



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

ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ Χ. ΖΩΓΡΑΦΙΔΗΣ
Διπλ. Μηχ.Μεταλλείων-Μεταλλουργός Ε.Μ.Π

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ
ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗΣ ΤΟΥΣ
ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΘΗΝΑ 2010



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

ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ Χ. ΖΩΓΡΑΦΙΔΗΣ

Διπλ. Μηχ.Μεταλλείων-Μεταλλουργός Ε.Μ.Π

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ
ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ
ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗΣ ΤΟΥΣ
ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Συμβουλευτική Επιτροπή: Εμμανουήλ Ζευγώλης, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ (Επιβλέπων)
Παρασκευή Νέου - Συγκούνα, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ
Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή στις 23/04/2010

Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Στυλιανή Αγατζίνη-Λεονάρδου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Κωνσταντίνος Τσακαλάκης, Καθηγητής ΕΜΠ

Θεοδώρα Περράκη, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ανθιμος Ξενίδης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Αγγελική Μουτσάτσου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Γεώργιος Αγγελόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΤΧΜ του Πανεπιστημίου Πατρών

ΑΘΗΝΑ, ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2010

*Στους γονείς μου,
σε όλα τα αγαπημένα μου πρόσωπα,
σε όλους τους ανιδιοτελείς αγωνιστές αυτού του κόσμου
και στα θύματα των εργατικών ατυχημάτων της ΛΑΡΚΟ το 2009*

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η συμβολή στην καλύτερη γνώση και η εμβάθυνση στη μελέτη της φυσικοχημικής συμπεριφοράς των λατεριτικών μεταλλευμάτων κατά τη διάρκεια της αναγωγικής φρύξης, με απώτερο στόχο την ενεργειακή βελτιστοποίηση της πυρομεταλλουργικής τους κατεργασίας. Η αναγωγική φρύξη αποτελεί πολύ σημαντικό στάδιο της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων για την παραγωγή σιδηρονικελίου. Οι ενεργειακές απαιτήσεις στο εν λόγω στάδιο αποτελούν το 65% περίπου της συνολικής ενέργειας φρύξης και τήξης για την παραγωγή Fe-Ni 12-14% σε νικέλιο, ενώ η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση μόνο των ενδόθερμων αναγωγικών αντιδράσεων κατά τη φρύξη αποτελεί το 8%. Ως εκ τούτου, η βελτιστοποίηση της αναγωγικής φρύξης συμβάλλει αποφασιστικά στην οικονομικότητα της μεταλλουργικής μεθόδου, βελτιώνοντας την ενεργειακή της απόδοση και μειώνοντας αισθητά τα συχνά λειτουργικά προβλήματα κατά το επόμενο στάδιο της αναγωγικής τήξης.

Στα πλαίσια της διατριβής μελετήθηκε η αναγωγιμότητα νικελιούχων μεταλλευμάτων Ελληνικής και ξένης προέλευσης διαφορετικού ορυκτολογικού χαρακτήρα καθώς και του ορυκτού αιματίτη, δίδοντας ιδιαίτερη έμφαση στη διερεύνηση των μηχανισμών οι οποίοι αποτελούν το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου στα διάφορα στάδια αυτής. Η μελέτη της αναγωγιμότητας των προαναφερθέντων πρώτων υλών πραγματοποιήθηκε μέσω της πραγματοποίησης πειραματικών δοκιμών αναγωγής με αέριο αναγωγικό μέσο (μίγμα CO-N₂) και στερεά αναγωγικά μέσα (λιγνίτη και κωκ). Η μελέτη της αναγωγιμότητας των μεταλλευμάτων πραγματοποιήθηκε ως επί το πλείστον μέσω πειραματικών δοκιμών αναγωγής με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO-N₂), με την εφαρμογή μιας προτυποποιημένης μεθόδου (κατά ASTM) όπως αυτή εφαρμόζεται κατά τη μελέτη της αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων.

Από τη μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η αναγωγιμότητα του Ελληνικού λατεριτικού μεταλλεύματος ενδιάμεσου τύπου (Καστοριάς) είναι εμφανώς υψηλότερη από εκείνη όλων των υπολοίπων μεταλλευμάτων που εξετάστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες. Συγκεκριμένα, ο βαθμός αναγωγής του

μεταλλεύματος Καστοριάς κινείται στα επίπεδα του 62-95% μετά από 90 min αναγωγής για θερμοκρασιακό εύρος 650-900°C, ενώ το αντίστοιχο εύρος τιμών για τα λειμωνιτικού τύπου μεταλλεύματα Ευβοίας και Λοκρίδας καθώς και το ενδιάμεσου τύπου μετάλλευμα Ινδονησίας, είναι 26-49%. Το αποτέλεσμα επιβεβαιώνεται από τη σύγκριση της μεταλλουργικής συμπεριφοράς τόσο των μεμονωμένων μεταλλευμάτων, όσο και μιγμάτων τους υπό τη μορφή pellets. Από τη μελέτη προέκυψε ότι η κοκκομετρία του μεταλλεύματος και η σύσταση του αερίου μίγματος επηρεάζουν σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα της αναγωγής. Η θερμοκρασία ευνοεί σαφέστατα την αναγωγή με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO-N₂) μεταξύ 650 - 750°C, ενώ αντίθετα δε φαίνεται να παίζει καθοριστικό ρόλο μεταξύ 750 και 900°C. Εντούτοις, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι σημαντική μεταξύ 750 και 900°C κατά την αναγωγή με στερεό αναγωγικό μέσο (λιγνίτη). Σε αυτή την περίπτωση, αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται μεγαλύτερη ενεργοποίηση του καυσίμου, δηλαδή ένταση της αναγωγικής ατμόσφαιρας λόγω αυξημένης έκλυσης CO από την αεριοποίηση του καυσίμου και από τη διάσπαση των υδρογονανθράκων των πτητικών συστατικών, η οποία συνεπάγεται αύξηση της ταχύτητας αναγωγής των λατεριτικών μεταλλευμάτων.

Η αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων των μεταλλευμάτων που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια της θερμικής τους κατεργασίας - προθέρμανση και πύρωση- λόγω φαινομένων πυροσυσσωμάτωσης (sintering), προέκυψε ότι επηρεάζει θετικά την πρόοδο της αναγωγής. Η σημασία του πορώδους στο αποτέλεσμα της αναγωγής επιβεβαιώνεται και από την κινητική επεξεργασία των δεδομένων. Συγκεκριμένα, ο μηχανισμός της διάχυσης, είτε ως μοναδικό ρυθμορυθμιστικό βήμα είτε ως βήμα το οποίο διαδέχεται τη χημική αντίδραση κατά τη χρονική εξέλιξη του φαινομένου, βρέθηκε ότι έχει σημαντική επίδραση στον έλεγχο της ταχύτητας της αναγωγής. Σε κάθε περίπτωση, προκύπτει ότι η δομή λατεριτικού μεταλλεύματος με μεγάλο όγκο πόρων αυξημένης διαμέτρου διευκολύνει τη διάχυση του αναγωγικού αερίου ή των αερίων προϊόντων προς ή από τα οξειδία του σιδήρου και του νικελίου, αντίστοιχα.

Η πελλετοποίηση των λατεριτικών μεταλλευμάτων αποδείχτηκε ότι αποτελεί μία κρίσιμη παράμετρο προς την κατεύθυνση της βελτίωσης της αναγωγιμότητάς τους. Συγκεκριμένα, ο βαθμός αναγωγής του 'ως έχει' μεταλλεύματος Ευβοίας κινείται στα επίπεδα του 23-27% μετά από 30 min αναγωγής με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO-N₂)

για θερμοκρασιακό εύρος 750-900°C, ενώ το αντίστοιχο εύρος τιμών για τα pellets του ίδιου μεταλλεύματος είναι 28-36%. Η ίδια τάση παρατηρείται και κατά την εξέταση της μεταλλουργικής συμπεριφοράς του μεταλλεύματος Καστοριάς υπό τις ίδιες συνθήκες, όπου ο βαθμός αναγωγής του ‘ως έχει’ μεταλλεύματος κινείται στα επίπεδα του 53-60% μετά από 30 min αναγωγής, ενώ το αντίστοιχο εύρος τιμών για τα pellets του ίδιου μεταλλεύματος είναι 73-76%. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα pellets έχουν αρκετά μεγαλύτερο πορώδες από τα ‘ως έχει’ μεταλλεύματα. Ένα άλλο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της αναγωγής των pellets είναι ο σχηματισμός σαφούς ζώνωσης (τοποχημική αντίδραση) του μετώπου της αντίδρασης, κάτι το οποίο αποτελεί ισχυρή ένδειξη για την ισχύ του δομικού μοντέλου των τυχαίων πόρων. Η κινητική επεξεργασία των δεδομένων για τα pellets, ανέδειξε με μεγαλύτερη ακόμη σαφήνεια τον πολυσύνθετο χαρακτήρα της αναγωγικής διεργασίας, καθώς διαπιστώνεται η ανυπαρξία κάποιου κινητικού μοντέλου το οποίο να αποτελεί ρυθμορυθμιστικό βήμα σε όλη τη χρονική διάρκεια της αναγωγής. Το τελευταίο προκύπτει ότι μεταβάλλεται τόσο σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία όσο και με το χρόνο. Αύξηση της θερμοκρασίας σε τιμές υψηλότερες των 750°C ευνοεί την υπεροχή της διάχυσης ως ελέγχοντος σταδίου. Επιπρόσθετα, το χημικό στάδιο εμφανίζεται ως το επικρατέστερο βραδύτερο στάδιο κατά τη διάρκεια των πρώτων λεπτών χρονικής εξέλιξης της διεργασίας. Κατά τη διάρκεια όμως της εξέλιξης της αναγωγής η διάχυση μετατρέπεται σε ρυθμορυθμιστικό βήμα, κυρίως εξαιτίας του σχηματισθέντος στρώματος του μεταλλικού σιδήρου που περιβάλλει τον πυρήνα των οξειδίων, αποτελώντας έτσι κινητικό εμπόδιο για τη διάχυση του αναγωγικού αερίου ή των αερίων προϊόντων.

Η τελευταία σειρά πειραμάτων η οποία αφορούσε την αναγωγή του ορυκτού αιματίτη και νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με στερεό (γραφίτη) και αέριο (CO) αναγωγικό μέσο σε θερμοζυγό, τόσο υπό ισοθερμοκρασιακές όσο και υπό μη-ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της πιο ενδελεχούς διερεύνησης σχετικά με την αποκάλυψη του βραδύτερου σταδίου της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου. Η χρονική διάρκεια υπεροχής του χημικού σταδίου ως ελέγχοντος σταδίου βρέθηκε ότι μειώνεται αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Τα νευρωνικά δίκτυα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν πρώτη φορά ως εργαλείο μοντελοποίησης της αναγωγής των Ελληνικών λατεριτικών μεταλλευμάτων,

φαίνεται ότι δίδουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Η εφαρμογή αφορά νευρωνικό δίκτυο αρχιτεκτονικής 2-12-10-1 για τη μοντελοποίηση της αναγωγής Ελληνικού λατερίτη λειμωνιτικού τύπου με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, σε θερμοκρασιακό εύρος 700-900°C. Ο συντελεστής συσχέτισης πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών του βαθμού μετατροπής ήταν της τάξεως του 0,9999. Το αποτέλεσμα αποτελεί μία πρώτη εφαρμογή η οποία εντάσσεται στα πλαίσια της συστηματικής μελέτης που διεξάγεται από την ίδια ερευνητική ομάδα, όσον αφορά τη χρήση κατάλληλα εκπαιδευμένων νευρωνικών δικτύων ως μοντέλων δυναμικής πρόβλεψης του βαθμού αναγωγής των λατεριτικών μεταλλευμάτων. Τα νευρωνικά δίκτυα φαίνεται ότι έχουν τη δυνατότητα να ενσωματώνουν όλες τις φυσικοχημικές παραμέτρους που προκαλούν μεταβολή της χρονικής εξέλιξης της αναγωγής λόγω μεταβολής του ρυθμορυθμιστικού βήματος αυτής, σε έναν ενιαίο αλγόριθμο.

Abstract

The objective of the present study is to contribute to the investigation of the physicochemical behaviour of laterite ores during their roasting reduction, in order to optimize the energy requirements of their metallurgical treatment. Roasting reduction constitutes a critical step of the pyrometallurgical treatment of nickeliferous laterites for ferronickel production. The energy requirements for this step are almost 65% of the total energy required to produce a ferronickel alloy of 12-14% in Ni, while at the same time this total energy corresponds to a very significant portion of the treatment cost. Therefore, the optimization of roasting reduction contributes significantly to the economics of the metallurgical process through improving its energy efficiency and reducing the frequency of the operational problems in the following step of smelting reduction.

Within the framework of the current study, the reducibility of nickeliferous lateritic ores of domestic and foreign origin with a different mineralogical composition as well as the reducibility of the hematite mineral was investigated, giving special emphasis to the study of the rate controlling mechanisms in the various steps of reduction. The reducibility study included reduction experiments with gaseous (CO-N₂) and solid (lignite and coke) reducing agents. The main part of the study was based on the experimental work including standard ASTM reduction tests with a gaseous reducing mixture (CO-N₂), similar with the ASTM tests designed for the determination of the reducibility of iron ores.

It comes from the experimental results that reducibility of the Greek nickeliferous laterite ore of intermediate type (ore of Kastoria origin) is significantly higher than that of the rest of the laterite ores examined under the same conditions. That is, reduction degree of Kastoria ore after 90 minutes in the temperatures 650 to 900°C, was ranging from 62 to 95%, whereas that of limonitic type of ores from Evia island and Lokrida, as well as an intermediate type of ore from Indonesia, was 26-49%, respectively. This result was verified for the ores in the form of grains (of 6 to 12 mm size), as well as various ore mixtures in the form of pellets. It was also deduced from this study that ore grain size and composition of the gaseous reducing mixture critically affect the results of reduction. Temperature favors the progress of reduction

only within the range 650-750°C, whereas its effect is almost negligible within the range 750-900°C. Nevertheless, the effect of temperature is also critical within the range 750-900°C during reduction of laterite ores with a solid reducing agent (lignite). In such a case, it is considered that a temperature increase leads to the higher activation of the solid fuel, i.e. a more intensive reducing atmosphere due to the increased evolution of CO resulting from the gasification of fuel and the decomposition of hydrocarbons contained in its volatile constituents, resulting in an increased rate of reduction.

The increase of the mean pore diameter of the examined laterite ores as a result of their thermal treatment – heating to the desired temperature and calcination – is proved to favor their reducibility. The critical effect of the porosity on the result of reduction was verified by the kinetic analysis of the experimental data. More precisely, the diffusion mechanism, either prevailing throughout the reduction process or prevailing after the first minutes when the chemical reaction mechanism prevails, has a significant effect on the reduction rate. In any case, it is deduced from this work that the increased pore diameter of the laterite ores enhances the diffusion of the reducing gas or the gas products to and from the iron and nickel oxides, respectively.

Pelletization of the laterite ores was proved to be another critical parameter contributing to the optimization of their reducibility. In fact, reduction degree of the ore grains from Evia island after 30 minutes reduction within the temperature range 750-900°C, was ranging from 23 to 27%, whereas the respective range of values for pellets of the same ore was 28-36%. The same trend was verified by the study of the metallurgical behaviour of the laterite ore of Kastoria origin under the same experimental conditions, since the reduction degree of the ore grains was ranging from 53 to 60%, while the respective range of values for the pellets of the same ore was 73-76%. This is considered to be due to the fact that the pellets have significantly higher porosity than the ore grains. Another individual characteristic of the reduction of laterite ore in the form of pellets is the formation of a certain reaction zone, which is indicative of the application of the random pore model. The complex nature of the reduction process was much more clearly verified by the kinetic analysis of the data, since it was concluded that the rate controlling mechanism is not

the same from the beginning till the end of reduction. Time and temperature were proved to significantly affect the prevalence of a certain rate controlling mechanism. Temperature values higher than 750°C enhance the prevalence of diffusion as a rate controlling mechanism. Moreover, reduction seems to be chemically controlled during the first minutes, but later the rate controlling mechanism turns to be diffusion. This is probably due to the formation of an iron layer around the core of unreduced iron and nickel oxides, something which constitutes an additional kinetic inhibitor for the diffusion of the reducing gas or the gas products.

A last series of experiments, concerning reduction of hematite reagent as well as laterite ores with solid (graphite) and gas (CO) reducing agents in a thermal analyzer under isothermal and non-isothermal conditions, was conducted in order to further investigate and verify the rate controlling mechanism of iron oxide reduction. The time duration of the prevalence of the rate controlling mechanism was found to considerably decrease by increasing the temperature.

Artificial Neural Networks (ANNs), which were used as a modeling tool for the reduction of the Greek laterites for the first time, seem to give promising results. The application regards a neural network with an architecture of 2-12-10-1 for the modeling of isothermal reduction of a Greek laterite ore with CO, within the temperature range 700-900°C. Pearson correlation coefficient was calculated to be 0.9999 approximately. This result is just a certain application within the framework of an extended study conducted by the same research team, concerning the use of properly trained ANNs used as dynamic modelling tools for the time prediction of the reduction degree of laterite ores. The ANNs seem to be able of developing a coherent and uniform algorithm that incorporates all the physicochemical parameters that cause the alteration of reduction rate with time, due to the alteration of the rate controlling mechanism.

Ευχαριστίες

Φθάνοντας πλέον στο τέλος μιας πολύ επίπονης αλλά και ενδιαφέρουσας συνάμα σχεδόν πενταετούς διαδρομής, αισθάνομαι την αδήριτη ανάγκη να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Εμμανουήλ Ζευγώλη για την υποστήριξή του και την πολύτιμη διδαχή του όλα αυτά τα χρόνια. Οι γνώσεις του, οι υποδείξεις του αλλά και το ενδιαφέρον του ήταν καθοριστικές παράμετροι για την εκπόνηση της διατριβής. Θέλω να ευχαριστήσω επίσης:

- την κα Ηλιάννα Χαλικά, Καθηγήτρια του ΕΜΠ, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για τη συστηματική και πολύτιμη καθοδήγησή της, καθώς και για την αμέριστη ηθική υποστήριξη κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου.
- την κα Παρασκευή Νέου, Ομότιμη Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για τις χρήσιμες συμβουλές και επισημάνσεις της.
- όλα τα μέλη της επταμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για τις ιδιαίτερα χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις τους τόσο κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής όσο και κατά το στάδιο της διόρθωσης του τελικού κειμένου.
- την κα Περράκη Θεοδώρα, Καθηγήτρια του ΕΜΠ, για την πολύτιμη συνεργασία και συνεισφορά της στην αξιολόγηση των ορυκτολογικών αναλύσεων των λατεριτικών δειγμάτων στα πλαίσια της διατριβής.
- τον κ. Τσακαλάκη Κωνσταντίνο, Καθηγητή του ΕΜΠ και διευθυντή του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων, καθώς και τον κ. Ηλία Σαμμά, ΙΔΑΧ στο ίδιο εργαστήριο, για την ιδιαίτερος πολύτιμη συνεισφορά τους σε όλα τα θεωρητικά αλλά και πρακτικά θέματα (χρήση εξοπλισμού του εργαστηρίου) τα οποία αφορούσαν τη μηχανική προπαρασκευή των μεταλλευμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή.
- την κα Αγατζίνη – Λεονάρδου Στυλιανή, Καθηγήτρια του ΕΜΠ, για την προθυμία της να ακούσει κάθε απορία που της εξέφραζα σχετικά με την αξιολόγηση των πειραμάτων και τη διεξαγωγή χημικών αναλύσεων καθώς και τις πολύτιμες συμβουλές της, βάσει της πολυετούς εμπειρίας της στην μεταλλουργική κατεργασία λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελίου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ουσταδάκη Πασχάλη, ΙΔΑΧ στο εργαστήριο υδρομεταλλουργίας, καθώς και τους συναδέλφους Υ.Δ. στο ίδιο εργαστήριο, για την πολύτιμη συνεισφορά τους στη διεξαγωγή των

χημικών αναλύσεων με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης αλλά και την ευχάριστη συντροφιά τους όλα αυτά τα χρόνια.

- τον Καθηγητή του ΕΜΠ κ. Ιωάννη Πασπαλιάρη, υπεύθυνο του ερευνητικού προγράμματος 'ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ (ΠΑΒΕΤ 2005), ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΙΔΗΡΟΥ-ΧΥΤΟΣΙΔΗΡΟΥ (ΑΚΒΩΣΙ)' στο οποίο εργάστηκα για ένα χρόνο, ο οποίος εκτός της συμβολής του με τις χρήσιμες παρατηρήσεις του σε θέματα που αφορούσαν τη διατριβή, μου έδωσε τη δυνατότητα να εργαστώ σε ένα παρεμφερές και πολύ ενδιαφέρον για μένα γνωστικό αντικείμενο.
- τον Επίκουρο Καθηγητή του ΕΜΠ κ. Άνθιμο Ξενίδη, επιβλέποντα όσον αφορά το επιστημονικό κομμάτι στο ερευνητικό πρόγραμμα ΑΚΒΩΣΙ, η ηθική και όχι μόνο υποστήριξη του οποίου κατά τη διάρκεια των ετών εκπόνησης της διατριβής μου, ήταν κάτι παραπάνω από πολύτιμη.
- την κα Μουτσοάτσου Αγγελική, Καθηγήτρια του ΕΜΠ, για τις ιδιαίτερα χρήσιμες υποδείξεις της, ιδίως όσον αφορά το κομμάτι των χημικών αναλύσεων.
- τη διεύθυνση της εταιρείας ΛΑΡΚΟ κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2004-2005, πιο συγκεκριμένα του κυρίου Ιωάννη Γαϊτάνο και Σωτήριο Αργυρίου, που μου επέτρεψαν τη λήψη των δειγμάτων που χρησιμοποίησα ως πρώτες ύλες στο πρώτο έτος εκπόνησης της διατριβής. Ευχαριστώ επίσης θερμά τους διευθυντές των μεταλλείων Ευβοίας και Καστοριάς για την αποστολή των λατεριτικών δειγμάτων που χρησιμοποίησα για την παρασκευή των εργαστηριακών pellets. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους μηχανικούς παραγωγής της εταιρείας ΛΑΡΚΟ με τους οποίους είχα χρήσιμες και κατατοπιστικές συνομιλίες σχετικά με το θέμα μου κατά τη διάρκεια όλων αυτών των ετών εκπόνησης της διατριβής.
- τους υπεύθυνους χημικούς αλλά και τους εργαζόμενους στο Χημείο της ΛΑΡΚΟ για την πολύτιμη συνεισφορά τους στην πραγματοποίηση αρκετών χημικών αναλύσεων.
- τη διεύθυνση της εταιρείας S&B Industrial Minerals S.A., που μου έδωσε τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσω τη συσκευή προσδιορισμού της αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων στα εργαστήρια του τμήματος Έρευνας και Ανάπτυξης στην Αττική, για την εκτέλεση του μεγαλύτερου

μέρους των πειραματικών δοκιμών της διατριβής μου. Ξεχωριστές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Μηχανικό Μεταλλείων – Μεταλλουργό κ. Θεόδωρο Καρυδάκη, ο οποίος ήταν ο πρώτος εκπρόσωπος της εταιρείας με τον οποίο ήρθα σε επαφή και εκείνος στον οποίο απευθυνόμουν για κάθε είδους ζήτημα διαδικαστικής ή τεχνικής φύσεως που προέκυπτε κατά τη διάρκεια της παραμονής μου στα εργαστήρια της εταιρείας. Θα ήταν όμως τεράστια αχарιστία από μέρους μου, να μην εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στους εργαζόμενους (μηχανικούς και απλούς αναλυτές) στο Τμήμα Έρευνας και Ανάπτυξης της εταιρείας, τόσο για την τεχνική υποστήριξη όσο κυρίως για τη συντροφιά τους κατά τη διάρκεια των ατελείωτων ωρών που πέρασα στα εργαστήρια προσπαθώντας να ολοκληρώσω τη διατριβή μου.

- το συνάδελφο Υ.Δ. και φίλο Αργύρη Ιωάννη για τη συνεργασίας μας τόσο στο κομμάτι της μοντελοποίησης με Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα όσο και στην εφαρμογή των διαφόρων μεθόδων χημικών αναλύσεων.
- όλους τους συναδέλφους μου στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας που συνέβαλαν τόσο σε ηθικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο στην ολοκλήρωση της διατριβής. Ιδιαίτερα μνεία θα ήθελα να κάνω στα άτομα με τα οποία μοιραζόμουν το ίδιο γραφείο, τους Υ.Δ. Μιχάλη Σαμούχο, Παναγιώτη Αγγελόπουλο και Λιβανού Ρούλα και στο διδάκτορα Απόστολο Κούρτη, καθώς επίσης και την Υ.Δ. και φίλη Παπαβασιλείου Αγγελική, η συνεισφορά της οποίας ήταν καθοριστική για την πραγματοποίηση των μετρήσεων πορώδους και ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων μου. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το διδάκτορα και φίλο Γεώργιο Μπάρτζα, για την πολύτιμη βοήθειά του και τις συμβουλές του στην τελική διαμόρφωση του κειμένου της διατριβής.
- τη λέκτορα της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών κα Μαρία Περράκη και το διδάκτορα κ. Αντώνη Πέππια, η βοήθεια των οποίων ήταν καθοριστική για τη μελέτη των λατεριτικών δειγμάτων με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.
- τον κύριο Eammon Devlin, μέλος του Επιστημονικού Προσωπικού του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, ο οποίος έκανε τις αναλύσεις στα πλαίσια της διατριβής με τη χρήση φασματοσκοπίας Mössbauer.

- τους γονείς μου Χρήστο και Χίλντα για τη συνεχή ενθάρρυνση και συμπαράστασή τους όλα τα χρόνια των σπουδών μου, αλλά κυρίως γιατί μου μετέδωσαν τις ηθικές αξίες εκείνες που με έκαναν να μη σταματώ να προσπαθώ για το καλύτερο στη ζωή μου, με μόνο εφόδιο τη δουλειά και την αξιοπρέπειά μου.
- Όλα τα αγαπημένα πρόσωπα που στάθηκαν δίπλα μου και με συντρόφευσαν σε όλη αυτή τη δύσκολη πορεία των σχεδόν πέντε ετών, τα οποία είχαν την υπομονή σε πολλές περιπτώσεις να υπομείνουν το άγχος, την αγωνία αλλά και την κατασπατάληση σωματικών και ψυχικών δυνάμεων που μου προκαλούσε η ενασχόληση με τη διατριβή.
- τον αγαπημένο παππού μου, Γρηγόριο Βαζούκη, ο οποίος έζησε από κοντά πολύ μεγάλο μέρος της αγωνίας και της προσπάθειάς μου να ολοκληρώσω τη διατριβή μου, αλλά δεν πρόλαβε να με δει να φτάνω στο τέλος. Είμαι σίγουρος όμως ότι από κάπου θα με βλέπει και η μορφή του θα είναι γαλήνια διαπιστώνοντας ότι ο μόχθος μου έφθασε επιτέλους σε κάποιο αποτέλεσμα.

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής ήμουν υπότροφος του Ίδρυματος Κρατικών Υποτροφιών, το οποίο και ευχαριστώ θερμά για την υλική υποστήριξη που μου παρείχε.

Χαράλαμπος Ζωγραφίδης,

Οκτώβριος 2009

Κατάλογος Δημοσιεύσεων που Προέκυψαν από τη Διατριβή

- 1) Zevgolis, E.N., Zografidis, C, Gaitanos, G., Kostika, I-P. and Halikia, I. (2006). Energy Requirements in Nickeliferous Laterite Treatment, *Proceedings of the the EPD Congress, San Antonio, Texas, 12-16 March*, pp. 487-496.
- 2) Zevgolis, E.N., Zografidis, C., Halikia, I. and Devlin, E. (2009). Roasting reduction study of Greek nickeliferous laterites, *Proceedings of the 138th TMS Congress, San Francisco, California*, pp. 493-500.
- 3) Zevgolis, E., Zografidis, C., Halikia, I. and Perraki. M. (2009). Roasting reduction kinetics of an Indonesian nickeliferous laterite ore, *Proceedings of the 3rd International Conference AMIREG: Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Athens*, pp. 459-465.
- 4) Zevgolis, E.N., Zografidis, C. and Halikia I. (2009). The Reducibility of the Greek Nickeliferous Laterites: A Review. *Mineral Processing and extractive metallurgy*, in press.
- 5) Zevgolis, E.N., Zografidis, C., Perraki, T. and Devlin, E. (2009). Phase transformations of nickeliferous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide, *Journal of Thermal Analysis*, in press.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	i
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	viii
Κατάλογος Δημοσιεύσεων.....	xii
Περιεχόμενα.....	xiii
Κατάλογος Σχημάτων	xxi
Κατάλογος Πινάκων	xl

<u>ΚΕΦ. 1</u> ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
------------------------------------	----------

ΚΕΦ. 2 ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

2.1 Εισαγωγή - Το Νικέλιο ως Πολύτιμο Μέταλλο	7
2.2 Τα Λατεριτικά Μεταλλεύματα	9
2.3 Κατάταξη Λατεριτών Βάσει Ορυκτολογικής/Χημικής Σύστασης	9
2.4. Ελληνικά Νικελιούχα Λατεριτικά Μεταλλεύματα	12
2.4.1 Εισαγωγή	12
2.4.2 Λατεριτικά Μεταλλεύματα της Ζώνης Ανατολικής Ελλάδας	13
2.4.3 Λατεριτικό Μετάλλευμα της Καστοριάς	13
2.5 Παραγωγή Νικελιούχων Προϊόντων με πυρο- και υδρομεταλλουργικές διεργασίες	15
2.5. 1 Παραγωγή Σιδηρονικελίου από την Εκμετάλλευση των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών	20

**ΚΕΦ. 3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ
ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ**

3.1 Αναγωγή των Οξειδίων του Σιδήρου και του Νικελίου: Θερμοδυναμική Προσέγγιση	25
3.1.1. Εισαγωγή	25
3.1.2 Φάσεις και Ορυκτά του Σιδήρου και του Νικελίου	25
3.1.3 Γενικά Θερμοδυναμικά Στοιχεία Αναγωγής των Οξειδίων	28
3.1.3.1 Αναγωγή των Οξειδίων του Σιδήρου με CO	33
3.1.3.2 Η Αναγωγή των Οξειδίων του Σιδήρου στο σύστημα Fe - C - O (παρουσία στερεού άνθρακα)	35
3.1.3.3 Βαθμός Αναγωγής των Οξειδίων του Σιδήρου	37
3.2 Κινητική των Αντιδράσεων Αναγωγής	38
3.2.1 Εισαγωγή	38
3.2.2 Ενέργεια Ενεργοποίησης - Κινητικά Μοντέλα Αναγωγικών Αντιδράσεων	39
3.2.2.1 Ενέργεια Ενεργοποίησης	39
3.2.2.2 Κινητικά Μοντέλα Αναγωγικών Αντιδράσεων	40

**ΚΕΦ.4 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΓΩΓΗ
ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΚΑΙ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ**

4.1 Εισαγωγή	56
4.2 Ανασκόπηση της Έρευνας για την Αναγωγή των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών	57
4.3 Διεθνής Βιβλιογραφία για την Αναγωγιμότητα των Νικελιούχων Λατεριτών	65
4.4 Ανασκόπηση Βιβλιογραφίας για την Αναγωγιμότητα των Οξειδίων του Σιδήρου και των Σιδηρομεταλλευμάτων	69

4.5 Πρότυπες Δοκιμές Προσδιορισμού της Αναγωγιμότητας των Σιδηρομεταλλευμάτων	81
4.5.1 Gakushin Test	82
4.5.2 Verein Deutscher Eisenhüttenleute (V.D.E.) Method	84
4.5.3 Προσδιορισμός Αναγωγιμότητας κατά I.S.O. 4695	84
4.5.4 Προσδιορισμός Σχετικής Αναγωγιμότητας κατά I.S.O. 7215	86
4.5.5 Προσδιορισμός Αναγωγικών Ιδιοτήτων υπό Φορτίο κατά I.S.O. 7992	88

ΚΕΦ.5 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

5.1 Πρώτες ύλες	90
5.2 Προπαρασκευή των Πρώτων Υλών	92
5.3 Κοκκομετρική Ανάλυση των Νικελιούχων Λατεριτών και του Λιγνίτη	92
5.4 Χημικές Αναλύσεις των Νικελιούχων Λατεριτών	99
5.4.1 Χημική Ανάλυση του Λιγνίτη	103
5.5 Ορυκτολογικές Αναλύσεις των Νικελιούχων Λατεριτών	104
5.6 Θερμοβαρτομετρικές Αναλύσεις των Νικελιούχων Λατεριτών	108
5.7 Φασματοσκοπία Mössbauer	111
5.8 Προσδιορισμός Ειδικού Βάρους, Πορώδους και Ελεύθερης Επιφάνειας των Νικελιούχων Λατεριτών	113

**ΚΕΦ.6 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ**

6.1 Εισαγωγή	119
6.2 Πειραματική Διάταξη για την Πραγματοποίηση Δοκιμών Αναγωγής με Αέριο Αναγωγικό Μίγμα	120
6.2.1 Περιγραφή της Πειραματικής Διαδικασίας	123
6.2.2 Προσδιορισμός του Βαθμού Αναγωγής των Δειγμάτων κατά ASTM	125
6.2.3 Προσδιορισμός Δείκτη Αναγωγιμότητας των Νικελιούχων Λατεριτών κατά ASTM	129
6.3 Παρουσίαση και Συζήτηση των Αποτελεσμάτων της Αναγωγής των Νικελιούχων Λατεριτών	131
6.3.1 Αποτελέσματα της Αναγωγής για το Κλάσμα (-12.5+ 9.5 mm) των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών	131
6.3.2 Προσδιορισμός του Βαθμού Μεταλλοποίησης των Φρυγμάτων	135
6.3.3 Ανάλυση Mössbauer Επιλεγμένων Φρυγμάτων Νικελιούχων Λατεριτών και Συγκριτική Αξιολόγηση	137
6.3.4 Ορυκτολογικές Αναλύσεις των Φρυγμάτων (κλάσμα -12,5+9,5 mm) και Συγκριτική Αξιολόγηση	139
6.3.5 Προσδιορισμός Δείκτη Αναγωγιμότητας των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτικών Μεταλλευμάτων στα Πρότυπα του Δείκτη Αναγωγιμότητας (R40) (Reducibility index) των Σιδηρομεταλλευμάτων	147
6.3.6 Αποτελέσματα της Αναγωγής για το Κλάσμα (-9,5 +6,3 mm) – Επίδραση του Μεγέθους του Κόκκου και της Σύστασης του Αναγωγικού Αερίου στο Αποτέλεσμα της Αναγωγής	151
6.3.6.1 Επίδραση του Μεγέθους του Κόκκου στο Αποτέλεσμα της Αναγωγής	151

6.3.6.2 Επίδραση της Σύστασης του Αναγωγικού Αερίου στο Αποτέλεσμα της Αναγωγής	158
6.3.7 Ορυκτολογικές Αναλύσεις των Φρυγμάτων Νικελιούχων Λατεριτών και Συγκριτική Αξιολόγηση	161
6.3.8 Αναγωγή του Νικελιούχου Λατεριτικού Μεταλλεύματος Ινδονησίας με Αέριο Αναγωγικό Μίγμα	166
6.3.8.1 Δοκιμές Αναγωγικής Φρύξης Κλάσματος (-12,5 +9,5 mm)	167
6.3.8.2 Ορυκτολογικές Αναλύσεις των Φρυγμάτων Νικελιούχων Λατεριτών Ινδονησιακής Προέλευσης (κλάσμα -12,5+9,5 mm) και Συγκριτική Αξιολόγηση	172
6.3.8.3 Δοκιμές Αναγωγικής Φρύξης Κλάσματος (-9,5 +6,3 mm) – Επίδραση του Μεγέθους του Κόκκου στο Αποτέλεσμα της Αναγωγής	174
6.3.9 Επίδραση του πορώδους – Τοποχημική πρόοδος της αναγωγής	177
6.3.9.1 Ελληνικοί Νικελιούχοι Λατερίτες	177
6.3.9.2 Νικελιούχος Λατερίτης Ινδονησίας	187
6.3.9.3 Μελέτη της Επίδρασης της Ειδικής Επιφάνειας στο Αποτέλεσμα της Αναγωγής Λατεριτικών Μεταλλευμάτων με Στερεά Αναγωγικά Μέσα	193
6.3.9.3.1 Πειραματική Διάταξη	194
6.3.9.3.2 Πειραματική Διαδικασία	194
6.3.10 Επίδραση της Αναγωγιμότητας των Λατεριτικών Μεταλλευμάτων στην Οικονομικότητα της Πυρομεταλλουργικής τους Κατεργασίας	200
6.4 Κινητική Ανάλυση της Αναγωγής των Νικελιούχων Λατεριτών με Αέριο Αναγωγικό Μέσο	203
6.4.1 Κινητική Ανάλυση της Αναγωγής των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών	205
6.4.2 Προσδιορισμός της Ενέργειας Ενεργοποίησης των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών	214

6.4.3 Κινητική Ανάλυση της Αναγωγής του Νικελιούχου Λατερίτη Ινδονησίας	218
6.4.4 Προσδιορισμός της Ενέργειας Ενεργοποίησης του Νικελιούχου Λατερίτη Ινδονησίας	227
6.5 Σύννομη Συμπερασμάτων Κεφαλαίου	230

**ΚΕΦ.7 ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΥΣΦΑΙΡΩΜΑΤΩΝ (PELLETS) ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ
ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΣΟ**

7.1 Εισαγωγή	237
7.1.1 Τα Κυριότερα Συνδετικά Υλικά Συσσωμάτωσης	240
7.1.2 Αξιολόγηση της Ποιότητας των Συσφαιρωμάτων ως Πρώτες Ύλες Κατά την Άμεση και Έμμεση Αναγωγή	244
7.2 Παρουσίαση και Συζήτηση των Αποτελεσμάτων Αναγωγής των Συσσωματωμάτων (Pellets) των Νικελιούχων Λατεριτών	247
7.2.1 Πρώτες ύλες – Διαδικασία παραγωγής	247
7.2.2 Δοκιμές Αναγωγικής Φρύξης Pellets Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών Διαμέτρου -9,5+6,3 mm	250
7.2.3 Δοκιμές Αναγωγικής Φρύξης Pellets Μιγμάτων Νικελιούχων Λατεριτών Διαμέτρου -9,5+6,3 mm	262
7.3 Κινητική Ανάλυση της Αναγωγής των (Pellets) Διαμέτρου -9,5+6,3 mm των Νικελιούχων Λατεριτών	270
7.4 Σύννομη Συμπερασμάτων Κεφαλαίου	292

**ΚΕΦ.8 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ
ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ -ΕΦΑΡΜΟΓΗ
ΜΟΝΤΕΛΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΤΕΧΝΗΤΑ ΝΕΥΡΩΝΙΚΑ ΔΙΚΤΥΑ**

8.1 Εισαγωγή	295
8.1.1 Πειραματική Διάταξη Αναλυτικού Θερμοζυγού	296
8.1.2 Πειραματική Διαδικασία - Προσδιορισμός του Βαθμού Μετατροπής των Προϊόντων Αναγωγής με Στερεά και Αέρια Αναγωγικά Μέσα	298
8.2 Παρουσίαση και Συζήτηση των Αποτελεσμάτων της Αναγωγής με Στερεό Αναγωγικό Μέσο υπό Μη Ισοθερμοκρασιακές Συνθήκες	302
8.2.1 Ο ρόλος της Ατμόσφαιρας της Καμίνου στο Αποτέλεσμα της Αναγωγής	302
8.2.2 Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων	307
8.3 Παρουσίαση και Συζήτηση των Αποτελεσμάτων της Αναγωγής με Αέριο Αναγωγικό Μέσο υπό Ισοθερμοκρασιακές Συνθήκες	321
8.4 Εφαρμογή των Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων στη Μοντελοποίηση της Κινητικής της Αναγωγής Λατερίτη με Αέριο Αναγωγικό Μέσο	330
8.4.1 Τεχνητα Νευρωνικά Δίκτυα: Εφαρμογή σε Μεταλλουργικές Διεργασίες	330
8.4.2 Εφαρμογή των Τεχνητών Νευρωνικών Δίκτυων στην Μοντελοποίηση της Κινητικής της Αναγωγής Λατερίτη με CO	331
8.4.2.1 Πειραματική Διαδικασία	331
8.4.2.2 Παρουσίαση και Συζήτηση των Αποτελεσμάτων	333
8.5 Σύνοψη Συμπερασμάτων Κεφαλαίου	338

ΚΕΦ.9 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

9.1 Συμπεράσματα	342
9.2 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα	355
<i>Βιβλιογραφία</i>	357

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I</u> Μέθοδοι Χημικών Αναλύσεων	368
<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II</u> Ιστορική Πορεία Εξέλιξης των Τιμών Νικελίου	372
<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III</u> Εφαρμογή της Χρήσης του Προγράμματος HSC στη Θερμοδυναμική Ανάλυση του Συστήματος Fe-C-O	378
<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV</u> Θεωρία των Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων	390
<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V</u> Πρωτογενή δεδομένα Πειραματικών Δοκιμών Αναγωγής	407

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Σχηματική παράσταση των χρήσεων του νικελίου	8
Σχήμα 2.2: Γενικευμένα διαγράμματα ροής των βιομηχανικών μεθόδων κατεργασίας των λατεριτικών μεταλλευμάτων	16
Σχήμα 2.3: Μεταλλεία νικελιούχων λατεριτών και λιγνιτωρυχείο της εταιρείας ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε.	21
Σχήμα 2.4: Διάγραμμα Ροής της Παραγωγικής Διαδικασίας της ΛΑΡΚΟ	21
Σχήμα 2.5: Ενεργειακό Ισοζύγιο για το σύστημα Π/Κ-Η/Κ της Ελληνικής Βιομηχανίας Παραγωγής Σιδηρονικελίου (με βάση 100 t προϊόντος αναγωγής Π/Κ ή 104,9 t φυσικού λατερίτη) (Zevgolis et al., 2006)	22
Σχήμα 3.1. Διάγραμμα φάσεων στο σύστημα Fe-O (Ζευγώλης, 2004)	27
Σχήμα 3.2. Διάγραμμα φάσεων στο σύστημα Ni-O (Ζευγώλης, 2004)	28
Σχήμα 3.3. Διάγραμμα Ellingham για τα μέταλλα	30
Σχήμα 3.4: Επίδραση του προσήμου των ΔH° και ΔS° στις ευθείες των διαγραμμάτων του Ellingham (Gupta, 2003)	31
Σχήμα 3.5: Κλίσεις των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham (Gupta, 2003)	32
Σχήμα 3.6. Διάγραμμα Ellingham για τα οξείδια του Fe και C (Ζευγώλης, 2004)	33
Σχήμα 3.7. Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου παρουσία CO-CO ₂ (Ζευγώλης, 2004)	35
Σχήμα 3.8. Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του οξυγόνου (Morita and Sano, 2005)	37
Σχήμα 4.1: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής αναγωγιμότητας Gakushin	83
Σχήμα 4.2: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής αναγωγιμότητας κατά I.S.O. 4695	86
Σχήμα 4.3: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής σχετικής αναγωγιμότητας κατά I.S.O. 7215	87

Σχήμα 4.4: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής προσδιορισμού αναγωγικών ιδιοτήτων υπό φορτίο κατά I.S.O. 7992	89
Σχήμα 5.1: Διάγραμμα ROSIN - RAMMLER MEE	96
Σχήμα 5.2: Διάγραμμα ROSIN - RAMMLER MEI	97
Σχήμα 5.3: Διάγραμμα ROSIN - RAMMLER MEK	98
Σχήμα 5.4: Συγκριτικό διάγραμμα περιεκτικότητας σε λεπτομερές υλικό των λατεριτικών μεταλλευμάτων	99
Σχήμα 5.5: Ακτινοδιάγραμμα MEE	104
Σχήμα 5.6: Ακτινοδιάγραμμα MEK	105
Σχήμα 5.7: Ακτινοδιάγραμμα MEI	105
Σχήμα 5.8: Ακτινοδιάγραμμα λατερίτη Ινδονησίας (I)	106
Σχήμα 5.9: Ακτινοδιάγραμμα λατερίτη Τουρκίας (MET)	107
Σχήμα 5.10: Ακτινοδιάγραμμα λατεριτικού μίγματος Βαλκανικής προελεύσεως (BALKAN)	108
Σχήμα 5.11: Θερμική ανάλυση MEK	109
Σχήμα 5.12: Θερμική ανάλυση MEE	109
Σχήμα 5.13: Θερμική ανάλυση MEI	110
Σχήμα 5.14: Θερμική ανάλυση λατερίτη Ινδονησίας	110
Σχήμα 5.15: Mössbauer φάσμα του λατερίτη Καστοριάς (MEK)	112
Σχήμα 5.16: Ειδική επιφάνεια και πορώδες νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων	114
Σχήμα 5.17: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης - εκρόφησης αζώτου για το μέταλλευμα MEE	115
Σχήμα 5.18: Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μέταλλευμα MEE	116
Σχήμα 5.19: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης - εκρόφησης αζώτου για το μέταλλευμα MEK	116

Σχήμα 5.20: Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μετάλλευμα MEK	117
Σχήμα 5.21: Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για τον λατερίτη Ινδονησίας	118
Σχήμα 6.1.(α): Γενική άποψη της πειραματικής διάταξης (Μέρος I)	121
Σχήμα 6.1.(β): Γενική άποψη της πειραματικής διάταξης (Μέρος II)	122
Σχήμα 6.1.(γ): Φωτογραφία του διάτρητου δειγματοφορέα (Μέρος III)	122
Σχήμα 6.2(A): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) του νικελιούχου λατερίτη MEE	132
Σχήμα 6.2(B): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) του νικελιούχου λατερίτη MEI	132
Σχήμα 6.2(Γ): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) του νικελιούχου λατερίτη MEK	133
Σχήμα 6.3(A): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 800°C	133
Σχήμα 6.3(B): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 850°C	134
Σχήμα 6.3(Γ): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 900°C	134
Σχήμα 6.4: Προσδιορισμός του βαθμού μεταλλοποίησης των προϊόντων αναγωγής των Ελληνικών λατεριτικών μεταλλευμάτων μετά από 90 min διεργασίας	136
Σχήμα 6.5: Φασματοσκοπία Mössbauer σε θερμοκρασία δωματίου των φρυγμάτων MEI (Fe ^{tot} = 35,76%-κάτω-) και MEK (Fe ^{tot} = 19,95%-επάνω-) τα οποία παρήχθησαν μετά από 90 min αναγωγικής διαδικασίας στους 850°C	139
Σχήμα 6.6: Διάγραμμα απωλειών πύρωσης (LOI%)-Χρόνου για το μετάλλευμα MEE σε θερμοκρασίες 800, 850 και 900°C	141

Σχήμα 6.7: Ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί του MEE κατά τη διάρκεια της πύρωσης	142
Σχήμα 6.8: Ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί του MEI κατά τη διάρκεια της πύρωσης	142
Σχήμα 6.9: Ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί του MEK κατά τη διάρκεια της πύρωσης	143
Σχήμα 6.10: Ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEE (κλάσμα -12,5+9,5 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 800, 850 και 900°C	144
Σχήμα 6.11: Ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEK (κλάσμα -12,5+9,5 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 800, 850 και 900°C	145
Σχήμα 6.12: Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα των MEE και MEK (κλάσμα -12,5+9,5 mm) τα οποία υπέστησαν αναγωγή στους 850°C	146
Σχήμα 6.13 (Α): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEE (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 800°C	147
Σχήμα 6.13 (Β): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEE (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 850°C	148
Σχήμα 6.13 (Γ): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEE (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 900°C	148
Σχήμα 6.14 (Α): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEI (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 800°C	149
Σχήμα 6.14 (Β): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEI (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 850°C	149
Σχήμα 6.14 (Γ): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEI (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 900°C	150
Σχήμα 6.15 (Α): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) του νικελιούχου λατερίτη MEE	152

Σχήμα 6.15 (B): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) του νικελιούχου λατερίτη MEI	152
Σχήμα 6.15 (Γ): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) του νικελιούχου λατερίτη MEK	153
Σχήμα 6.16 (A): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 650°C	155
Σχήμα 6.16 (B): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 750°C	155
Σχήμα 6.16 (Γ): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 900°C	156
Σχήμα 6.17 (A): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το μέταλλευμα MEE	156
Σχήμα 6.17 (B): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το μέταλλευμα MEI	157
Σχήμα 6.17 (Γ): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το μέταλλευμα MEK	157
Σχήμα 6.18 (A): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEE (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 750°C	158
Σχήμα 6.18 (B): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEE (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 900°C	159
Σχήμα 6.19 (A): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEI (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 750°C	159
Σχήμα 6.19 (B): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEI (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 900°C	160

Σχήμα 6.20 (Α): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEK (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 750 ⁰ C	160
Σχήμα 6.20 (Β): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEK (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 900 ⁰ C	161
Σχήμα 6.21: Ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEE (κλάσμα -9,5+6,3 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 750 και 900 ⁰ C	163
Σχήμα 6.22: Ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEK (κλάσμα -9,5+6,3 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 750 και 900 ⁰ C	163
Σχήμα 6.23: Φάσεις ισορροπίας κατά την αφυδροξυλίωση του γκαιτίτη	164
Σχήμα 6.24: Φάσεις ισορροπίας κατά τη θερμική κατεργασία του σερπεντίνη	165
Σχήμα 6.25: Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) του νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος Ινδονησίας σε θερμοκρασιακό εύρος 750-900 ⁰ C	167
Σχήμα 6.26: Διάγραμμα απωλειών πύρωσης (LOI%)-Χρόνου για το μετάλλευμα Ινδονησίας σε θερμοκρασίες 750, 800 και 900 ⁰ C	168
Σχήμα 6.27 (Α): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών (Ελληνικής και Ινδονησιακής προέλευσης) σε θερμοκρασία 800 ⁰ C	169
Σχήμα 6.27 (Β): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών (Ελληνικής και Ινδονησιακής προέλευσης) σε θερμοκρασία 850 ⁰ C	169
Σχήμα 6.27 (Γ): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών (Ελληνικής και Ινδονησιακής προέλευσης) σε θερμοκρασία 900 ⁰ C	170
Σχήμα 6.28: Προσδιορισμός βαθμού μεταλλοποίησης φρυγμάτων Ελληνικών και Ινδονησιακής προέλευσης νικελιούχων λατεριτών μετά από 90 min αναγωγικής διαδικασίας	172

Σχήμα 6.29: Ακτινοδιάγραμμα του μεταλλεύματος I (κλάσμα -12,5+9,5 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 750°C	172
Σχήμα 6.30: Ακτινοδιάγραμμα του μεταλλεύματος I (κλάσμα -12,5+9,5 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 850°C	173
Σχήμα 6.31: Ακτινοδιάγραμμα του μεταλλεύματος I (κλάσμα -12,5+9,5 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 900°C	174
Σχήμα 6.32: Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) του νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος Ινδονησίας σε θερμοκρασιακό εύρος 750-900°C	175
Σχήμα 6.33 (Α): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το λατεριτικό μέταλλευμα Ινδονησίας σε θερμοκρασία 750°C	176
Σχήμα 6.33 (Β): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το λατεριτικό μέταλλευμα Ινδονησίας σε θερμοκρασία 800°C	176
Σχήμα 6.33 (Γ): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το λατεριτικό μέταλλευμα Ινδονησίας σε θερμοκρασία 900°C	177
Σχήμα 6.34: Μεταβολή της ειδικής επιφάνειας του κλάσματος -1,7+1 mm των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πύρωσης	180
Σχήμα 6.35 (Α): Αθροιστική κατανομή μεγέθους των πόρων για το μέταλλευμα ΜΕΕ μετά από πύρωση στους 900°C	181
Σχήμα 6.35 (Β): Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μέταλλευμα ΜΕΕ μετά από πύρωση στους 900°C	182
Σχήμα 6.36 (Α): Αθροιστική κατανομή μεγέθους των πόρων για το μέταλλευμα ΜΕΚ μετά από πύρωση στους 900°C	182
Σχήμα 6.36 (Β): Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μέταλλευμα ΜΕΚ μετά από πύρωση στους 900°C	183
Σχήμα 6.37: Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος ΜΕΕ -12,5+9,5 mm σε μικρή μεγέθυνση	185
Σχήμα 6.38: Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος ΜΕΕ -12,5+9,5 mm σε μεγαλύτερη μεγέθυνση	185

Σχήμα 6.39: Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος MEE -12,5+9,5 mm και σημειακή ανάλυση ηλεκτρονικής σάρωσης προς εντοπισμό του μεταλλικού σιδήρου	187
Σχήμα 6.40: Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος MEK -12,5+9,5 mm	188
Σχήμα 6.41: Μεταβολή της ειδικής επιφάνειας του κλάσματος -1,7+1 mm των λατεριτικών μεταλλευμάτων MEK και I ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πύρωσης	189
Σχήμα 6.42 (A): Αθροιστική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μέταλλευμα Ινδονησίας μετά από πύρωση στους 900°C	190
Σχήμα 6.42 (B): Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μέταλλευμα Ινδονησίας μετά από πύρωση στους 900°C	190
Σχήμα 6.43 (A): Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος λατερίτη Ινδονησίας (κλάσμα -12,5+9,5 mm) στους 850 °C	192
Σχήμα 6.43 (B): Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος λατερίτη Ινδονησίας (κλάσμα -12,5+9,5 mm) στους 850 °C	193
Σχήμα 6.44: Ηλεκτρική σωληνωτή μωφλοκάμιнос	196
Σχήμα 6.45: Επίδραση της ειδικής επιφάνειας στην αναγωγιμότητα των λατεριτικών μεταλλευμάτων	197
Σχήμα 6.46: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγιμότητα του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE με λιγνίτη	199
Σχήμα 6.47: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγιμότητα του λατεριτικού μεταλλεύματος MET με λιγνίτη	200
Σχήμα 6.48 (A): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στη αναγωγή του δείγματος MEE (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 650°C	207
Σχήμα 6.48 (B): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του δείγματος MEE (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 750°C	207
Σχήμα 6.48 (Γ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του δείγματος MEE (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 900°C	208

Σχήμα 6.49 (Α): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του δείγματος MEI (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 650°C	208
Σχήμα 6.49 (Β): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του δείγματος MEI (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 750°C	209
Σχήμα 6.49 (Γ): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του δείγματος MEI (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 900°C	209
Σχήμα 6.50 (Α): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του δείγματος MEK (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 650°C	210
Σχήμα 6.50 (Β,Ι): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του δείγματος MEK (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 750°C για το χρονικό διάστημα 0-30 min	210
Σχήμα 6.50 (Β,ΙΙ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του δείγματος MEK (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 750°C για το χρονικό διάστημα 45-90 min	211
Σχήμα 6.50 (Γ,Ι): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του δείγματος MEK (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 900°C για το χρονικό διάστημα 0-30 min	211
Σχήμα 6.50 (Γ,ΙΙ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του δείγματος MEK (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 900°C για το χρονικό διάστημα 45-90 min	212
Σχήμα 6.51: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για το μετάλλευμα MEE (κλάσμα -9,5+6,3 mm)	216
Σχήμα 6.52: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για το μετάλλευμα MEI (κλάσμα -9,5+6,3 mm)	216

Σχήμα 6.53: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για το μέταλλευμα ΜΕΚ (κλάσμα -9,5+6,3 mm)	217
Σχήμα 6.54 (Α): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 750°C	220
Σχήμα 6.54 (Β): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 800°C	221
Σχήμα 6.54 (Γ): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 900°C	221
Σχήμα 6.55 (Α): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 750°C	222
Σχήμα 6.55 (Β): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 800°C	222
Σχήμα 6.55 (Γ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 900°C	223
Σχήμα 6.56 (Α): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 750°C	224
Σχήμα 6.56 (Β): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 800°C	225
Σχήμα 6.56 (Γ): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 900°C	225
Σχήμα 6.57 (Α): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 750°C	226
Σχήμα 6.57 (Β): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 800°C	226
Σχήμα 6.57 (Γ): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 900°C	227

Σχήμα 6.58 (Α): Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για το μέταλλευμα Ινδονησίας (κλάσμα -12,5+9,5 mm)	229
Σχήμα 6.58 (Β): Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για το μέταλλευμα Ινδονησίας (κλάσμα -9,5+6,3 mm)	230
Σχήμα 7.1: Τυπικό διάγραμμα ροής βιομηχανικής μονάδας παραγωγής pellets σιδηρομεταλλευμάτων (Outokumpu Technology, 2005)	239
Σχήμα 7.2: Βιομηχανικοί δίσκοι συσφαιρώσεως στη σιδηρομεταλλουργία (Outokumpu Technology, 2005)	240
Σχήμα 7.3: Τρισδιάστατη δομή της δομικής μονάδας του μπεντονίτη (Eisele and Kawatra, 2003)	243
Σχήμα 7.4: Δείγμα συσφαιρωμάτων (pellets) Ελληνικού νικελιούχου λατερίτη (MEE1) διαμέτρου -9,5+6,3 mm	250
Σχήμα 7.5 (Α): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE1	251
Σχήμα 7.5 (Β): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του λατεριτικού μεταλλεύματος MEK1	251
Σχήμα 7.6 (Α): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των λατεριτικών μεταλλευμάτων MEE1 και MEK1 για θερμοκρασία 750°C	252
Σχήμα 7.6 (Β): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των λατεριτικών μεταλλευμάτων MEE1 και MEK1 για θερμοκρασία 800°C	253
Σχήμα 7.6 (Γ): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των λατεριτικών μεταλλευμάτων MEE1 και MEK1 για θερμοκρασία 900°C	253

- Σχήμα 7.7 (A): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα λατεριτικά μεταλλεύματα λειμωνιτικού τύπου (MEE/MEE1) υπό τη μορφή ως έχει δειγμάτων και pellets της ίδιας διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) στους 750°C 255
- Σχήμα 7.7 (B): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα λατεριτικά μεταλλεύματα λειμωνιτικού τύπου (MEE/MEE1) υπό τη μορφή ως έχει δειγμάτων και pellets της ίδιας διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) στους 900°C 255
- Σχήμα 7.8 (A): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα λατεριτικά μεταλλεύματα ενδιάμεσου τύπου (MEK/MEK1) υπό τη μορφή ως έχει δειγμάτων και pellets της ίδιας διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) στους 750°C 256
- Σχήμα 7.8 (B): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα λατεριτικά μεταλλεύματα ενδιάμεσου τύπου (MEK/MEK1) υπό τη μορφή ως έχει δειγμάτων και pellets της ίδιας διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) στους 900°C 256
- Σχήμα 7.9: Πρότυπα για μη-καταλυτικές αντιδράσεις αερίου – pellet, α) Πρότυπο αντιδρώντος με υψηλό πορώδες, β) Πορώδες pellet αντιδρώντος, αποτελούμενη από μέτρια πορώδη σωματίδια (Τσιακάρης, 2003) 259
- Σχήμα 7.10: Ακτινοδιάγραμμα του μεταλλεύματος MEE1 υπό την μορφή pellet (διάμετρος -9,5+6,3 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 750°C 259
- Σχήμα 7.11: Ακτινοδιάγραμμα του μεταλλεύματος MEK1 υπό την μορφή pellet (διάμετρος -9,5+6,3 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 750°C 260
- Σχήμα 7.12: Μικροφωτογραφία ανηγμένου pellet λατερίτη MEE1 (διάμετρος -9,5+6,3 mm) στους 850 °C 261
- Σχήμα 7.13 (A): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του μίγματος νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με σύσταση 75/25 % κ.β. MEE2/MEK2 σε θερμοκρασίες 750, 800 και 900°C 264
- Σχήμα 7.13 (B): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του μίγματος νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με σύσταση 25/75 % κ.β. MEE2/MEK2 σε θερμοκρασίες 750, 800 και 900°C 264

Σχήμα 7.13 (Γ): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του μίγματος νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με σύσταση 70/20/10 % κ.β. MEE2/MEK2/I σε θερμοκρασίες 750, 800 και 900°C	265
Σχήμα 7.14 (Α): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των μιγμάτων νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων διαφορετικής σύστασης, για θερμοκρασία 750°C	266
Σχήμα 7.14 (Β): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των μιγμάτων νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων διαφορετικής σύστασης, για θερμοκρασία 800°C	267
Σχήμα 7.14 (Γ): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των μιγμάτων νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων διαφορετικής σύστασης, για θερμοκρασία 900°C	267
Σχήμα 7.15 (Α): Επίδραση του συνδετικού μέσου στην αναγωγιμότητα των pellets με σύσταση 75/25 % κ.β. MEE2/MEK2, σε θερμοκρασία 750°C	268
Σχήμα 7.15 (Β): Επίδραση του συνδετικού μέσου στην αναγωγιμότητα των pellets με σύσταση 75/25 % κ.β. MEE2/MEK2, σε θερμοκρασία 800°C	269
Σχήμα 7.15 (Γ): Επίδραση του συνδετικού μέσου στην αναγωγιμότητα των pellets με σύσταση 75/25 % κ.β. MEE2/MEK2, σε θερμοκρασία 900°C	269
Σχήμα 7.16 (Α): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750°C	271
Σχήμα 7.16 (Β): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C	272
Σχήμα 7.16 (Γ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C	272
Σχήμα 7.17 (Α): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750°C	273

Σχήμα 7.17 (B): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C	273
Σχήμα 7.17 (Γ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C	274
Σχήμα 7.18 (A): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750°C	274
Σχήμα 7.18 (B): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C	275
Σχήμα 7.18 (Γ): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C	275
Σχήμα 7.19 (A): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750°C	276
Σχήμα 7.19 (B): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C	276
Σχήμα 7.19 (Γ): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C	277
Σχήμα 7.20 (A,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750°C για το χρονικό διάστημα 0-20 min	280
Σχήμα 7.20 (A,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750°C για το χρονικό διάστημα 30-90 min	280
Σχήμα 7.20 (B,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C για το χρονικό διάστημα 0-20 min	281

