

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ
ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ
ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βέλλιος Ιωάννης

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας – Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



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

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ
ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ
ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βέλλιος Ιωάννης

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας – Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις .../.../....

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής

Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια

Σπύρος Παπαευθυμίου, Αν. Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική διενεργήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών. Η διπλωματική αυτή εκπονήθηκε στο γνωστικό αντικείμενο της Μεταλλουργίας Μη Σιδηρούχων Μετάλλων, με θέμα «επεξεργασία καταλοίπων βωξίτη με υδατικό διάλυμα HCl οξέος σε ήπιες συνθήκες και εν συνέχεια ηλεκτρανάκτηση Σιδήρου» κατά την χρονική περίοδο Μαρτίου – 2021 έως τον Οκτώβριο – 2021.

Η συγκεκριμένη πειραματική εργασία εντάσσεται σε μια ευρύτερη, καινοτόμο ερευνητική προσπάθεια ηλεκτρολυτικής παραγωγής σιδήρου από εναλλακτικές πρώτες ύλες που εξετάζεται στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος SIDERWIN[1]. Σκοπός αυτής της έρευνας είναι η διερεύνηση της αξιοποίησης των Καταλοίπων Βωξίτη που παράγονται κατά την μέθοδο Bayer ως μια εναλλακτική σιδηρούχα πρώτη ύλη για την προαναφερθείσα διεργασία.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Δημήτριο Πάνια για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και την καθοδήγηση του σε όλη την διάρκεια υλοποίησης της παρούσας διπλωματικής. Επιπλέον, θέλω να τον ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, καθώς επίσης και για την ηθική και επιστημονική υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά τις Υποψήφιες Διδάκτορες του εργαστηρίου Μεταλλουργίας, κ.Μπαγάνη Μαρία και κ.Κούτσουπα Σεβαστή για την πολύτιμη βοήθεια και συμβουλές τους, την επιμονή και υπομονή που είχαν στα πλαίσια της έρευνας, των πειραματικών μετρήσεων αλλά και στην διόρθωση και υλοποίηση της παρούσας εργασίας.

Ακόμη, θέλω να εκφράσω θερμές ευχαριστίες σε όλο το προσωπικό του εργαστηρίου Μεταλλουργίας, για την βοήθεια που προσέφεραν με την εξοικείωση στους χώρους του εργαστηρίου αλλά και για το κλίμα συνεργασίας και μάθησης που υπήρχε κατά την διάρκεια της διπλωματικής μου.

Θέλω ακόμη να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας κ. Μιχάλη Βαφεία, τόσο για την βοήθεια του στο πλαίσιο της

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

Διπλωματικής Άσκησης, όσο και για τις πολύτιμες συμβουλές του στο ευρύτερο πλαίσιο της εκμάθησης.

Τέλος, θέλω να ευχαριστώ εγκάρδια τους γονείς μου και τον αδερφό μου Λουκά, που με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια της φοιτητικής μου πορείας. Χάρη σε αυτούς κατάφερα να φτάσω μέχρι εδώ!

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχής αύξηση της παραγωγής οξειδίου του αλουμινίου (αλουμίνας) από βωξίτη με την Μέθοδο Bayer έχει σαν συνέπεια την εκθετική αύξηση των Κατάλοιπων Βωξίτη (Κ.Β.). Από δεδομένα του 2019, τα Κ.Β. έχουν ξεπεράσει τα 4,6Btn και το μεγαλύτερο μέρος αυτών μένει ανεκμετάλλευτο έως σήμερα. Τα κοιτάσματα βωξίτη, αν και πλούσια σε οξείδια του αλουμινίου, περιέχουν εξίσου σημαντικά ποσοστά σιδήρου (Fe). Η αξιοποίηση αυτού του περιεχομένου Fe για παραγωγή μεταλλικού σιδήρου, μπορεί να προσδώσει οικονομική αξία σε αυτό το βιομηχανικό παραπροϊόν και συνεπώς να συνεισφέρει στην μείωση του όγκου των Κ.Β. Μια μέθοδος για την παραγωγή του Fe που βρίσκεται ακόμη υπό διερεύνηση είναι μέσω της ηλεκτρόλυσης. Πρόκειται για μια μέθοδο που, σε αντίθεση με την ανθρακοθερμική αναγωγή, παρουσιάζεται πιο φιλική στο περιβάλλον, με λιγότερες εκπομπές CO₂. Η χρήση Κ.Β. ως εναλλακτική πρώτη ύλη για την ηλεκτρολυτική παραγωγή Fe εμφανίζουν δυσκολίες, μια εκ των οποίων είναι η παρουσία προϊόντων αποπυριτίωσης (Desilication Product, DSP) εντός αυτών. Με τον όρο DSP ορίζεται μια ομάδα στερεών πυριτικών ενώσεων, οι οποίες κατά κύριο λόγο είναι οι φάσεις του κανκρινίτη, του σοδαλίτη, του κατοΐτη κ.α. Οι ενώσεις αυτές δημιουργούνται κατά το στάδιο της χώνευσης ή και νωρίτερα και καλύπτουν τις ενώσεις του Fe που εντοπίζονται εντός του Κ.Β. Με τον τρόπο αυτό, η προσπάθεια ανάκτησης του Fe μέσω της ηλεκτρόλυσης δυσχεραίνει εξαιτίας της παρουσίας αυτών των φάσεων. Η απομάκρυνση των DSP από τα Κ.Β. ενδέχεται να αυξήσει την απόδοση της ηλεκτρολυτικής παραγωγής Fe. Ένας πιθανός τρόπος απομάκρυνσής τους, είναι η χρήση ανόργανου οξέος (HCl) σε ήπιες συνθήκες, μέσω του οποίου θα γίνει εκλεκτική διαλυτοποίηση των φάσεων αυτών. Αν η παραπάνω δράση καταστεί εφικτή, τότε τα Κ.Β. θα εμπλουτιστούν σε ενώσεις του Fe, οι οποίες, επιπλέον, δε θα είναι επιφανειακά αδρανείς. Συνεπώς και η ηλεκτρανακτηση του Fe θα καταστεί πιο εύκολη.

ABSTRACT

The continuous increase in alumina production from bauxite by the Bayer Method has led, as a consequence, to the exponential growth of Bauxite Residues (B.R.). From recent data, the cumulative global stock of B.R. is estimated around 4,6Btn, the greater part of which remains untapped until today. Bauxite deposits are rich in aluminum hydroxides, but include in equally significant concentration iron (Fe) compounds. These compounds make up the most part of the BR and their utilization for the production of metallic Fe can increase profitability and contribute to the reduction of the global BR stock. A new method of Fe production from oxidized Fe compounds that is currently being investigated is by an electrometallurgical process. This is a method that, in contrast to the carbothermic reduction process, appears to be more environmental friendly, producing less CO₂ emissions. The use of B.R. as an alternative raw material for the electrolytic production of Fe, has some difficulties and one of them is the existence of Desilication Product (DSP). DSP is defined as a group of silicate phases, which consists predominantly of cancrinite, sodalite, katoite and others. These compounds are produced during the digestion of bauxite or earlier, in the pretreatment of bauxite prior to the leaching stage. DSP tends to coat the surface of the Fe compounds of B.R. In this way, the effort of recovering Fe through electrolysis becomes difficult because of them. Consequently, removal of the DSP from B.R. may increase the performance of the electrolytic Fe production. A possible way to achieve this is the use of an inorganic acid (HCl) in mild hydrothermal conditions, through which a selective dissolution of these phases could take place. If such action is feasible, then B.R. will be enriched in Fe compounds that, in addition, will not be superficially inactive. Therefore, the production of Fe by electrolysis can be improved.

Πίνακας Περιεχομένων

<i>Πρόλογος - Ευχαριστίες</i>	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ABSTRACT	iv
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	ix
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	xii
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
2. ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΒΩΞΙΤΗ – ΜΙΑ ΠΡΟΚΛΗΣΗ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑΣ	4
2.1. <i>Εισαγωγή</i>	4
2.2. <i>Όγκος παραγωγής κατάλοιπων Βωξίτη</i>	5
2.3. <i>Παραγωγή κατάλοιπων Βωξίτη – Ανάλυση μεθόδου Bayer</i>	6
2.4. <i>Ορυκτολογική σύσταση καταλοίπων βωξίτη</i>	9
2.5. <i>Προϊόντα αποपुरιτίωσης «DSP»</i>	11
2.6. <i>Προοπτικές χρήσεις των καταλοίπων βωξίτη</i>	15
2.7. <i>Απόθεση καταλοίπων βωξίτη</i>	17
3. Εξουδετέρωση Καταλοίπων Βωξίτη	19
3.1. <i>Εισαγωγικές αναφορές</i>	19
3.2. <i>Εξουδετέρωση κατάλοιπου βωξίτη μέσω της χρήσης Ανόργανου Οξέος</i> .21	
3.3. <i>Εναλλακτικές μέθοδοι Εξουδετέρωσης</i>	23
4. Ηλεκτρόλυση Οξειδίων του Σιδήρου σε αλκαλικό περιβάλλον	25
4.1. <i>Εισαγωγή – Χρησιμότητα Fe</i>	25
4.2. <i>Μεταλλουργία Fe – Ιστορική ανασκόπηση</i>	25
4.3. <i>Επιπτώσεις Ανθρακοθερμικών αναγωγών παραγωγής Fe</i>	26
4.4. <i>Εναλλακτικοί οδοί παραγωγής Fe</i>	26

4.5.	<i>Ηλεκτρόλυση οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικά διαλύματα</i>	27
4.6.	<i>Πλεονεκτήματα ηλεκτρόλυσης οξειδίων του Σιδήρου, συγκριτικά με την ανθρακοθερμική αναγωγή.</i>	27
4.7.	<i>Στοιχειομετρική Ανάλυση ηλεκτρόλυσης οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικό διάλυμα</i>	28
4.8.	<i>Απόδοση Faraday</i>	28
4.9.	<i>Τεχνικά προβλήματα ηλεκτρόλυσης οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικό διάλυμα</i>	29
4.10.	<i>Επιπτώσεις της ηλεκτρόλυσης κατά την ύπαρξη φάσεων DSP</i>	30
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		33
5.	<i>Περιγραφή Πειραματικής Πορείας</i>	34
5.1.	<i>Θραύση / Λειοτριβήση</i>	35
5.2.	<i>Χαρακτηρισμός Πρώτης Ύλης</i>	35
5.2.1.	<i>Περίθλαση ακτινών XRD</i>	35
5.2.2.	<i>Χημικός χαρακτηρισμός Πρώτης Ύλης</i>	36
5.2.3.	<i>Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) & ICP OES</i>	37
5.2.4.	<i>Κοκκομετρική Ανάλυση</i>	37
5.3.	<i>Εκχύλιση</i>	38
5.3.1.	<i>Προετοιμασία του πειράματος</i>	38
5.3.2.	<i>Ζύγιση κατάλοιπου βωξίτη και ογκομέτρηση HCl</i>	38
5.3.3.	<i>Περιγραφή Πειραμάτων Εκχύλισης</i>	38
5.3.4.	<i>Προετοιμασία Αντιδραστήρα</i>	39
5.4.	<i>Δειγματοληψίες</i>	40
5.5.	<i>Διήθηση Τελικού διαλύματος</i>	41
5.6.	<i>Ξήρανση του προϊόντος κατάλοιπου βωξίτη</i>	41
5.7.	<i>Ηλεκτρόλυση Υπολείμματος Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη σε αλκαλικό περιβάλλον</i>	41

5.7.1.	Ηλεκτρολύτης.....	41
5.7.2.	Άνοδος, Κάθοδος και Ηλεκτρόδιο Αναφοράς	42
5.7.3.	Πολύμετρο (Data Logger) και Ποτενσιοστάτης	42
5.7.4.	Περιγραφή Πειράματος ηλεκτρόλυσης.....	43
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....		44
6.	Αποτελέσματα Πειραμάτων και Κατεργασιών.....	45
6.1.	Ανάλυση XRD	45
6.2.	Σύσταση Υλικού	47
6.3.	Αποτελέσματα 1 ^{ης} σειράς Πειραμάτων	47
6.3.1.	Αναλύσεις Μεταλλοφόρων Διαλυμάτων σε Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 0,8M)	47
6.3.2.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για Υπολείμματα εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 0,8M)	49
6.3.3.	Αναλύσεις Μεταλλοφόρων Διαλυμάτων σε Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 1M)	52
6.3.4.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 1M)	53
6.3.5.	Αναλύσεις Μεταλλοφόρων Διαλυμάτων σε Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 1.2M)	56
6.3.6.	Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βαρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 1,2M)	
58		
6.4.	Αποτελέσματα 2 ^{ης} σειράς Πειραμάτων	61

6.4.1	Αναλύσεις Μεταλλοφόρων Διαλυμάτων σε Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 1.2M)	61
6.4.2	Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 1,2M)	65
7.	Ηλεκτρόλυση Υπολείμματος Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη σε αλκαλικό περιβάλλον	68
7.1.	Αποτελέσματα πειραμάτων Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο.	68
7.1.1.	Δυναμικό Καθόδου για πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο	68
7.1.2.	Δυναμικό του κελιού για πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο ..	69
7.1.3.	Απόδοσης Ρεύματος για πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο...	70
7.2.	Αποτελέσματα πειραμάτων Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη με πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο	70
7.2.1.	Δυναμικό Καθόδου για πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο	70
7.2.2.	Δυναμικό του κελιού για πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο. .	71
7.2.3.	Απόδοση ρεύματος για πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο.	71
7.3.	Σύγκριση αποτελεσμάτων των Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κατάλοιπων Βωξίτη με προηγούμενο Πείραμα	72
7.3.1.	Δυναμικό Καθόδου για σύγκριση αποτελεσμάτων	72
7.3.2.	Δυναμικό Κελιού για σύγκριση αποτελεσμάτων	73
7.3.3.	Απόδοση Ρεύματος για σύγκριση αποτελεσμάτων	74
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	75
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	77

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1:Ετήσια Παραγωγή ακατέργαστου Σιδήρου σε Mt [3]	3
Εικόνα 2.1:Παραγωγή αλουμίνας ανά χρόνο. [4].....	5
Εικόνα 2.2: Παγκόσμια ετήσια παραγωγή και αθροιστική απόθεση Κ.Β. από το 1900 έως το 2018 [12]	6
Εικόνα 2.3:Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας Bayer [7].....	8
Εικόνα 2.4:Ορυκτολογική ανάλυση των βωξιτικών κατάλοιπων του Αλουμινίου της Ελλάδος μέσω XRD[18].....	10
Εικόνα 2.5: Σύνθεση του Κ.Β.: Ορυκτολογική οπτική[19].....	11
Εικόνα 2.6:Συνολική αναπαράσταση παραγωγής αλουμίνας και Κ.Β. [4]	14
Εικόνα 2.7: ποσοστό ευρεσιτεχνιών Κ.Β. για κάθε κατηγορία που μπορεί να βρει εφαρμογή.[19].....	16
Εικόνα 3.1: Καμπύλες Ικανότητας εξουδετέρωσης οξέος της Pinjarra, ως προς τα Κ.Β., DSP και ασβεστίτη[17]	20
Εικόνα 3.2: Επίδραση της συγκέντρωσης οξέος στο pH των Κ.Β. (συνθήκες: 25 ⁰ C, 24 ώρες χρόνος πειράματος και λόγος υγρού/στερεού: 50)[26].....	22
Εικόνα 3.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του HCl και ο λόγος του υγρού/στερεού στις μεταλλικές φάσεις των Κ.Β. (συνθήκες: 25 ⁰ C, χρόνος, 24h)[26]	23
Εικόνα 4.1: Ηλεκτρόλυση οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικό διάλυμα[46]	28
Εικόνα 4.2: Ορυκτολογική ανάλυση Κατάλοιπου βωξίτη πριν και μετά από πείραμα ηλεκτρόλυσης (24h).....	31
Εικόνα 5.1:Πορεία της πειραματικής διαδικασίας	34
Εικόνα 5.2:Μύλος λειοτρίβησης.....	35
Εικόνα 5.3: Αναλυτική αναπαράσταση συστήματος αντιδραστήρα-πολφού.....	40
Εικόνα 5.4: Τελικό προϊόν εκχύλισης Κ.Β. μετά την ξήρανση	41
Εικόνα 5.5: Διάταξη Ηλεκτρολυτικού κελιού	43
Εικόνα 6.1: Ποσοτική Ανάλυση XRD για Κ.Β.	46

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»

Εικόνα 6.2: Ανάκτηση Πυριτίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 0.8M	49
Εικόνα 6.3: Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για αρχικό Κ.Β. και για Υπόλειμμα εκχύλισης Κ.Β με συγκέντρωση ΗCl 0,8M (πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο)	51
Εικόνα 6.4: Ανάκτηση Πυριτίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1M	53
Εικόνα 6.5: Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για αρχικό Κ.Β. και για Υπόλειμμα εκχύλισης Κ.Β με συγκέντρωση ΗCl 1M (πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο)	55
Εικόνα 6.6: Ανάκτηση Πυριτίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1,2M	57
Εικόνα 6.7: Ανάκτηση Ασβεστίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1,2M	58
Εικόνα 6.8: Ανάκτηση Νατρίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1,2M	58
Εικόνα 6.9: Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για αρχικό Κ.Β. και για Υπόλειμμα εκχύλισης Κ.Β με συγκέντρωση ΗCl 1,2M (πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο)	60
Εικόνα 6.10: Ανάκτηση Αλουμινίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1,2M	63
Εικόνα 6.11: Ανάκτηση Πυριτίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1,2M	63
Εικόνα 6.12: Ανάκτηση Σιδήρου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1,2M	63
Εικόνα 6.13: Ανάκτηση Ασβεστίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1,2M	64
Εικόνα 6.14: Ανάκτηση Νατρίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1,2M	64

Εικόνα 6.15: Ανάκτηση Τιτανίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1,2M	65
Εικόνα 6.16: Ανάκτηση Σκανδίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1,2M	65
Εικόνα 6.17: Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για αρχικό Κ.Β. και για Υπόλειμμα εκχύλισης Κ.Β με συγκέντρωση ΗCl 1,2M (πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο)	67
Εικόνα 7.1: Διάγραμμα Διαφοράς δυναμικού της καθόδου για Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο, συναρτήσει του χρόνου.....	69
Εικόνα 7.2: Διάγραμμα Διαφοράς Δυναμικού του κελιού Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο, συναρτήσει του χρόνου	69
Εικόνα 7.3: Διάγραμμα Διαφοράς δυναμικού της καθόδου Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο, συναρτήσει του χρόνου.....	71
Εικόνα 7.4: Διάγραμμα Διαφοράς Δυναμικού του κελιού Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο, συναρτήσει του χρόνου	71
Εικόνα 7.5: Σύγκριση δυναμικών καθόδων Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κ.Β. με Μη Επεξεργασμένο Κ.Β.....	73
Εικόνα 7.6: Σύγκριση δυναμικών κελιών Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κ.Β. με Μη Επεξεργασμένο Κ.Β.....	74

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1:Κύρια στοιχεία και ορυκτολογική σύσταση Βωξίτη[17].....	9
Πίνακας 4.1: Σύνολο ορυκτών φάσεων Κ.Β. πριν και μετά από πείραμα ηλεκτρόλυσης	32
Πίνακας 5.1: Συνθήκες Πειραμάτων Εκχύλισης σε Κ.Β.....	39
Πίνακας 6.1:Ποσοτικοποίηση Ορυκτών φάσεων αρχικού Κατάλοιπου Βωξίτη.....	45
Πίνακας 6.2: Σύσταση χημικών ενώσεων και στοιχείων του Κ.Β.	47
Πίνακας 6.3: Συγκέντρωση μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 0,8M)	48
Πίνακας 6.4: Ποσοστά Ανάκτησης μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 0,8M)	49
Πίνακας 6.5: Σύνολο Ορυκτών Φάσεων που απαρτίζουν το Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% σε διάλυμα ΗCl 0,8M.....	50
Πίνακας 6.6: Συγκέντρωση μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 1M).....	52
Πίνακας 6.7: Ποσοστό Ανάκτησης μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 1M).....	52
Πίνακας 6.8: Σύνολο Ορυκτών φάσεων Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (1M ΗCl)	54
Πίνακας 6.9: Συγκέντρωση μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 1,2M)	56
Πίνακας 6.10: Ποσοστό Ανάκτησης μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 1,2M).....	57
Πίνακας 6.11: Ποσοτικοποίηση Ορυκτών φάσεων Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (1,2M ΗCl)	59
Πίνακας 6.12: Συγκέντρωση μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 1,2M)	62
Πίνακας 6.13: Ποσοστό Ανάκτησης μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 1,2M).....	62

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»

Πίνακας 6.14: Ποσοτικοποίηση Ορυκτών φάσεων Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο (1,2M HCl) 66

Πίνακας 7.1: Μέσος όρος Απόδοσης ρεύματος ηλεκτρολυτικών πειραμάτων για Υπολείμματα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο, ύστερα από κατεργασία με HCl συγκέντρωσης 1,2M (1^η σειρά Πειραμάτων) 70

Πίνακας 7.2: Μέσος όρος Απόδοσης ρεύματος ηλεκτρολυτικών πειραμάτων για Υπολείμματα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο, ύστερα από κατεργασία με HCl συγκέντρωσης 1,2M (2^η σειρά Πειραμάτων) 72

Πίνακας 7.3: Σύγκριση Αποδόσεων ρεύματος 74

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

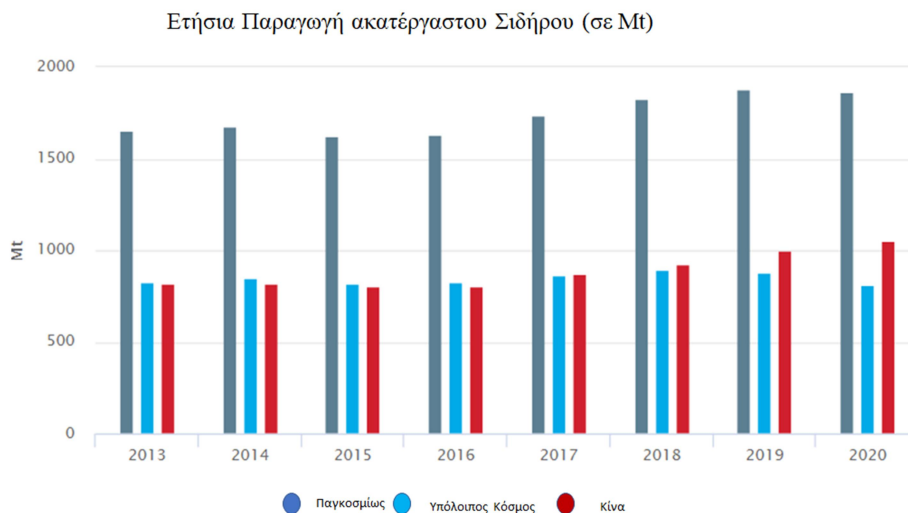
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού που έχει εκκινήσει από το 2^ο μισό του 20^{ου} αιώνα, σε συνδυασμό με την αστικοποίηση, την ανάπτυξη της βιομηχανίας και τον ψηφιακό μετασχηματισμό της οικονομίας, συνηγορούν στην αυξημένη ζήτηση για πρώτες ύλες και μέταλλα σε παγκόσμιο επίπεδο. Παράλληλα, η εξάντληση των πλουσίων αποθεμάτων στο φλοιό της γης, έχει ήδη στρέψει την προσοχή στην ανάπτυξη μεθόδων εκμετάλλευσης χαμηλότερης ποιότητας και εναλλακτικών πρώτων υλών.

Λαμβάνοντας υπόψη τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους παραγωγής μετάλλων, καθώς και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που δημιουργούν, όπως για παράδειγμα η αύξηση των επιπέδων του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα, ή η παραγωγή μεγάλων όγκων αποβλήτων, κρίνεται αναγκαία η αναζήτηση νέων οδών προς αξιοποίηση των πρώτων υλών με στόχο την μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της βιομηχανίας. Μια εναλλακτική μέθοδος θεωρείται η εκμετάλλευση καταλοίπων που παράγονται μέσα από τις υφιστάμενες τεχνολογίες παραγωγής μετάλλων. Μέσω αυτής της οδού μπορούν και αξιοποιούνται κατάλοιπα τα οποία ενδεχομένως μπορούν να αποτελούν πηγή παραγωγής αγαθών τα οποία μέχρι σήμερα μένουν ανεκμετάλλευτα. [2]

Όσα αναφέρθηκαν παραπάνω βρίσκουν άμεση εφαρμογή στο ζήτημα της παγκόσμιας παραγωγής σιδήρου. Συγκεκριμένα, από δεδομένα του 2013, η παγκόσμια παραγωγή Fe κυμαινόταν στους ~1600 Mt/χρόνο, ενώ το 2020, η παγκόσμια παραγωγή Fe ξεπερνούσε τους 1800 Mt/χρόνο. Σε λιγότερο από μια δεκαετία, η παγκόσμια παραγωγή Fe είχε αυξηθεί κατά 200 Mt/χρόνο. Κατά συνέπεια, οι ανάγκες για Fe αυξάνονται διαρκώς. Η εύρεση εναλλακτικών σιδηρούχων πρώτων υλών, μπορούν να συνεισφέρουν στην παραγωγή του συγκεκριμένου μετάλλου [3]. Μια τέτοια πηγή είναι τα Κατάλοιπα Βωξίτη, που είναι το κύριο παραπροϊόν της μεθόδου Bayer για παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνιας από βωξιτικά μεταλλεύματα.

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



Εικόνα 1.1:Ετήσια Παραγωγή ακατέργαστου Σιδήρου σε Mt [3]

Πιο συγκεκριμένα, η αξιοποίηση των κοιτασμάτων Βωξίτη για παραγωγή αλουμίνας (Al_2O_3) καταλήγουν να αποθέτουν μεγάλες ποσότητες παραπροϊόντων, γνωστά και ως Κατάλοιπα Βωξίτη. Τα κατάλοιπα αυτά, είναι συνήθως πλούσια σε Fe αλλά και σε άλλες μεταλλικές αξίες, με ορισμένες εξ αυτών να είναι μεγάλης οικονομικής σημασίας, όπως για παράδειγμα οι σπάνιες γαίες. Στόχος αυτής της έρευνας είναι η αξιοποίηση των Κατάλοιπων Βωξίτη, μέσω των οποίων ενδέχεται να ανακτηθεί μέρος του σιδήρου και των σπάνιων γαιών.

Αναλυτικότερα, η εργασία αυτή χωρίζεται σε δύο σκέλη. Στο πρώτο σκέλος, πραγματοποιούνται πειράματα εκχύλισης στα κατάλοιπα βωξίτη, ενώ στο δεύτερο σκέλος γίνεται ηλεκτρόλυση του στερεού βωξίτη που προέρχεται από την εκχύλιση. Κατά την διάρκεια του πρώτου σκέλους, στόχος της εκχύλισης είναι η απομάκρυνση των φάσεων DSP. Οι φάσεις αυτές, γνωστές και ως προϊόντα αποπυριτίωσης, καλύπτουν τις ενώσεις του Fe, με αποτέλεσμα στο μετέπειτα στάδιο της ηλεκτρόλυσης, να εμποδίζεται η ανάκτηση του Fe εξαιτίας αυτών των φάσεων.

Η καινοτομία της παρούσας έρευνας έγκειται στην προσπάθεια παραγωγής του Fe, όχι μέσω της πυρομεταλλουργικής οδού της ανθρακοθερμικής αναγωγής, αλλά μέσω της ηλεκτροχημικής οδού, με μια ηλεκτρολυτική αναγωγή. Με τον τρόπο αυτό, η ανάκτηση γίνεται με μικρότερο αντίκτυπο στο περιβάλλον, που ενδεχομένως να μπορέσει σε βάθος χρόνου σαν μέθοδος να αντικαταστήσει την μέθοδο της πυρομεταλλουργίας που εφαρμόζεται έως τώρα.

Ως προς την δομή της, η εργασία αυτή χωρίζεται σε δύο τμήματα. Το πρώτο τμήμα αποτελεί το θεωρητικό σκέλος και αποτελείται από τα Κεφάλαια 2,3 και 4. Συγκεκριμένα, στο Κεφάλαιο 2 περιγράφεται ο τρόπος παραγωγής των Καταλοίπων Βωξίτη, οι φάσεις που εντοπίζονται εντός αυτών και η προέλευση τους, καθώς επίσης και οι τρόποι απόθεσης. Στο κεφάλαιο 3, γίνεται αναφορά στις μεθόδους εξουδετέρωσης τους και ποια μέθοδος εφαρμόστηκε στην παρούσα έρευνα. Ακολούθως, στο Κεφάλαιο 4 γίνεται μια ιστορική ανασκόπηση των μεθόδων

παραγωγής μεταλλικού Fe και στην συνέχεια αναφέρονται εναλλακτικοί οδοί παραγωγής Fe, μέσα στις οποίες περιλαμβάνεται και η ηλεκτρόλυση. Τέλος, γίνεται αναφορά στην ηλεκτρόλυση των οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικά διαλύματα, καθώς πρόκειται για την τεχνολογία που εξετάζεται στην παρούσα εργασία.

Το δεύτερο τμήμα της παρούσας αναφοράς αποτελεί το πειραματικό μέρος και αποτελείται από τα Κεφάλαια 5 έως 7. Συγκεκριμένα, στο Κεφάλαιο 5 περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε. Στο Κεφάλαιο 6 αναφέρονται τα αποτελέσματα της εκχύλισης των καταλοίπων βωξίτη με στόχο την εκλεκτική διάλυση του DSP. Στην συνέχεια αυτού του Κεφαλαίου, αναφέρονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης που έλαβαν χώρα. Τέλος, στο Κεφάλαιο 7 αναφέρονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παραπάνω πειραματική εργασία που πραγματοποιήθηκε.

2. ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΒΩΞΙΤΗ – ΜΙΑ ΠΡΟΚΛΗΣΗ

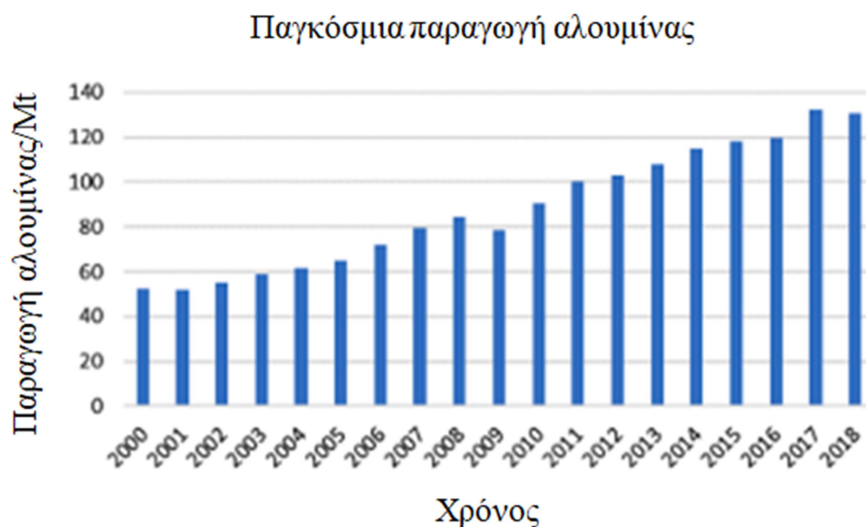
ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

2.1. Εισαγωγή

Το αλουμίνιο είναι ένα από τα σημαντικότερα τεχνολογικά μέταλλα εξαιτίας των ξεχωριστών ιδιοτήτων του. Οι απαιτήσεις της κοινωνίας για αλουμίνιο αυξήθηκαν ραγδαία στο πέρασμα των χρόνων, με αποτέλεσμα, η παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου να αυξάνεται εξίσου.

Η μεταλλουργική αλουμίνα (Al_2O_3), αποτελεί το κύριο συστατικό για την παραγωγή αλουμινίου και παράγεται από την κατεργασία κατάλληλης ποιότητας βωξίτη με την διεργασία Bayer. Η πρόκληση που παρουσιάζει η παραγωγή αλουμίνας με την μέθοδο Bayer είναι ο μεγάλος όγκος καταλοίπων που παράγονται. Πιο συγκεκριμένα, εκτιμάται ότι παράγονται 0,9-1,5t καταλοίπων ανά τόνο Al_2O_3 . Συνεπώς, η μέθοδος αυτή, αν και συμφέρουσα ως προς το κόστος παραγωγής και την υψηλή ποιότητα παραγόμενης μεταλλουργικής Al_2O_3 , παράγει εξίσου μεγάλες ποσότητες απορρίμματος.

Το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 2.1) απεικονίζει την αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής αλουμίνας μέσω της μεθόδου Bayer από το 2000 έως και το 2018. Από το παρακάτω διάγραμμα παρατηρείται η συνεχή αύξηση της παραγωγής αλουμίνας με το πέρασμα του χρόνου. Μια αύξηση που συνεπάγεται και συνεχή αύξηση των Κ.Β.
[4][5]



Εικόνα 2.1: Παραγωγή αλουμίνας ανά χρόνο. [4]

2.2. Όγκος παραγωγής κατάλοιπων Βωξίτη.

