



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

## **Ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου από λατερίτη Ευβοίας με διάλυμα νιτρικού οξέος**



Διπλωματική Εργασία

***Ηρακλής Βαρσάμος***

Επιβλέπων Καθηγητής: Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π

*Αθήνα, Μάρτιος 2023*



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

## **Ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου από λατερίτη Ευβοίας με διάλυμα νιτρικού οξέος**

Διπλωματική Εργασία

**Βαρσάμος Ηρακλής**

Επιβλέπων Καθηγητής: Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις: 20/03/2023

Ξενίδης Άνθιμος,

Καθηγητής Ε.Μ.Π.,

Χαλικιά Ηλιάννα,

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Ουσταδάκης Πασχάλης,

Ε.Δι.Π Ε.Μ.Π.

*Αθήνα, Μάρτιος 2023*

Copyright©, Ηρακλής Βαρσάμος, 2023

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο εργαστήριο Μεταλλουργίας, στη Μονάδα Υδρομεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα αρχικά να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας κ. Ξενίδη Άνθιμο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την άμεση ανταπόκριση σχετικά με την επιλογή και ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη και το συνεχές ενδιαφέρον που έδειξε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας καθώς και για τον συμβουλευτικό του ρόλο. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την δυνατότητα να συνεργαστώ μαζί του.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Ουσταδάκη Πασχάλη, Ε.Δι.Π του τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών και μέλος της τριμελούς εξεταστικής μου επιτροπής, για την ιδιαίτερα καλή συνεργασία που είχαμε στους εργαστηριακούς χώρους, την πολύτιμη αρωγή του για την διεξαγωγή και επιτυχή ολοκλήρωση των πειραματικών δοκιμών όπως επίσης και για τις χρήσιμες πληροφορίες που μου προσέφερε πάνω σε θέματα Υδρομεταλλουργίας.

Ευχαριστώ επιπλέον την εταιρία ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε για την παραχώρηση του μεταλλεύματος που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη στις πειραματικές διαδικασίες.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω επιπλέον στους Υ.Δ. Μπέτση Κωνσταντίνο και Μεγαλούδη Ραφαέλλα-Αικατερίνη, στην ερευνήτρια Βουργίδη Χαρίκλεια και σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών που συνεργαστήκαμε, για την συνεχή βοήθεια και το ενδιαφέρον τους.

Επιθυμώ τέλος να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Ντίνα και Πέτρο και στον αδερφό μου Οδυσσέα, για την συμπαράσταση και την κατανόηση που μου έδειξαν καθ'όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το νικέλιο και το κοβάλτιο συγκαταλέγονται στα κρίσιμα μέταλλα με πληθώρα εφαρμογών στην σύγχρονη εποχή. Τόσο η μεταστροφή του ενεργειακού προσανατολισμού όσο και η εξάλειψη των πλούσιων αποθεμάτων, έχει στρέψει το ερευνητικό ενδιαφέρον στην αναζήτηση υδρομεταλλουργικών μεθόδων εξαγωγής των δύο μετάλλων έναντι των συμβατικών πυρομεταλλουργικών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ανάκτηση νικελίου και κοβαλτίου από λατερίτες Ευβοίας μέσω της διαδικασίας της εκχύλισης, σε δείγμα προερχόμενο από τους ομογενοποιημένους σωρούς των μεταλλευμάτων προς τροφοδοσία στις Περιστροφικές Καμίνους της ΛΑΡΚΟ. Ως εκχυλιστικό μέσο επιλέχθηκε το νιτρικό οξύ. Σκοπός των πειραματικών δοκιμών ήταν η αναζήτηση των βέλτιστων συνθηκών στις οποίες ανακτώνται τα μεγαλύτερα δυνατά ποσοστά νικελίου και κοβαλτίου στο τελικό κυοφορούν διάλυμα.

Μια ποσότητα της τάξης των 10kg περίπου από το μέταλλευμα χρησιμοποιήθηκε για κατεργασίες μηχανικής προπαρασκευής μέσω θραύσης, λειοτρίβησης και λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος στο Εργαστήριο Μηχανικής Προπαρασκευής και Εμπλουτισμού των Μεταλλευμάτων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. Ακολούθησε χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης για προσδιορισμό της σύστασης τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά με την μέθοδο φθορισμού ακτινών Χ (XRF) καθώς και με υγρές μεθόδους διαλυτοποίησης σύντηξης με βόρακα. Για την ορυκτολογική ανάλυση του λατερίτη χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι περιθλασιμετρίας ακτινών Χ (XRD). Για τις δοκιμές εκχύλισης διεξήχθησαν τρεις σειρές πειραμάτων με μεταβολή των τιμών ορισμένων παραμέτρων σε κάθεμία. Στην πρώτη σειρά δοκιμών μελετήθηκε η εκχυλισσιμότητα των μετάλλων μεταβάλλοντας την πυκνότητα πολφού σε τιμές 10%, 20% και 30%, στην δεύτερη η θερμοκρασία σε τιμές 60°C, 80°C και 100°C ενώ για την τελευταία σειρά δοκιμών εξετάσθηκε η εκχύλιση σε διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης νιτρικού οξέος 1M, 2M και 4M. Για την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν φασματομετρικές μέθοδοι ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS) και επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES) για τα κυοφορούντα διαλύματα καθώς και μέθοδος XRF για τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν μετά από διήθηση.

Με βάση τα τελικά αποτελέσματα, η πυκνότητα πολφού αποτελεί μια παράμετρο που επηρεάζει σε μικρό βαθμό την εκχυλισσιμότητα επιλεγμένων μετάλλων. Η επίδραση της θερμοκρασίας χαρακτηρίζεται ιδιαίτερα σημαντική καθώς με την αύξηση της, τα τελικά ποσοστά νικελίου και κοβαλτίου ήταν ιδιαίτερα υψηλά. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του οξέος είχε σημαντική επίδραση αλλά όχι σαν εκείνη της θερμοκρασίας. Για συνθήκες εκχύλισης πυκνότητας πολφού 20%, θερμοκρασίας 100°C, και συγκέντρωσης HNO<sub>3</sub> ανακτήθηκαν οι μεγαλύτερες ποσότητες νικελίου και κοβαλτίου σε ποσοστά 94,40% και 83,57% αντιστοίχως. Ο σίδηρος σε όλες τις δοκιμές δεν ξεπέρασε την τιμή 7,18% στο τελικό διάλυμα.

## ABSTRACT

Nickel and cobalt are among the critical metals with a plethora of applications in modern times. Not only the shift in energy orientation but also the extinction of rich reserves has turned the research interest to hydrometallurgical routes of extracting the two metals over conventional pyrometallurgical ones.

In this diploma thesis, the recovery of nickel and cobalt from laterites of Evia was studied via leaching processes, in a sample derived from the homogenized piles of ores to be fed to the Rotary Kilns of LARCO. Nitric acid was chosen as an extractive agent. The purpose of the experimental tests was to seek the optimal conditions in which the highest possible percentages of nickel and cobalt are recovered in the final pregnant solution.

A quantity of about 10kg of the ore was pretreated by crushing, grinding and obtaining a representative sample in the Laboratory of Mechanical Preparation and Beneficiation of Ores of the School of Mining and Metallurgical Engineering. This was followed by characterization of the raw material for determination of the chemical composition both quantitatively and qualitatively using the X-ray fluorescence method (XRF) as well as by liquid methods of fusion solubilization with borax. For the mineralogical analysis of laterite, X-ray diffraction (XRD) methods were used). For the extraction tests, three series of experiments were carried out with a change in the values of certain parameters in each. In the first series of tests, the extractability of metals was studied by varying the pulp density at values of 10%, 20% and 30%, in the second the temperature at values of 60°C, 80°C and 100°C while for the last series of tests the extraction at different values of initial nitric acid concentrations of 1M, 2M and 4M was examined. For the analysis and characterisation of the final extraction products, spectrometric methods of atomic absorption by flame (FAAS) and inductively coupled plasma (ICP-OES) were used for pregnant solutions as well as XRF method for solid residues obtained after filtration.

Based on the final results, the pulp density is a parameter that affects to a small extent the extractability of selected metals. The effect of temperature is characterized as particularly significant as with its increase, the final percentages of nickel and cobalt were particularly high. The variation in acid concentration had a significant effect but not like that of temperature. For extraction conditions of pulp density 20%, temperature 100°C, and HNO<sub>3</sub> concentration, the largest quantities of nickel and cobalt were recovered at rates of 94.40% and 83.57% respectively. Iron in all tests did not exceed the value of 7.18% in the final solution.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ABSTRACT .....	iii
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	vii
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	viii
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	ix
1. Το Νικέλιο .....	1
1.1. Γενικά στοιχεία νικελίου .....	1
1.1.1. Φυσικές Ιδιότητες .....	2
1.1.2. Μηχανικές Ιδιότητες.....	3
1.2. Χρήσεις νικελίου .....	3
1.2.1. Αρχική χρήση .....	4
1.2.2. Τελική χρήση.....	7
1.3. Ύπαρξη νικελίου στη φύση.....	9
1.4. Παγκόσμια παραγωγή νικελίου.....	10
1.4.1. Αποθέματα νικελίου.....	12
1.5. Παραγωγή νικελίου στον Ελλαδικό χώρο .....	13
1.5.1. Μεταλλεία Αγίου Ιωάννη (ΜΕΙ) .....	13
1.5.2. Μεταλλεία Ευβοίας (ΜΕΕ).....	13
1.5.3. Μεταλλεία Καστοριάς (ΜΕΚ).....	14
1.5.4. Μεταλλουργικό Εργοστάσιο Λάρυμνας .....	14
1.6. Τιμή Νικελίου .....	14
2. Εξαγωγική Μεταλλουργία Νικελίου.....	16
2.1. Πυρομεταλλουργικές Μέθοδοι.....	16
2.1.1. Κατεργασία θειούχων μεταλλευμάτων.....	16

2.1.2.	Κατεργασία οξειδωμένων μεταλλευμάτων.....	16
2.1.2.1	Παραγωγή σιδηρονικελίου .....	16
2.1.2.2	Παραγωγή matte νικελίου .....	17
2.2.	Υδρομεταλλουργικές Μέθοδοι.....	17
2.2.1.	Η Μέθοδος Caron.....	18
2.2.2.	Η μέθοδος HPAL (High Pressure Acid Leaching) .....	18
2.2.3.	Η Μέθοδος Direct Nickel .....	20
2.2.4.	Η μέθοδος εκχύλισης σε σωρούς (Heap Leaching) .....	22
2.2.5.	Μέθοδοι εκχυλίσεων με HCl – Neomet Process.....	23
2.3.	Βιοϋδρομεταλλουργικές μέθοδοι .....	23
2.4.	Φυτοεξόρυξη .....	23
3.	Το Κοβάλτιο.....	25
3.1.	Γενικά Στοιχεία Κοβαλτίου .....	25
3.2.	Ύπαρξη κοβαλτίου στη φύση.....	25
3.3.	Χρήσεις κοβαλτίου .....	27
3.4.	Τιμή Κοβαλτίου .....	28
4.	Ερευνητικές μελέτες εκχύλισης λατεριτών με χρήση νιτρικού οξέος (HNO <sub>3</sub> ).....	30
5.	Πειραματική διαδικασία.....	34
5.1.	Γενικά .....	34
5.2.	Μηχανική προπαρασκευή δείγματος.....	35
5.2.1.	Πρώτη ύλη .....	35
5.2.1.	Κατεργασίες θραύσης και λειοτρίβισης.....	35
5.2.2.	Δειγματοληψία πρώτης ύλης .....	36
5.3.	Χημική Ανάλυση .....	37
5.3.1.	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF) .....	37
5.3.2.	Μέθοδοι διαλυτοποίησης – Σύντηξη με βόρακα .....	37
5.4.	Ορυκτολογική Ανάλυση .....	37



5.4.1.	Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ (XRD) .....	38
5.5.	Πειραματικές Δοκιμές Εκχύλισης .....	38
5.5.1.	Εργαστηριακός Εξοπλισμός .....	38
5.5.2.	Αντιδραστήρια .....	39
5.5.3.	Πειραματική Διαδικασία .....	39
5.5.4.	Πειραματικός Σχεδιασμός .....	41
5.6.	Ανάλυση Προϊόντων .....	42
5.6.1.	Φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP – AES) 43	
5.6.2.	Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας (FAAS) .....	43
6.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	44
6.1.	Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης .....	44
6.1.1.	Χημικές Αναλύσεις .....	44
6.1.2.	Ορυκτολογική Ανάλυση.....	45
6.1.2.1	Ανάλυση XRD.....	45
6.2.	Αποτελέσματα Πειραματικών Δοκιμών Εκχύλισης .....	45
6.2.1.	Μεταβολή Πυκνότητας Πολφού .....	46
6.2.2.	Μεταβολή Θερμοκρασίας Εκχύλισης.....	51
6.2.3.	Μεταβολή Συγκέντρωσης HNO <sub>3</sub> .....	56
6.2.4.	Παραμένουσα οξύτητα.....	61
6.2.5.	Ορυκτολογικές αναλύσεις στα προϊόντα .....	62
6.2.6.	Χημικές αναλύσεις στα στερεά υπολείμματα .....	63
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	64
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	66
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	70

## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1. Χρήσεις κοβαλτίου σε διάφορους τομείς .....	28
Πίνακας 5.1. Κεντρικές συνθήκες εκχύλισης πειραματικών δοκιμών .....	41
Πίνακας 5.2. Συνθήκες εκχύλισης πειραματικών δοκιμών .....	41
Πίνακας 6.1. Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων (%) από την σύντηξη με βόρακα και από τη μέθοδο XRF .....	44
Πίνακας 6.2. Αναλυτική καταγραφή ανακτήσεων κάθε στοιχείου ανά χρονικό βήμα κατά τις δοκιμές 1ης, 2ης και 5ης εκχύλισης .....	46
Πίνακας 6.3. Αναλυτική καταγραφή ανακτήσεων κάθε στοιχείου ανά χρονικό βήμα κατά τις δοκιμές 1ης, 3ης και 4ης εκχύλισης.....	51
Πίνακας 6.4. Αναλυτική καταγραφή ανακτήσεων κάθε στοιχείου ανά χρονικό βήμα κατά τις δοκιμές 1ης,6ης και 7ης εκχύλισης.....	56
Πίνακας 6.5. Περιεκτικότητες χημικών στοιχείων στα στερεά υπολείμματα (%) .....	63
Πίνακας 0.1. Αποτελέσματα συγκεντρώσεων παραγόμενου διαλύματος με παράμετρο την πυκνότητα πολφού .....	71
Πίνακας 0.2. Αποτελέσματα συγκεντρώσεων παραγόμενου διαλύματος με παράμετρο την θερμοκρασία εκχύλισης .....	72
Πίνακας 0.3. Αποτελέσματα συγκεντρώσεων παραγόμενου διαλύματος με παράμετρο την συγκέντρωση του οξέος (HNO <sub>3</sub> ).....	73

## ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Αρχικές χρήσεις νικελίου.....	6
Σχήμα 1.2: Παγκόσμιοι παραγωγοί νικελίου.....	11
Σχήμα 1.3: Παγκόσμια παραγωγή νικελίου ανά χώρα το έτος 2021.....	12
Σχήμα 1.4: Παγκόσμια παραγωγή νικελίου των ετών 2011 - 2021.....	12
Σχήμα 1.5: Παγκόσμια αποθέματα κοιτασμάτων νικελίου το έτος 2021.....	13
Σχήμα 1.6. Χρονοδιάγραμμα τιμής νικελίου ανά τόνο για την περίοδο 1998 - 2023 (Μάρτιος).....	15
Σχήμα 3.1. Χρονοδιάγραμμα τιμής νικελίου ανά τόνο για την περίοδο 2010 - 2023 (Μάρτιος).....	29
Σχήμα 5.1. Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας.....	34
Σχήμα 6.1. Ορυκτολογική ανάλυση πρώτης ύλης λατερίτη.....	45
Σχήμα 6.2. Διαγράμματα επίδρασης της πυκνότητας πολφού (10%,20%,30%) στην ανάκτηση των μετάλλων Ni,Co,Fe σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης.....	48
Σχήμα 6.3. Διαγράμματα επίδρασης της πυκνότητας πολφού (10%,20%,30%) στην ανάκτηση των μετάλλων Ca,Al,Mg,Mn,Cr σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης.....	50
Σχήμα 6.4. Διαγράμματα επίδρασης της θερμοκρασίας στην ανάκτηση των μετάλλων Ni, Co, Fe σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης.....	53
Σχήμα 6.5. Διαγράμματα επίδρασης της θερμοκρασίας (60oC,80oC,100oC) στην ανάκτηση των μετάλλων Ca,Al,Mg,Mn,Cr σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης.....	55
Σχήμα 6.6. Διαγράμματα επίδρασης της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος (1M,2M,4M) στην ανάκτηση των μετάλλων Ni,Co,Fe σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης.....	58
Σχήμα 6.7. Διαγράμματα επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικού οξέος (1M,2M,4M) στην ανάκτηση των μετάλλων Ca, Al, Mg, Mn, Cr σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης.....	60
Σχήμα 6.8. Διαγράμματα XRD των προϊόντων σε σύγκριση με την αρχική πρώτη ύλη.....	62

## ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Στοιχειακό καθαρό νικέλιο – Πηγή: Chemicalbook.com.....	1
Εικόνα 1.2: Τμήμα μετεωρίτη από σιδηρονικέλιο – Πηγή: Nasa.....	2
Εικόνα 1.3. Ισότοπα νικελίου.....	2
Εικόνα 2.1. Διάγραμμα ροής της μεθόδου Direct Nickel - Πηγή: Altilium Group.....	21
Εικόνα 2.2. Σωρός νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος μεταλλείων Αγίου Ιωάννη της ΛΑΡΚΟ Πηγή : Ελληνικός Ορυκτός πλούτος .....	22
Εικόνα 2.3. Φλοίωμα υπερσυσσωρευτή πλούσιο σε νικέλιο .....	24
Εικόνα 3.1. Μεταλλικό κοβάλτιο Πηγή: Umicore .....	25
Εικόνα 3.2. Τα κυριότερα ορυκτά του κοβαλτίου (Σμαλτίτης αριστερά , οκτάεδρος κοβαλτίτης δεξιά) Πηγές : Weinrich Minerals , I-Rocks .....	26
Εικόνα 5.1. Χονδρομερές ακατέργαστο μετάλλευμα λατερίτη από τα Βρυσάκια Ευβοίας .....	35
Εικόνα 5.2. Εργαστηριακός θραυστήρας σιαγόνων (αριστερά) και συσκευή Lab Technics LM2 Laboratory Pulverising Mill (δεξιά).....	36
Εικόνα 5.3. Δείγμα του μεταλλεύματος μετά τις κατεργασίες θραύσης και λειοτρίβησης .....	36
Εικόνα 5.4. Διάταξη του εκχυλιστήρα .....	39

# 1. Το Νικέλιο

## 1.1. Γενικά στοιχεία νικελίου

Το νικέλιο (Nickel) πρόκειται για ένα μέταλλο αργυρόλευκου χρώματος με ατομικό αριθμό 28. Μαζί με τον σίδηρο και το κοβάλτιο βρίσκονται στην ίδια (VIIIΒ) ομάδα του περιοδικού πίνακα στην πρώτη περίοδο των στοιχείων μετάπτωσης. Κατάφερε να απομονωθεί σαν ανεξάρτητο χημικό στοιχείο από τον Alex.F.Cronstedt το 1751 μ.Χ., ενώ ο ίδιος του προσέδωσε την ονομασία νικέλιο (nickel) από το χαλκονικέλιο (kupfernickel), ορυκτό στο οποίο εντοπιζόταν σε υψηλές περιεκτικότητες. Στην Γη το νικέλιο αποτελεί το πέμπτο σε αφθονία χημικό στοιχείο σε ποσοστό κοντά στο 3%. Ωστόσο, οι μεγαλύτερες ποσότητες βρίσκονται στον πυρήνα της Γης (περίπου 7% του πυρήνα είναι νικέλιο) με τον φλοιό να περιέχει μόνο το 0,009%. Κατά συνέπεια μολονότι τα ποσοστά του σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία είναι υψηλά, η περιορισμένη ύπαρξη του στον φλοιό της Γης καθιστά τα περισσότερα αποθέματα του φτωχά και πολλά ως μη εκμεταλλεύσιμα. (Battle et.al., 2013)



Εικόνα 1.1: Στοιχειακό καθαρό νικέλιο – Πηγή: Chemicalbook.com

Χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ ταυτόχρονα διαθέτει και μαγνητικές ιδιότητες (χαμηλότερες ωστόσο από εκείνες του σιδήρου και του ασημιού). Όντας στοιχείο μετάπτωσης το νικέλιο είναι ανθεκτικό στην διάβρωση και την οξείδωση από τον αέρα, το νερό, αλλά και σε αλκαλικό περιβάλλον. Μπορεί ωστόσο να διαλυθεί μέσα σε διαλύματα οξειδωτικών μέσων. Πιο συγκεκριμένα, τα άλατα νικελίου με ισχυρά οξέα είναι ευδιάλυτα στο νερό, ενώ νικελιούχα άλατα από ασθενή ανόργανα οξέα δεν διαθέτουν την ικανότητα να διαλυθούν στο νερό. Ταυτόχρονα, το στοιχειακό νικέλιο, τα σουλφίδια του νικελίου, καθώς και τα οξείδια του νικελίου διαλύονται στο νερό σε πολύ μικρό βαθμό. Σε βιομηχανική κλίμακα, το στοιχειακό νικέλιο μπορεί να εξαχθεί μέχρι και με 99,99% καθαρότητα. (Adriano, 2001)



Εικόνα 1.2: Τμήμα μετεωρίτη από σιδηρονικέλιο – Πηγή: Nasa

### 1.1.1. Φυσικές Ιδιότητες

Γενικά ως στοιχείο βρίσκεται στην 4<sup>η</sup> περίοδο του περιοδικού πίνακα, στην VIII B ομάδα, με ατομικό αριθμό 28. Το ατομικό του βάρος είναι ίσο με 58,6934 g/mol και η δομή του αποτελείται από μίγμα πέντε σταθερών ισοτόπων, όπως φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Ισότοπο	Περιεκτικότητα (%)
Ni 58	68,077
Ni 60	26,233
Ni 61	1,140
Ni 62	3,634
Ni 64	0,926

Εικόνα 1.3. Ισότοπα νικελίου

Πολύ σημαντικές αποτελούν και οι υπόλοιπες φυσικές ιδιότητες του νικελίου, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά του που το καθιστούν στρατηγικό μέταλλο. Ορισμένες από αυτές τις ιδιότητες είναι:

- Κρυσταλλική Δομή : Στη στερεή κατάσταση , για το γενικότερο εύρος θερμοκρασιών μέχρι και το σημείο τήξης του, το νικέλιο κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (face-centered cubic , fcc).
- Πυκνότητα: Η πυκνότητα του νικελίου στους 25°C είναι ίση με 8,902 g/cm<sup>3</sup>. Στο σημείο τήξης του μειώνεται σε 7,9 g/cm<sup>3</sup> ενώ σε ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία (περίπου 2.500 °K), η πυκνότητα του λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της περίπου 7,0 g/cm<sup>3</sup>.
- Θερμικές Ιδιότητες: Το σημείο τήξης του νικελίου είναι στους 1.453°C (1.726 °K). Αντίστοιχα το σημείο βρασμού του είναι στους 2.730°C (3.003 °C).
- Συντελεστής γραμμικής διαστολής: 13,3 μm/m×K από 0 έως 100°C
- Ειδική Θερμότητα: 0,471 kJ/kg×K στους 100°C
- Θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης: 370°C
- Θερμική αγωγιμότητα: 82,9 W/m×K στους 100°C

- Ηλεκτρικές ιδιότητες: Σε χαμηλές θερμοκρασίες το στοιχειακό νικέλιο παρουσιάζει σχεδόν αμελητέα ηλεκτρική αντίσταση. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και την παρουσία προσμείξεων, η ηλεκτρική του αντίσταση μειώνεται. Στους 20°C η ηλεκτρική του αγωγιμότητα ορίζεται ως 25,2 % IACS.
- Μαγνητικές ιδιότητες: Μαζί με τον σίδηρο και το κοβάλτιο, το νικέλιο διαθέτει ισχυρές σιδηρομαγνητικές ιδιότητες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα :
  - Μαγνητική διαπερατότητα:  $\mu_{\max} = 1240$  σε  $B = 1.900$  G
  - Αντίσταση μαγνητικής δύναμης: 167 A/m από  $H = 4$  kA/M
  - Όριο κορεσμού: 0,616 T στους 20°C
  - Όρια επαγωγής: 0,300 T
  - Απώλειες λόγω υστέρησης: 685 J/m<sup>3</sup> σε  $B = 0,6$  T
  - Θερμοκρασία Curie: 358°C

### **1.1.2. Μηχανικές Ιδιότητες**

Το νικέλιο εκτός από τις φυσικές του ιδιότητες διακρίνεται και για τις σημαντικές μηχανικές ιδιότητες που διαθέτει, οι πιο σημαντικές εκ των οποίων είναι:

- Εφελκυστικές ιδιότητες: Για ανοπτημένο υψηλό σε καθαρότητα νικέλιο , οι εφελκυστικές ιδιότητες αποτυπώνονται παρακάτω:
  - Αντοχή σε εφελκυσμό : 317 MPa ( 46 ksi)
  - 0,2 % όριο διαρροής : 59 MPa ( 8,6 ksi)
  - Επιμήκυνση σε 50mm (2 in.) : 30%
- Κατάλληλες ρυθμίσεις κατά την φάση της θερμής έλασης, της ανόπτησης, της ψυχρής έλασης και της ψυχρής επεκτατικής ολκής δύναται να προσδώσουν εφελκυστικές αντοχές από 448 έως 793 MPa σε ράβδους και μπάρες, μέχρι και 896 MPa σε λωρίδες, και έως 1103 MPa σε σύρματα.
- Σκληρότητα: Τιμές σκληρότητας μέχρι και 64 HV ( 35 HRB ) έχουν καταγραφεί. Οι ψυχρές διεργασίες καθώς και η ύπαρξη προσμίξεων , αυξάνουν τις τιμές της σκληρότητας του νικελίου.
- Ελαστικές Ιδιότητες: Οι μέσες τιμές για το μέτρο ελαστικότητας του Young είναι 207 GPa για 99,95% νικέλιο και ο συντελεστής διάτμησης ίσος με 76 GPa. Η αναλογία Poisson ισούται με 0,31.

## **1.2. Χρήσεις νικελίου**

Στην αρχαιότητα, οι χρήσεις του νικελίου περιοριζόντουσαν στην κατασκευή εργαλείων (εργαλεία από σιδηρονικέλιο μετεωριτών περίπου το 4.000 π.Χ.) και την κοπή νομισμάτων (Βακτριανά νομίσματα με περιεκτικότητα 10-20% σε νικέλιο το 200 π.Χ.)

Στην μοντέρνα εποχή η χρήση του νικελίου υποδιαιρούνται σε δύο βασικές κατηγορίες: α) σε εφαρμογές αρχικής χρήσης και β) σε εφαρμογές τελικής χρήσης.

### 1.2.1. Αρχική χρήση

Ως νικέλιο αρχικής χρήσης ορίζεται η μετατροπή των προϊόντων νικελίου από τα εργοστάσια σε ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία αποτελούν την βάση για τα τελικά προϊόντα. Αναλυτικά παρακάτω αναγράφονται όλα τα προϊόντα αρχικής χρήσης νικελίου (Nickel Institute,2023):

- **Σιδηρούχα κράματα:** Ποσοστό μεγαλύτερο από τα 2/3 της παγκόσμιας παραγωγής νικελίου σε εμπορικό επίπεδο χρησιμοποιείται κυριότερα σε σιδηρούχα κράματα, συμπεριλαμβανομένου των ανοξειδωτων χαλύβων, των ελαφρώς κεκραμένων χαλύβων, χυτοσιδήρων καθώς και σε ειδικούς χάλυβες. Η προσθήκη νικελίου μετατρέπει τους χάλυβες σε πολυχρηστικά προϊόντα καθώς προσδίδει έντονη αντίσταση σε διαβρώσεις και αποφυγή σκουριάς κατά την έκθεση σε υδάτινο περιβάλλον. Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στην αλλαγή της κρυσταλλικής δομής του χάλυβα. Πιο συγκεκριμένα , με την εισαγωγή του νικελίου (ποσότητες περίπου 8 έως 10%) στο κρυσταλλικό πλέγμα, η δομή του μετατρέπεται από φερριτικού τύπου (κρυστάλλωση bcc) σε ωστενιτικού τύπου (κρυστάλλωση fcc) χάλυβα. Το 75% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής ανοξειδωτων χαλύβων περιέχουν νικέλιο, με τις πλέον πιο διαδεδομένες μορφές να είναι η Τύπου 304 (8% νικέλιο) και η Τύπου 316 (11% νικέλιο).
- **Μπαταρίες:** το νικέλιο αποτελεί σημαντικό στοιχείο σε διάφορα συστήματα δευτερευουσών μπαταριών. Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες νικελίου – καδμίου (NiCd) πωλούνται στην παγκόσμια αγορά από τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα , και περιέχουν ηλεκτρόδια από νικέλιο καθώς και υδροξείδια του νικελίου (ηλεκτρόδια καθόδου από Ni(OH)<sub>2</sub>). Επιπλέον , σε μεταγενέστερη εποχή ανακαλύφθηκαν επαναφορτιζόμενες μακράς διάρκειας μπαταρίες από υδρίδια νικελίου-μετάλλου (NiMH), καθώς και από κράματα νικελίου με σπάνιες γαίες με στόχο την αποθήκευση υψηλών ποσοτήτων ενέργειας και υδρογόνου. Οι τελευταίες προορίζονται για εκτενέστερη χρήση όταν ο βαθμός χρήσης του υδρογόνου ως καύσιμο, γίνει μεγαλύτερος. Τέλος , στην σύγχρονη εποχή της ενεργειακής κρίσης, μεγάλη άνθηση γνωρίζει η τεχνολογία των μπαταριών για εφαρμογή σε ηλεκτρικά οχήματα. Σε μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li –ion batteries) χρησιμοποιούνται συστήματα νικελίου – κοβαλτίου – αλουμινίου (Nickel – Cobalt – Aluminum , NCA ) και νικελίου – μαγγανίου – κοβαλτίου ( Nickel – Manganese – Cobalt , NMC) με περιεκτικότητες σε νικέλιο 80% και 33% αντίστοιχα, με τις δεύτερες να έχουν προοπτική χρήσης 80% σε νικέλιο. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται βέλτιστη ενεργειακή πυκνότητα και αποθήκευση, προσφέροντας έτσι μεγαλύτερη αυτονομία στα οχήματα.
- **Μη σιδηρούχα κράματα :** Παράλληλα το νικέλιο βρίσκει εφαρμογή ως συστατικό και σε μη σιδηρούχα κράματα, συνηθέστερα σε κράματα χαλκού. Με την προσθήκη του δημιουργείται ένα μεγάλο εύρος κραμάτων που διαθέτουν ιδιαίτερα έντονη ανθεκτικότητα σε διάβρωση και έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλό συντελεστή διαστολής καθώς και την ικανότητα μνήμης σχήματος. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται ορισμένα νικελιούχα μη σιδηρούχα κράματα , με την περιεκτικότητα τους σε νικέλιο, την εμπορική τους ονομασία και τις ιδιότητες καθενός από αυτά.



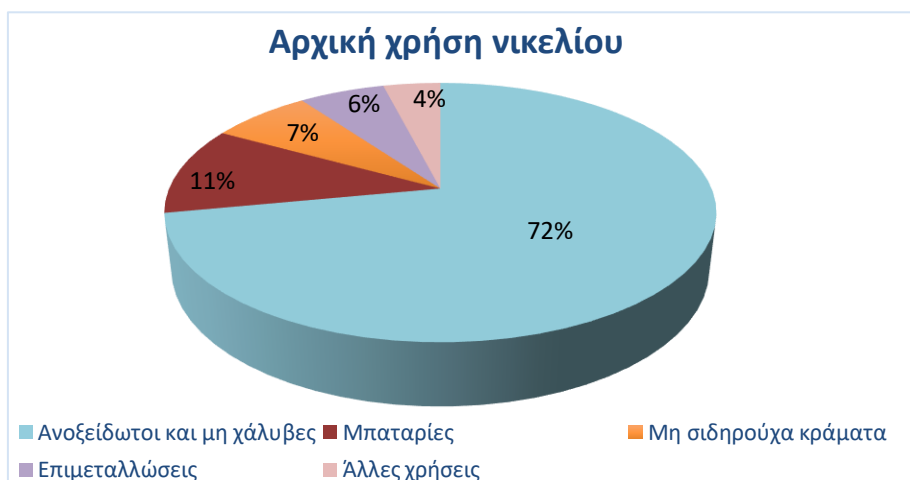
Πίνακας 1.1. Κράματα νικελίου

Όνομα Κράματος	Τύπος Κράματος	UNS	Ni %	Ιδιότητες
200	Σφυρήλατο Νικέλιο	N02200	Τουλάχιστον 99%	Ανθεκτικότητα σε διάβρωση ειδικά από αλκαλική προσβολή. Προστασία από ηλεκτρομαγνητική παρεμβολή και μορφοτροπείς.
400	Ni – Cu	N04400	65%	Ανθεκτικότητα σε διάβρωση από αλκαλικά διαλύματα, μη οξειδωτικά άλατα και θαλασσινό νερό.
B – 2	Ni - Mo	N10665	86%	Ανθεκτικότητα σε διάβρωση από οξέα όπως, υδροχλωρικό, φωσφορικό, θειικό και οξικό.
70 – 30	Ni – Cr	N06008	70%	Υψηλή ηλεκτρική αντίσταση για θερμοστοιχεία.
600	Ni – Cr	N06600	76%	Ανθεκτικότητα σε διάβρωση.
X – 750	Ni – Cr	N07750	70%	Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες , ανθεκτικότητα σε ερπυσμό , σκλήρυνση με κατακρήμνιση λόγω γήρανσης
C-276	Ni – Cr - Mo	N10276	57%	Αντοχή σε ισχυρά οξέα όπως θειικό και υδροχλωρικό. Μεγαλύτερη ανθεκτικότητα παρατηρείται όταν ορισμένη ποσότητα Mo και Cr αντικαθιστάται από Cu και W.
HR - 160	Ni – Cr – Co-Si	N12160	bal	Ιδιαίτερη υψηλή ανθεκτικότητα σε διαβρώσεις από προσβολή σουλφιδίων και χλωριδίων τόσο σε οξειδωτικές όσο και αναγωγικές ατμόσφαιρες.
Nitinol	Ni-Ti	N01555	55%	Ικανότητα μνήμης σχήματος.