- Σχήμα 7.20 (B,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C για το χρονικό διάστημα 30-90 min 281
- Σχήμα 7.20 (Γ,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C για το χρονικό διάστημα 0-20 min 282
- Σχήμα 7.20 (Γ,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C για το χρονικό διάστημα 30-90 min 282
- Σχήμα 7.21 (A,I): Προσαρμογή των κινητικών μοντέλων της αναγωγής των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C για το χρονικό διάστημα 0-20 min 283
- Σχήμα 7.21 (A,II): Προσαρμογή των κινητικών μοντέλων της αναγωγής των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C για το χρονικό διάστημα 30-90 min 283
- Σχήμα 7.21 (B,I): Προσαρμογή των κινητικών μοντέλων της αναγωγής των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C για το χρονικό διάστημα 0-20 min 284
- Σχήμα 7.21 (B,II): Προσαρμογή των κινητικών μοντέλων της αναγωγής των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C για το χρονικό διάστημα 30-90 min 284
- Σχήμα 7.22: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για τα pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) 288
- Σχήμα 7.23: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για τα pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) 288
- Σχήμα 7.24: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για τα pellets μίγματος MEE2/MEK2/I 70/20/10% κ.β. (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) 289

Σχήμα 7.25: Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του λατεριτικού μεταλλεύματος Ινδονησιακής προέλευσης	290
Σχήμα 7.26 (A): Προσαρμογή των κινητικών μοντέλων της αναγωγής των pellets του λατερίτη Ινδονησίας (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750 και 800 °C για το χρονικό διάστημα 2-20 min	291
Σχήμα 7.26 (B): Προσαρμογή των κινητικών μοντέλων της αναγωγής των pellets του λατερίτη Ινδονησίας (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750 και 800 °C για το χρονικό διάστημα 20-60 min	291
Σχήμα 8.1 (A): Χώρος δείγματος - ουσίας αναφοράς θερμοζυγού	298
Σχήμα 8.1 (B): Καμπύλες θερμοβαρυμετρίας (TG) και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) για μίγμα αιματίτη/γραφίτη ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) σε αδρανή ατμόσφαιρα ηλίου (He)	303
Σχήμα 8.1 (Γ): Καμπύλες θερμοβαρυμετρίας (TG) διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) για μίγμα αιματίτη/γραφίτη ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης 10°C/min) σε ατμόσφαιρα αέρα	305
Σχήμα 8.2: Καμπύλες ΔG° συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική ανάλυση του μίγματος αιματίτη-γραφίτη σε αδρανή ατμόσφαιρα και με παρουσία αέρα	306
Σχήμα 8.3: Καμπύλες ΔH° συναρτήσει της θερμοκρασίας για δύο βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική ανάλυση του μίγματος αιματίτη-γραφίτη	306
Σχήμα 8.4: Καμπύλες βαθμού μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα αιματίτη/γραφίτη ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης 10 °C/min) σε ατμόσφαιρα αέρα	308
Σχήμα 8.5 (A): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυση D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του αιματίτη υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 650-900°C (Μέθοδος Coats-Redfern)	311
Σχήμα 8.5 (B): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυση D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του αιματίτη υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 900-1000°C (Μέθοδος Coats-Redfern)	311

- Σχήμα 8.6 (A): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυση D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του αιματίτη υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 650-900°C (Βελτιωμένη μέθοδος Coats-Redfern) 312
- Σχήμα 8.6 (B): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυση D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του αιματίτη υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 900-1000°C
(Βελτιωμένη μέθοδος Coats-Redfern) 312
- Σχήμα 8.7: Καμπύλες βαθμού μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα λατεριτικών μεταλλευμάτων με γραφίτη ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης 10 °C/min) σε ατμόσφαιρα αέρα 315
- Σχήμα 8.8: Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυση D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MEE2 υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 700-900°C (Μέθοδος Coats-Redfern) 317
- Σχήμα 8.9: Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυση D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MET υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 700-900°C (Μέθοδος Coats-Redfern) 317
- Σχήμα 8.10 (A): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MEE2 υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 700-850°C
(Μέθοδος Coats-Redfern) 318
- Σχήμα 8.10 (B): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MEE2 υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 850-1000°C (Μέθοδος Coats-Redfern) 319
- Σχήμα 8.11 (A): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MET υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 700-850°C (Μέθοδος Coats-Redfern) 319

Σχήμα 8.11 (B): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MET υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 850-950°C (Μέθοδος Coats-Redfern)	320
Σχήμα 8.12: Καμπύλες βαθμού μετατροπής συναρτήσει του χρόνου για το λατερίτη MEE2 σε ατμόσφαιρα CO	322
Σχήμα 8.13 (A,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης στην αναγωγή λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 700 °C και για χρονικό διάστημα $t=0-3000$ sec	323
Σχήμα 8.13 (A,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 700 °C και για χρονικό διάστημα $t=3000-3600$ sec	324
Σχήμα 8.13 (B,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 750 °C και για χρονικό διάστημα $t=0-2000$ sec	324
Σχήμα 8.13 (B,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 750 °C και για χρονικό διάστημα $t=2000-3600$ sec	325
Σχήμα 8.13 (Γ,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 800 °C και για χρονικό διάστημα $t=0-2000$ sec	325
Σχήμα 8.13 (Γ,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 800 °C και για χρονικό διάστημα $t=2000-3600$ sec	326
Σχήμα 8.13 (Δ,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 850 °C και για χρονικό διάστημα $t=0-450$ sec	326
Σχήμα 8.13 (Δ,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 850 °C και για χρονικό διάστημα $t=450-3600$ sec	327

- Σχήμα 8.13 (E,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 900 °C και για χρονικό διάστημα $t=0-500$ sec 327
- Σχήμα 8.13 (E,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 900 °C και για χρονικό διάστημα $t=500-3600$ sec 328
- Σχήμα 8.14 (A): Κινητικές καμπύλες βαθμού μετατροπής - χρόνου για την αναγωγή του λατερίτη MEE2 στους 700°C με CO- Σύγκριση πειραματικών τιμών και προβλέψεων του νευρωνικού δικτύου 334
- Σχήμα 8.14 (Συνέχεια): Κινητικές καμπύλες βαθμού μετατροπής - χρόνου για την αναγωγή του λατερίτη MEE2 με CO - Σύγκριση πειραματικών τιμών και προβλέψεων του νευρωνικού δικτύου, στους: (B) 750°C, (Γ) 800°C, (Δ) 850°C, (E) 900°C 335
- Σχήμα 8.15: Σύγκριση μεταξύ παρατηρούμενων (πειραματικών) και προβλεπόμενων από το νευρωνικό δίκτυο τιμών βαθμού μετατροπής στο σύνολο ελέγχου (test set) 336

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Παραγωγοί πρωτογενούς νικελίου ανά τον κόσμο (Dalvi et al., 2004)	16
Πίνακας 2.2: Δεδομένα λειτουργίας και ενεργειακής κατανάλωσης 10 από τις μεγαλύτερες εταιρείες παραγωγής νικελίου με πυρομεταλλουργική κατεργασία οξειδωμένων λατεριτικών μεταλλευμάτων (στοιχεία έως το 2003) (Bergman, 2003)	19
Πίνακας 3.1: Συναρτήσεις μετατροπής για τα διάφορα κινητικά μοντέλα μη ισοθερμοκρασιακών χημικών αντιδράσεων	49
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα δημοσιευμένων εργαστηριακών μελετών σχετικά με την αναγωγιμότητα των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών (Zevgolis et al., 2009)	59
Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα δημοσιευμένων εργασιών σχετικά με την αναγωγιμότητα του αιματίτη με αέρια αναγωγικά μέσα	70
Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα δημοσιευμένων εργασιών σχετικά με την αναγωγιμότητα των σιδηρομεταλλευμάτων με στερεά αναγωγικά μέσα (Donskoi et.al., 2003)	72
Πίνακας 5.1: Κοκκομετρική ανάλυση ΜΕΕ	93
Πίνακας 5.2: Κοκκομετρική ανάλυση ΜΕΙ	93
Πίνακας 5.3: Κοκκομετρική ανάλυση ΜΕΚ	94
Πίνακας 5.4: Κοκκομετρική ανάλυση Λατερίτη Ινδονησίας	94
Πίνακας 5.5: Κοκκομετρική ανάλυση Λιγνίτη	95
Πίνακας 5.6: Χημικές αναλύσεις νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας (I)	100
Πίνακας 5.7.1: Γενικές χημικές αναλύσεις Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές αναγωγικής φρύξης σε μετάλλευμα ως έχει με αέριο αναγωγικό μέσο	101
Πίνακας 5.7.2: Χημικές αναλύσεις κλασμάτων των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές αναγωγικής φρύξης σε μετάλλευμα ως έχει με αέριο αναγωγικό μέσο	102

Πίνακας 5.8: Χημικές αναλύσεις των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές αναγωγικής φρύξης σε μέταλλευμα υπό μορφή pellets με αέριο αναγωγικό μέσο	102
Πίνακας 5.9: Χημικές αναλύσεις νικελιούχων λατεριτών Τουρκικής και Βαλκανικής προελεύσεως	103
Πίνακας 5.10: Χημική ανάλυση Λιγνίτη Πτολεμαίδας	103
Πίνακας 5.11: Πραγματικό ειδικό βάρος νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων	113
Πίνακας 6.1: Δείκτες αναγωγιμότητας (με βάση υπολογισμού αυτή του δείκτη R ₄₀ κατά ASTM) των λειμωνιτικού τύπου Ελληνικών νικελιούχων μεταλλευμάτων	150
Πίνακας 6.2: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης	218
Πίνακας 6.3: Τιμές της κλίσης 'n' στις τοπικές κινητικές εξισώσεις αντιδράσεων στερεού-ρευστού	219
Πίνακας 7.1: Χημική ανάλυση τσιμέντου τύπου Portland Π-35/II ως συνδετικό μέσο	248
Πίνακας 7.2: Χημική ανάλυση του μπεντονίτη ως συνδετικό μέσο	263
Πίνακας 7.3: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης κατά την αναγωγή pellets	287
Πίνακας 8.1: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης κατά την αναγωγή αιματίτη με γραφίτη υπό μη – ισοθερμοκρασιακές συνθήκες	313
Πίνακας 8.2: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης κατά την αναγωγή MEE2-MET με γραφίτη υπό μη – ισοθερμοκρασιακές συνθήκες	320
Πίνακας 8.3: Τιμές δεικτών αξιολόγησης για τα αποτελέσματα της προσαρμογής των κινητικών καμπυλών της αναγωγής του MEE2 με CO	336
Πίνακας 9.1: Βαθμός Αναγωγής Νικελιούχων λατεριτών μετά από 90 λεπτά με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO-N ₂) στους 900°C	344
Πίνακας 9.2: Βαθμός Μεταλλοποίησης Νικελιούχων λατεριτών μετά από 30 λεπτά με στερεό αναγωγικό μίγμα (λιγνίτης) στους 750°C	348

Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή

Οι ενεργειακές απαιτήσεις αποτελούν το σημαντικότερο παράγοντα καθορισμού του κόστους της πυρομεταλλουργικής μεθόδου κατεργασίας λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων. Κάτι τέτοιο προκύπτει από το γεγονός ότι απαιτείται η απομάκρυνση από το μέταλλευμα όλης της φυσικά και χημικά ενωμένης υγρασίας, αλλά και η φρύξη, τήξη και αναγωγή προς διαχωρισμό της μεταλλικής φάσης από τη σκωρία σε θερμοκρασίες έως και 1600°C περίπου. Αυτό προϋποθέτει τη χρήση τόσο ηλεκτρικής ενέργειας όσο και ορυκτών καυσίμων (στερεών, υγρών ή αερίων).

Η επιλογή της κατάλληλης πρώτης ύλης αποτελεί κρίσιμη παράμετρο η οποία συνδέεται άμεσα με την ενεργειακή κατανάλωση κατά την πορεία της διεργασίας. Σε πρώτη φάση, η θερμοκρασία τήξης της πρώτης ύλης, ως συνάρτηση της ορυκτολογίας αλλά και του λόγου SiO_2/MgO για διάφορα επίπεδα περιεχόμενου FeO στην παραγόμενη σκωρία κατά το στάδιο της αναγωγικής τήξης, καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την οικονομικότητα ή μη της μεθόδου. Εκτός όμως αυτού, η βέλτιστη αναγωγιμότητα της λατεριτικής πρώτης ύλης κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης, δηλαδή η επίτευξη στον ίδιο χρόνο του βέλτιστου βαθμού αναγωγής, αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα εξοικονόμησης ενέργειας συνολικά για την μεταλλουργική διεργασία και συμβάλλει επίσης αποφασιστικά στην οικονομικότητα αυτής. Συγκεκριμένα, η τροφοδοσία κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης μιας πρώτης ύλης περισσότερο αναγωγίμης από μία άλλη έχει ως συνέπεια τη μείωση του απαιτούμενου χρόνου παραμονής της στην κάμινο προκειμένου να επιτευχθεί ο ζητούμενος βαθμός αναγωγής, συμβάλλοντας κατ' αυτό τον τρόπο στην αύξηση της δυναμικότητας της καμίνου.

Επιπρόσθετα, η επιλογή μιας περισσότερο αναγωγίμης πρώτης ύλης μπορεί να οδηγήσει σε ολοκλήρωση του απαιτούμενου βαθμού αναγωγής κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης, με αποτέλεσμα να απαιτείται στο επόμενο στάδιο μόνο τήξη

και όχι αναγωγή προς παραγωγή σιδηρονικελιούχου κράματος επιθυμητής σύστασης σε νικέλιο. Με βάση το ισοζύγιο ενέργειας το οποίο έχει πραγματοποιηθεί για τη διεργασία της αναγωγικής φρύξης-αναγωγικής τήξης των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών σε βιομηχανικό επίπεδο (Zevgolis et al., 2006), η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση των ενδόθερμων αναγωγικών αντιδράσεων στις ηλεκτρικές καμίνους, αποτελεί περίπου το 11% της εισερχόμενης ηλεκτρικής ενέργειας και το 5,5% της συνολικής (ηλεκτρική ενέργεια και θερμική ενέργεια από τα στερεά ορυκτά καύσιμα). Με την προϋπόθεση μάλιστα ότι η αύξηση του βαθμού αναγωγής συνεπάγεται και αύξηση της θερμοκρασίας του φρύγματος, το οικονομικό όφελος για την επιχείρηση λόγω εξοικονόμησης της πιο ακριβής ηλεκτρικής ενέργειας είναι σημαντικό. Τέλος, αν σε όλα αυτά προστεθεί και η μείωση των λειτουργικών προβλημάτων κατά το στάδιο της αναγωγικής τήξης λόγω φαινομένων έντονης αναγωγής και αφρισμού (boiling) της σκουριάς λόγω έκλυσης CO, τότε προκύπτει μία σαφής εικόνα της σημασίας της έρευνας για τη βέλτιστη αναγωγιμότητα των λατεριτικών πρώτων υλών.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετάται και αξιολογείται η αναγωγιμότητα νικελιούχων μεταλλευμάτων Ελληνικής και ξένης προέλευσης διαφορετικού ορυκτολογικού και χημικού χαρακτήρα. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε δοκιμές αναγωγής τόσο με αέρια (CO ή μίγμα CO/N₂) όσο και με στερεά (λιγνίτης-γραφίτης) αναγωγικά μέσα. Σκοπός της διατριβής είναι η συμβολή στην καλύτερη γνώση και η εμβάθυνση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς των λατεριτικών μεταλλευμάτων κατά τη διάρκεια της αναγωγικής φρύξης, με απώτερο στόχο την ενεργειακή βελτιστοποίηση της διεργασίας. Βάσει αυτών, η διατριβή εστίασε στη μελέτη των παρακάτω θεμάτων:

- Σύγκριση της αναγωγιμότητας νικελιούχων μεταλλευμάτων διαφορετικής προέλευσης και με διαφορετικό ορυκτολογικό χαρακτήρα.
- Μελέτη της επίδρασης των σημαντικότερων φυσικοχημικών παραμέτρων στο τελικό αποτέλεσμα της αναγωγής.
- Κινητική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων με σκοπό την αποκάλυψη των μηχανισμών που λειτουργούν ως ρυθμορυθμιστικά βήματα στα επί μέρους στάδια της αναγωγής.

- Εφαρμογή των Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων (ΤΝΔ) στην μοντελοποίηση της αναγωγικής φρύξης των λατεριτικών μεταλλευμάτων.

Η διάρθρωση της διατριβής έχει ως εξής: Αποτελείται συνολικά από εννέα κεφάλαια, εκ των οποίων το παρόν πρώτο εισαγωγικό κεφάλαιο αναφέρεται στο αντικείμενο, το σκοπό, τη συμβολή και τη δομή της διατριβής. Τα κεφάλαια 2,3 και 4 αποτελούν το θεωρητικό μέρος και τα κεφάλαια 5,6,7 και 8 το πειραματικό μέρος της διατριβής. Στα τελευταία πραγματοποιείται ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών και παρουσιάζονται και αξιολογούνται κριτικά τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών. Τέλος, το έννατο κεφάλαιο περιλαμβάνει μία σύνοψη των κυριότερων συμπερασμάτων της διατριβής καθώς και προτάσεις για μελλοντική έρευνα. Ακολουθεί μία πολύ συνοπτική παρουσίαση του περιεχομένου των κεφαλαίων 2 έως 8:

- Στο δεύτερο κεφάλαιο αρχικά γίνεται μία πολύ σύντομη ανασκόπηση των κυριότερων μεθοδολογιών κατάταξης των λατεριτών βάσει του χημικού και ορυκτολογικού τους χαρακτήρα, ενώ δίδεται ιδιαίτερη έμφαση σε πιο ειδικές πληροφορίες σχετικά με τον ορυκτοχημικό χαρακτήρα των Ελληνικών νικελιούχων μεταλλευμάτων. Ακολουθεί συνοπτική παρουσίαση των βασικών μεταλλουργικών μεθόδων κατεργασίας των λατεριτικών μεταλλευμάτων σε βιομηχανικό επίπεδο. Τέλος, δίδεται ιδιαίτερη έμφαση σε τεχνικά και ενεργειακά ζητήματα τα οποία αφορούν την εξαγωγή του νικελίου από τους Ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες με πυρομεταλλουργική μέθοδο κατεργασίας.
- Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της θερμοδυναμικής και κινητικής όσον αφορά την αναγωγή κατά κύριο λόγο των οξειδίων του σιδήρου.
- Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται μία κριτική ανασκόπηση των κυριότερων ερευνητικών προσπαθειών οι οποίες αφορούν τη μελέτη της αναγωγιμότητας και τη μοντελοποίηση της αναγωγής των νικελιούχων λατεριτών σε εργαστηριακό και βιομηχανικό επίπεδο, καθώς και των σιδηρομεταλλευμάτων σε εργαστηριακό επίπεδο.

- Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζεται ο πλήρης χαρακτηρισμός των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή.
- Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής και κινητικής ανάλυσης των δοκιμών αναγωγής νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων (lumpy ore) με αέριο αναγωγικό μίγμα (μίγμα CO-N₂) με βάση τις απαιτήσεις της πρότυπης κατά ASTM μεθόδου για τον προσδιορισμό της αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων. Προς επίρρωση των συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους των πρώτων υλών στο αποτέλεσμα της αναγωγής, παρουσιάζεται και μία πρόσθετη σειρά πειραμάτων με στερεό αναγωγικό μέσο (λιγνίτη) και με συμμετοχή περισσότερων λατεριτικών μεταλλευμάτων.
- Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής και κινητικής ανάλυσης των δοκιμών αναγωγής σφαιριωμάτων (pellets) τόσο μεμονωμένων λατεριτικών μεταλλευμάτων όσο και μιγμάτων τους σε καθορισμένες αναλογίες, υπό αντίστοιχες συνθήκες.
- Στο όγδοο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών αναγωγικής φρύξης με στερεά και αέρια αναγωγικά μέσα σε θερμοζυγό της Labsys DSC με στερεό (γραφίτης) και αέριο (CO) αναγωγικό μέσο, με σκοπό: α) την πιο ενδελεχή μελέτη των κινητικών μοντέλων που προσομοιώνουν καλύτερα την αναγωγική διεργασία αλλά και την αλληλουχία των μηχανισμών που αποτελούν σε διακριτές φάσεις το ρυθμορυθμιστικό βήμα αυτής, υπό ισοθερμοκρασιακές και μη-ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, β) τη συγκριτική αξιολόγηση των συμπερασμάτων σχετικά με τα ρυθμορυθμιστικά βήματα της αναγωγικής διεργασίας και το εύρος τιμών στο οποίο κινούνται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, όπως αυτά εξάγονται από τα πειράματα αναγωγής με CO σε μικροκλίμακα (θερμοζυγός) και μακροκλίμακα (κατά τα ASTM πρότυπα). Τέλος, πραγματοποιείται εφαρμογή των Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων (ΤΝΔ) στη μοντελοποίηση της κινητικής της αναγωγής λατεριτικού μεταλλεύματος με αέριο αναγωγικό μέσο, υπό τις ίδιες συνθήκες.

Η παρούσα διατριβή προσπαθεί να καλύψει ορισμένα κενά και να συμβάλλει στην πρόοδο της έρευνας σχετικά με τη βελτιστοποίηση της αναγωγής των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων, με δεδομένο ότι η διεθνής βιβλιογραφία ενώ περιλαμβάνει πολύ μεγάλο αριθμό επιστημονικών εργασιών που αφορούν την αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων (iron ores), αντίθετα είναι εξαιρετικά περιορισμένη όσον αφορά την αναγωγή λατεριτικών πρώτων υλών. Τα βασικότερα σημεία στα οποία εντοπίζεται η συμβολή της διατριβής είναι τα ακόλουθα:

- Είναι η πρώτη φορά που πραγματοποιούνται δοκιμές αναγωγής Ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με αέριο αναγωγικό μέσο και μάλιστα σύμφωνα με την εφαρμογή μιας τυποποιημένης μεθόδου μελέτης της αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων. Αυτό επιτρέπει την ασφαλέστερη εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση του ορυκτολογικού χαρακτήρα της εκάστοτε λατεριτικής πρώτης ύλης στην ικανότητα της απομάκρυνσης του οξυγόνου από τα οξειδιά της.
- Μέχρι τώρα η έρευνα σχετικά με την αναγωγιμότητα των Ελληνικών λατεριτικών μεταλλευμάτων έχει εστιαστεί ελάχιστα στην επίδραση των ιδιαίτερων ορυκτολογικών και φυσικών χαρακτηριστικών που έχει το κάθε μεμονωμένο μετάλλευμα. Δίδεται ως επί το πλείστον βαρύτητα στη μελέτη της αναγωγιμότητας μιγμάτων Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών σε αναλογίες ίδιες με αυτές που εφαρμόζονται κατά την πρακτική της Ελληνικής βιομηχανίας σιδηρονικελίου και στην επίδραση στο αποτέλεσμα της αναγωγής διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων (θερμοκρασία, κοκκομετρία, είδος του στερεού αναγωγικού). Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής δίδεται μεγάλη βαρύτητα εκτός από τη μελέτη της επίδρασης των φυσικοχημικών παραμέτρων και στα ιδιαίτερα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά και τις φυσικές ιδιότητες του κάθε μεταλλεύματος, τα οποία διαφοροποιούν τη μεταλλουργική του συμπεριφορά από εκείνη των υπολοίπων.
- Γίνεται χρήση ορισμένων μεθόδων αξιολόγησης του αποτελέσματος της αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών και τεχνικών προσομοίωσης της αναγωγικής διεργασίας για πρώτη φορά. Αναφέρονται

χαρακτηριστικά: α) η χρήση της φασματοσκοπίας Mössbauer στα πλαίσια του ποσοτικού - ποιοτικού προσδιορισμού των φάσεων του σιδήρου στα φρύγματα και τα 'ως έχει' μεταλλεύματα, β) η πραγματοποίηση συγκεκριμένων μεθόδων χημικών αναλύσεων για τον προσδιορισμό του μεταλλικού σιδήρου στα φρύγματα γ) η μελέτη των προϊόντων αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και σημειακής ανάλυσης σάρωσης δ) η προσπάθεια μοντελοποίησης της αναγωγής των λατεριτικών μεταλλευμάτων με τη χρήση νευρωνικών δικτύων.

- Εμπλουτίζεται η έρευνα και γίνεται προσπάθεια απάντησης ορισμένων ερωτημάτων τα οποία ανακύπτουν από την ανασκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας με την αναγωγή των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών, όπως για παράδειγμα η επιβεβαίωση ή μη του ισχυρισμού ότι η αναγωγή των λατεριτών με στερεά αναγωγικά μέσα δεν προχωρά μέχρι μεταλλικό σίδηρο αλλά φθάνει μόνο μέχρι την πλήρη μετατροπή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή.

Κεφάλαιο 2^ο

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΤΟ ΝΙΚΕΛΙΟ ΩΣ ΠΟΛΥΤΙΜΟ ΜΕΤΑΛΛΟ

Το νικέλιο αποτελεί ένα αργυρόλευκο μέταλλο το οποίο ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μεταπτώσεως του Περιοδικού Πίνακα και εμφανίζει τοπικές μεταλλικές ιδιότητες. Κατατάσσεται στην 24^η θέση της σειράς εμφάνισης των στοιχείων στο στερεό φλοιό της γης με μία εκτιμώμενη συγκέντρωση 0,008%. Η μεγάλη σημασία του ως πολύτιμου μετάλλου έγκειται στο γεγονός ότι κατά τη χρήση του ως στοιχείου κραμάτωσης με άλλα στοιχεία, αυξάνει την αντοχή, τη σκληρότητα και την αντίσταση στη διάβρωση του κράματος σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος.

Χημικά, το νικέλιο εμφανίζει μεγάλη συγγένεια με το σίδηρο, το κοβάλτιο αλλά και το χαλκό. Μία από τις βασικές του ιδιότητες είναι η ικανότητα να αντιδρά άμεσα με το μονοξείδιο του άνθρακα για να σχηματίσει ένα σύνθετο καρβονύλιο το οποίο είναι ιδιαίτερα πτητικό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε ορισμένο θερμοκρασιακό εύρος είναι ανθεκτικό στη διάβρωση στον αέρα, το θαλασσινό νερό και τα μη-οξειδωτικά οξέα. Μία άλλη σημαντική ιδιότητα του νικελίου είναι η ανθεκτικότητά του όσον αφορά τη διάβρωση από τα αλκάλια.

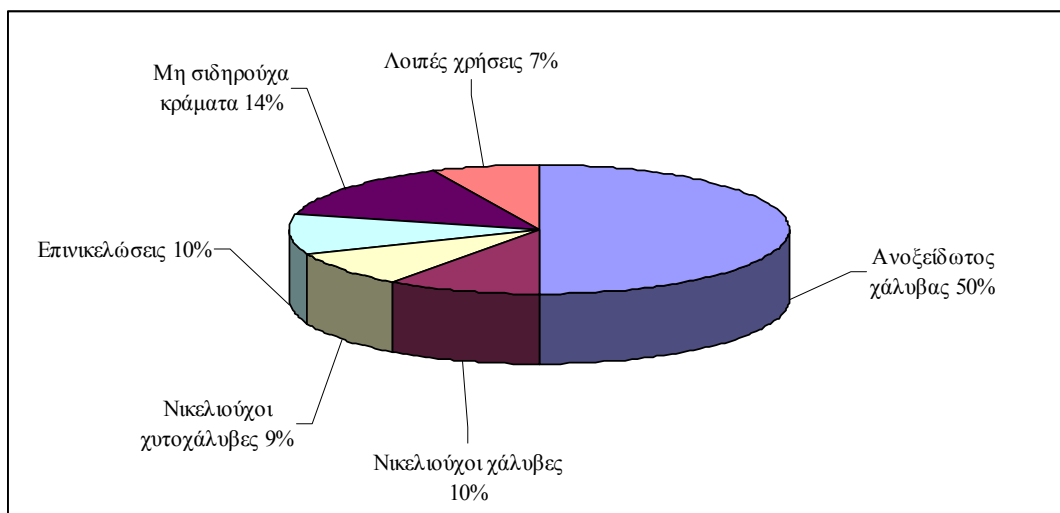
Η πλέον γνωστή από πολύ παλιά εφαρμογή του νικελίου ήταν για την παραγωγή νομισμάτων. Σήμερα πάνω από 300.000 χρήσεις του νικελίου είναι γνωστές. Η βασικότερη όλων είναι η χρήση του στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα αλλά και γενικότερα νικελιούχων χαλύβων, όπου καταναλώνεται πάνω από το 70% της παγκόσμιας παραγωγής, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1 (Ζευγώλης, 2000). Άλλα διαδεδομένα πεδία εφαρμογής του είναι η χρήση του στην παραγωγή διαφόρων

τύπων κραμάτων, στις επινικελώσεις, στους συσσωρευτές, στα ηλεκτρονικά, στα χημικά και στους καταλύτες.

Η μεγάλη ποικιλία των τελικών προϊόντων του πρωτογενούς νικελίου προκύπτει ως αποτέλεσμα της αντίστοιχης ποικιλίας των βιομηχανικών μεθόδων κατεργασίας των νικελιούχων ορυκτών πρώτων υλών προς εξαγωγή του νικελίου. Ως εκ τούτου, τα τελικά προϊόντα διακρίνονται στις δύο ακόλουθες κατηγορίες:

- Κατηγορία I: προϊόντα με Ni 99% ή περισσότερο.
 - Κάθοδοι νικελίου (99,96% Ni, περίπου).
 - Pellets νικελίου. Παράγονται κυρίως κατά τη μέθοδο της καρβονυλίωσης.
 - Σκόνη νικελίου. Παράγεται κατά τη μέθοδο της αμμωνιακής εκχύλισης (Sherrit).
 - Μπρικέττες νικελίου.
 - Ροδέλες.

- Κατηγορία II: προϊόντα με Ni κάτω του 99% .
 - Σιδηρονικέλιο (20-29% Ni με εξαίρεση την Nippon Mining με Fe-Ni 60% Ni, περίπου).
 - Οξειδιο του νικελίου-sinter (75-90% Ni).



Σχήμα 2.1: Σχηματική παράσταση των χρήσεων του νικελίου

2.2 ΤΑ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ

Τα λατεριτικά μεταλλεύματα αποτελούν για περισσότερο από έναν αιώνα βασική ορυκτή πρώτη ύλη για την εξαγωγή του νικελίου, ξεκινώντας από την εξόρυξη και εκμετάλλευση στα τέλη του 19^{ου} αιώνα των λατεριτικών κοιτασμάτων της Νέας Καληδονίας προς εξαγωγή του λεγόμενου "λευκού μετάλλου (alliage blanc)" (Dalvi et al., 2004). Ο όρος *λατερίτης* χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Άγγλο F.H. Buchanan, όταν σε μια περιοδεία στην επαρχία Kerala της Ινδίας παρατήρησε εμφανίσεις ενός γαιώδους πετρώματος με χρώμα κοκκινωπό - κεραμιδί και ονόμασε το πέτρωμα αυτό λατερίτη, από την λατινική λέξη *later* που σημαίνει κεραμιδί (Unesco - IUGS, 1979).

Στο διεθνές συνέδριο των μεθόδων λατεριτίωσης που έγινε στο Trivandrum της Ινδίας το 1979, ο W. Schellmann πρότεινε τον εξής ορισμό για τους λατερίτες: *Λατερίτες ονομάζονται τα προϊόντα εκείνα της έντονης εναέριας αποσάθρωσης πετρωμάτων των οποίων οι περιεκτικότητες σε σίδηρο και αργίλιο είναι μεγαλύτερες από τις περιεκτικότητες των προϊόντων καολιτιτίωσης και τα οποία αποτελούνται κύρια από καολινίτη, γκαιτίτη, αιματίτη, γυψίτη και χαλαζία.*

Έκτοτε, ένας μεγάλος αριθμός από ορισμούς έχει δοθεί για τα λατεριτικά μεταλλεύματα από τους διάφορους ερευνητές, οι οποίοι έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό το γεγονός ότι αναφέρονται στις γεωλογικές συνθήκες σχηματισμού καθώς και την ορυκτολογική σύσταση του μεταλλεύματος. Ένας από αυτούς είναι και ο ακόλουθος (Ζευγώλης, 2000): *Λατερίτης είναι το προϊόν της επιτόπου χημικής αποσάθρωσης πυριτικών πετρωμάτων, η οποία γίνεται σε θερμά και υγρά κλίματα με την ενέργεια του διεisdόντος ύδατος, οπότε και προκόπτουν αποθέματα πλούσια σε οξειδία σιδήρου και αλουμινίου.*

2.3 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΒΑΣΕΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ / ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ

Μία από τις μεθόδους κατάταξης των λατεριτικών κοιτασμάτων στη βιβλιογραφία, με βάση τα κύρια ορυκτά του νικελίου, είναι η εξής (Brand et al., 1998):

Τύπος Α: Πυριτικά κοιτάσματα του νικελίου, με κύριες ορυκτολογικές φάσεις νικελιο-μαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά (π.χ. γαρνιερίτη - $(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{8-}$), τα οποία κατά κύριο λόγο απαντούν σε μεγάλο βάθος στη σαπρολιθική ζώνη.

Τύπος Β: Πυριτικά κοιτάσματα του νικελίου, με κύριες ορυκτολογικές φάσεις σμεκτιτικού τύπου αργιλικά ορυκτά, τα οποία κατά κύριο λόγο απαντούν στα επάνω τμήματα της σαπρολιθικής ζώνης.

Τύπος Γ: Οξειδωμένα κοιτάσματα, με κύριες ορυκτολογικές φάσεις υδροξειδία του σιδήρου (π.χ. γκαϊτίτης - α - FeOOH), τα οποία σχηματίζουν ένα στρώμα στο όριο μεταξύ λειμωνιτικού και σαπρολιθικού ορίζοντα.

Τα περισσότερα λατεριτικά κοιτάσματα περιλαμβάνουν τόσο πυριτικά όσο και οξειδωμένα μεταλλεύματα σε κυμαινόμενες αναλογίες. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι το περιεχόμενο νικέλιο στις πυριτιούχες ορυκτολογικές φάσεις των λατεριτικών κοιτασμάτων Τύπου Α και Β ποικίλλει, με αποτέλεσμα σε μεμονωμένα ορυκτά να υπερβαίνει το 20% στα κοιτάσματα τύπου Α. Στα λατεριτικά κοιτάσματα τύπου Β, μία τυπική σύσταση νικελίου είναι 1-1,5%, με το νικέλιο να ενδομείται ανάμεσα στα δομικά επίπεδα ή εντός του οκταεδρικού επιπέδου των διαφόρων νικελιούχων ορυκτών, αντικαθιστώντας στο κρυσταλλικό πλέγμα τον τρισθενή σίδηρο (Fe^{+3}).

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

Οι λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου: Αυτοί σχηματίζονται στο δάπεδο του λατεριτικού κοιτάσματος και μάλιστα στη ζώνη επαφής αυτού με το υγιές πέτρωμα, όπου εξ άλλου συμβαίνει και η εξουδετέρωση του μεταλλοφόρου όξινου διαλύματος. Αποτέλεσμα της εξουδετέρωσης αυτής είναι η εκλεκτική κατακρήμνιση του Ni μαζί με ένα ποσοστό Mg, ενώ ένα μέρος παραμένει διαλυμένο και απομακρύνεται. Τα μεταλλεύματα του τύπου αυτού είναι σχετικά πλούσια σε νικέλιο, οξείδιο του μαγνησίου και οξείδιο του πυριτίου και φτωχά σε σίδηρο. Τα κυριότερα ορυκτά του νικελίου στους λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου είναι τα ακόλουθα:

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

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

Νικελιούχα ορυκτά:

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

Σιδηρούχα ορυκτά:

- Γκαϊτίτης, $\alpha - \text{FeOOH}$
- Λειμωνίτης, FeO
- Μαγνητίτης, Fe_3O_4
- Αιματίτης, Fe_2O_3
- Μαγκαιμίτης, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$

- Φερροζυίτης, δ - FeOOH
- Λεπιδοκροκίτης, γ - FeOOH

Μία τελευταία κατάταξη των λατεριτικών μεταλλευμάτων βάσει της περιεκτικότητάς τους σε Fe και MgO, είναι και η ακόλουθη (Ζευγώλης, 2000):

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

Τύπος Β: Λειμωνίτες χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνησία (MgO<10%) με την παρακάτω υποδιαίρεση:

- B1: με περισσότερο Fe (Fe >32%)
- B2: με λιγότερο Fe (Fe <32%)

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

- C1: με περισσότερη μαγνησία (MgO = 25 - 35%)
- C2: με λιγότερη μαγνησία (MgO = 10 - 25%)

2.4 ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΑ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ

2.4.1 Εισαγωγή

Οι σιδηρονικελιούχοι λατερίτες στον Ελληνικό χώρο σχηματίστηκαν κατά κύριο λόγο από τη λατεριτική αποσάθρωση πετρωμάτων περιδοιτικού τύπου, τα προϊόντα της οποίας μεταφέρθηκαν στη θάλασσα όπου και αποτέθηκαν, δίδοντας κατ' αυτό τον τρόπο αλλόχθονα λατεριτικά κοιτάσματα. Επί τόπου (in situ) επιφανειακές εμφανίσεις παρουσιάζονται μόνο στην περιοχή της Καστοριάς, πάνω από σερπεντινωμένους χαρτοβουργίτες (Μπόσκος και άλλοι, 2000).

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

2.4.2 Λατεριτικά μεταλλεύματα της ζώνης Ανατολικής Ελλάδας

Τα σιδηρονικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα σε Εύβοια και Λοκρίδα σχηματίστηκαν κατά την απόθεση αυτών ως χημικών ιζημάτων κατά την Κενομάνια Επίκλυση (Αλμπαντάκης, 1984). Κατά κύριο λόγο, οι υποκείμενοι των λατεριτικών μεταλλευμάτων σχηματισμοί είναι λατεριτωμένοι οφιόλιθοι, σερπεντινωμένοι λερζόλιθοι ή και καρστικοποιημένοι ασβεστόλιθοι Ιουραϊκής ηλικίας. Οι υπερκείμενοι λιθολογικοί μετασχηματισμοί είναι ως επί το πλείστον ασβεστόλιθοι του Άνω Κρητιδικού.

Μελέτη των ορυκτολογικών - ορυκτοχημικών αναλύσεων σε αντιπροσωπευτικά δείγματα λατεριτών της Ζώνης Ανατολικής Ελλάδας (Μπόσκος και άλλοι, 2000; Αλμπαντάκης, 1984, 1974), χρησιμοποιώντας μεθόδους μικροσκοπικής ανάλυσης (με πολωτικό μικροσκόπιο), περιθλασιμετρίας ακτίνων - Χ (XRD), θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-DTA), φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF), μικροανάλυσης με ηλεκτρονικό αναλυτή, καθώς και υγρών μεθόδων διαλυτοποίησης των οξειδίων του σιδήρου προκειμένου να διαχωρισθεί το μέταλλευμα σε ομάδες ορυκτών (μέθοδος MEEHRA-JACKSON), έδειξαν ότι η ορυκτολογική τους σύσταση κατά κύριο λόγο έχει ως εξής:

- 1) Αιματίτης (Fe_2O_3) και χαλαζίας (SiO_2): Αποτελούν τα βασικότερα ορυκτολογικά συστατικά των νικελιούχων μεταλλευμάτων. Η αναλογία αιματίτη/χαλαζία ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή ή από σημείο σε σημείο στο ίδιο κοίτασμα.
- 2) Νικελιούχος χλωρίτης $(\text{Mg},\text{Ni},\text{Al},\text{Fe})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$: Συμμετέχει κατά κύριο λόγο στη συνδετική ύλη του μεταλλεύματος και δευτερευόντως στους πηλολίθους. Αποτελεί τη βασική ορυκτολογική φάση στην οποία ενδομείται το νικέλιο, σε ποσοστό περίπου 77%. Ακολουθεί ο αιματίτης, ο οποίος συμβάλλει μόνο στο 18% της μεταλλοφορίας του νικελίου. Επιπρόσθετα, ανιχνεύθηκαν κατά την ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων της ίδιας προέλευσης και ορισμένα άλλα νικελιούχα ορυκτά, με

σύσταση και δομή ανάλογη με αυτή του νικελιούχου χλωρίτη, όπως ο νεπουϊτης $[(Ni,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4]$ και ο τακοβίτης $[(Ni_5Al_4O_2(OH)_8 \cdot 6H_2O)]$.

- 3) Τα κυριότερα από τα δευτερεύοντα ορυκτολογικά συστατικά των λατεριτικών μεταλλευμάτων είναι ο χρωμίτης (Cr_2O_3) και ο ασβεσίτης ($CaCO_3$).

2.4.3 Λατεριτικό μετάλλευμα της Καστοριάς

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

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

- 1) Χαλαζίας και ασβεσίτης
- 2) Γκαιτίτης ($\alpha - FeOOH$): Αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση του σιδήρου, σε αντίθεση με τα αιματιτικού τύπου λατεριτικά μεταλλεύματα Εύβοιας και Λοκρίδας. Πολύ μικρές ποσότητες νικελίου ανιχνεύτηκαν μέσω μικροανάλυσης στο πλέγμα του (Μπόσκος και άλλοι, 2000). Πολύ μικρή περιεκτικότητα των φάσεων του γκαιτίτη σε νικέλιο προκύπτει και από διεθνείς βιβλιογραφικές αναφορές (Nath et al., 1997).
- 3) Σερπεντίνης $(Mg, Fe, Ni)_6Si_4O_{12}(OH)_6$: Αποτελεί όπως και τα ορυκτά της ομάδας των σεπτεχλωριτών την κύρια ορυκτολογική φάση στην οποία ενδομείται το νικέλιο, σε ποσοστό άνω του 80%. Τα ορυκτά της ομάδας των σεπτεχλωριτών (αμεσίτης, γκριναλίτης, κροστενδίτης, χαμοσίτης) είναι φυλλοπηριτικά, με κρυσταλλική δομή όμοια με εκείνη του σερπεντίνη και χημική σύσταση ανάλογη με εκείνη των χλωριτών.

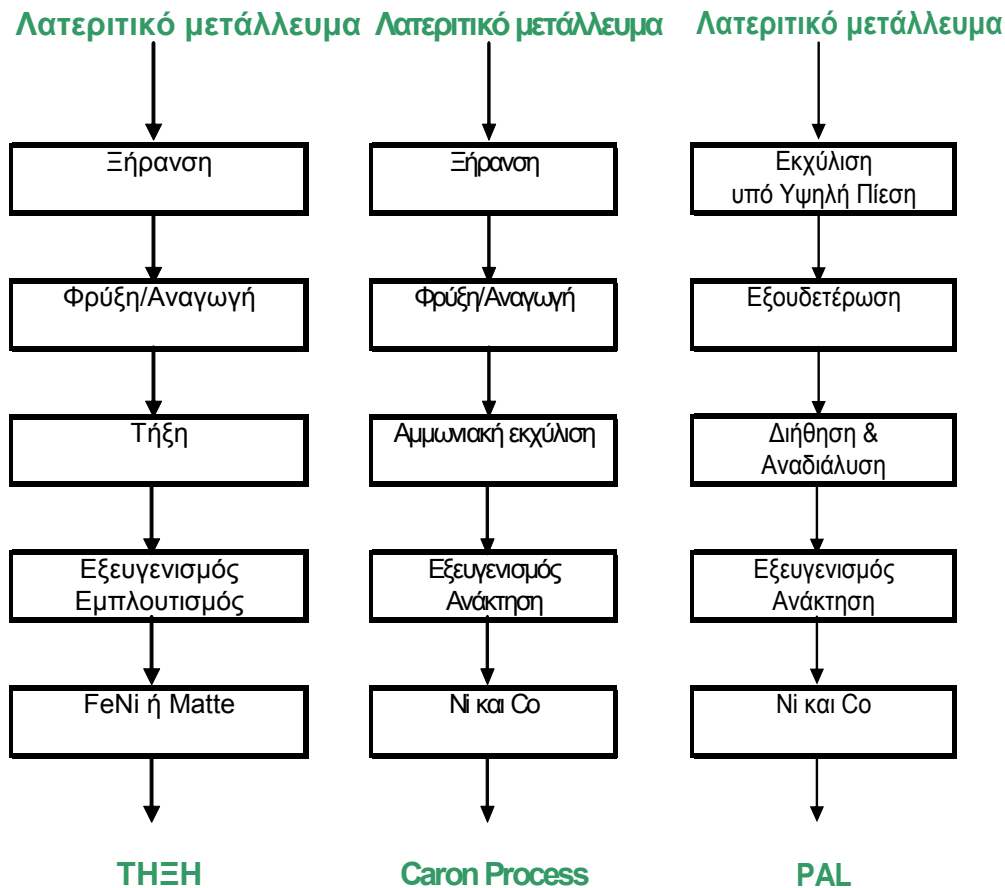
- 4) Ο χρωμίτης, είναι το βασικότερο από τα δευτερεύοντα ορυκτά του μεταλλεύματος

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

2.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ ΠΥΡΟ- ΚΑΙ ΥΔΡΟ- ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Δύο είναι οι γενικές μέθοδοι κατεργασίας των λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων (Diaz et. al, 1988, Dor et. al, 1979), τα γενικευμένα διαγράμματα ροής των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2:

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



Σχήμα 2.2: Γενικευμένα διαγράμματα ροής των βιομηχανικών μεθόδων κατεργασίας των λατεριτικών μεταλλευμάτων

Εκμετάλλευση νικελιούχων κοιτασμάτων πραγματοποιείται σε 22 χώρες παγκοσμίως (Ζευγώλης, 2000). Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται το σύνολο των παραγωγών εταιρειών πρωτογενούς νικελίου ανά τον κόσμο, χρησιμοποιώντας δεδομένα από τη δεκαετία του σαράντα έως και το 2004 (Dalvi et al., 2004).

Πίνακας 2.1: Παραγωγοί πρωτογενούς νικελίου ανά τον κόσμο (Dalvi et al., 2004)

Μονάδα Λειτουργίας	Εταιρεία	Χώρα	Προϊόν	Διεργασία
Doniambo	SLN/Eramet	N. Καληδονία	Fe-Ni	Τήξη
Hyuga	SMM/Nippon	Ιαπωνία	Fe-Ni	Τήξη
	Steel/Mitsui			
Oheyama	Nippon Yakin Kogyo	Ιαπωνία	Fe-Ni	Krupp-Renn
Hachinohe	Pacific Metal Co.	Ιαπωνία	Fe-Ni	Τήξη
Saganosaki	Nippon Mining Co	Ιαπωνία	Fe-Ni	Τήξη
Ufaley		Ρωσία	Fe-Ni	Τήξη

Μονάδα Λειτουργίας	Εταιρεία	Χώρα	Προϊόν	Διεργασία
Yuzuralnickel		Ρωσία	Fe-Ni	Τήξη
Riddle	Hanna Mining Co/Cominco	Η.Π.Α.	Fe-Ni	Τήξη
Morro Do Niquel	Morro Do Niquel SA	Βραζιλία	Fe-Ni	Τήξη
Larymna	Larco	Ελλάς	Fe-Ni	Τήξη
Nicaró	Freeport	Κούβα	NiO	Caron
Moa Bay	Freeport Sulfur	Κούβα	Σουλφίδια	HPAL
Bonao	Falconbridge	Δομηνικανή Δημοκρατία	Fe-Ni	Τήξη
Exmibal	Inco	Γουατεμάλα	Matte	Τήξη
Pomalaa	P. T. Aneka Tambang	Ινδονησία	Fe-Ni	Τήξη
Επέκταση			Fe-Ni	
Sorowako	P. T. Inco/Inco	Ινδονησία	Matte	Τήξη
Επέκταση			Matte	
Surigao	Marinduque/Freeport	Φιλιππίνες	Μπρικέττες	Caron
Greenvale/Yabulu	Freeport Metals Expl	Αυστραλία	Μπρικέττες	Caron
Debottlencked QNI/BHP-Billiton			Μπρικέττες	
Godemin	Anglo American	Βραζιλία	Fe-Ni	Τήξη
Niquelandia/Sao Paulo	Votorantim Tocantins	Βραζιλία	Electronickel	Caron
Gerra Matoso	(Hanna/Billiton)	Κολομβία	Fe-Ni	Τήξη
Επέκταση	QNI/BHP-Billiton		Fe-Ni	
Kosovo	SAP-Kosova	Πρ. Γιουγκοσλαβία	Fe-Ni	Τήξη
Punta Gorda	Union del Niquel	Κούβα	Οξ. του Νί	Caron
Murrin Murrin	Anaconda Nickel	Αυστραλία	Μπρικέττες	HPAL
Gawse	Centaur	Αυστραλία	Electro Ni	HPAL
Bulong	Resolute/Preston Resources	Αυστραλία	Electro Ni	HPAL
Loma de Niquel	Anglo American	Βενεζουέλα	Fe-Ni	Τήξη

Το είδος της τροφοδοτούμενης λατεριτικής πρώτης ύλης, με βάση κατά κύριο λόγο τον ορυκτολογικό χαρακτήρα αυτής, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα επιλογής της ακολουθούμενης βιομηχανικής μεθόδου κατεργασίας. Υπάρχει μία γενική διαπίστωση ότι οι λατερίτες λειμωνιτικού τύπου είναι περισσότερο κατάλληλοι για

υδρομεταλλουργική κατεργασία ενώ οι λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου για πυρομεταλλουργική κατεργασία (Dalvi et al., 2004).

Ένας από τους βασικούς παράγοντες καθορισμού του κόστους μιας μεθόδου κατεργασίας είναι οι ενεργειακές απαιτήσεις. Σε αυτό το σημείο υπεισέρχεται εντονότερα το θέμα της επιλογής της κατάλληλης πρώτης ύλης καθώς και οι απαιτήσεις σε πάγιο κεφαλαιουχικό εξοπλισμό. Ιδίως στην περίπτωση της πυρομεταλλουργικής μεθόδου κατεργασίας λατεριτών, οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι αρκετά υψηλές, δεδομένου ότι θα πρέπει αφενός να απομακρυνθεί όλη η φυσικά και χημικά ενωμένη υγρασία της πρώτης ύλης και αφετέρου να ακολουθήσει φρύξη, τήξη και αναγωγή προς διαχωρισμό της μεταλλικής φάσης από τη σκωρία σε θερμοκρασίες έως και 1600°C περίπου. Κάτι τέτοιο προϋποθέτει τη χρήση τόσο ηλεκτρικής ενέργειας όσο και ορυκτών καυσίμων (στερεών, υγρών ή αερίων). Ως εκ τούτου, η θερμοκρασία τήξης της πρώτης ύλης, η οποία είναι συνάρτηση της ορυκτολογίας αλλά και του λόγου SiO_2/MgO για διάφορα επίπεδα περιεχόμενου FeO στην παραγόμενη σκωρία, καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την οικονομικότητα ή μη της μεθόδου.

Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζεται μία εκτίμηση της ενεργειακής κατανάλωσης για 10 από τις μεγαλύτερες εταιρείες παραγωγής νικελίου (υπό μορφή κράματος σιδηρονικελίου ή matte) από κατεργασία λατεριτικών μεταλλευμάτων με πυρομεταλλουργική μέθοδο (Bergman, 2003), όπου βασικά στάδια του διαγράμματος ροής σε κάθε περίπτωση αποτελούν η φρύξη και η τήξη, όπως και στην περίπτωση της κατεργασίας των ελληνικών νικελιούχων λατεριτών. Τονίζεται ότι τα στοιχεία προέκυψαν από καταγραφή δεδομένων έως και το 2003, επομένως δεν είναι επικαιροποιημένα με βάση τα ισχύοντα σήμερα, αλλά θεωρούνται αντιπροσωπευτικά για λόγους σύγκρισης του ενεργειακού κόστους και συσχέτισης αυτού με την ποιότητα των πρώτων υλών για δεδομένη τεχνολογία της παραγωγικής διαδικασίας.

Πίνακας 2.2: Δεδομένα λειτουργίας και ενεργειακής κατανάλωσης 10 από τις μεγαλύτερες εταιρείες παραγωγής νικελίου με προμεταλλουργική κατεργασία οξειδωμένων λατεριτικών μεταλλευμάτων (στοιχεία έως το 2003) (Bergman, 2003)

	Aneka Tambang	Cerro Matoso	Falcondo	Hyuga	LARCO	Loma de Niquel	SLN	Nippon Yakin	Pamco	PT Inco
Παραγωγή Ni (dmt/έτος)	10.300	60.000	30.000	18.000	16.000	16.000	58.000	13.000	41.000	68.000
Fe% στο λατερίτη	15,1	15,2	13,7	14,6	32	17	13	13,6	15	19,4
Ni% στο λατερίτη	2,40	2,80	1,49	2,33	1,10	1,48	2,70	2,38	2,40	1,81
SiO ₂ /MgO	1,83	2,77	1,55	1,65	12	1,30	1,75	1,87	1,52	2,09
Αναγωγικά μέσα στις Π/Κ	Ανθρακίτης	Ανθρακίτης	Υγρό καύσιμο	Στερεό Καύσιμο	Στερεό & Υγρό Καύσιμο	Στερεό Καύσιμο	Ανθρακίτης	Στερεό καύσιμο	Ανθρακίτης	Στερεό & Υγρό Καύσιμο
Εγκατεστημένη ισχύς Η/Κ (MW)	45	150	160	100	156	90	108	*	151	190
Απαιτούμενη Ηλ. Ενέργεια (kwh/ dmt μετ/ τος)	577	500	481	500	628	482	535	*	502	471

* Μη διαθέσιμα δεδομένα

2.5.1 Παραγωγή σιδηρονικελίου από την εκμετάλλευση των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών

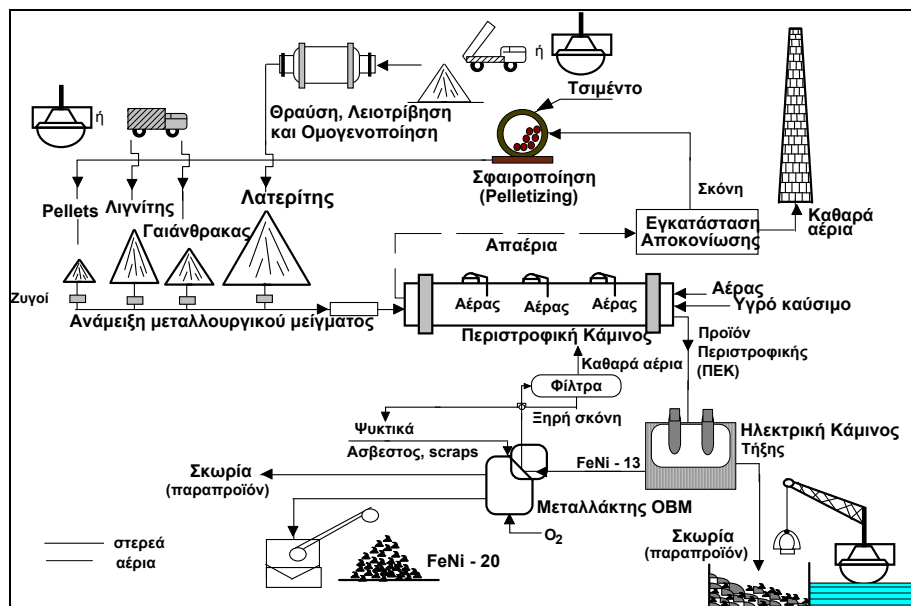
Η εξαγωγή σιδηρονικελίου με κατεργασία των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων πραγματοποιείται με τη μέθοδο ΛΑΡΚΟ, η οποία αποτελεί παραλλαγή της μεθόδου Μούσουλου για την παραγωγή Fe-Ni (LM Process) (Μούσουλος, 1973). Η τελευταία τροποποιήθηκε και βελτιώθηκε από Έλληνες τεχνικούς καθ' όλη τη διάρκεια της υπερτριακονταετούς λειτουργίας του εργοστασίου. Η εκμετάλλευση των λατεριτικών κοιτασμάτων και η παραγωγή σιδηρονικελίου πραγματοποιείται από την εταιρεία ελληνικών συμφερόντων ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε., η οποία διαθέτει ιδιότητα μεταλλεία στην Εύβοια, τον Αγ. Ιωάννη Λοκρίδος και την Καστοριά, ενώ επίσης κατέχει και ιδιότητα λιγνιτωρυχείο στα Σέρβια του Νομού Κοζάνης (Σχήμα 2.3). Η παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται στο μεταλλουργικό εργοστάσιο είναι καθαρά πυρομεταλλουργική και περιλαμβάνει τα παρακάτω τέσσερα στάδια, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.4 (Ζευγώλης, 1985, Ζευγώλης, 1997):

- Ανάμειξη των μεταλλευμάτων σε συγκεκριμένη αναλογία με στερεά καύσιμα και συσσωματωμένη σκόνη από τα απαέρια των περιστροφικών καμίνων για τη διαμόρφωση κατάλληλου μεταλλουργικού μίγματος.
- Ξήρανση, προθέρμανση και ελεγχόμενη αναγωγή των οξειδίων σιδήρου και νικελίου σε περιστροφικές κάμινους (Π/Κ) μέχρι τους 900°C.
- Αναγωγική τήξη του προϊόντος των περιστροφικών καμίνων σε ηλεκτρικές κάμινους (Η/Κ) εμβαπτισμένου τόξου για παραγωγή χαμηλής περιεκτικότητας πρωτογενούς σιδηρονικελίου (~15% Ni).
- Εμπλουτισμός σε νικέλιο, εξευγενισμός του παραχθέντος σιδηρονικελίου σε μεταλλάκτες τύπου Ο.Β.Μ. και κοκκοποίηση του τελικού προϊόντος περιεκτικότητας 20-30 % Ni.

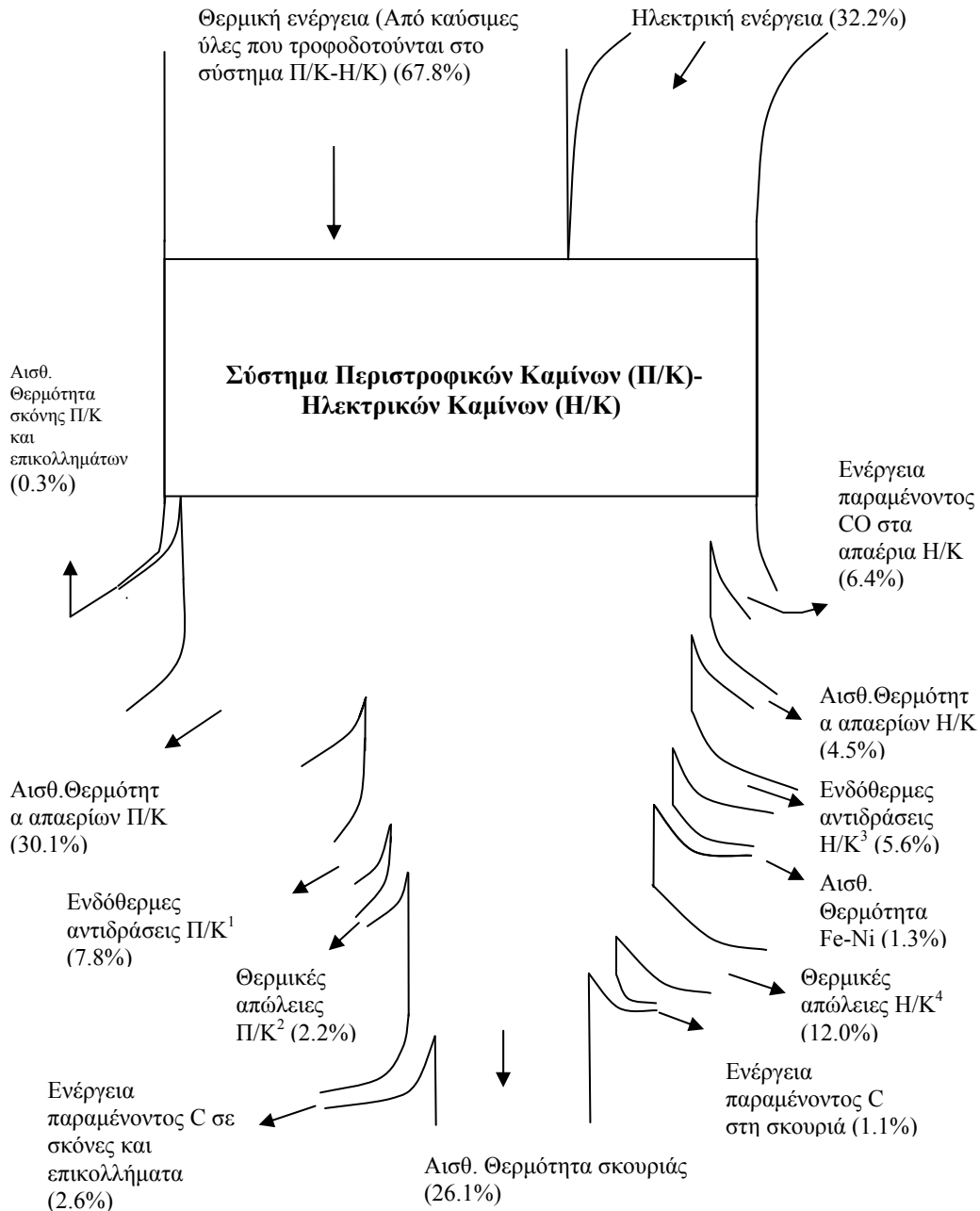
Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση υπό την μορφή διαγράμματος Sankey ενός τοπικού ενεργειακού ισοζυγίου για το σύστημα Π/Κ-Η/Κ της Ελληνικής βιομηχανίας παραγωγής σιδηρονικελίου (Zengolis et al., 2006).



Σχήμα 2.3: Μεταλλεία νικελιούχων λατεριτών και λιγνιτωρυχείο της εταιρείας ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Α.Ε.