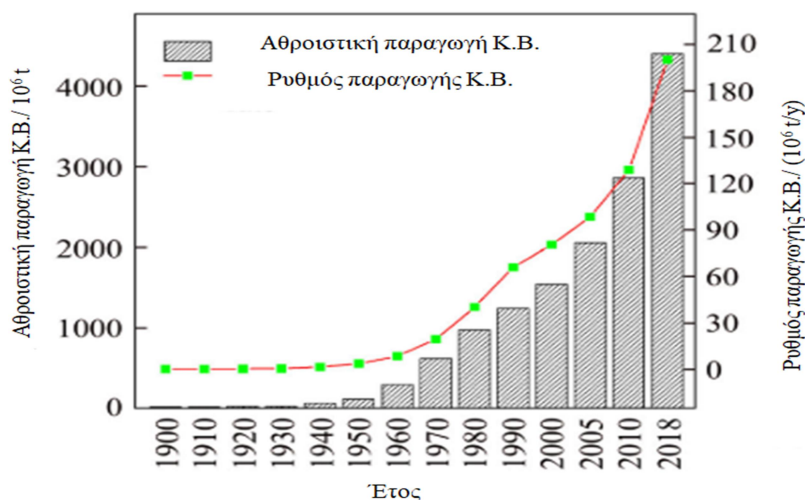
Από τις αρχές της εδραίωσης της, η βιομηχανία του αλουμινίου αναπτύχθηκε ραγδαία. Το 1900, η παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου ήταν 6.800 tpa, δηλαδή περίπου 13.000-14.000 tpa Al_2O_3 ενώ μετά από 40 χρόνια, είχε φτάσει στον 1 Mtpa Al, δηλαδή περίπου στα 1.5-2 Mtpa Al_2O_3 [6]. Εκείνη την περίοδο, είχε υπολογιστεί ότι τα κατάλοιπα βωξίτη (Κ.Β.) ήταν περίπου στα 22 Mtpa.[7]

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας και η βελτίωση των οικονομικών παραγόντων οδήγησε στην βελτίωση και ταυτόχρονη ανάπτυξη των εγκαταστάσεων με αποτέλεσμα, στην δεκαετία του 1980 να παράγεται 1 Mtn Al από εγκαταστάσεις σε Αυστραλία και Βραζιλία, ενώ στην δεκαετία του 1990 να παράγονται περισσότεροι από 1 Mtn Al σε Ισπανία και Ιρλανδία. Αναφορικά με τα Κ.Β. το έτος 1985, είχαν υπολογισθεί ότι είχαν προσεγγίσει το 1 Btn.[7]

Το 2007, τα εκτιμώμενα Κ.Β. είχαν φτάσει τα 2,6 Btn [7], ενώ το 2015, έρευνα έδειξε πως παράγονται ετησίως γύρω στα 150-200 Mtpa [8][9], με συνέπεια, σε βάθος ενός αιώνα να έχουν παραχθεί δισεκατομμύρια τόνοι Κ.Β. που να μένουν ανεκμετάλλευτοι έως και σήμερα.

Δεδομένου ότι για κάθε τόνο Al_2O_3 παράγονται 0,9-1,5tn Κ.Β., δικαιολογείται το γεγονός ότι το έτος 2018, τα παγκόσμια αποθέματα ήταν 3,8 Btn [10] και το 2019, τα παγκόσμια αποθέματα Κ.Β. ξεπερνούσαν τα 4.6 Btn. Στην Εικόνα 2.2 απεικονίζεται η μεταβολή των παραγόμενων βωξιτικών καταλοίπων συναρτήσει του χρόνου. Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα, ο ρυθμός παραγωγής Κ.Β. παρουσιάζει εκθετική αύξηση με το πέρασμα του χρόνου [7][8]. Η συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή των Κ.Β. δεν αναμένεται να επιβραδύνει, ενώ η συστηματική αξιοποίηση τους παραμένει

μια πρόκληση μιας και μόνο το 3% - 10% αυτών επαναχρησιμοποιούνται σήμερα σε άλλες εφαρμογές. [9][10][11].



Εικόνα 2.2: Παγκόσμια ετήσια παραγωγή και αθροιστική απόθεση Κ.Β. από το 1900 έως το 2018 [12]

2.3. Παραγωγή κατάλοιπων Βωξίτη - Ανάλυση μεθόδου Bayer

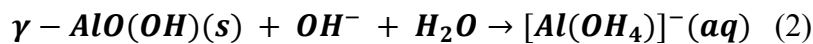
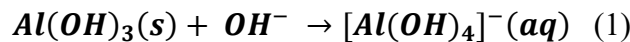
Το 1892 εφαρμόστηκε για πρώτη φορά η μέθοδος Bayer με στόχο την παραγωγή κρυσταλλικής αλουμίνας (Al_2O_3). Η μέθοδος αυτή ανακαλύφθηκε από το Karl Josef Bayer, ο οποίος αρχικά, το έτος 1887 διαπίστωσε πως το υδροξείδιο του αλουμινίου μπορεί να καταβυθιστεί σε κρυσταλλική μορφή από υπέρκορο διάλυμα αργλικού νατρίου ($NaAl(OH)_4$). Λίγο καιρό αργότερα ανακαλύφθηκε πως το διάλυμα αυτό μπορεί να παραχθεί με θέρμανση του βωξίτη υπό πίεση σε διάλυμα καυστικού νατρίου ($NaOH$). [7]

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, τα βωξιτικά κατάλοιπα είναι προϊόν της παραγωγικής διαδικασίας ανάκτησης της αλουμίνας, μέσα από τα βωξιτικά κοιτάσματα. Οι βωξίτες εκμεταλλεύονται με στόχο την παραγωγή αλουμίνας (Al_2O_3). Στην βιομηχανική μέθοδο Bayer ο βωξίτης υπόκειται σε υπό πίεση εκχύλιση με διάλυμα $NaOH$ και κατά το στάδιο της διήθησης, διαχωρίζεται το κυοφορούν μέταλλευμα από την στερεή φάση που απαρτίζει τα Κ.Β. Περιγραφικά, οι βωξίτες είναι ορυκτές πρώτες ύλες, πλούσιες σε αργίλιο (Al) αλλά και σε άλλα οξείδια ή μεταλλικές φάσεις, σε μικρότερες περιεκτικότητες από αυτές της αργίλου. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, στα λατεριτικά αποθέματα βωξίτη, τα οποία απαρτίζουν το 88% των παγκόσμιων αποθεμάτων, και τα καρστικά αποθέματα βωξίτη, τα οποία απαρτίζουν το υπόλοιπο 12% των παγκόσμιων αποθεμάτων.[13]

Κατά την εκμετάλλευση των βωξιτικών κοιτασμάτων, παράγεται αλουμίνα μέσω της υδρομεταλλουργικής μεθόδου Bayer, γνωστή και ως κύκλος της Bayer. Μέσα από αυτήν την διαδικασία, ο βωξίτης θραύεται και λειοτριβείται σε πολύ μικρά κλάσματα της τάξης των $<0,15\text{cm}$ και στην συνέχεια εισέρχεται σε αυτόκλειστα που αντιδρά

κάτω από υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες με την παρουσία του NaOH. Η εκτιμώμενη θερμοκρασία των αυτοκλείστων κυμαίνεται από τους 107-260⁰C [6], ανάλογα με τον τύπο του βωξίτη, ενώ η πίεση του αυτοκλείστου φτάνει και τα 6MPa [14]. Οι τρεις τύποι βωξίτη που εμφανίζονται συχνότερα είναι ο γιββσιτικός, ο βοαιμιατικός και διασπορικός και η δυσκολία διάλυσής τους αυξάνει με την σειρά που αναφέρθηκαν[4]. Αξίζει να σημειωθεί πως η παρουσία του βοαιμίτη και του διάσπορου εντός του βωξίτη, συνεπάγεται προσθήκη CaO κατά τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα στα αυτόκλειστα. Ο λόγος της προσθήκης του CaO είναι επειδή δρα ως καταλύτης και επιταχύνει την όλη αντίδραση της διάλυσης των φάσεων αυτών. Επομένως, επιτυγχάνεται περαιτέρω διάλυση αλουμινίου, καθώς επίσης με την προσθήκη CaO μειώνεται ο λόγος Na₂O/SiO₂. [6][15][16]

Στόχος της μεθόδου Bayer είναι η διάλυση των ορυκτών φάσεων που είναι πλούσιες σε Al, οι οποίες εμπεριέχεται εντός του βωξίτη. Για την επίτευξη αυτού του αποτελέσματος είναι απαραίτητη η ύπαρξη ισχυρά αλκαλικού διαλύματος. Μέσα από το διάλυμα αυτό, και τις προαναφερθέν συνθήκες, παράγεται μεταλλοφόρο διάλυμα που είναι πλούσιο σε [Al(OH)₄]⁻. Οι χημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα συνοψίζονται στις αντιδράσεις (1) και (2).



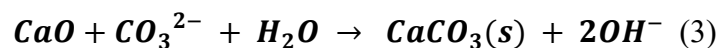
Όπου:

Γιββσίτης = (Al(OH)₃)

Βοαιμίτης = $\gamma - AlO(OH)_{(s)}$

[Al(OH)₄]_(aq)⁻ = υδροξειδία του αλουμινίου [7]

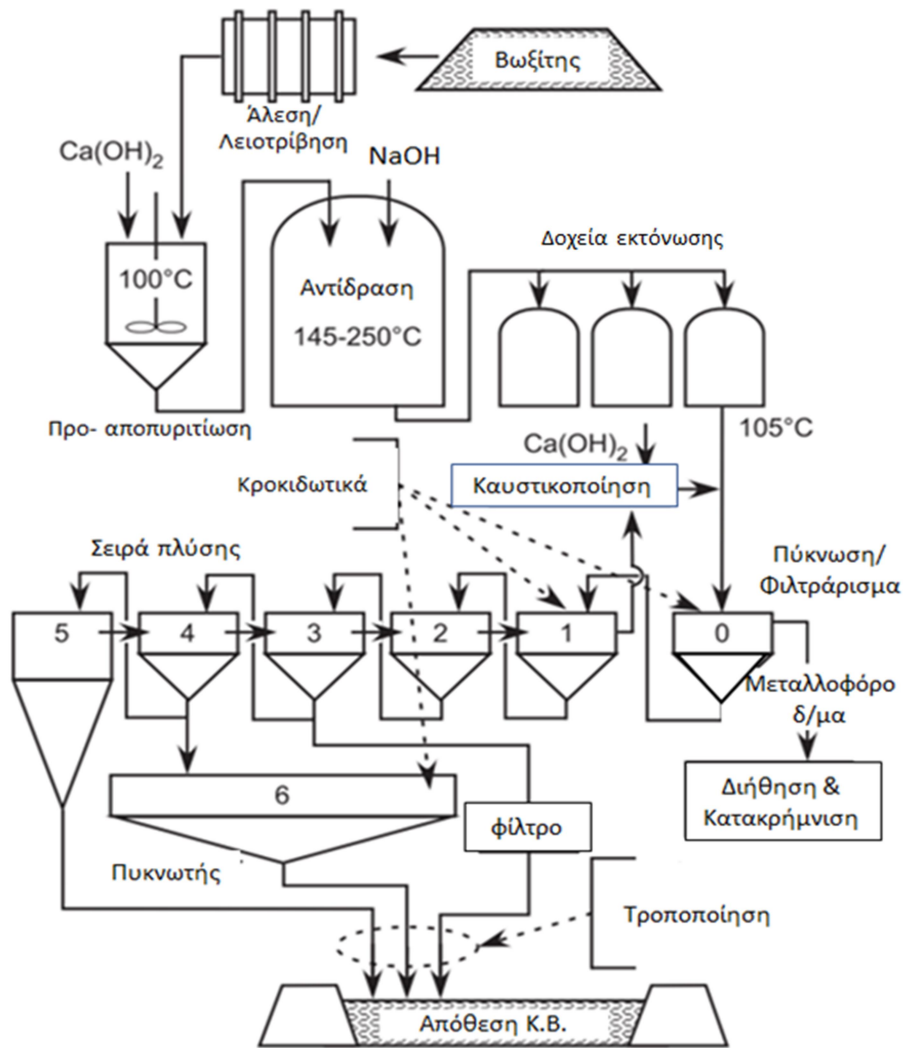
Αφού διαλυθεί το περιεχόμενο αλουμίνιο και περάσει στην υγρή φάση, δηλαδή στο μεταλλοφόρο διάλυμα, λαμβάνει χώρα το στάδιο του διαχωρισμού στερεών/ρευστών. Ο λόγος του διαχωρισμού είναι για να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες φάσεις που εντοπίζονται εντός του βωξίτη, μέσω της καταβύθισης τους εντός του πυκνωτή. Επειδή ο χρόνος καθίζησης είναι αρκετά αργός, με αποτέλεσμα αυτή η διαδικασία να είναι αρκετά χρονοβόρα, χρησιμοποιούνται κροκιδωτικά για την αμεσότητα της διαδικασίας. Ο ρόλος των κροκιδωτικών είναι να συσσωματώνουν τους στερεούς κόκκους, δίνοντάς τους με τον τρόπο αυτό μεγαλύτερη μάζα και άρα να μπορούν να καθιζάνουν πιο γρήγορα. Αξίζει να σημειωθεί επίσης πως κατά την διάρκεια της καθίζησης προστίθεται και μερική ποσότητα ασβέστη προκειμένου να απομακρυνθούν τα όποια ανθρακικά από το υγρό σε μορφή CaCO₃ μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται καυστικοποίηση [17]. Η χημική αυτή δράση περιγράφεται από την εξίσωση (3).



«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»

Αφού γίνει ο διαχωρισμός στερεών/υγρών, το κυοφορούν διάλυμα υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία, προκειμένου να παραχθεί Al_2O_3 . Το στερεό υπόλειμμα είναι προφανές ότι θα έχει εγκλωβίσει ποσότητα του μεταλλοφόρου διαλύματος. Για τον λόγο αυτό, το στερεό υπόκειται σε πλύση κατ' αντιρροή μέσα σε αντιδραστήρες, με στόχο την ανάκτηση του μεγαλύτερου μέρους του $NaOH$ αλλά και του $Al(OH)_4^-$. Με τον τρόπο αυτό, το υγρό εμπλουτίζεται σταδιακά σε Na και Al που είναι εγκλωβισμένα στην στερεή φάση και τελικά επιστρέφει στον πυκνωτή, όπου συναντά το αργλικό διάλυμα μετά την εκχύλιση. Το στερεό μετά την πλύση καταλήγει είτε σε κυκλώνα, είτε σε παχυντή με στόχο την εν συνεχεία απόθεση του. Τέλος, για να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας από το στερεό, διέρχεται μέσα από φιλτρόπρεσσα ώστε να αποτεθεί με την ελάχιστη περιεκτικότητα σε υγρασία. [17]

Στην Εικόνα 2.3 αναπαρίσταται η όλη διαδικασία παραγωγής αλουμίνας, από το 1^ο στάδιο, δηλαδή το στάδιο θραύσης/λειοτριβίσης του βωξίτη, μέχρι και το στάδιο διαχωρισμού των 2 φάσεων.



Εικόνα 2.3:Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας Bayer [7]

2.4. Ορυκτολογική σύσταση καταλοίπων βωξίτη

Τα βωξιτικά κατάλοιπα είναι αποτέλεσμα της διαδικασίας εκμετάλλευσης του Βωξίτη προς παραγωγή αλουμίνας(Al_2O_3). Μια γενική εικόνα των Κ.Β. είναι πως χαρακτηρίζονται σαν μίγματα στερεών διαλυμάτων που κυμαίνονται με αρχική περιεκτικότητα σε στερεά από 20 έως 80% κατά βάρος με μια τυπική σειρά αφθονίας σε στοιχεία όπως $Fe>Si>Ti>Al>Ca>Na$. [17]

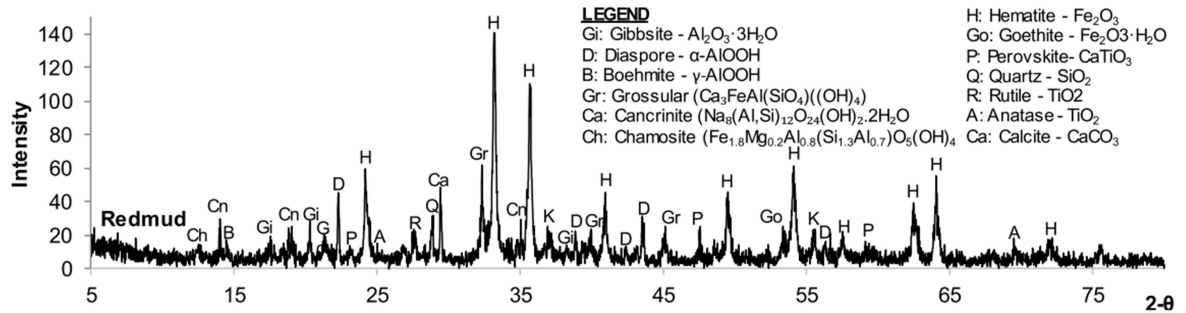
Για να δοθεί η ορυκτολογική σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων, πρέπει αρχικά να δοθεί η ορυκτολογική σύσταση του βωξίτη [17]. Μια τυπική ορυκτολογική σύσταση βωξίτη δίνεται στον Πίνακα 2.1.

Οξειδία	Ελάχιστη Περιεκτικότητα %	Μέση Περιεκτικότητα %	Μέγιστη Περιεκτικότητα %	Κύρια ορυκτολογική φάση	Χημικός τύπος
Al_2O_3	20	26-60	70	Γιββσίτης, Βοαιμίτης	$Al(OH)_3$ $\gamma-AlOOH$
Fe_2O_3	0.5	10-35	65	Γκαιτίτης Αιματίτης	$\alpha-FeOOH$ $\alpha-Fe_2O_3$
TiO_2	0.1	2-4	25	Ανατάσιο Ρουτίλιο Ιλμενίτης	TiO_2 TiO_2 $TiFeO_3$
SiO_2	0.1	4-8	15	Καολινίτης Χαλαζίας	$Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$ SiO_2

Πίνακας 2.1:Κύρια στοιχεία και ορυκτολογική σύσταση Βωξίτη[17]

Οι φάσεις που αποτελούν τα Κ.Β. διακρίνονται δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι φάσεις οι οποίες διακρίνονται και στην αρχική σύσταση του βωξίτη. Είναι δηλαδή οι φάσεις που δεν μπόρεσαν να διαλυθούν κατά το στάδιο εκχύλισης της μεθόδου Bayer. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι φάσεις οι οποίες δημιουργήθηκαν κατά το στάδιο της εκχύλισης. Η Εικόνα 2.4 που ακολουθεί, δείχνει μια τυπική ορυκτολογική σύσταση των καταλοίπων βωξίτη που λήφθηκαν από το Αλουμίνιο της Ελλάδος, μέσω της ανάλυσης του XRD[18]. Η αναγνώριση και η ποσοτικοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων στα Κ.Β. είναι απαραίτητη για την κατανόηση της συνολικής συμπεριφοράς των υπολειμμάτων.

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»

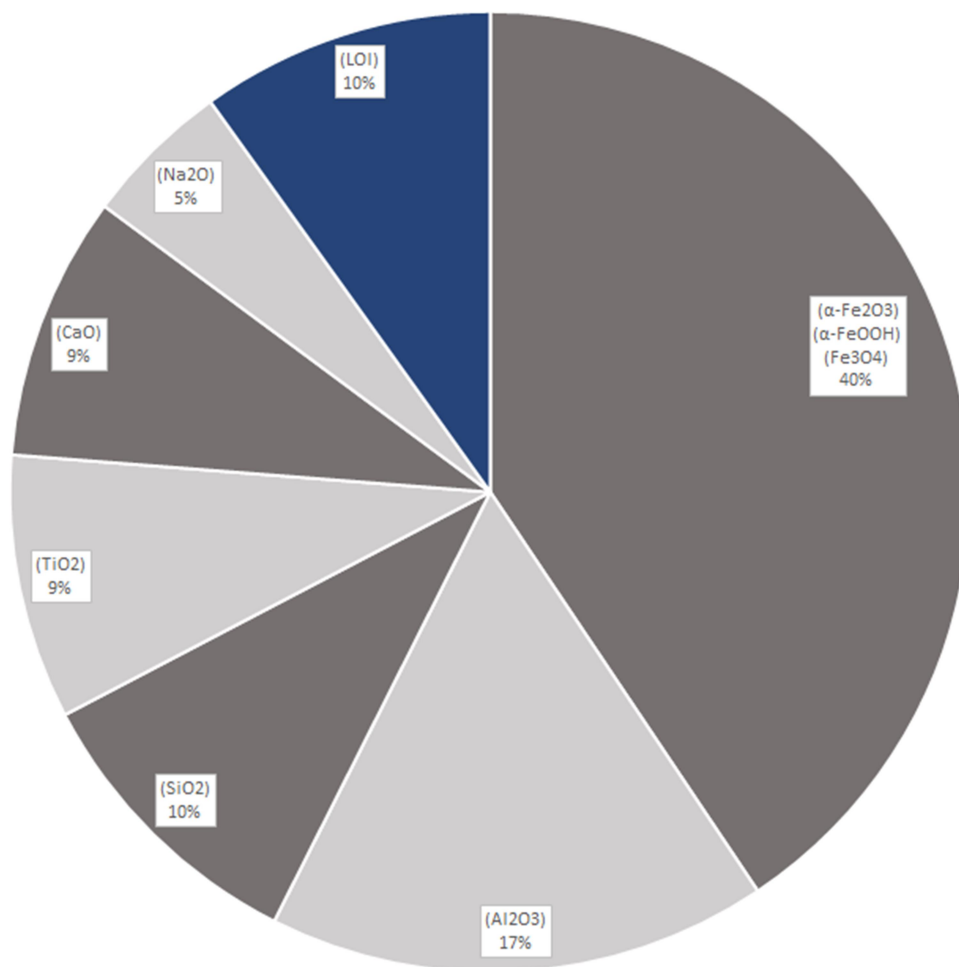


Εικόνα 2.4: Ορυκτολογική ανάλυση των βωξιτικών κατάλοιπων του Αλουμινίου της Ελλάδος μέσω XRD[18]

- Γιββσίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Διάσπορο ($\alpha\text{-AlOOH}$)
- Βοαιμίτης ($\gamma\text{-AlOOH}$)
- Κατοίτης ($\text{Ca}_3\text{FeAl}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_4$)
- Κανκρινίτης ($\text{Na}_8(\text{Al},\text{Si})_{12}\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Χαμοσίτης ($\text{Fe}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{0.8}(\text{Si}_{1.3}\text{Al}_{0.7})\text{O}_5(\text{OH})_4$)
- Αιματίτης (Fe_2O_3)
- Γκαιτίτης ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Περοβσκίτης (CaTiO_3)
- Χαλαζίας (SiO_2)
- Ρουτίλιο (TiO_2)
- Ανατάσης (TiO_2)
- Γυψίτης (CaCO_3)

Εκτός της ορυκτολογικής ανάλυσης, απαραίτητη είναι και η ποσοτική ανάλυση των μεταλλικών αξιών ή των οξειδίων που υπάρχουν εντός του υπολείμματος. Η Εικόνα 2.5 παρουσιάζει όλες τις ενώσεις που υπάρχουν εντός του Κ.Β. και δείχνει αναλυτικά μια μέση τιμή των ποσοστών που συναντώνται μέσα σε αυτά.[19]

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



Εικόνα 2.5: Σύνθεση του Κ.Β.: Ορυκτολογική οπτική[19]

2.5. Προϊόντα αποπυριτίωσης «DSP»

Πέρα από την διαλυτοποίηση του αλουμινίου, λαμβάνουν χώρα και άλλες αντιδράσεις κατά την διάρκεια της χώνευσης. Μια από τις σημαντικότερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι αυτή της διαλυτοποίησης των φιλοπυριτικών και τεκτοπυριτικών αργιλικών ορυκτών φάσεων. Η διάλυση των ορυκτών αυτών φάσεων, καταλήγει στον σχηματισμό $[Al(OH)_4]^-$ και πυριτικών ιόντων στο διάλυμα [7]. Η παρουσία των παραπάνω φάσεων, σε συνδυασμό με το κυοφορούν διάλυμα που είναι πλούσιο σε Na^+ , οδηγεί στον σχηματισμό σοδαλίτη, κανκρινίτη, ένυδρο αργιλικό τριασβέστιο (κατοΐτη και υδρογροσσουλάρια), υδροκαλουμίτη, ασβεστίτη/αραγωνίτη, και ανθρακικό Na. Αυτές οι φάσεις περιέχουν κυρίως Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , OH^- , CO_3^{2-} . Ο σοδαλίτης είναι το πιο συνήθη προϊόν που σχηματίζεται, ενώ ο κανκρινίτης σχηματίζεται με την παρουσίας περίσσειας Ca, CO_3^{2-} , σε αυξημένες θερμοκρασίες χώνευσης που απαιτούνται για την διάλυση του βοεμιτικού και διασπορικού βωξίτη.[17][20]

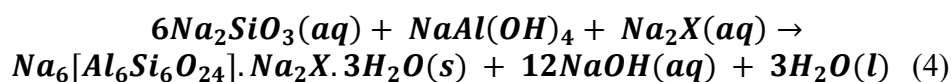
Οι στερεές αργιλοπυριτικές φάσεις, Na-ούχες ή μη, που σχηματίζονται κατά την φάση της αποπυριτίωσης και προ της χώνευσης ονομάζονται προϊόντα αποπυριτίωσης ή εν συντομία DSP (Desilication Products), επειδή απομακρύνουν το Si από το διάλυμα μέσω της ενσωμάτωσης, δηλαδή δημιουργούν νέες ενώσεις με στόχο την καθαρότητα του μεταλλοφόρου διαλύματος [7].

Τα DSP είναι ένας σχηματισμός αλκαλικών στερεών. Ως αλκαλικά στερεά θεωρούνται οι στερεές φάσεις μέσω των οποίων αυξάνεται η αλκαλικότητα, δηλαδή αυξάνεται το pH των Κ.Β. σε πολύ βασικές τιμές. Τα στερεά αλκάλια διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Στις στερεές ορυκτές φάσεις, οι οποίες απαρτίζονται κυρίως από σοδαλίτης, κανκρινίτη, κατοϊτη, ένυδρο αργιλικό τριασβέστιο ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$)
- Στις ευδιάλυτες αλκαλικές ουσίες που εντοπίζονται εντός των Κ.Β., όπως αυτές του NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , όπου αυτές οι ουσίες μπορούν και διαχωρίζονται με έκπλυση με νερό, αλλά μέρος αυτών παραμένει στα κατάλοιπα.

Επομένως, το pH του Κ.Β. ρυθμίζεται από αυτές τις αλκαλικές φάσεις και κυμαίνεται σε τιμές της τάξης 9-13. Αποτέλεσμα αυτού, όσο αυτές οι αλκαλικές φάσεις υπάρχουν εντός των Κ.Β., το pH δεν μπορεί να μειωθεί. Για την μεταβολή του pH χρειάζεται να γίνει εξουδετέρωση ώστε τα ανιόντα αυτά να διαλυθούν πλήρως και να απομακρυνθούν από τα κατάλοιπα. Βάση των παραπάνω, τα DSP δρουν σαν αλκαλικές ουσίες, που εμφανίζονται είτε σε στερεή κατάσταση είτε σε ευδιάλυτη, και μπορούν να μεταβάλλουν το pH τους αναλόγως στις συνθήκες που βρίσκονται [7][21].

Όταν ο στερεός βωξίτης, έρθει σε επαφή με το υγρό Bayer (NaOH), αυξάνεται η συγκέντρωση του πυριτίου στο διάλυμα και καθίσταται υπερκορεσμένο σε σχέση με το προϊόν DSP. Το κύριο προϊόν αποπυριτίωσης για αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα υπό ατμοσφαιρική πίεση αλλά και για αντιδράσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά την χώνευση, είναι αυτό του σοδαλίτη, το οποίο μπορεί και εμφανίζεται σαν ένα ενδιάμεσο άμορφο ίζημα. Η παρακάτω εξίσωση (4) περιγράφει την χώνευση του άμορφου σοδαλίτη που παράγεται από την υγρή φάση του κύκλου Bayer [16]

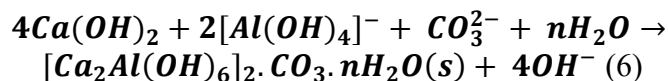
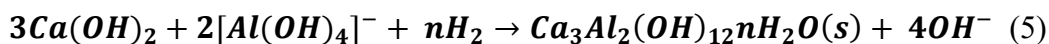


Όπου $\text{X} = \text{SO}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $2\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 2Cl^- , 2OH^- . [16]

Αξίζει να σημειωθεί πως μελέτη που έγινε από τον Khaitan et al, έδειξε πως το DSP αρχίζει να διαλύεται σε τιμές pH, κάτω από 8,7 (8,7-6,7) όπου μπορεί και διαλύεται και ο σοδαλίτης στις τιμές αυτές (8-6 για την ακρίβεια). Ο σοδαλίτης έχει τυποποιηθεί ως κρίσιμο συστατικό του Κ.Β. το οποίο μπορεί αυξάνει την αλκαλικότητα, την αλατότητα αλλά και την περίσσεια σόδας εντός του Κ.Β. [9]

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

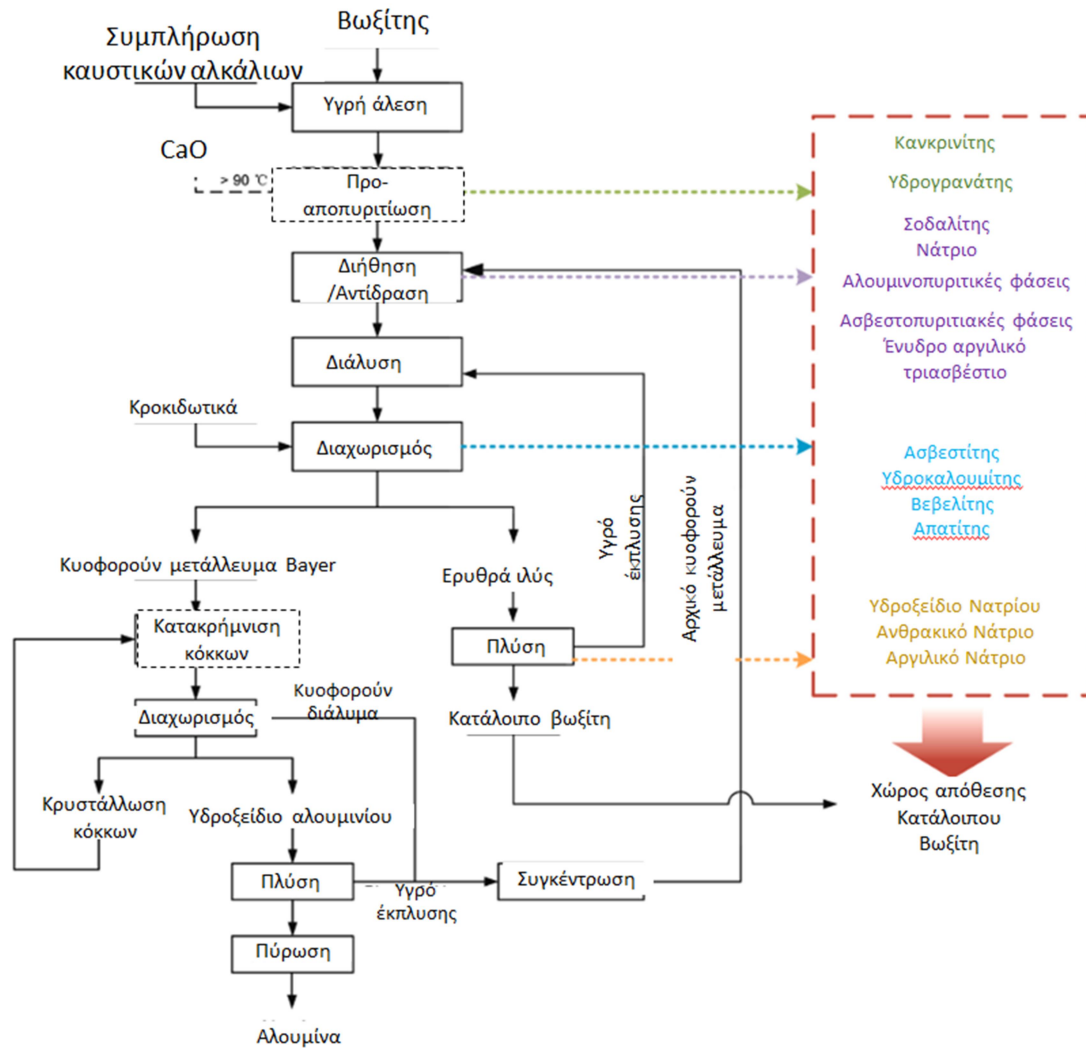
Εκτός των παραπάνω, στην διεργασία της Bayer λαμβάνουν χώρα και μερικές ακόμα αντιδράσεις μεταξύ του προσθετικού (CaO) και του $[Al(OH)_4]^-$. Οι αντιδράσεις αυτές περιγράφονται στις εξισώσεις (5), (6).



Μια εξίσου σημαντική ορυκτή φάση που δημιουργείται είναι αυτή του κανκρινίτη ($Na_6[Al_6Si_6O_{24}] \cdot 2CaCO_3 \cdot 2H_2O$). Για να υφίσταται η μορφή του, απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες με στόχο την διάλυση του βοαιμίτη (220-280⁰C) και του διάσπορου (260⁰C), μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής, καθώς και παρουσία Ca. Ο κανκρινίτης, αποτελεί βασικό συστατικό της χώνευσης, καθώς δημιουργείται μετά από μήνες και σε θερμοκρασίας της τάξης των 145⁰C. Οι υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής συνεισφέρουν στην διάλυση του SiO₂. Επομένως η ωφελιμότητα της ύπαρξης του κανκρινίτη να μην υφίσταται [16].

