εξαγωγή μετάλλων από το λατεριτικό μέταλλευμα. (1) εκχύλιση Cr, (2) Ποσοστό εκχύλισης Cr (%), (3) εκχύλιση Ca, (4) Ποσοστό εκχύλισης Ca (%), (5) εκχύλιση Al, (6) Ποσοστό εκχύλισης Al (%), (7) εκχύλιση Mn, (8) Ποσοστό εκχύλισης Mn (%), (9) εκχύλιση Mg, (10) Ποσοστό εκχύλισης Mg (%).

Η εκχύλιση των Mn, Al, Mg και του Cr μειώνεται με την αύξηση της αναλογίας στερεού/ υγρού. Η διαλυτοποίηση του ασβεστίου είναι ίση με το 100% και στις τρεις αναλογίες στερεού / υγρού που εξετάστηκαν.

Η κατανάλωση οξέος παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.6 και είναι μία από τις σημαντικότερες οικονομικές παραμέτρους που προσδιορίζουν την οικονομική απόδοση της μεθόδου.

Πίνακας 4.6: Η κατανάλωση οξέος ανά τόνο μεταλλεύματος κατά την εκχύλιση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες

Σταθερές συνθήκες	Μεταβλητές Συνθήκες	Κατανάλωση οξέος (kg/tn μεταλλεύματος)
$C_{\text{HCl}} = 2\text{N}/$ $T = 80^{\circ}\text{C}$	ΠΠ= 10%	582.4
	ΠΠ= 20%	509.6
	ΠΠ= 30%	400.4
$T = 80^{\circ}\text{C}/$ ΠΠ = 10%	$C_{\text{HCl}} = 1\text{N}$	218.4
	$C_{\text{HCl}} = 2\text{N}$	582.4
	$C_{\text{HCl}} = 3\text{N}$	1092
	$C_{\text{HCl}} = 4\text{N}$	800.8
$C_{\text{HCl}} = 2\text{N}/$ ΠΠ=10%	$T = 65^{\circ}\text{C}$	400.4
	$T = 80^{\circ}\text{C}$	582.4
	$T = 95^{\circ}\text{C}$	509.6

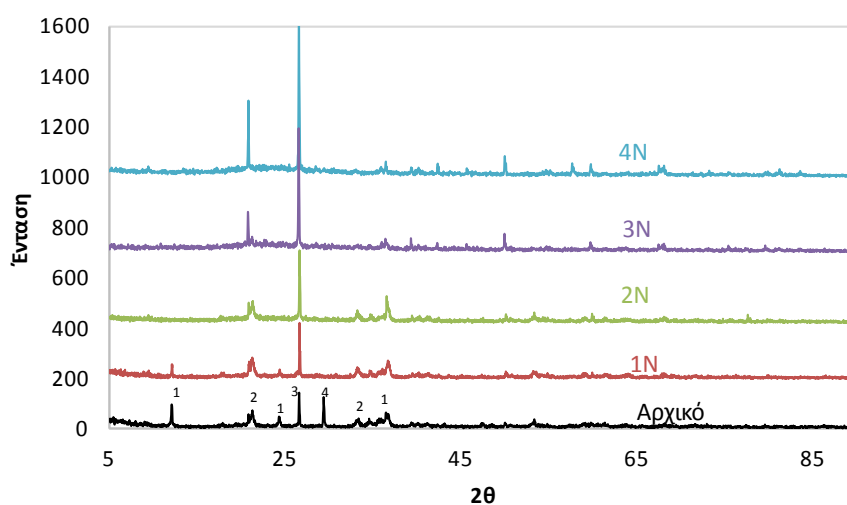
Σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις η κατανάλωση του οξέος μειώνεται με την αύξηση της αναλογίας στερεού υγρού, ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος αυξάνει σημαντικά την κατανάλωση του οξέος. Η υψηλότερη κατανάλωση οξέος στους 80°C και 95°C οφείλεται στην αξιοσημείωτη αύξηση της προσβολής από πρωτόνια για την απελευθέρωση του Ni/ Co, παράλληλα με τα υπόλοιπα μέταλλα (Fe, Mg, Al, Mn). Η εκχύλιση του Ni και του Co επηρεάζει σημαντικά την ολική κατανάλωση οξέος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κατανάλωση οξέος κατά την εκχύλιση χαμηλής ποιότητας λατεριτών, κυμαίνεται μεταξύ 500 και 1000 kg / τόνο ξηρού μεταλλεύματος (MacCarthy 2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΜΕΤΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ

