



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

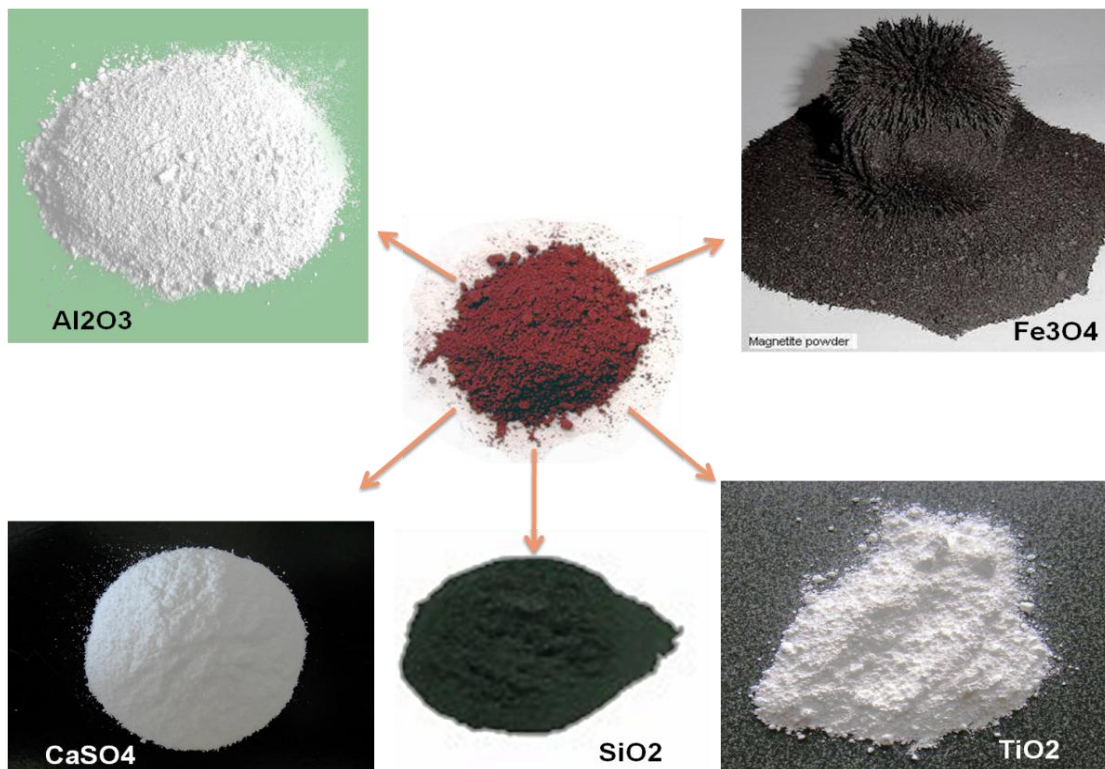
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

ΔΑΒΡΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ



Επιβλέπων: Ευάγγελος Χριστοφόρου Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2011



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

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥ

Επιβλέπων: Αν. Καθηγητής Ευάγγελος Χριστοφόρου

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 26/10/2011

Ευάγγελος Χριστοφόρου, Αν. Καθηγητής, (Υπογραφή)

Χαλικιά Ηλιάνα, Καθηγήτρια, (Υπογραφή)

Χρήστος Παναγόπουλος, Καθηγητής, (Υπογραφή)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ:

Η παρούσα διπλωματική εργασία δημιουργήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος <<Ηλεκτρονικά Υλικά>> από τον Σεπτέμβριο του 2010 μέχρι τον Οκτώβριο του 2011 υπό την επίβλεψη του καθηγητή του τομέα μεταλλουργίας και τεχνολογίας των υλικών στην σχολή των μηχανικών Μεταλλειολόγων Μεταλλουργών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κ Ε. Χριστοφόρου.

Η εμπειρία ανάπτυξης και κατασκευής πιλοτικής γραμμής δείχνει την εμπειρία και ωριμότητα που κερδίζει ένα άτομο στο πέρασμα του προς τον δρόμο του μηχανικού. Η εξοικείωση με τις χημικές μεθόδους καθώς και με το εργαστήριο χημείας όπως επίσης και των μεθόδων τεχνικών αναλύσεων που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούν κατάλληλα εργαλεία για την ανάπτυξη της αντίληψης του μηχανικού μεταλλουργού, που μπορούν να βοηθήσουν τόσο στον τομέα εξαγωγικής όσο και στον τομέα φυσικής μεταλλουργίας.

Η βελτίωση των γνώσεων τόσο στην θεωρία όσο και στην πράξη είναι αναπόσπαστο κομμάτι της εμπειρίας που πρέπει να αποκτηθεί για την εδραίωση μου ως μηχανικός μεταλλουργός.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ Ε. Χριστοφόρου για το ενδιαφέρον και για την οικονομική βοήθεια που προσέφερε στην παρούσα διπλωματική. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό κ Ν. Παπαδόπουλο καθώς ως εμπνευστής αυτής της ευρεσιτεχνίας αλλά και με την εμπειρία του σε μεταλλουργικά θέματα με καθοδήγησε με υπομονή και διαρκή βοήθεια στην μελέτη και έκβαση επιστημονικών μετρήσεων και αποτελεσμάτων σε κάθε φάση της πιλοτικής γραμμής.

Παναγιώτης Δάβρης

Οκτώβριος 2011

Περίληψη:

Στην παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή μελέτη συγκεκριμένων διεργασιών για την αξιοποίηση ερυθράς ιλύος με χημικές μεθόδους καθώς και η ανάπτυξη αυτών των διεργασιών σε πιλοτική γραμμή. Η ερυθρά ιλύς αποτελεί το στερεό κατάλοιπο της μεταλλουργίας αλουμινίου, και συγκεκριμένα της μεθόδου Bayer που δέχεται σαν πρώτη ύλη μέταλλευμα βωξίτη και παράγει καθαρή αλουμίνα. Τα στερεά κατάλοιπα (ερυθρά ιλύς), που δημιουργούνται αξιοποιούνται μέσα από ένα κύκλωμα διεργασιών προς παραγωγή προϊόντων όπως Fe_3O_4 , TiO_2 , SiO_2 , $CaSO_4$ καθώς και διαλύματος αργίλικού νατρίου κατάλληλου για επιστροφή στην μέθοδο Bayer, αυξάνοντας έτσι την απόδοση της ήδη υπάρχουσας μεθόδου.

Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζονται στα πρώτα κεφάλαια θεωρητικά θέματα που αφορούν την μεταλλουργία αλουμινίου και την ερυθρά ιλύ. Επίσης γίνεται μια ερευνητική ανασκόπηση των ευρεσιτεχνιών πάνω στην αξιοποίηση ερυθράς ιλύος και επίσης γίνεται αναφορά στην ευρεσιτεχνία που χρησιμοποιήθηκε ως βάση για την αξιοποίηση ερυθράς ιλύος με χημικές μεθόδους. Κατόπιν αναλύονται τα προϊόντα που παράγονται από την συγκεκριμένη μέθοδο καθώς και διάφορες εφαρμογές τους. Στο σημαντικότερο κομμάτι, αναπτύσσονται οι συνθήκες και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε διεργασία, όπως και οι πειραματικές μετρήσεις, αναλύσεις και οι ανακτήσεις των μετάλλων στα διαλύματα και στα εκάστοτε στερεά που δημιουργούνται. Οι πειραματικές διατάξεις καθώς και η πιλοτική γραμμή αναπτύχθηκαν με γνώμονα ενός από τα επιμέρους κυκλώματα διεργασιών της ευρεσιτεχνίας, που παράγει διάλυμα αργίλικού νατρίου. Τελικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων καθώς και τα συμπεράσματα, που δείχνουν την βιωσιμότητα της πιλοτικής γραμμής για εφαρμογή σε ακόμη μεγαλύτερη κλίμακα και τελικά σε βιομηχανική χρήση.

Abstract:

In this thesis took place laboratory study of specific chemical process for utilization of red mud and the application of this study in the development of a laboratory pilot project. Red mud is the solid residue that is generated from the Bayer process, which takes bauxite as raw material and produces pure alumina. The solid waste that is generated (red mud), is utilized in a circuit of chemical processes for the production of Fe_3O_4 , TiO_2 , SiO_2 , $CaSO_4$ and of an aluminum-sodium solution that is fed back to the Bayer process upraising the productivity of pure alumina.

Specifically, in the first chapters metallurgical matters about aluminum and red mud are represented. Moreover it takes place a review of research in the field of patents for the utilization of red mud and especially the one patent that sets the means on the utilization of red mud by chemical methods. Next follows the description of the products that are generated as much as their applications too. The main part of the thesis develops the actual conditions of the processes and the reaction mechanisms that take place as much as the analysis of the solid and liquid phase during the processing. The pilot project developed, depended on a particular circuit of processing, the one that produces aluminum-sodium solution. Finally are represented the results of the laboratory study that show how viable the pilot project can be for a future scale up and for the implementation in industrial base.

Πίνακας περιεχομένων

ΚΕΦ.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ BAYER	1
1.1 Βωξίτες : η βασικότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμίνας.....	1
1.2:Περιγραφή της μεθόδου Bayer και του αντίστοιχου διαγράμματος ροής για την παρασκευή αλουμίνας.....	5
1.3: Ερυθρά ιλύς. Το μεταλλουργικό κατάλοιπο της διαδικασίας Bayer	16
1.3.1: Χημική και ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος:	16
1.3.2:Διαχείριση καταλοίπων βωξίτη με βάση την έως σήμερα βιομηχανική πρακτική (πρακτική εναπόθεσης):.....	18
1.4:Ανασκόπηση ερευνητικών προσπαθειών αξιοποίησης ερυθράς ιλύος.....	22
ΚΕΦ.2 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ.....	32
2.1 Περιγραφή της διεργασίας σύμφωνα με την αντίστοιχη ευρεσιτεχνία της ερευνητικής ομάδας.....	35
2.2 Στοιχεία των προϊόντων της μεθόδου και οι εφαρμογές τους.	46
2.2.1 Οξειδία- υδροξειδία σιδήρου:	46
2.2.2 Οξειδία του τιτανίου:.....	48
2.2.3 Θειικό ασβέστιο:	50
ΚΕΦ.3: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ.....	52
3.1 Χημική ανάλυση ερυθράς ιλύος:	52
3.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 1 ^η :	58
3.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 2 ^η :	60
3.4 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 3 ^η :	71
3.5 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 4 ^η :	84
3.6 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 5 ^η	89
3.7 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 6 ^η	93
ΚΕΦ.4 ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΓΡΑΜΜΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ.....	108
4.1 Εξοπλισμός πιλοτικής γραμμής	109
4.2 Σενάρια Διεργασιών:	116
ΚΕΦ.5 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΓΡΑΜΜΗΣ. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ	124
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	128

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ:

Εικόνα 1. 1 Εργοτάξιο απόθεσης και παραλαβής βωξιτικού πετρώματος.	1
Εικόνα 1. 2 Διάγραμμα ροής μεθόδου Bayer σε κυκλική μορφή. [1].....	6
Εικόνα 1. 3 Διαγράμματα φάσεων $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ [1].....	8
Εικόνα 1. 4 Πυκνωτές καθίζησης λεπτομερών σωματιδίων. [12]	13
Εικόνα 1. 5 Πλύση κατά αντιροή ερυθράς ιλύος. [1].....	13
Εικόνα 1. 6 Γενικευμένη καμπύλη διαλυτότητας. [1]	14
Εικόνα 1. 7 Μεταλλουργική προσέγγιση ερυθράς ιλύος, ποσοστιαία κατανομή. [4]	16
Εικόνα 1. 8 Ορυκτολογική προσέγγιση ερυθράς ιλύος, ποσοστιαία κατανομή. [4]	17
Εικόνα 1. 9 Ξηρή απόθεση ερυθράς ιλύος(α), απόθεση σε σχεδιασμένο χώρο (β).	19
Εικόνα 1. 11 Παραγωγή αλουμίνας και αλουμινίου 1950-2004. [2].....	20
Εικόνα 1. 12 Παγκόσμια παραγωγή και αθροιστικά αποθέματα ερυθράς ιλύος. [4].....	20
Εικόνα 1. 13 Κλάδοι εφαρμογών αξιοποίησης ερυθράς ιλύος. [4].....	22
Εικόνα 1. 14 Αριθμός ευρεσιτεχνιών ανά δεκαετία και χρήση εφαρμογής, περιόδου 1964-2008.[4]	23
Εικόνα 1. 15 Κυριότερες τάσεις εφαρμογής ερυθράς ιλύος.....	28
Εικόνα 2. 1 Διάγραμμα ροής αξιοποίησης ερυθράς ιλύος.	33
Εικόνα 2. 2 Ανάκτηση συστατικών ερυθράς ιλύος σύμφωνα με την χημική επεξεργασία ...	34
Εικόνα 2. 3 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής κυκλώματος ερυθράς ιλύος. Διαχωρισμός σε τρία επιμέρους κυκλώματα.....	45
Εικόνα 2. 4 Διαφορές ιδιοτήτων οξειδίων του σιδήρου.[11].....	47
Εικόνα 3. 1 Ερυθρά ιλύς και τυπική σύσταση των συστατικών της.	53
Εικόνα 3. 2 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ερυθράς ιλύος X2000 και EDS.	54
Εικόνα 3. 3 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ερυθράς ιλύος X5000 και EDS.	55
Εικόνα 3. 4 XRD ερυθράς ιλύος και ορυκτολογικές φάσεις.....	57
Εικόνα 3. 5 (αριστερά) αρχή της χώνευσης ,(κέντρο) χώνευση μετά από 1 ώρα, (δεξιά) τέλος της χώνευσης.....	62
Εικόνα 3. 6 Παραμονή μετά του μητρικού υγρού, καθίζηση στερεών.....	63
Εικόνα 3. 7 (αριστερά) στερεά αδιάλυτα της χώνευσης, (δεξιά) υγρό διάλυμα χλωριούχων.	64
Εικόνα 3. 8 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου αδιάλυτων στερεών X2000 και EDS.....	66
Εικόνα 3. 9 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου αδιάλυτων στερεών X5000, σημειακή ανάλυση κρυστάλλου με EDS.	67
Εικόνα 3. 10 XRD αδιάλυτου στερεού από την χώνευση	69
Εικόνα 3. 11 (α) δημιουργία συσσωματωμάτων ιζήματος σιδήρου λόγο τοπικής περίσσειας. (β)αλλαγή χρώματος σε σκούρο κόκκινο σε pH 1,5-2,0. (γ) δημιουργία ιζήματος σιδήρου με καφεκόκκινο χρώμα pH>2.	73
Εικόνα 3. 12 Παραμονή ιζήματος σιδήρου με το μητρικό υγρό- καθίζηση ιζήματος.	76
Εικόνα 3. 13 Σύστημα κενού βρύσης.	77

Εικόνα 3. 14: (α) στερεό ίζημα σιδήρου (β) διήθημα των χλωριούχων.	77
Εικόνα 3. 15 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ιζήματος σιδήρου X2000.	78
Εικόνα 3. 16 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ιζήματος σιδήρου X7500, χημική ανάλυση EDS.	79
Εικόνα 3. 17 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ιζήματος σιδήρου X800, χημική ανάλυση EDS.	80
Εικόνα 3. 18 XRD ιζήματος σιδήρου.	82
Εικόνα 3. 19(α) καθίζηση NaCl από υπερβολική πύκνωση (β) καταβύθιση Ca(OH) ₂	85
Εικόνα 3. 20 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στο ίζημα ασβεστίου X2000, αντίθεση εικόνας.	86
Εικόνα 3. 21 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ιζήματος ασβεστίου X2000, χημική ανάλυση EDS.	87
Εικόνα 3. 22 XRD στερεών από τη καταβύθιση ιζήματος ασβεστίου.	88
Εικόνα 3. 23 Στερεά χλωριούχα άλατα (NaCl-AlCl ₃).	90
Εικόνα 3. 24 Εικόνα στερεών χλωριούχων αλάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο X 10000.	90
Εικόνα 3. 25 Εικόνα στερεών χλωριούχων αλάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο X5000, χημική ανάλυση EDS.	91
Εικόνα 3. 26 XRD σε στερεά χλωριούχα άλατα.	92
Εικόνα 3. 27 (αριστερά) μαύρισμα υγρού λόγω σιδήρου, (δεξιά) δημιουργία στυπτηρίας. ...	96
Εικόνα 3. 28 Διάγραμμα αγωγιμότητας H ₂ SO ₄	97
Εικόνα 3. 29 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στο ίζημα γύψου X2000.	99
Εικόνα 3. 30 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στο ίζημα γύψου X10000.	99
Εικόνα 3. 31 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στο ίζημα γύψου X5000, χημική ανάλυση.	100
Εικόνα 3. 32 XRD στο ίζημα CaSO ₄	101
Εικόνα 4. 1 Άποψη πιλοτικής γραμμής αξιοποίησης ερυθράς ιλύος.	110
Εικόνα 4. 2 Ειδικά δοχεία rpgrex με 5 λαιμούς και ειδικό clip σύνδεσης.	111
Εικόνα 4. 3 Φίλτρο διάταξης.	114
Εικόνα 4. 4 Διεργασία	116
Εικόνα 4. 5 Διεργασία 2 ^η	117
Εικόνα 4. 6 Διεργασία 3 ^η	119
Εικόνα 4. 7 Διεργασία 4 ^η	120
Εικόνα 4. 8 Διεργασίες 5 ^η -6 ^η	122
Εικόνα 5. 1 Ανακτήσεις μετάλλων ανά διεργασία στα υγρά και στα στερεά.	126

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ:

Πίνακας 1. 1 Χημική σύσταση βωξίτη σε διάφορες χώρες και τυπική σύσταση βωξίτη [1]	2
Πίνακας 1. 2 Παγκόσμια παραγωγή βωξίτη σε χιλιάδες τόνους.[2]	4
Πίνακας 1. 3 Γενικές συνθήκες εκχύλισης ορυκτών αλουμινίου. [1]	9
Πίνακας 1. 4 Διαλυτότητα γιββσίτη/βαιμίτη. [12]	11
Πίνακας 2. 1 Παγκόσμια παραγωγή μεταλλευμάτων σιδήρου σε χιλιάδες τόνους. [2]	48
Πίνακας 2. 2 Παγκόσμια παραγωγή και αποθέματα ιλμενίτη και ρουτιλίου.[2].....	50
Πίνακας 2. 3 Παγκόσμια παραγωγή CaSO ₄ . [2]	51
Πίνακας 3. 1 Σύσταση ερυθράς ιλύος για εργαστηριακές μετρήσεις.	53
Πίνακας 3. 2 Αλλαγή του pH σε συνάρτηση με τον χρόνο και την θερμοκρασία.	59
Πίνακας 3. 3 Ανακτήσεις μετάλλων για διάφορες αναλογίες υγρού υπό σταθερή συγκέντρωση 7.4 M, και συγκέντρωσης HCl, υπό σταθερό λόγο υγρού προς στερεό 10:1... 61	
Πίνακας 3. 4 Συγκεντρώσεις ιόντων για τιμές του pH στην καταβύθιση σιδήρου.	74
Πίνακας 3. 5 Παραμονή ιζήματος σιδήρου με το μητρικό υγρό.	75
Πίνακας 3. 6 XRF των παραγόμενων στερεών του κυκλώματος ανακύκλωσης αλουμινίου.	103
Πίνακας 3. 7 Μετρήσεις ιόντων σιδήρου.....	104
Πίνακας 3. 8 Μετρήσεις ιόντων αλουμινίου.....	105
Πίνακας 3. 9 Μετρήσεις ιόντων ασβεστίου.	106
Πίνακας 3. 10 Στερεά των διεργασιών.....	107
Πίνακας 4, 1 Προδιαγραφές μηχανικών αναδευτήρων. Επιλογή HS-30D.	113
Πίνακας 4, 2 Παραγωγή οξειδίων από την πλήρη αξιοποίηση ερυθρά ιλύος.	123

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦ.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΒΑΥΕΡ

1.1 Βωξίτες : η βασικότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμίνας

Ο όρος βωξίτης χρησιμοποιείται για ιζηματογενή πετρώματα τα οποία εμπεριέχουν οικονομικά εκμεταλλεύσιμες ποσότητες των ορυκτών αλουμινίου όπως γιβσσίτη, βοεμίτη, και διάσπορο. Το μέταλλο αλουμίνιο, παράγεται πρωτογενώς από τα κοιτάσματα βωξίτη και δευτερογενώς από την ανακύκλωση διαφόρων προϊόντων αλουμινίου και κραμάτων αυτού. Ο βωξίτης είναι ένα πέτρωμα, δηλαδή συνδυασμός ορυκτών, και αποτελεί το κυριότερο μέταλλευμα του αργιλίου. Ανακαλύφθηκε το 1821 από το Γάλλο γεωλόγο Pierre Berthier στην πόλη Μπω (Les Baux-de-Provence) της νότιας Γαλλίας (Προβηγκία), από την οποία πήρε το όνομά του. Σχηματίζεται από την αποσάθρωση αργιλοπυριτικών πετρωμάτων (κυρίως μαγματογενούς προελεύσεως), θεωρούμενος έτσι ως ένα χημικό ιζηματογενές πέτρωμα.



Εικόνα 1. 1 Εργοστάσιο απόθεσης και παραλαβής βωξιτικού πετρώματος.

Χημική και ορυκτολογική σύσταση βωξιτών- εξόρυξη βωξιτών.

Αρχικά ο βωξίτης θεωρήθηκε ότι είναι διένυδρο οξειδίο του αλουμινίου αλλά αργότερα αναγνωρίστηκε ότι αποτελείται από υδροξειδία του αλουμινίου , οξειδία σιδήρου, διοξειδία τιτανίου και αλουμινοπυριτικά ορυκτά.

Η χημική σύσταση του πετρώματος διαφέρει ανάλογα την περιοχή προέλευσης όπως φαίνεται και στον δοσμένο πίνακα:

Πίνακας 1. 1 Χημική σύσταση βωξίτη σε διάφορες χώρες και τυπική σύσταση βωξίτη [1]

Country and location	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Loss on ignition	Χημική Ένωση ή Στοιχείο	Περιεκτικότητα %
Australia Darling Range	37	26.5	16.4	1.1	19.3	Απώλεια Πύρωσης	10.00- 30.00
Weipa	58	4.5	6.9	2.5	26.8	Al ₂ O ₃	40-60
Brazil Trombetas	52	5.1	13.9	1.2	28.1	SiO ₂	1.00-15.00
France Southern districts	57	4.6	22.6	2.9	15.1	Fe ₂ O ₃	2.00-30.00
Guyana Mackenzie	59	4.9	2.9	2.4	30.4	TiO ₂	1.00-5.00
Guinea Friguia	49	6.1	14.2	1.6	28.1	CaO	0,2-4
Boké	56	1.5	7.9	3.7	30.1	Cr ₂ O ₃	0,01-0,25
Hungary Halimba	52	6.6	23.5	2.9	18.1	Ga	~ 0,1
India Orissa	46	2.7	22.4	1.1	24.2	Mn ₂ O ₃	0,05-0,3
Indonesia Bintan	53.5	3.9	12.1	1.6	29.2	ZnO	0-0,04
Jamaica Clarendon	47.8	2.6	17.6	2.3	27.3	P ₂ O ₅	0,04-0,3
Suriname Onverdacht	59	4.3	3.1	2.5	30.9	V ₂ O ₅	0,01-0,14
Moengo	54	4.2	10.4	2.8	28.9	Zr.Nb	~ 0,01
United States Arkansas	51	11.2	6.6	2.2	28.4		
Former USSR Severouralsk	54	6.2	14.8	2.4	15.7		
Former Yugoslavia Mostar	52	3.9	21.2	2.7	16.2		

Όπως είναι γνωστό [1] οξειδία αλουμινίου, σιδήρου και διοξειδία τιτανίου, πυριτίου είναι τα κύρια χημικά συστατικά σε όλους τους βωξίτες. Αλκάλια και αλκαλικές γαίες σπάνια βρίσκονται.

Ο γιββσίτης , γ-Al(OH)₃ , είναι το κυρίαρχο ορυκτό αλουμινίου στους γεωλογικά νέους βωξίτες της τροπικής ζώνης. Παλαιότεροι γεωλογικά βωξίτες περιέχουν κυρίως βαιμίτη ,(γ- AlO(OH)), και διάσπορο (α- AlO(OH)). Από την στιγμή της δημιουργίας τους πολλοί από τους παλαιότερους γεωλογικά βωξίτες έχουν θαφτεί κάτω από στρώματα νεότερων ιζημάτων και συχνά υπόκεινται σε τεκτονική καταπόνηση. Η δημιουργία του βαιμίτη και διάσπορου φαίνεται να συνδέεται με το χημικό περιβάλλον καθώς και την πίεση και την καταπόνηση που δέχονται τα πετρώματα.

Η διάλυση της ορυκτολογικής φάσης του γιββσίτη απαιτεί ήπιες συνθήκες στην μέθοδο Bayer σε αντίθεση με την εκχύλιση του βαιμίτη και διάσπορου όπου

χρειάζονται μεγαλύτερες θερμοκρασίες-πίεσεις και συγκεντρώσεις αλκαλίων. Τεχνικά όμως και οι δύο φάσεις μπορούν να διαχειριστούν χωρίς μεγάλες δυσκολίες, απλά λόγω των μεγάλων αποθεμάτων γιββσιτικών βωξιτών τα πλούσια σε διάσπορο-βαιμίτη μεταλλεύματα είναι οικονομικά λιγότερο ελκυστικά.

Γκαιίτης, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, και αιματίτης Fe_2O_3 θεωρούνται τα πιο διαδεδομένα ορυκτά του σιδήρου μέσα στα πετρώματα βωξίτη. Είναι πρακτικά αδρανές κάτω από τις συνθήκες της μεθόδου Bayer και επειδή σε αυτά τα ορυκτά κάποια άτομα αλουμινίου αντικαθίστανται από σίδηρο, αυτή η ποσότητα δεν εξάγεται από την εκχύλιση της μεθόδου. Επίσης μαγνητίτης Fe_3O_4 μπορεί να βρεθεί σε ευρωπαϊκούς βωξίτες.

Ανατάσης (TiO_2) είναι το ορυκτό τιτανίου που παρατηρείται συχνότερα στους βωξίτες, επίσης και το ρουτίλιο (TiO_2) συναντάται σε κάποια ευρωπαϊκά αποθέματα καθώς και σε ελάχιστες ποσότητες ως FeTiO_3 .

Το διοξείδιο του πυριτίου μπορεί να βρεθεί ως χαλαζίας αλλά συνηθέστερα παρατηρείται σε συνδυασμό με αργιλικά ορυκτά όπως καολινίτης, μοντμοριλλονίτης. Αυτά τα αλουμινοπυριτικά ορυκτά αντιδρούν με διαλύματα που περιέχουν αλουμίνιο-νάτριο και σχηματίζουν αδιάλυτα άλατα από αργιλοπυριτικό νάτριο προκαλώντας απώλειες σε νάτριο και αλουμίνιο. Οι ποσότητες αυτών των ορυκτών σε πυρίτιο καθορίζουν την ποιότητα και την τιμή του μεταλλεύματος.

Δευτερέων χημικά συστατικά όπως Cr , V, Zn, Ga, έχουν μικρή επίδραση στην μέθοδο Bayer καθώς και στην ποιότητα του τελικού προϊόντος και επιπλέον κάποια από αυτά έχουν την τάση να συσσωρεύονται κατά την επανακυκλοφορία των κυκλωμάτων της μεθόδου και χρειάζονται ειδικές τεχνικές για να εξαχθούν ως παραπροϊόντα.

Οι φυσικές ιδιότητες των βωξιτών όπως η υφή επιφάνειας , σκληρότητα, και ειδικό βάρος διαφέρουν ευρέως. Οι γεωλογικά παλαιότεροι διασπορικοί βωξίτες ειδικά αυτοί που είναι πλούσιοι σε οξειδία σιδήρου έχουν μεγάλη σκληρότητα και φτάνουν σε πυκνότητα $3,6 \text{ g/cm}^3$. Σε αντίθεση ,τα νέα τροπικά αποθέματα έχουν μαλακότερη υφή και πυκνότητα περίπου $2\text{-}2,5 \text{ g/cm}^3$. Το χρώμα τους προέρχεται από τον τύπο και τα μεγέθη σωματιδίων των αντίστοιχων οξειδίων σιδήρου. Τα αποθέματα με διασκορπισμένο γκαιίτη παίρνουν χρώμα από κίτρινο μέχρι πορτοκαλί ενώ το σκούρο καφέ χρώμα δημιουργείται από χονδρόκοκκο αιματίτη.

Όσον αφορά τον ευρωπαϊκό χώρο όλοι οι βωξίτες είναι καρστικού τύπου. Οι παλιότερες αποθέσεις είναι αυτές στο Tikhniv στην Ρωσία ενώ οι νεότερες αποθέσεις

είναι οι ηωκαινικοί βωξίτες στην Γιουγκοσλαβία. Οι περισσότερες αποθέσεις δημιουργήθηκαν κατά την διάρκεια άνω και κάτω κρητιδικής εποχής όπως οι διασπορικοί βωξίτες της Γαλλίας , Ελλάδας, Ρουμανίας.

Παγκοσμίως το 2010 η Αυστραλία ήταν νούμερο ένα στην εξόρυξη βωξίτη και σχεδόν κατείχε το ένα τρίτο στην παγκόσμια παραγωγή, ακολουθούμενη από την Κίνα, την Βραζιλία την Ινδία και την Γουϊνέα. Παρόλο που οι ανάγκες για την εν λόγω πρώτη ύλη συνεχώς αυξάνουν, τα αποθέματα βωξίτη φαίνεται ότι θα διαρκέσουν για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα· και τούτο διότι έχουμε αύξηση της ανακύκλωσης του αλουμινίου πράγμα επιπροσθέτως είναι θετικό και στην κατανάλωση ενέργειας.

Πίνακας 1. 2 Παγκόσμια παραγωγή βωξίτη σε χιλιάδες τόνους.[2]

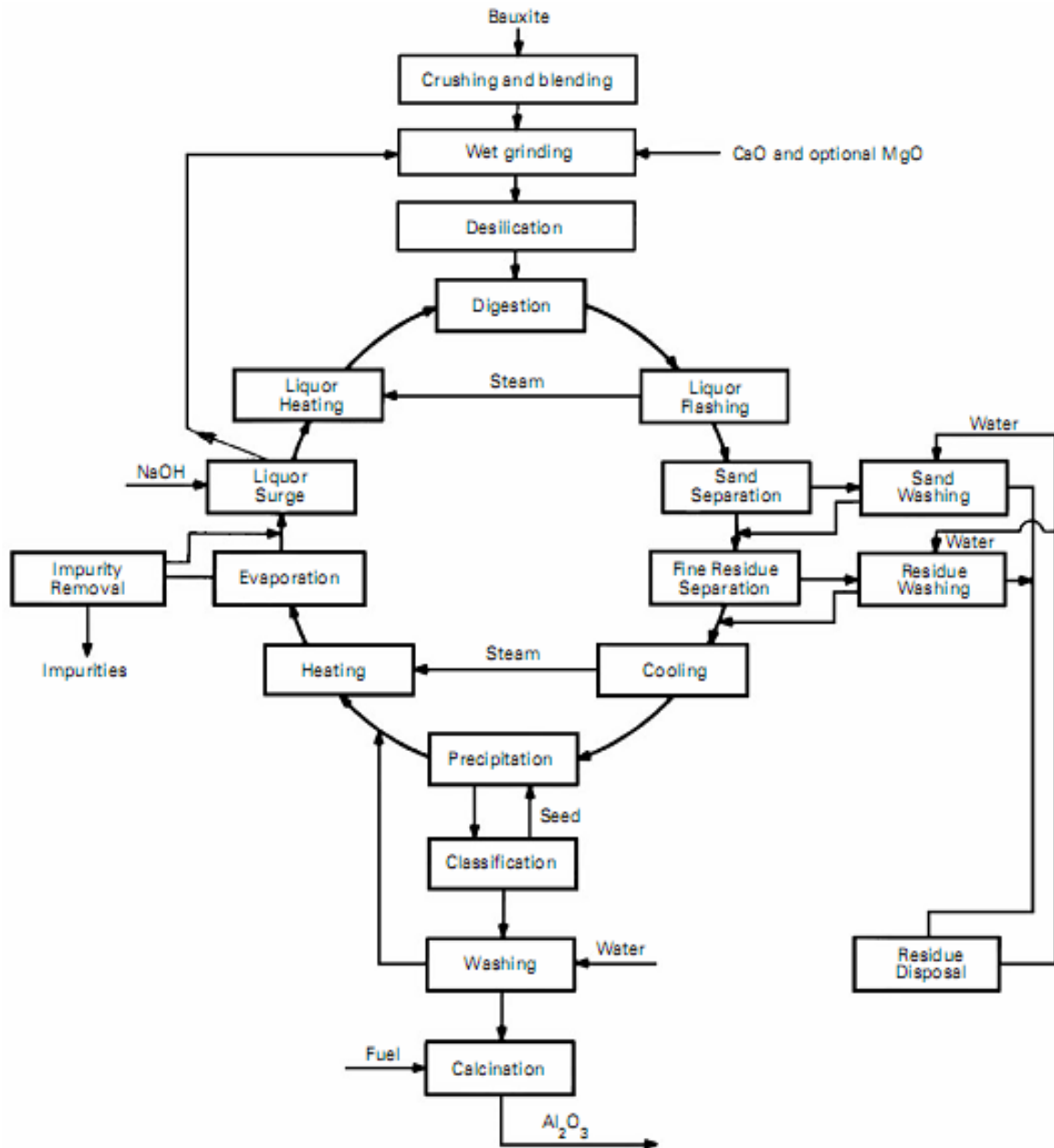
	Mine production		Reserves ⁸
	2009	2010 ⁹	
United States	NA	NA	20,000
Australia	65,200	70,000	5,400,000
Brazil	28,200	32,100	3,400,000
China	40,000	40,000	750,000
Greece	2,100	2,000	600,000
Guinea	15,600	17,400	7,400,000
Guyana	1,760	1,800	850,000
India	16,000	18,000	900,000
Jamaica	7,820	9,200	2,000,000
Kazakhstan	5,130	5,300	360,000
Russia	5,780	4,700	200,000
Suriname	4,000	3,100	580,000
Venezuela	2,500	2,500	320,000
Vietnam	30	30	2,100,000
Other countries	4,740	4,440	3,300,000
World total (rounded)	199,000	211,000	28,000,000

Στον ελλαδικό χώρο απαιτείται βαθειά εξόρυξη η οποία επηρεάζεται από δυσκολίες διαχείρισης στα επίπεδα νερού. Τα κοιτάσματα του βωξίτη παρεμβάλλονται με μορφή φακών, κοιτών, θυλάκων ή και ακανόνιστων μαζών μέσα σε ασβεστολιθικούς σχηματισμούς. Βωξίτη συναντούμε κυρίως στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας, όπου και βρίσκονται τα μεγαλύτερα αποθέματα του μεταλλεύματος. Επίσης υπάρχουν και στη Χαλκιδική, στα νησιά Αμοργό και Σκόπελο, στην περιοχή της Ελευσίνας και στην Εύβοια.

1.2:Περιγραφή της μεθόδου Bayer και του αντίστοιχου διαγράμματος ροής για την παρασκευή αλουμίνης.

Το 1887 ο αυστριακός χημικός KARL JOSEF BAYER δημιούργησε μια διαδικασία εκχύλισης των βωξιτών προς παραγωγή αλουμίνης. Η αρχική δουλειά του έγινε σε μια πειραματική εγκατάσταση στην Ρωσία και μεταγενέστερα η πρώτη μεγάλη εμπορική εγκατάσταση ξεκίνησε το 1901 στο ανατολικό St.Louis, Illinois. Από τότε έχουν φτιαχτεί εγκαταστάσεις σε τουλάχιστον 25 χώρες και η παγκόσμια ικανότητα παραγωγής ξεπερνά τους $4 \cdot 10^7$ τόνους.[1]

Τα σημαντικά στοιχεία της μεθόδου είναι ότι οι ορυκτολογικές φάσεις του γιββσίτη, βαιμίτη, διάσπορο, μπορούν να διαλυθούν σε διάλυμα NaOH κάτω από ήπιες συνθήκες. Η διαλυτότητα του Al_2O_3 σε διάλυμα NaOH είναι εξαρτώμενη από την θερμοκρασία ενώ τα υπόλοιπα συστατικά είναι αδρανή κατά την κατεργασία. Ακόμα και το πυρίτιο που διαλύεται, επακόλουθα δημιουργεί αδιάλυτες ενώσεις. Οι παραπάνω προτάσεις επιτρέπουν ,την δημιουργία αλουμινούχου διαλύματος νατρίου, φυσικό διαχωρισμό από τις ακαθαρσίες που δεν διαλύθηκαν και καθίζηση καθαρού $Al(OH)_3$ από την ψύξη του διαλύματος. Το διάγραμμα ροής είναι:



Εικόνα 1. 2 Διάγραμμα ροής μεθόδου Bayer σε κυκλική μορφή. [1]

Κάθε διεργασία στην μέθοδο διεκπεραιώνεται με ποικίλους τρόπους. Γενικά η μέθοδος ξεκινάει με την προετοιμασία του βωξίτη με λειοτρίβηση για ενιαία σύσταση. Στις περισσότερες εγκαταστάσεις το μετάλλευμα λειοτρίβεται σε υγρή λειοτρίβηση αναμιγνύεται με θερμό NaOH και χωνεύεται σε ατμοσφαιρική ή μεγαλύτερη πίεση. Ο πολφός που δημιουργείται αποψύχεται και κατά την απόψυξη θερμαίνεται αντίστοιχα ο πολφός εισόδου στον δοχείο χώνευσης. Έπειτα τα στερεά υπολείμματα διαχωρίζονται από το αλουμινούχο διάλυμα νατρίου σε δύο στάδια, πρώτα τα χονδρόκοκα και μετά τα λεπτόκοκα υπολείμματα τα οποία εκπλένονται και

αποτίθενται. Μετά στο διάλυμα που μένει κατακρημνίζεται $Al(OH)_3$ και πυρώνεται για παραγωγή Al_2O_3 .

Προετοιμασία- θραύση και λειοτρίβηση του βωξίτη:

Κατά την είσοδο στην αντίστοιχη εγκατάσταση ο βωξίτης πρέπει να είναι ομοιόμορφος και επαρκώς λεπτόκοκκος ώστε η εξαγωγή του Al_2O_3 και η επιτυχία των υπόλοιπων διεργασιών να είναι εφικτή. Η χημική σύσταση των βωξιτών διαφέρει και για αυτό η ομοιομορφία επιτυγχάνεται ανακατεύοντας μεταλλεύματα από διαφορετικά ορυχεία καθιστώντας μία σταθερή χημική σύσταση.

Μεγάλης σκληρότητας βωξίτες μετατρέπονται σε σωματίδια μικρότερα των 2 cm σε θραυστήρες κυλινδρικούς ή κωνικούς και σφυρόμυλους και πριν εισαχθεί στην διεργασία χώνευσης μετατρέπεται σε κοκκομετρία λιγότερη από 0,15 cm. Παλαιότερα η λειοτρίβηση γινόταν σε ξηρούς μύλους που λειτουργούσαν σε κλειστό κύκλωμα με δονούμενα κόσκινα. Τέτοια λειτουργία δημιουργεί πολύ σκονισμένο περιβάλλον έτσι σε μοντέρνες εγκαταστάσεις ο βωξίτης αναμιγνύεται με ένα τμήμα του διαλύματος εκχύλισης και κατακάθεται ως πυκνός πολφός. Πιο συχνά χρησιμοποιούνται ραβδόμυλοι και σφαιρόμυλοι και ο πολφός προχωράει με τα λεπτόκοκκα τεμάχια να περνάνε και τα χονδροκόκκα να ξαναγυρνάνε στους μύλους.

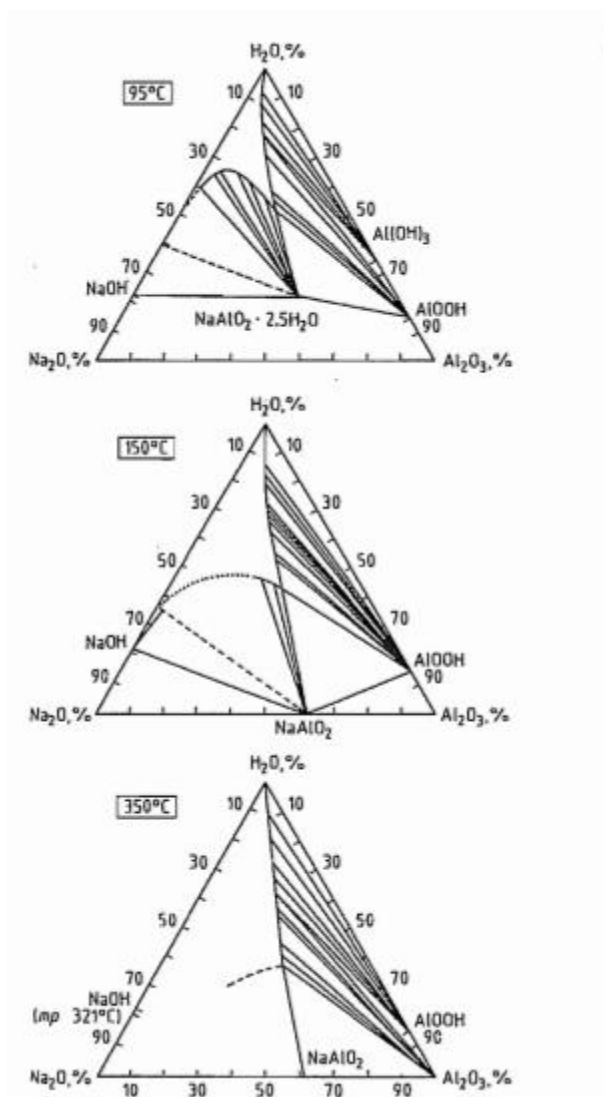
Η μηχανική προπαρασκευή έχει σαν στόχο την μείωση του μεγέθους των τεμαχίων του, έτσι ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική ταχύτητα εκχύλισης, δηλαδή βελτίωση της κινητικής του φαινομένου κατά τα επόμενα στάδια της διεργασίας.

Εκχύλιση βωξίτη:

Κατά την εκχύλιση όλη η ποσότητα του Al_2O_3 στον βωξίτη πρέπει να εξαχθεί στο διάλυμα. Έτσι το διάλυμα που παρασκευάζεται περιέχει την μέγιστη συγκέντρωση Al_2O_3 η οποία παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια των υπόλοιπων διεργασιών. Αυτό πρέπει να επιτευχθεί καταναλώνοντας την ελάχιστη ποσότητα ενέργειας.

Οι συνθήκες εκχύλισης διαφέρουν ευρέως. Ο πρώτος σημαντικός παράγοντας είναι εάν το διαθέσιμο υλικό είναι παρών ως γιββσίτης, βαιμίτης ή διάσπορο, ή κάποιο μίγμα των τριών αυτών ορυκτών και αυτό διότι οι ρυθμοί διάλυσης είναι αρκετά διαφορετικοί ανάμεσά τους. Γενικά σε ένα υλικό που έχουμε αναμίξει διαφορετικές ορυκτολογικές φάσεις, τα κριτήρια χώνευσης είναι στο λιγότερο διαλυτό συστατικό.

Από τα διαγράμματα φάσεων $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ παρατηρούμε τα εξής:



Εικόνα 1. 3 Διαγράμματα φάσεων Na₂O- Al₂O₃-H₂O [1]

Τα δεδομένα διαλυτότητας δείχνουν ότι η συγκέντρωση του Al₂O₃ στο διάλυμα που επεξεργαζόμαστε μπορεί να αυξηθεί αυξάνοντας είτε την θερμοκρασία είτε την συγκέντρωση του NaOH ή και τα δύο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι συνθήκες λειτουργίας σε εργοστάσια να διαφέρουν. Υψηλότερες θερμοκρασίες εκχύλισης έχουν σαν αποτέλεσμα υψηλότερες πιέσεις κάνοντας τον εξοπλισμό ακριβότερο. Υπάρχει επίσης η ανάγκη για εξοπλισμό εναλλακτών θερμότητας ανεβάζοντας το κεφάλαιο επένδυσης. Από την άλλη μεριά υψηλότερες συγκεντρώσεις επιτρέπουν αύξηση της παραγωγής για δεδομένες ροές εισόδου-εξόδου σύμφωνα με το εργοστάσιο.

Η κατακρήμνιση σωματιδίων θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα καλύτερα σε μικρότερες συγκεντρώσεις, αλλά οι συνθήκες αυτές ενώ εκχυλίζουμε σε υψηλές συγκεντρώσεις, απαιτούν αραιώσεις και περισσότερα λειτουργικά έξοδα λόγω εξατμίσεων υγρού. Η επιλογή συνθηκών εκχύλισης προϋποθέτει την ισορροπία αυτών των παραγόντων με τα εκάστοτε οικονομικά στοιχεία καθώς και με την εμπειρία του σχεδιαστή.

Έτσι έχουν δημιουργηθεί οι παρακάτω γενικές συνθήκες λειτουργίας:

Πίνακας 1. 3 Γενικές συνθήκες εκχύλισης ορυκτών αλουμινίου. [1]

Bauxite type	Temperature, Κ	c_{NaOH} g/L	Final $c_{Al_2O_3}$ g/L
gibbsitic	380	260	165
	415	105–145	90–130
boehmite	470	150–250	120–160
	510	105–145	90–130
diaspore ^a	535	150–250	100–150

Οι συνθήκες στην πρώτη γραμμή του πίνακα 1.3 προορίζονται για εκχύλιση του βωξίτη σε ατμοσφαιρικό σημείο βρασμού. Έτσι χρειάζεται αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις από αλκάλια και οι απαιτήσεις σε εξάτμιση υγρού φτάνουν και τους 5,3 t νερού για κάθε τόνο Al_2O_3 . Τα περισσότερα εργοστάσια που έχουν γιββσιτικό βωξίτη ακολουθούν την δεύτερη γραμμή του πίνακα 1.3. Για την εκχύλιση του βαιμίτη ακολουθούνται 2 κοινές πρακτικές. Η πρώτη είναι η ευρωπαϊκή πρακτική στην οποία προτιμούνται υψηλές θερμοκρασίες χώνευσης άρα υψηλότερες συγκεντρώσεις και εξάτμιση πριν την καταβύθιση. Ενώ στην αμερικάνικη πρακτική η διαχείριση του βαιμιτικού μεταλλεύματος επιλέχθηκε να λαμβάνεται συγκέντρωση ίδια με αυτή του γιββσιτικού άρα απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία εκχύλισης. Οι διασπορικοί βωξίτες θεωρούνται οι πιο δύσκολοι στην διάλυση τους λόγω της ορυκτολογικής φάσης, για αυτό χρειάζονται υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.

Χημισμός της εκχύλισης:

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στη μέθοδο Bayer πραγματοποιείται αλκαλική εκχύλιση των βωξιτών, για τους εξής δύο βασικούς λόγους :

- Με την βασική εκχύλιση διαλυτοποιούνται εκλεκτικά μόνο τα οξείδια του αλουμινίου που μας ενδιαφέρουν, ενώ κατά την όξινη εκχύλιση πραγματοποιείται συνδιαλυτοποίηση και σιδηρούχων ενώσεων.
- Εξασφαλίζεται η καθαρότητα της αλουμίνας, που είναι βασική προϋπόθεση για την ηλεκτρολυτική παρασκευή του αλουμινίου.

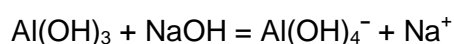
Η εκχύλιση ενός βωξίτη με διάλυμα καυστικού νατρίου είναι μία σύνθετη υδρομεταλλουργική κατεργασία, κατά την διάρκεια της οποίας συμβαίνουν πολλές και πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις. Αυτό οφείλεται στον μεγάλο αριθμό των χημικών ενώσεων και των ορυκτολογικών φάσεων που περιέχονται στον βωξίτη. Το στερεό προϊόν της αντίδρασης, η ερυθρά ιλύς, περιέχει εκτός από τα αδιάλυτα ορυκτά και ένα πλήθος νέων ενώσεων, ενώ ταυτόχρονα το διάλυμα εκχύλισης

περιέχει, εκτός των διαλυτών μορφών αλουμινίου, πλήθος απλών και σύμπλοκων ιόντων. Οι καθαρά χημικές αντιδράσεις, αγνοώντας φαινόμενα διάχυσης κ.λπ. που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα εκχύλισης, μπορούν να καταταγούν στις παρακάτω κατηγορίες:

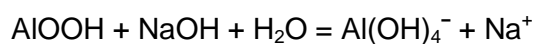
- Αντίδραση διαλυτοποίησης των ορυκτών του αλουμινίου : γιββσίτη, βαιμίτη, διασπόρου.
- Αντιδράσεις διαλυτοποίησης των ορυκτών που περιέχουν πυρίτιο.
- Αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν τα οξειδία του τιτανίου.
- Αντιδράσεις διαλυτοποίησης των ενώσεων των δευτερευόντων στοιχείων : γαλλίου, βαναδίου, φωσφόρου, κ.λ.π.
- Αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν οι διαλυτές μορφές των παραπάνω ενώσεων, κυρίως σχηματισμοί σύμπλοκων και καταβυθίσεις νέων στερεών φάσεων.
- Αντίδραση μετατροπής του αλουμινογκαιίτη σε αλουμίνα και αιματίτη.
- Αντιδράσεις των ενώσεων του ασβεστίου και των χρησιμοποιούμενων προσθετικών.

Η πρώτη αντίδραση, από τις πιο πάνω αντιδράσεις, ονομάζεται πρωτεύουσα αντίδραση της εκχύλισης, ενώ οι υπόλοιπες αποτελούν τις δευτερεύουσες αντιδράσεις.

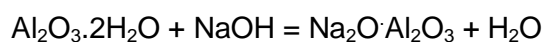
Η διαλυτοποίηση του γιββσίτη περιγράφεται από την εξίσωση :



Η χημική αντίδραση διαλυτοποίησης των μονο-ενυδατωμένων οξειδίων του αλουμινίου βαιμίτης/διάσπορος είναι διαφορετική από αυτήν του γιββσίτη:

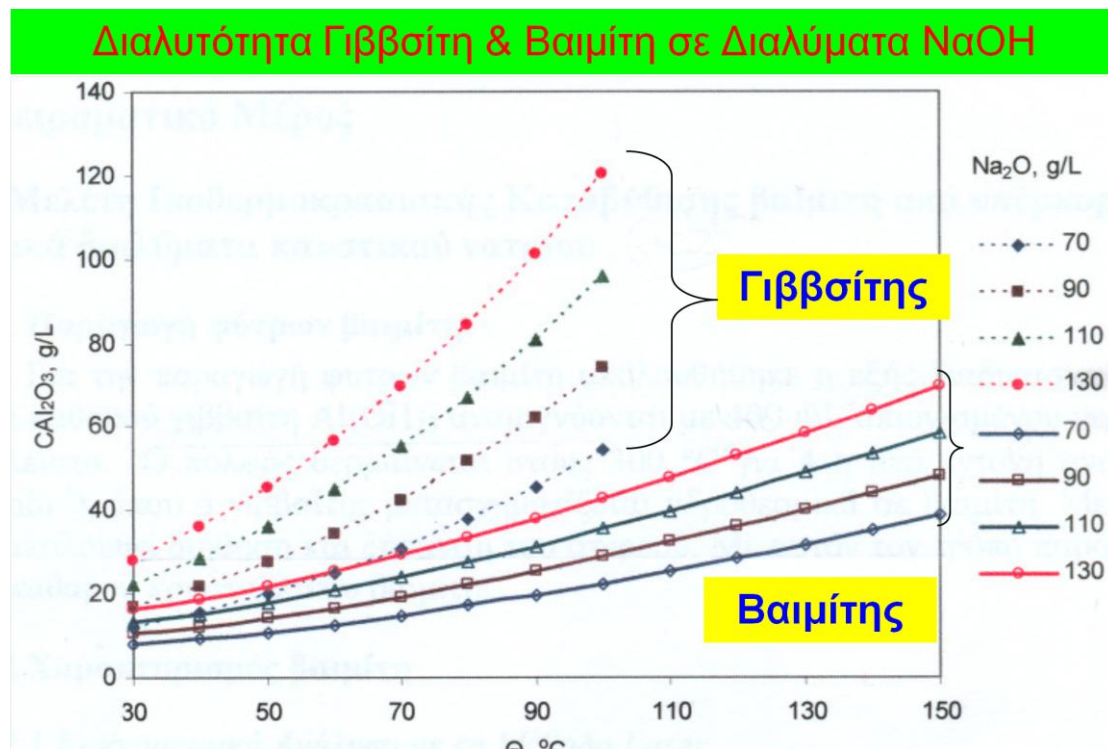


Εάν θέλουμε να γράψουμε την βασική αντίδραση εκχύλισης με απλούστερη μορφή, μπορούμε να την γράψουμε ως εξής :



δια της οποίας το αλουμίνιο μεταβαίνει στο διάλυμα υπό την μορφή αργλικού νατρίου.