Στη Εικόνα 2.6 συνοψίζεται η όλη παραγωγική διαδικασία παραγωγής αλουμίνας και Κ.Β. μαζί με όλες τις φάσεις, καθώς και το σημείο που εμφανίζονται αυτές [4].

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



Εικόνα 2.6:Συνολική αναπαράσταση παραγωγής αλουμίνας και Κ.Β. [4]

Η αποπυριτίωση του κυοφορούντος διαλύματος κατά την διεργασία της χώνευσης σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη ώστε να διατηρούνται οι προδιαγραφές για την σωστή ποιότητα αλουμίνας, καθώς διαχωρίζει το κυοφορούν διάλυμα της μεθόδου Bayer από λοιπές ακαθαρσίες. Είναι λογικό επομένως, η διαλυτότητα των DSP να ποικίλει σημαντικά, ανάλογα με τις ακαθαρσίες που εντοπίζονται εντός του διαλύματος, την θερμοκρασία αλλά και τον τύπο DSP που σχηματίζεται[16].

Πρέπει να σημειωθεί πως οι βωξίτες οι οποίοι είναι πλούσιοι σε Si δεν συνιστώνται για την διαδικασία εξαγωγής αλουμίνας μέσω της μεθόδου Bayer, γιατί όλες οι αντιδράσεις αποπυριτίωσης πραγματοποιούνται σχεδόν σε όλη την διεργασία παραγωγής, κάτι το οποίο καθιστά την ανάκτηση Al από τέτοια υλικά αντικοινωνική. Ο σχηματισμός των DSP και αυξάνει της απώλειες σε Na₂O και Al₂O₃ αλλά και επιδεινώνει την απόδοση της χώνευσης της ερυθράς ιλύς. Για τον λόγο αυτό, η διαδικασία της προ-αποπυριτίωσης είναι απαραίτητη εάν ο ακατέργαστος βωξίτης περιέχει μεγάλες ποσότητες πυριτίου, που στην περίπτωση αυτή προστίθεται και το CaO στον πολφό με στόχο την αρχική απομάκρυνση του

πυριτίου. Κατά την διαδικασία αυτή, τα αντιδρώντα συστατικά που περιέχουν πυρίτιο μέσα στον βωξίτη, αντιδρούν με το CaO και παράγουν στερεές φάσεις όπως αυτήν του κανκρινίτη και του κατοϊτη. [4][21][22].

Συγκεκριμένα, οι βωξίτες περιέχουν περίπου 0,1-7% SiO₂ υπό την μορφή ενεργού πυριτίου. Ως ενεργό πυρίτιο ορίζεται η ουσία που σχηματίζεται όταν το πυρίτιο αντιδρά με το οξυγόνο, αλλά ταυτόχρονα μπορεί και αντιδρά με λοιπές μεταλλικές ή ορυκτές φάσεις. Οι βωξίτες με συγκεντρώσεις ενεργού πυριτίου μεγαλύτερες από 6-8% δεν συμφέρουν οικονομικά εξαιτίας της απώλειας του NaOH που υπολογίζεται να είναι περίπου 1tn NaOH ανά τόνο ενεργού πυριτίου λόγω σχηματισμού DSP.[16]

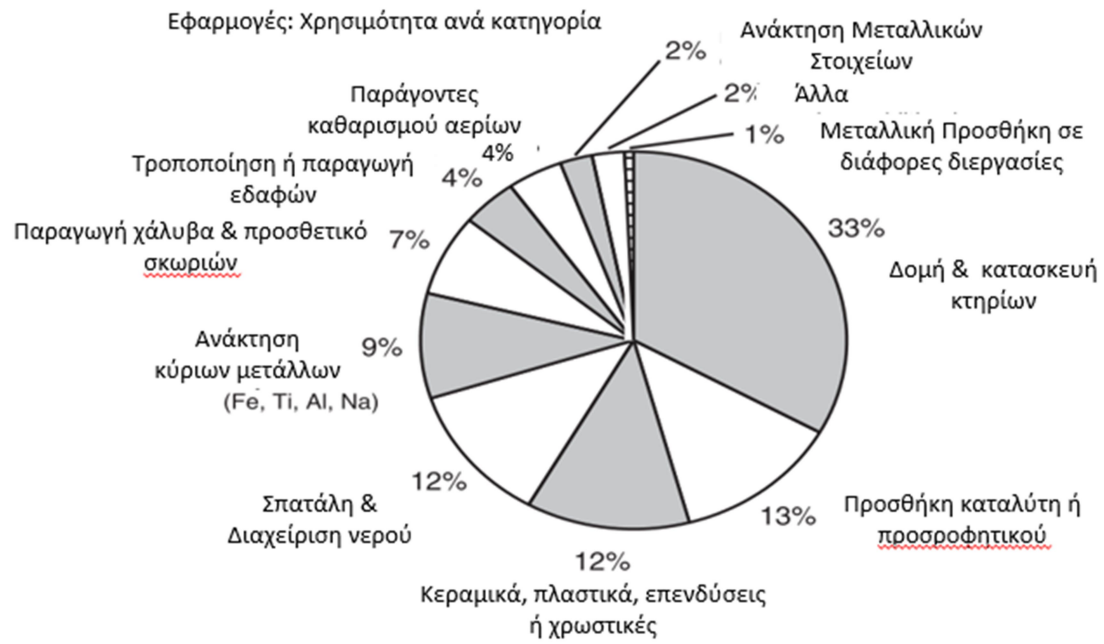
2.6. Προοπτικές χρήσεις των καταλοίπων βωξίτη

Τα βωξιτικά κατάλοιπα, εκτός από την αξιοποίηση τους σαν μεταλλουργικό παραπροϊόν, θα μπορούσαν να βρουν χρήση και σε άλλες εφαρμογές. Βάση των χημικών και φυσικών χαρακτηριστικών τους, αλλά και σε συνδυασμό πως με την αξιοποίηση τους, μπορεί να μειωθεί το κόστος της αγοράς, τα κατάλοιπα βωξίτη, κρίνονται ικανά για:

- ✓ Υλικά κατάλληλα για δομικές κατασκευές. Μπορούν να προστεθούν σε τσιμέντα τύπου Portland, να χρησιμοποιηθούν σαν αδρανές υλικό, να αντικαταστήσουν την άμμο, ακόμη και να κατασκευαστούν τούβλα
- ✓ Καταλύτες ή προσροφητικά συστατικά
- ✓ Κεραμικές κατασκευές, επικαλύψεις, αλλά και εφαρμογή σε πλαστικά και χρωστικές
- ✓ Επεξεργασία υπολειμμάτων και νερού με στόχο την βελτίωση τους. Η εφαρμογή αυτή αποσκοπεί στην ικανότητα των υπολειμμάτων να δεσμεύουν ή να απορροφούν ανεπιθύμητα συστατικά του νερού όπως αρσενικό, φώσφορο κ.α., μέσω διαφόρων μηχανισμών.
- ✓ Αποστράγγιση όξινων ορυκτών και όξινων θεικών εδαφών
- ✓ Μολυσμένα εδάφη. Στην περίπτωση αυτή, στόχος είναι η τροποποίηση των εδαφών προκειμένου να μειωθεί η οξύτητα και να απομακρυνθεί/αποθηκευτεί ο φώσφορος προκειμένου να γίνουν αγρονομικές εφαρμογές.
- ✓ Επεξεργασία αέριων αποβλήτων
- ✓ Γενική τροποποίηση του εδάφους
- ✓ Μεταλλουργικές εφαρμογές[19]

Η παρακάτω Εικόνα 2.7 δείχνει αναλυτικά όλες τις εν δυνάμει χρήσεις που τα κατάλοιπα βωξίτη θα μπορούσαν να είχαν βρει εφαρμογή. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μόνο το 3% - 10% των καταλοίπων βωξίτη αξιοποιούνται σήμερα.

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΓΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



Εικόνα 2.7: ποσοστό ευρεσιτεχνιών Κ.Β. για κάθε κατηγορία που μπορεί να βρει εφαρμογή.[19]

2.7. Απόθεση καταλοίπων βωξίτη

Μέχρι πρότινος, η απόθεση των Κ.Β. σε παγκόσμια κλίμακα δεν χαρακτηριζόταν από ένα ασφαλές πλαίσιο διαχείρισης. Ο μεγάλος όγκος των καταλοίπων, σε συνδυασμό με τους περιβαλλοντικούς κινδύνους που παρουσιάζουν, αποτέλεσαν τους βασικούς παράγοντες για την μελέτη αξιοποίησης. Σε ιδανικές συνθήκες, τα Κ.Β. θα μπορούσαν να είχαν χρησιμοποιηθεί σαν βιομηχανικό παραπροϊόν για άλλες εφαρμογές, ωστόσο οι τρόποι απόθεσης Κ.Β. με μηδενικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο είναι ελάχιστοι και το κόστος διαχείρισης τους πολύ μεγάλο. [20].

Επίσης, λόγω της υψηλής αλκαλικότητας που παρουσιάζουν, $pH \sim 11$, της υψηλής αλατότητας, με ηλεκτρική αγωγιμότητα της τάξης του 1,4-28,4mS/cm, αλλά και υψηλά επίπεδα νατρίου, 8,9-225,8mmol/L Na^+ , που αποτελούν τους κυρίως περιβαλλοντικούς κινδύνους, περιορίζουν την αναζωογόνηση της περιοχής με συνέπεια να εμποδίζουν την ικανότητα των φυτών να απορροφούν νερό, σαν αποτέλεσμα να μην εμφανίζει η εκάστοτε περιοχή την επιθυμητή ανάπτυξη της χλωρίδας και της πανίδας. Οι παραπάνω κίνδυνοι αποτελούν εμπόδιο και στην αξιοποίηση των Κ.Β., αφού κάτω από τέτοιες συνθήκες δεν μπορούν να βρουν εφαρμογή. Για παράδειγμα, τα Κ.Β. αν και πλούσια σε Fe_2O_3 , δεν μπορούν να βρουν εφαρμογή ως υποκατάστατο σε υψικαμίλους στο κομμάτι της πυρομεταλλουργίας για παραγωγή σιδηρομεταλλεύματος εξαιτίας της υψηλής αλκαλικότητας που παρουσιάζουν, με $Na_2O \approx 10\%$, και των μεγάλων ποσοστών $TiO_2 \approx 4-15\%$ [11][17].

Η μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος μπορεί να οδηγήσει και στην πιο ασφαλή απόθεση των απορριμμάτων, αλλά ταυτόχρονα, και στην πιο άμεση αξιοποίηση τους. [9][23][20]

Μέχρι πριν την δεκαετία του 1970, η απόθεση του Κ.Β. γινόταν με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος ήταν απόθεση στην θάλασσα, ενώ ο δεύτερος ήταν απόθεση σε τεχνητές λιμνοθάλασσες. Πιο πρόσφατα, δόθηκε μεγαλύτερη έμφαση στην απόθεση των απορριμμάτων, με αποτέλεσμα τα Κ.Β. να απορρίπτονται με χαμηλότερα ποσοστά υγρασίας, δηλαδή να γίνεται είτε «ξηρή» απόθεση/στοίβαξη, είτε ξηρή απόθεση κέικ. [7]

Συγκεκριμένα, στην ξηρή απόθεση/στοίβαξη, ο πολφός είναι πλούσιος σε στερεά, στην τάξη των 48-55% μέχρι πριν την απόθεση του. Στην περίπτωση αυτή, η απόθεση γίνεται μέσω σωλήνα όπου ο πολφός ρέει με πλάγια μορφή ώστε η απόθεση να γίνεται ομοιόμορφα. Συγκεκριμένα, στόχος είναι ο σχηματισμός μιας γωνίας της τάξης των $2-6^\circ$. Η απόθεση των υπολειμμάτων γίνεται σταδιακά σε λεπτά στρώματα τα οποία αφήνονται να αφυδατωθούν με την βοήθεια του αέρα της ατμόσφαιρας πριν επικαλυφθούν από την επόμενη στρώση. Με τον τρόπο αυτό η πυκνότητα φτάνει τα 62-65% σε στερεά ή και κάποιες φορές το 70%. [24]

Από την άλλη, η ξηρή απόθεση κέικ, αναφέρεται για κατάλοιπα τα οποία έχουν περιεκτικότητα σε στερεά μεγαλύτερη από 65%. Στην περίπτωση αυτή, επειδή το απόρριμμα είναι πλούσιο σε στερεά, η απόθεση του δεν γίνεται με αγωγούς αλλά με μεταφορικές ταινίες ή με φορτηγά οχήματα. Ο τρόπος που επιτυγχάνονται τόσο

χαμηλά ποσοστά υγρασίας είναι μέσω φιλτρόπρεσσας η οποία ασκεί υπό πίεση στο βωξιτικό απόρριμμα της τάξης των 6 bar, με στόχο να ανακτήσει και πάλι το μεταλλοφόρο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε, ή τουλάχιστον την μεγαλύτερη ποσότητα αυτού. Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει μια μεγάλη τάση για εφαρμογή ατμού στο φίλτρο. Κάτι τέτοιο μπορεί να ανακτήσει μεγαλύτερα ποσοστά νατρίου και να θέσει το απόρριμμα με μεγαλύτερη συγκέντρωση στερεών, της τάξης των >75%. [7]

Κατά κύριο λόγο, σήμερα εφαρμόζεται η ξηρή απόθεση κέικ ή η ξηρή στοίβαξη [7]. Όμως, ένα ενδεχόμενο πρόβλημα που μπορούν να παρουσιάσουν αυτές οι 2 μέθοδοι είναι πως κατά την ξήρανση μπορεί να δημιουργηθεί σκόνη, κατά κύριο λόγο Na_2CO_3 στην επιφάνεια της απόθεσης, με συνέπεια αυτού να αποτελεί κίνδυνο για το γύρω περιβάλλον της περιοχής, αφού η σκόνη αυτή μπορεί να μεταφερθεί αρκετά μακριά από το σημείο απόθεσης. Σε μερικές περιπτώσεις το απόρριμμα, καλύπτεται με εδαφικά στρώματα ή με κάποιο άλλο μέσο. [25]. Εκτός του παραπάνω όμως, η απόθεση των Κ.Β. γίνεται σε μορφή πολφού ή σε μορφή πάστας, δηλαδή υλικό με χαμηλή κοκκομετρία, η οποία παρουσιάζει υψηλή αλκαλικότητα, $\text{pH}>11$, καθώς επίσης και υψηλή συγκέντρωση νατρίου, με αποτέλεσμα η υδραυλική αγωγιμότητα να μειώνεται [7][25][26]. Επίσης, τα στερεά σωματίδια που βρίσκονται εντός της ιλύος έχουν μια υψηλή αναλογία σωματιδίων Si-Al. Ο συνδυασμός των χημικών και των φυσικών παραγόντων δημιουργούν σημαντικές δυσκολίες στον χειρισμό, στην απόθεση αλλά και στην αποκατάσταση ή στην επαναχρησιμοποίηση του Κ.Β. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητο να έχει απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος του μεταλλοφόρου διαλύματος που βρίσκεται εντός αυτού, ώστε να μην επηρεάζεται η βλάστηση της περιοχής. [7][25]

Για να μπορέσει να γίνει σωστά η απόθεση των Κ.Β. χωρίς να δημιουργήσει κάποιο πρόβλημα, είτε αυτό ονομάζεται περιβαλλοντικό είτε πρόβλημα στοίβαξης, πρέπει κατά την απόρριψη:

- ✓ Να πραγματοποιείται αποκαυστικοποίηση σε μεγάλη κλίμακα
- ✓ Να γίνονται τροποποιήσεις χαμηλού κόστους
- ✓ Να λαμβάνει χώρα ταχεία αλκαλική εξουδετέρωση
- ✓ Να χρησιμοποιείται απλός εξοπλισμός με ήπιες συνθήκες λειτουργίας
- ✓ Να αποτίθεται μακροπρόθεσμα χωρίς την εμφάνιση αλκαλικής ανάκαμψης
- ✓ Να γίνονται διαδικασίες πράσινης εξουδετέρωσης της καυστικοποίησης χωρίς δευτερογενής κινδύνους ρύπανσης.[27]

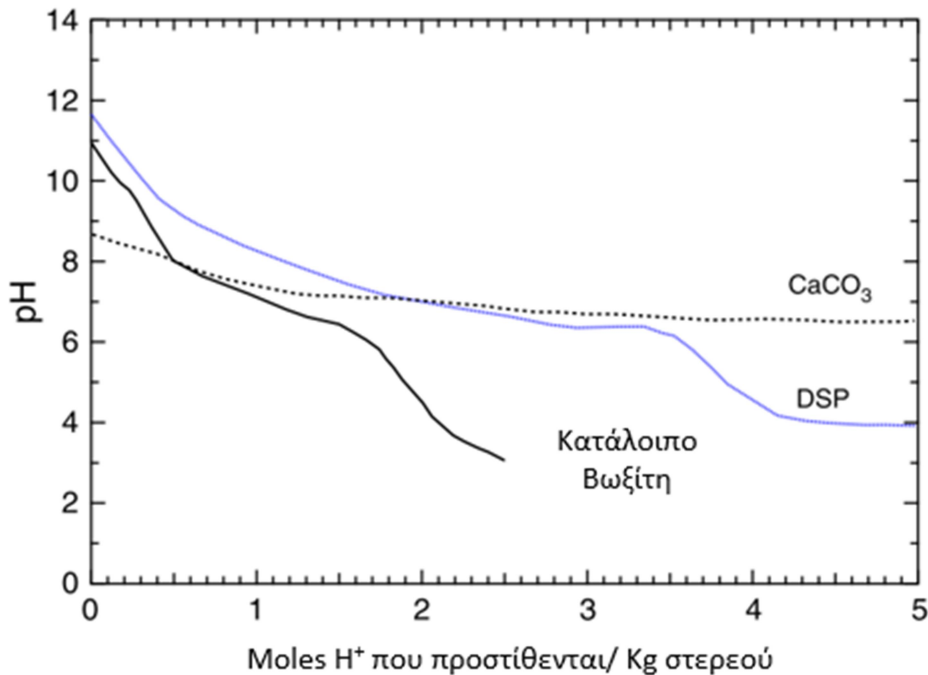
3. Εξουδετέρωση Καταλοίπων Βωξίτη

3.1. Εισαγωγικές αναφορές

Τα Κ.Β. αποτελούν ένα παραπροϊόν που παρουσιάζει υψηλά επίπεδα αλκαλικότητας. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η υψηλή αλκαλικότητα έχει αντίκτυπο στο περιβάλλον. Για την ασφαλή απόθεση και την μετέπειτα σωστή αποκατάσταση, είναι απαραίτητο να μειωθούν η αλκαλικότητα σε τιμές $pH \sim 7$. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, μπορεί να γίνει εξουδετέρωση με χρήση οξέος. Έχει υπολογιστεί σε μερικές περιπτώσεις πως απαιτείται συγκέντρωση οξέος έως και $10M H^+/Kg$ ώστε να μπορέσει να μειωθεί η αλκαλικότητα τους.[28]

Το υψηλό pH, όπως ήδη έχει αναφερθεί, δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως για παράδειγμα την μόλυνση των εδαφών. Για την αποφυγή των οικολογικών επιπτώσεων, χρειάζεται να γίνει επεξεργασία των υπολειμμάτων με στόχο της μείωσης της αλκαλικότητας. Η εξουδετέρωση των Κ.Β. θεωρείται να είναι ένα κρίσιμο βήμα για την μείωση του συνολικού φορτίου της αλκαλικότητας και των διαλυτών ιχνοστοιχείων στο περιβάλλον που αποτίθενται. [29] Με τον τρόπο αυτό πετυχαίνετε ταυτόχρονα μείωση του περιβαλλοντικού στίγματος αλλά και μέθοδος μέσα από την οποία μπορεί να αξιοποιηθεί το Κ.Β. για ανάκτηση μετάλλων.

Μελέτες των Thornber and Binet (1999), αλλά και άλλων, (Fuller et al., 1982; Meecham and Bell, 1977) απέδειξαν ότι τα Κ.Β. έχουν την ικανότητα να εξουδετερώνονται με όξινα διαλύματα. Το ποσό του οξέος που μπορούν εξουδετερώσουν τα Κ.Β. εκφράζεται συναρτήσει της ικανότητας εξουδετέρωσης των οξέων, η οποία μετρά την ποσότητα του οξέος που απαιτείται για την επίτευξη ενός συγκεκριμένου τελικού σημείου $pH[9][17]$. Μια μελέτη που έγινε από το εργοστάσιο της Pinjarra (Alcoa, Δυτική Αυστραλία) παρουσιάζει ένα διάγραμμα (Εικόνα 3.1) με τις καμπύλες ικανότητας εξουδετέρωσης οξέος ως προς τα Κ.Β. το DSP που παράγεται, που πιθανώς να είναι σοδαλίτης, και τον ασβεστίτη. [17]



Εικόνα 3.1: Καμπύλες Ικανότητας εξουδετέρωσης οξέος της Pinjarra, ως προς τα K.B., DSP και ασβεστίτη[17]

Βάση του παραπάνω διαγράμματος (Εικόνα 3.1), προέκυψε ότι η όξινη εξουδετέρωση του K.B. διέπεται από ένα σύνθετο σύνολο αντιδράσεων που εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των στερεών και του υγρού διαλύματος. Σαν συνέπεια αυτού, οι καμπύλες της ικανότητας εξουδετέρωσης οξέων σε K.B. να ταιριάζουν με αυτές του παραπάνω διαγράμματος. [17]

Κατά τους Thornber and Binet (1999), οι διαδοχικές πλύσεις των K.B. με νερό έδειξε ότι η απελευθέρωση των ιόντων Na^+ , σχετίζεται με την αλκαλικότητα του διαλύματος που είχε το K.B. μετά το πλύσιμο. Θεωρείται ότι κύρια πηγή του Na^+ είναι τα DSP, όπου το Na^+ ανταλλάχθηκε με τα κενά που είχαν δημιουργηθεί στα DSP, αν και δεν έχει γίνει καμία αναφορά για τα κατιόντα που ανταλλάχθηκαν ή ποιος μηχανισμός ήταν υπεύθυνος για την ενεργοποίηση της ανταλλαγής. Στόχος ήταν η μείωση της ποσότητας του οξέος που απαιτούνταν για την εξουδετέρωση του υψηλού pH που παρουσιάζεται στα K.B.[17] [26]

Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, παρατηρήθηκε πως το συνολικό βάρος του στερεού υπολείμματος βωξίτη μειώνεται μετά από διαδοχικές πλύσεις με νερό, ενώ το pH και η συγκέντρωση των ιόντων Na^+ , OH^- , CO_3^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ δεν επηρεάστηκε σε μεγάλο βαθμό μέχρι την ολική διάλυση του DSP.[9] Παρόλα αυτά, η έκπλυση με νερό, αν και φθηνή σαν μέθοδος είναι αρκετά χρονοβόρα, αφού απαιτείται συνεχή επαναληψιμότητα και μακροχρόνια έκπλυση, άρα σαν μέθοδος για τα K.B. είναι σχετικά περιορισμένη.[10]

Επίσης, κατά τον Wong (1988), ο οποίος πραγματοποίησε πειράματα διάλυσης του Κ.Β. από την Kwinana (Alcoa, Δυτική Αυστραλία) έδειξε με την βοήθεια του XRD μια φάση που εντοπίστηκε, τον natrodavyne (νατροδαβύνη) ($\text{Na}_5\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2(\text{OH})$), η οποία φάση αποτελεί προϊόν αποπυριτώσης παρόμοιο με αυτό του κανκρινίτη, και παρατηρήθηκε πως η φάση αυτή αρχίζει να εξαφανίζεται όταν τα δείγματα αυτά υποστούν επεξεργασία σε pH χαμηλότερο του 6,3. Αυτό δείχνει πως τα προϊόντα της αποπυριτώσης είναι ευδιάλυτα στο νερό και πρέπει να υποβληθούν σε επεξεργασία με οξέα για να ολοκληρωθεί πλήρως η διάλυση, σύμφωνα με την θεωρία των Thornbet and Binnet (1999) για ανταλλαγή Na^+ από DSP (πιθανώς) σαν πηγή μέσα στο διάλυμα. [17]

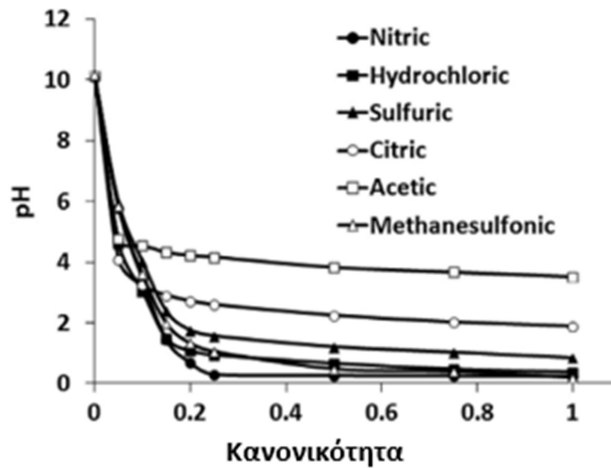
Σε αντίθεση αυτών, πρόσφατη έρευνα των Khaitan et al. (2009) προτείνει την διάλυση των DSP σε pH λίγο χαμηλότερο από 9. Η μεταβλητότητα αυτών των αποτελεσμάτων επιβεβαιώνει την ανάγκη κατανόησης των μηχανισμών και των παραγόντων που είναι υπεύθυνοι για την διάλυση των αλκαλικών στερεών που υπάρχουν σε Κ.Β., και αν κρίνεται αποτελεσματική, πρέπει να επινοηθούν μέτρα εξουδετέρωσης.

Αρκετές έρευνες έδειξαν ότι το pH σε μη επεξεργασμένα υπολείμματα υγρού κυμαίνεται από 9,2-12,8 με μια μέση τιμή στα $11,3 \pm 1,0$. Έτσι, τα Κ.Β. είναι πολύ αλκαλικά, αρκετά επικίνδυνα και δεν μπορούν να υποστηρίξουν την βλάστηση της εκάστοτε περιοχής. Το αλκαλικό pH των Κ.Β. εξουδετερώνεται δύσκολα λόγω της παρουσίας αλκαλικών στερεών (υδροξείδια, ανθρακικά άλατα, αργιλικά άλατα και αργιλοπυριτικά) που σχηματίζονται από την δράση του NaOH στον βωξίτη στις εγκαταστάσεις της μεθόδου Bayer. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται πως η αλκαλικότητα των υπολειμμάτων είναι αρκετά μεγάλη, αρά και δύσκολο να μειωθεί με πλύσιμο με νερό ή άλλα οξέα. Παρόλα αυτά, η αλκαλικότητα πρέπει να μειωθεί στα Κ.Β. γιατί έχει επιπτώσεις κατά την απόθεση τους, την ανάκτηση πρώτων υλών μέσα από αυτές, στην εξουδετέρωση, στον ρυθμό ξήρανσης και σε άλλους πολλούς παράγοντες. [17]

3.2. Εξουδετέρωση κατάλοιπου βωξίτη μέσω της χρήσης Ανόργανου Οξέος

Η εκχύλιση με οξύ μπορεί να θεωρηθεί μια αποτελεσματική μέθοδο για ανάκτηση μετάλλων ή για απομάκρυνση διαφόρων άλλων μεταλλικών φάσεων[10]. Διάφορα πειράματα έχουν διεξαχθεί από τους C.R. Borra et al. σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξέος, και κανονικότητα κάτω του 1N, ώστε να μελετηθεί η επίδραση τους στο pH των Κ.Β. Η Εικόνα 3.2 δείχνει πια είναι ακριβώς η επίδραση των διαφόρων οξέων στο pH των Κ.Β. και πως αυτά μεταβάλλονται με αλλαγή της κανονικότητας τους.[26]

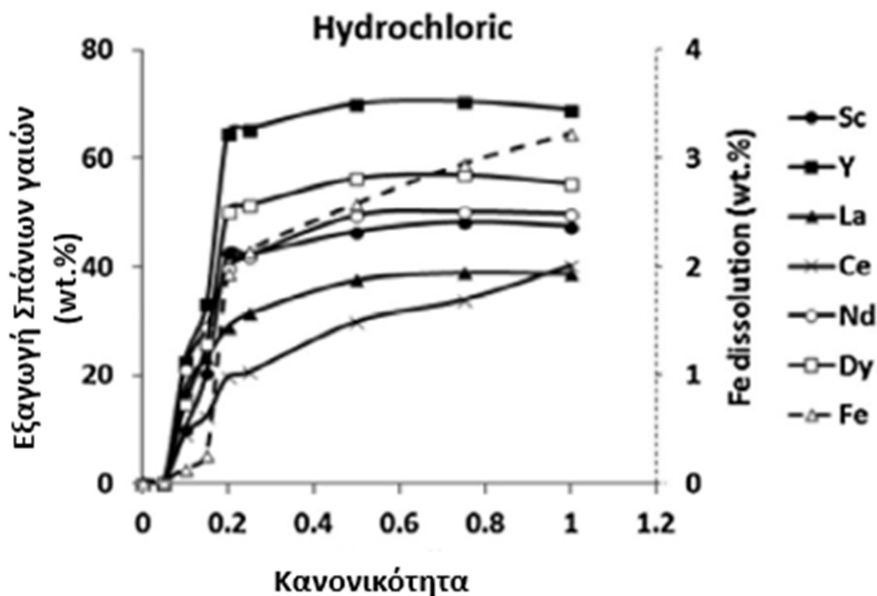
«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



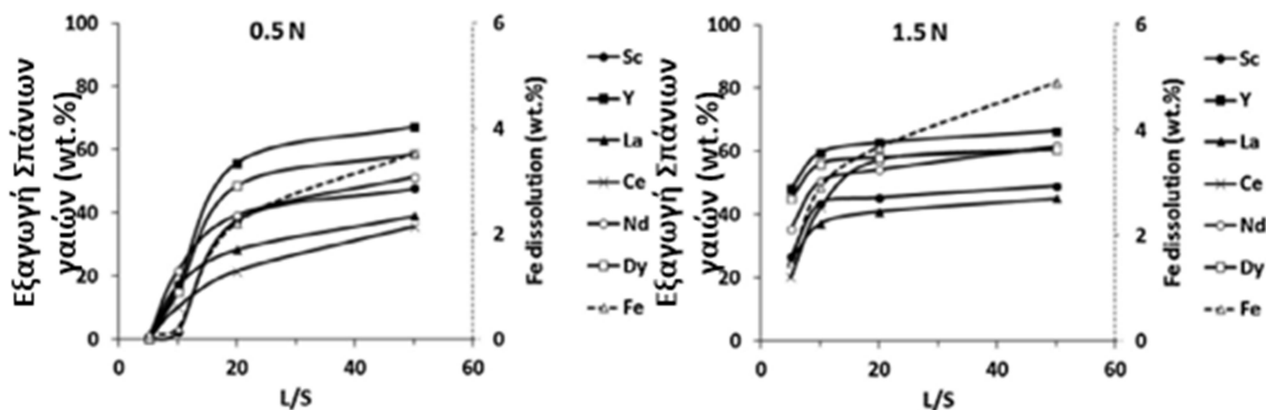
Εικόνα 3.2: Επίδραση της συγκέντρωσης οξέος στο pH των Κ.Β. (συνθήκες: 25⁰C, 24 ώρες χρόνος πειράματος και λόγος υγρού/στερεού: 50)[26]

Ένα από τα οξέα το οποίο δείχνει να έχει μεγάλο ενδιαφέρον ώστε να κριθούν τα Κ.Β. αξιοποιήσιμα για ανάκτηση μετάλλων αλλά και να αποτίθεται με μεγαλύτερη ασφάλεια προς το περιβάλλον είναι το HCl. Η παρουσία του HCl στα Κ.Β. μπορεί να απομακρύνει όλες τις ανεπιθύμητες φάσεις που έχουν δημιουργηθεί με στόχο την ανάκτηση Fe, αλλά μπορεί επίσης να μειώσει το pH τους σε τιμές ουδέτερες, δηλαδή pH~7, ώστε να μπορούν τα αποτίθενται με ασφάλεια. [26]

Στις Εικόνα 3.3 Εικόνα 3.4, απεικονίζεται το πως συμπεριφέρονται οι μεταλλικές φάσεις που περιέχονται στον βωξίτη με παρουσία HCl.



Εικόνα 3.3: Επίδραση της συγκέντρωσης του HCl στην εκχύλιση των διαφόρων μεταλλικών φάσεων που εντοπίζονται στα Κ.Β. (συνθήκες: 25⁰C, χρόνος, 24h) [26]



Εικόνα 3.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του HCl και ο λόγος του υγρού/στερεού στις μεταλλικές φάσεις των Κ.Β. (συνθήκες: 25⁰C, χρόνος, 24h)[26]

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται πως ο Fe αποτελεί ένα μέταλλο που μπορεί να διαλυθεί εύκολα με την παρουσία του HCl. Παρατηρώντας όμως τις Εικόνα 3.3 Εικόνα 3.4, για μια κανονικότητα της τάξης του 1N, και για λόγο υγρού/στερεού = 40%, ο Fe διαλύεται περίπου το ίδιο με τις υπόλοιπες μεταλλικές αξίες. Αυτό που συμπεραίνεται είναι πως όσο αυξάνει η συγκέντρωση του HCl, αυξάνεται και η διάλυση του Fe μέσα στο διάλυμα. Άρα αναζητείται να βρεθεί μια βέλτιστη συνθήκη ώστε να μπορέσουν να διαλυθούν οι υπόλοιπες φάσεις που εντοπίζονται εντός του Κ.Β. εκτός του σιδήρου ώστε να μπορέσει να ανακτηθεί στην συνέχεια. [26]

Ένα από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το HCl είναι πως μπορεί και διαλύει εύκολα, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, τις περισσότερες μεταλλικές φάσεις, και κυρίως αυτές του Na, και του Ca. Σε έντονες όμως συνθήκες μπορεί και διαλύει και μεγάλες ποσότητες Fe, κάτι το οποίο δεν είναι επιθυμητό [26].

