



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

**ΝΙΚΟΛΑΟΣ Κ. ΤΣΑΚΙΡΗΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΘΕΜΑ:

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΙΔΗΡΟΥ ΑΠΟ ΚΑΤΑΛΟΨΑ  
ΒΩΞΙΤΗ**



ΑΘΗΝΑ  
ΙΟΥΛΙΟΣ 2009

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
2	ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	6
3	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
4	Η ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΚΑΙ ΟΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΥΤΩΝ.....	14
4.1	Κατάλοιπα βωξίτη: Το βασικότερο παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής αλουμίνας .....	14
4.1.1	Η παραγωγή αλουμίνας με την μέθοδο Bayer – Παραγωγή καταλοίπων βωξίτη .....	14
4.1.1.1	Γενικά για τη μέθοδο Bayer .....	14
4.1.1.2	Η πρώτη ύλη για την παραγωγή Αλουμινίου .....	15
4.1.1.3	Περιγραφή του διαγράμματος ροής της Bayer για την παρασκευή αλουμίνας. ....	16
4.1.1.4	Θραύση και λειοτρίβηση του βωξίτη .....	16
4.1.1.5	Ανάμιξη – Εκχύλιση.....	18
4.1.1.6	Χημισμός της εκχύλισης .....	18
4.1.1.7	Διάλυμα εκχύλισης βωξίτη – Αντιδράσεις διαλυτοποίησης ορυκτών αλουμινίου.....	19
4.1.1.8	Αντιδράσεις διαλυτοποίησης ενώσεων πυριτίου .....	20
4.1.1.9	Κύκλωμα πύκνωσης έκπλυσης – καυστικοποίησης.....	21
4.1.1.10	Διάσπαση αλουμινούχου διαλύματος (χημική καταβύθιση ένυδρης αλουμίνας).....	22
4.1.1.11	Πύρωση της ένυδρης αλουμίνας .....	23
4.1.1.12	Ηλεκτρολυτική εξαγωγή αλουμινίου .....	23

4.2 Διαχείριση καταλοίπων βωξίτη με βάση την έως σήμερα βιομηχανική πρακτική.....	24
4.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνητικών προσπαθειών αξιοποίησης των μεταλλικών αξιών της καταλοίπων βωξίτη.....	24
4.3.1 Έρευνες στην Ελλάδα για την αναγωγή των καταλοίπων βωξίτη.....	24
4.3.2 Παλαιότερες έρευνες σε διεθνές επίπεδο για την αναγωγή των καταλοίπων βωξίτη .....	25
4.3.2.1 Τεχνικές συσσωμάτωσης.....	25
4.3.3 Πρόσφατες έρευνες σε διεθνές επίπεδο για την αναγωγή των καταλοίπων βωξίτη .....	28
4.4 Η σφαιροποίηση (πελλετοποίηση, pelletizing) ως μέθοδος συσσωμάτωσης των πρώτων υλών στην μεταλλουργία σιδήρου: Τεχνολογία και συνδετικά μέσα.....	31
4.4.1 Γενικά στοιχεία για τα μεταλλεύματα τα οποία χρησιμοποιεί ως πρώτες ύλες η βιομηχανία σιδήρου – χυτοσιδήρου .....	31
4.4.2 Θεωρητικό μέρος της διεργασίας σφαιροποίησης.....	33
4.4.3 Εφαρμογές της σφαιροποίησης στη βιομηχανία.....	36
4.4.4 Συσκευές σφαιροποίησης.....	37
4.4.4.1 Περιστρεφόμενο τύμπανο (balling drum).....	37
4.4.4.2 Ο δίσκος σφαιροποίησης.....	37
4.4.5 Συνδετικά υλικά συσσωμάτωσης.....	39
4.4.6 Η διαδικασία της συσφαίρωσης στη μεταλλουργία σιδήρου – χυτοσιδήρου .....	46
5 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ.....	49
5.1 Βασικοί ορισμοί της θερμοδυναμικής (ενθαλπία – εντροπία –ελεύθερη ενθαλπία ).....	49
5.2 Γενικά θερμοδυναμικά στοιχεία αναγωγής οξειδίων.....	51

5.3	Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου με CO.....	52
5.4	Η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου στο σύστημα Fe-C-O (παρουσία στερεού άνθρακα).....	54
5.5	Το πρόγραμμα HSC CHEMISTRY .....	55
5.5.1	Εισαγωγή των δεδομένων .....	63
5.6	Η κινητική της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου .....	64
5.6.1	Παράγοντες που καθορίζουν την ταχύτητα της αναγωγής - Στάδια αλληλεπίδρασης στερεού - ρευστού που μπορεί να αποτελούν το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας.....	66
5.6.2	Βασικές κινητικές εξισώσεις και μοντέλα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κινητική ανάλυση της διεργασίας αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου σε σιδηρομεταλλεύματα .....	68
5.6.2.1	Χημική αντίδραση ως το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας ....	69
5.6.2.2	Διάχυση ως το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας.....	70
5.6.2.3	Τα μοντέλα της πυρηνοποίησης.....	71
6	Η ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΑΚΒΩΣΙ.....	72
6.1	Γενικά.....	72
6.2	Αναγωγή καταλοίπων βωξίτη με λιγνίτη .....	72
6.3	Εμπλουτισμός των ανηγμένων προϊόντων .....	76
6.3.1	Ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός.....	76
6.3.2	Υγρός μαγνητικός διαχωρισμός.....	77
7	ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΥΣΦΑΙΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΜΙΓΜΑ (CO-N <sub>2</sub> ) ...	79
7.1	<b>Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών.....</b>	79
7.2	Προετοιμασία πρώτων υλών και παραγωγή pellets .....	80
7.3	Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας .....	83
7.3.1	Υπολογισμός του βαθμού αναγωγής.....	83

7.4	Αποτελέσματα αναγωγικής φρύξης με την επίδραση μίγματος N <sub>2</sub> -CO .....	84
7.4.1	Επίδραση της θερμοκρασίας στο αποτέλεσμα της αναγωγικής φρύξης .....	84
7.4.2	Επίδραση της κοκκομετρίας στο αποτέλεσμα της αναγωγικής φρύξης .....	87
7.4.3	Επίδραση της παροχής του αναγωγικού αερίου στο αποτέλεσμα της αναγωγικής φρύξης.....	88
7.4.4	Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων με υγρές χημικές αναλύσεις.....	89
7.4.5	Ορυκτολογικές αναλύσεις φρυγμάτων αναγωγικής φρύξης.....	91
7.5	Αποτελέσματα αναγωγής με τη χρήση μίγματος CO-CO <sub>2</sub> .....	93
7.5.1	Επίδραση της θερμοκρασίας και της αναλογίας του μίγματος στο αποτέλεσμα της αναγωγικής φρύξης .....	94
7.5.2	Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων με χημικές αναλύσεις.....	97
7.5.3	Παρουσίαση των αποτελεσμάτων με ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD).....	98
8	ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΡΥΓΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ .....	100
8.1	Θεωρητικά στοιχεία μαγνητικού εμπλουτισμού – Εφαρμογές στην μεταλλουργία του σιδήρου .....	100
8.2	Περιγραφή της πειραματικής διάταξης και της πειραματικής διαδικασίας .....	104
8.3	Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού.....	105
9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	108
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	110
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α .....	117
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	132

## **1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Οι τιμές των μετάλλων ανάλογα με την παγκόσμια πολιτικοοικονομική περίοδο, παρουσιάζουν διακυμάνσεις οι οποίες καθορίζουν πλήρως τόσο τη μεταλλευτική δραστηριότητα όσο και την ίδια την μεταλλουργία, φυσική ή εξαγωγική. Στην περίπτωση της βιομηχανίας σιδήρου, οι πρώτες ύλες, είτε είναι τα σιδηρομεταλλεύματα ή τα παλαιομέταλλα (scrap), παρουσιάζουν μια αφθονία ως προς την απόκτησή τους, χωρίς αυτό να συνεπάγεται και την χαμηλή τους τιμή.

Η εύρεση εναλλακτικών πρώτων υλών για την παραγωγή σιδήρου και των παραγώγων του, όπως ο δομικός χάλυβας, ο ανοξείδωτος χάλυβας ή άλλα σιδηροκράματα, είναι μια απαίτηση του σήμερα για τις αδήριτες ανάγκες του αύριο. Η μελέτη της αξιοποίησης των καταλοίπων βωξίτη που παράγονται από την βιομηχανία παραγωγής πρωτόχυτου αλουμινίου ως πρώτης ύλης για την παραγωγή σιδήρου είναι απαραίτητη όχι μόνο για οικονομικούς αλλά και για περιβαλλοντικούς λόγους. Στην Ελλάδα για παράδειγμα παράγονται 680.000 τόνους καταλοίπων επεξεργασίας βωξίτη που είναι γνωστά και ως ερυθρά ιλύς (alumina red mud). Περίπου το 1/3 των καταλοίπων αυτών είναι σίδηρος και επομένως είναι εμφανές πώς η ποσότητα των απορριμμάτων που αποτίθενται στο περιβάλλον θα μπορούσε να μειωθεί κατά ένα τρίτο μόνο εκμεταλλευόμενοι τον περιεχόμενο σίδηρο. Παράλληλα πρέπει να ληφθούν υπ' όψη και οι άλλες χρήσεις των καταλοίπων βωξίτη, όπως ως πληρωτικό σε οικοδομικά υλικά ή σε διάφορες εφαρμογές που συσχετίζονται με την προστασία του περιβάλλοντος, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση της ποσότητας που τελικά χρειάζεται να διατεθεί στο περιβάλλον.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με την πυρομεταλλουργική αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη και συγκεκριμένα με τις δυνατότητες αναγωγικής τους φρύξης και εμπλουτισμού του φρύγματος με στόχο την παραγωγή ενός εμπλουτισμένου σε σίδηρο προϊόντος, το οποίο μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη για στη μεταλλουργία σιδήρου. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε κάμινο αναγωγικής φρύξης υπό ελεγχόμενες συνθήκες και σε εργαστηριακή διάταξη μαγνητικού διαχωρισμού. Οι πειραματικές δοκιμές έγιναν στα εργαστήρια πυρομεταλλουργίας και εμπλουτισμού μεταλλευμάτων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2008-2009.

## **2 ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Άνθιμο Ξενίδη για την ανάθεση του θέματος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τις πολύτιμες συμβουλές του, την καθοδήγηση και τη βοήθεια του σε κάθε φάση της δημιουργίας της. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής καθ. Κωνσταντίνο Τσακαλάκη για τη βοήθεια στις δοκιμές μαγνητικού διαχωρισμού, και την καθ. Ηλιάνα Χαλικά για τις υποδείξεις της για τις πυρομεταλλουργικές δοκιμές. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες Μπάμπη Ζωγραφίδη, Μιχάλη Σαμούχο και Παναγιώτη Αγγελόπουλο για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε, τις εύστοχες υποδείξεις και παρατηρήσεις τους αλλά και την ηθική υποστήριξη που μου παρείχαν όλο αυτό το διάστημα.

### **3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι ο έλεγχος σε εργαστηριακή κλίμακα της δυνατότητας αξιοποίησης των καταλοίπων βωξίτη ως πρώτης ύλης για τη βιομηχανική παραγωγή σιδήρου. Τα κατάλοιπα βωξίτη αποτελούν το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει κατά την κατεργασία του βωξίτη με τη γνωστή μέθοδο Bayer για την παραγωγή αλουμίνης. Στη μέθοδο αυτή, ο βωξίτης εκχυλίζεται σε αυτόκλειστα με διάλυμα NaOH με στόχο τη διαλυτοποίηση των οξειδίων και υδροξειδίων του αλουμινίου, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά (κυρίως υπό την μορφή οξειδίων σιδήρου, τιτανίου, πυριτίου και ασβεστίου), παραμένουν αδιάλυτα.

Στα πλαίσια της διερεύνησης της εναλλακτικής αξιοποίησης των καταλοίπων βωξίτη στη βιομηχανία σιδήρου στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν τα εξής:

- α) Η δυνατότητα συσσωμάτωσης των καταλοίπων βωξίτη, με τη μέθοδο της σφαιροποίησης (pelletizing) για την παραγωγή ενός υλικού με συγκεκριμένη κοκκομετρία και αυξημένη αντοχή σε μηχανική καταπόνηση, για τροφοδοσία σε υψικαμίλους είτε σε καμίλους άμεσης αναγωγής (π.χ. περιστροφική κάμινος).<sup>(1)</sup>
- β) Η θερμοδυναμική και κινητική ανάλυση της αναγωγικής φρύξης των καταλοίπων βωξίτη με στερεά και αέρια αναγωγικά μέσα.
- γ) Η δυνατότητα αναγωγικής φρύξης των καταλοίπων βωξίτη.
- δ) Η δυνατότητα εμπλουτισμού του υλικού με μεθόδους μαγνητικού διαχωρισμού για τη χρήση του ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία σιδήρου.

Οι δύο βασικές μέθοδοι κατεργασίας σιδηρομεταλλευμάτων για την παραγωγή σιδήρου είναι η μέθοδος της άμεσης αναγωγής (DRI -Direct Reduced Iron-) και η μέθοδος παραγωγής χυτοσιδήρου με υψικάμινο (Blast Furnace). Το μεγαλύτερο μέρος των σιδηρομεταλλευμάτων, περίπου το 90%, κατεργάζεται με τη μέθοδο της υψικαμίλου ενώ το υπόλοιπο 10% κυρίως με τη μέθοδο της άμεσης αναγωγής. Η διεθνής τάση δείχνει ότι στο άμεσο μέλλον αναμένεται η αύξηση της παραγωγής σιδήρου με άμεση αναγωγή, ενώ για την παραγωγή χυτοσιδήρου με τη μέθοδο της υψικαμίλου δεν προβλέπεται αντίστοιχη αύξηση. Με βάση τα δεδομένα αυτά, για την αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη, προτάθηκε η εξέταση της αποτελεσματικότητας της κατεργασίας τους με μεθόδους αναγωγικής φρύξης και αναγωγικής τήξης.



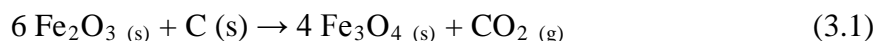
Η κεντρική ιδέα της κατεργασίας των καταλοίπων βωξίτη με αναγωγική φρύξη είναι να αναχθεί σε στερεά κατάσταση το  $Fe_2O_3$  των καταλοίπων βωξίτη είτε πλήρως προς μεταλλικό σίδηρο ή μερικώς (μη πλήρη αναγωγή - προαναγωγή) προς μαγνητικά υλικά (μεταλλικό σίδηρο και σίδηρο με τη μορφή μαγνητίτη), έτσι ώστε στη συνέχεια να μπορεί να διαχωριστεί με μαγνητικό διαχωρισμό, αφήνοντας ένα κλάσμα εμπλουτισμένο στα υπόλοιπα συστατικά των καταλοίπων βωξίτη. Το μαγνητικό κλάσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή σιδήρου με τήξη και το μη μαγνητικό για απόρριψη ή πιθανή απόληψη των περιεχομένων συστατικών με εκχύλιση με κατάλληλα αντιδραστήρια.

Υπάρχει μία ποικιλία παραμέτρων κατεργασίας με τη μέθοδο της αναγωγικής φρύξης, που σχετίζονται με την απαίτηση για προπαρασκευή των καταλοίπων βωξίτη (σφαιροποίηση, πυροσυσσωμάτωση), με το είδος των αναγωγικών μέσων (στερεών, αερίων) ή των καμίνων αναγωγής (περιστροφικών, ρευστοποιημένης κλίνης) και με τις συνθήκες της διεργασίας (θερμοκρασία, ποσότητα αναγωγικού μέσου κλπ).

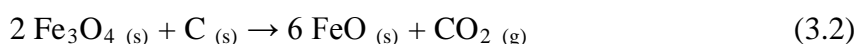
Η μέθοδος της αναγωγικής φρύξης όταν εφαρμόζεται στα μεταλλεύματα του σιδήρου για παραγωγή σιδήρου είναι γνωστή με τον όρο άμεση αναγωγή. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα των μεθόδων άμεσης αναγωγής είναι ότι οι θερμοκρασίες κατεργασίας του μεταλλεύματος δεν υπερβαίνουν το σημείο τήξης του μετάλλου, δηλαδή τους 1000 – 1100 °C, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται στην κατάσταση ισορροπίας μεταλλικός σίδηρος σε στερεά κατάσταση, ο οποίος ονομάζεται σπογγώδης σίδηρος (sponge iron) εξ αιτίας της σπογγώδους μορφής του. Όπως αναφέρεται εκτενέστερα σε επόμενες παραγράφους, ανάλογα με την ποσότητα και τη σύσταση του αναγωγικού μέσου καθώς επίσης και το χρόνο αντίδρασης μπορεί να γίνει μερική αναγωγή του υλικού προς μαγνητίτη, βουσίτη ή μεταλλικό σίδηρο. Οι μέθοδοι άμεσης αναγωγής ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των πρώτων υλών χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Στην πρώτη ανήκουν οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν στερεό αναγωγικό μέσο (π.χ. κωκ, λιγνίτη κλπ.) και στερεό μέταλλευμα συνήθως σε περιστροφική κάμινο. Στη δεύτερη κατηγορία χρησιμοποιείται αέριο αναγωγικό μέσο ( $H_2$ ,  $CO$ , αναγωγικό αέριο, φυσικό αέριο κλπ.) και στερεό μέταλλευμα και η αναγωγή γίνεται σε φρεατώδη κάμινο και στην τρίτη μέθοδο χρησιμοποιείται αναγωγικό αέριο και μέταλλευμα σε κάμινο ρευστοστερεής κλίνης.

Η αναγωγή του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  προς διάφορα προϊόντα αναγωγής είναι σταδιακή. Αν θεωρηθεί ο στερεός άνθρακας ως το αναγωγικό μέσο, τότε η αναγωγή περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:

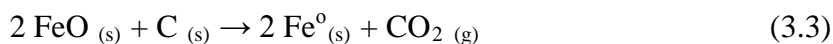
α) Αναγωγή του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  προς μαγνητίτη:



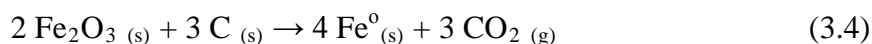
β) Αναγωγή του μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) προς βουσίτη ( $\text{FeO}$ )



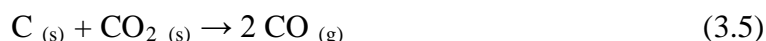
γ) Αναγωγή του βουσίτη προς μεταλλικό σίδηρο



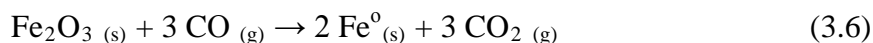
Με βάση τα ανωτέρω η συνολική αντίδραση αναγωγής του αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) προς μεταλλικό σίδηρο περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Η άμεση αναγωγή του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  από τον C προς παραγωγή μαγνητίτη, βουσίτη ή μεταλλικού σιδήρου και CO ή  $\text{CO}_2$  περιορίζεται στην διεπιφάνεια των στερεών αντιδρώντων. Αντίθετα, η αναγωγή γίνεται κυρίως από το CO που σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση Boudouard:



Οπότε η συνολική αντίδραση αναγωγής  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  από το CO προς παραγωγή μεταλλικού σιδήρου δίδεται από την εξίσωση:



Όπως έχει ήδη αναφερθεί πέραν του C και του CO, η αναγωγή του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  γίνεται με όμοιο τρόπο με άλλα αέρια αναγωγικά μέσα, όπως το  $\text{H}_2$  σύμφωνα με επόμενη αντίδραση:



Το υλικό τροφοδοσίας καμίνων άμεσης αναγωγής πρέπει να πληρεί ορισμένες προδιαγραφές που αφορούν κυρίως τη χημική σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες του. Τα βασικά χημικά χαρακτηριστικά του υλικού τροφοδοσίας συμβατικών καμίνων άμεσης αναγωγής είναι:

- Η περιεκτικότητα σε ολικό σίδηρο θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη.
- Η παρουσία CaO + MgO (βασικά οξείδια) μειώνει την απαιτούμενη περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε σίδηρο και ταυτόχρονα μπορούν να αντικαταστήσουν την ποσότητα του συλλιπάσματος που χρησιμοποιείται στη χαλυβοποίηση.
- Η περιεκτικότητα σε P να είναι όσο γίνεται χαμηλότερη, κατά προτίμηση κάτω από 0,03%.
- Η περιεκτικότητα σε S να είναι κατά προτίμηση μικρότερη από 0,008%.
- Η περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (όξινα οξείδια) θα πρέπει να είναι όσο γίνεται χαμηλότερη.
- Η περιεκτικότητα σε άλλα στοιχεία, όπως του Na, K, Cr, Pb, Cu, Sn, Zn, Ni, Mo, As, Sb, V, Li να είναι όσο γίνεται χαμηλότερη. Το άθροισμα της περιεκτικότητας του Cu, Ni, Cr, Mo και Sn πρέπει να είναι μικρότερο του 0,1%.

Πέραν των χημικών ιδιοτήτων η τροφοδοσία πρέπει να έχει ορισμένες φυσικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό απαιτείται ανάλογα με το είδος της καμίνου προκατεργασία του υλικού τροφοδοσίας και παραγωγή συσφαιρωμάτων (pellets) τα χαρακτηριστικά των οποίων πρέπει συνήθως να είναι:

- Μέγεθος: το 85% τουλάχιστον της τροφοδοσίας (κατά προτίμηση πάνω από το 90%) πρέπει να έχει μέγεθος τουλάχιστον 6 mm
- Λεπτομερή: το μέγιστο 5% κάτω από 5 mm.
- Μηχανική αντοχή: τουλάχιστον 250 kg/pellet, min.
- Πορώδες: 28%
- Πυκνότητα: 2 - 2,3 t/m<sup>3</sup>

Επομένως, στα πλαίσια της διπλωματική εργασία θα επιδιωχθεί η χρησιμοποίηση των κατάλοιπων βωξίτη με τέτοιο τρόπο ώστε να γίνει σύγκριση με τα μεταλλεύματα σιδήρου που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία παραγωγής pig iron, όπως γίνεται για παράδειγμα με της υψικαμίνους (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1. Υψικάμινος στο Sestao της Ισπανίας.

Πέρα από τις χημικές αναλύσεις της πρώτης ύλης (κατάλοιπα βωξίτη - red mud) θα πρέπει το υλικό να συσσωματωθεί με την μορφή των pellets συγκεκριμένης κοκκομετρίας ώστε να μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την αναγωγιμότητα σε σχέση πάντα με πρότυπες μεθόδους που εφαρμόζονται στα μεταλλεύματα σιδήρου.

Τέλος, τα ανηγμένα προϊόντα μετά την ανάλυση τους, ποιοτική και ποσοτική για την περιεκτικότητά τους ως προς τις διάφορες μορφές του σιδήρου, εξετάστηκαν ως προς τη δυνατότητα μαγνητικού διαχωρισμού τους με συσκευές που είναι διαθέσιμες στο

Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων, στη Σχολή των Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών.

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 4 Η ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΚΑΙ ΟΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΥΤΩΝ

### 4.1 Κατάλοιπα βωξίτη: Το βασικότερο παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής αλουμίνας

#### 4.1.1 Η παραγωγή αλουμίνας με την μέθοδο Bayer – Παραγωγή καταλοίπων βωξίτη

##### 4.1.1.1 Γενικά για τη μέθοδο Bayer

Σήμερα η παραγωγή της αλουμίνας από τον βωξίτη σε παγκόσμια κλίμακα, πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά με την μέθοδο Bayer. Πρόκειται για μια υδρομεταλλουργική εξαγωγική μέθοδο, κατά την οποία ο βωξίτης, δηλαδή το μέταλλευμα ως πρώτη ύλη, τροφοδοτούμενο σε μία σειρά από μεταλλουργικούς αντιδραστήρες, τα αυτόκλειστα, εκχυλίζεται με πυκνό διάλυμα NaOH, με αποτέλεσμα να διαλυτοποιείται το περιεχόμενο στο μέταλλευμα ένυδρο οξείδιο του αλουμινίου και στην συνέχεια να καταβυθίζεται με την μορφή κρυστάλλων  $Al(OH)_3$ . Με πύρωση εξάγεται το τελικό προϊόν, η άνυδρη αλουμίνα  $\alpha-Al_2O_3$ . Στον πίνακα 4.1 δίδεται η τυπική σύσταση βωξίτη.

Πίνακας 4.1. Τυπική σύσταση βωξίτη

Χημική Ένωση ή Στοιχείο	Περιεκτικότητα %
Απώλεια Πύρωσης	10-30
$Al_2O_3$	40-60
$SiO_2$	1-15
$Fe_2O_3$	2-30
$TiO_2$	1-5
CaO	0,2-4
$Cr_2O_3$	0,01-0,25
Ga	~ 0,1
$Mn_2O_3$	0,05-0,3
ZnO	0-0,04
$P_2O_5$	0,04-0,3
$V_2O_5$	0,01-0,14
Zr.Nb	~ 0,01

Η αρχή της εξαγωγικής αυτής μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι τα ένυδρα οξειδία του αλουμινίου των βωξιτών διαλυτοποιούνται εύκολα σε θερμά και πυκνά διαλύματα καυστικού νατρίου, ενώ οι σιδηρούχες, πυριτιούχες και τιτανιούχες ενώσεις παραμένουν αδιάλυτες. Η μέθοδος Bayer αναπτύχθηκε πριν από 2 αιώνες από τον Αυστριακό χημικό Karl Josef Bayer (1847–1904). Ο επιστήμονας αυτός μελέτησε αναλυτικά την καταβύθιση κρυστάλλων  $Al(OH)_3$  σε διάλυμα καυστικού νατρίου μέσα σε αναδευόμενα δοχεία. Ταυτόχρονα, διερεύνησε την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του διαλύματος για την εκχύλιση του βωξίτη.

#### 4.1.1.2 Η πρώτη ύλη για την παραγωγή Αλουμινίου

Το μέταλλο αλουμίνιο, παράγεται πρωτογενώς από τα κοιτάσματα βωξίτη και δευτερογενώς από την ανακύκλωση διαφόρων προϊόντων αλουμινίου και κραμάτων αυτού (Πίνακας 4.2). Ο βωξίτης είναι ένα πέτρωμα, δηλαδή συνδυασμός ορυκτών, και αποτελεί το κυριότερο μέταλλευμα του αργιλίου. Ανακαλύφθηκε το 1821 από το Γάλλο γεωλόγο Pierre Berthier στην πόλη Μπω (Les Baux-de-Provence) της νότιας Γαλλίας (Προβηγκία), από την οποία πήρε το όνομά του. Σχηματίζεται από την αποσάθρωση αργιλοπυριτικών πετρωμάτων (κυρίως μαγματογενούς προελεύσεως), θεωρούμενος έτσι ως ένα χημικό ιζηματογενές πέτρωμα.

Το 2007 η Αυστραλία είχε εξορύξει τις μεγαλύτερες ποσότητες βωξίτη και σχεδόν κατείχε το ένα τρίτο στην παγκόσμια παραγωγή, ακολουθούμενη από την Κίνα, την Βραζιλία την Γουινέα και την Τζαμάικα. Παρόλο που οι ανάγκες για την εν λόγω πρώτη ύλη συνεχώς αυξάνουν, τα αποθέματα βωξίτη φαίνεται ότι θα διαρκέσουν για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα και τούτο διότι έχουμε αύξηση της ανακύκλωσης του αλουμινίου πράγμα επιπροσθέτως είναι θετικό και στην κατανάλωση ενέργειας.

Στην Ελλάδα τα κοιτάσματα του βωξίτη παρεμβάλλονται με μορφή φακών, κοιτών, θυλάκων ή και ακανόνιστων μαζών μέσα σε ασβεστολιθικούς σχηματισμούς. Βωξίτη συναντούμε κυρίως στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας, όπου και βρίσκονται τα μεγαλύτερα αποθέματα του μεταλλεύματος. Επίσης υπάρχουν και στη Χαλκιδική, στα νησιά Αμοργό και Σκόπελο, στην περιοχή της Ελευσίνας και στην Εύβοια.



Πίνακας 4.2. Παγκόσμια παραγωγή βωξίτη σε χιλιάδες τόνους.

	Mine production		Reserves <sup>9</sup>	Reserve base <sup>9</sup>
	2007	2008 <sup>e</sup>		
United States	NA	NA	20,000	40,000
Australia	62,400	63,000	5,800,000	7,900,000
Brazil	24,800	25,000	1,900,000	2,500,000
China	30,000	32,000	700,000	2,300,000
Greece	2,220	2,200	600,000	650,000
Guinea	18,000	18,000	7,400,000	8,600,000
Guyana	1,600	1,600	700,000	900,000
India	19,200	20,000	770,000	1,400,000
Jamaica	14,600	15,000	2,000,000	2,500,000
Kazakhstan	4,800	4,800	360,000	450,000
Russia	6,400	6,400	200,000	250,000
Suriname	4,900	4,500	580,000	600,000
Venezuela	5,900	5,900	320,000	350,000
Vietnam	30	30	2,100,000	5,400,000
Other countries	7,150	6,800	3,200,000	3,800,000
World total (rounded)	202,000	205,000	27,000,000	38,000,000

#### 4.1.1.3 Περιγραφή του διαγράμματος ροής της Bayer για την παρασκευή αλουμίνας.

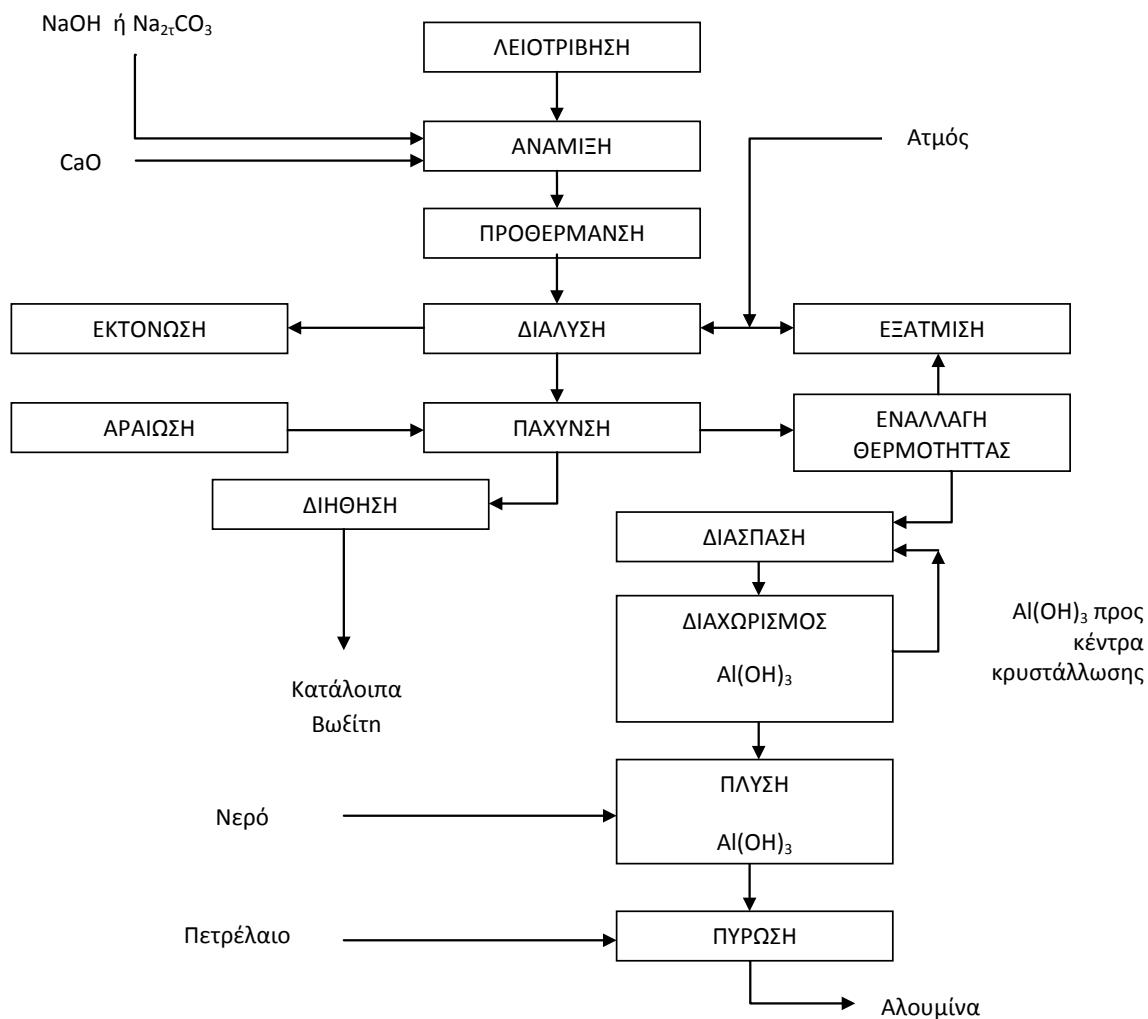
Η μέθοδος Bayer εφαρμόστηκε αρχικά για την εκχύλιση γιββιτικών και βαιμιτικών βωξιτών. Από τα τέλη της δεκαετίας του '50 κατέστη δυνατή η εκχύλιση και του περιεχομένου στους βωξίτες διασπόρου σε αυτόκλειστα υψηλών πιέσεων, χάρη κυρίως στην ταυτόχρονη προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου. Τα βασικά στάδια της μεθόδου Bayer φαίνονται στο διάγραμμα ροής (Σχήμα 4.1) της διεργασίας που ακολουθεί.

#### 4.1.1.4 Θραύση και λειοτρίβηση του βωξίτη

Η μηχανική προπαρασκευή της πρώτης ύλης έχει διπλή σημασία :

- Μείωση του μεγέθους των τεμαχίων του, έτσι ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητική ταχύτητα εκχύλισης, δηλαδή βελτίωση της κινητικής του φαινομένου κατά τα επόμενα στάδια της διεργασίας.
- Ταυτόχρονα κρίνεται ανεπιθύμητη η παρουσία πολύ ψιλών τεμαχίων, διότι κάτι τέτοιο συμβάλλει στην αργή καθίζηση της ερυθράς ύλης, του στερεού αποβλήτου της διεργασίας κατά το στάδιο της πύκνωσης των πολφών.

Το κύκλωμα θραύσης τροφοδοτείται με τον εξορυχθέντα βωξίτη. Προκειμένου οι θραυστήρες να επιτύχουν την βέλτιστη δυνατή λειτουργία, πραγματοποιείται σταδιακή κατάτμηση του μεταλλεύματος. Η θραύση ολοκληρώνεται σε δύο στάδια : την πρωτογενή και την δευτερογενή. Το υλικό έτσι που εξέρχεται από τους θραυστήρες και αποτελείται από τεμάχια μικρότερα από 35 mm, τροφοδοτεί ακολούθως το κύκλωμα λειοτρίβησης.



Σχήμα 4.1. Η μέθοδος Bayer

Στο στάδιο της υγρής λειοτριβήσης – άλεσης λαμβάνει χώρα η περαιτέρω μείωση του μεγέθους των τεμαχίων. Η τροφοδοσία του κυκλώματος είναι προϊόν ανάμιξης του προϊόντος της θραύσης του βωξίτη και κάποιας ποσότητας προσθετικού. Η πολφοποίηση του μεταλλεύματος γίνεται με ανάμιξη του βωξίτη με διάλυμα καυστικής σόδας ή νερού, που προέρχονται από άλλα στάδια της διεργασίας. Το κύκλωμα αυτού του σταδίου περιλαμβάνει ραβδόμυλο, σφαιρόμυλο και υδροκυκλώνα. Ο υδροκυκλώνας εδώ λειτουργεί ως υδροταξινομητής, αφού προηγουμένως έχει αραιωθεί ο πολφός του σφαιρόμυλου με χρήση επανακυκλούμενης καυστικής σόδας. Ο λειοτριβημένος λοιπόν πολφός, με μέγεθος τεμαχίων περί τα 63  $\mu\text{m}$ , αποτελεί την τροφοδοσία του επόμενου σταδίου της μεθόδου Bayer, του κυκλώματος εκχύλισης του βωξίτη.

#### 4.1.1.5 Ανάμιξη – Εκχύλιση

Αμέσως μετά την λειοτρίβηση, ο βωξίτης αναμιγνύεται με ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου στην μορφή γαλακτώματος και με αλουμινούχο διάλυμα. Ο πολφός στην συνέχεια οδηγείται σε μία σειρά αυτοκλείστων, όπου πραγματοποιείται η εκχύλιση. Η θερμοκρασία στα αυτόκλειστα αυξάνεται διαδοχικά από 100 σε 250 – 260 °C. Μετά την παρέλευση 4-8 ωρών, ο πολφός οδηγείται σε μία σειρά εκτονωτών, όπου η πίεση από 40 υποβιβάζεται σε 1.5 atm. Το τυπικό κύκλωμα εκχύλισης περιλαμβάνει :

- Το δοχείο ανάμιξης των ρευμάτων τροφοδοσίας.
- Τα αυτόκλειστα / εναλλάκτες θερμότητας, στα οποία αυξάνεται σταδιακά η θερμοκρασία του πολφού.
- Τα αυτόκλειστα, στα οποία πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις.
- Τα δοχεία εκτόνωσης, στα οποία πραγματοποιείται η αποπίεση και ψύξη του πολφού με διαδοχικές εκτονώσεις.

Οι εναλλάκτες θερμότητας που χρησιμοποιούνται στο κύκλωμα της εκχύλισης, θερμαίνονται μέσω του ατμού, που παράγεται από τα δοχεία εκτόνωσης, ενώ ο ατμός στα αυτόκλειστα εισάγεται από την σωλήνα στην βάση, έτσι ώστε να επιτευχθεί η θέρμανση και η ανάδευση του πολφού. Αμέσως μετά την κατεργασία στα αυτόκλειστα, ο πολφός μεταφέρεται στα δοχεία αραίωσης, όπου αναμιγνύεται με ανακυκλούμενα υγρά. Ο σκοπός της αραίωσης, είναι η αποφυγή της πρόωρης διάσπασης του αλουμινούχου διαλύματος. Ο πολφός μετά την αραίωση, περιέχει 50 – 60 g / l στερεά σωματίδια και ονομάζεται ερυθρά ιλύς, λόγω του χρώματος που προσδίδει το οξύ του σιδήρου. Ο διαχωρισμός της ερυθράς ιλύος από το χρήσιμο αλουμινούχο διάλυμα πραγματοποιείται σε πυκνωτές, όπου το τελευταίο αποτελεί την υπερχειλίση των πυκνωτών.

#### 4.1.1.6 Χημισμός της εκχύλισης

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

Με την βασική εκχύλιση διαλυτοποιούνται εκλεκτικά μόνο τα οξείδια του αλουμινίου που μας ενδιαφέρουν, ενώ κατά την όξινη εκχύλιση πραγματοποιείται συνδιαλυτοποίηση

και σιδηρούχων ενώσεων. Εξασφαλίζεται η καθαρότητα της αλουμίνας, που είναι βασική προϋπόθεση για την ηλεκτρολυτική παρασκευή του αλουμινίου.

Η εκχύλιση ενός βωξίτη με διάλυμα καυστικού νατρίου είναι μία σύνθετη υδρομεταλλουργική κατεργασία, κατά την διάρκεια της οποίας συμβαίνουν πολλές και πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις. Αυτό οφείλεται στον μεγάλο αριθμό των χημικών ενώσεων και των ορυκτολογικών φάσεων που περιέχονται στον βωξίτη. Το στερεό προϊόν της αντίδρασης, η ερυθρά ιλύς, περιέχει εκτός από τα αδιάλυτα ορυκτά και ένα πλήθος νέων ενώσεων, ενώ ταυτόχρονα το διάλυμα εκχύλισης περιέχει, εκτός των διαλυτών μορφών αλουμινίου, πλήθος απλών και σύμπλοκων ιόντων. Οι καθαρά χημικές αντιδράσεις, αγνοώντας φαινόμενα διάχυσης κ.λπ. που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα εκχύλισης, μπορούν να καταταγούν στις παρακάτω κατηγορίες:

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

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

#### 4.1.1.7 Διάλυμα εκχύλισης βωξίτη – Αντιδράσεις διαλυτοποίησης ορυκτών αλουμινίου

Το διάλυμα που χρησιμοποιείται στην μέθοδο Bayer για την εκχύλιση του βωξίτη είναι ένα καθαρό πυκνό διάλυμα NaOH. Μετά την εκχύλιση, από το διάλυμα αυτό εκχυλίζεται το 50% περίπου του  $Al_2O_3$  υπό την μορφή της ένυδρης αλουμίνας  $Al(OH)_3$ . Το διάλυμα αυτό, αφού εμπλουτισθεί σε καυστικό νάτριο επαναχρησιμοποιείται ως υγρό εκχύλισης.

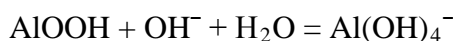
Επιπλέον, μετά από έναν ικανό αριθμό τέτοιων ανακυκλώσεων, μέρος του NaOH μετατρέπεται σε Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> λόγω της δράσης του CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας και οργανικών προσμίξεων του βωξίτη. Έτσι, τελικά, το διάλυμα της εκχύλισης που χρησιμοποιείται στις μονάδες αυτές περιέχει, εκτός από NaOH, διαλυτές μορφές του αλουμινίου, όπως το Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> και το ανεπιθύμητο Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, το αλουμίνιο εμφανίζεται στον βωξίτη σε τρεις διαφορετικές ορυκτολογικές φάσεις τον γιββσίτη Al(OH)<sub>3</sub>, τον βαιμίτη γ-AlOOH και τον διάσπορο α-AlOOH. Η κάθε μία από τις παραπάνω μορφές απαιτεί διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης : από ήπιες, όπως στην περίπτωση του γιββσίτη, ως ιδιαίτερα έντονες, όπως στην περίπτωση του διασπόρου.

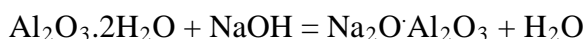
Η διαλυτοποίηση του γιββσίτη περιγράφεται από την εξίσωση :



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



Η βασική αντίδραση εκχύλισης σε απλούστερη μορφή είναι η εξής :

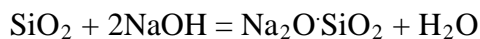


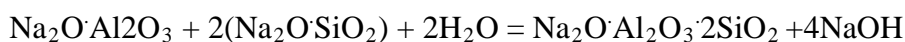
δια της οποίας το αλουμίνιο μεταβαίνει στο διάλυμα υπό την μορφή αργλικού νατρίου.