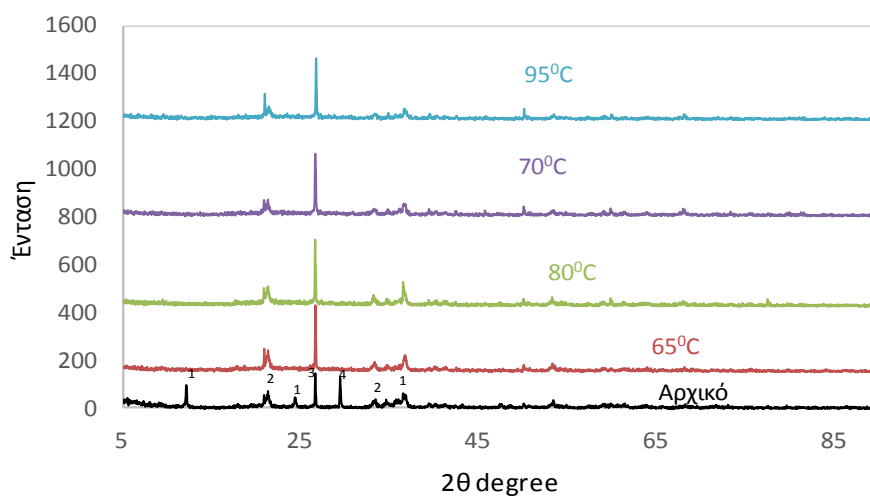
5.1 Ορυκτολογική ανάλυση στερεών

Τα στερεά μετά το τέλος της εκχύλισης μελετήθηκαν στο περιθλασιόμετρο ακτίνων-Χ (BRUKERD8 Focus) για να προσδιορισθούν οι ορυκτολογικές αλλαγές στο μέταλλευμα λατερίτη μετά την υδρομεταλλουργική του κατεργασία.



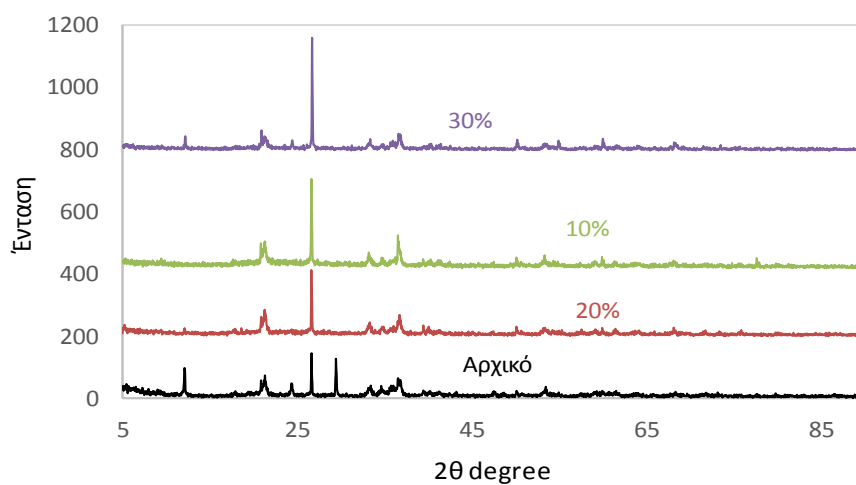
Σχήμα 5.1 Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος MEK με τα στερεά που προέκυψαν από τις εκχύλισεις με διαφορετική αρχική συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος (T 80 °C, S/L 100 g/l, . 1: λιζαρδίτης (Mg,Al)₃[(Si,Fe)₂O₅](OH)₄, 2: γκαιτίτης (FeOOH), 3: χαλαζίας και 4: ασβεστίτης)

Από το συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα του Σχήματος 5.1 παρατηρούνται κάποιες μεταβολές στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος. Συγκεκριμένα, στις συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος 2, 3 και 4N, η περιεκτικότητα του λιζαρδίτη έχει μειωθεί σημαντικά σε σχέση με το αρχικό μέταλλευμα MEK. Το ακτινοδιάγραμμα του στερεού μετά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ 1N παρουσιάζει τις ίδιες κορυφές με το αρχικό μέταλλευμα.



Σχήμα 5.2 Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος MEK με τα στερεά που προέκυψαν από τις εκχυλίσεις με διαφορετική θερμοκρασία εκχύλισης. Η αναλογία στερεού υγρού ήταν σταθερή 100g/L και η αρχική συγκέντρωση οξέος ίση με 2N. Όπου 1. λιζαρδίτης $(Mg,Al)_3[(Si,Fe)_2O_5](OH)_4$, 2. γκαιτίτης $(FeOOH)$, 3. χαλαζίας και 4. ασβεσίτη.

Στο συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα του Σχήματος 5.2 δεν παρατηρούνται αξιόλογες μεταβολές στα ακτινοδιαγράμματα των στερεών μετά την εκχύλιση σε διαφορετικές θερμοκρασίες σε σχέση με το αρχικό μετάλλευμα MEK. Η κορυφή του λιζαρδίτη ($2\theta=10$) φαίνεται να εξαφανίζεται σε όλες τις θερμοκρασίες σε σύγκριση με το αρχικό μετάλλευμα.



Σχήμα 5.3 Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος MEK με τα στερεά που προέκυψαν από τις εκχύλισεις με διαφορετική αναλογία στερεού υγρού. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 80 °C και η αρχική συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος ίση με 2N. Όπου 1. λιζαρδίτης (Mg,Al)₃[(Si,Fe)₂O₅](OH)₄, 2. γκαιτίτης (FeOOH), 3. χαλαζίας και 4. ασβεστίτη

Η εκχύλιση του μεταλλεύματος λατερίτη αυξάνοντας την αναλογία στερεού υγρού φαίνεται να μην παρουσιάζει ιδιαίτερες αλλαγές στην ορυκτολογία του μεταλλεύματος. Η κορυφή του λιζαρδίτη σε $2\theta=10^{\circ}$ εξαφανίζεται για αναλογία στερεού υγρού 100 g/l και 200g/l, ενώ σε αναλογία 300 g/l παραμένει καθώς φαίνεται δεν επηρεάζεται από τις συνθήκες εκχύλισης.