3.3. Εναλλακτικές μέθοδοι Εξουδετέρωσης

Για την εξουδετέρωση των Κ.Β. έχουν γίνει πολλές μελέτες. Διάφορες τεχνικές έχουν εφαρμοστεί με στόχο την μείωση της αλκαλικότητας των Κ.Β. αν και μέχρι πρότινος αυτές που έχουν εφαρμοστεί σε μεγαλύτερο βαθμό είναι οι ακόλουθες:

1. Εξουδετέρωση με CO₂ και SO₂ σε αέρια μορφή, των οποίων οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης βασίζονται στην διάχυση των αερίων μέσα στο διάλυμα, και σαν μέθοδος προσδιορίζει κυρίως την αλκαλικότητα παρά της διαλυτότητα.[17] [23]
2. Εξουδετέρωση με θαλασσινό νερό, η οποία συνεπάγεται την προσθήκη περίσσειας θαλασσινού νερού, έως και 20 φορές τον όγκο του πολφού, με στόχο να καθιζάνει τα διαλυτά υδροξείδια και ανθρακικά άλατα ως αδιάλυτα υδροξείδια, αν και σαν μέθοδο είναι διαθέσιμη μόνο σε περιοχές κοντά σε ωκεάνια ύδατα ώστε τα υπολείμματα να απορρίπτονται πίσω στον ωκεανό[28][23]. Όταν προστίθεται θαλασσινό νερό στα κατάλοιπα, μειώνετε

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»

η συγκέντρωση των OH^- και $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ στο διάλυμα εξαιτίας της κατακρήμνισης του Βρουχίτη ($\text{Mg}_3(\text{OH})_6$), ασβεστίτη/αραγωνίτη (CaCO_3), υδροταλκίτη ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), αλουμινοδροασβεστίτης ($\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), υδροκαλυμίτης ($\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\cdot \text{CO}_3$), πυροαουρίτης (pyroaurite) ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, μεταξύ άλλων[17].

3. Εξουδετέρωση με Γύψο, αν και σαν μέθοδος έχει χαμηλή απόδοση εξουδετέρωσης λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του στο νερό[23]. Σαν μέθοδος μειώνει το pH των Κ.Β. κατακρημνίζοντας επιπλέον OH^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, και CO_3^{2-} ως $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ένυδρο αργλικό τριασβέστιο, υδροκαλυμίτης, CaCO_3 [17].

4. Ηλεκτρόλυση Οξειδίων του Σιδήρου σε αλκαλικό περιβάλλον

4.1. Εισαγωγή – Χρησιμότητα Fe

Ο σίδηρος (Fe) είναι το 4^ο στοιχείο σε αφθονία στον στερεό φλοιό της γης. Εξαιτίας του χαμηλού κόστους παραγωγής του και των φυσικών και μηχανικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζει, μπορεί και βρίσκει χρήση σε πολλές εφαρμογές. Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στον κατασκευαστικό τομέα, ως δομικό υλικό, αλλά χρησιμοποιείται επίσης στον τομέα της βιομηχανίας είτε ως κατασκευαστικό υλικό, είτε ως κύριο υλικό στην μηχανολογία, καθώς επίσης και σε άλλες εφαρμογές, όπως στον κλάδο των μεταφορών και στον κλάδο της ναυπηγικής. [30][31].

4.2. Μεταλλουργία Fe – Ιστορική ανασκόπηση

Μέχρι το ~1700, η παραγωγή του χυτοσιδήρου και του χάλυβα ήταν περιορισμένη. Όμως, με την συνεχή βελτίωση των εγκαταστάσεων της χαλυβουργίας, όπως για παράδειγμα την υψικάμινο, η παραγωγή του χυτοσιδήρου άρχισε να αυξάνεται. Έτσι, το 1856, εφαρμόστηκε για πρώτη φορά η μέθοδος Bessemer, μέσα από την οποία μπορούσε να μετατραπεί ο χυτοσίδηρος σε χάλυβα, ενώ το 1857, εμφανίστηκε μια νέα μέθοδος παραγωγή χάλυβα μέσα από υγρό χυτοσίδηρο, η μέθοδος έμφλογης καμίνου (Open Hearth Process), που εφευρέθηκε από τους Siemens-Martins.[31],[32],[33]

Το 1900, ο Heroult εφεύρε μια νέο μέθοδο παραγωγής χάλυβα με ηλεκτρικό τόξο συνεχούς ρεύματος στην Γαλλία, βασιζόμενος στην ιδέα του Siemens πάνω στην μέθοδο αυτή, και το 1906 εφαρμόστηκε στην ΗΠΑ. Αργότερα, το 1920, άρχισε να χρησιμοποιείται εναλλασσόμενο ρεύμα σε ηλεκτρικές καμίνους τόξου, με στόχο την αύξηση της παραγωγής, μέθοδος η οποία εφαρμόζεται έως και σήμερα. [31][32][33]

Αυτό που μπορεί να παρατηρηθεί είναι πως οι μετατροπές και εξελίξεις της χαλυβουργίας, γίνονταν κατά κύριο λόγο για μεγαλύτερες αποδόσεις παραγωγής χάλυβα, δηλαδή οι νέοι μέθοδοι που εφαρμόζονταν υπερτερούσαν τεχνικά, και κατά συνέπεια και οικονομικά. Σήμερα, έχει επιτευχθεί η παραγωγή χάλυβα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο τήξης του χάλυβα. Δηλαδή εφαρμόζονται μέθοδοι άμεσης αναγωγής στις οποίες οι χημικές δράσεις αναγωγής του Fe γίνονται σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο τήξης του μεταλλεύματος, δηλαδή σε θερμοκρασίες της τάξης των 1000-1100°C και το φρύγμα που παράγεται μπορεί και βρίσκεται σε στερεή κατάσταση εξίσου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η παραγωγή Fe, χωρίς την ύπαρξη άλλων στοιχείων, εντός αυτού, αφού στοιχεία όπως Si, Mn, Cr κλπ μπορούν και ανάγονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτήν της αναγωγής του Fe, άρα το προϊόν να μην μολύνεται από αυτές τις φάσεις. [31]

4.3. Επιπτώσεις Ανθρακοθερμικών αναγωγών παραγωγής Fe

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που παρουσιάζουν οι μέθοδοι ανθρακοθερμικής αναγωγής, όπως οι παραπάνω, είναι το υψηλό κόστος παραγωγής και η τα υψηλά επίπεδα εκπομπών CO₂. Ο χάλυβας, είναι ένα κράμα Fe-C, το οποίο παράγεται σε υψηλές θερμοκρασίες και διαχωρίζεται από την σκωρία, η οποία αποτελεί ανεπιθύμητο προϊόν. Σαν μέθοδος θεωρείται πολύ αποδοτική γιατί μπορεί και γίνεται καλός διαχωρισμός του χάλυβα από τις λοιπές μεταλλικές φάσεις.

Το κύριο μειονέκτημα της όμως είναι πως χρησιμοποιείται άνθρακας (C) ως αναγωγικό μέσο. Η χρήση του άνθρακα οδηγεί στην παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου CO₂ και CO [11].

Αν και έχουν γίνει προσπάθειες για μείωση των αέριων ρύπων, οι εκπομπές του CO₂ συνεχίζουν να αυξάνονται, με αποτέλεσμα το 2015, η βιομηχανία του χάλυβα να συμβάλει στο 6% των παγκόσμιων εκπομπών CO₂, καθιστώντας την μια από τους μεγαλύτερους παραγωγούς CO₂ σε παγκόσμια κλίμακα. [34]. Συγκεκριμένα, από δεδομένα του 2017-2018, η παγκόσμια παραγωγή χάλυβα ευθύνεται για εκπομπές άνω των 2 δισεκατομμυρίων τόνων ανά τον χρόνο σε CO₂. [3][35][36][37][38]

4.4. Εναλλακτικοί οδοί παραγωγής Fe

Για να καταστεί η παραγωγή Fe πιο φιλική προς το περιβάλλον, ερευνώνται νέοι τρόποι παραγωγής. Κύριος στόχος, είναι η αποφυγή χρήση C ή η ελαχιστοποίηση του, συγκριτικά με τις υπάρχουσες μεθόδους. Το Ευρωπαϊκό Ινστιτούτο Χαλυβουργίας (European Steel Association) κατηγοριοποιεί τις μεθόδους για μείωση των αέριων ρύπων του CO₂ σε:

1. Μεθόδους για αξιοποίηση των οξειδίων του Άνθρακα, όπου περιλαμβάνεται η χρήση και η αποθήκευση και του CO₂ και το CO, με μικρές αλλαγές ως προς την τωρινή παραγωγή χάλυβα[3],[34],[39],
2. Άμεση αποφυγή του Άνθρακα, μέσω της οποίας οδού, αλλάζει ο τρόπος παραγωγής του Fe. Διακρίνονται οι ακόλουθες μέθοδοι:
 - i) Αναγωγή με χρήση H₂. Με αυτήν την μέθοδο αποφεύγεται πλήρως ο C, καθώς από την αναγωγή των οξειδίων του Fe με H₂ παράγεται H₂O.[34],[39]
 - ii) Αναγωγή με ηλεκτρόλυση, όπου η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου, γίνεται χρησιμοποιώντας ηλεκτρικό ρεύμα.[34],[39],[11],[36]

Η παρούσα εργασία τοποθετείται στο πεδίο της παραγωγής Fe μέσω της ηλεκτρόλυσης. Στην συνέχεια θα αναλυθεί περαιτέρω η ηλεκτρόλυση των οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικό περιβάλλον και σε χαμηλές θερμοκρασίες, μια μέθοδο που βασίζεται στο πρόγραμμα SIDERWIN και στην μελέτη που έχει διεξαχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και στοχεύει στην αξιοποίηση των Κ.Β. ως εναλλακτική πηγή Fe. [11]

4.5. Ηλεκτρόλυση οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικά διαλύματα

Μια νέα μέθοδος για την παραγωγή Fe, η οποία βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση, είναι μέσω της ηλεκτρόλυσης των οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικό περιβάλλον. Η έρευνα αυτή βασίστηκε στο πρόγραμμα ULCOS (Ultra Low CO₂ in Steelmaking) το οποίο στόχευε στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του C από την παραγωγή χάλυβα. Η ηλεκτρολυτική παραγωγή Fe σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον, χρησιμοποιώντας NaOH σε χαμηλές θερμοκρασίες της τάξης των 110⁰C, αποτελούσε μέρος της έρευνας του προγράμματος ULCOWIN, το οποίο αποτέλεσε συνέχεια του προγράμματος ULCOS ως εναλλακτική δίοδος παραγωγής Fe. Η διαδικασία αυτή έλαβε χώρα σε εργαστηριακή κλίμακα.[11],[40]

Το 2018 ξεκίνησε το ερευνητικό πρόγραμμα SIDERWIN με σκοπό την μετάβαση της διεργασίας από καθαρά οξείδια σε πιλοτική κλίμακα αλλά και την εξερεύνηση εναλλακτικών πρώτων υλών. Το πρόγραμμα αυτό στοχεύει στην ανάκτηση σιδήρου και με ελάχιστο/μηδενικό αντίκτυπο προς το περιβάλλον[41]. Το εργαστήριο Μεταλλουργίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου συμμετέχει σε αυτήν την καινοτόμο ερευνητική προσπάθεια με στόχο την ηλεκτρολυτική παραγωγή Fe από K.B. Ως τώρα έχει επιτευχθεί εργαστηριακά απόδοση Faraday ίση με 71.58% σε θερμοκρασία 130⁰C, για ανάκτηση Fe από Fe₂O₃[11]. Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό, πως εκτιμάτε ότι η μάζα του σιδήρου που εμπεριέχεται εντός των K.B. ξεπερνάει τα 12 Mt/χρόνο παγκοσμίως. [42]

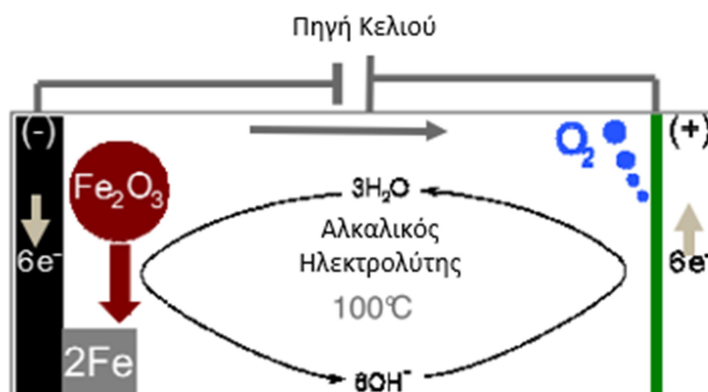
Παρόμοια πειράματα έχουν λάβει χώρα για ανάκτηση Fe με ηλεκτρόλυση καθαρού μεταλλεύματος Fe₂O₃. Στην περίπτωση των μεταλλευμάτων αιματίτη, οι συνθήκες ηλεκτρόλυσης είναι παρόμοιες με αυτές που εφαρμόζονται στα K.B. Μόνη διαφορά είναι η ένταση του ρεύματος. Στην περίπτωση του K.B., η βέλτιστη πυκνότητα του ρεύματος υπολογίστηκε ίση με 138,88 A/m², ενώ στην περίπτωση του αιματίτη η βέλτιστη πυκνότητα του ρεύματος για τα πειράματα ηλεκτρόλυσης φαίνεται να είναι ίση με 1100 A/m², περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από αυτήν που εφαρμόζεται στα K.B. Τα αποτελέσματα ως προς την ανάκτηση Fe μέσα από τις προαναφερθείσες πρώτες ύλες, και με τις συνθήκες που αναφέρθηκαν, είναι πως στην περίπτωση του καθαρού μεταλλεύματος αιματίτη πετυχαίνονται υψηλές αποδόσεις Faraday, που φτάνουν έως και το 95%, σε θερμοκρασία 110⁰C, ενώ στα K.B. η μέγιστη απόδοση μπορεί να φτάσει έως το 71.58%, με πυκνότητα ρεύματος ίση με 138.88 A/m². [43],[44]

4.6. Πλεονεκτήματα ηλεκτρόλυσης οξειδίων του Σιδήρου, συγκριτικά με την ανθρακοθερμική αναγωγή.

Στόχος της ηλεκτρόλυσης των οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικό περιβάλλον και με χαμηλή θερμοκρασία, είναι η παραγωγή Fe με μειωμένο αντίκτυπο προς το περιβάλλον. Αποτελεί μια διαδικασία που φαίνεται να είναι ευνοϊκή για την παραγωγή Fe αφού φέρει πλεονεκτήματα όπως:

- ✓ Υψηλή απόδοση Faraday

- ✓ Υψηλή πυκνότητα ρεύματος
- ✓ Καλή μορφολογία και ποιότητα απόθεσης
- ✓ Χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας (110⁰C)
- ✓ Easy scale-up (Εύκολη εγκατάσταση)
- ✓ Απελευθέρωση O₂ αντί για CO₂ [45]

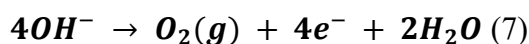


Εικόνα 4.1: Ηλεκτρόλυση οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικό διάλυμα[46]

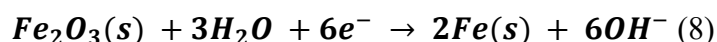
4.7. Στοιχειομετρική Ανάλυση ηλεκτρόλυσης οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικό διάλυμα

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για την αναγωγή του σιδήρου, είναι οι κάτωθι:

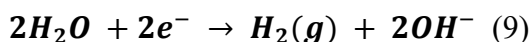
Αντίδραση Ανόδου:



Αντίδραση Καθόδου:



Αντίδραση έκλυσης Υδρογόνου:



Η αντίδραση έκλυσης του H₂ είναι η ανταγωνιστική δράση της αναγωγής των οξειδίων. Το πρόβλημα που παρουσιάζεται είναι πως το H₂ είναι πιο ηλεκτροενεργό από ότι ο Fe και μπορεί να αναχθεί πιο εύκολα. Ένας τρόπος για την αποφυγή αυτού του προβλήματος είναι η χρήση πυκνού καυστικού νατρίου.[36]

4.8. Απόδοση Faraday

Ένας τρόπος αξιολόγησης της ηλεκτρόλυσης ως προς την ενέργεια που καταναλώνεται στο σύστημα για την παραγωγή μεταλλικού σιδήρου είναι η απόδοση Faraday. Η απόδοση Faraday για την απόθεση Fe, μπορεί να προσδιοριστεί ως εξής. Γίνεται σύγκριση της πειραματικής μάζας που αποτέθηκε στο ηλεκτρόδιο της

καθόδου, με την θεωρητική μάζα που μπορεί να υπολογιστεί από το ηλεκτρικό φορτίο και από τον νόμο Faraday, σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\Delta ma = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (10)$$

Όπου:

M: Μοριακό βάρος του στοιχείου

I: Ένταση του ρεύματος

t: Χρόνος

F: Φορτίου Coulomb

z: Τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται

Ανάλογα με τον τύπο του οξειδίου του σιδήρου, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάχθηκαν σχετίζεται με την στοιχειομετρία της αναγωγής.[40] Βάση των παραπάνω, η απόδοση Faraday υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:[47]

$$\text{Faradaic Yield (\%)} = \frac{\Delta ma}{m, theor} * 100 \quad (11)$$

4.9. Τεχνικά προβλήματα ηλεκτρόλυσης οξειδίων του σιδήρου σε αλκαλικό διάλυμα

Η διεργασία της ηλεκτρόλυσης μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες. Αρχικά οι αλουμινοπυριτικές φάσεις που περιέχονται εντός του K.B. μπορούν για διαλυθούν εν μέρει σε συμπυκνωμένα αλκαλικά διαλύματα και το διάλυμα μαζί με την αιωρούμενη φάση να έχει μεγαλύτερο ιξώδες σε σχέση με αυτό του αιματίτη. Υπάρχει επίσης περίπτωση οι αλουμινοπυριτικές φάσεις να εμποδίζουν την απόθεση του Fe στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Για τον λόγο αυτό, είναι απαραίτητο στο στάδιο της εξουδετέρωσης, να διαλυθούν όλες οι αλουμινοπυριτικές φάσεις, ή αλλιώς οι φάσεις DSP όπως αναφέρθηκαν και στο κεφάλαιο της εξουδετέρωσης, όπως κανκρινίτης, σοδαλίτης κλπ για την αποφυγή αυτού του προβλήματος. [47]

Σύμφωνα με τους Allanore et al. ένα ενδεχόμενο πρόβλημα που μπορεί να προκύψει κατά την ηλεκτρόλυση των οξειδίων του Σιδήρου είναι η ύπαρξη δύο βαθμών οξείδωσης. Οι δυο αυτοί βαθμοί οξείδωσης είναι ο μαγνητίτης (Fe₃O₄) και ο αιματίτης (Fe₂O₃). Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του Fe_{III} σε αλκαλικό περιβάλλον, η απόθεση του Fe δεν μπορεί να οφείλεται μόνο στην αναγωγή του διαλυμένου Fe_{III} στο ηλεκτρόδιο της καθόδου[47]. Η ύπαρξη αυτών των δυο φάσεων δημιουργεί ένα σημαντικό πρόβλημα στην απόδοση της όλης διεργασίας, κάτι το οποίο είναι αρκετά σύνηθες στην περίπτωση του Fe.[48] Αυτό που συμβαίνει στην πραγματικότητα, και μάλιστα έχει αποδειχθεί από τους Allanore et al., είναι πως η απόθεση του Fe προχωρά αποτελεσματικά, ενώ στο ενδιάμεσο σχηματίζεται ένα στρώμα Fe₃O₄ τα οποία έρχονται σε επαφή με τα σωματίδια του Fe₂O₃ στην κάθοδο

και κατά συνέπεια ακολουθείται περαιτέρω μείωση της απόδοσης μέσω του δισθενούς σιδήρου.[47]

Δυο μειονεκτήματα που μέχρι πρότινος έφερε η μέθοδος ανάκτησης Fe σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι πως

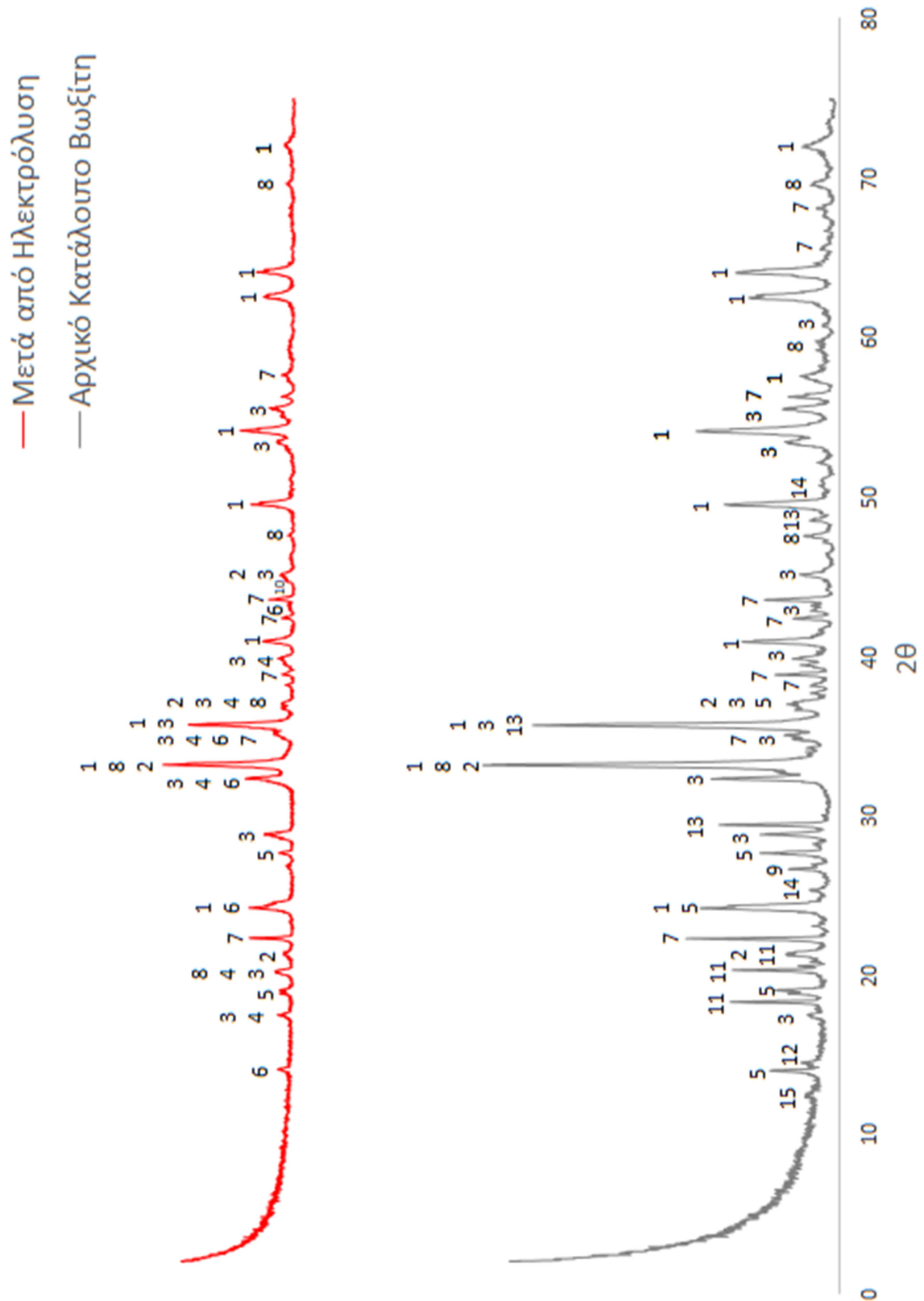
1. Τα σωματίδια του Fe_2O_3 που προσκολλούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι αρκετά περιορισμένα και η μέθοδος είναι δύσκολο να κλιμακωθεί.
2. Επειδή ο Fe_2O_3 έχει κακή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η αναγωγή του Fe_2O_3 έχει πολύ χαμηλό ρυθμό αντίδρασης και ενεργειακή απόδοση.[41]

Ένας ακόμα λόγος, που οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι δεν είχαν εφαρμοστεί μέχρι πρότινος για τον Fe, είναι πως ο Fe έχει σημαντικά υψηλό σημείο τήξης, άρα να θεωρείται ότι είναι μια ανεπιθύμητη μεταλλική αξία για τέτοιες διεργασίες, και σε συνδυασμό με τα διάφορα σθένη που παρουσιάζει, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, να χρειάζονται ιδιαίτερες απαιτήσεις για τις ιδιότητες του κελιού και επιπλέον να παρουσιάζει χαμηλή απόδοση Faraday.[37]

4.10. Επιπτώσεις της ηλεκτρόλυσης κατά την ύπαρξη φάσεων DSP

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, κατά την μέθοδο Bayer παράγονται και φάσεις DSP. Η ύπαρξη αυτών των φάσεων στο κύκλωμα της ηλεκτρόλυσης δεν συνεισφέρουν για την πλήρη ανάκτηση του μεταλλικού Fe μέσα από τα Κ.Β. Συγκεκριμένα, οι φάσεις αυτές, καλύπτουν τις ενώσεις του Fe, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει εύκολα η απόθεση του Fe. Επομένως, ο λόγος που γίνεται εκχύλιση με HCl σε Κ.Β. είναι για την διάλυση των φάσεων DSP, ώστε κατά το στάδιο της ηλεκτρόλυσης να μπορεί να επιτευχθεί η ηλεκτρανάκτηση του Fe και κατά συνέπεια, να αυξηθεί η απόδοση Faraday.

Από μελέτη που έγινε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων σε 24ωρο πείραμα ηλεκτρόλυσης, μέσω της ανάλυσης XRD που έγινε για το αρχικό Κ.Β. και για το κατάλοιπο μετά την ηλεκτρόλυση, μέρος του αιματίτη έχει απομακρυνθεί από την στερεή φάση. Επίσης, παρατηρήθηκε πως οι φάσεις του γιββσίτη, ανατάση, ασβεστίτη και αμαιοσίτη έχουν διαλυθεί πλήρως. Όμως οι φάσεις του κατοΐτη και του κανκρινίτη φαίνεται ότι δεν επηρεάστηκαν. Συγκεκριμένα, μετά το τέλος του πειράματος, παρατηρήθηκε η δημιουργία νέων φάσεων κατοΐτη και σοδαλίτη, κάτι το οποίο δεν επιθυμείται. Η Εικόνα 4.2 παρουσιάζει την ορυκτολογική ανάλυση που έγινε για τα Κ.Β. πριν και μετά το πείραμα της ηλεκτρόλυσης.



Εικόνα 4.2: Ορυκτολογική ανάλυση Κατάλοιπου βωξίτη πριν και μετά από πείραμα ηλεκτρόλυσης (24h)

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»

Σύνολο φάσεων Κατάλοιπου βωξίτη πριν και μετά από πείραμα η		
Αρίθμηση	Ονομασία Ορυκτής φάσης	Χημικός τύπος
1	Αιματίτης	Fe ₂ O ₃
2	Αλουμινογκαιίτης	(Fe _{0.90} Al _{0.10})O(OH)
3	Κατοίτης	Ca ₃ Al _{3.5} O _{4.5} (OH) _{7.5}
4	Κατοίτης	(CaO) ₃ (Al ₂ O ₃) _{1.425} (H ₂ O) _{4.8}
5	Κανκρινίτης	Na ₆ Ca ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃) ₂ ·2H ₂ O
6	Σοδαλίτης	Na ₈ Al ₆ (SiO ₄) ₆ (OH) ₂ (H ₂ O) _{1.7}
7	Διάσπορο	AlO(OH)
8	Περοβσκίτης	Ca(TiO ₃)
9	Χαλαζίας	SiO ₂
10	Σίδηρος	Fe
11	Γιββσίτης	AlH ₃ O ₃
12	Βοαιμίτης	AlH _{0.08} O ₂
13	Ασβεσίτης	CaCO ₃
14	Ανατάσης	TiO ₂
15	Αμαιοίτης	Al _{1.2} Fe _{2.482} H ₁₀ Mg _{2.518} Si ₃

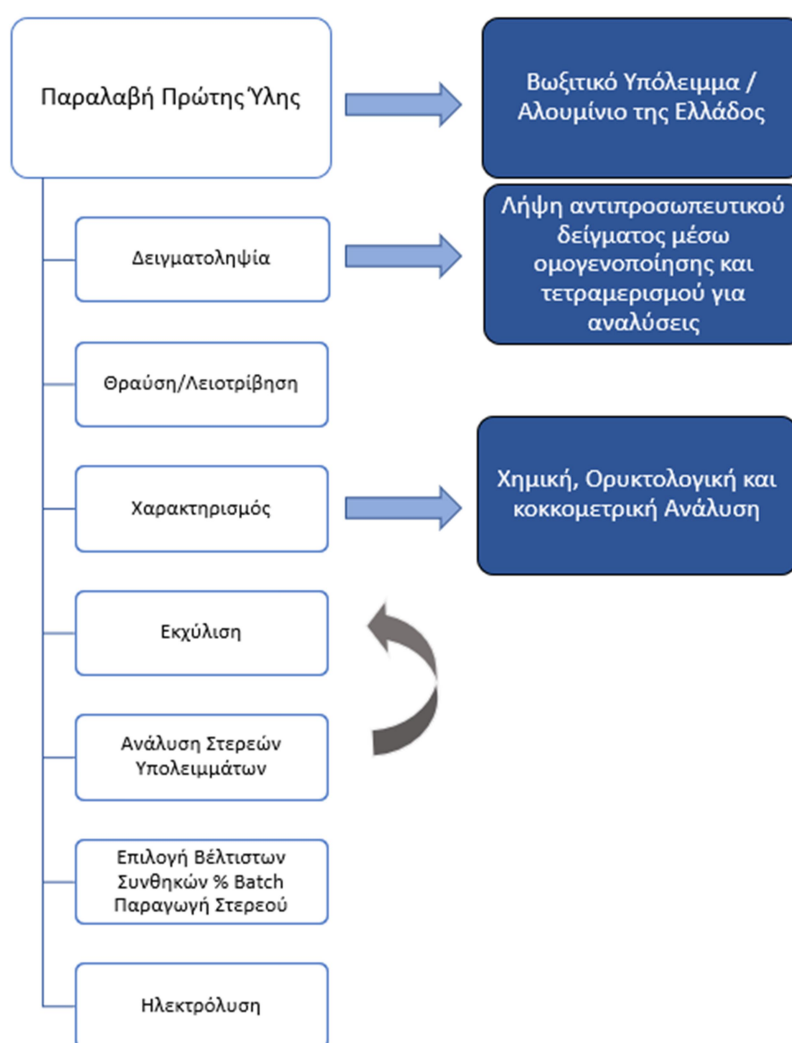
Πίνακας 4.1: Σύνολο ορυκτών φάσεων Κ.Β. πριν και μετά από πείραμα ηλεκτρόλυσης

Επομένως, η ύπαρξη των φάσεων DSP δυσχεραίνουν την ηλεκτρανάκτηση του Fe, αφού μέρος αυτού είναι εγκλωβισμένο εντός του Κ.Β. Η παρούσα διπλωματική στοχεύει στην βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων ανάκτησης Fe από Κ.Β. μέσω της ηλεκτρόλυσης οξειδίων του σιδήρου μέσα σε αλκαλικό διάλυμα. Ο λόγος της διάλυσης των DSP είναι, για την βελτιστοποίηση της ανάκτησης του Fe. Στην συνέχεια αυτής της διπλωματικής, θα παρουσιαστεί η πειραματική διάταξη που ακολουθήθηκε και τα αποτελέσματα αυτών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. Περιγραφή Πειραματικής Πορείας

Στόχος αυτής της έρευνας είναι η ανάκτηση του Fe μέσω της ηλεκτρόλυσης, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη Κ.Β. Για τη υλοποίηση αυτού του στόχου είναι απαραίτητη η προετοιμασία και η λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος για τον χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης. Στην συνέχεια ακολουθεί η πραγματοποίηση των πειραμάτων εκχύλισης που αποσκοπούν στην απομάκρυνση των φάσεων DSP, οι οποίες φάσεις, καλύπτουν τις ενώσεις του σιδήρου και δυσχεραίνουν την ανάκτηση του στο εν συνεχεία στάδιο της ηλεκτρόλυσης. Στην Εικόνα 5.1, αναπαριστάται η όλη διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παραγωγή Fe.



Εικόνα 5.1: Πορεία της πειραματικής διαδικασίας

5.1. Θραύση / Λειοτρίβηση

Η πρώτη ύλη η οποία χρησιμοποιήθηκε για το σύνολο των πειραμάτων και κατεργασιών ήταν Κ.Β. από ο Αλουμίνιο της Ελλάδος. Το Κ.Β. αφού λήφθηκε, ξηράθηκε για 24 ώρες, και στην συνέχεια επιλέχθηκε δείγμα αυτού μέσω της μεθόδου του τετραμερισμού. Στην συνέχεια, έγινε θραύση και λειοτρίβηση της πρώτης ύλης. Για τις διαδικασίες αυτές είναι απαραίτητη η χρήση δισκόμυλου, όπως φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 5.2:



Εικόνα 5.2: Μύλος λειοτρίβησης

Η λειοτρίβηση έλαβε χώρα στο εργαστήριο Μηχανικής Προπαρασκευής και Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών σε εργαστηριακή συσκευή λειοτρίβησης τύπου LABTECNICS LM2 Laboratory Pulverising Mill. Η θραύση του υλικού γίνεται με την βοήθεια μεταλλικού δοχείου, μέσα στο οποίο βρίσκονται μια κυκλική πλάκα και ένας παράκυκλος, οι οποίοι κατά την δόνηση (διαμήκης και περιστροφική), θραύει το Κ.Β. Το δείγμα τοποθετήθηκε στον μύλο για περίπου 30 δευτερόλεπτα, και στην συνέχεια παραλήφθηκε για περαιτέρω χαρακτηρισμό.