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα Ροής της Παραγωγικής Διαδικασίας της ΛΑΡΚΟ



1. Αναγωγικές αντιδράσεις οξειδίων και θερμική διάσπαση ανθρακικών συστατικών και ένυδρων αλάτων
2. Απώλειες από ακτινοβολία κελύφους Π/Κ
3. Αναγωγικές αντιδράσεις οξειδίων
4. Απώλειες από ακτινοβολία και υδρόψυξη κελύφους Η/Κ

Σχήμα 2.5: Ενεργειακό Ισοζύγιο για το σύστημα Π/Κ-Η/Κ της Ελληνικής Βιομηχανίας Παραγωγής Σιδηρονικελίου (με βάση 100 t προϊόντος αναγωγής Π/Κ ή 104,9 t φυσικού λατερίτη) (Zevgolis et al., 2006)

Όπως προκύπτει από το ενεργειακό ισοζύγιο το οποίο αφορά τις διεργασίες της αναγωγικής φρύξης και αναγωγικής τήξης των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών, οι απαιτήσεις του συστήματος σε θερμική ενέργεια (περιλαμβάνοντας την ενέργεια όλων των καυσίμων συστατικών σε Π/Κ και Η/Κ μείον την ενέργεια του άκαυτου άνθρακα στα προϊόντα των Π/Κ, τον άνθρακα της σκουριάς και την ενέργεια του άκαυτου CO στα αέρια των Η/Κ) είναι 1,8 φορές η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια για την πραγματοποίηση της αναγωγικής τήξης. Το γεγονός αυτό αναδεικνύει σε σημαντικό βαθμό την αυξημένη σημασία της ενεργειακής βελτιστοποίησης της αναγωγικής φρύξης στη συνολική ενεργειακή απόδοση της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας των λατεριτών. Επιπρόσθετα, η απαιτούμενη ενέργεια για τη διεξαγωγή των ενδόθερμων αναγωγικών αντιδράσεων κατά το στάδιο της αναγωγικής τήξης αποτελεί το 6% σχεδόν της συνολικά απαιτούμενης ενέργειας. Συνεπώς, τυχόν ολοκλήρωση της αναγωγής των οξειδίων του λατερίτη κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης με την τροφοδοσία αρκετά αναλώσιμων μεταλλευμάτων, μπορεί να συμβάλει σημαντικά στην εξοικονόμηση ηλεκτρικής ενέργειας στις Η/Κ, που αποτελεί καθοριστικό παράγοντα κόστους για τη μεταλλουργική διεργασία.



(α)

(β)

Φωτογραφία 2.1: (α) Περιτοφική Κάμινος (Π/Κ) και (β) Ηλεκτρική Κάμινος (Η/Κ) στο μεταλλουργικό εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε

Το παραγόμενο προϊόν της Ελληνικής βιομηχανίας σιδηρονικελίου έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε C, S, και P και υψηλή περιεκτικότητα σε Fe, ώστε να θεωρείται άριστης ποιότητας. Οι ιδιότητες αυτές αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την παραγωγή ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα, ο οποίος

χρησιμοποιείται στο σύνολό του από τις αντίστοιχες βιομηχανίες ανοξείδωτου χάλυβα της Ε.Ε.

Κεφάλαιο 3^ο

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

3.1 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

3.1.1 Εισαγωγή

Δεδομένου ότι η πυρομεταλλουργική κατεργασία των σιδηρονικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων έχει στόχο την εξαγωγή του σιδήρου και του νικελίου από τα οξειδιά τους, στην ενότητα η οποία ακολουθεί αναπτύσσονται ορισμένες βασικές αρχές της μεταλλουργικής θερμοδυναμικής και κινητικής σχετικά με την αναγωγή των εν λόγω οξειδίων. Συγκεκριμένα, γίνεται αναφορά στα συστήματα Fe-O, Ni-O και Fe-C-O. Παράλληλα, πραγματοποιείται και θερμοδυναμική μελέτη των βασικότερων ορυκτολογικών μετασχηματισμών που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας των μεταλλευμάτων.

3.1.2 Φάσεις και ορυκτά του σιδήρου και του νικελίου

Από το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων στο σύστημα Fe-O (Σχήμα 3.1) προκύπτει ότι ο σίδηρος υπάρχει στις εξής διαφορετικές φάσεις (Ehlers, 1987, Ζευγώλης, 2004).

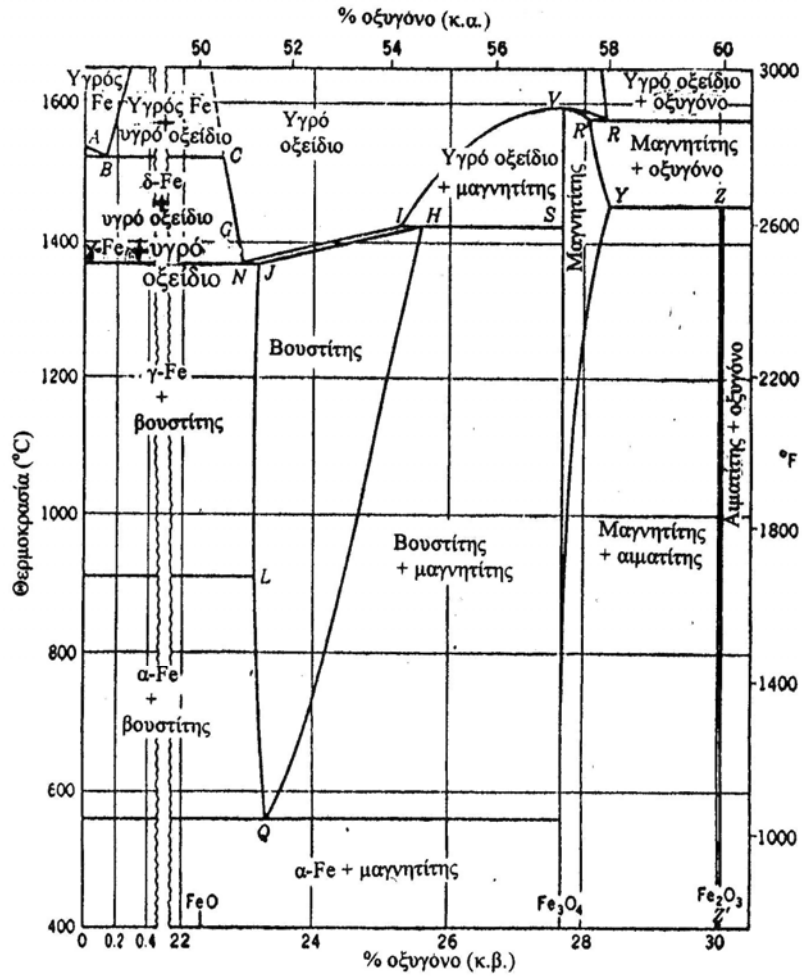
- Στερεός μεταλλικός Fe-α σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 911°C, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα.
- Στερεός μεταλλικός Fe-γ σε θερμοκρασίες από 911-1383°C, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα.
- Στερεός μεταλλικός Fe-δ σε θερμοκρασίες από 1383-1539°C, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα

- Οξείδιο του δισθενούς σιδήρου FeO ή βουσίτης ο οποίος είναι ασταθής κάτω από τους 570°C και έχει μεταβλητή σύσταση με έλλειψη συνήθως ατόμων Fe
- Μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου Fe_3O_4 , ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), ή μαγνητίτης
- Οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου Fe_2O_3 ή αιματίτης

Εκτός από τα προαναφερθέντα ορυκτά του σιδήρου, μία ακόμη σειρά η οποία εμφανίζει οικονομικό ενδιαφέρον για τη μεταλλουργία του σιδήρου είναι και η ακόλουθη:

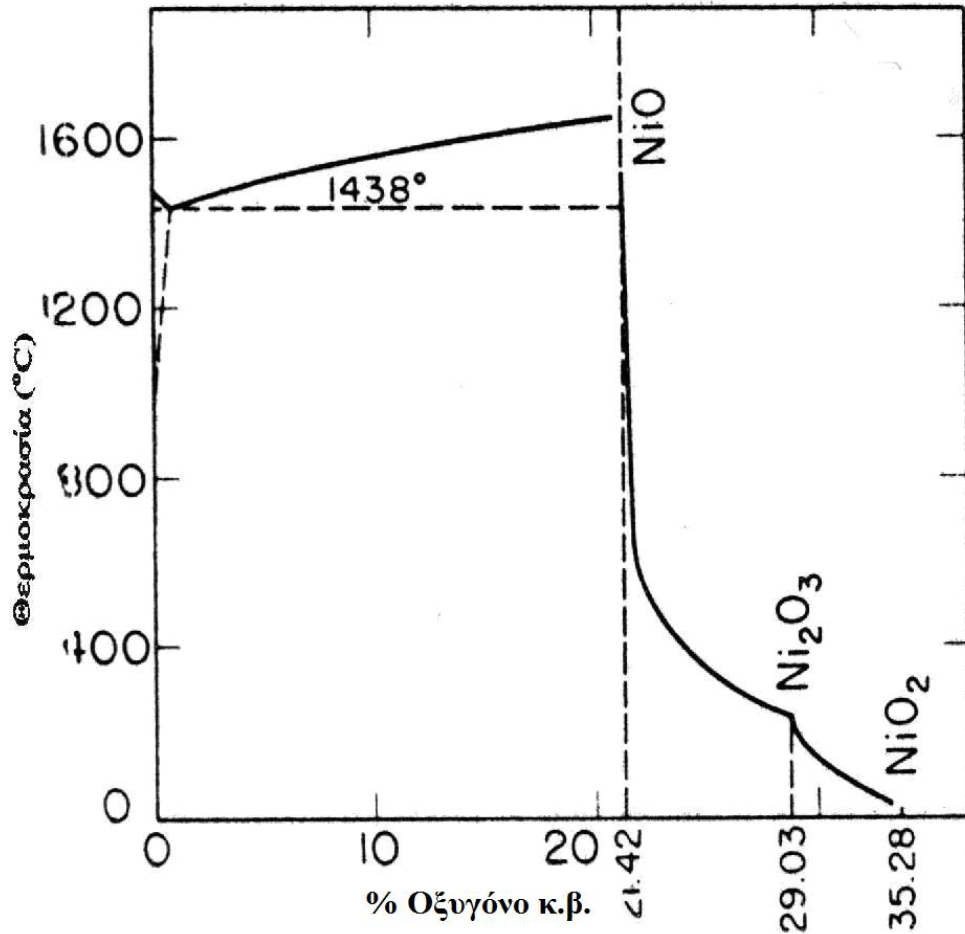
- Λειμωνίτης ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) και γκαϊτίτης ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των ένυδρων ορυκτών του σιδήρου
- Σιδηρίτης (FeCO_3)
- Σιδηροπυρίτης (FeS_2)
- Πυροτίτης ή νικελιούχος πυρροτίνης ($\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$)
- Χαμοσίτης ($3\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Τα κυριότερα από τα προαναφερθέντα ορυκτά του σιδήρου τα οποία περιέχονται στους νικελιούχους λατερίτες, όπως ήδη έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, είναι ο αιματίτης και τα ένυδρα οξείδια (γκαϊτίτης, λειμωνίτης).



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα φάσεων στο σύστημα Fe-O (Gurta, 2003)

Από το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων στο σύστημα Ni-O (Σχήμα 3.2) προκύπτει ότι το Ni υπάρχει στις εξής διαφορετικές φάσεις: NiO, Ni₂O₃, NiO₂



Σχήμα 3.2. Διάγραμμα φάσεων στο σύστημα Ni-O (Levin et.al, 1964)

Εκτενής αναφορά στις ορυκτολογικές φάσεις του νικελίου στα νικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα έχει ήδη πραγματοποιηθεί στο Κεφάλαιο 1.

3.1.3 Γενικά θερμοδυναμικά στοιχεία αναγωγής των οξειδίων

Τα συνήθη αναγωγικά μέσα τα οποία χρησιμοποιούνται στη μεταλλουργία για την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου είναι ο στερεός άνθρακας και τα αναγωγικά αέρια (CO, H₂ ή μίγματα αυτών). Η χημική θερμοδυναμική είναι εκείνη η οποία παρέχει το θεωρητικό υπόβαθρο για την πρόβλεψη με βεβαιότητα της δυνατότητας ή μη πραγματοποίησης των αναγωγικών αντιδράσεων υπό ορισμένες συνθήκες. Ο βαθμός απόδοσης των χημικών αντιδράσεων της αναγωγής μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια της χημικής ισορροπίας, η οποία μελετά

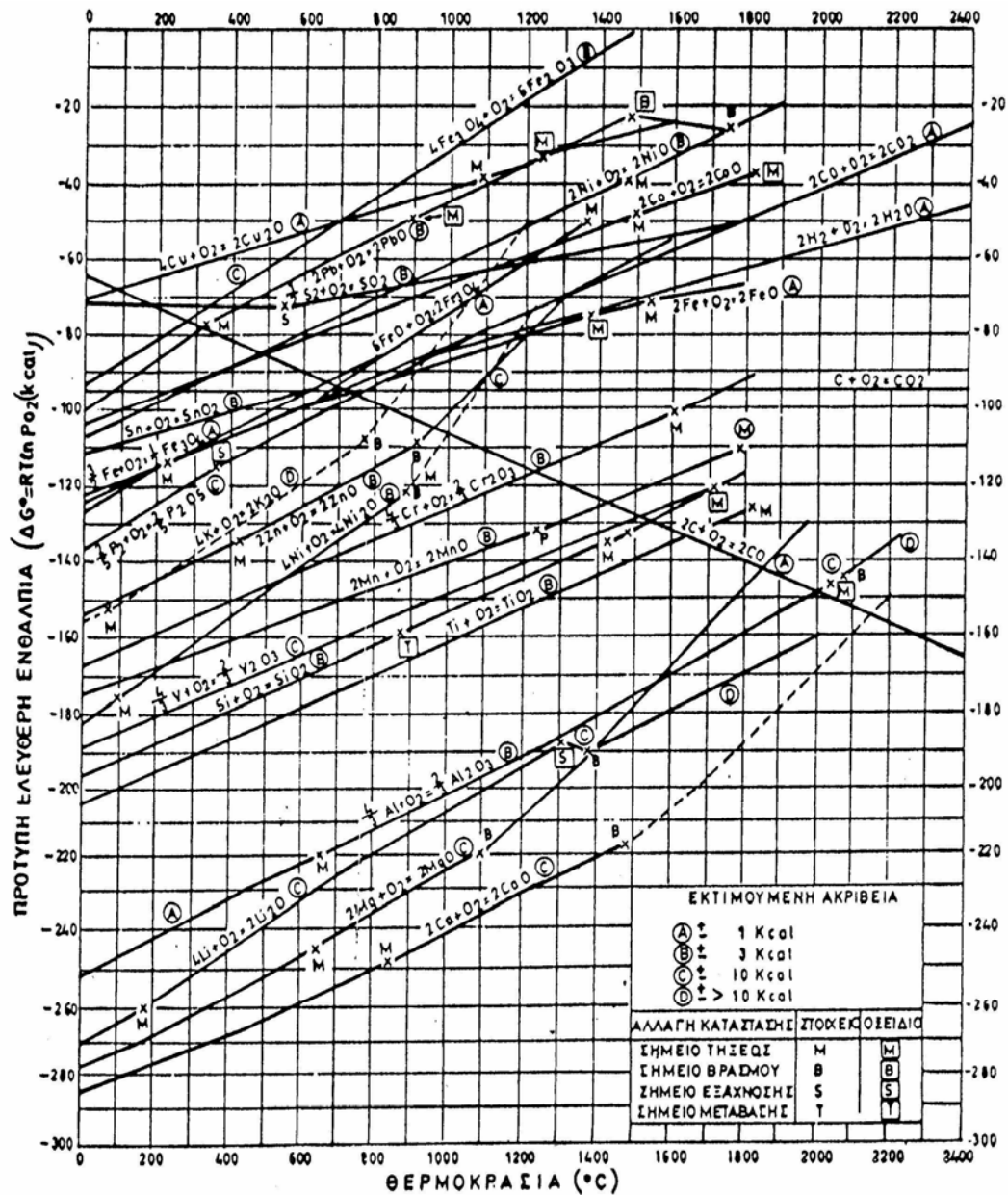
συστήματα στα οποία έχει αποκατασταθεί ισορροπία μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας ΔG (ή ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs) υπό σταθερή πίεση χρησιμοποιείται από τη χημική θερμοδυναμική ως κριτήριο για την πραγματοποίηση ή μη μίας χημικής αντίδρασης. Το διάγραμμα του Ellingham (Σχήμα 3.3) αποτελεί τη γραφική παράσταση της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας ΔG° με τη θερμοκρασία T , με βάση την εξίσωση (3.1).

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (3.1)$$

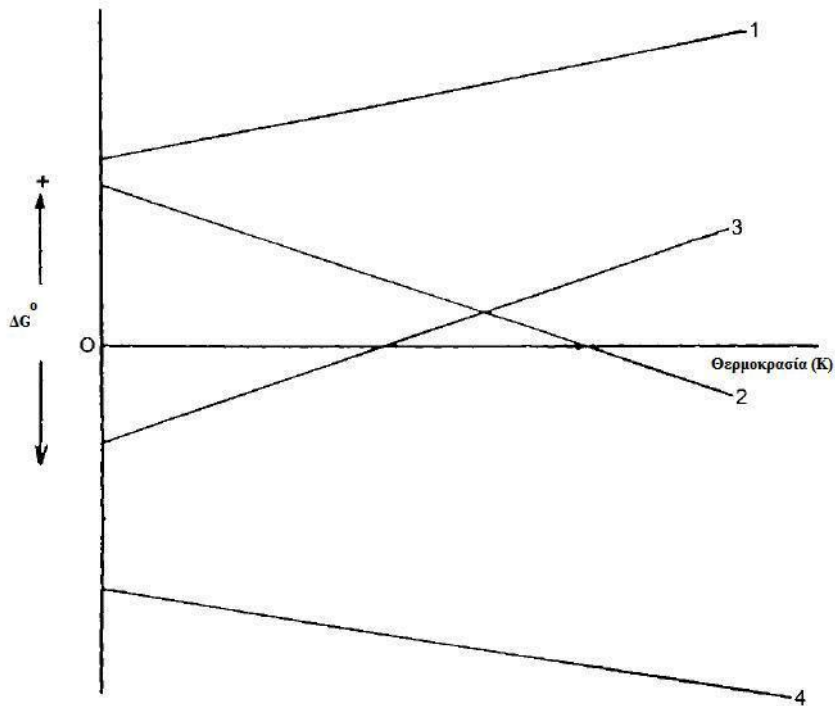
Το μεγάλο πλεονέκτημα του εν λόγω διαγράμματος, το οποίο το καθιστά σημαντικό εργαλείο για τη θεωρητική και θερμοδυναμική μελέτη των διαφόρων μεταλλουργικών διεργασιών, είναι ότι δείχνει άμεσα ποια μέταλλα σχηματίζουν σταθερότερες ενώσεις από άλλα. Και επειδή το ΔG° είναι το μέτρο της χημικής συγγένειας των μετάλλων με το οξυγόνο, τα πλέον ενεργά μέταλλα έχουν τη μικρότερη πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού στο διάγραμμα, ενώ τα πλέον αδρανή έχουν τη μεγαλύτερη πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού και βρίσκονται στην κορυφή. Δηλαδή, όσο μικρότερη η τιμή του ΔG_T° τόσο σταθερότερο είναι το οξείδιο. Προϋπόθεση βέβαια για την ισχύ της σχέσης (3.1) είναι ότι δε λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης (τήξη, βρασμός, εξάχνωση, αλλοτροπική μεταβολή). Στην περίπτωση αυτή η εντροπία μεταβάλλεται, με συνέπεια την αλλαγή της κλίσης των ευθειών στο διάγραμμα.

Όπως προκύπτει από την εξίσωση 3.1, πρόκειται για ένα διάγραμμα το οποίο αποτελείται από ευθείες γραμμές με κλίση $-\Delta S_T^\circ$ και αποκοπτόμενο τμήμα ΔH_T° . Επομένως, όταν η εντροπία αυξάνει (δηλαδή $\Delta S_T^\circ < 0$) τότε η κλίση των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham είναι αρνητική. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στις γραμμές 2 και 4 του Σχήματος 3.4. Η γραμμή 2 αντιστοιχεί σε μία ενδόθερμη αντίδραση στην περίπτωση κατά την οποία η εντροπία αυξάνει, ενώ η γραμμή 4 αντιστοιχεί σε μία εξώθερμη αντίδραση.



Σχήμα 3.3. Διάγραμμα Ellingham για τα μέταλλα (Gurta, 2003)

Όταν η εντροπία μιας αντίδρασης μειώνεται (δηλαδή το $\Delta S_T^0 > 0$), τότε η κλίση των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham είναι θετική. Αυτό φαίνεται από τις γραμμές 1 και 3 στο ίδιο Σχήμα, οι οποίες αναφέρονται σε ενδόθερμη και εξώθερμη αντίδραση αντίστοιχα, στην περίπτωση κατά την οποία η εντροπία μιας αντίδρασης μειώνεται.



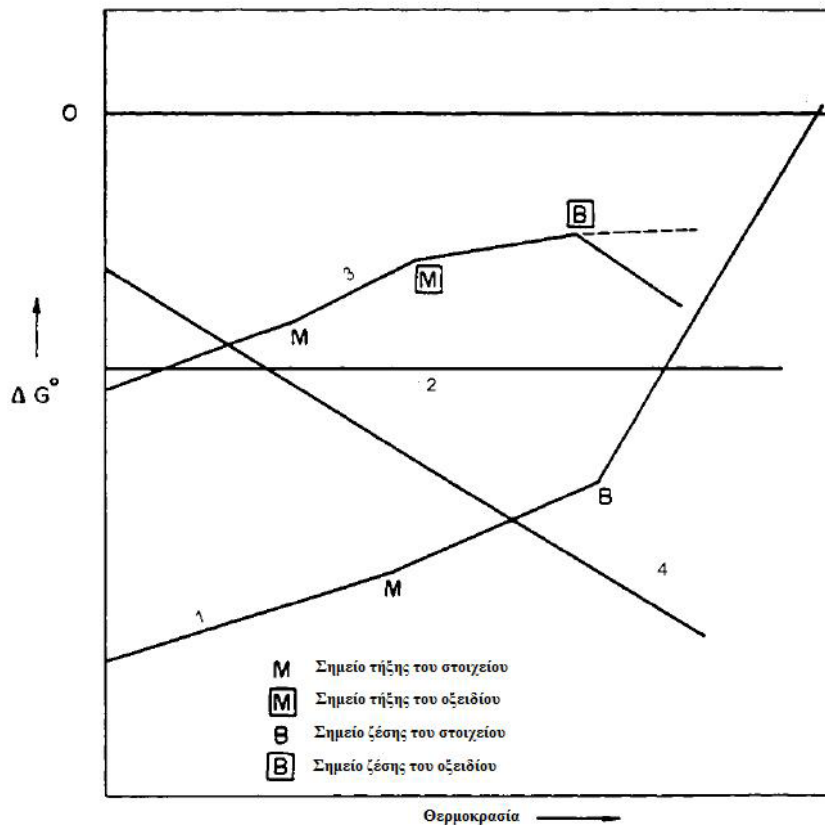
Σχήμα 3.4: Επίδραση του προσήμου των ΔH° και ΔS° στις ευθείες των διαγραμμάτων του Ellingham (Gupta, 2003)

Η επίδραση της αλλαγής φάσης ενός μετάλλου ή ενός οξειδίου στην κλίση των ευθειών του διαγράμματος Ellingham, αποτυπώνεται στο Σχήμα 3.5. Συγκεκριμένα, όταν ένα μέταλλο αλλάζει φάση με αύξηση της θερμοκρασίας, λ.χ. τήξη, τότε η εντροπία του αυξάνει κατά ένα ποσό ίσο με το ηλικό της ενθαλπίας προς την απόλυτη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αλλαγή φάσης. Όταν αλλάζει η φάση ενός αντιδρώντος, τότε η αύξηση της εντροπίας των αντιδρώντων συνεπάγεται αύξηση της κλίσης της ευθείας στο διάγραμμα του Ellingham (Σχήμα 3.5, Γραμμη 1). Η αντίστοιχη μεταβολή φάσης των προϊόντων συνεπάγεται μείωση της κλίσης των ευθειών στο ίδιο διάγραμμα, λόγω της αύξησης της εντροπίας των προϊόντων (Σχήμα 3.5, Γραμμη 3). Στην περίπτωση κατά την οποία η αλλαγή φάσης περιλαμβάνει ζέση και όχι τήξη, τότε οι μεταβολές των κλίσεων των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham είναι πολύ πιο απότομες από ό,τι ισχύει για την τήξη.

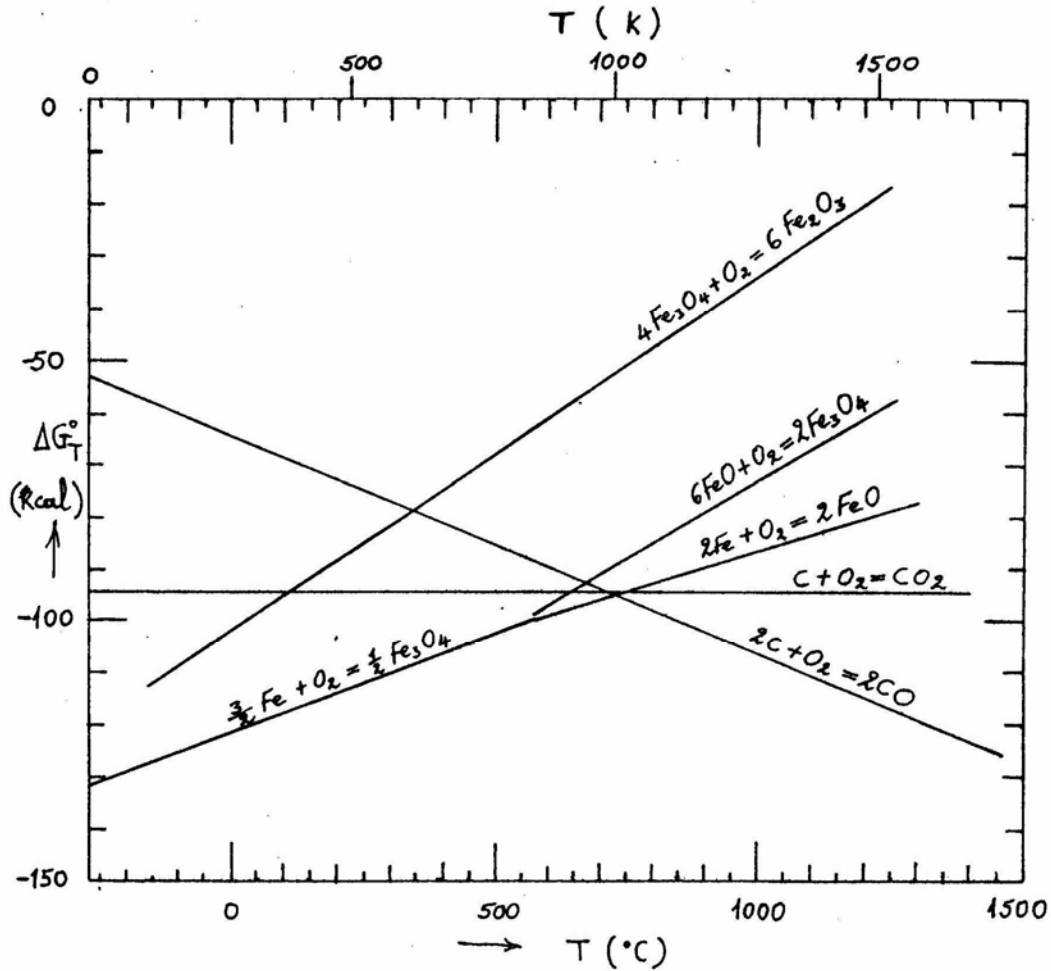
Στο Σχήμα 3.5, οι γραμμές 2 και 4 δείχνουν την μεταβολή η οποία σημειώνεται στις ευθείες του διαγράμματος για δύο ειδικές περιπτώσεις. Στην μεν πρώτη περίπτωση,

όπου αναφέρεται η γραμμή 2, πρακτικά δεν υπάρχει καμία μεταβολή της εντροπίας κατά την οξείδωση του μετάλλου, καθώς και καμία αλλαγή φάσης είτε του μετάλλου είτε του οξειδίου στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Η γραμμή 4, αντιστοιχεί στην ειδική εκείνη περίπτωση κατά την οποία η οξείδωση του μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εντροπίας. Τότε η κλίση της ευθείας στο διάγραμμα του Ellingham θα είναι αρνητική και το οξείδιο είναι περισσότερο σταθερό με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται το κομμάτι του διαγράμματος Ellingham το οποίο εστιάζει μόνο στις ενώσεις του σιδήρου.



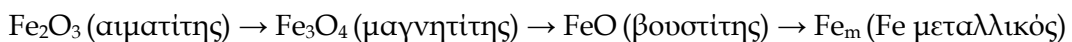
Σχήμα 3.5: Κλίσεις των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham (Gupta, 2003)



Σχήμα 3.6. Διάγραμμα Ellingham για τα οξειδία του Fe και C (Morita and Sano, 2005)

3.1.3.1 Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου με CO

Όταν η θερμοκρασία είναι υψηλότερη των 570°C, η αναγωγή του αιματίτη (Fe_2O_3) όπου ο σίδηρος στο οξείδιο βρίσκεται στην υψηλότερη οξειδωτική του βαθμίδα (+3), λαμβάνει χώρα κατά την επίδραση με το αέριο CO σε τρία διαδοχικά στάδια:



Οι τρεις αντιδράσεις αναγωγής και οι πρότυπες ενthalπίες τους παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω:





Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 570°C, οι αντιδράσεις (3.3) και (3.4) αντικαθίστανται από την απευθείας αντίδραση αναγωγής του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο που ακολουθεί:



Όλες οι αναγωγικές αντιδράσεις είναι αμφίδρομες και μπορούν να κινούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις, ανάλογα με τις συνθήκες που κάθε φορά επικρατούν. Επίσης, από το πρόσημο των τιμών της μεταβολής της ενθαλπίας για τις παραπάνω αντιδράσεις υπό πρότυπες συνθήκες, προκύπτει ότι όλες πλην της αναγωγής του μαγνητίτη (3.4) είναι εξώθερμες.

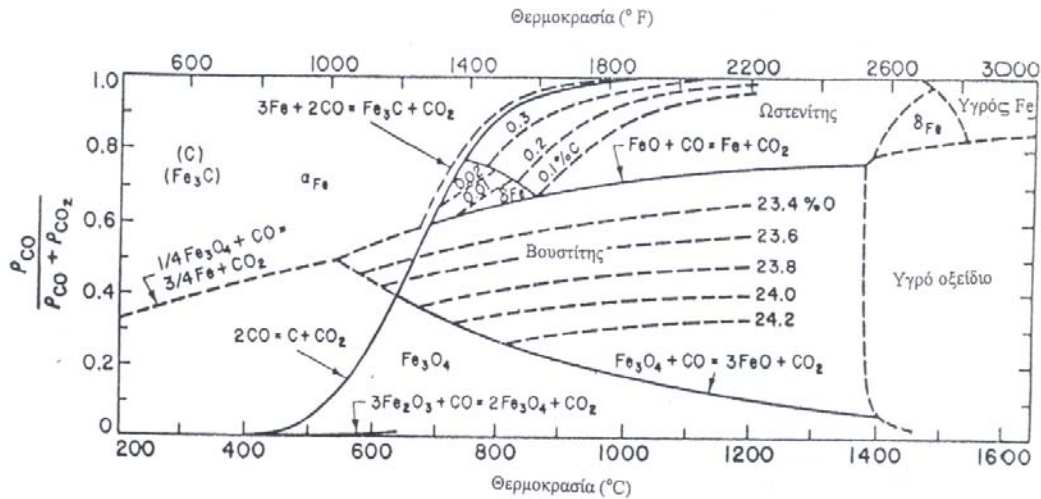
Οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου (3.2)-(3.5) δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν σε κάθε θερμοκρασία υπό πρότυπες συνθήκες ($P = 1 \text{ Atm}$). Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να αναζητηθούν οι συνθήκες εκείνες κατά τις οποίες οι αναγωγικές αντιδράσεις των οξειδίων του σιδήρου είναι δυνατές, με τη χρήση της θερμοδυναμικής εξίσωσης (3.6):

$$\Delta G^\circ_T = -R \cdot T \cdot \log K_p = -4,575T \cdot \log \frac{(P_{\text{CO}_2})^\mu}{(P_{\text{CO}})^\nu} \quad (3.6)$$

όπου μ και ν είναι οι συντελεστές που συνοδεύουν το CO_2 και CO , αντίστοιχα, στη χημική εξίσωση της αναγωγής.

Διευκρινίζεται ότι οι ενεργότητες των στερεών αντιδρώντων και προϊόντων λαμβάνονται ίσες με την μονάδα, ενώ οι ενεργότητες των αερίων θεωρούνται ίσες με τις μερικές τους πιέσεις, οπότε και η έκφραση της σταθεράς των αναγωγικών αντιδράσεων είναι αυτή η οποία παρουσιάζεται στην εξίσωση (3.6), δηλαδή εμφανίζεται το πηλίκιο $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$. Δεδομένου ότι η εξίσωση (3.6) ισχύει για κάθε μία από τις αντιδράσεις (3.2) - (3.5), 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 - CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.7 που ακολουθεί (Θεωρώντας πάντοτε την ολική πίεση των αερίων του συστήματος ίση με την μονάδα).



Σχήμα 3.7. Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου παρουσία CO-CO₂ (Morita and Sano, 2005)

3.1.3.2 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 στην μεταξύ τους ατελή επαφή. Η μόνη επαφή γίνεται σε μερικά σημεία όπου τα τεμάχια του οξειδίου και του άνθρακα εγγιζούν το ένα το άλλο, κάνοντας έτσι δυνατή την άμεση επικοινωνία τους. Παρ' όλα αυτά 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 (Βαζαρλής, 1991). Γι' αυτό το λόγο γίνεται δεκτό ότι η αντίδραση της άμεσης αναγωγής ενός οξειδίου του σιδήρου είναι το τελικό αποτέλεσμα της αντίδρασης έμμεσης αναγωγής, δηλαδή καθεμιάς από τις (3.2)-(3.4) και της αντίδρασης Boudouard (3.8), ή αλλιώς αντίδρασης αεριοποίησης του άνθρακα.



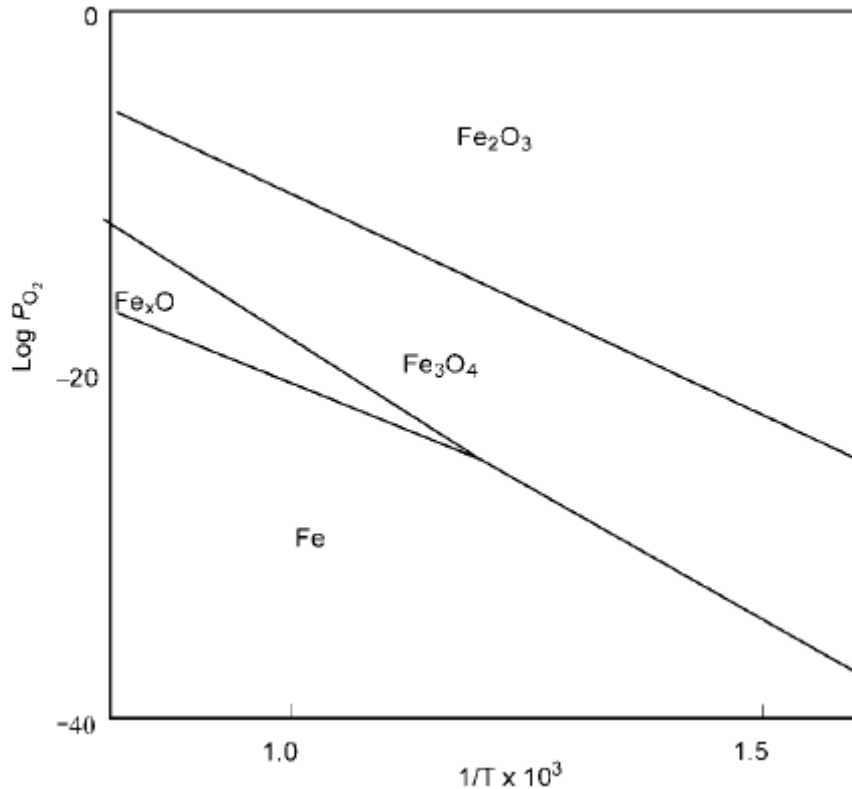
Σύμφωνα δηλαδή με τον παραπάνω μηχανισμό των αντιδράσεων, το αέριο που καταναλίσκεται εξαιτίας των αναγωγικών αντιδράσεων αναπληρώνεται από την αντίδραση (3.8). Η σχέση $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ στην τελική κατάσταση ελέγχεται από την αντίδραση Boudouard, εξαρτώμενη από τις συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα. Οι αναγωγές των οξειδίων του σιδήρου λοιπόν παρουσία στερεού αναγωγικού άνθρακα μπορούν να παρασταθούν ως εξής:



Από τη μελέτη των καμπυλών του Σχήματος 3.7 προκύπτει ότι οι δύο αντιδράσεις (αναγωγή οξειδίου - Boudouard) μπορεί να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα αν ξεκινούν από μια ορισμένη για κάθε οξείδιο χαρακτηριστική θερμοκρασία: Fe_3O_4 - 650°C , FeO - 700°C . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η ισορροπία Boudouard επιβάλλει στο σύστημα σχέση CO/CO_2 μεγαλύτερη της απαιτούμενης για την ισορροπία των οξειδίων του Fe με το μίγμα CO/CO_2 και έτσι μπορεί θερμοδυναμικά να εξασφαλιστεί η πλήρης αναγωγή των αντιστοιχών οξειδίων υπό την προϋπόθεση: α) να υπάρχει επαρκής ποσότητα άνθρακα β) να επαρκεί ο χρόνος κατεργασίας.

Εναλλακτικό διάγραμμα φάσεων το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό των φάσεων σταθερότητας των οξειδίων του σιδήρου, είναι αυτό του

Σχήματος 3.8, όπου οι περιοχές των φάσεων παρουσιάζονται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του οξυγόνου.



Σχήμα 3.8. Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του οξυγόνου (Morita and Sano, 2005)

3.1.3.3 Βαθμός αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου

Κατά την αναγωγική φρύξη σιδηρομεταλλεύματος ή νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος, είναι δυνατόν στο προϊόν της αναγωγής να συνυπάρχουν για θερμοδυναμικούς και κινητικούς λόγους αιματίτης, μαγνητίτης, βουσιτίτης και μεταλλικός σίδηρος. Ο βαθμός αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου ορίζεται από τη σχέση:

$$B.A.(%) = \frac{(B.O.)_a - (B.O.)_r}{(B.O.)_a} \times 100, \quad (3.12)$$

όπου (B.O.)_α και (B.O.)_τ ο αρχικός και τελικός βαθμός οξείδωσης αντίστοιχα (Ζευγώλης, 2004).

Ο βαθμός οξείδωσης σε μίγμα οξειδίων γενικότερα ορίζεται ως ο λόγος της μάζας του οξυγόνου το οποίο είναι ενωμένο με το σίδηρο στο υλικό προς τη μάζα του οξυγόνου που θα απαιτούνταν αν όλος ο σίδηρος ήταν ενωμένος με το οξυγόνο υπό τη μορφή του αιματίτη, ο οποίος αντιστοιχεί στην υψηλότερη βαθμίδα οξείδωσης του σιδήρου. Ως εκ τούτου, αν στην εξεταζόμενη κάθε φορά πρώτη ύλη ο σίδηρος βρίσκεται αποκλειστικά υπό την μορφή αιματίτη, τότε ο (B.O.)_α είναι 1 (100%), ενώ στην περίπτωση κατά την οποία στην πρώτη ύλη υπάρχουν και άλλες ορυκτολογικές φάσεις του σιδήρου που αντιστοιχούν σε μικρότερη οξειδωτική βαθμίδα, τότε σαφώς ο αρχικός βαθμός οξείδωσης θα ήταν μικρότερος της μονάδας. Ο τελικός βαθμός οξείδωσης -(B.O.)_τ - εξαρτάται από το ποσοστό μετατροπής σε μαγνητίτη, βουσίτη και μεταλλικό σίδηρο στο προϊόν της αναγωγής. Για παράδειγμα, εάν ο Fe σε ένα μέταλλευμα βρίσκεται μόνο ως αιματίτης (Fe₂O₃) ή μόνο ως μαγνητίτης (Fe₃O₄), τότε η συγκέντρωση σε αιματίτη είναι 1,4297 φορές ο διαλυτός Fe ή η συγκέντρωση σε μαγνητίτη 1,3820 φορές ο διαλυτός Fe, αντίστοιχα.

3.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΑΝΑΓΩΓΗΣ

3.2.1 Εισαγωγή

Η χημική κινητική γενικότερα ασχολείται με τη μελέτη της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων, τους παράγοντες που την επηρεάζουν και ερμηνεύει το μηχανισμό. Ένα κινητικό σύστημα είναι ένα σύστημα σε μονοκατεύθυντη κίνηση προς μία κατάσταση χημικής ισορροπίας, η χημική σύσταση του οποίου 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. Γι' αυτό άλλωστε και είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι μία αντίδραση μπορεί να είναι θερμοδυναμικά δυνατή υπό δεδομένες συνθήκες αλλά παρ' όλα αυτά να μην πραγματοποιείται εξαιτίας κινητικών πεδήσεων.

Οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων σε στερεή κατάσταση εντάσσονται κυρίως στην κατηγορία των ετερογενών μη καταλυτικών αντιδράσεων στερεού - ρευστού (Ray, 1993, Χαλικιά, 1988). 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 αντιδρών 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.

3.2.2 Ενέργεια ενεργοποίησης - Κινητικά μοντέλα αναγωγικών αντιδράσεων

3.2.2.1 Ενέργεια ενεργοποίησης

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αντίδρασης εκδηλώνεται στη σταθερά ταχύτητας k . Η εξάρτηση της k από τη θερμοκρασία θεωρείται ως επί το πλείστον κατά την κινητική μελέτη μεταλλουργικών διεργασιών ότι ακολουθεί το νόμο του Arrhenius:

$$k = A_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.13)$$

όπου A_0 ο παράγοντας συχνότητας ή προεκθετικός παράγοντας, R η παγκόσμια 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 έννοια 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 εκφράζει 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 με τη θερμοκρασία. Ειδικότερα για μία διεργασία όπως η αναγωγική φρύξη των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων, όπου τα οξειδία σιδήρου και νικελίου ανάγονται στη στερεά κατάσταση και σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης ή μαλάκυνσης των μεταλλευμάτων, οι ταχύτητες των αντιδράσεων είναι πολύ χαμηλότερες από ό,τι σε διεργασίες όπως η αναγωγική τήξη. Ως εκ τούτου, η ταχύτητα αναγωγής αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την οικονομικότητά της.

3.2.2.2 Κινητικά μοντέλα αναγωγικών αντιδράσεων

Τα στοιχειώδη στάδια που εξετάζονται κατά την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου με σκοπό τον προσδιορισμό του ρυθμορυθμιστικού βήματος της διεργασίας, είναι τα ακόλουθα:

- Μεταφορά των αντιδρώντων συστατικών του αναγωγικού αερίου (CO ή H_2) ή/και των πιθανών αερίων προϊόντων μεταξύ ενός ακίνητου στρώματος αερίου το οποίο περιβάλλει τον κόκκο του στερεού (εξωτερική μεταφορά μάζας).
- Διάχυση του αντιδρώντος αερίου ή/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 αντίδραση μεταξύ στερεού - αερίου αναγωγικού μέσου κατά τη διεργασία της αναγωγής των οξειδίων, περιλαμβάνει χημικές και φυσικές διεργασίες. Ειδικότερα τα δύο τελευταία στάδια (εσωτερική μεταφορά μάζας και χημική αντίδραση), μπορούν να λαμβάνουν χώρα είτε εν σειρά είτε συγχρόνως. Η πρώτη περίπτωση συμβαίνει όταν το αντιδρών στερεό είναι συμπαγές και περιβάλλεται από στερεό πορώδες προϊόν που παραμένει επί αυτού. Το αντιδρών ρευστό τότε διαχέεται μέσω της δομής του στερεού προϊόντος για να συναντήσει την επιφάνεια αντίδρασης του στερεού αντιδρώντος, όπου και θα αντιδράσει επί 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 και καθίσταται αυτόματα το ρυθμορυθμιστικό βήμα.

Βασικό εργαλείο για την κινητική ανάλυση μιας μεταλλουργικής διεργασίας, όπως είναι η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου ή του νικελίου σε μεταλλεύματα, είναι η δημιουργία μέσω πειραματικών δεδομένων των διαγραμμάτων βαθμού μετατροπής αντίδρασης (ή βαθμού αναγωγής, αν πρόκειται για αναγωγικές αντιδράσεις) - 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 το ρυθμορυθμιστικό βήμα. 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 βασικότερες 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 ακόλουθη εξίσωση (Μέθοδος Hancock and Sharp):

$$\ln[-\ln(1-a)] = n \ln t + \ln \beta \quad (3.14)$$

όπου a ο βαθμός αναγωγής, β 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 τα οποία αφορούν την αναγωγή των οξειδίων σε σιδηρομεταλλεύματα και στα νικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα, είναι το πρότυπο του μη αντιδράσαντος ή συρρικνούμενου πυρήνα (unreacted or shrinking core model). Πρόκειται για ένα μοντέλο που αναφέρεται σε μη πορώδες αντιδρών 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 το μη αντιδράσαντα πυρήνα από το περιβάλλον αναγωγικό αέριο.

Χημική αντίδραση ως το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας

Για την περίπτωση όπου 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:

$$1 - (1-R)^{1/n} = (k/d_i r_i) t \quad (3.15)$$

όπου R ο βαθμός αναγωγής, t ο χρόνος, k η σταθερά της αντίδρασης, d_i η αρχική πυκνότητα του τεμαχιδίου και r_i 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.

Στην κινητική μελέτη της αναγωγής των ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων στα πλαίσια της διατριβής, για τις ανάγκες της κινητικής ανάλυσης η γεωμετρία των τεμαχίων θεωρείται σφαιρική (ως εκ τούτου n=3), οπότε εισάγοντας στην εξίσωση (3.16) τις παραμέτρους της συγκέντρωσης του ρευστού αναγωγικού μέσου, η τελική εξίσωση η οποία χρησιμοποιείται ως αντιπροσωπευτική της επικράτησης του χημικού σταδίου ως ρυθμορυθμιστικού βήματος, είναι η ακόλουθη:

$$\left(\frac{r_i d_i}{C_o - C_{eq}} \right) [1 - (1 - R)^{1/3}] = k_1 t \quad (3.16)$$

όπου C_o και C_{eq} η συγκέντρωση του αναγωγικού αερίου στην εξωτερική επιφάνεια του κόκκου και στην επιφάνεια του πυρήνα αντίστοιχα.

Διάχυση ως το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας

Εάν θεωρηθεί ότι η διάχυση του αναγωγικού αερίου μέσα από το πορώδες στρώμα του στερεού προϊόντος είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα 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. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιείται για την περιγραφή του ρυθμορυθμιστικού βήματος σε αυτή την περίπτωση είναι το μοντέλο Ginstling - Brounshtein το οποίο περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

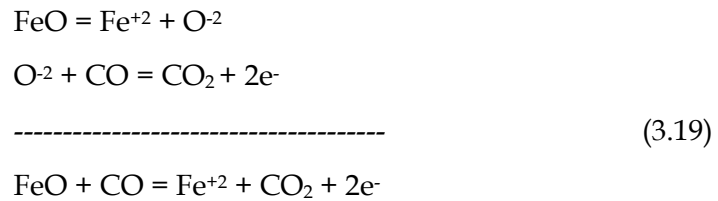
$$\left(\frac{r_i^2 d_i}{C_o - C_{eq}} \right) \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1-R)^{2/3}}{2} \right] = k_2 t \quad (3.17)$$

όπου C_o και C_{eq} η συγκέντρωση του αναγωγικού αερίου στην εξωτερική επιφάνεια του κόκκου και στην επιφάνεια του πυρήνα αντίστοιχα.

Ένας ιδιαίτερος μηχανισμός διάχυσης ο οποίος έχει προταθεί ιδίως για την περίπτωση των πυκνών κόκκων μεταλλεύματος είναι και ο ακόλουθος: Για να συμβούν οι αναγωγικές αντιδράσεις σε έναν κόκκο μεταλλεύματος, θα πρέπει το αναγωγικό αέριο (CO ή H_2) να έλθει σε επαφή με την επιφάνεια του οξειδίου. Αυτό σημαίνει ότι το αέριο πρέπει να διαχυθεί μέσα στο στρώμα του σιδήρου και να φθάσει στο στρώμα του βουσιτίτη. Αν το αναγωγικό αέριο δε μπορεί να φθάσει το στρώμα του μαγνητίτη και του αιματίτη, όπως συμβαίνει σε πυκνούς κόκκους μεταλλεύματος, τότε προτείνεται (κατά Edstrom) η αναγωγή με διάχυση των ιόντων Fe^{2+} ως εξής: Το εξωτερικό στρώμα του σιδήρου είναι πορώδες ένεκα της απομάκρυνσης του οξυγόνου, οπότε το αναγωγικό αέριο διέρχεται εύκολα και φθάνει στη διεπιφάνεια σιδήρου-βουσιτίτη. Εκεί ο βουσιτίτης ανάγεται από το αναγωγικό αέριο CO ή H_2 κατά τις αντιδράσεις (3.4) και (3.19)



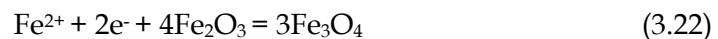
Αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν ως το άθροισμα των παρακάτω μερικών αντιδράσεων σε ατομική κλίμακα (π.χ. κατά την αναγωγή με CO):



Δηλαδή, το οξυγόνο απομακρύνεται από την επιφάνεια του βουσιτίτη και οδηγεί στην αύξηση των ιόντων σιδήρου (Fe^{+2}). Έτσι, προκύπτει μια μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων Fe^{+2} κατά μήκος (dx) του στρώματος του βουσιτίτη $dC \text{Fe}^{+2}/dx$, δηλαδή αύξηση των ιόντων Fe^{+2} στην εξωτερική επιφάνεια του βουσιτίτη σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στην εσωτερική του επιφάνεια. Η διάχυση των ιόντων Fe^{+2} στο βουσιτίτη διευκολύνεται από την παρουσία κενών θέσεων ιόντων Fe^{+2} στο πλέγμα του βουσιτίτη. Μέρος των ιόντων σιδήρου (Fe^{+2}) και των ηλεκτρονίων (e^{-}) μετακινείται σε σημεία σχηματισμού πυρήνων σιδήρου όπου σχηματίζεται μεταλλικός σίδηρος



Τα υπόλοιπα ιόντα Fe^{+2} και ηλεκτρόνια e^{-} διαχέονται προς τα μέσα κατά μήκος των στρωμάτων βουσιτίτη και μαγνητίτη όπου αντιδρούν με μαγνητίτη και αιματίτη προς παραγωγή βουσιτίτη και μαγνητίτη, αντίστοιχα, κατά τις αντιδράσεις:



Θα πρέπει βεβαίως να τονιστεί σε αυτό το σημείο ότι η ταχύτητα διάχυσης των ιόντων Fe^{2+} μέσα στη στερεά φάση του βουσιτίτη είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάχυσης του H_2 ή του CO μέσα από τους πόρους των κόκκων του μεταλλεύματος στις θερμοκρασίες της άμεσης αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων (από 1.000 έως 1.100 °C, περίπου), οπότε η διάχυση των

ιόντων Fe^{2+} δεν είναι συνήθως η κρίσιμη διαδρομή για αυτό το θερμοκρασιακό εύρος.

Το μοντέλο των Valensi - Carter

Το μοντέλο αυτό περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{Z - [1 + (Z - 1)R]^{\frac{2}{3}}}{Z - 1} - (1 - R)^{\frac{2}{3}} = kt \quad (3.23)$$

όπου Z σταθερά που παριστάνει τον όγκο του προϊόντος που σχηματίστηκε προς τον όγκο του αντιδρώντος που καταναλώθηκε. Το συγκεκριμένο μοντέλο ως νεότερο θεωρείται και ακριβέστερο των άλλων δύο, καθώς λαμβάνει υπόψη επιπλέον ότι ο όγκος του στερεού προϊόντος δεν είναι ίσος με τον όγκο του αντιδρώντος που καταναλώνεται.

Τα μοντέλα της πυρηνοποίησης

Τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν έως τώρα προϋποθέτουν την ομοιόμορφη προσβολή του στερεού από το περιβάλλον αντιδρόν 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, ο αριθμός και η επιφάνεια των οποίων 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 έναρξης, 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 ως ρυθμορυθμιστικό βήμα θεωρείται η πυρηνοποίηση, έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\ln (1 / 1-R) = kt^n \quad (3.24)$$

όπου k η σταθερά της αντίδρασης, R 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.

Μοντέλα ελέγχου με μικτό μηχανισμό

Όταν η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται ταυτόχρονα από τη διάχυση και τη χημική αντίδραση, τότε θεωρείται ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα είναι ο μικτός μηχανισμός (mixed control). Κάτι τέτοιο συνήθως παρατηρείται όταν το προϊόν της αντίδρασης είναι μη πορώδες και η διάχυση μέσω αυτού του στρώματος είναι ίδιας σημασίας με το ρυθμό της χημικής αντίδρασης στη διεπιφάνεια. Η μαθηματική εξίσωση (3.25) η οποία περιγράφει σε αυτή την περίπτωση τον μικτό μηχανισμό ελέγχου προκύπτει από τον συνδυασμό των (3.16) και (3.17), βάσει της προσθετικότητας των χρόνων αντίδρασης:

$$\left(\frac{r_i d_i}{k_1(C_o - C_{eq})}\right) \left[1 - (1 - R)^{1/3}\right] + \left(\frac{r_i^2 d_i}{k_2(C_o - C_{eq})}\right) \cdot \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \left(\frac{1 - R}{2}\right)^{2/3}\right] = t \quad (3.25)$$

Μοντέλα ελέγχου για μη-ισοθερμοκρασιακές διεργασίες

Οι μη ισοθερμοκρασιακές μέθοδοι κινητικής ανάλυσης οι οποίες εφαρμόστηκαν κατά την κινητική επεξεργασία πειραματικών δεδομένων αναγωγής μεταλλευμάτων, είναι αρκετά μεταγενέστερες των ισοθερμοκρασιακών μεθόδων. Η βασική διαφορά μεταξύ των δύο μεθόδων κινητικής ανάλυσης είναι ότι για την πραγματοποίηση κινητικής ανάλυσης υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες σε μία πειραματική διαδικασία, είναι απαραίτητος ο έλεγχος της αύξησης της θερμοκρασίας και της μεταβολής της μετρούμενης μακροσκοπικής παραμέτρου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασιακή αύξηση.

Τα πλεονεκτήματα των μη ισοθερμοκρασιακών μεθόδων ανάλυσης έναντι των ισοθερμοκρασιακών, συνοψίζονται ως ακολούθως (Halikia, 1993):

- Η ευχέρεια καθορισμού της αρχικής θερμοκρασίας, έτσι ώστε να μην είναι ουσιαστικής σημασίας το αν ο ρυθμός της αντίδρασης ξεκινά ταυτόχρονα. Ως εκ τούτου, δεν παρουσιάζεται το μειονέκτημα της ανακρίβειας όσον αφορά τον προσδιορισμό του ‘χρόνου μηδέν’.
- Η δυνατότητα επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων πάνω σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος και η εξαγωγή συμπερασμάτων με την επεξεργασία λιγότερων κινητικών δεδομένων (πειραματικές καμπύλες) από ότι απαιτούνται κατά την ισόθερμη ανάλυση.
- Οι αλλαγές στις “κινητικές σταθερές” δεν παραβλέπονται ακόμα και για μικρά θερμοκρασιακά διαστήματα.

Στην περίπτωση των μη ισοθερμοκρασιακών μεθόδων κινητικής ανάλυσης, για την εύρεση του ρυθμορυθμιστικού βήματος, η μαθηματική επεξεργασία της εξίσωσης του Arrhenius αποτελεί την κύρια βάση. Κατά τον υπολογισμό του ρυθμορυθμιστικού βήματος και των κινητικών παραμέτρων υπεισέρχεται η μαθηματική έκφραση των μοντέλων των σταδίων αυτών.

Ορίζεται για κάθε στάδιο η συνάρτηση $g(a)$, όπου a ο βαθμός μετατροπής, η οποία προκύπτει από την ολοκλήρωση της συνάρτησης του βαθμού μετατροπής σε συνάρτηση με το χρόνο, ως προς το βαθμό μετατροπής a (Σχέση 3.26)

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} \quad (3.26)$$

Στον Πίνακα 3.1 ο οποίος ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συνηθέστερες μαθηματικές εκφράσεις των μοντέλων τα οποία χρησιμοποιούνται για την κινητική ανάλυση υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες.

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι κινητικής ανάλυσης υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες περιγράφονται ως ακολούθως:

i) Μέθοδος Coats-Redfern

Η εν λόγω μέθοδος, βασίζεται στις ακόλουθες εξισώσεις:

- Ρυθμός ελάττωσης βάρους στερεού κατά τη θέρμανση από εξίσωση τύπου Arrhenius

$$da / dt = A \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times f(a) \quad (3.27)$$

όπου A ο προεκθετικός παράγοντας ή παράγοντας συχνότητας, E η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων

$$T = T_0 + \beta T \quad (3.28)$$

όπου T₀ η αρχική θερμοκρασία και β ο ρυθμός θέρμανσης

Πίνακας 3.1: Συναρτήσεις μετατροπής για τα διάφορα κινητικά μοντέλα μη ισοθερμοκρασιακών χημικών αντιδράσεων

Ρυθμορυθμιστικό βήμα	Όνομα	f(α)	g(α)
<u>ΠΥΡΗΝΟΠΟΙΗΣΗ</u>			
Τυχαία πυρηνοποίηση	F1	1-α	-ln(1-α)
Πυρηνοποίηση σε δύο διαστάσεις	F2	2(1-α)[-ln(1-α) ^{1/2}]	[-ln(1-α)] ^{1/2}
Πυρηνοποίηση σε τρεις διαστάσεις	F3	3(1-α)[-ln(1-α) ^{2/3}]	[-ln(1-α)] ^{1/3}
<u>ΔΙΑΧΥΣΗ</u>			
Μεταφορά κατά μία διάσταση	D1	α ⁻¹	α ² /2
Μεταφορά κατά δύο διαστάσεις (κυλινδρική γεωμετρία)	D2	[-ln(1-α)] ⁻¹	(1-α)-ln(1-α)+α
Μεταφορά κατά τρεις διαστάσεις (σφαιρική γεωμετρία)	D3	[(1-α) ^{-1/3} -1]	3[(1-2α/3)-(1-α) ^{3/2}]/2
<u>ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΤΑ ΟΡΙΑ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ</u>			
Κατά μία διάσταση (τάξη μηδενικής)	R1	constant	α
Κατά δύο διαστάσεις (κυλινδρική γεωμετρία)	R2	(1-α) ^{1/2}	2[(1- (1-α) ^{1/2}]
Κατά τρεις διαστάσεις (σφαιρική γεωμετρία)	R3	(1-α) ^{1/3}	3[(1- (1-α) ^{1/3}]

- Προσέγγιση Coats-Redfern: $1-E/RT \approx 1$

$$g(a) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (3.29)$$

$$\ln \frac{g(a)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3.30)$$

Η γραμμική προσαρμογή της παραπάνω σχέσης για την εύρεση των κινητικών παραμέτρων, βασίζεται στην εφαρμογή των εξισώσεων $g(a)$ του Πίνακα 3.1.

ii) Μέθοδος Romero et al

Η εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι σε μία κινητική ανάλυση μεταλλουργικής διεργασίας υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, είναι δυνατό να χωρίσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας T_a και της μετατροπής a σε δύο μέρη: το πρώτο σε σταθερή θερμοκρασία T και το δεύτερο σε σταθερή μετατροπή a . Σημεία από ένα σύνολο πειραματικών καμπυλών $a-T_a$ με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, τα οποία αντιστοιχούν στην ίδια τελική θερμοκρασία, χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της επίδρασης της μετατροπής. Σε κάθε ένα από αυτά τα σημεία αντιστοιχεί συγκεκριμένη μετατροπή a σε συγκεκριμένη θερμοκρασία T .

Οι εξισώσεις οι οποίες εφαρμόζονται σε αυτή την περίπτωση για τη διεξαγωγή της κινητικής ανάλυσης, είναι οι ακόλουθες:

$$g(a) = K_{ni} \times t \quad (3.31)$$

όπου

$$K_{ni} = \frac{\int_0^T A \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT}{T - T_0} \quad (3.32)$$

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Coats-Redfern για να ολοκληρώσουμε τη εξίσωση (3.32), προκύπτει η σχέση

$$K = \frac{K_{ni} \times (T - T_0)E}{RT} \times \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \quad (3.33)$$

Με βάση λοιπόν τη εξίσωση του Arrhenius, προκύπτει η τελική σχέση

$$\ln \frac{K_{ni} \times (T - T_0)}{RT} = \ln \frac{A}{E} - \frac{E}{RT} \quad (3.34)$$

, με βάση την οποία μπορούμε να προσδιορίσουμε τόσο το καλύτερο κινητικό μοντέλο όσο και τις κινητικές παραμέτρους E και A , χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους Πίνακες.

iii) Βελτιωμένη μέθοδος Coats-Redfern

Το πλεονέκτημα της εφαρμογής της εν λόγω μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι αποφεύγεται η προσεγγιστική επίλυση του θερμοκρασιακού ολοκληρώματος. Βάση της μεθόδου αποτελεί η παραδοχή ότι ο παράγοντας συχνότητας εξαρτάται από τη θερμοκρασία T_a με βάση την σχέση:

$$A = A_r \times T^r \quad (3.35)$$

όπου A_r και r σταθερές.