- **Επιμεταλλώσεις:** Μεγάλο εύρος εφαρμογών βρίσκουν οι επιμεταλλώσεις και ειδικότερα οι ηλεκτροεπιμεταλλώσεις με νικέλιο, οι οποίες αφορούν επικαλύψεις ενός λεπτού στρώματος του μετάλλου ή ενός κράματος του στην επιφάνεια ενός άλλου υλικού, συνήθως μετάλλου. Στόχος της διαδικασίας αυτής είναι η αλλαγή των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων της επιφάνειας του αντικειμένου που επικαλύπτεται όπως η ηλεκτρική του αγωγιμότητα, η αντοχή του με το πέρασμα του χρόνου, η εξωτερική όψη του, η αντοχή στη διάβρωση, η μειωμένη φθορά και η ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι συνηθέστερες μορφές επιμεταλλώσεων εντοπίζονται στην καθημερινότητα ως εξής:
  - **Στην κοπή νομισμάτων:** Το νικέλιο προσδίδει ένα ευδιάκριτο χρώμα πολύ κοντά στο αργυρό και χωρίς να αλλοιώνει τις λεπτομέρειες της κατασκευής και των ανάγλυφων του νομίσματος. Παράλληλα πρόκειται για ένα φθινό υλικό επιχρίσματος με τη δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης. Οι

μαγνητικές του ιδιότητες τέλος διευκολύνουν τους κατασκευαστές αυτόματων πωλητών ώστε στις εισόδους των μηχανημάτων τους να γίνεται εύκολη αναγνώριση του είδους του νομίσματος.

- **Στην αυτοκινητοβιομηχανία:** Με την ραγδαία εξέλιξη της καινοτομίας πάνω στην τεχνολογία των επιμεταλλώσεων, το νικέλιο βρίσκει πλήθος εφαρμογών καθώς προσφέρει αντοχή και αισθητική. Σε εξαρτήματα όπως μπουλόνια, ζώνες ασφαλείας αλλά και μηχανολογικά μέρη όπως αυτόματα κιβώτια ταχυτήτων και χειρόφρενα, χρησιμοποιούνται επιχρίσματα από νικέλιο και κράματα του.
- **Στην αεροπορική και αεροδιαστημική βιομηχανία:** Πρόκειται για βιομηχανίες που απαιτούν εξειδικευμένες τεχνολογίες όσον αφορά το κομμάτι της αξιοπιστίας και της ανθεκτικότητας των κατασκευών τους, με πλήθος ελέγχων και περιορισμών πριν από τη λειτουργία τους. Επιμεταλλώσεις από νικέλιο, κράματα ψευδαργύρου-νικελίου και αυτοκαταλυτικό νικέλιο βρίσκουν εφαρμογή στους παραπάνω τομείς (πολύ συχνά ακόμα και στην επί τόπου συντήρηση αεροσκαφών με χρήση βούρτσας), καθώς προσφέρουν αυξημένη συνάφεια, προστασία από διάβρωση και οξείδωση, σκληρότητα και ομοιόμορφη στρώση.
- **Στην ηλεκτρονική:** Επιμεταλλώσεις νικελίου σε εξαρτήματα όπως βύσματα, επαφές, μικροεπεξεργαστές, και ενσωματωμένα κυκλώματα χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες ευρέως καθώς προσδίδουν ανθεκτικότητα στην οξείδωση, ικανότητα συγκόλλησης υποστρωμάτων και εμποδίζουν την απομάκρυνση άλλων μετάλλων.
- **Σαν καταλύτες:** Η καταλυτική δράση του νικελίου, είναι πιθανότατα μια από τις λιγότερο ευρέως γνωστές εφαρμογές του. Πιο συγκεκριμένα καταλύτες αποτελούμενοι από λεπτόκοκκο νικέλιο, χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση ιδιαίτερως σημαντικών χημικών αντιδράσεων όπως την υδρογόνωση φυτικών ελαίων, τον ανασχηματισμό υδρογονανθράκων, καθώς και στην παραγωγή λιπασμάτων, μυκητοκτόνων και φυτοφαρμάκων. Άλλες αρχικές χρήσεις αφορούν την αξιοποίηση του στην κonioμεταλλουργία, στα χυτήρια στην παραγωγή κεραμικών και καυσίμων. Στο παρακάτω κυκλικό διάγραμμα φαίνονται ποσοστιαία οι αρχικές χρήσεις του νικελίου:



Σχήμα 1.1: Αρχικές χρήσεις νικελίου

### 1.2.2. Τελική χρήση

Όπως προαναφέρθηκε, τα προϊόντα αρχικής χρήσης νικελίου αποτελούν μετάβαση σε ένα πλήθος άλλων εφαρμογών από διάφορους τομείς της καθημερινής ζωής που συντελούν την τελική χρήση. Οι τομείς αποτυπώνονται ως εξής (Nickel Institute,2023):

- **Στην μηχανική διεργασιών:** Ειδικότερα στην βιομηχανία χημικών και πετροχημικών όπου κυριαρχούν κρυσταλλικές διεργασίες, κλιμακωμένες θερμοκρασίες και όξινα περιβάλλοντα μεγάλη εφαρμογή βρίσκουν οι ανοξείδωτοι χάλυβες και κράματα νικελίου, καθώς διαθέτουν τις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Συνηθέστερα χρησιμοποιούνται κράματα Τύπου 304 (UNS 30400) και Τύπου 316 (UNS 31600). Ταυτόχρονα κράματα ανοξείδωτου χάλυβα που περιέχουν νικέλιο παρευρίσκονται και σε χημικές διεργασίες της φαρμακοβιομηχανίας λόγω των αδρανειακών ιδιοτήτων τους, την ανθεκτικότητα στη διάβρωση και την ευκολία στον καθαρισμό τους. Ομοίως χρησιμοποιούνται οι Τύποι 304 και 316.
- **Στα μέσα μεταφοράς:** Ως αποτέλεσμα της διαρκώς ραγδαίας αύξησης του πληθυσμού παγκοσμίως σε συνδυασμό με την παγκοσμιοποίηση κρίνεται απαραίτητη η αξιόπιστη και ασφαλή λειτουργία των μέσων μεταφοράς. Το νικέλιο στον κλάδο αυτό χρησιμοποιείται κυρίως μέσω μπαταριών σε ηλεκτρικά οχήματα, μέσω κραμάτων σε τουρμπίνες, καθώς και με την μορφή κραμάτων στα επιβατικά τρένα και σε υπόγειους σιδηροδρόμους. Συγκεκριμένα για κάθε τύπο μέσων μεταφοράς αποτυπώνονται ορισμένες λεπτομέρειες παρακάτω εκτενέστερα :
  - Σιδηρόδρομοι: Αρκετά σύγχρονα οπίσθια μέρη βαγονιών (crumple zones) κατασκευάζονται με βασικό υλικό τους νικελιούχους ανοξείδωτους χάλυβες καθώς προσδίδουν αντοχή σε οξείδωση, υψηλή ανθεκτικότητα και αντοχή. Ένα επίσης σημαντικό πλεονέκτημα συγκριτικά με άλλου τύπου υλικά όπως απλοί χάλυβες και αλουμίνιο είναι ότι προσδίδουν μεγαλύτερη ασφάλεια όντας ικανοί να απορροφούν υψηλά ποσοστά ενέργειας κατά την μετωπική κρούση, όπως επίσης και υψηλή αντίσταση σε πυρκαγιά. Την παραπάνω τεχνολογία έχει υιοθετήσει και η πόλη του Πεκίνου, η οποία προορίζει να κατασκευάσει τα μελλοντικά της βαγόνια χρησιμοποιώντας ανοξείδωτους χάλυβες με νικέλιο.
  - Αερομεταφορές: Οι ποικίλες ιδιότητες των ανοξείδωτων χαλύβων με νικέλιο συνδράμουν στην εξοικονόμηση καυσίμων των αεροπλάνων με του εξής δύο τρόπους: με το μειωμένο βάρος του σκελετού του αεροσκάφους και της σταθερότητας που προσδίδουν σε συνθήκες υψηλών πιέσεων (συνηθέστερα χρησιμοποιείται το κράμα Invar), όπως επίσης και λόγω της δυνατότητας τους να συντελούν στην ορθή λειτουργία των κινητήρων αεριώθησης των σκαφών (jet engines) με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης καύση της κηροζίνης και πετυχαίνοντας μειωμένη ατμοσφαιρική ρύπανση.
  - Ανοξείδωτοι χάλυβες νικελίου – κοβαλτίου με χαμηλά ποσοστά σε άνθρακα βρίσκουν επίσης εφαρμογή στα συστήματα προσγείωσης των αεροσκαφών. Το γεγονός αυτό οφείλεται σε ιδιότητες όπως τις υψηλές αντοχές ακόμα και σε ακραίες συνθήκες, την ανθεκτικότητα, τον χαμηλό κίνδυνο φθοράς, θραύσης και

αποκόλλησης κατά την απογείωση και την προσγείωση καθώς και την ευκολία συγκόλλησης κατά την συντήρηση.

- Προσωπική μετακίνηση: Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μία από τις σημαντικές πρωταρχικές εφαρμογές του νικελίου είναι εντός των μπαταριών οχημάτων, με εκείνες από νικέλιο και κάδμιο καθώς και υδριδίων νικελίου με άλλα μέταλλα να χρησιμοποιούνται ήδη από τα προηγούμενα χρόνια, καθώς και τη συμβολή του νικελίου σε μπαταρίες ιόντων λιθίου να μελετάται στο παρών. Αξίζει επιπλέον να σημειωθεί πως σε πολλά οχήματα ιδιωτικής και μη χρήσης, το νικέλιο αξιοποιείται και ως υλικό επιμετάλλωσης σε εξαρτήματα όπως ζάντες, προφυλακτήρες, γρίλιες, τόσο απευθείας από την εργοστασιακή του παραγωγή καθώς και σε ύστερο επίπεδο. Εκτός από τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες που διαθέτει, η χρήση του για επιμετάλλωση σε αυτοκίνητα οφείλεται και σε αισθητικούς λόγους καθώς προσφέρει έντονο μεταλλικό χρώμα και έντονη λάμψη.
- Στην αρχιτεκτονική, τον κατασκευαστικό και δομοστατικό κλάδο: Μετά την ανακάλυψη των ιδιοτήτων των ανοξειδωτων χαλύβων με νικέλιο και τη διάθεση τους στο εμπόριο, πολλές κατασκευαστικές εταιρίες και αρχιτεκτονικά γραφεία τους χρησιμοποίησαν ως υλικό σε ορισμένα τμήματα των κτηρίων και των οικοδομημάτων τους για αισθητική, αλλά κυρίως για να τους προσδώσουν υψηλότερες αντοχές και μεγαλύτερη αντοχή στο πέρασμα του χρόνου. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι ανοξειδωτων χαλύβων που χρησιμοποιούνται είναι οι Τύπου 302, 304 και 316L. Ενδεικτικά, πολύ μεγάλα οικοδομήματα τόσο σε μέγεθος όσο και σε σημασία όπως το Empire State Building (Νέα Υόρκη, ΗΠΑ), Ο Ναός Reiyukai Shakaden (Τόκυο , Ιαπωνία), ο Πύργος Τραμπ (Σικάγο, ΗΠΑ), το Ατόμιουμ (Βρυξέλλες, Βέλγιο), η γέφυρα Myllyn Teräs (Τούρκου, Φινλανδία) κ.α. έχουν κατασκευαστεί με τους παραπάνω τύπους χάλυβα κατά ένα μέρος.
- Άλλες τελικές χρήσεις: Οι τελικές εφαρμογές των προϊόντων νικελίου δεν περιορίζονται αποκλειστικά στα προηγουμένως αναφερθέντα πεδία. Ένα μεγάλος εύρος τομέων της καθημερινής ζωής χρησιμοποιούν το νικέλιο χωρίς να γίνεται αντιληπτό από τους καταναλωτές. Πιο κάτω παρατίθεται πίνακας με ορισμένες άλλες τελικές χρήσεις του νικελίου.

Εικόνα 1.4. Τομείς εφαρμογής τελικού προϊόντος

Τομείς Εφαρμογής	Τελικό Προϊόν
<b>Οικιακή χρήση</b>	Ως συστατικό ανοξειδωτων χαλύβων για κατασκευή οικιακών σκευών, νιπτήρων, βρυσών, σε μαχαιροπίρουνα και άλλα οικιακά είδη. Επιπλέον σε συσκευές όπως βραστήρες και φούρνοι και στα συστήματα συμπύκνωσης αέρα.
<b>Εσωτερική διακόσμηση κτηρίων και κατασκευές</b>	Ειδικότερα σε μοντέρνα κτήρια με τη μορφή ανοξειδωτων χαλύβων σε διάφορες μορφές και σχήματα, για διακόσμηση εισόδων, χώρων, τειχών και ως κατασκευαστικό υλικό σε ανελκυστήρες και συστήματα σωληνώσεων.
<b>Ηλεκτρονική</b>	Σε μπαταρίες ηλεκτρονικών συσκευών όπως κινητά, ηλεκτρονικοί

	υπολογιστές καθώς και στις πλακέτες τους ειδικότερα σε συστήματα βέλτιστης αγωγιμότητας και στους πυκνωτές.
<b>Υγεία και φαρμακευτική</b>	Ως υλικό αντικατάστασης αρθρώσεων, σε στεντ, σε χειρουργικά και ιατρικά εργαλεία καθώς και σαν υλικό ιατρικών οργάνων.
<b>Βιομηχανία χαρτιού και χαρτοπολτού</b>	Ως υλικό ανοξειδωτων χαλύβων σε θραυστήρες, κοπτήρες, χωνευτήρια, μάνικες αναρρόφησης, αντιδραστήρες παρτίδας και μηχανικούς αναδευτήρες.
<b>Ενέργεια</b>	Ως κατασκευαστικό υλικό ανοξειδωτων χαλύβων σε αντιδραστήρες και δεξαμενές αποθήκευσης.

Παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα με ποσοστά οι κλάδοι στους οποίους βρίσκει τελική εφαρμογή το νικέλιο.



### 1.3. Ύπαρξη νικελίου στη φύση

Στην φύση τα αποθέματα νικελίου μπορούν να εντοπιστούν σε ένα αρκετά μεγάλο σύνολο ορυκτών. Ωστόσο, ένα πολύ μικρό ποσοστό αυτών μπορούν να χαρακτηριστούν ως αξιοποιήσιμα από βιομηχανικής άποψης. Για την κατηγοριοποίηση τους διακρίνονται θειούχα, οξειδωμένα και αρσενίδια, με τα δύο πρώτα να αποτελούν τις πλέον εκμεταλλεύσιμες πρώτες ύλες για εξαγωγή νικελίου στις μέρες μας. (Dalvi et. al. 2004)

Τα θειούχα μεταλλεύματα είναι κοιτάσματα θειούχων μεταλλευμάτων που βρίσκονται σε μαγματικά πετρώματα προερχόμενα από ηφαιστειακή και υδροθερμική δραστηριότητα. Η χημική σύσταση τους χαρακτηρίζεται από περιεκτικότητες της τάξης του 0,4-2,0% περιεκτικότητα σε νικέλιο, 0,2-2,0% σε χαλκό, 10-30% σε σίδηρο και 5-20% σε θείο. Περιλαμβάνουν επίσης διάφορες

άλλες μεταλλικές και μη ενώσεις, όπως διοξείδιο του πυριτίου, μαγνησία, αλουμίνα και οξείδια του ασβεστίου. Σπανιότερα ορισμένα θειούχα μεταλλεύματα ενδέχεται να περιλαμβάνουν και πολύτιμα μέταλλα όπως χρυσό, άργυρο, λευκόχρυσο και παλλάδιο. Βασικότερο ορυκτό της κατηγορίας αποτελεί ο πεντλανδίτης [(Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>], με μέση περιεκτικότητα σε νικέλιο κοντά στο 34%, ο οποίος εντοπίζεται στη φύση σε συνύπαρξη με πυροτίτη (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>) και χαλκοπυρίτη (CuFeS<sub>2</sub>). Άλλα ορυκτά όπως ο μαγνητίτης (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ο σιδηροπυρίτης (FeS<sub>2</sub>), ο ιλμενίτης (FeTiO<sub>3</sub>), ο χρωμίτης (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) και ο κουβανίτης (CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) είναι πιθανό να εντοπίζονται σε θειούχα κοιτάσματα. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα εντοπίζονται στον Καναδά (Sudbury , Labrador-Voisey's Bay Mine, Βόρεια Manitoba – Thompson Moak Lake area), στην Ρωσία (Χερσόνησος Kola στα σύνορα της με την Φινλανδία, Norilsk) στην δυτική Αυστραλία και στην Νότια Αφρική. (Elias et.al. 2002)

Ως οξειδωμένα μεταλλεύματα καλείται το σύνολο των πετρωμάτων στα οποία το νικέλιο βρίσκεται σε οξειδωμένη μορφή και εντοπίζονται συνήθως σε τροπικές περιοχές. Ο σχηματισμός τους οφείλεται σε χημική και μηχανική αποσάθρωση των μαγματικών (υπερμαφικών) πετρωμάτων. Παράγοντες που οδηγούν στην παραπάνω αποσάθρωση αποτελούν το κλίμα, η γεωμορφολογία, το pH και το Eh του κυκλοφορούντος νερού και η τεκτονική όπως η χημική και ορυκτολογική σύνθεση του μητρικού πετρώματος. Ως αποτέλεσμα, τα πιο διαλυτά στοιχεία (Mg, Ca και Si) απομακρύνονται και συγκεντρώνονται τα λιγότερο διαλυτά (Fe, Ni, Mg, Zn, Co, Y, Cr, Al, Ti, Cu). Το παραπάνω φαινόμενο είναι γνωστό ως λατεριτίωση. Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα υπάρχουν στην Κούβα, στην Νέα Καληδονία, στην Ινδονησία, στις Φιλιππίνες, στην Κεντρική και Βόρεια Αμερική. Τα οξειδωμένα μεταλλεύματα διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

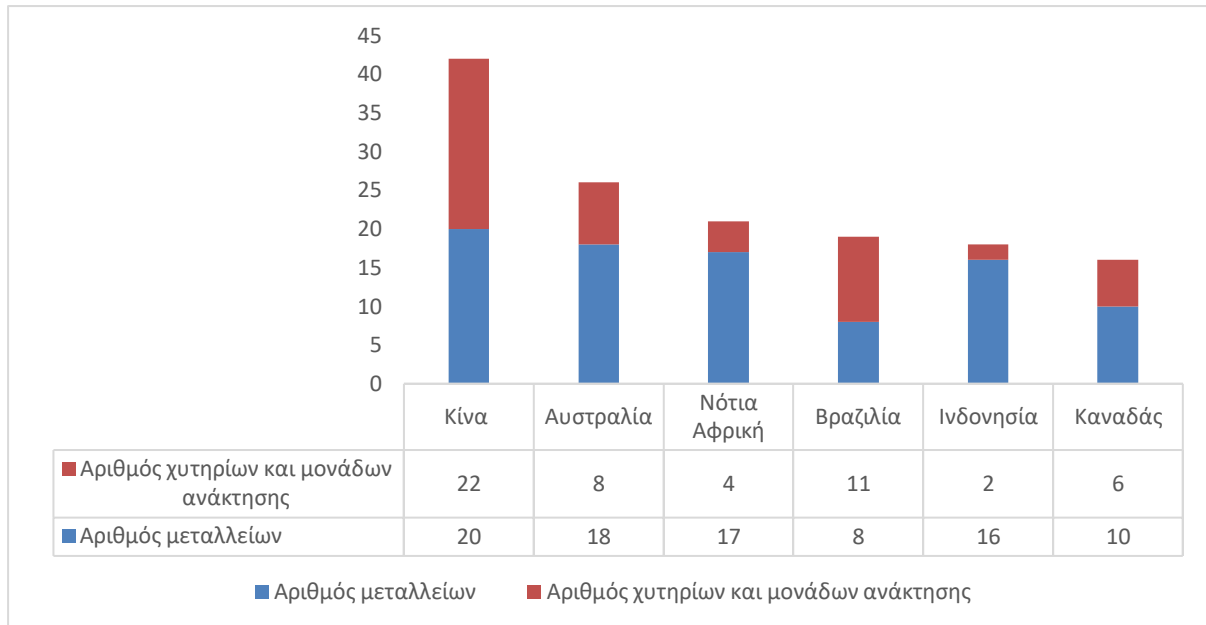
- i. Σε σαπρολιτικού τύπου, με πιο κοινά ορυκτά τον σεπρεντίνη [(Mg,Fe,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>], τον σεπιολίτη [(Mg,Ni)<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] και τον σηκίτη [Na<sub>0.3</sub>(Al,Fe,Mg,Ni)<sub>2</sub>(Si<sub>3.7</sub>Al<sub>0.3</sub>)O<sub>10</sub>.(OH)<sub>2</sub>] στα οποία το νικέλιο παρεμβάλλεται στο πλέγμα ένυδρων πυριτικών ανιόντων μαγνησίου και σιδήρου.
- ii. Σε λειμωνιτικού τύπου, με πιο σύνηθες ορυκτό τον ένυδρο γκαιτίτη (Ni,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, στα οποία το νικέλιο εντοπίζεται διάσπαρτο στο πλέγμα.

#### **1.4. Παγκόσμια παραγωγή νικελίου**

Οι μεγαλύτερες ποσότητες νικελίου έχουν παραχθεί μέχρι σήμερα από θειούχα μεταλλεύματα δεδομένου της δυσκολίας επεξεργασίας των λατεριτών. Τα θειούχα μεταλλεύματα μπορούν να συγκεντρωθούν με φυσικές μεθόδους με ευκολία, ενώ οι λατερίτες απαιτούν πιο σύνθετη κατεργασία. Η παραγωγή νικελίου από μεταλλεύματα οξειδίων, καταναλώνει έως και δύο ή τρεις φορές την ενέργεια σε σύγκριση με την παραγωγή από θειούχα μεταλλεύματα, γεγονός που καθιστά την παραγωγή πιο κοστοβόρα σε καύσιμα και ηλεκτρική ενέργεια. Ωστόσο, η εκμετάλλευση των πλούσιων θειούχων μεταλλευμάτων έχει στρέψει την βιομηχανία του νικελίου στην αναζήτηση κοιτασμάτων σε περιοχές με δύσκολες κλιματικές συνθήκες όπως η κεντροανατολική Αφρική και η Υποαρκτική και στην επεξεργασία οξειδωμένων μεταλλευμάτων.

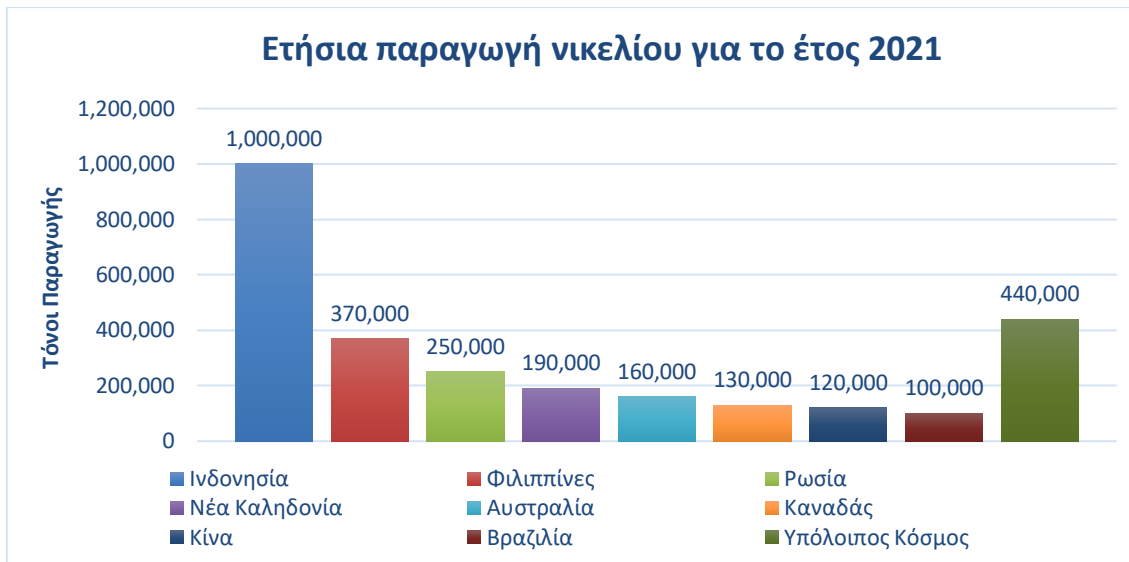
Στις μέρες μας, θειούχα και λατεριτικά μεταλλεύματα νικελίου εξορύσσονται και επεξεργάζονται σε πάνω από 25 κράτη παγκοσμίως. Η παραγωγή κάθε χώρας ωστόσο διαφέρει δεδομένου της αφθονίας των πόρων που κρίνονται ως αξιοποιήσιμοι κατά μήκος της έκτασης της, τον αριθμό των μεταλλείων που διαθέτει, την δυναμικότητα σε χυτήρια και εγκαταστάσεις εξευγενισμού και ανάκτησης. Η εκμετάλλευση των πρώτων υλών γίνεται είτε υπόγεια είτε υπαίθρια, ανάλογα με την

γεωμορφολογία της ευρύτερης περιοχής γύρω από κάθε μεταλλείο, ενώ σε βιομηχανικό επίπεδο οι μεταλλουργικές διεργασίες για την παραγωγή είτε καθαρού νικελίου, είτε προϊόντων του είναι αποκλειστικά πυρομεταλλουργικές. Ενδεικτικά, στο παρακάτω γράφημα φαίνονται ορισμένα χαρακτηριστικά για τους μεγαλύτερους παραγωγούς νικελίου παγκοσμίως:

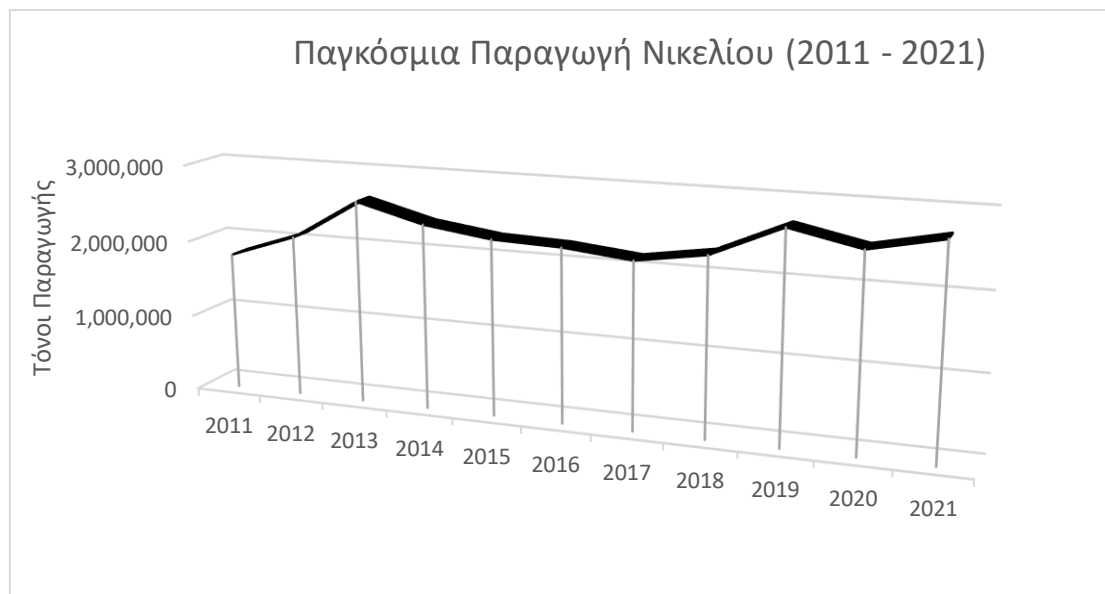


Σχήμα 1.2: Παγκόσμιοι παραγωγοί νικελίου

Το πλεόνασμα ορισμένων κρατών σε αριθμό μεταλλείων και εγκαταστάσεων επεξεργασίας δεν αντικατοπτρίζει ωστόσο και την ετήσια παραγωγή νικελίου. Πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με στατιστικά της Αμερικανικής Γεωλογικής Υπηρεσίας, στην ετήσια σύνοψη για τα μεταλλικά αγαθά του έτους 2022, αναγράφεται πως πρωτοπόρος παραγωγός των πόρων νικελίου για το 2021 ήταν η Ινδονησία φτάνοντας τους 1.000.000 τόνους, σημειώνοντας αύξηση της τάξης του 30% σε σχέση με το 2020 (770.000 τόνους) και πάνω από 300% συγκριτικά με το έτος 2012 (230.000 τόνους). Η συνολική παραγωγή νικελίου το 2021 έφτασε τους 2.700.000 τόνους, ενώ κατά την δεκαετία 2011 έως 2021 δεν εμφανίστηκε κάποια αξιοσημείωτη διακύμανση (Περίπου 2.400.000 τόνους ετησίως). Παρακάτω φαίνονται αναλυτικά οι αποδόσεις κάθε χώρας στην παραγωγή νικελίου το 2021 όπως και η παγκόσμια πορεία από το έτος 2011 έως το 2021. (U.S. Geological Survey, 2012-2022)



Σχήμα 1.3: Παγκόσμια παραγωγή νικελίου ανά χώρα το έτος 2021

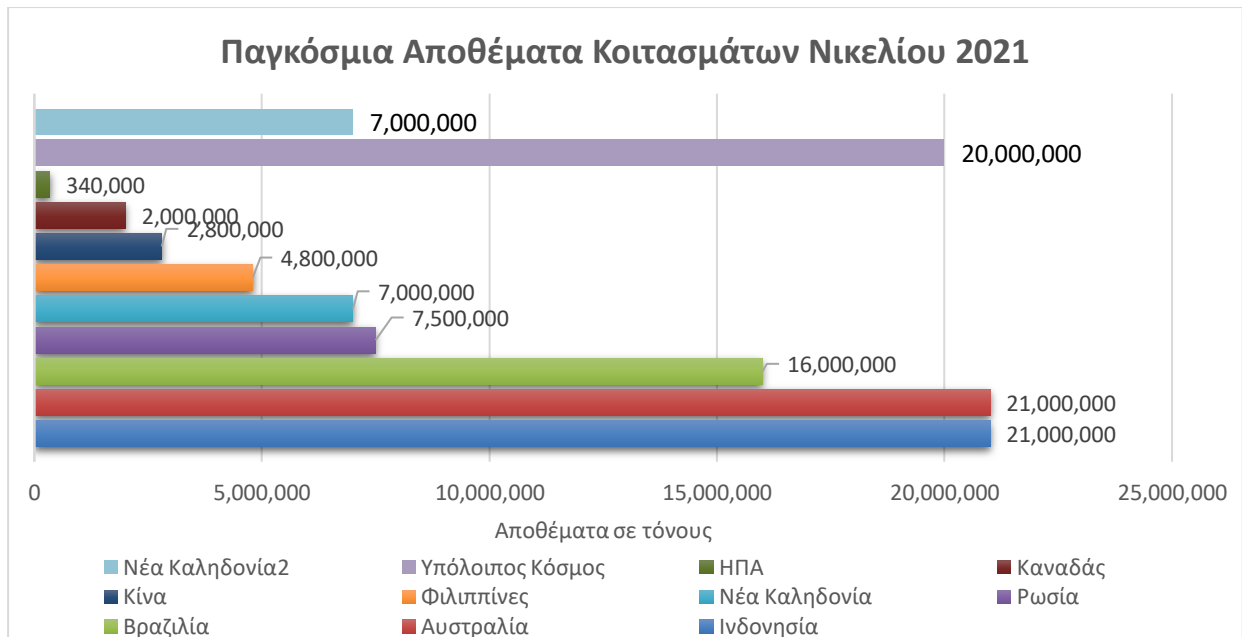


Σχήμα 1.4: Παγκόσμια παραγωγή νικελίου των ετών 2011 - 2021

#### 1.4.1. Αποθέματα νικελίου

Παράλληλα με την μελέτη της παραγωγής, υψίστης σημασίας αποτελεί η εκτίμηση των υπαρχόντων αποθεμάτων, όχι μόνο για τα μεταλλεύματα νικελίου αλλά και για οποιαδήποτε ορυκτή πρώτη ύλη. Υπολογίζεται ότι οι εκμεταλλεύσιμοι πόροι νικελίου στους οποίους η περιεκτικότητα στο μέταλλο βρίσκεται σε ποσοστά από 0,5% και άνω υπερβαίνει τους 95.000.000 τόνους (αποτελέσματα 2021) εκ των οποίων το 60% αφορά λατερίτες και το υπόλοιπο 40% θειούχα μεταλλεύματα. Υψηλά ποσοστά σε νικέλιο εμφανίζουν επίσης ορισμένες ζώνες μεταλλευμάτων του μαγγανίου καθώς και στρώματα στον πυθμένα των ωκεανών. Τα αποθέματα της Ινδονησίας και της Αυστραλίας συγκεκριμένα αγγίζουν τους 21.000.000 τόνους έκαστος. Αναλυτικά καταγράφονται παρακάτω τα αποθέματα νικελίου παγκοσμίως (U.S. Geological Survey,2022):





Σχήμα 1.5: Παγκόσμια αποθέματα κοιτασμάτων νικελίου το έτος 2021

## 1.5. Παραγωγή νικελίου στον Ελλαδικό χώρο

Στην Ελλάδα η εκμετάλλευση των αποθεμάτων νικελίου και η παραγωγή προϊόντων ελέγχεται αποκλειστικά από την Γενική Μεταλλευτική και Μεταλλουργική Ανώνυμη Εταιρία ΛΑΡΚΟ. Οι δραστηριότητες της την καθιστούν έναν από τους μεγαλύτερους παραγωγούς και εξαγωγείς σιδηρονικελίου τόσο στην Ελλάδα όσο και σε όλη την Ευρώπη, με κυριότερο χαρακτηριστικό της πως είναι ο μοναδικός παραγωγός που εκμεταλλεύεται εγχώριες πρώτες ύλες. Τα μεταλλεία της βρίσκονται στον Άγιο Ιωάννη Λάρυμνας, στην Καστοριά και στην Εύβοια ενώ η μεταλλουργική επεξεργασία λαμβάνει χώρα στο εργοστάσιο Λάρυμνας. (Γ.Μ.Μ.Α.Ε ΛΑΡΚΟ, 2023)

### 1.5.1. Μεταλλεία Αγίου Ιωάννη (ΜΕΙ)

Με έναρξη λειτουργίας το 1870 στην περιοχή του Αγίου Ιωάννη στο Νέο Κόκκινο Βοιωτίας, περίπου 120 χιλιόμετρα βορειοανατολικά της Αθήνας, τα μεταλλεία του Αγίου Ιωάννη αποτελούν τα παλαιότερα μεταλλεία της ΛΑΡΚΟ. Μέχρι και τον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, οι πρώτες ύλες που εκμεταλλεύονταν στέλνονταν στην Ελλάδα αυτοφυείς χωρίς καμία επεξεργασία, αρχικά ως μεταλλεύματα σιδήρου και από το 1929 ως μεταλλεύματα νικελίου. Πλέον λειτουργούν τρεις υπαίθριες και μια υπόγεια εκμετάλλευση εξοπλισμένες με κατάλληλα διατρητικά μηχανήματα. Η περιοχή απαριθμεί επίσης δύο εγκαταστάσεις μηχανικής προπαρασκευής και μια μονάδα μαγνητικού διαχωρισμού με σκοπό τον εμπλουτισμό των οξειδωμένων μεταλλευμάτων με μέση περιεκτικότητα 1.05 – 1.10% σε νικέλιο.