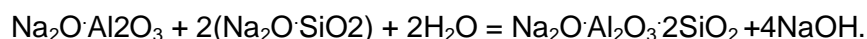
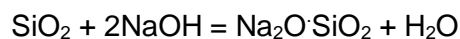
Πίνακας 1. 4 Διαλυτότητα γιββσίτη/βαιμίτη. [12]



Αυτό που παρατηρείται σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα είναι ότι η διαλυτότητα του γιββσίτη είναι πολλαπλάσια του βαιμίτη κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

Το πυρίτιο εμφανίζεται στον βωξίτη σε δύο κυρίως ορυκτολογικές φάσεις: τον καολινίτη $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ και τον χαλαζία SiO_2 . Ο μεν καολινίτης διαλύεται στα αργιλικά διαλύματα καυστικού νατρίου σε χαμηλές θερμοκρασίες (70–140 °C), ενώ αντίθετα ο χαλαζίας διαλύεται σε αυτά σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

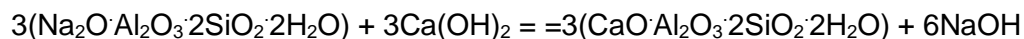
Οι αντιδράσεις που αφορούν το οξείδιο του πυριτίου και επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου Bayer, είναι οι εξής:



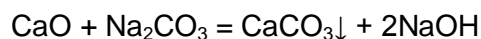
Προκύπτει λοιπόν κατά τις παραπάνω αντιδράσεις το αδιάλυτο άλας αργιλοπυριτικού νατρίου, δια του οποίου προκαλείται απώλεια σόδας και αλουμίνας. Γενικά οι βωξίτες με περιεκτικότητες της τάξης 5 – 6 % σε διαλυτό SiO_2 , δεν θεωρούνται κατάλληλοι για την παραγωγή αλουμίνας, καθώς για κάθε τόνο διαλυτοποιημένου SiO_2 , η απώλεια καυστικής σόδας είναι περίπου ένας τόνος. Το πρόβλημα συνήθως αντιμετωπίζεται

με κατεργασία της ερυθράς ιλύος και καυστικοποίηση με CaO , για να ανακτηθεί η καυστική σόδα και μέρος της αλουμίνας.

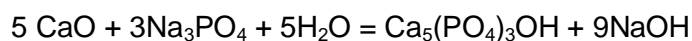
Το οξείδιο του ασβεστίου που προστίθεται στον βωξίτη, συμμετέχει σε πολλές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την διάρκεια της εκχύλισης, συνήθως και για τον έλεγχο συγκέντρωσης CO₃²⁻ καθώς και PO₄³⁻. Η προσθήκη γίνεται είτε με την μορφή λειοτριβημένης άσβεστου, είτε συνηθέστερα, με την μορφή γαλακτώματος άσβεστου Ca(OH)₂. Η καταβύθιση ένυδρων και μη ασβεστοαργιλοπυριτικών ενώσεων, έχει ως συνέπεια την μείωση των απωλειών σε NaOH:



Επίσης σχηματίζονται ανθρακικά ανιόντα στο διάλυμα της εκχύλισης. Τα ανιόντα αυτά δεσμεύουν ποσότητα NaOH υπό την μορφή του Na₂CO₃, που είναι ανεπιθύμητη επιμόλυνση και επηρεάζουν την φάση καταβύθισης. Ο έλεγχος των ανεπιθύμητων ανθρακικών ιόντων του διαλύματος επιτυγχάνεται με την δέσμευσή τους στην μορφή αδιάλυτου CaCO₃:



Τα φωσφορικά επηρεάζουν αρνητικά τις μετέπειτα φυσικές διεργασίες της διαύγασης.



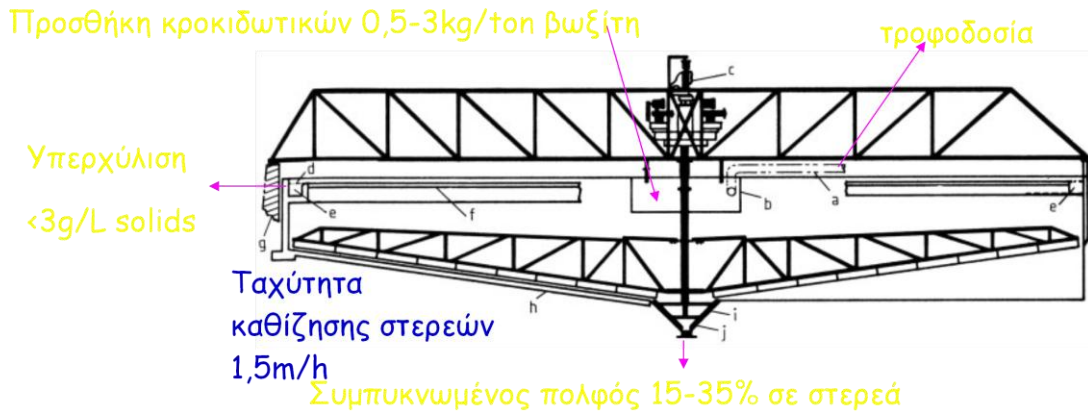
Οι μεταβλητές λειτουργίας που πρέπει να ελεγχθούν είναι η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του διαλύματος και ο βαθμός αποπυριτίωσης. Ο χρόνος παραμονής ρυθμίζεται ανάλογα με τα δοχεία εκχύλισης.

Πύκνωση - Ταξινόμηση:

Το επόμενο βήμα στην διαδικασία είναι ο διαχωρισμός των στερεών καταλοίπων του βωξίτη από το διάλυμα αργιλικού νατρίου. Λόγω της διαφορετικής κατανομής μεγέθους των σωματιδίων στο στερεό κατάλοιπο δημιουργείται διπλή μέθοδος καθίζησης. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια πάνω από 100 μm σε διάμετρο ονομάζονται άμμος ενώ τα υπόλοιπα σωματίδια είναι λεπτότερα από 10 μm και καλούνται ιλύς.

Στα αντίστοιχα εργοστάσια το κλάσμα της άμμου διαχωρίζεται από το διάλυμα με απλά μέσα διαχωρισμού όπως υδροκυκλώνες στερεών - υγρών, και ταυτόχρονα εκπλένεται με νερό για να μην κατακρατηθεί το διάλυμα αργιλικού νατρίου που απορροφάται. Τα εκπλύματα αυτής της διαδικασίας προστίθενται στο ισοζύγιο του

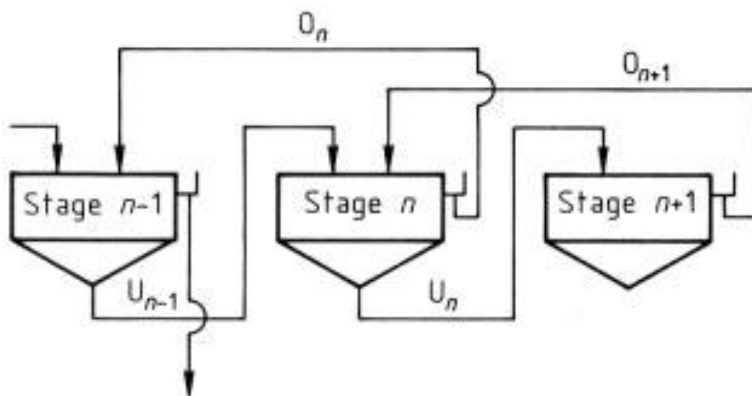
διαγράμματος ροής και συνεχίζουν για περεταίρω καθίζηση και διαχωρισμό των λεπτότερων τεμαχιδίων. Στις περισσότερες εγκαταστάσεις τα λεπτότερα τεμάχια του απορρίμματος καθιζάνουν σε πυκνωτές δίνοντας ένα απόρριμμα γνωστό με το όνομα ερυθρά ιλύς.



Εικόνα 1. 4 Πυκνωτές καθίζησης λεπτομερών σωματιδίων. [12]

Οι πυκνωτές μπορούν να ξεπεράσουν τα 50 m σε διάμετρο. Ο πολφός τροφοδοτείται στο κέντρο του πυκνωτή και τα λεπτομερή στερεά καθιζάνουν ενώ το διάλυμα υπερχειλίζει στο πάνω μέρος του πυκνωτή.

Επειδή τα λεπτομερή σωματίδια λειτουργούν και σαν κολλοειδή και καθιζάνουν πολύ αργά, χρησιμοποιούνται κροκιδωτικά, τα οποία λειτουργούν σαν συνδετικό υλικό ενώνοντάς τα με αποτέλεσμα την επιταχυνόμενη καταβύθισή τους. Καθώς το απόρριμμα συγκεντρώνεται και λαμβάνεται από τον πάτο του παχυντή ο επόμενος στόχος είναι η μεγιστοποίηση της ανάκτησης του αργλικού διαλύματος χρησιμοποιώντας το ελάχιστο δυνατό νερό πλύσης έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί το κόστος εξάτμισης του νερού σε επόμενα στάδια. Αυτό επιτυγχάνεται με πλύση κατά αντιροή σε σειρά παχυντών όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 1. 5 Πλύση κατά αντιροή ερυθράς ιλύος. [1]

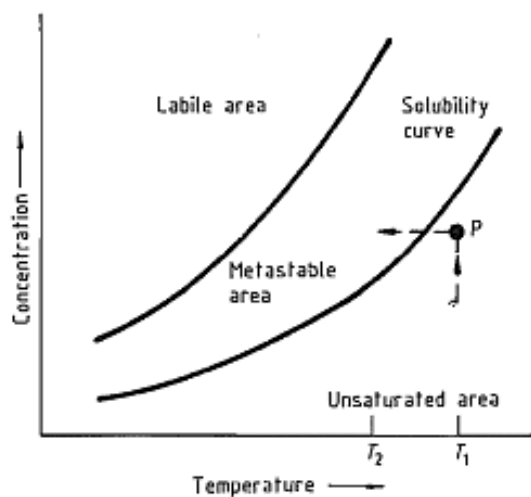
Στάδιο – χημισμός, καταβύθισης ένυδρης αλουμίνας:

Η διαδικασία ανάκτησης της ένυδρης αλουμίνας από το διάλυμα αργιλικού νατρίου είναι γνωστή με την ορολογία κατακρήμνιση και συμβαίνει αφού έχει ολοκληρωθεί ο διαχωρισμός του διαλύματος από τα στερεά. Η αντίδραση κατακρήμνισης είναι ακριβώς η αντίθετη αντίδραση από αυτή της εκχύλισης των ορυκτών αλουμινίου.



Η απόψυξη που γίνεται μετά από τα στάδια της εκχύλισης και του φιλτραρίσματος μετακινεί το διάλυμα σε μια περιοχή του διαγράμματος διαλυτότητας που λέγεται περιοχή μετασταθούς κατάστασης. Η συγκέντρωση και η θερμοκρασία του διαλύματος είναι τέτοια ώστε να δημιουργείται υπέρκορο διάλυμα σε Al(OH)_3 αλλά όχι υπέρκορο αρκετά ώστε να δημιουργηθούν κρύσταλλοι.

Αυτό που συμβαίνει είναι ότι διοχετεύονται φύτρα Al(OH)_3 ώστε να σχηματίσουν κρύσταλλοι λειτουργώντας ως σημεία δημιουργίας πυρήνων, και να καταβυθιστούν. Η απεικόνιση της διεργασίας φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Στην θερμοκρασία εκχύλισης T_1 η συγκέντρωση Al(OH)_3 αυξάνεται στο σημείο P ενώ κατά την ψύξη του διαλύματος στην θερμοκρασία T_2 τέμνεται η καμπύλη διαλυτότητας στην περιοχή μετασταθούς περιοχής και με την φύτρωση δημιουργούνται κρύσταλλοι οι οποίοι καταβυθίζονται.

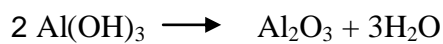
Εικόνα 1. 6 Γενικευμένη καμπύλη διαλυτότητας. [1]

Η ρυθμός πυρήνωσης στο διάλυμα εξαρτάται ισχυρά από τον βαθμό υπερκορεσμού καθώς και την θερμοκρασία. Ο πυρήνας μεγαλώνει αργά καθώς συσσωρεύεται υλικό πάνω στην επιφάνειά του προκειμένου να γίνει επιβιώσιμος κόκκος. Ο ρυθμός αύξησης του κόκκου μπορεί να φτάσει και ταχύτητες 9μm/h αλλά συνήθως είναι πολύ μικρότερος. Επίσης τα σωματίδια αυξάνουν το μέγεθος τους από την συσφαίρωση

μεταξύ τους. Ο έλεγχος των μεταβλητών στο σύστημα κατακρήμνισης γίνεται με τον έλεγχο της θερμοκρασίας, της ροής εισόδου στην μονάδα επεξεργασίας και του μεγέθους των φύτρων. Το προϊόν της διάσπασης έχει την μορφή μικρών σωματιδίων σε κατάσταση αιωρήματος. Όσον αφορά τους κρυσταλλωτήρες, πρόκειται για μεγάλα κυλινδρικά δοχεία, στα οποία η ανάδευση εξασφαλίζεται με πεπιεσμένο αέρα ή μηχανικά.

Πύρωση της ένυδρης αλουμίνας:

Η τελευταία διεργασία στην παραγωγή αλουμίνας είναι η πύρωση. Η θερμοκρασία του $\text{Al}(\text{OH})_3$ φτάνει τους $1200\text{ }^\circ\text{C}$ δίνοντας μεταλλουργική αλουμίνα σύμφωνα με την αντίδραση:



Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να γίνει η πύρωση αλλά τελικό προϊόν είναι πάντα η α-αλουμίνα η οποία αποτελεί την τροφοδοσία των κελιών ηλεκτρόλυσης για παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου.

Εξάτμιση υγρού:

Καθώς φαίνεται και από το κυκλικό διάγραμμα της μεθόδου Bayer το διάλυμα κάνει αρκετούς κύκλους γύρω από την εγκατάσταση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εξάτμιση των εκπλυμάτων με νερό προκειμένου ο όγκος του διαλύματος να ελέγχεται. Από την εξάτμιση το μεγαλύτερο ποσοστό θερμότητας χρησιμοποιείται για θέρμανση των υπόλοιπων γραμμών εισόδου.

Ηλεκτρολυτική εξαγωγή αλουμινίου:

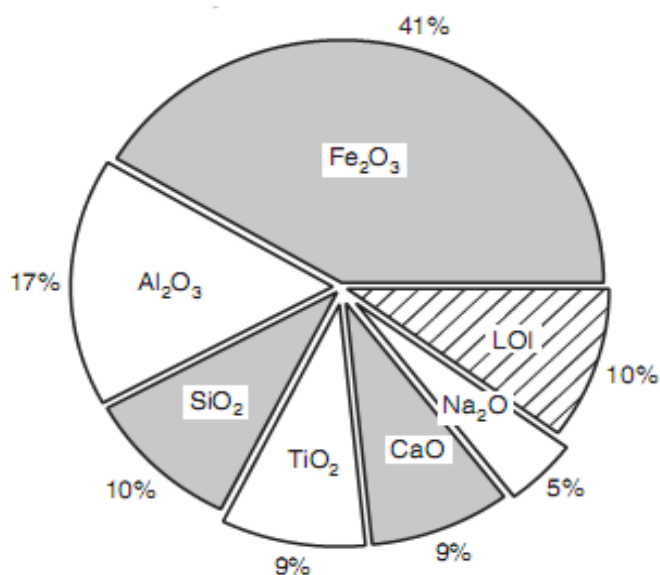
Από την καθαρή αλουμίνα, η οποία παρασκευάζεται σύμφωνα με την μέθοδο Bayer, όπως περιγράψαμε σε προηγούμενα κεφάλαια, εξάγεται το αλουμίνιο με ηλεκτρολυτική διάσπαση εντός τετηγμένου λουτρού κρυσλίθου ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$). Εδώ θα πρέπει να τονιστεί ότι η ηλεκτρόλυση τήγματος βρίσκει εφαρμογή στην εξαγωγή δραστικών μετάλλων, που δεν μπορούν να εξαχθούν από υδατικό διάλυμα των αλάτων τους, καθώς εξ αιτίας της μεγάλης δραστηριότητας το μέταλλο διασπά το νερό, οπότε στην κάθοδο εμφανίζεται μόνο υδρογόνο. Η ηλεκτρόλυση διεξάγεται σε υψηλή θερμοκρασία και συνοδεύεται από υψηλή κατανάλωση ενέργειας, μέρος της οποίας διατίθεται για την τήξη του ηλεκτρολύτη, την διατήρησή του στην τήγμένη κατάσταση και την κάλυψη των θερμικών απωλειών.

1.3: Ερυθρά ιλύς. Το μεταλλουργικό κατάλοιπο της διαδικασίας Bayer.

Το στερεό κατάλοιπο της μεθόδου Bayer λέγεται ερυθρά ιλύς και αποτελείται από τα στερεά σωματίδια του βωξίτη που δεν αντιδράσανε κατά την εκχύλιση καθώς και τα αδιάλυτα προϊόντα που δημιουργούνται κατά την διαδικασία αποπυριτίωσης. Υπολογίζεται ότι από τους εκατομμύρια τόνους ερυθράς ιλύος που παράγονται ετησίως στα εργοστάσια δημιουργούνται στον ένα τόνο παραγωγής αλουμίνας 1-1,5 τόνοι ερυθράς ιλύος πράγμα που δημιουργεί αυτομάτως πρόβλημα διαχείρισης αυτού του υλικού.

1.3.1: Χημική και ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος:

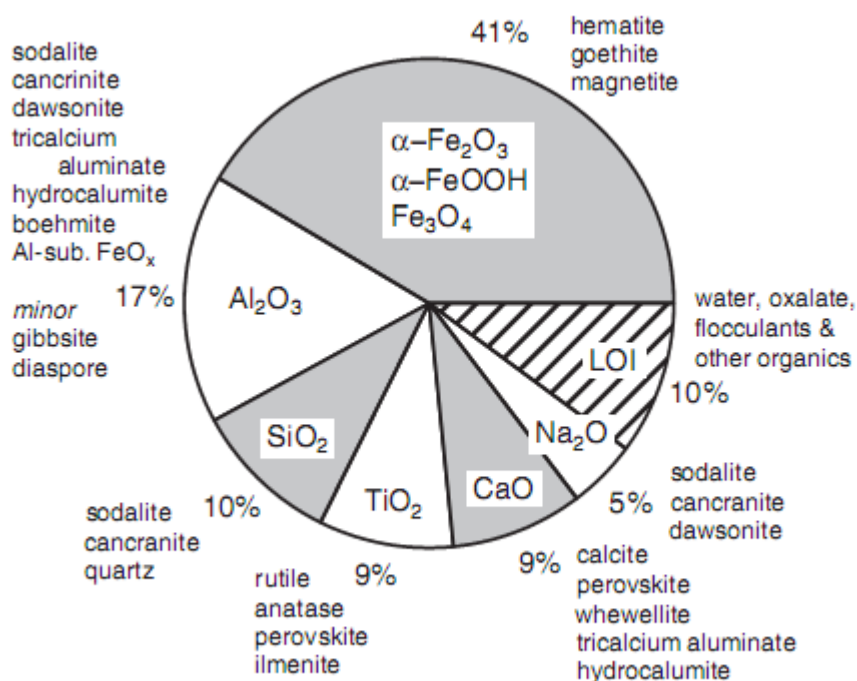
Είναι χρήσιμο να εξετάσουμε την ερυθρά ιλύ από δύο διαφορετικές προοπτικές. Η μεταλλουργική προοπτική μας δείχνει ότι έχουμε ένα υλικό που είναι μίγμα μεταλλικών οξειδίων και άλλων συστατικών τα οποία υπάρχουν ή δημιουργούνται σε θερμοκρασία πάνω των 1000 °C και μπορούν να διαχωριστούν για την παραγωγή των αντίστοιχων μετάλλων. Η ερυθρά ιλύς αποτελείται από οξείδια σιδήρου , αλουμινίου, τιτανίου, πυριτίου, ασβεστίου και νατρίου καθώς και την απώλεια πύρωσης που αναφέρεται σε κρυσταλλικό νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Μία μέση ποσοστιαία κατανομή είναι η παρακάτω: (Τα ποσοστά κυμαίνονται ανάλογα την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται και την αποτελεσματικότητα την μεθόδου Bayer).



Εικόνα 1. 7 Μεταλλουργική προσέγγιση ερυθράς ιλύος, ποσοστιαία κατανομή. [4]

Ουσιαστικά όλο το νάτριο και το περισσότερο από το ασβέστιο υπάρχουν ως αποτέλεσμα της διεργασίας Bayer ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία προέρχονται από το αρχικό πέτρωμα του βωξίτη. Αυτή η προοπτική εξυπηρετεί την πύρο-υδρομεταλλουργική αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος.

Η ορυκτολογική προοπτική της ερυθράς ιλύος μας δείχνει ένα υλικό που είναι μίγμα ορυκτολογικών φάσεων συνδεδεμένων σε διάφορους βαθμούς και αναγνωρίζεται με μεθόδους περίθλασης ακτίνων Χ. Αυτή η προσέγγιση χρησιμοποιεί τις ορυκτολογικές φάσεις μετατρέποντας τις έτσι, ώστε να ταιριάζουν σε συγκεκριμένες εφαρμογές για να επωφελούμαστε των ιδιοτήτων τους και όχι ως πηγή μετάλλων. Τέτοιες εφαρμογές είναι οι καταλύτες η αξιοποίηση σε οικοδομικά υλικά κ.α. Με αυτόν τον τρόπο τα αντίστοιχα ποσοστά των οξειδίων των μετάλλων ανάγονται σε:



Εικόνα 1. 8 Ορυκτολογική προσέγγιση ερυθράς ιλύος, ποσοστιαία κατανομή. [4]

Μερικά από τα ορυκτά προέρχονται από τον βωξίτη αλλά πολλά μετατρέπονται ή δημιουργούνται κατά την διεργασία της μεθόδου Bayer και ανάλογα τις ορυκτολογικές φάσεις του βωξίτη. Για παράδειγμα μία αναλογία του αρχικού γκαιπίτη (FeOOH) μπορεί να μετατραπεί σε αιματίτη (Fe₂O₃) ανάλογα τις συνθήκες εκχύλισης του βωξίτη. Επίσης τα ορυκτά του τιτανίου μπορεί να αντιδράσουν με το ασβέστιο και να δημιουργήσουν περοβσκίτη. Οι φάσεις του γιβσίτη και βαιμίτη είναι ένα μίγμα από μη εκχυλιζόμενα ορυκτά. Ο σοδαλίτης, κανκρινίτης και τα περισσότερα ορυκτά που περιέχουν ασβέστιο έχουν προέλθει από την μέθοδο Bayer.

1.3.2: Διαχείριση καταλοίπων βωξίτη με βάση την έως σήμερα βιομηχανική πρακτική (πρακτική εναπόθεσης):

Το πιο σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα είναι η εναπόθεση του όγκου καταλοίπων βωξίτη. Το υγρό το οποίο θα μείνει μετά από τα πλυσίματα με νερό που γίνονται στα κατάλοιπα είναι ακόμα πολύ αλκαλικό και δεν πρέπει να αφήνεται να μολύνει τον υδροφόρο ορίζοντα κατά την απόθεση του σε θάλασσες και ποτάμια. Επιπλέον το προϊόν αποπυριτίωσης που έχει προκύψει μέσα στα κατάλοιπα έχει την ικανότητα να ανταλλάσει το ιόν νατρίου με το υδρογόνο. Ένα διάλυμα λάσπης το οποίο έχει πλυθεί 1000 φορές με αποσταγμένο νερό φτάνει ακόμα και τιμές του PH περίπου 10. Το αναποστράγγιστο λεπτόκοκκο κατάλοιπο ακόμα και μετά από χρόνια συσσώρευσης δεν έχει την αντοχή να υποστηρίξει κτίσματα ή εξοπλισμούς. Αυτές οι ιδιότητες κάνουν την απόθεση δύσκολο πρόβλημα.

Παλιότερα η εναπόθεση των καταλοίπων γινόταν σε θαλάσσιο περιβάλλον όπου η αλκαλικότητα αραιωνόταν από τεράστιες ποσότητες νερού. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε στις ευρωπαϊκές θάλασσες, στην Ιαπωνία και σε ποταμούς στις Ηνωμένες πολιτείες. Μελέτες από περιβαλλοντολόγους υποδείξανε μικρές ζημιές στην χλωρίδα και πανίδα της αντίστοιχης περιοχής από το μεταλλουργικό αυτό κατάλοιπο. Σήμερα παρόλα αυτά η περιβαλλοντική ανησυχία είναι τόσο μεγάλη που δεν επιτρέπεται πλέον η θαλάσσια απόθεση.

Οι πρώιμες εγκαταστάσεις στην ενδοχώρα απλά σκάβανε σε κατάλληλες κοιλάδες ειδικούς χώρους απόθεσης ή δημιουργούσαν αντιπλημμυρικά αναχώματα σε επίπεδη γη για την απόθεση των καταλοίπων. Μερικές φορές το υλικό αναχώματος ήταν το αμμώδες τμήμα του ίδιου του κατάλοιπου. Αυτή η μέθοδος μπορεί να είναι αποτελεσματική και οικονομικά φτηνή μόνο μέσα από κατάλληλο σφράγισμα της περιοχής ώστε να μην υπάρχουν διαρροές προς το γύρω περιβάλλον. Το συμπαγές κατάλοιπο έχει μικρότερη διαπερατότητα από την άργιλο αλλά έχουν διαπιστωθεί σε μεμονωμένες περιπτώσεις διαρροές προς υδροφόρους ορίζοντες από τέτοιες συγκεντρώσεις και αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να γίνουν καλύτεροι σχεδιασμοί των τάφρων. Επίσης τα αναχώματα συγκράτησης των καταλοίπων χτίζονται από ένα υλικό με πορώδη δομή. Το αραιό διάλυμα καθώς αποστραγγίζεται από το κατάλοιπο διοχετεύεται μέσω των πόρων προς επεξεργασία με νερό πριν απορριφθεί. Σε μερικές περιπτώσεις το υλικό αναχώματος κάνει ανταλλαγή ιόντων με το διάλυμα ώστε να μην χρειάζεται να γίνει μεγάλη επεξεργασία με νερό.

Μία μοντέρνα μέθοδος απόθεσης είναι η ξηρή απόθεση η οποία εκμεταλλεύεται την θιξοτροπική φύση του καταλοίπου. Κάτω από διάφορες συνθήκες φιλτραρίσματος η

ερυθρά ιλύς πυκνώνει σε 35-50% σε στερεά, στην συνέχεια αυτός ο πυκνός πολφός αναδεύεται για να μειωθεί το ιξώδες του κατά δύο βαθμούς μεγέθους, και αντλείται στο χώρο εναπόθεσης. Εκεί ρέει πάνω στην επιφάνεια σε στυλ λάβας δημιουργώντας μία πλαγιά μακριά από τον χώρο απόθεσης. Με την απουσία διατμητικών τάσεων το ιξώδες του πολφού αυξάνει και η ροή σταματά. Το νερό δεν διαχωρίζεται από την λάσπη και όταν βρέχει λόγω της πλαγιάς η βροχή απομακρύνεται γρήγορα, έτσι η επιφάνεια της λάσπης συνήθως χάνει νερό προς την ατμόσφαιρα και αρχίζει να δημιουργεί επιφανειακές ρωγμές βοηθώντας επιπλέον την ξήρανση. Μετά από περίπου 90 μέρες το κατάλοιπο μπορεί να ξηραθεί μέχρι 75% σε στερεά, πολύ πιο ξηρό από οποιαδήποτε άλλη μέθοδο απόθεσης. Σε αυτήν την κατάσταση μπορεί να υποστηρίξει βαριά μεταφορικά μέσα ή να χρησιμοποιηθεί για ανύψωση του αναχώματος του σημείου απόθεσης. Αυτή η μέθοδος μεγιστοποιεί την χωρητικότητα αποθήκευσης μιας συγκεκριμένης περιοχής και φαίνεται να αποτελεί την μικρότερη απειλή για το περιβάλλον. Επίσης αν πρέπει το υλικό να χρησιμοποιηθεί κάπου τότε ο τρόπος ανάκτησης και διαχείρισης του είναι εύκολος.[1]



(α)

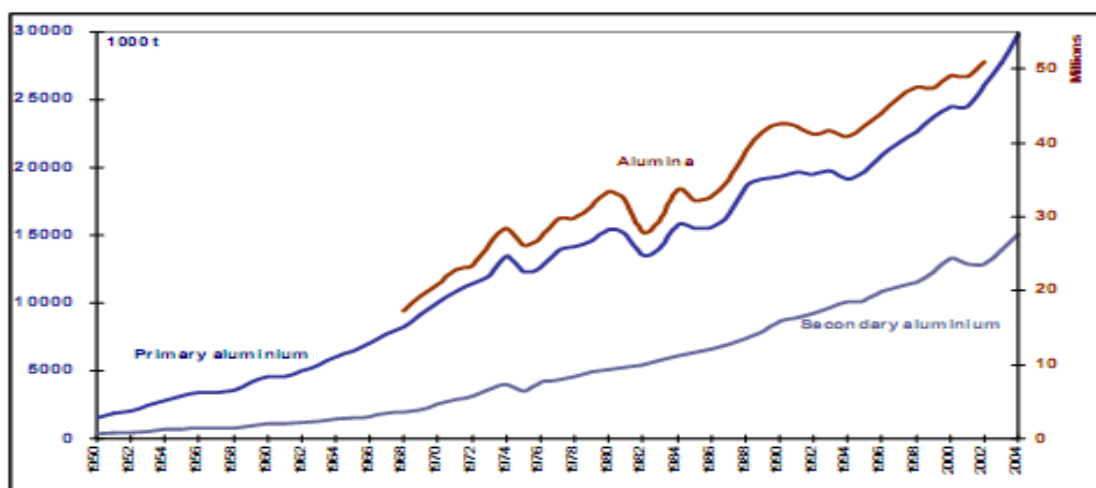
(β)

Εικόνα 1. 9 Ξηρή απόθεση ερυθράς ιλύος(α), απόθεση σε σχεδιασμένο χώρο (β).

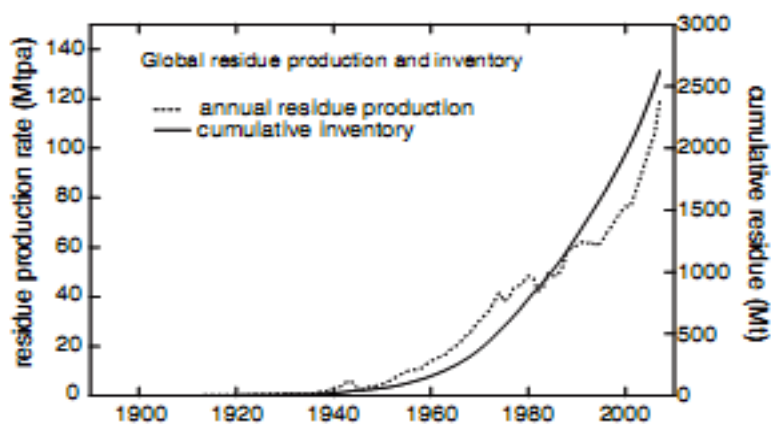
Ζητήματα ερυθράς ιλύος:

Τα παγκόσμια αποθέματα των βωξιτικών καταλοίπων που έχουν συγκεντρωθεί σε χώρους απόθεσης υπολογίζονται σε πάνω από 2.7 δισεκατομμύρια τόνους και ο ετήσιος ρυθμός παραγωγής είναι περίπου στα 70 εκατομμύρια τόνοι [4] με αποτέλεσμα η μελλοντική διαχείριση της ερυθράς ιλύος να έχει αυξανόμενη περιβαλλοντική ανησυχία. Στην Ελλάδα μόνο παράγονται 700.000 τόνοι ερυθράς ιλύος τον χρόνο.

Οι τεράστιοι όγκοι καταλοίπων δημιουργούνται διότι η παγκόσμια ζήτηση σε αλουμίνιο είναι μεγάλη και διαρκώς αυξάνεται με αποτέλεσμα να παράγονται μεγάλες ποσότητες αλουμίνας – αλουμινίου και του αντίστοιχου καταλοίπου. Οι παρακάτω πίνακες δείχνουν την αυξανόμενη παραγωγή των υλικών σε βάθος χρόνου καθιστώντας σωστή την ανησυχία διαχείρισης των καταλοίπων καθώς δεν φαίνεται να υπάρχει μείωση των παραγόμενων όγκων.



Εικόνα 1. 10 Παραγωγή αλουμίνας και αλουμινίου 1950-2004. [2]



Εικόνα 1. 11 Παγκόσμια παραγωγή και αθροιστικά αποθέματα ερυθράς ιλύος. [4]

Παρόλα αυτά ένα μεγάλο μέρος των καταλοίπων δεν κατανέμεται με ανεξέλεγκτο τρόπο αλλά μεταφέρεται σε διακεκριμένες περιοχές στις οποίες αποθηκεύεται ελεγχόμενα σύμφωνα με αυστηρές απαιτήσεις. Η ερυθρά ιλύς διαχειρίζεται σε τοπικό επίπεδο με όρους γεωγραφικούς ,αντίστοιχης δικαιοδοσίας και της εταιρίας λειτουργίας. Σε αντίθεση με την αναγνώριση ότι υπάρχουν προβλήματα με αυτόν τον τρόπο διαχείρισης συνεχίζεται η εναπόθεση σε συγκεκριμένους χώρους να είναι η προτιμητέα λύση σε αρμονία με τα εκάστοτε οικονομικά, περιβαλλοντολογικά και κοινωνικά θέματα. [3]

Τα εμπόδια που χρειάζονται να ξεπεραστούν για την αξιοποίηση ερυθράς ιλύος είναι τα εξής:

- Ο όγκος των καταλοίπων συνεχώς αυξάνει και προκειμένου να γίνει αξιοποίηση αυτών χρειάζεται να υπάρξει μεγάλη απορρόφηση και κατανάλωση των προϊόντων που θα δημιουργηθούν.
- Η απόδοση του καταλοίπου σε οποιαδήποτε χρήση πρέπει να είναι ανταγωνιστική σε σχέση με την ποιότητα το κόστος και την επικινδυνότητα του υλικού . Για παράδειγμα η αξιοποίηση ερυθράς ιλύος ως οικοδομικό υλικό πρέπει να μπορεί να ανταγωνιστεί τα ήδη υπάρχουσα υλικά χωρίς να εμπεριέχει συστατικά που βλάπτουν την ανθρώπινη φύση, ή η εξαγωγή σιδήρου από αυτήν πρέπει να μπορεί να ανταγωνιστεί τα μεταλλεύματα σιδήρου.
- Στην παρούσα οικονομία το κόστος είναι αυτό που κινεί τα νήματα. Η έλλειψη προόδου στην αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος δείχνει ότι δεν έχει βρεθεί ακόμη μια θεμελιώδης οικονομική περίπτωση αξιοποίησης η οποία να μπορεί να εδραιωθεί. Οι τεχνικές προτάσεις που γίνονται πρέπει να έχουν την αντίστοιχη οικονομική ανάλυση και βιωσιμότητα αν και παρεμποδίζονται καθώς το περιφερειακό κόστος και οι γενικοί λογαριασμοί από την μεταλλουργία δεν είναι διαθέσιμοι. Για παράδειγμα το κόστος διαχείρισης της έκτασης για απόθεση της ερυθράς ιλύος ή το κόστος που κερδίζεται για την ανάκτηση καυστικού νατρίου δεν είναι γνωστά.
- Για μια δοσμένη εφαρμογή πρέπει να αποδειχθεί ότι η διακινδύνευση είναι μικρότερη από τον κίνδυνο που υπάρχει σε σχέση με την συνεχή απόθεση ερυθράς ιλύος. Αυτή η διακινδύνευση εμπεριέχει ασφάλεια, υγεία, και περιβαλλοντικά θέματα που συνδέονται με την μεταφορά επεξεργασία και εφαρμογή μιας διαδικασίας καθώς επίσης και επιχειρηματικό ρίσκο σε συνδυασμό με το οικονομικό κόστος , την ποιότητα των προϊόντων και την

βιωσιμότητα. Για παράδειγμα η χρήση ερυθράς ιλύος ως λίπασμα εμπεριέχει την διακινδύνευση μόλυνσης υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα, λήψη βαρέων μετάλλων από φυτά και την ραδιενεργότητα των υλικών ερυθράς ιλύος. Οι παράγοντες που αφορούν την επικινδυνότητα είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθούν παρόλα αυτά πρέπει να μείνει σε όσο γίνεται χαμηλά επίπεδα προκειμένου να αντικαταστήσει την στρατηγική απόθεσης.

Καθώς θα ξεπεραστούν αυτά τα εμπόδια, η εφαρμογή αξιοποίησης πιθανόν να χρειαστεί κίνητρα για τις αλλαγές που πρέπει να γίνουν τα οποία μπορούν να προέλθουν από κυβερνητική υποστήριξη ή από τεχνολογικά πλάνα της εταιρίας κ.α. Είναι σαφές ότι με την πάροδο του χρόνου θα πρέπει να βρεθεί λύση αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος σε παγκόσμιο επίπεδο καθώς η εναπόθεση του όγκου του καταλοίπου θα αυξάνεται σαν κόστος και θα φτάσει σε σημείο πλέον να είναι λιγότερο ελκυστική. Ήδη γνωρίζουμε πως η τιμή πώλησης του αλουμινίου εμπεριέχει σε μικρό ποσοστό το κόστος απόθεσης ερυθράς ιλύος. Επιπλέον ο απόηχος μιας αξιοποίησης και εφαρμογής του καταλοίπου έχει πλεονεκτήματα στην μείωση των εξόδων λειτουργίας της ήδη υπάρχουσας επιχείρησης καθώς και μείωση των απαιτήσεων απόθεσης μειώνοντας το κόστος και αυξάνοντας την περιβαλλοντική υπευθυνότητα.

1.4:Ανασκόπηση ερευνητικών προσπαθειών αξιοποίησης ερυθράς ιλύος.

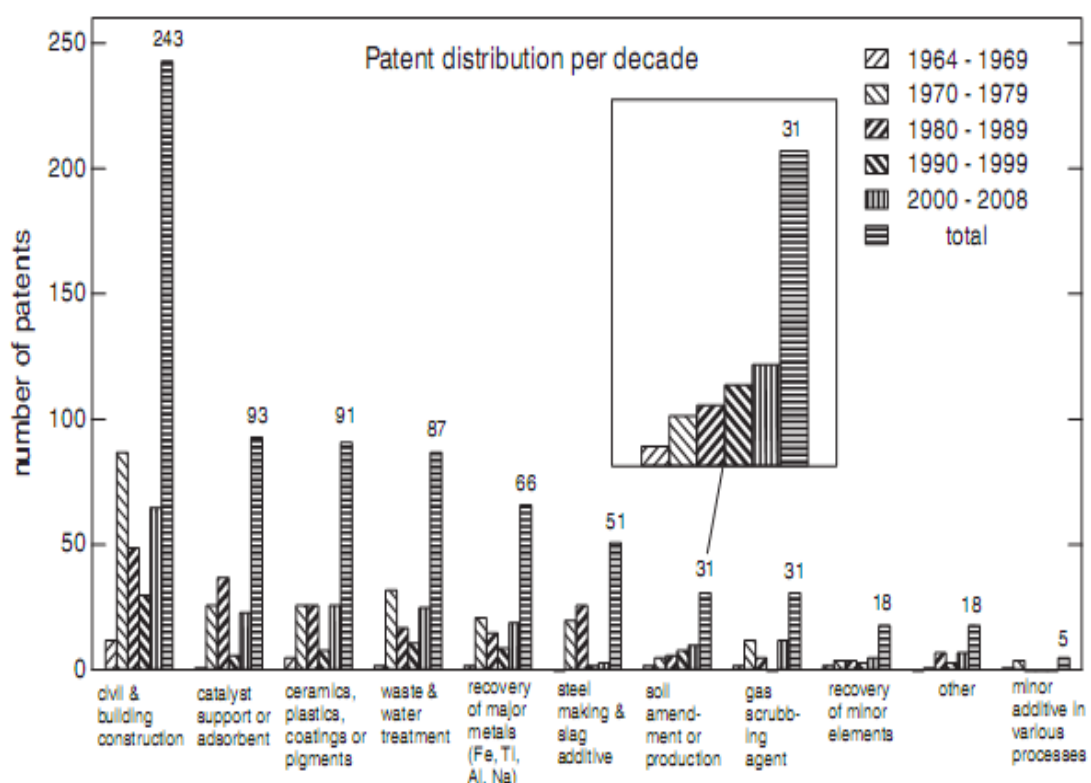
Οι ερευνητικές προσπάθειες αξιοποίησης ερυθράς ιλύος μπορούν να χωριστούν στους παρακάτω κλάδους ανάλογα με τον τομέα εφαρμογών τους:



Εικόνα 1. 12 Κλάδοι εφαρμογών αξιοποίησης ερυθράς ιλύος. [4]

Η βιβλιογραφία πάνω στην αξιοποίηση ερυθράς ιλύος , καθώς και οι ευρεσιτεχνίες που δημιουργούνται αναφέρονται πρωτίστως σε τεχνολογίες μετασχηματισμού του υλικού και όχι σε περιβαλλοντικές επιπτώσεις καθώς περιβαλλοντικά στοιχεία δεν αναφέρονται συχνά, με εξαίρεση τις εφαρμογές στην γεωργία. Επίσης στοιχεία οικονομικά αναφέρονται απλά στην πιθανή τιμή που έχει το υλικό που δημιουργείται, και όχι στο κόστος παραγωγής ή την μεταβλητότητα της τιμής του.

Μια ανασκόπηση των ευρεσιτεχνιών μας δείχνει ανάλογα την χρονολογία που δημιουργήθηκαν και τα τελικά υλικά που πραγματεύονται, ποιο είναι το ενδιαφέρον για την ερυθρά ιλύ και ποιες εφαρμογές επικρατούν περισσότερο.



Εικόνα 1. 13 Αριθμός ευρεσιτεχνιών ανά δεκαετία και χρήση εφαρμογής, περιόδου 1964-2008.[4]

Οι περισσότερες ευρεσιτεχνίες αναφέρονται στο κατασκευαστικό κλάδο αλλά αυτό δεν σημαίνει ότι οι υπόλοιπες ευρεσιτεχνίες είναι μικρότερης σημασίας.

Εφαρμογή σε οικοδομικά υλικά - τσιμέντα:

Υλικά για κατασκευές ξεχωρίζουν σαν εφαρμογή η οποία θα μπορούσε να καταναλώσει αρκετά μεγάλο ποσοστό του όγκου του καταλοίπου. Το σκυρόδεμα είναι το επικρατέστερο υλικό κατασκευών έτσι η προσθήκη ερυθράς ιλύος σε αυτό αποτελεί καλή ευκαιρία. Τα αδρανή δομικά υλικά είτε αποτελούν την βάση του

σκυροδέρματος είτε ενσωματώνονται σε αυτό με αποτέλεσμα να μειώνεται όσο το δυνατόν ο κίνδυνος ανθρώπινης επαφής με τοξικά μέταλλα ή ραδιενέργεια. Γενικά το μεγαλύτερο πρόβλημα είναι η σύσταση της ερυθράς ιλύος σε νάτριο ειδικά σε κατασκευές που χρειάζονται αντοχή και για αυτό αντικατάσταση του νατρίου με ασβέστιο είναι η πρακτική προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες και η αποδοχή του υλικού για κατασκευαστικές εφαρμογές. Η χρήση του καταλοίπου ως προσθετικό υλικό για την παραγωγή τσιμέντου τύπου Portland υπήρξε αντικείμενο έρευνας από το 1936. Ο σίδηρος και η αλουμίνα που εμπεριέχονται στην ερυθρά ιλύ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το δέσιμο και την αντοχή του τσιμέντου [14] , το νάτριο όμως είναι επιβλαβές όπως ειπώθηκε παραπάνω. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ότι για την εφαρμογή του καταλοίπου θα πρέπει να γίνει πύρωση στους 1000⁰C είτε ως προεπεξεργασία είτε σε συνδυασμό με την παραγωγή ασβέστη[1]. Επίσης έχουν προταθεί εφαρμογές για την δημιουργία ειδικών τσιμέντων χρησιμοποιώντας ένα μίγμα από γύψο, βωξίτη και ερυθρά ιλύ ως πηγή σιδήρου και αλουμίνας. Βελτιστοποιώντας την θερμοκρασία πύρωσης και την αναλογία του μίγματος είναι πιθανό να δημιουργηθούν τσιμέντα με ανώτερες αντοχές από το τύπου Portland με εύρος αναλογίας 20 -50% καταλοίπου. Το συστατικό του τιτανίου βρέθηκε να είναι ευεργετικό στην αντοχή του σκυροδέρματος. Στον ελληνικό χώρο έρευνες για την διάθεση ερυθράς ιλύος στην τσιμεντοβιομηχανία έδειξαν ότι η απορρόφηση ερυθράς ιλύος μπορεί να φτάσει και το 5% το οποίο αν ενσωματωθεί στην παραγωγή τσιμέντου τότε ίσως μπορέσει να καταναλώσει όλη την ποσότητα καταλοίπου [5]. Όσον αφορά την αξιοποίηση στην κατασκευή παραδοσιακών κεραμικών η ερυθρά ιλύς χρησιμοποιείται με δύο προσεγγίσεις ανάλογα με το αν τα υλικά θα πυρωθούν στους 1000⁰C ή αν όχι. Τα συμβατικά τούβλα πυρώνονται για να πετύχουν την απαιτούμενη αντοχή απαιτώντας ως και 90% του καταλοίπου ενώ αυτά που δεν πυρώνονται εμπεριέχουν τσιμέντο ή άλλα οργανικά ή ανόργανα συνδετικά υλικά. Παρά την τεχνογνωσία που υπάρχει δεν έχει γίνει εφαρμογή αυτής της μεθόδου καθώς υπάρχει αβεβαιότητα με την μακρόχρονη σταθερότητα των τούβλων και την ραδιενέργεια που εκπέμπεται καθώς φαίνεται να είναι 2-3 φορές υψηλότερη από τα συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται, και για αυτό έρευνες γίνονται για την αντιμετώπιση του θέματος. Μεγαλύτερο ποσοστό ερυθράς ιλύος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε τσιμέντο αν αυτό προορίζεται για κατασκευές μη κατοικήσιμες ή αν τα όρια ραδιενέργειας της εκάστοτε νομοθεσίας είναι λιγότερο αυστηρά.

Επιπλέον η ερυθρά ιλύς καθώς περιέχει ένα μεγάλο αριθμό αργιλοπυριτικών ορυκτών και νάτριο, θεωρείται κατάλληλη ύλη για δημιουργία γεωπολυμερικών

υλικών, με ιδιότητες ανώτερες από το σκυρόδεμα όμως χρειάζονται προσθήκες επιπλέον υλικών και η τεχνολογία δεν έχει εδραιωθεί ακόμη.

- **Εφαρμογή σε επικαλύψεις και χρωστικές ουσίες:**

Ερυθρά ιλύς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μικρές ποσότητες για χρωστική ουσία ως κόκκινο χρώμα στα παραδοσιακά κεραμικά καθώς και σαν πληρωτικό υλικό σε ευρείες εφαρμογές όπως πλαστικών, καουτσούκ και μπογιές. Σχεδόν σε όλες τις παραπάνω εφαρμογές χρειάζεται προεπεξεργασία και συνήθως εξουδετέρωση του pH, αλλά όλα αυτά επηρεάζουν το κόστος του προϊόντος. Επίσης το κατάλοιπο έχει χρησιμοποιηθεί για επικαλύψεις με πλάσμα σπρέι σε μέταλλα αλουμινίου και χαλκού αλλά με μικρή απήχηση. Η εφαρμογή αυτή δεν μπορεί να απορροφήσει μεγάλες ποσότητες καταλοίπου.

Περιβαλλοντικές και γεωργικές εφαρμογές [1]:

Η εφαρμογή ακατέργαστης καθώς και τροποποιημένης ερυθράς ιλύος σε περιβαλλοντική αποκατάσταση και καθαρισμό έχει επικεντρωθεί κυρίως στην ενδεχόμενη απορρόφηση μετάλλων και μεταλλοειδών. Δύο χαρακτηριστικά συμβάλλουν σε αυτήν την δυνατότητα, η υψηλή αλκαλικότητα που ευνοεί την υδρόλυση και καθίζηση μετάλλων ως υδροξειδία και ανθρακικά, και η υψηλή συγκέντρωση σε οξειδία σιδήρου, αλουμινίου και τιτανίου τα οποία παρέχουν επιφανειακό χώρο για προσρόφηση μετάλλων και μεταλλοειδών. Συνεπώς περιοχές που έχουν μολυνθεί από μέταλλα γίνονται χώρος εφαρμογών για ερυθρά ιλύ. Τέτοιες περιοχές είναι:

- **υγρά απόβλητα από βιομηχανίες και δημοτικές εγκαταστάσεις.**

Η βελτίωση των αποβλήτων βασίζεται στην ικανότητα του καταλοίπου να απορροφήσει μέσα από μια σειρά μηχανισμών, ανεπιθύμητα συστατικά όπως αρσενικό και φωσφορικά άλατα. Έρευνες έδειξαν ότι όταν το κατάλοιπο ενεργοποιείται με επεξεργασία από θειικό οξύ μπορεί να αφαιρέσει περίπου το 70% των φωσφορικών στο νερό σε ένα εύρος pH 6.5-7.5 ενώ με θερμική επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ το κατάλοιπο μπορεί να αφαιρέσει και το 99% των φωσφορικών στο νερό σε pH 7. Από τις έρευνες αυτές φαίνεται ότι δεν υπάρχουν τοξικολογικά προβλήματα αν η προεπεξεργασία του καταλοίπου είναι σωστή αλλά απαιτούνται περισσότερες έρευνες σε αυτόν τον τομέα. Εννοιολογικά η χημεία που επιτρέπει σε ένα υλικό να επεξεργαστεί κατάλληλα ένα απόβλητο σημαίνει ότι μπορεί να συνδέσει

τα συστατικά (αρσενικό- φωσφορικά) και να δημιουργήσει ένα ενεργό φράγμα συγκέντρωσης των συστατικών. Βέβαια προβλήματα προκύπτουν με την χρονική σταθερότητα του υλικού και την χωρητικότητα του σε αυτά τα συστατικά. Γενικά για την επεξεργασία νερού πολλοί τύποι ρύπων μπορούν να αφαιρεθούν όπως βαρέα μέταλλα, ανόργανα ιόντα και οργανικές χρωστικές ουσίες. Διάφορες δοκιμές εκχύλισης δείχνουν ότι με κατάλληλη επεξεργασία δεν λαμβάνει χώρα κάποια δευτερογενής μόλυνση των νερών από την ερυθρά ιλύ.

- **αποστράγγιση όξινων μεταλλείων και όξινων θειικών χωμάτων[6].**

Πολλές έρευνες θέλουν την χρησιμοποίηση ερυθράς ιλύος ως παράγοντα εξουδετέρωσης όξινων θειικών εδαφών και όξινων μεταλλείων. Σε αντίθεση με την απορρόφηση μετάλλων εδώ η επεξεργασία γίνεται με την εξουδετέρωση οξέος από το μεγάλο ποσοστό υδροξειδίων (OH^-), ανθρακικών (CO_3^{2-}) αργιλικών ($\text{Al}(\text{OH})_3$) και άλλων συστατικών είτε σε διαλυτή είτε σε στερεή μορφή που υπάρχουν στο κατάλοιπο. Έχει παρατηρηθεί σε όξινα μεταλλεία μεταβολή του Ph από 3 σε 6 μόνο με την προσθήκη 10% ερυθράς ιλύος μέχρι να αρχίσει να μειώνεται αργά ξανά. Σε ίδιο μεταλλείο με προσθήκη 50% ερυθράς ιλύος, το Ph σταθεροποιείται γύρω στο 9. Αυτά τα αποτελέσματα έχουν πλεονέκτημα όσον αφορά την ωφέλεια σε κόστος και περιβαλλοντικό αντίκτυπο αλλά σε κάθε προσθήκη ερυθράς ιλύος οι παράμετροι εξουδετέρωσης είναι διαφορετικοί.