Οι βασικές εξισώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται από εκεί και πέρα είναι οι ακόλουθες:

$$\frac{da}{f(a)T^{r+2}} = \frac{A_r}{\beta} \times \frac{e^{-E/RT}}{T^2} dt \quad (3.36)$$

Ολοκληρώνοντας και ταυτόχρονα λογαριθμίζοντας την εξίσωση (3.36), προκύπτει:

$$\log \int_0^a \frac{da}{f(a)T^{r+2}} = \log \frac{A_r R}{\beta E} - \frac{E}{2,303RT} \quad (3.37)$$

Για τους απαραίτητους υπολογισμούς, το ολοκλήρωμα του αριστερού μέλους της εξίσωσης (3.37), υπολογίστηκε με την τραπεζοειδή μέθοδο για σημεία μη ισαπέχοντα μεταξύ τους. Δηλαδή, αν:

$$I_{a_i} = \int_0^{a_i} \frac{da}{f(a_i)T^{r+2}} \quad (3.38)$$

, τότε
$$I_{a_{i+1}} = I_{a_i} + (a_{i+1} - a_i) [G_{a_{i+1}} + G_{a_i}] / 2 \quad (3.39)$$

όπου
$$G_{a_i} = \frac{1}{f(a_i)T^{r+2}} \quad (3.40)$$

Ως εκ τούτου, από το διάγραμμα $\log I_a$ ως προς $1/T$, αναμένεται να προκύψει ευθεία γραμμή, της οποίας η κλίση και το αποκοιπτόμενο τμήμα να μας δίνουν την ενέργεια ενεργοποίησης και τον παράγοντα συχνότητας, αντίστοιχα.

iv) Μέθοδος Ozawa

Πρόκειται για μία μεθοδολογία ανάλυσης μη-ισοθερμοκρασιακών κινητικών δεδομένων η οποία χρησιμοποιεί τυχαία διασπορά των θερμοκρασιακών τιμών (Halikia et al, 2007, Ioannou et al., 2009). Η βασικότερη παραδοχή η οποία γίνεται έχει να κάνει με την ανεξαρτησία της συνάρτησης $g(a)$ από τον ρυθμό θέρμανσης. Ξαναγράφοντας λοιπόν τότε την εξίσωση (3.26), θα ισχύει:

$$g(a) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (3.41)$$

όπου $x = -E/RT$.

Αντικαθιστώντας το ολοκλήρωμα με μεταβλητή τη θερμοκρασία με την προσέγγιση του Doyle:

$$\log p(x) = -2,315 + 0,457x, \text{ με } -60 \leq x \leq -20 \quad (3.42)$$

η τελική μορφή της (3.41) είναι η ακόλουθη:

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{A_a E_a}{g(a)R} \right] - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT_a} \quad (3.43)$$

όπου T_a και E_a είναι η θερμοκρασία και η ενέργεια ενεργοποίησης υπό σταθερό βαθμό μετατροπής. Ο Doyle βρήκε ότι η εξίσωσή του είναι ακριβής σε ένα εύρος $\pm 3\%$ και μεταξύ των οριακών τιμών $-60 \leq x \leq -20$. Ως εκ τούτου, σε συνθήκες σταθερού βαθμού μετατροπής και πραγματοποιώντας μία σειρά πειραμάτων με διαφορετικές τιμές ρυθμών θέρμανσης β , η κλίση του διαγράμματος $\ln \beta - T_a^{-1}$, δίδει:

$$\frac{d \ln \beta}{dT_a^{-1}} = 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad (3.44)$$

Η σχέση (3.41) με τη χρήση σταθερού ρυθμού θέρμανσης γίνεται ως εξής:

$$\ln g(a) = \ln \frac{A_{i,j} E_{i,j}}{\beta_i R} - 5,331 - 1,052 \frac{E_{i,j}}{RT} \quad (3.45)$$

όπου j και i είναι το διαφορετικό κινητικό μοντέλο και ο διαφορετικός ρυθμός θέρμανσης κάθε φορά. Τελικά, από την κλίση του διαγράμματος $\ln g(a) - T_a^{-1}$ υπολογίζονται τα $E_{j,i}$ και $A_{j,i}$ αντίστοιχα.

(v) Μέθοδος Vyazovkin

Πρόκειται για μία πιο μοντέρνα μέθοδο, η οποία βασίζεται σε ολοκληρωτικές μεθόδους όπως η Ozawa και απαιτεί διαφορετική προσέγγιση για τον προσδιορισμό της συνάρτησης $g(a)$. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγονται παραδοχές

και προσεγγιστικές επιλύσεις για το ολοκλήρωμα με μεταβλητή τη θερμοκρασία. Εαναγράφοντας την εξίσωση (3.26) προκύπτει:

$$g(a) = \frac{AE}{\beta R} p(x) = \frac{A}{\beta} J(E, T) \quad (3.46)$$

όπου $x = -E/RT$.

Στην παραπάνω εξίσωση το ολοκλήρωμα αντικαθίσταται από την προσεγγιστική λύση του Doyle:

$$J(E, T) = \frac{E}{R} \exp(-5,331 - 1,052 \frac{E}{RT}) \quad (3.47)$$

Ο συνδυασμός των εξισώσεων (3.45) και (3.46), δίδει την ακόλουθη γραμμική σχέση:

$$\ln \beta_i = \ln \left[\frac{A_a E_a}{g(\alpha) R} \right] - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT_{a,i}} \quad (3.48)$$

όπου β_i είναι ο ρυθμός θέρμανσης και $T_{a,i}$ και E_a είναι η θερμοκρασία και η ενέργεια ενεργοποίησης για σταθερό ρυθμό μετατροπής με ρυθμό θέρμανσης β_i . Η κλίση του διαγράμματος $\ln \beta_i - T_{a,i}^{-1}$, οδηγεί στον υπολογισμό του E_a .

Ως εκ τούτου, σε συνθήκες σταθερού βαθμού μετατροπής και πραγματοποιώντας μία σειρά πειραμάτων με διαφορετικές τιμές ρυθμών θέρμανσης β_i , προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$\frac{A_a}{\beta_1} J(E_a, T_{a,1}) = \frac{A_a}{\beta_2} J(E_a, T_{a,2}) = \dots = \frac{A_a}{\beta_n} J(E_a, T_{a,n}) \quad (3.49)$$

Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί και ως συνθήκη ελάχιστης τιμής:

$$\sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J(E_a, T_{a,i}) \beta_j}{J(E_a, T_{a,j}) \beta_i} = \min \quad (3.50)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές των β_i και β_j και T_α στην εξίσωση (3.50) και μεταβάλλοντας το E_α προς εύρεση της τιμής εκείνης για την οποία το μέγεθος ελαχιστοποιείται, προκύπτει η εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης από το βαθμό μετατροπής.

Κεφάλαιο 4^ο

ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΓΩΓΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΚΑΙ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη της αναγωγιμότητας τόσο των σιδηρομεταλλευμάτων όσο και των νικελιούχων λατεριτών έχει αποτελέσει αντικείμενο συστηματικής έρευνας, τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε εφαρμοσμένο βιομηχανικό επίπεδο, με σκοπό τον εντοπισμό των βέλτιστων φυσικοχημικών παραμέτρων οι οποίες επηρεάζουν καθοριστικά τη μεταλλουργική διεργασία. Σε αυτό το πλαίσιο, η έρευνα σε Ελληνικό και διεθνές επίπεδο εστιάζεται σε δύο βασικές κατηγορίες: i) την πειραματική, πιλοτική ή και βιομηχανική διερεύνηση της επίδρασης των κρίσιμων παραμέτρων που επηρεάζουν την πρόοδο και το ή/και τα ρυθμορυθμιστικά βήματα της αναγωγής. ii) την προσπάθεια μοντελοποίησης της αναγωγικής διεργασίας, λαμβάνοντας υπόψη τις περισσότερες δυνατές παραμέτρους που μπορεί να επηρεάσουν το τελικό αποτέλεσμα. Οι δυσκολίες εντούτοις για κάτι τέτοιο είναι πολύ μεγάλες, με δεδομένη την ποικιλομορφία της ορυκτολογικής σύστασης των ορυκτών πρώτων υλών και την πληθώρα των μηχανισμών που μπορεί να ελέγχουν την ταχύτητα της διεργασίας.

Στις επόμενες ενότητες παρουσιάζεται μία ανασκόπηση των κυριότερων ερευνητικών προσπαθειών οι οποίες αφορούν τη μελέτη της αναγωγιμότητας των νικελιούχων λατεριτών σε εργαστηριακό και βιομηχανικό επίπεδο, καθώς και των σιδηρομεταλλευμάτων σε εργαστηριακό επίπεδο.

4.2 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ

Δεδομένου ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις αποτελούν έναν από τους βασικότερους πυλώνες για την ανταγωνιστικότητα μιας μεταλλουργικής μεθόδου κατεργασίας ορισμένης πρώτης ύλης, η επίτευξη του υψηλότερου απαιτούμενου βαθμού αναγωγής του λατεριτικού μεταλλεύματος κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης καθώς και ο χρόνος επίτευξης αυτού, είναι καθοριστικής σημασίας για την οικονομικότητα της διεργασίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η επίτευξη του βέλτιστου δυνατού βαθμού αναγωγής κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης αντιστοιχεί σε σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας κατά το επόμενο διαδοχικά στάδιο της αναγωγικής τήξης, αλλά και στην μετατροπή αυτής σε μία 'ήσυχη' διεργασία, με δεδομένο ότι ελαχιστοποιείται η ποσότητα των αερίων τα οποία εκλύονται από την παραγόμενη σκωρία στις Ηλεκτρικές Καμίνους (Zevgolis et al., 2009).

Η θερμοκρασία έχει αποδειχτεί ότι είναι μία από τις καθοριστικότερες λειτουργικές παραμέτρους των Περιστροφικών Καμίνων (Π/Κ) κατά τη διεργασία της αναγωγικής φρύξης των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών. Χημικές αναλύσεις αντιπροσωπευτικών δειγμάτων τα οποία ελήφθησαν κατά μήκος των Π/Κ της Ελληνικής βιομηχανίας σιδηρονικελίου, έδειξαν ότι έως τους 700-800°C, ο βαθμός αναγωγής του λατεριτη παραμένει σε πολύ χαμηλά επίπεδα (7% το μέγιστο) (Ζευγώλης, 1982). Εντούτοις, ο βαθμός αναγωγής αυξάνεται δραστικά για υψηλότερες τιμές της θερμοκρασίας (φθάνοντας έως και 30%). Τονίζεται ότι σε βιομηχανικό επίπεδο η θερμοκρασία του προϊόντος της αναγωγικής φρύξης σπάνια υπερβαίνει τους 850°C, εξαιτίας του γεγονότος ότι οι υψηλές θερμοκρασίες οι οποίες επικρατούν κοντά στο στόμιο εξόδου της Π/Κ σε συνδυασμό με λεπτόκοκκη τροφοδοσία λατεριτικού υλικού ευνοούν τη δημιουργία επιθεμάτων (χιτώνων) στο συγκεκριμένο τμήμα της καμίνου, με αποτέλεσμα αυτό να φράσσεται και να διακόπτεται έτσι η λειτουργία της.

Στον Πίνακα 4.1 συνοψίζονται οι πειραματικές συνθήκες καθώς και τα κυριότερα συμπεράσματα, από την έως τώρα έρευνα σε εργαστηριακό επίπεδο με θέμα την αναγωγιότητα των ελληνικών νικελιούχων λατεριτών.

Όλες οι πειραματικές εργασίες αναγωγής δειγμάτων Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών με στερεά αναγωγικά μέσα - στερεά καύσιμα- πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 700-900°C προκειμένου να υπάρχει αντιστοιχία με τις εφαρμοσμένες βιομηχανικές συνθήκες. Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγή είναι ότι αύξηση αυτής εντός του προκαθορισμένου εύρους τιμών ευνοεί την αναγωγική διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι οι τιμές του βαθμού αναγωγής τόσο των οξειδίων του νικελίου όσο και των οξειδίων του σιδήρου αυξάνουν με ταχύ ρυθμό έως και τους 800°C, ενώ μεταξύ 800 και 900°C παραμένουν πρακτικά σταθερές, οπότε και το σύστημα σε κάθε περίπτωση τείνει προς κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (Χαλικά και Σκαρτάδος, 2001, Νέου και άλλοι, 1999).

Η αναγωγιότητα των νικελιούχων λατεριτών εξαρτάται άμεσα από την κοκκομετρία του μεταλλεύματος, όπως προέκυψε από τη βιομηχανική λειτουργία των Π/Κ και Η/Κ για την παραγωγή σιδηρονικελίου (Ζευγώλης, 1986 και 1988). Το συμπέρασμα το οποίο εξήχθη από την ανάλυση και επεξεργασία των λειτουργικών δεδομένων των δύο καμίνων είναι ότι το μέσο μέγεθος του κόκκου του μεταλλεύματος και ο βαθμός αναγωγής έχουν μία σχέση αντιστρόφως ανάλογη μεταξύ τους. Ακόμη και με μακροσκοπική παρατήρηση των κόκκων από δείγματα τα οποία ελήφθησαν από προϊόντα αναγωγής των Π/Κ, προκύπτει το γεγονός ότι η αναγωγή λαμβάνει χώρα μέσω τοποχημικών αντιδράσεων και ως εκ τούτου οι αναγωγικές αντιδράσεις των οξειδίων πραγματοποιούνται επάνω στην επιφάνεια των κόκκων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η μείωση του μέσου μεγέθους των τεμαχίων του λατεριτικού μεταλλεύματος να προκαλεί αύξηση της ελεύθερης επιφάνειας των κόκκων και αύξηση της ταχύτητας αναγωγής. Πιο συγκεκριμένα, προέκυψε ότι σταδιακή μείωση της κοκκομετρίας της τροφοδοσίας από -40 σε -12 mm είχε ιδιαίτερος ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά τον τελικό βαθμό αναγωγής. Επιπλέον, περισσότερο λεπτόκοκκο μέταλλευμα αντιστοιχεί σε υψηλότερη μέση

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα δημοσιευμένων εργαστηριακών μελετών σχετικά με την αναγωγιότητα των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών (Zevgolis et al., 2009)

Αναφορά	Halikia-Neou et al.	Halikia & Skartados	Neou et al.	Neou et al.	Zevgolis et al.
Λατεριτικό μετάλλευμα	MEE – MEI – MEK* : 60-25-15% κ.β.	MEE – MEI – MEK : 60-25-15% κ.β.	MEE – MEI – MEK : 60-25-15% κ.β.	MEK	Σκόνη Π/Κ της μεταλλουργικής μονάδας κατεργασίας των Ελληνικών Νικελιούχων λατεριτών
Μέγεθος κόκκου μετάλλευματος	(-208+38μm), (-100+38μm), (-53+38μm)	-6 + 0,038 mm	-208 + 37 μm	Λειοτριβημένο Μετ/μκ: -0,250 + 0,038 mm Pellets: (-10 + 5,6 mm), (-14 + 10 mm)	Σκόνη Π/Κ: -105 μm Pellets: 9 mm
Αναγωγικό μέσο	Λιγνίτης	Λιγνίτης, Γαιάφθακας	Pet - Coke	Γαιάφθακας	Παραμένει C ^{bit} σκόνης
C ^{bit} /Fe ^{wt}	1/4,31			1/3,51	1/2,4 – 1/2,6
Μέγεθος κόκκου αναγωγικού	(-208+147μm), (-147+104μm), (-104+74μm)	-6+ 0,038 mm	-208 + 37 μm	-0,150 + 0,106 mm	-
Τύπος δείγματος	Λειοτριβημένος Λατεριτής, Λιγνίτης	Bulk λατεριτής, Στερεά κάρσιμα	Λειοτριβημένος Λατεριτής και pet - coke	Λειοτριβημένος Λατεριτής – Pellets	Σκόνη Π/Κ Pellets (ίδιος προέλευσης)
Θερμοκρασία (°C)	700-850	860-900	750-900	700-900	700-850
Μέγιστος Βαθμός Αναγωγής (R%) που επιτεύχθηκε	32,73% 850°C (-53+38μm) κοκκομετρικό κλάσμα λατεριτή (-104+74μm) κοκκομετρικό κλάσμα λιγνίτη	29,55% 900°C Αναγωγικό: Λιγνίτης	23,16% 900°C	31,74% 900°C Λειοτριβημένος λατεριτής	28% 850°C Σκόνη Π/Κ
Ενέργεια Ενεργοποίησης (E) (kJ / mole)	40,17 (αναγωγή οξειδίων του σιδήρου) 87,45 (αναγωγή οξειδίων του νικελίου)	-	72,4 (αναγωγή οξειδίων του σιδήρου)	-	42 < E ≤ 84 (T: 700 - 750°C) E < 42 (T: 800 - 850°C)
Προτεινόμενο ρυθμορυθμιστικό βήμα της διεργασίας από τους συνεργαζόμενους	Διάγνωση (αναγωγή οξειδίων του σιδήρου) Μικτό μοντέλο Χημ. αντίδραση-διάγνωση (αναγωγή οξειδίων του νικελίου)	-	Διάγνωση (αναγωγή οξειδίων του σιδήρου) Μικτό μοντέλο Χημ. αντίδραση-διάγνωση (αναγωγή οξειδίων του νικελίου)	-	Μικτό μοντέλο Χημ. αντίδραση-διάγνωση (αναγωγή οξειδίων του σιδήρου)

* MEE-MEI-MEK: Λατεριτής-Ευβοίτης-Λοκρίδος-Κατοριάς.

θερμοκρασία του φρύγματος και επομένως εξοικονόμηση ενέργειας κατά την αναγωγική τήξη του τελευταίου.

Εντούτοις, η μελέτη της επίδρασης της κοκκομετρίας όχι μόνο κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης αλλά και σε αυτό της αναγωγικής τήξης των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών σε βιομηχανικό επίπεδο, έδειξε ότι πολύ μικρό μέγεθος κόκκου έχει δυσμενείς επιπτώσεις στη μεταλλουργική διεργασία για δύο λόγους:

- 1) Έχει ως συνέπεια τη δημιουργία αυξημένου ποσοστού σκόνης στις Π/Κ, το οποίο συνεπάγεται αυξημένο ποσοστό απωλειών νικελίου στα παραπροϊόντα, επιβάρυνση και λειτουργικά προβλήματα των συστημάτων αποκονίωσης και επιπρόσθετο κόστος για τη μεταφορά και διαχείριση της σκόνης προκειμένου αυτή να ανακυκλωθεί και να υποστεί συσφαίρωση προς ανατροφοδότηση στις Π/Κ.
- 2) Συνεισφέρει καθοριστικά στη δημιουργία χαμηλού πάχους αυτοεπένδυσης την οποία δημιουργεί το στερεό φρύγμα γύρω από την πυρίμαχη επένδυση του κελύφους των Η/Κ, με συνέπεια να αυξάνεται ο κίνδυνος της χημικής διάβρωσης της τελευταίας από την ρευστή σκουριά.

Οι εργαστηριακές μελέτες οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση διαφόρων κοκκομετρικών κλασμάτων Ελληνικού νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος και στερεών καυσίμων, επιβεβαίωσαν το συμπέρασμα ότι ο βαθμός αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου αυξάνει με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων των υλικών, όπως αυτό προκύπτει και από τη βιομηχανική λειτουργία. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο για κοκκομετρίες άνω των 3 mm, δεδομένου ότι για μικρότερο μέγεθος κόκκου οι μεταβολές του βαθμού καθώς και της ταχύτητας αναγωγής δεν κρίνονται ως σημαντικές (Χαλικιά και άλλοι, 1998).

Ο τύπος του στερεού καυσίμου το οποίο χρησιμοποιείται ως αναγωγικό μέσο των νικελιούχων λατεριτών, αποτελεί μία ακόμη κρίσιμη παράμετρο της εξεταζόμενης διεργασίας. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα στερεά καύσιμα έχουν έναν πολύ πιο σύνθετο ρόλο στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται ως αναγωγικά μέσα των λατεριτικών μεταλλευμάτων ή των σιδηρομεταλλευμάτων,

από την περίπτωση κατά την οποία χρησιμοποιούνται μόνο ως θερμαντικά μέσα, όπως στην παραγωγή του clinker τοιμέντου για παράδειγμα. Κατά την περίπτωση παραγωγής clinker, η μοναδική ιδιότητα των στερεών καυσίμων η οποία μας ενδιαφέρει είναι η θερμογόνος τους δύναμη. Αντίθετα, σε μία διεργασία αναγωγικής φρύξης μεταλλευμάτων, το στερεό καύσιμο έχει μία διττή ιδιότητα, εφόσον αποτελεί το μέσο τόσο για τη θέρμανση όσο και για την αναγωγή του υλικού εντός της καμίνου (Ζευγώλης, Τζαμτζής, 1987). Ως εκ τούτου, εκτός από τη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου έχει μεγάλη σημασία και η περιεκτικότητά του σε μόνιμο άνθρακα (C^{fix}).

Τα στερεά καύσιμα διακρίνονται ως προς την ευκολία έναυσής τους, σε ενεργά και λιγότερο ενεργά. Τα πρώτα 'ανάβουν' και ελευθερώνουν την περιεχόμενη θερμική ενέργεια σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα δεύτερα. Κύριο χαρακτηριστικό της κατηγορίας των ενεργών καυσίμων, στην οποία εμπίπτουν οι λιγνίτες, είναι ότι πρόκειται για γεωλογικά νεότερα καύσιμα, φτωχά σε μόνιμο άνθρακα (C^{fix}) και πλούσια σε πτητικά. Αντίθετα, χαρακτηριστικό της κατηγορίας των λιγότερο ενεργών καυσίμων, στην οποία εμπίπτουν οι γαιάνθρακες, είναι ότι η γεωλογική τους ηλικία είναι σαφώς μεγαλύτερη και είναι φτωχότερα σε πτητικά και πλουσιότερα σε C^{fix} , συγκριτικά με τους λιγνίτες. Επομένως, η κατάταξη των στερεών καυσίμων με βάση τη δραστηριότητά τους είναι η ακόλουθη:

λιγνίτης → γαιάνθρακας → κωκ → γραφίτης

Μετά από πολυετή έρευνα και συγκεντρωτική καταγραφή των στοιχείων λειτουργίας των Π/Κ αναγωγικής φρύξης, διαπιστώθηκε ότι για την ορθολογικότερη λειτουργία τους καθώς και για το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα της αναγωγικής φρύξης (μέγιστος δυνατός βαθμός αναγωγής), ο κατάλληλος συνδυασμός ενεργών και λιγότερο ενεργών καυσίμων αποτελεί κρίσιμη παράμετρο. Τα μεν πρώτα συμβάλλουν αποφασιστικά στην άνοδο της θερμοκρασίας και στη δημιουργία αναγωγικής ατμόσφαιρας στην αρχή της καμίνου, ενώ τα δεύτερα, βοηθούν στη διατήρηση των συνθηκών αυτών στο υπόλοιπο τμήμα των Π/Κ, εκεί δηλαδή όπου τα ενεργά καύσιμα έχουν καταναλωθεί. Με δεδομένο λοιπόν ότι η επιλογή των στερεών καυσίμων

εντάσσεται σε μία προσπάθεια ικανοποίησης συνθηκών που είναι αντικρουόμενες μεταξύ τους, γι' αυτόν ακριβώς το λόγο απαιτείται επιλογή κατάλληλων αναλογιών καυσίμων προς επίτευξη του καλύτερου δυνατού αποτελέσματος, από απόψεως ποιότητας φρύγματος αλλά και περιορισμού των λειτουργικών προβλημάτων των Π/Κ (διατήρηση θερμοκρασιακού διαγράμματος, ελαχιστοποίηση απωλειών υπό μορφή θερμότητας ή άκαυστων πτητικών στα απαέρια, περιορισμός πιθανότητας εκτονώσεων, ελάχιστος δυνατός σχηματισμός επικολλημάτων και δακτυλίων).

Αναλυτικότερα, η αύξηση της ποσότητας των τροφοδοτούμενων λιγνιτών (ενεργών καυσίμων) διαπιστώθηκε ότι επιφέρει αύξηση του βαθμού αναγωγής, γεγονός που αποδίδεται στην εξασφάλιση υψηλότερου θερμοκρασιακού διαγράμματος λόγω της καύσης των πτητικών και στην πλουσιότερη αναγωγική ατμόσφαιρα στο πρώτο τμήμα των Π/Κ. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής του υλικού στη ζώνη αναγωγής και κατά συνέπεια, αυξάνεται ο βαθμός αναγωγής. Παρ' όλα αυτά, αρκετά μεγάλη περιεκτικότητα του καυσίμου σε πτητικά, προκαλεί την απομάκρυνση από τις Π/Κ απαερίων υψηλής θερμοκρασίας, γεγονός που συνεπάγεται αύξηση των θερμικών απωλειών της καμίνου με τα απαέρια, υψηλό ποσοστό CO στα απαέρια και αυξημένο κίνδυνο εκτονώσεων ή πυρκαγιών. Γι' αυτό επιβάλλεται η μείωση του ποσοστού συμμετοχής στο μεταλλουργικό μίγμα της ποσότητας των λιγνιτών και αντίστοιχη αύξηση του ποσοστού των γαιανθράκων, που συνεπάγεται μείωση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμων. Αυτό εκφράζεται και από την τιμή C^{fix} ανά t λατερίτη, αφού θεωρείται ότι ο μόνιμος άνθρακας C^{fix} του καυσίμου είναι αυτός που μετέχει κατά κύριο λόγο στην αναγωγική διαδικασία του μεταλλεύματος.

Η ανασκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με την αναγωγική φρύξη των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών με διαφορετικούς τύπους αναγωγικών μέσων, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι διατηρώντας όλες τις άλλες κρίσιμες παραμέτρους σταθερές (θερμοκρασία, κοκκομετρία λατερίτη και αναγωγικού μέσου, λόγο C^{fix}/Fe^{tot}), η χρήση του λιγνίτη είχε πάντοτε το βέλτιστο αποτέλεσμα όσον αφορά το βαθμό και την ταχύτητα αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου, σε σχέση με τη χρήση γαιάνθρακα ή κωκ. Επιπρόσθετα, αύξηση της αναλογίας του

αναγωγικού μέσου στο μίγμα λατερίτης-αναγωγικό μέσο επιφέρει αύξηση της ταχύτητας αναγωγής.

Εκτός από τις εργαστηριακές μελέτες αναγωγικής φρύξης Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών υπό μορφή μεταλλεύματος 'ως έχει' (lumpy ore), η Ελληνική βιβλιογραφία περιλαμβάνει και μελέτες αναγωγικής φρύξης λατεριτικής πρώτης ύλης υπό τη μορφή σκόνης Π/Κ και συσφαιρωμάτων (pellets) (Zevgolis et al., 2006). Η ιδιομορφία της σκόνης Π/Κ έγκειται στο γεγονός ότι ακριβώς επειδή προέρχεται από το σύστημα υγρής και ξηρής αποκονίωσης των Π/Κ της Ελληνικής βιομηχανίας σιδηρονικελίου, έχει και μόνιμο άνθρακα σε ένα ποσοστό 8%, το οποίο είναι υψηλότερο από το στοιχειομετρικά απαιτούμενο (περίπου 6,5%) για την παραγωγή Fe-Ni 13. Σε βιομηχανικό επίπεδο, μέρος της συλλεχθείσας σκόνης συσσωματώνεται με τη χρήση τοιμέντου τύπου Portland ως συνδετικού μέσου για την παραγωγή pellets, τα οποία ανατροφοδοτούνται στην παραγωγική διαδικασία. Οι Νέου και Χαλικά (1999) επίσης συνέκριναν την αναγωγιμότητα εργαστηριακά παρασκευασμένων pellets λατερίτη προελεύσεως Καστοριάς με συνδετικό μέσο μπεντονίτη με αυτή λειοτριβημένου μεταλλεύματος της ίδιας προέλευσης, χρησιμοποιώντας τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα άνθρακα ως αναγωγικού για την παραγωγή Fe-Ni 13. Το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος ήταν 700-900°C.

Το συμπέρασμα το οποίο εξήχθη και από τις δύο προαναφερθείσες μελέτες ήταν ότι σε κάθε περίπτωση ο τελικός βαθμός αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου στα pellets στον ίδιο χρόνο ήταν μικρότερος από αυτόν της σκόνης, ενώ αντίθετα καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε όσον αφορά τον βαθμό αναγωγής του νικελίου. Αυτό αποδίδεται από τους ερευνητές στο γεγονός ότι το συνδετικό μέσο το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή των pellets καλύπτει μέρος των κόκκων των οξειδίων, μειώνοντας κατ' αυτό τον τρόπο τη δραστική τους επιφάνεια.

Το γενικότερο συμπέρασμα το οποίο μπορεί να εξαχθεί από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας για την αναγωγική φρύξη των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών στο θερμοκρασιακό εύρος 700-900°C, τόσο σε βιομηχανική όσο και σε

εργαστηριακή κλίμακα, είναι ότι ανεξάρτητα από την τιμή των κρίσιμων παραμέτρων για την αναγωγική διαδικασία (μέγεθος κόκκου, θερμοκρασία, τύπος και αναλογία στερεού αναγωγικού μέσου), ο βαθμός αναγωγής παραμένει σε αρκετά χαμηλά επίπεδα και δεν υπερβαίνει το 33%, παρά το γεγονός ότι ο παραμένον άνθρακας στο φρύγμα είναι περισσότερος από τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα για την πρόοδο των αναγωγικών αντιδράσεων. Δεδομένου λοιπόν ότι η μετατροπή του αιματίτη (Fe_2O_3) σε μαγνητίτη (Fe_3O_4) και σε βουσιτίτη (FeO) αντιστοιχεί σε βαθμό αναγωγής 11,1 και 33,3% αντίστοιχα, αυτό συνεπάγεται ότι ο μαγνητίτης και ο βουσιτίτης συνυπάρχουν στο προϊόν της αναγωγής και δεν έχει προχωρήσει καθόλου η αναγωγή σε μεταλλικό σίδηρο (Fe^0). Η συγκεκριμένη διαπίστωση, δεδομένου ότι δικαιολογείται μόνο από κινητικής και όχι θερμοδυναμικής άποψης, γίνεται αντικείμενο περαιτέρω διερεύνησης στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

Επιπρόσθετα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι αναγωγικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μέχρι και τα πρώτα 20 με 30 λεπτά της διεργασίας και μετά πρακτικά δε συντελείται καμία μεταβολή του βαθμού αναγωγής σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Με δεδομένο λοιπόν ότι η αναλογία αναγωγικού προς μετάλλευμα είναι τέτοια ώστε να δικαιολογεί τη μετατροπή του αιματίτη σε μεταλλικό σίδηρο, το παραπάνω γεγονός αποδίδεται από τους ερευνητές σε κινητικά φαινόμενα, όπως ο σχηματισμός σύνθετων ορυκτολογικών φάσεων, με χαρακτηριστική περίπτωση τον φαυαλίτη ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$). Η ορυκτολογική αυτή φάση θεωρείται ότι πιθανότατα καλύπτει τους κόκκους των οξειδίων του σιδήρου και ως εκ τούτου εμποδίζει την περαιτέρω πρόοδο των αναγωγικών αντιδράσεων.

Κινητική ανάλυση των δεδομένων της αναγωγικής φρύξης των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών πραγματοποιήθηκε από ερευνητές χρησιμοποιώντας το μοντέλο του μη αντιδράσαντος πυρήνα (Νέου και άλλοι, 1999, Zevgolis et al., 2006). Η μεθοδολογία η οποία ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό του ρυθμορυθμιστικού βήματος έχει ήδη αναλυθεί στο Κεφάλαιο 3, χρησιμοποιώντας ως κριτήριο για τον προσδιορισμό του τόσο τη διαγνωστική εξίσωση 3.14 όσο και την τριάδα των εξισώσεων 3.16, 3.17 και 3.25. Ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης (E) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της εξίσωσης του Arrhenius

3.13. Όσον αφορά την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου, βρέθηκε ότι για το θερμοκρασιακό εύρος 800-900°C η αναγωγική διεργασία ελέγχεται από φαινόμενα διάχυσης, ενώ για θερμοκρασίες μεταξύ 700-800°C, υπερτερούν είτε τα φαινόμενα διάχυσης είτε το μικτό μοντέλο. Τα δεδομένα αλλάζουν σχετικά με την αναγωγή των οξειδίων του νικελίου, καθώς βρέθηκε ότι σε θερμοκρασίες έως τους 800°C η χημική αντίδραση είναι το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας, ενώ για τις υψηλότερες θερμοκρασίες έως τους 900°C, παρότι προσδιορίζεται μεν ότι συντελείται αλλαγή του ρυθμορυθμιστικού βήματος, εντούτοις δεν μπόρεσε να γίνει προσαρμογή με κάποια από τις γνωστές κινητικές εξισώσεις με ικανοποιητικά αποτελέσματα (Νέου και άλλοι, 1999).

Οι παραπάνω υποθέσεις επιβεβαιώθηκαν με τον υπολογισμό των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης. Συγκεκριμένα, οι τιμές 40,16 και 70,4 kJ/mole για την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου ενισχύουν την υπόθεση ότι η διάχυση ή το μικτό φαινόμενο (διάχυση -χημική αντίδραση) αποτελούν το ρυθμορυθμιστικό βήμα για το θερμοκρασιακό εύρος 700-900°C. Η τιμή 87,4 kJ/mole η οποία υπολογίστηκε για την αναγωγή του οξειδίου του νικελίου υποδηλώνει ότι η χημική αντίδραση είναι το βραδύτερο στάδιο, τουλάχιστον για ένα ορισμένο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 700 και 900°C.

4.3 ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ

Η διεθνής βιβλιογραφία περιλαμβάνει έναν πολύ περιορισμένο αριθμό εργαστηριακών δοκιμών προσδιορισμού της αναγωγιμότητας διαφόρων τύπων νικελιούχων λατεριτών. Το ενδιαφέρον εστιάζεται κατά κύριο λόγο όχι τόσο στα οξείδια του σιδήρου όσο σε εκείνα του νικελίου και κοβαλτίου, λόγω του γεγονότος ότι επιδιώκεται η εκλεκτική μεταλλοποίηση των δύο προαναφερθέντων μετάλλων προκειμένου στη συνέχεια αυτά να εκχυλιστούν και να ανακτηθούν στη φάση κατάλληλου διαλύματος, είτε αμμωνιακού είτε διαλύματος οξέων.

Οι Kawahara, Toguri και Bergman (Kawahara et al., 1988) μελέτησαν το βαθμό μεταλλοποίησης των οξειδίων του σιδήρου, νικελίου και κοβαλτίου 4 διαφορετικών τύπων νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων (λειοτριβημένων στα -200 Mesh) χρησιμοποιώντας το υδρογόνο ως αναγωγικό μέσο, σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 400 - 900°C. Τα μεταλλεύματα τα οποία χρησιμοποιούν χαρακτηρίζονται από τους συγγραφείς ως: i) 'λειμωνιτικού' τύπου, όπου ο σίδηρος σε αυτά βρίσκεται υπό την μορφή κυρίως γκαϊτίτη και δευτερευόντως αιματίτη και ii) 'σερπεντινικού τύπου' με μεγάλη ομοιότητα με τους λατερίτες 'γαρνιεριτικού τύπου'. Το συμπέρασμα το οποίο προκύπτει είναι ότι ο βαθμός μεταλλοποίησης είναι μεγαλύτερος όσον αφορά τα οξείδια του σιδήρου και του νικελίου για τους λατερίτες 'λειμωνιτικού' τύπου, ενώ αντίθετα ο βαθμός μεταλλοποίησης του κοβαλτίου είναι ελαφρώς μεγαλύτερος για τους σερπεντινικούς λατερίτες. Συγκεκριμένα, ο βαθμός μεταλλοποίησης των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου σε καμία περίπτωση δεν ξεπερνούσε το 10% στους 1000°C για τους σερπεντινικούς, ενώ έφτασε έως και το 80% στην ίδια θερμοκρασία για τους λειμωνιτικού τύπου λατερίτες. Ο βαθμός μεταλλοποίησης των οξειδίων του κοβαλτίου κυμάνθηκε στην ίδια θερμοκρασία στα επίπεδα του 65-70%. Η αύξηση της θερμοκρασίας εννοούσε καθοριστικά την μεταλλοποίηση των οξειδίων νικελίου και σιδήρου για τους λειμωνιτικούς λατερίτες, ιδίως για το θερμοκρασιακό εύρος 800 - 1000°C, ενώ αντίθετα είχε μη αξιοσημείωτη επίδραση για τους σερπεντινικούς.

Η χαμηλή ανάκτηση του νικελίου στα σερπεντινικού τύπου λατεριτικά δείγματα, αποδίδεται στον σχηματισμό σε υψηλές θερμοκρασίες του ολιβίνη $(Mg,Fe)_2SiO_4$ και την τάση του νικελίου λόγω όμοιας ατομικής ακτίνας να αντικαθιστά στο πλέγμα του τελευταίου το μαγνήσιο, με αποτέλεσμα να καθίσταται ουσιαστικά πολύ δύσκολα προσβάσιμο από το αναγωγικό αέριο. Η υψηλή θερμοκρασία ευνοεί τη σταθερότητα της ορυκτολογικής φάσης του ολιβίνη, με αποτέλεσμα το φαινόμενο να ευνοείται περαιτέρω. Αντίθετα, το χαμηλό ποσοστό πυριτίου και μαγνησίου των λειμωνιτικού τύπου λατεριτών δεν επαρκεί για να προκαλέσει την ενδόμηση του νικελίου στο πλέγμα του ολιβίνη και ως εκ τούτου η μεταλλοποίηση του οξειδίου του νικελίου αυξάνει με τη θερμοκρασία. Αυτός είναι και ο λόγος που ο βαθμός μεταλλοποίησης του οξειδίου του νικελίου αυξάνεται εμφανώς στο μέταλλευμα με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αυτό του σιδήρου και τη μείωση της

περιεκτικότητας σε MgO και SiO₂. Η αντίθετη τάση εμφανίζεται για το οξείδιο του κοβαλτίου, εξαιτίας του γεγονότος ότι αυτό παρουσιάζει την τάση να αντικαθιστά το διοθενή σίδηρο στο κρυσταλλικό πλέγμα, με αποτέλεσμα να ευνοείται η αναγωγή του οξειδίου από την αύξηση της θερμοκρασίας και ιδίως για τις χαμηλές θερμοκρασίες (έως τους 600°C). Τονίζεται τέλος το γεγονός ότι σε κάθε περίπτωση οι αναγωγικές αντιδράσεις πρακτικά μετά την πάροδο 40 λεπτών σταματούσαν, κατ' αντιστοιχία με τις δοκιμές αναγωγιμότητας των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών, όπου το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται μετά την πάροδο 20-30 λεπτών.

Οι Utigard και Bergman (Utigard and Bergman, 1992) πραγματοποίησαν εργαστηριακές δοκιμές αναγωγής λατεριτικών δειγμάτων υπό μορφή μπρικεττών λειμωνιτικού και σερπεντινικού τύπου, όπως και στην παραπάνω περίπτωση, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο μίγμα H₂/CO, σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 500-1000°C. Το αποτέλεσμα το οποίο προέκυψε ήταν αντίστοιχο με τους Kawahara, και άλλους, δηλαδή ότι ο βαθμός μεταλλοποίησης των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου ήταν μεγαλύτερος για τα λατεριτικά δείγματα στα οποία ο σίδηρος βρίσκεται κατά κύριο λόγο υπό την μορφή γκαιτίτη. Η πρόοδος της μεταλλοποίησης των εν λόγω οξειδίων αυξάνει με την ένταση της ισχύος της αναγωγικής ατμόσφαιρας στο περιβάλλον της καμίνου, αλλά όχι απαραίτητα με γραμμική σχέση. Οι συγγραφείς μάλιστα, κάνουν μία συσχέτιση της αναγωγιμότητας των μεταλλευμάτων με τη 'βασικότητα' τους, όπως την προσδιορίζουν από την τιμή του λόγου (FeO+MgO)/SiO₂ στην πρώτη ύλη. Συγκεκριμένα, υψηλότερη τιμή του λόγου αυτού σε συνδυασμό με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σίδηρο, οδηγεί σε υψηλότερο βαθμό μεταλλοποίησης των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου.

Οι Li και Coley (Li and Coley, 2000) πραγματοποίησαν δοκιμές αναγωγιμότητας λατεριτικών δειγμάτων ενδιάμεσου τύπου υπό την μορφή pellets σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 700-1000°C, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο μίγμα CO/CO₂. Ο σχηματισμός (Mg,Fe)₂SiO₄ αποδείχτηκε ότι είναι κρίσιμη παράμετρος για την πρόοδο της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου, δεδομένου ότι η αναγωγιμότητα του μεταλλεύματος - όπως αυτή προκύπτει από την % μεταβολή του βάρους- λαμβάνει την μέγιστη τιμή της μεταξύ της

θερμοκρασίας διάσπασης του σερπεντίνη ($(\text{Mg, Fe, Ni})_6\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_6$) στους 600°C περίπου και της θερμοκρασίας στην οποία ανακρυσταλλώνεται ο ολιβίνης -ο οποίος σχηματίστηκε λόγω της προηγούμενης διάσπασης σε μία σταθερή ορυκτολογική φάση, στους 810°C περίπου. Προκύπτει επίσης ότι υπάρχει μία έντονη ανταγωνιστική δράση ανάμεσα στην πρόοδο των αναγωγικών αντιδράσεων και το σχηματισμό του ολιβίνης, δηλαδή χαμηλή ταχύτητα αναγωγής - με την εφαρμογή ήπιων αναγωγικών συνθηκών στην ατμόσφαιρα της καμίνου- σε σχέση με το ρυθμό σχηματισμού του ολιβίνης, συνεπάγεται χαμηλότερο τελικό βαθμό αναγωγής. Αντίθετα, υψηλή ταχύτητα αναγωγής - με την εφαρμογή έντονων αναγωγικών συνθηκών στην ατμόσφαιρα της καμίνου, ιδίως κατά τα πρώτα λεπτά της διεργασίας- σε σχέση με την ανακρυστάλλωση της φάσης του ολιβίνης, συνεπάγεται υψηλότερο τελικό βαθμό αναγωγής.

Πολλοί ερευνητές (Valix and Cheung, 2002, O' Conor et al., 2006, Swamy et al., 2003), ασχολήθηκαν με τον εντοπισμό και τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων οι οποίες επιδρούν καθοριστικά στην εκλεκτική αναγωγή του οξειδίου του νικελίου με αέρια μέσα (μίγμα CO/CO_2) σε διάφορους τύπους λατεριτικών μεταλλευμάτων, κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης και πριν από την εκχύλιση σε υδατικά διαλύματα - αμμωνιακά ή διαλύματα οξέων-. Κοινά συμπεράσματα τα οποία εξάγονται είναι τα ακόλουθα:

- 1) Το θερμοκρασιακό διάστημα το οποίο μεσολαβεί μεταξύ της διάσπασης των νικελιούχων σερπεντινικών ορυκτών (λιζαρδίτη, αντιγορίτη, σαπωνίτη κτλ.) και της ανακρυστάλλωσης των προκυπτουσών ορυκτολογικών φάσεων σε φοροστερίτη ή ολιβίνη ($\sim 600\text{-}800^\circ\text{C}$), είναι πολύ σημαντικό για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής ανάκτησης του μεταλλικού νικελίου. Ο κατά το δυνατόν έλεγχος της δημιουργίας του φοροστερίτη έχει ευεργετική επίδραση στην ανάκτηση του νικελίου.
- 2) Η διάσπαση - αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη στους 300°C περίπου, στο πλέγμα του οποίου σε πολλές περιπτώσεις ενδομείται το νικέλιο του λατερίτη, έχει ως συνέπεια να ανοίγει η δομή του και να διευκολύνεται η επαφή μεταξύ των αναγωγικών αερίων και των ορυκτών του νικελίου.

- 3) Η διάχυση του Ni στο πλέγμα των ορυκτών του σιδήρου τα οποία προκύπτουν ως προϊόντα της αναγωγής, οδηγεί σε πολλές περιπτώσεις στο σχηματισμό της σύνθετης φάσης Ni₃Fe, η οποία δύσκολα εκχυλίζεται στο επόμενο στάδιο, σε περίπτωση υδρομεταλλουργικής κατεργασίας. Γι' αυτό και αποτελεσματικότερος έλεγχος του φαινομένου επιτυγχάνεται με περιορισμό της χρονικής διάρκειας της αναγωγής, των αρκετά υψηλών θερμοκρασιών - οι οποίες εκτός των άλλων οδηγούν στο σχηματισμό πιο σταθερής φάσης του φοροστερίτη- και της έντασης των αναγωγικών συνθηκών. Η φρύξη πριν την αναγωγή οδηγεί σε περιορισμένη διάχυση νικελίου στο πλέγμα του σιδήρου και αυξημένη ανάκτηση σε νικέλιο κατά την εκχύλιση.
- 4) Η παρουσία στοιχειακού θείου βελτιστοποιεί την ανάκτηση και την εκλεκτικότητα της αναγωγής του νικελίου.

Το συμπέρασμα το οποίο προέκυψε από την κινητική ανάλυση της αναγωγικής φρύξης των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών, επιβεβαιώνεται σε μεγάλο βαθμό από την κινητική ανάλυση κατά τη διάρκεια της αναγωγικής φρύξης με αέρια μέσα και άλλων λατεριτικών δειγμάτων στη διεθνή βιβλιογραφία (Purwanto et al., 2001), σε θερμοκρασιακό εύρος 700-1000°C. Ο μικτός μηχανισμός, δηλαδή χημική αντίδραση-διάχυση αναγωγικού αερίου μέσα από το στρώμα του προϊόντος, βρέθηκε ότι ελέγχει την ταχύτητα της αναγωγής.

4.4 ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

Σε αντίθεση με ό,τι παρατηρείται για το αντικείμενο της αναγωγής των νικελιούχων λατεριτών, ο αριθμός των δημοσιευμένων εργασιών σχετικά με τη διερεύνηση αλλά και τη βελτιστοποίηση της αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων, είναι πολύ μεγάλος. Δεδομένου όμως ότι αντικείμενο προς μελέτη στη δεύτερη περίπτωση είναι η επίδραση των φυσικοχημικών παραμέτρων οι οποίες επιδρούν στην αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου, αυτό βρίσκεται σε

άμεση συνάφεια με το αντικείμενο της αναγωγικής φρύξης των νικελιούχων λατεριτών. Κάτι τέτοιο γίνεται ευκολότερα αντιληπτό λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου στα λατεριτικά μεταλλεύματα είναι εκείνη η οποία επιβαρύνει τη βιομηχανία παραγωγής σιδηρονικελίου ενεργειακά αλλά και λειτουργικά, εν αντιθέσει με την αναγωγή των οξειδίων του νικελίου. Στις επόμενες παραγράφους δίδεται μια συνοπτική ανασκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με τη μελέτη της επίδρασης των κυριότερων παραμέτρων που επηρεάζουν τη θερμοδυναμική αλλά και την κινητική της αναγωγής σε στερεά κατάσταση των οξειδίων του σιδήρου και των σιδηρομεταλλευμάτων, καθώς και τις κυριότερες προσπάθειες μοντελοποίησης αυτών.

Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης της αναγωγής του αιματίτη με αέρια αναγωγικά μέσα, CO και H₂, όσον αφορά το επικρατέστερο ρυθμορυθμιστικό βήμα (Pineau et al., 2006).

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα δημοσιευμένων εργασιών σχετικά με την αναγωγιμότητα του αιματίτη με αέρια αναγωγικά μέσα

Αναγωγικό μέσο	Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	Ρυθμορυθμιστικό Βήμα
H ₂	460-500	Τοποχημική αντίδραση στη διεπιφάνεια στερεού/αερίου
67% H ₂ /Ar	290-480	Πυρηνοποίηση στις τρεις διαστάσεις
5% H ₂ /He	250-610	i) Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄ : Χημική αντίδραση 'n' τάξης ii) Αναγωγή Fe ₃ O ₄ : Πυρηνοποίηση
5% H ₂ /N ₂	300-900	Μονομοριακό μοντέλο χημικής αντίδρασης πρώτης τάξης
H ₂	<500	Συγκράτηση με χημικό δεσμό του υδρογόνου στις κενές θέσεις οξυγόνου
CO, H ₂	700-1150	Χημική αντίδραση

Δεδομένου ότι η άμεση αναγωγή των μεταλλευμάτων με στερεά αναγωγικά μέσα αποτελεί ένα ακόμη πιο σύνθετο πολυπαραμετρικό πρόβλημα σε σχέση με την αναγωγή με αέρια αναγωγικά μέσα, ακολουθεί μία σύντομη αναφορά των

κυριότερων φυσικοχημικών παραμέτρων οι οποίες επηρεάζουν ποιοτικά την ταχύτητα των αντιδράσεων (Donskoi et al., 2003):

- Λόγος αναγωγικού μέσου προς μετάλλευμα: Αύξηση του λόγου προκαλεί αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.
- Μέγεθος κόκκου σιδηρομεταλλεύματος και στερεού αναγωγικού μέσου: Μείωση του μεγέθους του κόκκου προκαλεί αύξηση της ταχύτητας αναγωγής.
- Δραστικότητα αναγωγικού μέσου: Έχει ήδη γίνει αναφορά στο φαινόμενο της αύξησης της ταχύτητας αναγωγής με την αύξηση της δραστικότητας του καυσίμου, η οποία ακολουθεί φθίνουσα πορεία ξεκινώντας από το λιγνίτη προς το γαιάνθρακα και καταλήγοντας στον ανθρακίτη.
- Προσθήκη στερεών αντιδραστηρίων για την κατάλυση των αντιδράσεων: Το Li_2O έχει βρεθεί για παράδειγμα ότι έχει θετική επίδραση ως καταλύτης στην ταχύτητα των αντιδράσεων, σε αντίθεση με το FeS του οποίου η προσθήκη έχει επιβραδυντικό αποτέλεσμα για τη διεργασία. Ανάλογο επιβραδυντικό αποτέλεσμα έχει βρεθεί ότι έχει και η προσθήκη στο συσσωματωμένο μίγμα μεταλλεύματος και στερεού καυσίμου αρκετά μεγάλης ποσότητας μπεντονίτη ως συνδετικού μέσου. Το Na_2CO_3 τέλος, έχει βρεθεί ότι έχει καταλυτική δράση στην αντίδραση αεριοποίησης του στερεού άνθρακα των καυσίμων.
- Η διάμετρος των σφαιρωμάτων: Ενώ σε πολλές μελέτες έχει βρεθεί ότι η διάμετρος των σφαιρωμάτων (pellets) δεν ασκεί κάποια ουσιαστική επίδραση στην ταχύτητα των αντιδράσεων (κυρίως σε ένα εύρος 9-12 mm), σε κάποιες άλλες διαπιστώθηκε ότι μεγαλύτερη διάμετρος του δείγματος επηρεάζει σημαντικά την κινητική της διεργασίας, καθιστώντας τη μεταφορά της θερμότητας προς το κέντρο του σφαιρώματος ως το βραδύτερο στάδιο.
- Η παρουσία των πτητικών στα στερεά καύσιμα: Και σε αυτό το σημείο έχουν διατυπωθεί σε κάποιες περιπτώσεις αντικρουόμενα συμπεράσματα από τους διάφορους ερευνητές, υπό την έννοια ότι υπάρχει ένας αριθμός ερευνητών οι οποίοι υποστηρίζουν ότι σε θερμοκρασίες έως και 1000°C οι αναγωγικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται κατά κύριο λόγο μέσω των αερίων συστατικών (CO , H_2) των πτητικών του στερεού καυσίμου, ενώ στις

υψηλότερες θερμοκρασίες κυρίαρχο ρόλο ως αναγωγικό μέσο παίζει ο στερεός άνθρακας ο οποίος έρχεται σε επαφή με τα οξειδία του σιδήρου. Αντίθετα, υπάρχει μία άλλη ομάδα ερευνητών οι οποίοι υποστηρίζουν ότι τα πηκτικά δεν παίζουν σημαντικό ρόλο στην πρόοδο των αναγωγικών αντιδράσεων εξαιτίας του γεγονότος ότι η αποβολή τους ολοκληρώνεται με πολύ μεγάλη ταχύτητα στα πολύ πρώιμα στάδια της θέρμανσης.

Στον Πίνακα 4.3 συνοψίζονται τα κυριότερα αποτελέσματα από την αξιολόγηση της κινητικής μελέτης της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου στα σιδηρομεταλλεύματα από τα στερεά αναγωγικά μέσα, με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία.

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα δημοσιευμένων εργασιών σχετικά με την αναγωγιμότητα των σιδηρομεταλλευμάτων με στερεά αναγωγικά μέσα (Donskoi et.al., 2003)

	Ghosh & Tiwary	Rao	Fruehan	Shrinivasan & Lahiri	Seaton et.al
Μετ/μα	αιματιτικό	αιματιτικό	αιματιτικό	αιματιτικό	Αιματιτικό & μαγνητιτικό
Κοκκομετρία Μετ/τος (Mesh)	-60	-325	-200	-300	80% κ.β. -325
Αναγωγικό	Κωκ λιγνίτη	Άμορφος C	Γραφίτης Ημι-κωκ Κωκ	Γραφίτης	Ημι-κωκ
Κοκκομετρία Αναγωγικού (Mesh)	-60	-48+325	-200	-300	-325
Μορφή δείγματος	pellets	pellets	-Pellets -Φυσικό Μετ/μα	pellets	pellets
Θερμοκρασία (°C)	900-1100	850-1087	900-1200	927-1060	800-1200
E (kJ / mole)	78,2	301,2	293-335	Ανάλογη του B.A. 56-417	125-239
Ελέγχων Μηχανισμός	Αντίδραση FeO-Fe	Boudouard	Boudouard	Boudouard & Αντίδραση FeO-Fe	Boudouard & Μεταφορά Θερμότητας

Πίνακας 4.3 (Συνέχεια): Αποτελέσματα δημοσιευμένων εργαστηριακών μελετών σχετικά με την αναγωγιμότητα των σιδηρομεταλλευμάτων με στερεά αναγωγικά μέσα (Donskoi et.al., 2003)

Παραπομπή	Prakash & Ray	Reddy et.al	Mookherjee et. al	Haque et. al	Nascimento et.al	Wang et. al
Μετ/μα	Σιδηρομετ/μα (-10+6)mm (-6+3)mm	Σιδηρομετ/μα -150 μm	Σιδηρομετ/μα (-500+250) μm	Σιδηρομετ/μα (0,75-2,4) mm	Σιδηρομετ/μα 80% κ.β. -100 μm	Σιδηρομετ/μα πούδρα
Κοκκομετρία Μετ/τος (Mesh)						
Αναγωγικό	Γαϊάνθρακας	Γαϊάνθρακας	Γαϊάνθρακας	Γαϊάνθρακας	Ημι-κοκ	Σκληρό &Μαλακό Καύσιμο
Κοκκομετρία Αναγωγικού (Mesh)	(-10+6)mm (-6+3)mm	-150 μm	(-500+250) μm	(0,75-2,4) mm	95% κ.β. -100 μm	πούδρα
(Οξείδια / Cfix) κ.β.	1/0,6 1/1	1/0,97 ανά mole	1/1 ½	1/0,7 1/0,9	1/3 ανά mole	$C^{th}/O^{εξοξινωv}=1$
Μορφή δείγματος	Φυσικό Μετ/μα	pellets	Φυσικό Μετ/μα	Φυσικό Μετ/μα	pellets	pellets
Θερμοκρασία (°C)	800-1000	900-1000	850-1050	950-1050	1000-1150	900-1300
E (kj / mole)	72,7-11,2	93,2-108,2	Ανάλογη του B.A. 130,7-152,1	-	91-146	68,95-82,61
Ρυθμορυθμιστικό βήμα	-	Χημ. Αντίδραση	Boudouard	-	Boudouard & Μεταφορά Θερμότητας	Χημ. Αντίδραση & Μεταφορά Θερμότητας

Επιπρόσθετα, οι Hughes, Kam και Mogadam-Zadeh (Hughes et al., 1982) πραγματοποίησαν αναγωγή σιδηρομεταλλεύματος με αέρια αναγωγικά μέσα (CO, H₂ και μίγματα αυτών) και κατέληξαν σε τιμές ενέργειας ενεργοποίησης οι οποίες κυμαίνονταν μεταξύ 40 και 50 kJ/mole για θερμοκρασιακό εύρος 500-900°C. Αντίστοιχα, οι Deventer και Visser (Deventer and Visser, 1987) πραγματοποίησαν δοκιμές αναγωγής σιδηρομεταλλεύματος με μεγάλη ποικιλία στερεών αναγωγικών μέσων και βρήκαν τιμές ενέργειας ενεργοποίησης οι οποίες κυμαίνονται σε ένα εύρος 80-156 kJ/mole.

Μία σημαντική παρατήρηση η οποία προκύπτει από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων είναι το γεγονός ότι η διεργασία της αναγωγής των οξειδίων, ασχέτως αν αυτή πραγματοποιείται με στερεά ή αέρια αναγωγικά μέσα, χαρακτηρίζεται από αρκετά υψηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης. Αυτό πιθανώς να οδηγούσε με μία πρώτη ανάγνωση στο βιαστικό συμπέρασμα ότι πρόκειται για μία καθαρά χημικά ελεγχόμενη διεργασία. Εντούτοις, αποτελεί κοινό τόπο των περισσότερων μελετητών η πεποίθηση ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αναγωγικής διεργασίας είναι κατά βάση μικτό, εφόσον επιδρούν σε σημαντικό βαθμό φαινόμενα μεταφοράς μάζας του αναγωγικού αερίου μέσω του στρώματος των στερεών προϊόντων της αναγωγής, όσο και φαινόμενα πυρηνοποίησης ή μεταφοράς θερμότητας.

Οι Donskoi και άλλοι (Donskoi et.al., 2003), πραγματοποίησαν μία κριτική ανασκόπηση των κυριότερων κινητικών παραμέτρων οι οποίες έχουν ληφθεί υπόψη από τη διεθνή βιβλιογραφία για τη μοντελοποίηση της διεργασίας της αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων με στερεά αναγωγικά μέσα (στερεά καύσιμα). Οι βασικές διεργασίες οι οποίες μελετώνται για την εν λόγω μεταλλουργική διεργασία είναι οι ακόλουθες:

- Αναγωγικές αντιδράσεις των οξειδίων του σιδήρου
- Αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα (Αντίδραση Boudouard)
- Πυρόλυση του στερεού αναγωγικού μέσου

Η παράμετρος εκείνη η οποία λαμβάνεται ως έξοδος (output) σχεδόν σε όλα τα κινητικά μοντέλα αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων είναι ο Ενοποιημένος Ρυθμός Αναγωγής (Integrated Rate of Reduction). Ο συγκεκριμένος όρος τίθεται σε αντιπαραβολή με τον όρο Τοπικός Ρυθμός Αναγωγής (Local Rate of Reduction), ο οποίος αναφέρεται στην περίπτωση κατά την οποία θεωρείται ως δεδομένο ότι η θερμοκρασία δεν είναι ενιαία σε όλη την περιοχή του δείγματος (κυλινδρικό ή σφαιρικό) αλλά παρουσιάζει μία βάρθρωση σε διάφορα σημεία αυτού εξαιτίας της σημαντικής επίδρασης του φαινομένου της μεταφοράς θερμότητας.

Τα θεωρητικά μοντέλα τα οποία έχουν προταθεί από τη βιβλιογραφία για τη μοντελοποίηση της διεργασίας της άμεσης αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων με στερεά καύσιμα, παρουσιάζουν μία διαβάθμιση από απλά εμπειρικά μοντέλα μέχρι πιο σύνθετα, τα οποία λαμβάνουν υπόψη τους ξεχωριστά τη μαθηματική έκφραση των επί μέρους διεργασιών οι οποίες επιδρούν στην συνολική ταχύτητα της αναγωγής.

Ένα χαρακτηριστικό δείγμα εμπειρικού μοντέλου στο οποίο κατέληξαν οι Haque et al. είναι αυτό το οποίο παρουσιάζεται στην Εξίσωση 4.1, και αναφέρεται στην άμεση αναγωγή ενός σταθερού στρώματος μίγματος λεπτομερών τεμαχίων σιδηρομεταλλεύματος και στερεού αναγωγικού σε ορισμένη αναλογία. Το εμπειρικό αυτό μοντέλο υπό δεδομένες πειραματικές συνθήκες επιτρέπει τον υπολογισμό του χρόνου ο οποίος απαιτείται για την επίτευξη ενός ορισμένου βαθμού αναγωγής f (τ_f) - σε ένα εύρος $f:0,6-0,9-$, λαμβάνοντας υπόψη πληθώρα από τις υπόλοιπες λειτουργικές παραμέτρους.

$$\tau_f = 2,92 \times 10^{-5} f^{-24} m^{-0,94} d^{0,38} h^{0,28} H_{Fe}^{-0,48} H_c^{-0,33} \times \exp(150.000 / RT) \quad (4.1)$$

όπου m = ο λόγος αναγωγικό μέσο / μετάλλευμα,

h = το βάθος του στρώματος,

d = το μέσο μέγεθος κόκκου του μεταλλεύματος και του αναγωγικού μέσου,

H_{Fe} = ο συντελεστής αναγωγιμότητας του σιδηρομεταλλεύματος

H_c = ο συντελεστής δραστηριότητας του καυσίμου

Η χρησιμότητα ενός τέτοιου είδους μοντέλου, όπως του (4.1), εντοπίζεται από τους συγγραφείς στο γεγονός ότι όπως προκύπτει από την εν λόγω εξίσωση, η χρήση μεγαλύτερου μεγέθους κόκκων των τεμαχίων του δείγματος υπό τις δεδομένες συνθήκες, έχει ως αποτέλεσμα η επίδραση της αναγωγιμότητας του μεταλλεύματος να είναι πολύ πιο σημαντική από εκείνη της δραστηριότητας του καυσίμου (εξαιτίας των εκθετών των όρων H_{Fe} και H_c). Ως εκ τούτου, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι με βάση το προτεινόμενο μοντέλο, για ένα ορισμένο εύρος συνθηκών η αναγωγιμότητα του σιδηρομεταλλεύματος αποτελεί περισσότερο κρίσιμο στάδιο από την αεριοποίηση του στερεού άνθρακα.