### 1.5.2. Μεταλλεία Ευβοίας (ΜΕΕ)

Από το 1969 η εταιρεία ΛΑΡΚΟ εκτός από τα μεταλλεία του Αγίου Ιωάννη άρχισε να δραστηριοποιείται και στην εκμετάλλευση των λατεριτικών κοιτασμάτων της Εύβοιας. Στην ευρύτερη περιοχή υπάρχουν συνολικά πέντε μεταλλεία υπαίθριας εκμετάλλευσης με

εκσυγχρονισμένο χωματοουργικό εξοπλισμό όπως και δύο εγκαταστάσεις θραύσης και κοσκίνισης, μονάδα εμπλουτισμού, μονάδα ομογενοποίησης, καθώς και εγκατάσταση φόρτωσης πλοίων. Η μέση περιεκτικότητα των μεταλλευμάτων σε νικέλιο είναι 1 – 1.03% και η μεταφορά τους προς τις απαραίτητες μονάδες πραγματοποιείται με σύστημα μεταφορικής ταινία μήκους 7,5 χιλιομέτρων, το οποίο αξιοποιεί την υψομετρική διαφορά για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

### **1.5.3. Μεταλλεία Καστοριάς (ΜΕΚ)**

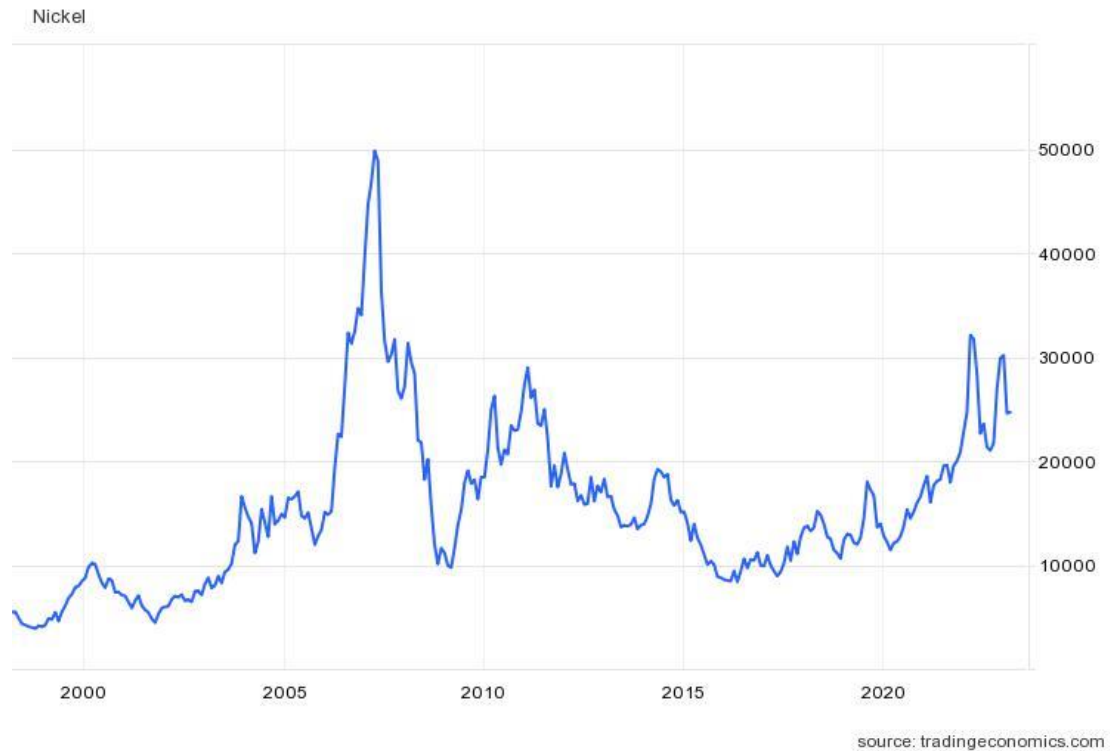
Τα μεταλλεία Καστοριάς στην βόρεια Ελλάδα ξεκίνησαν να λειτουργούν από την ΛΑΡΚΟ το 1996. Η εκμετάλλευση πραγματοποιείται με εργολαβικά συνεργεία εξόρυξης και αποκάλυψης. Από τις τρεις περιοχές που υπάρχουν αποθέματα μόνο οι δύο εκμεταλλεύονται σε μόνιμη βάση. Το μεταλλείο Κούκος αξιοποιείται μόνο κατά τους καλοκαιρινούς μήνες εξαιτίας του υψομέτρου του. Τα μεταλλεία Καστοριάς επιπλέον διαθέτουν μονάδες μηχανικής προπαρασκευής και εμπλουτισμού.

### **1.5.4. Μεταλλουργικό Εργοστάσιο Λάρυμνας**

Οι απαιτούμενες μεταλλουργικές διεργασίες των λατεριτών και από τα τρία μεταλλεία της ΛΑΡΚΟ λαμβάνουν χώρα στην Λάρυμνα, 7 χιλιόμετρα μακριά από το μεταλλείο του Αγίου Ιωάννη. Σε αρχικό στάδιο, δημιουργείται ανάμειξη μεταλλεύματος με στερεά καύσιμα (γαιάνθρακας, λιγνίτες). Από ολόκληρη την ποσότητα του μεταλλεύματος που χρησιμοποιείται για το μείγμα, το 15% προέρχεται από τα μεταλλεία Καστοριάς, το 30% από τον Άγιο Ιωάννη, ενώ το υπόλοιπο 55% από την Εύβοια. Οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες ξεκινάνε με τροφοδοσία σε περιστροφική κάμινο για προθέρμανση και προαναγωγή. Η ΛΑΡΚΟ διαθέτει πέντε ηλεκτρικές καμίνου εμβυπτισμένου τόξου στις οποίες οδηγείται το εμπλουτισμένο προϊόν των περιστροφικών καμίνων για διεργασίες αναγωγικής τήξης. Ως τελικά προϊόντα λαμβάνεται η αδρανής σκουριά των ηλεκτροκαμίνων η οποία είτε απορρίπτεται είτε διατίθεται στην τσιμεντοβιομηχανία και το σιδηρονικέλιο. Για αύξηση της περιεκτικότητας του τελευταίου σε νικέλιο, αφού πραγματοποιηθεί διαχωρισμός του από την σκουριά οδηγείται για εξευγενισμό και εμπλουτισμό με την απομάκρυνση του σιδήρου σε μορφή οξειδίου σε μεταλλάκτες εμφύσησης οξυγόνου και προπανίου τύπου OBM.

## **1.6. Τιμή Νικελίου**

Η τιμή του νικελίου στην παγκόσμια αγορά έχει παρουσιάσει έντονες διακυμάνσεις κατά τα τελευταία είκοσι πέντε χρόνια. Τα στατιστικά δεδομένα της τιμής του νικελίου ανά τόνο σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα έτη 1998 – 2023 (Μάρτιος) όπως καταγράφονται από το Χρηματιστήριο Μετάλλων του Λονδίνου (LME) αποτυπώνονται στο παρακάτω χρονοδιάγραμμα (Trading Economics, 2023).



Σχήμα 1.6. Χρονοδιάγραμμα τιμής νικελίου ανά τόνο για την περίοδο 1998 - 2023 (Μάρτιος)

Πηγή : tradingeconomics

Μέχρι και το έτος 2003 η τιμή δεν ξεπερνούσε τα 10.000 δολάρια. Για την επόμενη διετία γνώρισε συνεχόμενες διακυμάνσεις μεταξύ 10.000 και 17.000 δολαρίων. Από το 2006 υπήρξε δραματική αύξηση στην τιμή. Η άνθηση που γνώρισε ο κατασκευαστικός και βιομηχανικός κλάδος της Κίνας επηρέασαν και την τιμή του νικελίου με χαρακτηριστικό μέγιστο όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, καθώς έφτασε τα 50.000 δολάρια ο τόνος τον Απρίλιο του 2007. Η πορεία ήταν πτωτική μέχρι και τα μέσα του 2009 με σταδιακή υποχώρηση της τιμής κοντά στα 10.000 δολάρια τον Μάρτιο του ίδιου έτους. Για την επόμενη δεκαετία παρατηρούνται συνεχείς αυξομειώσεις, με φθίνουσα πορεία από το 2015 και ύστερα με την κοστολόγηση του τόνου να κυμαίνεται μεταξύ ενός εύρους 8.000 έως 29.000 δολαρίων. Τα τελευταία 3 χρόνια η τιμή του νικελίου παρουσιάζει αυξητική τάση. Το ξέσπασμα του πολέμου στην Ουκρανία προκάλεσε παγκόσμιες ανατιμήσεις σε πολλά προϊόντα, όπως και στο νικέλιο, η τιμή του οποίου έφτασε περίπου τα 32.000 δολάρια τον Μάρτιο του 2022.

## 2. Εξαγωγική Μεταλλουργία Νικελίου

Η προκατεργασία των οξειδωμένων μεταλλευμάτων νικελίου είναι αρκετά πιο περίπλοκη και δύσκολη συγκριτικά με των σουλφιδίων. Η υποκατάσταση του νικελίου από άλλα μέταλλα εντός του πλέγματος στους λατερίτες αποφέρει ως αποτέλεσμα την μη επαρκή φυσική συγκέντρωση νικελίου κατά το στάδιο της προπαρασκευής. Οι συμβατικές μέθοδοι εμπλουτισμού που χρησιμοποιούνται για τα σουλφίδια όπως επίπλευση και μαγνητικός διαχωρισμός δεν χαρακτηρίζονται κατάλληλες και για τους λατερίτες. Οι ανάγκες για την εξαγωγή νικελίου έχουν οδηγήσει τόσο στην χρήση πυρομεταλλουργικών όσο και υδρομεταλλουργικών διαδικασιών.

### 2.1. Πυρομεταλλουργικές Μέθοδοι

Η παγκόσμια παραγωγή του νικελίου και των προϊόντων του στηρίζεται διαχρονικά σε πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Εξαιτίας των αρκετά υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων που συνεπάγονται οι διεργασίες αυτές, η πυρομεταλλουργική διεργασία αφορά σε πλούσια μεταλλεύματα τόσο θειούχα όσο και οξειδωμένα. Η παραγωγική διαδικασία και το είδος των προϊόντων ωστόσο που εφαρμόζεται γύρω από κάθε τύπο μεταλλεύματος διαφέρει.

#### 2.1.1. Κατεργασία θειούχων μεταλλευμάτων

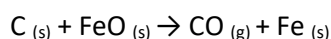
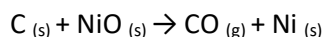
Σε αρχικό στάδιο το μετάλλευμα οδηγείται για ξήρανση όπου και πραγματοποιείται οξειδωτική φρύξη στους 600°C – 700°C. Βασικότερη αρχή είναι η πλήρης οξείδωση του σιδήρου σε Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ακολουθεί τήξη στους 1300°C όπου συνηθέστερα λαμβάνει χώρα σε ηλεκτρικές καμίνους τόξου όπου και παράγεται η matte φάση νικελίου εντός της οποίας πέρα από νικέλιο και σίδηρο ενδέχεται να περιλαμβάνεται και χαλκός. Η εφαρμογή της ακαριαίας τήξης (flash smelting) στο στάδιο αυτό έχει ωφελήσει την διαδικασία παραγωγής matte νικελίου καθώς μέσα σε χρονικό διάστημα 2-3 δευτερολέπτων μπορεί να επιτευχθούν διάσπαση, οξείδωση και τήξη των σουλφιδίων. Διαδικασίες ακαριαίας τήξης εφαρμόζουν εταιρίες όπως η Outokumpu και η Western Mining. Πριν την παραγωγή του τελικού προϊόντος απαιτείται εμπλουτισμός της matte φάσης με εμφύσηση αέρα σε μεταλλάκτες, απομάκρυνση της σκωρίας ή και περαιτέρω υδρομεταλλουργική επεξεργασία της αν εκείνη περιλαμβάνει κάποιο σημαντικό ποσοστό σε οξείδιο του νικελίου (NiO). Ως τελικό προϊόν παραλαμβάνεται καθαρό νικέλιο (Diaz et. al., 1988).

#### 2.1.2. Κατεργασία οξειδωμένων μεταλλευμάτων

##### 2.1.2.1 Παραγωγή σιδηρονικελίου

Ύστερα από τα απαραίτητα στάδια μηχανικής προπαρασκευής και εμπλουτισμού, τα οξειδωμένα μεταλλεύματα σε κατάλληλη αναλογία με στερεά καύσιμα τροφοδοτούνται σε συστήματα ξήρανσης για απομάκρυνση του μεγαλύτερου ποσοστού υγρασίας που περιέχουν (μείωση υγρασίας από 30-45% σε 15-20%). Η αφαίρεση του δεσμευμένου νερού πραγματοποιείται μέσω πύρωσης σε περιστροφικές καμίνους και επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία περίπου 400°C. Κατά μήκος της καμίνου και στο τελικό τμήμα της επικρατούν θερμοκρασίες 800°C – 900°C. Στο σημείο

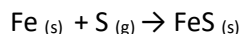
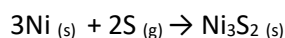
αυτό σχεδόν όλο το μέρος των οξειδίων του νικελίου έχουν μετατραπεί σε στοιχειακό μεταλλικό νικέλιο μέσω αναγωγικής φρύξης. Για την παραγωγή του τελικού σιδηρονικελίου απαιτείται τήξη σε ηλεκτρικές καμίλους εμβαπτιζόμενου τόξου. Η θερμοκρασία που επικρατεί είναι περίπου 1400°C, ενώ μετά το πέρας της διαδικασίας, στον πυθμένα του χωνευτηρίου της καμίλου εκτός από τα τελικά προϊόντα υπάρχει κάτωθεν του σκωρία αποτελούμενη από MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, FeO όπως και από άλλα οξείδια ανάλογα με την σύσταση του λατερίτη. Οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων νικελίου και σιδήρου παρατίθενται ως εξής:



Για τον τελικό εξευγενισμό του σιδηρονικελίου (20-40% νικέλιο και 60-80% σιδήρος) απαιτούνται διεργασίες απομάκρυνσης ακαθαρσιών όπως θείου, άνθρακα και φωσφόρου σε μεταλλάκτες τύπου OBM (Zevgolis et. al. 2022).

### 2.1.2.2 Παραγωγή matte νικελίου

Ένα χαμηλό ποσοστό της τάξεως του 10% των οξειδωμένων μεταλλευμάτων αξιοποιείται για παραγωγή matte νικελίου, μιας τηγμένης φάσης αποτελούμενης από Ni – Fe – S. Μέχρι και το στάδιο της τήξης, η παραγωγική διαδικασία είναι παρόμοια με εκείνη του σιδηρονικελίου (εμπλουτισμός, ξήρανση, πύρωση και προκατεργασία) με μοναδική διαφορά την φρύξη του μεταλλεύματος στην περιστροφική κάμινο και μετατροπή του σε θειούχο. Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι εξώθερμες και αποτελούν τις εξής:



Η τελική παραγωγή της matte φάσης πραγματοποιείται σε ηλεκτρικές καμίλους τόξου ή φρεατώδης καμίλους τήξης. Ακολουθεί η αφαίρεση του σιδήρου από τη matte φάση, αποθείωση του θειούχου νικελίου μέσω οξείδωσης σε ρευστοποιημένες κλίνες, εμπλουτισμός του μετάλλου και εμφύσηση οξυγόνου σε μεταλλάκτες για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών. Τα οξείδια του νικελίου που παράγονται διατίθενται κατευθείαν στην αγορά ή υπόκεινται σε περαιτέρω επεξεργασία για ανάκτηση καθαρού νικελίου μέσω ηλεκτρόλυσης, χλωρίωσης και αναγωγής με υδρογόνο. Χαρακτηριστικά, η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται σήμερα στις εταιρίες PT Inco στην Ινδονησία και Le Nickel στην Νέα Καληδονία.

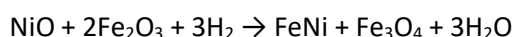
## 2.2. Υδρομεταλλουργικές Μέθοδοι

Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι εφαρμόζονται κυρίως για επεξεργασία φτωχών μεταλλευμάτων. Αποσκοπούν στην εκλεκτική διαλυτοποίηση μέσω εκχύλισης του νικελίου και του κοβαλτίου και γενικότερα των επιθυμητών μετάλλων με χρήση κατάλληλου υδατικού διαλύματος. Κατά τις υδρομεταλλουργικές διαδικασίες επικρατούν σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η τελική ανάκτηση των μετάλλων από το μεταλλοφόρο διάλυμα μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους ανάλογα με τα αντιδραστήρια και τη μορφή με την οποία βρίσκεται στο διάλυμα το επιθυμητό προς ανάκτηση στοιχείο. Παρακάτω αναγράφονται αναλυτικά οι υπάρχουσες υδρομεταλλουργικές διεργασίες για εξαγωγή νικελίου (Wang. et. al., 2015).

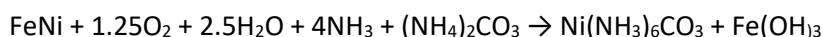
### 2.2.1. Η Μέθοδος Caron

Η μέθοδος Caron προτάθηκε αρχικά από τον καθηγητή Caron του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου του Ντέλφτ (TU Delft) στην Ολλανδία την δεκαετία του 1920. Η εμπορική αξιοποίηση της μεθόδου πρωτοεμφανίστηκε το 1944 από την Freeport στην πόλη Νικάρο της Κούβας, μέχρι να περάσει το 1960 στα χέρια της Κουβανέζικης Κυβέρνησης. Η εγκατάσταση λειτουργεί μέχρι και σήμερα. Η διεργασία Caron δύναται να εφαρμοστεί είτε για λατερίτες λειμωννιτικού τύπου, είτε για λατερίτες με συνύπαρξη λειμωνίτη και σαπρολίτη συνδυάζοντας τόσο πυρομεταλλουργικές όσο και υδρομεταλλουργικές μεθόδους ανάκτησης. Η πρώτη ύλη βρίσκεται σε ξηρή μορφή και η εξαγωγή του νικελίου προκύπτει μέσω εκλεκτικής αναγωγής (μαζί με κοβάλτιο και σίδηρο) σε στοιχειακό νικέλιο σε θερμοκρασία περίπου 700°C. Ως εκχυλιστικό μέσο για την παραπάνω διεργασία χρησιμοποιείται διάλυμα αμμωνίας. Η ανάκτηση νικελίου ελαττώνεται όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του σαπρολίτη στην πρώτη ύλη καθώς στο μέταλλευμα το νικέλιο βρίσκεται εγκλωβισμένο στο εσωτερικό του πυριτικού πλέγματος, με συνέπεια να δυσχεραίνεται η αναγωγή του μετάλλου στην επικρατούσα θερμοκρασία. Αναλυτικά, το σύνολο των διεργασιών και αντίστοιχα των χημικών αντιδράσεων στην μέθοδο Caron αποτυπώνονται παρακάτω:

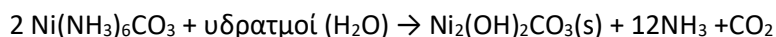
- i. Αναγωγή στους 850°C:



- ii. Προσθήκη αμμωνίας και ανθρακικού αμμωνίου μετά από πτώση της θερμοκρασίας



- iii. Διαχωρισμός στερεών/υγρών, παραγωγή ανθρακικού νικελίου και πύρωση για ανάκτηση ως οξειδίο νικελίου.

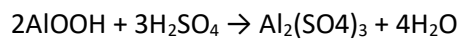
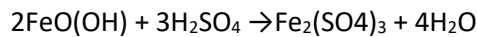
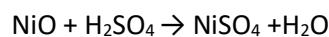


Η μέθοδος Caron χαρακτηρίζεται από ένα μεγάλο αριθμό μειονεκτημάτων δεδομένου πως εφαρμόζει τόσο πυρομεταλλουργικές όσο και υδρομεταλλουργικές διεργασίες, υπάρχουν πολύ υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις αφενός, και αφετέρου χρησιμοποιείται ποικιλία αντιδραστηρίων για την εξαγωγή του τελικού προϊόντος. Οι τελικές ανακτήσεις σε νικέλιο και κοβάλτιο είναι πολύ χαμηλότερες συγκριτικά με άλλες μεθόδους (Stankovic et. al., 2020).

### 2.2.2. Η μέθοδος HPAL (High Pressure Acid Leaching)

Η πλέον ευρέως διαδεδομένη υδρομεταλλουργική μέθοδος ανάκτησης νικελίου από φτωχούς λατερίτες είναι εκείνη της όξινης εκχύλισης υπό υψηλή πίεση (High Pressure Acid Leaching). Πρόκειται για ιδιαίτερα αποτελεσματική διεργασία καθώς τα ποσοστά εξαγωγής νικελίου κυμαίνονται από 90 έως 95 %, ενώ ταυτόχρονα ανακτάται και κοβάλτιο ως παραπροϊόν. Η πρώτη εγκατάσταση μέσω της οποίας εφαρμόστηκε η μέθοδος HPAL εμφανίστηκε στην Moa Bay στην Κούβα το 1959. Κατά την δεκαετία του 1990 οι εγκαταστάσεις Murrin, Cawse και Bulong (εγκαταστάσεις PAL δεύτερης γενιάς) στην δυτική Αυστραλία, με τις δύο τελευταίες ωστόσο να κλείνουν. Οι μονάδες τρίτης γενιάς εμφανίστηκαν στην αρχή του 21ου αιώνα στην Νέα Καληδονία (μονάδα Goro) και στις Φιλιππίνες (μονάδα Coral Bay). Επιπλέον εγκαταστάσεις ανά τον κόσμο όπως οι Ramu, Ravensthorpe, Taganito και Ambatony εφαρμόζουν την HPAL.

Η διεργασία πραγματοποιείται εντός αυτοκλείστων κατασκευασμένα από τιτάνιο, υπό υψηλή πίεση (35 – 55 atm), σε υψηλές θερμοκρασίες (240 – 255°C) και με κυριότερο εκχυλιστικό μέσο το θειικό οξύ. Καθώς εφαρμόζεται κυρίως σε λατερίτες, η κατανάλωση του οξέος εξαρτάται από τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του πετρώματος, με μια μέση τιμή της τάξης των 300 – 400kg ανά τόνο μεταλλεύματος. Πριν την διαδικασία εκχύλισης μεγαλύτερη έμφαση προσδίδεται σε απλές διεργασίες θραύσης και λειοτριβήσης και όχι τόσο στον εμπλουτισμό. Η πρώτη ύλη εισάγεται στα αυτόκλειστα με την μορφή πολφού, έχοντας προθερμανθεί. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η μεγιστοποίηση των στερεών τμημάτων εντός του πολφού για την ελαχιστοποίηση του κόστους. Ένα μεγάλο ιξώδες όμως δύναται να προκαλέσει βλάβες στα συστήματα αντλιών. Μόλις στον αντιδραστήρα επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία, εισάγονται παράλληλα συμπυκνωμένο θειικό οξύ και ατμοί σε υψηλή πίεση. Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα φαίνονται παρακάτω:

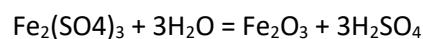


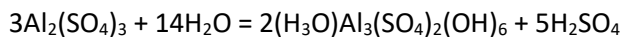
Μετά το πέρας της εκχύλισης, το κυοφορούν μεταλλοφόρο διάλυμα μπορεί να μεταχειριστεί με αρκετούς τρόπους όπως:

- i. Παραγωγή μέσω σουλφιδίων νικελίου (MSP) μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται από τις Murrin Murrin και Moa Bay
- ii. Παραγωγή μέσω υδροξειδίων νικελίου (MHP), η οποία εφαρμοζόταν από την Cawse (πλέον εκτός λειτουργίας)
- iii. Παραγωγή με απευθείας εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες (DSX), που εφαρμοζόταν από την Bulong (πλέον δεν λειτουργεί)

Για τις δύο πρώτες μεθόδους, η τελική ανάκτηση πραγματοποιείται είτε με οργανικούς διαλύτες είτε με ηλεκτράνάκτηση.

Η HPAL αφορά κυρίως μεταλλεύματα λειμωνιτικού ή και συνδυασμό λειμωνιτικού – σαπρωλιτικού τύπου χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο (το ποσοστό μαγνησίου να μην ξεπερνάει το 5%). Ο λόγος οφείλεται στην χημική συμπεριφορά του σιδήρου και του μαγνησίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα ο τρισθενής σίδηρος σε αυξημένες θερμοκρασίες διαλύεται και καθιζάνει ως αιματίτης, απελευθερώνοντας το οξύ πίσω στο διάλυμα. Παρόλο που τα μεταλλεύματα μαγνησίου χαρακτηρίζονται ως περισσότερο διαλυτά σε όξινη φάση από εκείνα του σιδήρου, δεν έχουν την τάση να καθιζάνουν με συνέπεια να καταναλώνουν μεγαλύτερες ποσότητες οξέος. Εξαιτίας του παραπάνω φαινομένου θερμικής υδρόλυσης οι λειμωνίτες χαρακτηρίζονται καταλληλότεροι από τους σαπρωλίτες για την μέθοδο HPAL καθώς περιέχουν μεγαλύτερο αριθμό ιόντων σιδήρου σε σχέση με πυριτικά ανιόντα μαγνησίου. Η αναγέννηση οξέος λόγω της καθίζησης αιματίτη και αλουνίτη χαρακτηρίζεται από τα εξής δύο πλεονεκτήματα: χαμηλότερη κατανάλωση σε θειικό οξύ και ευκολότερος διαχωρισμός στερεής από υγρή φάση. Οι αντιδράσεις σιδήρου και αλουμινίου φαίνονται παρακάτω:





Το πρώτα αυτόκλειστα στο Moa Bay κατασκευάστηκαν με τούβλα μολύβδου κατάλληλα για αντίσταση σε διάβρωση από οξέα, με τα νεότερα ωστόσο να είναι κατασκευασμένα από κράματα τιτανίου επικαλυπτόμενα από χάλυβα και αναδευτήρες επίσης από τιτάνιο. Τα κράματα τιτανίου διαθέτουν υψηλή αντίσταση τόσο στο θειικό οξύ όσο και στην προσβολή από παρουσία ιόντων χλωρίου. Είναι επίσης ιδίως ανθεκτικά σε υψηλές πιέσεις. Στο Gördes της Τουρκίας παραδείγματος χάρη, διαθέτουν οριζόντιο αυτόκλειστο μήκους 32 μέτρων και πλάτους 7 μέτρων με το συνολικό του βάρος να αγγίζει τους 580 τόνους (Stankovic et. al., 2020).

### **2.2.3. Η Μέθοδος Direct Nickel**

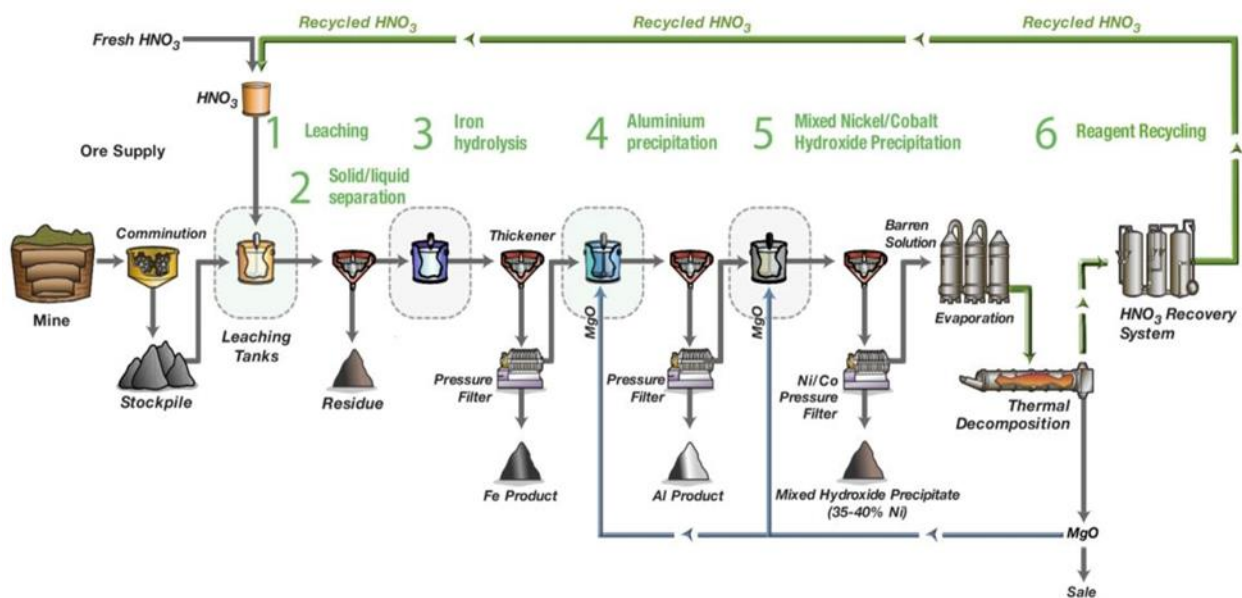
Η Μέθοδος Direct Nickel (Direct Nickel Process) αναπτύχθηκε και πατενταρίστηκε από την Drinkard Metalox Inc. Η εφαρμογή της, την οποία ανέλαβε η Direct Nickel Pty Ltd. στο Perth της Αυστραλίας, περιορίζεται αποκλειστικά σε πιλοτική κλίμακα. Η μέθοδος αφορά την υδρομεταλλουργική κατεργασία οξειδωμένων νικελιούχων λατεριτών με στόχο την παραγωγή νικελίου και κατ'επέκταση την γεφύρωση των ελλείψεων του μετάλλου. Πρόκειται για απλή καινοτόμα και αποτελεσματική διεργασία που εφαρμόστηκε αρχικά πάνω σε λατερίτες από την Ινδονησία, με κύριο χαρακτηριστικό της την σχεδόν πλήρη ανακύκλωση των παραγόμενων αερίων του αζώτου NOx (ανακύκλωση +95% - θεωρητικά 99%) και μετατροπή τους σε νιτρικό οξύ για επαναχρησιμοποίηση στις επόμενες διεργασίες. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου Direct Nickel συγκριτικά με την HPAL αφορά την διάθεση του μαγνησίου. Στην πρώτη πραγματοποιείται ανάκτηση μαγνησίας υψηλής ποιότητας (διάσπαση νιτρικού μαγνησίου σε νιτρικό οξύ και μαγνησία) η οποία είτε οδηγείται στο σύστημα για επαναχρησιμοποίηση είτε διατίθεται προς πώληση στο εμπόριο ως προϊόν. Η μέθοδος Direct Nickel διαθέτει ιδιαίτερα πλεονεκτήματα σε σχέση με την HPAL. Πιο συγκεκριμένα :

- Εξαιτίας της έντονης δραστηριότητας του, το νιτρικό οξύ θεωρείται αποδοτικότερο συγκριτικά με το θειικό και το υδροχλωρικό οξύ ως εκχυλιστικό μέσο σε νικελιούχα μεταλλεύματα δεδομένου πως επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη διάλυση τόσο των οξειδίων του νικελίου όσο και των μεταλλικών αλάτων.
- Οι θερμές υδρολύσεις με νιτρικό οξύ λαμβάνουν χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το θειικό οξύ.
- Μειωμένες δαπάνες στην αγορά και συντήρηση μηχανημάτων, καθώς στην μέθοδο DNI χρησιμοποιούνται δεξαμενές από ανοξείδωτο χάλυβα ενώ στην HPAL αυτόκλειστα τιτανίου.
- Απλούστερη και ασφαλέστερη λειτουργία, καθώς οι εκχυλίσεις πραγματοποιούνται υπό ατμοσφαιρική πίεση.
- Χαμηλότερα έξοδα για την λειτουργία και τη συντήρηση.
- Χρήση 20 – 40 kg νιτρικού οξέος ανά τόνο μεταλλεύματος εξαιτίας της ανακύκλωσής του, σε σχέση με 500 kg θειικού στην HPAL.
- Ανακύκλωση περισσότερο από το 95% του νιτρικού οξέος και παραγωγή μαγνησίας και αιματίτη ως παραπροϊόντα, τα οποία είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμα.