5.2. Χαρακτηρισμός Πρώτης Ύλης

5.2.1. Περίθλαση ακτινών XRD

Για να μπορέσει το υλικό να χαρακτηριστεί ορυκτολογικά, γίνεται χρήση της περίθλασης ακτινών XRD. Συγκεκριμένα, η περίθλαση ακτινών εφαρμόζεται για να εντοπίσει όλες τις ορυκτολογικές φάσεις που βρίσκονται εντός του δείγματος.

Μετά την ξήρανση του υλικού, ζυγίστηκε δείγμα, περίπου 2-3gr από το Κ.Β. με στόχο να γίνει η ορυκτολογική του ανάλυση μέσω της μεθόδου XRD.

Η περίθλαση ακτινών X χρησιμοποιείται για την μελέτη της δομής ενός κρυστάλλου ορυκτού ή για την ανάλυση ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος. Οι ακτίνες X παράγονται όταν ισχυρή δέσμη ηλεκτρονίων, μεγάλης ενέργειας, προσπίπτει σε ένα υλικό και αυτές κατευθύνονται με μορφή δέσμης πάχους μερικών χιλιοστών.

Η περίθλαση ακτινών X βασίζονται στον νόμο του Bragg:

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

όπου:

n : ακέραιος αριθμός

λ : μήκος κύματος ακτινών X

d : απόσταση δικτυωτών επιπέδων ή αλλιώς των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου

θ : γωνία περίθλασης [49]

Επίσης, έγινε χρήση του λογισμικού DIFFRAC.TOPAS V6.0 κατά την ανάλυση XRD. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό αυτό είναι για την ποσοτικοποίηση των φάσεων που εμπεριέχονται εντός του κατάλοιπου βωξίτη. Το λογισμικό TOPAS βασίζεται σε ένα μη γραμμικό σύστημα ελαχίστων τετραγώνων το οποίο είναι γραμμένο με ειδικό τρόπο για να ενσωματώσει διάφορους τύπους από την περίθλαση ακτινών του τύπου του Bragg, αλλά και για άλλα συναρτησιακά δεδομένα. Η ποσοτικοποίηση των ορυκτών φάσεων, βοηθάει στην καλύτερη αξιολόγηση της πρώτης ύλης και κατά συνέπεια των αποτελεσμάτων. [50]

5.2.2. Χημικός χαρακτηρισμός Πρώτης Ύλης

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων ή ενώσεων που εμπεριέχονται εντός του Κ.Β., είναι απαραίτητος ο χημικός χαρακτηρισμός. Ο χημικός χαρακτηριστικός του δείγματος γίνεται με συνδυασμό 2 μεθόδων. Η 1^η μέθοδος που εφαρμόζεται είναι αυτή της σύντηξης, μέσω της οποίας προκύπτει ένα μεταλλοφόρο διάλυμα στο οποίο εμπεριέχονται διαλυμένα όλα τα μεταλλικά στοιχεία, ενώ η 2^η είναι αυτή της φασματομετρίας ακτινών X (XRF), μέσω της οποίας παρασκευάζεται ταμπλέτα που τοποθετείτε εντός της συσκευής XRF.

Συγκεκριμένα, μέσω της μεθόδου της σύντηξης, παρασκευάζεται μίγμα $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{KNO}_3$ που προστίθεται στο δείγμα και στην συνέχεια τοποθετείται σε φούρνο στους 1000°C για 1 ώρα. Μετά το τέλος αυτής της διαδικασίας, ακολούθησε άμεση διάλυση σε διάλυμα HNO_3 σε περιεκτικότητα 9,09%. Η ανάλυση του τελικού διαλύματος γίνεται μέσω της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης και μέσω του ICP OES, τα οποία θα αναλυθούν στην συνέχεια.

Από την άλλη, η μέθοδος της φασματομετρίας ακτινών X (XRF), είναι μια τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των στοιχείων που απαρτίζουν

ένα υλικό. Μέσω της ανάλυσης XRF καθορίζεται η χημεία ενός δείγματος, μετρώντας την φθορίζουσα ακτίνα που εκπέμπεται από το δείγμα, όταν αυτό διεγείρεται από μια κύρια πηγή ακτινών X. Κάθε ένα από τα στοιχεία που υπάρχουν εντός του δείγματος παράγει ένα σύνολο χαρακτηριστικών ακτινών φθορισμού X, που είναι μοναδικές για κάθε στοιχείο. Για τον λόγο αυτό, η φασματομετρία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ενός υλικού. [51]

5.2.3. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) & ICP OES

Οι περιεχόμενες μεταλλικές αξίες του διαλύματος προσδιορίζονται μέσω της φασματομετρίας Ατομικής απορρόφησης (AAS) και μέσω της ανάλυσης ICP.

Για την ανάλυση AAS στην παρούσα διπλωματική, χρησιμοποιήθηκε η ατομοποίηση μέσω φλόγας. Το όργανο φασματοσκοπικής ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS) που χρησιμοποιήθηκε ήταν μοντέλο Perkin Elmer PinAAcle 900T της εταιρίας Perkin Elmer. Τα όρια ανίχνευσης στην AAS εξαρτώνται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ατομοποιητή και το χημικό υπόβαθρο του δείγματος.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αλληλεπίδραση ατόμων μέσω της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Πρόκειται για στοιχειακή ανάλυση, κατά την οποία το δείγμα ατομοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 2125-2400⁰C με χρήση φλόγας αέρα-ακετυλενίου. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ατόμων γίνεται με μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας ορισμένου μήκους κύματος από τα άτομα των στοιχείων του κάθε είδους. [52]

Εκτός της ανάλυσης AAS, έγινε και ανάλυση ICP μέσω της οποίας ανιχνεύτηκαν τα ιχνοστοιχεία, αλλά και άλλες αξίες, όπως το Ca που εντοπίστηκαν εντός του Κ.Β. Η ανάλυση ICP είναι μια ισχυρή μέθοδος χημικής ανάλυσης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό τόσο των ιχνοστοιχείων, όσο και κύριων στοιχείων μέσα στο δείγμα. Η ανάλυση ICP χρησιμοποιεί μια φλόγα πλάσματος για την εξάτμιση λεπτών σταγονιδίων του δείγματος. Το όργανο της ανάλυσης ICP OES που χρησιμοποιήθηκε ήταν μοντέλο Perkin Elmer Optima 8000 της εταιρίας Perkin Elmer. [53]

5.2.4. Κοκκομετρική Ανάλυση

Η κοκκομετρική ανάλυση για το Κ.Β. έγινε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων & Μεταλλουργών μέσω της ανάλυσης με λέιζερ MALVERN particle size analyzer.. Κατά την μέθοδο αυτή, υποστηρίζεται ότι τα σωματίδια δεδομένου μεγέθους διαθλούν το φως μέσα από μια δεδομένη γωνία. Η προσπίπτουσα δέσμη στο σωματίδιο διαθλάται και σκεδάζεται. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων επεξεργάζονται με την θεωρία του Fraunhofer και υπολογίζεται έτσι η σωματιδιακή κατανομή. Υπολογίστηκε ότι η κοκκομετρία ήταν $D[4,3]= 17,43\mu\text{m}$. Ο αριθμός αυτός αναπαριστά το μέγεθος των σωματιδίων που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος του όγκου του δείγματος. [54]

5.3. Εκχύλιση

Σκοπός αυτού του συνόλου πειραμάτων και κατεργασιών είναι η διάλυση των φάσεων DSP που βρίσκονται εντός του Κ.Β., με στόχο την μετέπειτα ανάκτηση του Fe που βρίσκεται εντός του κατάλοιπου. Για να μπορέσει να γίνει η εκλεκτική διαλυτοποίηση των φάσεων αποπυριτίωσης εντός του Κ.Β., είναι απαραίτητη η χρήση οξέος. Στα πειράματα εκχύλισης που έλαβαν χώρα, το οξύ που χρησιμοποιείται είναι HCl. Το HCl σε μικρές συγκεντρώσεις είναι ικανό να διαλύσει τις φάσεις DSP χωρίς την ταυτόχρονη διάλυση Fe. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όμως, είναι ικανό να διαλύσει και τον Fe, κάτι το οποίο δεν επιθυμείτε.

Επομένως, στα πειράματα που έλαβαν χώρα, χρησιμοποιείται HCl συγκέντρωσης από 0,8M-1.2M, ώστε να μελετηθεί σε αυτές τις συγκεντρώσεις, ποιες είναι οι καλύτερες συνθήκες για τον παραπάνω διαχωρισμό.

5.3.1. Προετοιμασία του πειράματος

Αρχικά, λαμβάνεται μια ποσότητα του Κ.Β. και τοποθετείται εντός πυραντήρα για την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας. Το δείγμα αφήνεται εντός του πυραντήρα για 24 ώρες. Στην συνέχεια, λαμβάνεται μέσα από τον πυραντήρα και τοποθετείται σε δοχείο κενού, και για να ψυχθεί, αλλά και για να μην προσροφήσει υγρασία το υλικό από την ατμόσφαιρα. Στην συνέχεια, το δείγμα βγαίνει από το δοχείο κενού και ζυγίζεται για την έναρξη του πειράματος.

Οι ενέργειες που γίνονται για την πραγματοποίηση του πειράματος είναι η συναρμολόγηση του αντιδραστήρα, η προσθήκη του διαλύματος εκχύλισης και η ταυτόχρονη ανάδευση του κατά την προθήκη του στερεού.

5.3.2. Ζύγιση κατάλοιπου βωξίτη και ογκομέτρηση HCl.

Η ζύγιση του Κ.Β. έγινε με την βοήθεια δοχείου και ειδικής ζυγαριάς, ακριβείας 2 δεκαδικών μονάδων, μέσα από την οποία ζυγίστηκε το υλικό. Από την άλλη, χρησιμοποιήθηκαν ογκομετρικές φιάλες για παρασκευή του διαλύματος HCl. Η συμπλήρωση των ογκομετρικών φιαλών έγινε με απιονισμένο H₂O_d και με την κατάλληλη ποσότητα HCl.

5.3.3. Περιγραφή Πειραμάτων Εκχύλισης

Στην παρούσα διπλωματική, πραγματοποιήθηκαν 2 σειρές πειραμάτων. Στην 1^η σειρά πειραμάτων, έγινε εκχύλιση HCl σε Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο με συγκέντρωση HCl από 0,8M έως 1,2M. Στην 2^η σειρά πειραμάτων, επιλέχθηκε η βέλτιστη συγκέντρωση του HCl από την 1^η σειρά πειραμάτων και μειώθηκε η πυκνότητα του πολφού στο 10% βάρος κατ' όγκο.

Στον Πίνακα 5.1, παρουσιάζονται οι συνθήκες των πειραμάτων εκχύλισης που έλαβαν χώρα.

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

1^η σειρά Πειραμάτων				
Συγκέντρωση Διαλύματος	Πυκνότητα πολφού	Συνθήκες		
0,8M	40% βάρος κατ' όγκο	300 rpm	85 ⁰ C	24h
1M	40% βάρος κατ' όγκο	300 rpm	85 ⁰ C	24h
1,2M	40% βάρος κατ' όγκο	300 rpm	85 ⁰ C	24h
2^η σειρά Πειραμάτων				
Συγκέντρωση Διαλύματος	Πυκνότητα πολφού	Συνθήκες		
1,2M	10% βάρος κατ' όγκο	300 rpm	85 ⁰ C	24h

Πίνακας 5.1: Συνθήκες Πειραμάτων Εκχύλισης σε Κ.Β.

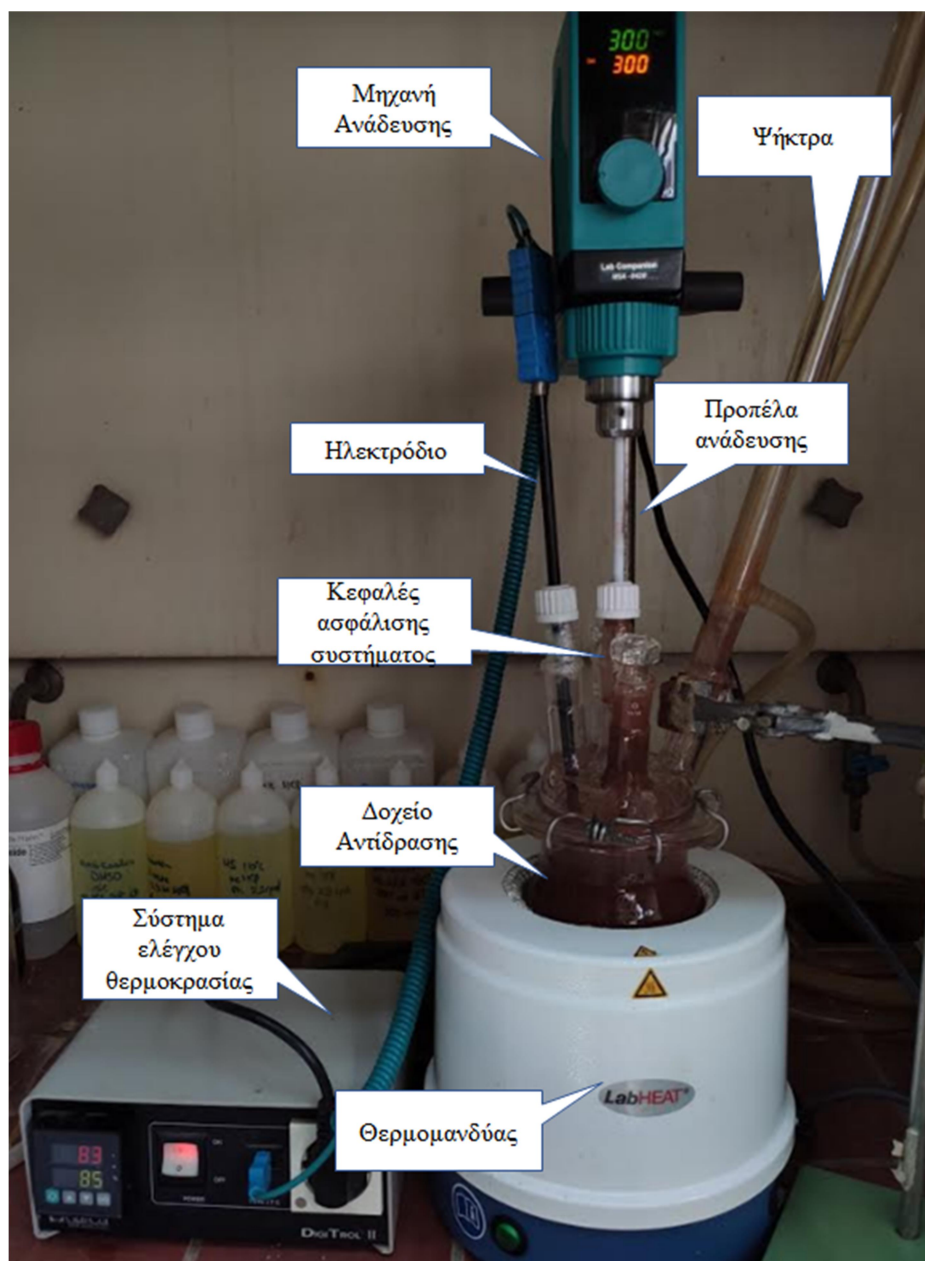
5.3.4. Προετοιμασία Αντιδραστήρα

Αφού συμπληρωθούν οι ογκομετρικές φιάλες με HCl, ακολουθεί η συνδεσμολογία του αντιδραστήρα. Για την πραγματοποίηση του πειράματος χρειάζονται οι εξής συσκευές:

- ✓ Ένα γυάλινο δοχείο, σφαιρικού σχήματος. Χρησιμοποιείται γυάλινο δοχείο επειδή το περιβάλλον της εκχύλισης είναι όξινο, επομένως, δεν μπορεί το διάλυμα που βρίσκεται εντός να αντιδράσει με την γυάλινη συσκευή.
- ✓ Προπέλα ανάδευσης PTFE (διαστάσεις περυγίων: 6mm, μήκος προπέλας 400mm).
- ✓ Μηχανή ανάδευσης, μέσω της οποίας ρυθμίζονται οι στροφές που θα περιστρέφεται η προπέλα εντός του πολφού.
- ✓ Κεντρικός μηχανισμός μεταβολής και ένδειξης της θερμοκρασίας. Μέσω αυτού, ρυθμίζεται η θερμοκρασία που επιθυμείτε στο πείραμα.
- ✓ Ηλεκτρόδιο, το οποίο δείχνει την θερμοκρασία εντός του δοχείου. Βυθίζεται εντός του πολφού και μεταφέρει το σήμα στον κεντρικό μηχανισμό ένδειξης θερμοκρασίας.
- ✓ Ψήκτρα, η οποία μπορεί και διατηρεί σταθερή της θερμοκρασία εντός του δοχείου. Η λειτουργία της μοιάζει με αυτήν ενός εναλλάκτη θερμότητας.
- ✓ Θερμομανδύας, μέσα από την οποία θερμαίνεται το σύστημα του δοχείου του πειράματος.

Το πείραμα της εκχύλισης έλαβε χώρα στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών.

Η παρακάτω Εικόνα 5.3 αναπαριστά αναλυτικά την διάταξη αντιδραστήρα-πολφού και όλων των επιμερών μηχανημάτων.



Εικόνα 5.3: Αναλυτική αναπαράσταση συστήματος αντιδραστήρα-πολφού

5.4. Δειγματοληψίες

Για την ορθή πραγματοποίηση των πειραμάτων, και για καλύτερα αποτελέσματα, είναι απαραίτητο να γίνεται δειγματοληψία κατά την διάρκεια του πειράματος. Στα συγκεκριμένα πειράματα, έγιναν συνολικά 4 δειγματοληψίες κάθε 1, 2, 4 και 8 ώρες. Ο λόγος που έγιναν οι δειγματοληψίες στις παραπάνω ώρες είναι για να ελεγχθεί η κινητική συμπεριφορά του κάθε μετάλλου χρονικά, διπλασιαζόταν τον χρόνο της κάθε δειγματοληψίας.

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για να γίνουν οι δειγματοληψίες ήταν τύπου MN GF-3 και Microdisc Membrane Filter.

5.5. Διήθηση Τελικού διαλύματος

Μετά το πέρας των 24 ωρών, ολοκληρώνονται τα πειράματα εκχύλισης και αρχίζει ο διαχωρισμός της ρευστής φάσης από την στερεή μέσω μηχανικής διήθησης. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τύπου MN GF-3 και MN 615 ¼. Αφού γίνει αρχικά ο διαχωρισμός, το στερεό πλένεται με H₂O_d ώστε να απομακρυνθεί το HCl που έχει μείνει εντός του υπολείμματος της εκχύλισης του Κ.Β. Ο λόγος της απομάκρυνσης του HCl είναι για να μην επηρεάσει το πείραμα της ηλεκτρόλυση που ακολουθεί μετέπειτα. Το HCl μπορεί να αντιδράσει με τον ηλεκτρολύτη NaOH, με αποτέλεσμα να μειώσει την αλκαλικότητα του διαλύματος.

5.6. Ξήρανση του προϊόντος κατάλοιπου βωξίτη

Μετά τον διαχωρισμό του ρευστού από το στερεό, το Υπόλειμμα Εκχύλισης του Κ.Β. τοποθετείται σε πυραντήρα ώστε να απομακρυνθεί όλη η υγρασία που έχει μείνει εντός του υλικού. Το Υπόλειμμα της Εκχύλισης του Κ.Β. αφήνεται εντός πυραντήρα για 24 ώρες και στην συνέχεια αποθηκεύεται για περαιτέρω χρήση. Στην Εικόνα 5.4 παρουσιάζεται το τελικό προϊόν την εκχύλισης του Κ.Β.



Εικόνα 5.4: Τελικό προϊόν εκχύλισης Κ.Β. μετά την ξήρανση

5.7. Ηλεκτρόλυση Υπολείμματος Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη σε αλκαλικό περιβάλλον

5.7.1. Ηλεκτρολύτης

Αφού ολοκληρώθηκε η ξήρανση έλαβαν χώρα τα πειράματα της ηλεκτρόλυσης. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στο παρόν πείραμα είναι NaOH 50% κ.β. Ο όγκος του ηλεκτρολύτη πρέπει να ισούται με 400ml και γνωρίζοντας ότι η πυκνότητα του

NaOH 50% κ.β. ισούται με $1,5253 \text{ gr/cm}^3$, συμπεραίνετε ότι η μάζα του ηλεκτρολύτη θα ισούται με 610,12gr. Άρα χρειάζονται 305,06gr NaOH (pellets CHEM LAB NV) και 305,06gr H_2O_d . Παρασκευάζεται ένα διάλυμα NaOH και H_2O_d βάρους ~610gr, το οποίο με την βοήθεια δοχείου ζέσεως και μαγνητικής πλάκας (IKA – Werke RCT) αναδεύεται έως ότου γίνει ένα ομοιογενές μίγμα. Στην συνέχεια ο ηλεκτρολύτης μεταφέρεται εντός του δοχείου INCONEL μαζί με το Υπόλειμμα της Εκχύλισης του Κ.Β. και θερμαίνονται έως ότου η θερμοκρασία φτάσει τους 110°C . Η θερμοκρασία του δοχείου υπολογίζεται με την βοήθεια θερμοστοιχείου. Η επιλογή αυτού του τύπου δοχείου είναι για να μην επηρεάσει το μίγμα που βρίσκεται εντός και έχει καταστρεπτικές συνθήκες για το πείραμα.

5.7.2. Άνοδος, Κάθοδος και Ηλεκτρόδιο Αναφοράς

Το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από μια κάθοδο, δυο ανόδους και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η κάθοδος, η οποία πρόκειται να επικαλυφθεί από μεταλλικό Fe, πρέπει να είναι από ανοξείδωτο χάλυβα V2A (110X10X1 mm) ώστε να μην αντιδρά σε έντονα αλκαλικά διαλύματα και να μπορεί να προσλάβει τον Fe που εναποτίθεται πάνω της σε μεταλλική μορφή.

Από την άλλη, σαν άνοδος χρησιμοποιείται πλάκα νικελίου (110X10X1 mm) επειδή το Ni είναι πιο ηλεκτροθετικό και δεν αντιδρά εντός καυστικών διαλυμάτων. Με τον τρόπο αυτό, η άνοδος δεν επηρεάζει το σύστημα, και το O_2 (g) διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς, τοποθετείται πάνω στο ηλεκτρόδιο της καθόδου με σκοπό την καταγραφή του καθοδικού δυναμικού. Χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο αναφοράς Hg/HgO που είναι βυθισμένο σε διάλυμα 1M NaOH (RE-61AP, ALS)

Για να μπορέσει να υπολογιστεί η απόδοση του ρεύματος, πρέπει για αρχή να υπολογιστεί το βάρος του μεταλλικού Fe που αποτέθηκε πάνω στην κάθοδο. Για αρχή, γίνεται ζύγιση του ηλεκτροδίου της καθόδου πριν λάβει χώρα το κάθε πείραμα. Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων, το ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετείται σε φούρνο στους 85°C και υπό πίεση 0,8bar για 24h και εν συνεχεία ζυγίζεται. Η διαφορά του βάρους του ηλεκτροδίου πριν και μετά το τέλος του πειράματος, αντιπροσωπεύει το βάρος του μεταλλικού Fe που αποτέθηκε στην κάθοδο, και τέλος βάση του νόμου Faraday και της εξίσωσης (11), υπολογίζεται η απόδοση του ρεύματος.

Πρέπει να σημειωθεί πως οι άνοδοι και η κάθοδος πριν από κάθε πείραμα, λειαίνονται με γυαλόχαρτο προκειμένου να υπάρχει καθαρή επιφάνεια ώστε να μην επηρεάσουν τα αποτελέσματα του πειράματος.

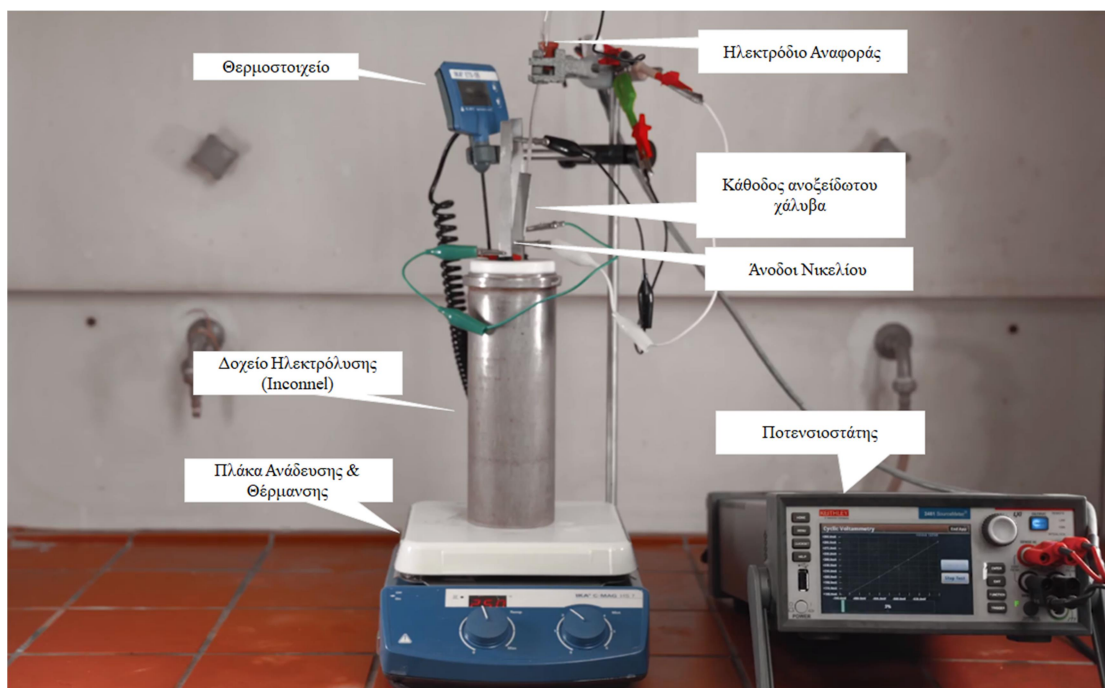
5.7.3. Πολύμετρο (Data Logger) και Ποτενσιοστάτης

Με σκοπό την καταγραφή του καθοδικού δυναμικού κατά την διάρκεια του πειράματος, χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο αναφοράς Hg/HgO που αναφέρθηκε παραπάνω, το οποίο συνδέεται σε έναν ποτενσιοστάτη (2461 series, Keithley), μέσω του οποίου καταγράφεται το δυναμικό της καθόδου ανά δευτερόλεπτο. Επίσης

χρειάζεται και ένα πολύμετρο (Data Logger), το οποίο συνδέεται κ αυτό στις καθόδους/ανόδους ώστε να καταγραφθεί το δυναμικό του κελιού ανά δευτερόλεπτο εξίσου.

5.7.4. Περιγραφή Πειράματος ηλεκτρόλυσης

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αφού προετοιμαστεί ο ηλεκτρολύτης, τοποθετείτε εντός του δοχείου INCONEL. Η πυκνότητα του πολφού επιλέχθηκε βάση προηγούμενων ερευνών με αποτέλεσμα να ισούται με 10% κ.β. Βάση αυτού, η μάζα του Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. πρέπει να είναι ίση με 61gr για κάθε πείραμα. Όταν η θερμοκρασία εντός του δοχείου INCONEL φτάσει του 80⁰C, αρχίζει να προστίθεται το Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. Μέσω μαγνητικής πλάκας (IKA – Werke RCT), το υπόλειμμα αναδεύεται μαζί με τον ηλεκτρολύτη ώστε να γίνει ένας ομοιογενές μείγμα. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 110⁰C, τότε τίθεται σε λειτουργία το σύστημα της ηλεκτρόλυσης για 2 ώρες. Η Εικόνα 5.5 δείχνει αναλυτικά την πειραματική διάταξη του κυκλώματος της ηλεκτρόλυσης.



Εικόνα 5.5: Διάταξη Ηλεκτρολυτικού κελιού

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν ως πρώτη ύλη για την ηλεκτρανάκτηση σιδήρου τα Υπολείμματα Εκχύλισης Καταλοίπων Βωξίτη. Έγινε μια σειρά γαλβανοστατικών πειραμάτων για τα δυο προϊόντα των εκχυλίσεων εφαρμόζοντας ρεύμα έντασης 0,99 A που αντιστοιχεί σε πυκνότητα ρεύματος 1100 A/m² ώστε να γίνει σύγκριση με την καθαρή πρώτη ύλη, τον αιματίτη.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6. Αποτελέσματα Πειραμάτων και Κατεργασιών

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από το σύνολο των πειραμάτων και των κατεργασιών που έλαβαν χώρα. Συγκεκριμένα, έχει γίνει ορυκτολογική και χημική ανάλυση για τα πειράματα της εκχύλισης και ως προς τα πειράματα της ηλεκτρόλυσης, έχει γίνει ανάλυση των δυναμικών της καθόδου και του κελιού και υπολογισμός της απόδοσης του ρεύματος.

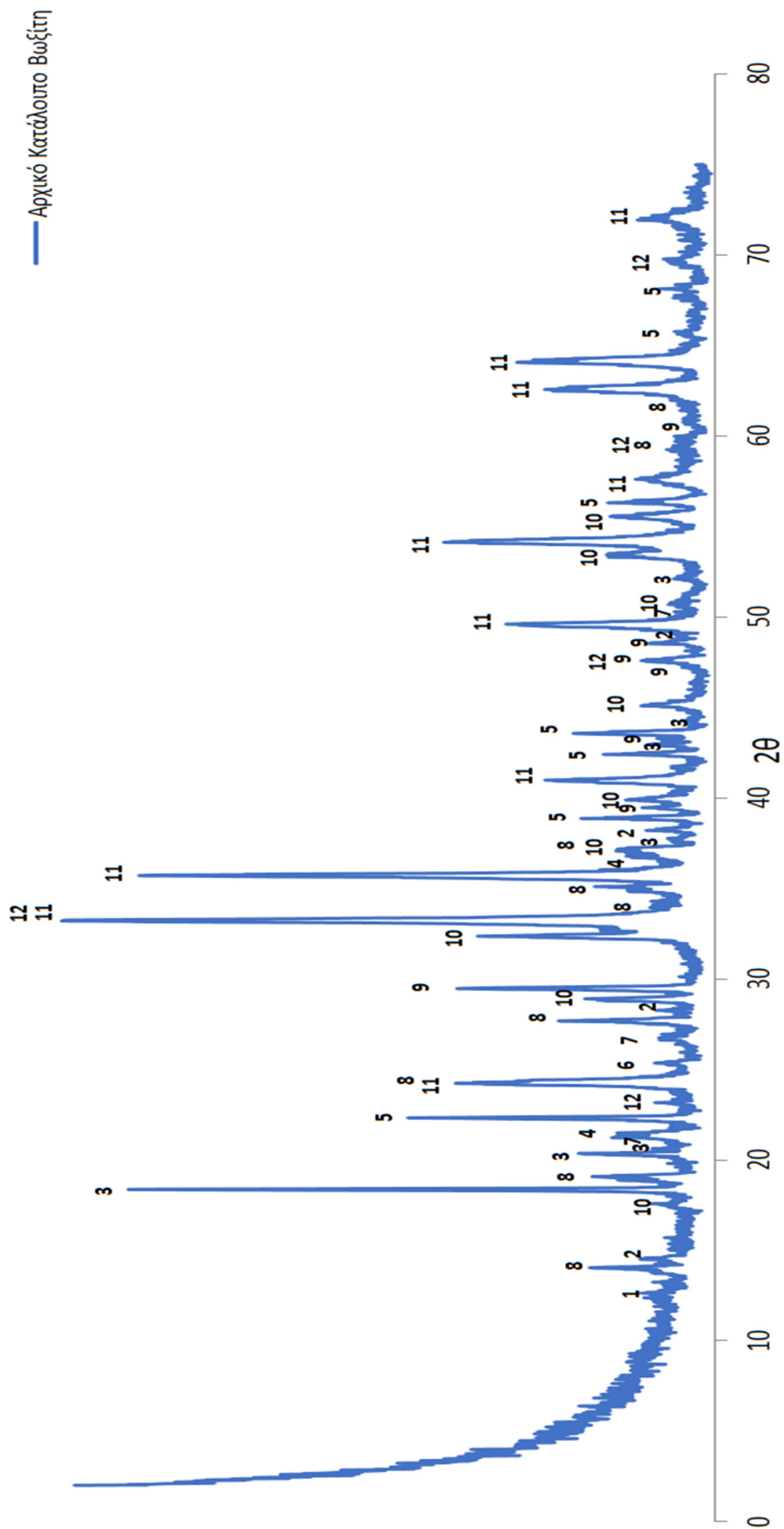
6.1. Ανάλυση XRD

Από την ανάλυση XRD προκύπτουν οι ορυκτολογικές φάσεις που απαρτίζουν τα Κ.Β. Ο παρακάτω Πίνακας 6.1 παρουσιάζει τα ποσοστά των ορυκτών φάσεων που περιέχονται εντός του Κ.Β. και η Εικόνα 6.1 παρουσιάζει την ανάλυση XRD που έγινε για τα Κ.Β.