Η πιο συνηθισμένη προσέγγιση στη βιβλιογραφία για την πρόβλεψη του βαθμού αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων κατά την άμεση αναγωγή με στερεά καύσιμα, είναι εκείνη κατά την οποία θεωρείται ότι η αναγωγική διαδικασία πραγματοποιείται ισοθερμοκρασιακά και η έκφραση η οποία χρησιμοποιείται για την ταχύτητα μιας αντίδρασης πρώτης τάξης είναι:

$$\frac{df}{dt} = k(1 - f) \quad (4.2)$$

όπου f λαμβάνεται ως ο βαθμός μετατροπής, ο οποίος μπορεί να υπολογίζεται με διαφορετική μαθηματική έκφραση από τον εκάστοτε ερευνητή. Παρακάτω παρατίθενται δύο από τις χαρακτηριστικές μαθηματικές εκφράσεις του βαθμού μετατροπής οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία:

$$f = R_w \frac{(\%)Fe_T^r - (\%)Fe_T^i}{(\%)Fe_T^r \times (\%)Fe_T^i} \times 100 \quad (4.3)$$

όπου R_w = ο λόγος του βάρους του σιδήρου προς το οξυγόνο στο μέταλλευμα,

Fe_T^r = η % περιεκτικότητα του ολικού σιδήρου στην ανηγμένη μάζα

Fe_T^i = η % περιεκτικότητα του ολικού σιδήρου στο αρχικό μέταλλευμα

και

$$f = \frac{O_i - O_f}{O_i} \times 100 \quad (4.4)$$

όπου O_i = το οξυγόνο το οποίο είναι αρχικά ενωμένο με τα οξείδια του σιδήρου στην πρώτη ύλη, κυρίως ως τρισθενής σίδηρος, και
 O_f = το απομένον οξυγόνο στα οξείδια σε κάθε χρονική στιγμή.

Από τις πλέον διαδεδομένες μαθηματικές εκφράσεις οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για την κινητική ανάλυση δεδομένων διεργασιών άμεσης αναγωγής είναι και οι εξισώσεις 3.16, 3.17 και 3.25, οι οποίες έχουν αναλυθεί εκτενώς στο κεφάλαιο 3.

Περισσότερο σύνθετα και αναλυτικά μοντέλα είναι εκείνα τα οποία ουσιαστικά αναλύουν τη διεργασία της αναγωγής σε επί μέρους στάδια μεμονωμένων διεργασιών, κάθε ένα από τα οποία έχει τελικά τη δική του συμμετοχή στην μαθηματική έκφραση της συνολικής ταχύτητας της αντίδρασης. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός τέτοιου μοντέλου είναι το μοντέλο των Haque et al. (Donskoi et.al., 2003), το οποίο αναπτύχθηκε για την διεργασία άμεσης αναγωγής σιδηρομεταλλεύματος με γαιάνθρακα μέσου μεγέθους κόκκου -2+1 mm και για ορισμένο λόγο C^{fix}/Fe^{tot} . Τα δεδομένα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την μοντελοποίηση της διεργασίας αφορούσαν τα ακόλουθα:

- Δεδομένα αναγωγής κόκκων σιδηρομεταλλεύματος με CO.
- Δεδομένα αεριοποίησης κόκκων άνθρακα του στερεού καυσίμου από CO₂.
- Σταθερές ισορροπίας των αερίων φάσεων οι οποίες συμμετέχουν στο σύστημα σε διάφορες θερμοκρασίες.
- Κινητικά δεδομένα ισόθερμης άμεσης αναγωγικής διαδικασίας των κόκκων του σιδηρομεταλλεύματος από τους αντίστοιχους κόκκους του στερεού καυσίμου.

Γίνεται η υπόθεση ότι η αναγωγή των τεμαχίων του σιδηρομεταλλεύματος από CO ακολουθεί την εξίσωση (4.2) και η τελική έκφραση η οποία χρησιμοποιείται για τον ρυθμό απομάκρυνσης του οξυγόνου (V_o) είναι η ακόλουθη:

$$V_o = 4,48 \times 10^{-2} M_{Fe} A_r \exp(-E_r / RT) \times (1 - f) \left(1 - \frac{P^{0}_{CO_2}}{P^{eq}_{CO_2}}\right) \text{kgatom} / m^3 s \quad (4.5)$$

όπου M_{Fe} = η αρχική ποσότητα του σιδήρου στο μέταλλευμα,

A_r = ο συντελεστής αναγωγιμότητας του μεταλλεύματος,

E_r = η ενέργεια ενεργοποίησης του σιδηρομεταλλεύματος από CO,

f = ο βαθμός μετατροπής

$P^{0}_{CO_2}$ = η πραγματική μερική πίεση του CO₂ στην αέρια φάση

$P^{eq}_{CO_2}$ = η μερική πίεση του CO₂ σε ισορροπία με το σύστημα Fe₂O₃ - Fe₃O₄-CO ή Fe₃O₄ - FeO-CO ή FeO - Fe-CO.

Για την αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα λήφθηκε υπόψη ότι η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανάλογη της διαφοράς μεταξύ της $P^{0}_{CO_2}$ και $P^{eq}_{CO_2}$ και ότι η μερική πίεση του CO₂ βρίσκεται σε ισορροπία με τον C και το CO. Η τελική έκφραση της ταχύτητας αεριοποίησης (V_c) ήταν η ακόλουθη:

$$V_c = (M_c A_r / RT) \exp(-E_g / RT) \times (P^{eq}_{CO_2} - P^{eq'}_{CO_2}) \text{kg atom} / m^3 s \quad (4.6)$$

όπου M_c = η αρχική ποσότητα του άνθρακα στο στερεό αναγωγικό μέσο

A_r = ο συντελεστής δραστηριότητας του καυσίμου

E_g = η ενέργεια ενεργοποίησης της αεριοποίησης του άνθρακα

R' = η σταθερά των αερίων ($m^3 \text{atom} / \text{kg mole K}$)

Προς χάριν του υπολογισμού της ολικής ταχύτητας της διεργασίας γίνεται η παραδοχή ότι $V_0 = V_c$. Με βάση λοιπόν αυτή την παραδοχή, η τελική έκφραση του ρυθμού μεταβολής για τον βαθμό μετατροπής (f) ήταν η ακόλουθη:

$$\frac{df}{dt} = \frac{C_3 \exp(-E_r / RT) (1-f) (1 - P^{eq'}_{CO_2} / P^{eq}_{CO_2})}{1 + C_1 ((E_g - E_r) / RT) (1-f) (1 / P^{eq}_{CO_2})} \quad (4.7)$$

όπου $C_1 = 4,48 \times 10^{-2} M_{Fe} A_r R' / M_c / A_r$ και $C_3 = 1,67 A_r$.

Μάλιστα από την γραφική παράσταση του βαθμού μετατροπής f με το χρόνο όπως και της ποσότητας $-\ln(1-f)$ με τον χρόνο, οι συγγραφείς βρήκαν ότι η καλύτερη κινητική εξίσωση για την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου από το στερεό

αναγωγικό μέσο προκύπτει αν γίνει η παραδοχή ότι πρόκειται για μία αντίδραση πρώτης τάξης.

Οι Sun και Lu (Sun and Lu, 1999) κατέληξαν σε ένα ακόμα πιο σύνθετο πρότυπο για τη μοντελοποίηση της κινητικής της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου με στερεά αναγωγικά μέσα, όπου εκτός από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας λαμβάνονται υπόψη και τα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας. Το υπό εξέταση σύστημα περιλάμβανε μίγμα σιδηρομεταλλεύματος με στερεό καύσιμο σταθερού στρώματος με ορισμένο πάχος και αναλογία βάρους μεταλλεύματος/αναγωγικού 80/20. Το συνολικό πρότυπο που προτείνεται περιλαμβάνει 19 εξισώσεις οι οποίες περιγράφουν τις διεργασίες της βάρμωσης της θερμοκρασίας εντός του μίγματος, τους τοπικούς βαθμούς αναγωγής όπως και το συνολικό, τη σύσταση των πρώτων υλών, την πίεση, την πυκνότητα ροής και τη σύσταση του παραγόμενου αναγωγικού αερίου.

Η 'τοπική' ταχύτητα αναγωγής στις μελέτες της εν λόγω ερευνητικής ομάδας (Local Rate of Reduction, LRoR), προσομοιώνεται με το άθροισμα των ταχυτήτων αναγωγής των οξειδίων από τα αναγωγικά αέρια CO και H₂ τα οποία εκλύονται από το στερεό καύσιμο. Η ταχύτητα αναγωγής από το CO για παράδειγμα για μία αναγωγική αντίδραση *i*, προσομοιώνεται θεωρώντας ως δεδομένο το μοντέλο του μη αντιδράσαντος πυρήνα για την τοποχημική πρόοδο της αναγωγής ως ακολούθως:

$$R^{CO}_i = S_f n_i 4\pi^2 r_{i\text{mean}} k^{CO}_i \left(C_{CO} - \frac{C_{CO_2}}{K^{CO}_{E_i}} \right) \quad (4.8)$$

όπου S_f είναι ένας συντελεστής σχήματος των τεμαχίων του μίγματος, n_i είναι ο αριθμός των τεμαχίων τα οποία συμμετέχουν στη διεργασία, $r_{i\text{mean}}$ είναι η μέση ακτίνα των τεμαχίων, k^{CO}_i είναι η σταθερά της ταχύτητας, C_{CO}, C_{CO_2} είναι οι συγκεντρώσεις των αερίων αντίστοιχα και $K^{CO}_{E_i}$ είναι η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση *i*. Η σταθερά ταχύτητας εκφράζεται με την μορφή της εξίσωσης του Arrhenius.

Χρησιμοποιώντας αντίστοιχες μαθηματικές εκφράσεις με την εξίσωση (4.8), προσομοιώνεται και η ταχύτητα αεριοποίησης του άνθρακα, ως άθροισμα των αντιδράσεων του στερεού άνθρακα με τα CO₂ και H₂O των πτητικών. Το πρωτότυπο της συγκεκριμένης προσέγγισης σε σχέση με τις ήδη γνωστές, είναι το γεγονός ότι διαπιστώνεται ότι η μεταφορά θερμότητας μέσω του στρώματος του προϊόντος αλλά και του αναγωγικού μίγματος αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα της συνολικής διεργασίας. Αυτό αποδίδεται στη χαμηλή θερμική αγωγιμότητα των αντιδρώντων με αρκετά μεγάλο πορώδες, καθώς και στις υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις της ενδόθερμης αντίδρασης Boudouard.

Ένα πολύ σημαντικό στάδιο της αναγωγικής διεργασίας των μεταλλευμάτων με στερεά αναγωγικά μέσα, είναι αυτό της 'πυρόλυσης', δηλαδή της απομάκρυνσης των πτητικών κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του καυσίμου. Τα στερεά καύσιμα θεωρείται ότι αποτελούνται από το μη πτητικό μόνιμο άνθρακα (C^{fix}), την τέφρα η οποία δεν επηρεάζεται από τη διεργασία της πυρόλυσης και τα πτητικά συστατικά, τα οποία περιλαμβάνουν: CO₂, CO, H₂O, H₂ και υδρογονάνθρακες, οι οποίοι κατά τη διάρκεια της θέρμανσης διασπώνται για να απελευθερώσουν ποσότητες CO και H₂. Τα εκλυόμενα αναγωγικά αέρια τα οποία παράγονται κατά τη διεργασία της πυρόλυσης ως εκ τούτου παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο, καθόσον συμβάλλουν μαζί με αυτά τα οποία παράγονται από την αντίδραση Boudouard στην αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου. Οι Sun and Lu μάλιστα, βασιζόμενοι σε προηγούμενες εργασίες συμπεριέλαβαν στο μοντέλο τους την κινητική της διεργασίας της πυρόλυσης του στερεού καυσίμου, η οποία θεώρησαν ότι περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση η οποία αντιστοιχεί σε αντίδραση πρώτης τάξης:

$$\frac{dV}{dt} = k(V' - V) \quad (4.9)$$

όπου V είναι το κλάσμα των πτητικών τα οποία απελευθερώνονται έως και τη χρονική στιγμή t και V' είναι η αντίστοιχη τιμή V θεωρώντας ότι ο χρόνος τείνει στο άπειρο. Η σταθερά K ακολουθεί την εξίσωση του Arrhenius.

Το γενικότερο συμπέρασμα το οποίο εξάγεται από την ανασκόπηση των κυριότερων προσπαθειών προσομοίωσης της διεργασίας αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου στα σιδηρομεταλλεύματα με στερεά αναγωγικά μέσα, είναι ότι πρόκειται για μία ιδιαίτερος σύνθετη διεργασία στην οποία επιδρούν καθοριστικά πληθώρα φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως είναι οι χημικές αντιδράσεις αναγωγής, η αντίδραση αεριοποίησης του στερεού άνθρακα, η πυρόλυση του στερεού καυσίμου, η θερμική αγωγιμότητα και το μέγεθος κόκκου των στερεών αντιδρώντων. Παρά το γεγονός ότι έχουν γίνει πολλές προσπάθειες μοντελοποίησης της εν λόγω διεργασίας, είναι πολύ δύσκολο να προκύψει ένα μοντέλο με γενική ισχύ, καθώς η κάθε ύλη στη μεταλλουργία είναι διαφορετική και μπορεί να προκαλέσει σημαντικές κάθε φορά μεταβολές στο ελέγχον στάδιο της διεργασίας.

4.5 ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΙΔΗΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

Οι πρότυπες δοκιμές αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων αποτελούν ένα ιδιαίτερος χρήσιμο εργαλείο το οποίο χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία του σιδήρου για τον ποιοτικό έλεγχο της πρώτης ύλης. Το πλεονέκτημα το οποίο παρουσιάζουν οι συγκεκριμένες δοκιμές είναι ότι επιτρέπουν τη σύγκριση της ταχύτητας και του βαθμού αναγωγής διαφορετικών μεταλλευμάτων, προσδιορίζοντας το βαθμό αναγωγής με βάση την απώλεια βάρους εξαιτίας του οξυγόνου το οποίο απομακρύνεται από τα οξείδια εξαιτίας της επαφής τους με το αέριο αναγωγικό μέσο. Η συγκεκριμένη μέθοδος προσδιορισμού του βαθμού αναγωγής κρίνεται πολύ πιο απλή και γρήγορη σε σχέση με την πραγματοποίηση χημικών αναλύσεων στα προϊόντα της αναγωγής σε διάφορες χρονικές στιγμές, οι οποίες απαιτούν αρκετό χρόνο αλλά και επιδεξιότητα του αναλυτή για να δώσουν ακριβή αποτελέσματα.

Όλες οι δοκιμές αναγωγιμότητας γίνονται υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, με σταθερή ροή του αναγωγικού αερίου και σε στατικό στρώμα δείγματος, προκειμένου να διασφαλιστεί η κατά το δυνατόν καλύτερη επαφή μεταξύ στερεών

τεμαχίων του μεταλλεύματος και αναγωγικού αερίου. Επίσης, σε κάθε περίπτωση το δείγμα του προς εξέταση μεταλλεύματος προθερμαίνεται με σταθερή ροή αδρανούς αερίου (κυρίως αζώτου) πριν την έναρξη της αναγωγικής διαδικασίας, προκειμένου να διασφαλιστεί ο περιορισμός στον ελάχιστο δυνατό βαθμό της μηχανικής αποσύνθεσης της πρώτης ύλης κατά τη διάρκεια της θέρμανσης αλλά και η απομάκρυνση όλων των πτητικών συστατικών αυτής. Με αυτό τον τρόπο λοιπόν, τα πειραματικά δεδομένα τα οποία προκύπτουν επιτρέπουν την ασφαλή σύγκριση της αναγωγιμότητας των διαφόρων μεταλλευμάτων μόνο βάση των φυσικο-χημικών και ορυκτολογικών τους ιδιοτήτων, έχοντας διασφαλίσει εντελώς ομοιόμορφες κατά τα άλλα συνθήκες θερμοκρασίας, μεγέθους και κοκκομετρίας δείγματος, ροής αναγωγικού αερίου και σύστασης αναγωγικού αερίου. Μία από τις πρότυπες δοκιμές αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων χρησιμοποιήθηκε και στην πειραματική διαδικασία του μεγαλύτερου τμήματος της παρούσας διδακτορικής διατριβής, για τη μελέτη της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου διαφορετικών τύπων νικελιούχων λατεριτών.

Ακολούθως, συνοψίζονται οι πιο σημαντικές πρότυπες δοκιμές προσδιορισμού της αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων καθώς και οι βασικές τους αρχές (Aksit, 2004).

4.5.1 *Gakushin Test*

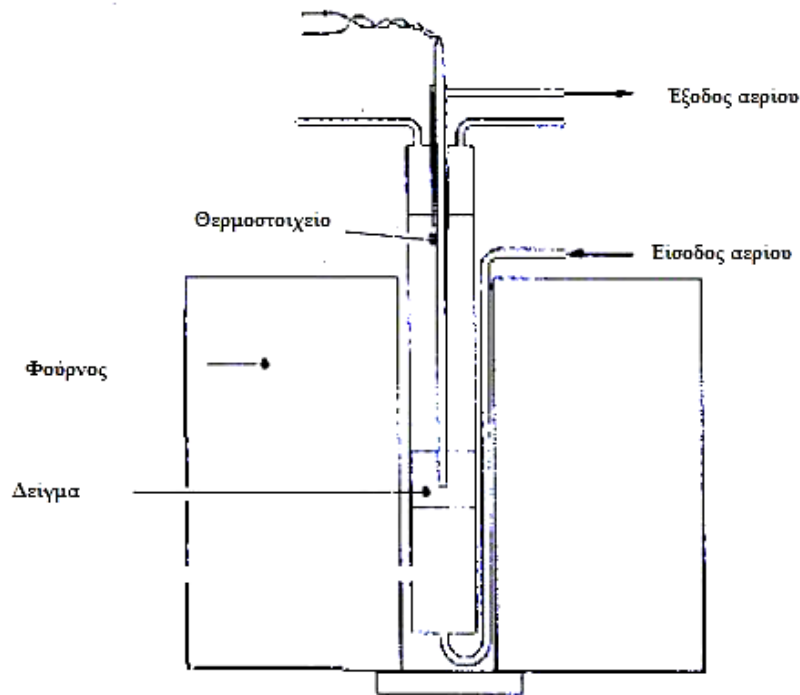
Λειτουργικές παράμετροι δοκιμής:

- Βάρος δείγματος: 500 g
- Μέγεθος κόκκου δείγματος: 20-25 mm
- Σύσταση αερίου μίγματος: 33%CO-67% N₂ κ.ο.
- Ροή αναγωγικού αερίου: 20 l/min
- Θερμοκρασία: 900°C
- Χρονική διάρκεια αναγωγής: 100 min

- Προσδιορισμός βαθμού αναγωγής σε κάθε χρονική στιγμή: $\frac{O_i - O_f}{O_i} \times 100$,

όπου O_i το οξυγόνο το οποίο είναι αρχικά ενωμένο με τα οξείδια του σιδήρου στην πρώτη ύλη, κυρίως ως τριοθενής σίδηρος, και O_f το απομένον οξυγόνο στα οξείδια σε κάθε χρονική στιγμή. Ο προσδιορισμός του O_i γίνεται βάσει χημικής ανάλυσης της πρώτης ύλης σε σίδηρο, ενώ ο προσδιορισμός του O_f γίνεται με κατάλληλο μαθηματικό φορμαλισμό ο οποίος περιλαμβάνει τα δεδομένα απώλειας βάρους του δείγματος.

- Δείκτης αναγωγιμότητας k_i (mm/hr): $k_i = \frac{1 - (1 - F)^{\frac{1}{3}} d}{t}$, όπου F ο βαθμός αναγωγής, d το μέσο μέγεθος κόκκου και t ο χρόνος
- Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπων δοκιμών: Σχήμα 4.1



Σχήμα 4.1: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής αναγωγιμότητας Gakushin

4.5.2 Verein Deutscher Eisenhüttenleute (V.D.E.) Method

Λειτουργικές παράμετροι δοκιμής:

- Βάρος δείγματος: 1000 g
- Μέγεθος κόκκου δείγματος: 3-5 mm, 10-15 mm, 30-40 mm, 50-60 mm
- Σύσταση αερίου μίγματος: 40%CO-60% N₂ κ.ο.
- Ροή αναγωγικού αερίου: 5 m³/hr
- Θερμοκρασία: 900°C

- Προσδιορισμός βαθμού αναγωγής σε κάθε χρονική στιγμή: $\frac{O_i - O_f}{O_i} \times 100$, όπου O_i το οξυγόνο το οποίο είναι αρχικά ενωμένο με τα οξείδια του σιδήρου στην πρώτη ύλη, κυρίως ως τρισθενής σίδηρος, και O_f το απομένον οξυγόνο στα οξείδια σε κάθε χρονική στιγμή. Ο προσδιορισμός του O_i γίνεται βάσει χημικής ανάλυσης της πρώτης ύλης σε σίδηρο, ενώ ο προσδιορισμός του O_f γίνεται με κατάλληλο μαθηματικό φορμαλισμό ο οποίος περιλαμβάνει τα δεδομένα απώλειας βάρους του δείγματος.

- Δείκτης αναγωγιμότητας $\left(\frac{dR}{dt}\right)^{40}$ (%/min), ο οποίος δίδεται από τη σχέση:

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)^{40} = \frac{33,6}{(t_{60} - t_{30})}, \text{ όπου } \left(\frac{dR}{dt}\right)^{40} \text{ η ταχύτητα αναγωγής μετά την επίτευξη 40\% βαθμού αναγωγής, } t_{60} \text{ και } t_{30} \text{ ο χρόνος στον οποίο επιτυγχάνεται βαθμός αναγωγής 60 και 30\% αντίστοιχα}$$

4.5.3 Προσδιορισμός αναγωγιμότητας κατά I.S.O. 4695

Λειτουργικές παράμετροι δοκιμής:

- Βάρος δείγματος: 500 g
- Μέγεθος κόκκου δείγματος: -12,5+10 mm (υπό μορφή pellets, sinters ή bulk ore)

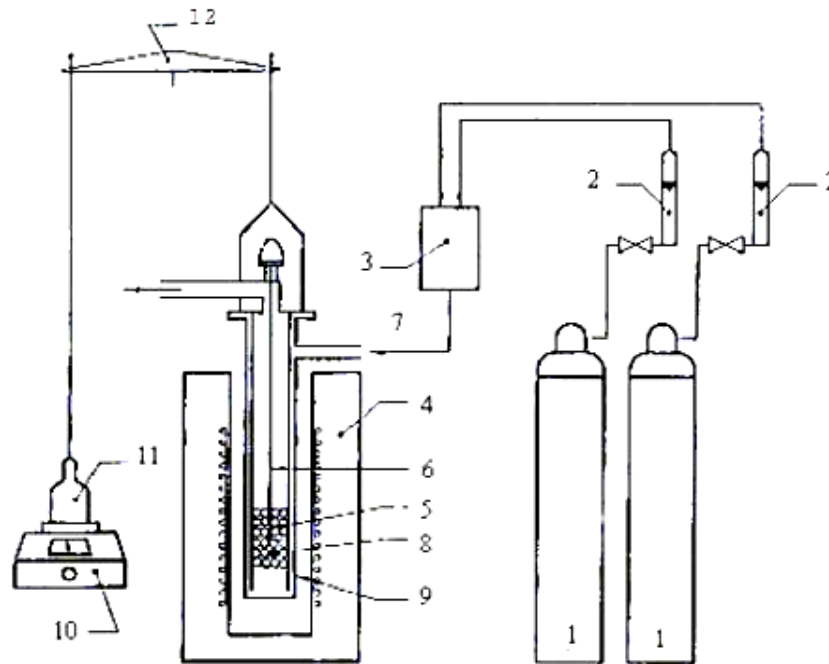
- Σύσταση αερίου μίγματος: 40%CO-60% N₂ κ.ο.
- Ροή αναγωγικού αερίου: 50 l/min
- Θερμοκρασία: 950°C
- Χρόνικη διάρκεια αναγωγής: 3 h

- Προσδιορισμός βαθμού αναγωγής σε κάθε χρονική στιγμή: $\frac{O_i - O_f}{O_i} \times 100$, όπου O_i το οξυγόνο το οποίο είναι αρχικά ενωμένο με τα οξείδια του σιδήρου στην πρώτη ύλη, κυρίως ως τρισθενής σίδηρος, και O_f το απομένον οξυγόνο στα οξείδια σε κάθε χρονική στιγμή. Ο προσδιορισμός του O_i γίνεται βάσει χημικής ανάλυσης της πρώτης ύλης σε σίδηρο, ενώ ο προσδιορισμός του O_f γίνεται με κατάλληλο μαθηματικό φορμαλισμό ο οποίος περιλαμβάνει τα δεδομένα απώλειας βάρους του δείγματος.

- Δείκτης αναγωγιμότητας $\left(\frac{dR}{dt}\right)_{\left(\frac{O}{Fe}=0,9\right)}$ (%/min), ο οποίος δίδεται από τη σχέση:

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{\left(\frac{O}{Fe}=0,9\right)} = \frac{33,6}{(t_{60} - t_{30})}, \text{ όπου } \left(\frac{dR}{dt}\right)_{\left(\frac{O}{Fe}=0,9\right)} \text{ η ταχύτητα αναγωγής μετά την επίτευξη 40\% βαθμού αναγωγής και για λόγο ατομικού οξυγόνου προς σίδηρο 0,9, } t_{60} \text{ και } t_{30} \text{ ο χρόνος στον οποίο επιτυγχάνεται βαθμός αναγωγής 60 και 30\% αντίστοιχα}$$

- Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπων δοκιμών: Σχήμα 4.2



- 1) Φιάλες αερίων CO και N₂ με μανόμετρα
- 2) Ροόμετρα
- 3) Δοχεία για την ανάμιξη των αερίων
- 4) Ηλεκτρικά Θερμαινόμενη κάμινος
- 5) Δείγμα προς αναγωγή
- 6) Θερμοστοιχείο
- 7) Είσοδος αερίου μίγματος
- 8) Στρώμα pellets από πορσελάνη
- 9) Χαλύβδινος σωλήνας διπλού τοιχώματος με διάτρητο χαλύβδινο δίσκο στο πάνω μέρος του για την ανάρτηση του συστήματος στον ηλεκτρονικό ζυγό
- 10) Ηλεκτρονικός ψηφιακός ζυγός
- 11) Βάρος
- 12) Σύστημα στήριξης

Σχήμα 4.2: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής αναγωγιμότητας κατά I.S.O. 4695

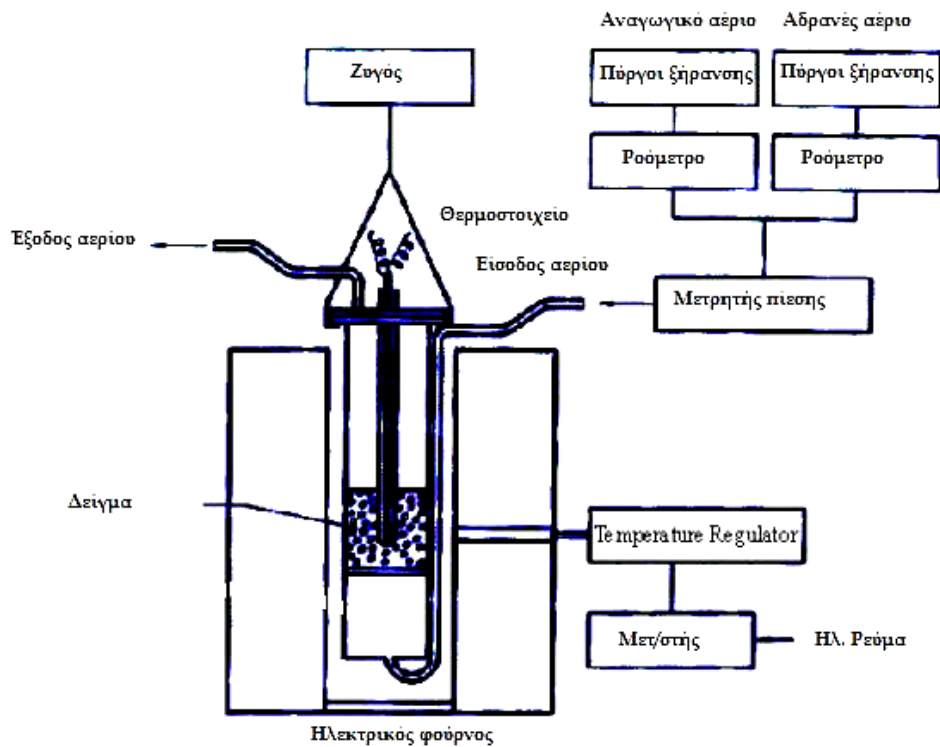
4.5.4 Προσδιορισμός σχετικής αναγωγιμότητας κατά I.S.O. 7215

Λειτουργικές παράμετροι δοκιμής:

- Βάρος δείγματος: 500 g
- Μέγεθος κόκκου δείγματος: -12,5+10 mm (υπό μορφή pellets, sinters ή bulk ore)
- Σύσταση αερίου μίγματος: 30%CO-70% N₂ κ.ο.

- Ροή αναγωγικού αερίου: 15 l/min
- Θερμοκρασία: 900°C
- Χρόνικη διάρκεια αναγωγής: 3 h

- Προσδιορισμός βαθμού αναγωγής σε κάθε χρονική στιγμή: $\frac{O_i - O_f}{O_i} \times 100$, όπου O_i το οξυγόνο το οποίο είναι αρχικά ενωμένο με τα οξείδια του σιδήρου στην πρώτη ύλη, κυρίως ως τριοθενής σίδηρος, και O_f το απομένον οξυγόνο στα οξείδια σε κάθε χρονική στιγμή. Ο προσδιορισμός του O_i γίνεται βάσει χημικής ανάλυσης της πρώτης ύλης σε σίδηρο, ενώ ο προσδιορισμός του O_f γίνεται με κατάλληλο μαθηματικό φορμαλισμό ο οποίος περιλαμβάνει τα δεδομένα απώλειας βάρους του δείγματος.
- Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπων δοκιμών: Σχήμα 4.3



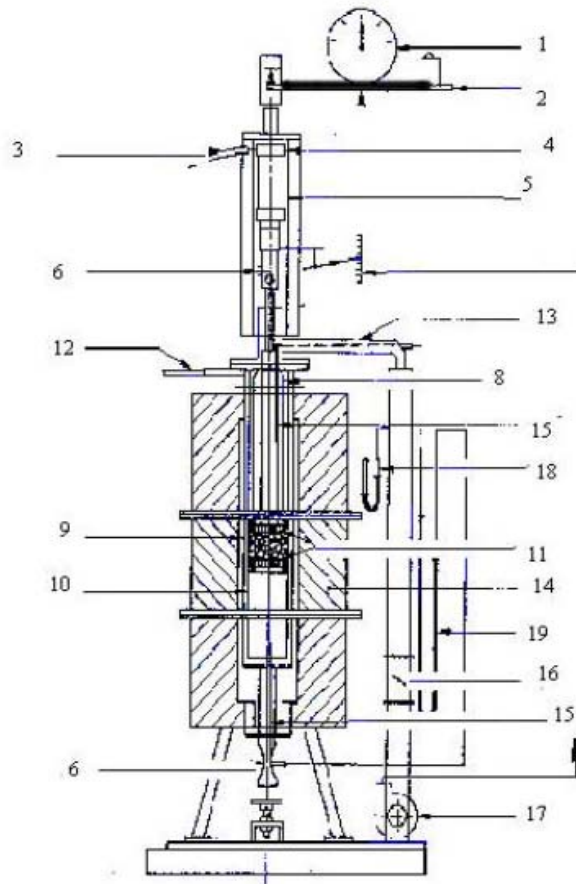
Σχήμα 4.3: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής σχετικής αναγωγιμότητας κατά I.S.O. 7215

4.5.5 Προσδιορισμός αναγωγικών ιδιοτήτων υπό φορτίο κατά I.S.O. 7992

Λειτουργικές παράμετροι δοκιμής:

- Βάρος δείγματος: 1200 g
- Μέγεθος κόκκου δείγματος: -12,5+10 mm (υπό μορφή pellets, sinters ή bulk ore)
- Σταθερό φορτίο στο δείγμα κατά τη διάρκεια της δοκιμής: 50 kPa
- Σύσταση αερίου μίγματος: 40% CO-58% N₂ – 2% H₂ κ.ο.
- Ροή αναγωγικού αερίου: 83 l/min
- Θερμοκρασία: 1050°C
- Χρόνικη διάρκεια αναγωγής: 3 h

- Προσδιορισμός βαθμού αναγωγής σε κάθε χρονική στιγμή: $\frac{O_i - O_f}{O_i} \times 100$, όπου O_i το οξυγόνο το οποίο είναι αρχικά ενωμένο με τα οξείδια του σιδήρου στην πρώτη ύλη, κυρίως ως τρισθενής σίδηρος, και O_f το απομένον οξυγόνο στα οξείδια σε κάθε χρονική στιγμή. Ο προσδιορισμός του O_i γίνεται βάσει χημικής ανάλυσης της πρώτης ύλης σε σίδηρο, ενώ ο προσδιορισμός του O_f γίνεται με κατάλληλο μαθηματικό φορμαλισμό ο οποίος περιλαμβάνει τα δεδομένα απώλειας βάρους του δείγματος.
- Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπων δοκιμών: Σχήμα 4.4



- 1) Κλίμακα
- 2) Ζυγός
- 3) Είσοδος πεπιεσμένου αέρα
- 4) Κύλινδρος πίεσης
- 5) Πλαίσιο κυλίνδρου πίεσης
- 6) Έξοδος Θερμοστοιχείου
- 7) Γραμμική κλίμακα
- 8) Έμβολο βάρους
- 9) Εξωτερικός σωλήνας που περιέχει το δείγμα προς αναγωγή
- 10) Εσωτερικός σωλήνας που περιέχει το δείγμα προς αναγωγή
- 11) Άνω και κάτω διάτρητοι δίσκοι οι οποίοι συγκρατούν το δειγματοφορέα
- 12) Είσοδος αναγωγικού αερίου
- 13) Έξοδος αναγωγικού αερίου
- 14) Σκελετός φούρνου
- 15) Άνω και κάτω ακροφύσια διαφορικής πίεσης
- 16) Βαλβίδα ρύθμισης ροής
- 17) Ανεμιστήρας αερίου προς απομάκρυνση κατά την αναγωγή
- 18) Μετρητής αναρρόφησης
- 19) Μανόμετρο διαφορικής πίεσης

Σχήμα 4.4: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής προσδιορισμού αναγωγικών ιδιοτήτων υπό φορτίο κατά I.S.O. 7992

Κεφάλαιο 5^ο

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

5.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Οι πρώτες ύλες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των δοκιμών αναγωγικής φρύξης με αέρια και στερεά αναγωγικά μέσα στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, είναι οι ακόλουθες:

- Ελληνικός νικελιούχος λατερίτης από τα μεταλλεία της ΛΑΡΚΟ στην Εύβοια (ΜΕΕ).
- Ελληνικός νικελιούχος λατερίτης από τα μεταλλεία της ΛΑΡΚΟ στον Αγ. Ιωάννη Λοκρίδας (ΜΕΙ).
- Ελληνικός νικελιούχος λατερίτης από τα μεταλλεία της ΛΑΡΚΟ στην Καστοριά (ΜΕΚ).
- Νικελιούχος λατερίτης προελεύσεως Ινδονησίας (Ι) (μετάλλευμα το οποίο έχει αποτελέσει κατά το παρελθόν μέρος του μεταλλουργικού μίγματος τροφοδοσίας στη μεταλλουργική μονάδα της ΛΑΡΚΟ).
- Νικελιούχος λατερίτης προελεύσεως Τουρκίας (ΜΕΤ) (μετάλλευμα το οποίο έχει αποτελέσει κατά το παρελθόν μέρος του μεταλλουργικού μίγματος τροφοδοσίας στη μεταλλουργική μονάδα της ΛΑΡΚΟ).
- Μίγμα τροφοδοσίας νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων σε βιομηχανική μονάδα παραγωγής σιδηρονικελίου σε χώρα της Βαλκανικής εκτός Ελλάδος (ΒΑΛΚΑΝ).
- Λιγνίτης Πτολεμαΐδας (στερεό καύσιμο το οποίο αποτελεί μέρος του μεταλλουργικού μίγματος τροφοδοσίας στη μεταλλουργική μονάδα της ΛΑΡΚΟ).

- Μπεντονίτης και τοιμέντο τύπου Portland, ως συνδεδετικά μέσα στα εργαστηριακώς παραχθέντα σφαιρίδια (pellets) λατερίτη. Τα δύο δείγματα μπεντονίτη τα οποία χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από την εταιρεία S&B Industrial Minerals S.A. Το δείγμα τοιμέντου τύπου Portland χρησιμοποιείται από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ ως συνδεδετικό μέσο των τροφοδοτούμενων στις Π/Κ pellets από σκόνη λατεριτικού μεταλλεύματος.

Η συλλογή των λατεριτικών δειγμάτων MEE, MEI, MEK, I και MET έγινε δειγματοληπτικά από τους ομογενοποιημένους σωρούς των μεταλλευμάτων προς τροφοδοσία στις Περιτροφικές Καμίνους της ΛΑΡΚΟ, πλην του λατεριτικού μίγματος τροφοδοσίας σε μεταλλουργική μονάδα της Βαλκανικής, δείγμα το οποίο εστάλη απευθείας στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Η αρχική ποσότητα των δειγμάτων ήταν περί τα 100 kg. Το ίδιο ισχύει και για το δείγμα του λιγνίτη ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο σε συγκεκριμένο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας. Ακολούθησε η μηχανική προπαρασκευή των δειγμάτων, η οποία περιγράφεται στην αμέσως επόμενη ενότητα.

Λόγω μη επάρκειας της αρχικής ποσότητας των δειγμάτων Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών για την πραγματοποίηση εργαστηριακών δοκιμών με σφαιρίδια από πρώτη ύλη της ίδιας προέλευσης, χρησιμοποιήθηκαν νέα δείγματα (περί τα 50 kg), με τις κωδικές ονομασίες MEE1-MEE2 και MEK1-MEK2. Εξαιτίας του γεγονότος ότι για την παραγωγή των σφαιριδίων (pellets) η πρώτη ύλη απαιτείται να είναι λειοτριβημένη τουλάχιστον στα -100 Mesh, εστάλησαν δείγματα από τα μεταλλεία της ΛΑΡΚΟ, τα οποία είχαν υποστεί μία αρχική μηχανική προπαρασκευή (θραύση στα -2 mm περίπου) στο χώρο των μεταλλείων. Τα δείγματα των συνδεδετικών μέσων μπεντονίτη και τοιμέντου για την παραγωγή των σφαιριδίων παρελήφθησαν σε κοκκομετρία -100 Mesh από τις εταιρείες S&B Industrial Minerals S.A. και ΛΑΡΚΟ αντίστοιχα.

5.2 ΠΡΟΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Το μεγαλύτερο τμήμα της πειραματικής διαδικασίας στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, περιλάμβανε δοκιμές αναγωγικής φρύξης συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων (-12,5 + 9,5) και (-9,5 + 6,3) mm των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO-N₂). Για τη λήψη των εν λόγω κλασμάτων πραγματοποιήθηκε ταξινόμηση των λατεριτικών δειγμάτων σε κοκκομετρικά κλάσματα με ξηρή κοσκίνιση.

Όσον αφορά τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή σφαιριδίων (pellets) λατεριτών, είχαν υποστεί μία πρώτη θραύση στον χώρο των μεταλλείων σε μέγεθος κόκκου -2 mm περίπου. Ακολούθησε λειοτριβήση όλης της ποσότητας αυτών σε εργαστηριακό δονητικό λειοτριβέα πιεσμένου αέρα LABTECHNICS και διαδοχικές κοσκινίσεις, έως ότου όλη η ποσότητα του υλικού να περάσει το κόσκινο των -100 Mesh. Η εν λόγω κοκκομετρία κρίθηκε ικανοποιητική για τις δοκιμές συσφαιρώσεως, διότι έτσι επιτυγχάνεται καλύτερη ανάμιξη - ομογενοποίηση των υλικών, καθώς και αποτελεσματικότερη σφαιροποίηση (Ρηγόπουλος, 2002). Τέλος, όσον αφορά τη φάση της πειραματικής διαδικασίας η οποία περιλάμβανε δοκιμές αναγωγικής φρύξης λεπτόκοκκων νικελιούχων λατεριτών με στερεό αναγωγικό μέσο (λιγνίτη), χρησιμοποιήθηκαν δείγματα μεταλλεύματος και καυσίμου (περί τα 300 g) λειοτριβημένα στα -100 Mesh.

5.3 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΗ

Μετά από ομογενοποίηση των λατεριτικών δειγμάτων και δειγματοληψία με δειγματολήπτη Jones, ελήφθησαν αντιπροσωπευτικά δείγματα βάρους 3-5 kg προς κοκκομετρική ανάλυση με ξηρή κοσκίνιση. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στους Πίνακες 5.1-5.5 Στα Σχήματα 5.1-5.3, παρουσιάζονται τα διαγράμματα Rosin - Rammler για τους Ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες.

Πίνακας 5.1: Κοκκομετρική ανάλυση ΜΕΕ

Μέγεθος (mm)	Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Διερχομένου (%)
+ 16,0	9,48	9,48	90,52
- 16,9 + 12, 5	6,24	15,72	84,28
- 12, 5 + 9,5	7,54	23,26	76,74
- 9,5 + 6,3	10,34	33,60	66,40
- 6,3 + 3,327	17,10	50,69	49,31
- 3,327 +1,7	18,38	69,07	30,93
-1,7 + 1,0	12,14	81,21	18,79
- 1,0	18,79		
Τροφοδοσία	100,00		

Πίνακας 5.2: Κοκκομετρική ανάλυση ΜΕΙ

Μέγεθος (mm)	Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Διερχομένου (%)
+ 16,0	8,46	8,46	91,54
- 16,9 + 12, 5	5,13	13,58	86,42
- 12, 5 + 9,5	4,68	18,27	81,73
- 9,5 + 6,3	8,86	27,13	72,87
- 6,3 + 3,327	14,93	42,06	57,94
- 3,327 +1,7	17,72	59,78	40,22
-1,7 + 1,0	12,83	72,61	27,39
- 1,0	27,39		
Τροφοδοσία	100,00		

Πίνακας 5.3: Κοκκομετρική ανάλυση ΜΕΚ

Μέγεθος (mm)	Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Διερχομένου (%)
+ 16,0	9,75	9,75	90,25
- 16,9 + 12, 5	3,88	13,63	86,37
- 12, 5 + 9,5	8,92	22,56	77,44
- 9,5 + 6,3	13,27	35,83	64,17
- 6,3 + 3,327	18,51	54,34	45,66
- 3,327 +1,7	14,34	68,68	31,32
-1,7 + 1,0	8,67	77,35	22,65
- 1,0	22,65		
Τροφοδοσία	100,00		

Πίνακας 5.4: Κοκκομετρική ανάλυση Λατεριτη Ινδονησίας

Μέγεθος (mm)	Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Διερχομένου (%)
+ 16,0	12,35	12,35	87,65
- 16 + 12, 5	4,51	16,86	83,14
- 12, 5 + 9,5	6,18	23,04	76,96
- 9,5 + 6,3	10,06	33,10	66,90
- 6,3 + 3,327	15,77	48,87	51,13
- 3,327 +1,7	18,01	66,89	33,11
-1,7 + 0,315*	28,39	95,27	4,73
- 0,315	4,73		
Τροφοδοσία	100,00		

* Κατά την κοκκομετρική ανάλυση του λατεριτη Ινδονησίας επελέγη η χρησιμοποίηση κοσκίνου κάτω του 1 mm, δεδομένου ότι το δείγμα του μεταλλεύματος είχε εμφανώς αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό λεπτομερών τεμαχίων σε σχέση με τα δείγματα των ελληνικών νικελιούχων λατεριτών

Από την κοκκομετρική ανάλυση των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών προκύπτει ότι το ποσοστό του λεπτομερούς υλικού (-1 mm) είναι αρκετά υψηλό και κυμαίνεται μεταξύ 18% και 27%. Συγκρίνοντας τα τρία διαφορετικής προελεύσεως

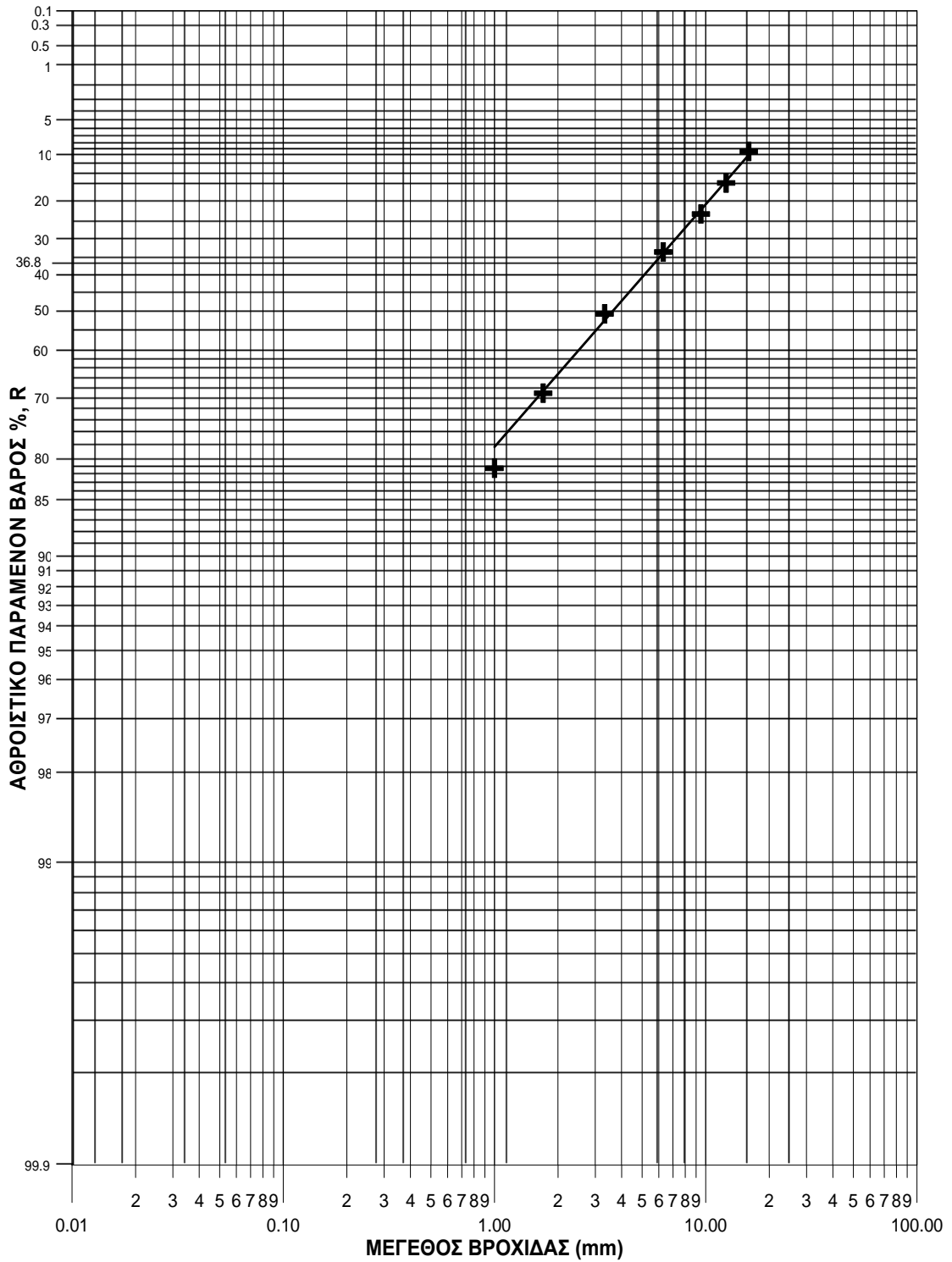
Ελληνικά μεταλλεύματα, προκύπτει ότι το μετάλλευμα από την περιοχή του Αγ. Ιωάννη (ΜΕΙ) παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό λεπτομερούς υλικού, ενώ το αντίστοιχο από την Εύβοια (ΜΕΕ) το μικρότερο.

Πίνακας 5.5: Κοκκομετρική ανάλυση Λιγνίτη

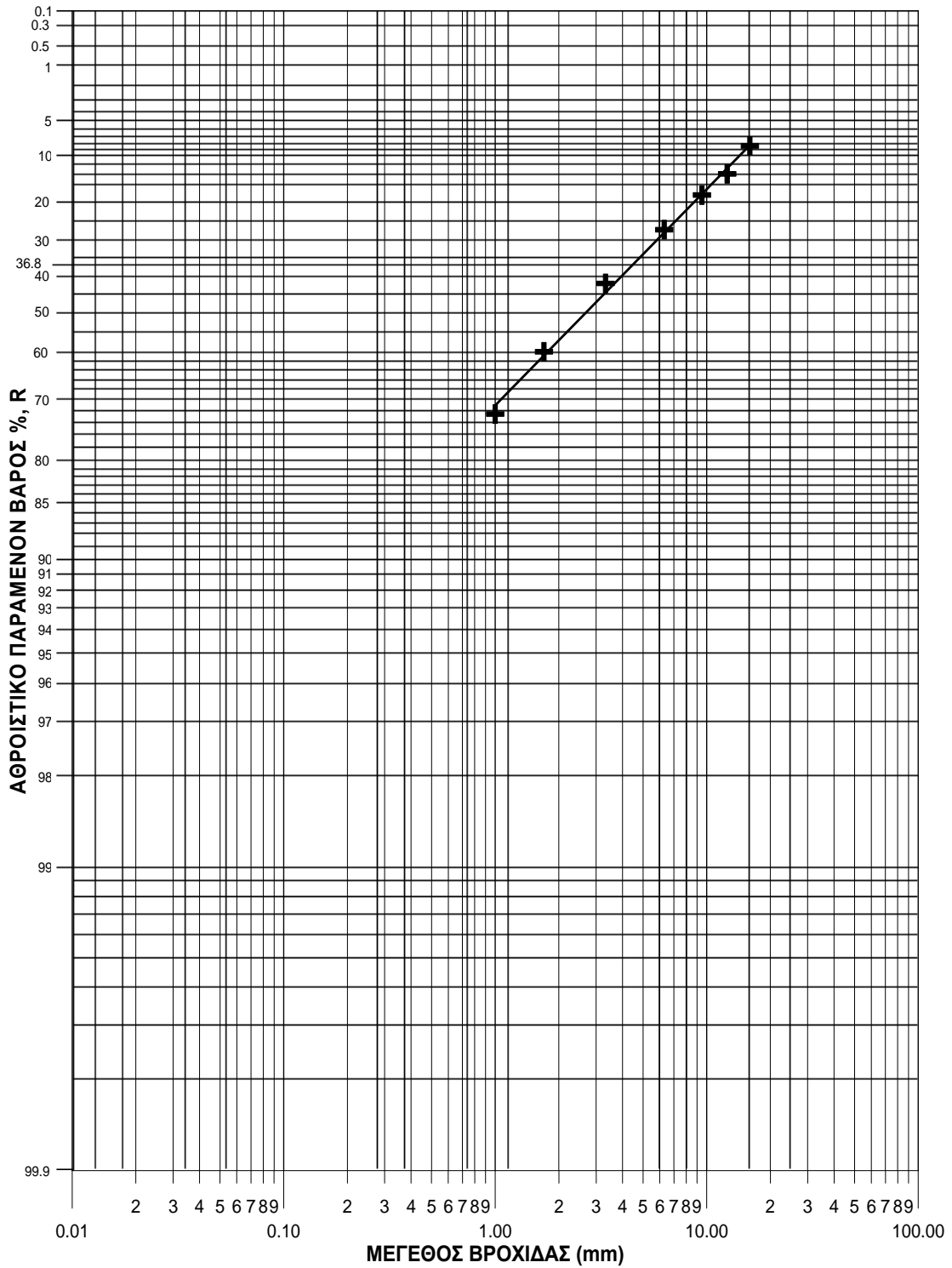
Μέγεθος (mm)	Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Παραμένοντος (%)	Αθροιστικό Βάρος Διερχομένου (%)
+ 6,3	25,25	25,25	74,75
- 6,3 + 3, 327	21,59	46,84	53,16
- 3, 327 + 1,7	20,26	67,10	32,90
- 1,7 + 1,0	12,13	79,23	20,77
- 1,0 + 0,6	7,56	86,80	13,20
- 0,6 + 0,315	6,44	93,24	6,76
- 0,315	6,76		
Τροφοδοσία	100,00		

* Ίδια παρατήρηση με την κοκκομετρική ανάλυση του λατερίτη Ινδονησίας

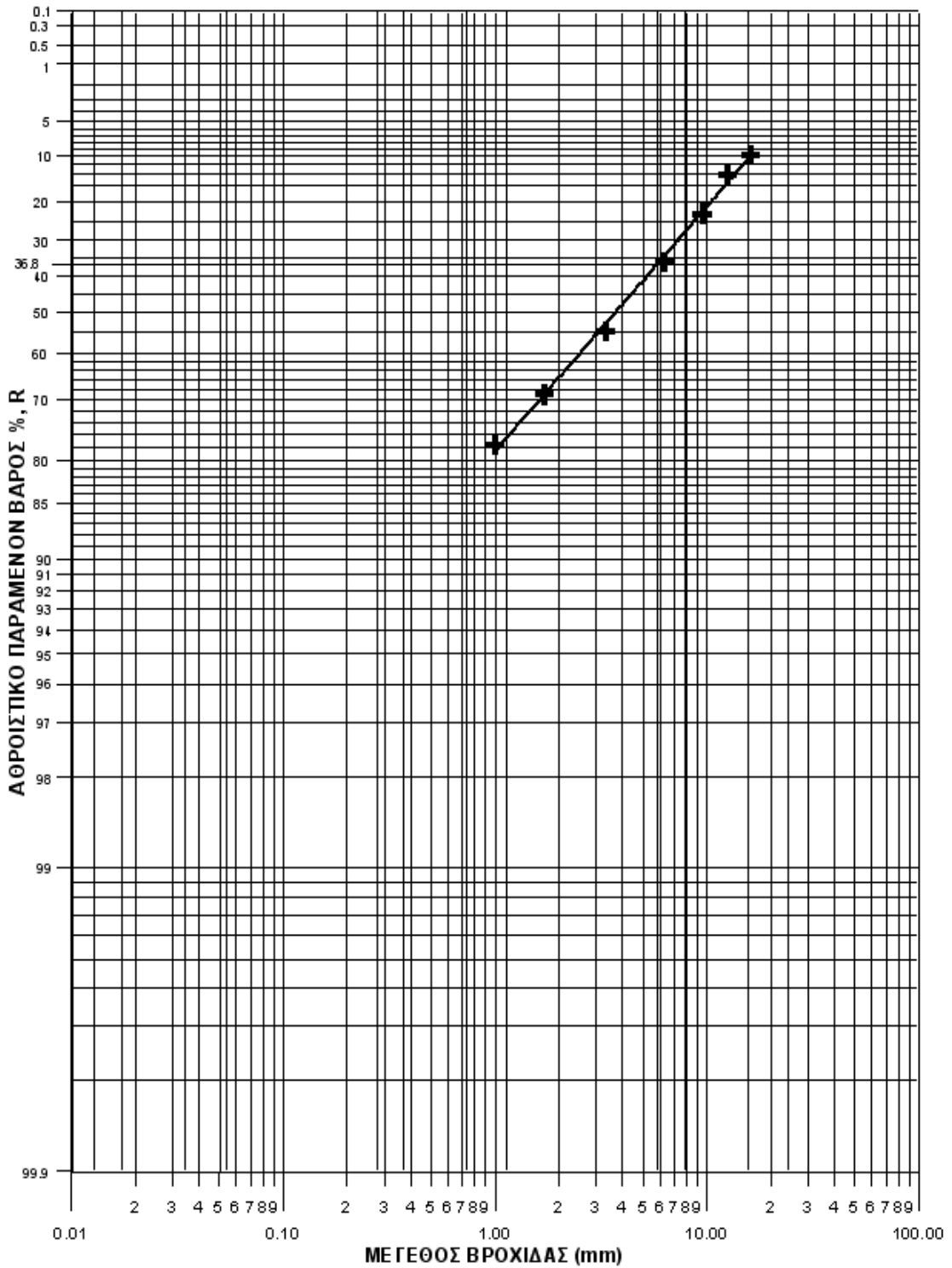
Το μετάλλευμα της Ινδονησίας παρουσιάζει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά εν συγκρίσει με τους ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες, καθόσον παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό χονδρομερών τεμαχίων (+16 mm), αλλά ταυτόχρονα και πολύ μεγαλύτερο ποσοστό λεπτομερών τεμαχίων, δεδομένου ότι το διερχόμενο του κοσκίνου 1,7 mm αποτελεί το 33%. Η σύγκριση του ποσοστού των ψιλομερών μεταξύ των Ελληνικών λατεριτικών δειγμάτων και αυτού της Ινδονησιακής προέλευσης, αποτυπώνεται υπό την μορφή διαγράμματος στο Σχήμα 5.4.



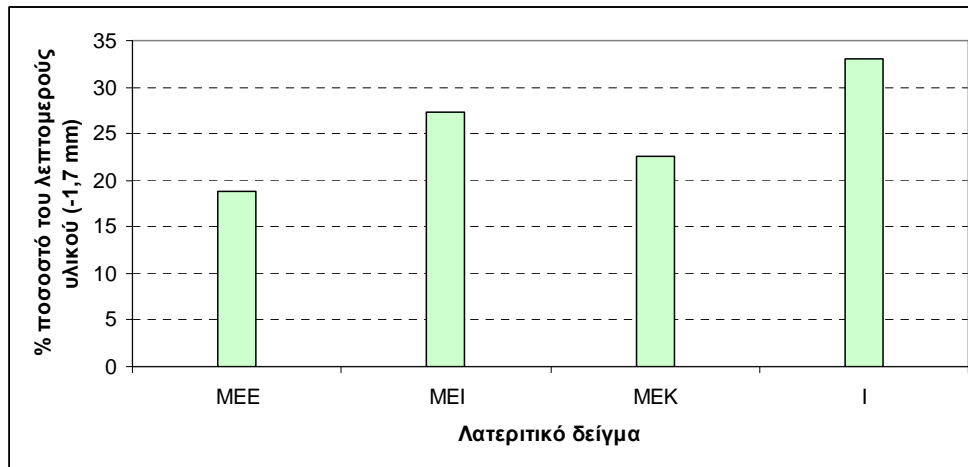
Σχήμα 5.1: Διάγραμμα ROSIN - RAMMLER MEE



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα ROSIN - RAMMLER MEI



Σχήμα 5.3: Διάγραμμα ROSIN - RAMMLER MEK



Σχήμα 5.4: Συγκριτικό διάγραμμα περιεκτικότητας σε λεπτομερές υλικό των λατεριτικών μεταλλευμάτων

5.4 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ

Για τη διεξαγωγή των χημικών αναλύσεων των νικελιούχων λατεριτών αλλά και του στερεού αναγωγικού μέσου, αντιπροσωπευτικά δείγματα (3-5 kg) τα οποία ελήφθησαν με τη χρήση εργαστηριακού δειγματολήπτη τύπου Jones, υποβλήθηκαν σε θραύση σε εργαστηριακό θραυστήρα σιαγώνων και λειοτριβήση σε εργαστηριακό δονητικό λειοτριβέα πεπιεσμένου αέρα, ώστε να προκύψουν δείγματα των 50 g περίπου, κοκκομετρίας -150 Mesh προς χημική ανάλυση.

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των λατεριτικών δειγμάτων σε όλα τα στοιχεία πλην του σιδήρου, πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption spectroscopy- AAS) Perkin Elmer 2100® (Η.Π.Α).

Ο προσδιορισμός του ολικού σιδήρου (Fe^{tot}) των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε ογκομετρικά, κάνοντας τιτλοδότηση με διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), όπως

περιγράφεται στην ενότητα του Παραρτήματος με τίτλο 'Προσδιορισμός του ολικού σιδήρου (Fe^{tot}) στις πρώτες ύλες με τιτλοδότηση με $K_2Cr_2O_7$ ' (Vogel, 1970).

Στους Πίνακες 5.6 -5.8 παρουσιάζονται οι χημικές αναλύσεις των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων και αυτές του λατερίτη Ινδονησίας. Για τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές αναγωγής υπό την μορφή 'ως έχει' μεταλλευμάτων (lumpy ore), παρατίθεται τόσο η γενική χημική ανάλυση, όσο και οι χημικές αναλύσεις σε σίδηρο και νικέλιο των δύο κλασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν κατά κύριο λόγο στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας, δηλαδή (-12,5+9,5 mm) και (-9,5+6,3 mm). Όσον αφορά τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των pellets νικελιούχων λατεριτών, παρατίθεται μόνο η γενική τους χημική ανάλυση. Στον Πίνακα 5.9 τέλος, παρουσιάζεται η γενική χημική ανάλυση του λατεριτικού μεταλλεύματος Τουρκίας (MET) και Βαλκανικής προελεύσεως (Balkan).

Πίνακας 5.6: Χημικές αναλύσεις νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας (I)

Συστατικό	I (%)	I (%)	I (%)
		(-12,5+9,5 mm)	(-9,5+6,3 mm)
Fe_2O_3	31,84	31,94	29,09
NiO	2,56	2,61	2,67
SiO_2	36,24		
CaO	ίχνη		
MgO	11,69		
Al_2O_3	3,74		
Cr_2O_3	1,38		
Mn_3O_4	0,39		
A.Π.	11,37		
Fe^{tot}	22,27	22,34	20,34

Από τις χημικές αναλύσεις των λατεριτικών δειγμάτων, είναι προφανές ότι με βάση την κατάταξή τους στους τύπους A, B και C, οι Ελληνικοί νικελιούχοι λατερίτες

Ευβοίας και Λοκρίδας (ΜΕΙ, ΜΕΕ), όπως και ο λατερίτης Τουρκικής προέλευσης (ΜΕΤ) κατατάσσονται στον τύπο Β. Ο λατερίτης προελεύσεως Καστοριάς προσεγγίζει κατά πολύ τα χαρακτηριστικά των λατεριτών τύπου C. Το ίδιο προκύπτει ότι ισχύει και για τους λατερίτες προελεύσεως Ινδονησίας (Ι) αλλά και Βαλκανικής (ΒΑΛΚΑΝ).

Αξιοσημείωτο τέλος είναι το γεγονός ότι ο λατερίτης Ινδονησίας έχει σχεδόν τη διπλάσια περιεκτικότητα σε νικέλιο από τους Ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες, της τάξεως του 2 % επί ξηρού. Θα πρέπει να τονιστεί παράλληλα το γεγονός ότι το εν λόγω μετάλλευμα είχε πολύ μεγάλη φυσική υγρασία (44,5%) συγκριτικά με τους Ελληνικής και Τουρκικής προέλευσης νικελιούχους λατερίτες, οι οποίοι είχαν υγρασία της τάξεως του 2 - 5%. Υψηλότερη τιμή φυσικής υγρασίας είχε μόνο ο λατερίτης Βαλκανικής προέλευσης (18%).