- **εδάφη ρυπασμένα από οργανικές ή ανόργανες τοξίνες, γεωργικές καλλιέργειες.**

Η ιδιότητα της ερυθράς ιλύος στο να απορυπαίνει υγρά απόβλητα και να εξουδετερώνει όξινα εδάφη είναι χρήσιμο και για εφαρμογή στην γεωργία. Συγκεκριμένα αμμώδη εδάφη με λίγο ή καθόλου θρεπτικά συστατικά και μικρή συγκράτηση νερού μπορούν να επωφεληθούν από την ερυθρά ιλύ. Ο αλκαλικός χαρακτήρας της μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να αυξήσει το Ph οργανικών εδαφών τα οποία έχουν Ph= 4.5-5.5 και υποφέρουν από την υψηλή τοξικότητα αλουμινίου. Απευθείας χρησιμοποίηση με χαμηλό ρυθμό ερυθράς ιλύος σε εδάφη όξινα εξουδετερώνουν το Ph αλλά σε πολλές περιπτώσεις πρέπει πρώτα να προεπεξεργαστεί το κατάλοιπο ώστε να μειώσει την τοξικότητα του προς τα φυτά. . Επίσης η ερυθράς ιλύς έχει μεγάλη απορροφητικότητα σε φωσφορικά άλατα που οφείλεται στα οξειδία αλουμινίου και σιδήρου που εμπεριέχει. Το ορυκτά κυρίως αιματίτης γκαιπίτης καθώς και τα μικρά ποσοστά γιββσίτη και βαιμίτη απορροφούν το φώσφορο και αυτό προσδίδει την ιδιότητα στην ερυθρά ιλύ να χρησιμοποιηθεί σαν

απορροφητικό φωσφόρου για εδάφη και επιφανειακά νερά ή να χρησιμοποιηθεί ως συγκεντρωτικό υλικό φωσφόρου για την ανάπτυξη φυτών . αυτή η ιδιότητα έχει όφελος στην γεωργία καθώς μπορεί να αναβαθμίσει τα εδάφη με τους τρόπους που αναφέρονται παραπάνω.

Σε αμμώδη και άγονα εδάφη η ερυθρά ιλύς μπορεί να βελτιώσει την συγκράτηση θρεπτικών συστατικών και νερού και είναι μια σοβαρή προοπτική αξιοποίησης αλλά χρειάζεται περισσότερη έρευνα για την απορρόφηση των εδαφών σε βαρέα μέταλλα και ραδιενέργεια.

- **Καταλύτες και απορροφητικά υλικά[6]:**

Η εφαρμογή ερυθράς ιλύος ως καταλύτης ερευνάται για τον λόγο ότι εμπεριέχει αιματίτη και ανατάση και έχει μεγάλη επιφανειακή πυκνότητα, καθώς επίσης ότι είναι φτηνή και αναλώσιμη πηγή. Οι καταλυτικές εφαρμογές αφορούν την υδρογόνωση και την υδροαποχλωρίωση που αφορά την καταστροφή οργανικών συστατικών που περιέχουν χλώριο. Παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι η απόδοση ακατέργαστης ερυθράς ιλύος ως καταλύτης είναι υποδεέστερη των καθαρών οξειδίων σιδήρου και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να χρειάζεται επεξεργασία για την ενεργοποίηση της, όπου γίνεται με μείωση μεγέθους με θερμική κατεργασία και η προσπάθεια αφαίρεσης Ca,Na. Αέρια από καύσιμα καθώς και αέρια από βιομηχανικά φουγάρα περιέχουν τοξικά συστατικά όπως H_2S SO_x , NO_x δημιουργώντας περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η επιχείρηση αλουμινίου Sumitomo έκανε μια ευρεσιτεχνία αφαίρεσης των ατμών SO_2 από τα απαέρια περνώντας τα μέσα από ερυθρά ιλύ. Καθώς περνά μέσα από τον πολφό το SO_2 μετατρέπεται από τα OH^- σε SO_3 και νερό και με την παρουσία αέρα οξειδώνεται σε SO_4^{2-} . Μέχρι σήμερα η απορρόφηση του διοξειδίου του θείου είναι η μόνη επιτυχής εφαρμογή ερυθράς ιλύος σε μικρή κλίμακα. Έρευνες έχουν γίνει και στον τομέα απορρόφησης αερίων CO_2 από ερυθρά ιλύ με την δημιουργία ανθρακικών αλάτων καταναλώνοντας υδροξείδια. Με τον τρόπο απορρόφησης των αερίων δεν μπορούμε να αξιοποιήσουμε τον όγκο του καταλοίπου καθώς δεν φαίνεται να ξεφεύγουμε από την ήδη υπάρχουσα μέθοδο απόθεσης και επίσης ακόμα και αν επιτευχθούν άριστες καταλυτικές ικανότητες δεν φαίνεται να μπορούν να καταναλωθούν μεγάλες ποσότητες καταλοίπου.

Μέχρι στιγμής όλες οι παραπάνω εφαρμογές διαχειρίζονται την ερυθρά ιλύ ως αυτούσιο υλικό και δεν αποσκοπούν στην ανάκτηση συγκεκριμένων συστατικών αλλά επωφελούνται των ιδιοτήτων που έχει το κατάλοιπο λόγω της συγκεκριμένης ορυκτολογικής σύστασης. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να συνοψιστούν οι πιο

δημοφιλείς εφαρμογές που αξιοποιούν την ερυθρά ιλύ στην παρακάτω εικόνα, και αποτελούν τις κυριότερες τακτικές που ακολουθούνται στις μέρες μας παγκοσμίως καθώς και στον ελλαδικό χώρο.



Εικόνα 1. 14 Κυριότερες τάσεις εφαρμογής ερυθράς ιλύος.

Μεταλλουργικές εφαρμογές:

Όταν αναφερόμαστε στην μεταλλουργική εφαρμογή της ερυθράς ιλύος τότε εννοούμε την ανάκτηση των σημαντικότερων μετάλλων όπως σίδηρος, αλουμίνιο, τιτάνιο και νάτριο. Γενικότερα είναι δύσκολο να ισχυριστεί κάποιος πως η ερυθρά ιλύς που περιέχει 40% Fe_2O_3 με αλουμίνιο, πυρίτιο, νάτριο τιτάνιο και άλλα στοιχεία, καθώς και με περίπου 20% υγρασία, μπορεί να ανταγωνιστεί το κλασικό σιδηρομετάλλευμα αιματίτη που περιέχει μέχρι και 99% Fe_2O_3 και πολύ μικρό ποσοστό υγρασίας. Οποιαδήποτε διαδικασία που αποσκοπεί μόνο στην ανάκτηση σιδήρου δεν είναι εύκολο να καταστεί βιώσιμη[3]. Παρόμοια, είναι δύσκολη η ανάκτηση αλουμίνας αφού απαιτείται πρώτα πυροσυσσωμάτωση ή επεξεργασία με οξέα σαν αρχικό στάδιο. Υποθετικά ένας βιώσιμος τρόπος για την παραγωγή αλουμίνας και σιδήρου θα ήταν μέσω δημιουργίας επιπρόσθετων παραγόμενων μετάλλων μέσα από μια

ολοκληρωμένη μέθοδο. Το κλειδί για την ανάκτηση πολλαπλών μετάλλων είναι η ταυτόχρονη μεγιστοποίηση των μετάλλων και η ελαχιστοποίηση των στερεών απορριμμάτων που παράγονται. Όλες οι προτεινόμενες μέθοδοι για ολοκληρωμένη ανάκτηση μετάλλων είναι συνήθως τεχνικά περίπλοκες και απαιτούν την ίδρυση εγκαταστάσεων απαιτώντας υψηλό κεφάλαιο και ενέργεια. Είναι προφανές ότι για να γίνει απορρόφηση μεγάλων όγκων ερυθράς ιλύος απαιτείται η ανάκτηση των συστατικών σιδήρου. Για την ανάκτηση σιδήρου γίνονται τρεις προσεγγίσεις, με τήξη, αναγωγή στερεής φάσης και μαγνητικό διαχωρισμό[13]. Η τήξη έχει το πλεονέκτημα ότι χρησιμοποιεί υπάρχουσα τεχνολογία ενώ η αναγωγή σιδήρου μπορεί να ανοίξει νέους δρόμους για μαγνητικό διαχωρισμό καθώς τα περισσότερα σημεία αναγωγής είναι ήδη κομμάτι μεταλλουργικού εξευγενισμού. Φαίνεται πως η πυρομεταλλουργική μέθοδος αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της ανάκτησης σιδήρου. Από έρευνες που γίνονται το πρόβλημα με τον σίδηρο πάει χρονολογικά πίσω 50 χρόνια και δεν έχει βρεθεί προφανής οικονομική λύση. Η ανάκτηση σιδήρου παράγει επιπλέον σκουριά και ζητήματα με βαρέα μέταλλα και ραδιενέργεια. Ανάκτηση του τιτανίου από την ερυθρά ιλύ ερευνάται μέσα από πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Κατά τον πυρομεταλλουργικό δρόμο στην τήξη του υλικού έχουμε εξαγωγή χυτοσιδήρου, ένα ρεύμα εξόδου αποτελούμενο από νάτριο και αλουμίνα που ανακυκλώνονται στην μέθοδο Bayer και σκουριά αποτελούμενη από τιτάνιο, πυρίτιο, ασβέστιο και κατάλοιπα αλουμινίου και μαγνησίου. Η φάση της σκουριάς επεξεργάζεται περαιτέρω για να παραχθεί υψηλής ποιότητας τιτανίας και κατάλοιπο που χρησιμεύει για τσιμεντοβιομηχανία. Επίσης κατά την εξαγωγή σιδήρου με πύρωση και αναγωγή η σκουριά που μένει χωνεύεται με διάλυμα θειικού οξέος με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν θειικό αλουμίνιο και θειικό τιτάνιο και αδιάλυτο πυρίτιο. Με την κατεργασία σκουριάς με θειικό οξύ οι ανακτήσεις σε τιτάνιο είναι της τάξης του 80%[7]. Για να γίνει καλύτερη επεξεργασία της ερυθράς ιλύος για την αναγωγή και τήξη του σιδήρου έχει δημιουργηθεί σε διάφορες ευρεσιτεχνίες η ανάγκη ανάκτησης πρώτα του νατρίου καθώς δημιουργεί προβλήματα στην μεταλλουργική επεξεργασία. Για την ανάκτηση του νατρίου συνήθως πρακτική είναι η ανάμειξη του καταλοίπου με οξείδιο ασβεστίου σε μικρές θερμοκρασίες (~100°C) αλλά το ποσοστό της ανάκτησης είναι μικρό σε σχέση με την ποσότητα ασβεστίου που χρησιμοποιείται. Καλύτερες ανακτήσεις νατρίου γίνονται και με συνδυασμό ασβεστίου και χουμικών οξέων στην ερυθρά ιλύ αφήνοντας ένα υλικό κατάλληλο για αναγωγή και τήξη προς ανάκτηση σιδήρου και κατόπιν ενός υπολείμματος που περιέχει αργίλιο, πυριτικά ορυκτά και ασβέστιο, καθιστώντας ευκολότερη την ανάκτηση αλουμινίου και του απομείναντος υλικού για προσθετικό στην τσιμεντοβιομηχανία.

Γενικά η πυρομεταλλουργική μέθοδος αντιμετωπίζει προβλήματα υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης και δημιουργεί χαμηλής καθαρότητας προϊόντα. Η υδρομεταλλουργική μέθοδος από την άλλη, αποσκοπεί στην ανάκτηση μετάλλων ή των αντίστοιχων οξειδίων που βρίσκονται στην ερυθρά ιλύ σε ηπιότερες συνθήκες επεξεργασίας χρησιμοποιώντας υγρά αντιδραστήρια για την εκχύλιση των συστατικών του καταλοίπου. Σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια που αποσκοπούν στην εκχύλιση συγκεκριμένων μετάλλων κατά κύριο λόγο στο τιτάνιο, και αλουμίνιο μαζί με νάτριο για ανακύκλωση στην μέθοδο Bayer. Επίσης υδρομεταλλουργική επεξεργασία χρησιμοποιείται για την ανάκτηση δευτερευουσών μετάλλων που υπάρχουν σε ίχνη όπως Sc, V, Zn, Pb, Cd καθώς και U και Th. Για να γίνει ανάκτηση όλων των μετάλλων ή των οξειδίων της ερυθράς ιλύος συνήθως χρειάζεται να γίνει συνδυασμός πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών διεργασιών λόγω του ότι η χημεία των αντίστοιχων αντιδράσεων και ο συνδυασμός τους απαιτεί αντίστοιχες συνθήκες επεξεργασίας.

Η ανάκτηση τιτανίου προέρχεται κυρίως από την εκχύλιση ερυθράς ιλύος με θειικό οξύ δημιουργώντας θειικό τιτανίλιο και μετά την καθίζηση του στο διάλυμα ως $TiO_2[7]$. Το τιτάνιο λόγω της δυσκολίας ανάκτησης του σε μεταλλική μορφή συνήθως ανακτάται σε μορφή TiO_2 υψηλής καθαρότητας και ποιότητας λευκού χρώματος. Η συνήθης επεξεργασία ορυκτών διοξειδίου του τιτανίου γίνεται με την χώνευση αυτών με θειικό οξύ δημιουργώντας έτσι διάλυμα συγκέντρωσης θειούχου τιτανυλίου και φιλτράροντας τα υλικά που δεν αντιδράσανε. Το τιτάνιο βρίσκεται στο διάλυμα με την μορφή $TiOSO_4$ και ύστερα από καταβύθιση των ανεπιθύμητων προσμίξεων τότε το διάλυμα υδρολύεται και δίνει καθαρό TiO_2 . Οι συνθήκες δημιουργίας υψηλής καθαρότητας TiO_2 μπορούν να γίνουν σε οποιαδήποτε ορυκτά που περιέχουν τιτάνιο και γίνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αξιοσημείωτη είναι η ευρεσιτεχνία που αφορά την αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος με την διαλυτοποίηση των συστατικών της με θειικό οξύ. Κατά την χώνευση με θειικό οξύ στους 250-350 °C όλα σχεδόν τα μεταλλικά στοιχεία της ερυθράς ιλύος περνάνε στο διάλυμα ως θειικά άλατα. Οι ανακτήσεις είναι της τάξεως των 80-100%. Μετά από την διήθηση του διαλύματος τα στερεά που δεν αντιδράσανε είναι κυρίως το διοξείδιο του πυριτίου και ο γύψος που σχηματίζεται. Το θειικό τιτανύλιο εύκολα διαχωρίζεται από το διάλυμα με την υδρόλυση του προς διοξείδιο τιτανίου. Μετά από αυτόν τον διαχωρισμό τότε τα ευδιάλυτα θειικά εξατμίζονται μέχρι ξηρού και θερμαίνονται στους 900-1000⁰ C ώστε να δημιουργηθούν τα αντίστοιχα οξείδια των υπόλοιπων μετάλλων όπως αλουμινίου και σιδήρου. Το νάτριο παραμένει ως ευδιάλυτο θειικό άλας και αποχωρίζεται σε διαλυτή μορφή από τα οξείδια που σχηματίστηκαν. Τα παραμένον οξείδια

διοχετεύονται ξανά στην μέθοδο Bayer όπου διαχωρίζονται με την γνωστή μέθοδο. Η απλή εκχύλιση ερυθράς ιλύος μόνο για την ανάκτηση πιτανίου, με θειικό οξύ έχει βρεθεί να είναι της τάξης του 70% καθώς υπάρχει παρεμπόδιση στην διεργασία από τα υπόλοιπα συστατικά ερυθράς ιλύος.

Παρά την μεγάλη έρευνα και την αναγνώριση πολλών τεχνικών επιλογών δεν έχει γίνει εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα ανάκτησης μετάλλων από την ερυθρά ιλύ. Για να γίνει κάτι τέτοιο θα πρέπει να γίνει τεχνικός και οικονομικός έλεγχος για την βιωσιμότητα της εφαρμογής σε σύγκριση με τις ήδη υπάρχουσες μεταλλουργίες των αντίστοιχων μετάλλων. Μηδενικό κατάλοιπο με πλήρη ανάκτηση των μετάλλων θα αποτελεί το καλύτερο σενάριο για την αξιοποίηση ερυθράς ιλύος.

Καθώς οικονομικοί και ενεργειακοί παράγοντες είναι απαγορευτικοί για την πλήρη ανάκτηση των μετάλλων με τις μεταλλουργικές μεθόδους τήξης – αναγωγής και πυροσυσσωμάτωσης είναι εύλογο να στραφεί ο στόχος προς την υδρομεταλλουργία και την ανάκτηση μετάλλων ή των αντίστοιχων οξειδίων της ερυθράς ιλύος καθώς χρησιμοποιούνται συνθήκες χαμηλότερων θερμοκρασιών και υψηλότερης καθαρότητας προϊόντων.

ΚΕΦ.2 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

Η παρούσα μέθοδος δείχνει τον βιομηχανικά εφικτό πλήρη διαχωρισμό υπερκάθαρων οξειδίων της ερυθράς ιλύος και τον μερικό μετασχηματισμό σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Η πρόταση αυτή έγινε υπό τους Χ.Σ.Καραγιάννη, Ν.Παπαδόπουλο, Ε.Μεταξά, Ε. Χριστοφόρου.[15]

Σύντομη Περιγραφή της Καινοτομίας

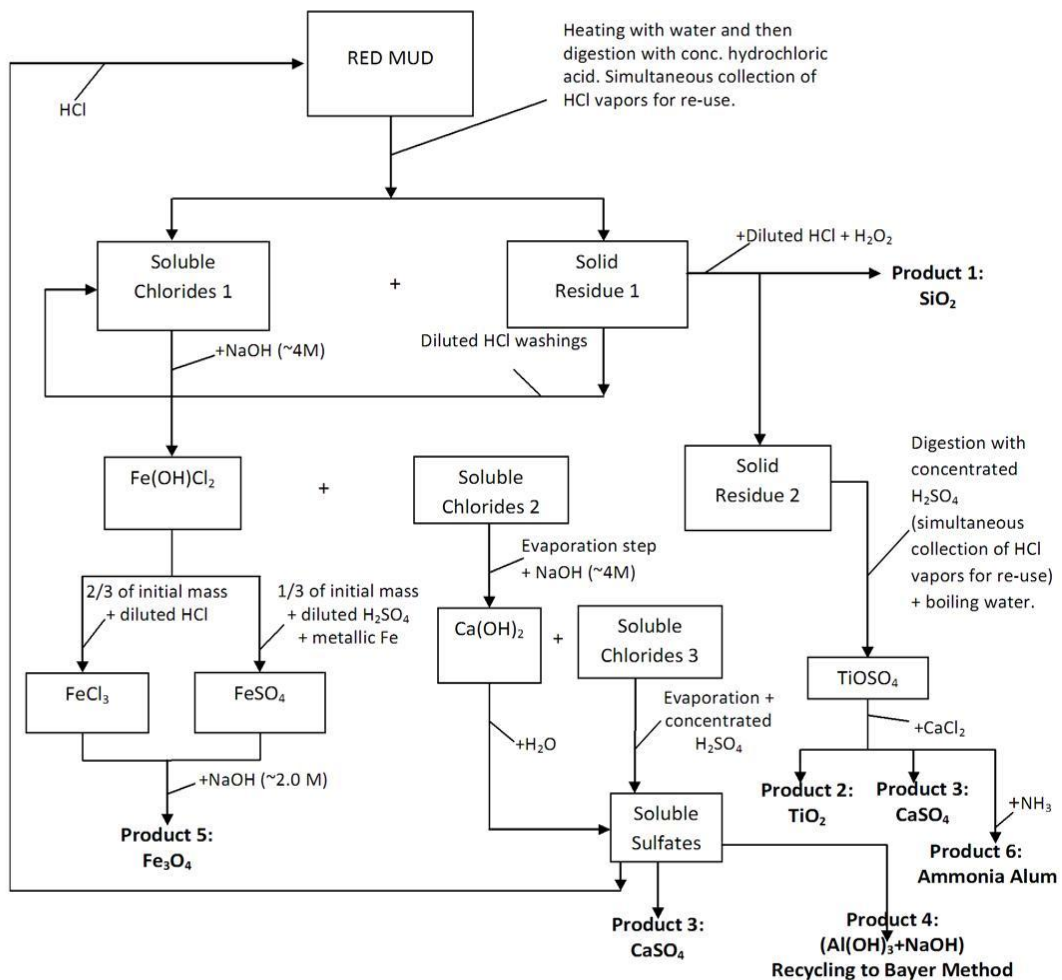
Η παρούσα καινοτομία πραγματεύεται με την ολική ανάκτηση των οξειδίων των μετάλλων που βρίσκονται στην ερυθρά ιλύ. Η ερυθρά ιλύς περιέχει πολύτιμα οξείδια, όπως οξείδια του τιτανίου και του αλουμινίου σε μεγάλες ποσότητες, καθώς και οξείδιο του σιδήρου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή φερριτών. Η μεθοδολογία και οι χημικές οδοί που χρησιμοποιούνται σ' αυτή είναι βιομηχανικά εφικτές. Ειδικότερα, η προτεινόμενη διεργασία αποδίδει πολύ καθαρά προϊόντα, διοξείδιο του πυριτίου, θειικό ασβέστιο (αμφότερα κατάλληλα ως πρώτες ύλες για τη βιομηχανία τσιμέντου), διοξείδιο του τιτανίου (πρώτη ύλη για πιγμέντα), στυπτηρία (για φαρμακευτική χρήση) και τελικά φερρίτες, δηλ. μαγνητίτη (για ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές). Επίσης, το τελικό προϊόν της διεργασίας είναι ένα διάλυμα που περιέχει μόνο κατιόντα νατρίου και αλουμινίου, επομένως είναι κατάλληλο για να ανακυκλωθεί στη μέθοδο Bayer. Τα κυρίως χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια, υδροχλωρικό οξύ, θειικό οξύ, υδροξείδιο του νατρίου ή αμμωνία, μπορούν να ανακυκλωθούν σχεδόν πλήρως με διατάξεις απλής απόσταξης. Ανακυκλώσιμα είναι επίσης και πιο πολύπλοκα αντιδραστήρια, ενώ τα ενδιάμεσα προϊόντα αποτελούν πρώτες ύλες για τα επόμενα στάδια. Η κατανάλωση ενέργειας στη βιομηχανική εγκατάσταση περιορίζεται γιατί σε ορισμένα στάδια εκλύεται θερμότητα. Τέλος, με την ολοκλήρωση της διεργασίας δεν υφίστανται κατάλοιπα της ερυθράς ιλύος (πλήρης αξιοποίηση).

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, αντικείμενο της παρούσας καινοτομίας είναι να δημιουργηθεί μια οικονομική διεργασία, βιομηχανικά εφικτή, χωρίς να δημιουργεί προβλήματα στο περιβάλλον. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της προτεινόμενης μεθόδου είναι τα ακόλουθα:

- α) Χρήση χαμηλών θερμοκρασιών και ατμοσφαιρικής πίεσης.
- β) Ανακύκλωση του μεγαλύτερου μέρους των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων.
- γ) Εύχρηστα ανόργανα αντιδραστήρια.

- δ) Ανάκτηση θερμότητας σε ορισμένα στάδια της διεργασίας.
- ε) Χαμηλό αρχικό κόστος επένδυσης.
- στ) Μη ραδιενεργά προϊόντα υψηλής καθαρότητας.
- ζ) Ολική ανάκτηση πολύ καθαρών μη σιδηρούχων οξειδίων.
- η) Παραγωγή υπερκάθαρου μαγνητίτη, με αξιοποίηση όλου του περιεχόμενου σιδήρου στην ερυθρά ιλύ.
- θ) Ανακύκλωση του ευδιάλυτου αργιλικού νατρίου στη μέθοδο Bayer, αυξάνοντας έτσι την παραγωγή καθαρού αλουμινίου.

Το διάγραμμα ροής αξιοποίησης ερυθράς ιλύος είναι το παρακάτω:



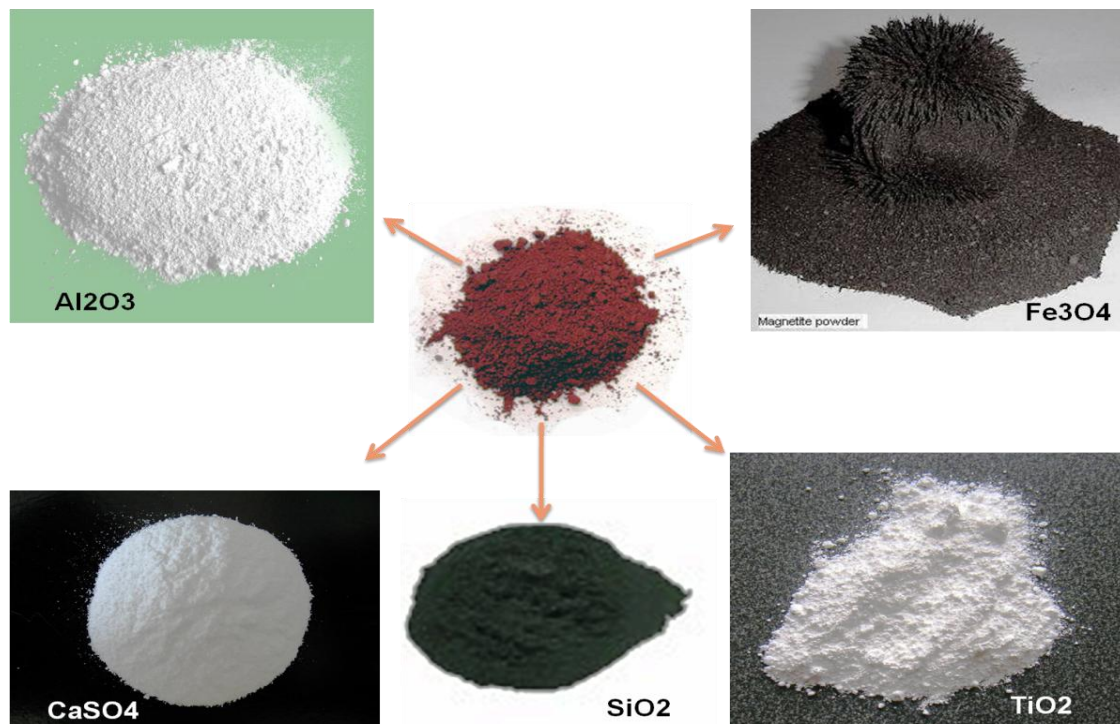
Εικόνα 2. 1 Διάγραμμα ροής αξιοποίησης ερυθράς ιλύος.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω κύκλωμα έχουμε σαν ροή εισόδου ένα υλικό την ερυθρά ιλύ, και παράγονται τα αντίστοιχα προϊόντα:

Στερεός μαγνητίτης (Fe_3O_4), διάλυμα αργιλικού νατρίου ($Na^+ (aq), Al^{3+}(aq)$), διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), θειικό ασβέστιο ($CaSO_4$) και διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) στυπτηρία αλουμινίου με αμμωνία.

Για την εύκολη κατανόηση του συνολικού κυκλώματος της αξιοποίησης ερυθράς ιλύος είναι πιο πρακτικό να το χωρίσουμε σε 3 επιμέρους κυκλώματα σύμφωνα με τα προϊόντα υψηλής σημαντικότητας που εύλογα ονομάζονται κύκλωμα παραγωγής μαγνητίτη, κύκλωμα παραγωγής διαλύματος αργιλικού νατρίου και κύκλωμα παραγωγής διοξειδίου του τιτανίου. Επειδή το κύκλωμα παραγωγής διαλύματος αργιλικού νατρίου είναι αυτό που δίνει προϊόντα που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για τα υπόλοιπα κυκλώματα τότε αυτό θεωρείται ως κεντρικό κύκλωμα που δέχεται σαν πρώτη ύλη την ερυθρά ιλύ και δίνει διάλυμα αργιλικού νατρίου.

Αντίστοιχα το κύκλωμα του μαγνητίτη παίρνει σαν πρώτη ύλη τον υδροξυχλωριούχο σίδηρο που σχηματίζεται και παράγει μαγνητίτη ενώ το κύκλωμα του τιτανίου παίρνει σαν πρώτη ύλη τα στερεά $TiO_2 - SiO_2$ που δεν αντιδράσανε κατά την χώνευση και παράγει υψηλής καθαρότητας TiO_2 . Η εφαρμογή της ευρεσιτεχνίας μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με τα προϊόντα ως εξής:



Εικόνα 2. 2 Ανάκτηση συστατικών ερυθράς ιλύος σύμφωνα με την χημική επεξεργασία .

2.1 Περιγραφή της διεργασίας σύμφωνα με την αντίστοιχη ευρεσιτεχνία της ερευνητικής ομάδας.

Η ερυθρά ιλύς κονιοποιείται σε κατάλληλο μύλο μέχρι η κοκκομετρία της να είναι μικρότερη από 100 μm, ώστε να εξασφαλιστεί ικανοποιητική επιφάνεια αντίδρασης. Ακολουθεί χώνευση με αραιό υδροχλωρικό οξύ. Για το λόγο αυτό, 100 γραμμάρια ερυθράς ιλύος χωνεύονται με 860 ml 37% αμιζοντος υδροχλωρικού οξέος και 540 ml απεσταγμένου νερού. Πόσιμο νερό μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί αντί του απεσταγμένου. Από τις παραπάνω τιμές, εύκολα προκύπτει ο λόγος στερεού προς υγρό (1:14). Και άλλες αναλογίες έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, αλλά ο προτεινόμενος λόγος αποτελεί συμβιβασμό μεταξύ οικονομίας και ικανοποιητικής απόδοσης. Διαπιστώθηκε ότι προτού χωνευτεί το υλικό δεν χρειαζόταν ζήρανση, αφού αποδείχτηκε ευεργετικό πρώτα να εισάγεται η απαιτούμενη ποσότητα νερού σε θερμοκρασιακό εύρος 50 με 90 °C, με προτιμητέα θερμοκρασία αυτή των 75 °C, για τουλάχιστον 15 πρώτα λεπτά της ώρας και με ισχυρή ανάδευση, ώστε να προκληθεί μια αρχική υδρόλυση των υφιστάμενων ενώσεων και κατόπιν να εισάγεται, σε θερμοκρασία δωματίου, η απαιτούμενη ποσότητα οξέος. Πριν από την προσθήκη του οξέος, οι εξερχόμενοι του δοχείου της αντίδρασης ατμοί, αποτελούμενοι κυρίως από διοξείδιο του άνθρακα, μπορούν να οδηγηθούν από την κορυφή του δοχείου σε πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου, ώστε να καταβυθιστεί αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο. Το διάλυμα κατόπιν θερμαίνεται αργά σε κλειστό δοχείο για περίπου 30 πρώτα λεπτά της ώρας και μετά το δοχείο ανοίγει από το άνω τμήμα του. Στο σημείο αυτό το μίγμα έχει φτάσει στην αζεοτροπική του θερμοκρασία (περίπου 110 °C) και αφήνεται να εξατμιστεί υπό σταθερή σύσταση για τουλάχιστον τρεις ώρες με μέτρια θέρμανση και συνεχή ισχυρή ανάδευση, ώστε να σχηματιστεί πολφός των στερεών χλωριούχων αλάτων. Περίπου 15 πρώτα λεπτά νωρίτερα, η θέρμανση σταματά και το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί έως τη θερμοκρασία δωματίου. Κατά την ανοικτή χώνευση, οι ατμοί που εξέρχονται από το μίγμα, υγροποιούνται με ένα απλό πλάγιο ψυκτήρα και τελικά παγιδεύονται κατάλληλα. Το δοχείο της χώνευσης προτιμητέο να αποτελείται από τεφλόν, αλλά πυρέξ ή χάλυβας επενδεδυμένος από τεφλόν μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί. Το δοχείο φέρει βαλβίδα στον πυθμένα του που ανοίγει κατά τακτά χρονικά διαστήματα, έτσι ώστε τα διαλυτά χλωριούχα άλατα να απομακρύνονται και συνεπώς να αυξάνει η ταχύτητα της αντίδρασης. Όταν η χώνευση έχει τελειώσει, οι μισοί από τους συλλεχθέντες ατμούς προστίθενται πάλι στον πολφό, ώστε να σχηματιστεί ένα νέο διάλυμα. Μετά από τουλάχιστον 30 λεπτά της ώρας, το διάλυμα διηθείται απλά ή υπό κενό ή αποχύνεται. Το στερεό υπόλειμμα εκπλύνεται με τους υπόλοιπους υγροποιηθέντες ατμούς και κατόπιν με περίπου 500

ml και περίπου 1000ml θερμού (40-60 °C) αραιού υδροχλωρικού οξέος (περίπου 6.0 M και περίπου 2.8 M, αντίστοιχα) και τελικά με τουλάχιστον 1200 ml ψυχρού (3-8 °C) νερού. Το απομένον στερεό αποτελείται κυρίως από αδιάλυτο TiO_2 και SiO_2 και τα εκπλύματα αναμιγνύονται με το παραπάνω διάλυμα. Η ανάλυση του διηθήματος και του διαλύματος βάσει της αρχικής συστάσεως της ερυθράς ιλύος έδειξε την ακόλουθη απόδοση ανάκτησης:

Fe_2O_3 : 95-99%

Al_2O_3 :85-94%

$CaCO_3$: 90-100%

Na_2O :100%

Οι μικρές αποκλίσεις στα ποσοστά ανάκτησης οφείλονται στη διαφορετική σύσταση της ερυθράς ιλύος, αλλά και στη σχετική δυσχέρεια να τηρηθούν ακριβώς οι ίδιες πειραματικές συνθήκες, κυρίως η θερμοκρασία, κατά τη διεργασία, αλλά αυτό είναι ελάσσονος σημασίας όπως θα εξηγηθεί αμέσως μετά.

Στο παραπάνω διάλυμα των ευδιαλύτων χλωριδίων μπορεί επίσης να προστεθούν μερικές σταγόνες υπεροξειδίου του υδρογόνου. Κατόπιν, ένα υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου, συγκέντρωσης περίπου 4M, προστίθεται αργά με μέτρια ανάδευση, ώστε να καθιζήσει υδροξείδιο του σιδήρου. Με ανάλυση XRD αποδείχθηκε ότι το ίζημα αντιστοιχεί σε ένυδρο υδροξυ-χλωριούχο σίδηρο (III) με φυσικά ροφημένα μόρια υδροχλωρικού οξέος. Η καθίζηση εκκινά σε τιμή pH περίπου 1.60-1.90 στους 60 °C περίπου και ολοκληρώνεται σε τιμή pH περίπου 2.45. Μετά από περίπου 30 πρώτα λεπτά, ακολουθεί διήθηση υπό κενό ή απόχυση και το στερεό υπόλειμμα εκπλένεται διαδοχικά με περίσσεια νερού, κατόπιν με περίπου 500 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (περίπου συγκέντρωσης 4M) και τελικά με άλλα 500 ml νερού. Τα εκπλύματα φυλάσσονται χωριστά για επαναχρησιμοποίηση, στα οποία προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα NaOH, ώστε να προκύψει διάλυμα συγκεντρώσεως περίπου 4M. Το τελευταίο διάλυμα πιθανόν να περιέχει μικρά ποσά ιόντων Al^{+3} και Ca^{+2} . Το στερεό που προκύπτει τοποθετείται σε ξηραντήρα που περιέχει χλωριούχο ασβέστιο, οξείδιο του βαρίου ή πεντοξείδιο του φωσφόρου ως ξηραντικό.

Το διήθημα είναι ένα διάλυμα που περιέχει ευδιάλυτα χλωριούχα άλατα, του αλουμινίου, του ασβεστίου και του νατρίου, καθώς και ίχνη σιδήρου. Το διάλυμα εξατμίζεται περίπου στο $\frac{1}{4}$ του αρχικού του όγκου και στη συνέχεια προστίθεται

κορεσμένο διάλυμα NaOH σε θερμοκρασία δωματίου. Υδροξειδίο του ασβεστίου καθιζάνει, με την καθίζηση να εκκινά σε τιμή pH περίπου 11 και να ολοκληρώνεται σε τιμή pH περίπου 14. Το ίζημα αφήνεται στο μητρικό υγρό για τουλάχιστον 15 πρώτα λεπτά και διαχωρίζεται με διήθηση ή άλλη κατάλληλη τεχνική.

Το διήθημα κατόπιν θερμαίνεται σχεδόν μέχρι ξηρού. Στον πολφό που σχηματίζεται (αποτελούμενο από χλωριούχα άλατα των μετάλλων) προστίθεται μια ποσότητα υδροχλωρικού οξέος έως το υπερκείμενο να καταστεί αρκετά όξινο (pH περίπου 0 σε θερμοκρασία δωματίου). Λόγω επίδρασης κοινού ιόντος καθιζάνει ταχύτατα χλωριούχο νάτριο. Δεν απαιτούνται οργανικοί διαλύτες, όπως αιθανόλη. Ακολουθεί διήθηση με κλασσικές μεθόδους. Στο διήθημα προστίθεται ποσότητα του προηγούμενα διαχωρισθέντος υδροξυ-χλωριούχου σιδήρου (III), ειδικότερα προστίθεται 0.1 mol ανά λίτρο διαλύματος, το οποίο ανακρουσταλλώνεται πάλι με διάλυμα NaOH. Με αυτόν τον τρόπο εξαφανίζονται τα ίχνη του σιδήρου. Είναι προφανές ότι με την προηγουμένως καθιζήσασα ποσότητα του υδροξειδίου του σιδήρου, σχεδόν όλη η αρχικώς περιεχόμενη στην ερυθρά ιλύ ποσότητα του σιδήρου έχει ανακτηθεί ως υδροξυ-χλωριούχος σίδηρος (III). Το εναπομείναν υγρό, μετά την απομάκρυνση των ιόντων, θερμαίνεται μέχρι ξηρού. Αυτή η διεργασία γίνεται σε δοχείο από το οποίο οι εξερχόμενοι ατμοί HCl διαφεύγουν και υγροποιούνται από ένα απλό πλάγιο ψυκτήρα για επαναχρησιμοποίηση. Η μάζα που σχηματίζεται αποτελείται από χλωριούχα άλατα του αλουμινίου και νατρίου και αναμιγνύεται με το χλωριούχο νάτριο που καθίζησε προηγουμένως. Το στερεό θερμαίνεται σε θερμοκρασία 150 °C τουλάχιστον και προστίθεται αργά σε διάλυμα πυκνού θειικού οξέος. Ο όγκος του τελευταίου διαλύματος που χρησιμοποιείται υπολογίζεται βάσει της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας θειικού οξέος προκειμένου να αντικαταστήσει το χλωριούχο αλουμίνιο και να το μετατρέψει σε όξινο θειικό νάτριο. Στον παραπάνω αναφερθέντα υπολογισμό, η στερεά μάζα θεωρείται ότι αποτελείται μόνο από χλωριούχο αλουμίνιο. Λόγω της παρουσίας σημαντικής ποσότητας χλωριούχου νατρίου, στην πράξη χρησιμοποιείται περίσσεια διαλύματος θειικού οξέος. Κατά την διεργασία αυτή το εκλυόμενο αμίζον υδροχλωρικό οξύ ανακτάται όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Έτσι, το προκύπτον διάλυμα περιέχει Al^{3+} , Na^+ , SO_2^- καθώς και ίχνη χλωριόντων. Το $Ca(OH)_2$ που διαχωρίσθηκε σε προηγούμενο στάδιο διαλύεται σε αρκετή ποσότητα νερού και κατόπιν προστίθεται αργά στο παραπάνω διάλυμα ώστε να παρασύρει τις SO_4^{2-} και να καθιζήσει $CaSO_4$. Η καθίζηση επιτυγχάνεται σε εύλογο χρονικό διάστημα τουλάχιστον 30 λεπτών, ώστε το υπερκείμενο να καταστεί τελείως διαυγές. Είναι πιθανόν να χρειασθεί μια πρόσθετη ποσότητα $Ca(OH)_2$ προκειμένου να δεσμεύσει όλες τις θειικές ρίζες και

αυτό μπορεί να θεωρηθεί ότι αυξάνει το κόστος της προηγούμενης διεργασίας. Το τελευταίο μπορεί να ελαττωθεί σε σημαντικό βαθμό με την βελτιστοποίηση των συνθηκών αντικατάστασης των ανιόντων, π.χ. με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας και κατά το δυνατόν, μείωση του όγκου του πυκνού διαλύματος θειικού οξέος. Αν παρ' όλα αυτά η πλήρης απομάκρυνση των θειικών ριζών δεν έχει ακόμη επιτευχθεί, μικρή ποσότητα (π.χ. μερικά ml) αραιού διαλύματος $Ba(NO_3)_2$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να προκύψει ίζημα $BaSO_4$. Το υπερκείμενο υγρό περιέχει Al^{3+} , Na^+ και OH^- και έτσι μπορεί να επαναδιοχετευθεί στη μέθοδο Bayer προκειμένου να αυξηθεί το ποσό του ευδιαλύτου αργλικού νατρίου και επομένως το ποσό του καθαρού αλουμινίου. Επιπλέον, είναι προφανές ότι η καθαρότητα του ιζήματος υδροξειδίου του ασβεστίου δεν έχει μεγάλη βιομηχανική σημασία, γιατί τα ευδιάλυτα χλωρίδια μετατρέπονται σε ευδιάλυτα θειικά. Στην περίπτωση αυτή, οι ακαθαρσίες/προσμίξεις (κυρίως σίδηρος) που υπάρχουν στο τελικό διάλυμα θα απομακρυνθούν πάλι στο στάδιο χώνευσης με $NaOH$ της νέας τροφοδοσίας με βωξίτη στη μέθοδο Bayer ως ερυθρά ιλύς εμπλουτισμένη σε σίδηρο. Το στερεό υπόλειμμα ($CaSO_4$) μαζί με άλλα αδιάλυτα συστατικά, όπως SiO_2 , είναι κατάλληλη πρώτη ύλη για τη βιομηχανία τσιμέντου, αλλά αυτό θα αναλυθεί περαιτέρω πιο κάτω.

Αντί της εξάτμισης μέχρι ξηρού του μίγματος των χλωριούχων, εναλλακτικά μπορεί να προστεθεί στάγδην σε θερμό ($150\text{ }^\circ\text{C}$ τουλάχιστον) και πυκνό διάλυμα θειικού οξέος, το οποίο στη συνέχεια πρέπει να αφεθεί να ψυχθεί μέχρι την θερμοκρασία δωματίου. Η διεργασία αυτή πρέπει να διεξάγεται σε κλειστό δοχείο, που να διαθέτει πλάγιο ψυκτήρα για την συμπύκνωση/υγροποίηση των ατμών HCl , H_2O και SO_3 . Οι ατμοί πρέπει να παγιδεύονται σε κατάλληλο δοχείο και να διαχωρισθούν σε ένα επιπλέον στάδιο για να επαναχρησιμοποιηθούν.

Επιπλέον, προς αποφυγή σχηματισμού θειούχων μεταλλικών αλάτων και επομένως έκλυσης του τοξικού αερίου υδροθείου, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί είτε αραιό το αρχικό μίγμα είτε να χρησιμοποιηθεί περίσσεια θειικού οξέος. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει από την χώνευση της ερυθράς ιλύος με υδροχλωρικό οξύ, αποτελείται κυρίως από SiO_2 και TiO_2 . Το μεγαλύτερο μέρος του διοξειδίου του πυριτίου μπορεί να απομακρυνθεί από το διοξείδιο του τιτανίου με την προσθήκη αραιού υδροχλωρικού οξέος (2-6 M) στο μίγμα των στερεών και φυγοκέντρηση σε χαμηλές έως μέτριες ταχύτητες. Ο καλύτερος τρόπος εντούτοις είναι να αναδευθεί το αιώρημα με τη διαβίβαση πεπιεσμένου αέρα σε ένα δοχείο που έχει πλευρική έξοδο έτσι ώστε τα αιωρούμενα κολλοειδή να απομακρύνονται και να επαναρρέει το υγρό από μια έξοδο στην οροφή του δοχείου με την βοήθεια μηχανικής αντλίας. Το διοξείδιο του πυριτίου τότε αποδεσμεύεται

στον πυθμένα του δοχείου. Λόγω του ότι το διοξείδιο του πυριτίου ευρίσκεται δεσμευμένο σε σύνθετες μορφές, μικρή ποσότητα (λίγα ml) υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να αυξηθεί η διαλυτότητα του διοξειδίου του τιτανίου, οξειδώνοντας παράλληλα και τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου και αυξάνοντας την διαλυτότητά τους στο υπερκείμενο υγρό και έτσι να αποδεσμεύεται/απελευθερώνεται το παραμένον διοξείδιο του πυριτίου. Σ' αυτό το σημείο, η χρήση μεγάλων ποσοτήτων υπεροξειδίου του υδρογόνου πρέπει να αποφεύγεται. Κατόπιν, το υπερκείμενο εξατμίζεται μέχρι ξηρού.

Το διοξείδιο του πυριτίου, αν είναι συνδεδεμένο με το προηγουμένως καθιζήσαν θειικό ασβέστιο, μπορεί να αποτελέσει χρήσιμη πρώτη ύλη για την βιομηχανία του τσιμέντου. Ειδικά για την παρασκευή τσιμέντου Portland, η απαραίτητη σύσταση δηλαδή $\text{CaO} \sim 70\%$, $\text{SiO}_2 \sim 20\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 5\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 3\%$, μπορεί να επιτευχθεί με τα υπάρχοντα συστατικά της ερυθράς ιλύος.

Το απομένον στερεό αποτελείται πρωτίστως από διοξείδιο του τιτανίου με κύριες προσμίξεις τις αδιάλυτες διασπορικές μορφές του αλουμινίου. Επίσης, υπάρχουν ίχνη φυσικά ροφημένων ενώσεων του σιδήρου και του ασβεστίου, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν με συμπλοκοποίηση ή με χημικά αντιδραστήρια, τα οποία όμως αυξάνουν το κόστος της ολικής διεργασίας. Λαμβάνοντας υπόψη την σχετική αναλογία κάθε οξειδίου στην αρχική σύσταση της ερυθράς ιλύος, είναι προφανές ότι η καθαρότητα του λαμβανομένου διοξειδίου του τιτανίου, είναι 70-80%, γεγονός που το καθιστά ακατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως πιγμέντο. Η καθαρότητα του διοξειδίου του τιτανίου μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με τον ακόλουθο τρόπο: ένα διάλυμα πυκνού θειικού οξέος θερμαίνεται τουλάχιστον στους 150°C , κατά προτίμηση στους 220°C και το στερεό υπόλειμμα προστίθεται σ' αυτό. Κονιοποίηση του στερεού πιθανόν να είναι χρήσιμη σ' αυτό το σημείο. Χρησιμοποιείται περίσσεια θειικού οξέος, δηλαδή ο λόγος στερεού προς υγρού είναι τουλάχιστον 1:2. Το διάλυμα εξατμίζεται μέχρι να σχηματισθεί πολφός ευδιαλύτων θειικών, ενώ οι ατμοί του SO_3 μπορούν να ανακυκλώνονται σε δοχείο που περιέχει πυκνό θειικό οξύ, ώστε να προκύπτει ελαιώδες οξύ και να εκλύεται μεγάλη ποσότητα θερμότητας. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί σε ορισμένα στάδια της διαδικασίας με την χρήση εναλλακτών θερμότητας. Το ελαιώδες οξύ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ώστε η αντικατάσταση των χλωριούχων ιόντων από τα θειικά να επιτυγχάνεται πιο γρήγορα και πιο αποτελεσματικά.

Ο πολφός αρκετά θερμός (δηλαδή σε θερμοκρασία 95°C τουλάχιστον) εισάγεται σε αρκετή ποσότητα νερού έτσι ώστε το ευδιάλυτο TiOSO_4 να υδρολυθεί. Ο

όγκος του νερού που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι τόσοσ ώστε στο τελικό διάλυμα το θειικό οξύ σε ελεύθερη μορφή να μην ξεπερνά το 50% w/w. Άμεσα, σχηματίζεται λευκό ίζημα ένυδρου διοξειδίου του τιτανίου. Προσθήκη κρυσταλλικών πυρήνων μπορεί να χρειασθεί ώστε να παραχθεί ανατάσης ή ρουτίλιο, όπως είναι επιθυμητό. Το στερεό διαχωρίζεται με διήθηση από το μητρικό υγρό. Για τη διήθηση αυτή χρήσιμα αποδείχτηκαν διπλά διηθητικά χαρτιά με πτυχώσεις.

Το στάδιο της εξάτμισης μπορεί να επιταχυνθεί με την τοποθέτηση μιας χοάνης με υπομικρό πορώδες με υδατικό διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 ή $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ στο άνω τμήμα του δοχείου. Κατόπιν προστίθεται αργά στο διάλυμα μικρή ποσότητα (περίπου 10 ml) κορεσμένου διαλύματος CaCl_2 προκειμένου να διαλύσει τα αλκαλικά άλατα του σιδήρου που έπεσαν ως ίζημα και να παγιδεύσει τις θειικές ρίζες που προέρχονται από το ευδιάλυτο TiOSO_4 . Αντί του διαλύματος CaCl_2 μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι αντίστοιχες ποσότητες υδατικών διαλυμάτων $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και HCl . Εναλλακτικά ο θερμός πολτός του θειικού τιτανυλίου μπορεί να εισαχθεί σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου που περιέχει το ίδιο γραμμομοριακό λόγο με αυτόν του λόγου οξέος προς νερό (από το υδατικό διάλυμα) που στο τελικό διάλυμα είναι περίπου 3/2 v/v.

Η προσθήκη μικρής ποσότητας μεταλλικού σιδήρου (<1g) είναι επίσης μια εφικτή εναλλακτική λύση. Τα άλατα του δισθενούς σιδήρου υδρολύονται λιγότερο από αυτά του τρισθενούς σιδήρου. Έτσι, τα ίχνη του σιδήρου θα πρέπει να απομακρυνθούν από το διάλυμα ως χονδροκοκκώδης δισθενής θειικός σίδηρος. Αν ακόμη υπάρχουν ίχνη αδιαλύτων αλάτων του σιδήρου, εγκλωβισμένων στο εσωτερικό των κρυστάλλων του διοξειδίου του τιτανίου, μια μικρή ποσότητα αραιού διαλύματος θειοκυανιούχου νατρίου ή αμμωνίας (περίπου 0,1 M) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να απομακρύνει ως $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{3-n}$.

Μετά την διήθηση το στερεό υπόλειμμα αποτελείται από $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ και πιθανόν από μικρή ποσότητα CaSO_4 . Αν τα άλατα του θειοκυανιούχου νατρίου ή αμμωνίου έχουν ροφηθεί φυσικά στο διήθημα, πρέπει να απομακρυνθούν με τη βοήθεια μικρού ποσού αμυλικής αλκοόλης. Το καταναλωθέν αντιδραστήριο (διάλυμα θειοκυανιούχου νατρίου ή αμμωνίου) μπορεί να ανακτηθεί με την προσθήκη διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου ή αμμωνίου αντίστοιχα, και σύγχρονη απομάκρυνση με διήθηση του καθιζάνοντος υδροξυ- θειικού σιδήρου. Το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να καθαρισθεί περαιτέρω με έκπλυση του στερεού υπολείμματος με πυκνό και θερμό διάλυμα θειικού αμμωνίου και πάλι διήθηση ή απόχυση. Τα άλατα θειικό ασβέστιο και θειικό αμμώνιο επίσης μπορούν να ανακτηθούν με οξίνιση

του διαλύματος με θειικό οξύ. Άνυδρο διοξειδίο του τιτανίου παράγεται με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (800-900°C). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο προαναφερθείς διαχωρισμός του διοξειδίου του πυριτίου μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σ' αυτό το στάδιο αν δεν έχει ήδη διαχωριστεί.

Μετά την καθίζηση του διοξειδίου του τιτανίου, το διήθημα που προκύπτει περιέχει κυρίως ιόντα Al^{3+} και SO_4^{2-} . Ο σίδηρος πρέπει να απομακρυνθεί πριν προχωρήσει η διαδικασία. Γι' αυτό, μερικές σταγόνες υπεροξειδίου του υδρογόνου και κατόπιν διάλυμα αμμωνίας προστίθενται διαδοχικά, ώστε να πέσει ίζημα υδροξυ-θειικού σιδήρου (III) που απομακρύνεται με διήθηση. Στο διήθημα προστίθεται περίσσεια διαλύματος αμμωνίας 25% v/v. Μετά την ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, αναθερμαίνονται για μια ώρα τουλάχιστον στους 60-95°C, κατά προτίμηση γύρω στους 75°C. Κατά την ψύξη, σχηματίζονται κρύσταλλοι ένυδρου θειικού αργιλο-αμμωνίου (ή στυπτηρίας). Η φάση της κρυσταλλοποίησης μπορεί να επιταχυνθεί με την χρήση κρυσταλλικών πυρήνων και ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου ή κάτω από αυτήν, κατά προτίμηση γύρω στους 3-8°C. Οι κρύσταλλοι της στυπτηρίας απομακρύνονται από το διάλυμα με διήθηση και πλένονται με διάλυμα νερού/αλκοόλης (50:50 v/v).