Αρχικό Κατάλοιπο Βωξίτη			
	Ονομασία ορυκτών φάσεων	Χημικός τύπος	Ποσοστό (%)
1	Αμαιοίτης	$(Al_{1,2}Fe_{2,48}H_{10}Mg_{2,518}O_{18}Si_{3,8})$	3,2
2	Βοαιμίτης	$(AlH_{0,08}O_2)$	2,5
3	Γιββσίτης	(AlH_3O_3)	7,5
4	Γκαιίτης	$(FeHO_2)$	6,2
5	Διάσπορο	$(AlHO_2)$	11,6
6	Ανατάσης	(TiO_2)	0,28
7	Χαλαζίας	(SiO_2)	0,9
8	Κανκρινίτης	$(C_{1,44}H_{4,88}Al_6Na_8O_{30,32}Si_6)$	13,6
9	Ασβεστίτης	$(CaCO_3)$	4,41
10	Κατοΐτης	$(Al_{3,5}Ca_3H_{9,785}O_{12})$	19,1
11	Αιματίτης	(Fe_2O_3)	30,6
12	Περοβσκίτης	$(TiCaO_3)$	0,31

Πίνακας 6.1: Ποσοτικοποίηση Ορυκτών φάσεων αρχικού Κατάλοιπου Βωξίτη

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



Εικόνα 6.1: Ποσοτική Ανάλυση XRD για Κ.Β.

Από την Εικόνα 6.1 και από τον Πίνακα 6.1 παρατηρείται πως οι φάσεις του κανκρινίτη και του κατοΐτη, δηλαδή οι φάσεις DSP (κορυφές 8 και 10 αντίστοιχα), αποτελούν μεγάλο μέρος των Κ.Β. και ενδεχομένως, είναι οι φάσεις οι οποίες εναποτίθενται γύρω από τον σίδηρο. Επομένως, η απομάκρυνση τους είναι απαραίτητη ώστε να γίνει εν συνεχεία η ανάκτηση του Fe.

6.2. Σύσταση Υλικού

Μέσω της σύντηξης και της ανάλυσης XRF, υπολογίστηκε η σύσταση των Κ.Β. Ο παρακάτω Πίνακας 6.2 παρουσιάζει τις κύριες χημικές ενώσεις που εντοπίστηκαν εντός των Κ.Β. και τις περιεκτικότητες των ενώσεων αυτών.

Σύσταση Υλικού	% ποσοστό
Fe ₂ O ₃	39.13
Al ₂ O ₃	23.81
SiO ₂	7.68
CaO	8.07
Na ₂ O	3.44
TiO ₂	5.03
Sc	0,008

Πίνακας 6.2: Σύσταση χημικών ενώσεων και στοιχείων του Κ.Β.

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται πως τα οξειδία του σιδήρου παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό στην σύσταση του Κ.Β. Από την άλλη, οι χημικές ενώσεις του Al, Si, Na και Ca, παρουσιάζουν εξίσου μεγάλα ποσοστά ως προς την σύσταση του υλικού.

6.3. Αποτελέσματα 1^{ης} σειράς Πειραμάτων

Στην 1^η σειρά πειραμάτων περιλαμβάνονται το σύνολο των πειραμάτων στα οποία μεταβάλλεται η συγκέντρωση του HCl και διατηρείται σταθερή η πυκνότητα του πολφού.

6.3.1. Αναλύσεις Μεταλλοφόρων Διαλυμάτων σε Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 0,8M)

Μετά το λήξη του πειράματος εκχύλισης με συγκέντρωση 0,8M HCl σε Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, μέσω της ανάλυσης AAS και της ανάλυσης ICP OES, λήφθηκαν τα δεδομένα των αναλύσεων σχετικά με τις μεταλλικές αξίες που διαλύθηκαν κατά το πείραμα της εκχύλισης και εν συνεχεία, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις και οι ανακτήσεις της κάθε μεταλλικής αξίας. Όπως αναφέρθηκε και

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

παραπάνω, η χρήση του ΗCl στο διάλυμα αποσκοπεί στην διάλυση των φάσεων DSP, προκειμένου να ανακτηθεί ο Fe.

Οι παρακάτω Πίνακες 6.3,6.4 και η Εικόνα 6.2 δείχνουν αναλυτικά τις μεταλλικές αξίες που διαλύθηκαν κατά το πείραμα της εκχύλισης. Αναλυτικότερα φαίνονται όλοι οι χρόνοι και τα δείγματα που λήφθηκαν ανά τον χρόνο για την κάθε μεταλλική αξία ξεχωριστά.

Όπως φαίνεται από τους Πίνακες 6.3,6.4 για συγκέντρωση ΗCl 0,8M, δεν επιτεύχθηκε διάλυση όλων των κύριων μεταλλικών αξιών. Συγκεκριμένα, επιτεύχθηκε διάλυση του Ca και του Na σε ποσοστά 32,11% και 55,15% αντίστοιχα, ενώ στις υπόλοιπες μεταλλικές αξίες, η διαλυτότητα τους ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης και δεν μπόρεσαν να ανιχνευθούν από τον φασματογράφο (Κ.Ο.).

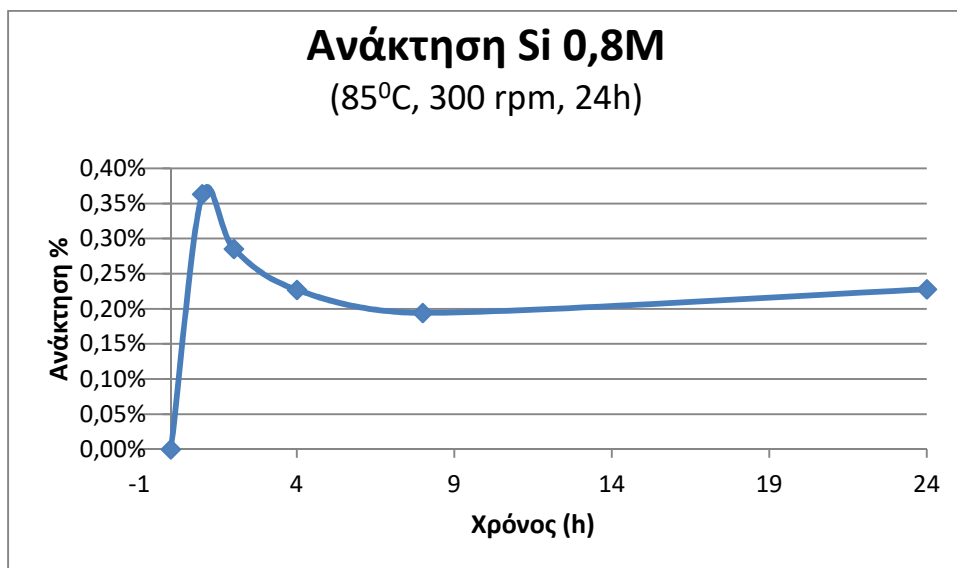
Η Εικόνα 6.2, παρουσιάζει το ποσοστό ανάκτησης του Si συναρτήσει του χρόνου. Παρατηρείται πως κατά την διάρκεια της 1^{ης} ώρας η ανάκτηση είχε την μέγιστη τιμή της στο 0,36% ενώ στην συνέχεια, μειώθηκε στο 0,23%.

Συγκέντρωση Μεταλλικών Φάσεων						
Συγκέντρωση ΗCl	ώρες (h)	Al (ppm)	Si (ppm)	Fe (ppm)	Ca (g/L)	Na (g/L)
0,8M	1	Κ.Ο.	52,05	Κ.Ο.	-	-
	2	Κ.Ο.	40,92	Κ.Ο.	-	-
	4	Κ.Ο.	32,55	Κ.Ο.	-	-
	8	Κ.Ο.	27,85	Κ.Ο.	-	-
	24	Κ.Ο.	32.64	Κ.Ο.	7.4	5.63

Πίνακας 6.3: Συγκέντρωση μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολυφού 40% βάρους κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 0,8M)

Ποσοστό ανάκτησης (%)					
Ωρα	Al	Si	Fe	Ca	Na
1	Κ.Ο	0,36%	Κ.Ο	-	-
2	Κ.Ο	0,29%	Κ.Ο	-	-
4	Κ.Ο	0,23%	Κ.Ο	-	-
8	Κ.Ο	0,19%	Κ.Ο	-	-
24	Κ.Ο	0,23%	Κ.Ο	32,11%	55,15%

Πίνακας 6.4: Ποσοστά Ανάκτησης μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 0,8M)



Εικόνα 6.2: Ανάκτηση Πυριτίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl 0.8M

6.3.2. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για Υπολείμματα εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 0,8M)

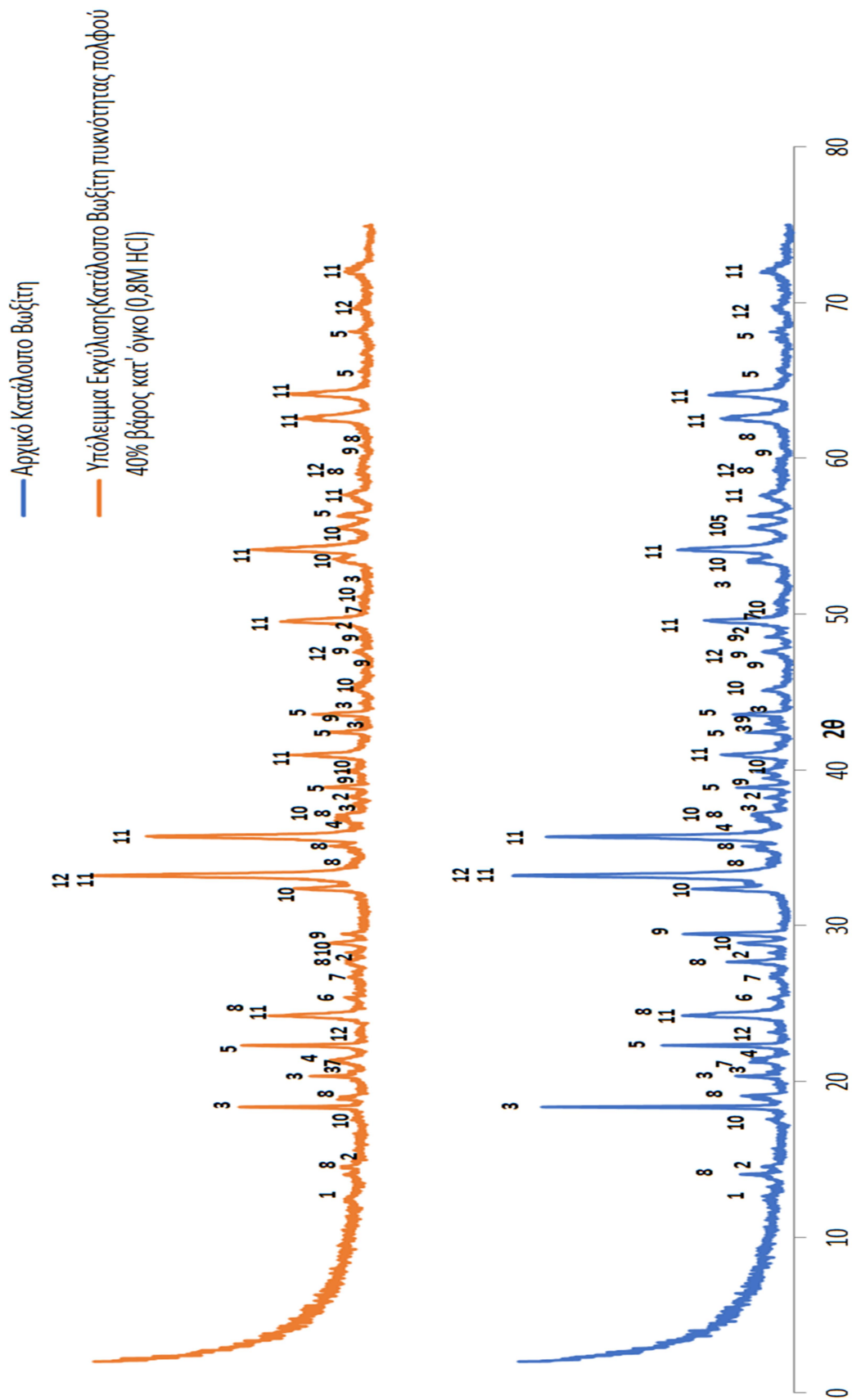
Σκοπός της ανάλυσης XRD στο υπόλειμμα της εκχύλισης είναι να παρατηρηθεί αν οι φάσεις DSP έχουν διαλυθεί μέσα από το υπόλειμμα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Υπολείμματος της Εκχύλισης του Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, με αυτά του αρχικού Κ.Β., προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα.

Από την Εικόνα 6.3 παρατηρείται πως οι φάσεις DSP, δηλαδή οι κορυφές 8, 10, έχουν μειωθεί σημαντικά, αν και παρουσιάζουν κάποιες ελάχιστες κορυφές, άρα σημαίνει πως υπάρχουν ακόμα εντός του Υπολείμματος Εκχύλισης του Κ.Β. Ακόμη, οι λοιπές ορυκτολογικές φάσεις, φαίνεται να έχουν διαλυθεί σε έναν βαθμό, αφού έχουν μειωθεί οι κορυφές τους, αλλά συνεχίζουν να εμφανίζονται στο διάγραμμα. Τέλος, οι κορυφές 11, που δηλώνουν τις κορυφές του αιματίτη, φαίνεται να παρουσιάζουν μείωση, αλλά θεωρείται ότι ο Fe_2O_3 μένει ανεπηρέαστος.

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

Υπόλειμμα εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη πυκνότητας πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (0,8M HCl)		
	Ονομασία ορυκτών φάσεων	Χημικός τύπος
1	Αμαιοσίτης	(Al _{1,2} Fe _{2,48} H ₁₀ Mg _{2,518} O ₁₈ Si _{3,8})
2	Βοαιμίτης	(AlH _{0,08} O ₂)
3	Γιββσίτης	(AlH ₃ O ₃)
4	Γκαιτίτης	(FeHO ₂)
5	Διάσπορο	(AlHO ₂)
6	Ανατάσης	(TiO ₂)
7	Χαλαζίας	(SiO ₂)
8	Κανκρινίτης	(C _{1,44} H _{4,88} Al ₆ Na ₈ O _{30,32} Si ₆)
9	Ασβεσίτης	(CaCO ₃)
10	Κατοΐτης	(Al _{3,5} Ca ₃ H _{9,785} O ₁₂)
11	Αιματίτης	(Fe ₂ O ₃)
12	Περοβσκίτης	(TiCaO ₃)

Πίνακας 6.5: Σύνολο Ορυκτών Φάσεων που απαρτίζουν το Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% σε διάλυμα HCl 0,8M



Εικόνα 6.3: Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για αρχικό Κ.Β. και για Υπόλειμμα εκχύλισης Κ.Β με συγκέντρωση HCl 0,8M (πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο)

6.3.3. Αναλύσεις Μεταλλοφόρων Διαλυμάτων σε Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 1M)

Ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθήθηκε και για το πείραμα εκχύλισης HCl σε Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο, με μόνη διαφορά ότι η συγκέντρωση HCl ήταν ίση με 1M. Από τους παρακάτω Πίνακες 6.6, 6.7 και από την Εικόνα 6.4 λαμβάνονται και πάλι αποτελέσματα για τις μεταλλικές αξίες που διαλύθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία. Τα αποτελέσματα προέκυψαν και στην περίπτωση αυτή από ανάλυση AAS και ICP OES.

Συγκέντρωση Μεταλλικών Φάσεων						
Συγκέντρωση HCl	ώρες (h)	Al (ppm)	Si (ppm)	Fe (ppm)	Ca (g/L)	Na (g/L)
1M	1	Κ.Ο.	51,62	2,37	-	-
	2	Κ.Ο.	42,62	Κ.Ο.	-	-
	4	Κ.Ο.	40,97	Κ.Ο.	-	-
	8	Κ.Ο.	42,79	Κ.Ο.	-	-
	24	Κ.Ο.	56,53	Κ.Ο.	4,98	7,2

Πίνακας 6.6: Συγκέντρωση μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο, σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 1M)

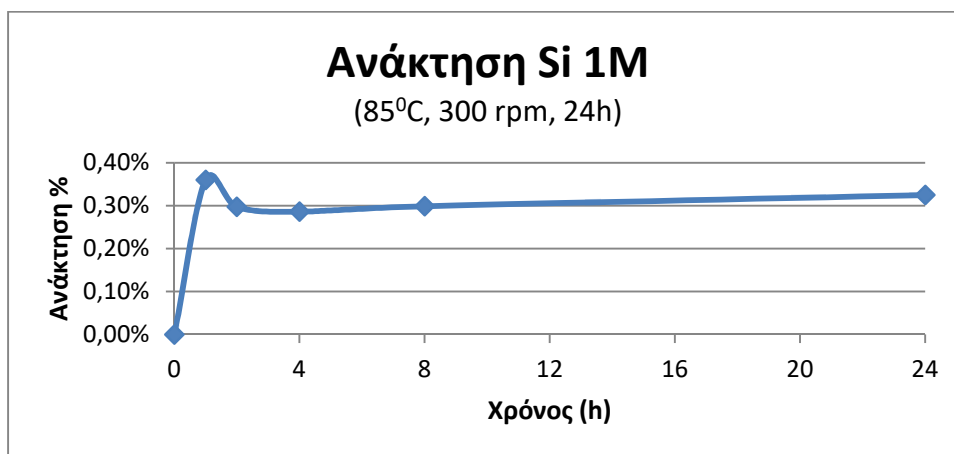
Ποσοστό ανάκτησης (%)					
Ωρες	Al	Si	Fe	Ca	Na
1	Κ.Ο.	0,36%	0,002%	-	-
2	Κ.Ο.	0,30%	Κ.Ο.	-	-
4	Κ.Ο.	0,29%	Κ.Ο.	-	-
8	Κ.Ο.	0,30%	Κ.Ο.	-	-
24	Κ.Ο.	0,32%	Κ.Ο.	21,60%	70,59%

Πίνακας 6.7: Ποσοστό Ανάκτησης μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο, σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 1M)

Στην περίπτωση του πειράματος εκχύλισης με HCl συγκέντρωσης 1M, τα ποσοστά διάλυσης των μεταλλικών αξιών δεν μεταβλήθηκαν σημαντικά, συγκριτικά με το πείραμα εκχύλισης HCl συγκέντρωσης 0,8M.

Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μείωση στην διάλυση του Ca σε ένα ποσοστό του 21,6%, μικρή αύξηση στην διάλυση του Si σε ένα ποσοστό του 0,32% και αύξηση στην διάλυση του Na σε ένα ποσοστό του 70,59%. Οι υπόλοιπες αξίες, παρουσιάζουν πολύ χαμηλές τιμές διάλυσης, με αποτέλεσμα να είναι κάτω από τα όρια ανίχνευσης του φασματογράφου.

Η Εικόνα 6.4 παρουσιάζει το ποσοστό ανάκτησης του Si συναρτήσει του χρόνου. Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει πως η ανάκτηση του πυριτίου προσεγγίζει την μέγιστη ανάκτηση στην 1 ώρα, σε ένα ποσοστό ανάκτησης ίσο με 0,36%, ενώ στην συνέχεια παρουσιάζει μια μείωση, μέχρι την τελική τιμή ανάκτησης που φτάνει στο 0,32%.



Εικόνα 6.4: Ανάκτηση Πυριτίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl 1M

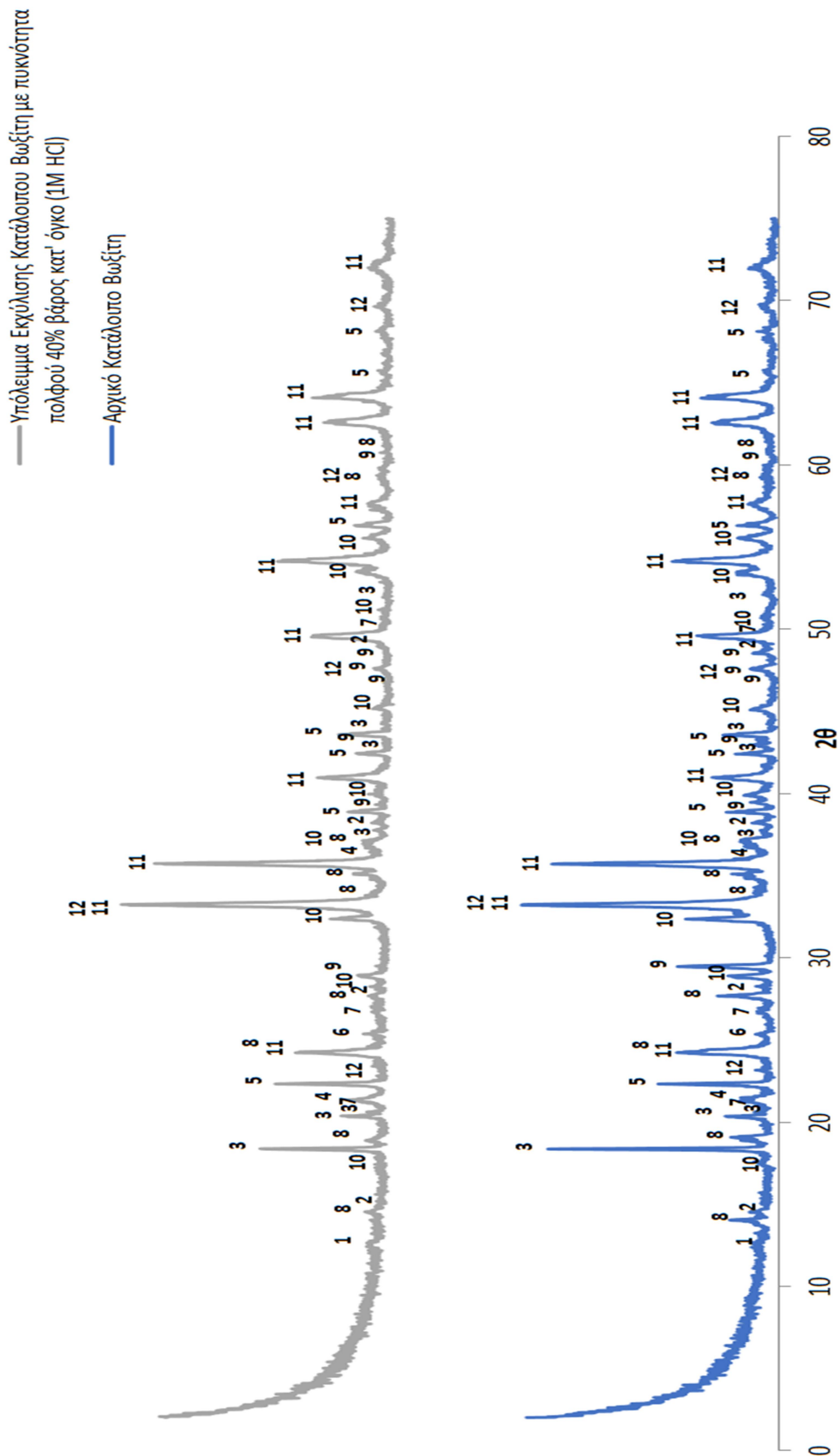
6.3.4. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 1M)

Ο λόγος της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD στο υπόλειμμα μετά την εκχύλιση, είναι ακριβώς ο ίδιος με αυτόν που έγινε για το 1^ο πείραμα εκχύλισης με συγκέντρωσης HCl 0,8M. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Υπολείμματος της Εκχύλισης του Κ.Β., με αυτά του αρχικού Κ.Β., προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 6.5).

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

Υπόλειμμα Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη περιεκτικότητας 40% βάρος κατ' όγκο (1M HCl)		
	Ονομασία ορυκτών φάσεων	Χημικός τύπος
1	Αμαιοσίτης	(Al _{1,2} Fe _{2,48} H ₁₀ Mg _{2,518} O ₁₈ Si _{3,8})
2	Βοαιμίτης	(AlH _{0,08} O ₂)
3	Γιββσίτης	(AlH ₃ O ₃)
4	Γκαιτίτης	(FeHO ₂)
5	Διάσπορο	(AlHO ₂)
6	Ανατάσης	(TiO ₂)
7	Χαλαζίας	(SiO ₂)
8	Κανκρινίτης	(C _{1,44} H _{4,88} Al ₆ Na ₈ O _{30,32} Si ₆)
9	Ασβεστίτης	(CaCO ₃)
10	Κατοϊτής	(Al _{3,5} Ca ₃ H _{9,785} O ₁₂)
11	Αιματίτης	(Fe ₂ O ₃)
12	Περοβσκίτης	(TiCaO ₃)

Πίνακας 6.8: Σύνολο Ορυκτών φάσεων Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (1M HCl)



Εικόνα 6.5: Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για αρχικό Κ.Β. και για Υπόλειμμα εκχύλισης Κ.Β με συγκέντρωση ΗCl 1M (πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο)

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD πριν και μετά την εκχύλιση φαίνεται πως οι φάσεις DSP έχουν μειωθεί σημαντικά, μιας και οι κορυφές τους έχουν εξίσου μειωθεί. Παρόλα αυτά, φαίνεται πως υπάρχει μια ποσότητα αυτών μέσα στα υπολείμματα εκχύλισης Κ.Β. Επίσης, οι λοιπές ορυκτολογικές φάσεις παρουσιάζουν μείωση ως προς τις κορυφές τους, άρα σημαίνει ότι έχει διαλυθεί μέρος αυτών. Τέλος, οι κορυφές 11 που αντιστοιχούν στον αιματίτη, φαίνεται να έχουν μειωθεί μερικώς, αλλά συνεχίζουν να είναι έντονες, άρα υπό αυτές τις συνθήκες να θεωρείται πως δεν έχει επηρεαστεί.

**6.3.5. Αναλύσεις Μεταλλοφόρων Διαλυμάτων σε Υπόλειμμα Εκχύλισης
κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο
(συγκέντρωση HCl 1,2M)**

Και στο πείραμα αυτό, έγινε εκχύλιση HCl σε Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με μόνη διαφορά ότι η συγκέντρωση του HCl ήταν ίση με 1,2M.

Μέσω και πάλι της ανάλυσης AAS και της ανάλυσης ICP OES, οι παρακάτω Πίνακες 6.9, 6.10 και τα παρακάτω διαγράμματα (Εικόνες 6.6, 6.7, 6.8) απεικονίζουν τις μεταλλικές αξίες που διαλύθηκαν κατά την διάρκεια του πειράματος.

Από τους Πίνακες 6.9, 6.10, συμπεραίνεται πως η συγκέντρωση των μεταλλικών αξιών είναι αρκετά υψηλή, και κατά συνέπεια τα ποσοστά ανάκτησης στο μεταλλοφόρο διάλυμα να είναι εξίσου υψηλά. Αυτό σημαίνει πως έχει διαλυθεί μεγάλο μέρος των μεταλλικών αξιών, ειδικά του Ca και του Na, τα οποία παρουσιάζονται στις φάσεις DSP.

Επομένως, βάση των παραπάνω πειραμάτων συμπεραίνεται πως για συγκέντρωση HCl ίση με 1,2M, πετυχαίνονται βέλτιστα αποτελέσματα.

Συγκέντρωση Μεταλλικών Φάσεων (g/L)							
Ώρες	Al	Si	Fe	Ca	Na	Ti	Sc
1	K.O.	0,072	0,057	17,20	9,5	K.O.	K.O.
2	K.O.	0,058	0,018	17,51	9,31	K.O.	K.O.
4	K.O.	0,063	0,003	16,01	9,4	K.O.	K.O.
8	K.O.	0,063	K.O.	17,58	10,27	K.O.	K.O.
24	K.O.	0,023	K.O.	12,29	7,747	K.O.	K.O.

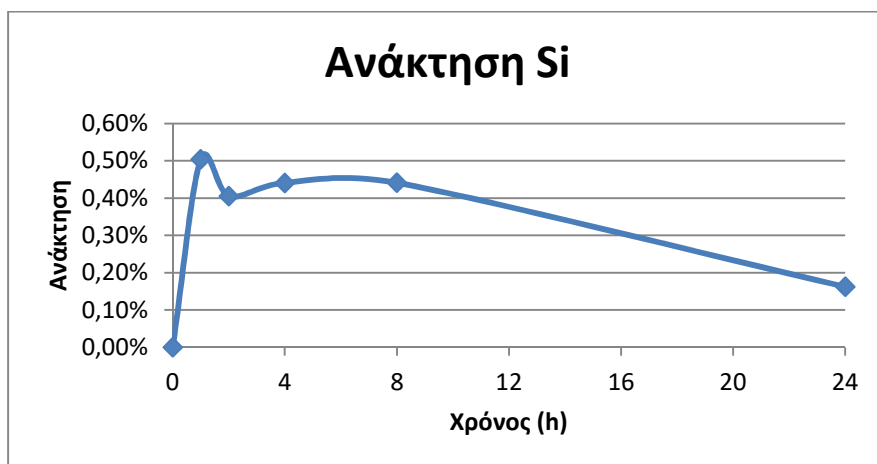
Πίνακας 6.9: Συγκέντρωση μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο, σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 1,2M)

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»

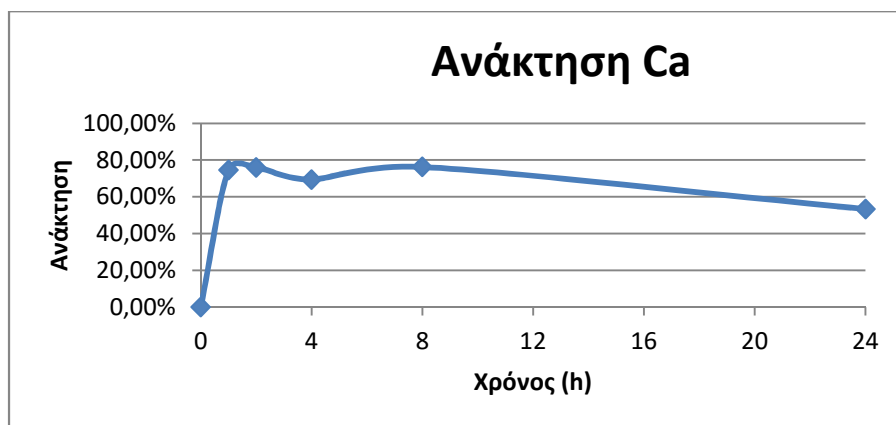
Ποσοστό ανάκτησης (%)							
Ωρες	Al	Si	Fe	Ca	Na	Ti	Sc
1	Κ.Ο.	0,50%	0,05%	74,60%	93,06%	Κ.Ο.	Κ.Ο.
2	Κ.Ο.	0,41%	0,02%	75,95%	91,10%	Κ.Ο.	Κ.Ο.
4	Κ.Ο.	0,44%	0,00%	69,40%	92,08%	Κ.Ο.	Κ.Ο.
8	Κ.Ο.	0,44%	Ε.Ο	76,25%	100,60%	Κ.Ο.	Κ.Ο.
24	Κ.Ο.	0,16%	Ε.Ο	53,32%	75,89%	Κ.Ο.	Κ.Ο.

Πίνακας 6.10: Ποσοστό Ανάκτησης μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 1,2M)

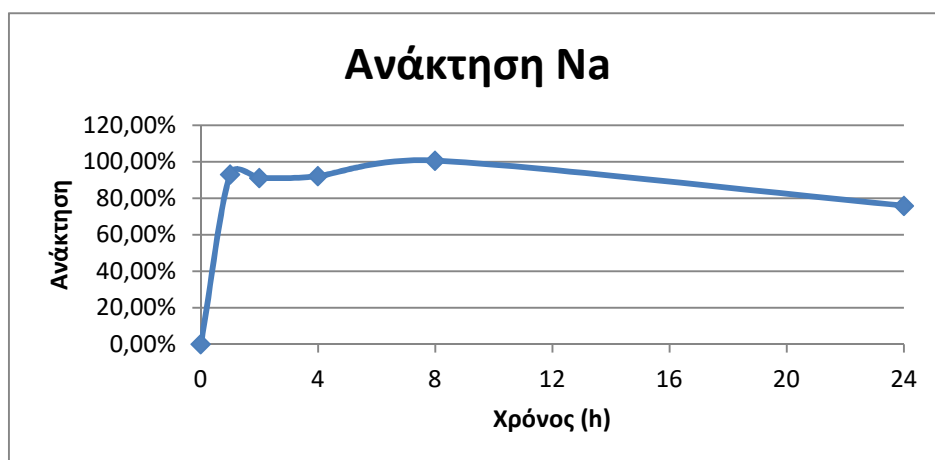
Το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 6.6) παρουσιάζει τα ποσοστά ανάκτησης του Si. Αναφορικά με το Si, φαίνεται στην περίπτωση αυτή πως το μέγιστο ποσοστό ανάκτησης παρατηρήθηκε στην 2^η ώρα με τιμή ίση 0,42%, ενώ στο τέλος του πειράματος, το ποσοστό ανάκτησης ήταν ίσο με 0,33%. Φαίνεται δηλαδή πως κατά την διάρκεια των πρώτων ωρών η διαλυτότητα παρουσίαζε μέγιστη τιμή, άρα και μέγιστα ποσοστά ανάκτησης. Ομοίως, για τις μεταλλικές αξίες του Ca και του Na (Εικόνες 6.7, 6.8 αντίστοιχα), παρατηρείται μια μέγιστη τιμή στο ποσοστό της ανάκτησης κατά την διάρκεια των πρώτων ωρών, ενώ στο τέλος του πειράματος παρατηρείται πως το ποσοστό ανάκτησης μειώνεται.