- Φιλική προς το περιβάλλον διεργασία, μιας και δεν απελευθερώνονται τα τοξικά αέρια του αζώτου στην ατμόσφαιρα και μειώνονται τα τέλματα και τα απόβλητα με την παραγωγή αιματίτη και μαγνησίας. (McCarthy et. al., 2011)

Πριν ακόμα υλοποιηθεί η μέθοδος, έρευνες που πραγματοποιήθηκαν το 2007 από ειδικούς επιβεβαίωσαν την οικονομική αποδοτικότητα που διαθέτει η μέθοδος. Η μέθοδος DNi υπολογίζεται ότι έχει εξεταστεί σε περίπου 50 διαφορετικούς τύπους μεταλλευμάτων, έχοντας τη δυνατότητα να καλύπτει ολόκληρο το λατεριτικό προφίλ συμπεριλαμβανομένου λειμωνιτικές, σαπρολιτικές και αργιλικές ζώνες. Η εφαρμογή της αφορούσε τροφοδοσία ίση με 5 τόνους λατεριτών σε ημερήσια βάση. Παρακάτω αποτυπώνεται ένα γενικό απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθόδου DNi.



Εικόνα 2.1. Διάγραμμα ροής της μεθόδου Direct Nickel - Πηγή: Altilium Group

Κάθε στάδιο της μεθόδου Direct Nickel αναγράφεται αναλυτικά πιο κάτω (Storic et. al. 2016):

- Το σύνολο των διεργασιών της μεθόδου πραγματοποιούνται υπό ατμοσφαιρική πίεση στους 110°C σε 304 δεξαμενές ανοξείδωτου χάλυβα. Οι εκχυλίσσεις διαρκούν μεταξύ 2 και 4 ωρών.
- Το στερεό υπόλειμμα το οποίο περιέχει Ni, Co, Fe, Al, Mg, διαχωρίζεται από το κυοφορούν μεταλλοφόρο διάλυμα (Pregnant Leach Solution – PLS), απομακρύνεται και μεταφέρεται σε εγκατάσταση απόθεσης τελμάτων.
- Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιείται υδρόλυση σιδήρου κατά την οποία αφαιρείται ο σίδηρος και το χρώμιο, σχηματίζοντας ως προϊόν  $Fe_2O_3$  σε θερμοκρασία περίπου 170°C. Η απομάκρυνση του γίνεται μέσω διήθησης του μεταλλοφόρου διαλύματος στους 50°C.
- Με προσθήκη μαγνησίας MgO και διήθηση επιτυγχάνεται η ιζηματοποίηση του αλουμινίου, με το προϊόν του αλουμινίου που παραλαμβάνεται να έχει λευκό χρώμα.
- Στο μεταλλοφόρο διάλυμα προστίθεται εν συνεχεία ξανά MgO και παραλαμβάνεται το τελικό προϊόν, αποτελούμενο από υδροξείδια νικελίου και κοβαλτίου (40-45% κ.β. σε Ni και ~2% κ.β. σε Co)
- Το εναπομείναν διάλυμα διέρχεται μέσα από ένα σύνολο δεξαμενών εξάτμισης και μέσω θερμικής αποσύνθεσης το νιτρικό μαγνήσιο διασπάται σε MgO και NOx. Τα αέρια του

αζώτου ανακυκλώνονται και μετατρέπονται ξανά σε νιτρικό οξύ και οδηγούνται για επαναχρησιμοποίηση στα κυκλώματα εκχύλισης. Μια ποσότητα της τελικής μαγνησίας ανακυκλώνεται και οδηγείται για χρήση στο στάδιο ιζηματοποίησης αλουμινίου και υδροξειδίων νικελίου – κοβαλτίου, ενώ η υπόλοιπη διατίθεται στην αγορά ως μαγνησία υψηλής ποιότητας.

#### **2.2.4. Η μέθοδος εκχύλισης σε σωρούς (Heap Leaching)**

Η μέθοδος εκχύλισης σε σωρούς με αραιό θειικό οξύ ως εκχυλιστικό μέσο, μελετήθηκε, για πρώτη φορά παγκοσμίως, στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ από την Καθηγήτρια Σ. Αγατζίνη -Λεονάρδου και την ερευνητική της ομάδα. Ως αποτέλεσμα της μελέτης αυτής προέκυψε η ολοκληρωμένη μέθοδος HELLAS (Heap Leaching LAteriteS) (Agatzini et. al., 1994, 1997, 2021). Το μέρος της μεθόδου που αφορούσε στην εκχύλιση σε σωρούς, αλλά και άλλα μέρη της επεξεργασίας του προκύπτοντος μεταλλοφόρου διαλύματος είναι κατοχυρωμένα με ελληνικά διπλώματα ευρεσιτεχνίας στον ΟΒΙ (4-7). Η εκχύλιση σε σωρούς εφαρμόζεται επίσης για εξαγωγή μετάλλων όπως χρυσός, χαλκός και ουράνιο. Πρόκειται για διεργασία που προαπαιτεί πολύ λεπτομερείς διαδικασίες μηχανικής προπαρασκευής και κατάλληλη κοκκομετρία του μεταλλεύματος όπως και μεγάλες εκτάσεις γης για εναπόθεση του σωρού. Με την κατασκευή του σωρού πάνω σε σύστημα γεωμεμβράνης, το μέταλλευμα διαβρέχεται ομοιόμορφα από το εκχυλιστικό μέσο και επιτυγχάνεται η εκλεκτική διαλυτοποίηση του νικελίου και του κοβαλτίου. Το τελικό κυοφορούν μεταλλοφόρο διάλυμα που παράγεται οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία. Οι ανακτήσεις νικελίου κυμαίνονται από 65-85% σε διάστημα 120-150 ημερών με κατανάλωση οξέος 200-600 kg ανά τόνο μεταλλεύματος. Τα σχετικά χαμηλά επενδυτικά και κεφαλαιουχικά κόστη, τα μειωμένα λειτουργικά έξοδα και η φιλικότητα προς το περιβάλλον είναι τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας, αλλά ο αργός ρυθμός εκχύλισης και οι σχετικά χαμηλές ανακτήσεις Ni και Co είναι τα κύρια μειονεκτήματα της. (Oxley et. al., 2016)



Εικόνα 2.2. Σωρός νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος μεταλλείων Αγίου Ιωάννη της ΛΑΡΚΟ  
Πηγή : Ελληνικός Ορυκτός πλούτος

### **2.2.5. Μέθοδοι εκχύλισεων με HCl – Neomet Process**

Από την δεκαετία του 1970 ξεκίνησαν να πραγματοποιούνται δοκιμές εκχύλισης λειμωνιτικών κοιτασμάτων με υδροχλωρικό οξύ, ενώ παραγωγικά δεν διαφέρει ιδιαίτερα από μια συμβατική εκχύλιση σε ατμοσφαιρική πίεση. Δύναται να εφαρμοστεί και σε σαπρωλιτικού τύπου λατερίτες. Μετά το πέρας των διεργασιών, οι ανακτήσεις σε νικέλιο και κοβάλτιο είναι υψηλές (>90%), ενώ μέσω κατάλληλης επεξεργασίας γίνεται ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του οξέος. Πρόκειται για μέθοδο με χαμηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργικά έξοδα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ αποτελεί η τεχνολογία που αναπτύχθηκε από την Neomet Technologies στον Καναδά. Στην μέθοδο της εταιρίας η δυνατότητα ανακύκλωσης του οξέος πραγματοποιείται μέσω πατέντας γνωστή ως ατμοσφαιρικό αυτόκλειστο (atmospheric autoclave).

Τα βασικότερα μειονεκτήματα που συνοδεύουν την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ αφορούν την έντονη διαβρωτική και οξειδωτική δράση που έχει το HCl, την επικινδυνότητα που εγκυμονούν οι αναθυμιάσεις του όπως και ο αυξημένος περιβαλλοντικός αντίκτυπος που μπορεί να προκαλέσει η απελευθέρωση χλωριούχων διαλυμάτων (Stankovic et. al.,2020).

### **2.3. Βιοϋδρομεταλλουργικές μέθοδοι**

Η βιοεκχύλιση θεωρείται μια από τις πιο αποτελεσματικές τεχνολογίες εξαγωγικής μεταλλουργίας και εκτιμάται πως θα αντικαταστήσει μελλοντικά ένα μεγάλο μέρος των συμβατικών μεθόδων εξαγωγής. Πρόκειται για διεργασία κατάλληλη για επεξεργασία φτωχών μεταλλευμάτων, φιλική προς το περιβάλλον και με χαμηλό κόστος παραγωγής. Σε βιομηχανικό επίπεδο, εφαρμόζεται για εξαγωγή μετάλλων όπως χαλκός, ουράνιο και χρυσός.

Η διαδικασία της βιοεκχύλισης νικελίου και κοβαλτίου βρίσκεται ακόμη σε πειραματικό στάδιο. Η προσθήκη βακτηρίων έχει ως αρχή λειτουργίας της την δέσμευση στοιχείων όπως θείο από θειούχες αδιάλυτες ενώσεις με οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταβολισμού και παραγωγή θειικών ενώσεων του νικελίου και του κοβαλτίου διαλυτές στο νερό. Σύμφωνα με μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην Κίνα η βιοεκχύλιση αφορά κυρίως φτωχά θειούχα μεταλλεύματα, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ή τελμάτων αφού διαθέτει αποδοτικότερη βιοεκχυλισιμότητα σε σχέση με την εφαρμογή στο μέταλλευμα. Ένα βασικό ελάττωμα της μεθόδου είναι η υπερθέρμανση των αντιδραστήρων κατά την βιο-οξείδωση των μικροοργανισμών καθώς αποτελεί εξώθερμη διεργασία (Zhao et. al., 2016).

### **2.4. Φυτοεξόρυξη**

Η φυτοεξόρυξη (phytomining) πρόκειται για μέθοδο στην οποία ορισμένα φυτά υπερσυσσωρευτές έχουν την δυνατότητα να απορροφούν μέταλλα από πλούσια εδάφη και να τα αποβάλλουν με τη μορφή βιομάζας. Έχουν αναφερθεί περισσότερα από 700 είδη υπερσυσσωρευτών με εφαρμογή για εξαγωγή As, Se, Mn, Co, Ni, Zn, Tl και REEs.

Από όλα τα μέταλλα η φυτοεξόρυξη νικελίου είναι αδιαμφισβήτη η πιο διαδεδομένη μέθοδος κυρίως εξαιτίας της αυξημένης περιεκτικότητας του νικελίου στα εδάφη. Έχει εφαρμοστεί σε χώρες όπως η ΗΠΑ και η Αλβανία με χρήση του φυτού *Odontarhenna chalcidica* με συνολικές παραγωγές

200 kg Ni/ha και 120 kg Ni/ha αντίστοιχα. Φυτοεξορύξεις που πραγματοποιήθηκαν στο Sabah της Μαλαισίας, χρησιμοποιώντας *Phyllanthus rufuschaneyi* έδωσαν αποτελέσματα της τάξης των 250 kg Ni ha<sup>-1</sup>.

Παράλληλα με το νικέλιο, πραγματοποιούνται έρευνες και για φυτοεξόρυξη κοβαλτίου. Το είδος *Haumaniastrum robertii* που βρίσκεται σε αφθονία στη Ζάμπια έχει τη δυνατότητα συγκέντρωσης 1% Co κατά βάρος. Άλλοι συσσωρευτές όπως το *Alyssum murale*, το *Alyssum corsicum* και η *Berkheya coddii* έχουν αποδειχθεί πως μπορούν να συγκεντρώσουν σημαντικά ποσοστά κοβαλτίου στις ρίζες τους. (Whitworth et. al. , 2022)



Εικόνα 2.3. Φλοιώμα υπερσυσσωρευτή πλούσιο σε νικέλιο

Πηγή : Πανεπιστήμιο του Queensland

## 3. Το Κοβάλτιο

### 3.1. Γενικά Στοιχεία Κοβαλτίου

Το κοβάλτιο (Cobalt) αποτελεί το δεύτερο κατά σειρά στοιχείο της VIIIΒ ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 27. Η πρώτη απομόνωση στοιχειακού κοβαλτίου πραγματοποιήθηκε το 1735 από τον Σουηδό χημικό George Brandt, έπειτα από μελέτη ενός μπλε ορυκτού προερχόμενο από ένα μεταλλείο χαλκού της Σουηδίας. Για αρκετά χρόνια δεν αναγνωριζόταν ως ανεξάρτητο χημικό στοιχείο αλλά ως σύμπλοκο σιδήρου με αρσενικό, μέχρι το 1780 όπου και επισημοποιήθηκε ως νέο στοιχείο από τον επίσης Σουηδό χημικό Torbern Bergman. Η λέξη κοβάλτιο πηγάζει από την γερμανική λέξη 'kobold' που σημαίνει καλικάντζαρος. Ο λόγος που του δόθηκε η παραπάνω ονομασία οφείλεται στις επιβλαβείς επιπτώσεις που προκαλούσε στην υγεία των μεταλλωρύχων της Γερμανίας η τήξη των ορυκτών κοβαλτίου.



Εικόνα 3.1. Μεταλλικό κοβάλτιο Πηγή: Umicore

Πρόκειται για μέταλλο με έντονο λαμπερό αργυρό και ελαφρά μπλε χρώμα ενώ αποτελεί το τριακοστό τρίτο σε σειρά αφθονίας χημικό στοιχείο στο φλοιό της γης. Χαρακτηρίζεται από την ικανότητα σιδηρομαγνητισμού του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ διαθέτει την υψηλότερη θερμοκρασία Curie (1121 °C) συγκριτικά με όλα τα υπόλοιπα στοιχεία. Στη φύση εντοπίζονται δύο αλλοτροπικές μορφές κοβαλτίου η α και η β. Η α-μορφή έχει εξαγωνική δομή μεγίστης πυκνότητας (Hexagonal Closed Packed Structure – HCP) και επικρατεί κάτω από τους 417°C, ενώ στη β-μορφή κρυσταλλώνεται στο ενδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (Face Centered Cubic – FCC). Το κοβάλτιο στη φύση διαθέτει αποκλειστικά ένα ισότοπο το  $^{59}\text{Co}$  (Blackman et. al., 2006).

### 3.2. Ύπαρξη κοβαλτίου στη φύση

Τα μεγαλύτερα αποθέματα κοβαλτίου βρίσκονται στην Ρωσία, τη Ζάμπια και το Κονγκό ενώ μικρότερα εντοπίζονται στην Κούβα, την Αυστραλία και την Νέα Καληδονία. Στα κοιτάσματα του το κοβάλτιο δεν επικρατεί στην αυτοφυή μορφή του, ωστόσο τα ορυκτά που εμφανίζεται ξεπερνούν σε αριθμό τα 200. Εμπορική σημασία έχουν ο σμαλτίτης ( $\text{CoAs}_2$ ), ο κοβαλτίτης ( $\text{CoAsS}$ ) και ο λιναιίτης ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ). Το κοβάλτιο κατά κύριο λόγο παράγεται ως παραπροϊόν από μεταλλεύματα

νικελίου και χαλκού. Μεγάλες ποσότητες κοβαλτίου εμφανίζονται επίσης στον πυθμένα της θάλασσας, που περιέχονται σε οζίδια μαγγανίου καθώς και σε φλοιούς πλούσιους σε κοβάλτιο.

Ποσοστό μεγαλύτερο από 50% της παγκόσμιας παραγωγής κοβαλτίου προέρχεται από κοιτάσματα χαλκού, στα οποία το μέταλλο βρίσκεται σε ιζηματογενή πετρώματα πυριτικών σχιστόλιθων και ψαμμιτών που εναποτιθέμενα σε λιμνοθαλάσσιο περιβάλλον. Από τα πιο γνωστά κοιτάσματα αυτού του τύπου είναι το ευρωπαϊκό Kupferschiefer και το κεντροαφρικανικό Corperbelt. Ορισμένα κοιτάσματα κοβαλτίου εμφανίζονται επίσης και σε σχηματισμούς προερχόμενους από υδροθερμική και ηφαιστειογενή δραστηριότητα. Πιο συγκεκριμένα τέτοιου είδους κοιτάσματα έχουν δημιουργηθεί από κατακρήμνιση υδροθερμικών ρευστών διερχόμενα από το πέτρωμα ξενιστή ως αποτέλεσμα ηφαιστειακής δραστηριότητας. Στους γεωλογικούς αυτούς σχηματισμούς τα μεταλλεύματα κοβαλτίου εντοπίζονται εναποθετημένα κατά μήκος των ρηγμάτων, σε φλέβες και σε ρωγμές.

Όπως ακριβώς αναφέρθηκε και με το νικέλιο, σημαντικά κοιτάσματα και για το κοβάλτιο αποτελούν οι λατερίτες. Μέσω της διαδικασίας της λατεριτίωσης, το μέταλλο εναποτίθεται σε αποσαθρωμένα στρώματα με τη μορφή υδροξειδίων και οξειδίων κοντά στην επιφάνεια και ως πυριτικό άλας σε πιο βαθιά επίπεδα. Ορυκτολογικά, το κοβάλτιο στους λατερίτες εντοπίζεται σε λειμωνίτη και γκαιτίτη καθώς και ερυθρίτη και ασβολίτη. Σε βαθύτερα επίπεδα, δεν παρατηρείται τόσο έντονη αποσάθρωση υπερμαφικών πετρωμάτων και σχηματίζεται ο νικελιούχος ορυκτός γαρνιερίτης. Σε σχηματισμούς μαγματικής προέλευσης, ο εμποτισμός ενός υπερμαφικού πετρώματος με θείο προερχόμενος από τον φλοιό, σχηματίζει ένα μη αναμίξιμο υγρό θειούχο στρώμα εντός του οποίου διαχωρίζονται το νικέλιο, το κοβάλτιο και τα πλατινοειδή. Τέτοιου είδους αποθέσεις, οι οποίες είναι και οικονομικά εκμεταλλεύσιμες, εντοπίζονται στη Ρωσία ( Norilsk , Merensky Reef) στη Δυτική Αυστραλία (Kambalda ) καθώς και στον Καναδά (Sudbury).



Εικόνα 3.2. Τα κυριότερα ορυκτά του κοβαλτίου (Σμαλτίτης αριστερά , οκτάεδρος κοβαλτίτης δεξιά)

Πηγές : Weinrich Minerals , I-Rocks

### 3.3. Χρήσεις κοβαλτίου

Στην αρχαία Αίγυπτο, μεταλλεύματα κοβαλτίου χρησιμοποιούνταν για πρόσδοση μπλε χρώματος σε ύαλους και κεραμικά όπως βρέθηκαν και στον τάφο του Τουταγχαμών τουλάχιστον το 1300 π.Χ. Παρόμοια χρήση εντοπίστηκε και στην Κίνα κατά τις δυναστείες των Τανγκ (600 – 900 μ.Χ.) και Μινγκ (1365 – 1650 μ.Χ.) .Στην σύγχρονη εποχή το κοβάλτιο βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς της καθημερινής ζωής (Graedel et.al. 2022).

- **Μπαταρίες:** Η ραγδαία αύξηση της παραγωγής μπαταριών ιόντων λιθίου τον 21ο αιώνα επηρέασε και την ζήτηση για κοβάλτιο. Οξειδία  $\text{LiCoO}_2$  χρησιμοποιούνται στις καθόδους των μπαταριών με περιεκτικότητα σε κοβάλτιο περίπου 10-20%. Ωστόσο, οι τεράστιες ποσότητες του μετάλλου που απαιτούνται έχουν στρέψει την τεχνολογία στην αναζήτηση διαφορετικών υλικών για χρήση στις καθόδους των μπαταριών με στόχο την μείωση των ποσοστών κοβαλτίου στις μπαταρίες λιθίου, ακόμα και της πλήρης αντικατάστασης του.
- **Μαγνήτες:** Εξαιτίας των σιδηρομαγνητικών ιδιοτήτων του, το κοβάλτιο πλέον βρίσκεται περιορισμένη αλλά πολύ σημαντική εφαρμογή στην κατασκευή μόνιμων μαγνητών. Την δεκαετία του 1930 αναπτύχθηκαν μαγνήτες αργιλίου – νικελίου – κοβαλτίου ( $\text{AlNiCo}$ ) ενώ τριάντα χρόνια αργότερα κυκλοφόρησαν μαγνήτες σαμαρίου – κοβαλτίου ( $\text{SmCo}_5$ ). Από τη δεκαετία του 1980 μέχρι και σήμερα κυριαρχούν στην αγορά μόνιμοι μαγνήτες νεοδυμίου-σιδήρου-βορίου ( $\text{Nd-Fe-B}$ ). Η προσθήκη μικρών ποσοστών κοβαλτίου στους τελευταίους (1-5%) έχει αποδειχθεί ότι προσφέρει υψηλότερη απόδοση.
- **Κράματα και καρβίδια με βάση το κοβάλτιο:**
  - Υπερκράματα: Η ανάπτυξη των υπερκρμάτων έχει ως στόχο αποδοτικότερη λειτουργία ενός κινητήρα και επιφανειακή σταθερότητα όταν επικρατούν συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και μηχανικές πιέσεις. Κατά τη δεκαετία του 1980 οι πηλεις των αεροσκαφών βελτιστοποιήθηκαν με χρήση υπερκρμάτων νικελίου στους κινητήρες τους. Με προσθήκη κοβαλτίου περίπου 12% κατά βάρος, έχει αποδειχθεί πως οι αντοχές και η αποδοτικότητα των κινητήρων είναι ακόμα πιο υψηλή. Τα υπερκράματα με βάση το κοβάλτιο βρίσκουν επίσης εφαρμογή στην κατασκευή αεροστροβίλων, πυρηνικών αντιδραστήρων, διαστημικών οχημάτων και μοτέρ πυραύλων.
  - Ανοξειδωτοι χάλυβες: Αρκετά περιορισμένη είναι η παραγωγή ανοξειδωτων χαλύβων με βάση το κοβάλτιο. Το πιο διαδεδομένο κράμα είναι το Τύπου 348 με περιεκτικότητα 0,2 % κατά βάρος σε κοβάλτιο. Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε πυρηνικές διαδικασίες, ενώ δεν μπορεί να ανακυκλωθεί λόγω της έκθεσης του σε ακτινοβολία.
  - Μη σιδηρούχα κράματα: Τέτοιου είδους κράματα (με πιο συχνή σύνθεση 58% Co, 30% Cr, 4% W, 8% άλλα στοιχεία) βρίσκουν εφαρμογή σε οξειδωτικά περιβάλλοντα για πρόσδοση υψηλών αντοχών και αντίσταση σε διάβρωση.
  - Τσιμεντοειδή καρβίδια: Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή κοπτικών εργαλείων μεγάλης αντοχής και υψηλής σκληρότητας. Τα βασικά υλικά για την παραγωγή τους είναι καρβίδια του βολφραμίου και κονιάματα από κοβάλτιο.
- **Άλλες χρήσεις:** Εκτός από τις προαναφερθείσες χρήσεις που αποτελούν και τις κυριότερες του, το κοβάλτιο βρίσκει εφαρμογή και σε πολλούς άλλους τομείς της καθημερινής ζωής.

Πιο λεπτομερέστερα στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται όλοι οι τομείς και οι χρήσεις του κοβαλτίου και των προϊόντων του σε αυτούς.

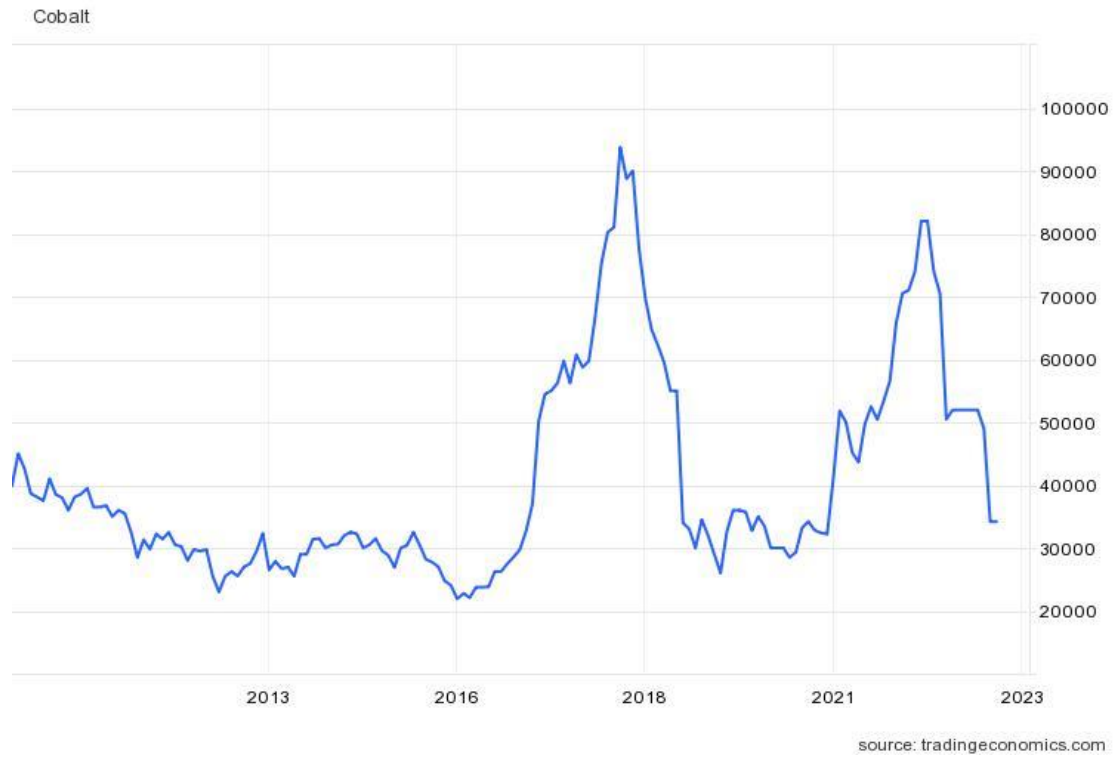
Τομείς Εφαρμογής	Τελικό Προϊόν
Υγεία	Ως αναπόσπαστο συστατικό της βιταμίνης B12, στην κατασκευή προσθετικών μελών και οδοντιατρικών εμφυτευμάτων, στην ζύμωση βιομορίων για ανάπτυξη ιατρικών φαρμάκων.
Κατάλυση	Ως υλικό των καταλυτών αυτοκινήτων για την αποθείωση των απαερίων κατά την καύση, ως καταλύτης με μολυβδαίνιο (CoMoX) για την μετατροπή των εκπεμπόμενων οξειδίων του θείου σε στοιχειακό θείο και υδρόθειο (H <sub>2</sub> S)
Γεωπονική	Ως συστατικό δέσμευσης από βακτήρια στο έδαφος για παραγωγή θρεπτικών ουσιών.
Πληροφορική	Ως υλικό κατασκευής ημιαγωγών, ενσωματωμένων κυκλωμάτων και σε εξαρτήματα μαγνητικής αποθήκευσης.
Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	Για την παραγωγή αιολικής ενέργειας ως υλικό στους μόνιμους μαγνήτες. Ως συστατικό σε διαδικασίες ζύμωσης για την παραγωγή βιοαερίου.
Κεραμική	Διαχρονικά, για χρωματισμό κεραμικών σκευών και γυάλινων αντικειμένων. Το διάσημο χαρακτηριστικό χρώμα μπλε του κοβαλτίου πρόκειται για ανάμειξη οξειδίων του κοβαλτίου με αλουμίνα

Πίνακας 3.1. Χρήσεις κοβαλτίου σε διάφορους τομείς

### 3.4. Τιμή Κοβαλτίου

Διαθέσιμα στοιχεία για την τιμή αγοράς του κοβαλτίου υπάρχουν από το 2010 και ύστερα. Εντός της εξαετίας 2010 έως 2016 η τιμή του κοβαλτίου ανά μετρικό τόνο παρουσίασε έντονες αυξομειώσεις και κυμαινόταν από 23.000 έως 43.000 δολάρια. Στα τέλη του έτους 2016 σημειώθηκε μια ιδιαίτερα σημαντική αύξηση, με συνέπεια τον Μάρτιο του 2018 η τιμή του να φτάσει τα 94.000 δολάρια ανά τόνο. Μέχρι το έτος 2021, παρατηρήθηκε μια σχετικά σταθερή πορεία αλλά μειωμένη σε σχέση με το 2018. Την τελευταία διετία η ραγδαίως αναπτυσσόμενη βιομηχανία των ηλεκτρικών αυτοκινήτων είχε ως αποτέλεσμα την όλο και μεγαλύτερη ζήτηση του μετάλλου και κατά συνέπεια την άνοδο της τιμής του. Τον Απρίλιο του 2022 η τιμή του έφτασε τα 82.000 δολάρια. Σήμερα εντοπίζεται μια αξιοσημείωτη ύφεση (Μάρτιος 2023, τιμή κοβαλτίου-34.000 δολάρια) εξαιτίας της μειωμένης ζήτησης του μετάλλου στην Κίνα, ως αποτέλεσμα της καραντίνας στην οποία βρίσκεται η χώρα λόγω της νόσου SARS-CoV-2 (Trading Economics, 2023).





Σχήμα 3.1. Χρονοδιάγραμμα τιμής νικελίου ανά τόνο για την περίοδο 2010 - 2023 (Μάρτιος)

Πηγή : tradingeconomics

## 4. Ερευνητικές μελέτες εκχύλισης λατεριτών με χρήση νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>)

Αντικείμενο έρευνας και μελέτης σε οξειδωμένα μεταλλεύματα νικελίου έχει αποτελέσει η υδρομεταλλουργική κατεργασία τους με HNO<sub>3</sub> ως εκχυλιστικό μέσο. Ο λόγος αυτός οφείλεται σε ορισμένα πλεονεκτήματα που διαθέτουν τα συστήματα που χρησιμοποιούν το νιτρικό οξύ (Battle et.al., 2013) . Συγκεκριμένα:

- Λειτουργούν αποτελεσματικά υπό ατμοσφαιρική πίεση.
- Μπορούν να εφαρμοστούν τόσο σε μεταλλεύματα λειμωνιτικού όσο σαπρωλιτικού τύπου.
- Διαθέτουν χαμηλά λειτουργικά κόστη.
- Δίνουν υψηλές ανακτήσεις σε νικέλιο και κοβάλτιο.
- Πραγματοποιείται μερική ή σχεδόν πλήρης αναγέννηση και ανακύκλωση του HNO<sub>3</sub>.
- Δεν προϋποθέτουν δευτερογενή εξουδετέρωση για απομάκρυνση των υπολειμμάτων σιδήρου.
- Ο διαχωρισμός στερεών/υγρών είναι αποτελεσματικότερος συγκριτικά με τις διεργασίες που χρησιμοποιούν θειικό οξύ.
- Δίνουν την δυνατότητα παραγωγής ορισμένων εμπορεύσιμων παραπροϊόντων.

Πιο κάτω παρουσιάζονται ορισμένες από τις μελέτες που έχουν ήδη εφαρμοστεί και αφορούν την εκχύλιση λατεριτών με χρήση HNO<sub>3</sub>.

### **Ma et al:**

Οι Ma et al μελέτησαν πιλοτικά την ανάκτηση νικελίου και άλλων μετάλλων με χρήση νιτρικού οξέος υπό πίεση (Τεχνολογία NAPL-Nitric Acid Pressure Leaching) εφαρμόζοντας την τεχνική σε πέντε διαφορετικά οξειδωμένα μεταλλεύματα λειμωνιτικού τύπου από την Ινδονησία περίπου ίδιας ωστόσο χημικής σύστασης σε κάθε υλικό. Για τις διεργασίες των εκχυλίσεων έλαβαν υπ' όψιν τι εξής συνθήκες: λόγος HNO<sub>3</sub>/μετάλλευμα – 0,38 g/g , κοκκομετρία υλικού – 150 μm , πυκνότητα πολφού - 32% κατά βάρος, θερμοκρασία εκχύλισης- 190°C , διάρκεια εκχύλισης – 60 λεπτά. Οι εκχυλίσεις λάμβαναν χώρα σε κατακόρυφο αυτόκλειστο τιτανίου όγκου 25 m<sup>3</sup>. Μετά τον διαχωρισμό στερεών υγρών και την απομάκρυνση του σιδήρου το νικέλιο και το κοβάλτιο καταβυθίζονται ως υδροξείδια με προσθήκη CaO. Οι τελικές ανακτήσεις και για τα πέντε μέταλλευμα ήταν περίπου όμοιες και έφταναν για το νικέλιο το 84% ενώ για το κοβάλτιο 83%. Παράλληλα στην έρευνα τους με μεθόδους καταβύθισης λήφθηκαν ως παραπροϊόντα CaSO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O καθώς και υπολείμματα Al και Mg. Τέλος πραγματοποίησαν ανακύκλωση του οξέος, μέσω μετατροπής των NO<sub>x</sub> σε HNO<sub>3</sub> σε βαθμό μεγαλύτερου του 85%.

Η τεχνολογία NAPL εφαρμόστηκε επίσης από τους Ma et al για κατεργασία τριών λατεριτικών μεταλλευμάτων από τις Φιλιππίνες, υψηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο. Οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν παρατίθενται ως εξής: λόγος HNO<sub>3</sub>/μετάλλευμα – 0,80 g/g, κοκκομετρία υλικού – 150 μm, πυκνότητα πολφού – 28,5% κατά βάρος, θερμοκρασία εκχύλισης- 150°C, διάρκεια εκχύλισης – 60 λεπτά. Ακολουθώντας παρόμοια διαδικασία, οι τελικές ανακτήσεις τόσο του νικελίου όσο και του κοβαλτίου υπερέβησαν το 98% φανερώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της μεθόδου και σε λατερίτες με υψηλά ποσοστά σε μαγνήσιο (Ma et. al., 2015).