5.2 Χημική ανάλυση των στερεών μετά την εκχύλιση με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Η συγκέντρωση των μετάλλων στα στερεά μετά το πέρας της εκχύλισης τους προσδιορίστηκε με Φασματομετρία ακτίνων-X(XRF) και παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1. Η συγκεντρώσεις των στερεών μετά την εκχύλιση τους στις διάφορες θερμοκρασίες, συγκεντρώσεις οξέων και αναλογίες στερεού υγρού μπορούν να συγκριθούν με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στο αρχικό μετάλλευμα λατερίτη.

Πίνακας 5.1 : Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης XRF των στερεών μετά την εκχύλιση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (%)

Δείγμα	Fe ₂ O ₃	Fe _t	Ni	Co	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄
MEK	30,94	21,64	0,88	0,06	30,72	4,94	14,39	2,34	1,51	0,58
1N	39,11	27,36	>0,64	0,05	34,42	0,29	5,77	0,18	1,33	0,39
2N	26,48	18,52	>0,31	0,04	47,63	0,39	3,09	<0,01	1,68	0,20
3N	9,82	6,87	0,14	0,03	52,80	0,52	3,31	<0,01	1,85	0,12
4N	5,89	4,12	0,11	0,03	62,30	0,52	3,12	<0,01	2,09	0,01
65°C	28,03	19,61	>0,35	0,04	40,76	0,34	3,04	<0,01	1,13	0,19
80°C	26,48	18,52	>0,31	0,04	47,63	0,39	3,09	<0,01	1,68	0,20
95°C	21,44	14,99	>0,24	0,03	40,06	0,39	2,85	<0,01	1,78	0,16
10%	26,48	18,52	>0,31	0,04	47,63	0,39	3,09	<0,01	1,68	0,20
20%	34,97	24,46	>0,50	0,06	34,06	0,59	4,88	0,12	1,50	0,35
30%	34,87	24,39	>0,53	0,06	23,32	0,69	5,31	0,25	1,84	0,43

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 5.1 η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος μειώνει το ποσοστό του Ni στο στερεό υπόλειμμα μετά το πέρας της εκχύλισης. Το ποσοστό του Co στο στερεό υπόλειμμα φαίνεται να μην επηρεάζεται πολύ σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του υδροχλωρικού οξέος 1N. Η αύξηση της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος από 1N σε 4N ελαττώνει το ποσοστό του σιδήρου στο στερεό υπόλειμμα κατά 80,9%. Η αύξηση της

θερμοκρασίας επηρεάζει το ποσοστό Ni στο στερεό υπόλειμμα καθώς στους 65°C έχει εκχυλιστεί 60,2% ενώ στους 95°C εκχυλίζεται το 72,7%.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι εκχυλίσεις υπό ατμοσφαιρική πίεση με ανάδευση χρησιμοποιώντας διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) ως εκχυλιστικό μέσο διεξήχθησαν σε ένα δείγμα νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος από την περιοχή της Καστοριάς, το οποίο περιείχε Ni 0,88%, Fe 22,42% και Co 0,06%. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης αξιολογούν την επίδραση της θερμοκρασίας (65 έως 95°C), της συγκέντρωσης οξέος (1 - 4N) και της αναλογίας στερεού/υγρού (S/L) (100, 200 και 300 g/l) στην εκχύλιση υπό ατμοσφαιρική πίεση με ανάδευση του νικελιούχου μεταλλεύματος λατερίτη.

Η αύξηση της συγκέντρωσης υδροχλωρίου (HCl) (1 - 4N) επιδρά θετικά στην εκχύλιση του Ni και του Co. Η βέλτιστη συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος για την εκχύλιση φτωχών μεταλλευμάτων λατερίτη είναι ίση με 2N καθώς επιτυγχάνεται ποσοστό εκχύλισης Ni / Co ίσο με 79,3% και 84,3% ενώ το ποσοστό εκχύλισης του Fe είναι ίσο με 54%.

Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στην εκχύλιση Ni, Co. Η βέλτιστη θερμοκρασία εκχύλισης είναι ίση με 80 °C καθώς επιτυγχάνεται υψηλή συνδιάλυση Ni (79,3%) / Co (84,3%) και λιγότερη διαλυτοποίηση Fe (54%).

Η αύξηση της αναλογίας στερεού/ υγρού (S/L) οδηγεί στην μείωση της εκχύλισης Ni, από 79,3% στα 100g /L σε 45,1% στα 300g/L αντίστοιχα. Ίδια συμπεριφορά ακολουθεί και η εκχύλιση του κοβαλτίου (Co) αλλά και του σιδήρου (Fe) αυξάνοντας την αναλογία στερεού/υγρού. Η βέλτιστη αναλογία στερεού/ υγρού είναι ίση με 100g/L καθώς επιτυγχάνεται υψηλότερη εκχύλιση Ni/Co.