Εικόνα 6.6: Ανάκτηση Πυριτίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα ΗCl 1,2M



Εικόνα 6.7: Ανάκτηση Ασβεστίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl 1,2M



Εικόνα 6.8: Ανάκτηση Νατρίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl 1,2M

6.3.6. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βαρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 1,2M)

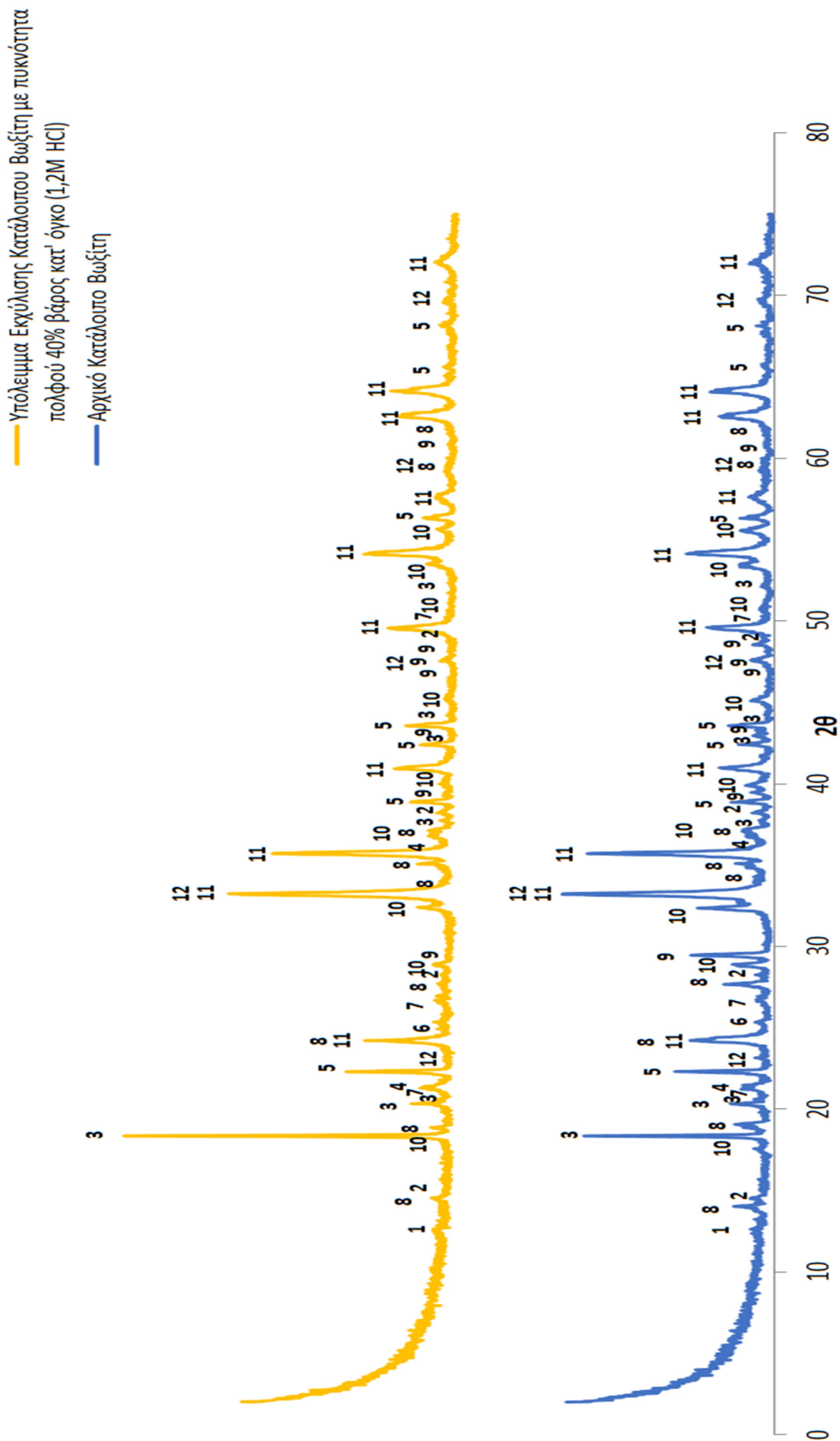
Το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 6.9) παρουσιάζει την ανάλυση του XRD για το Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 1,2M, συγκριτικά με το αρχικό Κ.Β., ενώ ο Πίνακας 6.11, παρουσιάζει την ποσοτικοποίηση των ορυκτών φάσεων που εντοπίζονται μέσω του XRD για το υπόλειμμα της εκχύλισης.

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

Υπόλειμμα Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (1,2M HCl)			
	Όνομασία ορυκτών φάσεων	Χημικός τύπος	Ποσοστό (%)
1	Αμαιοίτης	(Al _{1,2} Fe _{2,48} H ₁₀ Mg _{2,518} O ₁₈ Si _{3,8})	1,2
2	Βοαιμίτης	(AlH _{0,08} O ₂)	2,6
3	Γιββσίτης	(AlH ₃ O ₃)	9
4	Γκαιίτης	(FeHO ₂)	8,1
5	Διάσπορο	(AlHO ₂)	21,9
6	Ανατάσης	(TiO ₂)	1,2
7	Χαλαζίας	(SiO ₂)	1,2
8	Κανκρινίτης	(C _{1,44} H _{4,88} Al ₆ Na ₈ O _{30,32} Si ₆)	3
9	Κατοϊτης	(Al _{3,5} Ca ₃ H _{9,785} O ₁₂)	6
10	Αιματίτης	(Fe ₂ O ₃)	45,5
11	Περοβσκίτης	(TiCaO ₃)	0,6

Πίνακας 6.11: Ποσοτικοποίηση Ορυκτών φάσεων Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (1,2M HCl)

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



Εικόνα 6.9: Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για αρχικό Κ.Β. και για Υπόλειμμα εκχύλισης Κ.Β με συγκέντρωση HCl 1,2M (πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο)

Από την παραπάνω ανάλυση φαίνεται πως οι φάσεις DSP, έχουν διαλυθεί εξίσου σημαντικά, συγκριτικά με τα προηγούμενα 2 πειράματα. Επίσης, φαίνεται πως οι λοιπές ορυκτολογικές φάσεις έχουν παρουσιάσει σημαντική μείωση ως προς τις κορυφές τους, κάτι που σημαίνει ότι έχει διαλυθεί μέρος αυτών. Οι κορυφές 11, που αντιστοιχούν στον αιματίτη, φαίνεται να έχουν μειωθεί, αλλά συνεχίζουν να υπάρχουν στο διάγραμμα (Εικόνα 6.9), αρά υπό αυτές τις συνθήκες, ο αιματίτης δεν επηρεάστηκε. Το μόνο που παρατηρείται είναι στην 1^η κορυφή του γιββσίτη μια απότομη αύξηση της κορυφής. Αυτό οφείλεται σε προτιμητέο προσανατολισμό, δηλαδή σε σφάλμα του μηχανήματος της ανάλυσης, κάτι το οποίο δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα του πειράματος.

6.4. Αποτελέσματα 2^{ης} σειράς Πειραμάτων

Μετά τα αποτελέσματα της 1^{ης} σειράς πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε ένα σύνολο πειραμάτων εκχύλισης HCl με συγκέντρωση 1,2M σε Κ.Β. με πυκνότητα πολφού ίση με 10% βάρος κατ' όγκο. Οι συνθήκες των πειραμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες με αυτές των προηγούμενων πειραμάτων. Παρασκευάστηκε διάλυμα HCl 1,2M και προστέθηκε εντός του αντιδραστήρα μαζί με το Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο.

6.4.1 Αναλύσεις Μεταλλοφόρων Διαλυμάτων σε Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 1.2M)

Για τα πειράματα εκχύλισης HCl σε Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τα πειράματα που έλαβαν χώρα στην 1^η σειρά πειραμάτων. Μετά τον διαχωρισμό των 2 φάσεων του πειράματος, δηλαδή του Υπολείμματος Εκχύλισης του Κ.Β. με το κυοφορούν διάλυμα, λήφθηκαν δεδομένα σχετικά με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων που διαλύθηκαν κατά το πείραμα της εκχύλισης.

Βάση του Πίνακα 6.12, παρατηρείται πως η συγκέντρωση των μετάλλων στο κυοφορούν διάλυμα είναι συγκριτικά μεγαλύτερη από αυτήν που παρουσιαζόταν στην 1^η σειρά πειραμάτων, και μάλιστα στο πείραμα της εκχύλισης με 1,2M HCl. Εκτός αυτού, παρατηρείται συγκέντρωση και σε μεταλλικές αξίες που στα προηγούμενα πειράματα, δεν είχαν ληφθεί δεδομένα, λόγω της χαμηλής διαλυτότητας που είχαν, όπως αυτές του Al, Ti και Sc.

Αναφορικά με τα τελικά ποσοστά ανάκτησης, στον Πίνακα 6.13, στην περίπτωση των Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, παρατηρείται έντονη διάλυση των μεταλλικών αξιών συγκριτικά με Υπολείμματα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο (Πίνακας 6.10).

**«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»**

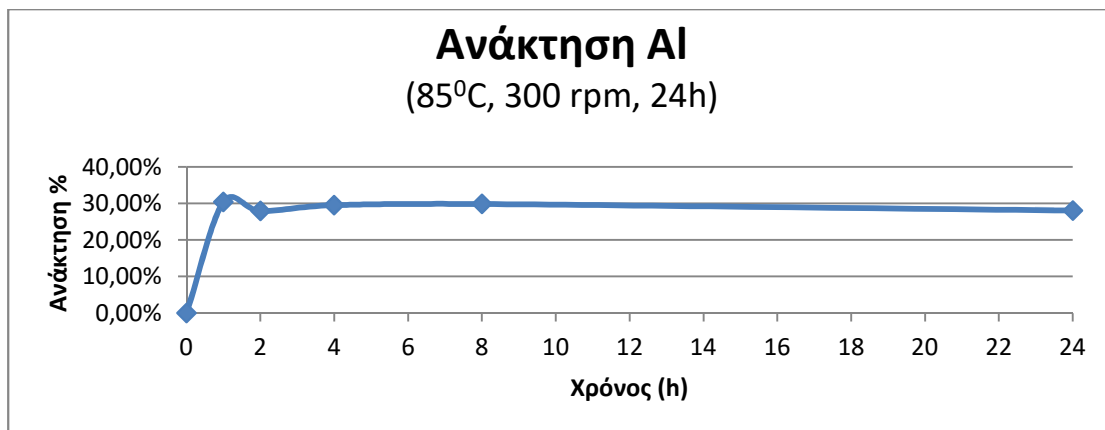
Συγκέντρωση Μεταλλικών Φάσεων (g/L)							
Ώρες	Al	Si	Fe	Ca	Na	Ti	Sc
1	3,83	2,96	1,30	6,85	2,90	0,194	0,0043
2	3,52	2,58	1,28	6,11	2,57	0,084	0,004
4	3,72	2,52	1,48	6,42	2,68	0,065	0,0042
8	3,76	2,21	1,63	6,11	2,59	0,029	0,0042
24	3,54	2,88	2,13	5,28	2,21	0,008	0,0037

Πίνακας 6.12: Συγκέντρωση μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 1,2M)

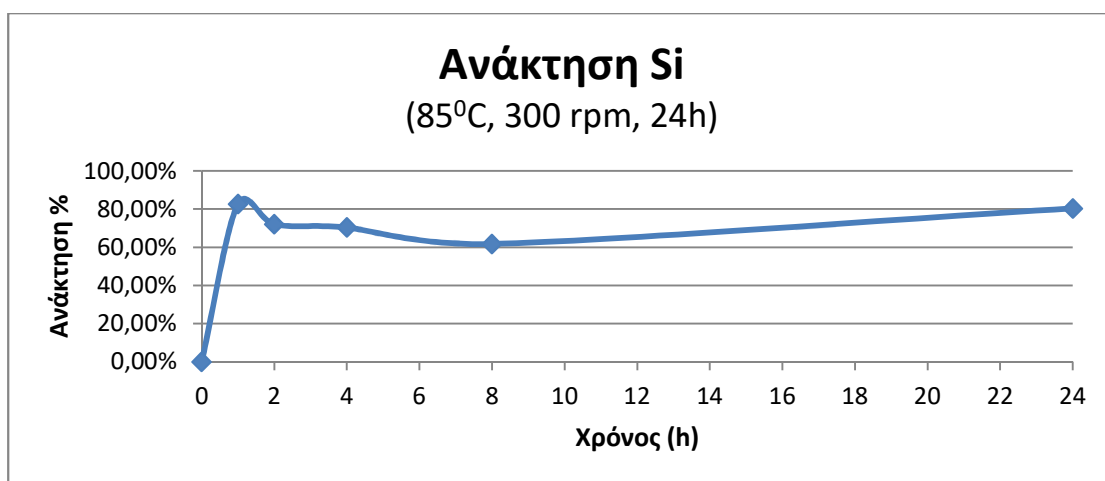
Ποσοστό ανάκτησης (%)							
Ώρες	Al	Si	Fe	Ca	Na	Ti	Sc
1	30,40%	82,63%	4,7485%	99,51%	95,15%	6,45%	52,38%
2	27,94%	72,02%	4,6754%	88,76%	84,32%	2,81%	48,06%
4	29,53%	70,35%	5,4059%	93,27%	87,93%	2,17%	50,82%
8	29,84%	61,69%	5,9538%	88,76%	84,98%	0,96%	51,54%
24	28,05%	80,39%	7,79%	76,76%	72,57%	0,28%	44,97%

Πίνακας 6.13: Ποσοστό Ανάκτησης μεταλλικών αξιών (Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 1,2M)

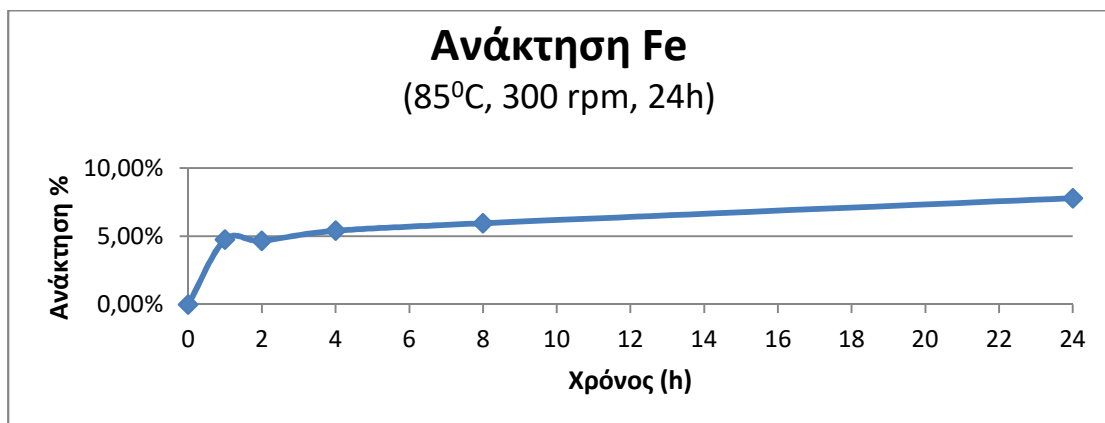
Τα παρακάτω διαγράμματα (Εικόνες 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16) απεικονίζουν τα ποσοστά ανάκτησης της κάθε μεταλλικής αξίας συναρτήσει του χρόνου. Αυτό που παρατηρείται από τις παρακάτω εικόνες, είναι πως και στην περίπτωση αυτή, η διαλυτότητα, δηλαδή το ποσοστό ανάκτησης παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή κατά την διάρκεια της 1-2^{ης} ώρας, ενώ στην συνέχεια παρουσιάζει μια πτώση. Εξαιρέση αποτελούν το Si και ο Fe, οι οποίες μεταλλικές αξίες παρουσιάζουν μια αύξηση στο ποσοστό ανάκτησης τους μετά τις 2 ώρες.



Εικόνα 6.10: Ανάκτηση Αλουμινίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl 1,2M

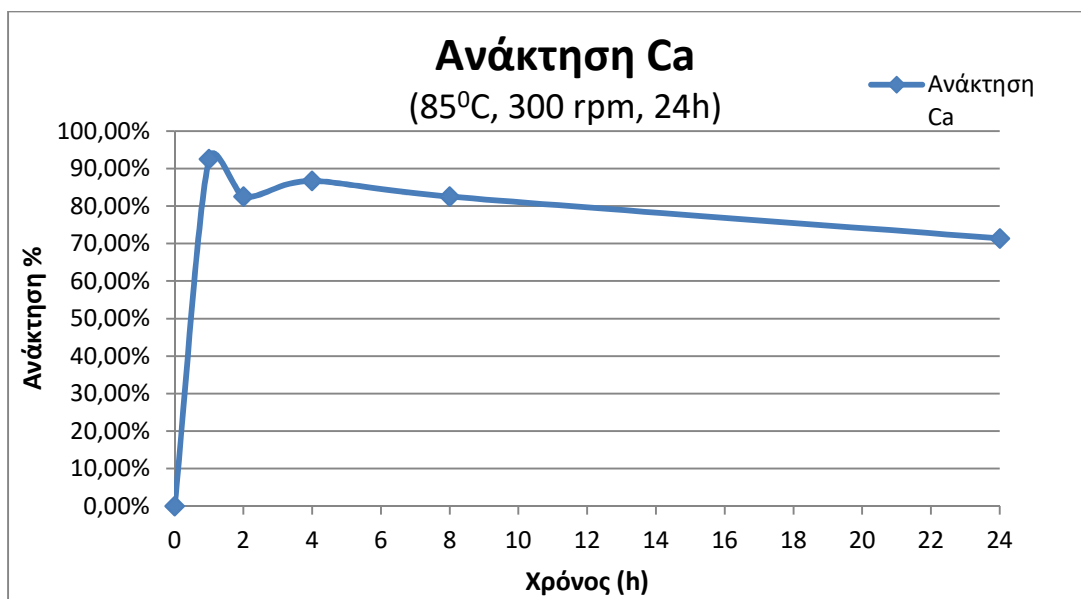


Εικόνα 6.11: Ανάκτηση Πυριτίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl 1,2M

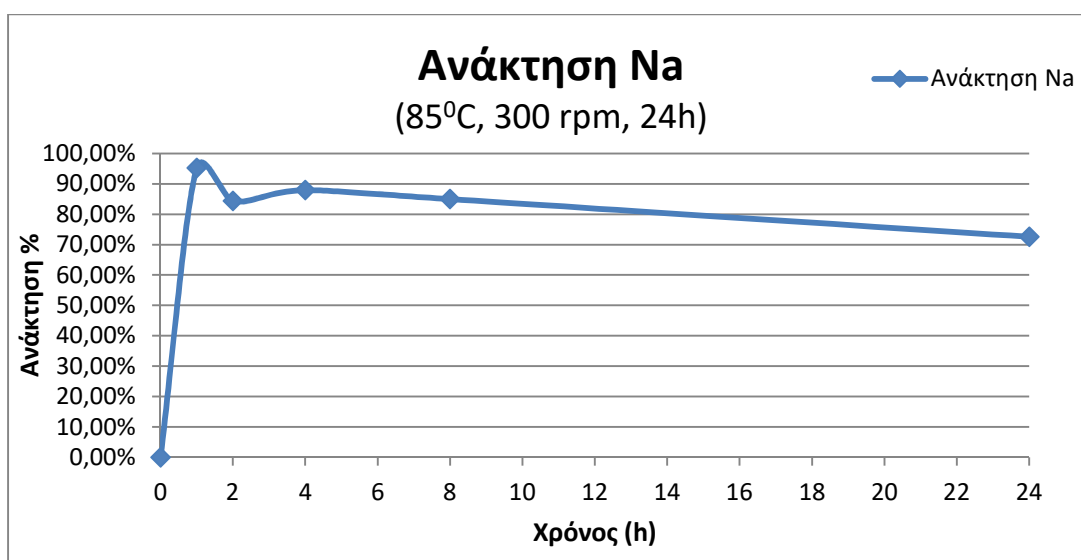


Εικόνα 6.12: Ανάκτηση Σιδήρου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl 1,2M

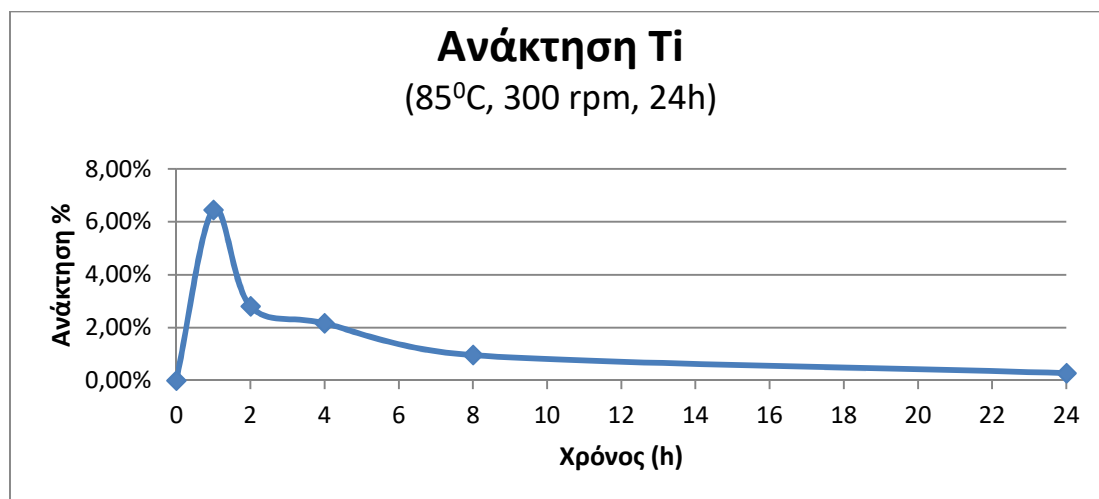
«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



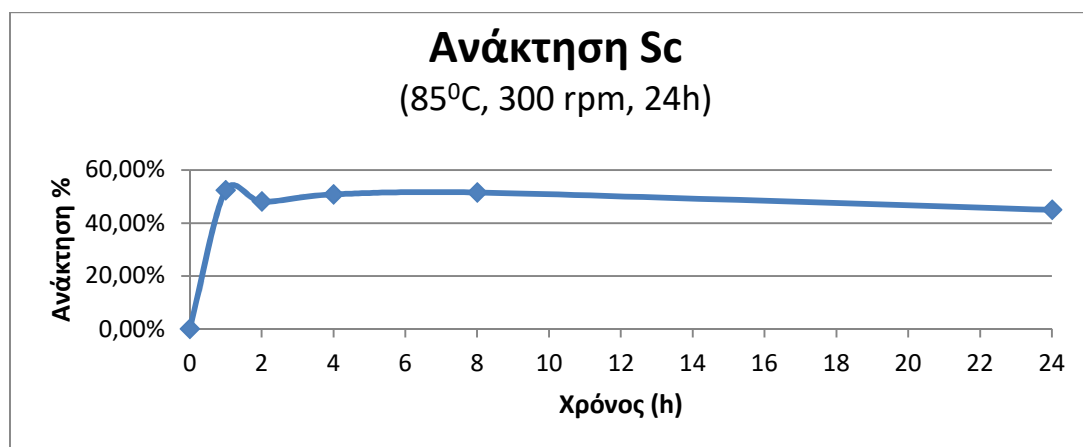
Εικόνα 6.13: Ανάκτηση Ασβεστίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl 1,2M



Εικόνα 6.14: Ανάκτηση Νατρίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl 1,2M



Εικόνα 6.15: Ανάκτηση Τιτανίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl 1,2M



Εικόνα 6.16: Ανάκτηση Σκανδίου, σε Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl 1,2M

6.4.2 Αποτελέσματα ανάλυσης XRD για Υπόλειμμα Εκχύλισης κατάλοιπου βωξίτη με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο (συγκέντρωση HCl 1,2M)

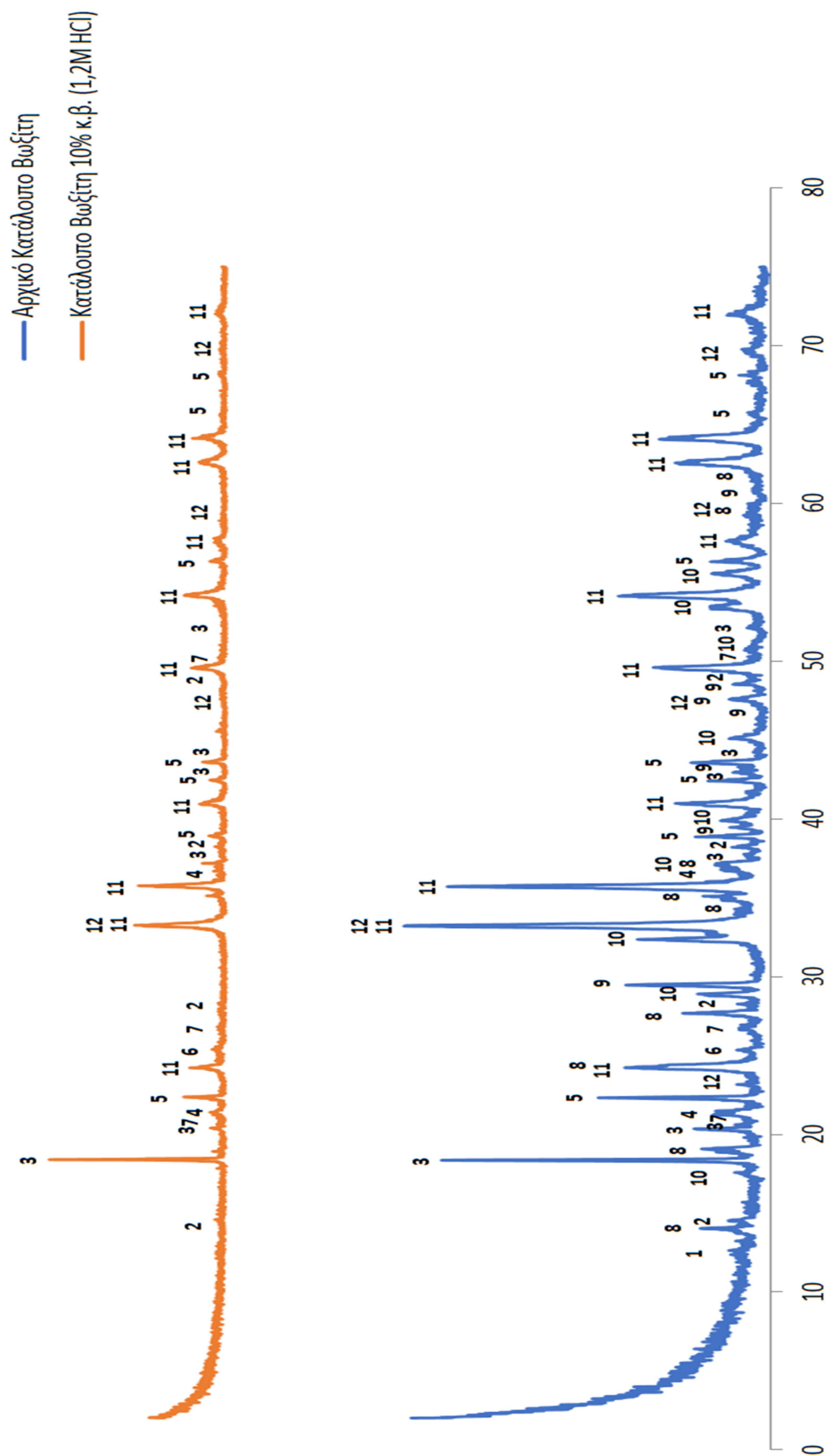
Στην Εικόνα 6.17 αναπαριστάται η ανάλυση XRD του Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 1,2M, συγκριτικά με το αρχικό Κ.Β. προ εκχύλισης. Από την Εικόνα 6.17 και από τον ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων που παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.14 παρατηρείται πως οι φάσεις DSP, δηλαδή οι φάσεις του κανκρινίτη και του κατοΐτη έχουν διαλυθεί πλήρως. Από την άλλη, η φάση του αιματίτη που αντιστοιχεί στις κορυφές 11, συνεχίζει να παρουσιάζει μεγάλα ποσοστά, άρα να θεωρείται ότι μένει ανεπηρέαστη.

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»

Υπόλειμμα Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο (1,2M)			
	Ονομασία ορυκτών φάσεων	Χημικός τύπος	Ποσοστό (%)
1	Βοαιμίτης	(AlH _{0.08} O ₂)	1,8
2	Γκαιίτης	(FeHO ₂)	8,1
3	Γιββσίτης	(AlH ₃ O ₃)	8
4	Διάσπορο	(AlHO ₂)	22,4
5	Ανατάσης	(TiO ₂)	4,5
6	Χαλαζίας	(SiO ₂)	2,7
7	Αιματίτης	(Fe ₂ O ₃)	52
8	Περοβσκίτης	(TiCaO ₃)	0,9

Πίνακας 6.14: Ποσοτικοποίηση Ορυκτών φάσεων Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο (1,2M HCl)

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



Εικόνα 6.17: Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για αρχικό Κ.Β. και για Υπόλειμμα εκχύλισης Κ.Β με συγκέντρωση HCl 1,2M (πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο)

Μέσα από τα δεδομένα της 2^{ης} σειράς πειραμάτων, παρατηρήθηκε έντονη διάλυση του Sc. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκε ότι το 44,97% του Sc περιέχεται εντός του μεταλλοφόρου διαλύματος.

Άρα, βάση των 2 σειρών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική, συμπεραίνεται πως βέλτιστα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν για συγκέντρωση HCl ίση με 1,2M, ενώ συγκριτικά με τις 2 πυκνότητες πολφού για τα Κ.Β., συμπεραίνεται πως βέλτιστα αποτελέσματα υπολογίστηκαν για Υπολείμματα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο αφού στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε πως οι μεταλλικές αξίες βρίσκονται εν διαλύσει υπό αυτές τις συνθήκες. Αυτό συμβαίνει επειδή το pH στην περίπτωση των Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο είναι χαμηλότερο από το pH των Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο. Άρα, στην περίπτωση που η πυκνότητα του πολφού ισούται με 10% βάρος κατ' όγκο, οι μεταλλικές αξίες βρίσκονται εν διαλύσει, ενώ όταν η πυκνότητα του πολφού να ισούται με 40% βάρος κατ' όγκο, οι μεταλλικές αξίες αρχικά διαλύονται και εν συνεχεία καταβυθίζονται, άρα παραμένουν εντός του υπολείμματος.

7. Ηλεκτρόλυση Υπολείμματος Εκχύλισης Κατάλοιπου

Βωξίτη σε αλκαλικό περιβάλλον

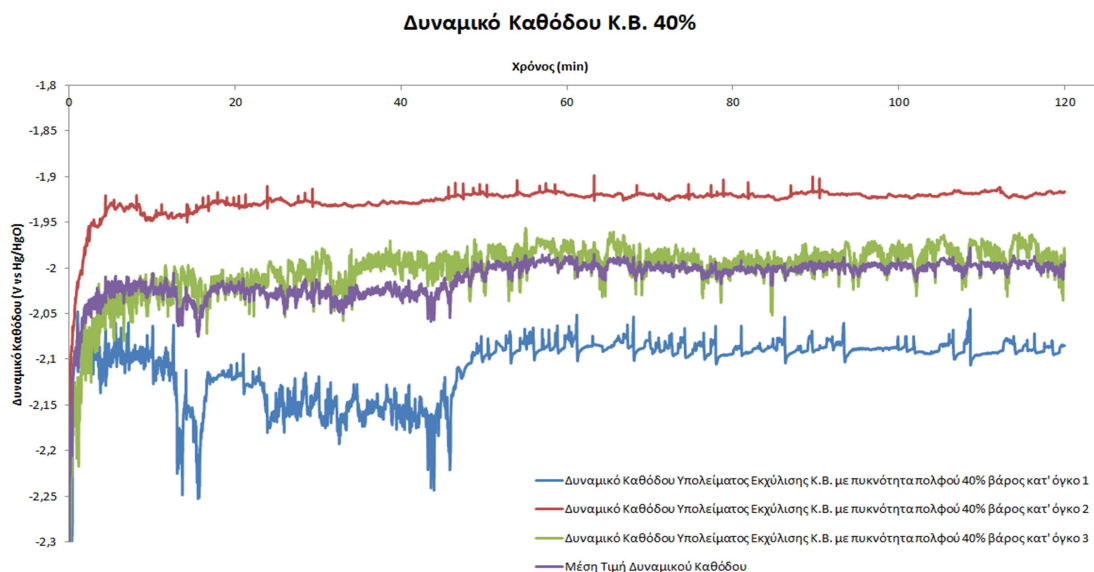
7.1. Αποτελέσματα πειραμάτων Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κατάλοιπου

Βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο.

7.1.1. Δυναμικό Καθόδου για πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο

Κατά την διάρκεια της 1^{ης} σειράς πειραμάτων για Υπολείμματα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 1,2M, καταγράφηκε το δυναμικό της καθόδου με βάση το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Hg/HgO). Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 7.1) απεικονίζονται τα δυναμικά της καθόδου για τα 3 πειράματα που έλαβαν χώρα συναρτήσει του χρόνου.

Παρατηρείται πως το δυναμικό κυμαίνεται από -2,2Vvs Hg/HgO, που αντιστοιχεί για το πείραμα Νο1, έως -1,9Vvs Hg/HgO, που αντιστοιχεί για το πείραμα Νο2.