**Agacayak et al.:**

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του ο Tenvfik Agacayak μελέτησε την εκχύλιση οξειδωμένου μεταλλεύματος από την Τουρκία, χρησιμοποιώντας νιτρικό οξύ ως εκχυλιστικό μέσο. Η πρώτη ύλη κατόπιν χημικής ανάλυσης ήταν πλούσια σε νικέλιο (1,80% κατά βάρος). Τα δημοσιευμένα αποτελέσματα αφορούν αποκλειστικά την ποσοστιαία εξαγωγή του νικελίου, όσο για τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, συνθήκες όπως ο λόγος στερεών – υγρών και ο χρόνος της εκχύλισης παρέμειναν σταθεροί (S/L ratio – 10/500g/ml , leaching time – 240 min). Οι μεταβλητοί παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν η ταχύτητα ανάδευσης (100 – 600 rpm), η θερμοκρασία εκχύλισης (40-96 °C), η συγκέντρωση του HNO<sub>3</sub> (0,1 – 2M ) και το μέγεθος σωματιδίων του υλικού (-106+75 έως -38 μm). Η ταχύτητα ανάδευσης δεν έδειξε να επηρεάζει τόσο τις τελικές ανακτήσεις. Η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του οξέος λειτούργησαν αναλογικά με την τελική ανάκτηση, ενώ τα λεπτομερή σωματίδια εκχύλιζαν αποδοτικότερα το νικέλιο. Μετά από την μελέτη όλων των συνδυασμών των μεταβλητών παραγόντων, οι βέλτιστες συνθήκες αφορούσαν: το λόγο στερεών υγρών - 10/500g/ml, χρόνο της εκχύλισης – 240 min, ταχύτητα ανάδευσης – 200rpm, θερμοκρασία εκχύλισης – 80°C , συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> – 2.0M, μέγεθος σωματιδίων -38 μm (Agacayak et. al., 2014).

**Widodo et al.:**

Αξιοποιώντας λατεριτικό μέταλλευμα λειμωνιτικού τύπου από το νησί Σουλαουέζι της Ινδονησίας, οι Widodo et al. μελέτησαν την εκχύλιση του και την εξαγωγή νικελίου και κοβαλτίου με χρήση HNO<sub>3</sub>. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν υπό μαγνητική σταθερή ανάδευση ταχύτητας 250rpm σε θερμοκρασία 85°C και μέγεθος κόκκων -100μm. Για σύγκριση των τελικών ανακτήσεων, οι μεταβλητοί παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν η συγκέντρωση του οξέος σε συνθήκες από 0,5 έως 3M, καθώς και ο χρόνος της εκχύλισης από 30 έως 180 min.

Στα αποτελέσματα της μελέτης τους, η μεταβολή της συγκέντρωσης HNO<sub>3</sub> εμφάνισε ιδιαίτερα χαμηλές ανακτήσεις τόσο για το νικέλιο (0,81% έως 13,22% η μέγιστη σε συγκέντρωση 3M) όσο και για το κοβάλτιο (11,5% έως 28,10% η μέγιστη ανάκτηση σε συγκέντρωση 3M). Χαμηλές ανακτήσεις παρουσιάστηκαν και κατά την μεταβολή του χρόνου εκχύλισης. Συγκεκριμένα για το νικέλιο ξεκινούσαν από 7,53% μέχρι 24,17% σε χρόνο 90 min ενώ για το κοβάλτιο από 20,24% μέχρι 56,63% η μέγιστη στην ίδια χρονική διάρκεια. Όπως διατύπωσαν, η περιορισμένη ανάκτηση των δύο στοιχείων οφείλεται πιθανότατα στην μερική και όχι εξ' ολοκλήρου διάλυση του γκαϊτίτη που αποτελεί φορέας Ni και Co. Μια άλλη εξήγηση τους βασίζεται στην πιθανή δημιουργία πυριτίας κατά την διαδικασία λατεριτίωσης του μεταλλεύματος ή τον σχηματισμό άμορφης πυριτίας κατά την εκχύλιση με συνέπεια την επαναρρόφηση των δύο στοιχείων από το κυοφορούν διάλυμα. (Widodo et. al., 2016)

**Zhang et al.:**

Στην μελέτη τους πάνω σε χαμηλής ποιότητας λατεριτικό μέταλλευμα λειμωνιτικού τύπου από την Ινδονησία, οι Zhang et al. εφάρμοσαν αλκαλική προκατεργασία πριν το στάδιο της εκχύλισης. Πιο συγκεκριμένα σε αρχικό στάδιο πραγματοποίησαν πύρωση με προσθήκη CaCO<sub>3</sub> και στη συνέχεια εκχύλιση με νερό καθιζάνοντας έτσι το μεγαλύτερο ποσοστό Cr και το Al και απομακρύνοντας τα ως παραπροϊόντα. Ταυτόχρονα ένα επίσης σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η καταστροφή του μεταλλικού πλέγματος στην πρώτη ύλη και η απελευθέρωση του νικελίου (Ni). Στο

εμπλουτισμένο μέταλλευμα το νικέλιο με τη μορφή NiO είχε εναποτεθεί στην επιφάνεια των κόκκων Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προσφέροντας έτσι μεγαλύτερη εκχυλισιμότητα. Οι δοκιμές εκχύλισης με νιτρικό οξύ έλαβαν χώρα σε αυτόκλειστα τιτανίου και εξετάστηκαν εύρη θερμοκρασιών από 433 – 478 K, συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> 1-2,7 M, χρόνος εκχύλισης 20-120 min, όπως και λόγοι υγρού προς στερεού από 1,5 έως 5,0. Η ταχύτητα ανάδευσης παρέμεινε σταθερή και ίση με 500rpm. Πριν από τη μέτρηση του τελικού ανακτώμενου ποσοστού κάθε στοιχείου πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση υπολειμμάτων Fe και Al, ενώ από το κυοφορούν διάλυμα τα στοιχεία Ni και Co λήφθηκαν ως ιζήματα με προσθήκη Na<sub>2</sub>S. Από όλο το σύνολο των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν, βέλτιστες συνθήκες αποτέλεσαν οι εξής: θερμοκρασία εκχύλισης 458 K, χρόνος εκχύλισης 60 min, αρχική συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> 1,9M, λόγος υγρών προς στερεά 3:1. Οι τελικές ανακτήσεις για τα στοιχεία Ni, Co, Al στις παραπάνω συνθήκες που καταγράφησαν ήταν 95%, 88%, 55% αντιστοίχως και για τον Fe χαμηλότερη από 1%. Επιπλέον υπολογίστηκε πως ένα ποσοστό της τάξης του 2% από την ποσότητα του Ni και του Co χάθηκαν κατά το στάδιο καταβύθισης των Fe και Al, ενώ στην τελική φάση η καθίζηση των δύο μετάλλων ως θειούχα άλατα επιτυγχάνεται σε ποσοστό μεγαλύτερο από 99% (Zhang et. al., 2015).

#### **He et al.:**

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η εκχύλιση υπό ατμοσφαιρική πίεση λειμωνιτικού λατερίτη από την Ινδονησία. Σκοπός της αποτέλεσε τόσο η εξέταση της τελικής ανάκτησης των στοιχείων Ni, Co, Fe, Mn όσο και η διάλυση των ορυκτολογικών φάσεων του μεταλλεύματος και ο μετασχηματισμός των φάσεων χρονικά με την εκχύλιση. Η πρώτη ύλη χαρακτηρίστηκε πλούσια σε σίδηρο (47,91%), κοβάλτιο (0,26%) και μαγγάνιο (1,08%), ενώ η περιεκτικότητα σε νικέλιο δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλή (1,12%). Η επίδραση των προαναφερθέντων ερευνήθηκε υπό τις ακόλουθες πειραματικές μεταβλητές συνθήκες: Εύρη θερμοκρασίας 40-100°C, διάρκεια εκχυλίσεων 1-6 h, αναλογία υγρού-στερεού 3/1-10/1 mL/g και αρχική συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> 245-615 g/L.

Ο λατερίτης λειμωνιτικού τύπου διαθέτει ως κυριότερο συστατικό τον γκαϊτίτη στον οποίο τα ορυκτά εμφανίζουν βελονοειδή κρυσταλλική ανάπτυξη, και μέσω της στενής συμπίεσης μεταξύ τους σχηματίζουν δέσμες σωματιδίων. Κατά τη διάρκεια της παραπάνω έρευνας αποδείχθηκε πως οι υψηλότερες θερμοκρασίες, οι μεγαλύτερες διάρκειες εκχύλισης και η αυξημένη αρχική οξύτητα δρουν ευνοϊκά για τα στοιχεία Fe, Ni, Co και Mn. Για το Co συγκεκριμένα σε πολλούς συνδυασμούς παραγόντων το τελικό ποσοστό γενικότερα ήταν υψηλό και συχνά έφτανε το 100% Η μέγιστη ανάκτηση των Fe και Ni ήταν 84,6% και 69,4% αντιστοίχως (σε συνθήκες 90°C, 6 h, 492 g/L, 5/1 mL/g). Για το νικέλιο, η χαμηλή του ανάκτηση οφείλεται στην ποσότητα του μετάλλου που περιέχεται στο σπινέλιο και δεν μπορεί εύκολα να εκχυλιστεί καθώς και στο κolloειδές SiO<sub>2</sub> που προσροφά ένα μέρος του. Το τελικό ανακτηθέν ποσοστό Mn παραμένει περίπου 80% ως αποτέλεσμα από το σπινέλιο (MgAlCrO<sub>4</sub>) που δεν διαλύεται. (He et. al., 2022)

#### **Saka et al.:**

Στα πλαίσια της μεταπτυχιακής του εργασίας ο Onur Saka μελέτησε την εκχύλιση σε ατμοσφαιρική πίεση δύο τύπων λατεριτικών μεταλλευμάτων νικελίου, ενός λειμωνιτικού και ενός νοντρονιτικού από το Γκορντ και τη Μανίσα αντίστοιχα με χρήση HNO<sub>3</sub>. Για τον σχεδιασμό των πειραματικών διαδικασιών του χρησιμοποίησε πλήθος μεταβλητών συνθηκών που αφορούσαν τον χρόνο εκχύλισης (3-72 h) και τις αρχικές συγκεντρώσεις οξέος (4-6M). Οι δοκιμές εκχύλισης

πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινο σφαιρικό αντιδραστήρα υπό ατμοσφαιρική πίεση. Με βάση τα αποτελέσματα από όλους τους συνδυασμούς, οι βέλτιστες συνθήκες για τις πειραματικές διαδικασίες ήταν οι εξής: θερμοκρασία εκχύλισης 104°C, διάρκεια 48 h, συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> 378 g/L, μέγεθος σωματιδίων 100% <math>-600\ \mu\text{m}</math>, αναλογία στερεού/υγρού 1/5 g/ml και ταχύτητα ανάδευσης 500 rpm. Οι μέσες ανακτήσεις στις παραπάνω συνθήκες ήταν 95.4% Ni, 96.6% Co, 78.8% Fe και 89,4% Al. (Saka et. al., 2014)

***Cao et. al.:***

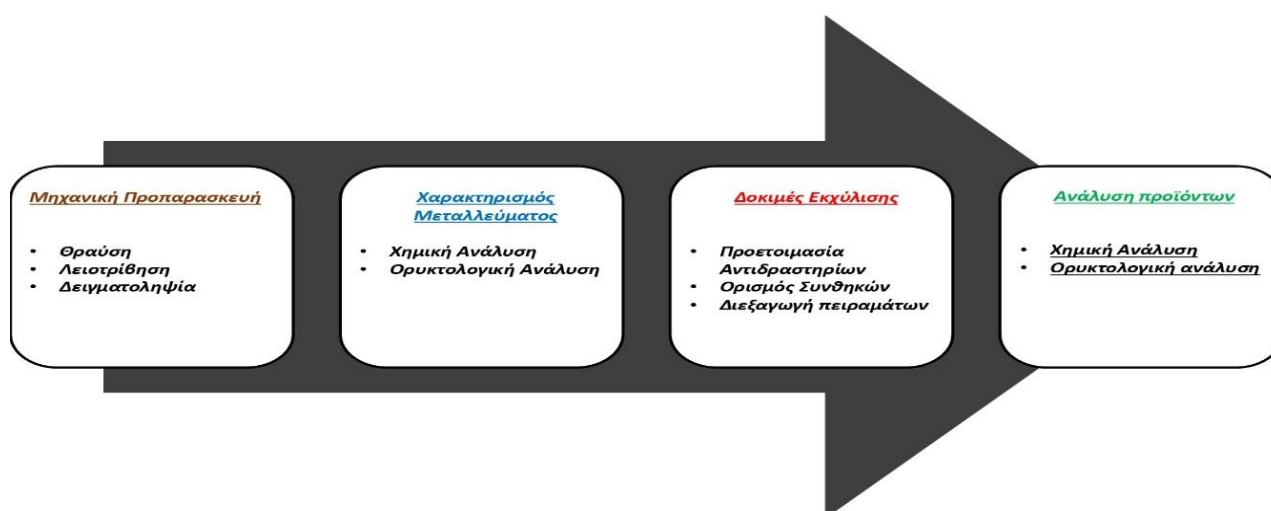
Οι Cao et. al. εφάρμοσαν εκχύλιση υπό πίεση με νιτρικό οξύ σε μέταλλευμα σαπρολιτικού τύπου από την περιοχή Yunnan της Κίνας. Η πρώτη ύλη είχε μια τυπική σύσταση σαπρολίτη με περιεκτικότητα 0,95% σε νικέλιο και 0,02% σε κοβάλτιο. Οι διεργασίες των εκχυλίσεων πραγματοποιήθηκαν σε αυτόκλειστο τιτανίου όγκου 1L και εξετάστηκε η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης HNO<sub>3</sub> (90 – 150 g/L), της θερμοκρασίας (90-180 °C), της διάρκειας εκχύλισης (15-90 min) και του λόγου υγρού προς στερεό (5-15 ml/g). Στα τελικά συμπεράσματα ανέφεραν πως ένα ποσοστό μεγαλύτερο από 95% Ni και Mg, 90% Co και λιγότερο από 2% Fe ανακτήθηκαν υπό τις βέλτιστες συνθήκες που αφορούσαν αρχική συγκέντρωση νιτρικού οξέος 120 g/L, θερμοκρασία 150°C, χρόνο εκχύλισης 60 min και αναλογία υγρού προς στερεό 4–8 ml/g (Cao et.al. , 2020).

## 5. Πειραματική διαδικασία

### 5.1. Γενικά

Η πειραματική διαδικασία που έλαβε μέρος στην παρούσα διπλωματική εργασία, με σκοπό την μελέτη της εκχύλισης νικελιούχων λατεριτών από τα Βρυσάκια Ευβοίας και την εξέταση της ανάκτησης επιλεγμένων μετάλλων περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- **Μηχανική προπαρασκευή δείγματος – δειγματοληψία:** Πρόκειται για το αρχικό στάδιο της διαδικασίας κατά το οποίο πραγματοποιήθηκε θραύση και λειοτρίβηση του μεταλλεύματος που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, ομογενοποίηση και λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος.
- **Χαρακτηρισμός δείγματος:** Για τον χαρακτηρισμό του δείγματος της πρώτης ύλης πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση με δύο μεθόδους: με φθορισμό ακτίνων X (X – Ray Fluorescence, XRF) και με υγρή διαλυτοποίηση μέσω σύντηξης με βόρακα. Επιπλέον η ορυκτολογική ανάλυση του έγινε με χρήση περιθλασίμετρου X (X – Ray Diffraction, XRD).
- **Υδρομεταλλουργικές δοκιμές εκχύλισης και ανάλυση προϊόντων:** Οι δοκιμές εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν ερευνώντας την επίδραση διάφορων τιμών ορισμένων παραμέτρων που αναλύονται εκτενέστερα στη συνέχεια. Τα κυφορούντα διαλύματα που παραλήφθηκαν ως προϊόντα αφού πρώτα αραιώθηκαν κατάλληλα μετρήθηκαν με φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας (AAS) και φασματόμετρο Ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος αργού (ICP OES). Τα στερεά υπολείμματα μετά την ξήρανση τους μετρήθηκαν με φθορισμό ακτίνων X (XRF) και για την ορυκτολογική ανάλυση τους με περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD).



Σχήμα 5.1. Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας

## **5.2. Μηχανική προπαρασκευή δείγματος**

### **5.2.1. Πρώτη ύλη**

Το σιδηρονικελιούχο μέταλλευμα που παραχωρήθηκε από την εταιρία ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε εξορύχτηκε από τα Μεταλλεία Ευβοίας (ΜΕΕ) στην περιοχή Βρυσάκια. Αναγκαίο και αναπόσπαστο στάδιο πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων εκχύλισης αποτέλεσε εκείνο της μηχανικής προπαρασκευής της πρώτης ύλης, καθώς όπως παραλήφθηκε βρισκόταν σε χονδρομερή τεμάχια.



Εικόνα 5.1. Χονδρομερές ακατέργαστο μέταλλευμα λατερίτη από τα Βρυσάκια Ευβοίας

### **5.2.1. Κατεργασίες θραύσης και λειοτρίβισης**

Οι απαραίτητες κατεργασίες θραύσης και λειοτρίβισης έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Μηχανικής Προπαρασκευής και Εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Για την ελάτωση του μεγέθους του χονδρόκοκκου λατερίτη χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακός θραυστήρας σιαγόνων στον οποίο εισήχθησαν περίπου 10 κιλά από το μέταλλευμα. Το ληφθέν μέταλλευμα είχε μέγεθος μικρότερο από 250μm. Για την λειοτρίβιση του έγινε χρήση LabTechnics LM2 Laboratory Pulverising Mill, με μέγιστο μέγεθος κόκκων 63 μm.



Εικόνα 5.2. Εργαστηριακός θραυστήρας σιαγόνων (αριστερά) και συσκευή Lab Technics LM2 Laboratory Pulverising Mill (δεξιά)

### 5.2.2. Δειγματοληψία πρώτης ύλης

Με το πέρας της μηχανικής προπαρασκευής ακολούθησε η απαραίτητη λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος η οποία πραγματοποιήθηκε μέσω του εργαστηριακού δειγματολήπτη Jones. Η πρώτη ύλη αφού τροφοδοτήθηκε στο μηχάνημα, διαχωρίστηκε τυχαία σε δύο ισοβαρή μέρη από τα οποία επιλέχθηκε μόνο το ένα και το άλλο κρατήθηκε ως αντίδειγμα. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε στο μέταλλευμα που κρατήθηκε, άλλες δύο φορές με ίδιο τρόπο. Το τελικό παραληφθέν δείγμα το οποίο αφορά την τελική πρώτη ύλη των πειραματικών διαδικασιών αποτελούσε το 1/8 της αρχικής ποσότητας και ζύγιζε περίπου 1kg.



Εικόνα 5.3. Δείγμα του μεταλλεύματος μετά τις κατεργασίες θραύσης και λειοτρίβησης



### 5.3. Χημική Ανάλυση

Όπως προαναφέρθηκε οι χημικές αναλύσεις του μεταλλεύματος πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο φθορισμού ακτίνων (XRF) καθώς και μέσω υγρής χημικής διαλυτοποίησης (σύντηξη με βόρακα) και ποσοτική ανάλυση σε φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης AAS για ακριβέστερα αποτελέσματα.

#### 5.3.1. Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF)

Η φασματοσκοπία φθορισμού με ακτίνες Χ (XRF) αποτελεί μια ενόργανη μέθοδο ανάλυσης για προσδιορισμό των χημικών στοιχείων τόσο σε στερεές όσο και σε υγρές ανόργανες μάζες. Συγκεκριμένα, μία πηγή εκπέμπει ακτινοβολία υψηλής ενέργειας η οποία διεισδύει στο δείγμα, όπου σε ατομικό επίπεδο οι πρωτογενείς ακτίνες Χ κατά την πρόσπτωση τους αναγκάζουν ηλεκτρόνια εσωτερικών τροχιακών να απομακρυνθούν, επιφέροντας έτσι αστάθεια στο άτομο. Για να επέλθει σταθερότητα, τη θέση του καταλαμβάνει ένα άλλο ηλεκτρόνιο πιο απομακρυσμένου τροχιακού υψηλότερης ενέργειας. Η περίσσεια ενέργεια που προκύπτει από την μετάπτωση από θέση υψηλής σε θέση χαμηλής ενέργειας εκπέμπεται με την μορφή δευτερογενούς ακτινοβολίας ακτίνων Χ, φαινόμενο που καλείται φθορισμός. Για κάθε στοιχείο η ενέργεια της αποβληθείσας ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική και μέσω ανίχνευσης και συλλογής της προσδιορίζεται η χημική σύνθεση του υλικού.

#### 5.3.2. Μέθοδοι διαλυτοποίησης – Σύντηξη με βόρακα

Για τον αρχικό προσδιορισμό της πρώτης ύλης ως προς την χημική της σύσταση, απαραίτητα ήταν και η διαδικασία της υγρής χημικής ανάλυσης με την μέθοδο της σύντηξης με βόρακα. Σε αρχικό στάδιο ζυγίστηκαν 1,2 g μίγματος αποτελούμενο από  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  και  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  σε ίσες αναλογίες (1:1:1), καθώς και 0,1g από το μετάλλευμα με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων. Το αντιδραστήριο και το δείγμα τοποθετούνται σε καθαρή πλατίνα όπου και πραγματοποιείται πολλή καλή ομογενοποίηση τους με ανάδευση του μίγματος. Το μίγμα μαζί με την πλατίνα εισάγονται σε προθερμασμένο φούρνο στους 1000°C όπου και παραμένουν για συνολικό χρόνο μίας ώρας. Με το πέρας της σύντηξης, απομακρύνεται η πλατίνα και τοποθετείται σε ζέον ποτήρι ζέσεως που περιέχει διάλυμα HCl 37% ώστε να διαλυτοποιηθεί το τήγμα. Αφού μειωθεί η θερμοκρασία του διαλύματος ακολουθεί ογκομέτρηση στα 200 ml και διήθηση για αποτροπή ενδεχόμενων σωματιδίων που δεν έχουν διαλυτοποιηθεί κατά την σύντηξη και που θα επηρεάσουν τις χημικές αναλύσεις.

Τέλος, πραγματοποιούνται οι αραιώσεις του τελικού διαλύματος σε αναλογίες 1:10, 1:100, 1:10 Cs, 1:100 Cs με την μικρή ποσότητα κεσίου σε δύο αραιώσεις να βοηθάει στην ανίχνευση ορισμένων στοιχείων, και οδηγούνται προς χημική ανάλυση.

### 5.4. Ορυκτολογική Ανάλυση

Για τον προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων του νικελιούχου μεταλλεύματος έγινε χρήση του περιθλασίμετρου ακτίνων Χ Bruker D8 Focus.

#### 5.4.1. Περιθλασιμετρία Ακτινών Χ (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτινών Χ (XRD) πρόκειται για μια ενόργανη μέθοδο χημικής ανάλυσης που εφαρμόζεται σε στερεά υλικά αποτελούμενα από ορυκτές φάσεις με σκοπό τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής τους. Κατά την λειτουργία ενός τυπικού περιθλασίμετρου, μία γεννήτρια υψηλής τάσης παράγει ακτίνες Χ και μέσω ενός κυλίνδρου εστίασης, οι ακτίνες επιταχύνονται και χτυπούν το δείγμα υπό γνωστή γωνία  $\theta$ . Η αλληλεπίδραση με τα ηλεκτρόνια εντός του πλέγματος του δείγματος καλείται ελαστική σκέδαση και έχει σαν αποτέλεσμα την περίθλαση της ακτινοβολίας και πρόσπτωση της στον ανιχνευτή υπό γωνία  $2\theta$ . Το ηλεκτρικό σήμα που λαμβάνεται από τον ανιχνευτή είναι ανάλογο της έντασης της περιθλώμενης ακτίνας, και αποτυπώνεται σε κατάλληλο υπολογιστικό λογισμικό μέσω ακτινοδιαγράμματος. Από εκεί, οι έντονες κορυφές του διαγράμματος αντιστοιχούν και σε διαφορετική ορυκτή φάση, για τις οποίες αρχικά μέσω του νόμου του Bragg ( $\lambda=2d\sin\theta$ ) υπολογίζεται η απόσταση  $d$  μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων και τέλος ταυτοποιούνται οι ορυκτές φάσεις συγκρίνοντας τις τιμές  $d$  με ήδη γνωστές από τράπεζες δεδομένων.

#### 5.5. Πειραματικές Δοκιμές Εκχύλισης

Οι δοκιμές εκχύλισης έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Υδρομεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

##### 5.5.1. Εργαστηριακός Εξοπλισμός

Για το σύνολο των δοκιμών εκχύλισης ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε συνοψίζεται ως εξής:

- **Μέτρα Ατομικής Προστασίας**
  - Εργαστηριακή ποδιά
  - Γάντια Νιτριλίου
- **Εργαστηριακά Αναλώσιμα**
  - Ποτηράκια ζέσεως όγκου 50 και 250 ml
  - Σπαθίδες και σπάτουλες
  - Ογκομετρικοί κύλινδροι όγκου 500ml
  - Μηχανική πιπέτα μεταβλητού όγκου
  - Διηθητικό χαρτί
  - Διηθητήρας πορσελάνης
  - Κωνική φιάλη διήθησης όγκου 1000 ml
  - Πλαστικά μπουκαλάκια αποθήκευσης διαλυμάτων όγκου 50 , 100 και 500ml
  - Σιφώνιο πλήρωσης 10 ml
  - Πουάρ
  - Γυάλινα χωνιά
- **Επιστημονικά όργανα και διατάξεις**
  - Αναλυτικός ζυγός ακριβείας έως 0,1 mg. (METTLER PM460 Delta Range)

- Γυάλινος σφαιρικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 1L με δυνατότητα ανάδευσης και ελέγχου θερμοκρασίας.
- Συσκευή Omnis Titrandο της εταιρίας Metrohm
- Θερμομανδύας
- Μηχανικός αναδευτήρας Heidolph RZR 2041

### 5.5.2. Αντιδραστήρια

Ως αντιδραστήρια των πειραματικών δοκιμών εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν το μηχανικά προπαρασκευασμένο στερεό μέταλλευμα λατερίτη, και διάλυμα νιτρικού οξέος 70% της εταιρίας Honeywell ως εκχυλιστικό μέσο.

### 5.5.3. Πειραματική Διαδικασία

Για τις δοκιμές εκχύλισης χρειάστηκε η συναρμολόγηση απαραίτητης διάταξης. Στη βάση της τοποθετήθηκε θερμομανδύας εντός του οποίου στηριζόταν ο αντιδραστήρας και με χωρητικότητα κατάλληλη ώστε να θερμαίνει ολόκληρη την περιφέρεια του. Η ανάδευση πραγματοποιούνταν μέσω διεϊσδυσης του μηχανικού αναδευτήρα από την κατάλληλη οπή του αντιδραστήρα, ενώ στο κριώμα στήριξης του αναδευτήρα υπήρχε και βραχίονας στήριξης του αντιδραστήρα. Η αριστερή οπή της σφαίρας συνδεόταν με σωλήνα κυκλοφορίας νερού και απομάκρυνσης αερίων, ενώ στο σύστημα υπήρχε και ψηφιακό θερμομέτρο το οποίο λειτουργούσε παράλληλα με τον θερμομανδύα. Για το χρονικό διάστημα που διαρκούσε η εκχύλιση καθώς και για εκείνο μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία, ολόκληρη η διάταξη βρισκόταν εντός του απαγωγού αερίων του εργαστηρίου.



Εικόνα 5.4. Διάταξη του εκχυλιστήρα

Σε πρώτο στάδιο το λεπτομερές μέταλλευμα ζυγιζόταν κατάλληλα σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας. Ταυτόχρονα πραγματοποιούνταν η μέτρηση του απαιτούμενου όγκου του διαλύματος οξέος  $\text{HNO}_3$  σε ογκομετρικό κύλινδρο και η συμπλήρωση με απιονισμένο νερό μέχρι τον όγκο των 400ml. Πριν

την έναρξη της πρώτης εκχύλισης, ήταν απαραίτητος ο ακριβής προσδιορισμός του νιτρικού οξέος με βάση τα χαρακτηριστικά και τις προδιαγραφές του διαλύματος του προμηθευτή. Η καθαρότητα σε νιτρικό οξύ ήταν 70%, το μοριακό βάρος ίσο με 63 ενώ η πυκνότητα του ήταν  $1,41 \text{ g/cm}^3$ . Επομένως για την πρώτη εκχύλιση που προϋπέθετε συγκέντρωση οξέος ίση με 2M πραγματοποιήθηκαν οι εξής υπολογισμοί:

- Μοριακό Βάρος (MB) Διαλύματος  $\text{HNO}_3$  70% = 63
  - Πυκνότητα Διαλύματος (D) $\text{HNO}_3$  70% =  $1,41 \text{ g/cm}^3$
- Μάζα καθαρού οξέος για 1 mol  $\rightarrow m=n \times MB = 1 \times 63 = 63 \text{ g}$   
Απαιτούμενη μάζα (m) καθαρού οξέος 2 M: για 2 mol  $\rightarrow m = 2 \times 63 = 126 \text{ g}$
- Όγκος καθαρού οξέος σε 1L διαλύματος  $\rightarrow V = m/D = 126/1,44 = 89,36 \text{ ml}$
- Όγκος καθαρού οξέος σε 400 ml διαλύματος  $\rightarrow V = 89,36 \times 0,4 = 35,74 \text{ ml}$
- Όγκος διαλύματος  $\text{HNO}_3$  70%  $\rightarrow V_{\delta/\text{τος}} = 51,06 \text{ ml}$

Επομένως για την παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης 2M σε  $\text{HNO}_3$  προστέθηκαν στον ογκομετρικό κύλινδρο 51,06 ml από το αντιδραστήριο και ακολούθησε συμπλήρωση με απιονισμένο νερό έως τα 400ml. Σύμφωνα με τον ανώτερο υπολογισμό πραγματοποιήθηκαν και οι προσδιορισμοί των όγκων για τα επόμενα πειράματα.

Με την εισαγωγή του διαλύματος στον αντιδραστήρα ρυθμιζόταν και το βήμα του θερμομανδύα έως ότου φτάσει την θερμοκρασία που απαιτούσε κάθε πείραμα. Μόλις η ένδειξη στο ψηφιακό θερμομέτρο σταθεροποιούταν, ακολουθούσε η προσεκτική προσθήκη του μεταλλεύματος μέσω της ελεύθερης οπής με χρήση γυάλινου χωνιού και ξεκινούσε η διαδικασία της εκχύλισης.

Το αντιδραστήριο παρέμενε στον εκχυλιστήρα για συνολικό χρόνο 5μιση ωρών. Για κάθε εκχύλιση λαμβάνονταν 6 δείγματα. Το πρώτο από αυτά συνέβαινε μισή ώρα μετά την έναρξη της διεργασίας, ενώ τα υπόλοιπα, μία ώρα αργότερα από την λήψη του προηγούμενου. Η δειγματοληψία προϋπέθετε την προσωρινή παύση ή ελάττωση της ανάδευσης και την χρήση σιφωνίου πλήρωσης και πουάρ. Κάθε δείγμα είχε όγκο μικρότερο από 10 ml (περίπου 7-8 ml) και απελευθερωνόταν με ιδιαίτερη προσοχή σε αριθμημένα ποτήρια ζέσεως για διήθηση, με διηθητικό χαρτί.

Η λήψη του έκτου και τελευταίου δείγματος σήμαινε και το πέρας της εκχύλισης. Σε πρώτη φάση, απομακρυνόταν ολόκληρος ο γυάλινος αντιδραστήρας από την διάταξη και το παραμένον διάλυμα οδηγούταν για διήθηση σε διηθητήρα λειτουργίας υπό κενό αέρος. Το μεταλλοφόρο διάλυμα που παραλαμβάνονταν, αφού πρώτα ψυχόταν και ογκομετρούνταν, αποθηκευόταν σε πλαστικά μπουκαλάκια. Στα υπολείμματα πολφού που βρισκόταν μέσα στον αντιδραστήρα, προστέθηκε απιονισμένο νερό και οδηγήθηκαν και εκείνα για διήθηση. Το παραληφθέν διάλυμα πλύσης αποθηκευόταν και εκείνο στην συνέχεια. Τέλος ο πυκνός σε στερεό πολφός που είχε παραμείνει πάνω από το φίλτρο του διηθητήρα οδηγούταν για ξήρανση. Το στερεό δείγμα παραλαμβάνονταν την επόμενη μέρα και αποθηκευόταν σε σακουλάκια με αεροστεγές κλείσιμο.

Τα 6 δείγματα αφού πρώτα είχαν διηθηθεί πλήρως ήταν απαραίτητο να αραιωθούν ώστε να είναι εφικτή η χημική τους ανάλυση. Για τον σκοπό αυτό σε καθένα από τα παραληφθέντα δείγματα διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε διαδοχικά αραιώση δέκα ( $\times 10$ ), εκατό ( $\times 100$ ) και χιλίων ( $\times 1.000$ )

φορών αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, με χρήση μηχανικής πιπέτας μεταβλητού όγκου, ελήφθησαν από κάθε δείγμα 4ml και προστέθηκαν σε πλαστικά μπουκαλάκια γεμισμένα με απιονισμένο νερό όγκου 36ml. Η εισαγωγή του απιονισμένου νερού έγινε με ακρίβεια με χρήση της συσκευή Omnis Titrandο της εταιρίας Metrohm, σε συνδυασμό με το αντίστοιχο λογισμικό. Σταδιακά και με παρόμοια διαδικασία πραγματοποιήθηκαν και οι αραιώσεις των εκατό και χιλίων φορών. Τα τελικά αραιωμένα διαλύματα όλων των δοκιμών αφού αποθηκεύτηκαν, οδηγήθηκαν για περαιτέρω ανάλυση.