Ο υδροξυ-χλωριούχος σίδηρος (III) είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή φερρίτη/μαγνητίτη. Πριν χρησιμοποιηθεί το άλας ξηραίνεται σε ξηραντήρα, για τουλάχιστον 12 ώρες, που περιέχει οξειδίο του βαρίου, χλωριούχο ασβέστιο ή πεντοξειδίο του φωσφόρου ως ξηραντικό. Ο χρόνος μπορεί να μικρύνει/συντομευθεί δηλαδή σε 2 ώρες περίπου, με εφαρμογή/χρήση χαμηλού κενού (30 mm Hg είναι επαρκής υποπίεση) με την βοήθεια αντλίας νερού και σε θερμοκρασία περίπου 90°C σε κατάλληλα τροποποιημένη συσκευή ξήρανσης Abderhalder. Πρέπει να σημειωθεί ότι το στάδιο της ξήρανσης μπορεί να παραληφθεί σε βιομηχανική κλίμακα αν η αναλογία της υγρασίας στο στερεό έχει επακριβώς υπολογισθεί, αφού το στερεό θα διαλυθεί και πάλι στα επόμενα στάδια.

Δύο τρίτα της μάζας του στερεού διαλύονται σε αραιό υδροχλωρικό οξύ συγκέντρωσης <3M, υπό σταθερή ανάδευση έως πλήρους διαλύσεως. Ήπια θέρμανση, π.χ. στους 60-70°C βοηθά στην πιο γρήγορη διάλυση. Το υπόλοιπο του στερεού (1/3 της μάζας) θερμαίνεται στους 150°C τουλάχιστον και κατόπιν προστίθεται θειικό οξύ προκειμένου να γίνει αντικατάσταση των Cl⁻. Κατά την διάρκεια αυτής της διεργασίας το υδροχλωρικό οξύ συλλέγεται και πάλι προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθεί. Απαιτείται περίσσεια θειικού οξέος. Δις απεσταγμένο νερό

προστίθεται υπό σταθερή έντονη ανάδευση σε τόση ποσότητα ώστε το διαυγές διάλυμα να περιέχει περίπου 50% w/w H₂SO₄.

Πριν συνεχισθεί η διεργασία θα πρέπει όλο το υλικό να έχει διαλυθεί. Στο σημείο αυτό το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου βρίσκεται ως δισθενής σίδηρος (0<ρH<1). Ωστόσο, προστίθεται στο διάλυμα μικρή ποσότητα μεταλλικού σιδήρου ώστε να αναχθούν και τα τυχόν υπάρχοντα ίχνη θειικού σιδήρου (III). Το τελευταίο διάλυμα προστίθεται στο προηγούμενο, που περιέχει τριχλωριούχο σίδηρο. Το μίγμα τότε προστίθεται στάγδην σε διάλυμα NaOH γνωστής συγκέντρωσης, που θερμαίνεται στους 90-95°C προκειμένου να αποξηγυνωθεί. Αμέσως σχηματίζεται μαύρο ίζημα, που αντιστοιχεί σε αδιάλυτα σωματίδια Fe₃O₄ που μπορούν να διαχωρισθούν από το μητρικό υγρό με μαγνήτη και ακόλουθη απόχυση. Τα σωματίδια πλένονται με δις-απεσταγμένο νερό και/ή με πολύ-πολύ αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (<0.05M) προκειμένου να εξουδετερωθούν τα επιφανειακά ανιοντικά φορτία.

Η παραγωγή μαγνητικών ρευστών (ferrofluids) είναι μια άλλη εφικτή προοπτική, που εκμεταλλεύεται την επίδραση υγρού με πολικά άκρα, όπως το ελαιώδες οξύ, πάνω σε σωματίδια φερρίτη. Οι ακριβείς πειραματικές συνθήκες παραγωγής καθαρού φερρίτη, περιγράφονται από το ακόλουθο παράδειγμα: Μετά την ξήρανση του στερεού Fe(OH)Cl₂, 70 g ζυγίζονται και χωρίζονται σε τρία ισοβαρή μέρη. Τα 2/3 (46,7 g) διαλύονται σε περίπου 110 ml αραιωθέντος πυκνού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, μεταξύ 2,0 και 2,4 M, κατά προτίμηση γύρω στα 2,2 M με έντονη ανάδευση και ήπια θέρμανση. Το άλλο 1/3 της μάζας (23,3 g) θερμαίνεται γύρω στους 160 °C, και κατόπιν προστίθεται σε περίπου 50 ml πυκνού θειικού οξέος (18M) και πάλι με έντονη ανάδευση. Άλεση του στερεού φαίνεται ότι είναι ευεργετική γιατί διευκολύνει τη μετατροπή σε θειικά. Το εκλυόμενο υδροχλωρικό οξύ ανακτάται με μια απλή μονάδα απόσταξης. Στο σχηματισθέν διάλυμα προστίθενται περίπου 120 ml δις-απεσταγμένου νερού και αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Τότε προστίθενται στο διάλυμα περίπου 2,0 g μεταλλικού σιδήρου. Παλαιοσίδηρος (scrap) μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί. Το αδιάλυτο ποσόν του μεταλλικού σιδήρου διαχωρίζεται με τη βοήθεια μαγνήτη και το υπερκείμενο προστίθεται στο προηγούμενο διάλυμα του χλωριούχου. Κατόπιν το μίγμα προστίθεται στάγδην σε 2,5 l διαλύματος NaOH θερμοκρασίας περίπου 90°C και συγκέντρωσεως από 1,6 έως 2,2 M με προτιμητέα συγκέντρωση αυτή των 2,0 M προκειμένου να καθιζάνουν σωματίδια φερρίτη. Η τιμή του pH κυμαίνεται μεταξύ 11 και 12 με βέλτιστη και προτιμητέα αυτή των 11,85 περίπου.

Το ίδιο διάλυμα NaOH μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για νέο μίγμα, αφού προστεθεί σ' αυτό μικρή ποσότητα δισκίων NaOH. Τα σχηματιζόμενα άλατα (κυρίως NaHSO₄ και NaCl) κάποια στιγμή θα φθάσουν στο όριο της διαλυτότητάς τους στο αλκαλικό διάλυμα και πρέπει να απομακρυνθούν με διήθηση.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αφού ένα μέρος του μεταλλικού σιδήρου μετατρέπεται σε θειικό σίδηρο (II) και αέριο H₂, το ποσό του εισαγομένου σιδήρου πρέπει να είναι τόσο ώστε ο λόγος των ιόντων σιδήρου στο τελικό μίγμα να είναι της τάξης 2:1,1 έως 1,2, για τα ιόντα Fe³⁺ (χλωριούχα άλατα) και Fe²⁺ (θειικά άλατα) αντίστοιχα. Βρέθηκε ότι ποσότητα σιδήρου ίση με τουλάχιστον το 2% του βάρους της αρχικής μάζας του υδροξυ-χλωριούχου σιδήρου (III) είναι αρκετή για να μετατρέψει μόνο τα ιόντα Fe²⁺ στο διάλυμα των θειικών. Στην πραγματικότητα, χρησιμοποιήθηκαν μεγαλύτερα ποσά σιδήρου, αλλά χρειάζεται προσοχή όταν χρησιμοποιούνται μεγαλύτερα ποσά μεταλλικού σιδήρου (δηλαδή περισσότερο από το 4% του βάρους του αρχικού υδροξυ-χλωριούχου σιδήρου), καθώς υπάρχει κίνδυνος έκρηξης του H₂ στην ατμόσφαιρα, οπότε πρέπει να αποφεύγονται. Η περίσσεια του μεταλλικού σιδήρου πρέπει να απομακρυνθεί από το υπερκείμενο με τη βοήθεια μαγνήτη εντός 15 λεπτών.

Επιπλέον, αντί της θέρμανσης του διαλύματος NaOH, αέριο SO₂ μπορεί να διαβιβάζεται σε θερμοκρασία δωματίου στο αλκαλικό διάλυμα. Το διοξείδιο του θείου είναι πολύ διαλυτό σε υδατικά διαλύματα και με την αντίδρασή του με το διαλυμένο οξυγόνο σχηματίζεται τριοξείδιο του θείου συνοδευόμενο από έκλυση θερμότητας. Αυτή η έμμεση θέρμανση εμποδίζει το ατμοσφαιρικό οξυγόνο να επαναδιαλυθεί στο αλκαλικό διάλυμα. Κατά τον σχηματισμό τριοξειδίου του θείου μπορεί να σχηματισθεί και μικρή ποσότητα ευδιάλυτου NaHSO₄ που δεν αποτελεί εμπόδιο για την καθίζηση του φερρίτη.

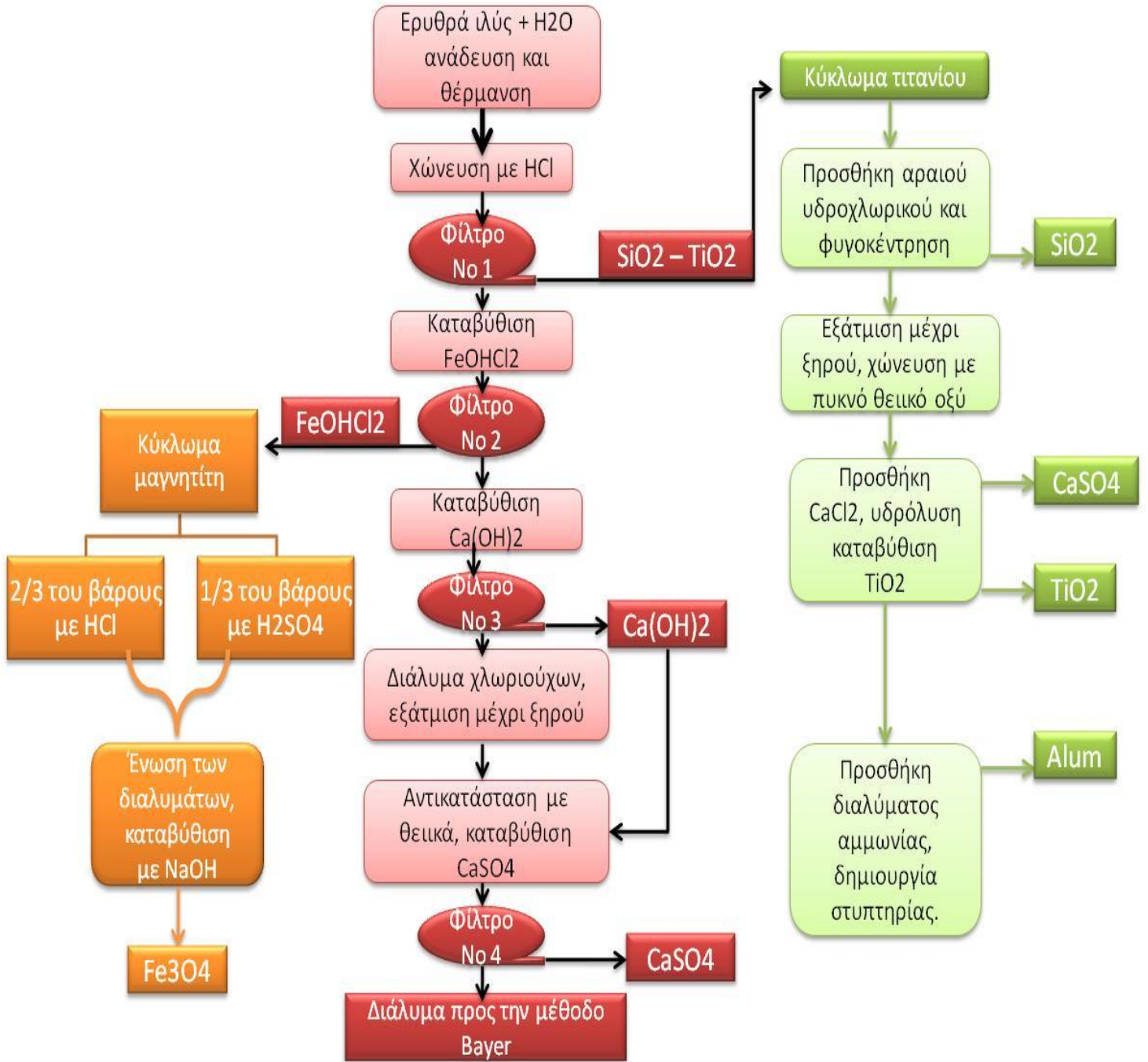
Άλλη προσέγγιση παραγωγής φερριτών είναι με συγκαταβύθιση κατά την κρυστάλλωση ένυδρου θειικού σιδήρου (II) που είναι γνωστό ως «corperas» από διάλυμα θειικών, αλλά η διεργασία αυτή είναι αργή σε κανονικές πειραματικές συνθήκες. Επιπλέον σε pH<1, τα διαλύματα θειικού σιδήρου (II) δεν οξειδώνονται, γεγονός που δεν ισχύει εφ' όσον ο θειικός σίδηρος (II) είναι σε στερεά μορφή. Γι' αυτό είναι καλύτερο για την παραγωγή φερρίτη το διάλυμα του θειικού σιδήρου (II) να είναι προσφάτως παρασκευασθέν. Για να ξεπερασθεί το πρόβλημα αυτό σε βιομηχανικό επίπεδο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διπλά άλατα, όπως το άλας του Mohr. Το άλας του Mohr παρασκευάζεται με την ανάμιξη ισομοριακών ποσοτήτων θειικού σιδήρου (II) και θειικού αμμωνίου θερμαίνοντας ήπια. Κατά την ψύξη σε

θερμοκρασία δωματίου το $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ κρυσταλλώνεται. Είναι επίσης δυνατόν να παρασκευασθεί το προαναφερθέν άλας άμεσα από υδροξυ-χλωριούχο σίδηρο (II) με προσθήκη πυκνού υδροχλωρικού οξέος, εξάτμιση μέχρι ξηρού και άμεση προσθήκη υδατικού διαλύματος με περίσσεια θειικού αμμωνίου. Το άλας του Mohr διατηρείται στην μορφή αυτή μεγάλες χρονικές περιόδους αφού δεν οξειδώνεται από τον αέρα. Σ' αυτή την περίπτωση αμμωνία, αντί υδροξειδίου του νατρίου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράγων καθίζησης στο τελευταίο στάδιο.

Η καθαρότητα των στερεών που προέκυψαν (διοξείδιο του πυριτίου, διοξείδιο του τιτανίου, θειικό ασβέστιο και μαγνητίτης) προσδιορίσθηκε με την μέθοδο του σημείου τήξεως. Για όλα τα δείγματα διαπιστώθηκε υψηλή καθαρότητα. Ειδικά για τους φερρίτες, βρέθηκε ότι το σύνολο των ποσοτήτων των CaO , Na_2O , K_2O και SiO_2 ήταν λιγότερο από 1%, γεγονός που σηματοδοτεί την χρήση του αιματίτη της ερυθράς ιλύος ως πρώτη ύλη για την παρασκευή φερριτών.

Η ραδιενέργεια δέκα δειγμάτων, που αντιστοιχούν σε διάφορα στάδια της διεργασίας, μετρήθηκαν από πιστοποιημένο τρίτο φορέα. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν με γ-φασματοσκοπία. Χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής υπερ-καθαρού γερμανίου και η διάρκεια μέτρησης κάθε δείγματος ήταν μεγαλύτερη των 8 ωρών. Δεν ανιχνεύθηκαν τεχνητά ραδιονουκλίδια.

Ο διαχωρισμός των κυκλωμάτων και τα τελικά τους προϊόντα φαίνονται πιο καθαρά στο παρακάτω απλοποιημένο διάγραμμα ροής ερυθράς ιλύος όπου φαίνονται ξεκάθαρα οι διεργασίες που συμβαίνουν και τα επί μέρους προϊόντα που λαμβάνονται. Αυτό το απλοποιημένο κύκλωμα χρησιμοποιήθηκε για τις εργαστηριακές μετρήσεις που έγιναν καθώς και για την πιλοτική γραμμή παραγωγής όπου δημιουργήθηκε, αποτυπώνοντας τις βέλτιστες συνθήκες εξαγωγής προϊόντων.



Εικόνα 2. 3 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής κυκλώματος ερυθράς ιλύος. Διαχωρισμός σε τρία επιμέρους κυκλώματα

2.2 Στοιχεία των προϊόντων της μεθόδου και οι εφαρμογές τους.

2.2.1 Οξειδία- υδροξειδία σιδήρου:

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ένα από τα τελικά προϊόντα της ευρεσυτεχνίας είναι το μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου μαγνητίτης (Fe_3O_4). Τα οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου βρίσκονται σε διάφορες μορφές στην φύση αλλά αυτές που διακρίνονται συχνότερα ως σταθερότερες είναι τα ορυκτά αιματίτης Fe_2O_3 , και μαγνητίτης Fe_3O_4 .

Ο μαγνητίτης(Fe_3O_4 ή $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) ή μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου, είναι ένα μαγνητικό ορυκτό με 72.4% σίδηρο και 27.6% οξυγόνο, όταν είναι καθαρό. Έχει γκρίζο έως μαύρο χρώμα και ειδικό βάρος $5,2\text{g}/\text{cm}^3$. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, περιέχει 32 ιόντα οξυγόνου, 16 ιόντα τρισθενούς σιδήρου και 8 ιόντα δισθενούς σιδήρου και έχει 64 τετραεδρικά και 32 οκταεδρικά ενδιάμεσα διαστήματα μεταξύ ατόμων. Τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα κυβικό ενδοκεντρωμένο πλέγμα μεταξύ και τα μικρότερα ιόντα σιδήρου είναι κατανεμημένα στα διαστήματα μεταξύ των ατόμων οξυγόνου. Σε αυτή την αντίστροφη δομή σπινελίου, 8 ιόντα τρισθενούς σιδήρου βρίσκονται σε τετραεδρικές θέσεις, ενώ 8 ιόντα δισθενούς σιδήρου βρίσκονται σε οκταεδρικές θέσεις.

Ο αιματίτης είναι γνωστός από την αρχαιότητα και βρίσκεται σε πετρώματα και στο έδαφος. Περιέχει 70% περίπου σίδηρο και 30% οξυγόνο, όταν είναι καθαρός. Είναι επίσης γνωστός σαν οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου. Ο αιματίτης έχει το χρώμα του αίματος(έντονο κόκκινο) αν είναι λεπτομερώς διαχωρισμένος ενώ είναι μαύρος ή γκρι όταν βρίσκεται σε κρυσταλλική μορφή. Έχει ειδικό βάρος $4.9\text{-}5.3\text{ g}/\text{cm}^3$. Ο σίδηρος στον αιματίτη βρίσκεται στην υψηλότερη βαθμίδα οξειδωσης. Είναι επίσης ιδιαίτερα σταθερός σε περιβαλλοντικές συνθήκες και συχνά αποτελεί το τελικό προϊόν της μεταφοράς από άλλα οξειδία του σιδήρου.

Ο αιματίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα του τύπου κορουνδίου. Το κρυσταλλικό πλέγμα περιέχει 18 ιόντα οξυγόνου τοποθετημένα σε ένα κυβικό ενδοκεντρωμένο πλέγμα και 12 ιόντα τρισθενούς σιδήρου τα οποία καταλαμβάνουν τα δυο τρίτα των οκταεδρικών ενδιάμεσων θέσεων.

Το καφέ ένυδρο οξείδιο του σιδήρου $\text{FeO}(\text{OH})$ συναντάται σε διάφορες μορφές ανάλογα την μέθοδο προετοιμασίας (γκαιίτης, ακαγκανείτης). Μπορεί να προέλθει από την υδρόλυση διαλύματος τρισθενούς χλωριούχου σιδήρου (όπως συμβαίνει και στην πατέντα), ή με οξειδωση του δισθενούς υδροξειδίου του σιδήρου. Όταν το προϊόν θερμανθεί στους 200°C τότε δίνει σαν σταθερή μορφή τον καφεκόκκινο αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ενώ μπορεί να προκύψουν και άλλες μορφές όπως αυτή του

μαγκεμίτη (γ -Fe₂O₃). Η δομή του μαγκεμίτη μπορεί να θεωρηθεί κυβική με τα ιόντα Fe³⁺ να κατανέμονται τυχαία στα οκταεδρικά και τετραεδρικά κενά.

Mineral	Formula	Structure	Density ^a	Color ^b
Goethite	α -FeO(OH)	Orthorhombic	4.26	Yellow brown
Akaganeite	β -FeO(OH)	Tetragonal	3.56	Yellow brown
Lepidocrocite	γ -FeO(OH)	Orthorhombic	4.09	Orange
Feroxyhyte	δ' -FeO(OH)	Hexagonal	4.20	Red brown
Ferrihydrite	Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O	Trigonal	3.96	Red brown
Magnetite	Fe ₃ O ₄	Cubic	5.18	Black
Hematite	α -Fe ₂ O ₃	Trigonal	5.26	Bright red
Maghemite	γ -Fe ₂ O ₃	Cubic/ Tetragonal	4.87	Red brown

Εικόνα 2. 4 Διαφορές ιδιοτήτων οξειδίων του σιδήρου.[11]

Οι εφαρμογές του μαγνητίτη ποικίλουν καθώς έχει εύρος εφαρμογών στην ηλεκτρονική τεχνολογία ως μαγνητικό υλικό, στην νανοτεχνολογία και εύρος εφαρμογών ως ορυκτό του σιδήρου. Η κλασική εφαρμογή του μαγνητίτη είναι ως μετάλλευμα για την μεταλλουργία σιδήρου καθώς περιέχει μεγάλο ποσοστό Fe. Επίσης κονιορτοποιημένος μαγνητίτης αναμιγνύεται με υγρό και χρησιμοποιείται ως βαρύ ενδιάμεσο στην μέθοδο εμπλουτισμού άνθρακα κατά την εξόρυξη του από αντίστοιχα ανθρακωρυχεία. Επιπλέον ο μαγνητίτης και γενικότερα οι φερριτές έχουν μια ευρεία γκάμα εφαρμογών λόγω του συνδυασμού μαγνητικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων οι οποίες μπορούν να προσαρμοσθούν κατάλληλα με την πρόσθεση στο πλέγμα του υλικού δισθενή ή τρισθενή ιόντα. Μεταξύ των διάφορων εφαρμογών ξεχωρίζουν τα μαγνητικά ρευστά, ηλεκτροτεχνικές εφαρμογές όπως ηλεκτρικά φρένα, μηχανές και μετασχηματιστές, ηλεκτρονικές εφαρμογές όπως παθητικά και ενεργά φίλτρα και απορροφητές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (EMI) καθώς και ως υλικά απορρόφησης ακτινοβολίας radar. Οι φερριτές και κυρίως ο μαγνητίτης ενδείκνυνται για τις παραπάνω εφαρμογές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπό μορφή φύλλων, επιχρισμάτων, υμενίων, κεραμικών πλακιδίων, σκόνης και σύνθετων υλικών.

Η σύνθεση του μαγνητίτη με χημικές μεθόδους από την αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος αποτελεί ευκαιρία παραγωγής οικονομικών φερριτών για τις παραπάνω εφαρμογές.

Η παγκόσμια παραγωγή σε μετάλλευμα σιδήρου φαίνεται από το παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2. 1 Παγκόσμια παραγωγή μεταλλευμάτων σιδήρου σε χιλιάδες τόνους. [2]

	Mine production		Reserves ^b	
	2009	2010 ^a	Crude ore	Iron content
United States	27	49	6,900	2,100
Australia	394	420	24,000	15,000
Brazil	300	370	29,000	16,000
Canada	32	35	6,300	2,300
China	880	900	23,000	7,200
India	245	260	7,000	4,500
Iran	33	33	2,500	1,400
Kazakhstan	22	22	8,300	3,300
Mauritania	10	11	1,100	700
Mexico	12	12	700	400
Russia	92	100	25,000	14,000
South Africa	55	55	1,000	650
Sweden	18	25	3,500	2,200
Ukraine	66	72	30,000	9,000
Venezuela	15	16	4,000	2,400
Other countries	43	50	11,000	6,200
World total (rounded)	2,240	2,400	180,000	87,000

2.2.2 Οξειδία του τιτανίου:

Τα οξειδία του τιτανίου απαντώνται στην μορφή TiO_2 και στις συνήθεις ορυκτολογικές φάσεις του ρουτιλίου, ανατάση και βρουκίτη. Η κυρίαρχη φάση του διοξειδίου του τιτανίου είναι η φάση του ρουτιλίου καθώς αυτή είναι θερμοδυναμικά σταθερότερη από τις άλλες. Οι μετασταθείς φάσεις του ανατάση και του βρουκίτη μετασχηματίζονται κατά την θέρμανση τους σε ρουτίλιο. Το ρουτίλιο έχει δομή τετραγωνικού συστήματος και τα άτομα του τιτανίου είναι τοποθετημένα σε οκταεδρικές θέσεις μεταξύ των ατόμων οξυγόνου. Η παραγωγή καθαρού TiO_2 γίνεται από την υδρόλυση του $TiOSO_4$ και από την οξειδωση ατμών $TiCl_4$ με οξυγόνο. Τα ιζήματα που δημιουργούνται από διαλύματα τιτανίου είναι κατά βάση ένυδρο TiO_2 .

Η βιομηχανική παραγωγή TiO_2 συνήθως δέχεται σαν πρώτη ύλη μετάλλευμα ρουτιλίου ή μετάλλευμα ιλμενίτη που είναι μίγμα σιδήρου τιτανίου ($FeTiO_3$). Ο ιλμενίτης χωνεύεται με θειικό οξύ έτσι ώστε να δημιουργείται ιζημα $FeSO_4$ το οποίο φιλτράρεται και μένει διάλυμα από $TiOSO_4$ το οποίο υδρολύεται σε TiO_2 .

Η ευρεσιτεχνία αξιοποίησης ερυθράς ιλύος χρησιμοποιεί μέρος της ήδη υπάρχουσας τεχνολογίας για την παραγωγή καθαρού TiO_2 και επίσης ένας από τους στόχους της πατέντας είναι να μπορέσει να κάνει ανταγωνιστικό ως προϊόν τα αδιάλυτα στερεά που δημιουργούνται μετά την χώνευση της ερυθράς ιλύος σε σχέση με την πρώτη ύλη μεταλλεύματος ιλμενίτη. Όπως είναι σαφές δεν υπάρχει η δημιουργία παραπροϊόντος θειικού σιδήρου αλλά δημιουργία $CaSO_4$ και στυπτηρίας για φαρμακευτικούς σκοπούς. Τα αδιάλυτα στερεά λοιπόν θεωρείται καλή εναλλακτική λύση απέναντι στον ιλμενίτη.

Οι εφαρμογές που βρίσκει το TiO_2 ποικίλουν. Καταρχήν το TiO_2 και η υψηλή του καθαρότητα χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την μεταλλουργία τιτανίου. Στην μεταλλουργία τιτανίου χρησιμοποιείται η μέθοδος Kroll κατά την οποία σε υψηλές θερμοκρασίες γίνεται χλωρίωση των οξειδίων και μετά αντικατάσταση του χλωρίου με μαγνήσιο για την δημιουργία σπογγώδους τιτανίου. Η κυριότερη χρήση του TiO_2 είναι ως χρωστική ουσία λόγω της φωτεινότητας του και του υψηλού λόγου διάθλασης που δεν ανταγωνίζεται από τα περισσότερα υλικά. Περίπου 4 εκατομμύρια τόνοι καταναλώνονται παγκοσμίως κάθε χρόνο. Όταν αποτίθεται σαν λεπτό φιλμ το μέτρο διάθλασης του και το χρώμα του το καθιστούν τέλειο για επικαλύψεις σε διηλεκτρικούς καθρέφτες και στην μίξη του για πολύτιμες πέτρες. Επίσης το TiO_2 χρησιμοποιείται για λευκό χρώμα και αδιαφάνεια σε διάφορα προϊόντα όπως μπογιές, επικαλύψεις, πλαστικά, χάρτινη ύλη, μελάνια, φαρμακευτικά προϊόντα, φαγητά καθώς και σε οδοντόκρεμες. Όσον αφορά τα χρώματα θεωρείται το τέλειο λευκό και λειτουργεί ως δείκτης λευκότητας για άλλα υλικά.

Όσον αφορά καλλυντικά και προϊόντα δέρματος όπως αντηλιακά το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται για την λευκότητα του και την χημική του αδράνεια. Το TiO_2 μπορεί να παραχθεί σε διάφορες κοκκομετρίες και να έχει διασπορά σε νερό και σε λάδι έτσι ώστε να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές. Λόγω της υψηλής απορροφητικότητας στις ακτίνες UV χρησιμοποιείται σε πλαστικά και σε αντηλιακά με ειδικές εφαρμογές. Ιδιαίτερα η μορφή του ανατάση λειτουργεί ως φωτοκαταλύτης από την υπεριώδη ακτινοβολία με ευρύτερη εφαρμογή σε προϊόντα όπου χρειάζεται η φωτοκατάλυση και προστίθεται σε χρωστικές για τσιμέντα καθώς και σε πλακάκια για τις αντιρρυπαντικές και αποστειρωτικές του ικανότητες. Ως φωτοκαταλύτης μπορεί να έχει προοπτικές στον ενεργειακό τομέα καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την υδρόλυση του νερού και για την παραγωγή υδρογόνου. Επίσης ειδικές ηλεκτρονικές εφαρμογές δημιουργούνται από την χρήση του υλικού ως νανοϋλικό.

Η παγκόσμια παραγωγή του TiO_2 και ιλμενίτη, συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2. 2 Παγκόσμια παραγωγή και αποθέματα ιλμενίτη και ρουτιλίου.[2]

	Mine production		Reserves ⁵
	2009	2010 ⁶	
Ilmenite:			
United States ²	⁶ 200	⁶ 200	2,000
Australia	1,020	1,070	100,000
Brazil	43	43	43,000
Canada ⁷	650	700	31,000
China	500	600	200,000
India	420	420	85,000
Madagascar	47	150	40,000
Mozambique	283	350	16,000
Norway ⁷	302	320	37,000
South Africa ⁷	1,050	1,120	63,000
Sri Lanka	30	40	NA
Ukraine	300	300	5,900
Vietnam	412	410	1,600
Other countries	34	35	26,000
World total (ilmenite, rounded)	5,300	5,800	650,000
Rutile:			
United States	⁸	⁸	⁸
Australia	266	280	18,000
Brazil	3	3	1,200
India	20	20	7,400
Madagascar	2	6	NA
Mozambique	2	2	480
Sierra Leone	61	67	3,800
South Africa	127	130	8,300
Sri Lanka	11	12	NA
Ukraine	57	57	2,500
Other countries	—	—	400
World total (rutile, rounded)	⁸ 550	⁸ 580	42,000
World total (ilmenite and rutile, rounded)	5,800	6,300	690,000

World Resources: Ilmenite accounts for about 91% of the world's consumption of titanium minerals. World resources of anatase, ilmenite, and rutile total more than 2 billion tons.

Substitutes: Ilmenite, leucoxene, rutile, slag, and synthetic rutile compete as feedstock sources for producing TiO₂ pigment, titanium metal, and welding-rod coatings.

2.2.3 Θειικό ασβέστιο:

Το θειικό ασβέστιο δημιουργείται ως παραπροϊόν του κυκλώματος διεργασίας ερυθράς ιλύος. Είναι μία ιοντική ένωση που βρίσκεται σε πολλά εργαστήρια και χρησιμοποιείται και στην βιομηχανία. Ανήκει στο ορθορομβικό σύστημα και ανάλογα την υγρασία που έχει βρίσκεται σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές. Το CaSO₄ στην άνυδρη μορφή του ονομάζεται ανυδρίτης και χρησιμοποιείται σαν αφυγραντική ουσία. Η γύψος είναι μία από τις ένυδρες φάσεις του CaSO₄·xH₂O. Σε περίπτωση που το χ=2 τότε λέγεται γύψος ενώ αν χ=1/2 τότε λέγεται ημιανυδρίτης. Οι πηγές παραγωγής θειικού ασβεστίου είναι τα φυσικά κοιτάσματα γύψου και ανυδρίτη που υπάρχουν σε σχηματισμούς που λέγονται εβαπορίτες από όπου και εξορύσσονται.

Εκτός από τους φυσικούς πόρους το CaSO₄ προέρχεται και από ένα σύνολο διεργασιών ως παραπροϊόν. Τέτοιες διεργασίες είναι:

- Αποθείωση σε ρεύματα αερίων με θείο που μπορεί να έχουν προέλθει από την καύση ορυκτών καυσίμων.
- Ως παραπροϊόν στην παραγωγή φωσφορικού οξέος
- Ως παραπροϊόν στην παραγωγή υδροφθορίου
- Ως παραπροϊόν στον εξευγενισμό της μεταλλουργίας ψευδαργύρου

Οι εφαρμογές που μπορεί να βρει ο γύψος ως προϊόν είναι κατά κύριο λόγο στην δημιουργία γυψοσανίδων και στην εφαρμογή τους ως οικοδομικό υλικό. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να μειωθεί η χρήση κεραμικών τούβλων, μεταλλικών ή πλαστικών σανίδων και αντίστοιχα οι ξύλινες κατασκευές. Σε εφαρμογές όπως αυτή της δημιουργίας σοβά για οικοδομική χρήση, ο γύψος μπορεί κάλλιστα να αντικαταστήσει το τσιμέντο και τον ασβέστη. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή τσιμέντου και ενδείκνυται στην εφαρμογή του σε γεωργικές καλλιέργειες.

Οι παγκόσμια παραγωγή γύψου από φυσικές πηγές και τα αντίστοιχα αποθέματα βρίσκονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2. 3 Παγκόσμια παραγωγή CaSO₄. [2]

	Mine production		Reserves⁶
	2009	2010^e	
United States	9,400	9,000	700,000
Algeria	1,700	1,700	
Argentina	1,300	1,300	
Australia	3,500	3,500	
Brazil	1,920	1,900	1,300,000
Canada	3,540	3,500	450,000
China	45,000	45,000	
Egypt	2,500	2,500	
France	2,300	2,300	
Germany	1,898	1,900	
India	2,600	2,500	
Iran	13,000	13,000	
Italy	4,130	4,100	
Japan	5,750	5,800	
Mexico	5,760	5,800	
Poland	1,500	1,500	
Russia	2,900	2,900	
Saudi Arabia	2,100	2,100	
Spain	11,500	11,500	
Thailand	8,500	8,500	
Turkey	3,100	3,100	
United Kingdom	1,700	1,700	
Other countries	<u>11,400</u>	<u>11,000</u>	
World total (rounded)	<u>148,000</u>	<u>146,000</u>	<u>Large</u>

Τα αποθέματα και η παραγωγή γύψου είναι αρκετά για την κάλυψη της παγκόσμιας αγοράς αλλά η δημιουργία συνθετικού γύψου έχει κάνει την αγορά να στραφεί προς τα εκεί για την εκμετάλλευσή του και μειώνει την πρωτογενή του εξόρυξη. Μόνο για το 2010 ο συνθετικός γύψος υπολογίζεται να αντικαθιστά το 45% του συνολικού εφοδιασμού από φυσικές πηγές.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦ.3: ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ

Όπως προαναφέρθηκε το κεντρικό κύκλωμα επεξεργασίας της ερυθράς ιλύος αποτελεί το σύνολο των διεργασιών όπου δέχεται ως πρώτη ύλη την ερυθρά ιλύ και δίνει σαν προϊόν ένα διάλυμα που περιέχει μόνο ιόντα αργιλίου και νατρίου και είναι κατάλληλο για την διοχέτευση στην μέθοδο Bayer αυξάνοντας την απόδοση της ήδη υπάρχουσας διεργασίας.

Οι εργαστηριακές μετρήσεις και τα αποτελέσματα που εξάγονται από αυτές σε κάθε διεργασία θα είναι και οι συνθήκες που θα χρησιμοποιηθούν στην πιλοτική γραμμή στις αντίστοιχες διεργασίες. Είναι λογικό οι εργαστηριακές μετρήσεις να προηγούνται της πιλοτικής γραμμής καθώς για να αρχίσει να παίρνει μορφή η πιλοτική γραμμή χρειάζονται σωστή διαστασιολόγηση του εξοπλισμού που θα χρησιμοποιηθεί προκειμένου να είναι σωστές οι συνθήκες των διεργασιών. Αυτό συνεπάγεται σωστή εκτίμηση των συνθηκών εργαστηριακά καθώς και σωστή αντίληψη του μεγέθους των υγρών και των στερεών που δημιουργούνται. Μπορεί πιθανότατα μία διάταξη που θα χρησιμοποιηθεί εργαστηριακά να μεταφερθεί αυτούσια στην πιλοτική γραμμή. Επίσης τα μηχανήματα που θα χρησιμοποιηθούν στην πιλοτική γραμμή χρειάζεται να υπακούν στους υπολογισμένους όγκους υγρών και στερεών καθώς επίσης πρέπει να συμπεριληφθούν στον σχεδιασμό προληπτικές διατάξεις ώστε μια ενδεχόμενη αύξηση των μεγεθών να μην αλλάξει το όλο κύκλωμα.

3.1 Χημική ανάλυση ερυθράς ιλύος:

Η ερυθρά ιλύς, όπως έχει αναφερθεί, αποτελείται από διάφορες ορυκτολογικές φάσεις και χημικά στοιχεία που αποτελούνται κυρίως από σίδηρο, αλουμίνιο, τιτάνιο, ασβέστιο, πυρίτιο, και νάτριο. Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε ερυθρά ιλύς ως έχει από το εργοστάσιο Αλουμίνιον της Ελλάδος. Οι μετρήσεις έγιναν με τεχνικές περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) καθώς και με ακτίνες φθορισμού Χ (XRF) στα στερεά δείγματα ενώ στα διαλύματα που δημιουργούνται οι μετρήσεις έγιναν με τεχνικές ατομικής απορρόφησης και με φασματοφωτομετρία. Επίσης χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για την παρατήρηση της δομής των στερεών προϊόντων και για χημικές αναλύσεις.

Η σύσταση ερυθράς ιλύος κυμαίνεται σε ποσοστά που δείχνουν ότι αποτελείται από:



Fe₂O₃	42-48%
Al₂O₃	14-16%
TiO₂	7-9%
CaO	11-15%
SiO₂	6-7%
Na₂O	2-3%
Απώλειες πύρωσης	10%

Εικόνα 3. 1 Ερυθρά ιλύς και τυπική σύσταση των συστατικών της.

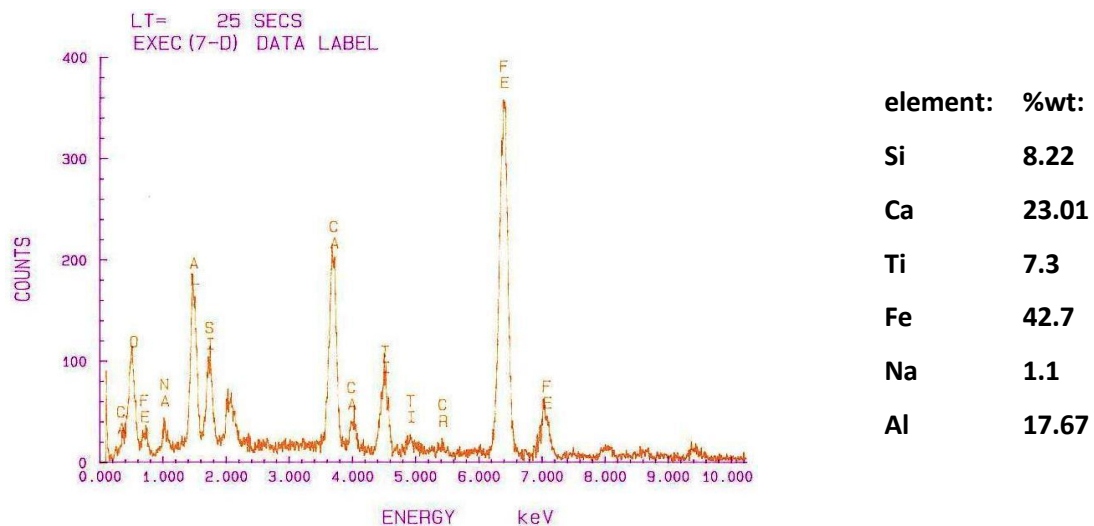
Τα ποσοστά που θα χρησιμοποιηθούν για να μετρηθεί η ανάκτηση των μετάλλων στο διάλυμα βασίζονται σε συνδυαστικές μετρήσεις XRF και ICP που διεξήχθησαν κατά τον αρχικό προσδιορισμό της σύστασης της ερυθράς ιλύος και στις οποίες στηρίχτηκε η υλοποίηση της ευρεσιτεχνίας. Έτσι τα ποσοστά των συστατικών ερυθράς ιλύος που θα πάρουμε για να βρούμε τις ανακτήσεις των μετάλλων είναι:

Πίνακας 3. 1 Σύσταση ερυθράς ιλύος για εργαστηριακές μετρήσεις.

Fe ₂ O ₃	41.82
Al ₂ O ₃	16.54
TiO ₂	9.58
CaO	11.21
Na ₂ O	3.29
SiO ₂	7.53
Απώλειες πύρωσης:	10.03

Η προετοιμασία όλων των δειγμάτων για ανάλυση στο μικροσκόπιο γίνεται σε ειδική κατασκευή επιπλατίνωσης ή επιχρύσωσης όπου ένα πολύ μικρό στρώμα πλατίνας καλύπτει την σκόνη προκειμένου να γίνει αγώγιμη για εξέταση στο μικροσκόπιο.

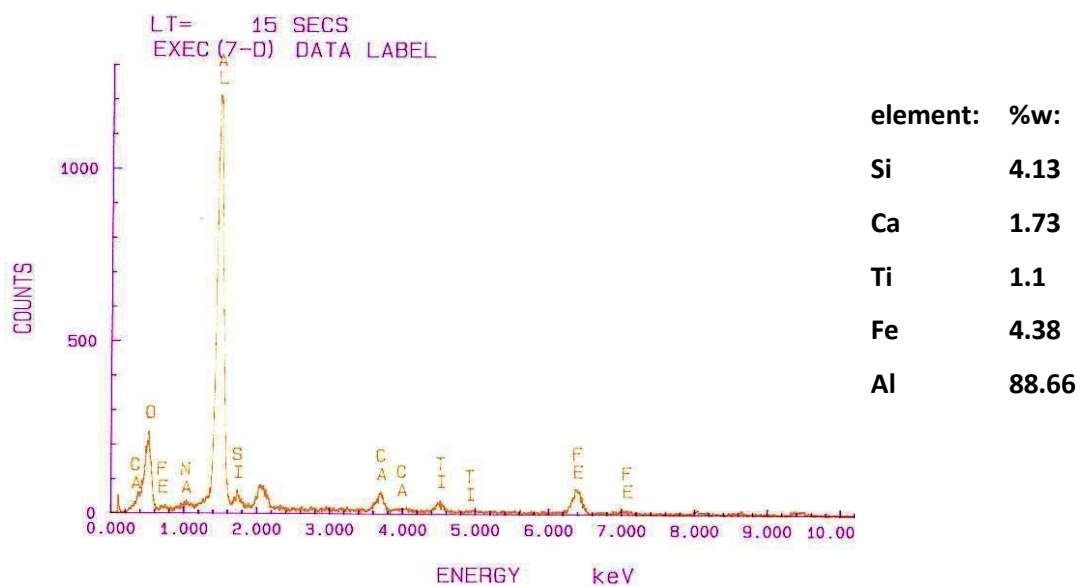
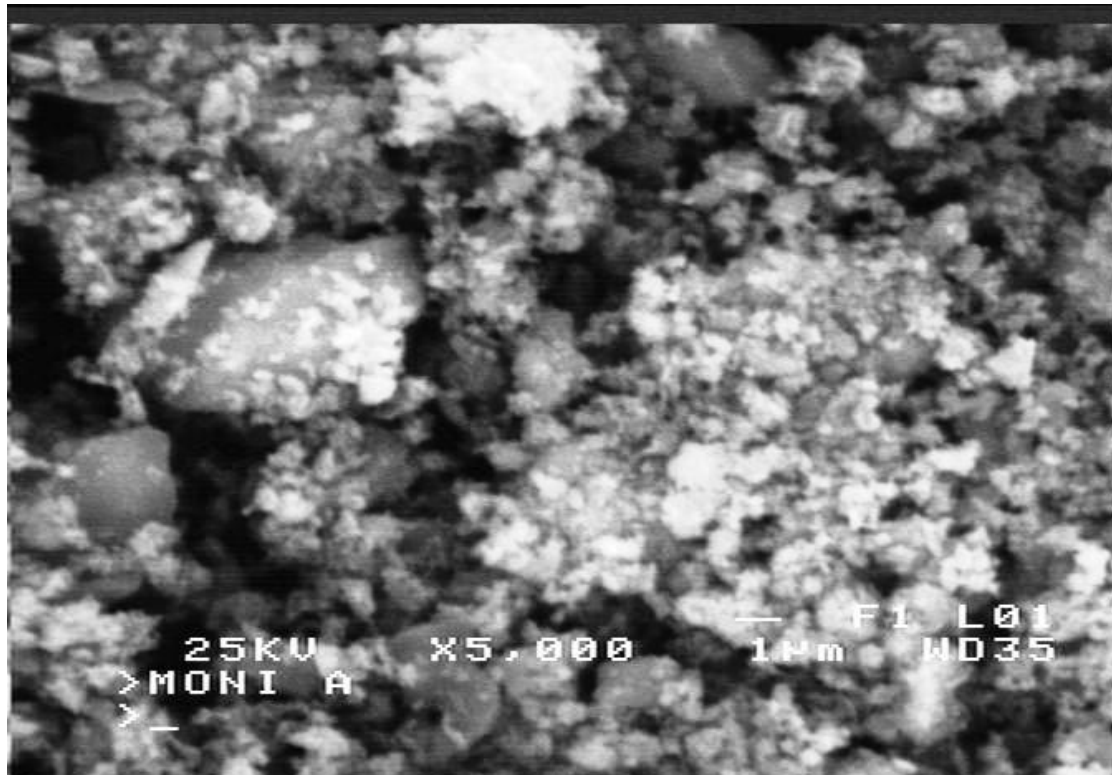
Από φωτογραφίες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) πήραμε τις εξής για την ερυθρά ιλύ:



Εικόνα 3. 2 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ερυθράς ιλύος X2000 και EDS.

Η παραπάνω φωτογραφία μας δείχνει το ανάγλυφο τυχαίου δείγματος ερυθράς ιλύος όπου παρατηρείται το μεγάλο εύρος κοκκομετρίας καθώς, διακρίνονται μεγάλοι κόκκοι, και πολύ μικρότεροι σε συσσωματώματα καθώς και μεγάλο πορώδες.

Στη γενική ανάλυση έχουμε τα στοιχεία που περιμέναμε και δείχνουν ότι σε μεγαλύτερο ποσοστό στην ερυθρά ιλύ ευρίσκεται το στοιχείο του σιδήρου. Η κορυφή η οποία δεν έχει κάποιο στοιχείο πάνω της προέρχεται από την επιπλατίνωση και αναγνωρίζεται ως πλατίνα. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση έχουμε την παρακάτω εικόνα:

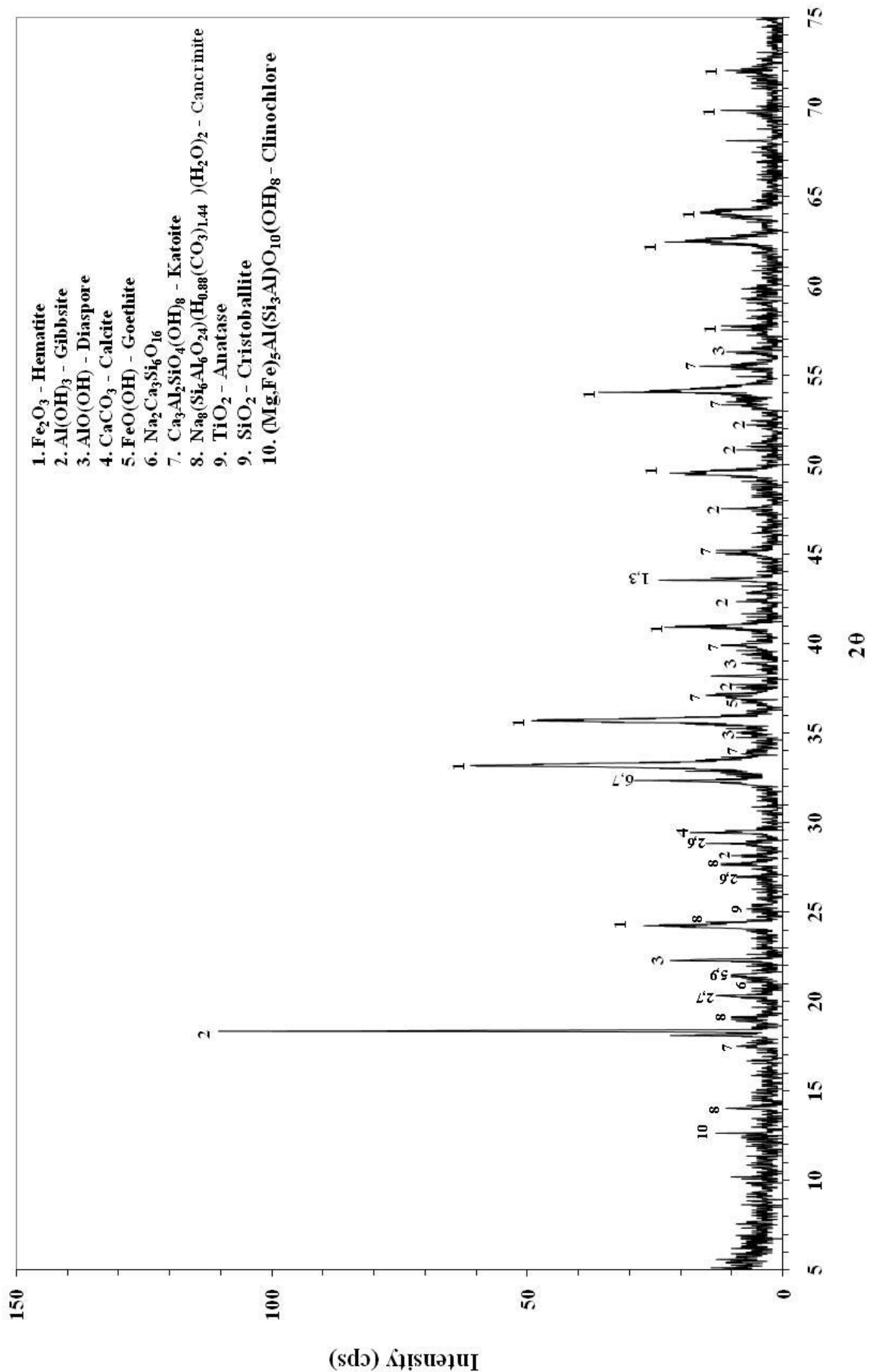


Εικόνα 3. 3 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ερυθράς ιλύος X5000 και EDS.

Εύκολα παρατηρείται ότι υπάρχουν κόκκοι που είναι μικρότεροι και από το 1 μm που σημαίνει ότι υπάρχουν κόκκοι στη διάσταση των νανομέτρων. Διακρίνονται τεράστιοι κόκκοι δίπλα σε πολύ μικρούς κόκκους νανομέτρων. Η ανομοιογένεια του υλικού είναι εμφανής από την ιδιαιτερότητα των κόκκων καθώς παρατηρούνται κρύσταλλοι με γωνίες και κρύσταλλοι σε συσσωματώματα. Με σημειακή χημική ανάλυση στο

μεγάλο κρύσταλλο διαμέτρου περίπου στα 5 μm μέγεθος παρατηρείται μεγάλο ποσοστό σε αλουμίνιο ενώ τα νάτριο και ταυτόχρονα τα υπόλοιπα στοιχεία ιδιαίτερα ο σίδηρος δεν ανιχνεύονται. Άρα βρισκόμαστε πάνω σε κόκκο μεγάλης σύστασης αλουμινίου στο εσωτερικό της ερυθράς ιλύος που είναι απόδειξη της ποσότητας αλουμινίου που χάνεται από την μέθοδο Bayer.

Για να βρεθούν οι ορυκτολογικές φάσεις της ερυθράς ιλύος γίνεται ανάλυση ενός δείγματος με περίθλαση ακτίνων Χ. Κατά την περίθλαση οι συνθήκες που χρησιμοποιήσαμε είναι από 5^ο μέχρι 75^ο με βήμα 0.02^ο. Το διάγραμμα που μας έδωσε η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε σε ειδικό πρόγραμμα για να γίνει η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων. Το διάγραμμα που βγήκε με τις φάσεις είναι το παρακάτω:



Εικόνα 3. 4 XRD ερυθράς ιλύος και ορυκτολογικές φάσεις.