#### 4.1.1.8 Αντιδράσεις διαλυτοποίησης ενώσεων πυριτίου

Το πυρίτιο εμφανίζεται στον βωξίτη σε δύο κυρίως ορυκτολογικές φάσεις: τον καολινίτη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O και τον χαλαζία SiO<sub>2</sub>. Ο μεν καολινίτης διαλύεται στα αλουμινούχα διαλύματα καυστικού νατρίου σε χαμηλές θερμοκρασίες (70–140 °C), ενώ αντίθετα ο χαλαζίας διαλύεται σε αυτά σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

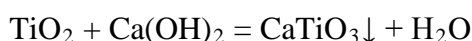
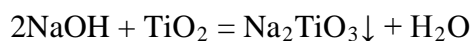
Οι αντιδράσεις που αφορούν το οξείδιο του πυριτίου και επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου Bayer, είναι οι εξής:



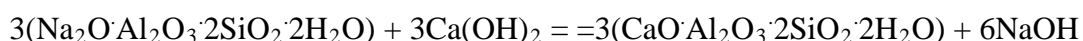


Προκύπτει λοιπόν κατά τις παραπάνω αντιδράσεις το αδιάλυτο άλας αργιλοπυριτικού νατρίου, δια του οποίου προκαλείται απώλεια σόδας και αλουμίνας. Γενικά οι βωξίτες με περιεκτικότητες της τάξης 5 – 6 % σε διαλυτό SiO<sub>2</sub>, δεν θεωρούνται κατάλληλοι για την παραγωγή αλουμίνας, καθώς για κάθε τόνο διαλυτοποιημένου SiO<sub>2</sub>, η απώλεια καυστικής σόδας είναι περίπου ένας τόνος. Το πρόβλημα συνήθως αντιμετωπίζεται με κατεργασία της ερυθράς ιλύος και καυστικοποίηση με CaO, για να ανακτηθεί η καυστική σόδα και μέρος της αλουμίνας.

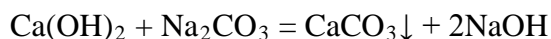
Άλλες αντιδράσεις:



Το οξείδιο του ασβεστίου που προστίθεται στον βωξίτη, συμμετέχει σε πολλές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την διάρκεια της εκχύλισης. Η προσθήκη γίνεται είτε με την μορφή λειοτριβημένης ασβέστου, είτε συνηθέστερα, με την μορφή γαλακτώματος ασβέστου Ca(OH)<sub>2</sub>. Η καταβύθιση ένυδρων και μη ασβεστοαλουμινοπυριτικών ενώσεων, έχει ως συνέπεια την μείωση των απωλειών σε NaOH:



Ακόμη, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη παράγραφο, το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας σχηματίζει ανθρακικά ανιόντα στο διάλυμα της εκχύλισης. Τα ανιόντα αυτά δεσμεύουν ποσότητα NaOH υπό την μορφή του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, που είναι ανεπιθύμητη επιμόλυνση. Ο έλεγχος των ανεπιθύμητων ανθρακικών ιόντων του διαλύματος επιτυγχάνεται με την δέσμευσή τους στην μορφή αδιάλυτου CaCO<sub>3</sub>:



#### 4.1.1.9 Κύκλωμα πύκνωσης – έκπλυσης – καυστικοποίησης

Ο πολφός της εκχύλισης αφού πυκνωθεί, εν συνεχεία πλένεται με νερό, με σκοπό την περαιτέρω απομάκρυνση των διαλυμένων συστατικών, με απώτερο σκοπό να μειωθούν οι απώλειες σε καυστικό νάτριο και αλουμίνα. Στο κύκλωμα παρεμβάλλεται και μια

μονάδα καυστικοποίησης, για την ρύθμιση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στο κυκλοφορούν διάλυμα Bayer. Κατά την διεργασία της πύκνωσης, το κύριο ρεύμα προϊόντος του κυκλώματος είναι η υπερχειλίση των πυκνωτών, η οποία τροφοδοτείται στα επόμενα στάδια προς ανάκτηση της στερεής αλουμίνας. Ο πυκνός πολφός της ερυθράς ιλύος, πριν απορριφθεί, πλένεται με νερό κατά αντirroή σε σειρά συσκευών έκπλυσης, όπου το νερό τροφοδοτείται στο τελευταίο πλυντήριο. Το CO<sub>2</sub> τώρα που εισέρχεται στο διάλυμα του κυκλώματος, τόσο μέσω του βωξίτη όσο και από την ατμόσφαιρα, πρέπει να απομακρυνθεί, και αυτό γίνεται με προσθήκη ασβέστου μέσα σε αναδεδόμενους αντιδραστήρες στο ρεύμα της υπερχειλίσης κάποιου πλυντηρίου. Όμως, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο γεγονός ότι εκτός του CO<sub>2</sub> η άσβεστος αντιδρά με την διαλυμένη αλουμίνα προς σχηματισμό αδιάλυτου ασβεστούχου προϊόντος. Γι' αυτό και η καυστικοποίηση παρεμβάλλεται πάντα σε εκείνο το στάδιο της συστοιχίας των πλυντηρίων, όπου ελαχιστοποιούνται οι απώλειες σε χρήσιμο συστατικό.

#### 4.1.1.10 Διάσπαση αλουμινούχου διαλύματος (χημική καταβύθιση ένυδρης αλουμίνας)

Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται η ανάκτηση της διαλυμένης αλουμίνας με την μορφή στερεού Al(OH)<sub>3</sub>. Αμέσως μετά την ψύξη του αλουμινούχου διαλύματος του νατρίου, η διάσπασή του, δηλαδή η καταβύθιση των κρυστάλλων υδροξειδίου του αλουμινίου, πραγματοποιείται σε ειδικά δοχεία διάσπασης σύμφωνα με την αντίδραση :



Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου ιζήματος προστίθεται στα δοχεία διάσπασης και χρησιμεύει στην δημιουργία ενεργών πυρήνων κρυστάλλωσης. Το διάλυμα που εξέρχεται από την υπερχειλίση των πυκνωτών του σταδίου της έκπλυσης που περιγράψαμε παραπάνω, το οποίο περιέχει το αλουμίνιο υπό την μορφή NaAl(OH)<sub>4</sub>, τροφοδοτεί μία συστοιχία κρυσταλλωτήρων, όπου λαμβάνει χώρα η παραπάνω αντίδραση. Το προϊόν της διάσπασης έχει την μορφή μικρών σωματιδίων σε κατάσταση αιωρήματος. Όσον αφορά τους κρυσταλλωτήρες, πρόκειται για μεγάλα κυλινδρικά δοχεία, στα οποία η ανάδευση εξασφαλίζεται με πεπιεσμένο αέρα ή μηχανικά.

#### 4.1.1.11 Πύρωση της ένυδρης αλουμίνας

Η διεργασία αυτή αποτελεί και το τελευταίο στάδιο της εξαγωγικής μεθόδου Bayer, όπου το  $\text{Al}(\text{OH})_3$  που παράγεται κατά το προηγούμενο στάδιο οδηγείται σε κλίβανο πύρωσης, όπου πυρώνεται σε θερμοκρασία  $1200^\circ\text{C}$  και μετατρέπεται σε  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Η διάσπαση είναι πλήρης ήδη από τους  $550^\circ\text{C}$ , η παραγόμενη όμως  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  είναι υγροσκοπική. Η αλλοτροπική μορφή λοιπόν της αλουμίνας που αναφέρθηκε προηγούμενα, αποτελεί την τροφοδοσία των κελιών ηλεκτρόλυσης.

#### 4.1.1.12 Ηλεκτρολυτική εξαγωγή αλουμινίου

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



Εικόνα 4.2. Κολώνες Αλουμινίου



Εικόνα 4.3. Πλάκες & Χελώνες Αλουμινίου



## **4.2 Διαχείριση καταλοίπων βωξίτη με βάση την έως σήμερα βιομηχανική πρακτική**

Κάθε έτος παράγονται<sup>(1)</sup> 70.000.000 τόνοι καταλοίπων βωξίτη. Παρόλο που μέχρι στιγμής το εν λόγω βιομηχανικό απόρριμμα δεν θεωρείται επικίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου (μη επικίνδυνο απόβλητο, non-hazardous waste) εντούτοις καταβάλλονται προσπάθειες για την αξιοποίηση αυτών των ομολογουμένως μεγάλων ποσοτήτων που αποθέτονται στη γη σε ποτάμια, λίμνες ή στη θάλασσα.

Οι εμπορικές λύσεις για το πρόβλημα των καταλοίπων βωξίτη φαίνεται να είναι οι ακόλουθες χρήσεις:

- Τσιμεντοβιομηχανία
- Βιομηχανία κατασκευής πλίνθων και κεραμικών
- Στη βελτίωση των ιδιοτήτων των εδαφών
- Έργα οδοποιίας
- Αποκατάσταση εδαφών
- Αποκατάσταση παλαιών εγκαταλελειμμένων μεταλλείων βωξίτη
- Παραγωγή σιδήρου και χάλυβα
- Δέσμευση CO<sub>2</sub>

Για όλα τα παραπάνω γίνονται εκτενείς επιστημονικές μελέτες όχι μόνο διεθνώς αλλά και στην Ελλάδα, καθώς η εταιρεία Αλουμίνιον της Ελλάδος ενδιαφέρεται για την χρήση του απορρίμματος των καταλοίπων βωξίτη ως προϊόντος για νέες εμπορικές χρήσεις.

## **4.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνητικών προσπαθειών αξιοποίησης των μεταλλικών αξιών της καταλοίπων βωξίτη**

### **4.3.1 Έρευνες στην Ελλάδα για την αναγωγή των καταλοίπων βωξίτη**

Στον ελληνικό χώρο μέχρι πριν από πέντε έτη, υπήρξε μόνο μια ερευνητική προσπάθεια το έτος 1978 από την Επιστημονική Επιτροπή Μεταλλουργικής Τεχνολογίας του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος για τις δυνατότητες και προοπτικές αξιοποίησης των καταλοίπων βωξίτη (Βασιλείου και άλλοι, 1978) αλλά η μελέτη αυτή διακόπηκε λόγω

---

<sup>1</sup> Σύμφωνα με το [www.redmud.org](http://www.redmud.org)

έλλειψης πόρων χρηματοδότησης. Μέχρι τότε δεν είχε γίνει τότε δεν είχε γίνει καμιά συστηματική προσπάθεια για τη μελέτη της δυνατότητας αξιοποίησης των καταλοίπων βωξίτη στην Ελλάδα. Στα πλαίσια της ερευνητικής αυτής προσπάθειας μελετήθηκε σε αρχικό στάδιο η δυνατότητα προαναγωγής με φρύξη και τήξη των ελληνικών καταλοίπων βωξίτη (Κοντόπουλος και άλλοι, 1981) με ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Δυστυχώς, όπως αναφέρθηκε η μελέτη διακόπηκε λόγω διακοπής της χρηματοδότησης.

Πρόσφατα, το έτος 2005 ξεκίνησε μια δεύτερη προσπάθεια από το Αλουμίνιο της Ελλάδος και το Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ, μελέτης της δυνατότητας αξιοποίησης καταλοίπων βωξίτη στην βιομηχανία σιδήρου στα πλαίσια του ερευνητικού έργου ΠΑΒΕΤ 2005 ΑΚΒΩΣΙ. Το έργο αυτό έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα ωστόσο απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την τελική πρόταση εφαρμογής σε βιομηχανικό επίπεδο (Xenidis et al, 2009a, 2009b)

#### ***4.3.2 Παλαιότερες έρευνες σε διεθνές επίπεδο για την αναγωγή των καταλοίπων βωξίτη***

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει στο παρελθόν μέχρι περίπου το τέλος της δεκαετίας του '70 σχετικά με τη δυνατότητα παραγωγής σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη. Οι προσπάθειες αυτές επικεντρώνονται σε όλα τα προβλήματα που σχετίζονται με την παραγωγή σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη, δηλαδή τη συσσωμάτωση, τη μερική ή πλήρη αναγωγική φρύξη και τέλος την αναγωγική τήξη των καταλοίπων βωξίτη ή των προϊόντων που προκύπτουν από αυτά.

Συνοπτική αναφορά των προσπαθειών για την αξιοποίηση με διάφορες τεχνικές συσσωμάτωσης και αναγωγής των καταλοίπων βωξίτη (Ερυθρά Ιλύς)

##### ***4.3.2.1 Τεχνικές συσσωμάτωσης***

Οι Ban (1970) και Guccione (1971) κάνουν χρήση της καμίνου φρύξης τύπου Dwight-Lloyd για την παραγωγή ημιμεταλλικού προϊόντος (25-35% κ.β. σε Fe), το οποίο από μηχανικής άποψης έχει μορφή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη της υψικαμίνου ή άλλης καμίνου αναγωγικής τήξης.

Οι Magyarosy και Kochis (1971) μελέτησαν την πυροσυσσωμάτωση και μορφοποίηση με συμπίεση των καταλοίπων βωξίτη για να χρησιμοποιηθούν ως τροφοδοσία της υψικαμίνου.

Οι Magyarosy και άλλοι (1964) εξέτασαν διάφορες μεθόδους προετοιμασίας όπως την ξήρανση των καταλοίπων βωξίτη με CaO, ξήρανση με θέρμανση, φυσική ξήρανση, διήθηση σε φίλτροπρεσσες και μπρικετοποίηση με 15-25% CaO.

Μέθοδοι κατεργασίας καταλοίπων βωξίτη με αναγωγική φρύξη:

ο Kaltenbach (1966) περιγράφει μία μέθοδο κατά την οποία τα κατάλοιπα βωξίτη ανάγονται με αέρια αναγωγικά σε θερμοκρασία 300-500 °C για 10-30 min και στη συνέχεια υφίστανται ελαφρά οξειδωτική φρύξη σε 200-400 °C για 5-20 min. Με την κατεργασία αυτή το μεγαλύτερο μέρος του Fe μετατρέπεται σε μαγνητικό σίδηρο και αποχωρίζεται εύκολα με μαγνητικό διαχωρισμό. Σε μία άλλη πρόταση τα κατάλοιπα βωξίτη αναμιγνύονται με μικρή περίσσεια από ψιλομερές κοκ ή λιθάνθρακα και ασβεστόλιθο, και θερμαίνεται σε 1000 °C σε περιστροφικό κλίβανο. Το προϊόν της φρύξης τήκεται χωρίς διαχωρισμό σε έμφλογη κάμινο από όπου παράγεται χυτοσίδηρος (Bayer, 1972).

Οι Colombo και Sironi (1967) περιγράφουν μέθοδο όπου τα κατάλοιπα βωξίτη μετά από διήθηση και ελαφρά ξήρανση φρύσσονται σε κάμινο ρευστοαιωρημένης κλίνης σε θερμοκρασία μικρότερη των 700 °C και στη συνέχεια ανάγονται σε παρόμοια κάμινο σε 500-900 °C με αέριο μίγμα που περιέχει τουλάχιστον 30% H<sub>2</sub>. Το ανηγμένο προϊόν ψύχεται, λειοτριβείται σε ξηρό ή υγρό περιβάλλον και υφίσταται μαγνητικό διαχωρισμό για την ανάκτηση του μεταλλικού σιδήρου (περιεκτικότητας 90-95% Fe).

Οι Dobos και άλλοι (1963, 1965, 1966, 1967, 1968, 1971, 1972) προτείνουν την αναγωγική φρύξη των καταλοίπων βωξίτη σύμφωνα με τη μέθοδο Krupp-Renn. Τα κατάλοιπα βωξίτη αναμιγνύονται με στερεό αναγωγικό και ανάγονται σε περιστροφική κάμινο σε θερμοκρασία 1200-1300 °C. Το ανηγμένο προϊόν ψύχεται με νερό, θραύεται, λειοτριβείται και υφίσταται μαγνητικό διαχωρισμό. Στο μαγνητικό κλάσμα παραλαμβάνεται ο σίδηρος, του οποίου τα τεμάχια μεγέθους μεγαλύτερου από 1mm αποτελούν το προϊόν της μεθόδου, ενώ τα μικρότερα ανακυκλώνονται στην κάμινο.

Ο Guccione (1971) σε ένα ενημερωτικό άρθρο περιγράφει τη μέθοδο για την πυροσυσσώματωση των καταλοίπων βωξίτη και την παραγωγή χάλυβα με αναγωγική τήξη. Η πυροσυσσώματωση είναι επίσης το αντικείμενο του πατέντου του Ban (1970). Κατά τη μέθοδο που περιγράφει ο Guccione, τα υγρά κατάλοιπα βωξίτη, μετά από σφαιροποίηση, τροφοδοτούνται στο τμήμα ξήρανσης μιας κυκλικής συσκευής Dwight-

Lloyd όπου ξηραίνονται σε 200-400 °C. Στη συνέχεια αναμειγνύονται με κατάλληλη ποσότητα υγρών καταλοίπων βωξίτη και άνθρακα και υφίστανται δεύτερη σφαιροποίηση. Στη συνέχεια τροφοδοτούνται στο κύριο τμήμα της συσκευής Dwight-Lloyd, και επάνω από το στρώμα των σφαιρών καταλοίπων βωξίτη τροφοδοτείται ένα στρώμα  $\text{CaCO}_3$ . Στη συσκευή Dwight-Lloyd γίνεται αναγωγική φρύξη-πυροσυσσωμάτωση των σφαιρών των καταλοίπων βωξίτη σε θερμοκρασία 1260 °C. Τα συσφαιρώματα προανάγονται κατά ένα σημαντικό ποσοστό και περιέχουν στην έξοδο 20-30% μεταλλικό Fe, έχοντας θερμοκρασία εξόδου 980 °C. Τροφοδοτούνται κατόπιν θερμά σε μια ηλεκτρική κάμινο τόξου όπου υφίστανται πλήρη αναγωγική τήξη με τον άνθρακα που περίσσεψε από το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης. Η τήξη γίνεται σε 1600°C περίπου και παράγεται χυτοσίδηρος που περιέχει υψηλό C, ίχνη Ti και 0,25% Si. Η ανάκτηση Fe στο στάδιο αυτό είναι 98-99%.

Σε δύο ενδιαφέρουσες δημοσιεύσεις του Logomerac (1963, 1974) προτείνεται η ξήρανση των καταλοίπων βωξίτη στον ήλιο (30-35% υγρασία), ανάμιξη τους με δολομιτικό ασβεστόλιθο και λεπτομερές κόκ και μορφοποίηση τους σε μπρικέτες ή συσφαιρώματα, τα οποία κατόπιν ανάγονται σε υψικάμινο ή ηλεκτρική κάμινο στους 1800°C. Τα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{TiO}_2$  καταλήγουν στην σκωρία που αποχωρίζεται από τον παραγόμενο χυτοσίδηρο.

Η γερμανική εταιρεία Gebr. Giulini GmbH (1972) έχει πατεντάρει μέθοδο αναγωγής σε δύο στάδια, κατά την οποία πραγματοποιείται ανάμιξη των καταλοίπων βωξίτη με τουλάχιστον 5% κ.β. λεπτομερούς κόκ ή άνθρακα και θέρμανση σε περιστροφική κάμινο σε 900-1100 °C, οπότε παράγεται προϊόν που έχει το 70-95% του Fe στη μεταλλική μορφή. Το προϊόν αυτό τήκεται σε κάμινο τήξης με άμεση θέρμανση με αναγωγική φλόγα οπότε γίνεται πλήρης αναγωγή και τήξη.

Οι Ούγγροι ερευνητές (Visnyovsky, 1971) υποστηρίζουν ότι τα κατάλοιπα βωξίτη τήκονται αμέσως σε ηλεκτρική κάμινο, δίνοντας χυτοσίδηρο με σύσταση C:3.5-4.0, Si: 1.5-2.0, Mn:0.6-0.7, P:0.5-0.6, S: 0.01-0.02, Ti:0.5-1.5, V: 0.2-0.3%. Η σκωρία και η παραγόμενη σκόνη μπορούν να ανακυκλωθούν για ανάκτηση του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Οι Hovarth και άλλοι (1972) περιγράφουν την αναγωγική τήξη των καταλοίπων βωξίτη στους 1500 °C οπότε παράγεται χυτοσίδηρος (με 95,6% ανάκτηση σιδήρου), και σκωρία.

Οι Dobos και άλλοι (1973) περιγράφουν μια μέθοδο για βελτιωμένη ανάκτηση  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Τα κατάλοιπα βωξίτη (με υγρασία 35%) αναμειγνύονται με  $\text{CaCO}_3$  σε

ορισμένη γραμμομοριακή αναλογία με τα περιεχόμενα  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , και  $\text{TiO}_2$  (στην περίπτωση των κατεργασμένων καταλοίπων βωξίτη με 57,7%  $\text{CaCO}_3$ ) και 20% ανθρακίτη, υφίστανται προαναγωγή σε περιστροφική κάμινο σε 900-1000 °C και στην συνέχεια τήκονται σε άλλη κάμινο σε 1350-1600 °C οπότε παράγεται χυτοσίδηρος και σκωρία.

Σε μία εργασία των Zazubin και άλλων (1967) τα κατάλοιπα βωξίτη υφίστανται αναγωγική τήξη που δίνει χυτοσίδηρο και σκωρία.

Ο Eremín (1969) μελέτησε την παραγωγή χυτοσιδήρου με αναγωγική τήξη των καταλοίπων βωξίτη και την επίδραση των  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$  στις ιδιότητες της σκωρίας και στην απόληψη  $\text{Al}_2\text{O}_3$  από τη σκωρία. Προτείνει προαναγωγή των καταλοίπων βωξίτη σε περιστροφική κάμινο με  $\text{CaCO}_3$  και στερεό C σαν αναγωγικό, και αναγωγική τήξη σε ηλεκτροκάμινο οπότε λαμβάνεται χυτοσίδηρος και σκωρία, η οποία κατεργάζεται για την απόληψη του περιεχομένου  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Οι Matyash, Leontiev και Kudinov (1970) μελέτησαν την επίδραση που έχει στην αναγωγή του Fe η χρήση κωκ, CO ή  $\text{H}_2$  σαν αναγωγικού μέσου.

Τέλος, σε μία δημοσίευση των Fursman και άλλων (1970) περιγράφονται δοκιμές σε πιλοτική κλίμακα τόσο με αναγωγική φρύξη των καταλοίπων βωξίτη με C-CaO- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  όσο και με αναγωγική τήξη με κωκ και  $\text{CaCO}_3$ . Κατά τα πειράματα της αναγωγικής φρύξης η ανάκτηση του Fe ήταν 80% αλλά το προϊόν ήταν λεπτά διεσπαρμένο στην υπόλοιπη μάζα και ο αποχωρισμός ήταν δύσκολος. Η αναγωγική τήξη σε ηλεκτρική κάμινο έδωσε χυτοσίδηρο με 98% ανάκτηση του Fe.

Από τα πάνω προκύπτει ότι οι έρευνες που πραγματοποιήθηκαν διεθνώς μέχρι τη δεκαετία του '70 έδωσαν σημαντικά αποτελέσματα από τεχνικής άποψης, ωστόσο δεν υπήρξε εφαρμογή στη μεταλλουργία σιδήρου των μεθόδων που προτάθηκαν για την χρήση των καταλοίπων βωξίτη, κυρίως λόγω της φθηνής τιμής πολύ πλούσιων μεταλλευμάτων σιδήρου.

#### ***4.3.3 Πρόσφατες έρευνες σε διεθνές επίπεδο για την αναγωγή των καταλοίπων βωξίτη***

Αρκετές σύγχρονες ερευνητικές προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί για την ανάπτυξη μεθόδων ανάκτησης και αξιοποίησης των μεταλλικών αξιών από τα στερεά κατάλοιπα

κατεργασίας του βωξίτη, ανάμεσα στις οποίες και η αξιοποίησή τους στη βιομηχανία σιδήρου-χυτοσιδήρου:

Οι Piga, Pochetti και Stoppa (1995) πραγματοποίησαν αναγωγή των καταλοίπων βωξίτη με αέριο αναγωγικό μίγμα  $H_2-N_2$  σε αναλογία 3:7 στους  $500\text{ }^\circ\text{C}$  για χρονικό διάστημα 3 ωρών, με στόχο το μετασχηματισμό του αιματίτη ( $Fe_2O_3$ ) σε μεταλλικό σίδηρο και μαγνητίτη ( $Fe_3O_4$ ), και όχι σε βουσίτη ( $FeO$ ) σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ώστε να ακολουθήσει μαγνητικός διαχωρισμός χαμηλής έντασης για την παραγωγή ενός κλάσματος εμπλουτισμένου σε σίδηρο. Η επιτυχία του σχηματισμού των προαναφερθέντων φάσεων του σιδήρου και ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός τους πραγματοποιήθηκαν με τις μεθόδους της ορυκτολογικής ανάλυσης (XRD) και της θερμοβαρυμετρικής - διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TGA/DTA) του μαγνητικού κλάσματος σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Σημειώνεται ότι ο σχηματισμός του βουσίτη, ο οποίος βάσει των καμπυλών ισορροπίας των αερίων CO και  $CO_2$  για το σύστημα Fe-C-O ευνοείται σε θερμοκρασίες άνω των  $570\text{ }^\circ\text{C}$ , κρίνεται ανεπιθύμητος κατά το στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού, διότι λόγω έλλειψης μαγνητικών ιδιοτήτων (σε αντίθεση με το μαγνητίτη και το μεταλλικό σίδηρο) οδηγεί στην αύξηση της παραγωγής του μη μαγνητικού κλάσματος.

Οι Mishra και άλλοι (2000, 2001) χρησιμοποιούν καύσιμο πολύ χαμηλής δραστηριότητας (pet - coke) σε μεγάλη περίσσεια σε σχέση με τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα για την αναγωγή του περιεχόμενου στα κατάλοιπα βωξίτη αιματίτη σε μεταλλικό σίδηρο, στη θερμοκρασιακή περιοχή από  $600$  έως  $1100^\circ\text{C}$ . Μετά την αναγωγή ακολούθησε ποσοτικός προσδιορισμός των παραγόμενων φάσεων του σιδήρου χρησιμοποιώντας θερμοβαρυμετρική και διαφορική θερμική ανάλυση (TGA/DTA), ορυκτολογική ανάλυση (XRD), φασματοσκοπία Mossbauer και μαγνητικό διαχωρισμό των παραγόμενων φρυγμάτων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τους, η αύξηση της θερμοκρασίας και της ποσότητας του αναγωγικού μέσου, ενισχύει το σχηματισμό του μεταλλικού σιδήρου κατά την αναγωγική φρύξη, ενώ από την κινητική ανάλυση της διεργασίας προκύπτει ότι στις 2 ώρες η αναγωγή έχει πρακτικά ολοκληρωθεί και κάθε περαιτέρω κατεργασία του υλικού δεν προκαλεί καμία απολύτως μεταβολή. Το ποσοστό μεταλλοποίησης υπερβαίνει το 90% για θερμοκρασία  $1050^\circ\text{C}$ , αλλά τα αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού δεν είναι ενθαρρυντικά, γεγονός το οποίο αποδόθηκε στο υψηλό ποσοστό του

παραχθέντος μεταλλικού σιδήρου και στην ταυτόχρονη παρουσία βουσίτη στο στερεό προϊόν.

Οι Xiang, Liang και άλλοι (2001) εξέτασαν την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην παραγωγή μαγνητικού κλάσματος υψηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο μετά από αναγωγική φρύξη καταλοίπων βωξίτη. Οι παράμετροι που ερευνήθηκαν ήταν η θερμοκρασία (300 °C έως 600 °C), το είδος του αναγωγικού μέσου (γαιάνθρακας, ημικωκ, πριονίδι και υπόλειμμα από την επεξεργασία ζαχαροκάλαμου) και ο λόγος καταλοίπων βωξίτη προς στερεό αναγωγικό. Από τα πειράματα μικρής και μεγάλης κλίμακας τα οποία πραγματοποίησαν, προκύπτει σαφώς ότι συνδυασμένος έλεγχος των προαναφερθέντων παραμέτρων οδηγεί στον πλήρη μετασχηματισμό του αιματίτη της πρώτης ύλης σε μαγνητίτη και όχι περαιτέρω σε βουσίτη, με αποτέλεσμα την υψηλή απόδοση του επόμενου σταδίου του μαγνητικού διαχωρισμού. Αξιοσημείωτη είναι η μεγαλύτερη δραστηριότητα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (350 °C) του πριονιδιού και του υπολείμματος από την επεξεργασία ζαχαροκάλαμου ως αναγωγικών μέσων σε σχέση με τα υπόλοιπα, γεγονός που είναι πολύ σημαντικό από απόψεως σημαντικά μειωμένης κατανάλωσης ενέργειας.

Οι Jamieson και άλλοι (2006) εξέτασαν με επιτυχία τη δυνατότητα εφαρμογής μεθόδων μαγνητικού διαχωρισμού αδρομερών κλασμάτων καταλοίπων βωξίτη από τη Δυτική Αυστραλία χρησιμοποιώντας υψηλής και χαμηλής έντασης μαγνητικούς διαχωριστές.

Το 2007 οι Wanchao Liu, Jiakuan Yang, Bo Xiao μεταξύ άλλων εφαρμογών για την αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη, μελέτησαν την άμεση αναγωγή καθώς και την δυνατότητα μαγνητικού εμπλουτισμού του αναχθέντος υλικού. Χρησιμοποιώντας αναλογία καταλοίπων βωξίτη και άνθρακα 18:100 και συλλιπάσματος προς κατάλοιπων 6:100 κατάφεραν με αναγωγική φρύξη στους 1300 °C για χρονικό διάστημα 110 λεπτών να έχουν τελική ανάκτηση μεταλλικού σιδήρου 81,40%.

Όπως προκύπτει από τα ανωτέρω η δυνατότητα χρήσης των καταλοίπων βωξίτη για την παραγωγή σιδήρου είναι εφικτή από τεχνικής άποψης. Η μη εφαρμογή των τεχνικών που έχουν προταθεί σε βιομηχανική κλίμακα κατά κύριο λόγο οφείλεται στην ύπαρξη σχετικά πλούσιων σιδηρομεταλλευμάτων. Με δεδομένη αφενός την τρέχουσα οικονομική συγκυρία που χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές πρώτων υλών και πολύ υψηλά μεταφορικά μέσα, και αφετέρου τις κοινωνικές απαιτήσεις και το νομοθετικό πλαίσιο για την προστασία του περιβάλλοντος και το κόστος συμμόρφωσης με αυτό, η δυνατότητα

χρήσης καταλοίπων βωξίτη στο μέλλον φαίνεται περισσότερο εφικτή από κάθε άλλη φορά. Για το λόγο αυτό η Παγκόσμια Ένωση Αλουμινίου έχει υποδείξει την χρήση αυτή ως μια από τις πλέον ελκυστικές προς έρευνα (Technology Roadmap for Bauxite Residue Treatment and Utilization, Feb. 2000).

#### **4.4 Η σφαιροποίηση (πελλετοποίηση, pelletizing) ως μέθοδος συσσωμάτωσης των πρώτων υλών στην μεταλλουργία σιδήρου: Τεχνολογία και συνδυαστικά μέσα**

##### **4.4.1 Γενικά στοιχεία για τα μεταλλεύματα τα οποία χρησιμοποιεί ως πρώτες ύλες η βιομηχανία σιδήρου – χυτοσιδήρου**

Τα σιδηρομεταλλεύματα αποτελούν τις βασικές πρώτες ύλες τις οποίες χρησιμοποιεί η βιομηχανία σιδήρου – χυτοσιδήρου. Εκτός αυτών χρησιμοποιούνται παλαιοσίδηροι (scrap) κυρίως για λόγους εξοικονόμησης πρώτων υλών, καθώς και καύσιμα (στερεά, υγρά και αέρια) για θέρμανση και αναγωγή. Τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σιδηρομεταλλευμάτων τα οποία ενδιαφέρουν τη σιδηρομεταλλουργία είναι τα ακόλουθα:

Περιεκτικότητα του σιδηρομεταλλεύματος σε οξείδια του σιδήρου: Όσο υψηλότερη, τόσο καλύτερη η πρώτη ύλη. Γενικότερα το μέταλλευμα μπορεί να περιέχει ένα από τα ακόλουθα ορυκτά του σιδήρου: μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), γκαιτίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), λειμωνίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), τακονίτη (λεπτόκοκκο, συμπαγές μίγμα χαλαζία και οξειδίων σιδήρου) και σιδηρίτη ( $\text{FeCO}_3$ ). Μια τυπική ανάλυση σιδηρομεταλλεύματος δίδεται στον Πίνακα 4.3. Σημειώνεται ότι όλα τα σιδηρομεταλλεύματα περιέχουν φώσφορο ο οποίος στην υψικάμινο σχεδόν στο σύνολό του ανάγεται από  $\text{P}_2\text{O}_5$  προς P και μεταφέρεται στο μέταλλο (χυτοσίδηρο). Ο φώσφορος θα πρέπει να απομακρυνθεί κατά τη χαλυβοποίηση (επόμενο στάδιο μετά την κατεργασία στην υψικάμινο), διότι σε αντίθετη περίπτωση προκαλεί την γνωστή ευθραυστότητα του χάλυβα σε χαμηλές θερμοκρασίες (cold shortness).

Η κοκκομετρική σύσταση του μεταλλεύματος μπορεί να διαφέρει σημαντικά, αν πρόκειται για χονδρόκοκκο ή λεπτόκοκκο μέταλλευμα (lumpy ή fine ore). Οι πολύ χονδροί κόκκοι παρουσιάζουν καθυστέρηση στην αναγωγή. Οι λεπτοί, προκαλούν έμφραξη των κενών των μεγαλύτερων κόκκων και αύξηση της σκόνης.

Αν το μέταλλευμα είναι συμπύκνωμα, σημαίνει ότι έχει προηγηθεί μηχανική προπαρασκευή (δηλαδή θραύση, λειοτρίβηση, αποδέσμευση) και εμπλουτισμός. Αν το



μετάλλευμα είναι συσσωμάτωμα, έχει υποστεί σφαιροποίηση (pelletizing) ή συσσωμάτωση με επίτηξη (sintering) ή μπρικεττοποίηση (briquetting) ή κονδυλοποίηση (nodulizing). Κατά τις τελευταίες δεκαετίες επικράτησε η σφαιροποίηση (pelletizing) και η επίτηξη.

Πίνακας 4.3 . Τυπική ανάλυση σιδηρομεταλλεύματος

Συστατικό	Ποσοστό (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6
Fe	56,6
SiO <sub>2</sub>	5,9
TiO <sub>2</sub>	0,02
Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	ίχνη
MgO	0,9
CaO	1,2
Mn	0,2
H <sub>2</sub> O	12,1

**Πυκνότητα:** Το μέταλλευμα δεν πρέπει να είναι πολύ συμπαγές, ούτε πολύ πορώδες (εύθρυπτο). Αν είναι συμπαγές δεν προχωρά εύκολα η αναγωγή προς το εσωτερικό των κόκκων του μεταλλεύματος και αν είναι πορώδες, θρυμματίζεται και αυξάνονται οι σκόνες στα απαέρια και δημιουργούνται δυσκολίες στην κίνηση των αερίων και αρρυθμίες εντός της υψικαμίνου.

**Καθαρότητα:** Η περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες (Cu, Zn, Pb, P, S) πρέπει να είναι η ελάχιστη δυνατή. Τα οξείδια των στοιχείων αυτών, όπως προκύπτει από το διάγραμμα του Ellingham, ανάγονται πριν από τα οξείδια του σιδήρου, οπότε περνούν οι ακαθαρσίες στο μέταλλο και δεν μπορούν να απομακρυνθούν κατά τη χαλυβοποίηση του χυτοσιδήρου. Η καθαρότητα διαφέρει από τη χημική σύσταση καθώς και από το πόσο πλούσιο ή φτωχό είναι το μέταλλευμα.

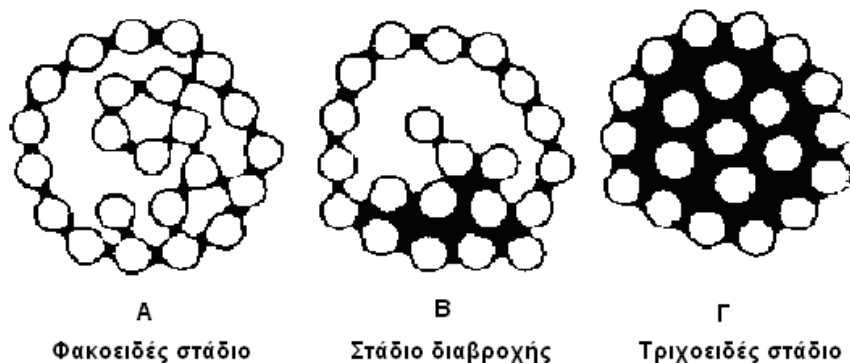
**Ομοιομορφία:** Οι σταθερές συνθήκες λειτουργίας αποτελούν αξίωμα στην εξαγωγική μεταλλουργία γενικότερα και επομένως και στη σιδηρομεταλλουργία. Πράγματι, η ομοιομορφία του σιδηρομεταλλεύματος, αποτελεί αναγκαία συνθήκη για την ομαλή

λειτουργία της παραγωγικής μονάδας. Όμως τα μεταλλεύματα διαφέρουν μεταξύ τους, ακόμη και όταν προέρχονται από το ίδιο μεταλλείο (από διαφορετικές θέσεις του ίδιου ή άλλων κοιτασμάτων).

#### **4.4.2 Θεωρητικό μέρος της διεργασίας σφαιροποίησης**

Η διεργασία της σφαιροποίησης αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους συσσωμάτωσης των λεπτομερών υλικών, προκειμένου αυτά να καταστούν κατάλληλα προς κατεργασία σε ένα μεταλλουργικό αντιδραστήρα. Γενικότερα με τη συσσωμάτωση επιτυγχάνεται αύξηση του μεγέθους του κόκκου, ενώ συγχρόνως εξασφαλίζεται το επιθυμητό πορώδες, το οποίο δίνει την απαραίτητη διεπιφάνεια για την κατεργασία που ακολουθεί και που συνήθως δεν διαθέτει το χονδρόκοκκο υλικό πριν τη θραύση του. Επιπρόσθετα, εξασφαλίζεται η ομοιόμορφη τροφοδοσία του μεταλλουργικού αντιδραστήρα από άποψη μεγέθους κόκκου.

Η αρχή στην οποία βασίζεται η τεχνική της συσφαίρωσης λεπτομερών υλικών σχετίζεται με το γεγονός ότι όταν η σκόνη διαβρέχεται από νερό, αναπτύσσεται στην επιφάνεια κάθε κόκκου μια λεπτή υγρή μεμβράνη και σχηματίζονται γέφυρες σε σημεία στα οποία οι διαβρεγμένοι κόκκοι βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους. Οι κόκκοι περιστρέφονται, μετατρέπονται σε σφαίρες και παρουσιάζονται βαθμιαία συνδετικές δυνάμεις στη σφαίρα. Η αρχική σύνδεση ανάμεσα στους κόκκους είναι στην πράξη μία γέφυρα νερού ή μνήσκος (Σχήμα 4.2), που δεν μπορεί να προσδώσει ικανοποιητική αντοχή (φακοειδές στάδιο). Η νέα προσθήκη νερού έχει ως αποτέλεσμα οι υγρές μεμβράνες να αρχίσουν να συνενώνονται δημιουργώντας ένα συνεχές δίκτυο, εξακολουθούν όμως να υπάρχουν κλειστές κοιλότητες γεμάτες αέρα (στάδιο διαβροχής).



Σχήμα 4.2. Στάδια σχηματισμού σφαιριδίου με διαβροχή νερού

Η συνοχή των κόκκων επηρεάζεται από τις επιφανειακές δυνάμεις από τη γέφυρα νερού, οι οποίες κινούνται ανάμεσα στους ξεχωριστούς κόκκους. Η σφαίρα μεγαλώνει όσο περισσότεροι διαβρεγμένοι κόκκοι επιστρώνονται πάνω στον πυρήνα. Μηχανικές δυνάμεις, οι οποίες παράγονται από τα χτυπήματα των σφαιρών μεταξύ τους και με τα τοιχώματα της περιστρεφόμενης συσκευής, εκδιώκουν τον αέρα που περικλείεται στις σφαίρες και αρχίζει το τριχοειδές στάδιο. Σε αυτό το στάδιο το υγρό γεμίζει τον ελεύθερο χώρο ανάμεσα στους κόκκους. Οι πόροι αρχίζουν να περιορίζονται με αυτό τον τρόπο και τριχοειδείς δυνάμεις ενεργούν ως παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει την συνοχή των κόκκων σε ολόκληρη τη σφαίρα. Οι επιφανειακοί πόροι κλείνουν από τις κοίλες μεμβράνες στην επιφάνεια του υγρού. Κάτω από ανομοιογενή ή υπερβολική διύγρανση οι κόκκοι και τα συμπλέγματά τους περιβάλλονται από σταγόνες, οι οποίες τείνουν να δημιουργήσουν μεγάλα και ακανόνιστα σχήματα.

Η πρώτη θεωρία στην παραγωγική διαδικασία της σφαιροποίησης αναπτύχθηκε από τον C.V. Firth το 1944, ο οποίος απέδωσε τη συνοχή των κόκκων μίας σφαίρας στη δράση μηχανικών δυνάμεων στη συσκευή σφαιροποίησης. Μια μεγάλη μεγέθους σφαίρα ενσωματώνει ένα πολύ μικρό κόκκο του υλικού το οποίο σφαιροποιείται και ο οποίος έτσι υπεισέρχεται στο σύστημα. Η αντοχή των σφαιριδίων είναι έτσι ανάλογη με την επικρατούσα πίεση στην συσκευή σφαιροποίησης. Ενώ οι μηχανικές δυνάμεις παράγονται από την περιστροφή έχουν αναμφίβολα μεγάλη επίδραση στην ελάττωση του όγκου της σφαίρας, οι τριχοειδείς δυνάμεις θεωρούνται περισσότερο σημαντικές για την συνοχή των σφαιρών. Η θεωρία των τριχοειδών δυνάμεων αναπτύχθηκε από τους M. Tigerskjold και P.A. Ilmoni.

Για την προσδοθεί ικανοποιητικής αντοχής στις σφαίρες είναι απαραίτητη η σωστή ποσότητα νερού. Η μέγιστη αντοχή ή ακεραιότητα μίας σφαίρας επιτυγχάνεται αν όλα τα τριχοειδή γεμίσουν με νερό. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό προκαλεί εγκλεισμό των φυσαλίδων του αέρα μέσα στη σφαίρα και το φαινόμενο αυτό είναι υπεύθυνο για τον περιορισμό της τριχοειδούς δράσης. Ανομοιογενής ή υπερβολική προσθήκη νερού δημιουργεί μεμβράνες νερού, οι οποίες παράγονται στην επιφάνεια όλης της σφαίρας. Η μεμβράνη αυτή καταστρέφει τις τριχοειδείς δυνάμεις και η συνεκτικότητα των κόκκων επηρεάζεται στη συνέχεια αποκλειστικά από την επιφανειακή τάση του νερού.