Η κατανάλωση οξέος στις βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης του μεταλλεύματος MEK (θερμοκρασία 80°C, συγκέντρωση οξέος HCl 2N και αναλογία στερεού/ υγρού 100 g/l) είναι ίση με 582,4 kg/tn ξηρού μεταλλεύματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Agatzini S.- Leonardou, Tsakiridis P.E., Oustadakis P., Karidakis T., Katsiapi A., (2009), Hydrometallurgical process for the separation and recovery of nickel from sulphate heap leach liquor of nickeliferous laterite ores, *Minerals Engineering* 22, 1181–1192
2. Alan Taylor, (2013), *Laterites – Still a frontier of nickel process development*, San Antonio, Texas, USA
3. Apostolikas T., Maglaras K., Frogoudakis E., Kirillidi Y, (2007), *The Nickel industry in Greece*
4. Bourman Robert P., Clifford D. Ollier, (2002), A critique of the Schellmann definition and classification of ‘laterite’, *CATENA* Volume 47, Issue 2, 117-131
5. Dalvi, A., Bacon, G. and Osborne, R. (2004). *The Past and the Future of Nickel Laterites*, PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange, Ontario, Canada, 7-10 March, pp. 1-27
6. Dr. Ashok D. Dalvi, Dr. W. Gordon Bacon, Mr. Robert C. Osborne, 2004, *The Past and the Future of Nickel Laterites*, Ontario Canada
7. Elias Mick, (2002), *Nickel laterite deposits – geological overview, resources and exploitation*
8. Habashi Fathi, (2005), *A short history of hydrometallurgy*, *Hydrometallurgy* 79, 15 – 22
9. Janwong Adirek, (2012), *The Agglomeration of Nickel Laterite Ore*, Dissertation, Department of Metallurgical Engineering The University of Utah
10. MacCarthy J., Nosrati A., Skinner W., Addai-Mensah J., (2016) *Atmospheric acid leaching mechanisms and kinetics and rheological studies of a low grade saprolitic nickel laterite ore*, *Hydrometallurgy* 160 (2016) 26– 37.

11. McDonald R.G., Whittington B.I., (2008), Atmospheric acid leaching of nickel laterites review, Hydrometallurgy 91, 56–69, Part II. Chloride and biotechnologies
12. McDonald R.G., Whittington B.I., (2008), Atmospheric acid leaching of nickel laterites review, Hydrometallurgy 91, 35–55, Part I. Sulphuric acid technologies
13. Nevill M. Rice, (2016), A hydrochloric acid process for nickeliferous laterites, Minerals Engineering Volume 88, 28-52

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αγατζίνη Σ. – Λεονάρδου, (2017), Εισαγωγικές Σημειώσεις Υδρομεταλλουργίας, Ε.Μ.Π., Αθήνα
2. Γεωργίου Μαρία, (2014), Αναγωγική φρύξη αδρομερών μεταλλευμάτων λατερίτη με αέρια αναγωγικά μέσα, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα
3. Γκουτζιούπα Κων/να, (2015), Αξιολόγηση ποιοτικών χαρακτηριστικών και διερεύνηση εμπλουτισιμότητας του νικελιούχου σιδηρομεταλλεύματος του κοιτάσματος Αγίου Αθανασίου (Καστοριά), Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης
4. Ζευγώλης, Ε. Ν. (1985). Η Λειτουργία των Ηλεκτροκαμίνων Αναγωγικής Τήξης των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών, Ορυκτός Πλούτος, 38, σελ. 29- 40
5. Ζευγώλης, Ε.Ν. και Κοντός, Ι.Α. (2000). Η Διεθνής Εικόνα του Νικελίου και η Θέση της Ελληνικής Βιομηχανίας Σιδηρονικελίου σε Αυτή, Πρακτικά του 3ου Συνεδρίου του Ορυκτού Πλούτου, Τεχνικό Επιμελητήριο της Ελλάδος, Αθήνα, 22-24 Νοεμβρίου, σελ. 199-208
6. Ζευγώλης, Ε.Ν. (1997). Το Σιδηρονικέλιο και η Συμβολή του στην Οικονομική και Τεχνολογική Ανάπτυξη της Χώρας. Διήμερο για τα 50 χρόνια του Τμήμ. Μηχ. Μεταλλείων–Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Μάρτιος
7. Ζωγραφίδης Χαράλαμπος Χ., (2010), Επίδραση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς νικελιούχων λατεριτών στην ενεργειακή βελτιστοποίηση της πυρομεταλλουργικής τους κατεργασίας, Διπλωματική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα
8. Παπαϊωάννου Δημήτρης, (2015), Αναγωγική φρύξη λατεριτικών μεταλλευμάτων με στερεά καύσιμα, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα

9. Ξενίδης Άνθιμος Ν., (1988), Αποσιδήρωση Σίσηρο-Νικέλιο-Κοβαλτιούχων διαλυμάτων με εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα
10. Χαλικιά Ηλιάνα, (1987), Κινητική της εξαγωγής του Νικελίου από αιματιτικό λατερίτη κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ σε ατμοσφαιρική πίεση, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