Από την ταυτοποίηση των φάσεων παρατηρείται ότι έχουμε πολυκρυσταλλικό υλικό, στο οποίο το αλουμίνιο βρίσκεται κυρίως στις φάσεις διάσπορο και γιβσσίτη και λιγότερο σε περίπλοκες ορυκτολογικές φάσεις όπως τον κανκρινίτη και τον κατοϊτη. Ο σίδηρος βρίσκεται κυρίως με την μορφή του αιματίτη και κατά πολύ λιγότερο στη μορφή του γκαιίτη. Επίσης στο ασβέστιο κυριαρχεί η φάση του ασβεστίτη αλλά βρίσκεται και στη μορφή μικτής φάσης με νάτριο και πυρίτιο καθώς και στην φάση του κατοϊτη όπου συνδυάζεται και με αλουμίνιο. Το τιτάνιο βρίσκεται στην μοναδική φάση του ανατάση και το πυρίτιο βρίσκεται ως χριστοβαλίτης και ως μικτές φάσεις μαζί με αλουμίνιο, νάτριο και ασβέστιο. Επειδή στις μικτές φάσεις κυριαρχεί η φάση του κατοϊτη μπορεί να παρατηρηθεί ότι η μέθοδος της αποπυριτίωσης με ασβέστιο στην διεργασία Bayer λειτουργεί με μικρή απόδοση για τις απώλειες σε νάτριο και αλουμίνιο.

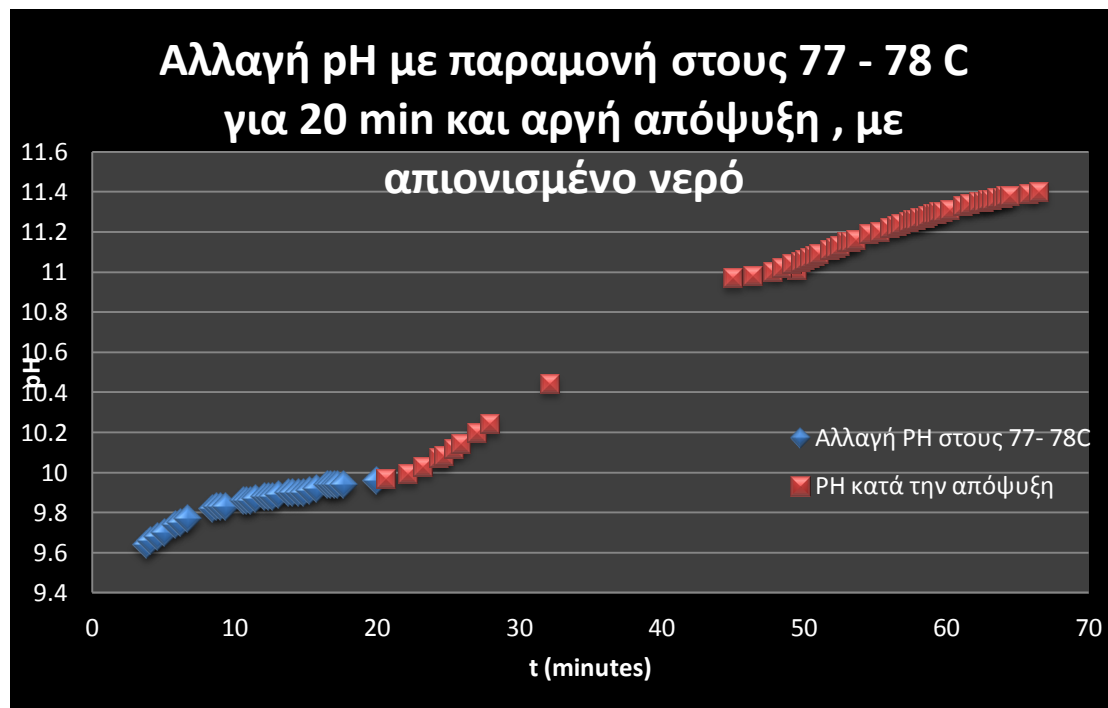
Τα εργαστηριακά πειράματα ακολουθούν το διάγραμμα ροής του κεντρικού κυκλώματος επεξεργασίας ερυθράς ιλύος που αποτελείται από 6 διεργασίες. Αξιολογούνται οι βέλτιστες συνθήκες διεργασιών παίρνοντας σαν παραμέτρους θερμοκρασία, pH, ανάδευση και χρόνο διεργασίας.

3.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 1^η:

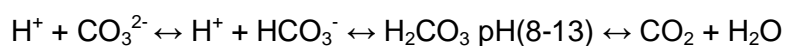
Ο σκοπός της πρώτης διεργασίας είναι να επιτευχθεί όσο γίνεται η υδρόλυση των οξειδίων και να πετύχουμε τις μεγαλύτερες τιμές pH λόγω της αλκαλικότητας της ερυθράς ιλύος.

Σύμφωνα με τη συνταγή της ευρεσιτεχνίας ζυγίσουμε 30 g ξηρής ερυθράς ιλύος και τα ρίχνουμε σε 162ml H₂O που έχει θερμανθεί στους 80 °C. Η ανάδευση είναι ισχυρή και η θερμοκρασία διατηρείται μεταξύ 70-80 °C για 10-20 λεπτά της ώρας και μετά κόβεται για να αφεθεί ο πολφός να ψυχθεί αργά χωρίς να σταματάει η ανάδευση. Αυτό γίνεται σε κοινές πλάκες θέρμανσης και ανάδευσης με μαγνητικούς αναδευτήρες. Σε κάθε στάδιο από τα παραπάνω γίνονται συνεχώς μετρήσεις του pH με ειδικό πεχάμετρο. Οι μετρήσεις pH σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και τον χρόνο διεργασίας δίνουν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 3. 2 Αλλαγή του pH σε συνάρτηση με τον χρόνο και την θερμοκρασία.



Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η τιμή του pH στην επαφή της ερυθράς ιλύος με το νερό είναι στις 9.6 μονάδες ενώ η αλλαγή του κατά την διατήρηση της θερμοκρασίας στους 76 -77 °C γίνεται με αργό ρυθμό φτάνοντας μέχρι την τιμή 10. Κατά το διάστημα της απόψυξης η τιμή του pH αυξάνεται με γρηγορότερο ρυθμό και μετά από μία ώρα φτάνει την τιμή 11.4. Αφήνοντας παραπάνω την διεργασία δεν έχει μεγάλο νόημα διότι οι τιμές του pH δεν αλλάζουν δραματικά αλλά με πολύ αργό ρυθμό. Για αυτό τον λόγο η διεργασία δεν χρειάζεται να ξεπεράσει την μία ώρα σε χρόνο. Η πυκνότητα πολφού είναι 18,50 % σε στερεά αφού ρίχνεται 162ml με 30 g ερυθράς ιλύος. Στο νερό που υπάρχει στον πολφό δεν περνάει σε διαλυτή μορφή κάποια ιόντα Ti,Si ή Al αλλά περνάει σημαντική ποσότητα ασβεστίου και οFe υδρολύεται σε πολύ μικρό βαθμό. Επίσης επειδή το νάτριο είναι το πλέον ευδιάλυτο ιόν περνάει σχεδόν το 100% του στο νερό. Επειδή δεν έχει προέλθει πύρωση της ερυθράς ιλύος τότε το ασβέστιο βρίσκεται με την μορφή CaCO₃. Αυτό σημαίνει ότι κατά την ήπια υδρόλυση του ανθρακικού ασβεστίου ατμοί από CO₂ εξέρχονται από το διάλυμα και αυτό λόγω της θερμοκρασίας η αντίδραση μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση των όξινων ανθρακικών δηλαδή προς τη δημιουργία ανθρακικού οξέος, που ισοδυναμεί με διοξείδιο του άνθρακα το οποίο τελικά διαφεύγει από το υδατικό διάλυμα Ο μηχανισμός αυτός περιγράφεται ακολούθως:



Επίσης η αντίδραση:

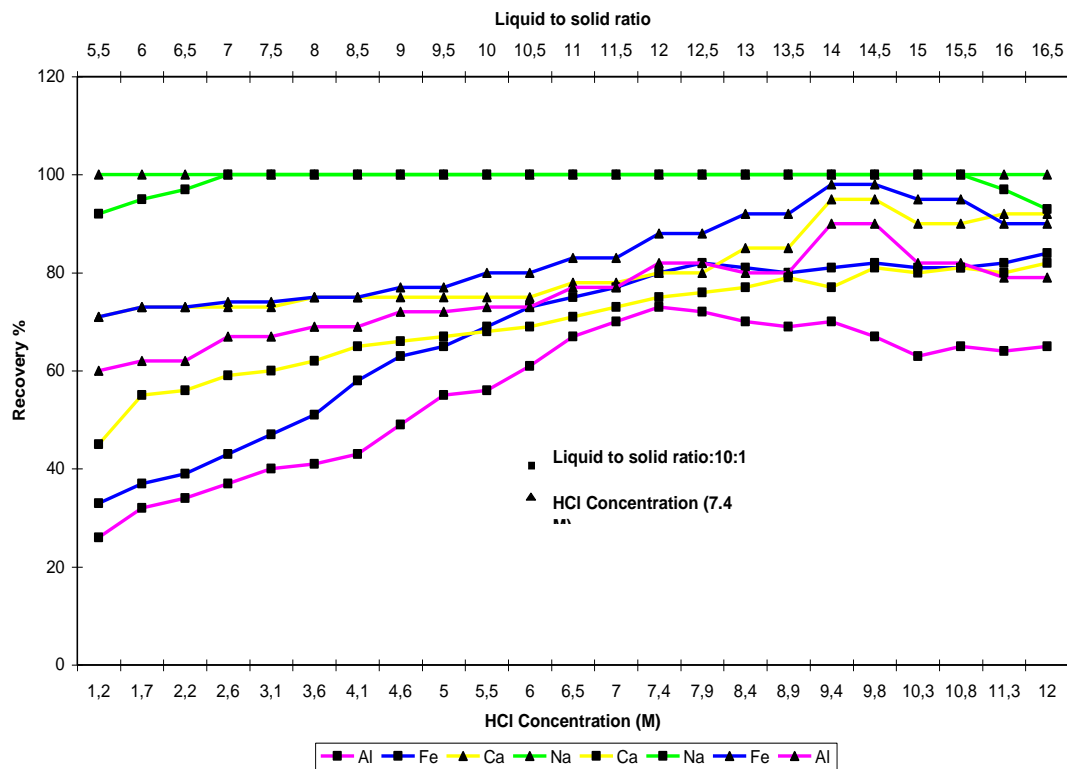


παρατηρούμε ότι είναι εξώθερμη, άρα αυξάνοντας την θερμοκρασία δυσχεραίνουμε τις συνθήκες υδρόλυσης του νατρίου και το pH λαμβάνει χαμηλές τιμές. Αντίθετα κατά την ψύξη του πολφού το pH αυξάνεται σταδιακά μέχρι τις τιμές 11,5 στους 25 °C για τον ίδιο λόγο με γρηγορότερο ρυθμό. Αυτές οι τιμές του pH πρέπει να επιτευχθούν διότι συνδυάζονται με την επόμενη διεργασία για καλύτερα αποτελέσματα. Όσον αφορά τον χρόνο της διεργασίας μπορούμε να πούμε ότι μία ώρα αρκεί μέχρι να φτάσουμε τους 25°C με αργή απόψυξη για να φτάσουμε στην επιθυμητή τιμή του pH. Παρατηρήθηκε ότι με γρήγορη απόψυξη το pH ανεβαίνει με γρηγορότερο ρυθμό με αποτέλεσμα να επιτύχουμε την ίδια τιμή pH μέχρι και στο μισό χρονικό διάστημα. Ο λόγος που χρειάζεται να πετύχουμε υδρόλυση και αυξημένη τιμή του pH είναι να ενισχύσουμε την εξουδετέρωση στην επόμενη διεργασία έτσι ώστε να γίνει καλύτερη διαλυτοποίηση των οξειδίων. Δεν υπάρχει σε αυτήν την περίπτωση κάποιο στάδιο παραγωγής προϊόντος αλλά ο πολφός μεταφέρεται ως έχει στην επόμενη διεργασία.

3.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 2^η:

Η δεύτερη διεργασία αποτελεί την κυριότερη διεργασία του κυκλώματος καθώς γίνεται χώνευση της ερυθράς ιλύος με πυκνό υδροχλωρικό οξύ και τα μεταλλικά στοιχεία της , περνάνε σε μορφή ιόντων στο διάλυμα. Η ροή εισόδου της διεργασίας χώνευσης είναι ο πολφός που έχει δημιουργηθεί από την πρώτη διεργασία (30g ερυθράς ιλύος + 162ml H₂O) και πέφτει σε 258ml πυκνού HCl ατμίζοντος 37% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η αναλογία στερεών προς υγρό μέσα στο δοχείο χώνευσης είναι 1/14 δηλαδή η πυκνότητα πολφού σε στερεά είναι 7.14%. Ο λόγος που χρειάζεται τέτοια αναλογία είναι διότι η προτεινόμενη αναλογία αποτελεί συμβιβασμό μεταξύ οικονομίας και ικανοποιητικής απόδοσης. Τα αρχικά πειράματα της ευρεσιτεχνίας έδειξαν τις παραπάνω ανακτήσεις σε μέταλλα για αντίστοιχες αναλογίες υγρών στερεών και αντίστοιχης συγκέντρωσης HCl.

Πίνακας 3. 3 Ανακτήσεις μετάλλων για διάφορες αναλογίες υγρού υπό σταθερή συγκέντρωση 7.4 M, και συγκέντρωσης HCl, υπό σταθερό λόγο υγρού προς στερεό 10:1.



Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν τις κυριότερες αντιδράσεις που βολεύει να γραφτούν ως προς τα οξείδια καθώς είναι γνωστό ότι τα οξείδια δεν βρίσκονται όλα σε αυτήν την μορφή αλλά σε διάφορες ορυκτολογικές φάσεις. Αλλά επειδή τα μέταλλα που εκχυλίζονται υπολογίζονται σε ανηγμένη μορφή οξειδίων ασχέτως της ορυκτολογικής φάσης, είναι προτιμότερο να θεωρηθεί ότι γίνεται αντικατάσταση του οξυγόνου με το χλώριο.

Ο τρόπος της χώνευσης γίνεται ως εξής:

Κατά την είσοδο του πολφού γίνεται η εξουδετέρωση και το δοχείο αρχίζει να θερμαίνεται με ταυτόχρονη ισχυρή ανάδευση κάνοντας το διάλυμα χώνευσης να

φτάσει το αζεοτροπικό του σημείο στους 110⁰C. Πρέπει αρχικά να διατηρηθεί η θερμοκρασία στους 90 ⁰C για περίπου μία ώρα έτσι ώστε να μην εξατμιστεί μεγάλος όγκος υγρού και κατόπιν να διατηρηθεί στο αζεοτροπικό του σημείο σε βάθος χρόνου 2 ωρών μέχρι να δημιουργηθεί ένας πολύ πυκνός πολφός από χλωριούχα οπότε και κλείνουμε την θέρμανση και την ανάδευση. Όλο το υγρό που εξατμίζεται συλλέγεται με απλή απόσταξη σε διπλανό δοχείο το οποίο ξαναπέφτει στο δοχείο χώνευσης. Κατά την χώνευση εξατμίζουμε σχεδόν όλο το διάλυμα εκχύλισης αλλά όχι μέχρι ξηρού γιατί ο σκοπός είναι να κρατηθεί κάποια ποσότητα νερού και υδροχλωρίου ώστε τα άλατα να περάσουν στο υπερκείμενο ως ευδιάλυτα χλωριούχα. Μετά ο πυκνός πολφός χλωριούχων επαναχωνεύεται με τα αποστάγματα που συλλέχθηκαν. Τα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την χώνευση διαρκούν 3 ώρες και φαίνονται από τις παρακάτω εικόνες:



Εικόνα 3. 5 (αριστερά) αρχή της χώνευσης ,(κέντρο) χώνευση μετά από 1 ώρα, (δεξιά) τέλος της χώνευσης.

Είναι ξεκάθαρο από τις παραπάνω εικόνες ότι ο πολφός της 1^{ης} διεργασίας είναι κόκκινος από το μεγάλο ποσοστό σιδήρου που υπάρχει στην ερυθρά ιλύ ενώ με την πάροδο της χώνευσης το χρώμα του αλλάζει σε καφέ ανοιχτό. Αυτό σημαίνει ότι λαμβάνει χώρα εκχύλιση της ερυθράς ιλύος και διαλυτοποίηση κάποιων συστατικών της. Η 3.7 δεξιά εικόνα δείχνει τον πολφό που σχηματίζεται στο τέλος της χώνευσης όπου έχει εξατμιστεί το μεγαλύτερο ποσοστό του όγκου του υγρού. Καθώς θα ξαναρίξουμε το απόσταγμα στον πυκνό πολφό τότε το αφήνουμε για να διατηρηθούν τα στερεά μετά του μητρικού υγρού. Τα στερεά που δεν αντιδράσανε κατά την χώνευση καθιζάνουν με γρήγορη ταχύτητα και αμέσως δημιουργείται διαχωριστική στοιβάδα μεταξύ υπερκείμενου υγρού και στερεών που δεν αντιδράσανε. Το υπερκείμενο υγρό έχει πάρει χαρακτηριστικό πορτοκαλί χρώμα που δηλώνει την παρουσία ιόντων Fe³⁺ στο διάλυμα.



Εικόνα 3. 6 Παραμονή μετά του μητρικού υγρού, καθίζηση στερεών.

Η παραμονή των στερεών μετά του μητρικού υλικού είναι πολύ σημαντική καθώς βοηθάει την μετακίνηση των ιόντων αλουμινίου στο διάλυμα που πιθανόν παρεμποδίζεται από τα άλλα ιόντα. Η παραμονή σε αυτήν την κατάσταση έγινε για 24 ώρες. Μετά από 24 ώρες γίνεται διήθηση του πολφού σε ειδικές φιλτροχοάνες Buchner όπου δέχονται φίλτρα με ονομαστική διάμετρο πόρου 0.7μm. Η διήθηση γίνεται γρήγορα και δεν χρειάζεται εξωτερική πίεση ή δημιουργία κενού με αντλίες.

Κατά την διήθηση του πολφού διαχωρίζεται το στερεό με το υγρό διάλυμα. Αυτό που μένει στο φίλτρο αποτελείται από τα αδιάλυτα στερεά της χώνευσης και φυσικά ροφημένα ιόντα από το διάλυμα καθώς και μεγάλο ποσοστό ιόντων χλωρίου. Η αποδέσμευση αυτών των ιόντων γίνεται με κύκλους εκπλυμάτων. Στον συγκεκριμένο διαχωρισμό τα εκπλύματα έχουν ως εξής:

1^{ov} έκπλυση με 150 ml HCl – 6M

2^{ov} έκπλυση με 300 ml HCl – 2,8M θερμοκρασίας ~40 °C

3^{ov} έκπλυση με 360 ml H₂O κρύο ~16^o C

Με αυτά τα εκπλύματα ο συνολικός όγκος του διηθήματος είναι 1230ml και έχει συγκέντρωση 3.92M. Ο λόγος των ποσοτήτων αυτών στα εκπλύματα με την συγκεκριμένη molarity σε κάθε κύκλο γίνεται προκειμένου μέσα στο διάλυμα να κρατηθεί σε συγκεκριμένη συγκέντρωση η ποσότητα σιδήρου για να παραμείνει ως Fe³⁺. Αυτό συμβαίνει διότι τα χλωροανιόντα του Fe²⁺ υπάρχουν σε διαλύματα υδροχλωρικού οξέος εφόσον η συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη από 4M. Επίσης κατευθυνόμενοι σταδιακά από πυκνότερα σε αραιότερα διαλύματα HCl αποφεύγεται η υδρόλυση του σιδήρου και ταυτόχρονα εξασφαλίζεται η εκχύλιση του Al³⁺.

Το αποτέλεσμα της διεργασίας χώνευσης είναι να δημιουργηθεί ένας πολφός από αδιάλυτα στερεά που δεν αντιδράσανε και από το διάλυμα των χλωριούχων

μετάλλων. Μετά από την διήθηση του πολφού και τα απαραίτητα ξεπλύματα έχουμε τα παρακάτω προϊόντα:



Εικόνα 3. 7 (αριστερά) στερεά αδιάλυτα της χώνευσης, (δεξιά) υγρό διάλυμα χλωριούχων.

Οι ανακτήσεις σε ιόντα σιδήρου, αλουμινίου, νατρίου και ασβεστίου στο υγρό μετρήθηκαν με φασματοφωτόμετρο της εταιρίας Hack DR2800 καθώς και με ατομική απορρόφηση όπου έδειξε ανακτήσεις:

Fe	95-99%
Al	70-80%
Ca	100%
Na	100%

Χρονικά η χώνευση διήρκησε 4 ώρες. Τα ποσοστά ανακτήσεων έχουν αυτό το εύρος καθώς η ερυθρά ιλύς έχει επίσης εύρος ποσοστών ως προς τα συστατικά της.

Εξεταστήκαν περιπτώσεις όπου η χώνευση είχε μικρότερη διάρκεια ως διεργασία και το υγρό εκχύλισης εξαμιζόταν πιο γρήγορα από ότι έπρεπε. Αυτό που στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε είναι ότι οι ανακτήσεις ήταν σαφώς μικρότερες ειδικά για το αλουμίνιο. Σε κάποιες από τις χωνεύσεις οι ανακτήσεις σε σίδηρο ήταν της τάξης του 70% ενώ στο αλουμίνιο της τάξης 40%, σχεδόν η μισή ανάκτηση για το αλουμίνιο και πολύ μικρότερη ανάκτηση για τον σίδηρο. Αυτό μας ωθεί να κρατήσουμε περισσότερη διάρκεια στην διεργασία της χώνευσης προκειμένου να επιτευχθούν οι μέγιστες ανακτήσεις ή σε διαφορετική περίπτωση να χρησιμοποιηθεί καταλύτης.

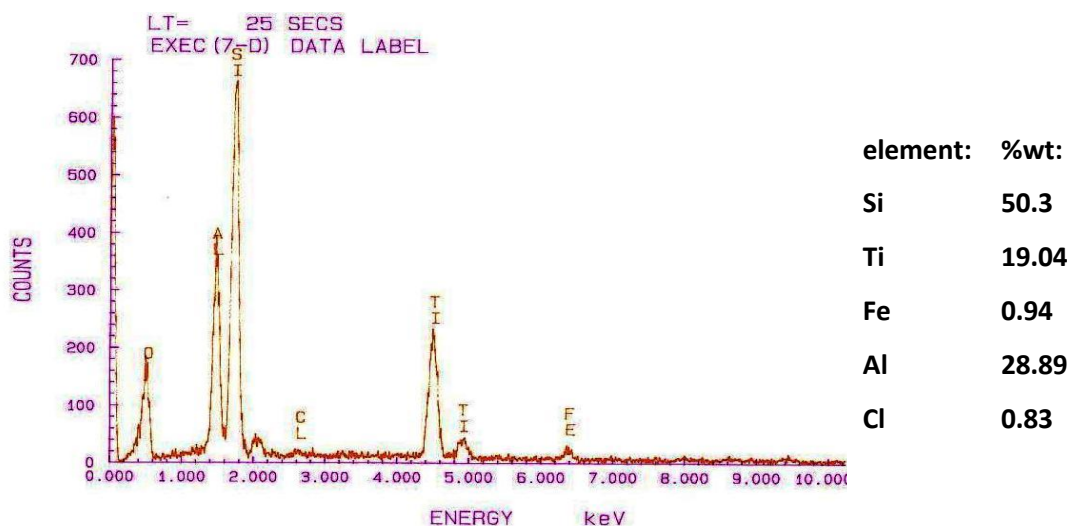
Ένα από τα σημαντικότερα σημεία της χώνευσης είναι πως η διάρκεια της πρέπει να είναι τέτοια ώστε να γίνει σωστή εκχύλιση των μεταλλικών στοιχείων της ερυθράς ιλύος.

Είναι σαφές ότι επιθυμείται η μεγαλύτερη ανάκτηση που μπορεί να γίνει ειδικά για τα ιόντα σιδήρου και αλουμινίου καθώς γνωρίζουμε από τα πειράματα χώνευσης ότι αν προσεγγιστεί το 90 – 100% των ανακτήσεων σε σίδηρο τότε το αλουμίνιο δεν μπορεί να ανακτηθεί πάνω από 80-85 % ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα ανακτώνται σχεδόν πλήρως. Έτσι τα μεγαλύτερης σημαντικότητας συστατικά της ερυθράς ιλύος δηλαδή Fe, Al, πρέπει να έχουν όσο γίνεται την μεγαλύτερη ανάκτηση. Τα ποσοστά δείχνουν ότι η πλήρης ανάκτηση αλουμινίου παρεμποδίζεται από διάφορους παράγοντες και η μέγιστη απόδοση της διεργασίας για τα πειράματα που διεξήχθησαν είναι στο 80 % για το αλουμίνιο. Προφανώς μπορεί να θεωρηθεί πως οι διασπορικές φάσεις του αλουμινίου είναι αρκετά δύσκολο να εκχυλιστούν με υδροχλωρικό οξύ.

Το στερεό που έμεινε αδιάλυτο από την χώνευση αποτελείται κυρίως από TiO_2 , SiO_2 και αλουμίνιο που δεν διαλύθηκε. Το ποσοστό υγρασίας του έφτανε το 70% και το βάρος του ύστερα από ξήρανση είναι 6,67 g. Δηλαδή διαλυτοποιήθηκαν περίπου 23,33 g ερυθράς ιλύος από τα 30 g που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά. Αν θεωρηθεί ότι τα ποσοστά του SiO_2 και του TiO_2 στα 30g ερυθράς ιλύος βγάζουν συνολικά περίπου 2,259g SiO_2 και 2,874g TiO_2 που ισοδυναμεί με 5,133g αδιάλυτων στερεών τότε υπάρχει απώλεια στην εκχύλιση περίπου 1,53g στερεού.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η συνολική απόδοση της εκχύλισης στα στερεά είναι 94%.

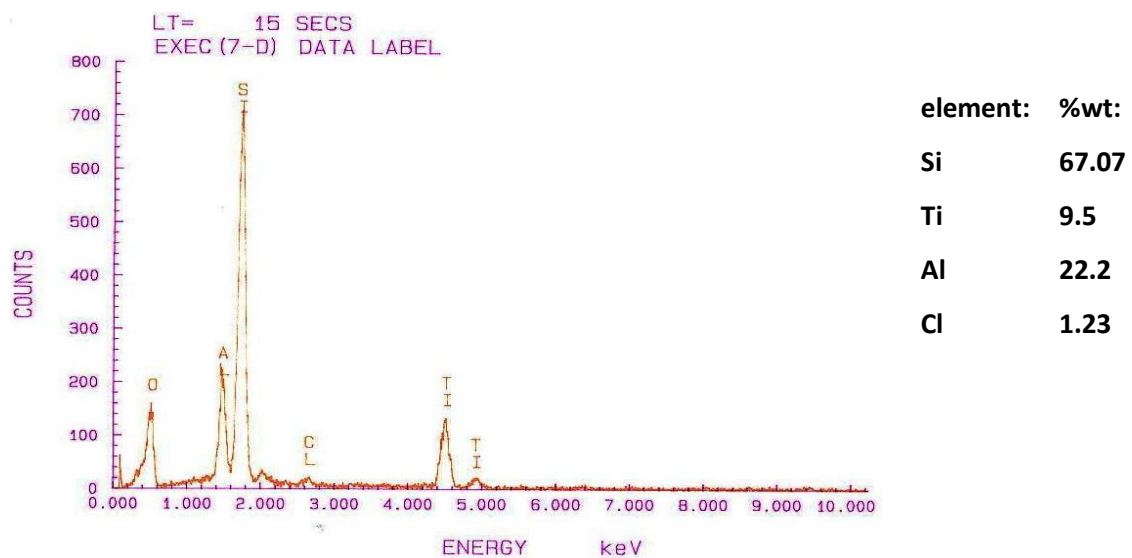
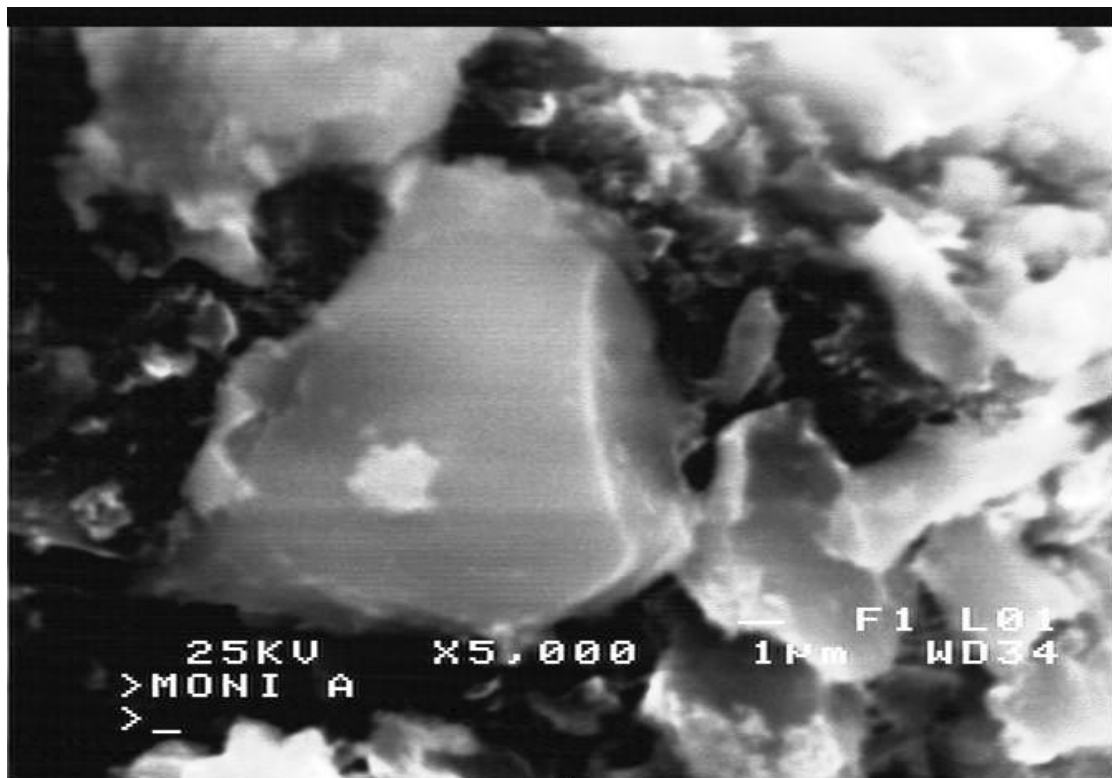
Στα στερεά από ανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρατηρήθηκαν τα εξής στοιχεία:



Εικόνα 3. 8 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου αδιάλυτων στερεών X2000 και EDS.

Διακρίνεται μεγάλη ανομοιομορφία στο μέγεθος των κόκκων και έντονα συσσωματώματα μεταξύ μικρών κόκκων επάνω σε μεγαλύτερους κόκκους. Η γενική χημική ανάλυση της εικόνας έδειξε ότι τα στοιχεία Ca και Na δεν υπάρχουν πλέον δηλαδή έχουν περάσει στο διάλυμα σε μορφή ιόντων, και επίσης σχεδόν όλος ο Fe έχει περάσει στο διάλυμα της χώνευσης. Το Cl που ανιχνεύεται είναι μικρές απώλειες από το υδροχλωρικό οξύ όπου γίνεται φυσική ρόφηση από το στερεό. Το αλουμίνιο έχει μεγάλο ποσοστό στο αδιάλυτο στερεό φαίνεται να εντοπίζεται σε όλο το στερεό και όχι μεμονομένα. Όπως είναι φυσικό η στερεή φάση έχει εμπλουτιστεί σε τιτάνιο και πυρίτιο.

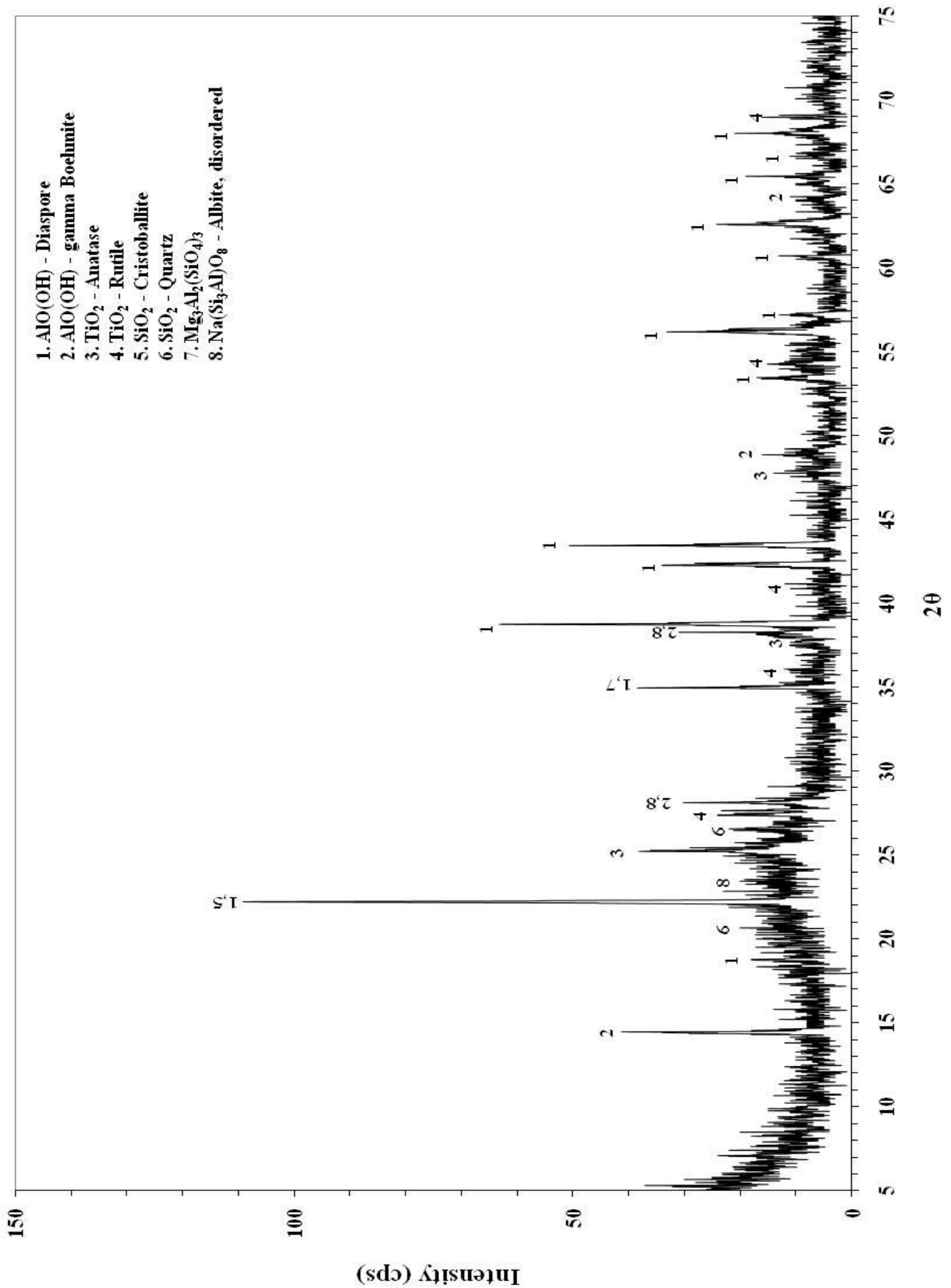
Σε σημειακή ανάλυση κρυσταλλικού κόκκου βγαίνουν τα εξής αποτελέσματα:



Εικόνα 3. 9 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου αδιάλυτων στερεών X5000, σημειακή ανάλυση κρυστάλλου με EDS.

Ο κόκκος αυτός αποτελείται κυρίως από πυρίτιο με μεγάλο ποσοστό αλουμινίου και μικρότερο ποσοστό τιτανίου ενώ σίδηρος δεν ανιχνεύεται καθόλου. Προφανώς και υπάρχει στο πλέγμα του αλουμίνιο και τιτάνιο αλλά δεν διακρίνεται ως συσσωμάτωμα αλλά ως ένας ενιαίος κόκκος. Το κυριότερο πρόβλημα που εντοπίζεται από τις αναλύσεις στο μικροσκόπιο είναι το μεγάλο ποσοστό σε

αλουμίνιο. Αυτό δηλώνει ότι με τα συγκεκριμένα πειράματα που διεξήχθησαν η χώνευση με υδροχλωρικό οξύ πιάνει μία απόδοση της τάξης του 80% μετρώντας στο υγρό χώνευσης τα ιόντα αλουμινίου. Δηλαδή δεν μπορούμε να αποφύγουμε τις απώλειες σε αλουμίνιο. Η εξέταση του στερεού στο XRD έδειξε από τι φάσεις αποτελείται:



Εικόνα 3. 10 XRD αδιάλυτου στερεού από την χώνευση

Στην εξέταση του διαγράμματος παρατηρείται πως έχουμε κρυσταλλικό στερεό με κυρίαρχες ορυκτολογικές φάσεις το διάσπορο, τον χαλαζία και ανατάση. Αυτό συνεπάγεται ότι οι φάσεις του αλουμινίου $\text{AlO}(\text{OH})$ δηλαδή το διάσπορο και ο γ -βαιμίτης δεν εκχυλίζονται με πυκνό υδροχλωρικό οξύ για τις δεδομένες συνθήκες της διεργασίας. Δηλαδή θέτοντας ως συνθήκες εκχύλισης ισχυρή ανάδευση και την θερμοκρασία των $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι προφανές ότι η εκχύλιση του 100% του αλουμινίου είναι αρκετά δύσκολη και αντισυμβατική καθώς θα πρέπει να αυξηθεί ο όγκος διαλύματος της χώνευσης και ο χρόνος της διεργασίας. Επιπλέον σε σύγκριση με το XRD της ερυθράς ιλύος η φάση του γιβσσίτη εκχυλίζεται πλήρως όπως και οι φάσεις του σιδήρου και του ασβεστίου. Οι μικτές φάσεις νατρίου, ασβεστίου, αλουμινίου, έχουν και αυτές διαλυθεί κατά την χώνευση και διακρίνεται μία μικτή φάση με Mg και Al καθώς και μία φάση του αλβίτη σε πολύ μικρό ποσοστό.

Οι ορυκτολογικές φάσεις των TiO_2 και SiO_2 έμειναν ως είχαν και στην ερυθρά ιλύ η μόνη διαφορά που ανιχνεύεται είναι στην αλλαγή του ανατάση σε ρουτίλιο και η αλλαγή του χρυστοβαλλίτη σε χαλαζία καθώς ανιχνεύονται ως τέτοιες φάσεις μετά την χώνευση. Επιπλέον είναι αναμενόμενο να μην υπάρχει αλλαγή ή εξαφάνιση αυτών των φάσεων καθώς γνωρίζουμε ότι είναι θερμοδυναμικά αδύνατον να εκχυλιστούν με πυκνό υδροχλωρικό οξύ στις συγκεκριμένες συνθήκες.

Όσον αφορά το διάσπορο και τον γ -βαιμίτη, ($\text{AlO}(\text{OH})$), θερμοδυναμικά είναι εφικτό να εκχυλιστούν οι συγκεκριμένες φάσεις με το διάλυμα χώνευσης που χρησιμοποιήθηκε, αλλά πιθανότατα από κινητικής άποψης, να είναι πολύ αργή η διαλυτοποίηση της συγκεκριμένης φάσης με αποτέλεσμα να μην γίνεται ταχέως στις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης ένας ακόμη πιθανός λόγος μπορεί να είναι ότι τα στοιχεία του τιτανίου πυριτίου και οξυγόνου βρίσκονται ενωμένα με πολυμερικές αλυσίδες (Si-O-Ti-O-Si) οι οποίες είτε καλύπτουν τις φάσεις του αργιλίου είτε δέχονται στο πλέγμα τους άτομα αργιλίου καθιστώντας την εισχώρηση του υδροχλωρίου για την εκχύλιση αργιλίου απαγορευτική. Δηλαδή το διάσπορο και ο γ -βαιμίτης είναι ενσωματωμένοι στους κόκκους του τιτανίου και του πυριτίου και δεν επιδέχονται εκχύλιση. Αυτή η πρόταση δεν μπορεί να τεκμηριωθεί εξολοκλήρου με το παρόν XRD καθώς εντοπίστηκαν φάσεις αργιλοπυριτικές αλλά δεν εντοπίστηκε μικτή φάση τιτανίου-πυριτίου, μόνο μεμονωμένες φάσεις. Αυτό το γεγονός αποτελεί μεγάλο πρόβλημα σε ερυθρά ιλύ που περιέχει μεγάλο ποσοστό σε διάσπορο καθώς η ανάκτησή του ήδη από την υπάρχουσα μέθοδο Bayer είναι μικρή.

Τα μικρά ποσοστά χλωρίου και σιδήρου που ανιχνεύτηκαν στο SEM δεν ανιχνεύθηκαν ως κάποιες φάσεις ορυκτολογικές στο στερεό.

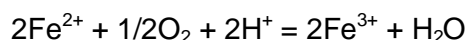
Το πλεονέκτημα της χώνευσης είναι η πλήρη ανάκτηση σε σίδηρο, ασβέστιο και νάτριο και η μερική ανάκτηση αργιλίου σε μορφή διαλύματος ιόντων. Από την στιγμή που λαμβάνεται το διάλυμα μαζί με τα εκπλύματα της διήθησης περνάει στην επόμενη διεργασία ενώ το στερεό διαχωρίζεται από το κεντρικό κύκλωμα.

3.4 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 3^η:

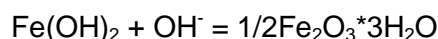
Στην τρίτη διεργασία γίνεται καταβύθιση του σιδήρου από το διάλυμα των χλωριούχων προσθέτοντας διάλυμα NaOH – 4M και φθάνοντας το pH στην τιμή 2,6 στους 60 °C. Ο σίδηρος καταβυθίζεται με την μορφή ιζήματος υδροξειδίου.

Το διάλυμα που λαμβάνεται από την προηγούμενη διεργασία είναι 1170 ml και όχι 1230 ml χλωριούχων λόγω απωλειών από την διήθηση και έχει χαρακτηριστικό χρώμα πορτοκαλί που δηλώνει την ύπαρξη του σιδήρου κυρίως σε μορφή τρισθενούς ιόντος αλλά αυτό δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχει και στην δισθενή μορφή.

Από την υδατική χημεία του Fe²⁺ είναι γνωστό τα υδατικά διαλύματα περιέχουν το ιόν Fe(H₂O)²⁺. Η δυναμική του ζεύγους Fe³⁺ - Fe²⁺ είναι τέτοια ώστε ο δισθενής σίδηρος να μπορεί να μετατραπεί σε τρισθενή σίδηρο μέσω μοριακού οξυγόνου σε όξινα διαλύματα μέσω της αντίδρασης :

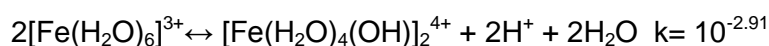
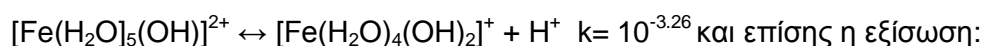
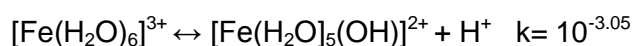


Σε βασικά διαλύματα η διαδικασία οξειδωσης του δισθενούς σιδήρου είναι πιο ευνοϊκή:



Από αυτές τις αντιδράσεις το υδροξείδιο δισθενούς σιδήρου άμεσα γίνεται μαύρο (Fe₃O₄) κατά την καταβύθιση του από διάλυμα με παρουσία αέρα, και μετατρέπεται σταδιακά σε κόκκινο-καφέ Fe₂O₃·nH₂O.

Από την υδατική χημεία του Fe³⁺ η πιο αισθητή ιδιότητα του είναι η τάση να υδρολύεται και να σχηματίζει συμπλέγματα. Έχει γενικότερα εδραιωθεί ότι στην υδρόλυση των ιόντων τρισθενούς σιδήρου ακολουθούνται οι παρακάτω ισορροπίες:



Αποδεικνύεται λοιπόν ότι προκειμένου να κυριαρχήσει το ιόν $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ θα πρέπει η τιμή του pH να είναι περίπου 0. Σε μεγαλύτερες τιμές του pH το διάλυμα γίνεται κίτρινο λόγω της εμφάνισης των παραπάνω ειδών υδρόλυσης και όταν το pH φτάσει στην τιμή 2-3 γίνεται συμπύκνωση των σχηματιζόμενων μονομερών τα οποία ενώνονται μέσω πολυμερισμού και αρχίζουν να δημιουργούνται κολλοειδή πηκτώματα.

Τελικά ένα καφεκόκκινο ίζημα δημιουργείται που θεωρείται ότι είναι $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και είναι άμορφο υλικό μετά από εξέταση από ακτίνες περίθλασης X. Όμως δεν υπάρχουν στοιχεία ότι υπάρχει απόλυτα το $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και το ίζημα που καταβυθίζεται καλύτερα περιγράφεται ως ένυδρο οξειδίο τρισθενούς σιδήρου $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ή τουλάχιστον ένα κομμάτι από το ίζημα φαίνεται να είναι της μορφής $\text{FeO}(\text{OH})$.

Κατά την πειραματική καταβύθιση του σιδήρου από το διάλυμα των χλωριούχων θα χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστήριο εξουδετέρωσης διάλυμα NaOH -4M προκειμένου να ανέβει η τιμή του pH μεταξύ 2-3. Σε αυτό το στάδιο η προσέγγιση που γίνεται για την καταβύθιση σιδήρου είναι ότι πρέπει να ληφθεί υπόψη το πόσο αραιό θα είναι το διάλυμα εξουδετέρωσης και σαν αποτέλεσμα αυτής της επιλογής πόσο θα είναι ο τελικός όγκος του διαλύματος μετά την καταβύθιση σιδήρου. Δηλαδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί πιο πυκνό διάλυμα NaOH και να ληφθεί μικρότερος συνολικός όγκος υγρού αλλά δεν θα ελέγχεται τόσο εύκολα ο βαθμός κορεσμού του υδροξειδίου του σιδήρου με αποτέλεσμα να μολύνεται το ίζημα από προσμίξεις. Η αραιώση στα 4M ενδείκνυται ώστε να είναι αραιό το διάλυμα αρκετά για πιο ελεγχόμενη καταβύθιση και για τον καλύτερο έλεγχο του λόγου κορεσμού.

Για επιλογή διαλύματος NaOH -4M ο όγκος εξουδετέρωσης που χρησιμοποιείται είναι 1200ml με αποτέλεσμα η αναλογία διαλύματος εξουδετέρωσης προς διάλυμα χλωριούχων να είναι περίπου 1/1 μεταξύ των υγρών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να έχουμε συνολικά 2430 ml υγρού.

Οι συνθήκες κατά την καταβύθιση σιδήρου είναι οι εξής:

Αρχικά το διάλυμα αποτελείται από ιόντα σιδήρου, αλουμινίου, ασβεστίου και νατρίου και χλωρίου. Για την καταβύθιση σιδήρου φτιάχνεται διάλυμα 4M καυστικού νατρίου και ρίχνεται στο διάλυμα χλωριούχων με γρήγορο ρυθμό. Η ανάδευση στο δοχείο είναι μέτρια για να διαλύεται το αντιδραστήριο εξουδετέρωσης σε όλον τον όγκο του και να αποφευχθεί τοπική περίσσεια και δημιουργία ιζήματος υδροξειδίου του σιδήρου. Δεν υπάρχει θέρμανση σε αυτήν την διεργασία καθώς η αντίδραση

εξουδετέρωσης είναι εξώθερμη. Η θερμοκρασία κατά την καταβύθιση σιδήρου φτάνει τους 60 °C.

Το χρώμα του διαλύματος καθώς και η συνεχής μέτρηση του pH είναι δείκτες της δημιουργίας ιζήματος. Κατά την εισροή του αντιδραστηρίου εξουδετέρωσης το χρώμα του διαλύματος από κίτρινο γίνεται πορτοκαλί και δημιουργούνται συσσωματώματα καφέ ιζήματος λόγω τοπικής περίσσειας που επαναδιαλύονται από την ανάδευση. Καθώς συνεχίζεται η προσθήκη NaOH το pH ανεβαίνει, και στην τιμή 2 έχουμε δημιουργία ιζήματος υδροξειδίου του σιδήρου με αλλαγή του χρώματος από σκούρο κίτρινο σε σκούρο κόκκινο και τελικά στο χρώμα του καφεκόκκινου ιζήματος.



(α)

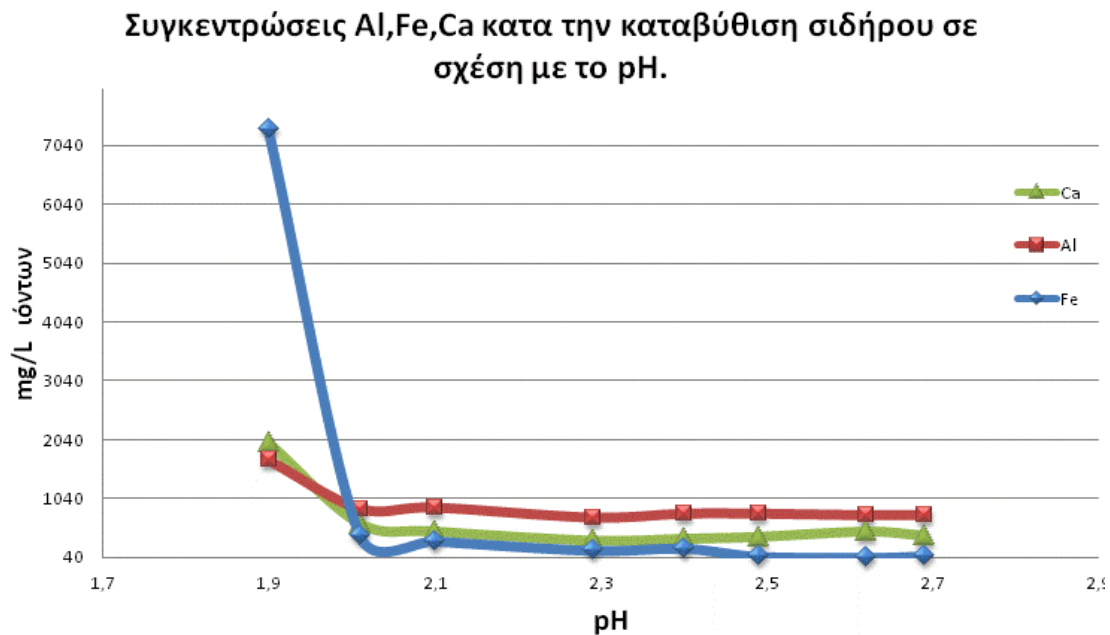
(β)

(γ)

Εικόνα 3. 11 (α) δημιουργία συσσωματωμάτων ιζήματος σιδήρου λόγω τοπικής περίσσειας. (β)αλλαγή χρώματος σε σκούρο κόκκινο σε pH 1,5-2,0. (γ) δημιουργία ιζήματος σιδήρου με καφεκόκκινο χρώμα pH>2.

Για να εξεταστεί που ακριβώς ολοκληρώνεται η καταβύθιση σιδήρου πρέπει να διαπιστωθεί που ολοκληρώνεται η διεργασία και για ποιες τιμές του pH. Το πείραμα που ακολούθησε ήταν να χωριστεί το υγρό των χλωριούχων σε 9 επιμέρους δείγματα των 100 ml και να γίνει η καταβύθιση σιδήρου σε ένα εύρος τιμών τελικού pH ξεκινώντας με τελική τιμή του pH=2 και ολοκληρώνοντας στην τελική τιμή pH= 2,7 με βήμα 0.1 . Είναι επιθυμητό οι τιμές του pH να είναι μεταξύ του 2-3 αλλά όσο γίνεται πιο κοντά στη τιμή pH=2, διότι από pH= 3,7 και πάνω στους 25°C καταβυθίζεται και το αλουμίνιο μαζί με τον σίδηρο. Τα επιμέρους ιζήματα που καταβυθίζονται μένουν για 24 ώρες μετά του μητρικού υλικού και μετά γίνονται χημικές αναλύσεις στα διαλύματα με φασματοφωτόμετρο και ατομική απορρόφηση. Οι μετρήσεις αυτές γίνονται για να βρεθεί σε ποια τιμή του pH έχουμε την μεγαλύτερη ανάκτηση σε αλουμίνιο και ασβέστιο στο διάλυμα και ταυτόχρονα την μικρότερη ανάκτηση σε σίδηρο, έστω και εις βάρος της μορφολογίας του ιζήματος. Τα αποτελέσματα είναι τα εξής:

Πίνακας 3. 4 Συγκεντρώσεις ιόντων για τιμές του pH στην καταβύθιση σιδήρου.