Η εξίσωση η οποία θεωρείται ότι ανταποκρίνεται ικανοποιητικά σε υλικά τα οποία έχουν κανονικό εύρος μεγεθών κόκκου και ακανόνιστα σχήματα είναι η παρακάτω:

$$P = \varphi \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{x} f(\delta) \cdot f(x)$$

Όπου:  $x$  το μέγεθος του κόκκου

$\delta$  η γωνία διαβροχής

$\varphi$  ο συντελεστής πλήρωσης των πόρων

$\varepsilon$  το πορώδες

Με βάση την παραπάνω εξίσωση, η αντοχή της σφαίρας αυξάνει με αύξηση της επιφανειακής τάσης και με μείωση του πορώδους και του μεγέθους των κόκκων. Η γωνία διαβροχής και η πλήρωση των πόρων είναι διορθωτικοί παράγοντες. Η καλύτερη αντοχή επιτυγχάνεται όταν το υλικό είναι πλήρως διαβρεγμένο ( $\delta = 0^\circ$ ) και οι πόροι είναι πληρωμένοι 100% ( $\varphi = 1$ ).

Σημασία ακόμη πρέπει να δοθεί στα προβλήματα τα οποία σχετίζονται με τη διατήρηση ή την αύξηση της συνοχής των κόκκων στις σφαίρες κατά τις μεταγενέστερες διαδικασίες. Μία σημαντική διαδικασία είναι η ξήρανση, η οποία μπορεί να αποτελεί τελικό στάδιο ή ένα ενδιάμεσο στάδιο πριν τη θέρμανση για την παραγωγή των σφαιριδίων. Με βάση τη θεωρία των τριχοειδών, η αποβολή της υγρασίας με την επακόλουθη καταστροφή των συνδετικών τριχοειδών δυνάμεων θα οδηγούσε σε πλήρη θρυμματισμό των σφαιρών. Είναι όμως γνωστό ότι κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει, αφού οι κόκκοι συγκρατούνται λόγω της δράσης νέων δυνάμεων, οι οποίες είναι οι ακόλουθες:

- Μηχανικές
- Στερεές γέφυρες
- Ελκτικές δυνάμεις
- Δυνάμεις Van der Waals
- Ηλεκτροστατικές δυνάμεις

#### **4.4.3 Εφαρμογές της σφαιροποίησης στη βιομηχανίας**

Η σφαιροποίηση επιβλήθηκε στο χώρο της μεταλλουργίας του σιδήρου και ειδικότερα στους τόπους παραγωγής συμπυκνωμάτων των μεταλλευμάτων για τους παρακάτω λόγους:

- Η ανάγκη οικονομικής αξιοποίησης κοιτασμάτων σιδήρου, με τη μορφή μαγνητικού τακονίτη της περιοχής Messabi της Minnesota, καθώς και η εξάντληση των πλουσιότερων μεταλλευμάτων, μετά το τέλος του Β΄ Παγκοσμίου πολέμου. Στα κοιτάσματα αυτά ο Fe ανέρχεται μόλις στο 30% και είναι λεπτομερέστατα διασκορπισμένος.
- Η αποφυγή προβλημάτων αποθήκευσης και διακίνησης των συμπυκνωμάτων σε χώρες με βαρύ χειμώνα.
- Η μείωση των απωλειών και η ανθεκτικότητα των σφαιριδίων, σε συνεχείς φορτοεκφορτώσεις κάτω από δυσμενείς συνθήκες.
- Η αύξηση της αξίας του σφαιροποιημένου συμπυκνώματος συγκριτικά προς την αρχική αξία του συμπυκνώματος, ειδικά σε περιπτώσεις εξαγωγικού εμπορίου.

Στον χώρο της μεταλλουργίας των μη σιδηρούχων υλικών αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένες εφαρμογές:

- Σφαιροποίηση φορτίου το οποίο προορίζεται για συσσωμάτωση (περίπτωση ZnS).
- Παραγωγή σφαιριδίων τα οποία προορίζονται για ψήσιμο και για υδρομεταλλουργικές κατεργασίες (σφαιροποίηση υλικών για εκχύλιση εν θερμώ, η οποία είναι μία απλή και μικρού σχετικά κόστους κατεργασία για μετατροπή συμπυκνωμάτων  $\text{CuFeS}_2$  σε καθοδικό Cu).
- Παραγωγή σφαιριδίων από συμπυκνώματα προοριζόμενα για τήξη σε μεταλλουργικές καμίνους (περίπτωση Cu).
- Εξαγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων από φρυγμένους πυρίτες σε συνδυασμό με συσφαίρωση
- Εξαγωγή Ni από οξειδωμένα μεταλλεύματα (περίπτωση κόνεων περιστροφικών καμίνων ΛΑΡΚΟ).

Το πεδίο της σφαιροποίησης διευρύνεται και σε τομείς άλλων υλικών, όπως σφαιροποίηση C, CaF<sub>2</sub>, κεραμικών υλικών, περλίτη, σφαιροποίηση στη βιομηχανία τσιμέντου και λιπασμάτων.

#### **4.4.4 Συσκευές σφαιροποίησης**

Οι βασικές συσκευές σφαιροποίησης οι οποίες χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικό επίπεδο στη μεταλλουργία είναι οι εξής:

##### **4.4.4.1 Περιστρεφόμενο τύμπανο (balling drum)**

Το περιστρεφόμενο τύμπανο είναι η πιο διαδεδομένη συσκευή σφαιροποίησης. Έχει αποδειχτεί χρήσιμο κυρίως για μεγάλης δυναμικότητας βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Το περιστρεφόμενο τύμπανο παρουσιάζει μικρή κλίση (2-10°) ως προς τον οριζόντιο άξονα. Διασφαλίζεται με τον τρόπο αυτό η μετακίνηση του υλικού κατά μήκος του τυμπάνου. Η τροφοδοσία υποβάλλεται σε περιστροφική κίνηση για τόσο χρόνο, όσο απαιτείται για να αποκτήσουν τα σφαιρίδια το επιθυμητό μέγεθος. Η παραμονή του υλικού μέσα στο τύμπανο εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής του τυμπάνου, η οποία είναι μεταβλητή. Η διαδικασία περιλαμβάνει απαραίτητα κοσκίνισμα των σφαιριδίων και στη συνέχεια ανακύκλωση του υπομεγέθους. Το τελευταίο επιστρέφει στην τροφοδοσία του τυμπάνου, μαζί με το νέο λεπτομερές υλικό.

Η προσθήκη νερού μπορεί να γίνεται πριν την είσοδο του υλικού στο τύμπανο (σχηματισμός σφαιρικών πυρήνων σε αναμίξεις) ή εντός του τυμπάνου με διάφορες παραλλαγές. Η πιο διαδεδομένη είναι με καταιονισμό σε όλο το μήκος του τυμπάνου.

Το υλικό μέσα στο τύμπανο κάνει μια κίνηση, η μορφή της οποίας είναι συνάρτηση τριών παραγόντων:

- Της ποσότητας του υλικού μέσα στο τύμπανο
- Του αριθμού των περιστροφών ανά λεπτό
- Της κατασκευής της εσωτερικής επιφάνειας του τυμπάνου

##### **4.4.4.2 Ο δίσκος σφαιροποίησης**

Ο δίσκος σφαιροποίησης (pelletizing disc) είναι μια μηχανή με ευρεία χρήση σε πολλές βιομηχανίες. Πρόκειται για επικλινή περιστρεφόμενο δίσκο, ο οποίος είναι εξοπλισμένος

με στεφάνη υποδοχής του σφαιροποιημένου προϊόντος. Η πυκνότητα του τελευταίου ελέγχεται από τις ακόλουθες παραμέτρους:

- Το σημείο τροφοδοσίας του υλικού
- Ο τρόπος διαβροχής του υλικού και η ποσότητά του
- Η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου
- Η θέση των ξυστρών
- Ο χρόνος παραμονής του υλικού στο δίσκο
- Η κλίση του δίσκου

Η αύξηση της ποσότητας του υγρού διαβροχής σε συνήθη λειτουργία οδηγεί σε γεωμετρική αύξηση του μεγέθους των σχηματιζόμενων συσφαιρωμάτων, τα οποία είναι πυκνότερα και παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή.

Ο τρόπος κίνησης του υλικού μέσα στο δίσκο είναι συνάρτηση της τροφοδοσία και της ταχύτητας περιστροφής του δίσκου ανά λεπτό. Η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου είναι ο κύριος παράγοντας ο οποίος επιδρά στην ποιότητα του προϊόντος.

Μία έγκυρη και επιβεβαιωμένη πειραματικά σχέση έχει αναπτυχθεί από τον Bazilevits από αναλύσεις της κίνησης του υλικού στο δίσκο:

$$\left(\frac{D * n^2}{900}\right) = (\sin\alpha - \varphi * \cos\beta) * \cos\beta$$

Όπου n	=	στροφές/min
a	=	η κλίση του δίσκου (deg)
β	=	η κεντρική γωνία μετρούμενη ανάμεσα στα σημεία στα οποία ένας κόκκος αποκολλάται από τα τοιχώματα του δίσκου και το χείλος του δίσκου (deg)
φ	=	ο συντελεστής τριβής
D	=	η διάμετρος (m)

Σημαντικό παράγοντα αποτελεί εκτός των άλλων και ο ρυθμός τροφοδοσίας, ο οποίος καθορίζει το μήκος του τμήματος σφαιροποίησης. Η σχέση ανάμεσα στην ποσότητα του υλικού στο δίσκο και στην επιφάνεια του πυθμένα του δίσκου αναφέρεται ως ειδικό φορτίο τροφοδοσίας και έχει επίδραση στο προϊόν της συσκευής. Το μέγιστο μέγεθος στους δίσκους σφαιροποίησης κυμαίνεται συνήθως από 300 έως 2000 cm, ενώ το μικρότερο ποσοστό κόκκων κάτω από 50 μm είναι 25%. Στη σφαιροποίηση

σιδηρομεταλλευμάτων η τροφοδοσία συνήθως περιέχει 40 - 80% ποσοστό κάτω από 30 μm.

Ο χρόνος παραμονής του υλικού μπορεί να τροποποιηθεί αλλάζοντας την ταχύτητα περιστροφής του δίσκου ή το βάθος του ή μειώνοντας την κλίση του. Ο δίσκος τοποθετείται σε μία κατασκευή στήριξης και παίρνει κλίσεις από 30-70° με δυνατότητα ρύθμισης.

Ως πλεονεκτήματα του δίσκου μπορούν να αναφερθούν το χαμηλό κόστος εξοπλισμού, η εύκολη ρύθμιση των παραμέτρων λειτουργίας και η εύκολη παρακολούθηση της διαδικασίας σφαιροποίησης. Τα πλεονεκτήματα αυτά δίνουν μία πολλαπλή χρησιμότητα για τη συσσωμάτωση πολλών διαφορετικών υλικών και σε ένα ευρύ φάσμα διαστάσεων. Σημαντικό επίσης πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι το προϊόν είναι τόσο ομοιόμορφο που συνήθως δεν χρειάζονται κόσκινα. Αντίθετα τα τύμπανα ανήκουν συνήθως σε κλειστά κυκλώματα με κόσκινα, όπου το υποπροϊόν και το υπερμέγεθος ανακυκλώνονται.

Τα μειονεκτήματα του δίσκου σε σύγκριση με το περιστρεφόμενο τύμπανο είναι η μικρότερη χωρητικότητα, ο μικρότερος χρόνος παραμονής για τα υλικά που δύσκολα σφαιροποιούνται και η δύσκολη διαχείριση των υλικών τα οποία κονιοποιούνται ή εκείνων στα οποία συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις.

Άλλοι τύποι συσκευών σφαιροποίησης, οι οποίοι αποτελούν κατά κύριο λόγο παραλλαγές των δύο προαναφερθέντων κατασκευών είναι οι ακόλουθοι:

- Ο κώνος σφαιροποίησης
- Το τύμπανο σφαιροποίησης με πρόσθετες κατασκευές στο εσωτερικό του
- Δίσκοι, οι οποίοι φέρουν διαμερίσματα
- Πολυεπίπεδοι δίσκοι

#### **4.4.5 Συνδεδετικά υλικά συσσωμάτωσης**

Η χρήση συνδεδετικού υλικού δεν είναι πάντα απαραίτητη στη συσσωμάτωση. Σε μερικές περιπτώσεις το νερό είναι αρκετό ως συνδεδετικό μέσο (γεμίζει τα κενά μέσα στο σφαιρίδιο και μεταδίδει την αντοχή με τριχοειδή αναρρόφηση). Όταν χρειάζεται συνδεδετικό, είναι



σημαντική η γνώση των προδιαγραφών που πρέπει να τηρεί το παραγόμενο συσσωμάτωμα.

Τα συνδεδετικά υλικά γενικότερα επιτελούν τις ακόλουθες δύο σημαντικές λειτουργίες στη διεργασία συσσωμάτωσης:

Το συνδεδετικό υλικό κάνει το υγρό μέταλλευμα ή την σιδηρούχα πρώτη ύλη γενικότερα πλαστική, έτσι ώστε να συμβάλλει στη δημιουργία πυρήνων – φυτρών- οι οποίοι να μεγαλώνουν με ελεγχόμενο ρυθμό σε μεγαλύτερης διαμέτρου σφαιρίδια, ανάλογα φυσικά με τις προδιαγραφές της καμίνου στην οποία πρόκειται σε επόμενο στάδιο να τροφοδοτηθούν.

Κατά τη διάρκεια του σταδίου της ξήρανσης, το συνδεδετικό υλικό συγκρατεί μεταξύ τους τα τεμαχίδια των συσσωματωμάτων καθώς απομακρύνεται η υγρασία και εξακολουθεί να επιτελεί την συνδεδετική του λειτουργία μέχρι το σφαιρίδιο θερμανθεί τόσο ώστε να επέλθει το φαινόμενο της επίτηξης.

Η καταλληλότητα του συνδεδετικού υλικού καθορίζεται από το πόσο καλά μπορεί να επιτελέσει κάθε μία από τις προαναφερθείσες λειτουργίες και χωρίς την ταυτόχρονη πρόκληση δυσλειτουργίας κατά τη διάρκεια της επίτηξης.

Μία επιπρόσθετη ιδιότητα την οποία προσδίδουν τα υλικά με σύσταση αργλικής φύσεως, όπως ο μπεντονίτης, είναι η ικανότητά τους να απορροφούν υγρασία πολλαπλάσια του βάρους τους. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται ότι μπορεί να γίνει έλεγχος της φυσικής υγρασίας της τροφοδοσίας απλώς ρυθμίζοντας την αναλογία προσθήκης του συνδεδετικού υλικού, ιδιότητα αρκετά σημαντική δεδομένου ότι το pelletizing πραγματοποιείται εντός ενός αρκετά στενού πλαισίου περιεκτικότητας σε υγρασία της τροφοδοσίας.

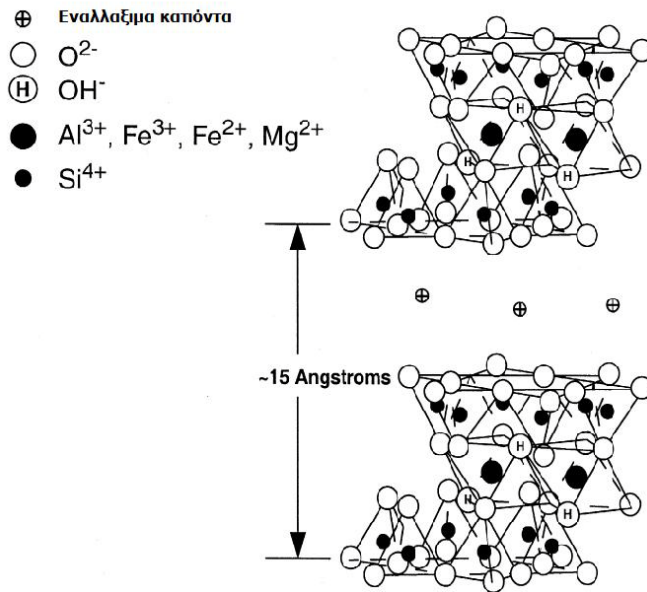
Τα συνδεδετικά χωρίζονται όσον αφορά τον χημικό τύπο τους σε δύο βασικές κατηγορίες:

- i) τα οργανικά συνδεδετικά (όπως η ζάχαρη, η δεξτρίνη, το άμυλο και οι κόλλες). Τα οργανικά συνδεδετικά παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι κατά την θερμική τους κατεργασία απομακρύνονται και έτσι η χρήση τους δεν οδηγεί σε ρύπανση του προϊόντος, η οποία αναπόφευκτα συμβαίνει με τη χρήση συνδεδετικών όπως ο μπεντονίτης ή το τσιμέντο.

- ii) τα ανόργανα συνδετικά τα οποία είναι βασισμένα σε στοιχεία όπως K, Al, Si. Τα δύο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ανόργανα συνδετικά είναι ο μπεντονίτης και το τσιμέντο και ακολουθεί η υδρύαλος και ο ασβέστης.

Τα δύο πιο ευρέως διαδεδομένα συνδετικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται στη σιδηρομεταλλουργία είναι ο μπεντονίτης και το τσιμέντο.

Ο μπεντονίτης ((Mg,Ca)O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) είναι κολλοειδής πλαστική άργιλος ηφαιστειακής προέλευσης με βασικό ορυκτολογικό συστατικό τον μοντμοριλλονίτη (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Ο μοντμοριλλινίτης προσδίδει ειδικές ιδιότητες στο μπεντονίτη, ιδιότητες που τον καθιστούν σημαντικό συνδετικό υλικό για τη συσφαίρωση. Η ικανότητά του προς διόγκωση με την προσρόφηση νερού (θεωρητικά μπορεί να διαμορφωθεί στο δωδεκαπλάσιο του αρχικού όγκου του), αποτελεί παράγοντα σημαντικό για την αύξηση του πορώδους. Από το πορώδες εξαρτάται η επιδεκτικότητα για μία γρήγορη θερμική κατεργασία χωρίς παρατήρηση φαινομένων αποφλοΐωσης. Ο μοντμοριλλονίτης, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως ορυκτό δομής 2:1, προσροφά πολλά μόρια νερού, τόσο στην επιφάνειά του όσο, κυρίως, στον ενδοστρωματικό του χώρο, λόγω των ασθενών δυνάμεων μεταξύ των κρυστάλλων του. Έτσι, τα μόρια του νερού διεισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων, προκαλώντας την απομάκρυνση αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά στο ιξώδες αιώρημα. Οι φυσικοί μπεντονίτες, ανάλογα με τα προσροφημένα κατιόντα τους, χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες: i) τους νατριούχους ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες και ii) τους ασβεστούχους ή μη διογκούμενους καλιομπεντονίτες). Γενικότερα, όσο περισσότερα αλκάλια υπάρχουν, με αντίστοιχη μείωση των οξειδίων του Al, του Fe κλπ., τόσο πιο έντονη είναι η ικανότητα του μπεντονίτη προς διόγκωση.



Σχήμα 4.3. Τρισδιάστατη δομή της δομικής μονάδας του μπεντονίτη

Η διόγκωση των αργιλικών ορυκτών τα οποία περιέχονται στο μπεντονίτη κατά την επαφή τους με το νερό έχει τρία βασικά αποτελέσματα τα οποία έχουν σημασία για τη διεργασία σφαιροποίησης:

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η απορρόφηση της υγρασίας είναι ιδιότητα χρήσιμη για τον έλεγχο της υγρασίας των τελικών σφαιριδίων. Επίσης, αυξάνει το ιξώδες του υγρού μεταξύ των τεμαχιδίων των ορυκτών στα σφαιρίδια, οδηγώντας έτσι στην παραγωγή καλοσηματισμένων πλαστικών συσφαιρωμάτων τα οποία μπορούν εν συνεχεία να διαχειριστούν αρκετά εύκολα όσον αφορά την ταξινόμηση και μεταφορά τους στη μεταλλουργική μονάδα.

Το διογκωμένο αργιλικό υλικό διασπείρεται εύκολα ανάμεσα στην σιδηρούχα πρώτη ύλη κατά τη διάρκεια της διεργασίας ανάμιξης των υλικών.

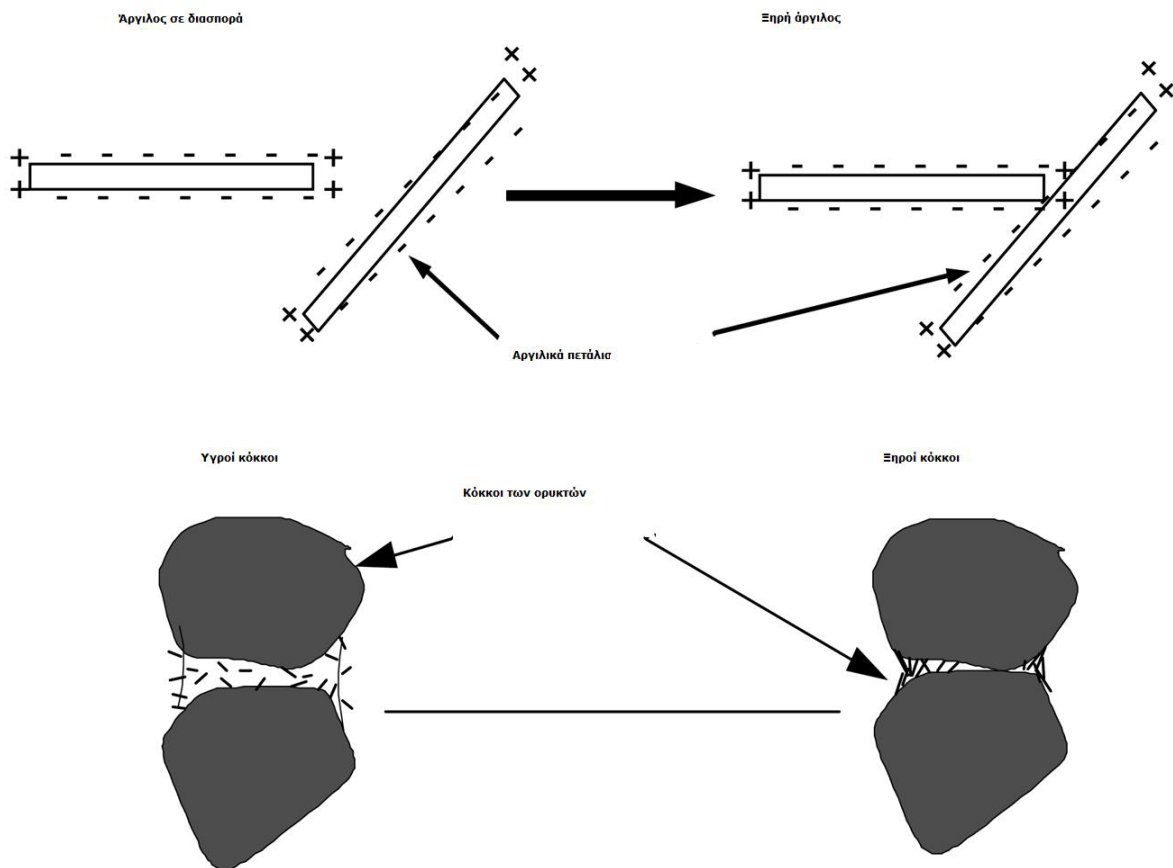
Κατά τη διάρκεια της επίτηξης (sintering) για την παραγωγή σφαιριδίων υψηλής αντοχής, τα νατριούχα και ασβεστούχα συστατικά του μπεντονίτη λειτουργούν κατά κάποιο τρόπο ως συλλιπάσματα, μειώνοντας αισθητά το σημείο τήξης ορισμένων ορυκτών των σφαιριδίων. Κάτι τέτοιο επιτρέπει σε ένα τμήμα των σφαιριδίων να τήκεται πριν φτάσει η διεργασία στην θερμοκρασία κατά την οποία επιτυγχάνεται η επίτηξη και συμβάλλει

στην αύξηση της αντοχής των σφαιριδίων κατά τη διάρκεια του σταδίου της προθέρμανσης, με αποτέλεσμα να μειώνονται δραστικά η θραύση και η παραγωγή σκόνης κατά τη διάρκεια της μεταφοράς στο τελικό στάδιο της έψησης.

Έχουν διατυπωθεί στη διεθνή βιβλιογραφία διάφορες θεωρίες σχετικά με το μηχανισμό δράσης του μπεντονίτη ως συνδετικό υλικό κατά τη διάρκεια της διεργασίας του pelletizing. Μία από τις πλέον διαδεδομένες είναι αυτή η οποία υποστηρίζει ότι τα διογκωμένα αργιλικά ορυκτά αποσυντίθενται σε μικροσκοπικά πετάλια (<1 μm), τα οποία στη συνέχεια προσκολλώνται στα σωματίδια της σιδηρούχου πρώτης ύλης αλλά και μεταξύ τους καθώς ξηραίνονται. Ένα από τα χαρακτηριστικά των αργιλικών ορυκτών τα οποία υποβοηθούν σε αυτή τη διεργασία είναι το γεγονός ότι οι αιχμές των πεταλίων τείνουν να φέρουν ηλεκτροστατικό φορτίο αντίθετο από αυτό του κυρίως σώματος των πεταλίων (Σχήμα 4.4).

Ένας δεύτερος μηχανισμός είναι αυτός της ινώδους δομής. Σε αντίθεση με τον πρώτο μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο ο μπεντονίτης διασπείρεται υπό την μορφή πεταλίων και επικαλύπτει την επιφάνεια των τεμαχιδίων των ορυκτών ως ζελατίνα (gel), κάτω από κατάλληλες συνθήκες σχηματίζεται μία ινώδης δομή η οποία δημιουργεί δεσμούς μεταξύ των τεμαχιδίων της σιδηρούχου πρώτης ύλης. Οι εν λόγω ίνες σχηματίζονται με την εφαρμογή δυνάμεων συνάφειας, συμβάλλοντας έτσι στην ολίσθηση των πεταλίων του μπεντονίτη, όπως μία τράπουλα καρτών η οποία απλώνεται σε ένα τραπέζι.

Ο μπεντονίτης κατατάσσεται στα συνδετικά υλικά τύπου μεμβράνης (film), με την προσθήκη του οποίου η διεργασία της σφαιροποίησης διεξάγεται με υψηλότερα ποσοστά περιεχόμενης υγρασίας, από ότι με σκέτη τροφοδοσία (μεταλλεύματος), με συνέπεια τον πιο γρήγορο σχηματισμό σφαιριδίων ικανοποιητικού μεγέθους στη συσκευή συσφαίρωσης.



Σχήμα 4.4. Σχηματική απεικόνιση της παραδοσιακής οπτικής βάσης της οποίας τα πετάλια του μπεντονίτη συγκολλούν μεταξύ τους του κόκκους των ορυκτών στα pellets

Η περίσσεια μπεντονίτη πρέπει να αποφεύγεται, όχι μόνο από πλευράς κόστους, αλλά κυρίως λόγω του ότι μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό αδύναμων πλαστικών σφαιριδίων, καθώς ο ίδιος χαρακτηρίζεται από μεγάλη πλαστικότητα. Ο μπεντονίτης δρα συνδεδετικά στη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων με τους εξής δύο τρόπους:

- Με το να προσκολλά στην επιφάνεια του μαγνητίτη
- Με το να γεφυρώνει τα κενά μεταξύ των κόκκων του μαγνητίτη, μέσω διασταυρούμενων συνδέσμων μπεντονίτη-μπεντονίτη.

Το τσιμέντο είναι ένα συνηθισμένο υδραυλικό κονίαμα, το οποίο χρησιμοποιείται ως δομικό υλικό, ενώ βρίσκει επίσης εφαρμογή και στη σκλήρυνση των σφαιριδίων. Μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα, εξαιτίας της χημικής του σύστασης, αφού περιέχει 20-25%  $\text{SiO}_2$ . Οι υδραυλικές του ιδιότητες συνίστανται στο σχηματισμό, με την επίδραση του  $\text{H}_2\text{O}$ , σταθερών ένυδρων ενώσεων πολύ λίγο διαλυτών στο νερό, που έχουν

μεγάλη συνάφεια μεταξύ τους και με τα αδρανή υλικά. Τα κονιάματα αυτά με την πάροδο του χρόνου αυξάνουν την συνοχή των συσσωματωμάτων.

Η σκλήρυνση των σφαιριδίων εξαιτίας της προσθήκης τσιμέντου ακολουθεί μία τυπική καμπύλη. Στην αρχή υπάρχει ένας χρόνος προοδοποίησης κατά τον οποίο η αύξηση της αντοχής είναι ελάχιστη. Ακολουθεί η περίοδος της γρήγορης σκλήρυνσης. Αυτό το στάδιο διαρκεί 2-7 ημέρες και η αντοχή σε συμπίεση αυξάνει απότομα, φτάνοντας το 70% του τελικού σταδίου. Ο κύκλος ολοκληρώνεται με ένα στάδιο αργής σκλήρυνσης, η οποία διαρκεί μερικές εβδομάδες.

Είναι φανερό στην περίπτωση του τσιμέντου, ότι η παράμετρος χρόνος ωρίμανσης είναι κρίσιμη, επειδή δεν υφίσταται καμία σκλήρυνση κατά τη θερμική κατεργασία. Το τσιμέντο όμως, σε σχέση με τον μπετονίτη παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις
- Μικρότερο κόστος εγκαταστάσεων
- Απουσία πραγματοποίησης χημικών αντιδράσεων, οι οποίες μπορούν να συμβούν σε διαδικασίες σφαιροποίησης σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ένα από τα υλικά τα οποία αποτελούν τα τελευταία χρόνια αντικείμενο εκτενούς ερευνητικής προσπάθειας προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως συνδετικό υλικό είναι και η ιπτάμενη τέφρα υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα. Η προσπάθεια χρήσης της ιπτάμενης τέφρας ως συνδετικό εντάσσεται στα πλαίσια αφενός της αντικατάστασης μεγάλου μέρους του μπετονίτη για λόγους χαμηλότερου κόστους (δεδομένου ότι πρόκειται για ένα παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτές καύσιμες ύλες) και αφετέρου στα πλαίσια της μείωσης του περιβαλλοντικού φόρτου εξαιτίας της απόθεσης της ιπτάμενης τέφρας με την επαναχρησιμοποίησή της. Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κατά κύριο λόγο από λεπτομερή ποζολανικά άμορφα σωματίδια, αργυλοπυριτικής σύστασης. Οι ποζολάνες αντιδρούν σε διαλύματα υδροξυλιόντων για να σχηματίσουν ιζήματα τα οποία έχουν συγκολλητικές ιδιότητες, με τον χημισμό των διεργασιών να είναι παρόμοιος με αυτόν ο οποίος προκύπτει από την χρήση τσιμέντου.

Τέλος, σημαντικός αριθμός οργανικών συνδετικών έχουν χρησιμοποιηθεί ως συνδετικά, αλλά ως επί το πλείστον σε ερευνητικό, πιλοτικό στάδιο, όπως ζάχαρη, δεξτρίνη, άμυλο και κόλλες.

#### **4.4.6 Η διαδικασία της συσφαίρωσης στη μεταλλουργία σιδήρου – χυτοσιδήρου**

Σε μία συγκυρία όπως η σημερινή συνεχούς συρρίκνωσης υψηλής περιεκτικότητας σιδηρομεταλλευμάτων, η χρήση από τη βιομηχανία παραγωγής σιδήρου – χυτοσιδήρου pellets αποτελεί μία πολύ καλή επιλογή, εξαιτίας των άριστων μηχανικών και μεταλλουργικών ιδιοτήτων τις οποίες αυτά παρουσιάζουν. Επιπρόσθετα, λόγω της υψηλής αντοχής τους και της καταλληλότητάς τους για αποθήκευση, μπορούν να μεταφερθούν σε μακρινές αποστάσεις, με διαδοχικές μεταφορτώσεις σε πλοία αν αυτό είναι απαραίτητο.

Τα βασικά πλεονεκτήματα των pellets συνοψίζονται ως ακολούθως:

- Ομοιόμορφη κοκκομετρία της τροφοδοσίας, συνήθως 9-16mm
- Καθαρότητα: έως 68% Fe<sup>tot</sup>, κυρίως υπό την μορφή Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Οικονομικό όφελος – πρακτικά απουσία απώλειας πύρωσης εξασφαλίζοντας υψηλό και ομοιόμορφο πορώδες της τάξεως του 25-30%, το οποίο επιτρέπει γρήγορες αντιδράσεις αναγωγής και υψηλή αναγωγιμότητα
- Υψηλή μηχανική αντοχή υπό συνθήκες έντονης θερμικής καταπόνησης και αναγωγικής ατμόσφαιρας
- Εύκολη διαχείριση κατά την μεταφορά – χαμηλά επίπεδα σταδιακής αποσάθρωσης υπό την επίδραση φαινομένων τα οποία ευνοούν την αποξεστικότητα

Τα στάδια τα οποία ακολουθούνται για την βιομηχανική παραγωγή των pellets είναι τα ακόλουθα:

- Προετοιμασία της πρώτης ύλης (κυρίως διεργασία λειοτρίβησης)
- Σχηματισμός νωπών σφαιριδίων (green pellets)
- Σκλήρυνση – ωρίμανση των pellets

Πριν το σχηματισμό νωπών σφαιριδίων προστίθεται νερό στο λεπτομερές υλικό (σιδηρομετάλλευμα ή άλλη σιδηρούχος πρώτη ύλη) προκειμένου να ρυθμιστεί η υγρασία της τροφοδοσίας στα επίπεδα συνήθως του 9% και ακολουθεί η προσθήκη συνδετικών μέσων (στη σιδηρομεταλλουργία είναι ευρέως διαδεδομένη η χρήση μπεντονίτη σε ποσοστά 0,5-1%) και συλλιπασμάτων όπου ενδείκνυται, όπως ολιβίνης, ασβεστόλιθος, δολομίτης. Το συνδετικό μέσο και η πιθανή παρουσία συλλιπασμάτων προσδίδουν στα σφαιρίδια τις απαιτούμενες φυσικές και μεταλλουργικές ιδιότητες για την περαιτέρω κατεργασία.

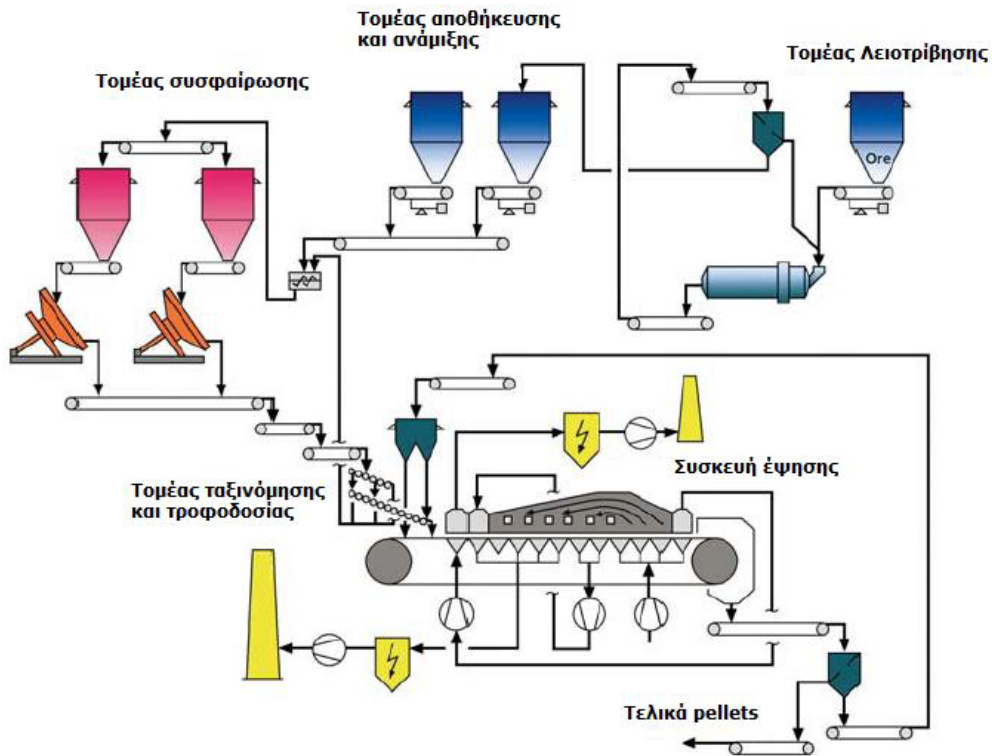


Εικόνα 4.3. Βιομηχανικοί δίσκοι συσφαίρωσης στη σιδηρομεταλλουργία

Δεδομένου ότι τα νωπά σφαιρίδια δεν εμφανίζουν την απαιτούμενη μηχανική αντοχή, υπόκεινται σε διεργασίες σκλήρυνσης – ωρίμανσης. Στην περίπτωση κατά την οποία γίνεται χρήση του τσιμέντου ως συνδετικό, απαιτείται απλά ωρίμανση για κάποια 24ωρα των σφαιριδίων χωρίς να προηγηθεί έψηση. Στην περίπτωση όμως κατά την οποία γίνεται χρήση μπεντονίτη ως συνδετικού υλικού, γίνεται έψηση των νωπών σφαιριδίων σε ειδικές κλιβάνους με ρυθμιζόμενο θερμοκρασιακό προφίλ, φτάνοντας σε θερμοκρασίες έως 1300 °C. Τονίζεται ότι στη διεργασία της έψησης υπόκεινται τα σφαιρίδια με μέγεθος συνήθως 9-16mm, προκειμένου να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις τροφοδοσίας των



καμίνων παραγωγής σιδήρου – χυτοσιδήρου (πχ. περιστροφικές κάμινοι, υψικάμινοι), κάτι το οποίο διασφαλίζεται με τη διεργασία της ταξινόμησης κατά μέγεθος (κοσκίνησης) των νωπών σφαιριδίων.



Σχήμα 4.5. Τυπικό διάγραμμα ροής βιομηχανικής μονάδας παραγωγής pellets

## **5 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ**

### **5.1 Βασικοί ορισμοί της θερμοδυναμικής (ενθαλπία – εντροπία –ελεύθερη ενθαλπία )**

Με τον όρο ενθαλπία, που προέρχεται από το ρήμα ενθάλλω = ζεσταίνω, κρύβω μέσα μου, περιθάλλω, χαρακτηρίζεται στη χημεία η ενέργεια που προσφέρεται κατά τη θέρμανση ουσιών και που εγκλωβίζεται στα μόριά τους ιδίως σε εκείνα των υδρατμών τους. Συνέπεια αυτού είναι ότι τα μόρια αυτά έχουν μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο από τα αρχικά μόρια. Έτσι στη γλώσσα της χημείας η ενθαλπία αποτελεί το θερμικό περιεχόμενο κάθε χημικού συστήματος η οποία και συμβολίζεται συνήθως με το γράμμα Η.

Η ενέργεια αυτή οφείλεται στις δυνάμεις των χημικών δεσμών που συγκρατούν τα άτομα μέσα στο μόριο, αλλά και στη κίνηση των ατόμων, των ηλεκτρονίων καθώς και του ίδιου του μορίου. Έτσι η χημική αυτή ενέργεια παραμένει εγκλωβισμένη μέσα στο μόριο που μπορεί να αποδοθεί άλλοτε εύκολα π.χ. με σπινθήρα στη βενζίνη, και άλλοτε δύσκολα π.χ. στα πυρηνικά καύσιμα.

Η εντροπία (S) είναι μία εκτατική μεταβλητή ενός θερμοδυναμικού συστήματος. Η έννοια της εντροπίας είναι μία από τις σημαντικότερες έννοιες στις φυσικές επιστήμες, λόγω της διατύπωσης του Δεύτερου θερμοδυναμικού αξιώματος, σύμφωνα με το οποίο σε μία μεταβολή ενός απομονωμένου συστήματος η εντροπία πάντοτε αυξάνεται. Πιο απλά η εντροπία θεωρείται ότι εκφράζει το μέτρο της αταξίας ενός συστήματος. Για παράδειγμα τα σωματίδια που συγκροτούν ένα αχλάδι ή ένα σιδερένιο κρίκο βρίσκονται σε μια διάταξη στο χώρο λίγο πολύ κανονική. Όταν όμως αρχίζει να σαπίζει το αχλάδι ή να σκουριάζει ο κρίκος η διάταξη αυτή των σωματιδίων βαθμιαία αρχίζει να αποδιοργανώνεται και έτσι η εντροπία του συστήματος έκαστου των αντικειμένων να αυξάνει.\

Η ελεύθερη ενθαλπία ή ενέργεια κατά Gibbs<sup>(1)</sup>: Ο θεωρητικός φυσικός Gibbs όρισε ένα νέο θερμοδυναμικό μέγεθος για το σκοπό αυτό το οποίο ονόμασε ελευθέρη ενέργεια

---

<sup>1</sup>Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903) Αμερικάνος Θεωρητικός Φυσικός και Χημικός. Ήταν ο πρώτος που πήρε διδακτορικό δίπλωμα από Αμερικάνικο Πανεπιστήμιο. Μετά από μικρή περίοδο σπουδών στη Γαλλία

(κατά Gibbs) και συμβολίζεται προς τιμήν του με  $G$  από το αρχικό του ονόματός του. Η ελεύθερα ενέργεια,  $G$ , ορίζεται:  $G = H - TS$  και είναι συνάρτηση κατάστασης, όπως οι άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις ( $U$ ,  $H$ ,  $S$ ). Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για μια αντίδραση που διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Η τελευταία εξίσωση οδηγεί σε ένα τελικό κριτήριο για αυθόρμητες αντιδράσεις, σύμφωνα με το οποίο, σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος μειώνεται. Δηλαδή, αν  $\Delta G < 0$  τότε η αντίδραση γίνεται αυθόρμητα αν  $\Delta G > 0$  τότε η αντίδραση δε γίνεται αυθόρμητα αν  $\Delta G = 0$  η αντίδραση βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Η διαφορά  $\Delta G$ , όπως και οι διαφορές  $\Delta H$  και η  $\Delta S$  εξαρτώνται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από την πορεία που ακολουθούμε (καταστατική ιδιότητα). Προφανώς η τιμή του  $\Delta G$  διαμορφώνεται με βάση τις τιμές των  $\Delta H$  και  $\Delta S$ .