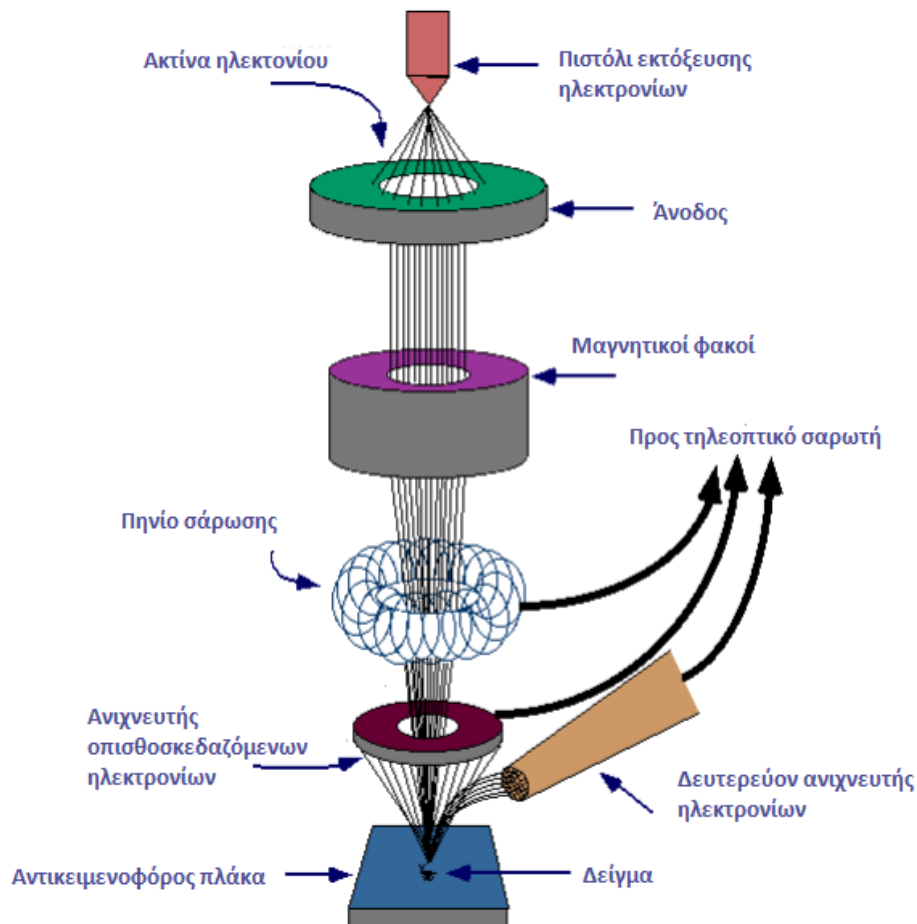
1. <http://www.larco.gr/el.nickel.php> (Τα Προϊόντα, Νικέλιο)
2. <https://www.nickelinstitute.org/en/NickelUseInSociety/AboutNickel/NickelMetaltheFacts.aspx> (Nickel Metal - The Facts)
3. <https://www.nickelinstitute.org/en/NickelUseInSociety/AboutNickel/HowNickelIsProduced.aspx> (Nickel Production - How Nickel is Produced)
4. <http://www.insg.org/stats.aspx> (International Nickel Study Group – Statistics)
5. <http://www.insg.org/prodnickel.aspx> (About Nickel - Prices)
6. http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/133198/11/11_chapter%205.pdf (Geographical Analysis of Changing Land Use – Chapter 5 – Laterite and its Mining)
7. <http://www.elementsmagazine.org> (Article Archive)
8. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B9%CE%BA%CE%AD%CE%BB%CE%B9%CE%BF> (Νικέλιο)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Σαρωτική Ηλεκτρονική Μικροσκοπία - Μικροανάλυση (SEM-EDS)

Προκειμένου να γίνει παρατήρηση, τρισδιάστατη και μορφολογική μελέτη αλλά και σημειακή ανάλυση των ρητινών πριν και μετά τη σύνθεση του νανοσιδήρου, όπως επίσης και μετά την αναγωγή του χρωμίου, χρησιμοποιήθηκαν παρασκευάσματα κρυστάλλων και σκόνης τα οποία στη συνέχεια εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope - SEM), JEOL JSM-5600.

Το μικροσκόπιο αυτό διαθέτει σύστημα μικροανάλυσης και χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για την απεικόνιση του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα δημιουργεί εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, με την οποία σαρώνεται το δείγμα, ενώ ταυτόχρονα παράγεται εικόνα βάσει της αλληλεπίδρασης της με αυτό. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από μία πηγή ηλεκτρονίων, πηνία για τον έλεγχο της δέσμης, και ειδικούς ανιχνευτές. Η όλη διάταξη βρίσκεται υπό υψηλό κενό, έτσι ώστε να μην επηρεάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης από συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της ηλεκτρονιακής δέσμης, με τα μόρια του αέρα. Λόγω της αρχής λειτουργίας του SEM, απαιτείται το δείγμα να είναι αγώγιμο και καλά γειωμένο. Σε αντίθετη περίπτωση αναπτύσσονται ηλεκτρικά φορτία τα οποία μεταβάλλουν το αποτέλεσμα. Για δείγματα που δεν είναι αγώγιμα, απαιτείται ειδική προετοιμασία προκειμένου να αποφευχθεί η ανάπτυξη φορτίων.



Σχήμα 1 Σχηματική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Η πηγή ηλεκτρονίων του SEM αποτελείται από λεπτό σύρμα βολφραμίου, το οποίο διαρρέεται από ρεύμα υψηλής έντασης. Ως αποτέλεσμα, το σύρμα πυρακτώνεται και εκπέμπει ηλεκτρόνια στο περιβάλλον του. Με την πάροδο του χρόνου η εκπομπή ηλεκτρονίων φθείρει και τελικά καταστρέφει το σύρμα, το οποίο πρέπει να αντικατασταθεί.