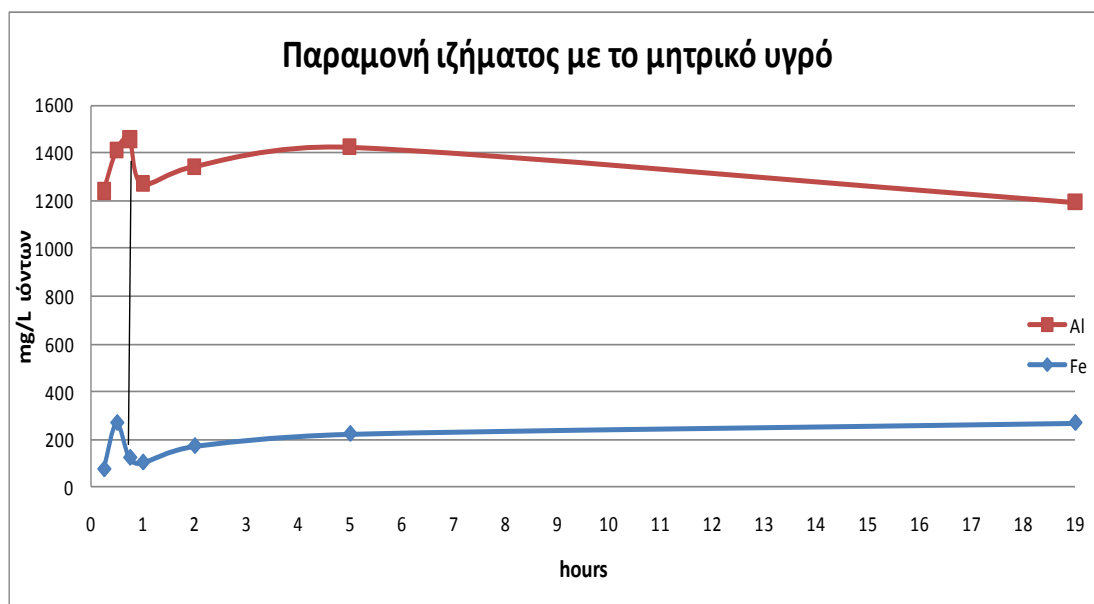


Αυτό που παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα είναι ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων Al,Ca μειώνονται κατά την καταβύθιση του σιδήρου σε μεγάλο βαθμό, ειδικά για το ασβέστιο. Για τις τιμές του pH μεταξύ 2,5-2,6 και θερμοκρασίας 56⁰C παρατηρείται η μικρότερη ποσότητα σιδήρου στο διάλυμα και ταυτόχρονα η μεγαλύτερη ποσότητα αλουμινίου και ασβεστίου.

Βέβαια σε σύγκριση με τις αρχικές συγκεντρώσεις για pH=0 του διαλύματος υπάρχουν απώλειες σε Al και Ca. Αυτές οι απώλειες οφείλονται στο είδος του ιζήματος που δημιουργείται. Επειδή το ίζημα του σιδήρου είναι υπό μορφή πηκτώματος και άμορφης μάζας τότε είναι πολύ εύκολη η φυσική ρόφηση και άλλων ιόντων από το διάλυμα με αποτέλεσμα το ίζημα να μολύνεται από τα συνυπάρχοντα ιόντα του διαλύματος που στην προκειμένη περίπτωση είναι τα ιόντα αλουμινίου, ασβεστίου, νατρίου και χλωρίου. Συμβαίνει δηλαδή το φαινόμενο της συγκαταβύθισης και άλλων ιόντων. Στις συγκεκριμένες συνθήκες της διεργασίας τα κυριότερα προβλήματα είναι ο εγκλωβισμός των προσμίξεων στο εσωτερικό του ιζήματος καθώς και ο εγκλωβισμός μέρους του διαλύματος. Επίσης η αυξημένη προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνεια του ιζήματος. Ο τρόπος αντιμετώπισης της μόλυνσης του ιζήματος είναι με διαδοχικούς κύκλους έκπλυσης καθώς και διαλυτοποίηση και επανακαθίζηση του ιζήματος. Επίσης ο αργός ρυθμός και η σταδιακή αύξηση του pH θα δώσει πιο κρυσταλλικό ίζημα με χαμηλότερη ειδική επιφάνεια άρα και μικρότερη προσρόφηση.

Σύμφωνα με το αποτέλεσμα των πειραμάτων με τις τιμές του pH=2,5-2,6 στους 56°C, έγινε πείραμα στο οποίο μετρώνται οι συγκεντρώσεις των ιόντων αλουμινίου και σιδήρου για συγκεκριμένες ώρες παραμονής του ιζήματος με το μητρικό υγρό. Το πείραμα αποτελείται από το αρχικό διάλυμα χλωριούχων που χωρίζεται σε 7 επιμέρους δείγματα των 100 ml και γίνεται καταβύθιση σιδήρου στις συγκεκριμένες συνθήκες αλλά η παραμονή του ιζήματος με το μητρικό υγρό γίνεται για 15min, 30min, 45min, 1h, 2h, 5h, 19h αντίστοιχα.

Πίνακας 3. 5 Παραμονή ιζήματος σιδήρου με το μητρικό υγρό.



Παρατηρήθηκε ότι μετά από 45 min παραμονής του ιζήματος με το μητρικό υγρό έχουμε την μεγαλύτερη ανάκτηση αλουμινίου και την μικρότερη σε σίδηρο μέσα στο διάλυμα. Επίσης από το διάγραμμα των συγκεντρώσεων φαίνεται πως μετά από 19 ώρες παραμονής η συγκέντρωση του αλουμινίου πέφτει αρκετά σε σύγκριση με τις πρώτες ώρες παραμονής του ιζήματος στο διάλυμα. Αυτό το φαινόμενο πιθανότατα να οφείλεται στο ότι η παραμονή του ιζήματος για αρκετό χρονικό διάστημα δημιουργεί τοπική αύξηση του pH μέσα στο δοχείο και έτσι να ευνοεί τις απώλειες σε αλουμίνιο καθώς καταβυθίζεται με το ήδη υπάρχων ίζημα. Επίσης πιθανόν φαινόμενα γήρανσης του ιζήματος να οδηγήσουν σε απώλειες Al και Ca μετά από μεγάλη παραμονή με το μητρικό υγρό, καθώς συμβάλλουν στην κρυστάλλωση του ιζήματος.



Εικόνα 3. 12 Παραμονή ιζήματος σιδήρου με το μητρικό υγρό- καθίζηση ιζήματος.

Μετά την καθίζηση έχουμε διαχωρισμό του ιζήματος από το υγρό μέσω διήθησης. Η διήθηση του ιζήματος είναι πολύ δύσκολη και αργή σε ρυθμό. Ο λόγος που είναι τόσο δύσκολη η διήθηση είναι διότι το ίζημα είναι υπό μορφή ζελατινοειδούς στερεού και καθιστά την διέλευση του υγρού από μέσα του πολύ δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία.

Για τον εργαστηριακό διαχωρισμό του υγρού και του στερεού χρησιμοποιήθηκε φιλτροχοάνη Buchner με ηθμούς ονομαστικής διαμέτρου πόρου 0,7 μm . Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι σε δημιουργία υποπίεσης με σύστημα βρύσης σε ειδική διάταξη φιλτραρίσματος ο χρόνος διήθησης είναι πολύ αργός και από κάποιο μικρό χρονικό διάστημα περίπου μίας ώρας καθίσταται η διήθηση του άμορφου ιζήματος απαγορευτική για το συγκεκριμένο κενό. Η διήθηση του πολφού σταματά κατά την υποπίεση διότι η διάταξη δεν μπορεί να δημιουργήσει αρκετό κενό και να ωθήσει το υγρό να περάσει από το στρώμα υλικού που δημιουργείται πάνω στο φίλτρο, το λεγόμενο κέικ ή πάστα. Ο μόνος τρόπος για να περάσει το υγρό σε γρήγορο χρόνο είναι με εξωτερική υπερπίεση που θα φτάνει τα μερικά bar. Στο εργαστήριο δεν υπάρχει τέτοια διάταξη και για αυτό η γρήγορη διήθηση του ιζήματος θα πρέπει να γίνει στην πιλοτική γραμμή σε κατάλληλα φίλτρα. Εργαστηριακά η διήθηση έγινε βαρυτικά χωρίς διαφορά πίεσης.



Εικόνα 3. 13 Σύστημα κενού βρύσης.

Μετά το πέρας της διήθησης τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι το διάλυμα χλωριούχων απαλλαγμένο από τα ιόντα σιδήρου καθώς και το καφεκόκκινο στερεό ίζημα σιδήρου.



(α)

(β)

Εικόνα 3. 14: (α) στερεό ίζημα σιδήρου (β) διήθημα των χλωριούχων.

Τα εκπλύματα στη διήθηση είναι διαδοχικά 150ml νερού, 150 ml NaOH-4M, και τέλος πάλι 150ml νερού. Ο συνολικός όγκος του διηθήματος μαζί με το πρώτο έκπλυμα είναι στα 2460 ml και αυτό διότι σημαντική ποσότητα υγρού ροφάται στο ίζημα. Τα εκπλύματα γίνονται για να απομακρυνθούν τα φυσικά ροφημένα ιόντα ασβεστίου και αλουμινίου.

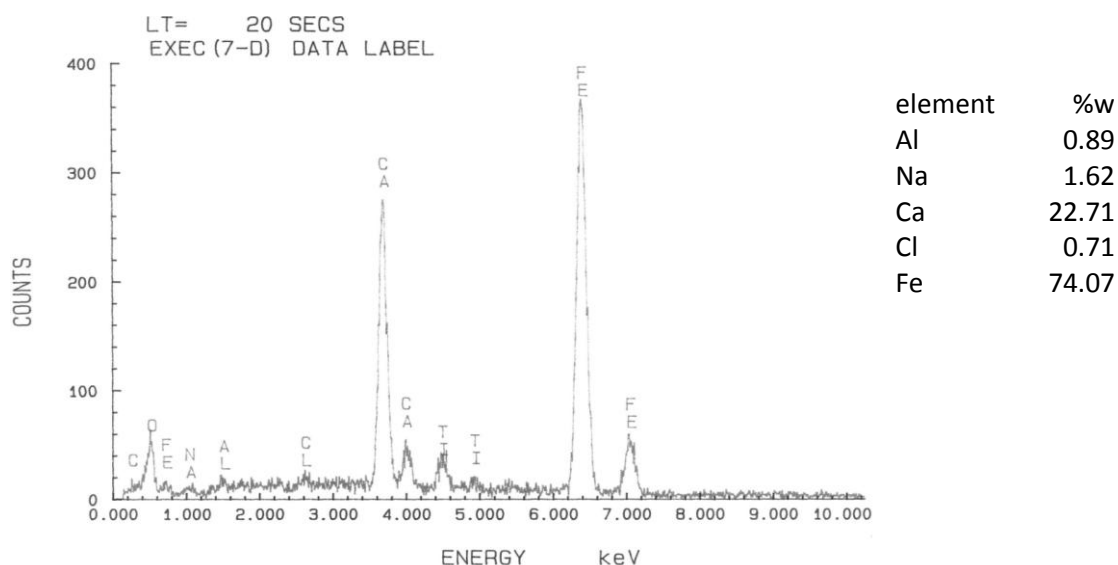
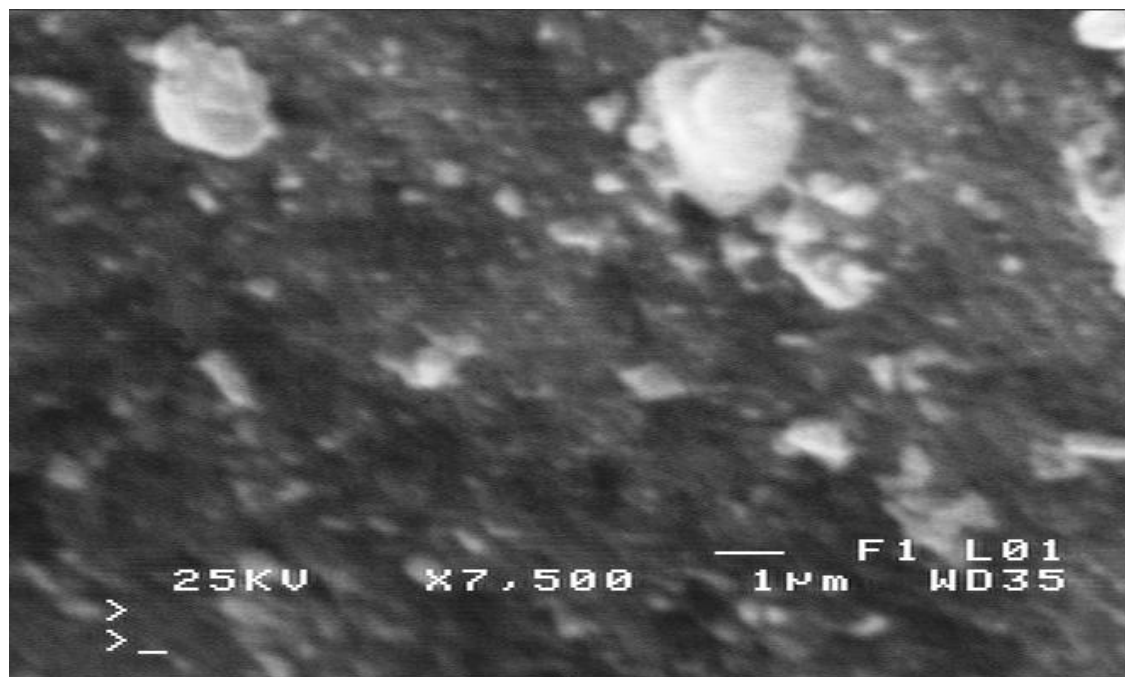
Τα πρώτα εκπλύματα με νερό μπορούν να ενωθούν με το διήθημα αλλά τα εκπλύματα με NaOH όχι ακόμη διότι αν ενωθούν καταβυθίζεται μέρος του ασβεστίου λόγω αύξησης του pH πράγμα μη επιθυμητό ακόμη αφού αυτό πρέπει να γίνει στην επόμενη διεργασία. Πρέπει λοιπόν τα εκπλύματα να κρατηθούν σε διαφορετικό δοχείο και να ενωθούν με το διάλυμα στην επόμενη διεργασία την κατάλληλη στιγμή.

Το διήθημα που λαμβάνεται χωρίς τα εκπλύματα περιέχει ιόντα αλουμινίου, ασβεστίου, νατρίου, χλωρίου και μερικές δεκάδες ppm σιδήρου (40-100 mg/L). Η ανάκτηση σιδήρου στο ίζημα είναι της τάξης του 97,7% ενώ οι απώλειες σε αλουμίνιο και ασβέστιο είναι μεγάλες καθώς φαίνεται να περνάει μόνο το 46,5% αλουμινίου και το 20% του ασβεστίου στο διάλυμα. Αφού γίνουν τα εκπλύματα και προστεθούν με το διήθημα τότε οι ανακτήσεις σε αλουμίνιο και ασβέστιο συνολικά είναι 73,7% για το Al και 93% για το ασβέστιο. Επομένως η μεγαλύτερες ανακτήσεις του αλουμινίου και του ασβεστίου γίνονται στο στάδιο των εκπλυμάτων και όχι στην καταβύθιση ιζήματος σιδήρου.

Το στερεό ίζημα σιδήρου έχει βάρος 28g μετά από φυσική ξήρανση λόγω του μεγάλου ποσοστού υγρασίας που παραμένει σε αυτό. Έπειτα γίνεται ανάλυση με μικροσκόπιο και περίθλαση ακτίνων X για την παρατήρηση δομής και κρυσταλλικότητας.



Εικόνα 3. 15 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ιζήματος σιδήρου X2000.

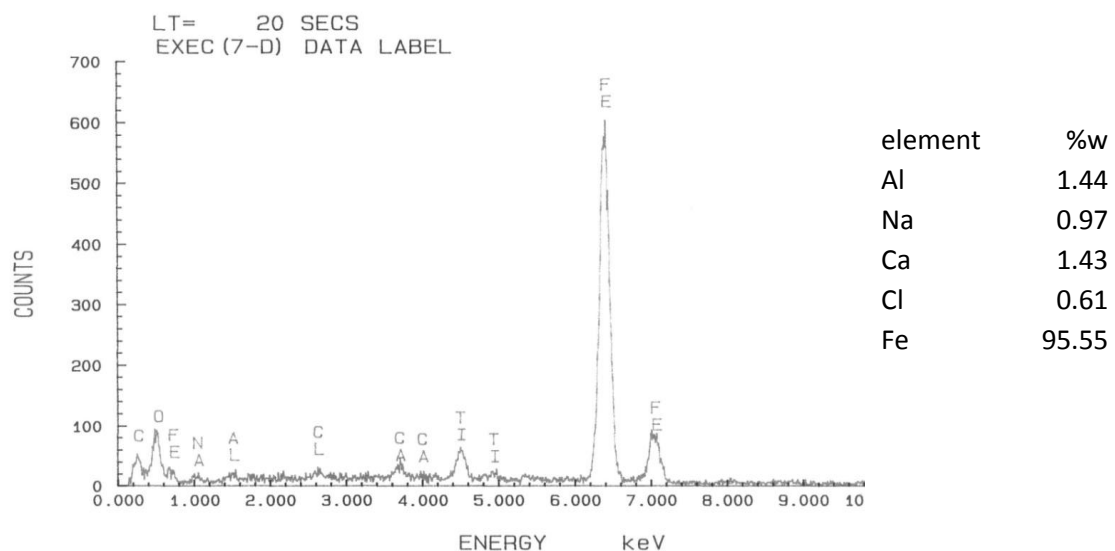
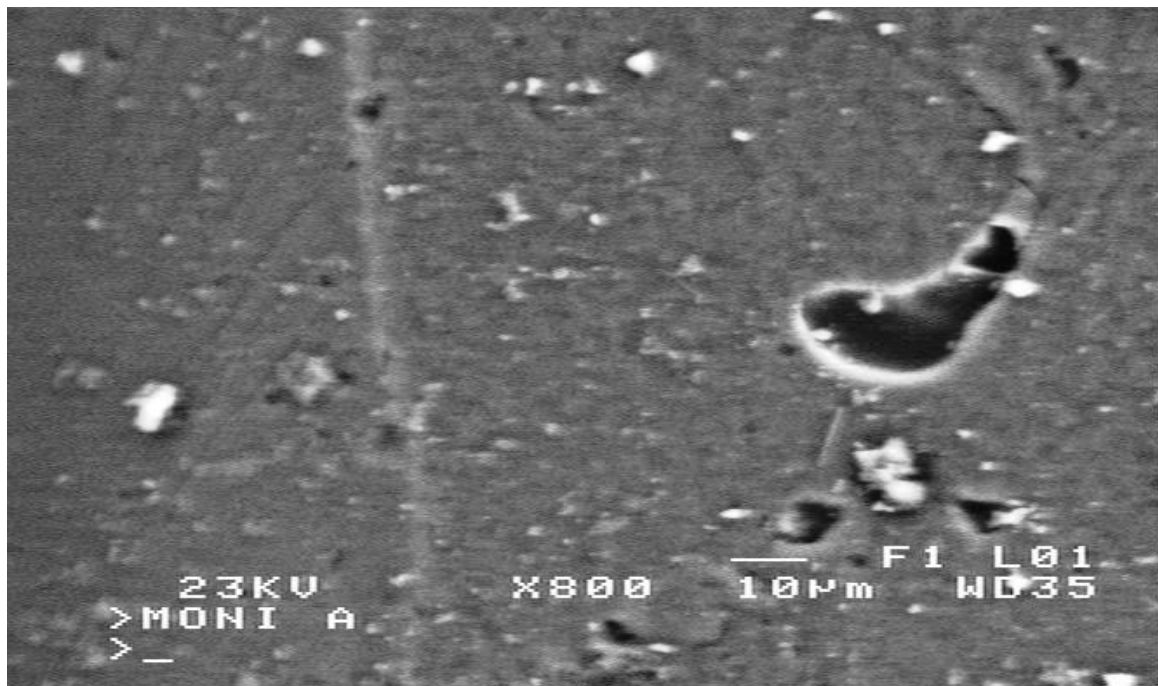


Εικόνα 3. 16 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ιζήματος σιδήρου X7500, χημική ανάλυση EDS.

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται η κυρίως μάζα του υλικού να αποτελείται από άμορφο ως μικροκρυσταλλικό υλικό καθώς δεν διακρίνονται καθαρά τα όρια των κόκκων. Επίσης η κυρίως μάζα φιλοξενεί κρυστάλλους που φαίνεται να είναι σαν λευκά συσσωματώματα με σαφή όρια κόκκων και δημιουργήθηκαν από την ρόφηση ασβεστίου από το διάλυμα, πάνω στο στερεό ίζημα. Έτσι εξηγούνται οι μικρές απώλειες σε ασβέστιο και αλουμίνιο από τις αντίστοιχες μετρήσεις ιόντων στο διήθημα. Έγινε σημειακή ανάλυση πάνω στους λευκούς κόκκους καθώς και στην υπόλοιπη μήτρα του υλικού. Τα αποτελέσματα πάνω στους άσπρους κόκκους δείχνουν ότι υπάρχει μεγάλο ποσοστό ασβεστίου σε μερικές περιπτώσεις παραπάνω

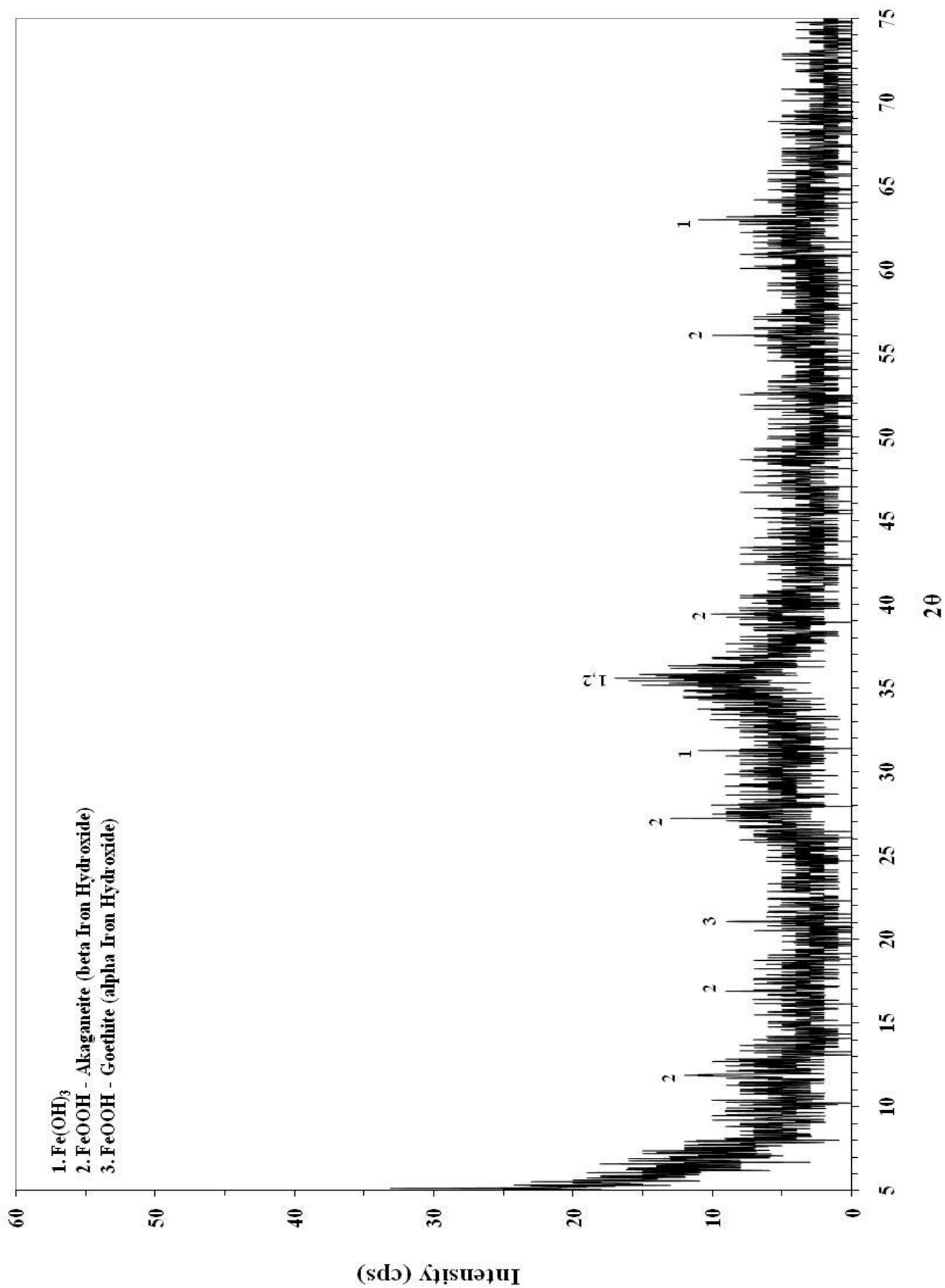
από το ποσοστό σιδήρου. Η μήτρα που περιβάλλει τους άσπρους κόκκους περιέχει και αυτή ασβέστιο σε μεγάλο βαθμό αλλά το μεγαλύτερο ποσοστό είναι αυτό του σιδήρου. Επειδή το ασβέστιο δημιουργεί ισόμορφες φάσεις με τον σίδηρο και μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί στο κρυσταλλικό του πλέγμα πρέπει τα εκπλύματα να γίνονται με μεγάλη προσοχή για την αποφυγή ρόφησης μεγάλων ποσοτήτων ιόντων άλλων στοιχείων.

Στην παρακάτω φωτογραφία η επιφάνεια φαίνεται λεία και χωρίς πολλούς επιφανειακούς κρυστάλλους.



Εικόνα 3. 17 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ιζήματος σιδήρου X800, χημική ανάλυση EDS.

Αυτό σημαίνει ότι εντοπίστηκε μάζα στερεού που αποτελείται κυρίως από σίδηρο χωρίς προσμίξεις από άλλα ιόντα. Η ανάλυση του δείγματος με την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ δείχνει τις εξής φάσεις σιδήρου:



Εικόνα 3. 18 XRD ιζήματος σιδήρου.

Οι φάσεις που αναγνωρίζονται από την τεχνική XRD είναι το υδροξειδίο του σιδήρου σε μορφή $\text{Fe}(\text{OH})_3$, η μορφή του ακαγκανείτη και η μορφή του γκαιπίτη. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα οι κορυφές είναι μικρές και διακρίνονται δύσκολα επειδή το διάγραμμα δείχνει τις κορυφές σε στυλ ηλεκτρονικού θορύβου. Αυτό μας δείχνει ότι το υλικό που εξετάζεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό είναι άμορφο ως μικροκρυσταλλικό και επιβεβαιώνει την θεωρία ότι κατά την καταβύθιση σιδήρου έχουμε την δημιουργία άμορφου ιζήματος.

Η κυρίαρχη μορφή που παρατηρείται είναι η φάση του ακαγκανείτη (β - FeOOH). Είναι λογικό να αναγνωρίζεται ως κυρίαρχη φάση καθώς η δημιουργία του $\text{Fe}(\text{OH})_3$ θεωρείται φάση που δύσκολα δημιουργείται που μπορεί πολύ εύκολα να μετασχηματιστεί σε FeOOH . Ανάλογα τις συνθήκες καταβύθισης το ίζημα FeOOH μπορεί να είναι της μορφής γκαιπίτη και ακαγκανείτη ή μίγμα αυτών των μορφών μαζί με αιματίτη καθώς είναι λεπτά τα όρια των μεταξύ τους διαφορών. Κατά την αργή υδρόλυση του Fe^{3+} η μορφή που επικρατεί είναι η μορφή του ακαγκανείτη (β - FeOOH) και ταυτόχρονα συγκαταβυθίζεται η φάση του γκαιπίτη (α - FeOOH) και είναι πολύ δύσκολο να αποφευχθεί αυτό το μίγμα καθώς ανάλογα με το ποσοστό του χλωρίου στο διάλυμα οι 2 αυτές αλλοτροπικές φάσεις δρούν ανταγωνιστικά. Το σίγουρο είναι πως είναι αδύνατη η λήψη μίας και μόνο συγκεκριμένης φάσης από αυτήν την τεχνική καταβύθισης. Η φάση του ακαγκανείτη περιέχει στο πλέγμα του ιόντα χλωρίου και μπορεί να δεχθεί μέχρι και 7% σε Cl^- καθώς μία τυπική χημική σύστασή του είναι της μορφής $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$. Αυτό μας προμηνύει ότι ένα μέρος του χλωρίου δεσμεύεται στο στερεό αφού προέρχεται από πυκνό διάλυμα χλωριούχων. Εφόσον στο πλέγμα του στερεού εμπεριέχεται χλώριο τότε η αντιμετώπισή του πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μην συμβεί μετασχηματισμός της φάσης σε αιματίτη (Fe_2O_3) με αποτέλεσμα το χλώριο που δεσμεύεται να χάνεται μαζί με την υγρασία. Οι μετασχηματισμοί του στερεού θεωρείται ότι γίνονται με διάλυση και ανακρυστάλλωση του πλέγματος με την αύξηση της θερμοκρασίας και με μηχανισμούς συσσωμάτωσης που συμβαίνουν κατά την δημιουργία του ιζήματος. Για να αποφευχθεί η δημιουργία μορφής του αιματίτη η ξήρανση έγινε σε φυσικό ξηραντήριο που περιέχει χλωριούχο βάριο και όχι σε πυραντήριο. Ο τρόπος ξήρανσης του ιζήματος ήταν ο εξής:

1. Φυσική ξήρανση με χλωριούχο βάριο για 7 ημέρες.
2. Ξέπλυμα του στερεού με περίσσεια νερού.
3. Ξήρανση στους 60°C για μία ημέρα.

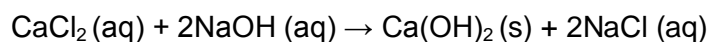
Η μορφή του ακαγκανείτη μπορεί να αντισταθεί στη γήρανσή του προς αιματίτη για μικρό διάστημα στους 60°C . Από το παραπάνω στερεό δημιουργείται ο μαγνητίτης.

3.5 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 4^η:

Στην 4^η διεργασία γίνεται η καταβύθιση ασβεστίου στο διάλυμα χλωριούχων με την μορφή Ca(OH)₂ πρώτα πυκνώνοντας το διάλυμα εξατμίζοντας μέρους του όγκου του και μετά προσθέτοντας στο διάλυμα ξανά NaOH κορεσμένο καθώς και τα εκπλύματα της προηγούμενης διεργασίας που αποτελούνται από 300ml NaOH -2M.

Στην παρούσα διεργασία ο σίδηρος έχει σχεδόν απομακρυνθεί και στο διάλυμα απαντώνται τα ιόντα Al³⁺, Ca²⁺, Na⁺, Cl⁻.

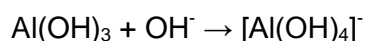
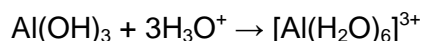
Ο αρχικός όγκος του διαλύματος είναι 2460 ml και οι συνθήκες της διεργασίας είναι θέρμανση στους 110⁰C για να εξατμιστεί μέρος του υγρού και συλλογή του υγρού με απλή απόσταξη. Η εξατμίσση του διαλύματος κρατάει μέχρι να εξατμιστεί μεγαλύτερο από το 60% του όγκου. Έπειτα, και εφόσον το διάλυμα είναι ακόμη θερμό, προσθέτουμε τα ξεπλύματα (300ml NaOH 2M) και μερικά ml NaOH-25M ώστε το pH να ανέβει στο 12. Αυτό που συμβαίνει σε pH>11 είναι η δημιουργία λευκού ιζήματος Ca(OH)₂ σύμφωνα με την αντίδραση:



Η καταβύθιση του ασβεστίου συμβαίνει σε υψηλό pH αλλά λόγω του μεγάλου όγκου του διαλύματος καθώς και της διαλυτότητας του Ca(OH)₂= 0.16g/100g H₂O (25⁰C) τότε είναι εύλογο να γίνει πύκνωση του διαλύματος προτού γίνει η καταβύθιση. Επιπλέον επειδή η διαλυτότητα του Ca(OH)₂ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας η καταβύθιση γίνεται σε θερμό διάλυμα χωρίς να αφηθεί να ψυχθεί.

Η απότομη αλλαγή του pH από την τιμή των 2.5 στο 12 επωφελείται του γεγονότος ότι το αλουμίνιο που υπάρχει στο διάλυμα θα παραμείνει σε μορφή Al(OH)₄⁻ και δεν θα δημιουργήσει ίζημα.

Από την υδατική χημεία του Al³⁺ γνωρίζουμε ότι η μορφή Al(OH)₃ είναι επαμφοτερίζουσα ουσία και συμπεριφέρεται και ως οξύ και ως βάση σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Το αλουμίνιο δημιουργεί διαλύματα αλάτων με το χλώριο μέσω του εφυδατωμένου κατιόντος που δημιουργείται [Al(H₂O)₆]³⁺. Η υδρόλυση αυτού του κατιόντος σε ένα μεγάλο εύρος των τιμών του pH προσδίδει μια μεγάλη γκάμα ειδών των οποίων η δημιουργία εξαρτάται από τις συνθήκες που βρίσκεται η διεργασία. Στο πείραμα που

διεξάγεται η τιμή του pH είναι αρκετά υψηλή ώστε να μην καταβυθιστεί ένυδρη αλουμίνα αλλά να παραμείνει στο διάλυμα με την μορφή $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{aq})$.

Το κυριότερο μέλημα στην 4^η διεργασία είναι να απομακρυνθεί το ασβέστιο από το διάλυμα. Από το διάλυμα που ελήφθη εξατμίζεται περίπου το 70% του αρχικού όγκου με θέρμανση στους 110°C και λαμβάνεται ξανά με απλή απόσταξη. Δεν πρέπει να ξεπεραστεί το 70% του αρχικού όγκου διότι λόγω της πύκνωσης του διαλύματος η συγκέντρωση των ιόντων αυξάνεται και ξεπερνάει το γινόμενο διαλυτότητας με αποτέλεσμα να δημιουργείται κρυσταλλικό χλωριούχο νάτριο. Αφού διακοπεί η θέρμανση τότε πέφτουν στο δοχείο τα αντιδραστήρια και αμέσως καταβυθίζεται $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



(α)

(β)

Εικόνα 3. 19(α) καθίζηση NaCl από υπερβολική πύκνωση (β) καταβύθιση $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Από την καταβύθιση του ασβεστίου λαμβάνεται πάλι το στερεό ίζημα και το υγρό ύστερα από διήθηση του πολφού. Η διήθηση γίνεται σε σύστημα κενού βρύσης και είναι πιο γρήγορη σε σχέση με την διήθηση σιδήρου.

Το διήθημα που λαμβάνεται είναι περίπου 900 ml και αποτελείται πλέον από ιόντα αλουμινίου, νατρίου και χλωρίου και οι μετρήσεις σε αυτό έδειξαν μεγάλη απώλεια σε αλουμίνιο. Στο διάλυμα δεν φαίνεται να περνάει καθόλου ασβέστιο. Δηλαδή το ίζημα απορροφά το 99% του ασβεστίου. Όσον αφορά το αλουμίνιο οι απώλειες είναι μεγάλες περίπου στο 85% του προηγούμενου διαλύματος. Στο διάλυμα δηλαδή περνάει μόνο λίγα mg/L ιόντων αλουμινίου. Αυτό συμβαίνει διότι το pH περνάει από τις τιμές καταβύθισης αλουμινίου καταβυθίζοντας το ταυτόχρονα με το ασβέστιο και η επαναδιάλυση του δυσκολεύεται από το ίζημα του ασβεστίου.

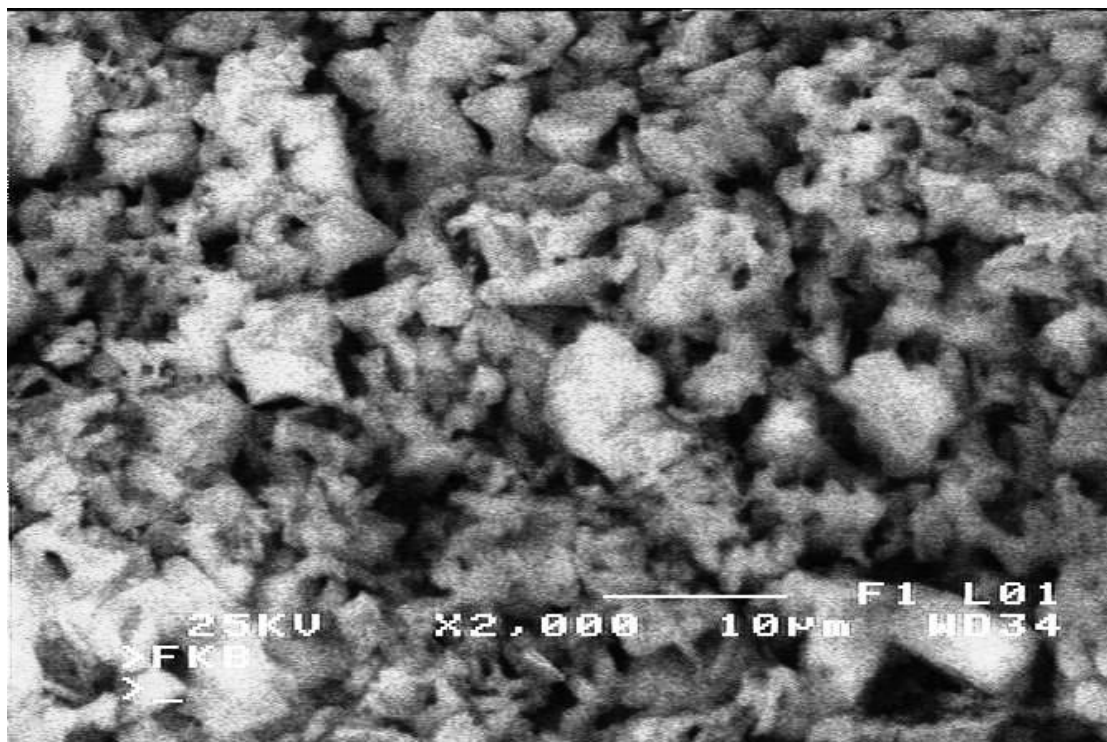
Το γεγονός πως το ίζημα είναι μολυσμένο από προσμίξεις άλλων ιόντων όπως του αλουμινίου είναι κάτι που στην συγκεκριμένη περίπτωση δεν ενοχλεί καθώς το ίζημα

αυτό θα ξαναχρησιμοποιηθεί στην τελευταία διεργασία οπότε αυτά που έχει προσροφήσει πάνω του θα ανακτηθούν πάλι. Αυτό σημαίνει πως δεν χρειάζεται ειδική μεταχείριση και ούτε καν έκπλυμα κατά την διήθηση.

Το ίζημα υπόκειται σε ξήρανση στους 110 °C και αναλύεται με τεχνικές ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και ακτίνες Χ. Το βάρος του στερεού είναι 13g.

Από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ελήφθη η παρακάτω εικόνα:

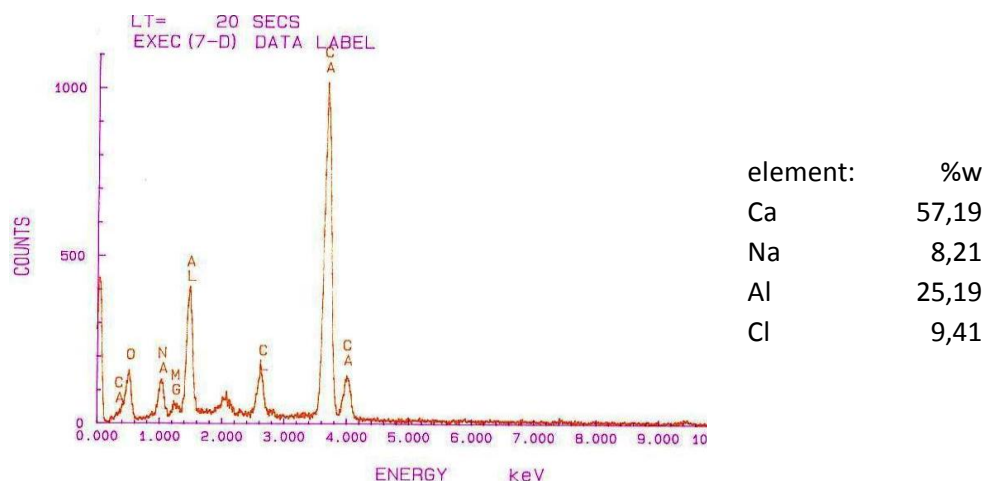
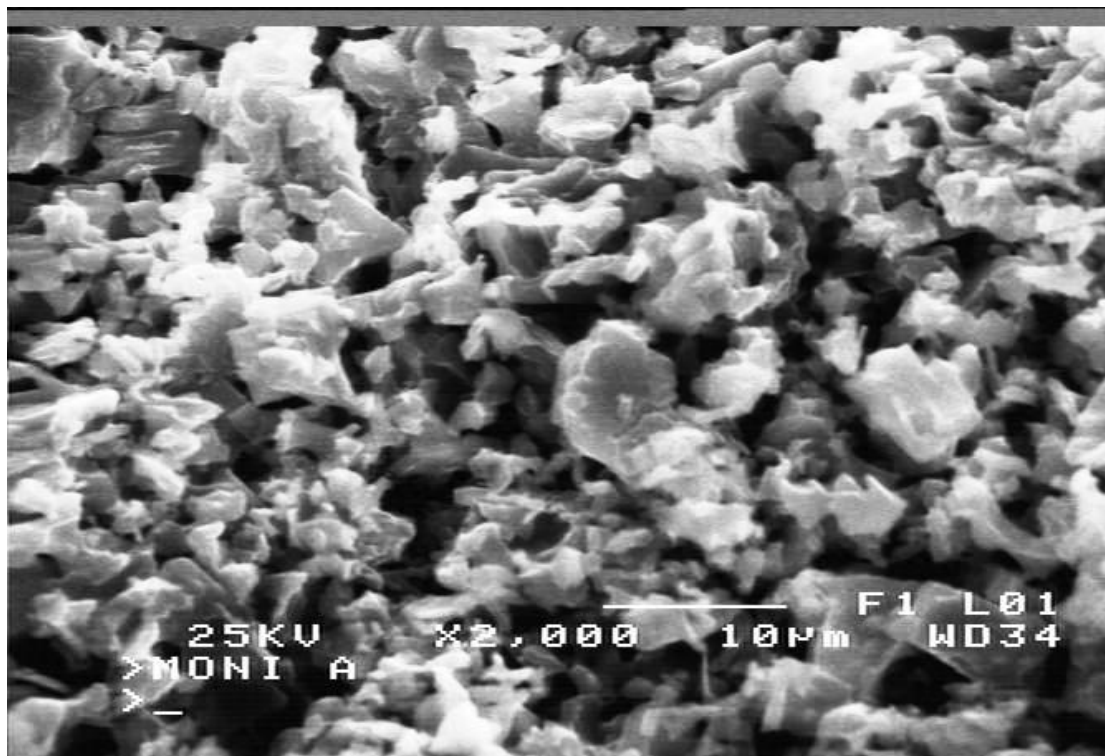
Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στο ίζημα ασβεστίου X2000, αντίθεση εικόνας.



Εικόνα 3. 20 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στο ίζημα ασβεστίου X2000, αντίθεση εικόνας.

Η αντίθεση εικόνας στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δημιουργείται από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και δείχνει την διαφορά χημικής σύστασης των κόκκων ανάλογα την αντίθεση στην λευκότητα. Υπάρχει μικρή διαφορά στην χημική σύσταση καθώς το χρώμα της φωτογραφίας δεν αλλάζει δραματικά πάνω στους κόκκους οπότε δεν χρειάζεται να γίνει σημειακή χημική ανάλυση αλλά γίνεται μια γενική χημική ανάλυση της εικόνας.

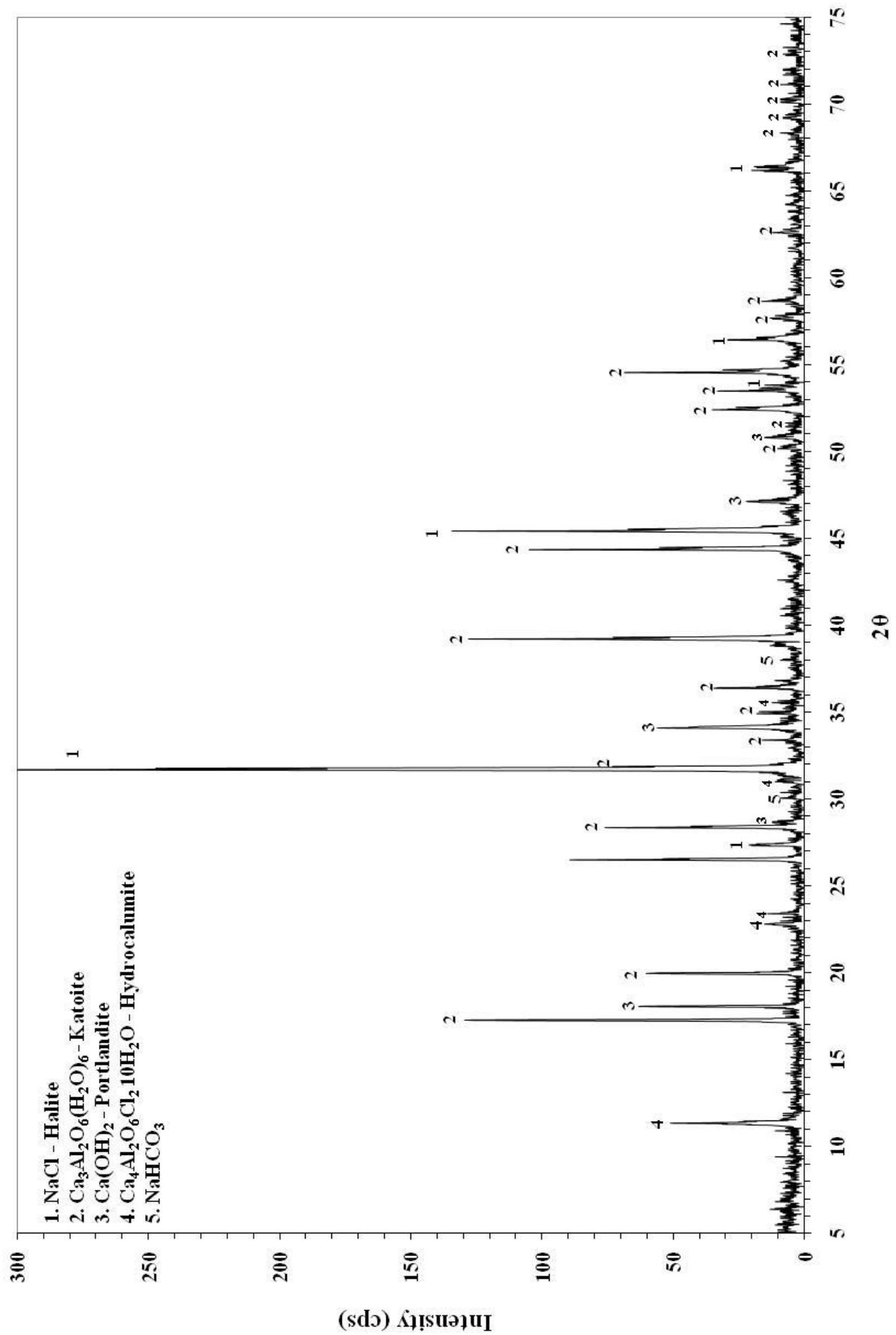
Η αντίστοιχη εικόνα τοπογραφίας της δομής στην ίδια μεγέθυνση δίνει τα παρακάτω δεδομένα:



Εικόνα 3. 21 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ιζήματος ασβεστίου X2000, χημική ανάλυση EDS.

Η μεγέθυνση είναι X2000 και παρατηρείται η έντονη κρυσταλλικότητα του υλικού και έντονα συσσωματώματα που έχουν δημιουργηθεί. Υπάρχει έντονη μορφολογία και παρατηρείται ανομοιομορφία του μεγέθους των κόκκων.

Το μεγαλύτερο ποσοστό είναι το ασβέστιο αλλά παρατηρείται πως υπάρχει μεγάλο ποσοστό αλουμινίου που συγκαταβυθίζεται μαζί με το ασβέστιο και επίσης διακρίνονται περίπου ισοδύναμες απώλειες νατρίου και χλωρίου. Το αλουμίνιο περνάει στο ίζημα είτε λόγω της περιοχής του pH που καταβυθίζεται και είναι δύσκολο να επαναδιαλυθεί μέχρι την τιμή 12, είτε διότι ροφάται στο ίζημα ασβεστίου που δημιουργείται. Η ανάλυση XRD θα δώσει απαντήσεις:



Εικόνα 3. 22 XRD στερεών από τη καταβύθιση ιζήματος ασβεστίου.

Από την ταυτοποίηση των φάσεων παρατηρείται μεγάλη κρυσταλλικότητα και διακρίνεται μεγάλο ποσοστό NaCl αλλά διακρίνεται το υδροξείδιο του ασβεστίου και οι ένυδρες μικτές φάσεις οξειδίων του ασβεστίου και του αργιλίου. Η φάση του πορτλανδίτη είναι αυτή που δημιουργείται από την καταβύθιση ασβεστίου σύμφωνα με την αντίδραση που αναμενόταν. Οι μικτές φάσεις των ένυδρων οξειδίων ασβεστίου-αργιλίου δημιουργούνται από δεσμούς των υδροξειδίων που σχηματίζονται ταυτόχρονα και με το αργίλιο και με το ασβέστιο με αποτέλεσμα να καταβυθίζεται ως μία ενιαία μικτή φάση. Σε αυτήν την μικτή φάση εμπεριέχονται και ιόντα χλωρίου που υπήρχαν στο διάλυμα.

Το χλωριούχο νάτριο προφανώς δεν λαμβάνει μέρος στον σχηματισμό του μίγματος ασβεστίου- αλουμινίου αλλά ροφάτε στο ίζημα και κατά την ξήρανση κρυσταλλώνεται αφού δεν έχει γίνει ξέπλυμα του ιζήματος. Αυτό κατά βάση δεν αποτελεί πρόβλημα της διεργασίας καθώς το ίζημα αυτό επιστρέφει στο κύκλωμα στην τελική διεργασία και διαλυτοποιείται παραμένοντας στο τελικό διάλυμα.

Επίσης επειδή η καταβύθιση του ιζήματος γίνεται ταχέως, τότε το ίζημα συμπαρασύρει από το υγρό και τα υπόλοιπα ιόντα που βρίσκονται σε αυτό με αποτέλεσμα να γίνεται εγκλεισμός των ιόντων στο ίζημα και τελικά την μόλυνση αυτού.

Το υγρό που απομένει από την διήθηση προχωράει στην επόμενη διεργασία ενώ το στερεό φυλάσσεται για να ξαναχρησιμοποιηθεί παρακάτω στο κύκλωμα.

3.6 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 5^η

Η 5^η διεργασία αφορά την δημιουργία στερεών χλωριούχων εξατμίζοντας το διάλυμα χλωριούχων μέχρι ξηρού. Κατά την εξάτμιση το υγρό ανακτάται με απλή απόσταξη και τα στερεά που δημιουργούνται θερμαίνονται σε θερμοκρασία άνω των 150 °C. Αυτό συμβαίνει προκειμένου τα στερεά άλατα να ετοιμαστούν για την επόμενη διεργασία που θα περιγραφεί παρακάτω.

Επειδή στην προηγούμενη διεργασία αφαιρέθηκε το ασβέστιο από το διάλυμα τότε τα εναπομείναντα ιόντα είναι αυτά του νατρίου, αλουμινίου, χλωρίου. Το διάλυμα αυτό αποτελεί κομβικό σημείο στο παρών κύκλωμα καθώς είναι υπεύθυνο για την 5^η και 6^η διεργασία του κυκλώματος για να δημιουργηθεί ως τελικό προϊόν διάλυμα αργιλικού νατρίου που θα μπορεί να διοχετευθεί στην μέθοδο Bayer.