Έτσι διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

- Αν  $\Delta H < 0$  και  $\Delta S > 0$  τότε ισχύει  $\Delta G < 0$  Συνεπώς σ' όλες αυτές τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτου θερμοκρασίας, το  $\Delta G < 0$ , δηλαδή η μεταβολή (π.χ. η αντίδραση) είναι αυθόρμητη.
- όταν  $\Delta H > 0$  και  $\Delta S < 0$  τότε ισχύει  $\Delta G > 0$  Συνεπώς σ' όλες αυτές τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτου θερμοκρασίας, το  $\Delta G > 0$ , δηλαδή η μεταβολή (π.χ. η αντίδραση) δεν γίνεται αυθόρμητα.
- όταν  $\Delta H$  και  $\Delta S$  έχουν το ίδιο πρόσημο, τότε η παράμετρος θερμοκρασία παίζει πρωταγωνιστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τιμής του  $\Delta G$ .

Υπάρχουν αντιδράσεις με  $\Delta G < 0$ , οι οποίες πρακτικά δεν πραγματοποιούνται, γιατί έχουν μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης. Μια τέτοια αντίδραση είναι η φωτοσύνθεση η οποία παρόλο που έχει  $\Delta G_0 < 0$ , δεν πραγματοποιείται στο σκοτάδι, καθώς χρειάζεται ηλιακή ενέργεια για να ενεργοποιηθούν τα αντιδρώντα

---

και Γερμανία επέστρεψε στη πατρίδα του, όπου έγινε καθηγητής της Θεωρητικής Φυσικής στο πανεπιστήμιο Yale, θέση που κράτησε μέχρι το θάνατό του. Θεωρείται από πολλούς ως ο σπουδαιότερος Αμερικανός επιστήμονας. Όμως ο ίδιος ήταν μετρίοφρων και συχνά έλεγε, ότι ήταν μόνο ένας φτωχός δάσκαλος. Δούλεψε μόνος του και εφάρμοσε τη θερμοδυναμική στις χημικές αντιδράσεις κατά τρόπο μοναδικό και επιτυχή. Η εργασία του αυτή, που έθεσε τα θεμέλια της Χημικής Θερμοδυναμικής, δεν είχε στην αρχή καθολική αναγνώριση, λόγω της δυσκολίας στην κατανόησή της. Ακόμη και ο Αϊνστάιν είχε πει για ένα βιβλίο του «ένα αριστούργημα πολύ δυσνόητο». Έζησε ήσυχη ζωή του, χωρίς να παντρευτεί ποτέ, απολαμβάνοντας το βαθύ θαυμασμό των λίγων μαθητών του και την ελάχιστη αναγνώριση από τη διεθνή κοινότητα. Είχε επίγνωση της σημασίας του έργου του και ήταν ικανοποιημένος από τη βεβαιότητα ότι το έργο του θα επιβραβευόταν από τις επόμενες γενιές.

μόρια. Πειραματικά έχει υπολογιστεί, ότι μεταβολή της θερμοκρασίας περίπου 100 βαθμών C, προκαλεί μεταβολή στη τιμή του  $\Delta H$  μικρότερη του 1% και στη τιμή  $\Delta S$  μεταξύ 2%-3%.

## **5.2 Γενικά θερμοδυναμικά στοιχεία αναγωγής οξειδίων**

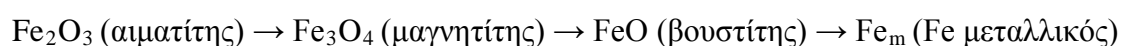
Τα συνήθη αναγωγικά μέσα των οξειδίων του σιδήρου που περιέχονται στα σιδηρομεταλλεύματα είναι ο άνθρακας και τα αναγωγικά αέρια ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  ή μίγματα αυτών). Η θερμοδυναμική της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου ασχολείται με την ισορροπία των οξειδίων και των αναγωγικών μέσων, ενώ επίσης μπορεί να προβλέψει αν μία αντίδραση είναι (θερμοδυναμικά) δυνατή ή όχι. Η πρόβλεψη αυτή πραγματοποιείται με τον υπολογισμό της ελεύθερης ενθαλπίας. Ως ενθαλπία  $G$  υπό σταθερή πίεση (στη μεταλλουργία του σιδήρου οι περισσότερες αντιδράσεις παραγματοποιούνται υπό σταθερή πίεση και ίση με την ατμοσφαιρική), ορίζεται το μέγεθος:  $G = H - TS$ , όπου  $H$  είναι η ενθαλπία και  $S$  η εντροπία του εξεταζόμενου κάθε φορά συστήματος.

Για τα περισσότερα θερμοδυναμικά μεγέθη, οι απόλυτες τιμές τους δεν μπορούν να μετρηθούν, αντίθετα οι μεταβολές τους είναι εκείνες που μπορούν να προσδιορισθούν και ενδιαφέρουν από πρακτικής άποψης. Επομένως, κατά την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου των σιδηρομεταλλευμάτων, το μέγεθος που ενδιαφέρει ιδιαίτερα από θερμοδυναμικής απόψεως είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , ή αντίστοιχα η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας ( $\Delta G^0$ ) αν η προαναφερθείσα εκφραστεί στους  $25^\circ\text{C}$  και για ένα mole. Η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας ( $\Delta G^0$ ) μιας χημικής αντίδρασης ορίζεται ως το αλγεβρικό άθροισμα των ελεύθερων ενθαλπιών των σωμάτων που συμμετέχουν και είναι αυτή που καθορίζει αν μία αντίδραση αναγωγής (αλλά και γενικότερα οποιαδήποτε χημική αντίδραση) είναι θερμοδυναμικά δυνατή. Δεδομένου λοιπόν ότι με βάση το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής σε μία αυθόρμητη χημική αντίδραση η εντροπία μιας αντίδρασης ( $\Delta S$ ) πάντα αυξάνει, ανεξαρτήτως του αν θα αυξηθεί ή μειωθεί ο όρος  $\Delta H$ , δηλαδή αν η αντίδραση είναι εξώθερμη ( $\Delta H < 0$ ) ή ενδόθερμη ( $\Delta H > 0$ ), η πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία  $\Delta G^0$  της αντίδρασης θα μειωθεί. Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το θερμοδυναμικό μέγεθος  $\Delta G^0$  αποτελεί ένα μέτρο της χημικής συγγένειας και αν  $\Delta G^0 < 0$  αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση αναγωγής είναι θερμοδυναμικά δυνατή, αν  $\Delta G^0 > 0$  τότε

αντίστοιχα είναι θερμοδυναμικά αδύνατη, ενώ τέλος αν  $\Delta G^0 = 0$ , τότε έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων.

### 5.3 Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου με CO

Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η θερμοκρασία είναι υψηλότερη των  $570^\circ\text{C}$ , η αναγωγή του αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), δηλαδή του ορυκτού των σιδηρομεταλλευμάτων όπου ο σίδηρος στο οξείδιο βρίσκεται στην υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (+3), λαμβάνει χώρα κατά την επίδραση με το αέριο CO σε τρία διαδοχικά στάδια:



Οι τρεις αντιδράσεις αναγωγής παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω:



Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των  $570^\circ\text{C}$ , οι αντιδράσεις (5.2) και (5.3) αντικαθίστανται από την απευθείας αντίδραση αναγωγής του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο που ακολουθεί:



Όλες οι αναγωγικές αντιδράσεις εκτός από την (5.1) είναι αμφίδρομες και μπορούν να κινούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις, ανάλογα με τις συνθήκες που κάθε φορά επικρατούν. Η ολική πίεση σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις θεωρείται σταθερή και ίση με  $P_{\text{ολ}} = 1 \text{ atm}$ . Η επίδραση της θερμοκρασίας στην αποκατάσταση της ισορροπίας για τις αναγωγικές αντιδράσεις των οξειδίων του σιδήρου είναι προφανής, λαμβάνοντας υπόψη τη θερμοδυναμική σχέση:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) \quad (5.5)$$

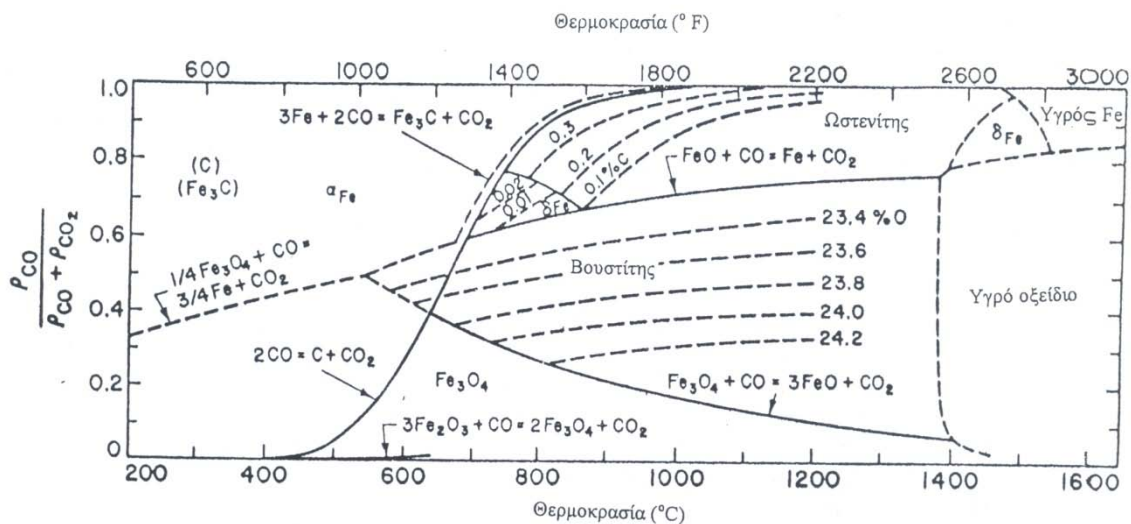
Δεδομένου ότι η εξίσωση (5.5) ισχύει για κάθε μία από τις αντιδράσεις (5.1) - (5.4), υπολογίζεται για κάθε θερμοκρασία η σύσταση των αερίων στην κατάσταση ισορροπίας.

Κατ' αυτό τον τρόπο προκύπτουν οι καμπύλες ισορροπίας των οξειδίων του σιδήρου με το αέριο μίγμα CO - CO<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.1 που ακολουθεί. Όπως διαπιστώνεται, η θέση των καμπυλών σε σχέση με τον άξονα των θερμοκρασιών εξαρτάται από το πρόσημο και την τιμή της ΔH<sup>ο</sup> της αντίδρασης (με βάση την εξίσωση Van't Hoff):

$$\frac{d \ln \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)}{dT} = \frac{\Delta H^o}{R \cdot T^2} \Rightarrow d \ln \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) = - \left( \frac{\Delta H^o}{R} \right) \cdot d \left( \frac{1}{T} \right)$$

Δηλαδή, θετική τιμή της ΔH<sup>ο</sup> αντιστοιχεί σε αύξηση του λόγου P<sub>CO2</sub>/P<sub>CO</sub> αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Αυτό είναι σε συνέπεια με την αρχή Le Chatelier, σύμφωνα με την οποία η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση, δηλαδή απαιτούνται ηπιότερες αναγωγικές συνθήκες για την αποκατάσταση της ισορροπίας. Το αντίθετο ακριβώς συμβαίνει όταν η τιμή της ΔH<sup>ο</sup> είναι αρνητική.

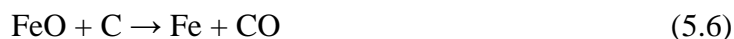
Κάθε καμπύλη του διαγράμματος στο Σχήμα 5.1 αντιστοιχεί σε μια αντίδραση αναγωγής που εξαρτάται από τη σύσταση της αερίου φάσης και την μεταβολή της θερμοκρασίας. Κάθε μία από τις περιοχές που σχηματίζονται μεταξύ των καμπυλών δηλώνει την περιοχή σταθερότητας των προϊόντων αναγωγής του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, δηλαδή μαγνητίτη, βουστίτη και μεταλλικού σιδήρου αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1. Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου

#### **5.4 Η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου στο σύστημα Fe-C-O (παρουσία στερεού άνθρακα)**

Η αντίδραση άμεσης αναγωγής ενός οξειδίου του σιδήρου, π.χ. του FeO από τον στερεό άνθρακα είναι η ακόλουθη:



Μία αντίδραση όμως μεταξύ στερεών συστατικών (οξειδίου - άνθρακα) περιορίζεται στη μεταξύ τους ατελή επαφή. Η μόνη επαφή γίνεται σε μερικά σημεία όπου τα τεμάχια του οξειδίου και του άνθρακα εγγίζονται το ένα το άλλο, κάνοντας έτσι δυνατή την άμεση επικοινωνία τους. Αλλά υπάρχουν πολλά κινητικής φύσεως εμπόδια που καθιστούν την καλή επαφή μεταξύ των τεμαχίων από δύσκολη έως αδύνατη, όπως είναι ο σχηματισμός στρώματος (film) που περιβάλλει το προϊόν της αντίδρασης και η διάχυση του άνθρακα στα στερεά αντιδρώντα, λόγω του μικρού συντελεστή διάχυσης του άνθρακα ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Γι' αυτό το λόγο γίνεται δεκτό ότι η αντίδραση της άμεσης αναγωγής π.χ. του βουσίτη είναι το τελικό αποτέλεσμα της αντίδρασης έμμεσης αναγωγής (5.7) και της αντίδρασης Boudouard (5.8), ή αλλιώς αντίδρασης αεριοποίησης του άνθρακα.



Σύμφωνα δηλαδή με τον παραπάνω μηχανισμό των αντιδράσεων, το αέριο που καταναλίσκεται στην αντίδραση (5.7) αναπληρώνεται από την αντίδραση (5.8). Η σχέση  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$  στην τελική κατάσταση ελέγχεται από την αντίδραση Boudouard, εξαρτώμενη από τις συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα. Οι αναγωγές των οξειδίων του σιδήρου λοιπόν παρουσία στερεού αναγωγικού άνθρακα μπορούν να παρασταθούν ως εξής:

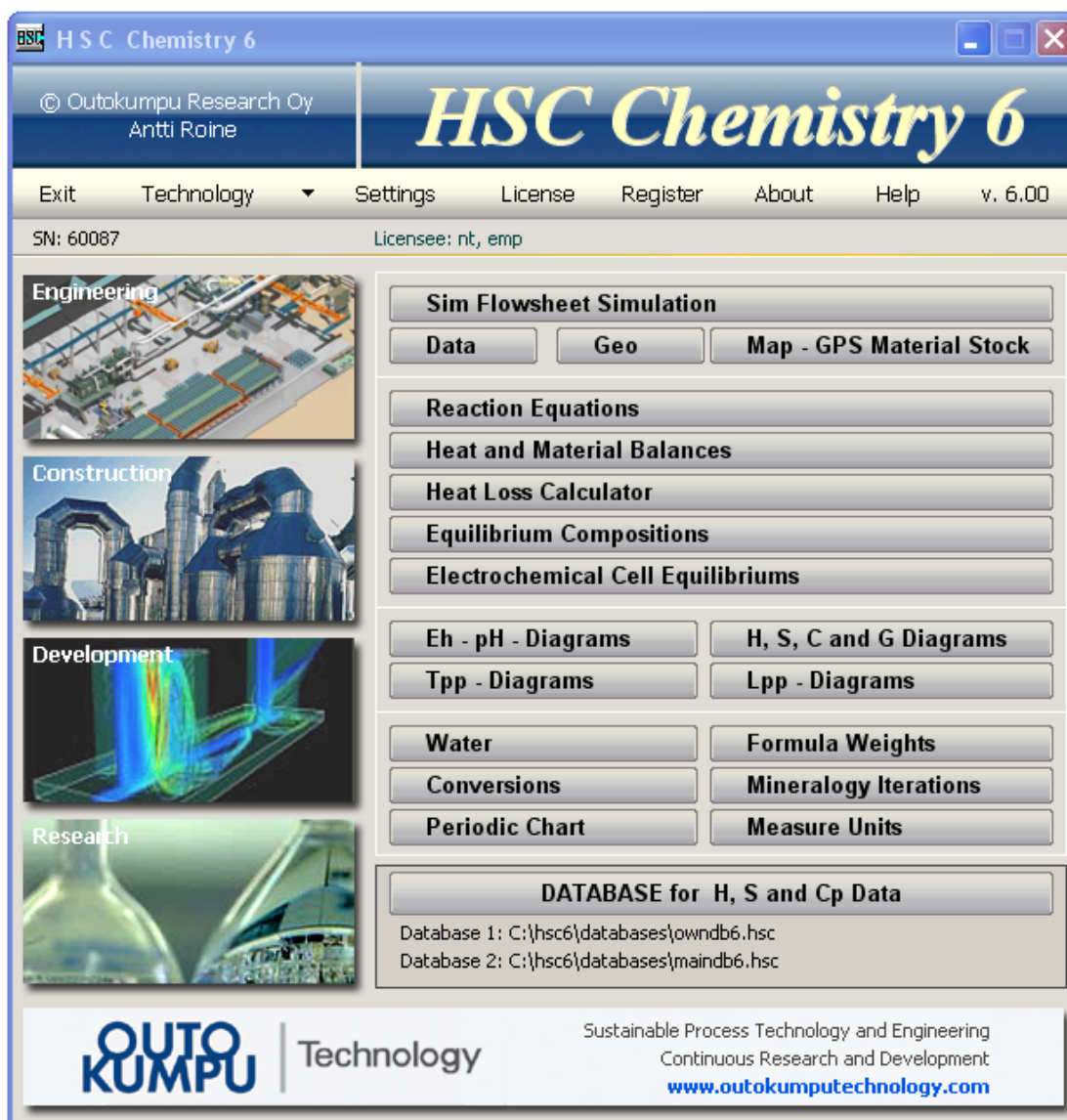


Από τη μελέτη των καμπυλών που δίδονται στο Σχήμα 5.1, προκύπτει ότι για θερμοκρασίες υψηλότερες των 400 °C το CO<sub>2</sub> αντιδρά με τον C και σχηματίζεται CO, λαμβάνει χώρα δηλαδή η αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα. Εν συνεχεία, οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου και η αντίδραση Boudouard μπορούν να διεξάγονται συγχρόνως αν ξεκινούν από μία ορισμένη για κάθε οξείδιο χαρακτηριστική θερμοκρασία: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 650 °C περίπου, FeO 700 °C περίπου.

### **5.5 Το πρόγραμμα HSC CHEMISTRY**

Αντικείμενο του HSC Chemistry (έκτη έκδοση) είναι να εκτελεί συμβατικούς θερμοδυναμικούς υπολογισμούς γρήγορα και εύκολα χρησιμοποιώντας απλούς και μικρών σχετικά προδιαγραφών προσωπικούς υπολογιστές. Για αυτό το λόγο έχει πολλές εφαρμογές στην εκπαίδευση, βιομηχανία και έρευνα. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι, όταν για παράδειγμα αναπτύσσονται νέες διεργασίες ή βελτιώνονται ήδη υπάρχουσες. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως αποτελείται από 19 διαφορετικά υποσυστήματα (modules) τα οποία ενεργοποιούνται από το κεντρικό μενού του HSC που εμφανίζεται στην Εικόνα 5.1.





Εικόνα 5.1. Κεντρική οθόνη επιλογών του HSC

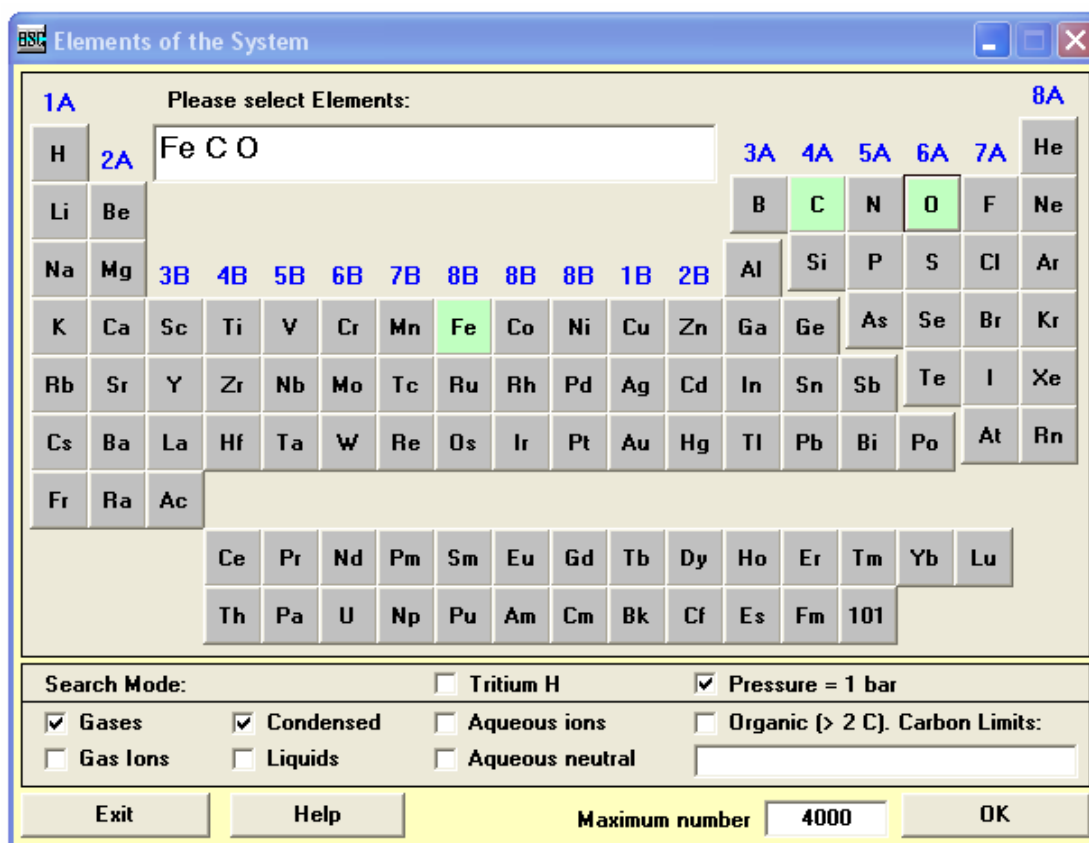
Το υποσύστημα προσδιορισμού της σύστασης ισορροπίας (Equilibrium compositions) χρησιμοποιήθηκε κυρίως στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας και για το λόγο αυτό περιγράφονται στη συνέχεια μόνο τα βασικά στοιχεία των οθονών υπολογισμού αυτού του υποσυστήματος.

Μετά την επιλογή «Προσδιορισμός της σύστασης ισορροπίας» (Equilibrium compositions) εμφανίζεται η οθόνη βασικών επιλογών του υποσυστήματος αυτού (Εικόνα 5.2) η οποία βοηθάει τον χρήστη να διαμορφώσει βήμα προς βήμα το προς εξέταση χημικό σύστημα ή να εκτελέσει συμπληρωματικές ενέργειες για αυτό.

Οι πρώτες επιλογές (Create) βοηθούν τον χρήστη για την δημιουργία ενός χημικού συστήματος με βάση είτε τα χημικά στοιχεία (Εικόνα 5.3) ή ενώσεις.

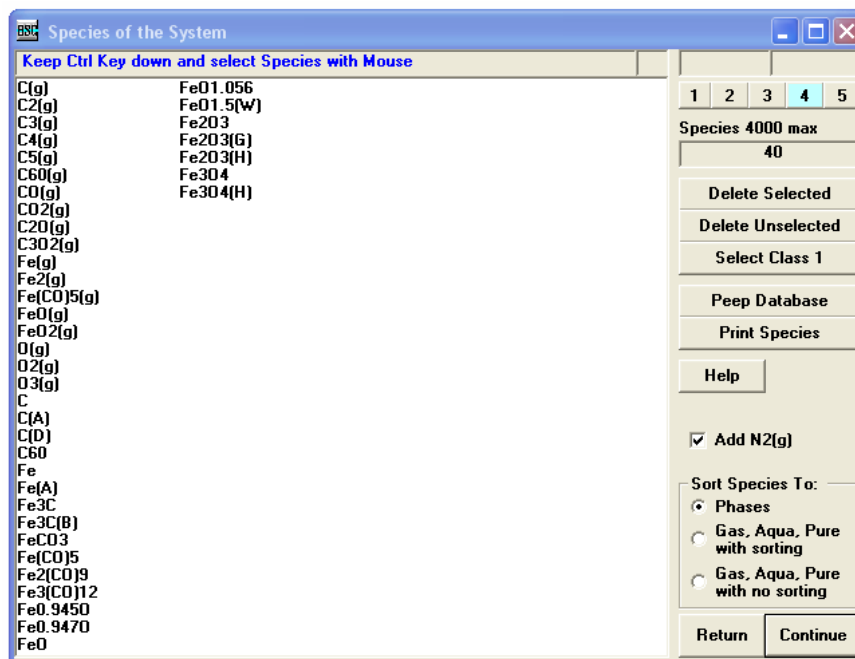


Εικόνα 5.2. Κεντρική οθόνη υποσυστήματος προσδιορισμού της σύστασης ισορροπίας



Εικόνα 5.3. Δημιουργία του χημικού συστήματος με επιλογή των χημικών στοιχείων

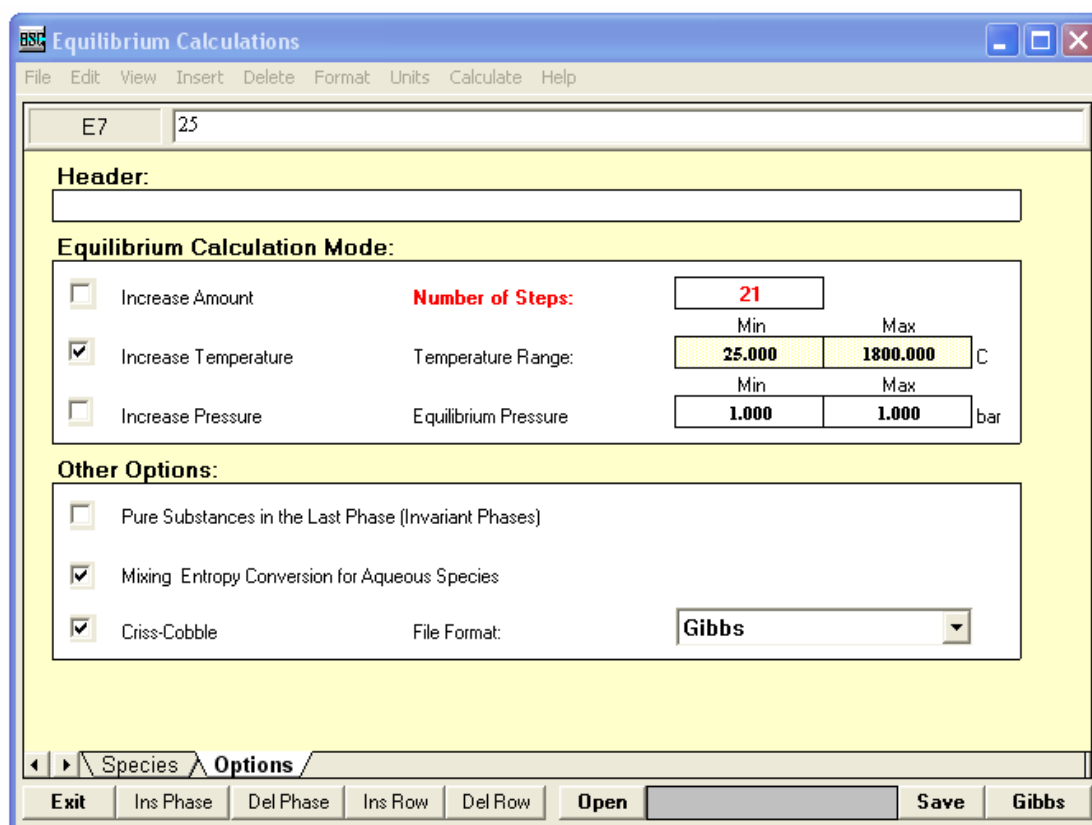
Μετά την επιλογή των χημικών στοιχείων (Εικόνα 5.4) και των ενώσεων που μπορεί να παραχθούν από το συνδυασμό τους εμφανίζεται η οθόνη με όλες τις ενώσεις ταξινομημένες κατά είδος (αέρια, υγρά, στερεά) όπου εισάγονται οι ποσότητες των ενώσεων κατά την είσοδο τους στο σύστημα (Εικόνα 5.5).



Εικόνα 5.4. Δυνατότητα επιλογής στοιχείων ή ενώσεων που προκύπτουν από το συνδυασμό Fe-C-O

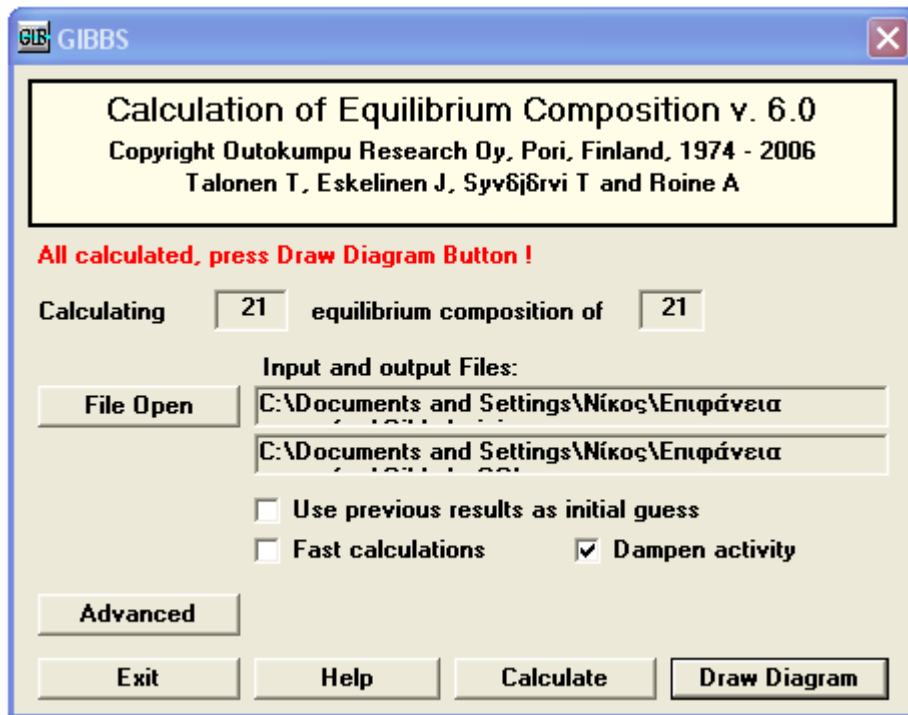
	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.	Ac Pa
1	<b>GASES</b>		0.100					
2	N2(g)	25.000	0.100				1.000	
3	C(g)	25.000					1.000	
4	C2(g)	25.000					1.000	
5	C3(g)	25.000					1.000	
6	C4(g)	25.000					1.000	
7	C5(g)	25.000					1.000	
8	C60(g)	25.000					1.000	
9	CO(g)	25.000					1.000	
10	CO2(g)	25.000					1.000	
11	C2O(g)	25.000					1.000	
12	C3O2(g)	25.000					1.000	
13	Fe(g)	25.000					1.000	
14	Fe2(g)	25.000					1.000	
15	Fe(CO)5(g)	25.000					1.000	
16	FeO(g)	25.000					1.000	
17	FeO2(g)	25.000					1.000	
18	O(g)	25.000					1.000	
19	O2(g)	25.000					1.000	

Εικόνα 5.5. Εισαγωγή ποσοτήτων και συνθηκών (θερμοκρασίας) συστήματος



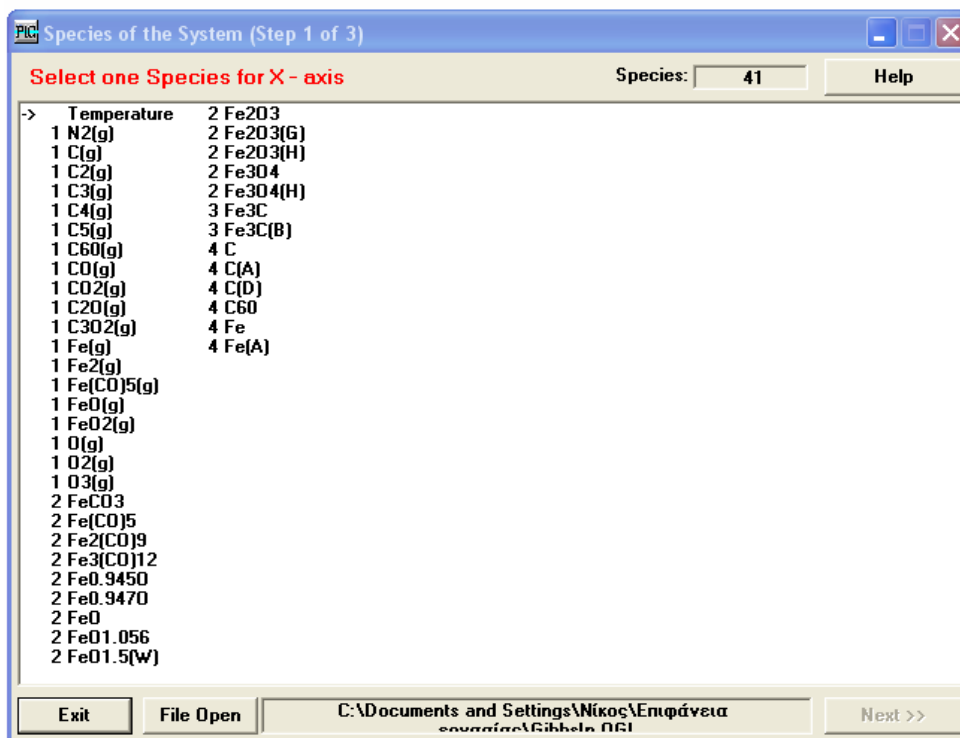
Εικόνα 5.6. Εισαγωγή επιλογών υπολογισμού συστήματος όπως ρύθμιση της θερμοκρασίας

Ακολουθεί ο υπολογισμός των συστατικών του συστήματος κατά την ισορροπία (Εικόνα 5.7)

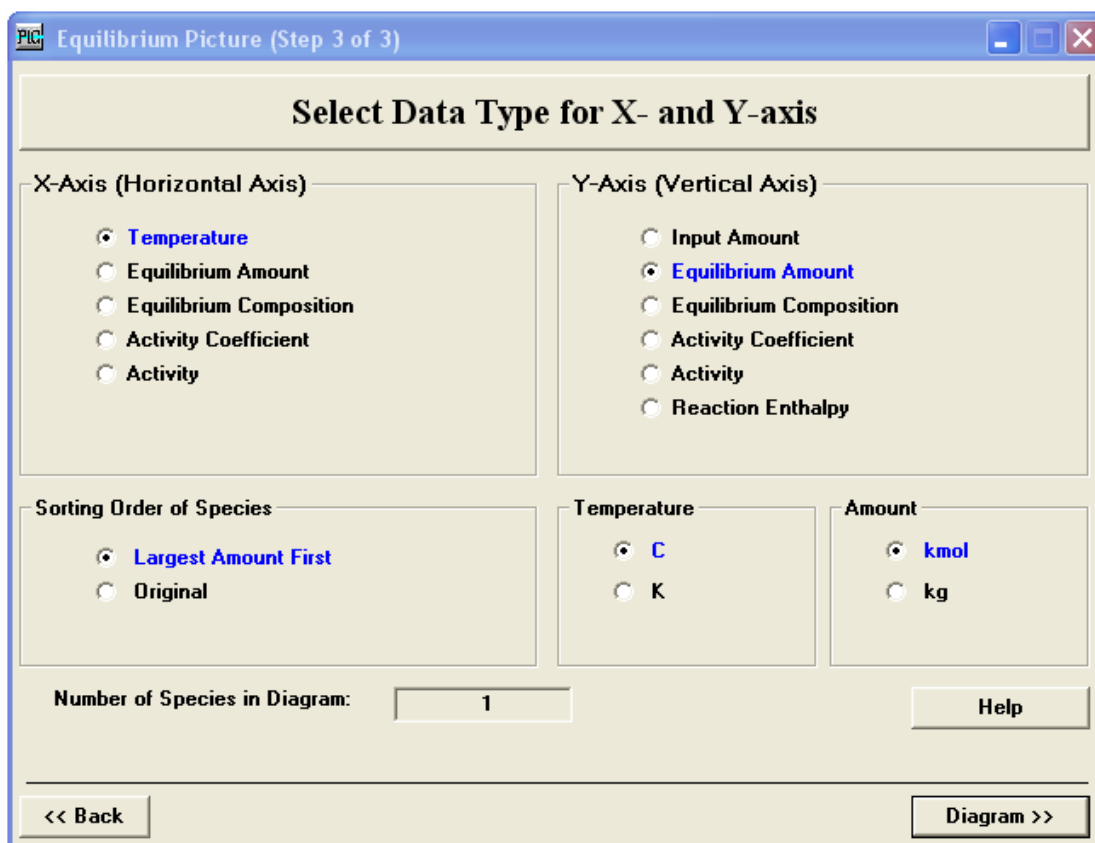


Εικόνα 5.7. Υπολογισμός του συστήματος κατά την ισορροπία

και η παραγωγή και εκτύπωση διαγραμμάτων (Εικόνα 5.8 και 5.9).

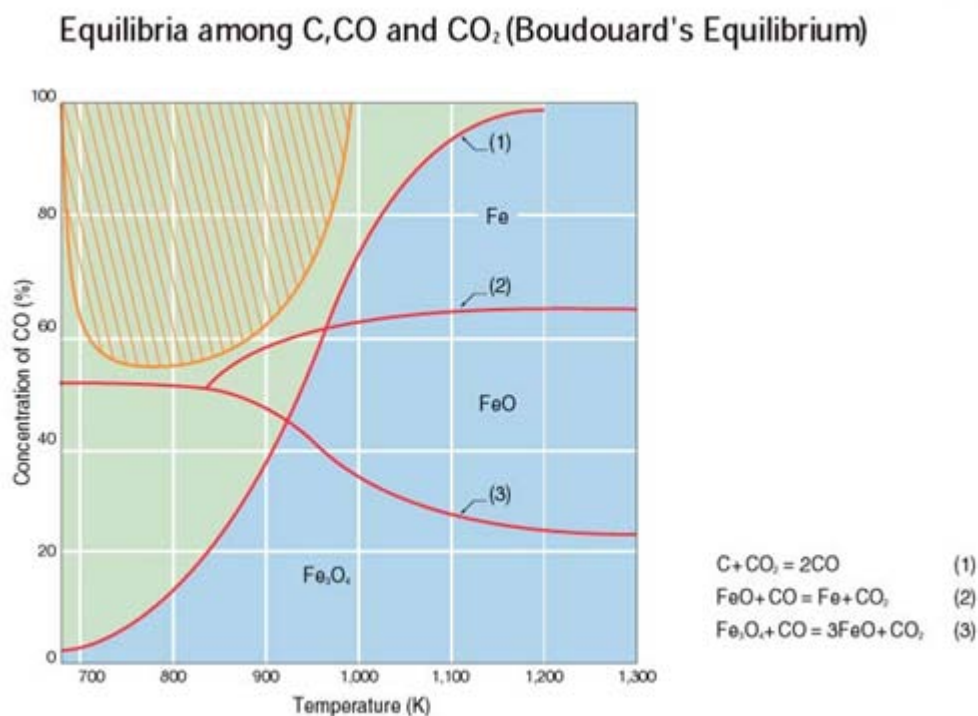


Εικόνα 5.8. Επιλογές για την εκτύπωση διαγραμμάτων



Εικόνα 5.9. Επιλογές εμφάνισης διαγραμμάτων

### 5.5.1 Εισαγωγή των δεδομένων



Εικόνα 5.10. Καμπύλες ισορροπίας αερίων με τη θερμοκρασία για το σύστημα Fe-C-O.

Στην Εικόνα 5.10 (προηγούμενη σελίδα) εμφανίζεται το γνωστό διάγραμμα ισορροπίας για το σύστημα Fe-C-O. Οι θερμοκρασίες που θα γίνουν τα πειράματα στο καμίνι της αναγωγική φρύξης είναι 700°C, 800°C και τέλος 1000°C. Αυτό είναι πασιφανές, διότι σε αυτές τις θερμοκρασίες και με αναλογία του CO προς το συνολικό μείγμα CO και CO<sub>2</sub> να είναι πάνω από 0,6 ή 60% παρατηρείται ότι δοθέντος αρκετού χρόνου για την ολοκλήρωση των χημικών αντιδράσεων θα προκύψει μεταλλικός σίδηρος.

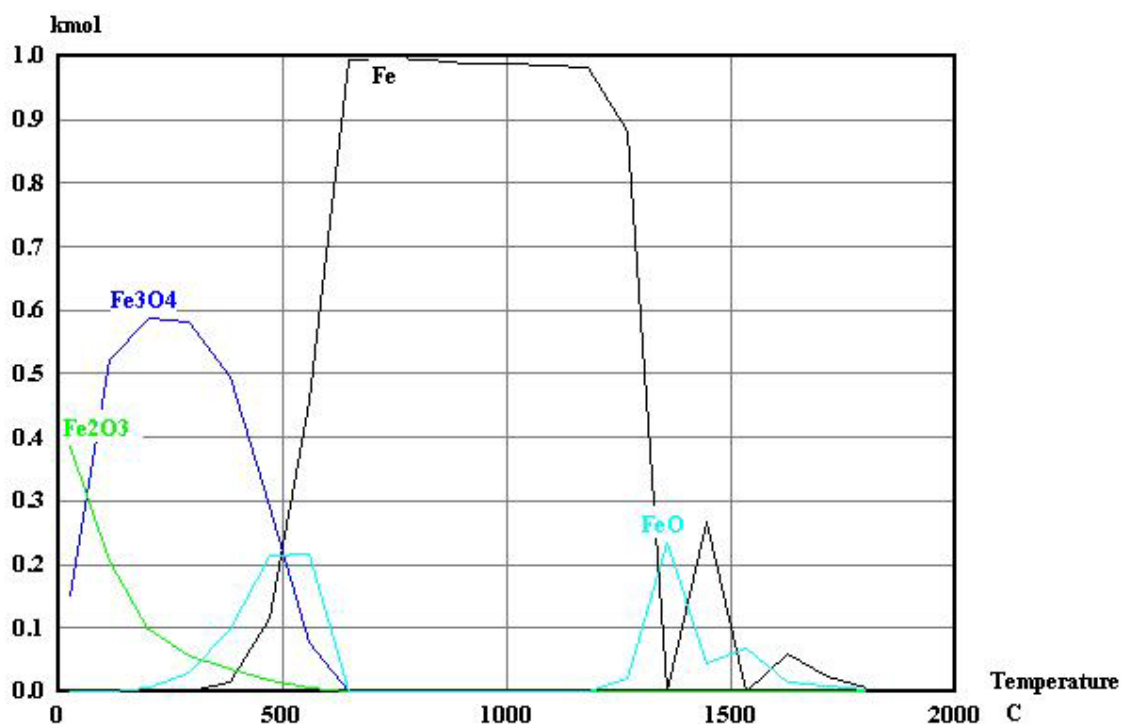
Στο πρόγραμμα HSC εισάγονται διάφορα επίπεδα δεδομένων:

kmole CO	kmole Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kmole N <sub>2</sub>
30	1	0.100

Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών σε κατάσταση ισορροπίας (Εικόνα 5.11) προκύπτει ότι στο θερμοκρασιακό εύρος από 700°C μέχρι και τους 1000°C ο μεταλλικός



σίδηρος θα επικρατήσει όλων των άλλων, όπως του μαγνητίτη, του βουσίτη και του αιματίτη.