Πίνακας 5.7.1: Γενικές χημικές αναλύσεις Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές αναγωγικής φρύξης σε μετάλλευμα ως έχει με αέριο αναγωγικό μέσο

Συστατικό	ΜΕΕ (%)	ΜΕΙ (%)	ΜΕΚ (%)
Fe ₂ O ₃	37,13	47,68	25,98
NiO	1,23	1,02	1,51
SiO ₂	32,8	23	36,7
CaO	2,9	2,36	6,02
MgO	3,52	2,98	11,94
Al ₂ O ₃	5,21	10,35	1,06
Cr ₂ O ₃	2,63	2,15	1,06
Mn ₃ O ₄	0,34	0,36	0,46
Α.Π.	5,69	7,75	15,87
Fe ^{tot}	25,97	33,35	18,17

Πίνακας 5.7.2: Χημικές αναλύσεις κλασμάτων των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές αναγωγικής φρύξης σε μετάλλευμα ως έχει με αέριο αναγωγικό μέσο

Συστατικό	MEE (%) (-12,5+9,5) mm	MEE (%) (-9,5+6,3) mm	MEI (%) (-12,5+9,5) mm	MEI (%) (-9,5+6,3) mm	MEK (%) (-12,5+9,5) mm	MEK (%) (-9,5+6,3) mm
Fe ₂ O ₃	37,60	39,03	40,72	40,72	25,16	23,53
NiO	1,12	1,09	0,99	0,95	1,27	1,37
SiO ₂	35,8	34,44	31,5	20,87	38,69	34,23
CaO	3,17	1,18	3,72	0,39	4,10	3,78
MgO	3,25	2,19	2,12	1,63	11,41	10,03
Al ₂ O ₃	4,99	3,91	8,01	7,37	1,06	0,96
Cr ₂ O ₃	2,39	2,69	1,96	2,06	1,23	1,13
Mn ₃ O ₄	0,35	0,26	0,29	0,36	0,52	0,40
Α.Π.	5,79	5,94	8,01	7,77	13,17	13,59
Fe ^{tot}	26,3	27,3	28,48	28,48	17,6	16,46

Πίνακας 5.8: Χημικές αναλύσεις των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές αναγωγικής φρύξης σε μετάλλευμα υπό μορφή pellets με αέριο αναγωγικό μέσο

Συστατικό	MEE1 (%)	MEE2 (%)	MEK1 (%)	MEK2 (%)
Fe ₂ O ₃	44,32	46,18	17,16	18,43
NiO	1,17	1,28	1,38	1,38
SiO ₂	36,14	33,36	32,73	35,01
CaO	1,43	0,10	1,94	1,49
MgO	1,53	1,22	17,0	16,82
Al ₂ O ₃	7,06	5,76	0,62	0,67
Cr ₂ O ₃	3,04	3,24	0,86	0,79
Mn ₃ O ₄	0,52	0,30	0,43	0,44
Α.Π.	9,5	6,50	16,33	17,59
Fe ^{tot}	31	32,30	12,0	12,89

Πίνακας 5.9: Χημικές αναλύσεις νικελιούχων λατεριτών Τουρκικής και Βαλκανικής προελεύσεως

Συστατικό	MET (%)	BALKAN (%)
Fe ₂ O ₃	53,76	36,24
NiO	1,41	1,53
SiO ₂	19,32	28,81
CaO	1,00	0,47
MgO	1,19	12,44
Al ₂ O ₃	4,33	3,22
Cr ₂ O ₃	3,63	0,21
Mn ₃ O ₄	0,42	0,41
A.Π.	10,05	8,42
Fe ^{tot}	37,60	25,35

5.4.1 Χημική ανάλυση του λιγνίτη

Ο προσδιορισμός των πτητικών καθώς και της τέφρας του λιγνίτη πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους οι οποίες περιγράφονται στις ενότητες του Παραρτήματος I, με τίτλο 'Προσδιορισμός πτητικών στα στερεά ορυκτά καύσιμα' και 'Προσδιορισμός τέφρας σε στερεά ορυκτά καύσιμα', αντίστοιχα.

Ο προσδιορισμός της % περιεκτικότητας του μόνιμου άνθρακα (C^{fix}) πραγματοποιείται εκ της αφαιρέσεως της περιεκτικότητας σε τέφρα και σε πτητικά από το 100%. Τέλος, ο προσδιορισμός του S έγινε με τη βοήθεια της συσκευής LECO CS-200. Στον Πίνακα 5.10 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση του λιγνίτη.

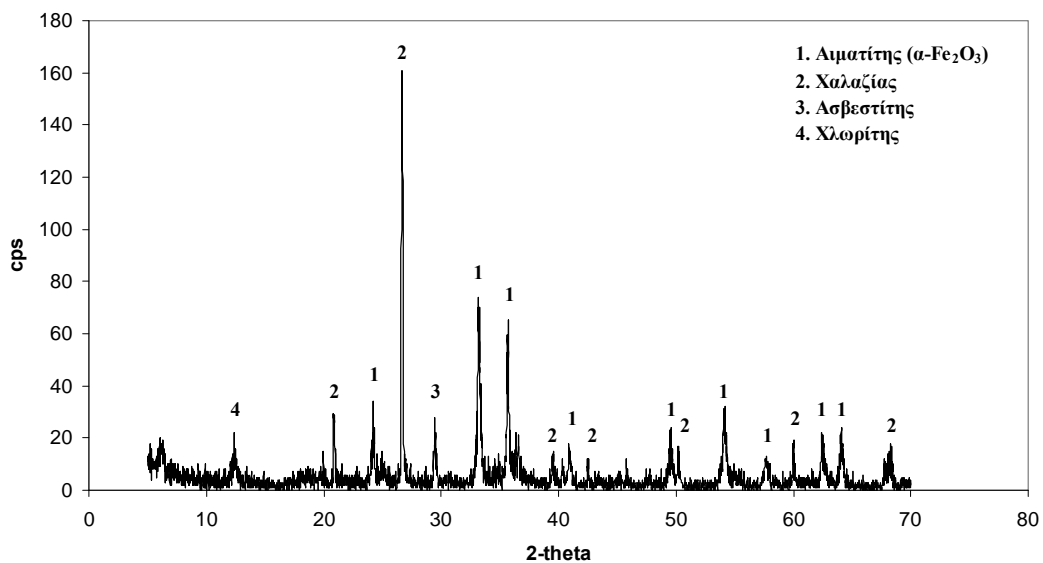
Πίνακας 5.10: Χημική ανάλυση Λιγνίτη Πτολεμαϊδας

	Τέφρα	Πτητικά	C ^{fix}	S
% κ.β.	20,1	49,75	30,15	0,89

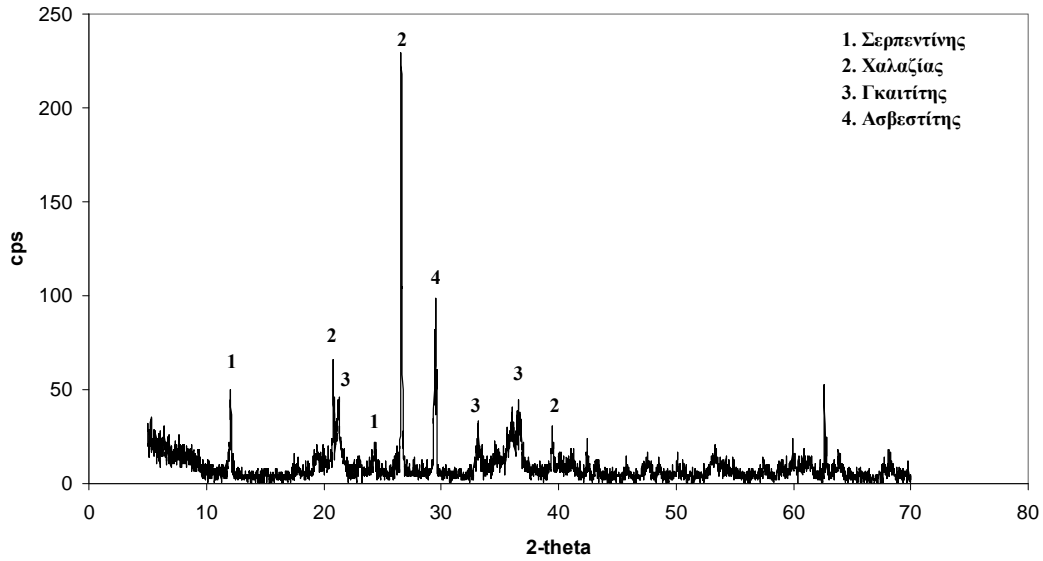
5.5 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των νικελιούχων λατεριτών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ τύπου D-5000 Siemens® (Γερμανία), με τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας: φίλτρο Ni, ακτινοβολία CuK α , ένταση 30 mA, τάση 40 KV και ταχύτητα γωνιομέτρου 1 $^{\circ}$ 2 θ /min. Η ταυτοποίηση των διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις χαρακτηριστικές τους ανακλάσεις.

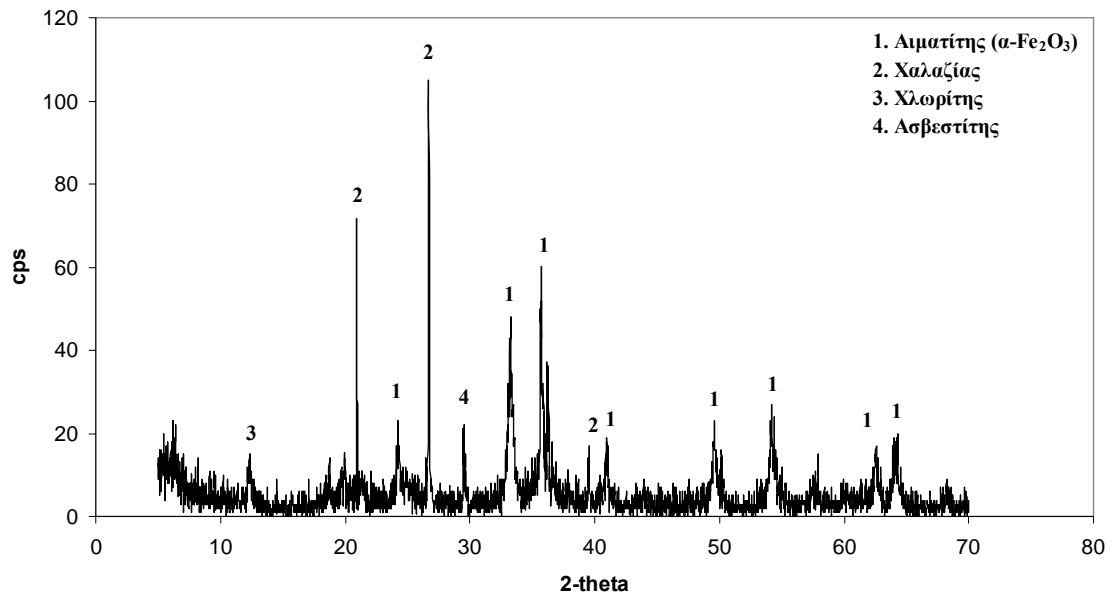
Στα Σχήματα 5.5-5.8 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των τριών δειγμάτων ελληνικών νικελιούχων λατεριτών (MEE, MEI και MEK) καθώς και του λατεριτή Ινδονησίας.



Σχήμα 5.5: Ακτινοδιάγραμμα MEE



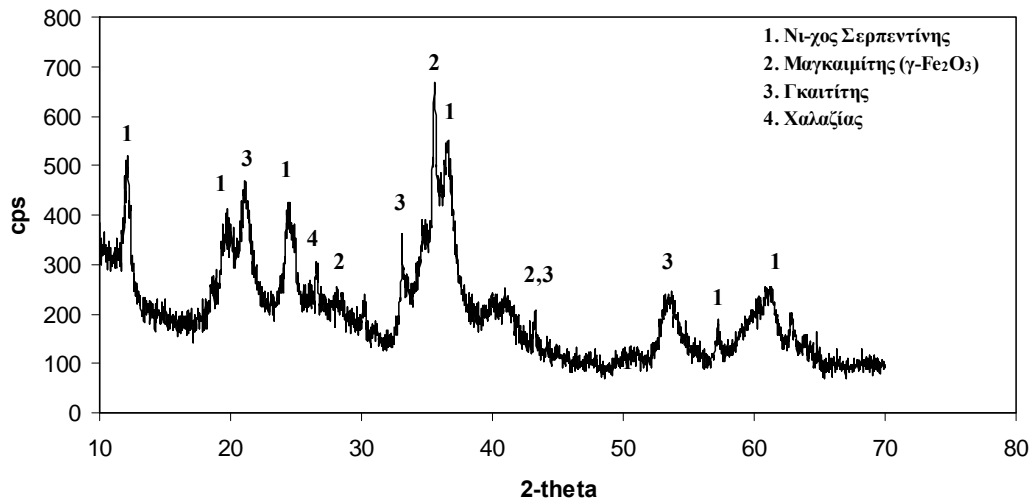
Σχήμα 5.6: Ακτινοδιάγραμμα MEK



Σχήμα 5.7: Ακτινοδιάγραμμα MEI

Όπως προκύπτει από τα ακτινοδιαγράμματα (Σχήμα 5.6 και Σχήμα 5.7), βασική ορυκτολογική φάση των νικελιούχων λατεριτών MEE και MEI είναι ο αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ($d_{104}=2.69 \text{ \AA}$, $d_{116}= 1.69 \text{ \AA}$, $d_{110}= 2.51 \text{ \AA}$). Ο χαλαζίας ($d_{101}= 3.34 \text{ \AA}$, $d_{100}=4.26 \text{ \AA}$) και ο ασβεστίτης ($d_{104}= 3.03 \text{ \AA}$) ανιχνεύονται επίσης σε σημαντικές ποσότητες. Η βασική ορυκτολογική φάση του νικελίου είναι ο χλωρίτης [(Mg, Ni, Fe, Al)₆ (Al, Si)₄ O₁₀ (OH)₈], κάτι το οποίο έρχεται σε συμφωνία με παρελθούσες ορυκτολογικές

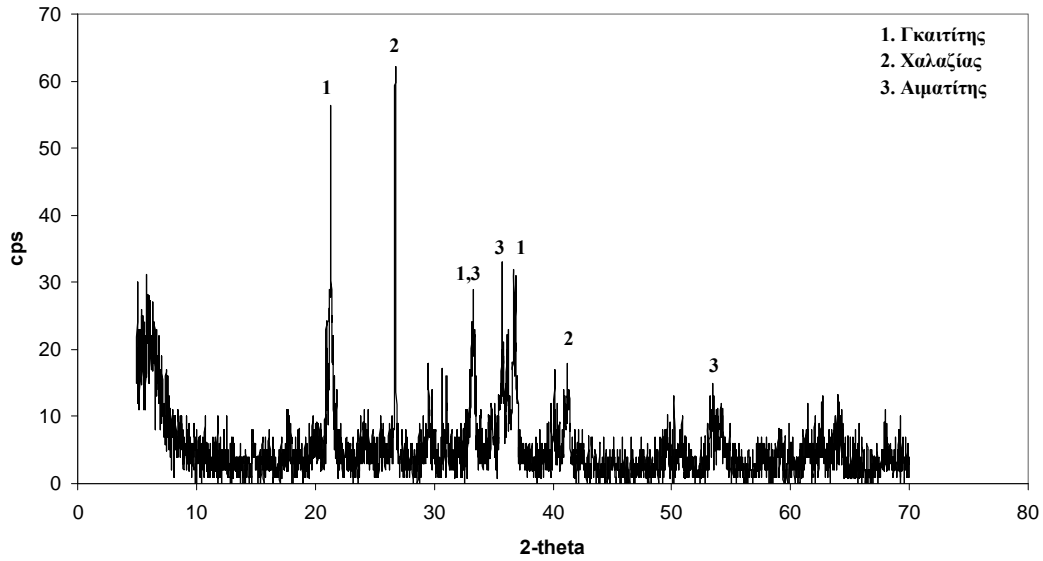
και ορυκτοχημικές μελέτες οι οποίες αφορούσαν Ελληνικά νικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα του ίδιου τύπου (Αλμπαντάκης, 1984, Μπόσκος και άλλοι, 1984). Στο μετάλλευμα Καστοριάς (ΜΕΚ), ο σίδηρος βρίσκεται κατά κύριο λόγο ως γκαϊτίτης ($\alpha\text{-FeOOH}$, $d_{110}=4.18 \text{ \AA}$, $d_{130}= 2.69 \text{ \AA}$, $d_{111}= 2.45 \text{ \AA}$) (Σχήμα 5.6). Η βασική ορυκτολογική φάση του νικελίου εδώ είναι ο νικελιούχος σερπεντίνης [(Mg, Fe, Ni) $_6\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_6$, $d_{101}= 7.3 \text{ \AA}$].



Σχήμα 5.8: Ακτινοδιάγραμμα λατερίτη Ινδονησίας (I)

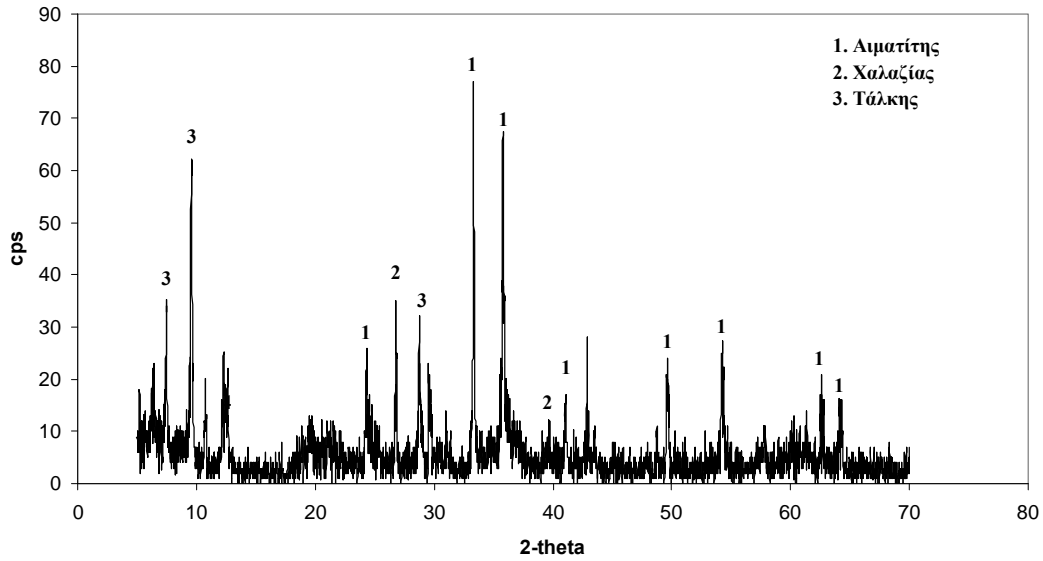
Στην περίπτωση του λατερίτη Ινδονησίας (Σχήμα 5.8), όπως και στην περίπτωση του ΜΕΚ, οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του σιδήρου και του νικελίου είναι ο γκαϊτίτης και ο νικελιούχος σερπεντίνης αντίστοιχα. Ο μαγκαμιμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και ο χαλαζίας ανιχνεύονται σε μικρότερες ποσότητες.

Στα Σχήματα 5.9 και 5.10 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των λατεριτών Τουρκικής (ΜΕΤ) και Βαλκανικής προελεύσεως (ΒΑΛΚΑΝ), αντίστοιχα.



Σχήμα 5.9: Ακτινοδιάγραμμα λατεριτή Τουρκίας (MET)

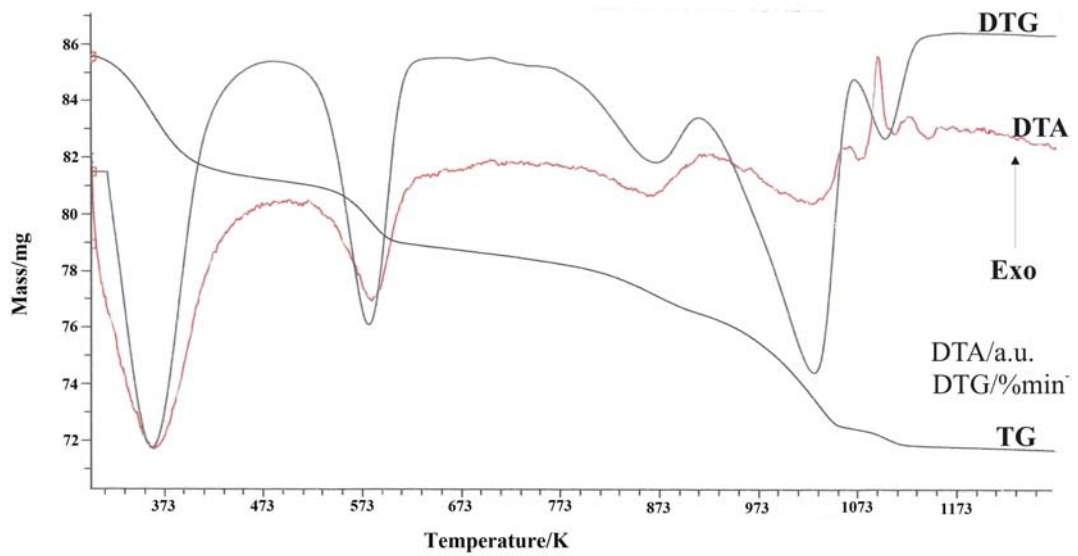
Στο λατεριτικό μετάλλευμα Τουρκίας συνυπάρχουν οι φάσεις του γκαϊτίτη και του αιματίτη, ενώ αντίθετα στο μετάλλευμα Βαλκανικής προελεύσεως ο σίδηρος βρίσκεται καθαρά υπό την μορφή του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), όπως συμβαίνει και στα δείγματα MEE και MEI. Ο χαλαζίας αποτελεί κοινό ορυκτολογικό συστατικό και των δύο δειγμάτων. Στο MET δεν ανιχνεύεται σαφώς κάποια σύνθετη ορυκτολογική φάση στο πλέγμα της οποίας να ενδομείται το νικέλιο ως υποκαταστάτης του μαγνησίου, όπως ο χλωρίτης ή ο σερπεντίνης. Αντίθετα, στο λατεριτή Βαλκανικής προελεύσεως ανιχνεύεται ο τάλκης $[(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2, d_{002}=9.3 \text{ \AA}]$, χαρακτηριστικό φυλλοπυριτικό ορυκτό στο πλέγμα του οποίου, κατ'αντιστοιχία με το χλωρίτη και το νικελιούχο σερπεντίνη που ανιχνεύονται στα άλλα είδη νικελιούχων ορυκτών, πιθανότατα ενδομείται το νικέλιο υποκαθιστώντας το μαγνήσιο.



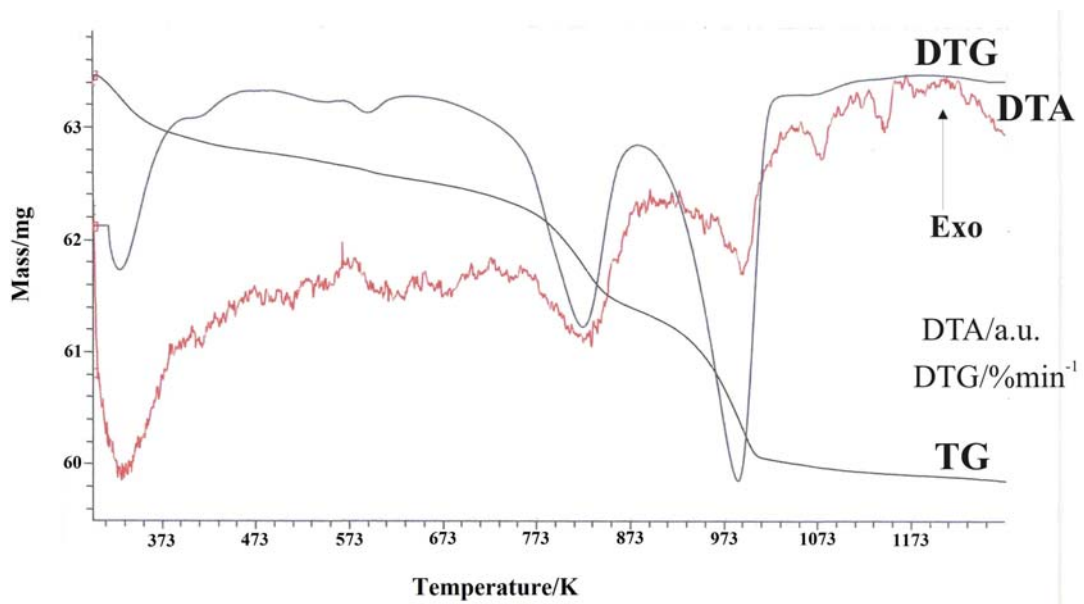
Σχήμα 5.10: Ακτινοδιάγραμμα λατεριτικού μίγματος Βαλκανικής προελεύσεως (BALKAN)

5.6 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ

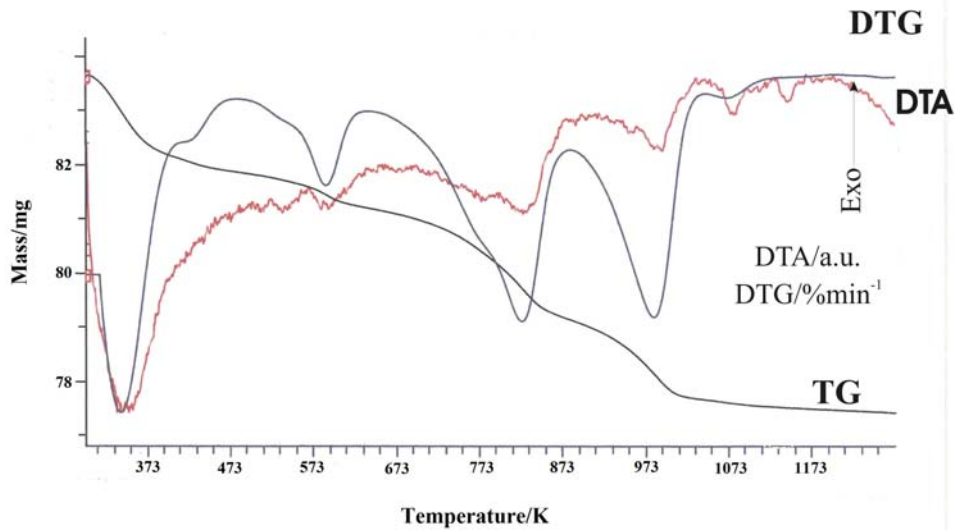
Στα Σχήματα 5.11-5.14 παρουσιάζονται τα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG/DTG) των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων καθώς και του λατερίτη Ινδονησίας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της συσκευής Mettler Toledo 851 και ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων ήταν σταθερός (10 °C /min) στην θερμοκρασιακή περιοχή 20 °C - 1000 °C.



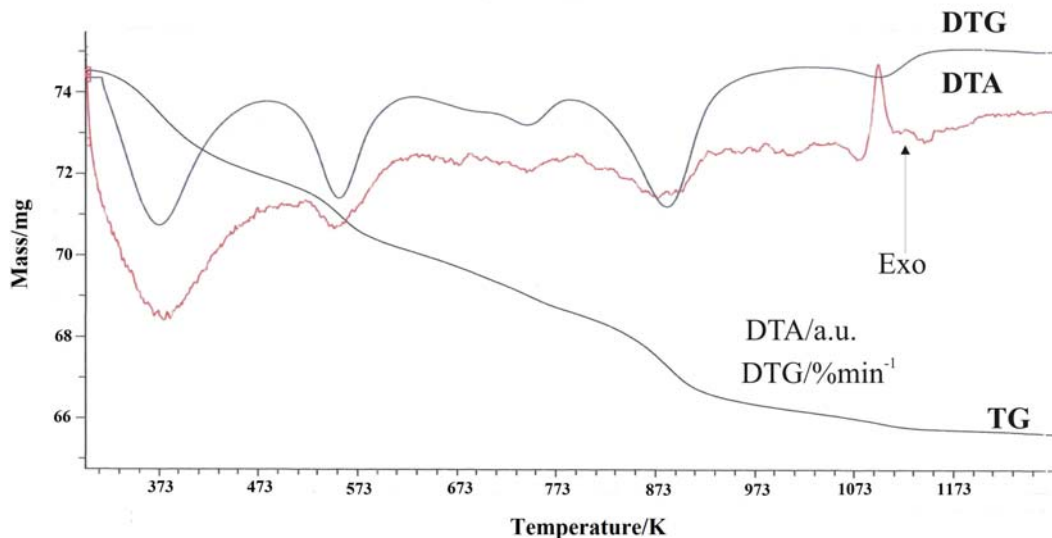
Σχήμα 5.11: Θερμική ανάλυση MEK



Σχήμα 5.12: Θερμική ανάλυση MEE



Σχήμα 5.13: Θερμική ανάλυση MEI



Σχήμα 5.14: Θερμική ανάλυση λατεριτίτη Ινδονησίας

Η καμπύλη DTG του μεταλλεύματος MEK (Σχήμα 5.11) παρουσιάζει τέσσερις έντονες κορυφές (peak) στους 100, 300, 600 and 800 °C, με απώλειες βάρους 0,6, 2,67, 1,96 και 2,16% αντίστοιχα. Το πρώτο ενδόθερμο peak στους 100 °C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση φυσικής υγρασίας η οποία απορροφήθηκε από το δείγμα (παρά το γεγονός ότι είχε προηγηθεί ξήρανση στους 105 °C για 24 ώρες). Το δεύτερο ενδόθερμο peak στους 310 °C περίπου αντιστοιχεί στην αφυδροξυλίωση του όχι καλά κρυσταλλωμένου γκαϊτίτη, ο οποίος μετατρέπεται σε αιματίτη βάσει της αντίδρασης 5.1 (O'Connor et al., 2006, Swamy et al., 2003, Mackenzie, 1973).



Το τρίτο ενδόθερμο peak στους 600 °C περίπου, όπως επίσης και το εξώθερμο στους 830 °C περίπου, υποδηλώνουν την παρουσία της ορυκτολογικής φάσης του σερπεντίνη. Το εξώθερμο peak επιπρόσθετα, αποδίδεται και σε φαινόμενα ανακρυστάλλωσης. Το τελευταίο ενδόθερμο peak στους 780 °C αντιστοιχεί στη θερμική διάσπαση του ασβεστίτη.

Το ενδόθερμο peak στους 550 °C το οποίο παρατηρείται στα Σχήματα 5.12 και 5.13 τα οποία αφορούν τη θερμική ανάλυση των δειγμάτων MEE και MEI, αποδίδεται στην παρουσία της ορυκτολογικής φάσης του χλωρίτη. Επιπρόσθετα, το μικρότερο μέγεθος κόκκου του ασβεστίτη στα δείγματα MEE και MEI, έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της θερμοκρασίας διάσπασης του ασβεστίτη σε χαμηλότερα επίπεδα.

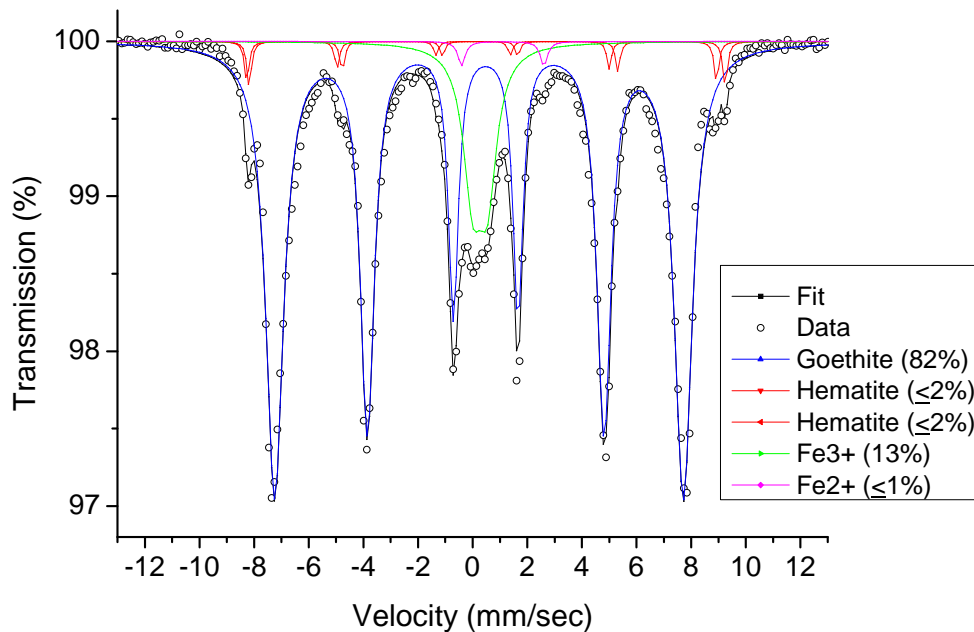
Κατ' αντιστοιχία με τη θερμική ανάλυση του δείγματος MEK, όπως προκύπτει από τη θερμική ανάλυση του λατερίτη Ινδονησίας (Σχήμα 5.14), εντοπίζονται τέσσερις έντονες κορυφές (peak) στους 100, 300, 600 and 800 °C, με απώλειες βάρους 3,5, 2,3, 2,2 και 0, 6% αντίστοιχα. Τα peak στους 600 °C και 800 °C περίπου, υποδηλώνουν και σε αυτή την περίπτωση την παρουσία της ορυκτολογικής φάσης του σερπεντίνη, ενώ το εξώθερμο peak αποδίδεται σε φαινόμενα ανακρυστάλλωσης. Το ενδόθερμο peak στους 300 °C περίπου αντιστοιχεί στην αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη, βάσει της αντίδρασης 5.1.

5.7 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ MÖSSBAUER

Η φασματοσκοπία Mössbauer χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των δειγμάτων, για μία επιπρόσθετη ποιοτική και ποσοτική αξιολόγηση των ορυκτολογικών φάσεων του σιδήρου στο μέταλλευμα MEK, δεδομένου ότι τα MEE και MEI, είναι καθαρά αιματιτικού τύπου. Η συγκεκριμένη ανάλυση βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και του χημικού μορίου. Ως εκ τούτου, οι πυρηνικές μεταβολές με την πρόσπτωση της ακτινοβολίας στο σιδηρούχο δείγμα μπορούν να προκαλέσουν ορισμένο μαγνητικό αποτέλεσμα, το οποίο με τη σειρά του θα επιδράσει στα μαγνητικά πεδία της ακτινοβολίας. Η

περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος την οποία χρησιμοποιεί η εν λόγω φασματοσκοπική μέθοδος, είναι αυτή των ακτίνων γ (γ -ray), $3 \cdot 10^8$ - $3 \cdot 10^{20}$ Hz, 100 ppm-1pm, όπου σημειώνονται ανακατατάξεις των πυρηνικών σωματιδίων. Η συσκευή η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή της ανάλυσης ήταν συμβατικό φασματόμετρο Mössbauer σταθερής επιτάχυνσης με πηγή $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης επιβεβαιώνονται από την ανάλυση Mössbauer, καθώς όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.15, το 80% περίπου του περιεχόμενου σιδήρου στο μέταλλευμα βρίσκεται υπό την μορφή γκαϊτίτη και μόλις ένα 4-5 % υπό τη μορφή αιματίτη. Πλην αυτών, εντοπίζονται και τα ποσοστά 1% και 13% Fe^{+2} και Fe^{+3} αντίστοιχα, τα οποία όμως δεν μπορούν με την υπάρχουσα μέθοδο να ταυτοποιηθούν με κάποια συγκεκριμένη ορυκτολογική φάση του σιδήρου.



Σχήμα 5.15: Mössbauer φάσμα του λατερίτη Καστοριάς (MEK)

5.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΙΔΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ, ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ

Το πραγματικό ειδικό βάρος των νικελιούχων λατεριτών προσδιορίστηκε με την μέθοδο της ληκύθου (ASTM D 854-92). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.11.

Πίνακας 5.11: Πραγματικό ειδικό βάρος νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων

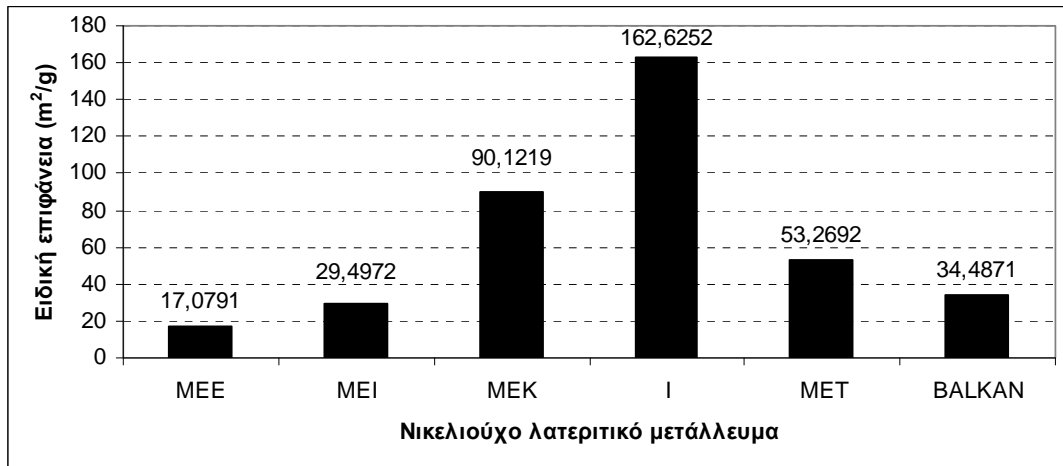
	ΜΕΙ	ΜΕΕ	ΜΕΚ	Ι	ΜΕΤ	ΒΑΛΚΑΝ
ε.β. (g/cm ³)	3,3653	3,2871	2,6958	2,5614	3,0617	3,0162

Είναι εμφανές ότι τα μεταλλεύματα Ινδονησίας και Καστοριάς εμφανίζουν αρκετά μικρότερο ειδικό βάρος σε σχέση με εκείνο των υπόλοιπων, που κυμαίνεται σε επίπεδα υψηλότερα του 3 g/cm³.

Η ειδική επιφάνεια των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο φυσικής ρόφησης αζώτου (Brunauer - Emmett - Teller, BET) και με βάση την ανάλυση 5 σημείων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα NOVA 1200 της εταιρείας QUANTACHROME® (Η.Π.Α). Η κοκκομετρία των δειγμάτων ήταν -150 Mesh. Πριν από κάθε μέτρηση κάθε ίχνος υγρασίας απομακρύνθηκε από τα μετρούμενα δείγματα, εφαρμόζοντας στο θάλαμο μέτρησης συνθήκες κενού με ταυτόχρονη σταδιακή θέρμανση στους 250 °C για 1 ώρα περίπου. Στην ίδια συσκευή προσδιορίστηκε και το πορώδες των λατεριτικών δειγμάτων ΜΕΕ, ΜΕΚ καθώς και του λατερίτη Ινδονησίας. Ο προσδιορισμός του πορώδους γίνεται έμμεσα από την ποσότητα του αζώτου το οποίο ροφάται με μία σχετική πίεση P/P₀ της τάξης του 0,99, όποτε και γίνεται η παραδοχή ότι το σύνολο των πόρων του υλικού έχει πληρωθεί.

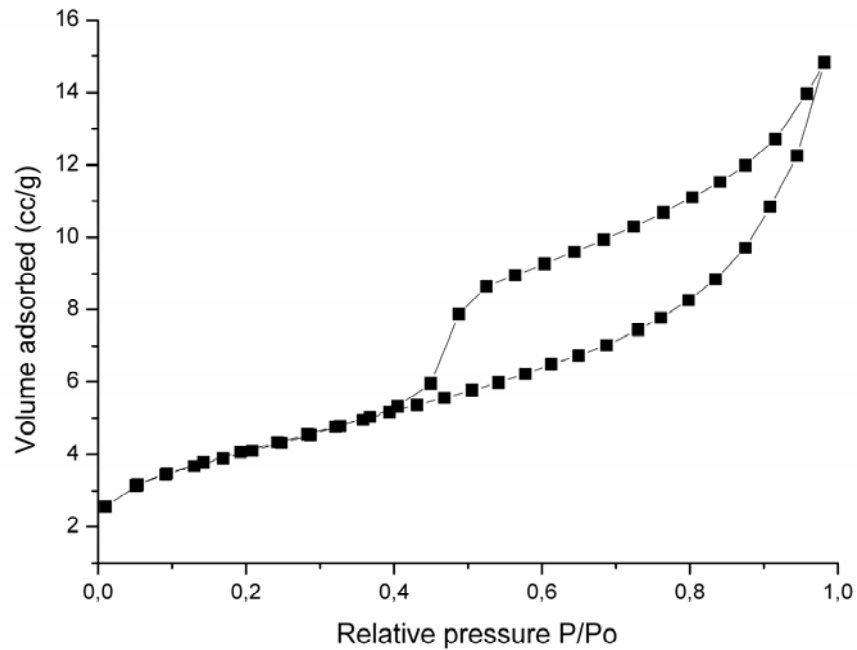
Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων καθώς και η συγκριτική παράθεση αυτών υπό την μορφή διαγράμματος,

παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.16. Είναι εμφανής η ύπαρξη σημαντικών διαφορών μεταξύ τους, με το μέταλλευμα Ινδονησίας να αποτελεί σαφέστατα το υλικό με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.



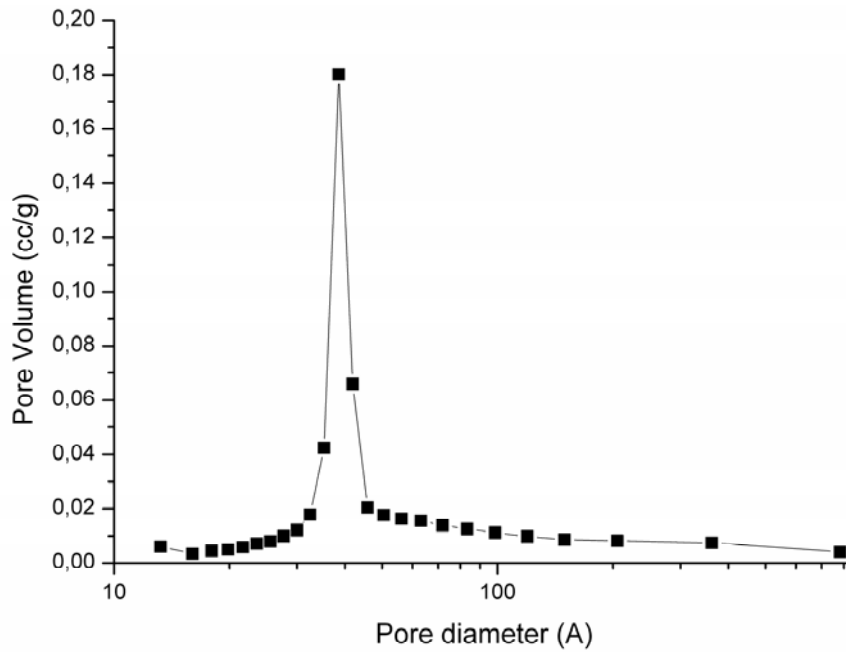
Σχήμα 5.16: Ειδική επιφάνεια και πορώδες νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων

Οι ισόθερμες καμπύλες ρόφησης - εκρόφησης αζώτου στους 77 Κ για το λειμωνιτικού τύπου μέταλλευμα MEE παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.17. Πρόκειται για χαρακτηριστικές ισόθερμες καμπύλες τύπου IV με βρόχο υστέρησης, σύμφωνα με την ταξινόμηση IUPAC, χαρακτηριστικές των μεσο-πορώδων στερεών με ανοιχτό κύκλωμα πόρων (Χανδρινός, 1997, Gregg and Sing, 1967).

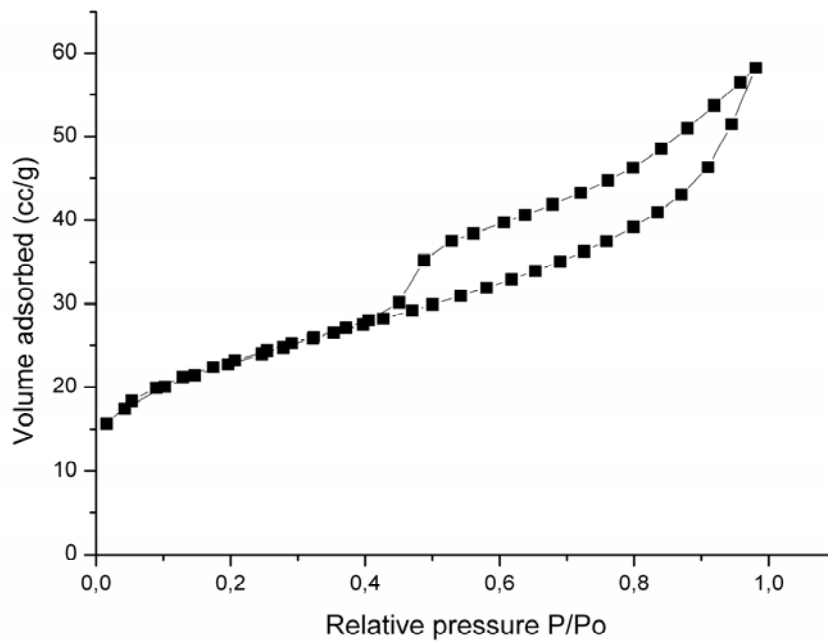


Σχήμα 5.17: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης - εκρόφησης αζώτου για το μέταλλευμα MEE

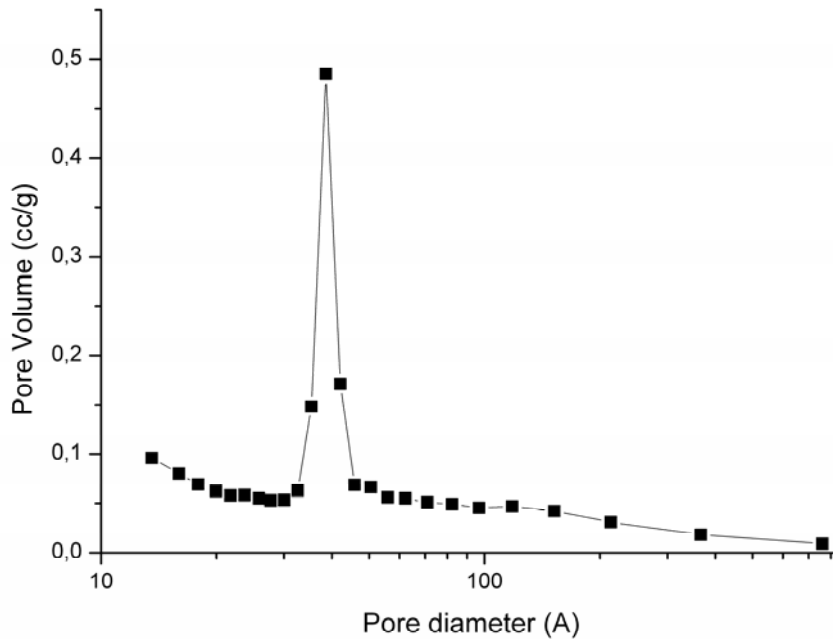
Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζεται το διάγραμμα εκρόφησης $dV/d[\log D]$ για το ίδιο μέταλλευμα, όπου V είναι ο όγκος των πόρων και D η διάμετρος αυτών. Όπως προέκυψε από την μέτρηση, η μέση διάμετρος των πόρων του MEE είναι 62,68 Angstrom ενώ ο συνολικός όγκος των πόρων είναι $0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο μετρήσεων με τα αντίστοιχα για το μέταλλευμα MEK ενδιάμεσου τύπου τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.18 και 5.19, προκύπτει ότι το τελευταίο εμφανίζει αισθητά μεγαλύτερο πορώδες, δεδομένου ότι ενώ η μέση διάμετρος των πόρων είναι 44,95 Angstrom, ο συνολικός τους όγκος είναι σχεδόν υπερδιπλάσιος ($0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$). Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται και από την πολύ υψηλότερη τιμή της ειδικής επιφάνειας του MEK, όπως προέκυψε και από το Σχήμα 5.16.



Σχήμα 5.18: Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μετάλλευμα MEE



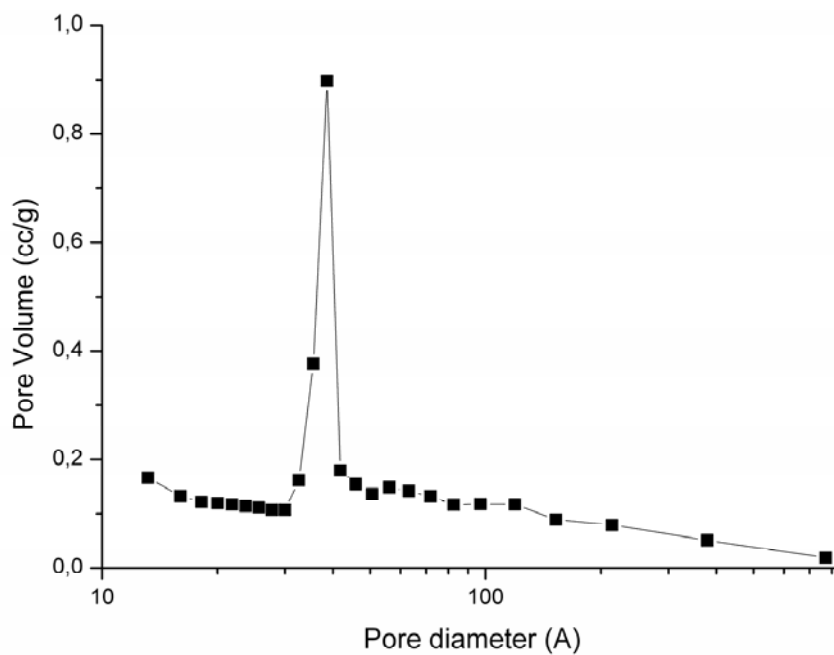
Σχήμα 5.19: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης - εκρόφησης αζώτου για το μετάλλευμα MEK



Σχήμα 5.20: Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μετάλλευμα MEK

Οι χαρακτηριστικές ισόθερμες καμπύλες τύπου IV με βρόχο υστέρησης εμφανίστηκαν επίσης κατά την μέτρηση του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας του λατερίτη Ινδονησίας με την μέθοδο BET.

Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζεται το διάγραμμα εκρόφησης $dV/d[\log D]$ για το ίδιο μετάλλευμα. Η μέση διάμετρος των πόρων του λατερίτη Ινδονησίας είναι 49,15 Angstrom ενώ ο συνολικό όγκος των πόρων είναι 0,19 cm^3/g . Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τα αντίστοιχα για τους Ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες προκύπτει ότι το μετάλλευμα Ινδονησίας εμφανίζει με διαφορά το μεγαλύτερο πορώδες.



Σχήμα 5.21: Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το λατερίτη Ινδονησίας

Κεφάλαιο 6^ο

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται μελέτη της αναγωγιμότητας διαφορετικών τύπων νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων. Το μεγαλύτερο τμήμα του κεφαλαίου αφορά τη μελέτη της αναγωγιμότητας μεταλλευμάτων Ελληνικής και Ινδονησιακής προέλευσης με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO-N₂). Προς επίρρωση των συμπερασμάτων σχετικά με τις βασικές παραμέτρους που καθορίζουν το αποτέλεσμα της αναγωγής, η μελέτη επεκτάθηκε με δοκιμές αναγωγικής φρύξης λατεριτικών μεταλλευμάτων Ελληνικής και ξένης προέλευσης με στερεό αναγωγικό μέσο (λιγνίτης). Για το σκοπό αυτό:

- 1) Πραγματοποιήθηκε μελέτη της αναγωγιμότητας των νικελιούχων λατεριτών (MEE, MEI, MEK και λατερίτης Ινδονησίας) με αέριο αναγωγικό μέσο (μίγμα CO-N₂) και σύγκριση των αποτελεσμάτων. Οι πειραματικές δοκιμές αναγωγικής φρύξης σχεδιάστηκαν κατά κύριο λόγο με βάση τις απαιτήσεις της πρότυπης κατά ASTM μεθόδου για τον προσδιορισμό της αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων με τη μέθοδο απώλειας βάρους (loosing-weight method).
- 2) Μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της κοκκομετρίας των πρώτων υλών και της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην πρόοδο της αναγωγής.
- 3) Μελετήθηκαν οι δομικοί μετασχηματισμοί του λατερίτη και οι μετασχηματισμοί των ορυκτολογικών φάσεων του σιδήρου κατά τη διάρκεια της αναγωγικής διεργασίας, με την πραγματοποίηση χημικών αναλύσεων υγρής οδού και ενόργανων μεθόδων ανάλυσης.

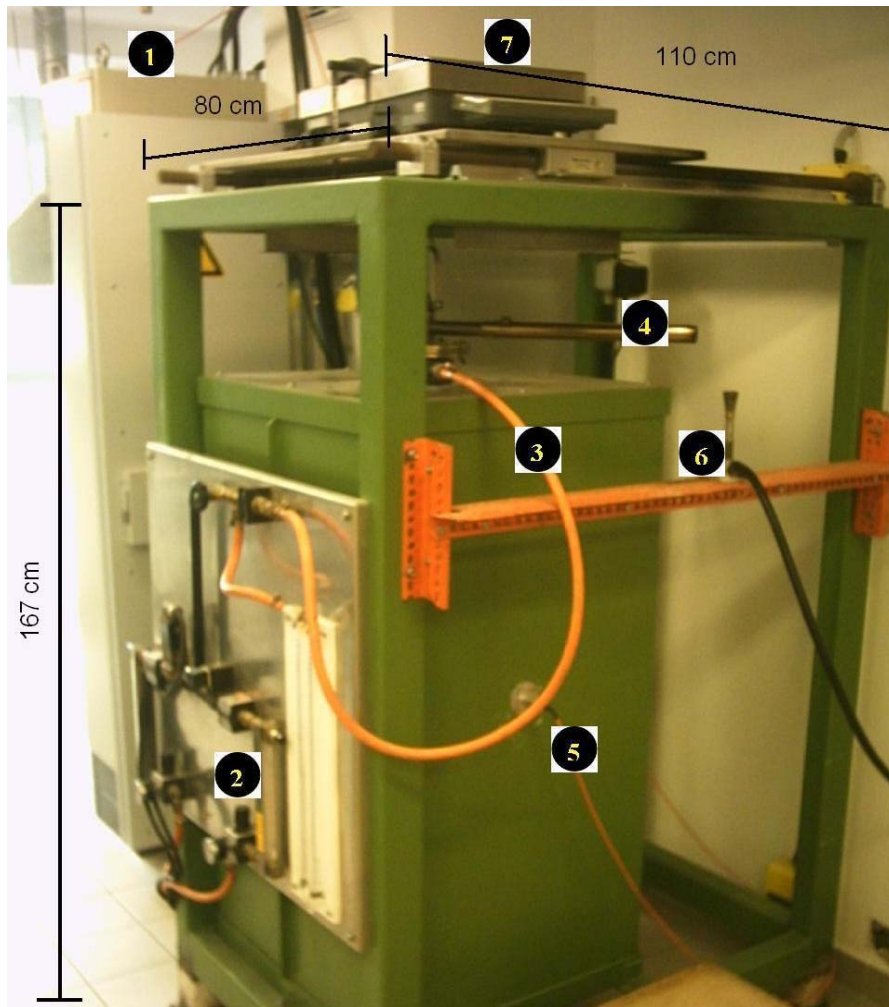
- 4) Πραγματοποιήθηκε κινητική επεξεργασία των δεδομένων της αναγωγής για τον προσδιορισμό του ρυθμορυθμιστικού βήματος και της ενέργειας ενεργοποίησης της αναγωγής.
- 5) Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αναγωγικής φρύξης περισσότερων τύπων νικελιούχων λατεριτών σε ηλεκτρική σωληνωτή κάμινο με λιγνίτη, προς επιβεβαίωση των συμπερασμάτων που εξήχθησαν από τις δοκιμές με αέριο αναγωγικό μίγμα.

6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΔΟΚΙΜΩΝ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΑΕΡΙΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΜΙΓΜΑ

Στα πλαίσια του παρόντος πειραματικού κύκλου παραγματοποιήθηκαν δοκιμές φρύξης και αναγωγής των νικελιούχων λατεριτών με αέριο αναγωγικό μέσο (μίγμα CO/N₂), σε διάταξη η οποία σχεδιάστηκε για τον προσδιορισμό της αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων σύμφωνα με την πρότυπη κατά ASTM μέθοδο E 1071-85. Μία πρώτη παρουσίαση της διάταξης έχει ήδη γίνει στο κεφάλαιο 4 (Σχήμα 4.2). Εδώ συμπληρώνεται με τα Σχήματα 6.1 (α)- 6.1 (γ). Η διεξαγωγή των δοκιμών έλαβε χώρα στα εργαστήρια του τμήματος R&D της επιχείρησης S&B Industrial Minerals S.A., όπου βρίσκεται και η εν λόγω διάταξη.

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει τα εξής:

- Ειδικό σύστημα το οποίο περιλαμβάνει ροόμετρο καθώς και ηλεκτροβάνια για τη διασφάλιση της απαραίτητης ροής αερίου μίγματος.
- Κυλινδρικό χαλύβδινο σωλήνα, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από υλικό το οποίο να αντέχει σε θερμοκρασίες τουλάχιστον 950 °C χωρίς να κινδυνεύει να υποστεί κανενός είδους παραμόρφωση. Η διάμετρος του χαλύβδινου σωλήνα είναι 75 mm. Ο τελευταίος αναρτάται σε ηλεκτρονικό ζυγό ο οποίος καταγράφει το βάρος καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.
- Διάτρητο χαλύβδινο δειγματοφορέα, σε σχήμα ποτηριού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1 (γ), κατασκευασμένο από το ίδιο υλικό με τον κυλινδρικό χαλύβδινο σωλήνα, εντός του οποίου τοποθετείται.

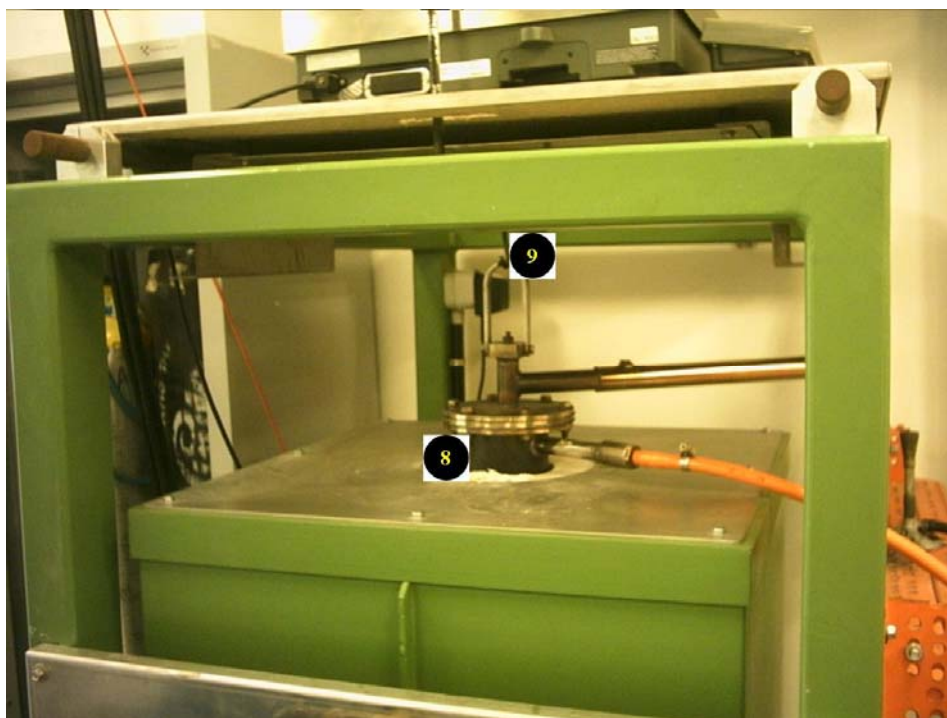


- 1) Ηλεκτρικός πίνακας τροφοδοσίας της συσκευής με ηλεκτρικό ρεύμα
- 2) Ροόμετρο
- 3) Είσοδος αναγωγικού αερίου
- 4) Έξοδος αναγωγικού αερίου
- 5) Θερμοστοιχείο
- 6) Λύχνος Bunsen
- 7) Ηλεκτρονικός ψηφιακός ζυγός

Σχήμα 6.1.(α): Γενική άποψη της πειραματικής διάταξης (Μέρος Ι)

- Κάμνο με ηλεκτρικές αντιστάσεις τύπου Kanthal για τη διασφάλιση ομοιόμορφης θερμοκρασίας εντός του θαλάμου στον οποίο βρίσκεται ο κυλινδρικός χαλύβδινος σωλήνας με τον δειγματοφορέα του προς αναγωγή δείγματος.
- Ηλεκτρικό πίνακα ο οποίος περιλαμβάνει: α) ψηφιακό προγραμματιστή θερμοκρασίας - χρόνου διπλής οθόνης, β) ρυθμιστή τάσης με θροιστορς οδηγούμενο από τον προγραμματιστή θερμοκρασίας - χρόνου για απόλυτη

σταθερότητα και ακρίβεια θερμοκρασίας, γ) διακόπτες χειρισμών και ενδεικτικές λυχνίες. Θερμοηλεκτρικό πυρόμετρο τύπου Pt, Pt-Rh 10% είναι



8) Χαλύβδινος σωλήνας διπλού τοιχώματος με διάτρητο χαλύβδινο δίσκο στο επάνω μέρος του για την ανάρτηση του συστήματος στον ηλεκτρονικό ζυγό

9) Σύστημα ανάρτησης του χαλύβδινου σωλήνα στον ηλεκτρονικό ζυγό

Σχήμα 6.1.(β): Γενική άποψη της πειραματικής διάταξης (Μέρος II)



10) Διάτρητος δειγματοφορέας

Σχήμα 6.1.(γ): Φωτογραφία του διάτρητου δειγματοφορέα (Μέρος III)

συνδεδεμένο με το θερμοστατικό σύστημα για τον έλεγχο της διατήρησης της θερμοκρασίας της καμίνου σε προκαθορισμένη τιμή.