Το σύρμα βρίσκεται μεταξύ δύο πλακών στις οποίες εφαρμόζεται μεγάλη διαφορά δυναμικού. Δημιουργείται έτσι μεταξύ τους ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο επιταχύνει και κατευθύνει τα ηλεκτρόνια που παράγονται από το σύρμα, προς τη μία από τις δύο πλάκες. Χάρη σε ειδική σχισμή που έχει η πλάκα αυτή, δημιουργείται μια στενή δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ταχύτητας, η οποία κατευθύνεται προς το στόχο. Επειδή τα ηλεκτρόνια είναι φορτισμένα σωματίδια, η κίνησή τους επηρεάζεται κατά την αλληλεπίδραση τους με ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Χρησιμοποιώντας πηνία με διαφορετικούς προσανατολισμούς στα οποία ελέγχουμε το ρεύμα που τα διαρρέει και άρα το παραγόμενο ηλεκτρικό πεδίο, ελέγχουμε την κατεύθυνσή τους και γίνεται δυνατή η εστίαση της ηλεκτρονιακής δέσμης σε ένα σημείο πάνω στο δείγμα. Η

περιοχή του δείγματος που επηρεάζεται, έχει σε κατακόρυφη τομή σχήμα σταγόνας. Το βάθος στο οποίο φτάνουν τα ηλεκτρόνια εξαρτάται από την ενέργεια με την οποία προσπίπτει η δέσμη στο δείγμα, την πυκνότητα και την σύσταση αυτού.

Η εστιασμένη πλέον δέσμη πέφτει πάνω στο δείγμα και παράγονται διάφορα «είδη» ηλεκτρονίων και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικές παραμέτρους του δείγματος. Ανάλογα με τους ανιχνευτές που είναι εγκατεστημένοι στο SEM, μπορεί να μετρηθεί ένα μέρος αυτών, ή σε λίγα SEM όλα. Στο SEM που χρησιμοποιήσαμε στη άσκηση αυτή, υπήρχε δυνατότητα μέτρησης των παρακάτω:

- Δευτερευόντα ηλεκτρόνια: Πρόκειται για ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα αφού αυτό απορροφήσει ηλεκτρόνια από την δέσμη. Η ταχύτητα τους είναι ιδιαίτερα χαμηλή οπότε απαιτούνται ειδικές διατάξεις επιτάχυνσης για να μετρηθούν.
- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια: Πρόκειται για ηλεκτρόνια τα οποία ανακλώνται από την επιφάνεια του δείγματος. Η ένταση της ανάκλασης εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του δείγματος με ατομικά βαρύτερα στοιχεία να ανακλούν μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων. Κατά αυτό τον τρόπο παρέχονται πληροφορίες για την κατανομή των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα.
- Χαρακτηριστικές ακτίνες X που παράγει το δείγμα: Όταν η ηλεκτρονιακή δέσμη προσπίπτει στο δείγμα μερικά από τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων του δείγματος απομακρύνονται από τις θέσεις τους. Τα κενά αναπληρώνουν ηλεκτρόνια από ανώτερες ενεργειακά στοιβάδες που αποβάλλουν την πλεονάζουσα ενέργεια τους σε μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το μήκος κύματος αυτής είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο οπότε γίνεται εφικτός ο προσδιορισμός των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα.

Προκειμένου να παραχθεί εικόνα της περιοχής του δείγματος που μελετάμε, η ηλεκτρονιακή δέσμη ξεκινάει από την πάνω αριστερή άκρη του δείγματος και κινείται προς τα δεξιά, σε σταθερού μήκους βήματα. Μόλις φτάσει στην άκρη του, επιστρέφει στην ακριανή αριστερή θέση και μετακινείται ένα βήμα προς τα κάτω. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλη την προς ανάλυση, επιφάνεια του δείγματος. Σε

κάθε βήμα οι αισθητήρες καταγράφουν μια τιμή, η οποία μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα και αντιστοιχίζεται σε ένα εικονοστοιχείο στην εικόνα του H/Y.

Στο SEM, η μεγεθυντική ικανότητα κυμαίνεται σε ένα πολύ μεγάλο εύρος τιμών, με κατώτερη τιμή περίπου 10 φορές μεγέθυνση και ανώτερη, τιμή που φτάνει και 500,000 φορές μεγέθυνση. Στο SEM τα πηνία που λειτουργούν εστιαστικά δεν επηρεάζουν την διακριτική ικανότητα θεωρητικά, καθώς σκοπός τους είναι να εστιάσουν την δέσμη, και όχι να απεικονίσουν το δείγμα. Αν η πηγή ηλεκτρονίων, ήταν ικανή να παράγει ικανοποιητικά λεπτή δέσμη, θεωρητικά δεν θα χρειαζόντουσαν. Ουσιαστικά, η μεγέθυνση εξαρτάται από το λόγο μεγέθους της οθόνης, προς μέγεθος της επιφάνειας που διατρέχει η ακτίνα σε κάθε κύκλο. Αν διατηρήσουμε σταθερή την ανάλυση της οθόνης και μικρύνουμε την επιφάνεια που διατρέχει η ακτίνα, με τον ίδιο αριθμό βημάτων, θα μεγεθυνθεί η εικόνα. Δηλαδή η μεγέθυνση, εξαρτάται από το ρεύμα που παρέχεται στα κατευθυντικά πηνία.

Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης – AAS

Με τον όρο απορρόφηση εννοούμε την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης που έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά ενεργείας απ' τη δέσμη της ακτινοβολίας στην ύλη. Με τον όρο εκπομπή εννοούμε τη διαδικασία κατά την οποία μέρος της εσωτερικής ενεργείας της ύλης μετατρέπεται σε ακτινοβολία. Σε ποσοτικές μελέτες απορρόφησης, μια δέσμη ακτινοβολίας κατευθύνεται σε δείγμα και συγκρίνεται η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας απ' ενός, όταν το δείγμα περιέχει χημικά είδη που απορροφούν και αφετέρου, όταν δεν περιέχει. Η επιλογή του καταλληλότερου μήκους κύματος απορρόφησης γίνεται αφού ληφθέν το φάσμα της προς προσδιορισμό ένωσης και όπου αυτό παρουσιάζει την μέγιστη απορρόφηση και ταυτόχρονα η μοριακή απορροφητικότητα είναι σχεδόν σταθερή. (Τζαμτζής Ν., Πιλάλης, 2005)

Ο ποσοτικός νόμος που ισχύει στις περιπτώσεις αυτές είναι «Ο Νόμος του Lambert - Beer»:

$$-\frac{\log I}{I} = A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Όπου:

A: απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα

T: διαπερατότητα επί τοις εκατό

b: μήκος κυψελίδας

ε: μοριακή απορροφητικότητα

c: η συγκέντρωση

Ο «Νόμος του Lambert - Beer» ισχύει υπό προϋποθέσεις και ανταποκρίνεται ικανοποιητικά για αραιά διαλύματα (πρακτικά για συγκεντρώσεις μικρότερες από 10-2 M), ενώ παρουσιάζει αποκλίσεις σε πολλές περιπτώσεις. Η προετοιμασία των δειγμάτων εξαρτάται από τη φύση τους αλλά και από τη μέθοδο ατμοποίησης όπου το δείγμα πρέπει πρώτα να διαλυθεί στον κατάλληλο διαλύτη. Η ποσοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς. Με την AAS μπορούμε να προσδιορίσουμε 70 περίπου στοιχεία με όριο ανίχνευσης ~0,01 ppm. Σε περίπτωση μικρότερης συγκέντρωσης ενδείκνυται η συμπύκνωση του δείγματος η ακόμη η εκχύλιση κ η παραλαβή των στοιχείων προς μέτρηση με οργανικό διαλύτη. Η μέθοδος της προσθήκης επιτρέπει την ανάλυση δειγμάτων τα οποία παρουσιάζουν παρεμβολές μητρών επηρεάζοντας την κλίση στην καμπύλη αναφοράς. Προστίθεται λοιπόν γνωστή ποσότητα του στοιχείου που πρόκειται να μετρηθεί τόσο στα πρότυπα διαλύματα όσο κ στο άγνωστο δείγμα. Στο σημείο αυτό οφείλουμε να τονίσουμε πως πρέπει να τηρούνται τα παρακάτω:

- Θα πρέπει να ισχύει η γραμμική περιοχή για τη συνολική συγκέντρωση του στοιχείου και μετά την προσθήκη.
- Δε θα πρέπει να υπάρχει αντίδραση.

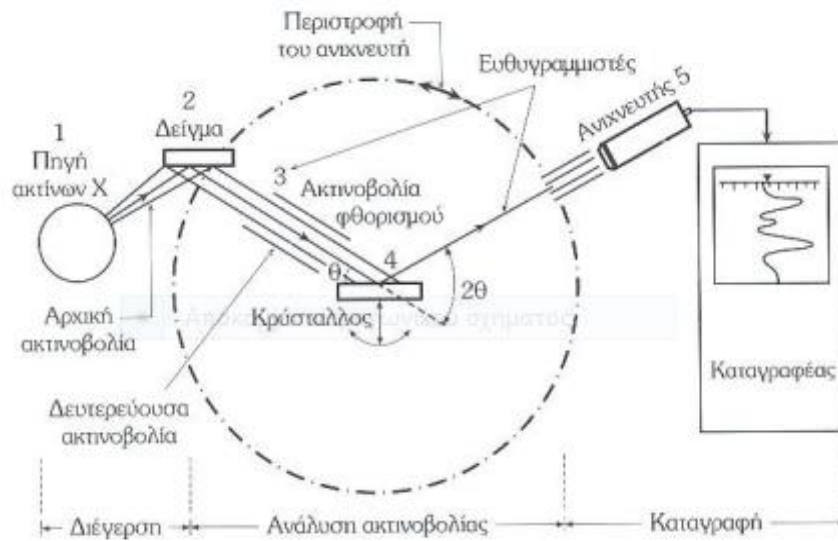
Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Η φασματομετρία ακτίνων-X βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη που παρατηρείται ως φαινόμενο εκπομπής, απορρόφησης, φθορισμού, περίθλασης και σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η περιοχή των ακτίνων X που χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς είναι το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από $\lambda=0,1$ έως 25 \AA και παράγεται από βομβαρδισμό των στοιχείων με ηλεκτρόνια σε υψηλό κενό.

Τα φασματόμετρα αποτελούνται από την πηγή διέγερσης, τη διάταξη περιορισμού της περιοχής μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας, τον αναλυτή (μονοχρωμάτορα), το χώρο τοποθέτησης του δείγματος, τον ανιχνευτή και το σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος. Υπάρχει, ωστόσο και η δυνατότητα λήψης φάσματος ακτίνων-X με όργανα τα οποία διαθέτουν ηλεκτρονικά τμήματα που διακρίνουν μεταξύ των διαφόρων τμημάτων του φάσματος με βάση την ενέργεια και όχι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και δεν απαιτείται «μονοχρωμάτορας» για το διαχωρισμό των διαφόρων φασματικών γραμμών.