Εικόνα 5.11. Ισορροπία φάσεων σιδήρου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (πρόγραμμα HSC,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  30 kmoles, CO 1 kmoles)

## 5.6 Η κινητική της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου

Η χημική κινητική γενικότερα ασχολείται με τη μελέτη της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων με όλους τους παράγοντες που την επηρεάζουν και ερμηνεύει την ταχύτητα από άποψη μηχανισμού. Ένα κινητικό σύστημα είναι ένα σύστημα σε μονοκατεύθυντη κίνηση προς μία κατάσταση χημικής ισορροπίας. Η χημική σύσταση του συστήματος μεταβάλλεται συνεχώς με το χρόνο. Μία βασική επομένως διαφορά με τη θερμοδυναμική είναι ότι η τελευταία ενδιαφέρεται μόνο για την αρχική και τελική κατάσταση ενός συστήματος, δηλαδή μελετά τις καταστάσεις ισορροπίας χωρίς να εξετάζει το μηχανισμό με τον οποίο το σύστημα μετατρέπεται από τη μία κατάσταση στην άλλη, ούτε το χρόνο που απαιτείται. Πρόκειται για παράγοντες που αποτελούν κατεξοχήν αντικείμενο της χημικής κινητικής. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι μία αντίδραση μπορεί να είναι θερμοδυναμικά δυνατή υπό δεδομένες συνθήκες αλλά παρ' όλα αυτά να μην πραγματοποιείται εξαιτίας κινητικών δυσκολιών. Ειδικότερα στη σιδηρομεταλλουργία, η

κινητική ασχολείται κυρίως με την ταχύτητα μετατροπής των οξειδίων του σιδήρου σε κατώτερης οξειδωτικής βαθμίδας οξείδια ή μεταλλικό σίδηρο, ενώ επίσης παρουσιάζει μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον διότι καθορίζει την ταχύτητα παραγωγής μιας μεθόδου και ως εκ τούτου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την οικονομικότητα και ανταγωνιστικότητά της.

Βασικός σκοπός της κινητικής μελέτης που αφορά μία μεταλλουργική διεργασία, όπως είναι η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου των σιδηρομεταλλευμάτων από διάφορα αναγωγικά μέσα, αποτελεί η εξαγωγή εμπειρικών σχέσεων που συνδέουν την ταχύτητα της αντίδρασης με τις μακροσκοπικές μεταβλητές του συστήματος που την επηρεάζουν (συγκέντρωση, θερμοκρασία, πίεση). Η εξίσωση ταχύτητας που προκύπτει εργαστηριακά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του μηχανισμού της αντίδρασης, της διαδοχής δηλαδή των στοιχειωδών βημάτων που περιγράφουν τη μετατροπή των αρχικών αντιδρώντων στα τελικά προϊόντα και στην αποκάλυψη του βραδύτερου σταδίου, με στόχο την χρονική αριστοποίησή του.

Οι αντιδράσεις αναγωγής κατά τη διεργασία της αναγωγικής φρύξης εντάσσονται κυρίως στην κατηγορία των ετερογενών μη καταλυτικών αντιδράσεων στερεού - ρευστού. Κοινό χαρακτηριστικό αυτού του τύπου αντιδράσεων, είναι η ύπαρξη διεπιφάνειας επί της οποίας ως επί το πλείστον λαμβάνει χώρα η αντίδραση καθώς και το γεγονός ότι το στερεό αντιδρόν καταναλώνεται συμμετέχοντας στην αντίδραση, δηλαδή η τελευταία δε γίνεται εντός μιας στερεάς πορώδους ουσίας (καταλύτης) η οποία επηρεάζει την ταχύτητα ή την κατεύθυνση της αντίδρασης χωρίς να συμμετέχει σε αυτήν, όπως συμβαίνει στις αντίστοιχες καταλυτικές αντιδράσεις. Η ιδιαιτερότητα αυτή των ετερογενών συστημάτων προκαλεί δύο είδη επιδράσεων στο καθαρά χημικό φαινόμενο της αντίδρασης: αφενός επιδράσεις φυσικών διεργασιών μεταφοράς και αφετέρου επιδράσεις των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας της αντίδρασης. Μάλιστα η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς στη χημική αντίδραση είναι ακόμη εντονότερη όταν το ετερογενές σύστημα περιλαμβάνει πορώδες στερεό, καθώς η ύπαρξη πορώδους δομής συνεπάγεται εσωτερικές επιφάνειες αντίδρασης, με συνέπεια την εμφάνιση διεργασιών μεταφοράς στο εσωτερικό του στερεού, συγχρόνως ή διαδοχικά με τη χημική αντίδραση. Εκτός από τις επιδράσεις των φαινομένων μεταφοράς, για τα συστήματα στερεού - ρευστού η πραγματοποίηση της αντίδρασης στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων εισάγει την εξάρτηση του φαινομένου από τις ιδιότητες της επιφάνειας αυτής και κυρίως τη

γεωμετρία της. Γενικότερα λοιπόν γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω ότι πρόκειται για ιδιαίτερα πολύπλοκα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τις ετερογενείς αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου των σιδηρομεταλλευμάτων, τα οποία έχουν άμεση επίπτωση στη διαμόρφωση της έκφρασης της ταχύτητας της χημικής διεργασίας σε τέτοια συστήματα.

Η εξέταση της κινητικής διεργασιών αναγωγικής φρύξης σιδηρομεταλλευμάτων συνίσταται κυρίως στη μελέτη της συμπεριφοράς ενός μόνο τεμαχίου περιβαλλόμενου από ρευστό που αποτελεί την πιο μικρή αντιπροσωπευτική μονάδα ενός τέτοιου συστήματος. Τα αποτελέσματα της μελέτης μιας τέτοιας μονάδας μπορούν να γενικευτούν σε πολύπλοκα συστήματα πολλών τεμαχιδίων. Για την πληρέστερη κατανόηση των συσχετίσεων των φυσικών και χημικών φαινομένων που συμβαίνουν σε αυτού του είδους τις διεργασίες, η όλη διαδικασία αλληλεπίδρασης του ενός τεμαχίου με το περιβάλλον ρευστό αναλύεται σε απλά στοιχειώδη βήματα, κοινά για όλες τις περιπτώσεις, θεωρώντας τη συμπεριφορά ενός μόνο τεμαχιδίου περιβαλλόμενου από ρευστό.

### ***5.6.1 Παράγοντες που καθορίζουν την ταχύτητα της αναγωγής - Στάδια αλληλεπίδρασης στερεού - ρευστού που μπορεί να αποτελούν το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας***

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αντίδρασης εκδηλώνεται στη σταθερά ταχύτητας  $k$ . Η εξάρτηση του  $k$  από τη θερμοκρασία ακολουθεί το νόμο του Arrhenius:

$$k = A_0 \cdot e^{\frac{E}{R \cdot T}} \quad (5.12)$$

όπου  $A_0$  ο παράγοντας συχνότητας,  $R$  η σταθερά των αερίων,  $T$  η θερμοκρασία σε Kelvin και  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης.

Η φυσική σημασία της ενέργειας ενεργοποίησης είναι η ενέργεια που πρέπει να αποκτήσει ένα μόριο στην αρχή της διεργασίας πριν λάβει μέρος σε αυτή. Η έννοιά της γίνεται περισσότερο κατανοητή με τη θεωρία της ενεργοποιημένης ή μεταβατικής κατάστασης, σύμφωνα με την οποία η ενέργεια ενεργοποίησης αντιπροσωπεύει με αρκετή ακρίβεια την απαιτούμενη ενέργεια ώστε τα προς αντίδραση μόρια να φθάσουν στην ενεργοποιημένη - μεταβατική - κατάσταση προκειμένου να αντιδράσουν. Η φυσική τώρα σημασία της σταθεράς  $A_0$ , που ονομάζεται και παράγοντας συχνότητας, δίνεται από

τη θεωρία των μοριακών συγκρούσεων και παριστάνει τη συχνότητα των μοριακών συγκρούσεων των αντιδρώντων μορίων.

Είναι προφανές λοιπόν ότι για τις περισσότερες μεταλλουργικές διεργασίες η σταθερά ταχύτητας των αντιδράσεων παρουσιάζει εκθετική αύξηση σε σχέση με τη θερμοκρασία. Ειδικότερα για μία διεργασία όπως η αναγωγική φρύξη των σιδηρομεταλλευμάτων, όπου τα οξειδία σιδήρου και νικελίου ανάγονται στη στερεά κατάσταση και η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης ή μαλάκυνσης των μεταλλευμάτων, οι ταχύτητες των αντιδράσεων είναι πολύ χαμηλότερες από ότι σε διεργασίες όπως η αναγωγική τήξη, επομένως η ταχύτητα παραγωγής της μεθόδου αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την οικονομικότητά της. Βέβαια για να υπολογιστεί η ταχύτητα αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου θα πρέπει να είναι γνωστός ο μηχανισμός με τον οποίο τα οξειδία του σιδήρου μεταπίπτουν στην τελική του κατάσταση. Ο μηχανισμός αυτός είναι σύνθετος διότι το οξείδιο πρέπει να περάσει μέσα από μία σειρά διαδοχικών σταδίων. Το βραδύτερο στάδιο καθορίζει την συνολική ταχύτητα της αναγωγής και αναφέρεται ως το κρίσιμο στάδιο ή κρίσιμη διαδρομή. Τα στοιχειώδη αυτά στάδια που εξετάζονται στις διεργασίες αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου των σιδηρομεταλλευμάτων είναι τα ακόλουθα:

- Μεταφορά των αντιδρώντων συστατικών του αναγωγικού αερίου (CO) και των πιθανών αερίων προϊόντων μεταξύ ενός ακίνητου στρώματος αερίου το οποίο περιβάλλει τον κόκκο του στερεού (εξωτερική μεταφορά μάζας).
- Διάχυση του αντιδρώντος αερίου και των τυχόν αερίων προϊόντων δια μέσου των πόρων του αντιδρώντος στερεού ή ενός στρώματος (film) στερεού προϊόντος που σχηματίζεται (εσωτερική μεταφορά μάζας).
- Χημική αντίδραση μεταξύ του αναγωγικού αερίου και της στερεής φάσης στις ενεργές θέσεις της τελευταίας.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, η όλη διαδικασία αντίδρασης μεταξύ στερεού - αερίου αναγωγικού μέσου κατά τη διεργασία της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου των σιδηρομεταλλευμάτων, περιλαμβάνει χημικές και φυσικές διεργασίες. Ειδικότερα τα δύο τελευταία στάδια (εξωτερική μεταφορά μάζας και χημική αντίδραση), μπορούν να λαμβάνουν χώρα είτε εν σειρά είτε συγχρόνως. Η πρώτη περίπτωση συμβαίνει όταν το αντιδρόν στερεό είναι συμπαγές και περιβάλλεται από στερεό πορώδες προϊόν που

παραμένει επ' αυτού. Το αντιδρόν ρευστό τότε διαχέεται μέσω της δομής του στερεού προϊόντος για να συναντήσει την επιφάνεια αντίδρασης του στερεού αντιδρώντος όπου και θα αντιδράσει επ' αυτής. Όταν το υλικό αρχικά είναι πορώδες με μικρή διάμετρο πόρων, συμβαίνει η δεύτερη περίπτωση, οπότε τα βήματα της διάχυσης και της χημικής αντίδρασης πραγματοποιούνται παράλληλα. Εάν κάποιο από τα βήματα αυτά είναι το βραδύτερο, δηλαδή παρουσιάζει όπως λέγεται τη μεγαλύτερη αντίσταση στην εξέλιξη της διεργασίας, τότε επιβάλλει την ταχύτητά του στο όλο φαινόμενο.

### ***5.6.2 Βασικές κινητικές εξισώσεις και μοντέλα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την κινητική ανάλυση της διεργασίας αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου σε σιδηρομεταλλεύματα***

Βασικό εργαλείο για την κινητική ανάλυση μιας μεταλλουργικής διεργασίας, όπως είναι η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου ή του νικελίου των σιδηρομεταλλευμάτων, είναι η δημιουργία μέσω πειραματικών δεδομένων των διαγραμμάτων βαθμού μετατροπής αντίδρασης (βαθμού αναγωγής) - χρόνου. Με προσαρμογή ακολούθως των πειραματικών αυτών τιμών σε θεωρητικές συναρτήσεις που αντιπροσωπεύουν κάποιο συγκεκριμένο μοντέλο (διάχυση, χημική αντίδραση, πυρηνοποίηση), γίνεται προσπάθεια να εντοπιστεί (ή καλύτερα να προσεγγιστεί) το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας που αποτελεί και τον ελέγχοντα μηχανισμό. Τα μαθηματικά μοντέλα στα οποία προσαρμόζονται τα πειραματικά δεδομένα εκφράζονται συνήθως υπό τη μορφή εξισώσεων του τύπου  $f(a) = kt$ , όπου  $a$  ο βαθμός αναγωγής,  $t$  ο χρόνος και  $k$  η σταθερά της αντίδρασης. Οι κλασσικές μέθοδοι που ακολουθούνται στην επεξεργασία των κινητικών δεδομένων είναι οι εξής:

- Εισαγωγή των πειραματικών τιμών βαθμού μετατροπής - χρόνου αντίδρασης στις κινητικές εξισώσεις που έχουν προταθεί για τις αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση και εξέταση της γραμμικότητας της  $f(a)$  ως προς το χρόνο της αντίδρασης.
- Γραφική παράσταση του βαθμού μετατροπής αντίδρασης ως προς τον ανηγμένο χρόνο ( $t/t_{0,5}$ ), όπου  $t_{0,5}$  ο απαιτούμενος χρόνος για να επιτευχθεί βαθμός αναγωγής 50%, και σύγκριση της μορφής της με διαθέσιμα στη βιβλιογραφία ανάλογα γραφήματα, που αντιπροσωπεύουν συγκεκριμένο κινητικό νόμο.
- Γραφική παράσταση της ταχύτητας  $da / dt$  συναρτήσει του  $a$  και σύγκριση με πρότυπες καμπύλες.

Μία διαφορετική και ευρεία εφαρμοζόμενη μέθοδος προσέγγισης του κινητικού μοντέλου της αντίδρασης είναι η εισαγωγή των πειραματικών τιμών του βαθμού μετατροπής - χρόνου αντίδρασης στην εξίσωση:  $\ln[1 - (1-a)^n] = nkt + \ln\beta$ , όπου  $a$  ο βαθμός αναγωγής,  $\beta$  σταθερά που εξαρτάται από το ρυθμό πυρηνοποίησης και  $n$  σταθερά που εξαρτάται από το μηχανισμό και τη γεωμετρία του συστήματος των αντιδρώντων

Το πιο διαδεδομένο μοντέλο που έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία των κινητικών δεδομένων που αφορούν την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου σε σιδηρομεταλλεύματα (μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται και τα ελληνικά νικελιούχα λατεριτικά σιδηρομεταλλεύματα), είναι το πρότυπο του μη αντιδράσαντα ή συρρικνούμενου πυρήνα (unreacted or shrinking core model). Πρόκειται για ένα μοντέλο που αναφέρεται σε μη πορώδες αντιδρόν στερεό και θεωρεί ότι η χημική αντίδραση ξεκινά από την εξωτερική επιφάνεια του σφαιρικού συνήθως, ή άλλου γεωμετρικού σχήματος τεμαχιδίου και προχωρεί προς το εσωτερικό, αφήνοντας πίσω του στρώμα στερεού πορώδους προϊόντος ή αδρανές υλικό (product or ash layer). Το στρώμα αυτό χωρίζεται από τον μη αντιδράσαντα πυρήνα με τη λεπτή, ευδιάκριτη επιφάνεια αντίδρασης, η οποία διαρκώς προχωρεί προς το κέντρο συρρικνώνοντας τον πυρήνα που δεν έχει ακόμη αντιδράσει. Το στερεό προϊόν συνήθως θεωρείται ότι καταλαμβάνει τον ίδιο όγκο με το στερεό που αντέδρασε έτσι ώστε το αρχικό μέγεθος του τεμαχιδίου να παραμένει πρακτικά αμετάβλητο. Εάν το προϊόν δεν παραμένει στο τεμαχίδιο, τότε το μέγεθος του τελευταίου διαρκώς μικραίνει, ενώ η διεπιφάνεια αντίδρασης διαχωρίζει τον μη αντιδράσαντα πυρήνα από το περιβάλλον αναγωγικό αέριο.

#### 5.6.2.1 Χημική αντίδραση ως το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας

Εάν θεωρηθεί ότι η χημική αντίδραση στη διεπιφάνεια μεταξύ του στρώματος του προϊόντος και του μη αντιδράσαντος στερεού είναι το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας, τότε ο MacKewan ανέπτυξε ένα μαθηματικό μοντέλο που να περιγράφει το μηχανισμό, το οποίο εξαρτάται άμεσα από το γεωμετρικό σχήμα του τεμαχιδίου. Η γενική σχέση είναι η ακόλουθη:

$$1 - (1-a)^{1/n} = (k/pr_0)t \quad (5.13)$$

όπου  $a$  ο βαθμός αναγωγής,  $t$  ο χρόνος,  $k$  η σταθερά της αντίδρασης,  $p$  η αρχική πυκνότητα του τεμαχιδίου και  $r_0$  η αρχική ακτίνα του. Ανάλογα με τη γεωμετρία του

τεμαχίου, ο συντελεστής  $n$  παίρνει τις τιμές  $n = 1, 2$  ή  $3$  για επίπεδο, κυλινδρικό ή σφαιρικό αντίστοιχο σχήμα.

#### 5.6.2.2 Διάχυση ως το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας

Εάν θεωρηθεί ότι η διάχυση του αναγωγικού αερίου μέσα από το μικρού πορώδους στρώμα του στερεού προϊόντος είναι το βραδύτερο στάδιο της όλης διεργασίας, σε αυτή την περίπτωση είναι πιθανό ο βαθμός αναγωγής να μειώνεται σταδιακά εξαιτίας της σταδιακής αύξησης του πάχους του προαναφερθέντος στρώματος του στερεού προϊόντος. Τα πιο εκτενώς χρησιμοποιηθέντα μαθηματικά μοντέλα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή του ελέγχοντος μηχανισμού σε αυτή την περίπτωση είναι τα ακόλουθα:

##### Το μοντέλο του Jander

Το μοντέλο Jander περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$[1 - (1-a)^{1/3}]^2 = (k/r_o^2)t \quad (5.14)$$

όπου  $a$  ο βαθμός αναγωγής,  $t$  ο χρόνος,  $k$  η σταθερά της αντίδρασης και  $r_o$  η αρχική ακτίνα του τεμαχιδίου.

##### Το μοντέλο των Ginstling - Braunshtein

Το μοντέλο Ginstling - Braunshtein περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$A [1 - 2/3 a - (1-a)^{2/3}] = (k/r_o^2 p)t \quad (5.15)$$

όπου  $A$  είναι σταθερά,  $k$  η σταθερά της αντίδρασης,  $p$  η αρχική πυκνότητα του τεμαχιδίου,  $r_o$  η αρχική ακτίνα του,  $a$  ο βαθμός αναγωγής και  $t$  ο χρόνος.

Η διαφορά μεταξύ των δύο παραπάνω μοντέλων συνίσταται στο ότι η εξίσωση (5.14) αναφέρεται κυρίως σε ιοντική διάχυση δια μέσου ενός μη πορώδους σχεδόν στρώματος προϊόντος, ενώ αντίθετα η εξίσωση (5.15) λαμβάνει υπόψη της τη διάχυση του αερίου αναγωγικού δια μέσου των πολύ λεπτών πόρων του αντίστοιχου στρώματος.

##### Το μοντέλο των Valensi - Carter

Το μοντέλο αυτό περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\{Z - [1 + (Z-1)a]^{2/3} / Z-1\} - (1-a)^{2/3} = (2P/r_o^2)t \quad (5.16)$$

όπου  $Z$  σταθερά που παριστάνει τον όγκο του προϊόντος που σχηματίστηκε προς τον όγκο του αντιδρώντος που καταναλώθηκε,  $P$  η μερική πίεση του αντιδρώντος

αναγωγικού αερίου,  $r_0$  η αρχική ακτίνα του σφαιρικού τεμαχίου,  $a$  ο βαθμός αναγωγής και  $t$  ο χρόνος. Το συγκεκριμένο μοντέλο ως νεότερο θεωρείται και ακριβέστερο των άλλων δύο, καθώς λαμβάνει υπόψη την επιπλέον παραδοχή ότι ο όγκος του στερεού προϊόντος δεν είναι ίσος με τον όγκο του αντιδρώντος που καταναλώνεται.

### 5.6.2.3 Τα μοντέλα της πυρηνοποίησης

Τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν έως τώρα προϋποθέτουν την ομοιόμορφη προσβολή του στερεού από το περιβάλλον αντιδρών αναγωγικό αέριο. Ο μετασχηματισμός όμως του αντιδρώντος στερεού μπορεί να πραγματοποιηθεί και με μία άλλη διαδικασία, τη γένεση πυρήνων (πυρηνοποίηση). Οι πυρήνες προϊόντος μπορούν να δημιουργηθούν σε διάφορα σημεία στην επιφάνεια του στερεού, στη μάζα του ή υπό τη μορφή αλυσιδωτών διακλαδώσεων. Η προσβολή του στερεού από ρευστό με συνέπεια τη δημιουργία πυρήνων στερεού προϊόντος σε διάφορες θέσεις στην επιφάνειά του, των οποίων ο αριθμός και η επιφάνεια αυξάνουν με το χρόνο, είναι συχνό φαινόμενο στις αντιδράσεις στερεού - αερίου, όπως στην περίπτωση οξειδίων του σιδήρου που εξετάζεται στην παρούσα εργασία. Χαρακτηριστικό αυτής της συμπεριφοράς είναι μία σιγμοειδής καμπύλη μετατροπής - χρόνου, όπου διακρίνονται τρεις περίοδοι που αντιστοιχούν στα τρία διαδοχικά στάδια εξέλιξης του φαινομένου: α) περίοδος εισαγωγής, που αντιστοιχεί στο στάδιο σχηματισμού των πυρήνων από ενεργά σημεία, β) η επιταχυνόμενη περίοδος που αντιπροσωπεύει το στάδιο ανάπτυξης των πυρήνων και γ) η περίοδος παρακμής που αντιστοιχεί στην συνένωση των επιφανειών τους.

Η γενική μορφή των κινητικών εξισώσεων που έχουν διαμορφωθεί όταν ο ελέγχων μηχανισμός θεωρηθεί η πυρηνοποίηση, έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\ln(1/1-a) = kt^n \quad (5.17)$$

όπου  $k$  η σταθερά της αντίδρασης,  $a$  ο βαθμός αναγωγής,  $t$  ο χρόνος και  $n$  παράμετρος που εξαρτάται από τον αριθμό των πυρήνων και τη σύσταση των αντιδρώντων και του σχηματιζόμενου προϊόντος.



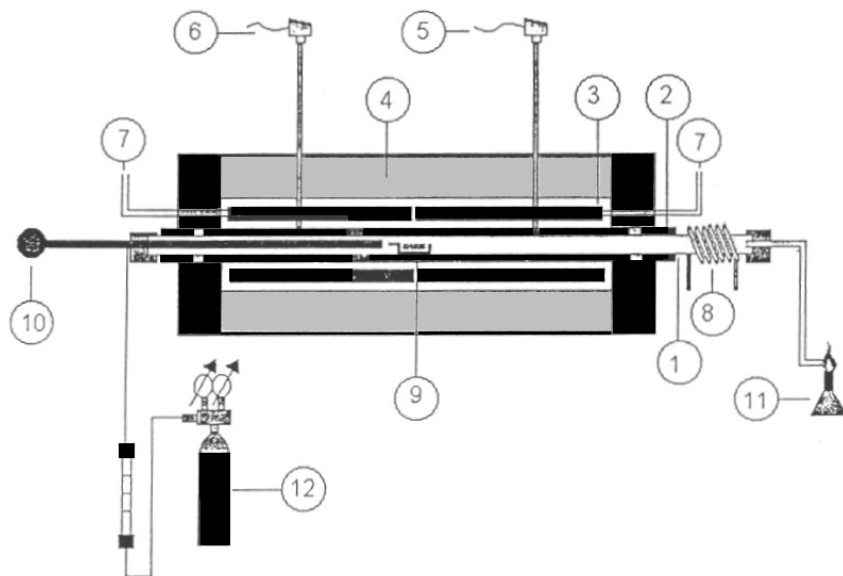
## **6 Η ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΑΚΒΩΣΙ**

### **6.1 Γενικά**

Στα πλαίσια του προγράμματος ΑΚΒΩΣΙ πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αναγωγικής φρύξης με χρήση στερεών αναγωγικών μέσων, ενώ στο φρύγμα που προέκυψαν έγιναν δοκιμές ξηρού και υγρού μαγνητικού διαχωρισμού. Οι δοκιμές αυτές είναι πρόδρομες της διπλωματικής εργασίας και εκτελέστηκαν στα ίδια υλικά με μια σημαντική διαφορά, ότι χρησιμοποιήθηκαν στερεά καύσιμα ως αναγωγικά μέσα. Η διαφορά αυτή όπως θα αποδειχθεί στη συνέχεια είναι σημαντική γιατί επηρεάζει σημαντικά τα επόμενα στάδια του μαγνητικού διαχωρισμού. Λόγω της ομοιότητας των συστημάτων παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή τα σημαντικότερα στοιχεία της έρευνας του προγράμματος ΑΚΒΩΣΙ που αφορά στην αναγωγική φρύξη και τον αντίστοιχο μαγνητικό διαχωρισμό.

### **6.2 Αναγωγή καταλοίπων βωξίτη με λιγνίτη**

Στις δοκιμές αυτές το αναγωγικό μέσο (λιγνίτης) αναμίχθηκε με κατάλοιπα βωξίτη και το μίγμα τοποθετείται σε σκαφίδια από αλουμίνα που εισέρχονται σε ηλεκτρική σωληνωτή κάμινο, η οποία φαίνεται στο Σχήμα 6.1 και Εικόνα 6.1. Η κάμινος περιλαμβάνει σωλήνα από πυρίμαχη αλουμίνα κράματος που θερμαίνεται με ηλεκτρικές αντιστάσεις, όπου τοποθετείται σωλήνας ανοξείδωτου πυρίμαχου χάλυβα 304, μήκους 150cm και εσωτερικής διαμέτρου 2.8cm. Η ανώτερη θερμοκρασία λειτουργίας της καμίνου είναι περίπου 1300 °C.



Σωλήνας δράσης (χάλυβας 304)

Σωλήνας αλουμίνας

Αντίσταση Kanthal A-1

Μόνωση από βερμικουλίτη

Πυρόμετρο (Pt – Pt Rh 10%)

Πυρόμετρο (Pt – Pt Rh 10%)

Άκρα αντίστασης (σύνδεση με μετασχηματιστή)

Υδατοψύκτης

Σκαφίδιο

Πυρόμετρο τύπου K (Ni – Ni Cr)

Λύχνος Bunsen

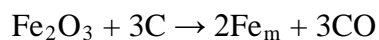
Φιάλη N<sub>2</sub>

Σχήμα 6.1. Ηλεκτρική σωληνωτή κάμινος.



Εικόνα 6.1. Μια άποψη της σωληνωτής καμίνου

Η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα που προστέθηκε προσδιορίστηκε με βάση την αναγωγή του αιματίτη προς μεταλλικό σίδηρο σύμφωνα με την επομενη αντίδραση:



Βάσει της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, καθώς και των αναλύσεων  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  και  $\text{C}_{\text{fix}}$  για τα κατάλοιπα βωξίτη και το λιγνίτη αντίστοιχα ( $\text{Fe}_{\text{tot}}= 31,16\%$  και  $\text{C}_{\text{fix}}= 30,15\%$ ), ο λόγος λιγνίτη προς κατάλοιπα βωξίτη που απαιτείται για την πλήρη μετατροπή του αιματίτη σε μεταλλικό σίδηρο είναι 1:3.

Οι κοκκομετρίες που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα αναγωγικής φρύξης στην σωληνωτή κάμινο ήταν -150 Mesh για τα κατάλοιπα βωξίτη και -200 Mesh για το λιγνίτη. Με βάση την αναλογία λιγνίτη προς κατάλοιπα βωξίτη 1:3 έγιναν πειράματα αναγωγικής φρύξης σε διάφορους χρόνους, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία ήταν 500, 550, 600, 700, 800, 900 °C και οι χρόνοι αντίδρασης 2, 5, 10, 15, 20, 30 και 60 λεπτά. Η επιλογή των θερμοκρασιών έγινε για να εξεταστεί το αποτέλεσμα της αναγωγής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπου είναι δυνατή η παραγωγή μαγνητίτη βάσει του διαγράμματος του Σχήματος 5.1, αλλά και στις υψηλές θερμοκρασίες (έως 900 °C) για να εξεταστεί η δυνατότητα πλήρους μετατροπής του αιματίτη σε στερεό μεταλλικό σίδηρο. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν αναλογίες λιγνίτη προς κατάλοιπα βωξίτη 1:1, 1:2, 1:4 και 1:5 και έγιναν πειράματα σε θερμοκρασίες 500, 550 και 600°C για 20 min. Ο προσδιορισμός του ολικού Fe ( $\text{Fe}_{\text{tot}}$ ) στα φρύγματα πραγματοποιήθηκε υπολογιστικά από το ισοζύγιο μάζας του σιδήρου, δηλαδή  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  καταλοίπου βωξίτη =  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  φρύγματος. Ο προσδιορισμός του αθροίσματος δισθενούς και μεταλλικού σιδήρου ( $\text{Fe}^{+2} + \text{Fe}_m$ ) ώστε να προσδιοριστεί ο βαθμός αναγωγής που επιτεύχθηκε έγινε με μέθοδο χημικής, ενώ έγιναν και ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD) των φρυγμάτων προς επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων. Τέλος έγινε κινητική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της αναγωγικής φρύξης για τις εξετασθείσες θερμοκρασίες.

Τα βασικά συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την μελέτη της αναγωγικής φρύξης των καταλοίπων βωξίτη συνοψίζονται ως ακολούθως:

- Οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου είναι γρήγορες με υψηλό βαθμό αναγωγής. Η θερμοκρασία είναι καθοριστικός παράγοντας όσον αφορά το θερμοδυναμικό αποτέλεσμα, δεδομένου ότι αύξηση της θερμοκρασίας εντός του

θερμοκρασιακού εύρους 500-900 °C συνεπάγεται και αύξηση του βαθμού αναγωγής, ο οποίος φθάνει σε τιμές της τάξης των 80 - 97% περίπου για θερμοκρασίες 800 και 900 °C.

- Μελετώντας την κινητική των αναγωγικών αντιδράσεων, προκύπτει ότι οι αντιδράσεις αναγωγής πρακτικά ολοκληρώνονται στα 10 min και από εκεί και πέρα το σύστημα τείνει σε κατάσταση ισορροπίας.
- Από την ορυκτολογική ανάλυση των φρυγμάτων –χρόνος παραμονής σε φρύξη 30 min– προέκυψε ότι λαμβάνει χώρα συνύπαρξη αιματίτη και μαγνητίτη στα φρύγματα στις θερμοκρασίες έως 700 °C, ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες 800 και 900°C εμφανίζονται οι ορυκτολογικές φάσεις του βουστίτη (FeO) και του μεταλλικού σιδήρου. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συνέπεια με το διάγραμμα των καμπυλών ισορροπίας CO-CO<sub>2</sub> με τη θερμοκρασία για το σύστημα Fe - C - O.
- Τα παραπάνω αποτελέσματα ενισχύονται και από την ανάλυση μεταλλικού σιδήρου στα φρύγματα με υγρή χημική μέθοδο, από την οποία προκύπτει ότι μεταλλικός σίδηρος ουσιαστικά παράγεται στις θερμοκρασίες 800 και 900 °C, ενώ στις χαμηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζονται απλά ίχνη.
- Από την μελέτη του λόγου καταλοίπων βωξίτη προς λιγνίτη στο θερμοκρασιακό εύρος 500-600°C, προέκυψε ότι η αύξηση της αναλογίας Λιγνίτη/κατάλοιπα Βωξίτη προκαλεί αύξηση του βαθμού αναγωγής. Σε κάθε περίπτωση, ακόμα και χρησιμοποιώντας την μικρότερη αναλογία λιγνίτη προς κατάλοιπα βωξίτη (1/5) ο μετασχηματισμός προς μαγνητίτη έχει ολοκληρωθεί, οπότε πρακτικά μπορούν σαφώς να εξεταστούν και λύσεις χρησιμοποιώντας ακόμα χαμηλότερες αναλογίες.
- Στους 600 °C ο μαγνητίτης είναι καλύτερα σχηματισμένος σε σχέση με τους 500 °C και 550 °C. Αντίθετα, το ποσοστό του αιματίτη στους 600 °C φαίνεται ότι ελαττώνεται σε σχέση με τους 500 και 550 °C, γεγονός ενδεικτικό της προόδου της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου βάσει των τριών σταδίων (αιματίτης → μαγνητίτης → βουστίτης → μεταλλικός σίδηρος).

### **6.3 Εμπλουτισμός των ανηγμένων προϊόντων**

Ο εμπλουτισμός πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών και τη χρήση δύο ειδών μαγνητικών διαχωριστών:

- Συσκευή ξηρού μαγνητικού διαχωριστή χαμηλής έντασης.
- Υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης της Carco.

Τα κύρια συμπεράσματα των διαφορετικών ειδών μαγνητικού εμπλουτισμού που προέκυψαν ήταν:

#### **6.3.1 Ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός**

Από τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων των προϊόντων του ξηρού μαγνητικού διαχωρισμού προέκυψε ότι σε όλες τις θερμοκρασίες, η συγκέντρωση του ολικού σιδήρου στο μαγνητικό κλάσμα ήταν μεγαλύτερη από αυτή του μη μαγνητικού. Η διαφορά του ποσοστού του σιδήρου στα δύο κλάσματα ανέρχεται μέχρι και περίπου 10%. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει για την περίπτωση που εφαρμόστηκε μεγάλη ταχύτητα ή μεγάλη ένταση ρεύματος στο προϊόν φρύξης στους 550 °C.

Επίσης, η αύξηση της έντασης του ρεύματος στον ξηρό μαγνητικό διαχωρισμό είχε ως συνέπεια τη μείωση του ποσοστού σε σίδηρο στο μαγνητικό κλάσμα φρύγματος, που έχει παραχθεί στους 500 °C. Ωστόσο, η τάση αυτή δεν είναι εμφανής και για τα προϊόντα φρύξης στους 450 και 500 °C.

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε μείωση του ποσοστού σιδήρου στο μαγνητικό κλάσμα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μερικό σχηματισμό του μη μαγνητικού βουσίτη στις υψηλότερες θερμοκρασίες αναγωγής και επομένως τη μεγαλύτερη απώλειά του στο μη μαγνητικό κλάσμα. Τονίζεται ότι η επιλογή των χαμηλών θερμοκρασιών έγινε με κριτήριο τη δημιουργία κατάλληλων θερμοδυναμικών συνθηκών για την μετατροπή του αιματίτη της πρώτης ύλης σε μαγνητίτη, ορυκτό με έντονες μαγνητικές ιδιότητες. Θα μπορούσε επίσης να εξετασθεί και η απόδοση του ξηρού μαγνητικού διαχωρισμού φρυγμάτων καταλοίπων βωξίτη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου όπως αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα του παραδοτέου με την μελέτη της αναγωγικής φρύξης, σχηματίζεται σε μεγάλο ποσοστό μεταλλικός σίδηρος, ο οποίος επίσης χαρακτηρίζεται από μαγνητικές ιδιότητες. Προφανώς όμως για μία βιομηχανία η εξοικονόμηση του

κόστους προθέρμανσης και αναγωγής ενός υλικού σε θερμοκρασίες έως και 550 °C είναι πολύ σημαντική σε σχέση με θερμοκρασίες της τάξης των 800-1000 ° C οι οποίες απαιτούνται θερμοδυναμικά για την παραγωγή μεταλλικού σιδήρου. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η εξέταση του μαγνητικού διαχωρισμού στα προϊόντα φρύξης σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Γενικά, ο ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός δεν ήταν επιτυχής στην ανάκτηση μαγνητικών κλασμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σιδήρου που ήταν και ο αρχικός στόχος της μελέτης του έργου ΑΚΒΩΣΙ. Για το λόγο αυτό ακολούθησε η μελέτη του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού, όπου όπως περιγράφεται στη συνέχεια υπάρχει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα.

### **6.3.2 Υγρός μαγνητικός διαχωρισμός**

Η αύξηση της έντασης του ρεύματος προκάλεσε σημαντική μείωση του ποσοστού του σιδήρου στο μαγνητικό κλάσμα, που εξηγείται από το γεγονός ότι η μείωση της έντασης του ρεύματος προκαλεί την συγκράτηση από τον μαγνήτη κυρίως του υλικού με τις περισσότερο έντονες μαγνητικές ιδιότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του φρύγματος καταλοίπων βωξίτη. Επίσης, η αύξηση της ποσότητας του διασπορικού προκάλεσε τη σημαντική αύξηση του ποσοστού του σιδήρου στο τελικό μαγνητικό κλάσμα.

Η χρήση διασπορικού αντιδραστηρίου σε σχέση με την εφαρμογή πολύ χαμηλής έντασης ρεύματος στην συσκευή του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού (0,04 A), είχε ως αποτέλεσμα τον αξιοσημείωτο εμπλουτισμό του μαγνητικού κλάσματος σε σίδηρο (36% Fe), ποσοστό το οποίο είναι το υψηλότερο σε σχέση με τα όσα επιτεύχθηκαν στις υπόλοιπες πειραματικές δοκιμές του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 7 ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΥΣΦΑΙΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΜΙΓΜΑ (CO-N<sub>2</sub>)

### 7.1 Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι γενικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη χημική ανάλυση των καταλοίπων βωξίτη, στα πλαίσια παλαιότερων εργασιών τα αποτελέσματα της οποίας δίδονται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.1. Μέθοδοι χημικής ανάλυσης

Στοιχεία	Μέθοδος Διαλυτοποίησης / Μέτρησης
Al	Σύντηξη με KHSO <sub>4</sub> και K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Μέτρηση σταθμικά με διάλυμα EDTA
Fe	Σύντηξη με KHSO <sub>4</sub> και K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Μέτρηση με K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
As,Cr, Mn, Na, Si, Ti, Zn	Σύντηξη με Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> και KNO <sub>3</sub> / Μέτρηση στην AAS/φούρνο γραφίτη
Cd, Cu, K, Mg, Ni, Pb, Se	Διαλυτοποίηση με HF, HClO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> ,HCl/Μέτρηση στην AAS/Φούρνο γραφίτη
C,S	Φούρνος αναλυτής LECO CS 200/Perkin Elmer
Ca	Διαλυτοποίηση με HCl, μέτρηση με AAS/Φούρνο γραφίτη

Πίνακας 7.2. Χημική ανάλυση καταλοίπων βωξίτη.

(α) Κύρια στοιχεία εκφρασμένα σε μορφή οξειδίων.

Ένωση	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Τιμή (%)	15,85	48,0	6,96	7,06	3,26	0,07	0,24	14,84	2,24	0,78

(β) Ιχνοστοιχεία

Στοιχείο	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Τιμή (mg/kg)	0,41	1927	50	349,5	1144,5	123,5	170



Παρατηρείται ότι το οξείδιο του σιδήρου (αιματίτης) που αποτελεί ουσιαστικά το αναχθεί κατά την πυρομεταλλουργική μέθοδο της αναγωγικής φρύξης αποτελεί το 48% της μάζας των καταλοίπων βωξίτη και είναι.

Για τις ανάγκες της διπλωματικής εργασίας επαναλήφθηκε η μέτρηση του ολικού σιδήρου με τη μέθοδο χώνευσης με μίγμα οξέων HCl, HNO<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, αναγωγή με SnCl<sub>2</sub> και τιτλοδότηση με K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> σε δείγμα καταλοίπων βωξίτη από την οποία όμως προέκυψε ποσοστό αιματίτη μεγαλύτερο (52.9 % κ.β.).

## **7.2 Προετοιμασία πρώτων υλών και παραγωγή pellets**

Η παραγωγή των pellets έγινε με τη χρήση κλασσικής ηλεκτρικής μπετονιέρας οικοδομών (Εικόνα 7.1)



Εικόνα 7.1. Ηλεκτρική μπετονιέρα μη ρυθμιζόμενης ταχύτητας περιστροφής κατά τη φάση λειτουργίας

Το υλικό που προέκυψε από τη δειγματοληψία θραύστηκε με σφυρί για την θραύση των συσσωματωμάτων έτσι ώστε να μπορεί να περάσει όλο από κόσκινο των 0,8 mm. Στη συνέχεια, και μετά την τοποθέτηση κατάλληλης ποσότητας υλικού καταλοίπων βωξίτη και φυτρών εντός της μπετονιέρας, πραγματοποιήθηκε ψεκασμός με τη χρήση ψεκαστήρα χειρός του σε περιστροφή υλικού για όσο χρονικό διάστημα απαιτούνταν για την παραγωγή των pellets χωρίς τη χρήση ειδικού συνδετικού υλικού. Η παραγωγή των

pellets ήταν δυνατή γιατί το ποσοστό του οξειδίου του αργιλίου είναι περίπου 16% (Πίνακας 7.2), γεγονός που δίνει μεγάλη απορροφητικότητα σε νερό όπως και μηχανικές ιδιότητες που βοηθούν το φαινόμενο της συσφάιρωσης. Το υλικό παρουσιάζει μια ιδιοτροπία ως προς την ομαλότητα της συσφάιρωσης σε αντίθεση με υλικά όπως ο λατερίτης. Κατά της προσθήκη του νερού πρέπει να δίδεται προσοχή στο ρυθμό σχηματισμού των πρώτων pellets από προϋπάρχοντα φύτρα καθώς επίσης και στο ποσοστό της τελικής υγρασίας, γιατί εάν ξεπεραστεί ένα όριο, το υλικό συσσωματώνεται αμέσως σε ακανόνιστου σχήματος γιγαντιαία pellets καταστρέφοντας έτσι την δημιουργία επιθυμητών κοκκομετριών της τάξης του  $-12,5+9,5$  mm ή  $-9,5+6,3$  mm που απαιτούνται από τις πρότυπες μεθόδους.