#### 5.5.4. Πειραματικός Σχεδιασμός

Με βάση την βιβλιογραφική ανασκόπηση, για κάθε εκχύλιση λήφθηκαν υπ' όψιν οι εξής μεταβλητοί παράγοντες:

- Πυκνότητα πολφού του διαλύματος (ποσότητα σε g από το βάρος του λατερίτη σε 400 ml διαλύματος)
- Θερμοκρασία εκχύλισης εντός του αντιδραστήρα
- Συγκέντρωση του οξέος

Ως κεντρικές συνθήκες επιλέχθηκαν για κάθε παράμετρο οι εξής:

Πίνακας 5.1. Κεντρικές συνθήκες εκχύλισης πειραματικών δοκιμών

Παράμετροι	Πυκνότητα Πολφού	Θερμοκρασία Εκχύλισης	Συγκέντρωση HNO <sub>3</sub>
Κεντρική Συνθήκη	20%	80 °C	2M

Συνολικά διεξήχθησαν επτά πειραματικές δοκιμές εκχύλισης. Σε κάθε μια χρησιμοποιούνταν δύο εκ των κεντρικών συνθηκών με τον τρίτο παράγοντα να μεταβάλλεται, μια φορά με χαμηλότερη και μία με πιο υψηλή τιμή. Αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν για κάθε πείραμα:

Πίνακας 5.2. Συνθήκες εκχύλισης πειραματικών δοκιμών

Δοκιμή Εκχύλισης	Πυκνότητα Πολφού	Θερμοκρασία Εκχύλισης	Συγκέντρωση HNO <sub>3</sub>
1η	20%	80 °C	2M
2η	10%	80 °C	2M
3η	20%	60 °C	2M
4η	20%	100 °C	2M
5η	30%	80 °C	2M
6η	20%	80 °C	1M
7η	20%	80 °C	4M

Κατά την διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών ορισμένες άλλες παράμετροι παρέμειναν σταθεροί. Πρώτη σταθερή παράμετρος αποτέλεσε ο όγκος του τελικού παρασκευασθέντος διαλύματος, ο οποίος ήταν ίσος με 400 ml. Η επιλογή αυτή έγινε για πρακτικούς λόγους, συγκεκριμένα για την εύκολη εισαγωγή των αντιδραστηρίων κατά την έναρξη της εκχύλισης καθώς και για την ελαχιστοποίηση της διασποράς του διαλύματος στις οπές του αντιδραστήρα κατά την ανάδευση. Με βάση αυτόν τον όγκο πραγματοποιήθηκαν και οι κατάλληλοι υπολογισμοί για την μάζα του προπαρασκευασμένου λατερίτη καθώς και για τον όγκο του οξέος.

Η ανάδευση σε όλες τις εκχυλίσεις όπως προαναφέρθηκε ήταν μηχανική και εκτελούνταν περίπου στην μέση της στάθμης του διαλύματος στον αντιδραστήρα. Η ταχύτητα περιστροφής ήταν ίση με 520 rpm.

Τέλος η χρονική διάρκεια κάθε εκχύλισης ήταν ίση με 5μιση ώρες, και ξεκινούσε από την στιγμή που ο θερμομανδύας θα έφτανε στην κατάλληλη θερμοκρασία.



Εικόνα 5.4. Τελικά παραληφθέντα κυοφορούντα διαλύματα των επτά δοκιμών εκχύλισης

## 5.6. Ανάλυση Προϊόντων

Μετά την διεξαγωγή των δοκιμών εκχύλισης και των απαραίτητων αραιώσεων ακολούθησε ποσοτική ανάλυση των προϊόντων. Για τα δείγματα που λήφθηκαν σε κάθε χρονικό βήμα, ο ποσοτικός προσδιορισμός των μετάλλων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπικές μεθόδους FAAS και ICP-OES (Τα στοιχεία Ca, Fe, Mg, Al μετρήθηκαν με ICP-OES και τα Ni, Co, Mn, Cr με FAAS) στα επιστημονικά όργανα PE PinAAcle 900T και PE Optima 8000 αντίστοιχα της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών. Τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν μετά την διήθηση, αφού ξηράθηκαν, λειοτριβήθηκαν σε γουδί για να λάβουν αρκετά λεπτομερή κοκκομετρία. Στην συνέχεια τα υπολείμματα αναμίχθηκαν με liscowax σε αναλογία 4/1 και φτιάχτηκαν δείγματα 5g συνολικά σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας. Η τελική ανάλυση τους πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο φθορισμού ακτινών X (XRF).



Εικόνα 5.5. Παρασκευή δειγμάτων για ανάλυση με μέθοδο XRF

#### **5.6.1. Φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP – AES)**

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES) είναι μία από τις πιο κοινές τεχνικές ποσοτικής ανάλυσης. Μια πηγή πλάσματος παράγει ιονισμένο Ar για τη διάσπαση του δείγματος στα επιμέρους άτομα του αφού πρώτα εκείνο υπόκειται σε διαδικασία εκνέφωσης. Η αλληλεπίδραση του αερολύματος με το πλάσμα πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (8.000 – 10.000 K) και έχει σαν αποτέλεσμα την ατομοποίηση του δείγματος και την εκπομπή μηκών κύματος πολυχρωματικής ακτινοβολίας. Το φασματόμετρο χρησιμοποιεί έναν πολυχρωμάτορα για απομόνωση των φασματικών γραμμών σε πολλαπλές σχισμές εξόδου και στη συνέχεια ανιχνεύονται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή. Κάθε μήκος κύματος αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο χημικό στοιχείο.

#### **5.6.2. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας (FAAS)**

Η ατομική απορρόφηση με χρήση φλόγας αποτελεί μια ενόργανη φασματομετρική αναλυτική μέθοδος με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης συγκεκριμένων ατόμων μετάλλων σε στερεές ή υγρές ουσίες μέσω απορρόφησης του φωτός. Κατά την λειτουργία ενός μηχανήματος FAAS τα άτομα των μετάλλων εξατμίζονται μέσω της φλόγας και από την θεμελιώδη κατάσταση περνάνε σε διεγερμένη από ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος φωτός. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία είναι χαρακτηριστική για κάθε μέταλλο καθιστώντας έτσι εύκολη την ταυτοποίηση.

## 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 6.1. Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης

#### 6.1.1. Χημικές Αναλύσεις

Η χημική ανάλυση του σιδηρνικελιούχου λατερίτη εκτελέστηκε με δύο τρόπους στο ίδιο δείγμα, αρχικά με την διαδικασία διαλυτοποίησης του στερεού με βόρακα μέσω σύντηξης και με τη μέθοδο φθορισμού ακτινών Χ. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις μετρήσεις παρουσιάζονται ως εξής:

Πίνακας 6.1. Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων (%) από την σύντηξη με βόρακα και από τη μέθοδο XRF

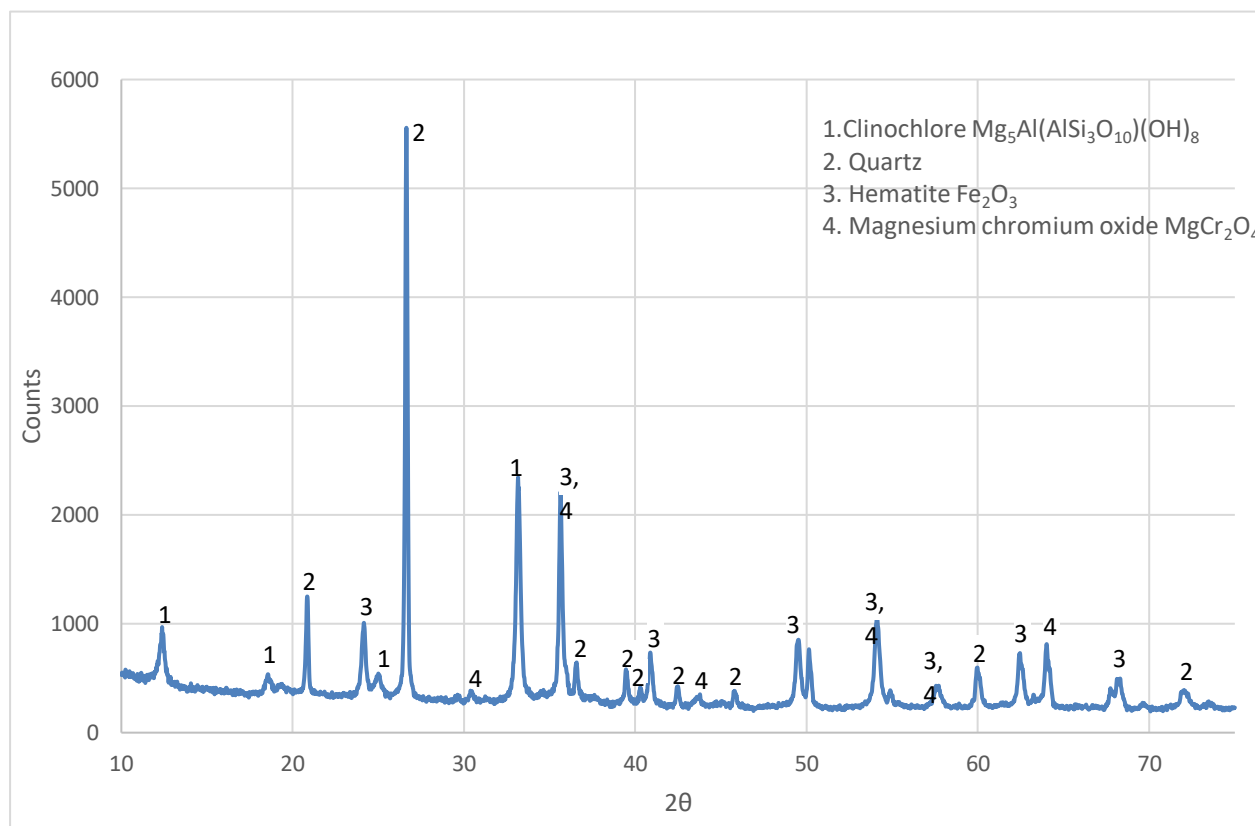
<i>Χημικό στοιχείο</i>	<i>Σύντηξη με Βόρακα (%)</i>	<i>XRF (%)</i>
Ca	0,71	0,45
Fe	42,10	30,10
Mg	2,71	4,29
Ni	1,18	1,086
Co	0,06	0,079
Cr	2,36	1,7
Mn	0,11	0,08
Al	2,45	2,043
Si	20,33	15,00

Το μέταλλευμα όπως φαίνεται διαθέτει μια χαμηλή προς μεσαία περιεκτικότητα σε νικέλιο και χαρακτηρίζεται αρκετά φτωχό σε κοβάλτιο. Για τα στοιχεία Ni και Co τα ποσοστά και στις δύο μεθόδους εμφανίζουν μια λογική συμφωνία. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ατομική απορρόφηση χαρακτηρίζονται ως περισσότερο ακριβή και αξιόπιστα, ενώ τα αποτελέσματα του XRF διαφοροποιούνται σημαντικά κυρίως για την περίπτωση του Fe και του Si, γιατί δεν έχει γίνει ρύθμιση (calibration) του εξοπλισμού για αυτά τα συγκεκριμένα μεταλλεύματα. Όλοι οι υπολογισμοί που απαιτήθηκαν στις επόμενες δοκιμές εκχύλισης βασίζονται στην χημική σύσταση που παρουσιάζεται από τα αποτελέσματα της μεθόδου AAS.



## 6.1.2. Ορυκτολογική Ανάλυση

### 6.1.2.1 Ανάλυση XRD



Σχήμα 6.1. Ορυκτολογική ανάλυση πρώτης ύλης λατερίτη

Στο Σχήμα 6.1 φαίνεται το ακτινοδιάγραμμα του σιδηρονικελιούχου δείγματος λατερίτη MEE. Οι κυριότερες ορυκτές φάσεις που εντοπίζονται είναι το κλινόχλωρο  $Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$ , ο χαλαζίας  $SiO_2$ , ο αιματίτης  $Fe_2O_3$  όπως και οξείδια μαγνησίου χρωμίου  $MgCr_2O_4$ .

## 6.2. Αποτελέσματα Πειραματικών Δοκιμών Εκχύλισης

Κατά την διεξαγωγή των δοκιμών εκχύλισης των νικελιούχων λατεριτών από τα Βρυσάκια Ευβοίας με χρήση  $HNO_3$  ως εκχυλιστικό μέσο, βασικότερο στόχο αποτέλεσε η σύγκριση των τελικών ποσοστιαίων τελικών ανακτήσεων του νικελίου και κοβαλτίου σε συνάρτηση με τον χρόνο, με αλλαγή των τιμών κάθε παραμέτρου καθώς και η μελέτη της εκχυλισιμότητας τους κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Εκτός από τα δύο προαναφερθέντα στοιχεία χρειάστηκε να μελετηθεί και η συμπεριφορά των υπόλοιπων στοιχείων για την διαμόρφωση συμπερασμάτων. Ως πρώτη

δοκιμή, πραγματοποιήθηκε εκείνη των κεντρικών συνθηκών ώστε τα αποτελέσματα της να μπορούν να συγκριθούν στην πορεία και με τις υπόλοιπες εκχυλίσσεις.

Για τον υπολογισμό των τελικών ανακτήσεων πραγματοποιήθηκαν τα εξής βήματα:

- i. Υπολογισμός του βάρους σε g κάθε στοιχείου με βάση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων σύντηξης πριν την έναρξη της εκχύλισης.
- ii. Υπολογισμός του βάρους σε g κάθε στοιχείου με βάση των αποτελεσμάτων της ατομικής απορρόφησης σε κάθε χρονικό βήμα.
- iii. Υπολογισμός ποσοστιαίας ανάκτησης κάθε στοιχείου σε κάθε χρονικό βήμα.

Η μετατροπή όλων των συγκεντρώσεων πραγματοποιήθηκαν για όγκο 400ml. Οι τελικές ανακτήσεις υπολογίστηκαν σύμφωνα με τον τύπο:

$$\frac{\text{Βάρος στοιχείου σε κάθε χρονικό βήμα}(g)}{\text{Αρχικό βάρος στοιχείου}(g)} \times 100\%$$

Όλοι οι υπολογισμοί που προαναφέρθηκαν, πραγματοποιήθηκαν αυτόματα με χρήση κατάλληλων εξισώσεων στο πρόγραμμα EXCEL.

Το pH όλων των τελικών κυοφορούντων διαλυμάτων είχε τιμή πολύ κοντά στην τιμή 0. Συνεπώς η καταγραφή και η εξέταση του δεν είχε κάποια φυσική σημασία.

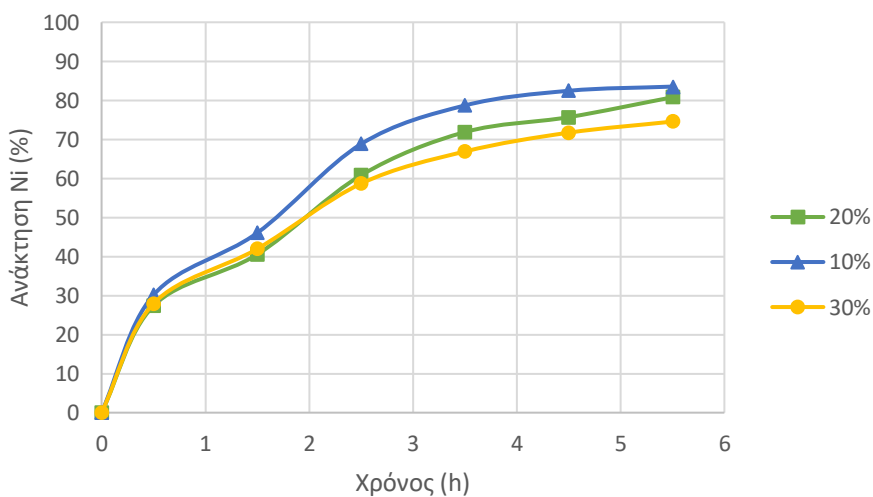
### 6.2.1. Μεταβολή Πυκνότητας Πολφού

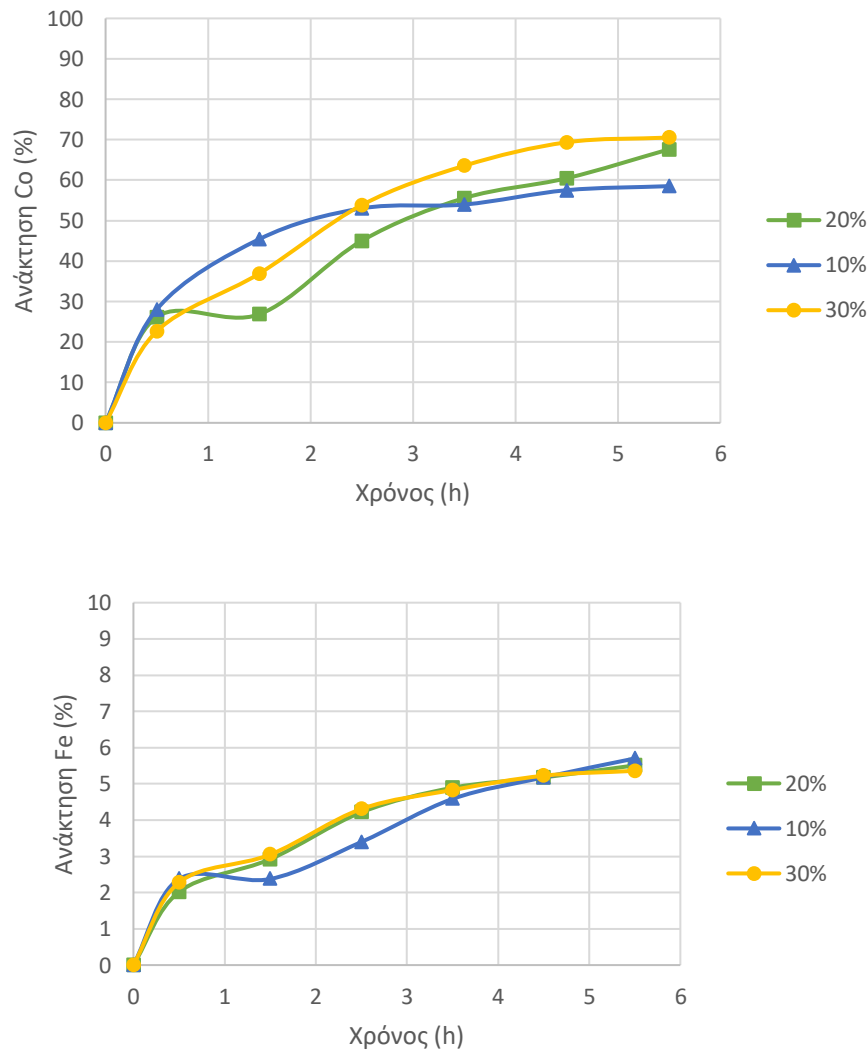
Στην πρώτη σειρά δοκιμών εκχύλισης μελετήθηκε η μεταβολή της πυκνότητας πολφού σε τιμές 10%,20%,30% ενώ παρέμειναν σταθερές οι εξής συνθήκες: η θερμοκρασία εκχύλισης ήταν ίση με 80°C, η συγκέντρωση του HNO<sub>3</sub> ίση με 2M, ο χρόνος εκχύλισης 5,5 h και η ταχύτητα ανάδευσης 520rpm. Οι ανακτήσεις σε κάθε χρονικό βήμα αποτυπώνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.2. Αναλυτική καταγραφή ανακτήσεων κάθε στοιχείου ανά χρονικό βήμα κατά τις δοκιμές 1ης, 2ης και 5ης εκχύλισης.

<b>Ανακτήσεις 1<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (%)	Fe (%)	Al (%)	Ni (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cr (%)	Co (%)
0.5	35.82	2.02	19.47	27.35	25.31	18.94	1.27	26.17
1.5	39.20	2.92	27.77	40.54	38.42	24.37	1.85	26.84
2.5	41.45	4.22	40.44	60.81	57.26	31.97	2.54	45.01
3.5	40.53	4.89	47.38	71.86	67.24	35.91	2.85	55.57
4.5	39.66	5.18	50.65	75.69	71.30	38.14	2.94	60.48
5.5	41.41	5.51	54.94	80.79	75.92	40.81	3.16	67.64
<b>Ανακτήσεις 2<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 10%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								

<b>Ανακτήσεις 1<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (%)	Fe (%)	Al (%)	Ni (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cr (%)	Co (%)
0.5	40.14	2.38	24.14	30.13	29.44	20.67	1.65	28.07
1.5	39.16	2.375	33.77	46.04	44.70	27.26	2.35	45.42
2.5	44.99	3.40	46.56	68.81	65.02	34.87	3.16	53.02
3.5	42.21	4.58	51.87	78.69	73.52	38.79	3.48	53.97
4.5	40.71	5.18	55.55	82.45	76.47	39.80	3.57	57.53
5.5	38.86	5.70	54.73	83.52	79.06	40.49	3.58	53.98
<b>Ανακτήσεις 5<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 30%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (%)	Fe (%)	Al (%)	Ni (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cr (%)	Co (%)
0.5	43.92	2.28	20.97	27.92	28.69	20.65	1.43	22.67
1.5	44.25	3.05	30.91	41.95	49.25	26.1	2.01	36.91
2.5	44.55	4.30	42.48	58.68	63.91	33.19	2.57	53.84
3.5	44.39	4.83	48.33	66.90	72.28	36.53	2.80	63.57
4.5	44.17	5.23	51.87	71.72	78.56	41.65	3.00	69.36
5.5	43.55	5.36	53.92	74.55	80.66	41.95	2.99	70.53



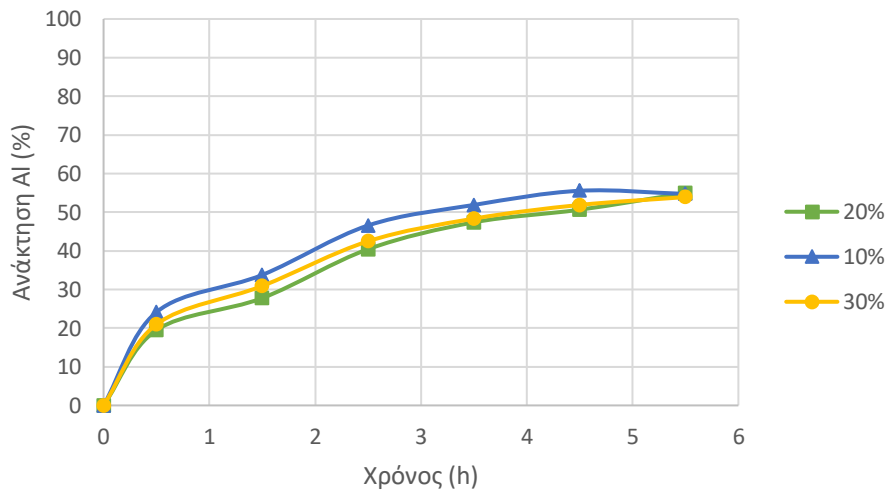
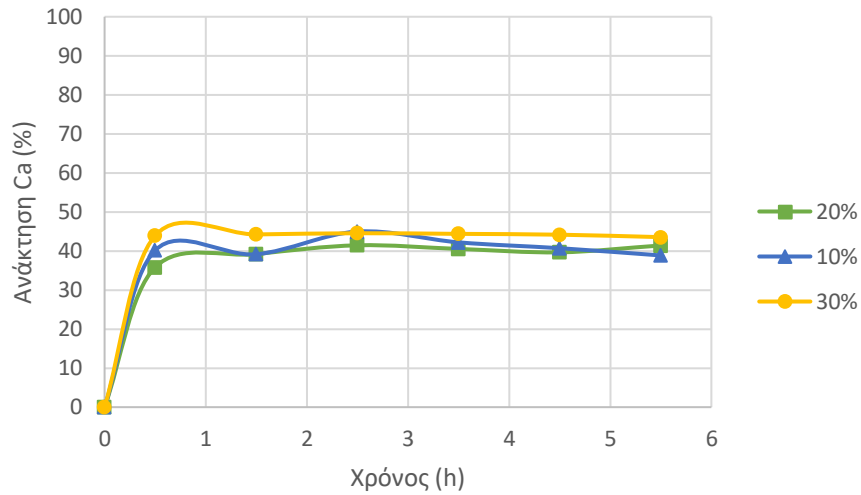


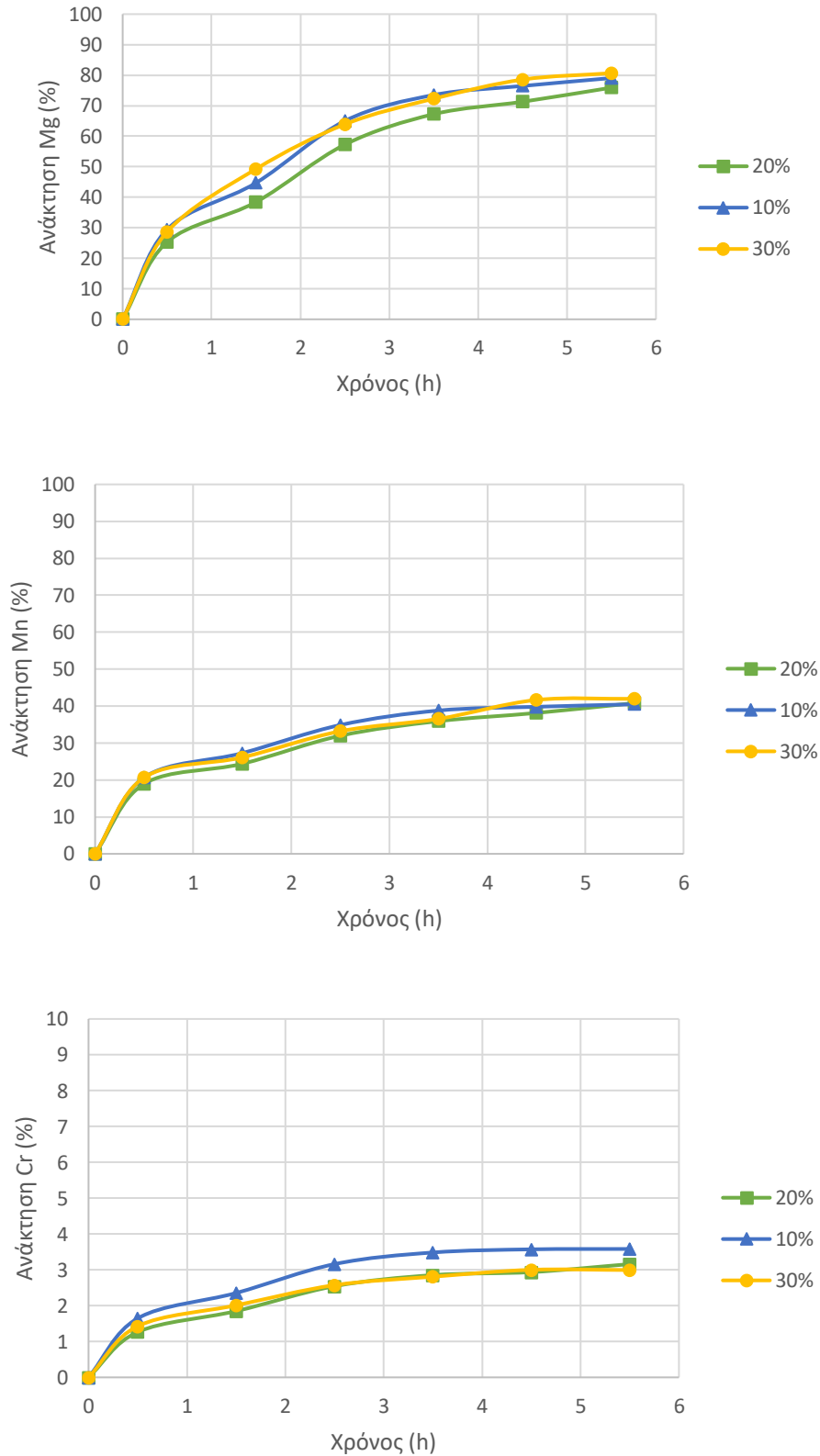
Σχήμα 6.2. Διαγράμματα επίδρασης της πυκνότητας πολφού (10%,20%,30%) στην ανάκτηση των μετάλλων Ni,Co,Fe σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης

Όπως γίνεται αντιληπτό από το Σχήμα 6.2 αντιστρόφως ανάλογα φαίνεται να λειτουργεί η πυκνότητα πολφού σε σχέση με την εκχυλισιμότητα του Ni. Η μέγιστη τελική ανάκτηση εντοπίζεται για πυκνότητα πολφού ίση με 10%, όπου φτάνει το 83,52% σε χρόνο 5μιση ωρών. Στο ίδιο χρονικό διάστημα στις κεντρικές συνθήκες που η πυκνότητα πολφού είναι 20% το τελικό ποσοστό του εξαγόμενου Ni είναι 80,79%. Η αύξηση της τιμής της παραμέτρου στο 30% έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση, κατά μικρό ωστόσο βαθμό, της τελικής ανάκτησης Ni με ποσοστό 74,55%. Και στις τρεις περιπτώσεις οι μέγιστες ανακτήσεις νικελίου δεν αποκλίνουν κατά πολύ ενώ μετά τα 30 min η εκχύλιση του στοιχείου πραγματοποιείται σχεδόν αρμονικά με τον χρόνο.

Η μέγιστη ανάκτηση του κοβαλτίου επιτυγχάνεται για τιμή πυκνότητας πολφού ίση με 30% και ανέρχεται ελάχιστα πιο πάνω από 70%. Στην εκχύλιση για τιμή της παραμέτρου 10% παρατηρείται ένας βραδύς ρυθμός διάλυσης του μετάλλου μετά από χρόνο 2μιση ωρών.

Για τον Fe και στις τρεις περιπτώσεις η μέγιστη ανάκτηση δεν ξεπερνάει το 5,70% (Μέγιστες ανακτήσεις 5,70% - 5,36% - 5,51% σε πυκνότητες πολφού 10%,20% και 30% αντιστοίχως). Η εκχυλισιμότητα του Fe παρουσιάζεται σχεδόν ανεπηρέαστη από τις παραπάνω τιμές πυκνότητας πολφού.





Σχήμα 6.3. Διαγράμματα επίδρασης της πυκνότητας πολφού (10%,20%,30%) στην ανάκτηση των μετάλλων Ca,Al,Mg,Mn,Cr σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης

Μέχρι την πρώτη μισή ώρα το Ca φαίνεται να αντιδράει σε υψηλό βαθμό με το  $\text{HNO}_3$ . Από το σημείο αυτό και ύστερα η εκχυλισιμότητα του σχεδόν σταθεροποιείται. Σε τιμή πυκνότητας πολφού

30% η μέγιστη περιεκτικότητα του Ca στο τελικό διάλυμα είναι ελάχιστα πιο ψηλή (44,55%) συγκριτικά με τις άλλες τιμές της παραμέτρου.

Σχετικά μικρή επίδραση φαίνεται να έχει η μεταβολή της πυκνότητας πολφού στα στοιχεία Al, Mg, Mn. Τα πρώτα δύο στοιχεία φαίνεται να διαλυτοποιούνται ομοιόμορφα με τον χρόνο ενώ η κινητική της αντίδρασης του Mn μειώνεται μετά τα πρώτα 30min.

Πολύ χαμηλή εκχυλισιμότητα παρουσιάζει το Cr, με τα τελικά ποσοστά του στο κυοφορούν διάλυμα να μην υπερβαίνουν το 3,58% σε όλες τις τιμές της πυκνότητας πολφού.