Κατά την εξάτμιση του υγρού διατηρούμε την θερμοκρασία σταθερή στους 110 °C και κατά την δημιουργία στερεών χρειάζεται τακτική ανάδευση με γυάλινο

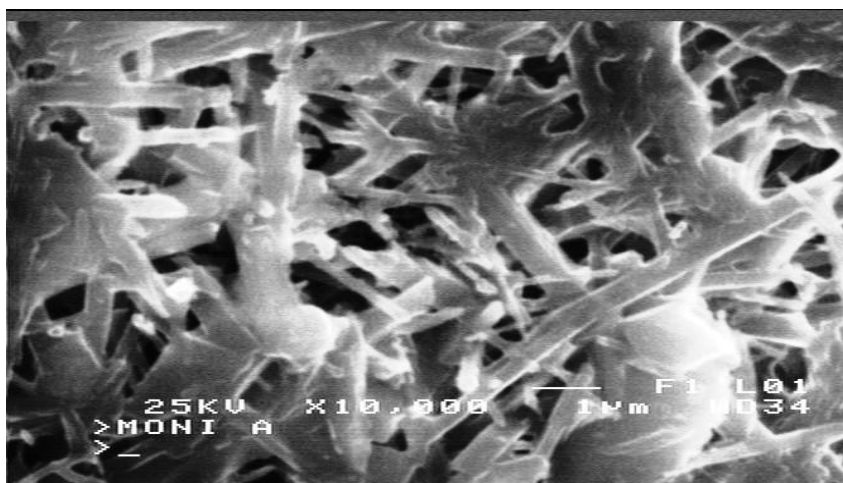
αναδευτήρα για να μην κολλήσουν τα άλατα πάνω στο ποτήρι ζέσεως. Τα στερεά άλατα που δημιουργούνται έχουν λευκό χρώμα και αποτελούνται από νάτριο και αλουμίνιο. Επίσης επειδή μέσα από το υγρό καθώς εξατμίζεται συνεχώς κρυσταλλώνονται περισσότεροι κόκκοι αλατιού, δημιουργούνται αναταράξεις στο δοχείο και για αυτό τον λόγο πρέπει να είναι καλά στερεωμένο για να μην φύγει από την θέση του και συμβεί ατύχημα.



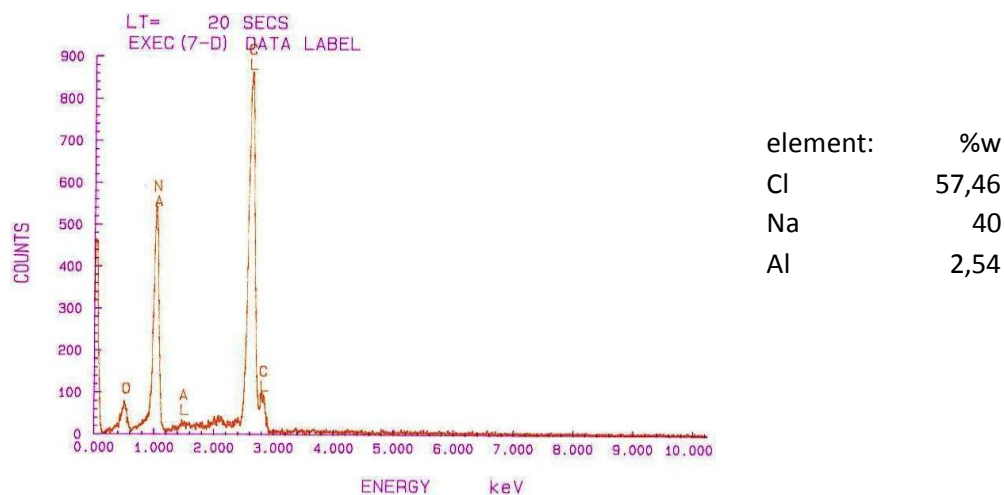
Εικόνα 3. 23 Στερεά χλωριούχα άλατα (NaCl-AlCl_3).

Η λευκότητα των στερεών χλωριούχων αλάτων είναι ένας δείκτης της καθαρότητας των χλωριούχων και της ποσότητας σιδήρου σε αυτά. Σε περίπτωση που υπάρχει σίδηρος τότε τα στερεά άλατα γίνονται πιο κίτρινα στο χρώμα. Αν συμβεί αυτό τότε σημαίνει πως σημαντική ποσότητα σιδήρου έχει περάσει από τις προηγούμενες διεργασίες και η λειτουργία του κυκλώματος πρέπει να σταματήσει διότι δημιουργούνται προβλήματα στην επόμενη διεργασία με την διαλυτοποίηση των στερεών σε θειικό οξύ. Τα στερεά αναλύθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και με την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ.

Η ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έδειξε:



Εικόνα 3. 24 Εικόνα στερεών χλωριούχων αλάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο X 10000.

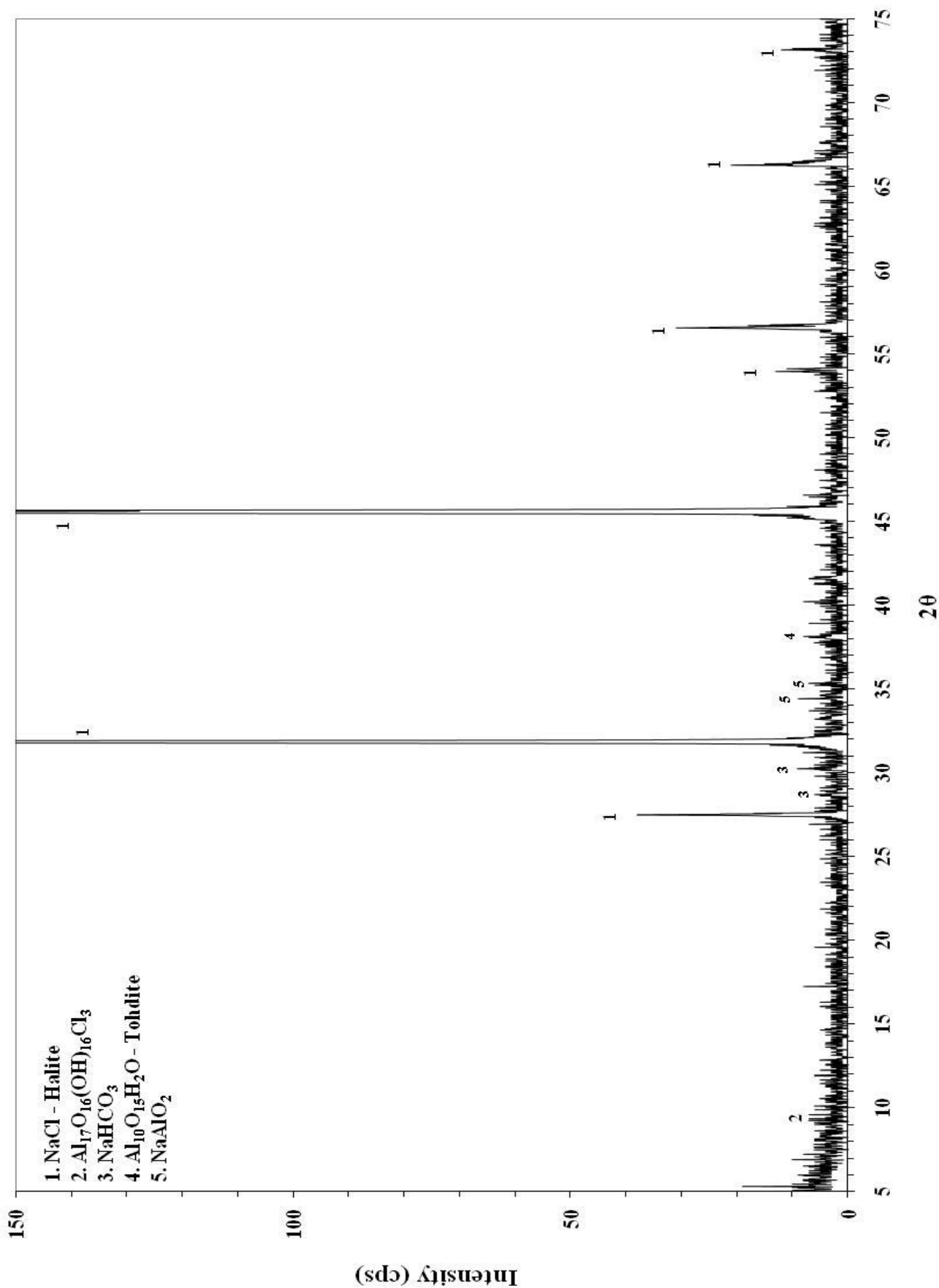


Εικόνα 3. 25 Εικόνα στερεών χλωριούχων αλάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο X5000, χημική ανάλυση EDS.

Οι παραπάνω εικόνες δείχνουν έντονα συσσωματώματα και δενδρικούς σχηματισμούς κατά την δημιουργία των αλάτων και έντονο πορώδες στην δομή.

Αυτό που παρατηρείται είναι ότι τα άλατα που δημιουργήθηκαν αποτελούνται κυρίως από χλώριο και νάτριο πράγμα που σημαίνει ότι η φάση με το μεγαλύτερο ποσοστό που έχει δημιουργηθεί είναι το χλωριούχο νάτριο. Παρόλα τα συσσωματώματα διακρίνονται και μεγάλοι μονοκρύσταλλοι οι οποίοι σε μερικά σημεία διακρίνονται σε κύβους που είναι το κλασικό σύστημα κρυστάλλωσης του χλωριούχου νατρίου.

Η ανάλυση XRD έδειξε:



Εικόνα 3. 2θ XRD σε στερεά χλωριούχα άλατα.

Οι φάσεις του XRD είναι πλήρως κρυσταλλικές και σχεδόν κατά 98% NaCl. Διακρίνονται σε πολύ μικρό ποσοστό ένυδρα οξείδια του αλουμινίου που προέρχονται από το αλουμίνιο που υπήρχε στο διάλυμα. Στερεό AlCl₃ δεν αναμένεται να βρεθεί καθώς η ποσότητα που δημιουργείται είναι μικρή και ανιχνεύεται δύσκολα. Επίσης φαίνεται πως κατά την θέρμανση του στερεού σε θερμοκρασίες πάνω από τους 150 °C μέρος του ροφημένου χλωρίου χάνεται για αυτό τον λόγο το στερεό πρέπει να φυλάσσεται σε κλειστό δοχείο.

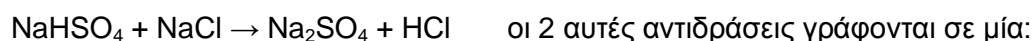
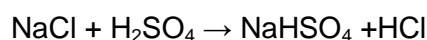
Το βάρος του στερεού είναι 220 g.

3.7 ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 6^η

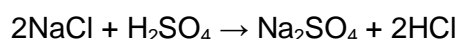
Στην 6^η διεργασία τα στερεά χλωριούχα άλατα που δημιουργήθηκαν θερμαίνονται στους 150-200 °C και κατόπιν διαλυτοποιούνται με πυκνό θειικό οξύ έτσι ώστε να γίνει αντικατάσταση των ιόντων χλωρίου με τις θειικές ρίζες. Αφού ολοκληρωθεί η παραπάνω ενέργεια τότε προσθέτουμε στο πυκνό διάλυμα το ίζημα που καταβύθιστηκε στην προηγούμενη διεργασία και προσθέτουμε ποσότητα Ca(OH)₂ για την καταβύθιση CaSO₄.

Το H₂SO₄ είναι ισχυρό διπρωτικό οξύ και λόγω του υψηλού σημείου ζέσεως εκτοπίζει από τα άλατα τους οξέα με χαμηλότερο σημείο ζέσεως όπως το HCl και το HNO₃. Οι χημικές ιδιότητες των διαλυμάτων H₂SO₄ εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωσή τους. Το αραιό θειικό οξύ είναι ασθενές οξειδωτικό μέσο ενώ το πυκνό θειικό είναι ισχυρό λόγω της ενέργειας που απορροφάται κατά την συμπύκνωση αυτού. Η οξειδωτική ισχύς είναι μεγαλύτερη εν θερμού πυκνού θειικού λόγω απώλειας του αερίου SO₂.

Οι αντιδράσεις αντικατάστασης είναι:



Τα στερεά που δημιουργήθηκαν από την προηγούμενη διεργασία έχουν βάρος 220 g και αποτελούνται κατά 95% από NaCl. Επειδή πρέπει να χρησιμοποιηθεί όσο το δυνατόν μικρότερη ποσότητα H₂SO₄ και το αλουμίνιο στα στερεά έχει πολύ μικρό ποσοστό τότε χρησιμοποιείται η στοιχειομετρική ποσότητα για την αντίδραση:



Το μοριακό βάρος του NaCl είναι 58,45 g/mol άρα τα mol του NaCl βρίσκονται από τον τύπο:

$$f=m/MB= 220/58.45= 3.763 \text{ mol NaCl}$$

από τα 3.763 mol NaCl αντιστοιχούνε στοιχειομετρικά σύμφωνα με την αντίδραση (1) σε 3.763/2 mol H₂SO₄= 1.88 mol H₂SO₄

Για να βρεθούν πόσα ml θειικού θα χρησιμοποιηθούν, τα 1.88 mol αντιστοιχούν σε $m=MB*f = 98* 1.88= 184 \text{ g}$

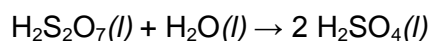
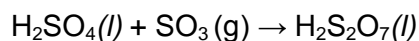
Από την πυκνότητα του πυκνού θειικού έχουμε ότι 1L= 1.84kg δηλ. $\rho=1.84\text{g/ml}$.

Άρα θα χρησιμοποιηθούν 100 ml πυκνού θειικού οξέος για την διαλυτοποίηση των χλωριούχων αλάτων. Πειραματικά βρέθηκε ότι χρειάζεται περίσσεια του θειικού οξέος 100%. Άρα η ποσότητα θειικού που θα χρησιμοποιηθεί είναι 200 ml. Ο λόγος που χρησιμοποιείται η συγκεκριμένη περίσσεια είναι πειραματικά καθαρά για να αποφεύγεται η δημιουργία στυπτηρίας η οποία στερεοποιείται επιφανειακά και δεν επιτρέπει την διαλυτοποίηση των χλωριούχων. Θεωρητικά η περίσσεια αντιδραστήριου επιτρέπει κινητικά την ενίσχυση των μηχανισμών αντικατάστασης.

Για την διαλυτοποίηση των χλωριούχων χρειάζεται να θερμαίνονται τα στερεά στους 150 με 200 °C και να πέφτουν με αργό ρυθμό στο δοχείο με το πυκνό H₂SO₄ όπου ταυτόχρονα εκλύεται αέριο υδροχλώριο το οποίο διαλυτοποιείται στο είδη υπάρχων διάλυμα των προηγούμενων αποστάξεων ή εναλλακτικά σε ένα απλό δοχείο με νερό.

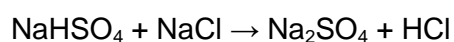
Εργαστηριακά το πυκνό θειικό οξύ θερμάνθηκε στους 160-170°C και διοχετεύτηκαν σε αυτό τα στερεά άλατα. Σε αυτήν την περίπτωση συμβαίνει έκλυση ατμών SO₂ λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Αν οι ατμοί SO₂ μετατραπούν από τον αέρα σε SO₃ σύμφωνα με την αντίδραση:

$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g}) : \Delta H = -197 \text{ kJ mol}^{-1}$ τότε κατά την είσοδο ατμών SO₃ στο νερό συμβαίνει μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση που δημιουργεί ατμούς και νέφος του οξέος και όχι υγρό θειικό οξύ. Για αυτό τον λόγο αντί να διαλυτοποιούνται οι ατμοί SO₃ στο νερό, διαλυτοποιούνται σε πυκνό θειικό οξύ 98% δημιουργώντας το oleum acid (ολεϊκό οξύ). Το ολεϊκό οξύ αντιδρά με το νερό και παράγει θειικό οξύ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



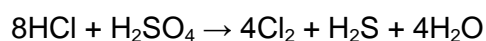
Για τους παραπάνω λόγους κατά την διεξαγωγή του πειράματος τα αέρια που δημιουργούνται είναι τα HCl(g) και SO₂(g). Το υγρό που αποδέχεται αυτά τα αέρια για να διαλυτοποιηθούν σε αυτό θα πρέπει να έχει και νερό για την διαλυτοποίηση του HCl αλλά και θειικό οξύ για την αποφυγή εκρηκτικής αντίδρασης. Επίσης η διαλυτότητα του υδροχλωρίου στο νερό είναι θεωρητικά άπειρη ενώ στο πυκνό θειικό μηδενική. Για αυτούς τους λόγους παρασκευάστηκε διάλυμα αραιού θειικού οξέος 4M ώστε να διαλυτοποιείται το υδροχλώριο σε αυτό και ταυτόχρονα να μην υπάρχει κίνδυνος έκρηξης.

Με αυτήν την μέθοδο σχεδόν όλο το χλώριο που εμπεριέχεται από την αρχή του κυκλώματος ανακτάται στο διάλυμα απόσταξης. Επίσης επειδή η αντίδραση:

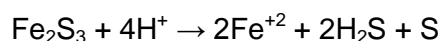
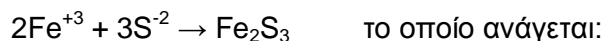


θέλει υψηλότερες θερμοκρασίες για να συμβεί και επειδή οι αποδόσεις των άλλων αντιδράσεων γίνονται κατά 90-95% τελικά υπάρχουν μικρές απώλειες σε χλώριο.

Δημιουργούνται πολλά προβλήματα κατά τη διαλυτοποίηση των αλάτων. Το κρίσιμο σημείο που πρέπει να προσεχτεί είναι η πλήρης εξάτμιση του υγρού από τα στερεά χλωριούχα και αυτό γιατί κατά την αντικατάσταση του Cl⁻ από τις SO₄²⁻ αν υπάρχει ακόμα διαλύτης έστω και σε μικρές ποσότητες τότε αυτό οδηγεί σε δημιουργία μεταλλικών σουλφιδίων και στην απελευθέρωση τοξικού αερίου H₂S. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει διότι γίνονται φαινόμενα αυτοοξειδωαναγωγής του θειικού οξέος με την παρουσία άλλου ισχυρού ανόργανου οξέος όπως το υδροχλωρικό οξύ. Η αντίδραση που συμβαίνει είναι:



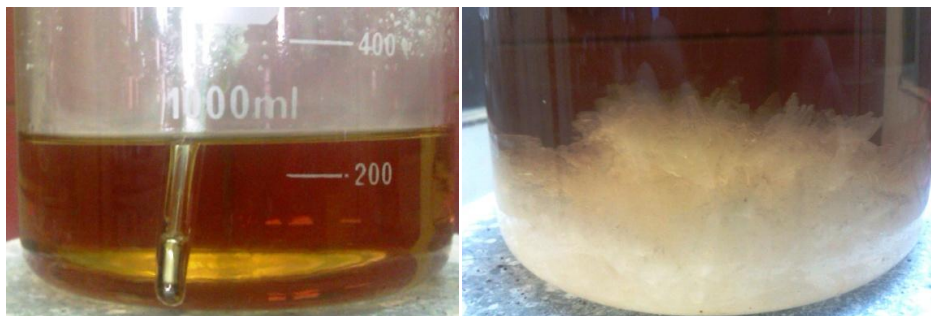
Το αέριο H₂S οδηγεί στην δημιουργία μαύρου ιζήματος εξαιτίας της ύπαρξης σιδήρου στα στερεά χλωριούχα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Το σύνηθες πρόβλημα είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις σε Fe, καθώς με την παρουσία υδροχλωρίου και θειικού δημιουργείται υδρόθειο το οποίο ενώνεται με τον σίδηρο δημιουργώντας Fe₂S κάνοντας το διάλυμα να μαυρίσει. Για την αντιμετώπισή του πρέπει να μειωθεί η συγκέντρωση του σιδήρου σε μερικά ppm πράγμα που συμβαίνει μόνο όταν γίνεται ολική καταβύθιση του σιδήρου στην 3^η διεργασία και επίσης κατά την καταβύθιση ασβεστίου στην 4^η διεργασία υπάρχει ρόφηση σιδήρου

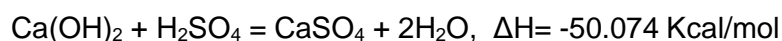
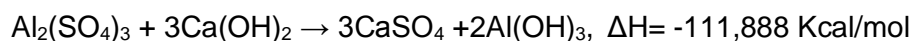
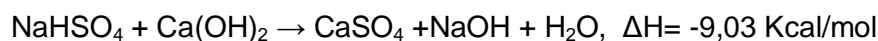
που κάνει το διάλυμα πιο φτωχό σε σίδηρο. Αν το πρόβλημα με τη συγκέντρωση του σιδήρου παραμείνει τότε θα πρέπει να γίνει διαλυτοποίηση του ιζήματος του σιδήρου και να επανακαταβυθιστεί.

Επίσης ένα πρόβλημα που δημιουργείται είναι ο σχηματισμός στυπτηρίας, διπλού άλατος από τα θειικά άλατα $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ τα οποία κατά την αργή ψύξη του διαλύματος δημιουργούν ένυδρους κρυστάλλους. Ο τρόπος αποφυγής της στυπτηρίας είναι με συνεχή θέρμανση και ανάδευση ώστε να επαναδιαλυθεί καθώς και μεγαλύτερη ποσότητα θειικού οξέος.



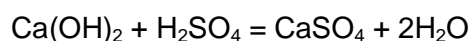
Εικόνα 3. 27 (αριστερά) μαύρισμα υγρού λόγω σιδήρου, (δεξιά) δημιουργία στυπτηρίας.

Από το διάλυμα των θειικών που λαμβάνεται προστίθεται το ίζημα της 4^{ης} διεργασίας και επιπλέον ποσότητα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με νερό. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



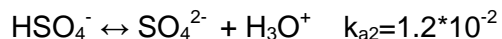
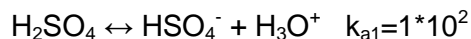
Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι ισχυρά εξώθερμες και αυτό το πλεονέκτημα μπορεί να αξιοποιηθεί σαν στάδιο παραγωγής ενέργειας στο κύκλωμα.

Η ποσότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου που θα χρησιμοποιηθεί βρίσκεται από την στοιχειομετρία της αντίδρασης δέσμευσης των θειικών ριζών από το ασβέστιο:

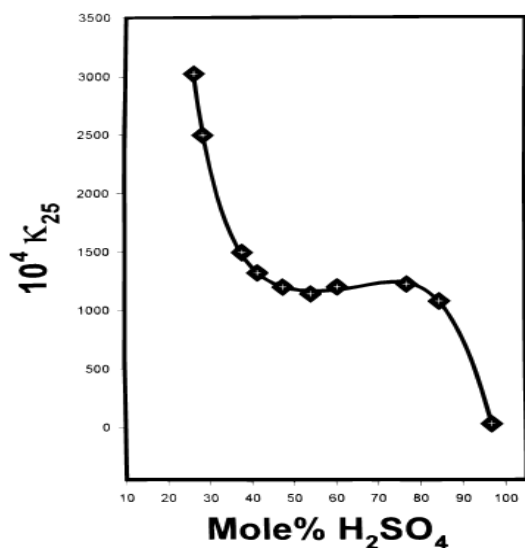


Για την παραπάνω αντίδραση έχουμε ότι τα mol του H_2SO_4 που χρησιμοποιήθηκαν είναι μαζί με την περίσσεια αντιδραστήριου 3.68 mol. Άρα τα mol του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που πρέπει να χρησιμοποιηθούν είναι 3.68. Από πειράματα που έγιναν βρέθηκε χρήσιμο

πρώτα να έχει γίνει πλήρης διάσταση του θειικού οξέος. Οι αντιδράσεις ιοντισμού γίνονται σε 2 φάσεις:

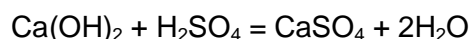


Κατά την εισαγωγή του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ προστίθεται αρχικά μια ποσότητα νερού έτσι ώστε να υπάρχει πλήρη διάσταση του οξέος. Η πλήρης διάσταση του οξέος συνεπάγεται την μέγιστη αγωγιμότητα που μπορεί να υπάρξει στο διάλυμα.



Εικόνα 3. 28 Διάγραμμα αγωγιμότητας H_2SO_4 .

Από το διάγραμμα αγωγιμότητας παρατηρείται ότι η μέγιστη αγωγιμότητα άρα και ο μέγιστος βαθμός ιοντισμού του θειικού οξέος είναι περίπου στα 30% mol H_2SO_4 . Προκειμένου να υπάρξει διάλυμα θειικού με ποσοστό 30% θα πρέπει να αραιωθεί με την κατάλληλη ποσότητα νερού ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη αγωγιμότητα. Στην προκειμένη περίπτωση στα 200 ml H_2SO_4 πέφτουν 500 ml νερού. Η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη. Ύστερα από την είσοδο του νερού πέφτει η κατάλληλη ποσότητα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μαζί με νερό τόσο όσο χρειάζεται για να αποκτήσει ο πυκνός πολφός μικρό ιξώδες προκειμένου να πέσει μέσα στο θειικό οξύ. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης:



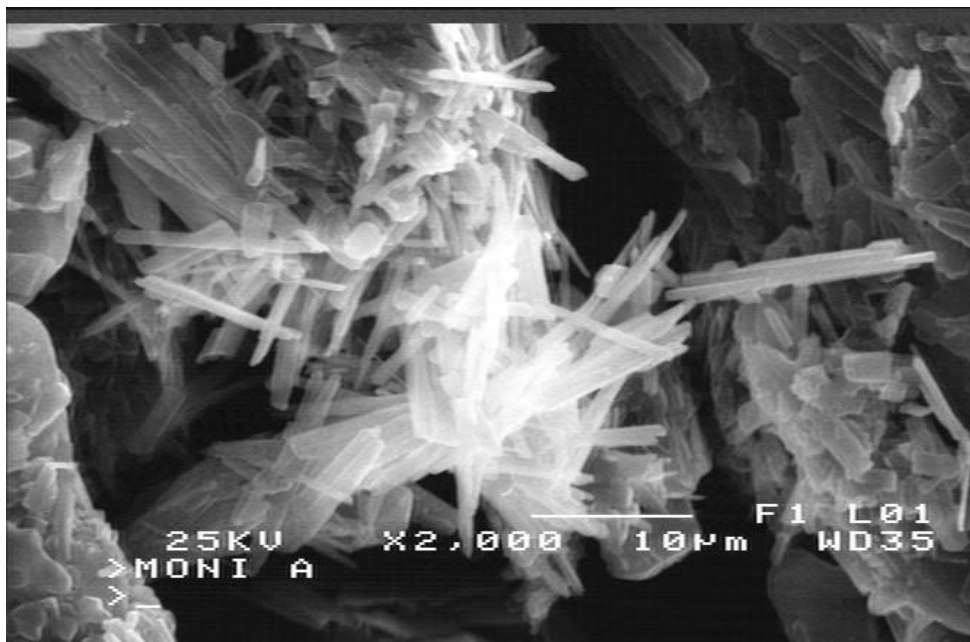
Θα χρησιμοποιηθούν 3.68 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ άρα $m=f \cdot MB = 3.68 \cdot 74 = 272$ g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ προκειμένου να δημιουργηθεί ένας πυκνός πολφός θα πέσει μαζί με 1000 ml νερού.

Από πειράματα που έγιναν χρησιμοποιήθηκε τόσο η στοιχειομετρική ποσότητα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ όσο και 10% περίσσεια αντιδραστηρίου προκειμένου να βρεθεί η συγκέντρωση των θεικών ριζών που απομένει στο διάλυμα μετά τη δέσμευσή τους από το ασβέστιο. Τα αποτελέσματα όσον αφορά τις εναπομείνουσες θεικές ρίζες στο διάλυμα μετά την καταβύθιση CaSO_4 μετρήθηκαν γύρω στα 1300 mg/L SO_4^{2-} και για την στοιχειομετρική ποσότητα υδροξειδίου του ασβεστίου και για την περίσσεια 10% αντιδραστηρίου. Συμπεραίνεται λοιπόν πως δεν χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί περίσσεια αντιδραστηρίου αλλά η στοιχειομετρική ποσότητα. Από τα 272 g που υπολογίστηκαν τα 13g προέρχονται από την 4^η διεργασία όπου καταβυθίζεται το υδροξείδιο του ασβεστίου.

Το ίζημα που δημιουργείται αποτελείται κυρίως από CaSO_4 . Στο πυκνό πολφό γίνεται διήθηση για διαχωρισμό υγρών - στερεών. Η διήθηση δεν διαρκεί πολύ και γίνεται γρήγορα για τον μεγαλύτερο όγκο υγρού αλλά υπάρχει μεγάλο πρόβλημα με το στερεό καθώς είναι υγροσκοπικό και εγκλωβίζει μεγάλη ποσότητα υγρού στο εσωτερικό του. Καθώς συνεχίζεται η διήθηση ο γύψος σκληραίνει περισσότερο και δεν είναι πλέον εύκολο να διηθηθεί. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να χάνεται σημαντική ποσότητα υγρού που λαμβάνεται από έκπλυση με αποσταγμένο νερό. Από την διήθηση λήφθηκε το στερεό και το τελικό διάλυμα για την μέθοδο Bayer. Η στερεά γύψος που λήφθηκε έχει βάρος 571 g ενώ τα 1700 ml υγρού έχουν 812 mg/L Al^{3+} , 105mg/L Ca^{2+} , 1300mg/L SO_4^{2-} , 0 mg/L Cl^- , 90000 mg/L Na^+ , 0 mg/L Fe.

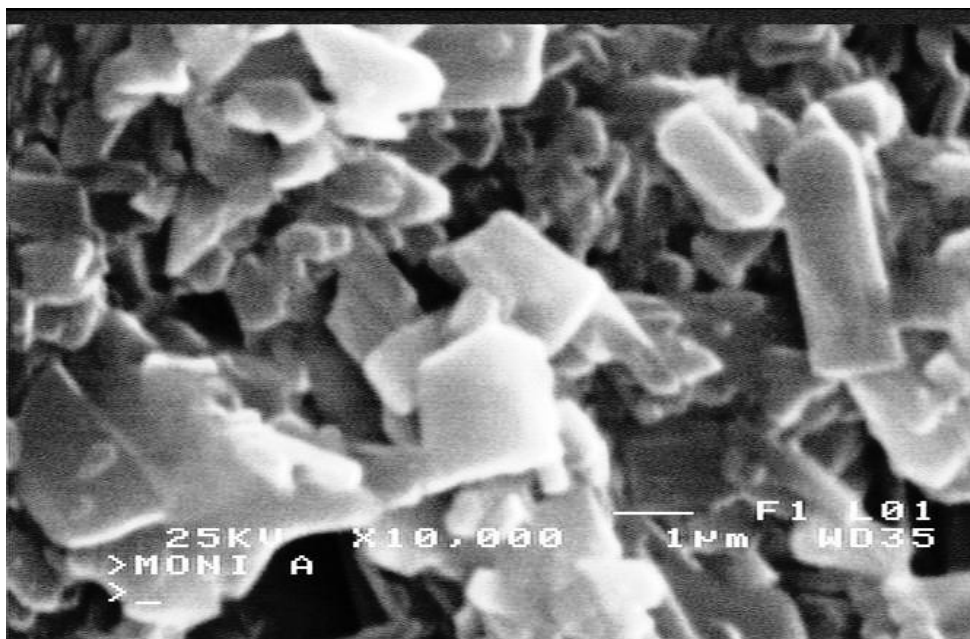
Η στερεά γύψος εξετάστηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο καθώς και με την τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ.

Η ανάλυση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του στερεού έδωσε τις εξής φωτογραφίες:



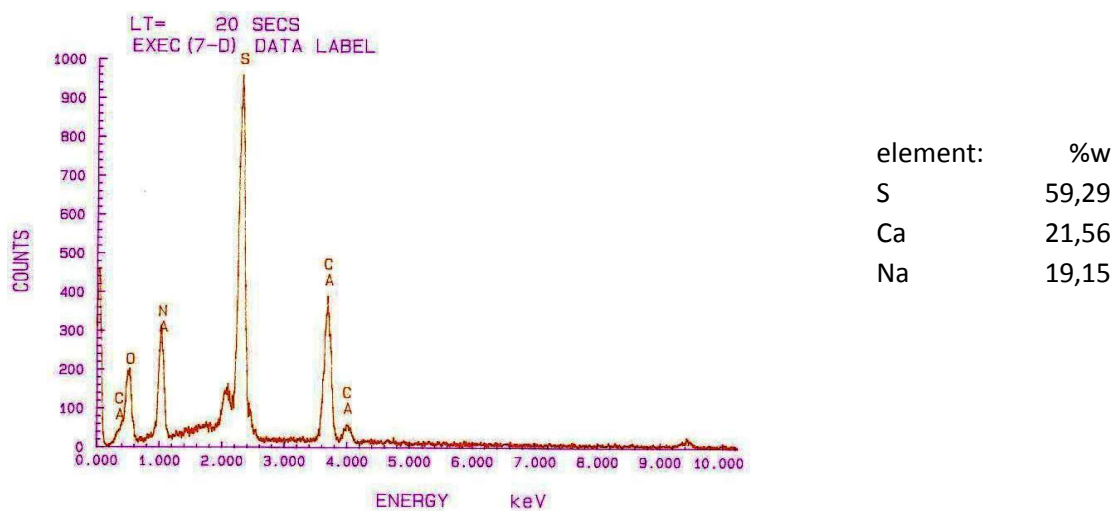
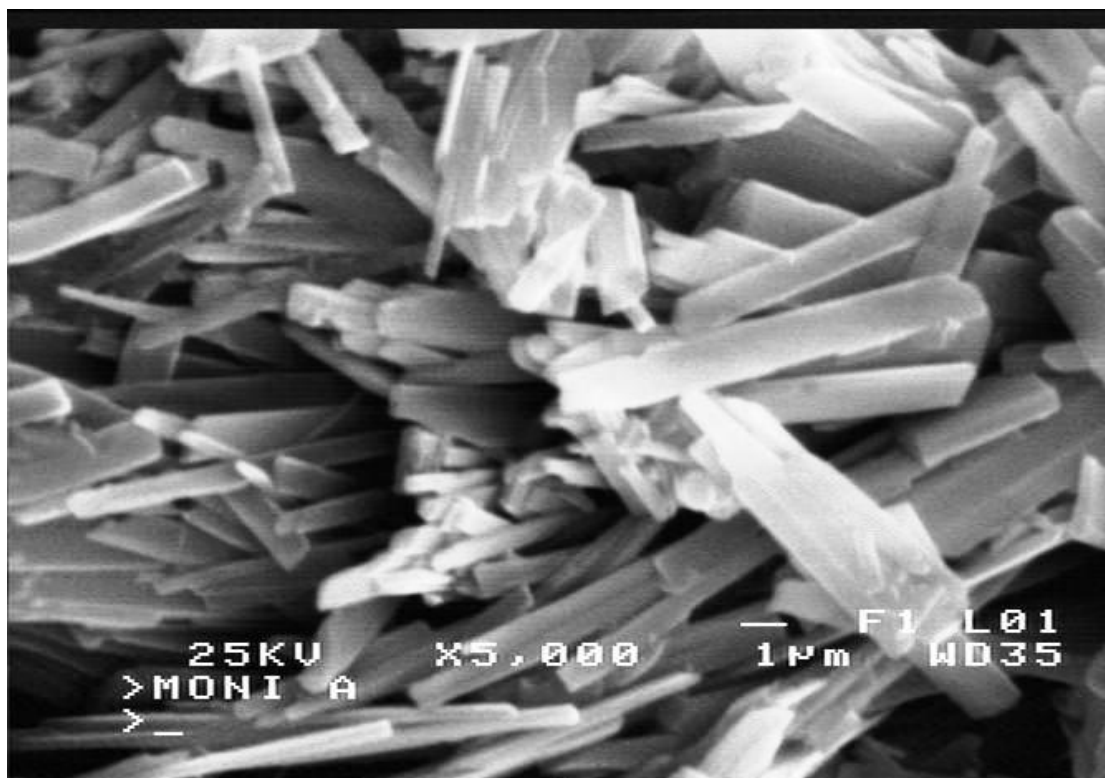
Εικόνα 3. 29 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στο ίζημα γύψου X2000.

Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στο ίζημα γύψου X10000.



Εικόνα 3. 30 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στο ίζημα γύψου X10000.

Παρατηρείται έντονη κρυσταλλικότητα με βελονοειδούς μορφής κρυστάλλους που παραπέμπουν σε γύψο καθώς και συσσωματώματα από πλακοειδούς κρυστάλλους με αρκετά ανομοιόμορφη γεωμετρία και μέγεθος κόκκου. Το μέγεθος των κρυστάλλων ποικίλει σε μήκος από 0,5μm, μέχρι και 10 μm.

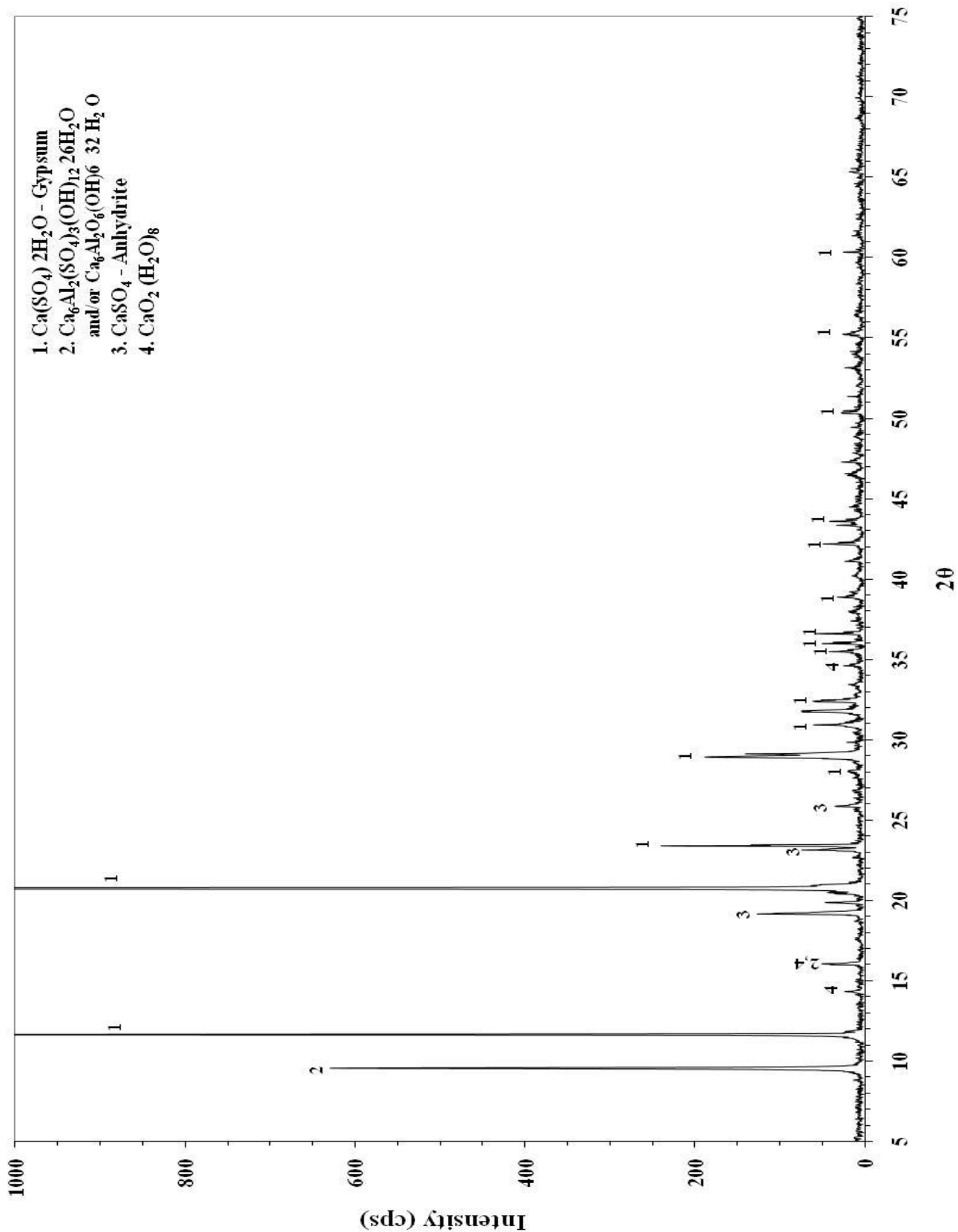


Εικόνα 3. 31 Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στο ίζημα γύψου X5000, χημική ανάλυση.

Από την γενική χημική ανάλυση παρατηρείται μεγάλο ποσοστό θείου και μεγάλο ποσοστό ασβεστίου και νατρίου. Το νάτριο προφανώς εγκλωβίζεται στο ίζημα και καταβυθίζεται μαζί με τον θειικό ασβέστιο με αποτέλεσμα να έχουμε απώλειες σε νάτριο στο διάλυμα.

Στο υγρό οι τελικές ανακτήσεις των ιόντων αλουμινίου και ασβεστίου είναι 95%Al , 0.031% Ca σύμφωνα και με την επιπλέον ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε.

Η ανάλυση του στερεού με XRD έδειξε:



Εικόνα 3. 32 XRD στο ίζημα CaSO_4

Παρατηρείται έντονη κρυσταλλικότητα και η κυριότερη φάση με το μεγαλύτερο

ποσοστό είναι αυτή του γύψου ενώ ανιχνεύτηκαν και φάσεις ανυδρίτη καθώς και ένυδρα οξειδία ασβεστίου. Αυτό που προβληματίζει είναι πως ανιχνεύεται και φάση μίγματος ένυδρων οξειδίων ασβεστίου- αργιλίου. Αυτή η φάση προέρχεται από το στερεό που δημιουργήθηκε κατά την 4^η διεργασία στην οποία είχαν δημιουργηθεί και εκεί μίγματα ένυδρων οξειδίων και προφανώς δεν διαλυτοποιήθηκαν προς θειικό ασβέστιο. Επίσης επειδή η αύξηση του pH είναι μεγάλη τότε υπάρχει περίπτωση συγκαταβύθισης του αλουμινίου μαζί με το ασβέστιο σαν μίγμα ένυδρων θειικών φάσεων. Οι παραπάνω φάσεις αποτελούν απόδειξη των απωλειών αλουμινίου στο τελευταίο διάλυμα και ο μόνος τρόπος αποφυγής είναι με κατάλληλη έκπλυση με απιονισμένο νερό.

Για την επιπλέον ποιοτική ανάλυση των στερεών δειγμάτων έγιναν στα δείγματα επιπλέον αναλύσεις με την τεχνική των ακτίνων Χ φθορισμού. Οι ακτίνες Χ φθορισμού δίνουν τις συγκεντρώσεις των στοιχείων που υπάρχουν σε ένα στερεό σε μορφή οξειδίων ή σε στοιχειακή μορφή αλλά δεν γίνεται να βγουν ποσοτικά αποτελέσματα από αυτήν την τεχνική. Ο λόγος είναι πως τα υπόλοιπα στοιχεία που απαρτίζουν την μέτρηση δεν έχουν γραφτεί και επιπλέον κάποια στοιχεία όπως το νάτριο και το τιτάνιο έχουν μικρά όρια μέτρησης με αποτέλεσμα όταν ξεπερνιούνται να μην εξάγονται αληθή στοιχεία. Επίσης προκειμένου να εξαχθούν ποσοτικά αποτελέσματα η τεχνική XRF πρέπει να συνδυαστεί με άλλες τεχνικές καθώς με μετρήσεις απωλειών πύρωσης του υλικού. Για αυτούς τους λόγους η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη ως ποιοτικός δείκτης ποσοτήτων των στοιχείων που απαρτίζουν το υλικό. Η ανάλυση αυτή έγινε σε όλα τα δείγματα και τα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω.

Πίνακας 3. 6 XRF των παραγόμενων στερεών του κυκλώματος ανακύκλωσης αλουμινίου.

1)XRF ερυθράς ιλύος:			2)XRF αδιάλυτων στερεών από την χώνευση:		
Element	30g	%concentration	Element	6.67g	%concentration
Na ₂ O		0,460	Na ₂ O		0,640
Al ₂ O ₃		12,480	Al ₂ O ₃		22,990
SiO ₂		6,316	SiO ₂		46,170
CaO		10,350	CaO		0,045
TiO ₂		>4.809	TiO ₂		>12.70
Fe ₂ O ₃		39,910	Fe ₂ O ₃		2,248
			Cl		0,305
3)XRF ιζημάτων σιδήρου:			4)XRF ιζηματος υδροξειδίου ασβεστίου:		
Element	28g	%concentration	Element	12.35g	%concentration
Na ₂ O		>20.78	Na ₂ O		>11.11
Al ₂ O ₃		1,312	MgO		1,875
SiO ₂		0,310	Al ₂ O ₃		17,120
CaO		0,270	CaO		36,530
TiO ₂		0,030	Fe ₂ O ₃		0,411
Fe ₂ O ₃		49,380	Cl		>6.560
Cl		4,090			
5)XRF στερεών χλωριούχων:			6)XRF ιζηματος γύψου:		
Element	220g	%concentration	Element	571g	%concentration
Na ₂ O		>50.61	Na ₂ O		>16.39
MgO		1,505	MgO		1,970
Al ₂ O ₃		3,490	Al ₂ O ₃		0,882
CaO		0,100	CaO		14,210
Fe ₂ O ₃		0,028	Fe ₂ O ₃		0,047
Cl		>18.67	Cl		0,030
			SO ₃		35,680

Τα αποτελέσματα που εξάγονται από τις αναλύσεις των ακτίνων Χ φθορισμού είναι πως αρχικά η ερυθρά ιλύς αποτελείται όπως έχει προαναφερθεί κατά κύριο λόγο από τα οξειδία που φαίνονται στην ανάλυση και τα αντίστοιχα ποσοστά τους. Το ενδιαφέρον είναι πως μετά από την χώνευση τα αδιάλυτα στερεά εμπλουτίζονται σε αλουμίνιο πυρίτιο και τιτάνιο ενώ ο σίδηρος έχει πολύ μικρό ποσοστό στο στερεό καθώς και το χλώριο. Οι τιμές που περιέχουν > ή < σημαίνει πως βρισκόμαστε έξω από τα όρια ανίχνευσης και δεν είναι σωστές αλλά μόνο προσεγγιστικές, όπως πχ. οι τιμές του ποσοστού τιτανίου πρέπει να βρεθούν με άλλη τεχνική. Παρόλα αυτά αποτελούν δείγμα πως το στερεό περιέχει σε κάποιο ποσοστό το αντίστοιχο στοιχείο. Επίσης αθροιστικά τα ποσοστά των μετρήσεων δεν είναι συνολικά 100% και αυτό συμβαίνει διότι δεν συμπεριλαμβάνονται στις τιμές οι μετρήσεις άλλων στοιχείων που

βρίσκονται σε πολύ μικρότερα ποσοστά καθώς και δεν συνυπολογίζονται η απώλειες πύρωσης σε κάθε στερεό.

Στην καταβύθιση σιδήρου τα μικρά ποσοστά ασβεστίου και αλουμινίου είναι ευνοϊκά για τις απώλειες που υπάρχουν ως προς αυτά τα ιόντα και όπως είναι φυσικό υπάρχει αυξημένο ποσοστό χλωρίου και το μεγαλύτερο ποσοστό είναι αυτό του οξειδίου του σιδήρου.

Το ίζημα του υδροξειδίου του ασβεστίου έχει σαν μεγαλύτερο ποσοστό όπως είναι φυσικό, το ασβέστιο αλλά παρατηρείται αυξημένο ποσοστό σε αλουμίνιο και σε νάτριο με χλώριο.

Η ανάλυση στα στερεά χλωριούχα δίνει ξεκάθαρα μεγάλα ποσοστά σε χλώριο-νάτριο και μικρό ποσοστό σε αλουμίνιο. Αυτό που ενδιαφέρει είναι ότι ο σίδηρος πρέπει σε αυτήν την φάση του κυκλώματος να είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα, όπως και συμβαίνει.

Η ανάλυση του τελικού προϊόντος (ιζήματος γύψου) φαίνεται πως έχει πολύ μικρό ποσοστό αλουμινίου πράγμα που εξυπηρετεί αφού δεν πρέπει να υπάρχουν απώλειες σε αλουμίνιο. Το νάτριο παρόλα αυτά φαίνεται σε αυξημένα ποσοστά στα στερεά. Τα κυρίαρχα ποσοστά είναι οι θειικές ρίζες και το ασβέστιο.

Όσον αφορά τις ανακτήσεις των ιόντων στα διαλύματα που δημιουργούνται τότε με διαδοχικές μετρήσεις που έγιναν σε κάθε στάδιο του κυκλώματος με ατομική απορρόφηση βγαίνουν οι παρακάτω μετρήσεις των Fe, Al, Na, Ca, Cl σε mg/L και από αυτές τις μετρήσεις υπολογίζονται και οι αντίστοιχες ανακτήσεις των μετάλλων σε κάθε διεργασία.

Όσον αφορά τον ολικό Fe στα διαλύματα οι μετρήσεις που έγιναν είναι οι εξής:

Πίνακας 3. 7 Μετρήσεις ιόντων σιδήρου.

		Fe max	μετρήσεις Fe	Fe σε g
ερυθρά ιλύς:	30g			max=8.7822g
διεργασία 1-2:	1230ml	7140mg/L	6650mg/L	8.1795g
διεργασία 3:	2460ml	σε ίχνη	77.5mg/L	0.19g
διεργασία 4:	900ml	σε ίχνη	3.5mg/L	0.00315g
διεργασία 5:	220g	σε ίχνη	σε ίχνη	σε ίχνη
Διεργασία 6:	1700ml	σε ίχνη	0	0

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι από την χώνευση (διεργασία 1) γίνεται ανάκτηση του σιδήρου σε ποσοστό 93% και από την καταβύθιση ιζήματος σιδήρου (διεργασία 2) περνάει το 2.3% του προηγούμενου σιδήρου στο διάλυμα. Μετά την καταβύθιση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ο σίδηρος στο διάλυμα βρίσκεται σε λίγα ppm, ενώ στην καταβύθιση γύψου δεν ανιχνεύεται καθόλου στο τελικό διάλυμα. Σχεδόν το 98% του συνολικού Fe στο διάλυμα δεσμεύεται από την διεργασία καταβύθισης σιδήρου.

Οι μετρήσεις ιόντων αλουμινίου στο διάλυμα έδειξαν τα εξής αποτελέσματα:

Πίνακας 3. 8 Μετρήσεις ιόντων αλουμινίου.

		Al max	Μετρήσεις Al	Al σε g
ερυθρά ιλύς:	30g			max=2.626g
διεργασία 1-2:	1230ml	2135mg/L	1605mg/L	1.974g
διεργασία 3:	2460ml	802mg/L	592mg/L	1.456g
διεργασία 4:	900ml	1062mg/L	242.6mg/L	0.2184g
διεργασία 5:	220g		0.2184g	
Διεργασία 6:	1700ml	856mg/L	812mg/L	1.3804g

Παρατηρείται ότι από την χώνευση ερυθράς ιλύος (διεργασία 1) ανακτάται το 75% του αλουμινίου. Επίσης από την καταβύθιση σιδήρου (διεργασία 2) περνάει στο διάλυμα το 73.7% των ιόντων αλουμινίου που σημαίνει ότι υπάρχουν απώλειες σε αλουμίνιο πάνω στο ίζημα του σιδήρου. Το αξιοπερίεργο είναι πως κατά την καταβύθιση ασβεστίου (διεργασία 3) το αλουμίνιο που συνεχίζει και περνάει στο διάλυμα είναι μόνο το 15.21% που σημαίνει ότι σημαντική ποσότητα αλουμινίου βρίσκεται στο ίζημα του $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Όπως προαναφέραμε η ποσότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου ξαναδιαλύεται στην τελική διεργασία με αποτέλεσμα να γίνεται μια ανάκτηση αλουμινίου της τάξης του 95%. Η συνολική ανάκτηση αλουμινίου από το σύνολο των διεργασιών στο κύκλωμα με πρώτη ύλη την ερυθρά ιλύ, είναι 50% και αυτό διότι σημαντικές ποσότητες αλουμινίου χάνονται κατά τις διεργασίες χώνευσης ερυθράς ιλύος και καταβύθισης ιζήματος σιδήρου, ενώ η συνολική ανάκτηση από την διεργασία 2 μέχρι το τέλος διεργασιών είναι της τάξης του 95%. Αυτόματα το πρόβλημα απωλειών του αλουμινίου εντοπίζεται στην διαδικασία της χώνευσης και της καταβύθισης ιζήματος σιδήρου.

Οι αντίστοιχες μετρήσεις ιόντων ασβεστίου στο διάλυμα έδειξαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Πίνακας 3. 9 Μετρήσεις ιόντων ασβεστίου.

		Ca max	Μετρήσεις Ca	Ca σε g
ερυθρά ιλύς:	30g			max=2.402g
διεργασία 1-2:	1230ml	1952.96mg/L	1900mg/L	2.337g
διεργασία 3:	2460ml	950mg/L	890mg/L	2.1894g
διεργασία 4:	900ml	ίχνη	ίχνη	ίχνη
διεργασία 5:	220g		0g	
Διεργασία 6:	1700ml		105mg/L	0.1785g

Παρατηρείται ότι από την χώνευση η ανάκτηση ασβεστίου είναι 97.3% με αποτέλεσμα μικρή ποσότητα ασβεστίου να παραμένει στα αδιάλυτα στερεά. Επίσης από την καταβύθιση σιδήρου περνάει στο διάλυμα το 93.6% ασβεστίου δηλαδή είναι πολύ μικρή η ποσότητα ασβεστίου που δεσμεύεται στο ίζημα σιδήρου. Οι μετρήσεις από την καταβύθιση του ασβεστίου έδειξαν ότι στο διάλυμα που περνάει η ποσότητα ασβεστίου είναι μηδενική. Δηλαδή σχεδόν όλη η ποσότητα ασβεστίου δεσμεύεται από το ίζημα. Στην τελευταία διεργασία η προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και η καταβύθιση CaSO_4 έχει σαν αποτέλεσμα το τελικό διάλυμα να έχει μικρή ποσότητα ιόντων ασβεστίου. Στην ουσία από τα 571g γύψου που συλλέγονται περνά μόνο το 0.031% του ασβεστίου στο διάλυμα.