Εικόνα 7.2. Στιγμιότυπο κατά την περιστροφή του υλικού



Εικόνα 7.3. Pellets καταλοίπων βωξίτη -12,5+9,5mm.



Εικόνα 7.4. Pellets -9.5+6.3 mm.

### 7.3 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα τρία στάδια που απαιτούνται σε κάθε διαδικασία αναγωγικής φρύξης που περιγράφονται στο Παράρτημα Α:

- Την πελλετοποίηση του υλικού στην επιθυμητή κοκκομετρία.
- Την ξήρανση του υλικού στους 105°C για ένα 24ωρο σε φούρνο ξήρανσης τύπου Memmert.
- Τη ζύγιση του υλικού (pellets) τροφοδοσίας καμίνου (250 γραμμάρια).
- Τη φόρτωση της καμίνου
- Την πύρωση του υλικού μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία με ταυτόχρονη τροφοδοσία αδρανούς αερίου (N<sub>2</sub>) και παρατήρηση του συνολικού βάρους με το χρόνο.
- Την αναγωγή με τη χρήση κατάλληλου μίγματος αναγωγικού αερίου και την ταυτόχρονη παρατήρηση του βάρους με το χρόνο.
- Το κλείσιμο του καμινιού και το ξεφόρτωμα του υλικού.

Μετά το πέρας των αναγωγών πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση δείγματος του φρύγματος και εκτέλεση χημικών αναλύσεων δισθενούς, μεταλλικού και ολικού σιδήρου και ορυκτολογία ανάλυση με έμφαση μόνο στις φάσεις του σιδήρου με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD)

#### 7.3.1 Υπολογισμός του βαθμού αναγωγής

Ο βαθμός αναγωγής κατά την άμεση αναγωγή είναι το ποσοστό του οξυγόνου το οποίο απομακρύνεται κατά την αναγωγική διαδικασία και ορίζεται από τη διαφορά του βάρους του οξυγόνου που παρουσιάστηκε στο φρύγμα προς το συνολικό βάρος του οξυγόνου που είναι ενωμένο χημικά με τον σίδηρο (αιματίτης) και περιγράφεται από τον παρακάτω τύπο:

$$B. A\% = \frac{\text{Μάζα οξυγόνου που αποδεσμεύτηκε από τον αιματίτη}}{\text{Μάζα οξυγόνου που δυνητικά μπορεί να αποδεσμευτεί από τον αιματίτη}} \cdot 100 \quad (7.1)$$

Στον παραπάνω τύπο, που στηρίζεται στην πρότυπη μέθοδο (ASTM E1071-85) ελέγχου της αναγωγιμότητας των μεταλλευμάτων σιδήρου στον αριθμητή θα υπάρχει η

καταγεγραμμένη διαφορά βάρους κατά την αναγωγή ενώ στον παρονομαστή θα υπάρχει (για τα κατάλοιπα βωξίτη που ) το  $0,3 \cdot 0,48 \cdot (\text{αρχικό βάρος δείγματος, περίπου } 250\text{g})$ . Το 0.3 είναι το ποσοστό του οξυγόνου στον αιματίτη και το 0,48 το ποσοστό του αιματίτη στα κατάλοιπα βωξίτη. Άρα:

$$B.A\% = \frac{\text{Διαφορά βάρους}}{0,3 \cdot 0,48 \cdot 250} \cdot 100 \quad (7.2)$$

#### 7.4 Αποτελέσματα αναγωγικής φρύξης με την επίδραση μίγματος N<sub>2</sub>-CO

Οι πειραματικές συνθήκες προσδιορισμού της αναγωγιμότητας των καταλοίπων βωξίτη εμφανίζονται συνοπτικά στον Πίνακ 7.3.

Πίνακας 7.3. Πειραματικές συνθήκες προσδιορισμού αναγωγιμότητας με μίγμα N<sub>2</sub>-CO

Αριθμός πειράματος	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11
Θερμοκρασία (οC)	970	700	800	970	700	800	970	970	800	700
Αζωτο (l/min)	15	15	15	30	10	10	10	15	15	15
CO (l/min)	10	10	10	20	15	15	15	10	10	10
Βαρος pellets (g)	250.2	250.52	250	250.91	250.3	250.72	250.23	250.55	250	250
Μεγεθος pellets (mm)	-12 + 9,5	-12 + 9,5	-12 + 9,5	-12 + 9,5	-12 + 9,5	-12 + 9,5	-12 + 9,5	-9,5 + 6,3	-9,5 + 6,3	-9,5 + 6,3

Στις επόμενες παραγράφους δίδονται τα αποτελέσματα της αναγωγιμότητας για τις διάφορες δοκιμές

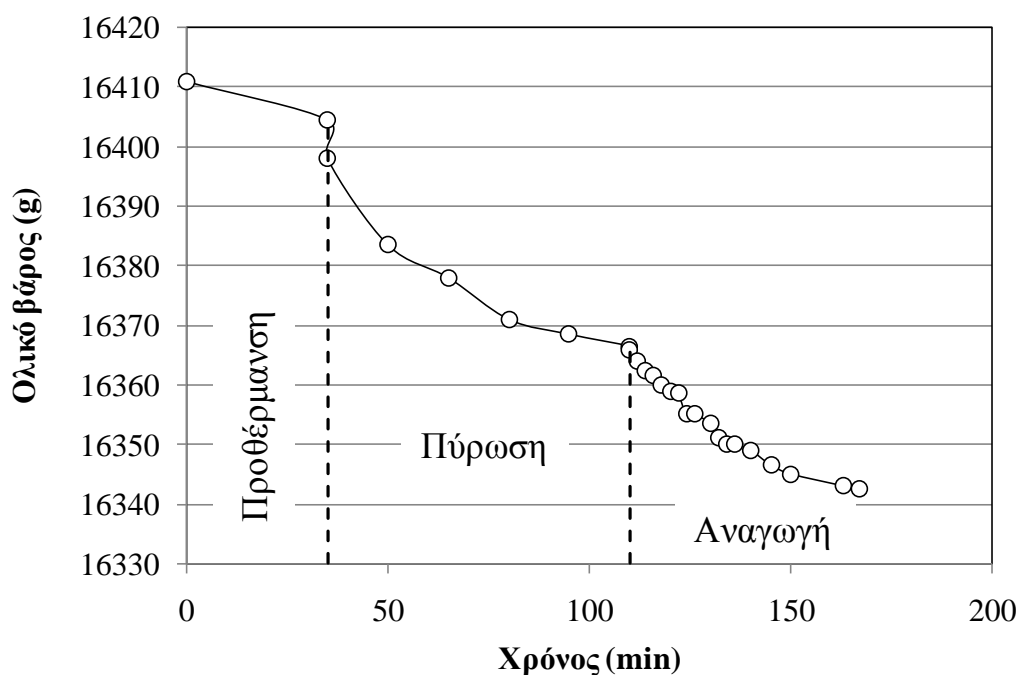
##### 7.4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στο αποτέλεσμα της αναγωγικής φρύξης

Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην αναγωγιμότητα των καταλοίπων βωξίτη χρησιμοποιώντας μίγμα N<sub>2</sub>-CO ως αέριο αναγωγικό μέσο έγιναν δοκιμές σε θερμοκρασία 700, 800 και 970 °C, σε δύο διαφορετικές κοκκομετρίες πρώτης ύλης (-12 + 9,5 mm ή 9,5 + 6,3 mm) και για διαφορετικούς ρυθμούς ροής αζώτου και μονοξειδίου του άνθρακα (15-10, 10-15 και 30-20 L αζώτου-μονοξειδίου του άνθρακα αντίστοιχα ανά min).

Στη συνολική πειραματική διαδικασία αναγωγής περιλαμβάνονται στάδια (α) προθέρμανσης του υλικού μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία χωρίς την προσθήκη αναγωγικού μέσου ή άλλου αερίου, (β) πύρωσης που αφορά στη διατήρηση των pellets στην κάμινο στην επιθυμητή θερμοκρασία με την ταυτόχρονη προσθήκη (ροή) αδρανούς

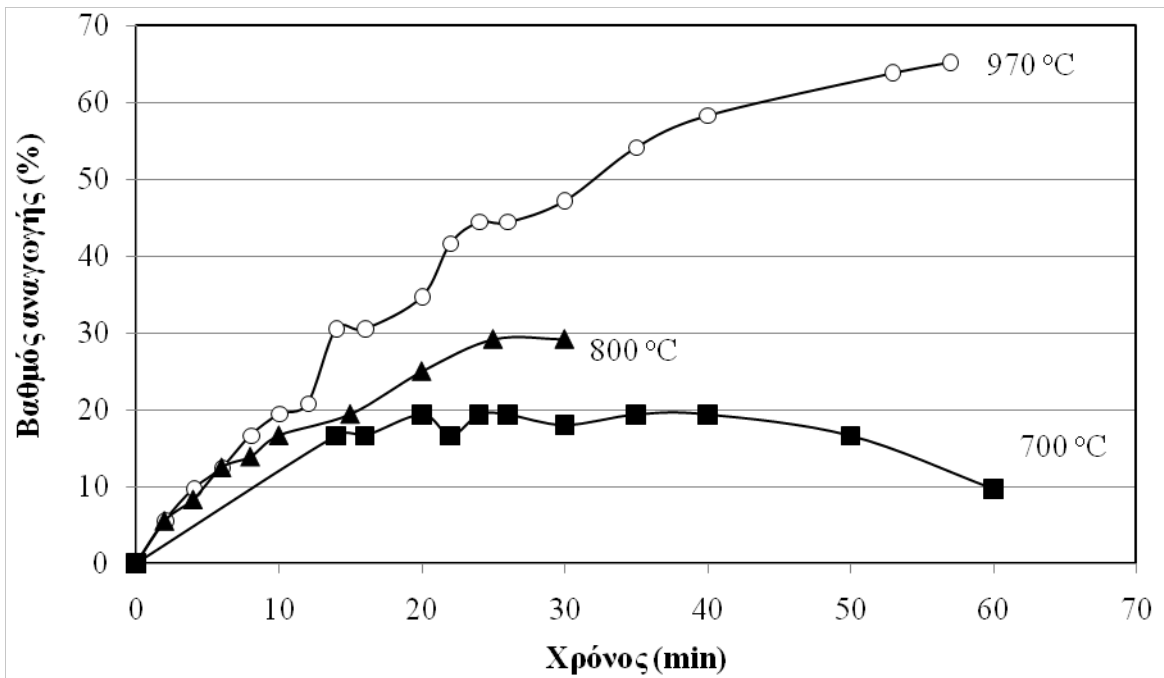
αερίου (αζώτου) με παροχή 7 L/min, και (γ) αναγωγικής στην οποία γίνεται προσθήκη αναγωγικού μέσου (μονοξειδίου του άνθρακα) και αζώτου σε διάφορες αναλογίες και παροχές.

Στο σχήμα 7.3 δίδεται ένα τυπικό διάγραμμα μεταβολής του βάρους του συστήματος δειγματοφορέα – δείγματος σε συνάρτηση με το χρόνο για δείγμα καταλοίπων βωξίτη σε θερμοκρασία 970 °C (δοκιμή 1, Πίνακας 7.3).

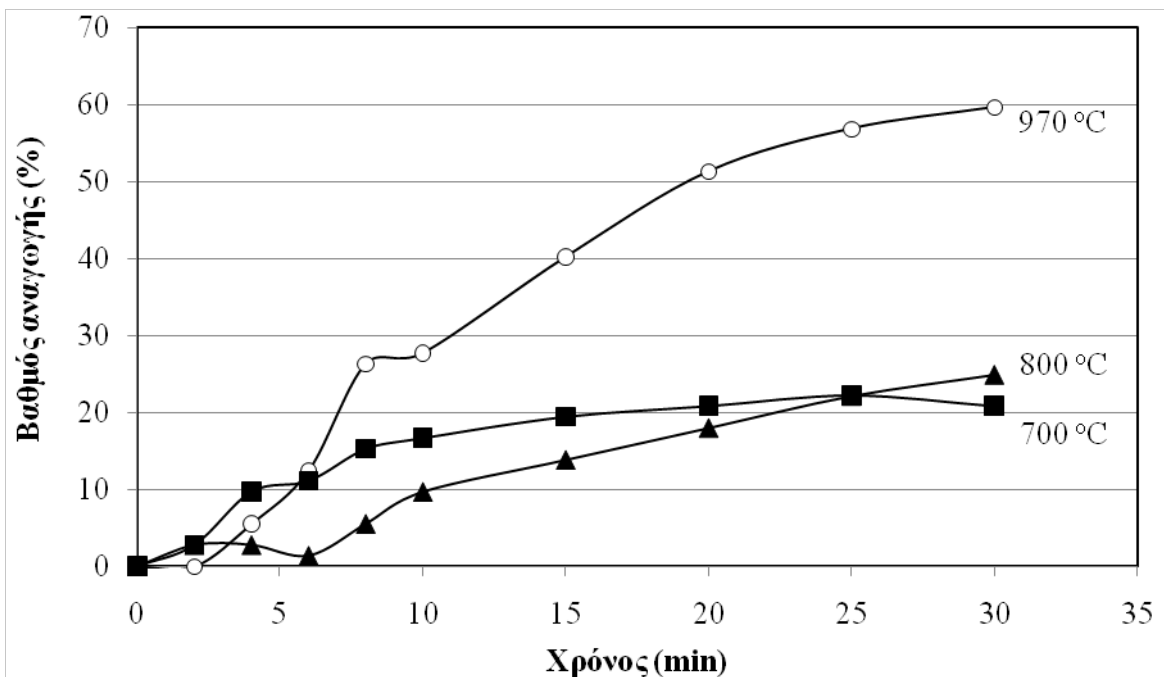


Σχήμα 7.3. Μεταβολή βάρους αναρτούμενου συστήματος (δειγματοφορέα – δείγματος) δοκιμής 1 (970 °C)

Τα αποτελέσματα της αναγωγιμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία όπως αυτή έχει προσδιορισθεί από τη σχέση 7.2 δίδονται στα επόμενα σχήματα 7.4



Σχήμα 7.4. Αναγωγιμότητα καταλοίπων βωξίτη σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το χρόνο (κοκκομετρία -12,5 +9,5 mm, παροχή 15 L/min N<sub>2</sub> και 10 L/min CO)



Σχήμα 7.5. Αναγωγιμότητα καταλοίπων βωξίτη σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το χρόνο (κοκκομετρία -12,5 +9,5 mm, παροχή 10 L/min N<sub>2</sub> και 15 L/min CO)

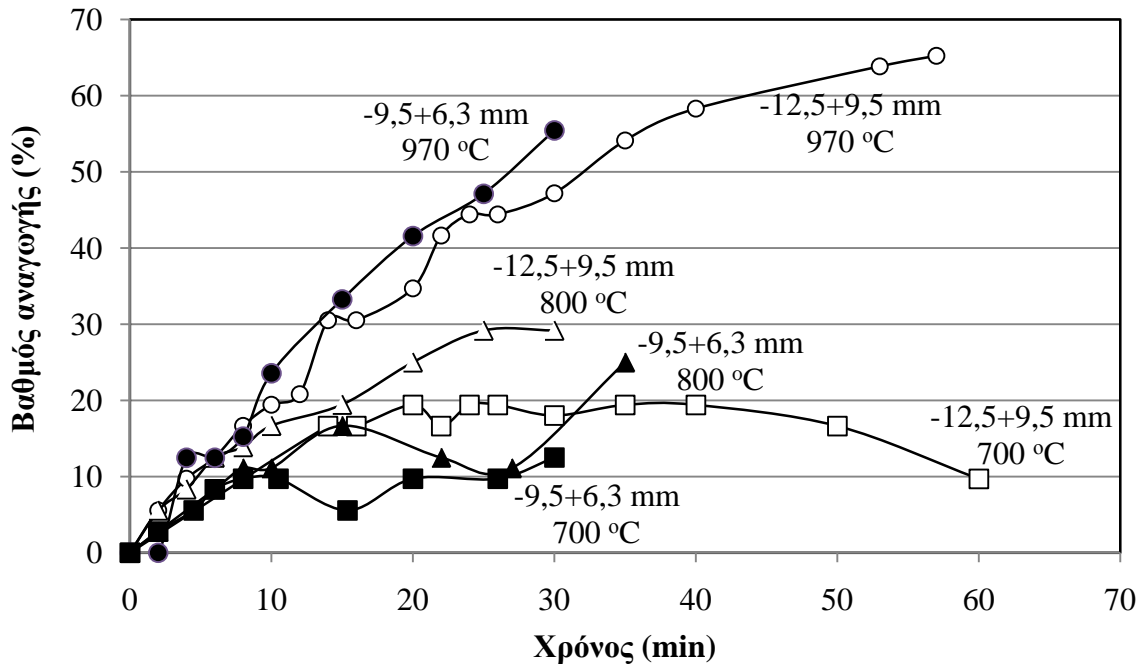
Στο Σχήμα 7.4 φαίνεται πώς επιδρά η θερμοκρασία για συγκεκριμένη παροχή αέριου αναγωγικού μίγματος 60-40 (N<sub>2</sub>-CO) για τη μεγάλη κοκκομετρία. Σημειώνεται ότι η αναγωγή πραγματοποιήθηκε μέχρι μέγιστου χρόνου μιας ώρας για θερμοκρασία 700 και 970 °C και μισής μόνο ώρας στους 800°C. Στη μισή ώρα αναγωγικής φρύξης στους 970°C η αναγωγή είναι όχι μόνο μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των 800°C και 700°C αλλά παρατηρείται και μεγαλύτερος ρυθμός αύξησης του βαθμού αναγωγής. Αυτή η διαφοροποίηση συμβαίνει στα δέκα λεπτά της αναγωγής. Από αυτό το χρονικό διάστημα και ύστερα, ενώ στη θερμοκρασία των 970°C υπάρχει σταθερότητα στην κλίση της καμπύλης, στις άλλες θερμοκρασίες παρατηρείται μη περαιτέρω αύξηση της αναγωγής. Στους 700 °C υπολογίστηκε ότι υπάρχει μείωση του βαθμού αναγωγής με την αύξηση του χρόνου. Αυτό αποδίδεται στην πιθανή εναπόθεση άνθρακα λόγω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard που οδηγεί στην αύξηση του βάρους του δείγματος.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.5, όμοια τάση παρουσιάζει και η αναγωγιμότητα σε διαφορετική σύσταση αναγωγικού μέσου. Παρά το γεγονός ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση η αναλογία του μονοξειδίου είναι μεγαλύτερη δεν παρατηρείται αύξηση του βαθμού αναγωγής. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η αναλογία μονοξειδίου του άνθρακα δεν είναι σημαντικός παράγοντας επίδρασης στον βαθμό αναγωγής για τα συγκεκριμένα επίπεδα παροχής.

#### **7.4.2 Επίδραση της κοκκομετρίας στο αποτέλεσμα της αναγωγικής φρύξης**

Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του βαθμού αναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο και την κακοκκομετρία. Παρατηρείται ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες (700 και 800 °C) στη μεγαλύτερη κοκκομετρία η αναγωγή είναι μεγαλύτερη από ότι στη μικρότερη κοκκομετρία πράγμα που δεν είναι αναμενόμενο καθώς μικρότερο pellet σημαίνει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια για να δράσει το αναγωγικό αέριο. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο φαινόμενο της σύντηξης που μακροσκοπικά παρατηρείται μετά το τέλος των δοκιμών αναγωγής σε χαμηλές θερμοκρασίες και μικρό μέγεθος pellet, το οποίο ίσως να περιορίζει τη δίοδο του αναγωγικού αερίου και επομένως να μειώνει το βαθμό αναγωγής.

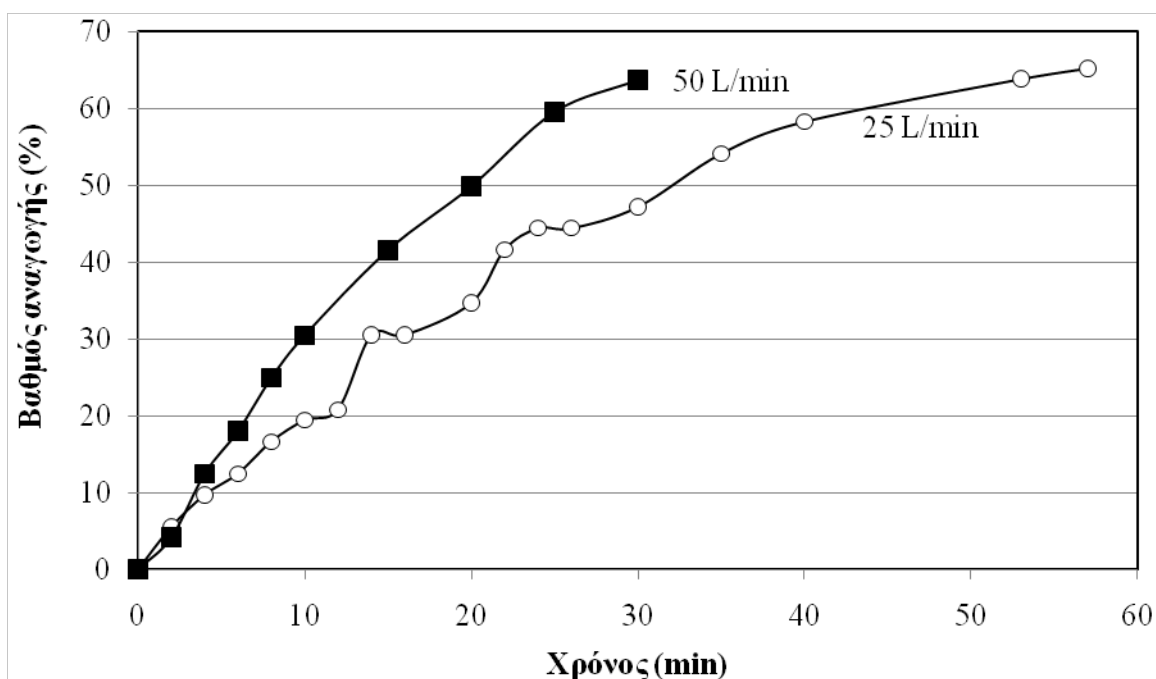




Σχήμα 7.6. Αναγωγή των καταλοίπων βωξίτη σε συνάρτηση με την κοκκομετρία και το χρόνο (παροχή 15L/min N<sub>2</sub> και 10L/min CO σε διάφορες θερμοκρασίες)

#### 7.4.3 Επίδραση της παροχής του αναγωγικού αερίου στο αποτέλεσμα της αναγωγικής φρύξης

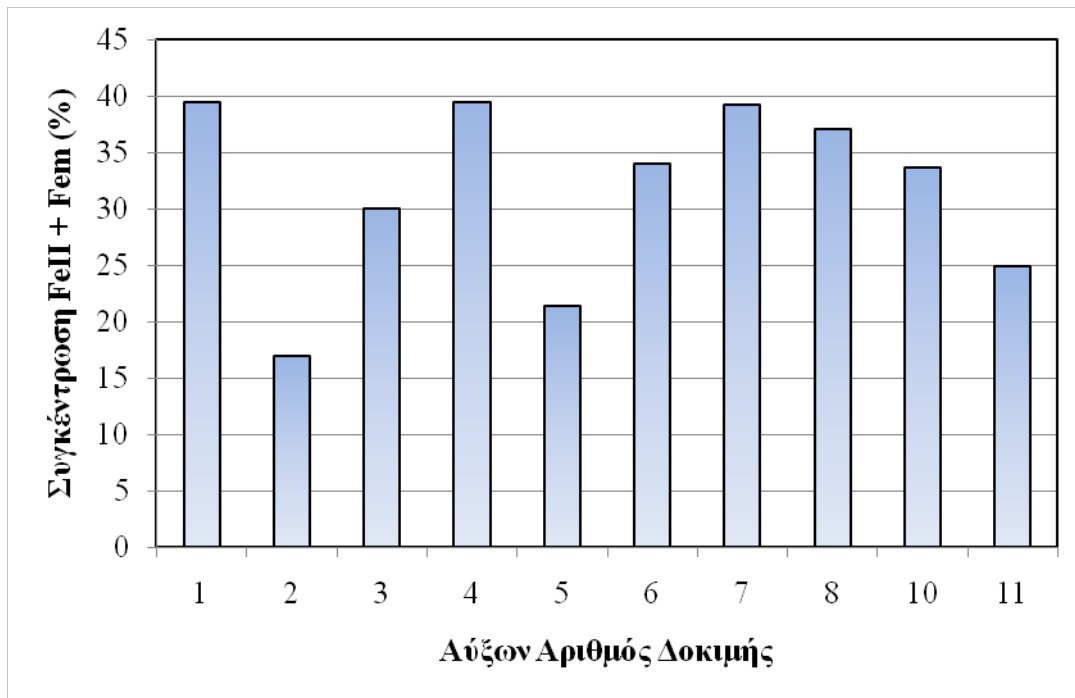
Τα αποτελέσματα της επίδρασης της παροχής του αναγωγικού αερίου στον βαθμό αναγωγής καταλοίπων βωξίτη στους 970 °C δίδονται στο Σχήμα 7.7. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, αύξηση της παροχής έχει σαν συνέπεια τη σημαντική αύξηση του ρυθμού αναγωγής, ενώ επιτυγχάνεται ο ίδιος τελικά βαθμός αναγωγής στο μισό χρόνο.



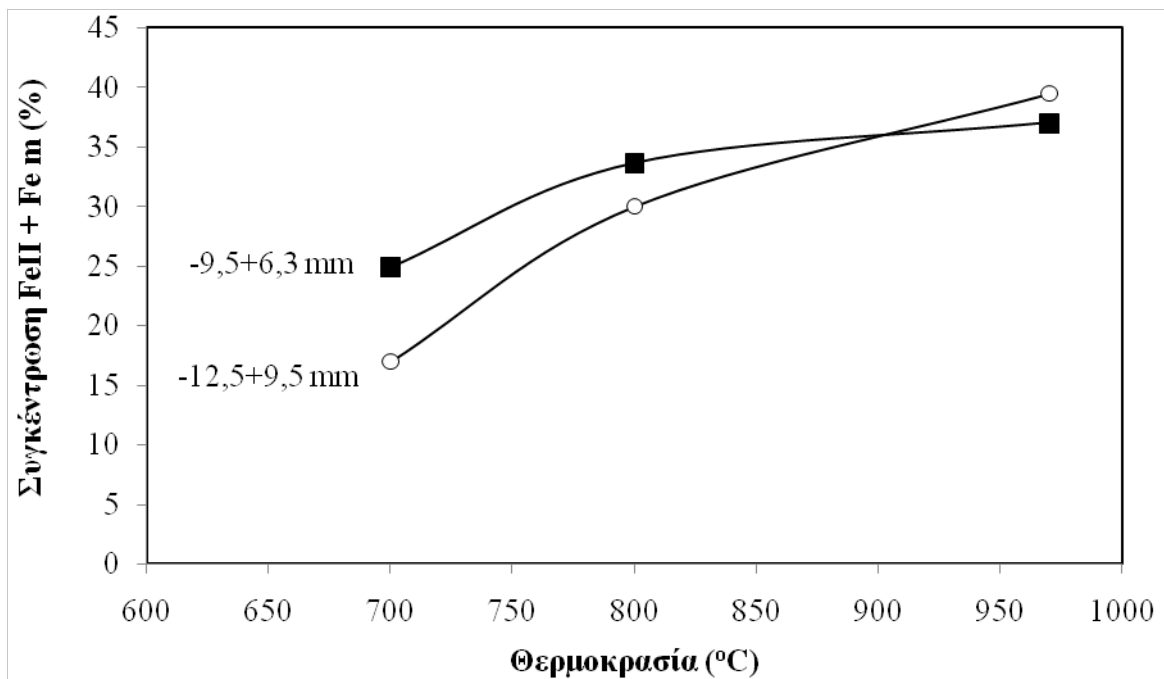
Σχήμα 7.7. Αναγωγή των καταλοίπων βωξίτη σε συνάρτηση με την ολική παροχή αναγωγικού αερίου και το χρόνο (λόγος όγκων  $N_2 / CO = 60/40$ , θερμοκρασία  $970^{\circ}C$ )

#### 7.4.4 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων με υγρές χημικές αναλύσεις

Στα φρύγματα των δοκιμών αναγωγικής φρύξης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του δισθενούς και μεταλλικού σιδήρου, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στα σχήματα 7.8 και 7.9. Όπως φαίνεται από τα σχήματα αυτά αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί όπως αναμενόταν σε αυξημένο ποσοστό μεταλλικού και δισθενούς σιδήρου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το μεγάλο μέγεθος pellets έδωσε φρύγματα με μικρότερο ποσοστό μεταλλικού και δισθενούς σιδήρου. Σημειώνεται ότι μεγάλο άθροισμα μεταλλικού και δισθενούς σιδήρου δεν συνεπάγεται κατ' ανάγκην και μεγάλο βαθμό αναγωγής για τον προσδιορισμό του οποίου θα ήταν απαραίτητη και η ανάλυση του μεταλλικού σιδήρου.



Σχήμα 7.8. Συγκέντρωση δισθενούς και μεταλλικού σιδήρου για τα φρύγματα που παρήχθησαν με τις συνθήκες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3

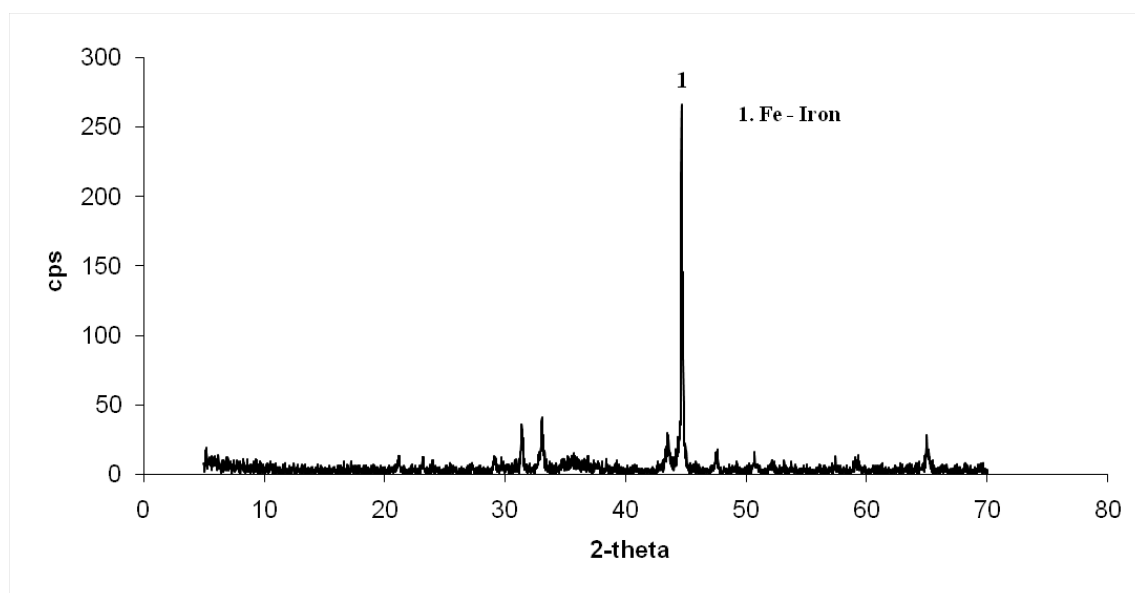


Σχήμα 7.9. Μεταβολή της συγκέντρωσης δισθενούς και μεταλλικού σιδήρου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία στα φρύγματα που παρήχθησαν από pellets μικρού και μεγάλου μεγέθους

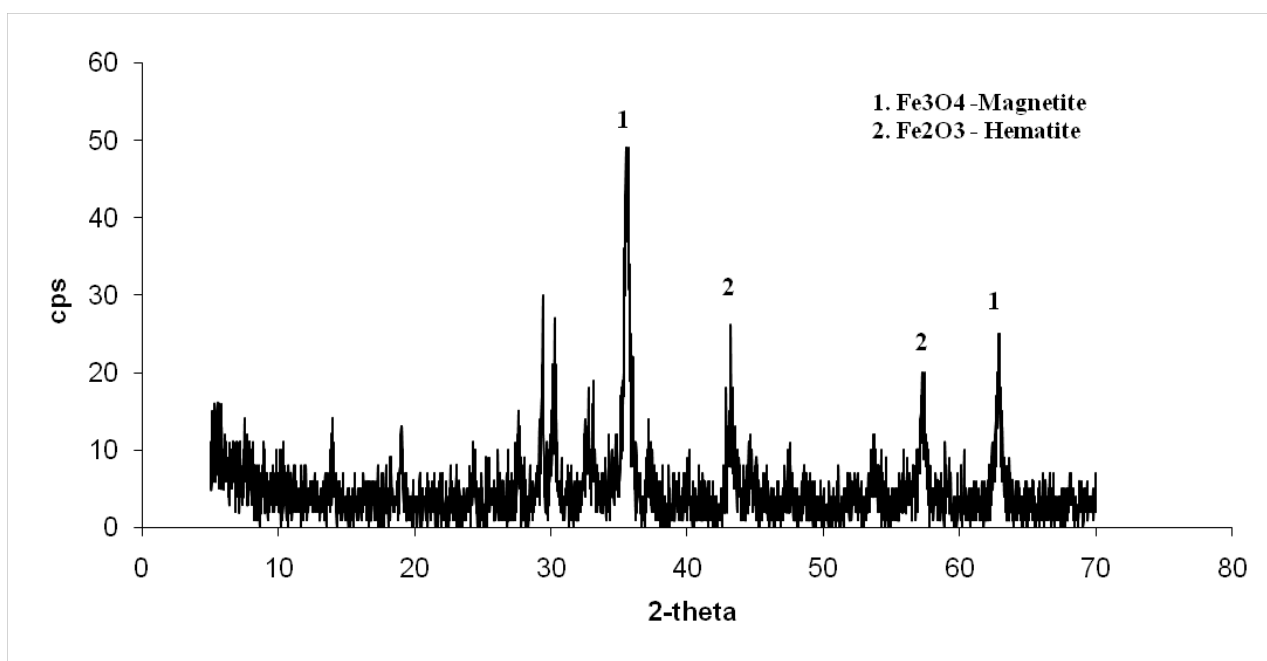
Από τα διαγράμματα μορφής στήλης του Σχήματος 7.8 παρατηρείται ότι στα δείγματα 1, 4, και 7 παρουσιάζονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις δισθενούς και μεταλλικού σιδήρου. Είναι οι περιπτώσεις μεγάλης κοκκομετρίας (-12,5+9,5) και θερμοκρασίας 970 °C, πράγμα που υποδηλώνει πως υπήρξε μεγάλη παραγωγή μεταλλικού σιδήρου κάτι που υποστηρίζεται και από τα διαγράμματα ισορροπίας των οξειδίων του σιδήρου σε σχέση με την αναλογία μίγματος CO-CO<sub>2</sub> αλλά και από τα αντίστοιχα XRD που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

#### 7.4.5 Ορυκτολογικές αναλύσεις φρυγμάτων αναγωγικής φρύξης

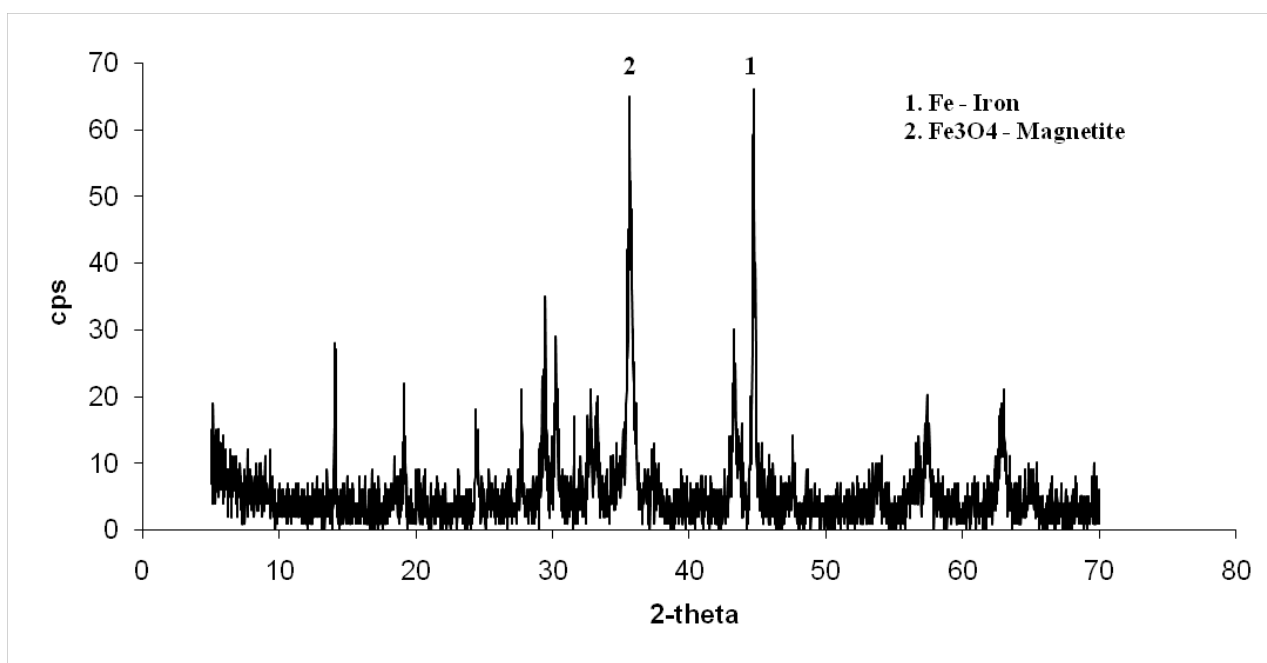
Στα επόμενα σχήματα δίδονται ενδεικτικά διαγράμματα XRD, στα οποία έχουν αποτυπωθεί οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του σιδήρου. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα αυτά στις υψηλές θερμοκρασίες και έντονες συνθήκες αναγωγής (υψηλή παροχή, μεγάλη συγκέντρωση CO), η κυρίαρχη φάση είναι ο μεταλλικός σίδηρος. Σε ηπιότερες συνθήκες, κυρίως όσον αφορά τη θερμοκρασία εμφανίζεται μη ανιχνεύσιμη φάση αιματίτη (στους 700 °C) και μαγνητίτη στους 700 ή 800 °C. Σημειώνεται ότι δεν ανιχνεύθηκε η παρουσία βουσίτη, γιατί η φάση αυτή είναι ασταθής κάτω από τους 570 °C και σε συνθήκες ήπιας ψύξης του υλικού διασπάται σε μαγνητίτη και μεταλλικό σίδηρο.



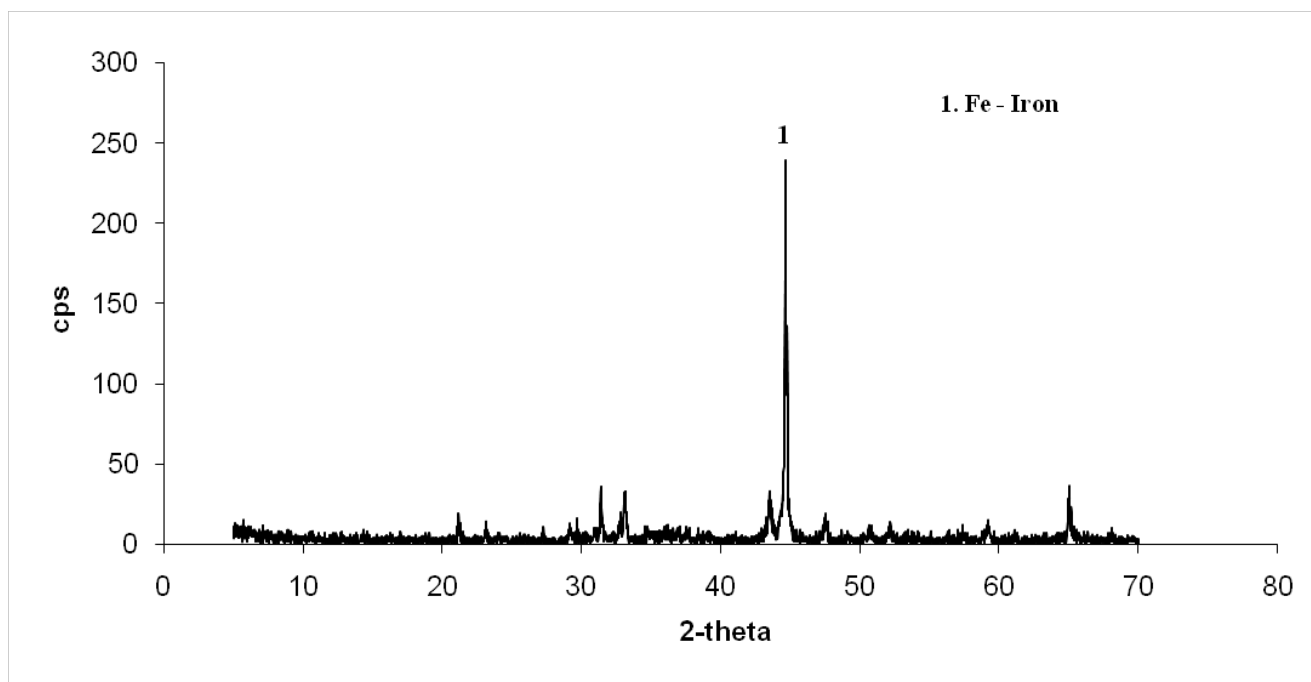
Σχήμα 7.10. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X φρυγματος δοκιμής 1 (T 970 °C, 60 λεπτά αναγωγής, αναλογία N<sub>2</sub>-CO 60-40, κοκκομετρία -12,5+9,5 mm)



Σχήμα 7.11. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X φρύγματος δοκιμής 2 (T 700 °C, 60 λεπτά αναγωγής, αναλογία N<sub>2</sub>-CO 60-40, κοκκομετρία -12,5+9,5 mm)



Σχήμα 7.12. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X φρύγματος δοκιμής 2 (T 800 °C, 30 λεπτά αναγωγής, αναλογία N<sub>2</sub>-CO 40-60, κοκκομετρία -12,5+9,5 mm)



Σχήμα 7.13. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X φρύγματος δοκιμής 2 (T 970 °C, 30 λεπτά αναγωγής, αναλογία N<sub>2</sub>-CO 60-40, κοκκομετρία -9,5+6,3 mm)

### 7.5 Αποτελέσματα αναγωγής με τη χρήση μίγματος CO-CO<sub>2</sub>

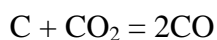
Πραγματοποιήθηκαν έξι (6) συνολικά δοκιμές με κωδικούς 12-17 σε θερμοκρασία 800 °C και ελεγχόμενη αναλογία μίγματος CO-CO<sub>2</sub> έτσι ώστε στην κάθε περιοχή ισορροπίας του γνωστού διαγράμματος σιδήρου (διάγραμμα Chaudron) που δίδεται στο Σχήμα 5.1 να υπάρχουν δύο δείγματα. Οι συνθήκες των πειραματικών αυτών δοκιμών δίδονται στον επόμενο Πίνακα 7.4

Πίνακας 7.4. Πειραματικές συνθήκες προσδιορισμού αναγωγιμότητας με μίγμα CO-CO<sub>2</sub>

Αριθμός πειράματος	12	13	14	15	16	17
Θερμοκρασία (°C)	800	800	970	970	800	970
CO <sub>2</sub> (l/min)	20	12.5	20	12.5	5	5
CO (l/min)	5	12.5	5	12.5	20	20
Βαρος pellets (g)	250	250	250	250	250	200
Μεγεθος pellets (mm)	-12 + 9,5	-12 + 9,5	-12 + 9,5	-12 + 9,5	-12 + 9,5	-12 + 9,5

### **7.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας και της αναλογίας του μίγματος στο αποτέλεσμα της αναγωγικής φρύξης**

Τα πειραματικά αποτελέσματα της αναγωγικής φρύξης με χρήση μίγματος CO-CO<sub>2</sub> δίδονται στα Σχήματα 7.14-7.16. Στα πειράματα όπου η θερμοκρασία ήταν στους 800 °C με αναλογίες μονοξειδίου προς διοξείδιο του άνθρακα 20/80 τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αναγωγή δεν πραγματοποιήθηκε όταν η προβλεπόμενη ισορροπία βρίσκεται στην περιοχή του μαγνητίτη. Αντιθέτως στην περίπτωση αυτή υπήρξε αύξηση του βάρους του φρύγματος κατά 0,8% που αποδίδεται στη δημιουργία στερεού C εντός της δομής του pellet σύμφωνα με την αμφίδρομη χημική αντίδραση του Boudouard:



Στην αναλογία 50/50 ο βαθμός αναγωγής στα 35 λεπτά έφτασε τα 4,17%. Στους 970°C στην αναλογία CO/CO<sub>2</sub> 20/80, δηλαδή στην περιοχή όπου θερμοδυναμικά προβλέπεται ότι συνυπάρχει οριακά βουσίτης και μαγνητίτης, ο βαθμός αναγωγής στα 35 λεπτά έφτασε τα 5,66% ενώ για την αναλογία CO/CO<sub>2</sub> 50/50 όπου επικρατεί ο βουσίτης υπολογίστηκε ο βαθμός αναγωγής είναι 16,67%.