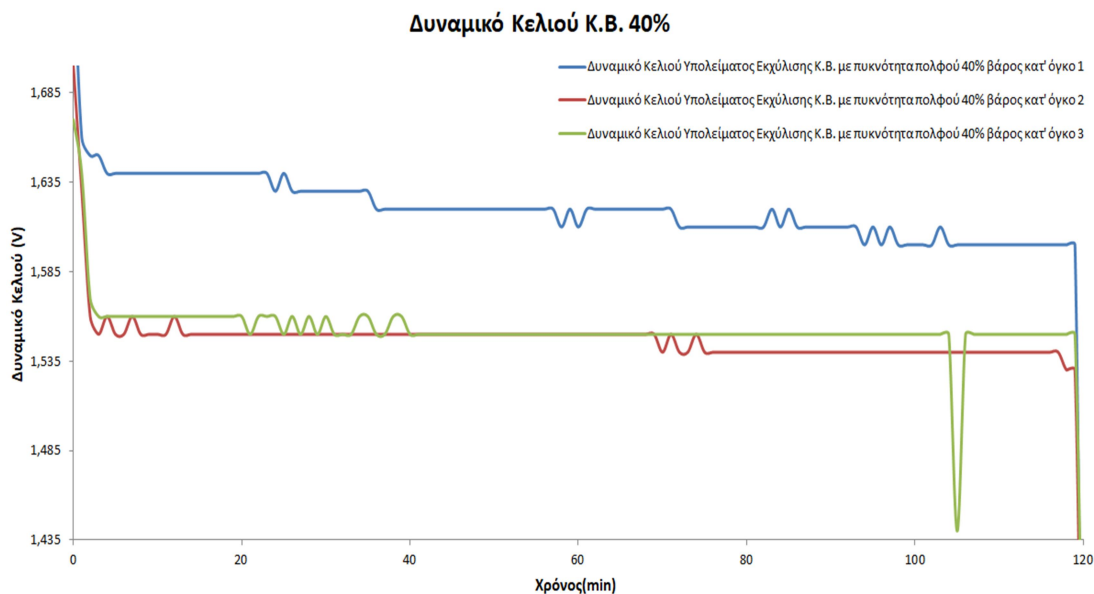


Εικόνα 7.1: Διάγραμμα Διαφοράς δυναμικού της καθόδου για Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, συναρτήσει του χρόνου.

7.1.2. Δυναμικό του κελιού για πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο

Το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 7.2) απεικονίζει το δυναμικό του κελιού συναρτήσει του χρόνου, μέσω του πολύμετρου (Data Logger) και για τα 3 πειράματα ηλεκτρόλυσης που έλαβαν χώρα.

Από το διάγραμμα παρατηρείται πως η τάση του κελιού κυμαίνεται από ένα εύρος των $-1,55V$, που αντιστοιχεί για το πείραμα Νο2, έως $-1,64V$ που αντιστοιχεί για το πείραμα Νο1. Παρατηρείται δηλαδή μια διαφορά μεταξύ των τάσεων του κελιού της τάξης του $0,1V$ για τα 3 πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.



Εικόνα 7.2: Διάγραμμα Διαφοράς Δυναμικού του κελιού Υπολείματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο, συναρτήσει του χρόνου

7.1.3. Απόδοσης Ρεύματος για πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο

Μέσα από μια σειρά 3 πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για τα Υπολείμματα Εκχύλισης των Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο, υπολογίστηκε η απόδοση ρεύματος. Βάση όλων των παραπάνω, υπολογίστηκε ο μέσος όρος της απόδοσης του ρεύματος για τα 3 πειράματα ηλεκτρόλυσης, καθώς και η απόκλιση των 3^{ων} πειραμάτων από την μέση τιμή της απόδοσης του ρεύματος. Ο παρακάτω Πίνακας 7.1 δείχνει αναλυτικά τις τιμές αυτές. Από τον πίνακα αυτό παρατηρείται πως ο μέσος όρος της απόδοσης του ρεύματος ισούται με 23,61%.

BR 40% κ.β.		Μέσος Όρος	Απόκλιση
Απόδοση Ρεύματος 1	23,88%	23,61%	0,27%
Απόδοση Ρεύματος 2	22,27%		1,34%
Απόδοση Ρεύματος 3	24,67%		1,06%

Πίνακας 7.1: Μέσος όρος Απόδοσης ρεύματος ηλεκτρολυτικών πειραμάτων για Υπολείμματα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρους κατ' όγκο, ύστερα από κατεργασία με HCl συγκέντρωσης 1,2M (1^η σειρά Πειραμάτων)

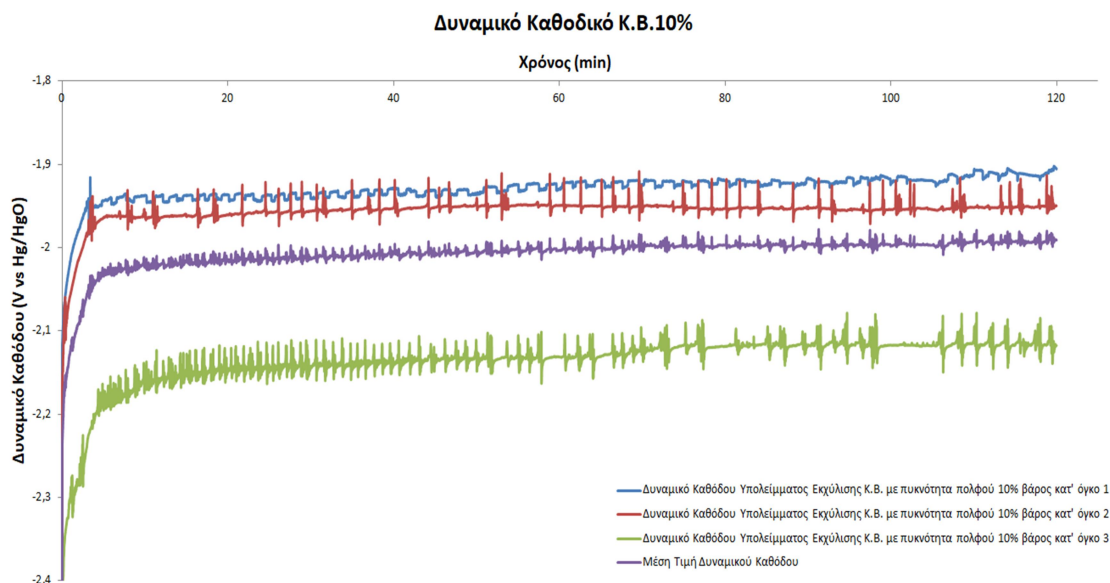
7.2. Αποτελέσματα πειραμάτων Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κατάλοιπου

Βωξίτη με πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο

7.2.1. Δυναμικό Καθόδου για πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο

Κατά την διάρκεια της 2^{ης} σειράς πειραμάτων για Υπολείμματα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρους κατ' όγκο, καταγράφηκε επίσης το δυναμικό της καθόδου βάση του ηλεκτροδίου αναφοράς (Hg/HgO). Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 7.3) απεικονίζονται τα δυναμικά της καθόδου για τα 3 πειράματα που έλαβαν χώρα συναρτήσει του χρόνου.

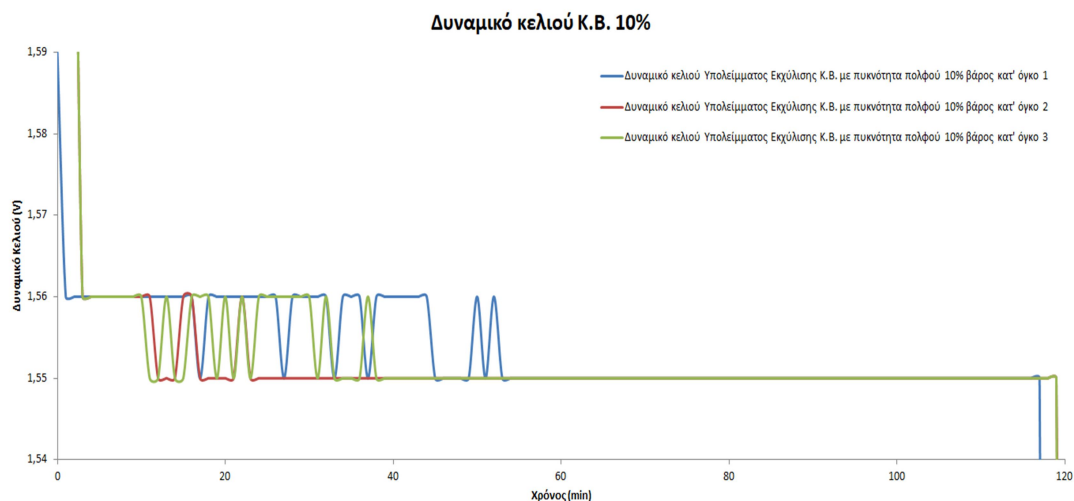
Παρατηρείται πως η τάση για τα 3 πειράματα κυμαίνεται από -2,15V, που αντιστοιχεί για το πείραμα Νο3, έως -1,95V, που αντιστοιχεί για το πείραμα Νο1.



Εικόνα 7.3: Διάγραμμα Διαφοράς δυναμικού της καθόδου Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, συναρτήσει του χρόνου.

7.2.2. Δυναμικό του κελιού για πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο.

Το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 7.4) απεικονίζει την τάση του κελιού συναρτήσει του χρόνου, μέσω του πολύμετρου (Data Logger) και για τα 3 πειράματα ηλεκτρόλυσης που έλαβαν χώρα. Από το διάγραμμα παρατηρείται πως η τάση του κελιού κυμαίνεται στο εύρος των -1,55 έως -1,56V και για τις 3 επαναλήψεις.



Εικόνα 7.4: Διάγραμμα Διαφοράς Δυναμικού του κελιού Υπολείμματος Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, συναρτήσει του χρόνου

7.2.3. Απόδοση ρεύματος για πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο.

Και στην περίπτωση αυτή, πραγματοποιήθηκαν 3 επαναληπτικά πειράματα και μέσω αυτών, υπολογίστηκε η απόδοση του ρεύματος για Υπολείμματα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, υπό τις ίδιες συνθήκες με αυτές που έγιναν τα πειράματα της ηλεκτρόλυσης για Υπολείμματα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα

πολφού 40% βάρος κατ' όγκο. Ο παρακάτω Πίνακας 7.2 δείχνει αναλυτικά τις τιμές αυτές.

BR 10% κ.β.		Μέσος Όρος	Απόκλιση
Απόδοση Ρεύματος 1	20,69%	22,31%	1,61%
Απόδοση Ρεύματος 2	23,87%		1,56%
Απόδοση Ρεύματος 3	22,36%		0,05%

Πίνακας 7.2: Μέσος όρος Απόδοσης ρεύματος ηλεκτρολυτικών πειραμάτων για Υπολείμματα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, ύστερα από κατεργασία με ΗCl συγκέντρωσης 1,2M (2^η σειρά Πειραμάτων)

Από τον πίνακα αυτό παρατηρείται πως ο μέσος όρος της απόδοσης του ρεύματος ισούται με 22.31%. Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η διάλυση των μεταλλικών αξιών στα πειράματα της εκχύλισης με συγκέντρωση ΗCl 1,2M, για Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο, ήταν μεγαλύτερη από αυτήν που παρατηρήθηκε στα πειράματα για Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο υπό τις ίδιες συνθήκες. Παρόλα αυτά η τιμή της απόδοσης στην περίπτωση αυτή (22,31%) είναι πολύ κοντά στην απόδοση που παρατηρήθηκε στα Κ.Β. 40% βάρος κατ' όγκο (23.61%).

7.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων των Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κατάλοιπων Βωξίτη με προηγούμενο Πείραμα

7.3.1. Δυναμικό Καθόδου για σύγκριση αποτελεσμάτων

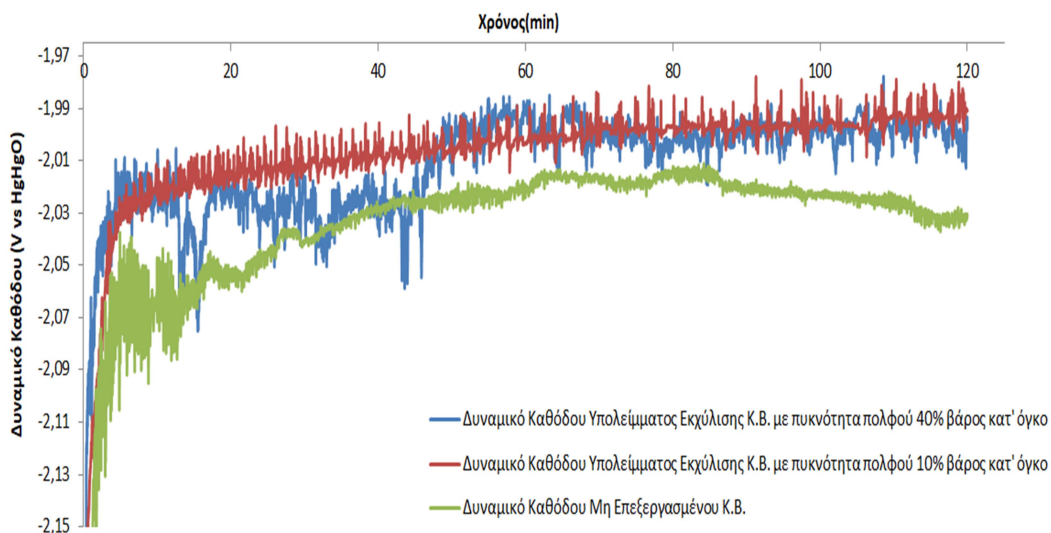
Προκειμένου να γίνει αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, λήφθηκαν υπόψιν δεδομένα, από παλαιότερο πείραμα που είχε λάβει χώρα σε μη επεξεργασμένο Κ.Β. στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, με συνθήκες ίδιες με αυτές που έλαβαν χώρα οι 2 παραπάνω σειρές πειραμάτων:

- ✓ Ηλεκτρολύτης NaOH 50% κ.β.
- ✓ Πυκνότητα πολφού 10% κ.β.
- ✓ Ρυθμός ανάδευσης 500rpm
- ✓ Θερμοκρασία 110⁰C
- ✓ Ένταση ρεύματος 0,99 A
- ✓ Πυκνότητα ρεύματος 1100 A/m²
- ✓ Διάρκεια πειράματος 2h
- ✓ Άνοδοι νικελίου, Κάθοδος ανοξειδωτου χάλυβα, ηλεκτρόδιο αναφοράς (Hg/HgO)

Συγκρίνοντας την μέση τιμή του δυναμικού της καθόδου για την κάθε σειρά πειραμάτων που έλαβε χώρα, σε σχέση με το μη επεξεργασμένο Κ.Β. προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 7.5)

Τα καθοδικά δυναμικά βρίσκονται στην ίδια περιοχή με μικρές αποκλίσεις και δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη διαφορά μεταξύ των πειραμάτων με τα επεξεργασμένα Κ.Β. και των αρχικών Κ.Β.

Μέση Τιμή Δυναμικών Καθόδου (V vs Hg/HgO)



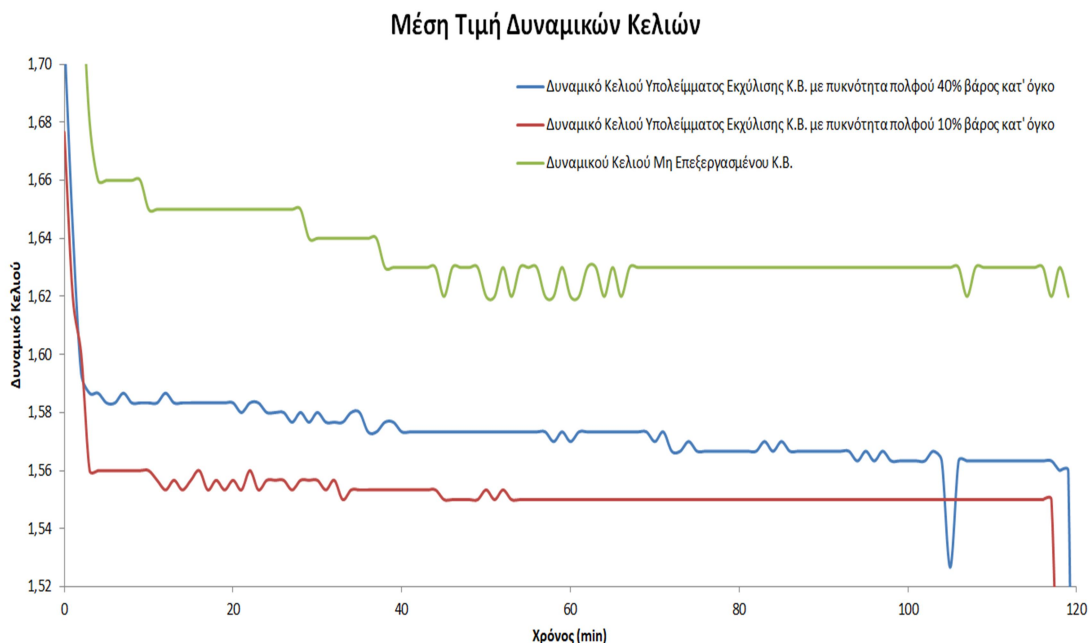
Εικόνα 7.5: Σύγκριση δυναμικών καθόδων Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κ.Β. με Μη Επεξεργασμένο Κ.Β.

7.3.2. Δυναμικό Κελιού για σύγκριση αποτελεσμάτων

Συγκρίνοντας την μέση τιμή του δυναμικού του κελιού για την κάθε σειρά πειραμάτων που έλαβε χώρα, σε σχέση με το συγκριτικό Κ.Β. προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 7.6).

Το δυναμικό του κελιού στα πειράματα με τα επεξεργασμένα Κ.Β. φαίνεται να διαφοροποιείται κατά 100mV από το δυναμικό του κελιού στα πειράματα με τα αρχικά Κ.Β.

«ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΗCl ΟΞΕΟΣ ΣΕ ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΕΝ ΣΥΝΕΧΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ»



Εικόνα 7.6: Σύγκριση δυναμικών κελιών Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κ.Β. με Μη Επεξεργασμένο Κ.Β.

7.3.3. Απόδοση Ρεύματος για σύγκριση αποτελεσμάτων

Βάση των παραπάνω συνθηκών, και από την σύγκριση των Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κ.Β., με μη επεξεργασμένο Κ.Β., προκύπτει ο παρακάτω Πίνακας 7.3, σχετικά με τις αποδόσεις του ρεύματος ανά περίπτωση:

ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ΑΠΟΔΟΣΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ
Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο	23,61%
Υπόλειμμα Εκχύλισης Κ.Β. με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο	22,31%
Μη επεξεργασμένο Κ.Β.	37,33%

Πίνακας 7.3: Σύγκριση Αποδόσεων ρεύματος

Παρατηρείται ότι τα Κ.Β. μετά την επεξεργασία τους με HCl στις συγκεκριμένες συνθήκες έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλότερη απόδοση ρεύματος σε σχέση με τα μη επεξεργασμένα Κ.Β. Τα αποτελέσματα αποκλίνουν από τα αναμενόμενα καθώς παρατηρήθηκε διάλυση των προϊόντων αποπυριτίωσης στα προϊόντα της εκχύλισης, δηλαδή μείωση των μη-ηλεκτροενεργών φάσεων στα Κ.Β. Πιθανόν οι φάσεις που παρέμειναν αδιάλυτες, όπως το οξείδιο του τιτανίου να ευθύνονται για την μείωση της απόδοσης του ρεύματος της ηλεκτρόλυσης των Κ.Β.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων εκχύλισης σε Κατάλοιπα Βωξίτη με διάλυμα HCl συγκέντρωση από 0,8M-1,2M συμπεραίνεται ότι:

- Η πλήρης διάλυση των φάσεων DSP επιτεύχθηκε για συγκέντρωση HCl ίση με 1,2M και πυκνότητα πολφού ίση με 10% βάρος κατ' όγκο, ενώ για πυκνότητα πολφού ίση με 40% βάρος κατ' όγκο μέρος των DSP παρέμεινε εντός των Υπολειμμάτων Εκχύλισης Κατάλοιπων Βωξίτη.
- Για συγκέντρωση HCl 1,2M και πυκνότητα πολφού 10% και 40% βάρος κατ' όγκο διαλύθηκε μικρή ποσότητα Fe, επομένως το Υπόλειμμα της Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη να είναι πλούσιο σε Fe και για τις 2 πυκνότητες πολφού.

Επίσης, βάση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων ηλεκτρόλυσης σε Υπολείμματα Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη σε πυκνό διάλυμα NaOH, προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η απόδοση του ρεύματος για Υπόλειμμα Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη με πυκνότητα πολφού 40% βάρος κατ' όγκο ισούται με 23,61%, για πυκνότητα ρεύματος 1100 A/m², που είναι συγκριτικά χαμηλότερη από το 37,33% που αντιστοιχεί στην απόδοση του ρεύματος για Μη Επεξεργασμένο Κατάλοιπο Βωξίτη.
- Ομοίως, η απόδοση του ρεύματος για Υπόλειμμα Εκχύλισης Κατάλοιπου Βωξίτη με πυκνότητα πολφού 10% βάρος κατ' όγκο ισούται με 22,31%, για πυκνότητα ρεύματος 1100 A/m², που είναι συγκριτικά χαμηλότερη από το 37,33% που αντιστοιχεί στην απόδοση του ρεύματος για Μη Επεξεργασμένο Κατάλοιπο Βωξίτη.

Η απομάκρυνση των φάσεων DSP (κατοΐτη, κανκρινίτη) στις συγκεκριμένες συνθήκες HCl, δεν συνείσφερε στην βελτίωση της απόδοσης του ρεύματος για ηλεκτρανάκτηση Fe από τα Υπολείμματα Εκχύλισης. Ενδεχόμενος, η ύπαρξη των οξειδίων του Ti που δεν διαλύθηκαν κατά το σύνολο των πειραμάτων της Εκχύλισης, να επηρέασε αρνητικά στην μετέπειτα ηλεκτρανάκτηση του Fe. Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω συμπεράσματα, κρίνεται ορθή η περαιτέρω μελέτη για την επίδραση των φάσεων του τιτανίου αλλά και την απομάκρυνση τους από τα Κ.Β. με στόχο την εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ηλεκτρονικό, “<https://www.siderwin-spire.eu/>.” .
- [2] Ηλεκτρονικό, “<https://www.cnn.gr/kosmos/story/132014/h-metavoli-toy-pagkosmiou-plithysmoy-ston-xrono-infographic>.” .
- [3] Ηλεκτρονικό, “<https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2021/Global-crude-steel-output-decreases-by-0.9--in-2020.html>,” no. 99854. pp. 0–3, 2018.
- [4] F. Lyu, Y. Hu, L. Wang, and W. Sun, “Dealkalization processes of bauxite residue: A comprehensive review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 403, no. May 2020, p. 123671, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123671.
- [5] Ηλεκτρονικό, “<https://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/#histogram>.” .
- [6] Π. Δ. Κ. Ε.Μ.Π., “ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ_ΠΑΡΑΓΩΓΗ_ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ.” 2021.
- [7] G. Power, M. Gräfe, and C. Klauber, “Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices,” *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1–2, pp. 33–45, 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.02.006.
- [8] K. Evans, “The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue,” *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, no. 4, pp. 316–331, 2016, doi: 10.1007/s40831-016-0060-x.
- [9] P. Gupta, S. J. Couperthwaite, T. C. Santini, R. A. Pepper, and G. J. Millar, “Weathering behaviour of bauxite residue with pH: Experimental and geochemical modelling,” *J. Environ. Chem. Eng.*, no. November, p. 103509, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103509.
- [10] G. Hu *et al.*, “Staged leaching behavior of red mud during dealkalization with mild acid,” *Hydrometallurgy*, vol. 196, no. December 2019, p. 105422, 2020, doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105422.
- [11] S. Koutsoupa, S. Koutalidi, E. Bourbos, E. Balomenos, and D. Pantias, “Electrolytic iron production from alkaline bauxite residue slurries at low temperatures,” *Johnson Matthey Technol. Rev.*, no. June, 2020, doi: 10.1595/205651320x15918757312944.
- [12] S. guo Xue *et al.*, “Industrial wastes applications for alkalinity regulation in bauxite residue: A comprehensive review,” *J. Cent. South Univ.*, vol. 26, no. 2, pp. 268–288, 2019, doi: 10.1007/s11771-019-4000-3.
- [13] J. Vind *et al.*, “Rare earth element phases in bauxite residue,” *Minerals*, vol. 8, no. 2, 2018, doi: 10.3390/min8020077.
- [14] J. Vind *et al.*, “Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue,” *Miner. Eng.*, vol. 123, no. December 2017, pp. 35–48, 2018, doi: 10.1016/j.mineng.2018.04.025.
- [15] X. Pan, H. Yu, and G. Tu, “Reduction of alkalinity in bauxite residue during Bayer digestion in high-ferrite diasporic bauxite,” *Hydrometallurgy*, vol. 151, pp. 98–106, 2015, doi: 10.1016/j.hydromet.2014.11.015.

- [16] J. Vaughan *et al.*, “The Sandy Desilication Product Process Concept,” *Jom*, vol. 71, no. 9, pp. 2928–2935, 2019, doi: 10.1007/s11837-019-03617-2.
- [17] M. Gräfe, G. Power, and C. Klauber, “Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry,” *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1–2, pp. 60–79, 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.02.004.
- [18] P. W. Y. Tam, D. Panias, and V. Vassiliadou, “Sintering optimisation and recovery of aluminum and sodium from greek bauxite residue,” *Minerals*, vol. 9, no. 10, pp. 1–20, 2019, doi: 10.3390/min9100571.
- [19] C. Klauber, M. Gräfe, and G. Power, “Bauxite residue issues: II. options for residue utilization,” *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1–2, pp. 11–32, 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.02.007.
- [20] M. Gräfe and C. Klauber, “Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation,” *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1–2, pp. 46–59, 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.02.005.
- [21] S. Xue, X. Kong, F. Zhu, W. Hartley, X. Li, and Y. Li, “Proposal for management and alkalinity transformation of bauxite residue in China,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 13, pp. 12822–12834, 2016, doi: 10.1007/s11356-016-6478-7.
- [22] X. Pan, H. Wu, H. Yu, and S. Bi, “Precipitation of desilication products in CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system based on the Bayer process,” *Hydrometallurgy*, vol. 197, no. August, p. 105469, 2020, doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105469.
- [23] X. Zhang, K. Zhou, Q. Lei, Y. Xing, C. Peng, and W. Chen, “Integration of resource recycling with de-alkalization for bauxite residue treatment,” *Hydrometallurgy*, vol. 192, no. January, p. 105263, 2020, doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105263.
- [24] A. Z. Φραγκίσκου, “Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων και Βιομηχανικών Ορυκτών (Ορυκτολογία).” pp. 552–565, 1995.
- [25] ..., M. S. Sixtos-Alonso, and ..., “ORIGINAL RESEARCH ARTICLES Biomedical,” *Arch. ...*, vol. 1, no. 2, pp. 1–12, 2003.
- [26] C. R. Borra, Y. Pontikes, K. Binnemans, and T. Van Gerven, “Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud),” *Miner. Eng.*, vol. 76, pp. 20–27, 2015, doi: 10.1016/j.mineng.2015.01.005.
- [27] C. Li, L. Tang, J. Jiang, F. Zhu, J. Zhou, and S. Xue, “Alkalinity neutralization and structure upgrade of bauxite residue waste via synergistic pyrolysis with biomass,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 93, pp. 41–47, 2020, doi: 10.1016/j.jes.2020.03.012.
- [28] M. W. Clark, M. Johnston, and A. J. Reichelt-Brushett, “Comparison of several different neutralisations to a bauxite refinery residue: Potential effectiveness environmental ameliorants,” *Appl. Geochemistry*, vol. 56, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1016/j.apgeochem.2015.01.015.
- [29] G. O’Connor and R. Courtney, “Constructed wetlands for the treatment of bauxite residue leachate: Long term field evidence and implications for management,” *Ecol. Eng.*, vol. 158, no. May, p. 106076, 2020, doi:

- 10.1016/j.ecoleng.2020.106076.
- [30] Ηλεκτρονικό, “<https://www.rsc.org/periodic-table/element/26/iron>.” .
- [31] E. N. Ζευγώλης, “Βιβλιογραφία Μεταλλουργίας Σιδήρου.” .
- [32] Mr. Bhavesh C. Lad, “iron-steelmaking.” .
- [33] M. Wing, “The making of Iron & Steel,” vol. 35, no. 6, pp. 5–7, 2010, doi: 10.1145/1874391.1874393.
- [34] J. Collis, T. Strunge, B. Steubing, A. Zimmermann, and R. Schomäcker, “Deriving Economic Potential and GHG Emissions of Steel Mill Gas for Chemical Industry,” *Front. Energy Res.*, vol. 9, no. May, pp. 1–22, 2021, doi: 10.3389/fenrg.2021.642162.
- [35] T. Norgate and D. Langberg, “Steelmaking,” vol. 49, no. 4, pp. 587–595, 2009.
- [36] B. Yuan, O. E. Kongstein, and G. M. Haarberg, “Electrowinning of Iron in Aqueous Alkaline Solution Using a Rotating Cathode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 2, p. D64, 2009, doi: 10.1149/1.3039998.
- [37] J. Wiencke, H. Lavelaine, P. J. Panteix, C. Petitjean, and C. Rapin, “Electrolysis of iron in a molten oxide electrolyte,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 48, no. 1, pp. 115–126, 2018, doi: 10.1007/s10800-017-1143-5.
- [38] N. Müller, G. Herz, E. Reichelt, and M. Jahn, “CO₂ emission reduction potential in the steel industry by integration of a direct reduction process into existing steel mills,” *DGMK Tagungsbericht*, vol. 2018, no. 2, pp. 187–195, 2018.
- [39] World Steel Association, “STEEL ’ S CONTRIBUTION TO A LOW CARBON FUTURE AND CLIMATE RESILIENT SOCIETIES worldsteel position paper,” *World Steel Assoc.*, pp. 1–6, 2020, [Online]. Available: [http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/bookshop/Steel-s-Contribution-to-a-Low-Carbon-Future-/document/Steel's Contribution to a Low Carbon Future .pdf](http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/bookshop/Steel-s-Contribution-to-a-Low-Carbon-Future-/document/Steel's%20Contribution%20to%20a%20Low%20Carbon%20Future.pdf).
- [40] V. Feynerol, H. L. P. Marlier, and M. N. P. F. Lopicque, “Reactivity of suspended iron oxide particles in low temperature alkaline electrolysis,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 47, no. 12, pp. 1339–1350, 2017, doi: 10.1007/s10800-017-1127-5.
- [41] Q. Wang, Y. Zhu, Q. Wu, E. Gratz, and Y. Wang, “Low temperature electrolysis for iron production via conductive colloidal electrode,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 8, pp. 5501–5507, 2015, doi: 10.1039/c4ra14576c.
- [42] Y. Liu and R. Naidu, “Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals,” *Waste Manag.*, vol. 34, no. 12, pp. 2662–2673, 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2014.09.003.
- [43] G. M. Haarberg and B. Yuan, “Direct Electrochemical Reduction of Hematite Pellets in Alkaline Solutions,” *ECS Trans.*, vol. 58, no. 20, pp. 19–28, 2014, doi: 10.1149/05820.0019ecst.
- [44] M. Tokushige, O. E. Kongstein, and G. M. Haarberg, “Crystal Orientation of Iron Produced by Electrodeoxidation of Hematite Particles,” *ECS Trans.*, vol. 50, no. 52, pp. 103–114, 2013, doi: 10.1149/05052.0103ecst.

- [45] S. H. Tang and G. M. Haarberg, “Electrowinning of Iron from Alkaline Solution,” *ECS Trans.*, vol. 28, no. 6, pp. 309–315, 2019, doi: 10.1149/1.3367923.
- [46] F. H. Lavelaine, A. Allanore (ArcelorMittal R&D, Industrial Operations, Maizières-les-Metz, “Optimized Design of An Iron Electrowinning Cell,” pp. 460–471, 2009.
- [47] A. Maihatchi Ahamed, M. N. Pons, Q. Ricoux, F. Goettmann, and F. Lapique, “Production of electrolytic iron from red mud in alkaline media,” *J. Environ. Manage.*, vol. 266, no. October 2019, 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110547.
- [48] A. Allanore, H. Lavelaine, G. Valentin, J. P. Birat, and F. Lapique, “Iron Metal Production by Bulk Electrolysis of Iron Ore Particles in Aqueous Media,” pp. 125–129, 2008, doi: 10.1149/1.2952547.
- [49] Ηλεκτρονικό, “https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.” .
- [50] Ηλεκτρονικό, “<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/diffracsuite-software/diffrac-topas.html>.” .
- [51] Ηλεκτρονικό, “<https://www.thermofisher.com/blog/ask-a-scientist/what-is-xrf-x-ray-fluorescence-and-how-does-it-work/>.” .
- [52] Ηλεκτρονικό, “<https://www.thermofisher.com/gr/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/atomic-absorption-aa-information.html>.” .
- [53] Ηλεκτρονικό, “<https://www.element.com/materials-testing-services/chemical-analysis-labs/icp-analysis-laboratories%E2%80%93icp-ms,-icp-aes,-icp-oes>.” .
- [54] C. Di Stefano, V. Ferro, and S. Mirabile, “Comparison between grain-size analyses using laser diffraction and sedimentation methods,” *Biosyst. Eng.*, vol. 106, no. 2, pp. 205–215, 2010, doi: 10.1016/j.biosystemseng.2010.03.013.