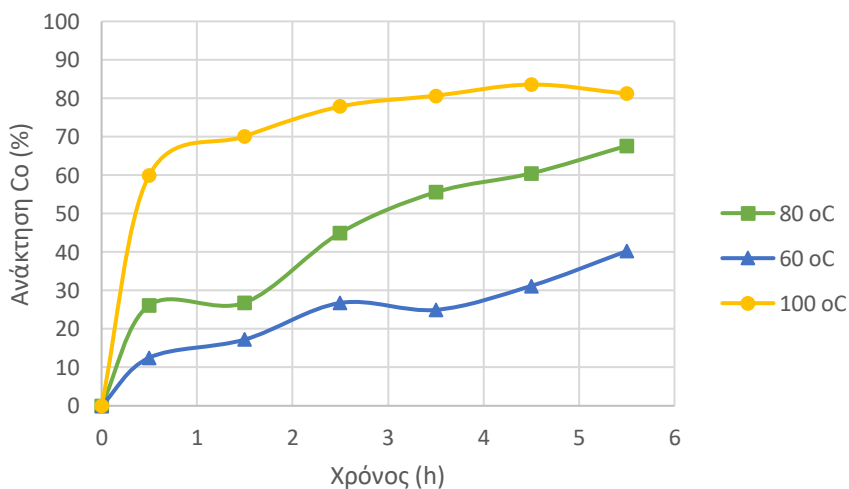
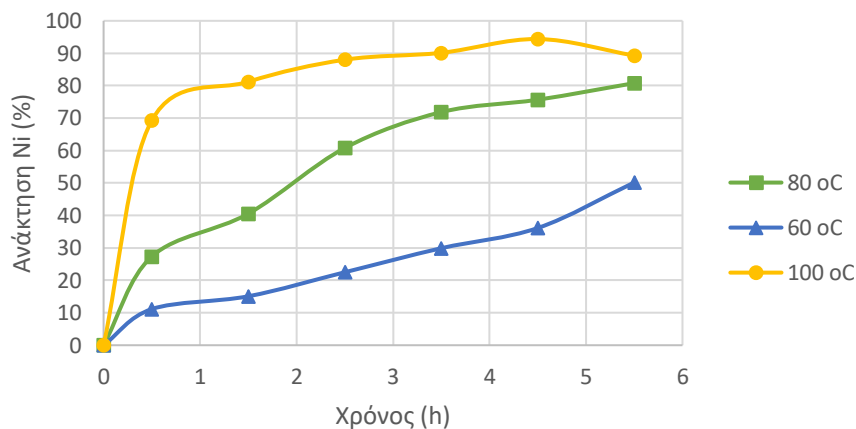
## 6.2.2. Μεταβολή Θερμοκρασίας Εκχύλισης

Κατά την διεξαγωγή της δεύτερης σειράς δοκιμών εκχύλισης εξετάσθηκε η μεταβολή της θερμοκρασίας εκχύλισης σε τιμές 60, 80 και 100°C ενώ παρέμειναν σταθερές οι εξής συνθήκες: πυκνότητα πολφού ίση με 20%, η συγκέντρωση του HNO<sub>3</sub> ίση με 2M, ο χρόνος εκχύλισης 5,5 h και η ταχύτητα ανάδευσης 520rpm. Οι ανακτήσεις σε κάθε χρονικό βήμα αποτυπώνονται στον παρακάτω πίνακα:

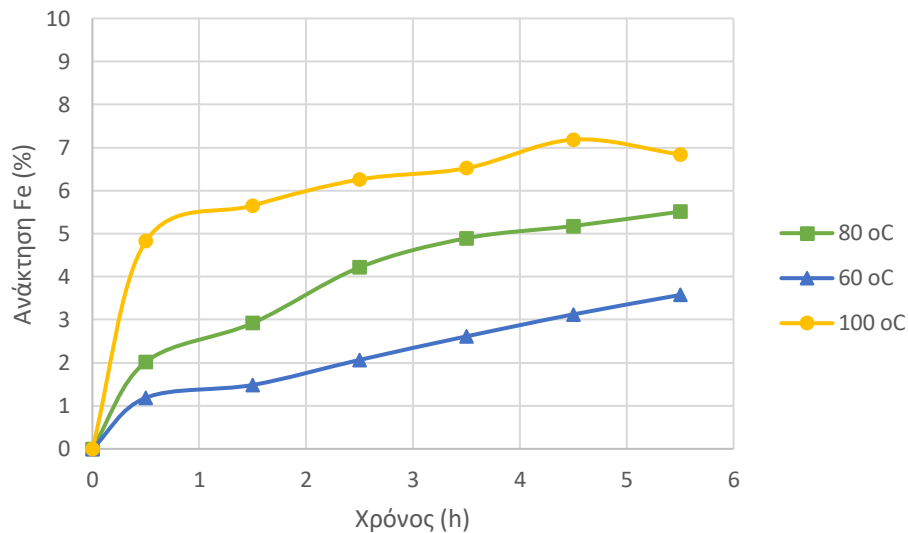
Πίνακας 6.3. Αναλυτική καταγραφή ανακτήσεων κάθε στοιχείου ανά χρονικό βήμα κατά τις δοκιμές 1ης, 3ης και 4ης εκχύλισης

<b>Ανακτήσεις 1<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (%)	Fe (%)	Al (%)	Ni (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cr (%)	Co (%)
0.5	35.82	2.02	19.47	27.35	25.31	18.94	1.27	26.17
1.5	39.20	2.92	27.77	40.54	38.42	24.37	1.85	26.84
2.5	41.45	4.22	40.44	60.81	57.26	31.97	2.54	45.01
3.5	40.53	4.89	47.38	71.86	67.24	35.91	2.85	55.57
4.5	39.66	5.18	50.65	75.69	71.30	38.14	2.94	60.48
5.5	41.41	5.51	54.94	80.79	75.92	40.81	3.16	67.64
<b>Ανακτήσεις 3<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 60°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (%)	Fe (%)	Al (%)	Ni (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cr (%)	Co (%)
0.5	43.37	1.19	11.52	11.15	12.19	13.56	0.66	12.53
1.5	43.15	1.48	13.90	15.09	17.96	15.26	0.91	17.24
2.5	42.69	2.07	19.16	22.50	25.68	18.57	1.33	26.77
3.5	42.73	2.61	24.51	29.91	34.54	21.96	1.70	24.96
4.5	41.42	3.12	28.38	36.14	40.27	24.53	1.99	31.20
5.5	42.52	3.57	33.90	50.18	49.69	27.54	2.30	40.25
<b>Ανακτήσεις 4<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 100°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								

Χρόνος(h)	Ca (%)	Fe (%)	Al (%)	Ni (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cr (%)	Co (%)
0.5	45.59	4.82	47.79	69.31	69.08	37.16	3.10	60.02
1.5	45.76	5.65	55.55	81.22	80.17	41.04	3.44	70.13
2.5	44.79	6.26	59.63	88.02	88.29	44.77	3.59	77.86
3.5	45.98	6.52	61.27	90.15	89.03	45.48	3.63	80.67
4.5	46.91	7.18	64.33	94.40	95.31	47.50	3.74	83.57
5.5	46.22	6.84	64.33	89.30	88.48	46.75	3.78	81.20





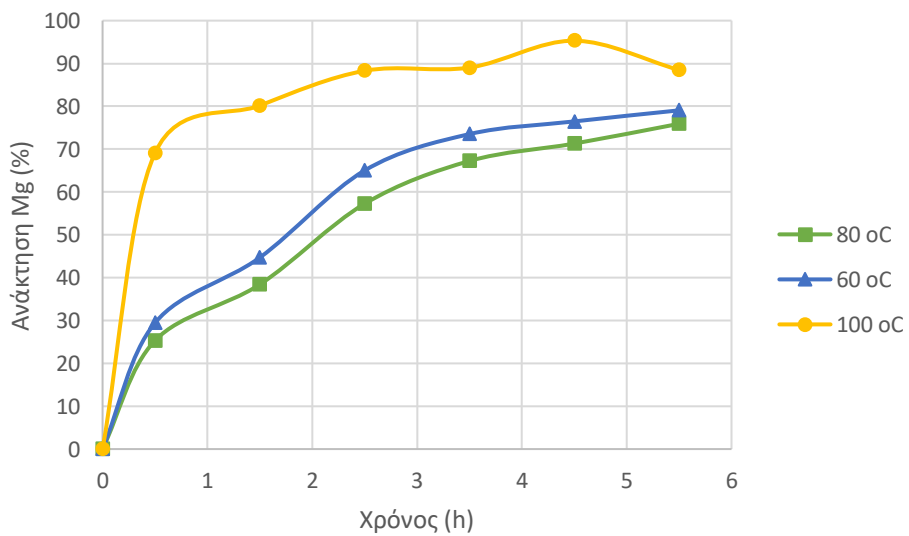
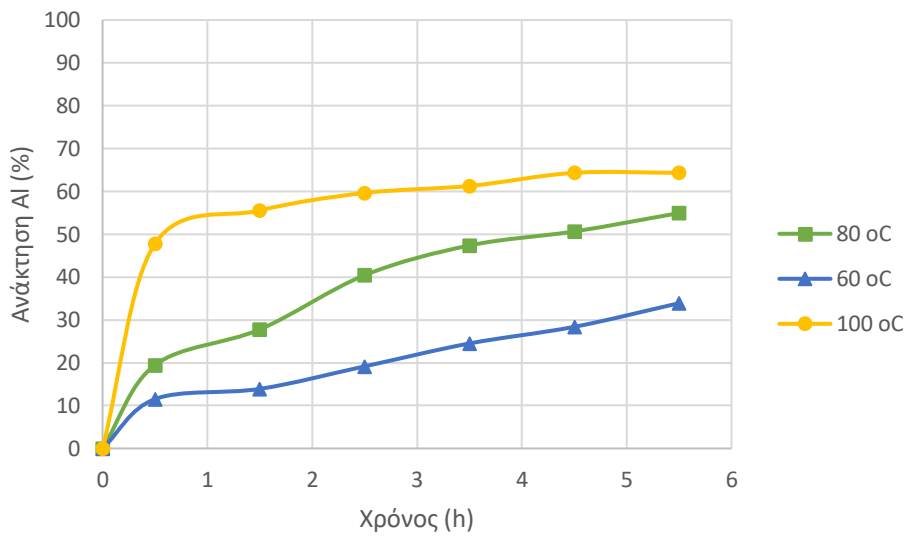
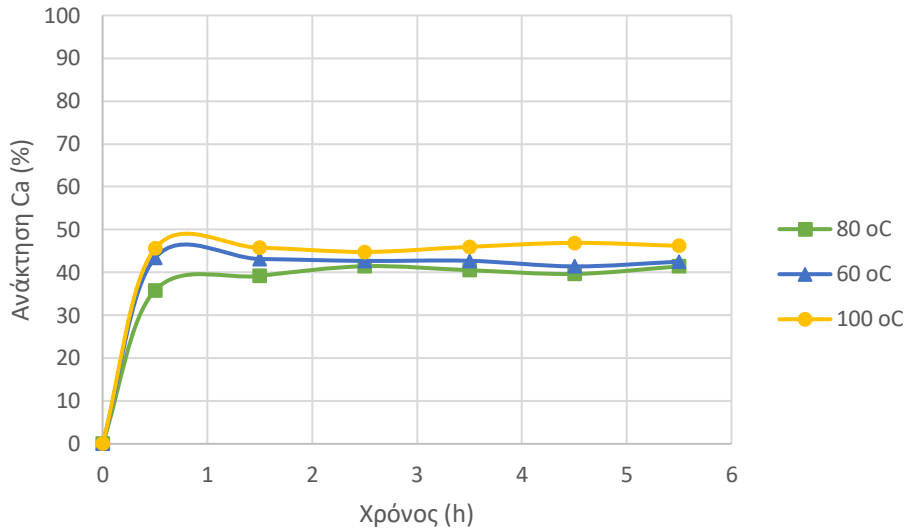


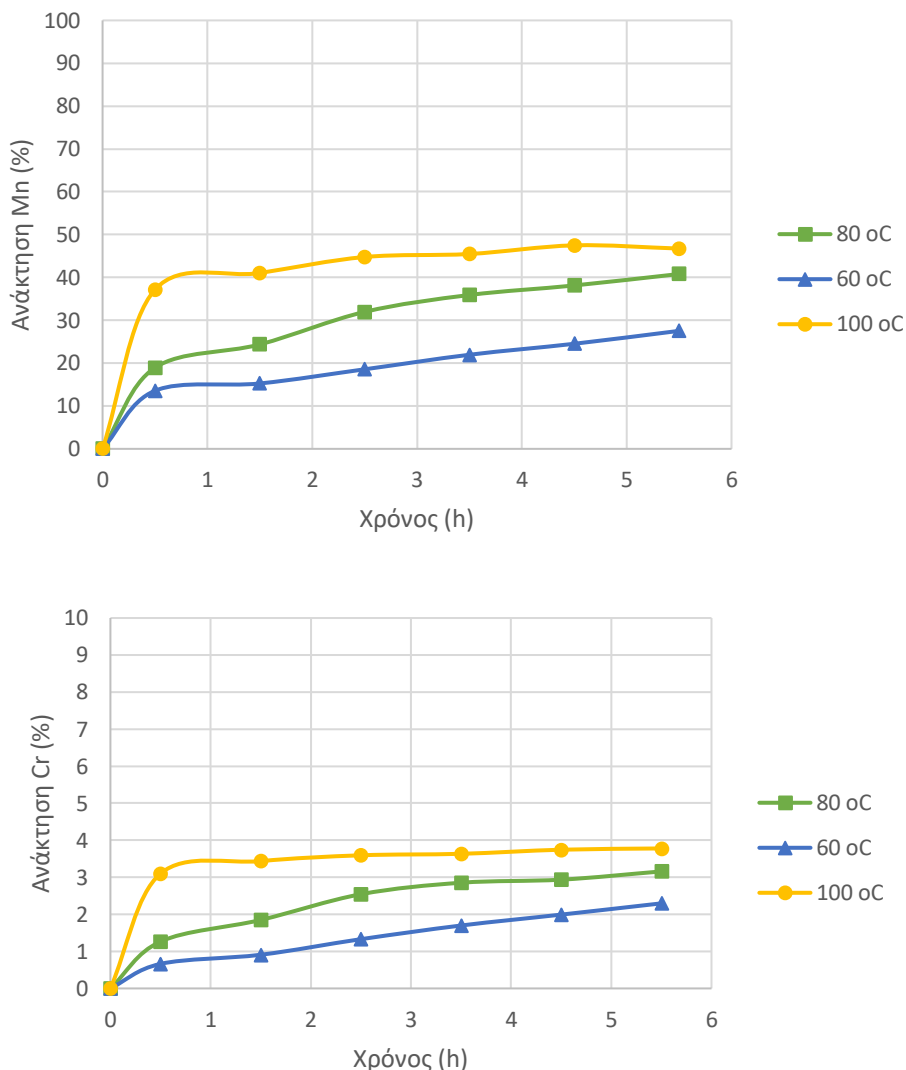
Σχήμα 6.4. Διαγράμματα επίδρασης της θερμοκρασίας στην ανάκτηση των μετάλλων Ni, Co, Fe σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης

Με βάση το Σχήμα 6.4, η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να επηρεάζει σε πολύ έντονο βαθμό την εκχυλισιμότητα του Ni. Σε θερμοκρασία 100°C από τα πρώτα 30min ένα ποσοστό σχεδόν 70% του μετάλλου έχει ήδη αντιδράσει με το οξύ. Από την χρονική στιγμή αυτή και έπειτα η κινητική της εκχύλισης συνεχίζει με σταθερό ρυθμό μέχρι τις 6 ώρες. Η μέγιστη ανάκτηση εντοπίζεται στις 4μιση ώρες που αγγίζει το 94,40%. Πρόκειται για την μεγαλύτερη ανάκτηση Ni που βρέθηκε μεταξύ όλων των δοκιμών εκχύλισης. Αντίθετα στις κεντρικές συνθήκες που η θερμοκρασία είναι ίση με 80 °C παρατηρείται χαμηλότερη διαλυτοποίηση του Ni από το HNO<sub>3</sub> με την τελική ανάκτηση του μετά το πέρας των 5μιση ωρών να φτάνει σχεδόν το 81%. Εμφανώς χαμηλότερες παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες τιμές του Ni για κάθε χρονική στιγμή που λήφθηκε δείγμα κατά την εκχύλιση στους 60°C. Η τελική μέγιστη ανάκτηση που επιτεύχθη ήταν ίση με 50,18%.

Σημαντική επίδραση φαίνεται πως παρουσιάζει η αύξηση της θερμοκρασίας και στην εκχυλισιμότητα του Co. Στους 100 °C από τα πρώτα κιάλας 30 λεπτά έχει διαλυθεί το 60% του μετάλλου. Στην συνέχεια όπως και με το Ni η κινητική της εκχύλισης εξελίσσεται σε πιο ομοιόμορφο ρυθμό. Η μέγιστη ανάκτηση επιτυγχάνεται σε χρόνο 4μιση ωρών με ποσοστό που φτάνει το 83,57%. Η τιμή αυτή αποτελεί την υψηλότερη και για το Co συγκριτικά με όλες τις υπόλοιπες πειραματικές δοκιμές που έλαβαν χώρα. Σε θερμοκρασία 60 °C η μέγιστη εξαγωγή κοβαλτίου είναι χαμηλότερη και από την μισή της αντίστοιχης στους 100 °C (περίπου 40,25%). Η εκχύλιση στους 80 °C έδωσε μέγιστη ανάκτηση για το Co 67,64% στον χρόνο των 5μιση ωρών.

Αυξημένη διαλυτοποίηση παρουσιάζει και ο Fe όσο εκχυλίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία. Οι μέγιστες τιμές ανακτήσεων για τιμές 60, 80 και 100 °C είναι 3,57%, 5,51% και 7,18% αντίστοιχα. Παρά την επίδραση της θερμοκρασίας, και σε αυτές τις συνθήκες το ποσοστό του Fe που εκχυλίζεται είναι ιδιαίτερος χαμηλό.





Σχήμα 6.5. Διαγράμματα επίδρασης της θερμοκρασίας (60oC,80oC,100oC) στην ανάκτηση των μετάλλων Ca,Al,Mg,Mn,Cr σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης

Παρόμοια με την περίπτωση της πυκνότητας πολφού, παρατηρείται μικρή διαφορά στις τελικές τιμές του Ca για τις διάφορες τιμές θερμοκρασίας.Θα μπορούσε ωστόσο να βγει το συμπέρασμα πως κατά την εκχύλιση στους 100 °C το μέταλλο διαλύεται περισσότερο. Σχεδόν ολόκληρη η ποσότητα που αντιδράει, μεταφέρεται στο κυοφορούν διάλυμα κατά τα πρώτα 30 λεπτά της διαδικασίας.

Μέγιστα ποσοστά της τάξης των 64,33% και 46,75% βρέθηκαν για το Al και το Mn αντίστοιχα στους 100°C. Η μείωση της θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα και την ελάττωση της τελικής ανάκτησης για τα δύο μέταλλα η οποία έφτασε το 54,94% για το Al και 40,81% για το Mn στους 80°C στις 5μιση ώρες και 33,90% και 27,54% αντιστοίχως στους 60 °C στον ίδιο χρόνο.

Όμοια σχεδόν κινητική με το Ni εμφανίζει και το Mg. Συγκεκριμένα παρατηρείται ταχεία εκχυλισιμότητα στα πρώτα 30 λεπτά της διεργασίας και λιγότερο έντονη στην υπόλοιπη χρονική διάρκεια. Η μέγιστη περιεκτικότητα του στοιχείου στο διάλυμα εντοπίζεται σε χρόνο 4μιση ωρών όπου και φτάνει λίγο περίπου 95,31%.

Τα ποσοστά Cr είναι χαμηλά και στις τρεις θερμοκρασίες. Η εκχύλιση στους 100 °C έδωσε ελάχιστα αυξημένη τελική ανάκτηση στις 5μιση ώρες χωρίς να ξεπερνάει το 3,78%.

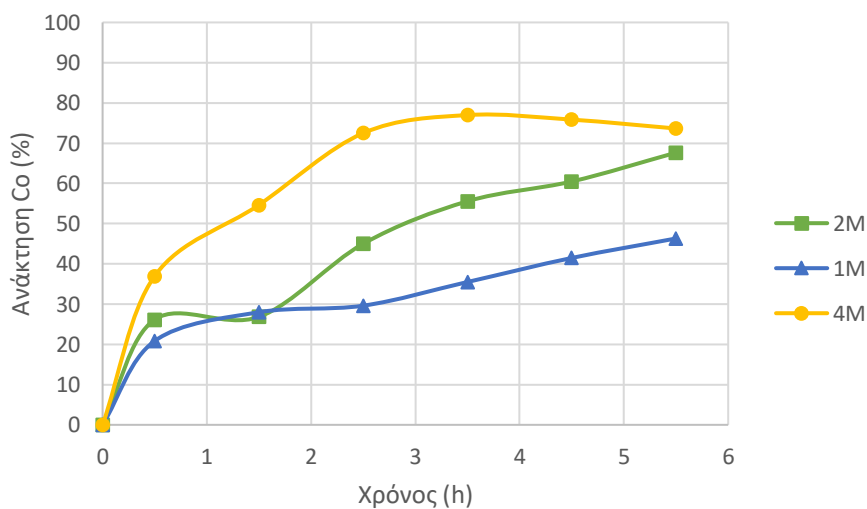
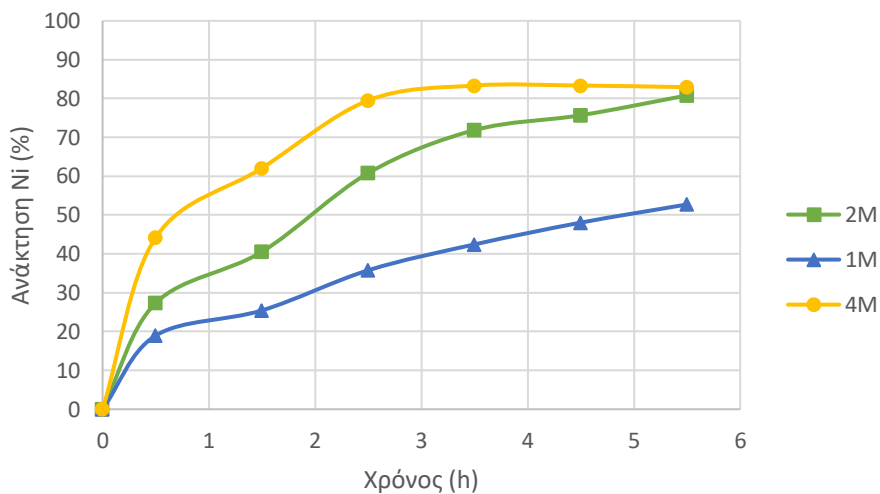
### 6.2.3. Μεταβολή Συγκέντρωσης HNO<sub>3</sub>

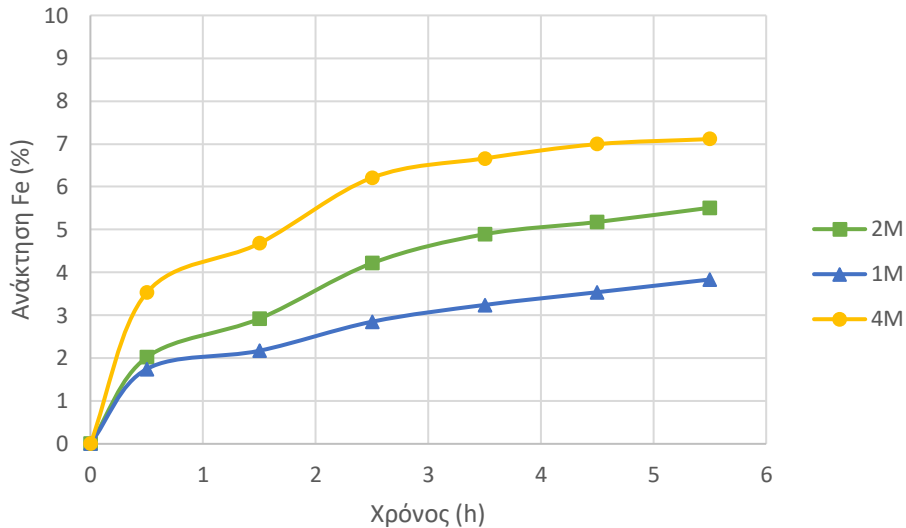
Στην τρίτη σειρά δοκιμών εκχύλισης εξετάσθηκε η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης HNO<sub>3</sub> σε τιμές 1, 2 και 4M. Οι συνθήκες που παρέμειναν σταθερές ήταν οι εξής: πυκνότητα πολφού ίση με 20%, η θερμοκρασία εκχύλισης ίση με 80°C, ο χρόνος εκχύλισης 5,5 h και η ταχύτητα ανάδευσης 520rpm. Οι ανακτήσεις σε κάθε χρονικό βήμα αναγράφονται στον πίνακα πιο κάτω:

Πίνακας 6.4. Αναλυτική καταγραφή ανακτήσεων κάθε στοιχείου ανά χρονικό βήμα κατά τις δοκιμές 1ης, 6ης και 7ης εκχύλισης

<b>Ανακτήσεις 1<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (%)	Fe (%)	Al (%)	Ni (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cr (%)	Co (%)
0.5	35.82	2.02	19.47	27.35	25.31	18.94	1.27	26.17
1.5	39.20	2.92	27.77	40.54	38.42	24.37	1.85	26.84
2.5	41.45	4.22	40.44	60.81	57.26	31.97	2.54	45.01
3.5	40.53	4.89	47.38	71.86	67.24	35.91	2.85	55.57
4.5	39.66	5.18	50.65	75.69	71.30	38.14	2.94	60.48
5.5	41.41	5.51	54.94	80.79	75.92	40.81	3.16	67.64
<b>Ανακτήσεις 2<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 1M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (%)	Fe (%)	Al (%)	Ni (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cr (%)	Co (%)
0.5	46.68	1.75	16.47	18.97	20.50	17.71	1.02	20.85
1.5	45.74	2.17	20.63	25.45	27.52	19.73	1.35	27.99
2.5	44.59	2.85	27.77	35.78	37.68	24.02	1.82	29.62
3.5	45.44	3.24	32.27	42.44	45.99	26.10	2.12	35.50
4.5	45.71	3.54	36.76	48.05	50.98	29.43	2.35	41.48
5.5	45.43	3.84	37.99	52.72	56.71	30.85	2.50	46.31
<b>Ανακτήσεις 5<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 4M</li> </ul>								

Χρόνος(h)	Ca (%)	Fe (%)	Al (%)	Ni (%)	Mg (%)	Mn (%)	Cr (%)	Co (%)
0.5	45.17	3.53	32.06	44.22	46.36	27.17	2.24	45.17
1.5	44.30	4.68	45.75	62.08	65.20	34.09	2.90	44.31
2.5	45.28	6.21	58.61	79.52	86.45	39.35	3.24	45.28
3.5	44.42	6.66	60.25	83.34	92.17	41.98	3.42	44.42
4.5	44.31	6.99	60.45	83.34	89.59	43.30	3.50	44.31
5.5	43.09	7.11	55.96	82.92	88.66	44.03	3.44	43.09



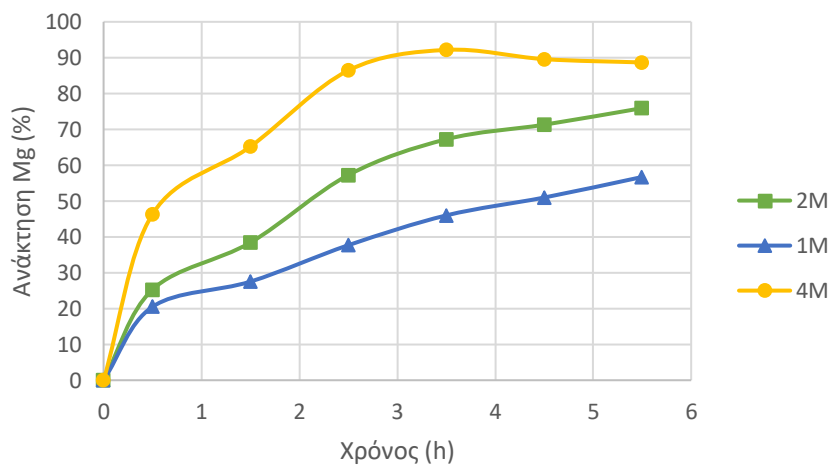
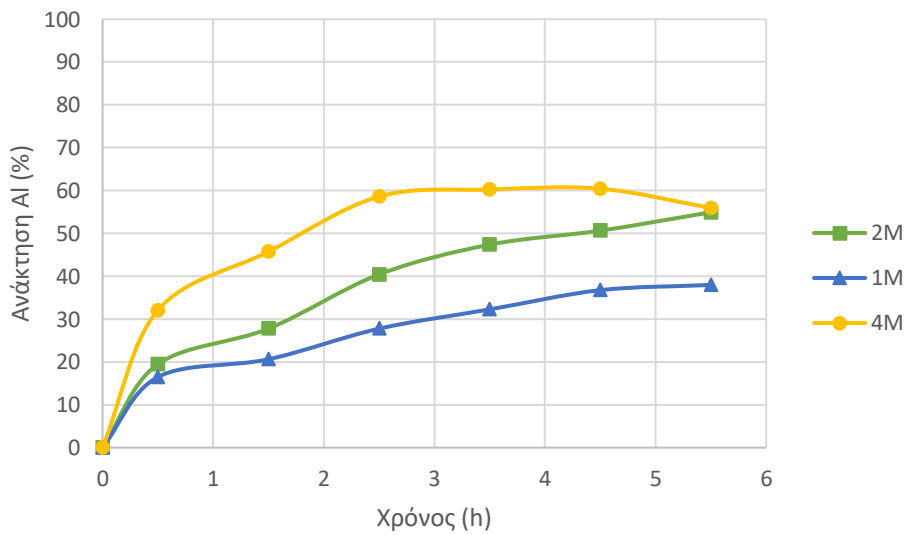
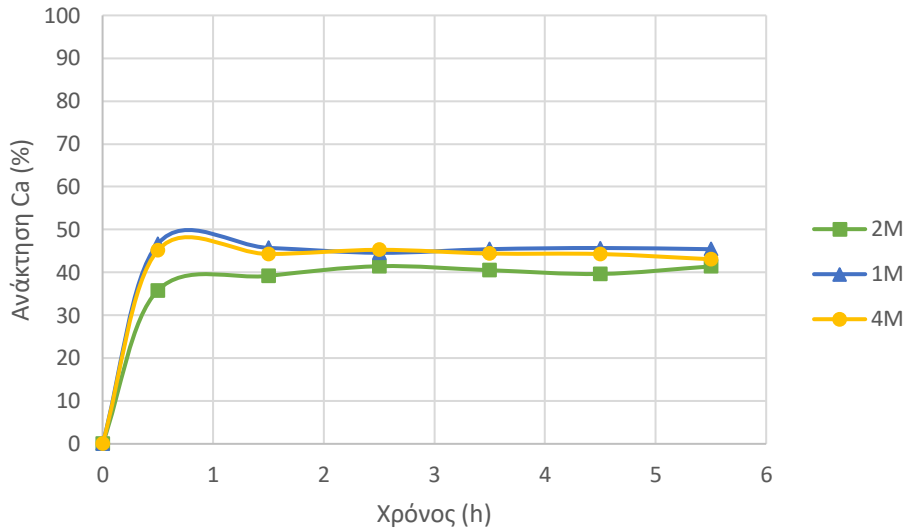


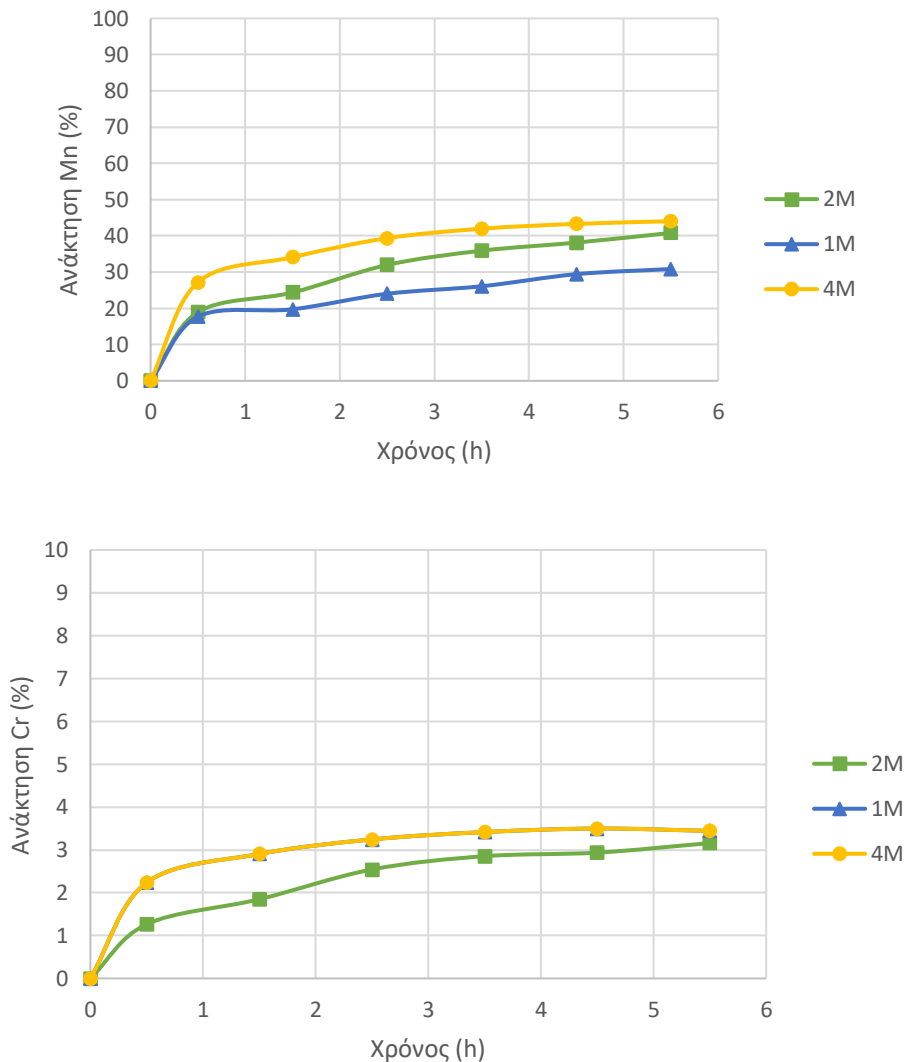
Σχήμα 6.6. Διαγράμματα επίδρασης της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος (1M,2M,4M) στην ανάκτηση των μετάλλων Ni,Co,Fe σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης

Από την παρατήρηση στο Σχήμα 6.6 η μεταβολή της συγκέντρωσης του οξέος επηρεάζει την εκχυλισιμότητα του Ni. Όπως φαίνεται και από το γράφημα μετά τις 2μιση ώρες οι καμπύλες των 2M και 1M έχουν μια αύξουσα τάση ενώ εκείνη των 4M σταθεροποιείται. Για τιμή της παραμέτρου ίση με 4M σημειώνεται μεγαλύτερο ποσοστό διάλυσης του μετάλλου συγκριτικά με τις άλλες δύο τιμές. Ωστόσο στην ίδια παράμετρο από τις 2μιση ώρες και μετά που η ανάκτηση έχει φτάσει το 79,52% ένα σχετικά πολύ μικρό ποσοστό διαλύεται από το οξύ (λίγο πάνω από 3%) με αποτέλεσμα η μέγιστη ανακτώμενη ποσότητα του Ni να αγγίζει το 83,34% στις 3μιση ώρες και να πέφτει σε 82,92% στο τελικό στάδιο. Η εκχύλιση στις κεντρικές συνθήκες όπου η συγκέντρωση  $\text{HNO}_3$  ισούται με 2M ακολουθεί μια πιο ομαλή κινητική σε σχέση με τον χρόνο δίνοντας ως τελικό ποσοστό ανάκτησης νικελίου 80,79%, περίπου ίσο με εκείνο των 4M. Για συγκέντρωση οξέος ίση με 1M παρατηρείται εμφανώς μικρότερη εκχυλισιμότητα σε σχέση με τις άλλες τιμές, με τελική ανάκτηση 52,72%.