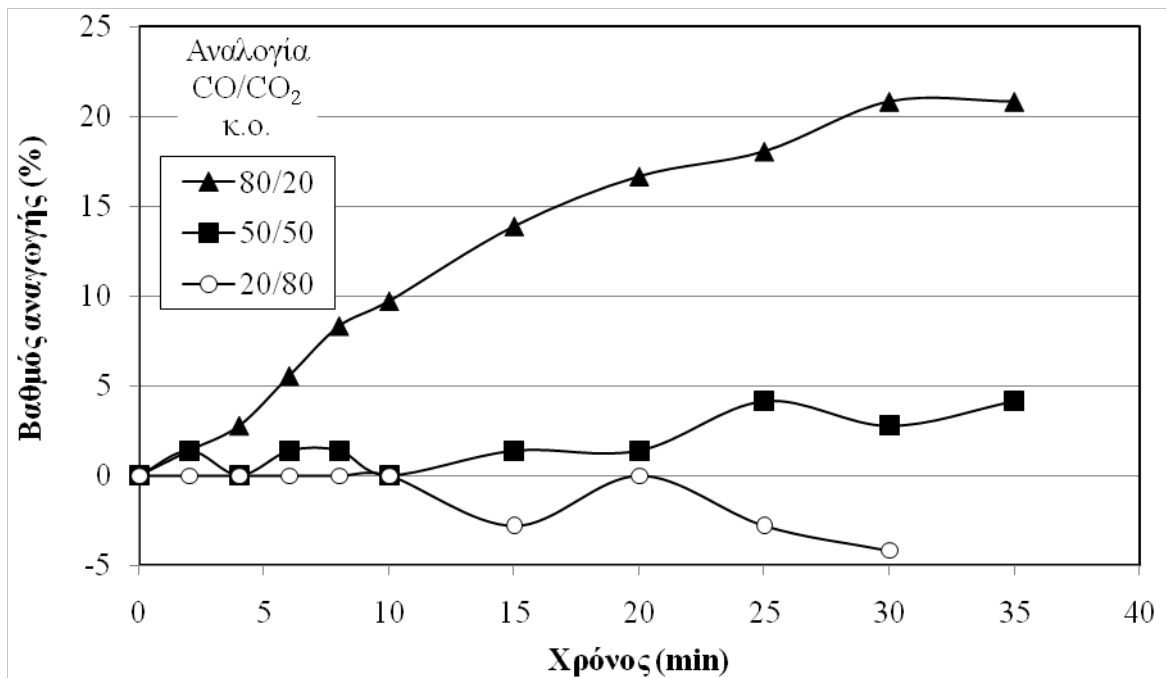
Τέλος, στις θερμοκρασίες των 970 °C και 800 °C και σε αναλογία CO/CO<sub>2</sub>: 80/20 που αντιστοιχεί σε περιοχή σταθερότητας του μεταλλικού σιδήρου, επιτεύχθηκαν μεγάλοι βαθμοί αναγωγής μέχρι και περίπου 75%.

Η αύξηση της μερικής πίεσης του μονοξειδίου του άνθρακα, οδήγησε όπως αναμενόταν στην αύξηση του υπολογιζόμενου βαθμού αναγωγής η οποία ήταν περισσότερο απότομη στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες (Σχήμα 7.16)

Στην εικόνα 7.5 δίδονται τα φρύγματα καταλοίπων βωξίτη που παρήχθησαν σε θερμοκρασία 970oC και λόγο μονοξειδίου προς διοξείδιο του άνθρακα 80/20. Διακρίνονται γυαλιστερά στίγματα που αποδίδονται στον μεταλλικό σίδηρο. Το προϊόν αυτό φρύξης έδωσε το καλύτερο αποτέλεσμα βαθμού αναγωγής, μεταλλικού και δισθενούς σιδήρου και όπως θα παρουσιαστεί στη συνέχεια καλύτερα αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού.

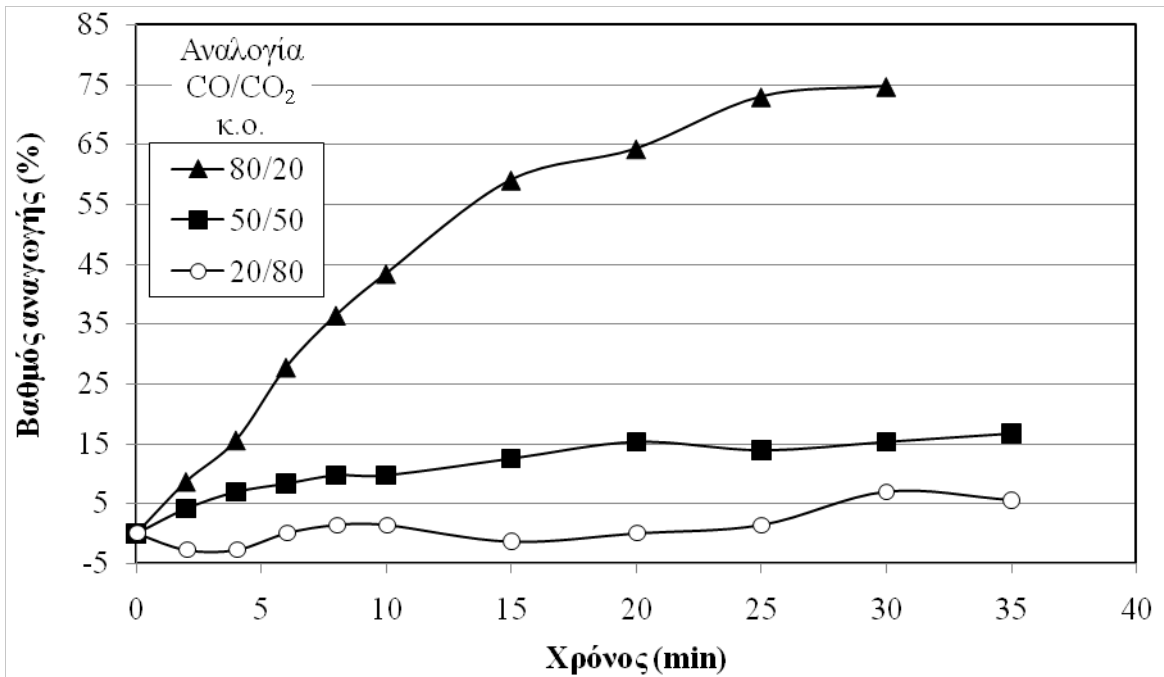


Εικόνα 7.5. Φρύγμα καταλοίπων βωξίτη δοκιμής 17 (T 970°C, CO/CO<sub>2</sub> 80/20)

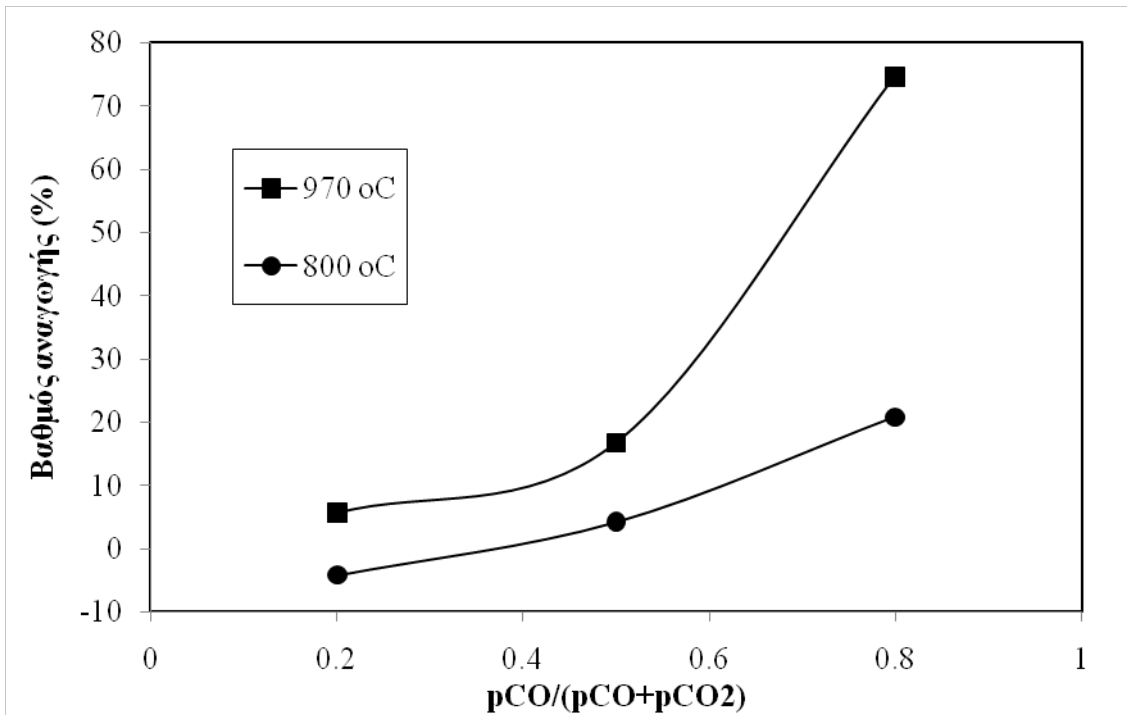


Σχήμα 7.14. Βαθμός αναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο και την κατ' όγκον αναλογία CO/CO<sub>2</sub> στους 800 °C (κοκκομετρία -12,5+9,5mm)





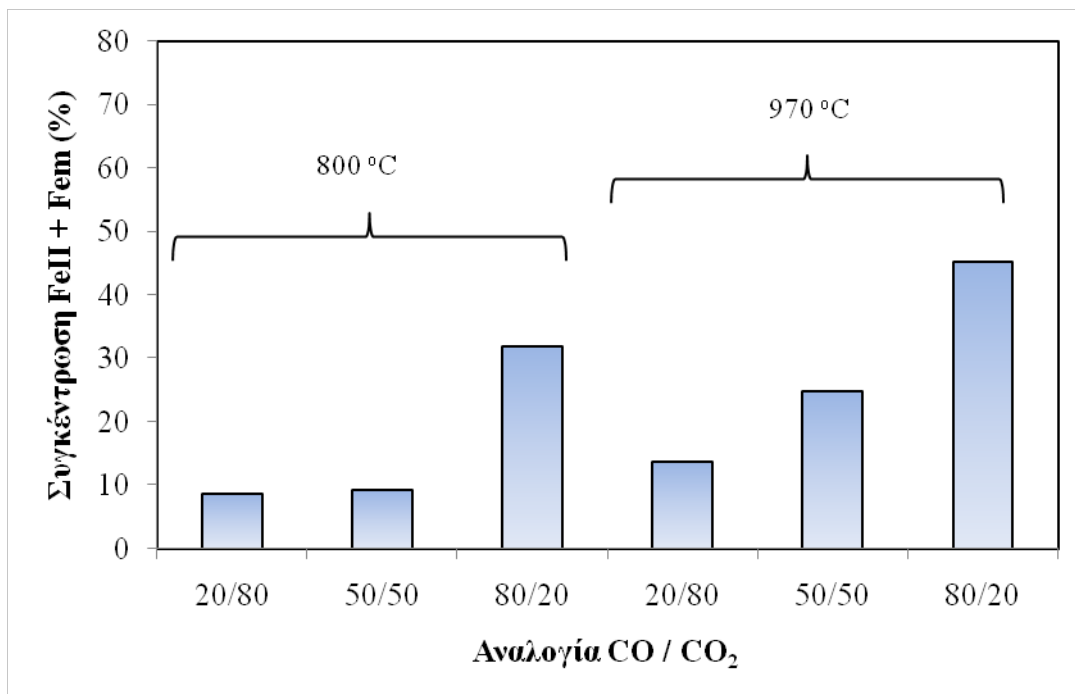
Σχήμα 7.15. Βαθμός αναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο και την κατ' όγκον αναλογία CO/CO<sub>2</sub> στους 970 °C (κοκκομετρία -12,5+9,5mm)



Σχήμα 7.16. Βαθμός αναγωγής φρύγματος σε συνάρτηση με τη μερική πίεση του μονοξειδίου του άνθρακα και τη θερμοκρασία (κοκκομετρία -12,5+9,5mm)

### 7.5.2 Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων με χημικές αναλύσεις

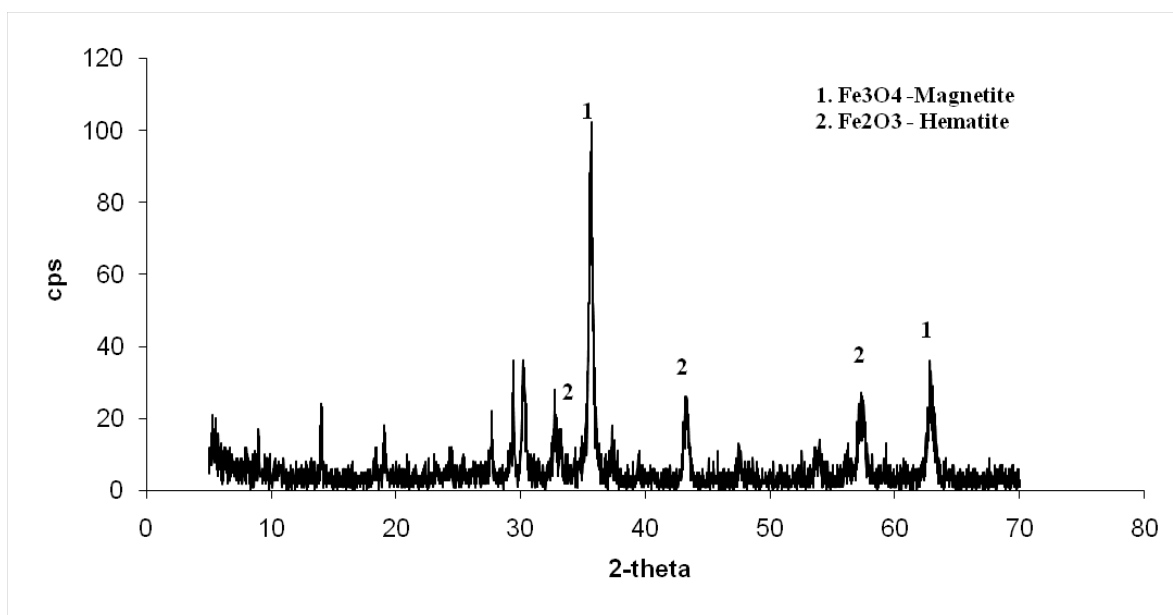
Τα αποτελέσματα προσδιορισμού του μεταλλικού και δισθενούς σιδήρου στα φρύγματα αναγωγής με μίγμα CO/CO<sub>2</sub> δίδονται στο Σχήμα 7.17. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, στα δείγματα με κατ' όγκον αναλογία CO/CO<sub>2</sub> 20/80 και 50/50 όπου οι συνθήκες ευνοούν την δημιουργία μαγνητίτη και βουσίτη (στην θερμοκρασία των 800°C) παρατηρείται ότι το ποσοστό του δισθενούς και μεταλλικού είναι πολύ χαμηλό, διότι πρέπει να ληφθεί υπόψη και ότι, όπως αναφέρθηκε, ο FeO δεν είναι σταθερός για κάτω από μια θερμοκρασία. Το ίδιο παρατηρείται και στις ίδιες αναλογίες στη θερμοκρασία των 970°C όπου επίσης το σύστημα βρίσκεται θερμοδυναμικά στις περιοχές σταθερότητας του μαγνητίτη και βουσίτη αντίστοιχα. Σε κατ' όγκον αναλογία όμως 80/20 όπου στις θερμοκρασίες των 800°C και 970°C βάσει διαγράμματος Chaudron είναι σταθερή η φάση του μεταλλικού σιδήρου, οι αναλύσεις των εν λόγω ποσοστών είναι αρκετά μεγαλύτερες, πράγμα που υποδηλώνει μεγάλη περιεκτικότητα σε μεταλλικό σίδηρο.



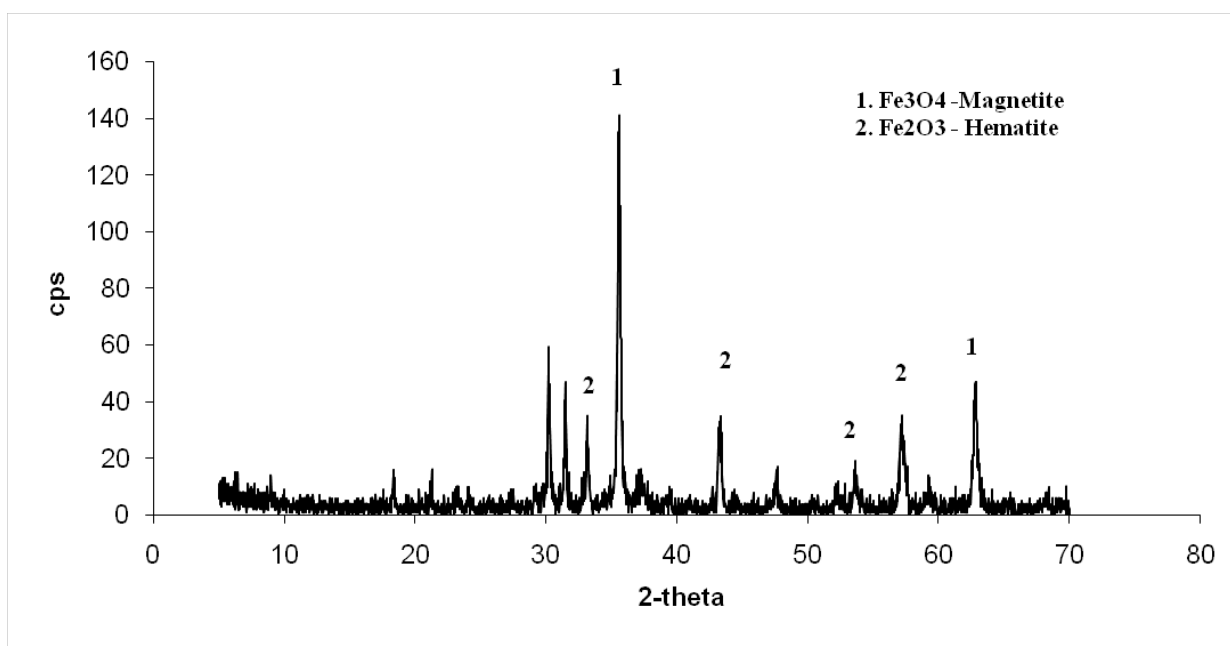
Σχήμα 7.17. Συγκέντρωση δισθενούς και μεταλλικού σιδήρου για τα φρύγματα που παρήχθησαν με τις συνθήκες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4

### 7.5.3 Παρουσίαση των αποτελεσμάτων με ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD)

Στα επόμενα σχήματα δίδονται ενδεικτικά διαγράμματα XRD, στα οποία έχουν αποτυπωθεί οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του σιδήρου. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα αυτά σε μικρές κατ' όγκον αναλογίες εμφανίζονται μη ανηχθείσες φάσεις αιματίτη και μαγνητίτη. Σημειώνεται ότι δεν ανιχνεύθηκε η παρουσία βουσιτίτη, γιατί η φάση αυτή είναι ασταθής κάτω από τους 570 °C και σε συνθήκες ήπιας ψύξης του υλικού διασπάται σε μαγνητίτη και μεταλλικό σίδηρο.



Σχήμα 7.18. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X φρύγματος δοκιμής στους 800 °C, αναλογία CO/CO<sub>2</sub> 20/80, κοκκομετρία -12,5+9,5 mm.



Σχήμα 7.19. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X φρύγματος δοκιμής στους 970 °C, αναλογία CO/CO<sub>2</sub> 20/80, κοκκομετρία -12,5+9,5 mm.

## **8 ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΡΥΓΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ**

### **8.1 Θεωρητικά στοιχεία μαγνητικού εμπλουτισμού – Εφαρμογές στην μεταλλουργία του σιδήρου**

Η αναγωγή του αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), που περιέχεται στα κατάλοιπα βωξίτη, σε μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) μπορεί εύκολα να οδηγήσει τον μεταλλουργό στην απλή σκέψη ότι για την περαιτέρω βιομηχανική εκμετάλλευση του παραγόμενου προϊόντος, θα πρέπει να απομονωθεί ο μαγνητίτης. Με άλλα λόγια να μετατραπεί το υλικό σε συμπύκνωμα ίδιας περιεκτικότητας με αυτό που χρησιμοποιείται στην μεταλλουργία παραγωγής σιδήρου – χυτοσιδήρου ή στην χαλυβοποίηση. Αυτό προφανώς θα πρέπει να πραγματοποιηθεί με κάποια μέθοδο εμπλουτισμού.

Γενικά ο εμπλουτισμός αξιοποιεί τις φυσικοχημικές διαφορές που υπάρχουν μεταξύ του χρήσιμου υλικού και των στείρων, τα οποία περιέχονται σε ένα μέταλλευμα. Στη περίπτωση των καταλοίπων βωξίτη, το μέταλλευμα είναι παραπροϊόν μεταλλουργικής διεργασίας, δηλαδή ένα απόρριμμα. Όμως, όπως αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα κατάλοιπα της μεθόδου Bayer έχουν υποστεί πυρομεταλλουργικές διεργασίες για την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου. Αυτό όμως δεν εμποδίζει την επεξεργασία αυτού του υλικού με μια μέθοδο που θα ταίριαζε καλύτερα στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του.

Εφόσον ο μαγνητίτης είναι το κατεξοχήν σιδηριμαγνητικό υλικό (ferrimagnetic) είναι προφανές ότι ο διαχωρισμός πρέπει να κινηθεί στα πλαίσια του μαγνητικού διαχωρισμού, που είναι βασικό κομμάτι στον εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων και των βιομηχανικών ορυκτών. Ο μαγνητικός εμπλουτισμός επιτυγχάνεται με την έλξη των μαγνητικών τεμαχίων από το πηνίο ενός ηλεκτρομαγνήτη και τη σύγχρονη και ανεπηρέαστη διέλευση των μη μαγνητικών μέσα από το πεδίο του. Αυτό το είδος του εμπλουτισμού πρωτοεμφανίστηκε το 1895 από τον Wetherill στο Franklin του New Jersey και εφαρμόστηκε για μέτρια μαγνητικά μεταλλεύματα.

Τα υλικά ανάλογα με την συμπεριφορά τους στο μαγνητικό πεδίο διακρίνονται σε 5 κατηγορίες:

- Διαμαγνητικά

- Παραμαγνητικά
- Σιδηρομαγνητικά
- Αντισιδηριμαγνητικά
- Σιδηριμαγνητικά

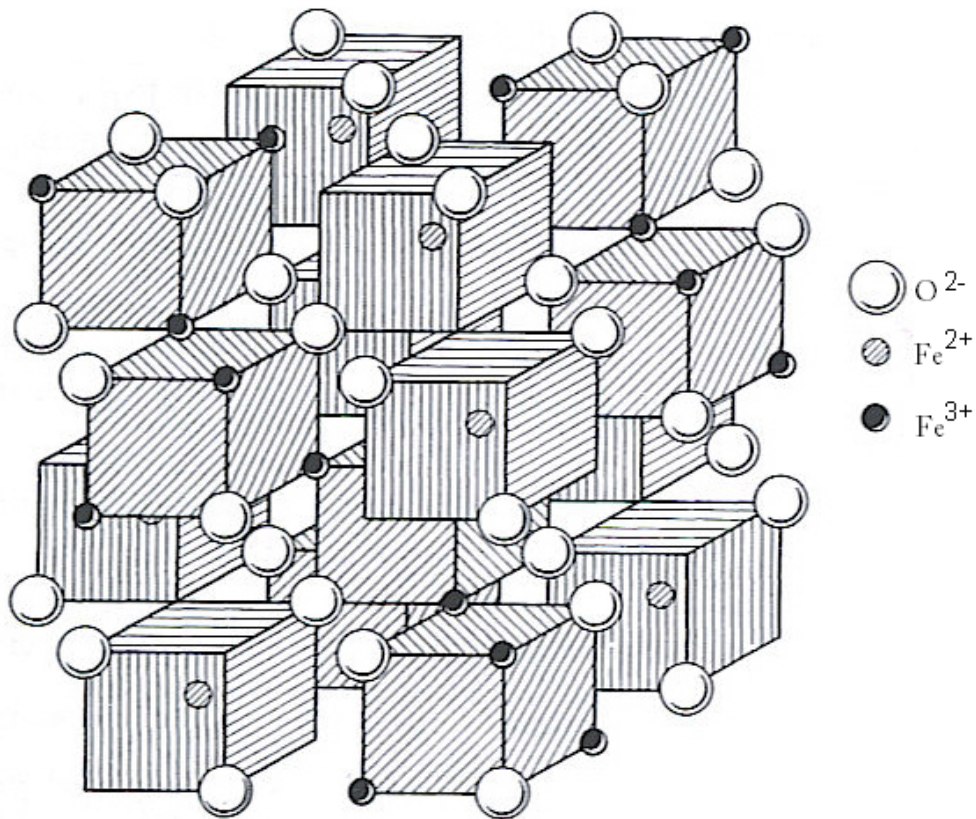
Στα διαμαγνητικά, ο μαγνητισμός είναι ανύπαρκτος και τούτο διότι δεν υπάρχει η ατομική μαγνητική ροπή, ή οποία και είναι πηγή του μαγνητικού πεδίου. Η σχετική μαγνητική επιδεκτικότητα είναι αρνητική και μικρή, συνήθως τις τάξης του  $10^{-5}$  και ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι ο βαθμός μαγνητισμού ενός υλικού, σε σχέση προς το μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται σε αυτό.

Στα παραμαγνητικά, ο προϋπάρχον μαγνητισμός είναι εξασθενημένος και η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι θετική και κυμαίνεται από  $10^{-5}$  έως  $10^{-2}$ . Αυτή η συμπεριφορά των υλικών οφείλεται στο ότι περιέχουν μαγνητικά άτομα ή ιόντα, τα οποία βρίσκονται αρκετά μακριά ώστε να μην υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση που θα δημιουργούσε ισχυρότερο μαγνητισμό. Παραμαγνητικά στοιχεία είναι το Li, K, Na, Al, Mn, Pt, Pd, Cd, U και από τα οξείδια ο  $\alpha$ -FeOOH (γκαιτίτης). Στη θερμοκρασία Curie μετατρέπονται σε σιδηρομαγνητικά.

Τα σιδηρομαγνητικά υλικά είναι αυτά που έχουν ισχυρή προϋπάρχουσα μαγνήτιση. Επιπροσθέτως, η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι θετική και μεγάλη και μπορεί να φτάσει μέχρι και  $10^6$  φορές μεγαλύτερη από αυτή των παραμαγνητικών. Τα σιδηρομαγνητικά πάνω από τη θερμοκρασία Curie γίνονται παραμαγνητικά. Επίσης παρουσιάζουν υψηλή παραμένουσα μαγνήτιση. Τα πιο γνωστά στοιχεία αυτής της κατηγορίας είναι ο Fe, Ni και το Co και τα κύρια κράματά τους.

Τα αντισιδηριμαγνητικά και τα σιδηριμαγνητικά υλικά έχουν κοινά χαρακτηριστικά με την μόνη διαφορά ότι τα δεύτερα έχουν μόνιμη μαγνήτιση. Στα αντισιδηριμαγνητικά τα γειτονικά spin ευθυγραμμίζονται αντιπαράλληλα, με αποτέλεσμα η μαγνητική ροπή στο σύνολό της να εκμηδενίζεται. Αυτό δε συμβαίνει για τα σιδηριμαγνητικά, γιατί το ίδιο ιόν, πχ του Fe, βρίσκεται με δύο διαφορετικά σθένη. Οπότε, βάσει αυτής της διαφοροποίησης, δημιουργείται ένας μαγνητισμός που ονομάζεται σιδηριμαγνητισμός (ferrimagnetism). Κλασσικό παράδειγμα που απασχολεί και την εργασία μας είναι ο μαγνητίτης ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Τα σιδηριμαγνητικά πέρα από το ότι είναι φυσικοί μαγνήτες

έχουν τη μαγνητική επιδεκτικότητα θετική, μεγάλη και εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, η επιδεκτικότητα αυξάνει μέχρι τη θερμοκρασία Νέελ, όπου μετά από αυτήν τα υλικά συμπεριφέρονται ως παραμαγνητικά.



Εικόνα 8.1. Η δομή ενός κανονικού σπινελίου

Το κύριο πρόβλημα που μπορεί να προκύψει κατά την διαδικασία του μαγνητικού διαχωρισμού είναι το φαινόμενο της παγίδευσης (συσσωματώσεις). Αυτό μπορεί να συμβεί σε πολύ λεπτομερές υλικό όπως συμβαίνει στην περίπτωση των καταλοίπων βωξίτη, τα οποία έχει υποστεί αναγωγική φρύξη.

Όταν το υλικό είναι λεπτομερές και με μεγάλη μαγνητική διαπερατότητα, τότε μετά την απομάκρυνση από το μαγνητικό πεδίο υπάρχει παραμένον μαγνητισμός, δημιουργώντας έτσι το φαινόμενο της συσσωμάτωσης, με αποτέλεσμα την παγίδευση και μη μαγνητικών τεμαχίων, καθιστώντας έτσι το διαχωρισμό μη αποδοτικό. Στην περίπτωση του εμπλουτισμού μεταλλευμάτων, εάν η τροφοδοσία γινόταν σε στρώμα ενός τεμαχίου, τότε

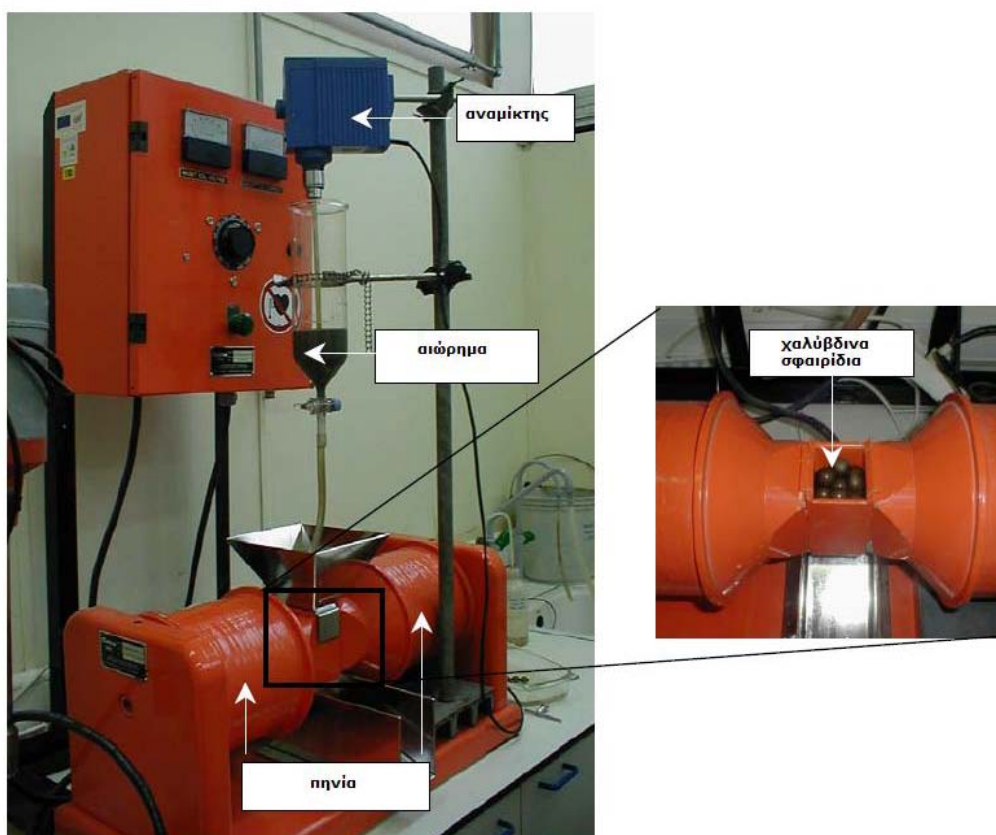
η παγίδευση θα ήταν αμελητέα. Οι δύο βασικοί τρόποι αντιμετώπισης του προβλήματος είναι οι ακόλουθοι: είτε θα χρησιμοποιηθεί εναλλασσόμενη πολικότητα του μαγνητικού πεδίου, δημιουργώντας μια ανακατάταξη των τεμαχιδίων στο συσσωμάτωμα, το οποίο τελικά θα οδηγήσει στην απελευθέρωση και εκδίωξη των παγιδευμένων σωματιδίων (ξηρός διαχωρισμός), είτε θα χρησιμοποιηθεί η μέθοδος του υγρού διαχωρισμού, κατά την οποία η παγίδευση είναι περιορισμένη, καθώς και η ευκινησία των τεμαχιδίων είναι περιορισμένη (εξαιτίας της παρουσίας του νερού). Για να είναι όμως επιτυχημένη μια μέθοδος διαχωρισμού, όπως αποδεικνύει και η πράξη, χρειάζονται σύγχρονοι και βιομηχανικού τύπου διαχωριστές, όπως αυτοί της παγκοσμίως γνωστής εταιρεία Metso HGMS.



Εικόνα 8.2. Φωτογραφία ενός υγρού μαγνητικού διαχωριστή χαμηλής έντασης σειρά WS 1200 και διατίθεται σε τέσσερις τύπους ανάλογα με την ροή της τροφοδοσίας και την φορά κίνησης του μαγνητικού τυμπάνου.



## 8.2 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης και της πειραματικής διαδικασίας



Εικόνα 8.3. Υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης της Carpro.

Η διαδικασία του εμπλουτισμού περιλαμβάνει την λειοτριβήση του υλικού των φρυγμάτων 12 έως και 17 που προέκυψαν από τη χρήση αναγωγικού μίγματος CO-CO<sub>2</sub> για συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Το κόσκινο που χρησιμοποιήθηκε ήταν των 250 mesh ή 0,053 mm και ο στόχος ήταν να είναι όσο πιο λεπτομερές μπορούσε να γίνει ούτως ώστε κατά των υγρού μαγνητικού διαχωρισμού να εμποδίζεται το φαινόμενο της παγίδευσης των μη μαγνητικών τεμαχιδίων από τα μαγνητικά (εγκλείσματα).

Από κάθε δείγμα πάρθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα 80 g το οποίο με τοποθετήθηκε μέσα στον αναμίκτη ο οποίος διαθέτει περιστρεφόμενα πτερύγια για να υπάρχει ανάδευση του πολφού. Για κάθε λειτουργία του υγρού μαγνητικού διαχωριστή χρησιμοποιήθηκαν περίπου 3 λίτρα νερό ώστε ο πολφός να είναι κάτω από 20% σε περιεκτικότητα στερεών για να υπάρχει καλή απόδοση του συστήματος εμπλουτισμού.

Η λειτουργία του διαχωριστή βασίζεται στο ότι το πηνίο κατά την λειτουργία του μαγνητίζει τα χαλύβδινα σφαιρίδια τα οποία είναι και υπεύθυνα για την συγκράτηση του μαγνητικού υλικού. Όταν διακόπτεται η λειτουργία του πηνίου το υλικό παραμένει προσκολλημένο στα σφαιρίδια τα οποία στη συνέχεια ξεπλένονται και το νερό της έκπλυσης παρακρατείται σε ειδικό πλαστικό δοχείο σαν και αυτό που χρησιμοποιήθηκε για την παρακράτηση του μη μαγνητικού υλικού. Τα δοχεία που περιέχουν τους δύο τύπους πολφού (μαγνητικού και μη) οδηγούνται σε κωνικά χωνιά διήθησης από όπου και συλλέγεται το στερεό υλικό. Στη συνέχεια τοποθετούνται τα χαρτιά διήθησης που περιέχουν το μαγνητικό και μη μαγνητικό υλικό σε φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για 24 ώρες και με τη χρήση πινέλου ανακτάται το υλικό έτσι ώστε να έχουμε ένα μαγνητικό συμπύκνωμα και ένα στείρο υλικό (μη μαγνητικό). Αφού γίνει η ζύγιση, τα εμπλουτισμένα δείγματα (χρήσιμο και στείρο) θα οδηγηθούν προς ανάλυση σύντηξης για να προσδιοριστεί ο ολικός σίδηρος.

### 8.3 Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού

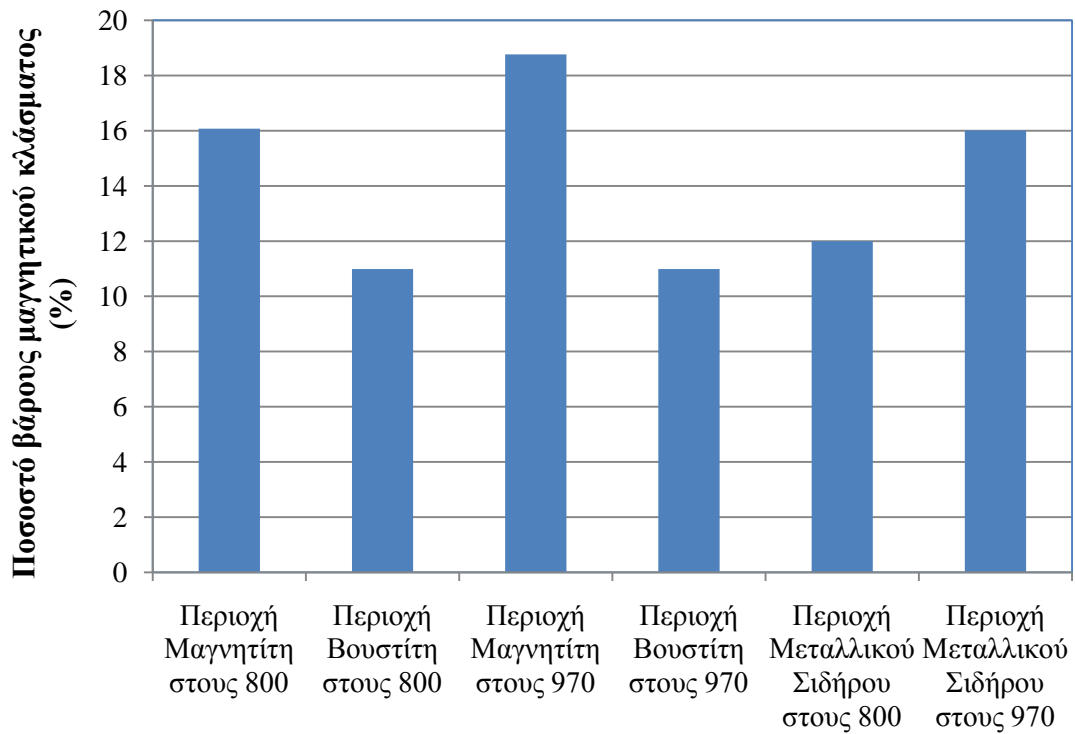
Τα αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού εμφανίζονται συγκεντρωτικά στον επόμενο Πίνακα 7.5.