- Ηλεκτρονικό ζυγό κατάλληλης δυναμικότητας και με αναλυτική ικανότητα 1 g, για τη συνεχή μέτρηση του βάρους του αναρτημένου σε αυτόν χαλύβδινου κυλινδρικού σωλήνα ο οποίος περιέχει το δειγματοφορέα με το προς αναγωγή δείγμα.

6.2.1 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Τα κοκκομετρικά κλάσματα του προς αναγωγή λατεριτικού υλικού τα οποία χρησιμοποιούνται στην παρούσα πειραματική διαδικασία, είναι -12,5 + 9,5 mm και -9,5 + 6,3 mm. Γι' αυτό το σκοπό, ολόκληρη η αρχική ποσότητα μετάλλευματος (lumpy ore) κοσκινίζεται, προκειμένου να ληφθούν με κατάλληλη δειγματοληπτική μέθοδο (χρήση δειγματολήπτη τύπου Jones) δείγματα των 500 g περίπου από τις προαναφερθείσες κοκκομετρίες για την κάθε δοκιμή. Τα ληφθέντα δείγματα ξηραίνονται στους 105 °C για 24 h, προκειμένου όλες οι δοκιμές να πραγματοποιούνται επί ξηρής βάσης.

Κατά την έναρξη της κάθε δοκιμής, το λατεριτικό δείγμα των 500 g τοποθετείται εντός του διάτρητου δειγματοφορέα του Σχήματος 6.1 (γ), ο οποίος με τη σειρά του τοποθετείται εντός του χαλύβδινου κυλινδρικού σωλήνα. Το σύστημα των δύο προαναφερθέντων τμημάτων της διάταξης αναρτάται από τον ηλεκτρονικό ζυγό, ο οποίος καταγράφει τις ενδείξεις του βάρους καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας είναι τα ακόλουθα (Zevgolis et al., 2009):

- Προθέρμανση και πύρωση του δείγματος στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία ρυθμίζεται από τον ηλεκτρονικό πίνακα. Καθ' όλη τη διάρκεια του εν λόγω σταδίου ρυθμίζεται η παροχή του αζώτου να είναι σταθερή στα 6 l/min, ούτως ώστε η προθέρμανση του υλικού και η πύρωση να πραγματοποιούνται σε αδρανή ατμόσφαιρα και να αποφεύγονται έτσι φαινόμενα οξειδώσεων. Από τη στιγμή που η κάμιнос έχει φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, καταγράφονται οι ενδείξεις του βάρους από τον

ηλεκτρονικό ζυγό σε τακτά χρονικά διαστήματα, αφενός για να μελετηθεί η κινητική της φρύξης του υλικού και αφετέρου για να βρεθεί το χρονικό σημείο εκείνο κατά το οποίο η ένδειξη του βάρους σταθεροποιείται. Το σημείο αυτό πρακτικά ισοδυναμεί με την ολοκλήρωση της αποβολής των πτητικών συστατικών του μεταλλεύματος (χημικά ενωμένο νερό και ανθρακικά) και των ενδεχόμενων αλλοτροπικών μεταβολών.

- Ισόθερμη αναγωγή του δείγματος. Αμέσως μετά τη σταθεροποίηση του βάρους του πυρωμένου δείγματος για τουλάχιστον 15 min, ρυθμίζεται μέσω του ροόμετρου η είσοδος του αερίου αναγωγικού μίγματος εντός του θαλάμου της καμίνου. Η σύσταση του μίγματος η οποία κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται είναι η ακόλουθη: CO - N₂ : 40 / 60 ±0,5% κ.ο. (4 l/min / 6 l/min). Επιπρόσθετα, πραγματοποιείται σε κάποιες περιπτώσεις τροφοδοσία πλουσιότερου αναγωγικού αερίου, προς μελέτη της επίδρασης της αναγωγικής ατμόσφαιρας στην ταχύτητα της αναγωγής. Οι προσμίξεις του αναγωγικού μίγματος δεν ξεπερνούν τις ακόλουθες τιμές:

- H₂ 0,5% κ.ο.
- O₂ 0,1% κ.ο.
- H₂O 0,2% κ.ο.

Η χρονική διάρκεια διεξαγωγής της δοκιμών αναγωγής είναι 60-90 min, ανάλογα με τις απαιτήσεις του κάθε πειράματος.

- Ψύξη του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου με διακοπή της ροής CO και σταθερά χαμηλή ροή N₂.

Μετά την λήξη της κάθε δοκιμής χαρακτηριστικό δείγμα του ανηγμένου προϊόντος αναγωγής, της τάξεως των 100-200 g περίπου, λαμβάνεται δειγματοληπτικά και υποβάλλεται σε λειοτρίβηση σε εργαστηριακό δονητικό λειοτριβέα πεπεσμένου αέρα, ούτως ώστε όλη η ποσότητα του υλικού να έχει κοκκομετρία -100 Mesh. Το εν λόγω δείγμα χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση υγρών χημικών αναλύσεων, ορυκτολογικών αναλύσεων, ή φασματοσκοπικής ανάλυσης Mössbauer.

6.2.2 Προσδιορισμός του βαθμού αναγωγής των δειγμάτων κατά ASTM

Ο βαθμός αναγωγής των νικελιούχων λατεριτικών δειγμάτων μετά από χρόνο t (R_t) υπολογίζεται με βάση τις ενδείξεις μεταβολής του βάρους κατά τη διάρκεια της αναγωγής.

Ο βαθμός αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων έχει ήδη οριστεί με βάση τη σχέση (3.12). Ο αιματίτης Fe_2O_3 αντιστοιχεί στην υψηλότερη μορφή οξείδωσης του σιδήρου και επομένως εξ ορισμού έχει βαθμό οξείδωσης 100%. Ο βαθμός οξείδωσης μπορεί να εκφραστεί ως ο λόγος του οξυγόνου του ενωμένου με το σίδηρο στο υλικό, προς το οξυγόνο το ενωμένο με το σίδηρο ως αιματίτης. Με βάση επομένως το δεδομένο ότι το οξυγόνο % στον αιματίτη είναι 0,4297 φορές το ποσοστό διαλυτού $Fe\%$, μπορεί να προκύψει υπολογιστικά ο βαθμός οξείδωσης και ο βαθμός αναγωγής ενός ανηγμένου δείγματος.

Η γενική σχέση η οποία χρησιμοποιείται κατά την πρότυπη μέθοδο κατά ASTM για τον υπολογισμό του βαθμού αναγωγής των δειγμάτων, είναι η ακόλουθη:

$$R_t = \frac{(Ox_h - Ox_t)}{Ox_h} \times 100 \quad (6.1),$$

όπου,

Ox_h = η υποθετική περιεκτικότητα του οξυγόνου το οποίο είναι ενωμένο με το σίδηρο στο αρχικό δείγμα, κάνοντας την παραδοχή ότι ο βαθμός οξείδωσης του δείγματος είναι 100%, δηλαδή όλος ο σίδηρος στο δείγμα βρίσκεται ως αιματίτης, (g).

Ox_t = η παραμένουσα περιεκτικότητα οξυγόνου του δείγματος σε χρόνο t , (g).

Για την περαιτέρω ανάλυση της σχέσης (6.1), ορίζονται ακολούθως οι ακόλουθες σχέσεις:

$$Ox_h = \frac{3[O]}{2[Fe]} \times \frac{TFe}{100} \times m_0 = 0,430 \frac{TFe}{100} m_0 \quad (6.2),$$

όπου,

[O] = το ατομικό βάρος του οξυγόνου (16)

[Fe] = το ατομικό βάρος του σιδήρου (55,85)

TFe = η περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό σίδηρο (%)

m_0 = η αρχική ποσότητα του δείγματος, (g)

$$\begin{aligned} O x_0 &= \frac{3[O]}{2[Fe]} \times \frac{Fe^{+3}}{100} \times m_0 + \frac{[O]}{[Fe]} \times \frac{Fe^{+2}}{100} \times m_0 = \\ &= 0,430 \frac{(TFe - Fe^{+2} - Fe^0)}{100} m_0 + 0,286 \frac{Fe^{+2}}{100} m_0 \end{aligned} \quad (6.3)$$

όπου,

$O x_0$ = η πραγματική περιεκτικότητα οξυγόνου ενωμένου με σίδηρο στο δείγμα, (g)

Fe^{+2} = ο δισθενής σίδηρος, (%)

Fe^0 = ο μεταλλικός σίδηρος, (%)

$Fe^{+3} = TFe - Fe^{+2} - Fe^0$ = ο τρισθενής σίδηρος, (%)

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση των νικελιούχων λατεριτικών πρώτων υλών οι οποίες εξετάζονται στην παρούσα διατριβή, δεδομένης και της παρουσίας NiO, συνυπολογίζεται και το οξυγόνο το οποίο αρχικά είναι ενωμένο με το νικέλιο ως συμμετέχον στην αναγωγική διαδικασία. Έτσι, η σχέση η οποία δίδει το θεωρητικά ενωμένο οξυγόνο με τα οξείδια Fe_2O_3 και NiO τα οποία συμμετέχουν στην αναγωγή, είναι η ακόλουθη:

$$O x_h' = O x_{hFe} + O x_{hNi} \quad (6.4)$$

όπου,

$O x_h'$ = η υποθετική περιεκτικότητα του οξυγόνου το οποίο είναι ενωμένο με τον σίδηρο και το νικέλιο στο αρχικό δείγμα, κάνοντας την παραδοχή ότι ο βαθμός

οξειδωσης του δείγματος είναι 100% και ότι όλος ο σίδηρος στο δείγμα βρίσκεται υπό την μορφή αιματίτη και το νικέλιο υπό τη μορφή οξειδίου του νικελίου (NiO).

$$Ox_{hFe} = Ox_h$$

Ox_{hNi} = η υποθετική περιεκτικότητα του οξυγόνου το οποίο είναι ενωμένο με το νικέλιο στο αρχικό δείγμα, κάνοντας την παραδοχή ότι όλο το νικέλιο στο δείγμα βρίσκεται ως οξείδιο του νικελίου (NiO), (g).

$$Ox_{hNi} = \left(\frac{16}{58,69}\right) \times \left(\frac{TNi}{100}\right) \times m_0 \quad (6.5)$$

όπου,

TNi = η περιεκτικότητα του δείγματος σε νικέλιο (%)

Ισχύει όμως επίσης εξορισμού:

$$Ox_t = Ox_0 + Ox_{hNi} - m_t \quad (6.6)$$

όπου,

m_t = η απώλεια βάρους κατά τη χρονική στιγμή t, (g)

Επομένως, η σχέση (6.1) μετασχηματίζεται βάση της (6.6) σε

$$R_t = \frac{(Ox_h' - Ox_0 + m_t)}{Ox_h} \times 100 \quad (6.7)$$

Με αντικατάσταση των (6.2) - (6.6) στην (6.7) τελικά προκύπτει:

$$R_t = \frac{0,430 \frac{TFe}{100} m_0 - 0,430 \left(\frac{TFe - Fe^{+2} - Fe^0}{100}\right) m_0 - 0,286 \frac{Fe^{+2}}{100} m_0 + \left(\frac{16}{58,69}\right) \times \left(\frac{TNi}{100}\right) \times m_0 + m_t}{0,430 \frac{TFe}{100} m_0} \times 100 =$$

$$= \frac{100}{TFe} \left(233 \frac{m_t}{m_0} + \frac{Fe^{+2}}{3} + Fe^0\right) \quad (6.8)$$

Από το χαρακτηρισμό των νικελιούχων λατεριτών στο κεφάλαιο 5 προκύπτει ότι δεν ανιχνεύεται μεταλλικός σίδηρος, ενώ και το ποσοστό του δισθενούς σιδήρου είναι από ελάχιστο ως μηδαμινό. Ο σίδηρος ως εκ τούτου στον λατερίτη δεχόμαστε ότι βρίσκεται αποκλειστικά ως τρισθενής υπό τη μορφή αιματίτη ή γκαιτίτη. Βάσει αυτού λοιπόν, θα ισχύει:

$$Ox_h = Ox_0 \quad (6.9)$$

και έτσι η σχέση προσδιορισμού του βαθμού αναγωγής θα είναι:

$$R_t = \left(\frac{m_t}{Ox_h} \right) \times 100 \quad (6.10)$$

η οποία με αντικατάσταση του όρου Ox_h' γίνεται ως εξής:

$$R_t = \left(\frac{m_t}{\left(0,430 \times \frac{TFe}{100}\right) \times m_0 + \left(\frac{16}{58,69}\right) \times \left(\frac{TNi}{100}\right) \times m_0} \right) \quad (6.11)$$

Θα πρέπει σε αυτό το σημείο να τονιστεί ότι όπως προκύπτει από τους παραπάνω υπολογισμούς, το οξυγόνο το οποίο είναι ενωμένο με το νικέλιο στη λατεριτική πρώτη ύλη υπό την μορφή NiO, λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του θεωρητικού οξυγόνου (Ox_h') το οποίο είναι ενωμένο με τα οξείδια που συμμετέχουν στην αναγωγή (NiO και Fe₂O₃). Παρά το γεγονός όμως ότι η απώλεια βάρους, όπως αυτή προκύπτει από τις ενδείξεις του ηλεκτρονικού ζυγού κατά τη διάρκεια της αναγωγής, οφείλεται στην αναγωγή και των δύο προαναφερθέντων οξειδίων, γίνεται η παραδοχή ότι το μέγεθος m_t αναφέρεται μόνο στην απώλεια βάρους λόγω της αναγωγής του Fe₂O₃. Το ποσοστό άλλωστε του αρχικά ενωμένου οξυγόνου με το νικέλιο στην πρώτη ύλη είναι ελάχιστο σε σχέση με το αντίστοιχα ενωμένο με το σίδηρο (περίπου το 1%), γεγονός το οποίο δικαιολογεί την πραγματοποιούμενη παραδοχή με πολύ μικρά περιθώρια σφάλματος.

6.2.3 Προσδιορισμός δείκτη αναγωγιμότητας των νικελιούχων λατεριτών κατά ASTM

Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού της αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων κατά ASTM, ορίζει ως δείκτη αναγωγιμότητας το μέγεθος R_{40} . Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής υπολογίζεται ένας δείκτης αναγωγιμότητας των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών ακολουθώντας μεθοδολογία υπολογισμού η οποία είναι ίδια με αυτή του δείκτη R_{40} .

Η βάση υπολογισμού του δείκτη αναγωγιμότητας είναι η παραδοχή ότι η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου υπό τις συνθήκες που ορίζει η πρότυπη μέθοδος αποτελεί μία αντίδραση πρώτης τάξης. Η εξίσωση η οποία αντιστοιχεί σε μία αντίδραση πρώτης τάξης είναι η ακόλουθη:

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = kC \quad (6.12)$$

όπου,

C = η συγκέντρωση του οξυγόνου στα οξείδια του σιδήρου, εκφρασμένη ως % περιεκτικότητα του θεωρητικά απαιτούμενου οξυγόνου για την 100% οξείδωση του ολικού σιδήρου του δείγματος σε Fe_2O_3 .

t = χρόνος, min

k = σταθερά ταχύτητας

Η συγκέντρωση του οξυγόνου όπως ορίστηκε παραπάνω, ισοδύναμη με το βαθμό οξείδωσης, είναι ουσιαστικά συμπληρωματική του βαθμού αναγωγής:

$$C = (100 - R_t) \quad (6.13)$$

όπου R_t ο βαθμός αναγωγής, %.

Αντικαθιστώντας το C στην εξίσωση της ταχύτητας της αντίδρασης, προκύπτει:

$$-\left(\frac{d(100 - R_t)}{dt}\right) = -\left(\frac{dR}{dt}\right)k(100 - R_t) \quad (6.14)$$

και ολοκληρώνοντας μεταξύ δύο αυθαίρετων τιμών R_1 και R_2 του βαθμού αναγωγής, η σχέση αναγωγής μετατρέπεται σε:

$$\ln\left(\frac{100 - R_1}{100 - R_2}\right) = k(t_2 - t_1) \quad (6.15)$$

Επομένως, η σταθερά της αντίδρασης, k , μπορεί να υπολογιστεί ως ακολούθως:

$$k = \frac{\ln\left(\frac{100 - R_1}{100 - R_2}\right)}{(t_2 - t_1)} \quad (6.16)$$

Αντικαθιστώντας στη σχέση υπολογισμού ταχύτητας της αντίδρασης, προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$R_R = \left(\frac{dR}{dt}\right)_r = \frac{(100 - R) \ln\left(\frac{100 - R_1}{100 - R_2}\right)}{(t_2 - t_1)} \quad (6.17),$$

όπου R_R είναι ο δείκτης αναγωγιμότητας ο οποίος ισχύει για μία ορισμένη τιμή του βαθμού αναγωγής.

Για βαθμό αναγωγής $R_t=40\%$, $(100 - R_t)=60\%$, και με την προϋπόθεση ότι τα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής ($R_1=30$, $t_1=t_{30}$) και ($R_2=60$, $t_2=t_{60}$) μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση, τότε ο δείκτης αναγωγιμότητας (Reducibility Index) R_{40} , υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$R_{40} = \frac{60 \ln\left(\frac{100 - 30}{100 - 60}\right)}{(t_{60} - t_{30})} = \frac{33,6}{(t_{60} - t_{30})} \quad (6.18)$$

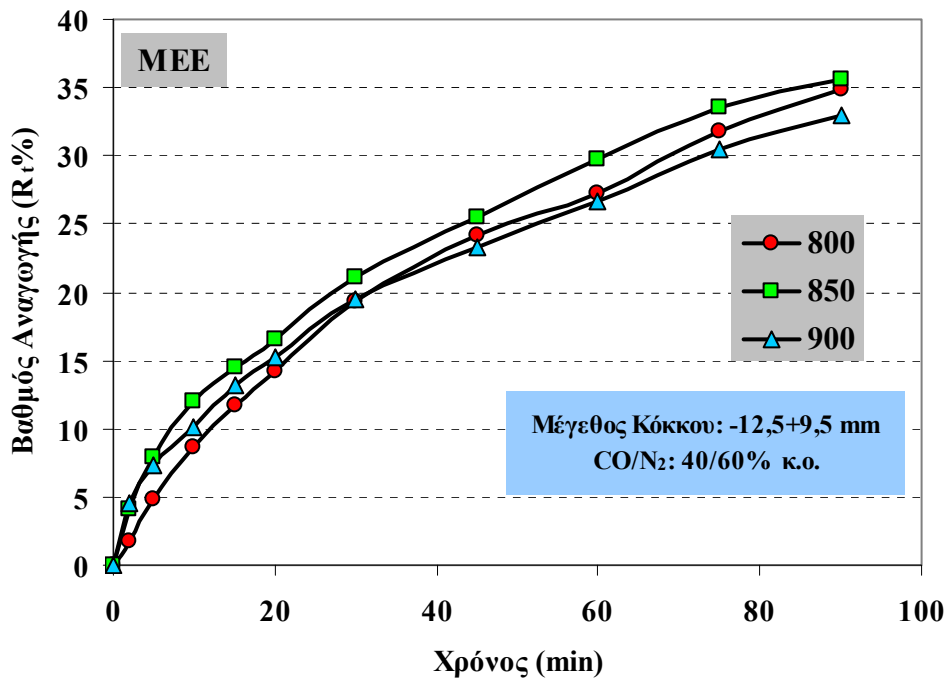
Ο ζητούμενος δείκτης με βάση την σχέση (6.18), προκύπτει από την παράσταση σε ημι-λογαριθμικό χαρτί του βαθμού αναγωγής με το χρόνο. Συγκεκριμένα, στο λογαριθμικό άξονα (των y) παριστάνονται οι τιμές $(100 - R_t)$ και στον άξονα τον x ο χρόνος. Ακολουθεί γραμμική παρεμβολή στο εύρος το οποίο κυρίως μας ενδιαφέρει για τον υπολογισμό της σχέσης (6.18), δηλαδή για βαθμό αναγωγής 30 έως 60%. Σε περίπτωση κατά την οποία προκύπτει ότι ο βαθμός αναγωγής δε φθάνει έως το 60%, τότε από την ευθεία προσαρμογής η οποία προκύπτει από την γραμμική παρεμβολή, υπολογίζεται θεωρητικά η τιμή t_{60} και χρησιμοποιείται στην (6.18).

6.3 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ

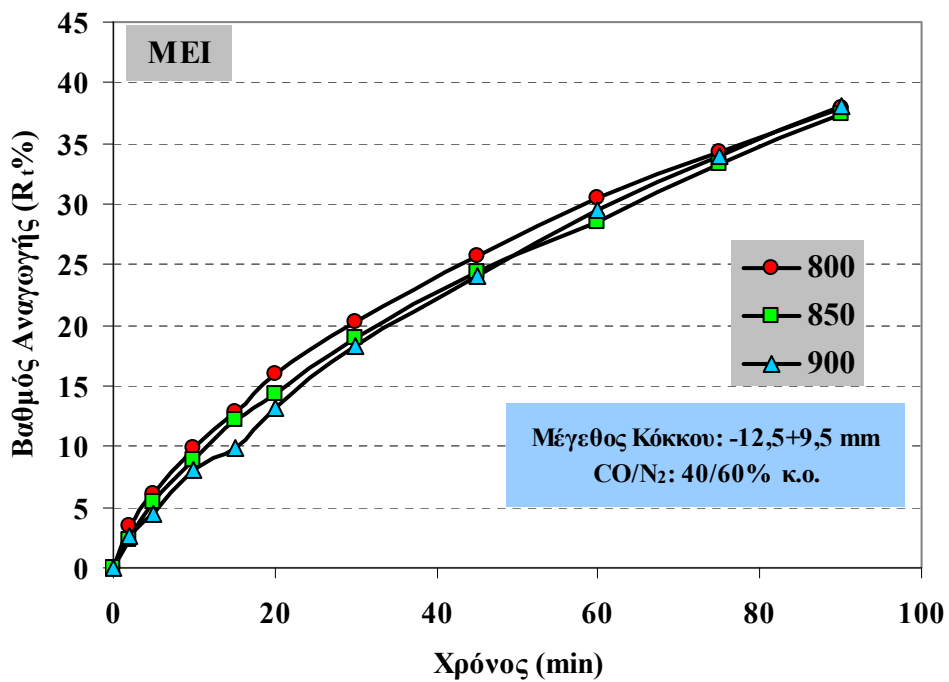
6.3.1 Αποτελέσματα της αναγωγής για το κλάσμα (-12,5+9.5 mm) των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών

Στα Σχήματα 6.2.A, 6.2.B και 6.2.Γ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγωγικής φρύξης του κλάσματος (-12,5+9,5 mm) των μεταλλευμάτων ΜΕΕ, ΜΕΙ και ΜΕΚ σε θερμοκρασίες 800, 850 και 900°C, με σύσταση αερίου αναγωγικού μίγματος CO/N₂: 40/60% κ.ο. Τονίζεται ότι κάθε δείγμα των 500 g περίπου έχει πυρωθεί στην εκάστοτε θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος, έως ότου η ένδειξη του βάρους η οποία καταγράφεται από τον ηλεκτρονικό ψηφιακό ζυγό σταθεροποιηθεί για περίπου 15 min. Κατ' αυτό τον τρόπο διασφαλίζεται ότι η απώλεια βάρους κατά τη διάρκεια της αναγωγής υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην απομάκρυνση του οξυγόνου από τα οξείδια του σιδήρου και του νικελίου. Ως εκ τούτου, με τη χρήση της εξίσωσης (6.11) και την καταγραφή των ενδείξεων του ηλεκτρονικού ψηφιακού ζυγού σε προκαθορισμένους χρόνους, προσδιορίζουμε το βαθμό αναγωγής των φρυγμάτων. Στα Σχήματα 6.3.A, 6.3.B και 6.3.Γ, παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα των κινητικών καμπυλών για κάθε μία από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες,

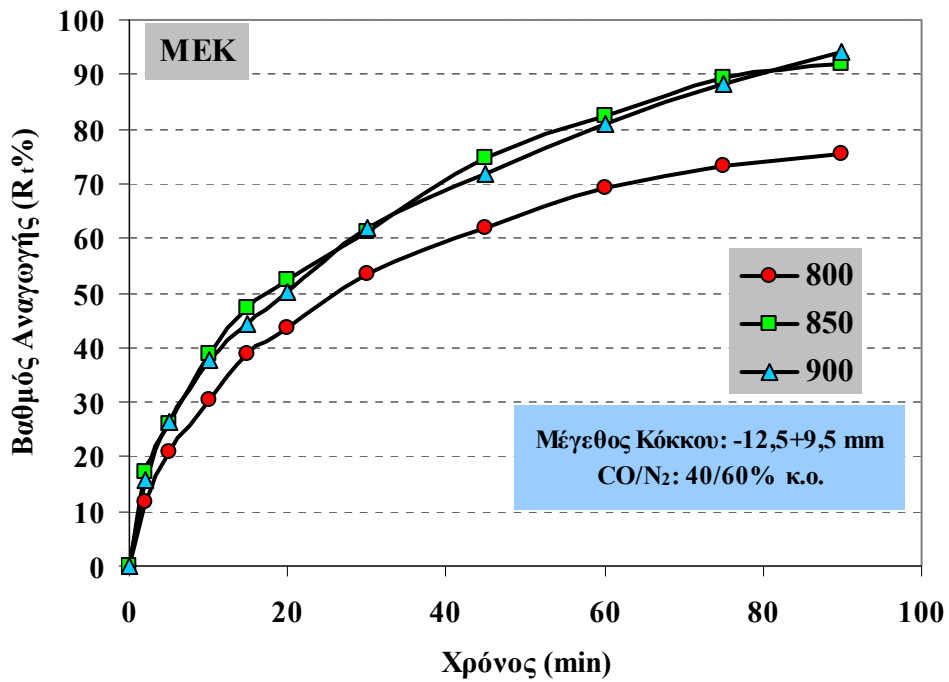
προκειμένου να αποτυπωθεί σαφέστερα η διαφορά στην αναγωγιμότητα των διαφορετικών τύπων Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών.



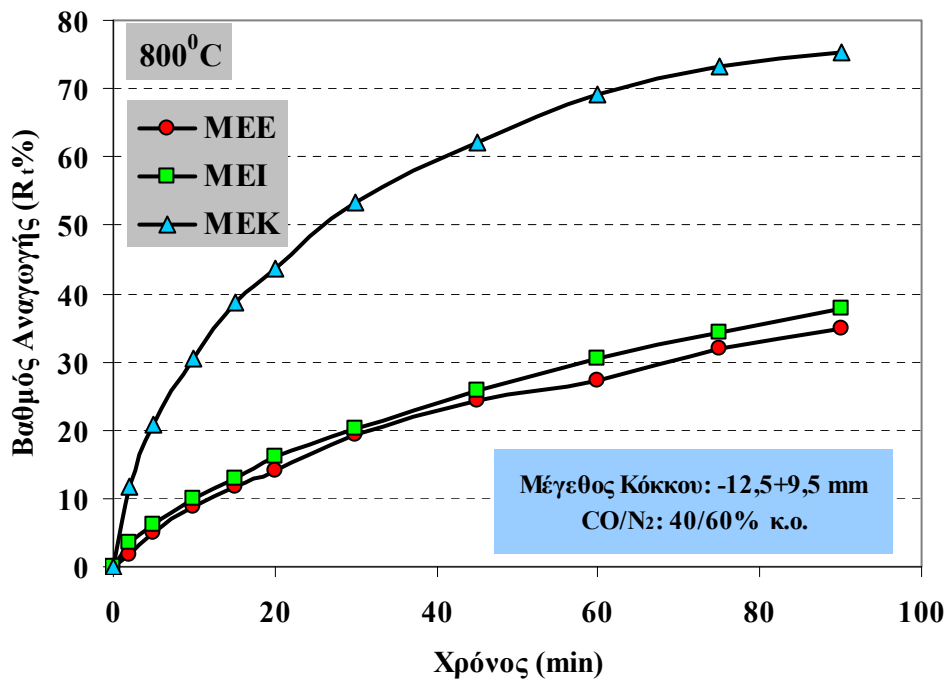
Σχήμα 6.2(A): Καμπόλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) του νικελιούχου λατεριτίτη MEE



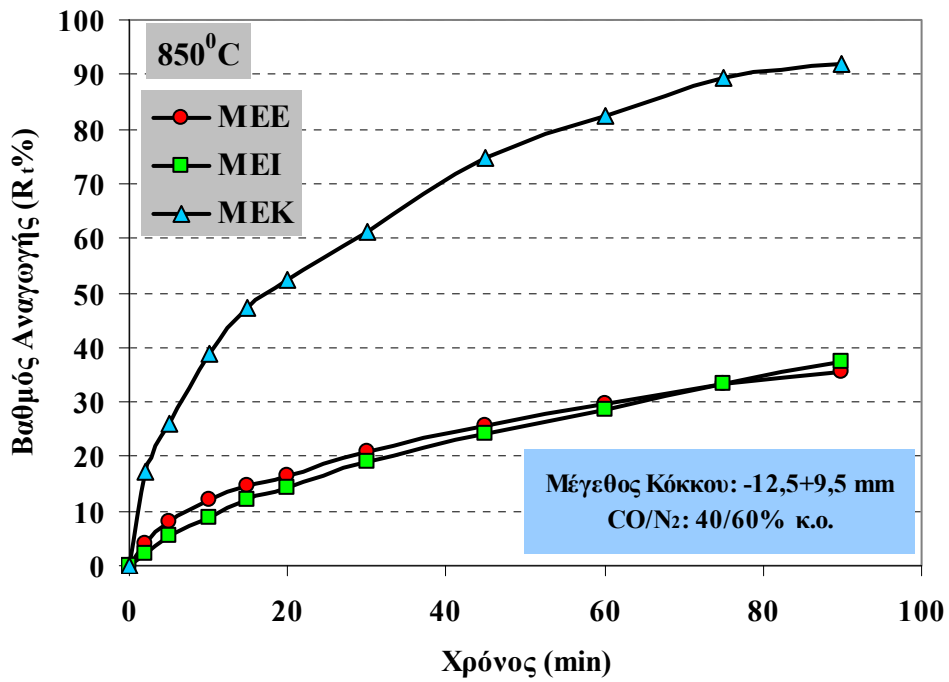
Σχήμα 6.2(B): Καμπόλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) του νικελιούχου λατεριτίτη MEI



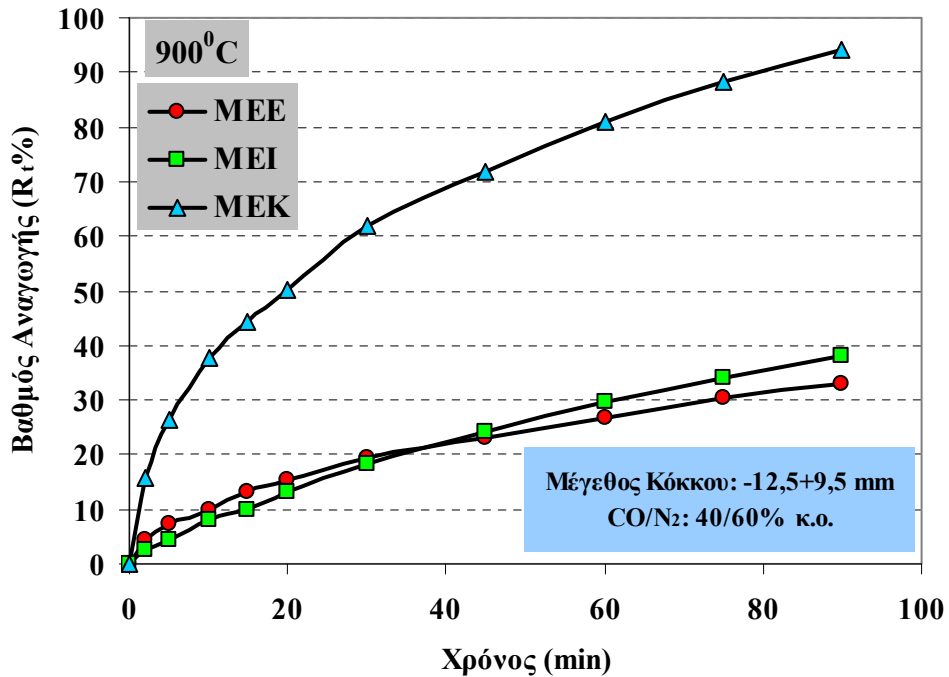
Σχήμα 6.2(Γ): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) του νικελιούχου λατερίτη MEK



Σχήμα 6.3(A): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 800°C



Σχήμα 6.3(B): Συγκριτικές καμπόλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 850°C



Σχήμα 6.3(Γ): Συγκριτικές καμπόλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 900°C

Όπως προκύπτει από τις καμπύλες των Σχημάτων 6.2 και 6.3, η αναγωγή προχωρεί με σαφώς μεγαλύτερη ταχύτητα στην περίπτωση του λατεριτικού μεταλλεύματος ενδιάμεσου τύπου (ΜΕΚ) σε σύγκριση με τα λειμωνιτικού τύπου μεταλλεύματα ΜΕΕ και ΜΕΙ. Τα δύο τελευταία, όπως προκύπτει από τις κινητικές καμπύλες του Σχήματος 6.3, εμφανίζουν σχεδόν την ίδια μεταλλουργική συμπεριφορά, με δεδομένο ότι σε κάθε χρονική στιγμή ο βαθμός αναγωγής τους είναι σχεδόν ο ίδιος. Συγκεκριμένα, ο βαθμός αναγωγής κινείται στα επίπεδα του 33 και 38% για τα μεταλλεύματα ΜΕΕ και ΜΕΙ αντίστοιχα, ενώ στην περίπτωση του ΜΕΚ κινείται στα επίπεδα του 75-92% για θερμοκρασιακό εύρος 800-900°C.

Λαμβάνοντας υπόψη τη σταδιακή μετατροπή του αιματίτη (Fe_2O_3) σε μεταλλικό σίδηρο (Fe^m) σύμφωνα με τις αντιδράσεις (3.2)-(3.4) καθώς και την εξίσωση ορισμού του βαθμού αναγωγής (3.12), οι τελικές τιμές των βαθμών αναγωγής 33 και 38% για τα μεταλλεύματα ΜΕΕ και ΜΕΙ αντίστοιχα μετά από αναγωγική διεργασία διάρκειας 90 λεπτών, υποδηλώνει ότι έχει ολοκληρωθεί η μετατροπή του αιματίτη στα οξειδία όπου ο σίδηρος βρίσκεται σε κατώτερη οξειδωτική βαθμίδα - μαγνητίτη/βουσιτίτη- και έχει προχωρήσει σε αρκετά πρώιμο στάδιο ο σχηματισμός του μεταλλικού σιδήρου. Αντίθετα, οι τιμές του βαθμού αναγωγής 75 και 92% για το ενδιάμεσου τύπου μέταλλευμα ΜΕΚ, αποτελούν απόδειξη της σημαντικής προόδου της μεταλλοποίησης του σιδήρου στα δείγματα.

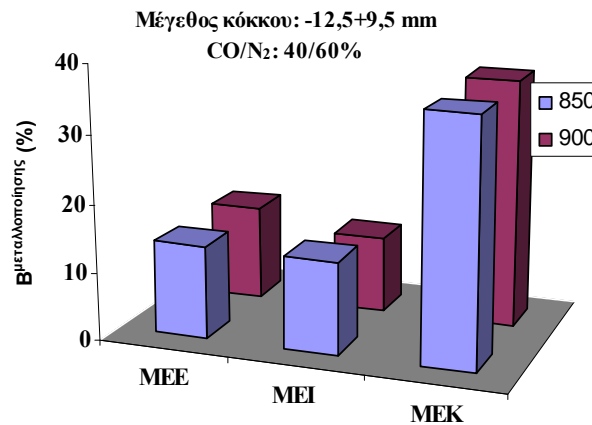
Η θερμοκρασία δε φαίνεται να παίζει καθοριστικό ρόλο στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, με εξαίρεση την αναγωγή του ΜΕΚ, όπου μεταξύ 800 και 850°C παρουσιάζεται μία αξιοσημείωτη αύξηση του βαθμού και της ταχύτητας αναγωγής.

6.3.2 Προσδιορισμός του βαθμού μεταλλοποίησης των φρυγμάτων

Χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του βαθμού μεταλλοποίησης σε επιλεγμένα φρύγματα, τα οποία προήλθαν από τη αναγωγή των ΜΕΕ, ΜΕΙ και ΜΕΚ για 90 min στις θερμοκρασίες 850 και 900°C. Ως βαθμός μεταλλοποίησης, ορίστηκε ο λόγος:

$$B_{\text{μεταλλοποίησης}} = \left(\frac{Fe^m}{Fe^{tot}} \right) \times 100 \quad (6.19)$$

όπου Fe^m και Fe^{tot} , το (%) ποσοστό του μεταλλικού και του ολικού σιδήρου στο φρύγμα. Η μέθοδος προσδιορισμού του μεταλλικού και του ολικού σιδήρου περιγράφεται αναλυτικά στις αντίστοιχες ενότητες του Παραρτήματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4.



Σχήμα 6.4: Προσδιορισμός του βαθμού μεταλλοποίησης των προϊόντων αναγωγής των Ελληνικών λατεριτικών μεταλλευμάτων μετά από 90 min διεργασίας

Οι υγρές χημικές αναλύσεις επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα το οποίο προέκυψε από τον προσδιορισμό του βαθμού αναγωγής σύμφωνα με τη μέθοδο απώλειας βάρους κατά ASTM, σύμφωνα με το οποίο το ενδιάμεσο τύπου λατεριτικό μέταλλευμα MEK παρουσιάζει πολύ υψηλότερο βαθμό μεταλλοποίησης σε σχέση με τα λειμωνιτικού τύπου MEE και MEI. Συγκεκριμένα, ο βαθμός μεταλλοποίησης των MEE - MEI φθάνει μόλις το 14%, το οποίο δικαιολογείται με βάση το γεγονός ότι ο θεωρητικός βαθμός αναγωγής που αντιστοιχεί στην πλήρη μετατροπή του αιματίτη σε βουσιτίτη χρησιμοποιώντας την εξίσωση (3.12), είναι 33,3%. Ως εκ τούτου, οι προσδιορισθείσες τιμές του βαθμού αναγωγής έως 38% κατά ASTM, δικαιολογούν τα χαμηλά επίπεδα της μεταλλοποίησης του σιδήρου στα δείγματα. Αντίθετα, ο βαθμός μεταλλοποίησης είναι περίπου τριπλάσιος στην περίπτωση του

μεταλλεύματος MEK. Επιπρόσθετα, οι υγρές χημικές αναλύσεις επιβεβαιώνουν την πρακτικά ελάχιστη επίδραση της θερμοκρασίας στον τελικό βαθμό αναγωγής.

6.3.3 Ανάλυση Mössbauer επιλεγμένων φρυγμάτων νικελιούχων λατεριτών και συγκριτική αξιολόγηση

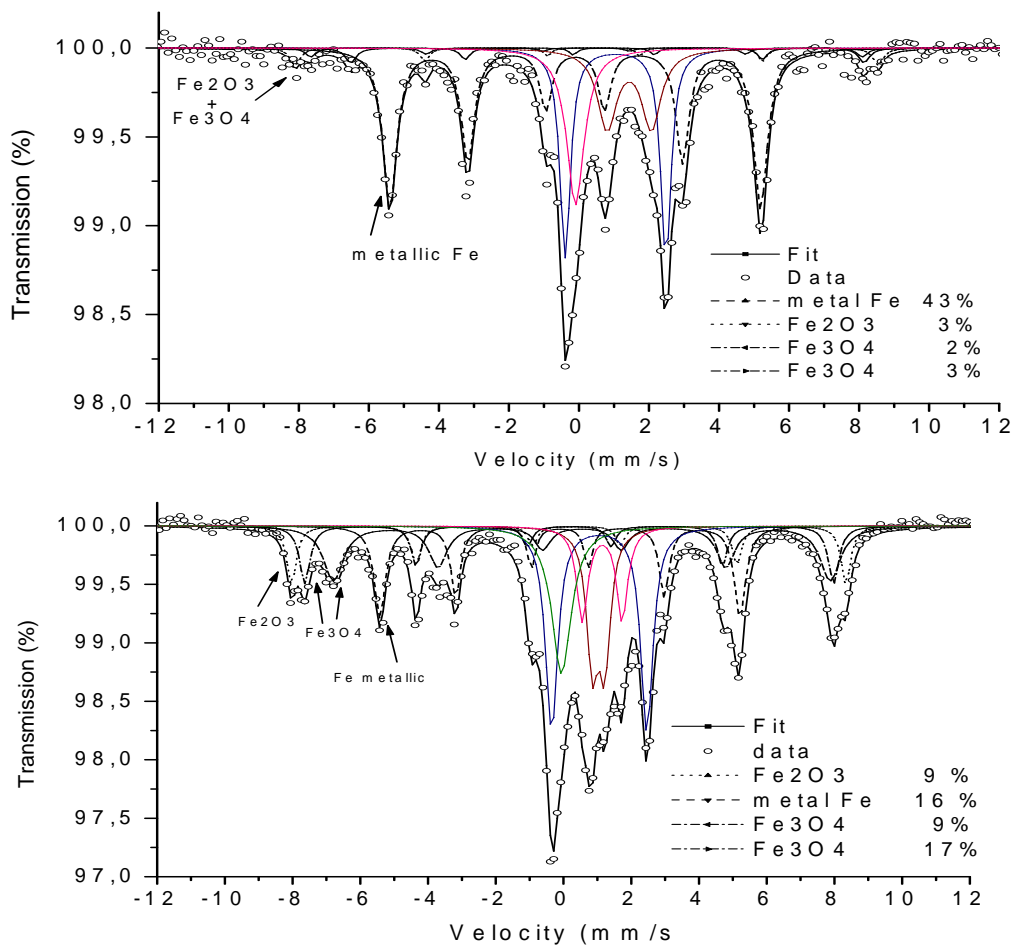
Η φασματοσκοπία Mössbauer χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της αξιολόγησης των αποτελεσμάτων της αναγωγής, ως ένα επιπλέον εργαλείο το οποίο συμβάλλει τόσο στον ποσοτικό όσο και τον ποιοτικό προσδιορισμό των φάσεων του σιδήρου στα φρύγματα. Πρόκειται για μία ενόργανη μέθοδο ανάλυσης η οποία έχει χρησιμοποιηθεί στη διεθνή βιβλιογραφία για την ανίχνευση των ορυκτολογικών φάσεων του σιδήρου στα πλαίσια της αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων (Klingelhöfer et al., 1998/ Wagner et al., 2006).

Τα φρύγματα τα οποία επελέγησαν να μελετηθούν με τη φασματοσκοπία Mössbauer ήταν αυτά των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων MEI (λειμωνιτικού τύπου) και MEK (ενδιάμεσου τύπου), τα οποία προέκυψαν μετά από αναγωγή στους 850°C για 90 min. Τα τελικά φάσματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.5. Διευκρινίζεται ότι οι περιεκτικότητες των ορυκτολογικών φάσεων του σιδήρου στο εν λόγω Σχήμα, εκφράζονται ως ποσοστό (%) επί της περιεκτικότητας του δείγματος σε ολικό σίδηρο.

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα το οποίο προέκυψε όσον αφορά το βαθμό μεταλλοποίησης από τις χημικές αναλύσεις υγρής οδού. Το ποσοστό του μεταλλικού σιδήρου στην περίπτωση του φρυγματος του MEK φθάνει το 43% την ίδια στιγμή που το αντίστοιχο ποσοστό είναι 16% για το φρύγμα του MEI. Λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό του ολικού σιδήρου στα φρύγματα και χρησιμοποιώντας τη σχέση (6.19) για τον προσδιορισμό του βαθμού μεταλλοποίησης, οι τιμές οι οποίες αναγράφονται ως ποσοστά μεταλλικού σιδήρου στο Σχήμα 6.5 είναι τα ποσοστά μεταλλοποίησης των δειγμάτων. Οι τιμές των βαθμών μεταλλοποίησης για τα δύο δείγματα όπως προέκυψαν από τις υγρές

χημικές αναλύσεις ήταν 35 και 13,5% αντίστοιχα. Προκύπτει δηλαδή μία απόκλιση η οποία όμως μπορεί να δικαιολογηθεί με βάση το δεδομένο ότι πρόκειται για σύγκριση των αποτελεσμάτων δύο εντελώς διαφορετικών μεθόδων, μίας υγρής και μίας ενόργανης.

Εκτός από το μεταλλικό σίδηρο ο οποίος ανιχνεύτηκε από την εφαρμογή της φασματοσκοπίας Mössbauer, σε μικρότερα ποσοστά ανιχνεύτηκαν και στις δύο περιπτώσεις μαγνητίτης και αρκετά μικρή ποσότητα υπολειπόμενου αιματίτη. Αξιολογώντας το αποτέλεσμα της ανάλυσης προκαλεί εντύπωση σε πρώτη φάση το γεγονός ότι ανιχνεύεται από το φάσμα υπολειπόμενη φάση αιματίτη, παρά το γεγονός ότι και στις δύο περιπτώσεις η αναγωγή έχει προχωρήσει μέχρι το σχηματισμό του μεταλλικού σιδήρου. Λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό του ολικού σιδήρου στα μεταλλεύματα MEI και MEK, προκύπτει ότι το ποσοστό του αιματίτη στο δείγμα είναι στην πρώτη περίπτωση 0,85%, δηλαδή πρακτικά πολύ μικρό, ενώ στη δεύτερη περίπτωση 3,6%, ποσοστό μικρό μεν αλλά αξιοσημείωτο. Γι' αυτό το λόγο, οι φάσεις του σιδήρου στα φρύγματα διερευνήθηκαν περαιτέρω και με ορυκτολογική ανάλυση (διαγράμματα ακτίνων Χ- περίθλασης - XRD analysis). Παρ' όλα αυτά θα πρέπει να τονιστεί ότι με δεδομένη τη μεγάλη ταχύτητα μετασχηματισμού του αιματίτη σε μαγνητίτη, τυχόν παρουσία υπολειπόμενου αιματίτη στα φρύγματα δεν αποδίδεται σε θερμοδυναμικούς ή κινητικούς λόγους, αλλά κατά πάσα πιθανότητα σε ενδεχόμενη μη ομοιόμορφη ροή του αναγωγικού αερίου στο θάλαμο για κάποιο χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του πειράματος, με αποτέλεσμα να μην προχώρησε ως έπρεπε η αναγωγή σε ορισμένους ελάχιστους κόκκους του σταθερού στρώματος των 500 g στο δειγματοφορέα.



Σχήμα 6.5: Φασματοσκοπία Mössbauer σε θερμοκρασία δωματίου των φρυγμάτων MEI (Fe^{tot}= 35,76%-κάτω-) και MEK (Fe^{tot}= 19,95%-επάνω-) τα οποία παρήχθησαν μετά από 90 min αναγωγικής διαδικασίας στους 850°C

6.3.4 Ορυκτολογικές αναλύσεις των φρυγμάτων (κλάσμα -12,5+9,5 mm) και συγκριτική αξιολόγηση

Η μελέτη των ορυκτολογικών μετασχηματισμών οι οποίοι λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αναγωγικής διεργασίας, πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια:

A) στο στάδιο της πύρωσης και

B) στο στάδιο της αναγωγής των μεταλλευμάτων (κλάσμα -12,5+9,5 mm)

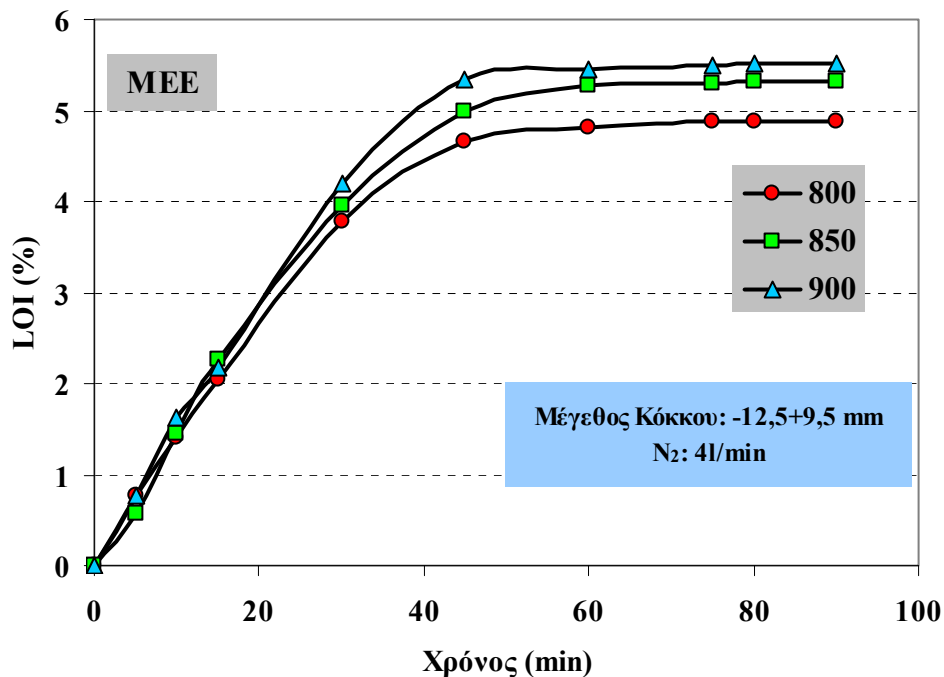
Δείγματα των 500 g των νικελιούχων λατεριτών MEE, MEI και MEK υποβλήθηκαν σε πύρωση σε εργαστηριακή κάμινο ηλεκτρικών αντιστάσεων στο Εργαστήριο

Μεταλλουργίας του ΕΜΠ, με θερμαντικά στοιχεία ράβδους SiC τύπου ΚΑΝΤΗΑΛ, σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Η χρονική διάρκεια της πύρωσης ήταν 80 min. Μετά το πέρας της πύρωσης ακολουθεί ψύξη του υλικού υπό την ίδια χαμηλή ροή αζώτου μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου, δειγματοληψία με την μέθοδο του σταυρού και λειοτρίβηση στα -150 Mesh, προκειμένου να προκύψει δείγμα με τις κατάλληλες προδιαγραφές για ορυκτολογική ανάλυση.

Η επιλογή του χρόνου πύρωσης στα 80 min έγινε με βάση την παρατήρηση ότι όπως προέκυψε από τις δοκιμές αναγωγικής φρύξης, μετά από παραμονή των μεταλλευμάτων στην εκάστοτε θερμοκρασία για 80 min το βάρος του δείγματος σταθεροποιείται, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι η αποβολή των πτητικών συστατικών (κρυσταλλικό νερό και ανθρακικά) έχει ολοκληρωθεί. Ως εκ τούτου, επελέγη η μελέτη των ορυκτολογικών φάσεων στα δείγματα τα οποία υπέστησαν πύρωση για τόσο χρονικό διάστημα όσο ακριβώς διήρκησε και η πύρωση κατά τη διεξαγωγή των ολοκληρωμένων πειραματικών δοκιμών αναγωγικής φρύξης. Στο Σχήμα 6.6 παρουσιάζονται οι καμπύλες Απώλειας Πύρωσης (LOI) – χρόνου για το μετάλλευμα ΜΕΕ. Αντίστοιχη είναι και η μορφή των καμπυλών και για τα ΜΕΙ και ΜΕΚ. Από τη μορφή των καμπυλών προκύπτει σαφώς ότι η αποβολή των πτητικών συστατικών του μεταλλεύματος μετά από 80 min πύρωσης έχει ολοκληρωθεί.

Η επιλογή των θερμοκρασιών στις οποίες πραγματοποιήθηκε η πύρωση των ΜΕΕ, ΜΕΙ και ΜΕΚ, έγινε με βάση τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από τις θερμοβαρυτομετρικές αναλύσεις των μεταλλευμάτων, όπως αυτές παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 5 (Σχήματα 5.12-5.14). Συγκεκριμένα, για το μετάλλευμα ΜΕΚ επελέγη να γίνει πύρωση για 80 min στις θερμοκρασίες: i) 400°C, για να επιβεβαιωθεί η διάσπαση του γκαϊτίτη και ο μετασχηματισμός του σε αιματίτη, και ii) 850°C, διότι όπως προκύπτει από τα διαγράμματα TG/DTA/DTG, σε θερμοκρασίες άνω των 800°C λαμβάνει χώρα η διάσπαση του σερπεντίνη. Αντίστοιχα, η πύρωση των μεταλλευμάτων ΜΕΕ και ΜΕΙ πραγματοποιήθηκε στους 850°C, διότι όπως προέκυψε από τα διαγράμματα TG/DTA/DTG, σε θερμοκρασίες άνω των 800°C λαμβάνει χώρα η διάσπαση του χλωρίτη. Τα συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα των πυρωμένων στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες δειγμάτων παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.7-6.9.

Όπως προκύπτει από τα Σχήματα 6.7 και 6.8, η πύρωση των λειμωνιτικού τύπου MEE και MEI στους 850°C, έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση της ορυκτολογικής φάσης του χλωρίτη. Η πύρωση αντίστοιχα του ενδιάμεσου τύπου MEK στην ίδια θερμοκρασία (Σχήμα 7.8), οδηγεί στη διάσπαση του σερπεντίνη. Επιπρόσθετα, η πύρωση του προαναφερθέντος στους 400°C έχει ως αποτέλεσμα τον ορυκτολογικό μετασχηματισμό του γκαϊτίτη σε αιματίτη, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει το συμπέρασμα το οποίο προέκυψε από τη θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του MEK.

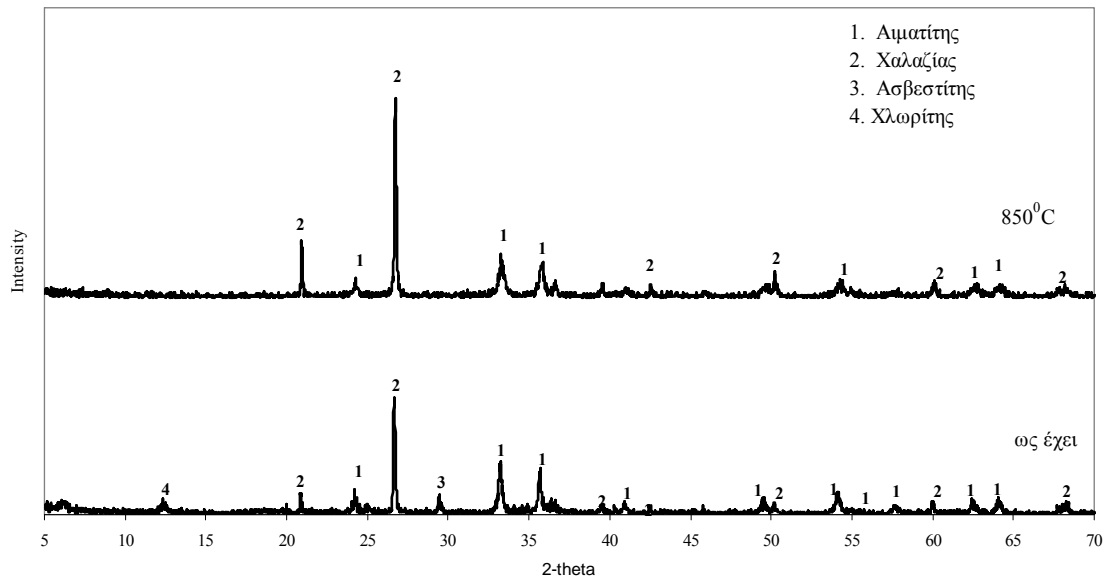


Σχήμα 6.6: Διάγραμμα απωλειών πύρωσης (LOI%)-Χρόνου για το μετάλλευμα MEE σε θερμοκρασίες 800, 850 και 900°C

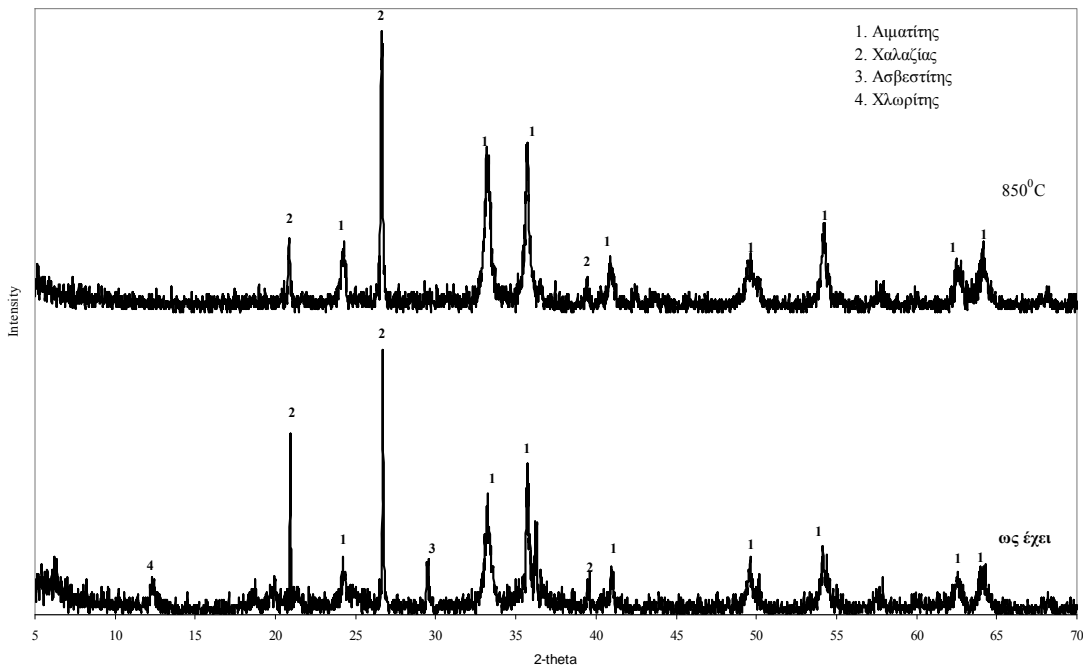
Τέλος, κοινό χαρακτηριστικό της διεργασίας πύρωσης και των τριών λατεριτικών μεταλλευμάτων στους 850°C, είναι η θερμική διάσπαση του ασβεστίτη (CaCO₃), σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο λόγος της μη ανίχνευσης της ασβέστου (CaO) στα πυρωμένα δείγματα των λατεριτών είναι προφανώς το γεγονός ότι το ποσοστό της είναι σε κάθε περίπτωση χαμηλότερο του 3% περίπου, το οποίο αποτελεί το όριο της ανίχνευσης μιας ορυκτολογικής φάσης από τις ακτίνες Χ περίθλασης.

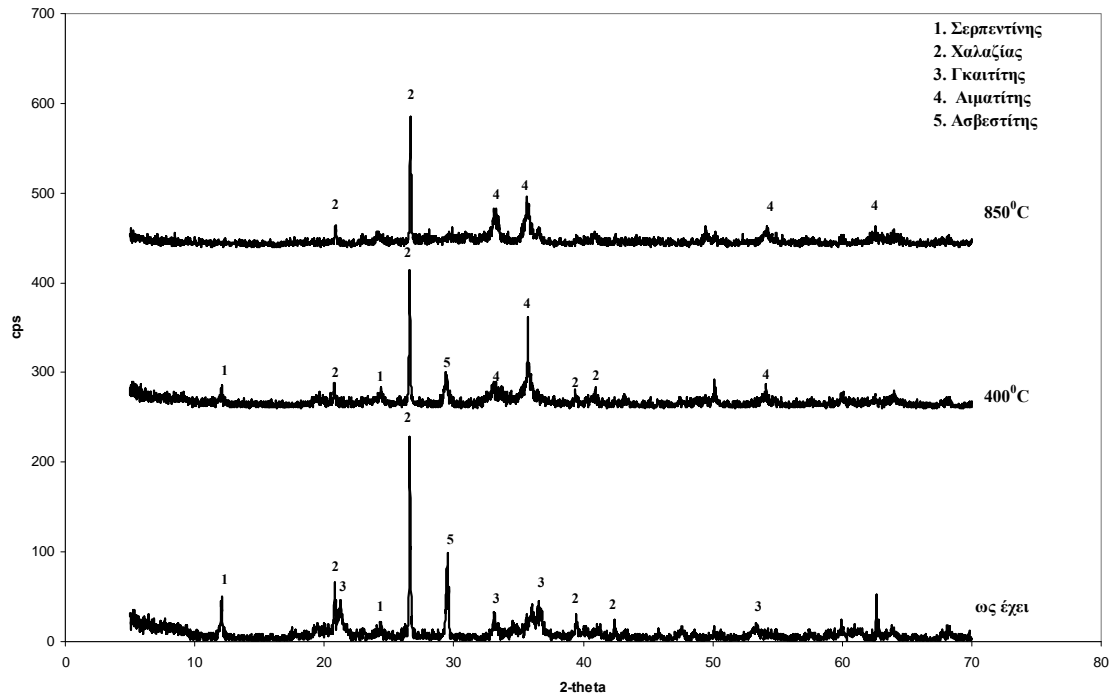


Σχήμα 6.7: Ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί του ΜΕΕ κατά τη διάρκεια της πύρωσης



Σχήμα 6.8: Ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί του ΜΕΙ κατά τη διάρκεια της πύρωσης

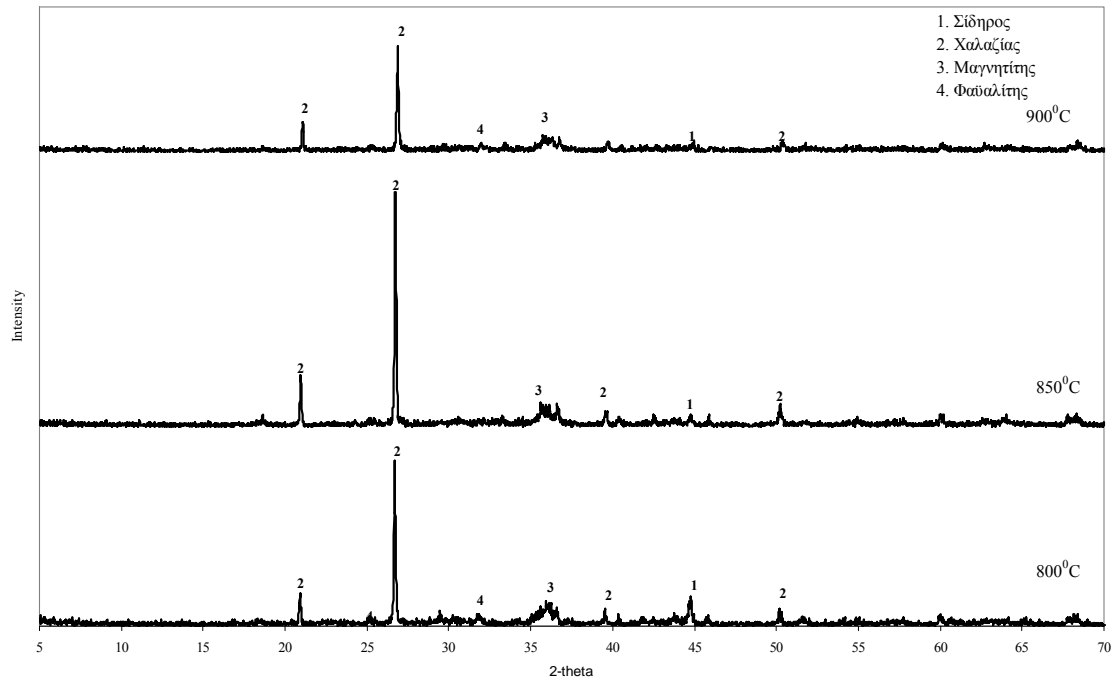
Ορυκτολογικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα των MEE και MEK (κλάσμα -12,5+9,5 mm), τα οποία υποβλήθηκαν σε αναγωγή με αέριο αναγωγικό μίγμα CO/N₂ στις θερμοκρασίες 800, 850 και 900°C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.10 και 6.11.