Έτσι, τα όργανα ακτίνων-X διακρίνονται σε όργανα διασποράς μήκους κύματος (WD-XRF, Wavelength-Dispersive XRF), τα οποία βασίζονται στην εξίσωση Bragg και διαθέτουν διάταξη (κρύσταλλο) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X, που γίνεται με βάση το διαφορετικό μήκος κύματος των εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών και σε όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF, Energy Dispersive-XRF), όπου οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X διακρίνονται με βάση τη διαφορετική ενέργεια που έχουν κατά τη μέτρησή τους σε διαφορετικά κανάλια ενέργειας και όχι το μήκος κύματός τους. Για ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις ακρίβειας χρησιμοποιούνται κυρίως τα όργανα διασποράς μήκους κύματος.

Η σχηματική διάταξη ενός φασματομέτρου διασποράς μήκους κύματος για την φασματομετρική ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-X (διαδοχικής ανάλυσης) απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1. Τα εξαρτήματα της διάταξης αυτής είναι: η πηγή για την παραγωγή πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων-X, το δείγμα, δύο ευθυγραμμιστές, ένας πριν και ένας μετά τον κρύσταλλο, ο αναλυτής-κρύσταλλος για την ανάλυση της εκπεμπόμενης από το δείγμα δευτερογενούς ακτινοβολίας και ο ανιχνευτής



Σχήμα 2 Σχηματική διάταξη ενός φασματομέτρου ακτίνων-Χ (φασματομέτρο διασποράς μήκους κύματος, WD-XRF διαδοχικής ανάλυσης)

Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-Χ (XRF), πραγματοποιήθηκε για την εύρεση της περιεκτικότητας πλήθους στοιχείων, καθώς και για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων ορισμένων εξ αυτών, με τη μέθοδο σύντηξης.

Ορυκτολογική ανάλυση

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των νικελιούχων λατεριτών πραγματοποιήθηκε με την χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ τύπου BRUKERD8 Focus με τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας:

- Λάμπα Cu-K (Κ είναι η στοιβάδα)
- Ένταση 40mA
- Τάση 40 kV
- Ταχύτητα σάρωσης δέσμης 0.03° /sec
- Γωνιακό εύρος εξέτασης των δοκιμίων μετρούμενο σε γωνία 2θ, ήταν από 5° έως 90°

Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-Χ είναι μια διαδικασία εκπομπής ακτίνων-Χ κάτω από ορισμένες συνθήκες αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη

συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ . Η σχέση μεταξύ της γωνίας θ , του μήκους κύματος λ , των ακτίνων-X αλλά και της διαπλεγματικής απόστασης d δίνεται από τη γνωστή εξίσωση Bragg:

$$n \times \lambda = 2d \times \sin\theta$$

όπου, n η τάξη της περίθλασης.

Η εξίσωση του Bragg είναι μια αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη για να συμβεί περίθλαση από πραγματικούς κρυστάλλους. Καθορίζει πότε θα συμβεί περίθλαση για μοναδιαίες κυψελίδες με άτομα που τοποθετούνται μόνο σε γωνίες της κυψελίδας (William D. Callister, 2008). Ως πηγή ακτινοβολίας ακτίνων-X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η άνοδος αποτελείται από στοιχεία όπως Fe, Cr, Ag, Mo, Co, Cu. Η κάθοδος αποτελείται από νήμα βολφραμίου και η λυχνία είναι λυχνία κενού. Για να είναι μονοχρωματική η ακτινοβολία χρησιμοποιείται φίλτρο το οποίο επιτρέπει τη διέλευση καθορισμένου μήκους κύματος. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από την πηγή ακτίνων-X, τον ανιχνευτή ακτίνων-X και το γωνιόμετρο. Η περιθλασιμετρία ακτίνων-X είναι μια βασική τεχνική ανάλυσης της της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων κυρίως σε μεταλλικά υλικά, η ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού και ο προσδιορισμός τάσεων επιτρέπουν τη χρήση ακτίνων-X. Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων πραγματοποιήθηκε βάσει του προγράμματος ChrystallographicaSearchMach.

Προσδιορισμός άνθρακα και θείου με τη χρήση συσκευής LECO

Για τον προσδιορισμό των περιεχόμενων συστατικών, όπως του άνθρακα, του αζώτου, του οξυγόνου, του θείου και άλλων ανόργανων δειγμάτων (inorganic samples), η πιο διαδεδομένη τεχνική είναι η LECO. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μέσω αυτής μπορούν να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Συνήθως οι δοκιμές LECO γίνονται σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM E1019 (EXOVA).

Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA-DTG)

Η αρχή της μεθόδου της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA-DTG) βασίζεται στην καταγραφή της διαφοράς θερμοκρασίας (ΔT), μεταξύ του προς ανάλυση δείγματος

(Ts) και της ουσίας αναφοράς (Tg), όταν δείγμα και ουσία αναφοράς θερμαίνονται ομοιόμορφα σε μια θερμοπρογραμματισμένη διεργασία κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

Οι κύριες εφαρμογές της διαφορικής θερμικής ανάλυσης είναι:

- Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση
- Μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς ουσιών
- Μελέτη της κινητικής πολλών αντιδράσεων (Λιοδάκης, 2001).

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την χρήση της συσκευής Mettler Toledo 851 και ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων ήταν σταθερός ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) στη θερμοκρασιακή περιοχή $20^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$.