Οι μετρήσεις σε απώλειες νατρίου στηρίχτηκαν στους όγκους αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στις διεργασίες καθώς και στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο τελικό διάλυμα. Σε όλη την διάρκεια της διαδικασίας προστίθενται:

- 1230ml NaOH -4M
- 300 ml NaOH -4M
- 5ml NaOH -25M

Από τα παραπάνω συνολικά μπαίνουν στο κύκλωμα 250g NaOH δηλαδή 144g Na. Στην 5^η διεργασία το σύνολο των στερεών αποτελείται κατά 98% από NaCl και το βάρος του είναι 220g δηλαδή 80 g Na. Αυτό σημαίνει ότι περίπου το 60% του νατρίου περνάει στα στερεά άλατα και το υπόλοιπο αποτελεί απώλειες λιγότερες στο ίζημα σιδήρου και περισσότερες στο ίζημα ασβεστίου. Στην τελική διεργασία καταβύθισης

γύψου περνάει στο διάλυμα μόνο το 76.5% του νατρίου από τα στερεά χλωριούχα. Στο διάλυμα της τελικής διεργασίας με ξεπλύματα, το νάτριο μετρήθηκε 143g. Αυτό σημαίνει ότι οι συνολικές απώλειες σε νάτριο είναι 0,69% σε όλο το κύκλωμα. Είναι λογικό η απώλειες αυτές να επικεντρώνονται στο ίζημα σιδήρου.

Τα στερεά στο σύνολο τους συμπεριφέρονται ως εξής:

Πίνακας 3. 10 Στερεά των διεργασιών.

ερυθρά ιλύς:	30g	
διεργασία 1:	6.67g	αδιάλυτα στερεά
διεργασία 2:	28g	ίζημα σιδήρου
διεργασία 3:	13g	ίζημα ασβεστίου
διεργασία 4:	220g	χλωριούχα άλατα
διεργασία 5:	-	
διεργασία 6:	571g	γύψος

Στο τέλος των διεργασιών τα τελικά προϊόντα είναι τα 571g γύψου και 1700ml διαλύματος για τη μέθοδο Bayer. Το μέγεθος είναι συγκριτικά πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με την ποσότητα ερυθράς ιλύος που χρησιμοποιείται και αυτό αποτελεί πρόβλημα για το σύνολο των διεργασιών. Η προσπάθεια μείωσης αυτών των ποσοτήτων και η λήψη καθαρότερων ενδιάμεσων στερεών ιζημάτων αποσκοπεί στην μείωση των τελικών προϊόντων και καθιστά το κύκλωμα περισσότερο εφαρμόσιμο βιομηχανικά σε μία ενδεχόμενη μεγέθυνση κλίμακας των διεργασιών.

ΚΕΦ.4 ΠΙΛΟΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΓΡΑΜΜΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

Η ανάπτυξη πιλοτικής γραμμής έγινε με γνώμονα την παρατήρηση των διεργασιών σε συνθήκες εργαστηρίου και πάνω σε αυτές βασίσθηκε ο σχεδιασμός με ειδικά μηχανήματα και συσκευές για την σωστή αντιγραφή των συνθηκών που χρησιμοποιούνται σε κάθε διεργασία. Η πιλοτική αυτή γραμμή είναι μια προσπάθεια λειτουργίας του κυκλώματος ώστε οι διεργασίες που το απαρτίζουν να γίνονται άμεσα η μία μετά την άλλη και η ροή του κυκλώματος να μην διακόπτεται αλλά να συνεχίζεται μέχρι τέλους. Επίσης αναπτύχθηκαν μεμονωμένα για κάθε διεργασία οι συνθήκες και ο τρόπος ελέγχου των συνθηκών αυτών προκειμένου να κρατηθούν σταθερές παράμετροι για την έκβαση αποτελεσμάτων.

Οι παράμετροι που ενδιαφέρουν άμεσα σε κάθε διεργασία είναι:

- Θέρμανση
- ταχύτητα ανάδευσης
- pH
- χρόνος διεργασιών

Η πιλοτική γραμμή παραγωγής αναφέρεται μόνο στο κεντρικό κύκλωμα της ερυθράς ιλύος και δέχεται σαν ροή εισόδου σκόνη ερυθράς ιλύος και παράγεται σαν προϊόν διάλυμα αργιλικού νατρίου. Τα υλικά που θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν στην πιλοτική γραμμή πρέπει να αποτελούνται είτε από γυαλί τύπου Pyrex είτε από τεφλόν. Το τεφλόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αυτούσιο είτε ως επενδυμένο σε χάλυβα.

Στην παρούσα πιλοτική γραμμή χρησιμοποιήθηκε γυαλί και τεφλόν σε επένδυση σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής. Ο λόγος που χρησιμοποιούνται αυτά τα υλικά είναι διότι δεν διαβρώνονται από τα όξινα αντιδραστήρια και αντέχουν στις συνθήκες που επικρατούν σε κάθε διεργασία. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μεταλλικά κομμάτια όπου είναι απαραίτητο αλλά θα ήταν καλύτερο να αποφεύγονται καθώς η επαφή μεταλλικών κομματιών με τα αντίστοιχα υαλικά που χρησιμοποιούνται μπορεί να αποβεί καταστροφική για τον εξοπλισμό. Σε περίπτωση διαβρωτικού περιβάλλοντος αλλά χαμηλών θερμοκρασιών μπορεί να χρησιμοποιηθεί άλλο είδος πλαστικού αντί του τεφλόν όπως πολυαιθυλένιο που είναι τις ίδιες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες αλλά είναι οικονομικότερο του τεφλόν για θερμοκρασίες κάτω των 50⁰ C.

4.1 Εξοπλισμός πιλοτικής γραμμής

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται κυρίως από:

- Βάση της κατασκευής
- Θερμομανδύες
- Αναδευτήρες
- Ειδικά δοχεία Pyrex
- Αποστακτήρες
- Φίλτρα
- Σωληνώσεις
- Αντλίες

Βάση της κατασκευής:

Η βάση της κατασκευής έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει πλεονέκτημα μεταφοράς από την μία διεργασία στην άλλη με βαρυτικό τρόπο. Αυτό σημαίνει πως η πρώτη διεργασία πρέπει να βρίσκεται σε υψηλότερο επίπεδο από την επόμενη ώστε οι πολφοί που δημιουργούνται να πέφτουν από το ένα δοχείο στο άλλο, λόγω βαρύτητας χωρίς την εφαρμογή πίεσης από κάποια αντλία. Το σύνολο των διεργασιών προκειμένου να παραχθεί το κατάλληλο υλικό είναι έξι στον αριθμό. Η βάση της κατασκευής σύμφωνα με αυτές τις έξι διεργασίες θα έπρεπε να γίνει σε στυλ βάσης με ράφια στα οποία διαχωρίζονται οι διεργασίες. Στο πρώτο πάνω ράφι θα είναι η πρώτη διεργασία ενώ στο τελευταίο θα λαμβάνεται το τελικό προϊόν. Με αυτόν τον τρόπο δυστυχώς θα έπρεπε το ύψος της πιλοτικής γραμμής να είναι περίπου 5 μέτρα πράγμα που δεν μπορεί εύκολα να κατασκευαστεί καθώς η διεργασίες δεν είναι αυτοματοποιημένες ακόμη, και θα πρέπει να γίνονται παρεμβάσεις χειροκίνητες. Επίσης σε περίπτωση ατυχήματος καλό είναι οι διεργασίες της κατασκευής να βρίσκονται όσο γίνεται χαμηλότερα και όχι σε ψηλό σημείο. Αυτό που έγινε με την κατασκευή ήταν να την χωρίσουμε σε δύο επιμέρους τμήματα όπου το κάθε τμήμα θα φέρει από 3 διεργασίες ξεχωριστά. Έτσι το ύψος της κατασκευής δεν χρειάζεται να είναι στα 5-6 μέτρα αλλά στα μισά από αυτά. Η μεταφορά του πολφού από το ένα τμήμα της κατασκευής στο άλλο θα γίνεται με την βοήθεια αντλίας. Επιπλέον τα επίπεδα στα οποία γίνονται οι διεργασίες θα πρέπει να απέχουν τόση απόσταση μεταξύ τους ώστε να μπορούν στον χώρο ανάμεσα να υπάρχουν τα φίλτρα για διαχωρισμό υγρών και στερεών. Ο χώρος αυτός καθορίζεται από τις διαστάσεις που έχει η κάθε διάταξη στην επιμέρους διεργασία.



Εικόνα 4. 1 Άποψη πιλοτικής γραμμής αξιοποίησης ερυθράς ιλύος.

Η κατασκευή αποτελείται από τετράγωνα πλαίσια τα οποία ενώνονται με ειδικά κατασκευασμένες κολώνες. Η σιδηροκατασκευή αυτή αποτελεί τον σκελετό στον οποίο μπαίνουν πάνω του ειδικές ξύλινες πλάκες στις ίδιες διαστάσεις με τα τετράγωνα πλαίσια δημιουργώντας έτσι το επίπεδο για την κάθε διεργασία. Στην πρώτη από αυτές τις δύο κατασκευές τοποθετήθηκαν ειδικά stand προκειμένου να ενσωματωθεί ο εξοπλισμός αλλά φάνηκε πιο χρήσιμο να τοποθετηθούν ειδικές σιδερόβεργες στην άκρη του κάθε πλαισίου ώστε να γίνει εκεί η εγκατάσταση εξοπλισμού χωρίς τα stand. Τα ξύλινα τετράγωνα που βρίσκονται σε κάθε πλαίσιο έχουν ειδικές τρύπες για την επικοινωνία των δοχείων μεταξύ των επιπέδων. Τα επίπεδα που διακρίνονται στην κατασκευή αποτελούν από μία διεργασία και σε ορισμένα επίπεδα βρίσκονται ταυτόχρονα και η διεργασία και ο διαχωρισμός υγρών, στερεών με ειδικά φίλτρα.

Ειδικά δοχεία Pyrex:

Τα ειδικά δοχεία από Pyrex είναι αυτά που στεγάζουν τα υγρά και τους πικνούς πολφούς που δημιουργούνται κατά την ευρεσιτεχνία. Αποτελούν το σημαντικότερο εξοπλισμό της κάθε διεργασίας και η κάθε διάταξη που βρίσκεται στο επίπεδο της κατασκευής δέχεται από ένα τέτοιο δοχείο.

Τα δοχεία αποτελούνται από διάφορα μέρη και εξαρτήματα που ενώνονται μεταξύ τους είτε με ειδικούς συνδετήρες είτε με σύνδεση με ειδικά βύσματα ονομαστικής διαμέτρου 29/32. Τα γυάλινα μέρη των δοχείων αποτελούνται από 3 μέρη, τον κυρίως κορμό που είναι στρογγυλό δοχείο χωρητικότητας 1 και 2 L με ειδική βάση απορροής των υγρών, την αντίστοιχη βαλβίδα απορροής και την αντίστοιχη κεφαλή του δοχείου που αποτελείται από 3-5 λαιμούς βυσμάτων.

Το εσμίρισμα των βυσμάτων είναι 29/32 ή 19/24, διάμετρος σε χιλιοστά του κάτω και πάνω μέρους αντίστοιχα του βύσματος. Η ένωση των λαιμών με το κυρίως δοχείο γίνεται με ειδικούς συνδετήρες που έχουν ενδιάμεσα τις φλάντζες για στεγανοποίηση. Επίσης η σύνδεση της βαλβίδας γίνεται με παρόμοιο τρόπο στο κάτω μέρος του δοχείου. Οι φλάντζες είναι απαραίτητες προκειμένου να υπάρχει στεγανοποίηση και για να μην έρχονται σε επαφή μεταξύ τους τα γυαλικά.



Εικόνα 4. 2 Ειδικά δοχεία pyrex με 5 λαιμούς και ειδικό clip σύνδεσης.

Οι λαιμοί με τα ειδικά βύσματα και οι βαλβίδες στο κάτω μέρος των δοχείων επιλέχθηκαν με το κριτήριο ότι θα λειτουργούν σαν σημεία εισόδου και εξόδου της αντίστοιχης διεργασίας. Οι 5 λαιμοί επιλέχθηκαν με κριτήριο ότι χρειάζονται όσο περισσότερα σημεία εισόδου γίνεται σε κάθε διεργασία καθώς οι συνθήκες που πρέπει να εφαρμοστούν και να μετρηθούν αντίστοιχα, αυτό απαιτούν.

Τα υπόλοιπα δοχεία που χρησιμοποιούνται αποτελούν μέρος του εξοπλισμού που ενώνονται με τους αντίστοιχούς λαιμούς των δοχείων των διεργασιών. Είναι κρίσιμο στο γυάλινα δοχεία και ειδικά στα σημεία ενώσεων τους, όπως βύσματα κλπ., να χρησιμοποιείται βαζελίνη προκειμένου να γίνονται οι ενώσεις στεγανές και κυρίως να μην κολλήσουν τα υαλικά μεταξύ τους καθώς κάτι τέτοιο αποδεικνύεται καταστροφικό.

Αποστακτήρες:

Οι αποστακτήρες είναι απλοί και λειτουργούν με κυκλοφορία νερού για να επιτευχθεί η ψύξη των ατμών. Το μήκος του στελέχους ψύξης ποικίλει από 20 cm στα 50cm ανάλογα με την ψύξη που χρειάζεται να γίνει. Το σύστημα στις περισσότερες διεργασίες είναι κλειστό. Σε κάποιες αποστάξεις πρέπει να είναι ανοιχτό για αποφυγή υπερπίεσης λόγω των ατμών. Επίσης οι αποστακτήρες καταλήγουν σε ειδικά δοχεία που χρησιμοποιούνται στην διάταξη απόσταξης ως δέκτες του υγρού που συμπυκνώνεται και δημιουργείται. Γενικότερα όσο μεγαλύτερο το μήκος του αποστακτήρα τόσο καλύτερη η ψύξη του θερμού αερίου.

Θερμομανδύες – αναδευτήρες:

Οι θερμομανδύες χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να θερμαίνουν τα δοχεία από Pyrex. Η λέξη μανδύας αναφέρεται στο ότι αγκαλιάζει το δοχείο και δημιουργεί ομοιόμορφη θέρμανση με ειδικές αντιστάσεις. Η θερμοκρασία του θερμομανδύα φτάνει μέχρι τους 450 °C, έχει ισχύ 350W και είναι καλυμμένη με θήκη από αλουμίνιο. Λειτουργεί σε συνδυασμό με έναν ηλεκτρονικό ελεγκτή θερμοκρασίας, αναλογικό ή ψηφιακό, που δέχεται σήμα από κατάλληλο θερμοστοιχείο. Τα θερμοστοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνται το ένα από ανοξειδωτο χάλυβα και το άλλο από χάλυβα με επικάλυψη από τεφλόν για αντοχή σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Οι θερμομανδύες επιλέχθηκαν έτσι ώστε να ταιριάζουν όσο γίνεται καλύτερα στην διάμετρο των δοχείων και να έχουν ειδικό άνοιγμα στην βάση τους ώστε να μπορεί η ειδική απορροή του δοχείου να περνάει μέσα από τον θερμομανδύα.

Οι μηχανικοί αναδευτήρες (overhead stirrer) διαλέχθηκαν με κριτήριο την ανάδευση σε συγκεκριμένο όγκο υγρού το οποίο παρόλο τον πυκνό πολφό που δημιουργείται δε δημιουργεί προβλήματα στην δύναμη της ανάδευσης. Δεν χρειάστηκαν δηλαδή αναδευτήρες με μεγάλη δύναμη ροπής για πολύ ιξώδη υγρά. Αυτό που χρειάστηκε είναι μηχανικοί αναδευτήρες υψηλής ταχύτητας με όριο ανάδευσης τα 10-20 λίτρα σε εύρος ιξώδους 1- 10000 mPas . Τα στελέχη ανάδευσης αποτελούνται από σχήμα ανεστραμμένου T και είναι επικαλυμμένα με Teflon για αντίσταση σε διαβρωτικό περιβάλλον όπως αυτό της χώνευσης. Η διάμετρος της προπέλας είναι αρκετά μεγάλη σε σύγκριση με την διάμετρο του δοχείου με αποτέλεσμα να έρχεται σχεδόν σε επαφή με τα τοιχώματα του δοχείου. Αυτό έπρεπε να συμβεί διότι ο πολφός που δημιουργείται κάθετα στα τοιχώματα του δοχείου και χρειάζεται να παρασυρθεί ώστε να πέσει στον πάτο, προκειμένου να μην χαθεί υλικό.

Για την ελαχιστοποίηση των αναταράξεων στο δοχείο από την ανάδευση χρησιμοποιούνται οδηγί ώστε να ενσωματώνεται άμεσα ο αναδευτήρας με το δοχείο και να ευθυγραμμίζεται με αυτό είτε σε ευθεία είτε από πλάγια μέσα από τους αντίστοιχους λαιμούς των δοχείων. Η ταχύτητα ανάδευσης μπορεί να φτάσει και τις 3000 rpm αλλά μια καλή ταχύτητα για έντονη ανάδευση δεν χρειάζεται να ξεπεράσει τις 1000 rpm, ειδικά με τόσο μεγάλη προπέλα ανάδευσης. Η ελάχιστη ανάδευση που γίνεται από το μηχάνημα είναι στις 200 rpm και χρησιμοποιείται για μέτρια ανάδευση. Γενικότερα οι προδιαγραφές των μηχανικών αναδευτήρων που χρησιμοποιήθηκαν είναι του μοντέλου HS-30D:

Πίνακας 4, 1 Προδιαγραφές μηχανικών αναδευτήρων. Επιλογή HS-30D.

Specification		
Model	HS-30D	HS-100D
Stirring Capacity (H ₂ O)	Max. 10 Lit.	Max. 20Lit.
Maximum Viscosity (mPas)	10,000	50,000
Motor Rating (Input / Output)	83 / 75 W (1/10 hp)	130 / 120 W (1/6 hp)
Maximum Torque (Ncm)	85	145
Max. Shaft Diameter (mm)	10	
Speed Range (rpm)	200 ~ 3,000	
Motor	Direct Driven Motor	
Controller	Digital Feedback Controller with Jog Shuttle Switch (Turn + Push)	
Display	Digital LCD Display (Timer, RPM and Power bar-graph)	
Operating Environment	Ambient Temp. Range (°C)	0 ~ 40
	Max. Permissible Humidity (%)	80
Safety Device	Over Load & Heat Protector for motor	
Dimension (w×d×h mm)	90×145×180	
Weight (kg)	4.5	5.3
Others	Smooth Start and Change of the Stirring Speed for stable running Storage Function (RPM, Timer)	
Power Supply*	AC 230V, 50/60Hz	

• Other Specifications are available upon customer's request.

Είναι σαφές ότι εφόσον η λειτουργία με μέγιστο όγκο υγρού είναι τα 2-2,5 L και με χαμηλό ιξώδες, τότε οι προδιαγραφές αυτές ικανοποιούν τις απαιτήσεις των διεργασιών.

Φίλτρα:

Τα φίλτρα αποτελούνται από πλαστικούς κάδους με καπάκια που στο εσωτερικό τους φέρουν τα αντίστοιχα φίλτρα με ειδικές προδιαγραφές για την κάθε διεργασία. Τα φίλτρα τοποθετούνται ανάμεσα στις διεργασίες για διαχωρισμό υγρών-στερεών και μεταξύ διεργασίας και φίλτρου παρεμβάλλεται περισταλτική αντλία. Λόγο του είδους του φίλτρου και της πυκνότητας των στερεών τυλίγονται γύρω από το φίλτρο ειδικά διηθητικά χαρτιά προκειμένου να κρατηθούν τα στερεά πάνω στο χαρτί και στην συνέχεια γίνεται το φιλτράρισμα στο υγρό που περνάει το πρώτο στρώμα διήθησης. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται ανάκτηση του στερεού μέσα από το διηθητικό χαρτί και οι κύκλοι ξεπλυμάτων γίνονται πιο εύκολα. Σε περίπτωση που δεν παρεμβληθεί διηθητικό χαρτί τότε τα φίλτρα θα πληρωθούν από τα στερεά και θα αχρηστευτούν. Οι προδιαγραφές των φίλτρων είναι:

Θερμοκρασία λειτουργίας	5- 45 °C
Μέγιστη πίεση λειτουργίας	6,2 bar για υγρά



Εικόνα 4. 3 Φίλτρο διάταξης.

Αντλίες-Σωληνώσεις:

Οι αντλίες χρησιμοποιούνται μαζί με τα φίλτρα προκειμένου να δημιουργήσουν υπερπίεση στα φίλτρα για να γίνει ο διαχωρισμός υγρών – στερεών. Επίσης χρησιμοποιούνται για την μετακίνηση των υγρών από την μια διεργασία στην άλλη όπου χρειάζεται. Επιλέχτηκε η περισταλτική αντλία διότι παρεμβάλλεται στη συνδεσμολογία και δημιουργεί πίεση μεταξύ δοχείου και φίλτρου. Επίσης λόγω του διαβρωτικού περιβάλλοντος με την περισταλτική αντλία δεν έχουμε προβλήματα

διάβρωσης καθώς τα υγρά δεν έρχονται σε επαφή με τα μηχανικά μέρη της αντλίας. Αντί της περισταλτικής αντλίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και διαφραγματική αντλία η οποία είναι επικαλυμμένη με Teflon για αντοχή στην διάβρωση.

Η συνδεσμολογία των δοχείων-φίλτρων-δοχείων προκειμένου να υπάρχει ροή και να δημιουργηθεί κύκλωμα, γίνεται με ειδικά σωληνάκια σιλικόνης ή πολυαιθυλενίου ή τεφλόν. Τα σωληνάκια αυτά δημιουργούν τα ρεύματα εισόδου και τα ρεύματα εξόδου της κάθε διεργασίας και των φίλτρων. Η συνδεσμολογία τους με τα δοχεία έγινε με ειδικούς συνδέσμους ενώ με τα φίλτρα πρέπει να μπουν ειδικά ρακόρ για να γίνει η σύνδεση. Τα σωληνάκια αυτά πρέπει να αντέχουν σε πιέσεις άνω των 8 bar καθώς η αντοχή τους σε κάθε σημείο που χρησιμοποιείται αντλία αποτελεί ασφάλεια ως προς τον χρήστη.

Σύμφωνα με τα παραπάνω οι διεργασίες πρέπει να έχουν συγκεκριμένες τιμές συνθηκών και συγκεκριμένες τιμές όγκου του υγρού, μάζας των στερεών και συγκεκριμένα μεγέθη τελικών προϊόντων. Για αυτόν τον λόγο αναπτύχθηκε το σενάριο που χρειάζεται η κάθε διεργασία προκειμένου να λειτουργήσει σωστά και οι συνθήκες που επικρατούν σε κάθε μία από αυτές να διατηρηθούν όσο το δυνατόν καλύτερα. Αυτά τα σενάρια πηγάζουν από τον συνδυασμό των εργαστηριακών μετρήσεων με τα αποτελέσματα που βγάζουν, καθώς και με την αρχική ποσότητα ερυθράς ιλύος που θέλουμε να επεξεργαστούμε

4.2 Σενάρια Διεργασιών:

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 1^Η

Στην πρώτη διεργασία έχουμε σαν μονάδες εισόδου θερμό νερό στους 80°C και ερυθρά ιλύ βάρους 30g. Η πρώτη διεργασία βρίσκεται στην κορυφή της πιλοτικής γραμμής και αποτελείται μόνο από ένα δοχείο και έναν αναδευτήρα. Καθώς εισέρχονται το νερό με την ερυθρά ιλύ το μόνο που μένει να γίνει είναι ανάδευση για μία ώρα έτσι ώστε ο πυκνός πολφός να έχει σταδιακά ψυχθεί από τους 80°C στους περίπου 30°C. Η ανάδευση είναι ισχυρή στις 1000 rpm και το στέλεχος ανάδευσης είναι από ανοξείδωτο χάλυβα καθώς ο πυκνός πολφός ερυθράς ιλύος δεν αποτελεί διαβρωτικό περιβάλλον για να χρησιμοποιηθεί τεφλόν.



Στοιχεία εισόδου:

- 162ml H₂O σε T=80°C
- 30g ερυθράς ιλύος

Στοιχεία διεργασίας:

- 1 ώρα ανάδευσης (1000rpm)

Στοιχεία εξόδου:

- Πυκνός πολφός στους T=30°C

Εικόνα 4. 4 Διεργασία

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 2^Η

Η 2^η διεργασία είναι αυτή της χώνευσης της ερυθράς ιλύος με πυκνό υδροχλωρικό οξύ και το δοχείο με το πυκνό HCl βρίσκεται ακριβώς από κάτω από το δοχείο της πρώτης διεργασίας. Τα 258ml πυκνού HCl είναι ήδη μέσα στο δοχείο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και δέχονται τον πυκνό πολφό ερυθράς ιλύος. Σε αυτήν την περίπτωση χρειάζονται για τη διεργασία θερμομανδύας, ανάδευση με στέλεχος ανάδευσης επικαλυμμένο με Teflon και απόσταξη.



Εικόνα 4. 5 Διεργασία 2^η .

Στοιχεία εισόδου:

- Πυκνός πολφός ερυθράς ιλύος (30g +162ml H₂O)
- 258 ml πυκνού HCl

Στοιχεία διεργασίας:

- Θέρμανση στους 110⁰C τουλάχιστον
- Ανάδευση στις 800-1000 rpm
- Απόσταξη με αποστακτήρα ψύξης ατμού
- Χώνευση διάρκειας 3 ωρών

Στοιχεία εξόδου:

- Πυκνός πολφός χλωριούχων και αδιάλυτων στερεών (420ml+ 6.5 g στερεά)

Κατά το τέλος της διεργασίας προσθέτουμε τα αποστάγματα ξανά στο δοχείο χώνευσης.

Φίλτρο 1^ο :

Ο πολφός πέφτει από το δοχείο μέσω περισταλτικής αντλίας στο φίλτρο το οποίο υπάρχει κάτω από το δοχείο χώνευσης και γίνεται διαχωρισμός υγρών στερεών και ακολουθούν και τα εκπλύματα των αδιάλυτων από την χώνευση στερεών. Ο συνολικός όγκος του υγρού από την χώνευση και τα εκπλύματα του φίλτρου είναι 1230 ml.

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 3^Η

Στην 3^η διεργασία γίνεται καταβύθιση σιδήρου από το διάλυμα χλωριούχων. Για να γίνει η καταβύθιση προστίθεται διάλυμα NaOH 4M σε αναλογία υγρών περίπου $V_{\text{NaOH}}/V_{\text{Cl}}=1.05$. Σε αυτήν την διεργασία χρειάζεται να υπάρχει μέτρια ανάδευση και ακριβής μέτρηση του pH. Ο αναδευτήρας είναι επικαλυμμένος με Teflon και χρησιμοποιείται ειδικό πεχάμετρο με ηλεκτρόδιο για την μέτρηση pH και θερμοκρασίας. Θέρμανση δεν υπάρχει γιατί η αντίδραση είναι εξώθερμη φτάνοντας τους 60 °C.

Στο δοχείο που λαμβάνει χώρα η διεργασία πρώτα πέφτει το διάλυμα των χλωριούχων και μετά από ειδικό δοχείο πέφτει το διάλυμα NaOH 4M. Ένα μέρος του διαλύματος εξουδετέρωσης μπορεί να αναμιχθεί με το διάλυμα χλωριούχων πολύ γρήγορα αλλά κατά την άνοδο του pH πρέπει το διάλυμα εξουδετέρωσης να πέφτει με αργό ρυθμό, στάγδην λόγω της ραγδαίας μεταβολής του pH. Η διοχέτευση του αντιδραστήριου γίνεται από ειδικό δοχείο που ενσωματώνεται στους λαιμούς των ειδικών rytex και η όλη διαδικασία γίνεται χειροκίνητα.

Στοιχεία εισόδου:

- 1230 ml υγρού χώνευσης, ξεπλυμάτων
- ~1230-1300 ml υγρού NaOH-4M

Στοιχεία διεργασίας:

- Ανάδευση στις 200-400 rpm
- Μέτρηση pH=2.5 για T=60 °C
- Παραμονή του πολφού στο δοχείο για 30-45 min

Στοιχεία εξόδου:

- Πυκνός πολφός ιζήματος σιδήρου ~30g και διαλύματος χλωριούχων στα ~2460ml



Εικόνα 4. 6 Διεργασία 3^η.

Φίλτρο 2^ο :

Ο πολφός πέφτει από το δοχείο σε ειδική διάταξη φίλτρου μέσω περισταλτικής αντλίας που βρίσκεται δίπλα από το δοχείο της διεργασίας και γίνεται διαχωρισμός υγρών – στερεών. Λόγω της δυσκολίας φιλτραρίσματος του ιζήματος χρειάζεται υψηλή πίεση στα 3-4 bar. Τα εκπλύματα δεν θα γίνουν ακόμα παρά μόνο το 1^ο από τα 3 συνολικά που είναι έκπλυμα του ιζήματος με 150 ml H₂O. Τα υπόλοιπα εκπλύματα θα διοχετευτούν αργότερα στην επόμενη διεργασία και όχι άμεσα. Ο συνολικός όγκος υγρού με το ένα έκπλυμα του φίλτρου πρέπει να είναι 2600ml.

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 4^η :

Στην 4^η διεργασία γίνεται καταβύθιση Ca(OH)₂ με εξάτμιση και πύκνωση του 70% του ποσοστού του διαλύματος χλωριούχων και κατόπιν προστίθενται τα υπόλοιπα ξεπλύματα από την 3^η διεργασία που έχουν μέσα τους NaOH 2M και μερικά ml από κορεσμένο NaOH. Σε αυτήν την διεργασία υπάρχει θέρμανση με ειδικά γκαζάκια. Ο λόγος που χρησιμοποιούνται γκαζάκια είναι διότι υπήρξε λάθος υπολογισμού

κατάλληλου θερμομανδύα για το δοχείο της διεργασίας με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προσαρμοστεί ο θερμομανδύας στο δοχείο και επιπλέον δεν παράγεται από την εταιρία σε αντίστοιχες διαστάσεις. Αυτό μας οδήγησε σε μια λύση της τελευταίας στιγμής να χρησιμοποιηθούν γκαζάκια για την θέρμανση του δοχείου. Η θερμοκρασία για το αζεοτροπικό σημείο του υγρού δεν χρειάζεται να ξεπεράσει τους 110°C και οι ατμοί που δημιουργούνται ψύχονται από αποστακτήρα και πέφτουν σε δοχείο συλλογής υγρού. Ανάδευση δεν χρειάζεται και η τιμή του pH είναι περίπου 12.

Στοιχεία εισόδου:

- 2750 ml από την 3^η διεργασία
- 300 ml από τα εκπλύματα του φίλτρου διαλύματος NaOH 2M
- 5-10 ml κορεσμένου διαλύματος NaOH

Στοιχεία διεργασίας:

- Θέρμανση με γκαζάκια για την εξάτμιση 70 % του αρχικού όγκου
- Μετά την πύκνωση ρίχνουμε τα εκπλύματα της 3^{ης} διεργασίας
- Απόσταξη και συλλογή του υγρού με αποστακτήρες ψύξης νερού

Στοιχεία εξόδου:

- Πολφός ιζήματος Ca(OH)₂ 13 g και διαλύματος χλωριούχων 900 ml



Εικόνα 4. 7 Διεργασία 4^η.

Φίλτρο 3^ο :

Στο 3^ο φίλτρο γίνεται διαχωρισμός υγρών στερεών χωρίς εκπλύματα. Το φίλτρο βρίσκεται κάτω από το δοχείο της 4^{ης} διεργασίας και η ανάκτηση του στερεού πρέπει να είναι εύκολη καθώς θα ξαναχρησιμοποιηθεί στην 6^η εργασία. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παρούσα φάση ηθμός Buchner και να γίνει η διήθηση βαρυτικά χωρίς αντλία για την δημιουργία πίεσης. Ο όγκος του υγρού που διέρχεται είναι περίπου 900 ml.

ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ 5^η – 6^η :

Στην 5^η διεργασία γίνεται θέρμανση για εξάτμιση όλου του όγκου του διαλύματος των χλωριούχων, συλλογή των ατμών με απόσταξη και ταυτόχρονη ξήρανση των στερεών στους 150-200°C. Κατόπιν στην 6^η διεργασία ρίχνεται πυκνό θειικό οξύ στα θερμά στερεά χλωριούχα που έχουν δημιουργηθεί για την διαλυτοποίησή τους. Αφού διαλυθούν ρίχνεται σε αυτά πυκνός πολφός από Ca(OH)₂ καθώς και το στερεό ίζημα που καταβυθίστηκε στην 4^η διεργασία. Στην 6^η διεργασία χρειάζεται ανάδευση αλλά όχι θέρμανση καθώς οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι εξώθερμες. Επίσης λόγω έκλυσης αέριου υδροχλωρίου πρέπει να υπάρχει κλειστό σύστημα απόσταξης στο οποίο ψύχεται ο ατμός και διαλυτοποιείται μέσα σε νερό απόσταξης.

Συνοψίζοντας η 5^η και 6^η διεργασία γίνονται στο ίδιο δοχείο. Έχουμε θέρμανση του δοχείου με θερμομανδύα, κλειστό σύστημα απόσταξης με ψύξη από νερό, ειδικά δοχεία για να πέσουν τα κατάλληλα αντιδραστήρια στο pyrex και η ανάδευση μπορεί να γίνει με υάλινο αναδευτήρα χειρωνακτικά.

Στοιχεία εισόδου:

- 900 ml διαλύματος χλωριούχων
- 200 ml πυκνού H₂SO₄
- 1000 ml + 272gCa(OH)₂

Στοιχεία διεργασίας:

- Θέρμανση τουλάχιστον μέχρι τους 200°C
- Απόσταξη με αποστακτήρες ψύξης με νερό
- Δημιουργία στερεών χλωριούχων
- Διαλυτοποίηση των στερεών με παραγωγή αέριου HCl
- Ανάκτηση θερμότητας λόγω εξώθερμων αντιδράσεων
- Ανάδευση για την διάλυση της στυπτηρίας

Στοιχεία εξόδου:

- Πυκνός πολφός αποτελούμενος από ίζημα CaSO₄ και διάλυμα αργιλικού νατρίου



Εικόνα 4. 8 Διεργασίες 5^η -6^η .

Φίλτρο 4^ο :

Στο 4^ο φίλτρο που βρίσκεται κάτω από το δοχείο γίνεται ο τελευταίος διαχωρισμός του κυκλώματος διεργασιών και τα τελικά προϊόντα είναι στερεό CaSO₄ και το διάλυμα που ανακυκλώνεται στην μέθοδο Bayer. Ο διαχωρισμός μπορεί να γίνει με βαρυτικό τρόπο χρησιμοποιώντας ηθμός Buchner για δημιουργία κενού βρύσης (30mm Hg) και να καταλήγει το υγρό σε ειδικό δοχείο. Ο όγκος του υγρού είναι 1700 ml και τα στερεά είναι 570g.

Είναι φανερό πως σε αυτό το σενάριο στηρίζεται όλη η πιλοτική γραμμή. Το πλεονέκτημα είναι πως μπορεί να δεχθεί αρκετές παραλλαγές όσον αφορά τον εξοπλισμό που θα επιλεγεί καθώς και αλλαγές στον τρόπο διαχείρισης των πολφών. Δηλαδή το κύκλωμα δεν μπορεί να πηγαίνει σε όλα τα σημεία του με ροή μόνο λόγο βαρύτητας. Ο έλεγχος ροής γίνεται είτε με αντλίες είτε με κυκλοφορητές είτε ελεύθερα βαρυτικά.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποθέματα και με το γεγονός ότι δημιουργούνται ημερησίως 2 τόνοι ερυθράς ιλύος από την δραστηριότητα μεταλλουργίας αλουμινίου στην Ελλάδα τότε σε μια ενδεχόμενη ολική αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος ως προς τα συστατικά της θα παράγονται ημερησίως.

Πίνακας 4, 2 Παραγωγή οξειδίων από την πλήρη αξιοποίηση ερυθρά ιλύος.

	%w			
Fe ₂ O ₃	41.82	παράγεται	836.4	kg/ημέρα
Al ₂ O ₃	16.54	παράγεται	330.8	kg/ημέρα
TiO ₂	9.58	παράγεται	191.6	kg/ημέρα
CaO	11.21	παράγεται	224.2	kg/ημέρα
Na ₂ O	3.29	παράγεται	65.8	kg/ημέρα
SiO ₂	7.53	παράγεται	150.6	kg/ημέρα

ΚΕΦ.5 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΓΡΑΜΜΗΣ. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ

Η αξιοποίηση ερυθράς ιλύος με χημικό τρόπο αποτελεί τον πλέον αποτελεσματικό τρόπο ανάκτησης των συστατικών της σε σίδηρο, αλουμίνιο, τιτάνιο, νάτριο, πυρίτιο και ασβέστιο. Στην ουσία συνδυάζει τις αρχές της υδρομεταλλουργίας με την μηχανική διεργασιών. Στον κλάδο υδρομεταλλουργίας συμβαίνουν φαινόμενα εκχύλισης και καταβύθισης με τα στερεά προϊόντα να αποτελούνται από μεγάλης καθαρότητας συστατικά. Οι ανακτήσεις των μετάλλων είναι ικανοποιητικές αλλά η χρονική διάρκεια των επιμέρους διεργασιών μπορεί και πρέπει να ελαχιστοποιηθεί. Οι χρόνοι διεργασιών μπορούν να επιταχυνθούν είτε με ειδικές μελέτες που αποσκοπούν στην χρήση καταλυτών για την διεργασία χώνευσης, είτε με την συνολικότερη έρευνα μείωσης των μεγεθών των αντιδραστηρίων για αύξηση του χρόνου των εξατμίσεων των διαλυμάτων και τελικά του συνόλου της διεργασίας.

Οι σημαντικότεροι στόχοι που πρέπει να ερευνηθούν είναι οι μεγαλύτερες ανακτήσεις σε γρηγορότερο χρονικό διάστημα καθώς και η μείωση του όγκου των αντιδραστηρίων. Προκειμένου να επιτευχθούν αυτοί οι στόχοι, η έρευνα πρέπει να επικεντρωθεί στις τρεις πρώτες διεργασίες καθώς οι υπόλοιπες ακολουθούν σε αντιστοιχία με τα μεγέθη των αρχικών.

Γενικότερα μια βιομηχανικά εφαρμόσιμη αξιοποίηση ερυθράς ιλύος πρέπει να πληροί τις εξής παραμέτρους:

1. Αξιοποίηση όλων των μεταλλικών συστατικών της ερυθράς ιλύος.
2. Χρήση φτηνών και απλών αντιδραστηρίων.
3. Μηδενικά κατάλοιπα.

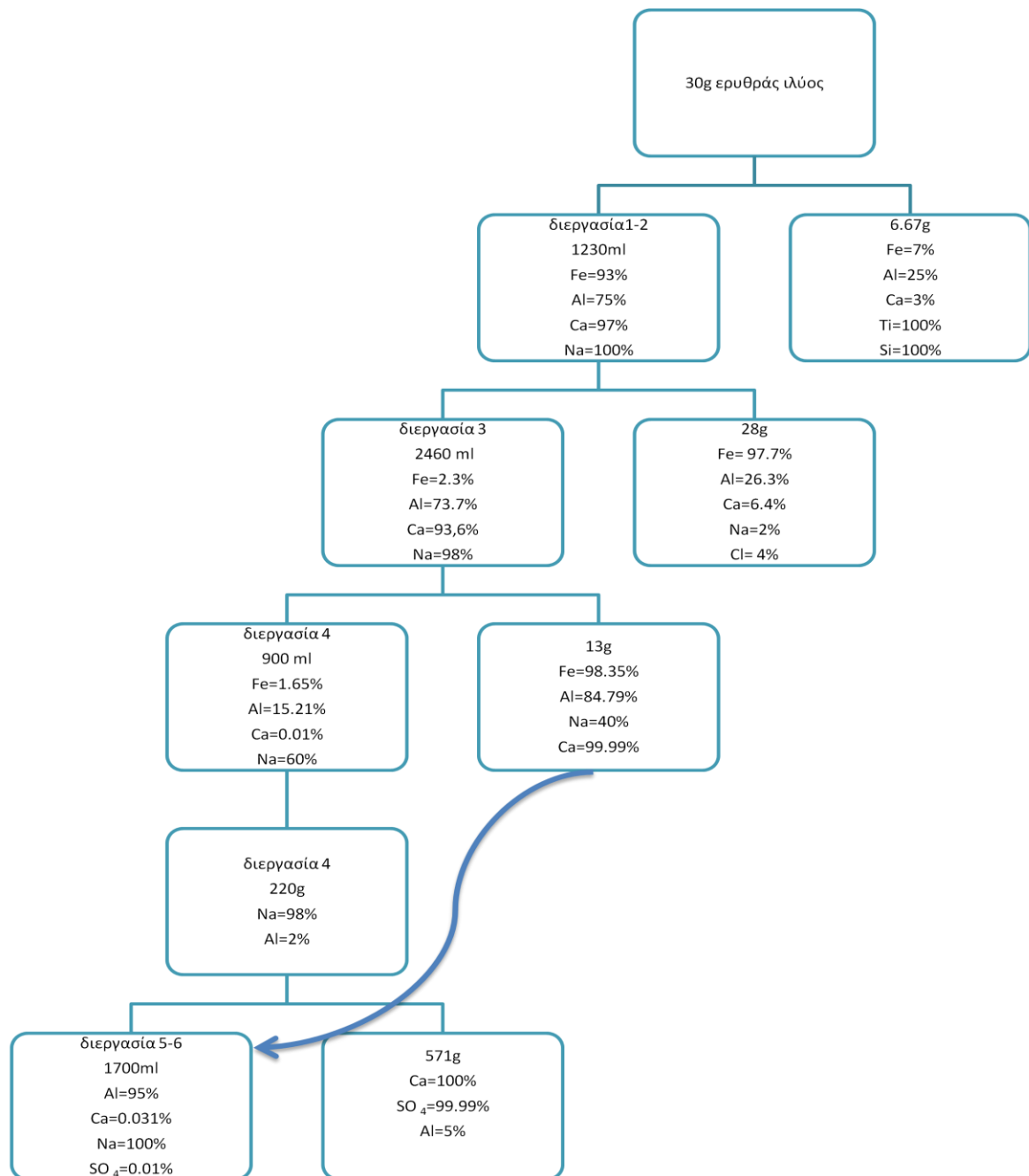
Ο βαθμός προσέγγισης της ευρεσιτεχνίας είναι άριστος για τους πρώτους 2 παράγοντες καθώς τα προϊόντα της αξιοποιούνται πλήρως και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι τα κλασικά βιομηχανικά διαλύματα οξέων. Τα σημεία που πλεονεκτεί η ευρεσιτεχνία είναι πως τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται ανακτώνται πλήρως ενώ αυτά που δεν μπορούν να ανακτηθούν χρησιμοποιούνται σε άλλες εφαρμογές ως προϊόντα της μεθόδου. Επίσης ένα από τα πλεονεκτήματα των διεργασιών είναι και το ενδεχόμενο παραγωγής ενέργειας στην τελευταία διεργασία, που μπορεί να προσφέρει στην μείωση της κατανάλωσης ενέργειας του συνολικού κυκλώματος.

Από τα πλεονεκτήματα που συμβάλλουν στην εφαρμογή της ευρεσιτεχνίας σε πιλοτική γραμμή είναι πως το σύνολο των διεργασιών, και κυριότερα οι διαχωρισμοί

υγρών με στερεών γίνονται πιο αποτελεσματικά σε μεγαλύτερη κλίμακα. Αυτό συμβαίνει για τον λόγο πως έτοιμες μηχανικές διατάξεις για πιλοτικές γραμμές μεγάλης κλίμακας είναι πολύ πιο αποτελεσματικές από τις εργαστηριακές και μικρής κλίμακας πιλοτικές γραμμές. Παράδειγμα αποτελεί η φιλτρόπρεσσα η οποία είναι μια διάταξη διήθησης που χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανίες και είναι η πιο αποτελεσματική για τον βιομηχανικό διαχωρισμό υγρών και στερεών καθώς και σε κύκλους εκπλυμάτων σε σχέση με την εργαστηριακή διήθηση. Γενικότερα είναι ευκολότερο να βρεθεί εξοπλισμός που πραγματοποιεί τις κλασικές διεργασίες όπως διήθηση, ανάδευση και θέρμανση, αν ο εξοπλισμός αυτός αναφέρεται σε αντίστοιχη κλίμακα μερικών δεκάδων κιλών ερυθράς ιλύος.

Το μέγεθος του όγκου αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη προϊόντων από 30g ερυθράς ιλύος είναι αρκετά μεγαλύτερος από την μάζα της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται. Όπως φαίνεται από τα πειράματα στα 30g ερυθράς ιλύος παράγονται 571g γύψου. Δηλαδή παράγεται 19 φορές παραπάνω υλικό από την πρώτη ύλη. Αυτό συνεπάγεται πως σε περίπτωση αύξησης της κλίμακας της πιλοτικής γραμμής θα παράγονται τεράστιες ποσότητες γύψου η οποίες αν δεν μπορούν να απορροφηθούν από τηντσιμεντοβιομηχανία ή από κάποιο κλάδο εφαρμογών τότε το πρόβλημα παραγωγής καταλοίπων δεν λύνεται, απλά μεταφέρεται σε διαφορετικό υλικό. Προκειμένου να αντιμετωπισθεί αυτό το θέμα θα πρέπει είτε να γίνουν οι αντιδράσεις σε στοιχειομετρικές ποσότητες με αποτέλεσμα να παράγεται από την διεργασία όσο γίνεται μικρότερη ποσότητα γύψου, είτε να γίνει αλλαγή των αντιδραστηρίων ακόμα και αλλαγή των διεργασιών.

Θέτοντας ως σταθερές τα βάρη και τους αντίστοιχους όγκους των διεργασιών για 30g ερυθράς ιλύος τότε μια καθετοποίηση παραγωγής παράγει τα παρακάτω μεγέθη:



Εικόνα 5. 1 Ανακτήσεις μετάλλων ανά διεργασία στα υγρά και στα στερεά.

Τα ποσοστά ανακτήσεων που υπολογίστηκαν σε κάθε διεργασία αφορούν την % ανάκτηση από την αμέσως προηγούμενη διεργασία και μόνο, και δεν αναφέρεται στο συνολικό ισοζύγιο μάζας των συστατικών ερυθράς ιλύος. Δηλαδή το παραπάνω διάγραμμα δείχνει προς τον δρόμο των μεγαλύτερων ανακτήσεων σε ιόντα αλλά δεν δίνει καμία πληροφορία για την ποσότητα των μετάλλων σε κάθε διεργασία. Οι ποσότητες μπορεί να είναι πολύ μικρές ή πολύ μεγάλες σε κάθε διεργασία, οι ποσοστιαίες ανακτήσεις όμως δίνουν απάντηση στο πως συμπεριφέρονται τα ιόντα στο συνολικό κύκλωμα. Αυτό που παρατηρείται ξεκάθαρα είναι πως όσον αφορά το

αλουμίνιο οι μεγαλύτερες απώλειες όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι στην διεργασία χώνευσης και καταβύθισης σιδήρου. Προκειμένου να αυξηθεί η συνολική ανάκτηση του αλουμινίου θα πρέπει να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες σε αυτά τα στάδια του κυκλώματος διεργασιών. Επίσης το τελικό υγρό για να μπορεί να επιστραφεί στην μέθοδο Bayer πρέπει να έχει τουλάχιστον 300-400mg/L θειικές ρίζες SO_4^{2-} . Η καταβύθιση γύψου αφήνει υπόλειμμα 1300 mg/L SO_4^{2-} αλλά αυτή η συγκέντρωση δεν ενοχλεί καθώς μαζί με τον γύψο χρησιμοποιείται μια ελάχιστη ποσότητα υδροξειδίου του βαρίου για την δέσμευση αυτών.

Όσον αφορά την πιλοτική γραμμή μπορεί κάλλιστα να λειτουργήσει σε οποιοδήποτε κύκλωμα χρειάζεται για συγκεκριμένους όγκους και ακόμη και σε περίπτωση αλλαγών των διεργασιών αφού οι βασικές παράμετροι ανάδευσης, θέρμανσης και διήθησης χρησιμοποιούνται σε κάθε σενάριο διεργασιών που μπορεί να σχεδιαστεί.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Fathi habashi, "Handbook of extractive metallurgy", volume II, Willey-VCH (1997).
2. U.S geological survey, Resto, Virginia, "MINERAL COMMODITY SUMARIES 2011", U.S department of the interior U.S geological Survey.
3. Aluminum Association, 2000. "Technology roadmap for bauxite residue treatment and utilization: summary of workshop".
4. C. Klauber, M Grafe, G. Power. "Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization", Hydrometallurgy 108(2011).
5. I. Vagelatos, G.N.Angelopoulos, D. Boufounos . "utilization of red mud as raw material in the production of Ordinary Portland Cement", journal of hazardous materials 168 (2009).
6. Shaobin Wang, H.M.Ang, M.O. Tade . "Novel applications of red mud as coagulant, absorbent and catalyst for environmentally bening processes". Chemosphere 72(2008).
7. S.Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, P.E. tsakiridis, Ch. Markopoulos."Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure", journal of hazardous Materials 157(2008).
8. Θ. Π. Χατζηιωάννου, Χημική ισορροπία και ανόργανη ποιοτική ημικροανάλυση, Αθήνα 1999.
9. Π. Νέου-Συγκούνα, Εξαγωγική Μεταλλουργία πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες Εκδόσεις ΕΜΠ Αθήνα.
10. Σ.Αγατζίνη –Λεονάρδου , Ειδικά θέματα υδρομεταλλουργίας, Οκτώβριος 2004.
11. R. Bruce King, "Encyclopedia of INORGANIC CHEMISTRY" second edition, willey.
12. Δ. Πάνιας, Μεταλλουργία Αλουμινίου, παραδόσεις μαθήματος, Αθήνα 2009.
13. Ν.Κ Τσακίρης, Παραγωγή σιδήρου από κατάλοιπα Βωξίτη, Διπλωματική εργασία Αθήνα 2009.
14. Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou S., Oustadakis P., "Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker", J. Hazard. Mater. 116 (1-2) (2004) 103-110.
15. N.D Papadopoulos , C.S. Karayianni, E.Hristoforou, E. Metaxa, international patent, Publ. No WO2010/079369,(2010).
16. N.N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon Press.
17. F.Albert Cotton, Geoffrey Wilkison, "Advanced inorganic chemistry", third edition, John Willey and sons Inc.

18. Agrawal, K.K. Sahu, B.D. Pandey, "Solid waste management in non-ferrous industries in India", *Resources, Conservation and Recycling* 42 (2004) 99–120.
19. R. Hind, S. K. Bhargava, Stephen C. Grocott, "The surface chemistry of Bayer process solids: a review", *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 146 (1999) 359–374.
20. Bayer G. et al., "Method for producing bricks for red mud", US patent 38,862,244, (1975).
21. Kane J., "Red mud treatment", US Patent 4,146,573, (1979).
22. Ritter G. et al., "Method for treating red mud", US Patent 4,464,479, (1984).
23. Chandler T. et al., "Treatment of Bayer process red mud slurries", US patent 5,043,077, (1989).
24. Beretka J., Matthew P. J., Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health physics*, 1985, **48**(1), 87
25. Kapolyi L. et al., "Method for processing of red mud", US Patent 3,776,717, (1973).
26. Langmesser et al., "Process leading to the production of titanium dioxide pigment with a high degree of whiteness", US Patent 3,760,058, (1973).
27. Cardile C.M., "Process for the treatment of red mud", WO Patent 016003, (1993).
28. Picano T., "Red mud processing", WO Patent 029992, (1997).
29. Zimmer E. et al., "Reclamation treatment of red mud", US Patent 4,119,698, (1978).
30. Kumar R, Srivastava JP, Premchand. "Utilisation of iron values of red mud for metallurgical application". *Environmental waste management in non ferrous metallurgical industries*. In: Bandopadhyay A, Goswami NG, Ramachandra Rao P, editors. Jamshedpur: NML; 29–30 (1998).
31. Patel, M., Padhi, B.K., Vidyasagar, P., Pattnaik, A.K., "Extraction of titanium dioxide and production of building bricks from red mud", *Research and Industry*, v 37, n 3, p. 154, (1992).