Πίνακας 7.5. Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού φρυγμάτων

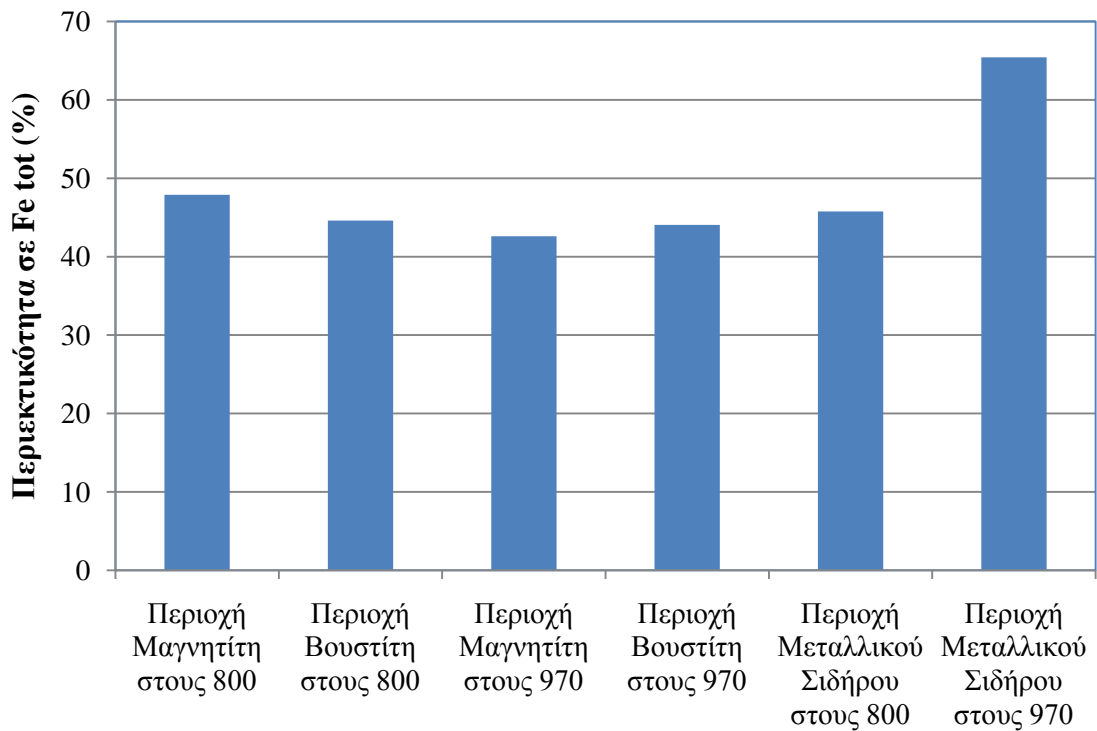
Δοκιμή	Θερμοκρασία (°C)	Αναλογία CO/CO <sub>2</sub>	Βάρη (g)		Περιεκτικότητα σε Fe (% κ.β.)		Ανάκτηση
			M*	MM**	M	MM	
12	800	20/80	11.74	68.26	47.90	34.10	19.47
13	800	50/50	8.95	71.05	44.60	30.73	15.46
16	800	80/20	9.08	70.92	45.78	48.40	10.81
14	970	20/80	12.92	67.08	42.60	32.35	20.23
15	970	50/50	8.04	71.96	44.05	33.08	12.95
17	970	80/20	11.83	68.17	65.43	36.28	23.85

\*M : Μαγνητικό κλάσμα, \*\*MM: Μη Μαγνητικό κλάσμα

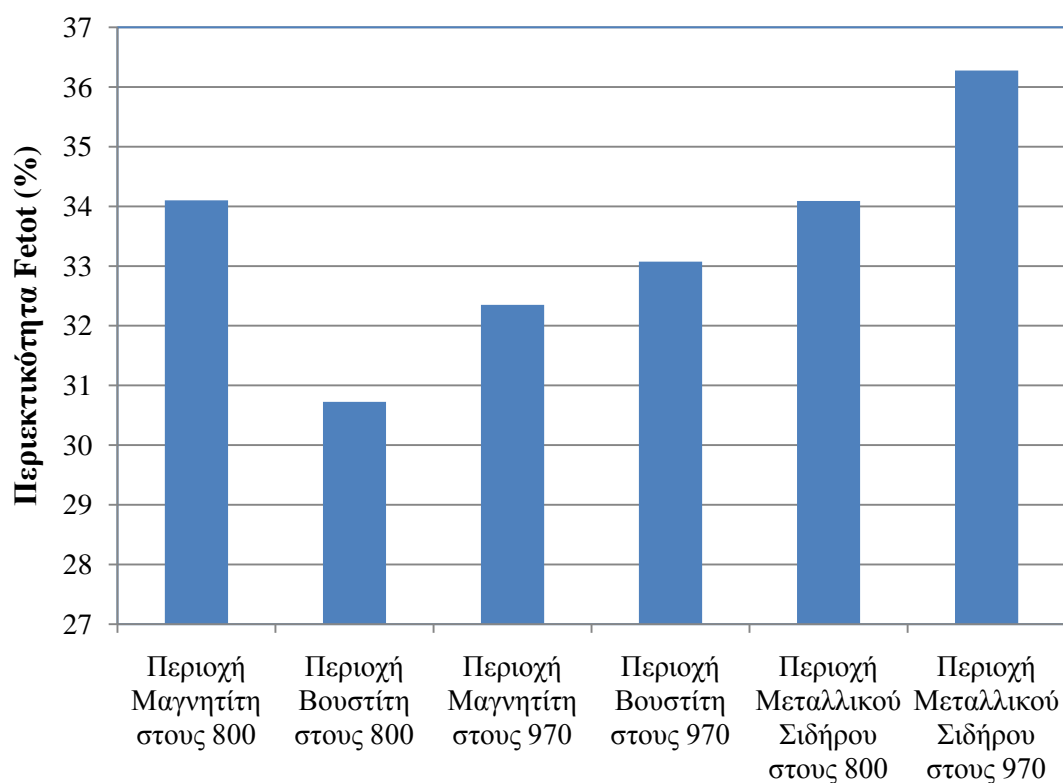
Τα αποτελέσματα αυτά δίδονται γραφικά στα επόμενα σχήματα.



Σχήμα 7.20. Ποσοστό κατά βάρος μαγνητικού κλάσματος για τα διάφορα φρύγματα.



Σχήμα 7.21. Περιεκτικότητα ολικού σιδήρου στο μαγνητικό κλάσμα



Σχήμα 7.22. Περιεκτικότητα ολικού σιδήρου στο μη μαγνητικό κλάσμα

Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του πίνακα 7.5 και των σχημάτων που ακολούθησαν, τα καλύτερα αποτελέσματα έδωσαν τα φρύγματα καταλοίπων βωξίτη που παρήχθησαν σε θερμοκρασία 970 °C και κατ' όγκον αναλογία 80/20 (μερική πίεση CO 0.8 atm). Στις συνθήκες αυτές συλλέχθηκε ως μαγνητικό κλάσμα το 16% κ.β. του φρύγματος με συγκέντρωση περίπου στο 65% κ.β. σε ολικό σίδηρο. Ο μαγνητικός διαχωρισμός ουσιαστικά είχε τη μέγιστη απόδοση όταν σύμφωνα με τις πειραματικές συνθήκες και τα θερμοδυναμικά δεδομένα ανάγεται ο περιεχόμενος σίδηρος σε μεταλλικό.

## **9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη είναι όντως μια επιστημονική λύση για την εξεύρεση εναλλακτικών πηγών για την παραγωγή βιομηχανικού σιδήρου-χυτοσιδήρου. Τα μεταλλεύματα σιδήρου είναι ακόμη αρκετά και εύκολα εξαγόμενα από τη γη, αλλά το μέλλον μπορεί να επιφυλάσσει μεγάλες οικονομικές και γεωπολιτικές ανακατατάξεις που με την σειρά τους μπορεί να οδηγήσουν στην αξιοποίηση ακόμη και των πιο άχρηστων παραπροϊόντων.

Πέρα από τα τεχνικοοικονομικής φύσεως προβλήματα, υπάρχουν και τα ζητήματα του περιβάλλοντος, τα οποία κάθε μέρα γίνονται όλο και πιο σημαντικά, καθώς σε παγκόσμιο επίπεδο εντείνονται οι πολιτικές πρωτοβουλίες για την θέσπιση αυστηρών κανόνων όσον αφορά τη διαχείριση των αποβλήτων όλων των κατηγοριών. Τα κατάλοιπα βωξίτη δεν θεωρούνται βάσει αναλύσεων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου ότι είναι τοξικά ή ότι εκχυλίζονται από το θαλασσινό νερό (περίπτωση της εταιρίας Αλουμίνιο της Ελλάδος). Όμως οι 70 εκατομμύρια τόνοι που παράγονται ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα είναι μια δεδομένη κατάσταση που πρέπει να προβληματίσει τους ειδικούς επιστήμονες και να οδηγήσει στη δημιουργία νέων τεχνικών όσον αφορά την αξιοποίηση του εν λόγω υλικού.

Η έρευνα που διεξήχθη στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι σε θερμοκρασία περίπου 1000 °C τα συσφαιρώματα καταλοίπων βωξίτη (pellets) με κοκκομετρία -12,5+9,5 mm στις αναγωγικές συνθήκες 80-20 (CO-CO<sub>2</sub>) και ροή 25 L/min μπορούν να επιτύχουν βαθμό αναγωγής 75% σε 30 λεπτά και στη συνέχεια με υγρό μαγνητικό διαχωρισμό υψηλής έντασης να έχουμε ένα μαγνητικό εμπλούτισμα το οποίο να έχει 65% περιεκτικότητα σε σίδηρο πράγμα πολύ σημαντικό καθώς μια τέτοια περιεκτικότητα είναι απολύτως αποδεκτή για την τροφοδότηση υψικαμίνου για παραγωγή pig iron. Με άλλα λόγια ένα υλικό που αρχικά είχε περιεκτικότητα σε σίδηρο 33,5% κατέληξε ύστερα από μεταλλουργικές διεργασίες να έχει 65%, πράγμα που το κάνει εμπορεύσιμη ύλη.

Στα πλαίσια ίσως κάποιας άλλης διπλωματικής εργασίας θα μπορούσε μελλοντικά να γίνει και μια καθαρά τεχνικοοικονομική ανάλυση για το κατά πόσον, σήμερα, μπορεί να

αξιοποιηθούν στην Ελλάδα και όχι μόνο οι εκατοντάδες χιλιάδες τόνοι που ρίπτονται στη θάλασσα, ενώ θα μπορούσαν κάλλιστα να μετατραπούν σε ένα εμπορεύσιμο προϊόν.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- Βαζαρλής Η.: Μαθήματα Μεταλλουργίας Σιδήρου, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1991
- Βασιλείου Π. Γ., Π. Βρεττού , Α. Κοντόπουλος , Δ. Μαρίνος-Κουρής , Ι. Χρυσουλάκης: Πειραματική διερεύνηση των δυνατοτήτων αξιοποίησης της ελληνικής ερυθράς ιλύος. Τ.Ε.Ε., Αθήνα, 1978.
- Ζευγώλης Ε. Ν., Η. Κ. Ρηγόπουλος: Αξιοποίηση της σκόνης περιστροφικών καμίνων αναγωγής νικελιούχων λατεριτών. Τελική έκθεση προόδου, Αθήνα, 1996.
- Ζευγώλης Ε.Ν., Τζαμτζής Α.: Ο Ρόλος των Στερεών Καυσίμων στις Περιστροφικές Καμίνους Αναγωγικής Φρύξης, Τεχνικά Χρονικά, C, Vol.7, No.2, 1987
- Ζευγώλης Ε.Ν.: Μεταλλουργία Σιδήρου - Χυτοσιδήρου. Θεωρία και Τεχνολογία, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004
- Καροτσιέρης Ζ.: Στοιχεία μηχανικής πετρωμάτων και γεωτρήσεων, Αθήνα, 1993
- Κοντόπουλος Α., Λ. Σβερτλέβα, Α. Σταθέλη, Θ. Ν. Σκουλικίδης: Δυνατότητες και προοπτικές αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος. Τ.Ε.Ε., Αθήνα, 1981.
- Νέου Π. Συγκούνα: Εξαγωγική Μεταλλουργία. Πυρομεταλλουργικές και Υδρομεταλλουργικές Διεργασίες, ΕΜΠ, Αθήνα,
- Οδηγία 1999/31/ΕΚ του Συμβουλίου της 26ης Απριλίου 1999 περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων ΕΠΙΣΗΜΗ ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ ΛΡΓΘ. L 182 της 16/07/1999 σελ. 1-19, 1999.
- Ρηγόπουλος Η.: Συμβολή στην ανακύκλωση της σκόνης από περιστροφικές καμίνους αναγωγής νικελιούχων λατεριτών. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2002.
- Σκαρτάδος Κ.: Μελέτη της αναγωγικής φρύξης σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων και της επίδρασής της στην τήξη για την παραγωγή σιδηρονικελίου. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα, 2000.
- ΦΕΚ 1132 τ.Β 21/12/79

ΦΕΚ 53, τ.Β, 20/2/86, Κοινοτική οδηγία 80/778, 15/8/80

Φραγκίσκος Α.Ζ.: Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων και Βιομηχανικών ορυκτών (Ορυκτουργία). ΕΜΠ, Αθήνα 1995

Χατζηιωάννου Θ. Π.: Εργαστηριακές ασκήσεις ποσοτικής αναλυτικής χημείας. Αθήνα, 1980.

Ban T. E.: U.S. Pat. 3 495 973, 1970.

Bayer G.: Economic removal of red mud. Erzmentall, vol.25, 1972.

Colombo U., G. Sironi: Iron sponge from Bayer process red slurry. U.S. Pat. 3 295 961, 1967.

Davison J.: Iron ore pelletising. Industrial minerals, 1969.

Dobos G. et al.: Hug. Teljes 6759, 1973.

Dobos G. et al.: Processing of red mud by reducing heat treatment. Hug. Pat. 154 125, 1967.

Dobos G., G. Horvath: Laboratory studies for determining the optimum mixture composition for the processing of red mud according to the Krupp-Renn process. Femip. Kut. Intez. Kozlem, 1966.

Dobos G., G. Kaptay, Z. Osvald: Recovery of Fe and Al from Hungarian red mud. Freiburger Forschungsh. 103B, 1965.

Dobos G., K. Solymar, G. Horvath: Complex processing of red mud in Hungary. Banyasz. Kohasz. Lapok. Kohasz, vol.105, 1972.

Dobos G., K. Solymar, G. Horvath: Principles and technological problems in the complex working-up of red mud. Aluminium, vol.48m Dusseldorf, 1972.

Dobos G., K. Solymar: Extraction of iron and aluminum from Hungarian (Bayer Process) red mud. Symp. Bauxites, Oxides, Hydroxides, Aluminum, Zagreb, 1963.



- Dobos G.: Complex utilization of Hungarian bauxites. Proc. Res. Inst. Non-Ferrous Metals 1968, Budapest, 1971.
- Dobos G.: Further development of the Bayer method applied in the  $Al_2O_3$  industry for the purpose of improving  $Al_2O_3$  output and a better use of the Fe content in Bauxite. Acta Techn. Acad. Sci. Hung., vol.55, 1966.
- Dobos G.: Further technological development of Bayer alumina production with simultaneous extraction of iron. Tsvet. Metal. vol.41, 1968.
- Dutta K. Dipak, Bordoloi Dipok, Borthakur C. Prakash: Investigation on reduction of cement binder in cold bonded pelletization of iron ore fines. International Journal of Mineral Processing., 49 (1997), pp. 97– 105
- Eisele T. C., Kawatra S. K.: A review of binders in iron ore pelletization. Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., 24: 1\_90, 2003
- Eremin N. I.: Complex processing of bauxites. Proc. 2nd Int. Symp. ICSOBA Bauxites, Alumina, Aluminium, Leningrad, 1969.
- Forsmo S.P.E, Apelqvist A.J, Björkman B.M.T., Samskog P.-O: Binding mechanisms in wet iron ore green pellets with a bentonite binder. Powder Technology 169 (2006), pp. 147 –158
- Forsmo S.P.E., Hagglund A.: Influence of the olivine additive fineness on the oxidation of magnetite pellets. International Journal of Mineral Processing., 70 (2003), pp. 109– 122
- Furman H. N. Et al.: Standard methods of chemical analysis, vol. 1, The elements. Van no strand company Inc., New York, 1962.
- Guccione E.: Red Mud, a solid waste can now be converted into high-quality steel. Engineering-Mining Journal, 1971.
- Horvath G. et al.: Ger. Offen. 2 218 464, 1972.
- ISO 562-1981. Hard coal & coke determination of volatile matter content, 1981.

Jamieson E., A. Jones, D. Cooling, N. Stockton: Magnetic separation of Red Sand to produce value. Minerals Engineering, 2006.

Kaltenbach R.: Brit. Pat. 1.046461, 1966.

Kawatra S. Komar, Ripke S. Jayson: Can fly-ash extended bentonite binder for iron ore agglomeration? International Journal of Mineral Processing, 60 (2000), pp. 181– 198

Kawatra S. Komar, Ripke S. Jayson: Effects of bentonite fiber formation in iron ore pelletization. International Journal of Mineral Processing, 65 (2002), pp. 141– 149

Kawatra S. Komar, Ripke S. Jayson: Laboratory studies for improving green ball strength in bentonite-bonded magnetite concentrate pellets. International Journal of Mineral Processing., 72 (2003), pp. 429– 441

Logomerac V. G.: Complex processing of red mud. Neue Hutte, vol.20, 1974.

Logomerac V. G.: Metallurgical Processing of red mud to produce useful elements. Symp. Bauxites, Oxides, Hydroxides, Aluminium, Zagreb, 1963.

Magyarosy I. et al.: Preparatory methods for the smelting of Hungarian red muds and a comparison of their economics. Kut. Intez. Kozlem, vol.7, 1964.

Magyarosy I., B. Kochis: Preparation of red muds of Hungarian alumina plants for metallurgical purposes without the use of thermal energy. Femip. Kut. Intez. Kozlem, vol.10, 1971.

Matyash V. G., L. I. Leontiev, B. Z. Kudinov: Reduction of iron oxides in red muds. Tr. Inst. Met. Sverdlovsk, no 22, 1970.

Mishra B., A. Stanley, D. Kirkpatrick: Recovery and utilization of iron from red-mud. Light Metals, 2001.

Mishra B., D. Kirkpatrick, M. Slavik: Pyrometallurgical extraction of alumina and iron from red mud. EPD Congress, 2000.

Outokumpu: Pelletizing technologies for iron ore

Piga L., F. Pochetti, L. Stoppa: Application of thermal analysis techniques to a sample of Red Mud – a by-product of the Bayer process – for magnetic separation. *Thermochimica Acta* 254, 1995.

Ruter H. et al.: U.S. Pat. 3 663 202, 1972.

Srb J., Z. Ruzickova: Pelletization of fines. *Developments in mineral processing*, 7, 1988.

Technology Roadmap for Bauxite Residue Treatment and Utilization, Workshop, U.S.A., 2000.

US EPA: Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, SW-846, Vol. I, Chapter 7, Table7-1, USA, 1996.

Visnyovszky L.: Complex utilization of Hungarian bauxites. *Femip. Kut. Intez. Kozlem*, vol.9, 1971.

Vogel A. I.: A textbook of quantitative inorganic analysis. 3<sup>rd</sup> edition, Longmans Gren and Co Ltd, 1970.

Xiang Q., X. Liang, M. E. Schlesinger, J. L. Watson: Low-temperature reduction of ferric iron in red mud. *Light Metals*, 2001.

Zabubin A. I., A. N. Barshchevskaya, G. M. Potapova: Complex processing of red mud. *Tr. Inst. Met. Obogashch., Akad. Nauk. Kaz. SSR*, vol.25, 1967.

Zhiyong Xu, Jim Hwang, Robert Greenlund, Xiaodi Huang, Jinjing Luo, and Steve Anschuetz: Quantitative Determination of Metallic Iron Content in Steel-Making Slag, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 2, No.1, pp65-70, 2003

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[www.redmud.org](http://www.redmud.org)

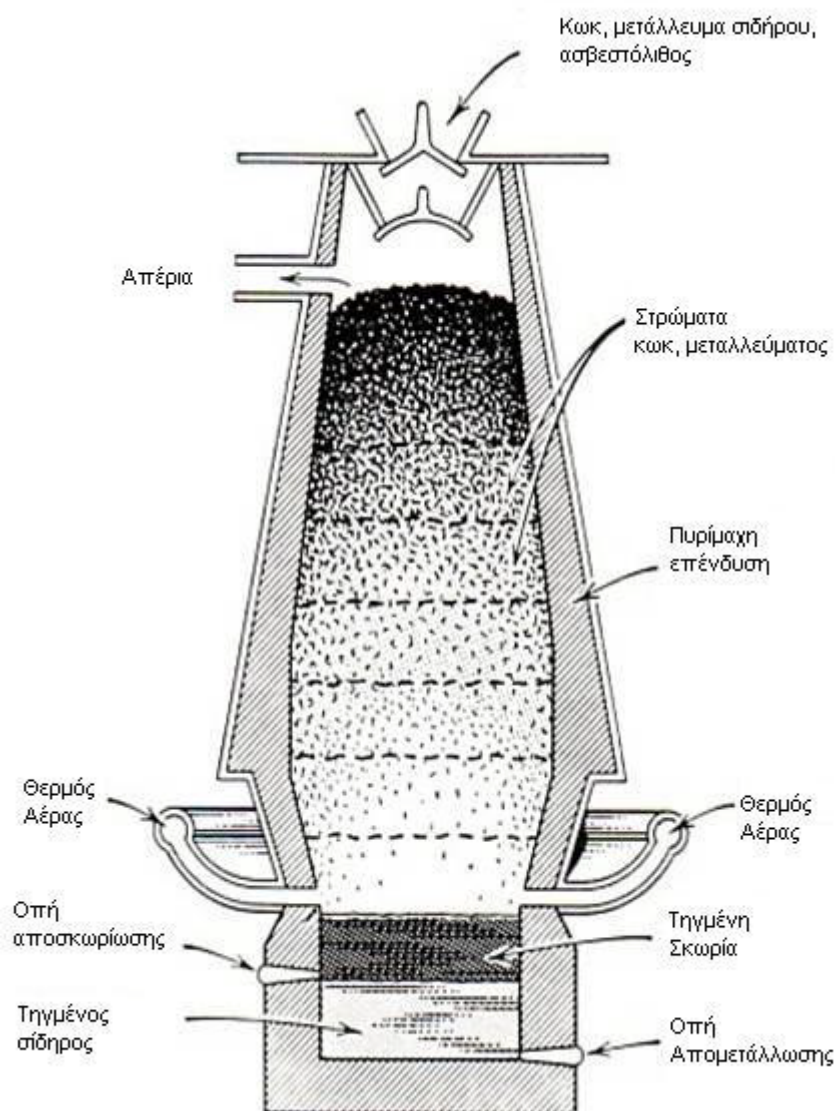
[www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

### ΧΕΙΡΙΣΜΟΣ ΚΑΜΙΝΙΟΥ



Εικόνα Α.1. Τομή μιας υψικαμίνου για παραγωγή pig iron.

Η λειτουργία του καμινιού (Εικόνα Α.2) που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας δεν είναι τίποτα άλλο από μια προσομοίωση των ανωτέρων επιπέδων μιας υψικαμίνου (Εικόνα Α.1), με τις θερμοκρασίες να κυμαίνονται από 700 °C στο πάνω μέρος της τροφοδοσίας των στερεών πρώτων υλών και να φτάνουν και τους 2000°C στο επίπεδο της τηγμένης σκωρίας. Προφανώς, σε μια υψικάμινο συμβαίνουν

σταδιακά οι διάφορες χημικές αντιδράσεις της αναγωγής και της απομάκρυνσης των ακαθαρσιών. Στην περίπτωση που θα εξετάσουμε την αναγωγιμότητα των καταλοίπων βωξίτη σαν εναλλακτική πρώτη ύλη, θα εργαστούμε στο θερμοκρασιακό εύρος των 700 °C με 1000 °C, όπως άλλωστε είδαμε ότι μας είναι αποδοτικότερο θερμοδυναμικά (βλέπε κεφάλαιο HSC Chemistry).

Παρακάτω ακολουθούν οι φωτογραφίες του καμινιού καθώς και του τρόπου λειτουργίας.



Εικόνα Α.2. Το καμίνι αναγωγικής φρύξης. Η θέρμανση προκαλείται από ηλεκτρική αντίσταση.



Εικόνα Α.3. Το κεντρικός πίνακας ρευματοδότησης του καμινιού. Ο διακόπτης βρίσκεται κάτω αριστερά.



Εικόνα Α.4. Ο πίνακας ελέγχου-χειρισμού της λειτουργίας του καμινιού αναγωγικής φρύξης.

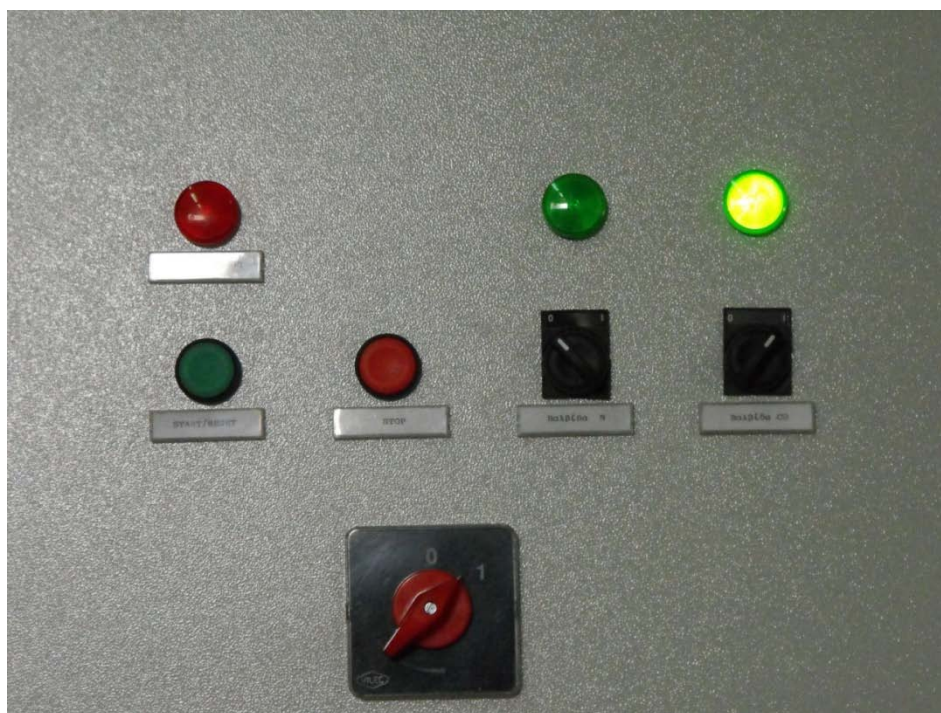




Εικόνα Α.5. Ρύθμιση και ένδειξη από πυρόμετρο της θερμοκρασίας. Η κόκκινη ένδειξη είναι η πραγματική και η δεύτερη πράσινη η ρυθμιζόμενη τελική.



Εικόνα Α.6. Ρύθμιση της θερμοκρασίας ασφαλείας.



Εικόνα Α.7. Ο πίνακας ελέγχου. Από σφάλμα του κατασκευαστή η βαλβίδα του αζώτου (αριστερό πράσινο λαμπάκι) είναι αντεστραμμένη στη λειτουργία της. Ανοίγει στη θέση 0 με σβηστό το λαμπάκι.



Εικόνα Α.8. Το σύστημα ανίχνευσης του CO. Ο αριστερός διακόπτης ανοίγει το σύστημα. Ο δεξιός ενεργοποιεί τον ηχητικό συναγερμό.



Εικόνα Α.9. Η ένδειξη των ppm CO στον αέρα γύρω από το καμίνι. Πατώντας το κουμπί P και με τα βέλη άνω και κάτω μπορούμε να ρυθμίσουμε το όριο ενεργοποίησης του συναγερμού (πχ 100ppm).



Εικόνα Α.10. Η ζυγαριά ακριβείας SARTORIUS. Χρειάζεται μισή ώρα ενεργοποίηση πριν τα πειράματα για να έχει ακρίβεια στις μετρήσεις. Για το συγκεκριμένο βάρος η ακρίβεια είναι 0,5 g.



Εικόνα Α.11. Το πάνω άκρο του χαλύβδινου κυλίνδρου που περιέχει το δειγματοφορέα. Πάνω στο καμίνι αριστερά φαίνεται ο αγωγός των απαιρίων ο οποίος μπορεί και εξάγεται.



Εικόνα Α.12. Ο κύλινδρος που περιέχει τον δειγματοφορέα που γίνεται η αναγωγή, εκτός του καμινιού.



Εικόνα Α.13. Οι δύο κύλινδροι που συνθέτουν το σύστημα ανάρτησης του δειγματοφορέα.



Εικόνα Α.14. Τα δύο μέρη κυλίνδρων. Ο αριστερός περιέχει τον δειγματοφορέα.



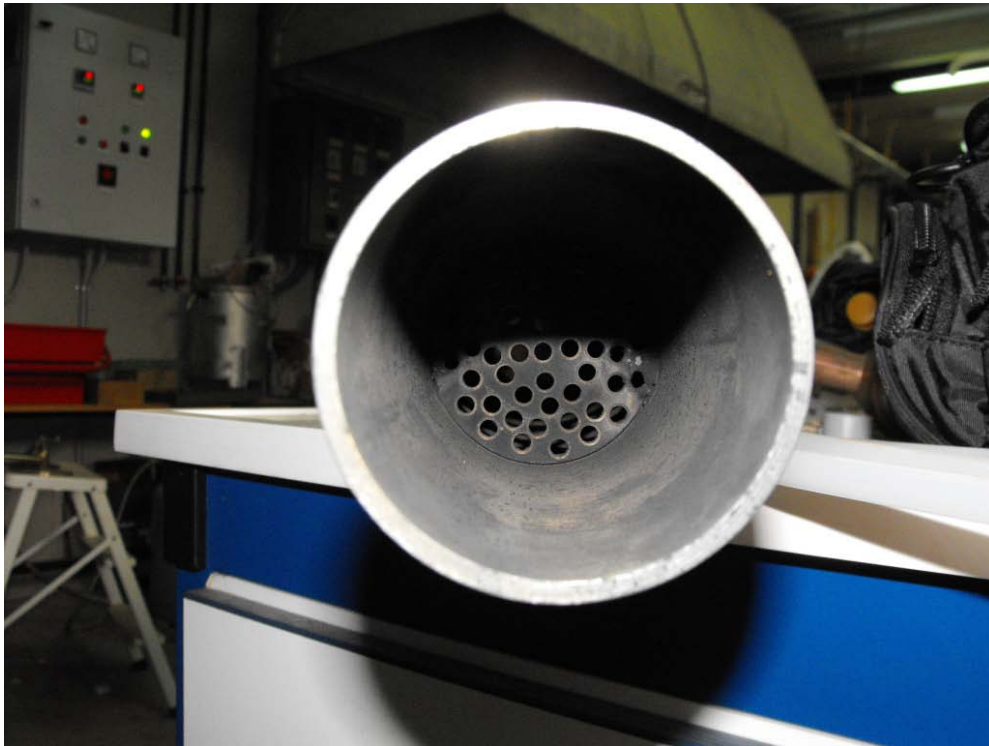
Εικόνα Α.15. Εντός του εσωτερικού κυλίνδρου διακρίνουμε το «κύπελλο» του δειγματοφορέα το οποίος περιέχει τα pellets.



Εικόνα Α.16. Το κύπελλο του δειγματοφορέα εκτός του κυλίνδρου αναγωγής.



Εικόνα Α.17. Το κύπελλο που περιέχει το δείγμα των pellets. Οι οπές του υπάρχουν και στη βάση του και σκοπός τους είναι η ελεύθερη διέλευση των αερίων μιγμάτων της αναγωγής ή του αζώτου όταν γίνεται η πύρωση.



Εικόνα Α.18. Στο κάτω μέρος το εσωτερικού κυλίνδρου διακρίνουμε τις οπές από τις οποίες διέρχονται τα αέρια που επιλέγουμε για την αναγωγή.



Εικόνα Α.19. Μετά την φόρτωση των προς αναγωγή pellets, ξανασυναρμολογείται το σύστημα του κυλίνδρου αναγωγής.





Εικόνα Α.20. Τα δύο ηλεκτρικά ροόμετρα του αζώτου αριστερά και του μονοξειδίου δεξιά.



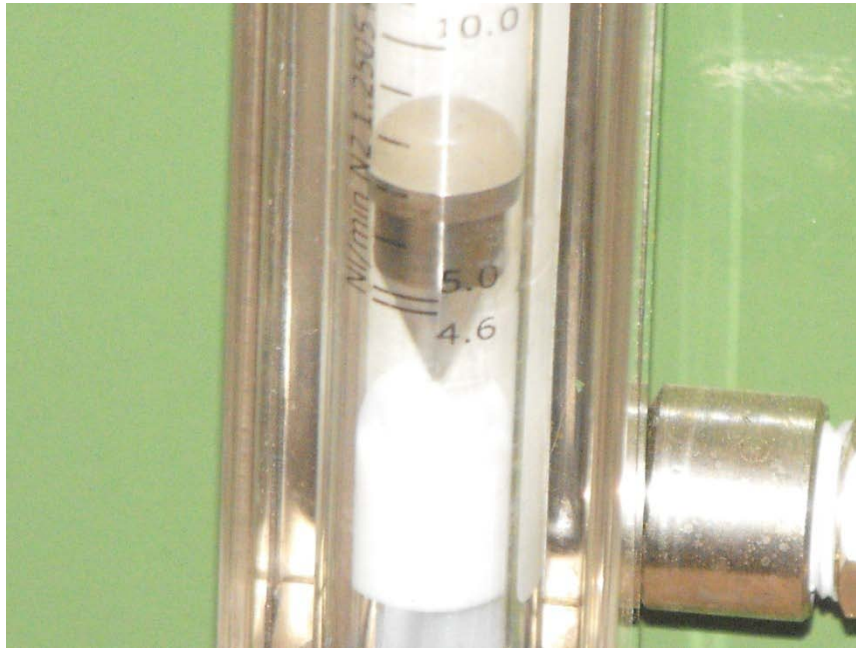
Εικόνα Α.21. Το μανόμετρο του CO.



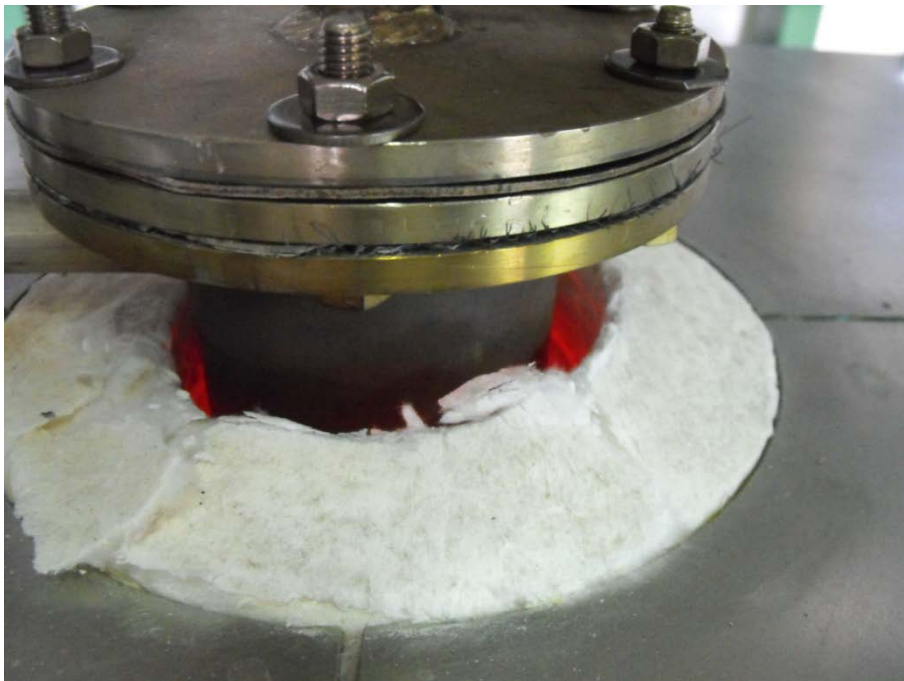
Εικόνα Α.22. Η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι την επίτευξη της τελικής κατά το στάδιο της προθέρμανσης.



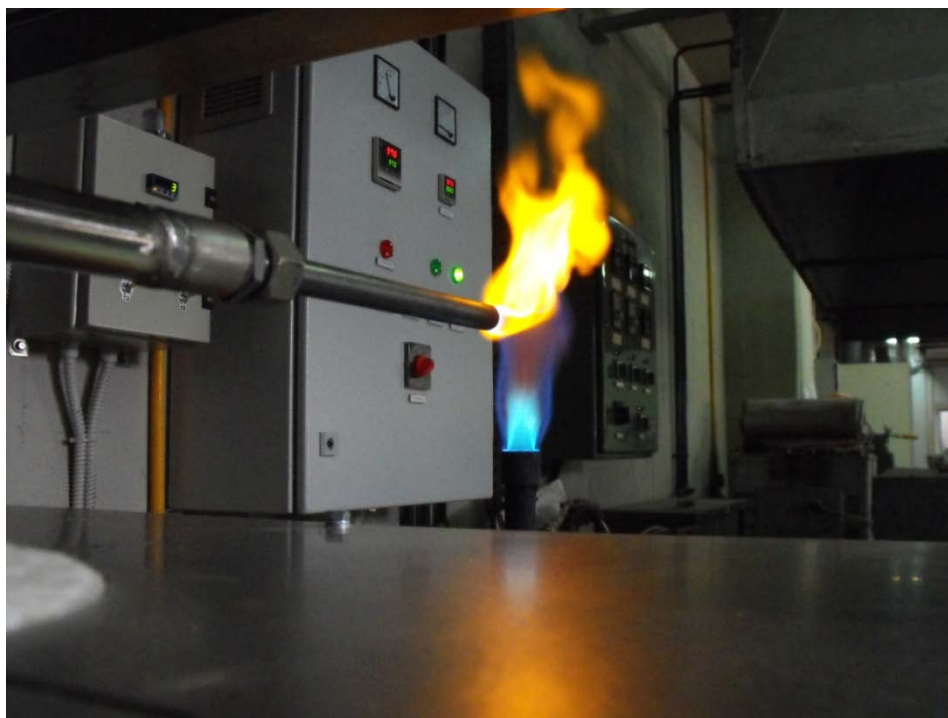
Εικόνα Α.23. Το πυρόμετρο του καμινιού.



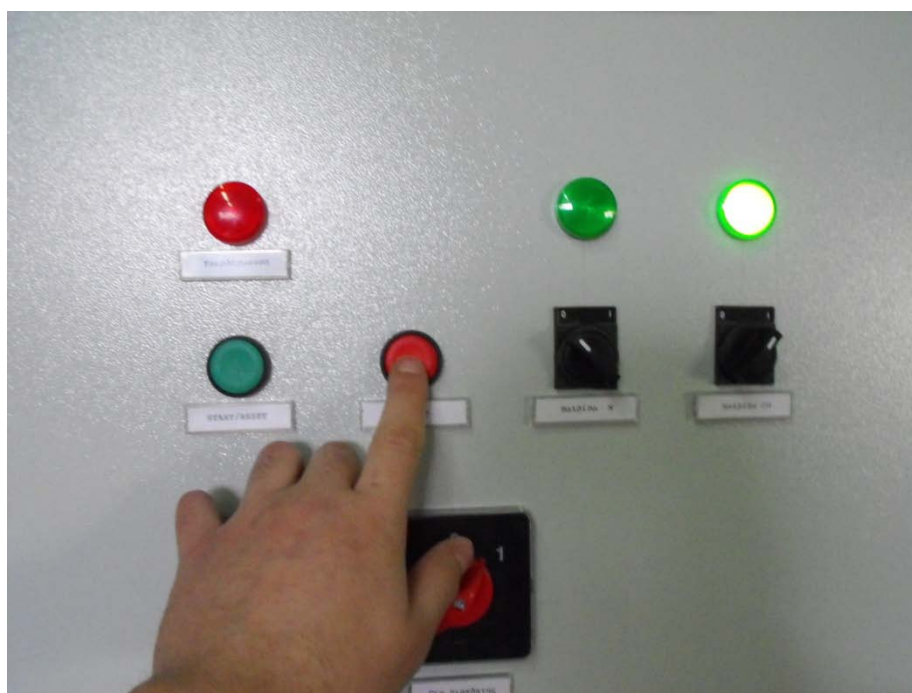
Εικόνα Α.23. Το ροόμετρο του αζώτου σε ροή 7 L/min κατά τη φάση της πύρωσης.



Εικόνα Α.24. Η θέρμανση στο εσωτερικό του καμινιού προκαλεί εκπομπή ορατού φωτός.



Εικόνα Α.24. Η φλόγα (κίτρινη) που εξέρχεται από το σωλήνα των απαερίων είναι από την καύση του μονοξειδίου του άνθρακα και προκαλείται από την λύγχο Bunsen (μπλε φλόγα).



Εικόνα Α.25. Το κουμπί τερματισμού της λειτουργίας (θέρμανσης) του καμινιού μετά το πέρας της αναγωγής

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ-ΣΥΝΘΗΚΕΣ

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΣΕ ΒΑΘΜΟΥΣ ΚΕΛΣΙΟΥ	970	700	800
ΑΖΩΤΟ ΣΕ L/MIN	15	15	15
ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΣΕ L/MIN	10	10	10
ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	1	2	3
ΒΑΡΟΣ PELLETS ΣΕ ΓΡΑΜΜΑΡΙΑ	250.2	250.52	250
ΜΕΓΕΘΟΣ PELLETS	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΣΕ ΒΑΘΜΟΥΣ ΚΕΛΣΙΟΥ	970	700	800
ΑΖΩΤΟ ΣΕ L/MIN	30	10	10
ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΣΕ L/MIN	20	15	15
ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	4	5	6
ΒΑΡΟΣ PELLETS ΣΕ ΓΡΑΜΜΑΡΙΑ	250.91	250.3	250.72
ΜΕΓΕΘΟΣ PELLETS	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΣΕ ΒΑΘΜΟΥΣ ΚΕΛΣΙΟΥ	970	970	800
ΑΖΩΤΟ ΣΕ L/MIN	10	15	15
ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΣΕ L/MIN	15	10	10
ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	7	8	10
ΒΑΡΟΣ PELLETS ΣΕ ΓΡΑΜΜΑΡΙΑ	250.23	250.55	250
ΜΕΓΕΘΟΣ PELLETS	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ	ΜΙΚΡΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ	ΜΙΚΡΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΣΕ ΒΑΘΜΟΥΣ ΚΕΛΣΙΟΥ	700		
ΑΖΩΤΟ ΣΕ L/MIN	15		
ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΣΕ L/MIN	10		
ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	11		
ΒΑΡΟΣ PELLETS ΣΕ ΓΡΑΜΜΑΡΙΑ	250		
ΜΕΓΕΘΟΣ PELLETS	ΜΙΚΡΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ		

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΣΕ ΒΑΘΜΟΥΣ ΚΕΛΣΙΟΥ	800	800	970
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΣΕ L/MIN	20	12.5	20
ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΣΕ L/MIN	5	12.5	5
ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	12	13	14
ΒΑΡΟΣ PELLETS ΣΕ ΓΡΑΜΜΑΡΙΑ	250	250	250
ΜΕΓΕΘΟΣ PELLETS	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΣΕ ΒΑΘΜΟΥΣ ΚΕΛΣΙΟΥ	970	800	970
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΣΕ L/MIN	12.5	5	5
ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΣΕ L/MIN	12.5	20	20
ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	15	16	17
ΒΑΡΟΣ PELLETS ΣΕ ΓΡΑΜΜΑΡΙΑ	250	250	200
ΜΕΓΕΘΟΣ PELLETS	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ	ΜΕΓΑΛΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