Με παρόμοια κινητική φαίνεται να εκχυλίζεται και το Co. Συγκεκριμένα για συγκέντρωση 4M μέχρι την λήψη του τρίτου δείγματος σε χρόνο 2μιση ωρών το ποσοστό διάλυσης του έχει φτάσει το 72,5%. Από το σημείο αυτό και ύστερα η εκχυλισιμότητα εξελίσσεται με αρκετά βραδύ ρυθμό δίνοντας έτσι την μέγιστη ανάκτηση στις 3μιση ώρες περίπου 77% και στις 5μιση ώρες μειώνεται στο 73,64%. Τόσο η εκχύλιση με συγκέντρωση οξέος 2M όσο και εκείνη με 1M φαίνεται να αποφέρουν ίδια ανάκτηση Co μέχρι την πρώτη 1μιση ώρα. Από τον χρόνο αυτόν και έπειτα, στις κεντρικές συνθήκες παρατηρείται εκχυλισιμότητα με μεγαλύτερη επιτάχυνση σε σχέση με των 1M με αποτέλεσμα η τελική ανάκτηση του Co να υπολογίστηκε 67,64% έναντι 46,31% στην χαμηλή συγκέντρωση.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του  $\text{HNO}_3$  φαίνεται να λειτουργεί σχεδόν αναλογικά με την διάλυση του σιδήρου στο μεταλλοφόρο διάλυμα μετά την πρώτη 1μιση ώρα (με διπλασιασμό της συγκέντρωσης η ανάκτηση σχεδόν σε κάθε χρονικό βήμα είναι μεγαλύτερη κατά 1,5 μονάδες περίπου). Όπως και στις πρώτες δύο σειρές δοκιμών εκχύλισης, τα τελικά ποσοστά του Fe είναι και στην περίπτωση αυτή αρκετά χαμηλά χωρίς να ξεπερνούν το 7,11%.





Σχήμα 6.7. Διαγράμματα επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικού οξέος (1M,2M,4M) στην ανάκτηση των μετάλλων Ca, Al, Mg, Mn, Cr σε συνάρτηση με τον χρόνο της εκχύλισης

Σχετικά μικρή επίδραση φαίνεται να έχει η συγκέντρωση  $\text{HNO}_3$  στις τελικές ανακτήσεις των στοιχείων Ca και Cr. Για το πρώτο, όπως και στις προηγούμενες σειρές δοκιμών, παρατηρείται σταθεροποίηση της καμπύλης μετά από χρόνο 30 λεπτών. Τα Cr δίνει τελικά ποσοστά στο κυοφορούν διάλυμα μικρότερα από 3,44%.

Το Mn και το Al φαίνεται να αυξάνουν την εκχυλισιμότητα τους όσο μεγαλώνει και η περιεκτικότητα του διαλύματος σε οξύ. Οι μέγιστες ανακτήσεις όπως φαίνεται είναι για το αργίλιο 60,45% στις 4μιση ώρες στα 4M και για το Mn φτάνει το 44,03% στην ίδια συγκέντρωση στο τελικό στάδιο της εκχύλισης.

Πολύ υψηλά ποσοστά εκχύλισης παρουσιάζει το Mg του οποίου η ανακτησιμότητα φαίνεται να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την μεταβολή της συγκέντρωσης του οξέος. Στον χρόνο των 3μιση ωρών της έβδομης δοκιμής η ανάκτηση του στοιχείου έφτασε το 92,17%.



#### 6.2.4. Παραμένουσα οξύτητα

Για την μέθοδο προσδιορισμού του ελεύθερου νιτρικού οξέος σε υδατικά διαλύματα που προέρχονται από την εκχύλιση νικελιούχων λατεριτών και περιέχουν υδρολυόμενα κατιόντα (σιδήρου, αλουμινίου κλπ.) λήφθηκε υπ όψιν η εξής μέθοδος.

Παρασκευή Mg-EDTA (stock solution) : Διαλύονται 0,01 moles = 3,7224g EDTA σε 700ml H<sub>2</sub>O και 0,02 moles = 2,4078g MgSO<sub>4</sub> σε 150 ml H<sub>2</sub>O. Τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται , προστίθενται κατάλληλος όγκος διαλύματος NaOH 10% κ.β. , ώστε το pH να γίνει 9-10. Στη συνέχεια , το pH διορθώνεται στην τιμή 6,45, προσθέτοντας μερικές σταγόνες πυκνού θεικού οξέος. Έπειτα, το διάλυμα συμπληρώνεται μέχρις τελικού όγκου 1L.

Τιτλοδότηση: Αν η περιεκτικότητα του σιδήρου είναι μικρότερη από 10g/L τότε 1ml δείγματος προστίθεται σε 35 ml περίπου Mg-EDTA και το διάλυμα τιτλοδοτείται μευδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου 0,1N, μέχρι το μετρούμενο pH να πλησιάσει την τιμή 6,25. Αν η περιεκτικότητα του σιδήρου είναι μεγαλύτερη (έως 20g/L) τότε απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα διαλύματος Mg-EDTA (περίπου διπλάσια) ώστε να εξασφαλιστεί πλήρης συμπλοκοποίηση του σιδήρου, η οποία εύκολα διαπιστώνεται από την συμπεριφορά του σιδήρου κατά την τιτλοδότηση. Έχει βρεθεί εμπειρικά ότι 2,6 mmole Fe συμπλοκοποιούνται από 50ml Mg- EDTA , η ισχύς όμως, της σχέσης αυτής δεν είναι απόλυτη. Για τον λόγο αυτό επιδιώκεται συνήθως μικρή περίσσεια διαλύματος συμπλοκοποίησης.

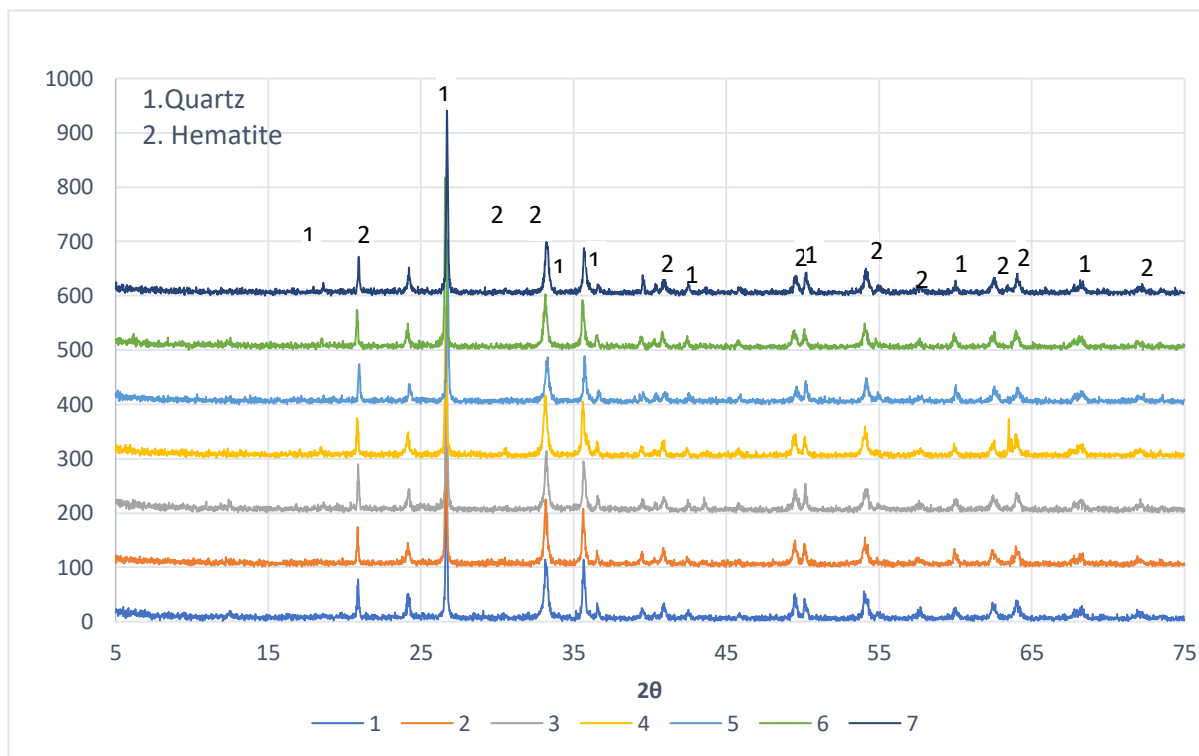
Η μέθοδος αναπτύχθηκε από τον Dutrizac για τον προσδιορισμό των H<sup>+</sup> παρουσία υδρολυόμενων κατιόντων, σε υδατικά διαλύματα που προέρχονται από την εκχύλιση μεταλλευμάτων ψευδαργύρου. Ελέγχθηκε όμως, και προσαρμόστηκε για τα νικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. για τις ανάγκες προσδιορισμού του ελεύθερου οξέος.

Προσδιορισμός παραμένουσας οξύτητας (M) του νιτρικού οξέος στα τελικά διαλύματα κάθε δοκιμής εκχύλισης

Δοκιμή εκχύλισης	Παραμένουσα Οξύτητα (M)
1	1,09
2	1,55
3	1,49
4	1,11
5	0,74
6	0,39
7	2,72

### 6.2.5. Ορυκτολογικές αναλύσεις στα προϊόντα

Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ στα στερεά υπολείμματα παρουσιάζονται στο σχήμα 6.7.



Σχήμα 6.8. Διαγράμματα XRD των προϊόντων σε σύγκριση με την αρχική πρώτη ύλη

Με βάση τα συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα των στερεών υπολειμμάτων παρατηρείται εξαφάνιση των κορυφών κλινόχλωρου, αποδεικνύοντας έτσι την διάσπαση του πλέγματος των φυλλοπυριτικών ορυκτών από το οξύ και συνεπώς την διαλυτοποίηση του νικελίου. Οι παραμένουσες κορυφές του αιματίτη οφείλονται στην μη ικανότητα του  $\text{HNO}_3$  να διαλύσει τη δομή του ορυκτού με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου να μην εκχυλίζεται. Το οξείδιο μαγνησίου – χρωμίου έχουν διαλυθεί επίσης. Οι κορυφές του χαλαζία εντοπίζονται και στα ακτινοδιαγράμματα των στερεών υπολειμμάτων.

### 6.2.6. Χημικές αναλύσεις στα στερεά υπολείμματα

Οι χημικές αναλύσεις των τελικών στερεών υπολειμμάτων πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο φθορισμού ακτινών ΧRF, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5. Περιεκτικότητες χημικών στοιχείων στα στερεά υπολείμματα (%)

Περιεκτικότητες χημικών στοιχείων στα στερεά υπολείμματα (%)							
Δοκιμή	1η	2η	5η	3η	4η	6η	7η
Πυκνότητα Πολφού	20%	10%	30%	20%	20%	20%	20%
Θερμοκρασία Εκχύλισης	80 °C	80 °C	80 °C	60 °C	100 °C	80 °C	80 °C
Συγκέντρωση HNO <sub>3</sub>	2M	2M	2M	2M	2M	1M	4M
Ni	0.1634	0.1211	0.1944	0.5287	0.0771	>0.4550	0.0833
Co	0.0423	0.0521	0.0346	0.0514	0.0474	0.0576	0.0369
Fe	33.26	32.48	31.62	31.09	34.69	31.17	34.77
Ca	0.0135	0.006	0.009	0.0077	0.0087	0.0052	0.0081
Mg	0.772	0.626	0.803	2.066	0.534	1.667	0.369
Al	0.2775	0.182	0.3081	0.8725	0.1026	0.7177	0.0726
Mn	0.0495	0.0499	0.0486	0.0628	0.055	0.0642	0.0506
Cr	1.853	1.837	1.834	1.851	1.998	1.934	1.906

Όπως φαίνεται από τον ανωτέρω πίνακα για τα στοιχεία Ni και Co παρατηρείται χαμηλή περιεκτικότητα στα στερεά υπολείμματα όλων των δοκιμών. Οι περιεκτικότητες των Fe και Co είναι υψηλές καθώς το μεγαλύτερο μέρος τους δεν πέρασε στο κυοφορούν διάλυμα.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ανάπτυξη υδρομεταλλουργικών μεθόδων για επεξεργασία και ανάκτηση διάφορων μετάλλων από φτωχά μεταλλεύματα έχει στρέψει την επιστημονική κοινότητα στην μελέτη της εκχύλισης μεταλλευμάτων νικελίου και κοβαλτίου με διάφορα εκχυλιστικά μέσα. Ένα από αυτά αποτελεί και το νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) λόγω ορισμένων πλεονεκτημάτων που διαθέτει σε σύγκριση με άλλα ισχυρά και μη οξέα στην ανάκτηση του νικελίου και κοβαλτίου από λατερίτες.

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η εκχύλιση υπό ατμοσφαιρική πίεση νικελιούχου λατερίτη από τα Βρυσάκια Ευβοίας με διάλυμα νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ). Το μέταλλευμα είχε περιεκτικότητα 1,18% Ni, 0,06% Co και 42,10% Fe. Για τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών εκχύλισης που έλαβαν χώρα εξετάστηκε η επίδραση της μεταβολής της πυκνότητας πολφού (10%,20%,30%), της θερμοκρασίας εκχύλισης (60°C,80°C,100°C) και της αρχικής συγκέντρωσης νιτρικού οξέος (1M,2M,3M). Σταθερές παράμετροι αποτέλεσαν η ταχύτητα ανάδευσης (520 rpm), ο χρόνος εκχύλισης (5,5h), ο όγκος διαλύματος (400ml) και η κοκκομετρία του υλικού (-250μm). Από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν βγήκαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η πρώτη ύλη ήταν σιδηρονικελιούχος λατερίτης προερχόμενη από τις ομογενοποιημένους σωρούς των μεταλλευμάτων προς τροφοδοσία στις Περιστροφικές Καμίνους της ΛΑΡΚΟ. Η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε Ni και Co ήταν χαμηλή 1.18% και 0.06% αντίστοιχα.
- Η μεταβολή της πυκνότητας πολφού (10%,20%,30%) δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την τελική ανάκτηση του Ni, ωστόσο λειτουργεί αντιστρόφως ανάλογα με την εκχυλισσιμότητα του. Σε τιμή της παραμέτρου ίση με 10% επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη ανάκτηση Ni σε ποσοστό 83,52% ενώ για πυκνότητα πολφού 30% διαλύεται το 74,55% του μετάλλου. Αντίθετα το Co εκχυλίζεται σε υψηλότερο βαθμό σε πυκνότητα πολφού 30% με ποσοστό 70,53%.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει θετική επίδραση στις ανακτήσεις όλων των μετάλλων καθώς συνδράμει στην διαλυτοποίηση τους από το οξύ. Για τα στοιχεία Ni και Co σε θερμοκρασία 100°C επιτυγχάνονται οι υψηλότερες ανακτήσεις τους στις 4μιση ώρες εκχύλισης με ποσοστά 94,40% και 83,57% αντίστοιχα. Χαμηλές ανακτήσεις έδωσε η εκχύλιση στους 60°C με ποσοστά 50,18% και 40,25% αντιστοίχως.
- Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του  $\text{HNO}_3$  δρα θετικά στην ανάκτηση των Ni και Co μέχρι τον χρόνο των 2μιση ωρών. Στην τιμή 4M από το χρονικό σημείο αυτό και έπειτα παρατηρείται βραδεία εκχυλισσιμότητα μέχρι το τέλος της διεργασίας, σε αντίθεση με τα 2M όπου μετά τις 2μιση ώρες η διαλυτοποίηση είναι ταχύτερη. Κατά συνέπεια τα τελικά ποσοστά στα 4M και 2M είναι σχεδόν παρόμοια (για το Ni 82,92% και 80,79% σε 4M και 2M αντίστοιχα, για το Co 73,64% και 67,64% στις ίδιες τιμές)
- Σε συνθήκες θερμοκρασίας εκχύλισης 100°C, πυκνότητας πολφού 20%, αρχικής συγκέντρωσης  $\text{HNO}_3$  2M, ταχύτητα ανάδευσης 520 rpm, χρόνο εκχύλισης 5,5h και μέγεθος τεμαχιδίων (-250μm) επιτεύχθηκαν οι μέγιστες ανακτήσεις Ni και Co 94,40% και 83,57 αντίστοιχα. Οι συνθήκες αυτές αποτέλεσαν και τις βέλτιστες.
- Το ποσοστό ανάκτησης του σιδήρου (Fe) ήταν χαμηλό σε όλες τις πειραματικές δοκιμές χωρίς να ξεπερνάει το 7,18%. Η χαμηλή εκχύλιση του Fe οφείλεται στην ύπαρξη του μετάλλου ως αιματίτη, το πλέγμα του οποίου δεν μπορεί να διαλύσει το  $\text{HNO}_3$ . Οι χαμηλές περιεκτικότητες

σε Fe στο κυοφορούν διάλυμα έχουν θετικό ρόλο καθώς το στοιχείο χαρακτηρίζεται ως ακαθαρσία.

- Το ασβέστιο (Ca) φαίνεται σε όλες τις δοκιμές να έχει φτάσει το όριο διαλυτότητας του. Τα στοιχεία Mg, Al, Mn ακολουθούν όμοια σχεδόν κινητική με το Ni και το Co σε όλες τις δοκιμές εκχύλισης. Το χρώμιο (Cr) ανακτάται σε πολύ χαμηλό βαθμό καθώς το μεγαλύτερο μέρος του στοιχείου βρίσκεται στο μετάλλευμα με τη μορφή του χρωμίτη και δεν διαλύεται από το οξύ.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- McCarthy, F., & Brock, G. (2011). The direct nickel process continued progress on the pathway to commercialisation. In *ALTA Conference* (pp. 2-11).
- Adriano, D. C. (2001). *Nickel. Trace Elements in Terrestrial Environments*, 677–705.
- Saka, O. (2014). *Extraction of nickel and cobalt from lateritic ores by nitric acid* (Master's thesis, Middle East Technical University).
- Agacayak, T., Zedef, V., & Aras, A. (2016). Kinetic study on leaching of nickel from Turkish lateritic ore in nitric acid solution. *Journal of Central South University*, 23, 39-43
- Agacayak, T., & Zedef, V. (2014). Leaching of a Turkish lateritic nickel ore in nitric acid solution. In *Mine Planning and Equipment Selection: Proceedings of the 22nd MPES Conference, Dresden, Germany, 14th–19th October 2013* (pp. 1039-1045). Springer International Publishing.
- Ma, B., Yang, W., Yang, B., Wang, C., Chen, Y., & Zhang, Y. (2015). Pilot-scale plant study on the innovative nitric acid pressure leaching technology for laterite ores. *Hydrometallurgy*, 155, 88-94.
- Zhang, Y. L., Wang, C. Y., Yang, Y. Q., Yin, F., & Ma, B. Z. (2015). Pressure nitric acid leaching of alkali-pretreated low-grade limonitic laterite. *Rare Metals*, 34, 64-70.
- Ma, B., Wang, C., Yang, W., Yang, B., & Zhang, Y. (2013). Selective pressure leaching of Fe (II)-rich limonitic laterite ores from Indonesia using nitric acid. *Minerals Engineering*, 45, 151-158.
- Widodo, S., Nur, I., Ilyas, A., & Ashari, M. Y. (2020, June). Extraction of Nickel and Cobalt from Sulawesi Limonite Ore in Nitric Acid Solution at Atmospheric Pressure. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 875, No. 1, p. 012053). IOP Publishing.
- Battle, T. P., Moats, M., Cocalia, V., Oosterhof, H., Alam, S., Allanore, A., ... & Wang, S. (2013). *Ni-Co 2013*. John Wiley & Sons.
- Wang, X., Sun, T., Chen, C., & Hu, T. (2017, May). Current studies of treating processes for nickel laterite ores. In *2nd International Conference on Mechatronics Engineering and Information Technology (ICMEIT 2017)* (pp. 139-152). Atlantis Press.
- Robinson, D., McDonald, R., Zhang, W. S., & McCarthy, F. (2017). Developments in the hydrometallurgical processing of nickel laterites. In *COM2017 Conference of Metallurgists* (Vol. 9526).
- Stopić, S. R., & Friedrich, B. G. (2016). Hydrometallurgical processing of nickel lateritic ores. *Vojnotehnicki glasnik/Military Technical Courier*, 64(4), 1033-1047.
- Stanković, S., Stopić, S., Sokić, M., Marković, B., & Friedrich, B. (2020). Review of the past, present, and future of the hydrometallurgical production of nickel and cobalt from lateritic ores. *Metallurgical and Materials Engineering*, 26(2), 199-208.

Zevgolis, E. N., & Daskalakis, K. A. (2022). The nickel production methods from laterites and the Greek ferronickel production among them. *Materials Proceedings*, 5(1), 104.

Dalvi, A. D., Bacon, W. G., & Osborne, R. C. (2004, March). The past and the future of nickel laterites. In *PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange* (pp. 1-27). Toronto: The prospectors and Developers Association of Canada.

Graedel, T. E., & Miatto, A. (2022). US Cobalt: A Cycle of Diverse and Important Uses. *Resources, Conservation and Recycling*, 184, 106441.

Blackman, A. G. (2006). Cobalt: inorganic & coordination chemistry. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*.

Zhao, K., Gao, F., & Yang, Q. (2022). Comprehensive Review on Metallurgical Upgradation Processes of Nickel Sulfide Ores. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 8(1), 37-50.

Diaz, C. M., Landolt, C. A., Vahed, A., Warner, A. E. M., & Taylor, J. C. (1988). A review of nickel pyrometallurgical operations. *JOM*, 40(9), 28-33.

Elias, M. (2002). Nickel laterite deposits—geological overview, resources and exploitation. *Giant ore deposits: Characteristics, genesis and exploration. CODES Special Publication*, 4, 205-220.

Oxley, A., Smith, M. E., & Caceres, O. (2016). Why heap leach nickel laterites?. *Minerals Engineering*, 88, 53-60.

Whitworth, A. J., Vaughan, J., Southam, G., van der Ent, A., Nkrumah, P. N., Ma, X., & Parbhakar-Fox, A. (2022). Review on metal extraction technologies suitable for critical metal recovery from mining and processing wastes. *Minerals Engineering*, 182, 107537.

He, F., Ma, B., Wang, C., Zuo, Y., & Chen, Y. (2022). Dissolution behavior and porous kinetics of limonitic laterite during nitric acid atmospheric leaching. *Minerals Engineering*, 185, 107671.

Cao, Z., Ma, B., Wang, C., Chen, Y., Liu, B., Xing, P., & Zhang, W. (2020). E-pH diagrams for the metal-water system at 150° C: thermodynamic analysis and application for extraction and separation of target metals from saprolitic laterite. *Minerals Engineering*, 152, 106365.

Agatzini - Leonardou S. and Dimaki D., "Heap leaching of poor nickel laterites by sulphuric acid at ambient temperature". International Symposium "Hydrometallurgy '94", Cambridge, England, July 11-15, 1994, Proceedings, pp. 193-208 (IMM and SCI: London).

Agatzini-Leonardou S., Dimaki D. and Mposkos E., "Extraction of nickel and cobalt from Greek low-grade nickel oxide ores by heap leaching". Nickel-Cobalt 97 International Symposium, Sudbury, Ontario, Canada, August 17-20, 1997, Proceedings (Eds: W. C. Cooper and I. Mihailov), vol. 1, pp. 489-503.

Agatzini-Leonardou, S.; Oustadakis, O.; Dimaki, D.; Zafiratos, J.; Tsarikidis, P.; Karidakis, T.; Frogoudakis, E.; Drougas, J. Heapleaching of Greek low grade nickel oxide ores by diluted sulphuric acid at a pilot-plant scale. *Mater. Proc.* 2021, 5, 65.

Αγατζίνη-Λεονάρδου Σ. και Δημάκη Δ. “Ανάκτηση του νικελίου και του κοβαλτίου από φτωχά οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας αραιό θειικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος”. Ελληνικό Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας υπ’ αρ. 1001555/31-5-1991.

Αγατζίνη-Λεονάρδου Σ. και Δημάκη Δ. “Μέθοδος ανάκτησης του νικελίου και του κοβαλτίου από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα του νικελίου και του κοβαλτίου με την τεχνική της εκχύλισης σε σωρούς, χρησιμοποιώντας διάλυμα αραιού θειικού οξέος που παρασκευάζεται με τη χρήση θαλασσινού νερού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος”. Ελληνικό Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας υπ’ αρ. 1003569/ 31-5-1991.

Αγατζίνη-Λεονάρδου Σ., Ουσταδάκης Π. και Ζαφειράτος Ι. “Απομάκρυνση αλουμινίου και χρωμίου από θειικά διαλύματα νικελίου-κοβαλτίου”. Ελληνικό Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας υπ’ αρ. 1003419/19-4-1999.

Αγατζίνη-Λεονάρδου Σ. και Καρυδάκης Θ. “Παραγωγή μίγματος υδροξειδίου του μαγνησίου και γύψου κατάλληλου για χρήση ως πληρωτικού στα πολυμερή και ως πρόσθετου στο τσιμέντο”. Ελληνικό Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας υπ’ αρ. 1003693/18-7-2000

#### **ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

U.S. Geological Survey, 2023, Mineral commodity summaries 2023: U.S. Geological Survey, 210 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2023>

U.S. Geological Survey, 2022, Mineral commodity summaries 2022: U.S. Geological Survey, 202 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2022>.

U.S. Geological Survey, 2021, Mineral commodity summaries 2021: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2021>

U.S. Geological Survey, 2020, Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2020>

U.S. Geological Survey, 2019, Mineral commodity summaries 2019: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/70202434>

U.S. Geological Survey, 2018, Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/70194932>

U.S. Geological Survey, 2017, Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey, 202 p., <https://doi.org/10.3133/70180197>

U.S. Geological Survey, 2016, Mineral commodity summaries 2016: U.S. Geological Survey, 202 p., <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>

U.S. Geological Survey, 2015, Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey, 196 p., <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>



U.S. Geological Survey, 2014, Mineral commodity summaries 2014: U.S. Geological Survey, 196 p

U.S. Geological Survey, 2013, Mineral commodity summaries 2013: U.S. Geological Survey, 198 p

Nickel Institute, Nickel Mining and Production(2023) ανάκτηση από <https://nickelinstitute.org/en/about-nickel-and-its-applications/#03-nickel-mining-production>

Nickel Institute, Nickel Applications: first and end use (2023) ανάκτηση από: <https://nickelinstitute.org/en/about-nickel-and-its-applications/#04-first-use-nickel>

Trading Economics, Nickel (2023) ανάκτηση από <https://tradingeconomics.com/commodity/nickel>

Trading Economics, Cobalt (2023) ανάκτηση από <https://tradingeconomics.com/commodity/cobalt>

Γ.Μ.Μ.Α.Ε ΛΑΡΚΟ ανάκτηση από <http://www.larco.gr/el.index.php#>

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

Ο υπολογισμός των ανακτήσεων κάθε στοιχείου μετά τις δοκιμές εκχύλισης πραγματοποιήθηκε με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις μεθόδους ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας (FAAS) και ατομικής απορρόφησης επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES). Οι συγκεντρώσεις του κάθε στοιχείου δινόντουσαν είτε σε μονάδες g/L είτε σε ppm ανάλογα με την περιεκτικότητά τους στα κυοφορούντα διαλύματα. Οι απαραίτητες μετατροπές στον όγκο των 400 ml που λάμβαναν χώρα οι εκχυλίσεις καθώς και ο προσδιορισμός όλων των επιμέρους ανακτήσεων, πραγματοποιήθηκαν με χρήση του προγράμματος Microsoft Excel 2016 μέσω αυτοματοποιημένης κατάλληλης φόρμουλας. Παρακάτω δίνονται σε πίνακες τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των στοιχείων για κάθε σειρά δοκιμών όπως λήφθηκαν από τα FAAS και (ICP-OES).

Πίνακας 0.1. Αποτελέσματα συγκεντρώσεων παραγόμενου διαλύματος με παράμετρο την πυκνότητα πολφού

<b>Συγκεντρώσεις 1<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (ppm)	Fe (g/L)	Al (g/L)	Ni (g/L)	Mg (g/L)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)
0.5	506.4	1.7	0.9535	0.6432	1.37	43.11	59.61	29.78
1.5	554.2	2.46	1.36	0.9535	2.08	55.46	87.06	30.54
2.5	586.1	3.55	1.98	1.43	3.1	72.75	119.8	51.22
3.5	573	4.12	2.32	1.69	3.64	81.72	134.4	63.23
4.5	560.7	4.36	2.48	1.78	3.86	86.79	138.3	68.82
5.5	585.5	4.64	2.69	1.9	4.11	92.88	148.8	76.97
<b>Συγκεντρώσεις 2<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 10%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (ppm)	Fe (g/L)	Al (g/L)	Ni (g/L)	Mg (g/L)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)
0.5	283.8	1.00	0.591	0.3543	0.797	23.52	38.8	15.97
1.5	276.8	1.43	0.8269	0.5414	1.21	31.02	55.43	25.84
2.5	318	1.93	1.14	809.1	1.76	39.68	74.43	30.17
3.5	298.4	2.18	1.27	925.3	1.99	44.14	82.05	30.71
4.5	287.8	2.40	1.36	969.5	2.07	45.29	84.12	32.73
5.5	274.7	2.42	1.34	982.1	2.14	46.07	84.37	33.30
<b>Συγκεντρώσεις 5<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 30%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (ppm)	Fe (g/L)	Al (g/L)	Ni (g/L)	Mg (g/L)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)
0.5	931.4	2.88	1.54	0.9848	2.33	70.51	100.9	38.7
1.5	938.3	3.85	2.27	1.48	4.00	89.1	142	63
2.5	944.8	5.44	3.12	2.07	5.19	113.3	181.8	91.9
3.5	941.3	6.1	3.55	2.36	5.87	124.7	198.4	108.5
4.5	936.8	6.6	3.81	2.53	6.38	142.2	212	118.4
5.5	923.5	6.77	3.96	2.63	6.55	143.2	211.6	120.4

Πίνακας 0.2. Αποτελέσματα συγκεντρώσεων παραγόμενου διαλύματος με παράμετρο την θερμοκρασία εκχύλισης

<b>Συγκεντρώσεις 1<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (ppm)	Fe (g/L)	Al (g/L)	Ni (g/L)	Mg (g/L)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)
0.5	506.4	1.7	0.9535	0.6432	1.37	43.11	59.61	29.78
1.5	554.2	2.46	1.36	0.9535	2.08	55.46	87.06	30.54
2.5	586.1	3.55	1.98	1.43	3.1	72.75	119.8	51.22
3.5	573	4.12	2.32	1.69	3.64	81.72	134.4	63.23
4.5	560.7	4.36	2.48	1.78	3.86	86.79	138.3	68.82
5.5	585.5	4.64	2.69	1.9	4.11	92.88	148.8	76.97
<b>Συγκεντρώσεις 3<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 60°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (ppm)	Fe (g/L)	Al (g/L)	Ni (g/L)	Mg (g/L)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)
0.5	613.2	1	0.5642	0.2621	0.6601	30.86	31.22	14.26
1.5	610	1.25	0.6808	0.3549	0.9722	34.73	42.82	19.62
2.5	603.6	1.74	0.9382	0.5291	1.39	42.26	62.63	30.46
3.5	604.1	2.2	1.2	0.7035	1.87	49.98	80	28.4
4.5	585.6	2.63	1.39	0.8498	2.18	55.82	93.86	35.5
5.5	601.1	3.01	1.66	1.18	2.69	62.68	108.2	45.8
<b>Συγκεντρώσεις 4<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 100°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (ppm)	Fe (g/L)	Al (g/L)	Ni (g/L)	Mg (g/L)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)
0.5	644.6	4.06	2.34	1.63	3.74	84.57	146	68.3
1.5	646.9	4.76	2.72	1.91	4.34	93.4	161.9	79.8
2.5	633.3	5.27	2.92	2.07	4.78	101.9	169.3	88.6
3.5	650.1	5.49	3	2.12	4.82	103.5	171.2	91.8
4.5	663.2	6.05	3.15	2.22	5.16	108.1	176.4	95.1
5.5	653.4	5.76	3.15	2.1	4.79	106.4	178	92.4

Πίνακας 0.3. Αποτελέσματα συγκεντρώσεων παραγόμενου διαλύματος με παράμετρο την συγκέντρωση του οξέος (HNO<sub>3</sub>)

<b>Συγκεντρώσεις 1<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 2M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (ppm)	Fe (g/L)	Al (g/L)	Ni (g/L)	Mg (g/L)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)
0.5	506.4	1.7	0.9535	0.6432	1.37	43.11	59.61	29.78
1.5	554.2	2.46	1.36	0.9535	2.08	55.46	87.06	30.54
2.5	586.1	3.55	1.98	1.43	3.1	72.75	119.8	51.22
3.5	573	4.12	2.32	1.69	3.64	81.72	134.4	63.23
4.5	560.7	4.36	2.48	1.78	3.86	86.79	138.3	68.82
5.5	585.5	4.64	2.69	1.9	4.11	92.88	148.8	76.97
<b>Συγκεντρώσεις 6<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 1M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (ppm)	Fe (g/L)	Al (g/L)	Ni (g/L)	Mg (g/L)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)
0.5	660	1.47	0.8067	0.4461	1.11	40.31	47.97	23.73
1.5	646.7	1.83	1.01	0.5984	1.49	44.91	63.42	31.85
2.5	630.4	2.4	1.36	0.8414	2.04	54.66	85.96	33.7
3.5	642.4	2.73	1.58	0.9981	2.49	59.39	99.9	40.4
4.5	646.3	2.98	1.8	1.13	2.76	66.97	110.8	47.2
5.5	642.3	3.23	1.86	1.24	3.07	70.21	117.7	52.7
<b>Συγκεντρώσεις 7<sup>ης</sup> Εκχύλισης</b>								
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Πυκνότητα Πολφού : 20%</li> <li>• Θερμοκρασία Εκχύλισης : 80°C</li> <li>• Συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> : 4M</li> </ul>								
Χρόνος(h)	Ca (ppm)	Fe (g/L)	Al (g/L)	Ni (g/L)	Mg (g/L)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)
0.5	638.6	2.97	1.57	1.04	2.51	61.83	105.4	42.1
1.5	626.4	3.94	2.24	1.46	3.53	77.59	136.8	62.2
2.5	640.20	5.23	2.87	1.87	4.68	89.56	152.8	82.5
3.5	628	5.61	2.95	1.96	4.99	95.53	160.9	87.6
4.5	626.4	5.89	2.96	1.96	4.85	98.54	164.8	86.3
5.5	609.2	5.99	2.74	1.95	4.8	100.21	162.2	83.8