Σχήμα 6.9: Ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί του MEK κατά τη διάρκεια της πύρωσης

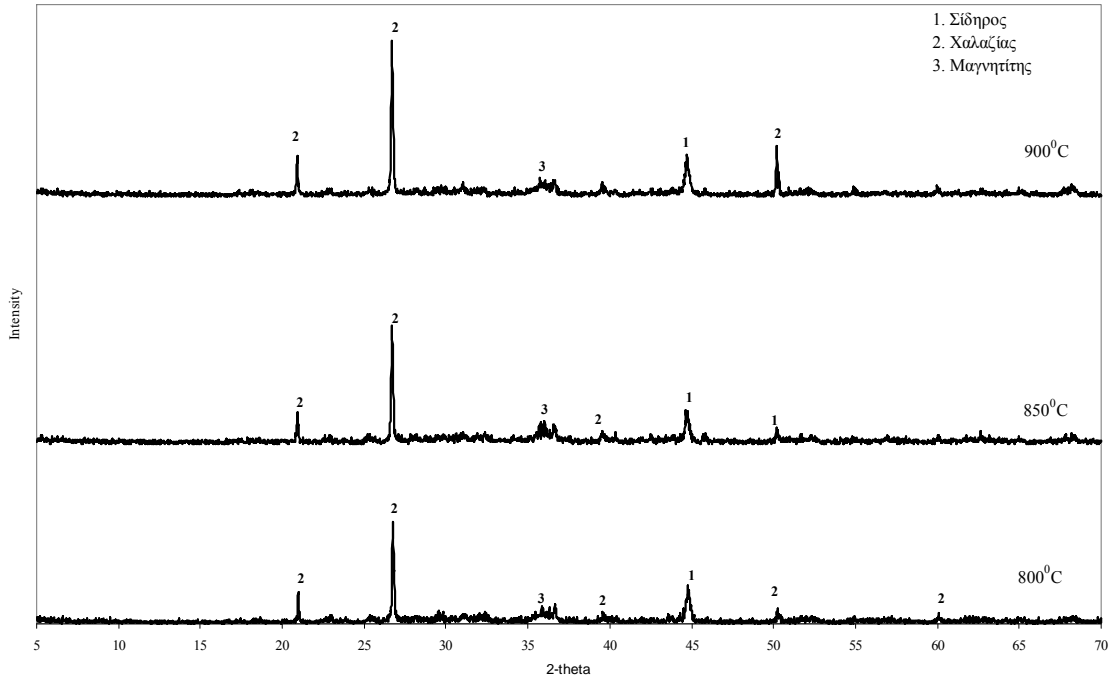
Όπως προκύπτει από τα ακτινοδιαγράμματα των Σχημάτων 6.10 και 6.11, ο χαλαζίας ($d_{101}= 3.34 \text{ \AA}$, $d_{100}=4.26 \text{ \AA}$), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4 , $d_{311}= 2.53 \text{ \AA}$, $d_{440}= 1.49 \text{ \AA}$) και ο μεταλλικός σίδηρος ($\alpha\text{-Fe}$, $d_{110}= 2.03 \text{ \AA}$, $d_{211}=1.17 \text{ \AA}$) αποτελούν κοινές ορυκτολογικές φάσεις για τα ανηγμένα δείγματα των MEE και MEK στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Ειδικότερα στην περίπτωση του ανηγμένου μεταλλεύματος MEE (Σχήμα 6.10) ανιχνεύεται και η ορυκτολογική φάση του φαυαλίτη (Fe_2SiO_4). Η παρουσία του φαυαλίτη σε φρύγματα τα οποία προκύπτουν από την αναγωγή λατεριτικών μεταλλευμάτων αλλά και σιδηρομεταλλευμάτων ή καθαρών οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου με αέρια και στερεά αναγωγικά μέσα, είναι γεγονός το οποίο προκύπτει τόσο από διεθνείς όσο και εγχώριες

βιβλιογραφικές αναφορές (Swamy et al., 2003, Connor et al., 2006, Σκαρτάδος, 2000, El-Geassy et al., 2008, Mohanty et al., 2008, Chowdhury et al., 2008).



Σχήμα 6.10: Ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEE (κλάσμα -12,5+9,5 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 800, 850 και 900°C

Δεν είναι σαφές ωστόσο το αν ο σχηματισμός της εν λόγω ορυκτολογικής φάσης οφείλεται στη θερμική διάσπαση του χλωρίτη που υπάρχει στο ως έχει λατεριτικό μετάλλευμα, ή είναι προϊόν της αναγωγικής διεργασίας. Ένα μέρος των ερευνητών (Swamy et al., 2003, Connor et al., 2006) αποδίδει το σχηματισμό του φαυαλίτη στη θερμική διάσπαση του χλωρίτη, επιβεβαιώνοντας κάτι τέτοιο με ορυκτολογικές αναλύσεις των μεταλλευμάτων τα οποία υφίστανται προθέρμανση και πύρωση στη θερμοκρασία της αναγωγής, πριν την είσοδο στο σύστημα του αναγωγικού μέσου. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις ερευνητών (El-Geassy et al., 2008) οι οποίοι μελετώντας την αναγωγή μίγματος καθαρού αιματίτη και χαλαζία σε καθορισμένες αναλογίες με CO στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, ανίχνευσαν στα φρύγματά τους την ορυκτολογική φάση του φαυαλίτη, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην αναγωγική διεργασία.



Σχήμα 6.11: Ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEK (κλάσμα -12,5+9,5 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 800, 850 και 900°C

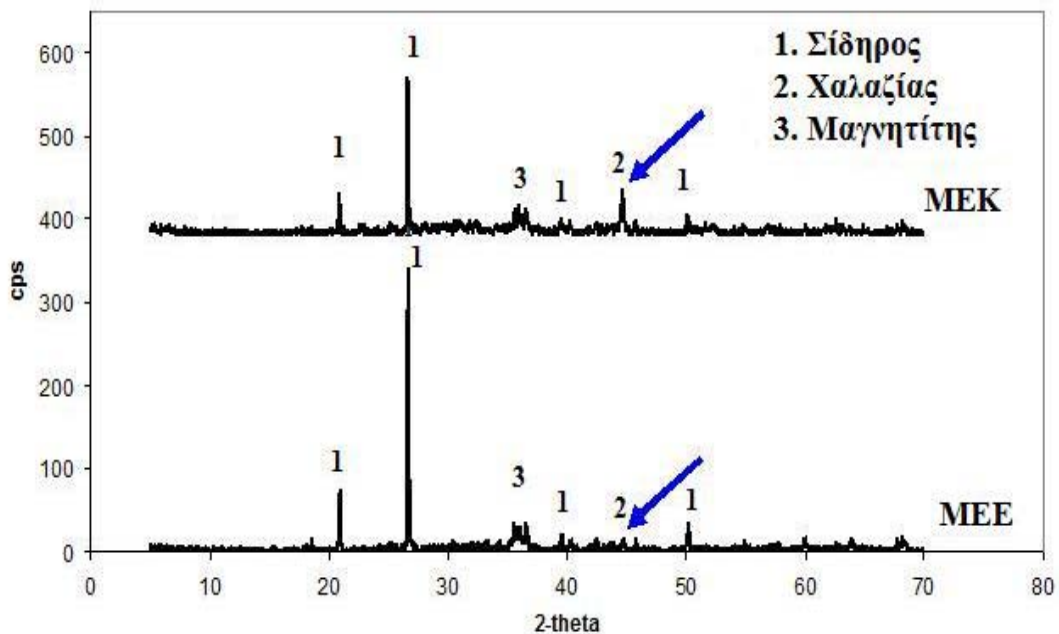
Σε αυτό το σημείο διευκρνίζεται ότι ο σχηματισμός του φαύλιτη από την αντίδραση FeO και SiO₂ είναι θερμοδυναμικά δυνατός στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Προς επιβεβαίωση αυτού, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις πειραματικές δοκιμές αναγωγής στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ, με μίγμα το οποίο περιελάμβανε καθαρό αντιδραστήριο αιματίτη (Iron III Oxide 99,5%, Alfa Aesar GmbH&CO KG), κοκκομετρίας (-20+84 Mesh), χαλαζία (SiO₂ 99,5%, Alfa Aesar GmbH&CO KG) και λιγνίτη Πτολεμαΐδας της ίδιας κοκκομετρίας, σε 100% περίσσεια της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων 6.21 και 6.22.



Η χρονική διάρκεια των πειραματικών δοκιμών ήταν 1 και 4 h σε θερμοκρασίες 750 και 900°C. Από την ορυκτολογική ανάλυση των φρυγμάτων προέκυψε ότι σε

κάθε περίπτωση στο τέλος ανιχνεύεται βουσιτίης και εναπομείναντας χαλαζίας ,αλλά καθόλου φαϋαλίτης. Δεδομένου ότι η χρονική διάρκεια των τεσσάρων ωρών θεωρείται ικανοποιητική για το σχηματισμό τέτοιου είδους ορυκτολογικών φάσεων από τα συστατικά τους, η μοναδική περίπτωση η οποία ενδεχομένως θα μπορούσε να θεωρηθεί ως λόγος μη σχηματισμού του φαϋαλίτη είναι η απαίτηση για διαφορετικό τρόπο ανάμιξης των πρώτων υλών, ενδεχομένως με ταυτόχρονη λειοτριβήσή τους σε μύλο, προς βελτίωση της επαφής των κόκκων. Παρ' όλα αυτά, το συμπέρασμα το οποίο προκύπτει είναι ότι ο σχηματισμός του φαϋαλίτη στα λατεριτικά φρύγματα αποδίδεται κατά κύριο λόγο στη θερμική διάσπαση του χλωρίτη, παρά στην αναγωγή.

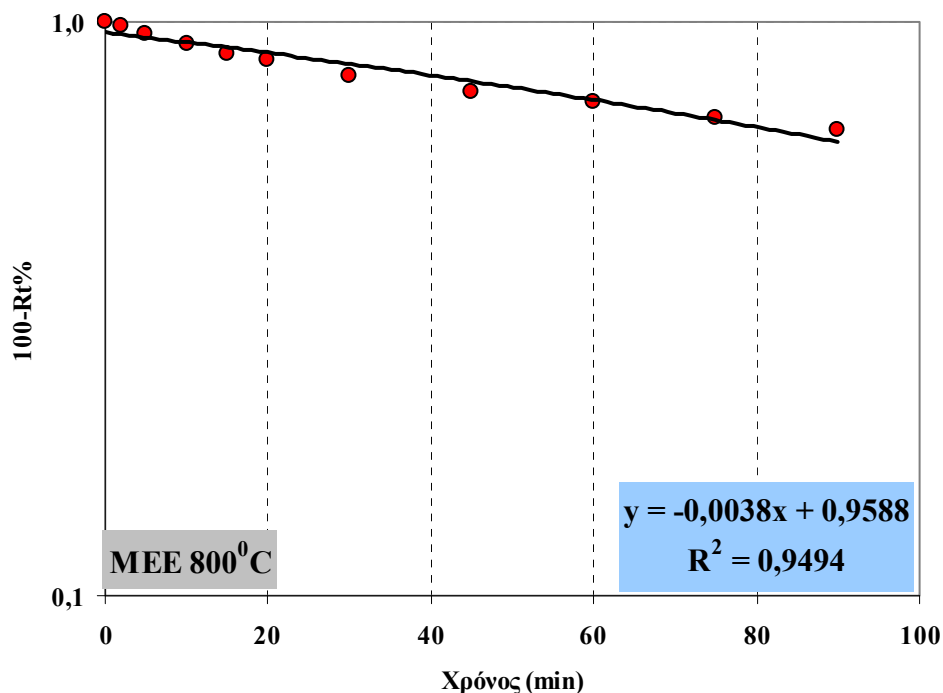
Στο Σχήμα 6.12 παρουσιάζονται τα συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα των ανηγμένων μεταλλευμάτων MEE και MEK στους 850°C, με έμφαση στις ορυκτολογικές φάσεις του σιδήρου. Η ποιοτική τους αξιολόγηση επιβεβαιώνει την ποσοτική αξιολόγηση όσον αφορά την πρόοδο της αναγωγικής διεργασίας, δηλαδή επιβεβαιώνει τον υψηλότερο βαθμό μεταλλοποίησης του MEK σε σχέση με το MEE.



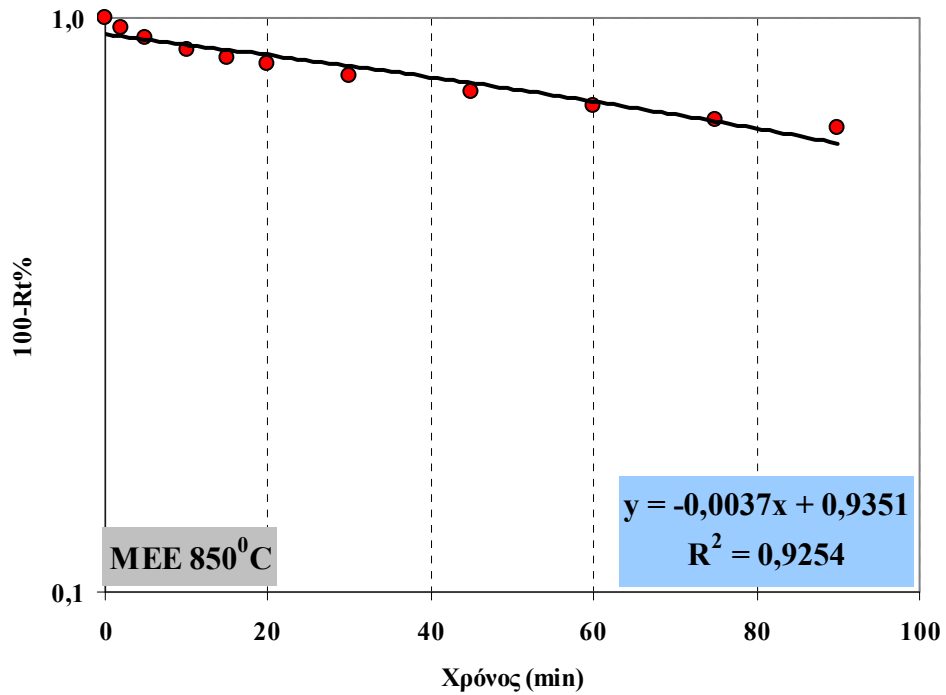
Σχήμα 6.12: Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα των MEE και MEK (κλάσμα -12,5+9,5 mm) τα οποία υπέστησαν αναγωγή στους 850°C

6.3.5 Προσδιορισμός δείκτη αναγωγιμότητας των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων στα πρότυπα του δείκτη αναγωγιμότητας (R_{40}) (Reducibility index) των σιδηρομεταλλευμάτων

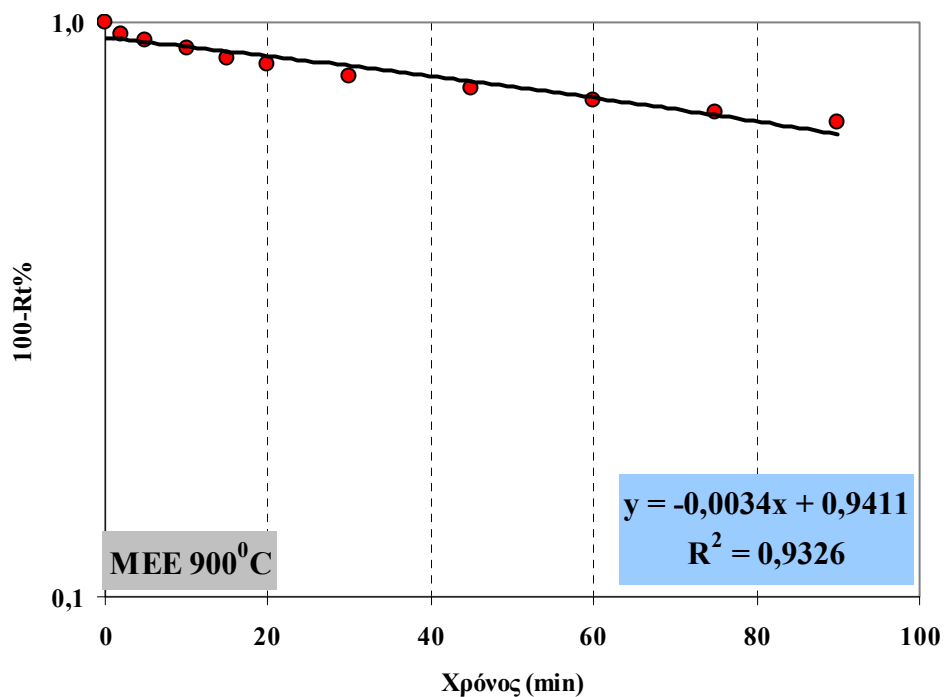
Στα Σχήματα 6.13 και 6.14 τα οποία ακολουθούν, γίνεται εφαρμογή στα πλαίσια της παρούσας διατριβής του υπολογισμού των δεικτών αναγωγιμότητας R_{40} κατά ASTM - σχέση (6.18)-, για τα λατεριτικά μεταλλεύματα λειμωνιτικού τύπου MEE και MEI (μέγεθος κόκκου -12,5+9,5 mm). Οι αριθμητικές τιμές του δείκτη παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 6.1. Οι παραπλήσιες τιμές του δείκτη αναγωγιμότητας των δύο μεταλλευμάτων, επιβεβαιώνουν τις καμπύλες αναγωγής, βάσει των οποίων συνάγεται το συμπέρασμα ότι τα δύο λειμωνιτικού τύπου μεταλλεύματα εμφανίζουν σχεδόν την ίδια μεταλλουργική συμπεριφορά στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος.



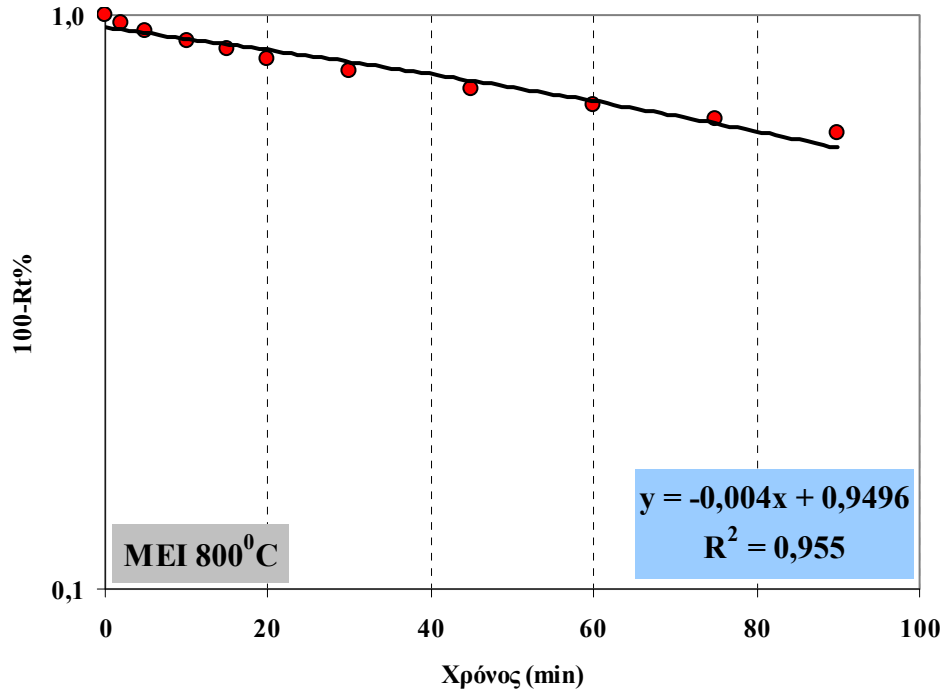
Σχήμα 6.13 (Α): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEE (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 800°C



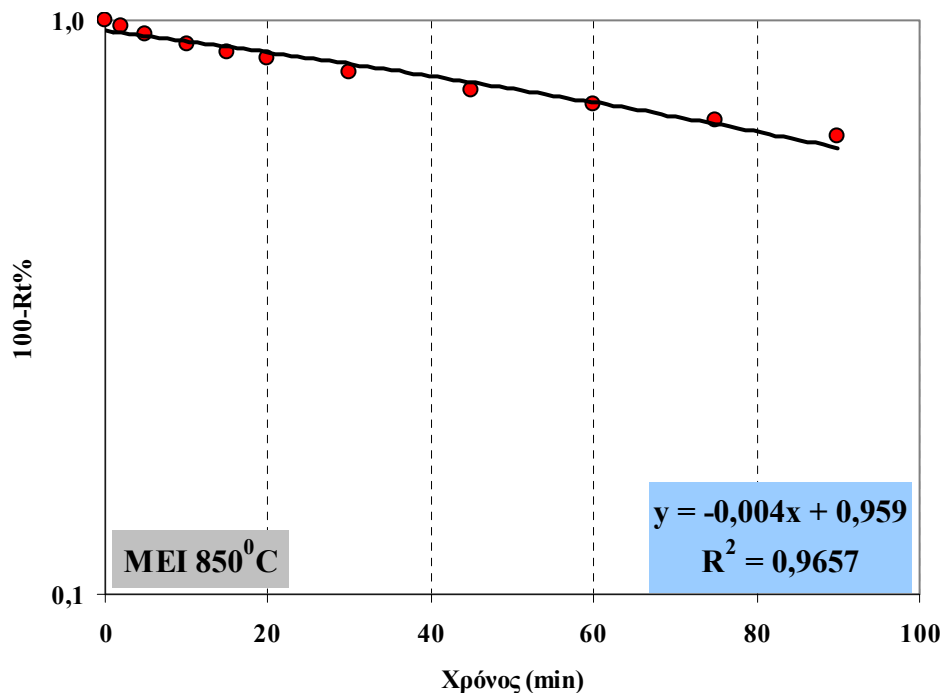
Σχήμα 6.13 (B): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEE (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 850°C



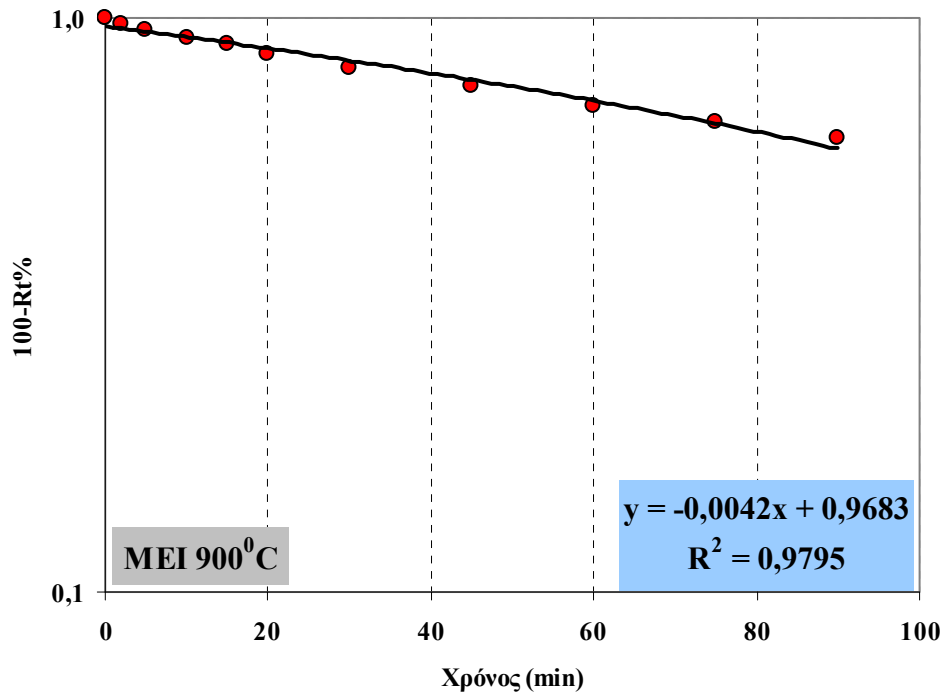
Σχήμα 6.13 (Γ): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEE (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 900°C



Σχήμα 6.14 (Α): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEI (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 800°C



Σχήμα 6.14 (Β): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEI (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 850°C



Σχήμα 6.14 (Γ): Διαγράμματα προσδιορισμού του δείκτη αναγωγιμότητας (Reducibility index) του νικελιούχου μεταλλεύματος MEI (κλάσμα -12,5+9,5 mm) σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία 900°C

Πίνακας 6.1: Δείκτες αναγωγιμότητας (με βάση υπολογισμό αυτή του δείκτη R_{40} κατά ASTM) των λειμωνιτικού τύπου Ελληνικών νικελιούχων μεταλλευμάτων

Λατεριτής	Θερμοκρασία (°C)	R_{40}
MEE	800	0,43
MEE	850	0,41
MEE	900	0,38
MEI	800	0,49
MEI	850	0,45
MEI	900	0,47

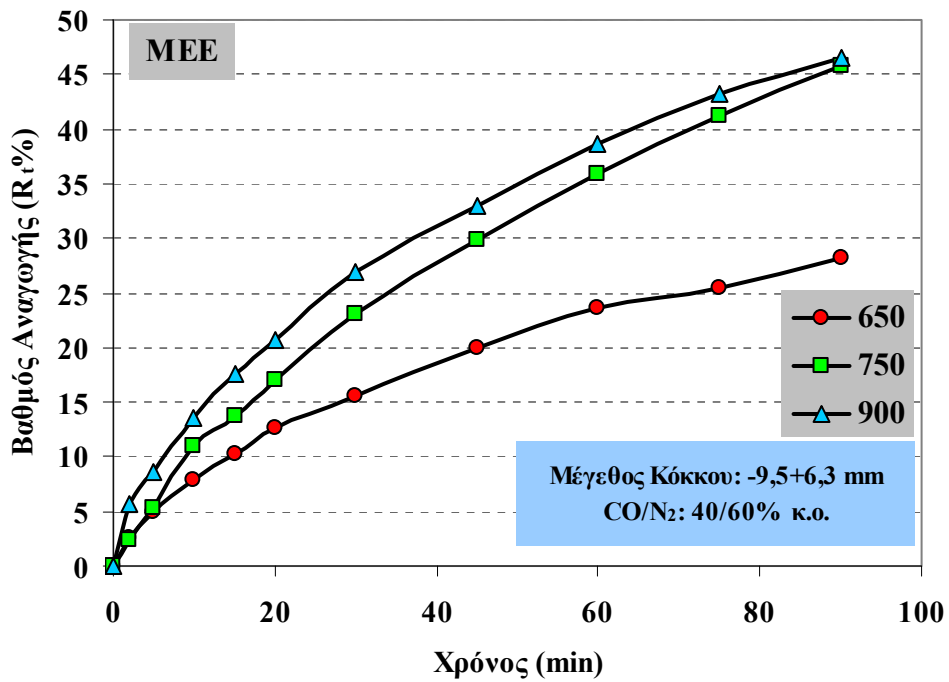
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι η τιμή του δείκτη R_{40} για τα εμπορικού τύπου σιδηρομεταλλεύματα υπό τη μορφή 'ως έχει' μεταλλευμάτων (lumpy ores) και pellets είναι 0,8%/min, αν και στην πράξη κυμαίνεται μεταξύ 0,5

και 1,3 %/min (SME, 2006). Εντούτοις, δε μπορεί να γίνει απευθείας σύγκριση των τιμών του Πίνακα 6.1 με τις προαναφερθείσες τιμές, δεδομένου ότι σύμφωνα με τις απαιτήσεις της πρότυπης μεθόδου, η συνολική ροή του αναγωγικού μίγματος πρέπει να είναι 50 l/min και η χρονική διάρκεια της αναγωγής 3 h. Μία τέτοια ροή δεν θα ήταν δυνατόν να εφαρμοστεί στα πλαίσια των δοκιμών αναγωγιμότητας στην παρούσα διατριβή, τόσο για λόγους υψηλού κόστους κατανάλωσης του αναγωγικού αερίου όσο και για λόγους ανεπάρκειας της ισχύος των απαγωγών του εργαστηρίου. Παρ' όλα αυτά, η ροή των 10 l/min του αναγωγικού αερίου η οποία εφαρμόστηκε για τις δοκιμές αναγωγιμότητας του λατερίτη, ήταν υπερπολλαπλάσια της στοιχειομετρικά απαιτούμενης για την πλήρη αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου. Επομένως, οι προσδιορισθείσες τιμές του δείκτη R_{40} για τα λατεριτικά μεταλλεύματα κρίνονται ικανοποιητικές, δεδομένου ότι για τη μισή χρονική διάρκεια των δοκιμών και με υποπενταπλάσια παροχή αναγωγικού μίγματος από αυτή που υπαγορεύει η πρότυπη κατά ASTM δοκιμή, βρίσκονται λίγο κάτω από το κατώτερο όριο τιμών το οποίο συναντάται στην πράξη για τα εμπορικού τύπου σιδηρομεταλλεύματα.

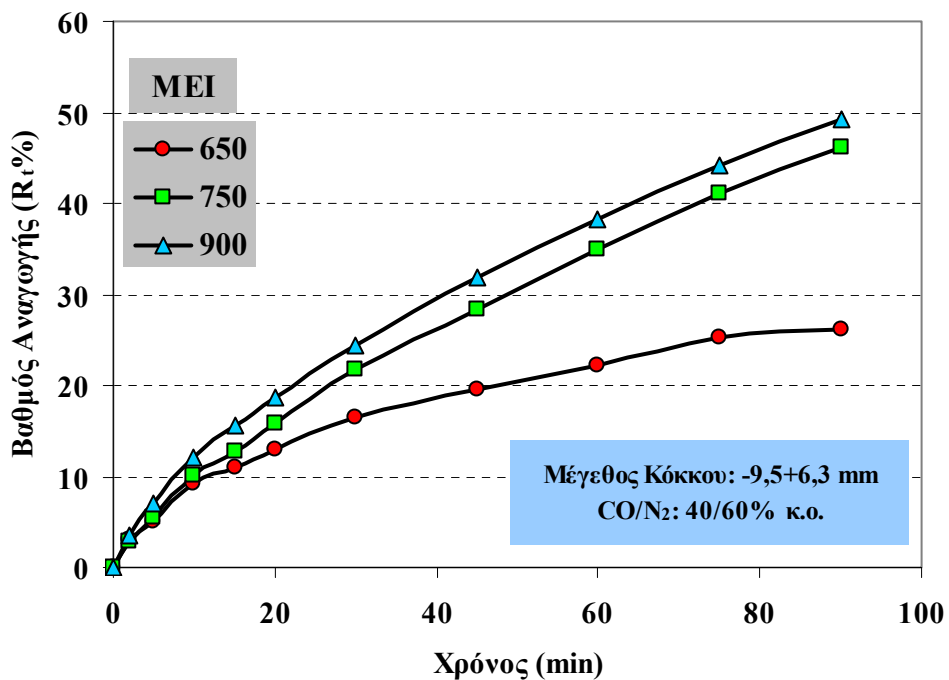
6.3.6 Αποτελέσματα της αναγωγής για το κλάσμα (-9,5 +6,3 mm) - Επίδραση του μεγέθους του κόκκου και της σύστασης του αναγωγικού αερίου στο αποτέλεσμα της αναγωγής

6.3.6.1 Επίδραση του μεγέθους του κόκκου στο αποτέλεσμα της αναγωγής

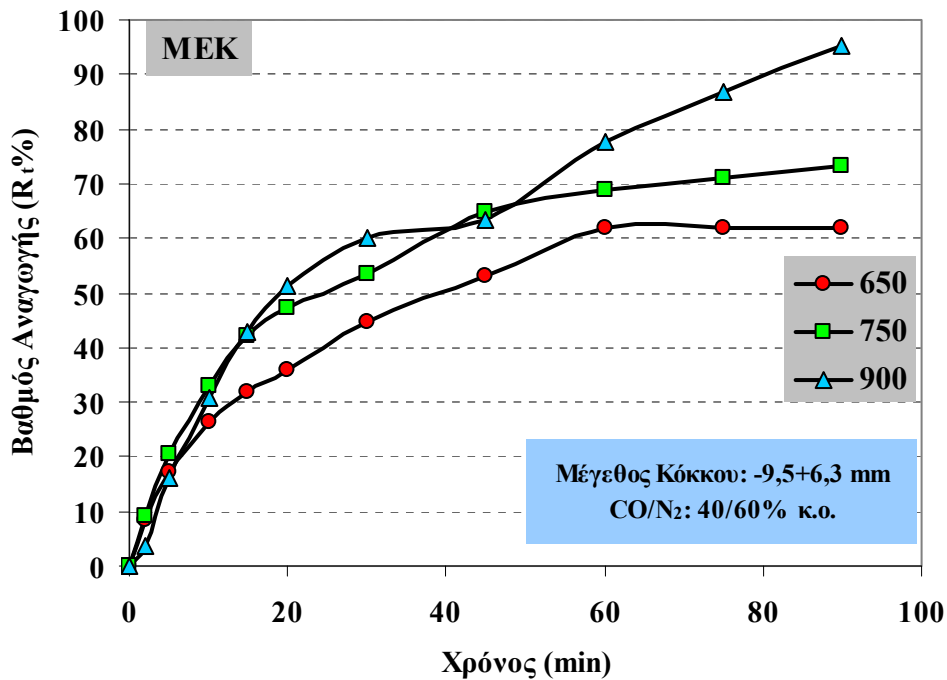
Η επίδραση του μεγέθους του κόκκου στο αποτέλεσμα της αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών μελετήθηκε μέσω της πραγματοποίησης δοκιμών αναγωγικής φρύξης στην ίδια συσκευή χρησιμοποιώντας το κοκκομετρικό κλάσμα -9,5+6,3 mm. Οι θερμοκρασιακές τιμές διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν 650, 750 και 900°C, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση στην αναγωγή θερμοκρασιακών τιμών χαμηλότερων από 800°C. Παρ' όλα αυτά, δεν κρίθηκε σκόπιμη η εφαρμογή θερμοκρασιών χαμηλότερων από 650°C, δεδομένου ότι δε θα υπήρχε καμία αντιστοιχία με την ακολουθούμενη βιομηχανική πρακτική για την αναγωγή των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών. Τα αποτελέσματα της αναγωγικής διεργασίας παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.15.A, 6.15.B και 6.15.Γ, με σύσταση αερίου αναγωγικού μίγματος CO/N₂: 40/60% κ.ο.



Σχήμα 6.15 (Α): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) του νικελιούχου λατερίτη MEE



Σχήμα 6.15 (Β): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) του νικελιούχου λατερίτη MEI



Σχήμα 6.15 (Γ): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) του νικελιούχου λατεριτη MEK

Στα Σχήματα 6.16.A, 6.16.B και 6.16.Γ, παρουσιάζονται οι συγκριτικές κινητικές καμπύλες για κάθε μία από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, προκειμένου να αποτυπωθεί σαφέστερα η διαφορά στην αναγωγιότητα των διαφορετικών τύπων Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών με το δεύτερο μέγεθος κόκκου.

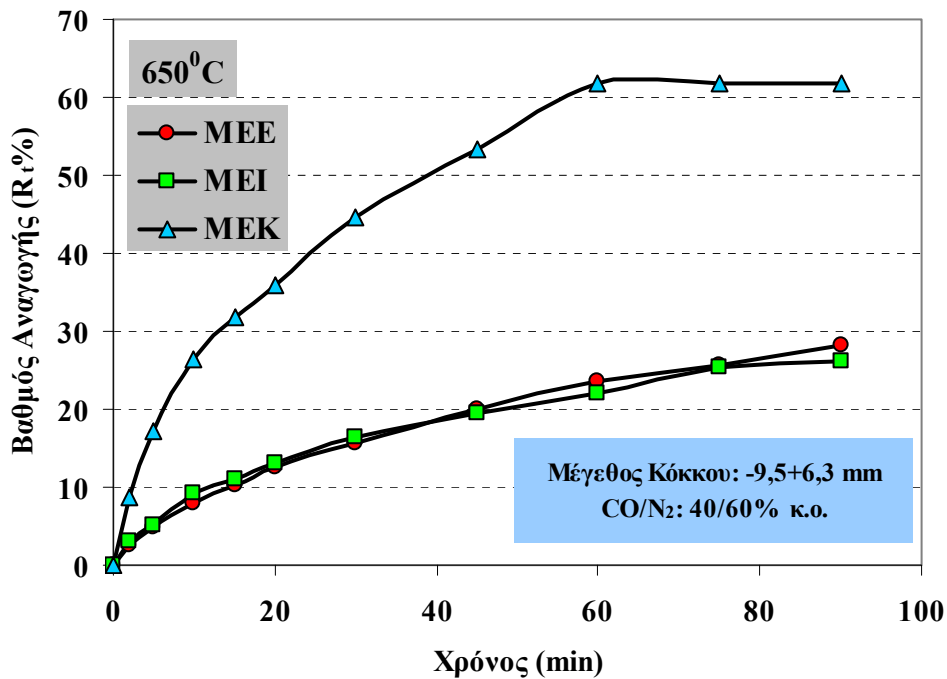
Όπως προκύπτει από τις καμπύλες των Σχημάτων 6.15 και 6.16, τόσο ο τελικός βαθμός αναγωγής ο οποίος επιτυγχάνεται μετά από 90 min όσο και η ταχύτητα των αναγωγικών αντιδράσεων είναι υψηλότερα στην περίπτωση του ενδιάμεσου τύπου μεταλλεύματος MEK. Συγκεκριμένα, μετά από 90 min αναγωγικής διεργασίας, ο βαθμός αναγωγής των λατεριτικών δειγμάτων κυμαίνεται στα επίπεδα του 26-49% για τα μεταλλεύματα MEE και MEI και 62-95% για το μέταλλευμα MEK. Το συμπέρασμα βρίσκεται σε πλήρη αντιστοιχία με εκείνο το οποίο εξήχθη από την μελέτη αναγωγής του κλάσματος -12,5+9,5 mm.

Η θερμοκρασία ευνοεί σαφέστατα την αναγωγή μεταξύ 650 - 750°C. Αντίθετα, με εξαίρεση το μεταλλεύμα MEK όπου εκεί παρουσιάζεται μία αξιοσημείωτη διαφορά, η θερμοκρασία δεν φαίνεται να αποτελεί σημαντικό παράγοντα ο οποίος να επηρεάζει την αναγωγιμότητα των μεταλλευμάτων για το θερμοκρασιακό εύρος 750-900°C. Παρ' όλα αυτά, η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της διεργασίας είναι περισσότερο εμφανής στην περίπτωση του πιο λεπτομερούς κλάσματος.

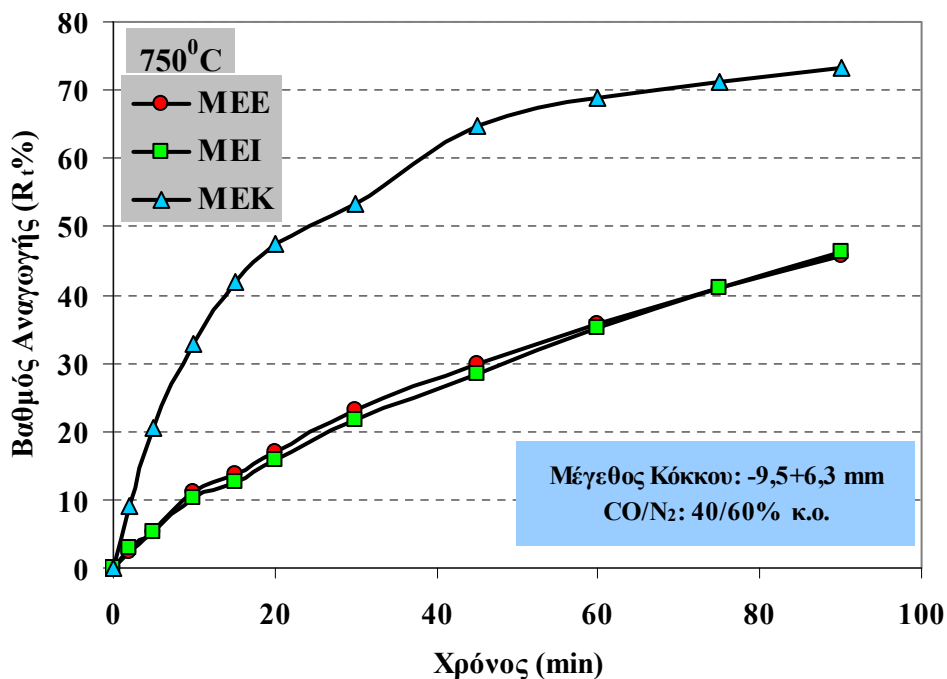
Ένα επιπλέον συμπέρασμα το οποίο προκύπτει από τις κινητικές καμπύλες και για τα δύο κοκκομετρικά κλάσματα του μεταλλεύματος MEK, είναι ότι κατά τη διάρκεια της εξέλιξης της αναγωγής και συγκεκριμένα μετά τα πρώτα 45min, η εμφανής αλλαγή της κλίσης των κινητικών καμπυλών συνεπάγεται μείωση της ταχύτητας της διεργασίας και το σύστημα τείνει πλέον προς την αποκατάσταση συνθηκών θερμοδυναμικής ισορροπίας. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται στις κινητικές καμπύλες των μεταλλευμάτων MEE και MEI, όπου η ταχύτητα της αντίδρασης φαίνεται να μην υπόκειται σε μεγάλες αλλαγές μέχρι το πέρας των 90 min. Η συσχέτιση της αλλαγής της κλίσης με μία ενδεχόμενη αλλαγή του ρυθμορυθμιστικού βήματος της διεργασίας θα εξεταστεί διεξοδικά στο κομμάτι της κινητικής ανάλυσης των δεδομένων που πρόκειται να ακολουθήσει.

Στα Σχήματα 6.17.A, 6.17.B και 6.17.Γ, παρουσιάζεται η επίδραση του μεγέθους του κόκκου στο αποτέλεσμα της αναγωγής για καθένα από τα μεταλλεύματα MEE, MEI και MEK στη θερμοκρασία των 900°C. Είναι εμφανές το γεγονός ότι το μέγεθος του κόκκου αποτελεί σημαντικό παράγοντα ο οποίος επηρεάζει την πρόοδο της αναγωγής των λειμωνιτικού τύπου μεταλλευμάτων MEE και MEI. Συγκεκριμένα, μείωση του μεγέθους του κόκκου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση τόσο του βαθμού όσο και της ταχύτητας αναγωγής. Αντίθετα, η μείωση του μεγέθους του κόκκου δεν φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην πρόοδο της αναγωγής του μεταλλεύματος MEK. Το τελευταίο φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί όπως θα αναλυθεί εκτενώς και παρακάτω στα φυσικά χαρακτηριστικά του μεταλλεύματος και συγκεκριμένα στο μεγάλο ποσοστό του εσωτερικού πορώδους του μεταλλεύματος MEK. Ως εκ τούτου, η μεγάλη τιμή του εσωτερικού πορώδους καθιστά το μέταλλευμα ούτως ή άλλως πολύ αναγωγίμο, με αποτέλεσμα η μείωση του μεγέθους του κόκκου από -12,5+9,5

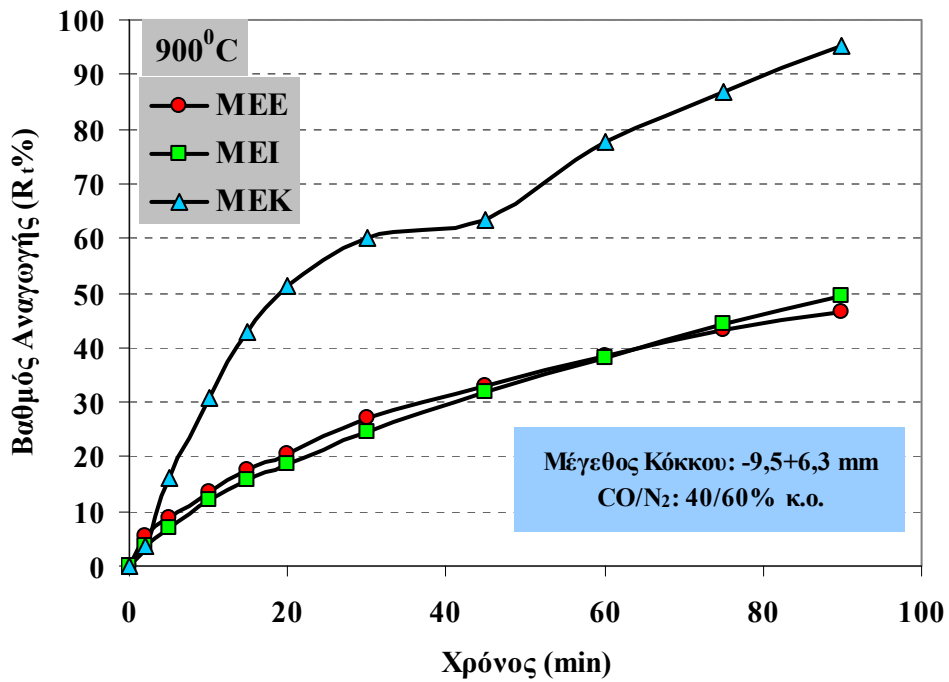
mm σε $-9,5+6,3$ mm να μη συνεπάγεται κάποια ιδιαίτερη βελτίωση της ήδη πολύ υψηλής ταχύτητας αντίδρασης.



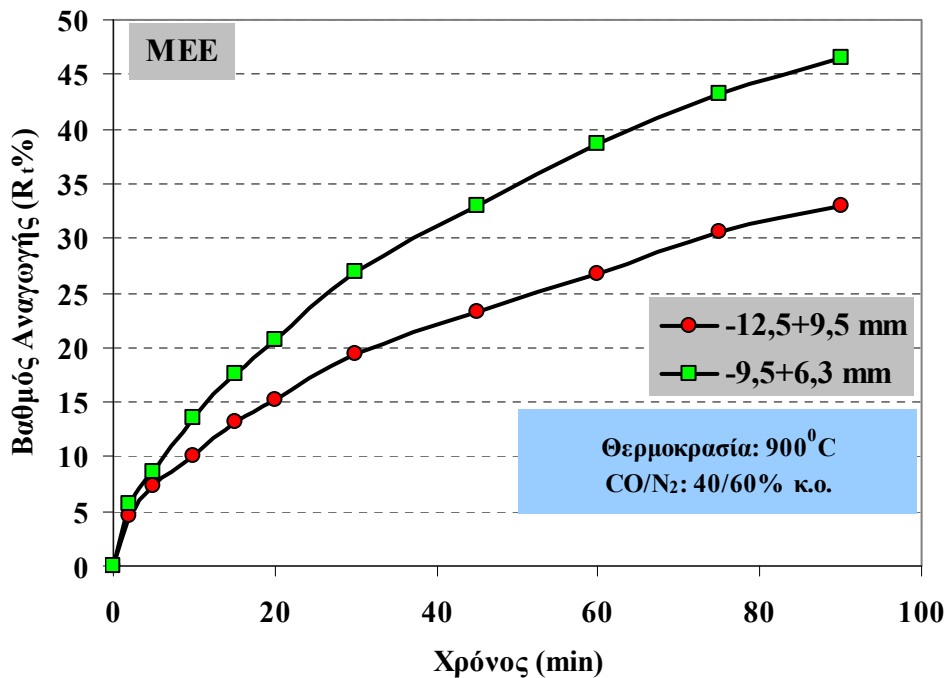
Σχήμα 6.16 (Α): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα ($-9,5+6,3$ mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 650°C



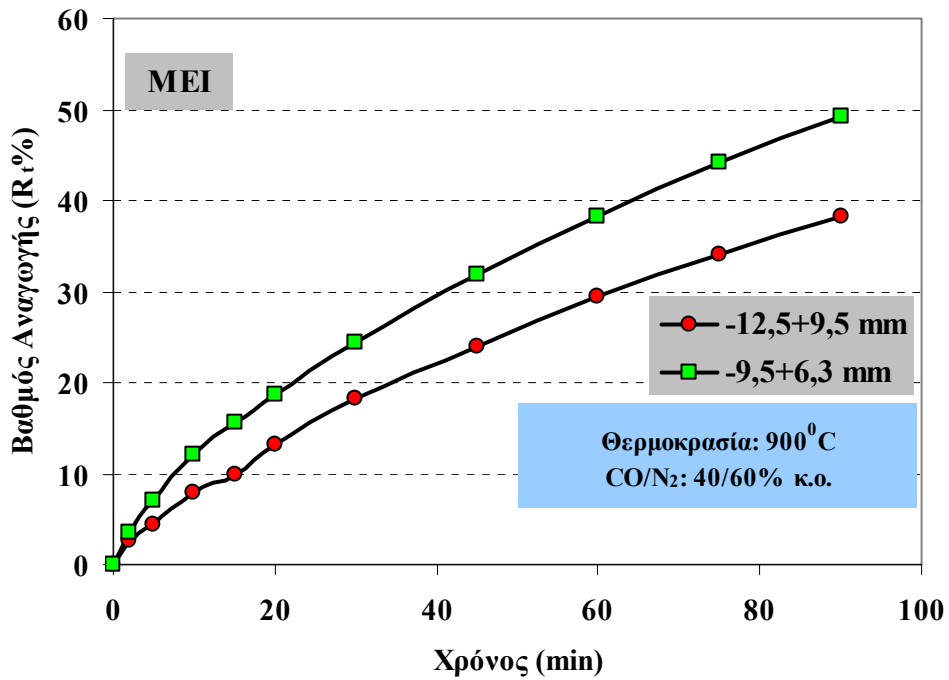
Σχήμα 6.16 (Β): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα ($-9,5+6,3$ mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 750°C



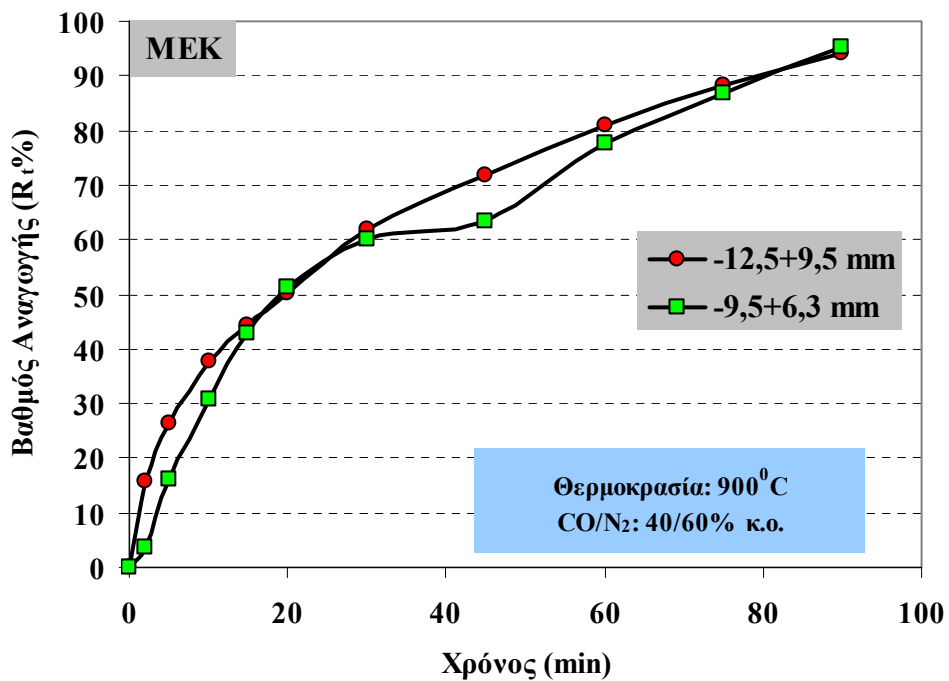
Σχήμα 6.16 (Γ): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) των νικελιούχων λατεριτών σε θερμοκρασία 900°C



Σχήμα 6.17 (Α): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το μέταλλευμα MEE



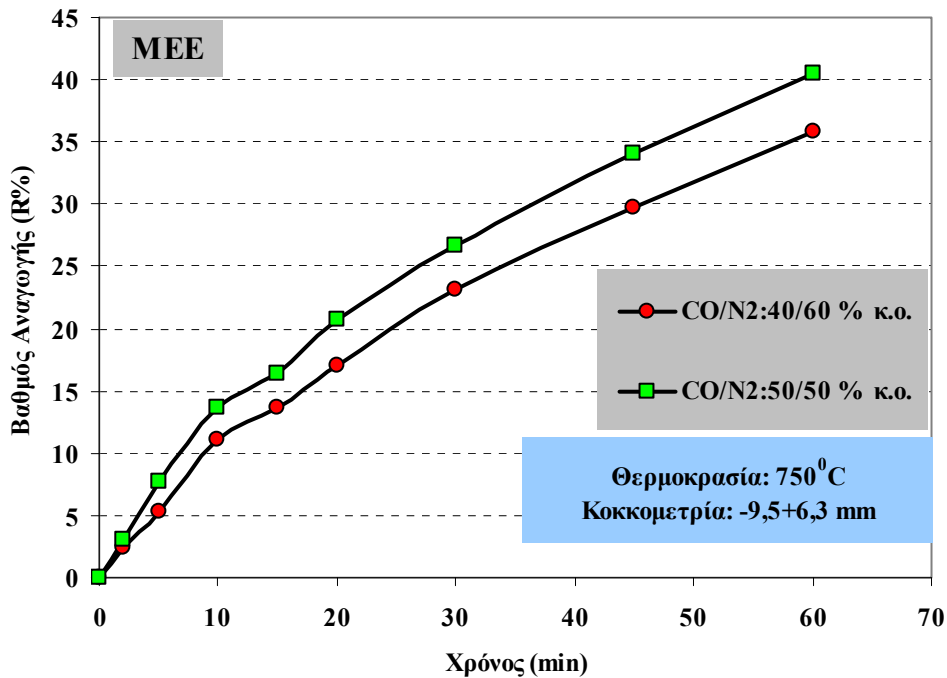
Σχήμα 6.17 (B): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το μετάλλευμα MEI



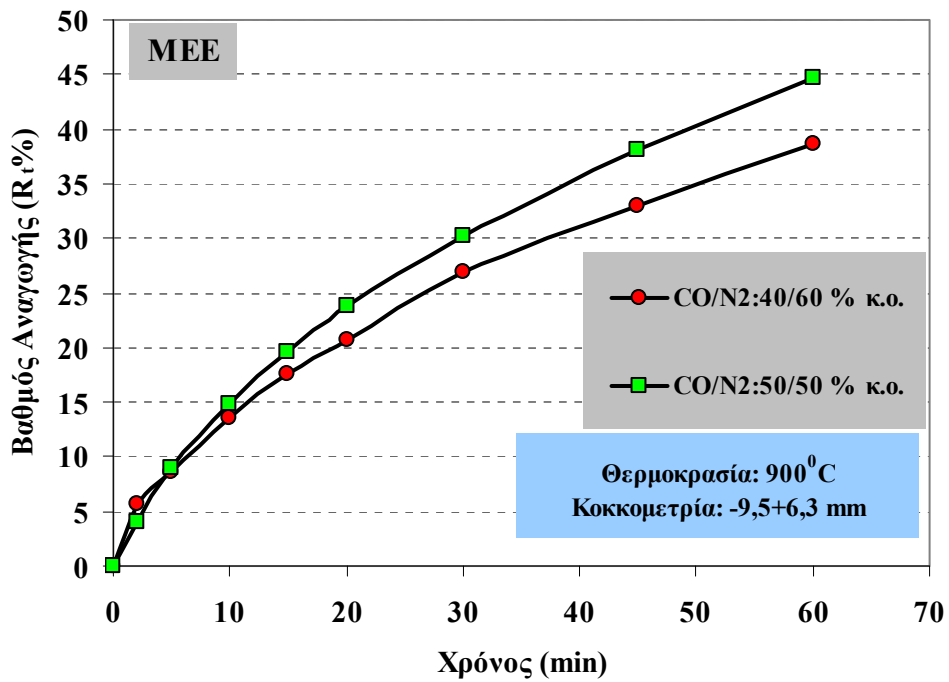
Σχήμα 6.17 (Γ): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το μετάλλευμα MEK

6.3.6.2 Επίδραση της σύστασης του αναγωγικού αερίου στο αποτέλεσμα της αναγωγής

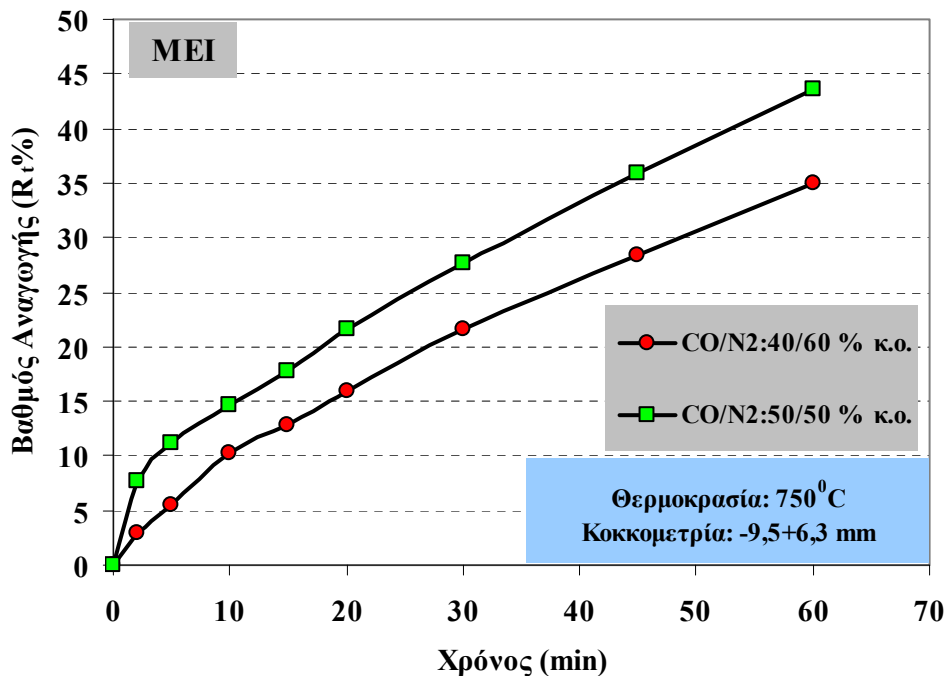
Η επίδραση της σύστασης του αερίου μίγματος στο αποτέλεσμα της αναγωγής, εξετάστηκε με την πραγματοποίηση μίας σειράς πειραματικών δοκιμών αναγωγής του κλάσματος -9,5+6,3 mm των MEE, MEI και MEK στις θερμοκρασίες 750 και 900°C, διάρκειας 60 min. Η σύσταση του αερίου μίγματος που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια των δοκιμών ήταν: i) 60% N₂ - 40 % CO κ.ο. και ii) 50% N₂ - 50 % CO κ.ο. (με σταθερή πάντοτε ροή αερίου μίγματος 10 l/min). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.18-6.20.



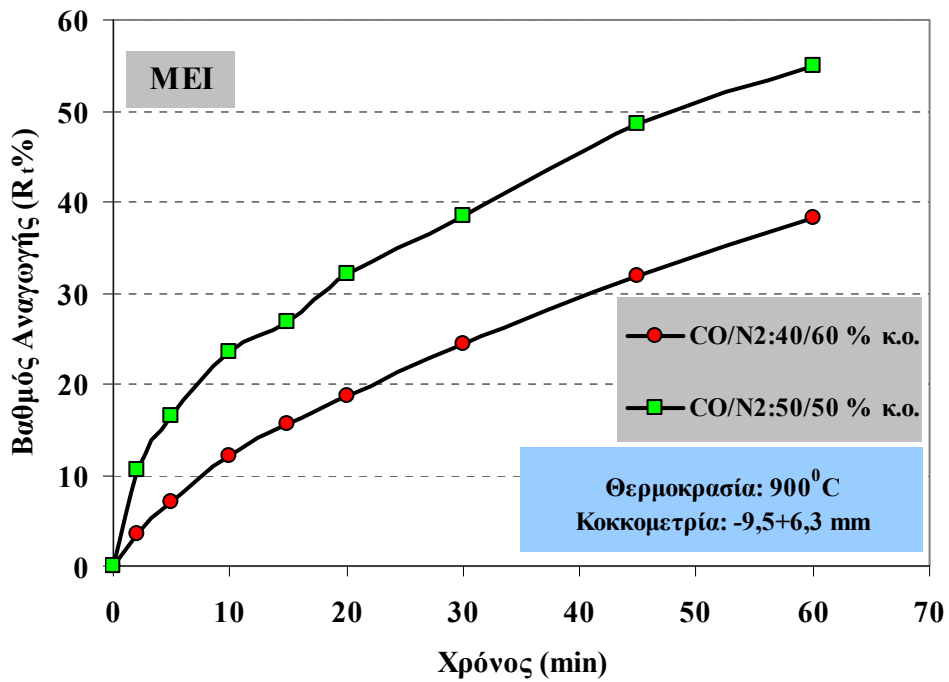
Σχήμα 6.18 (A): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEE (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 750°C



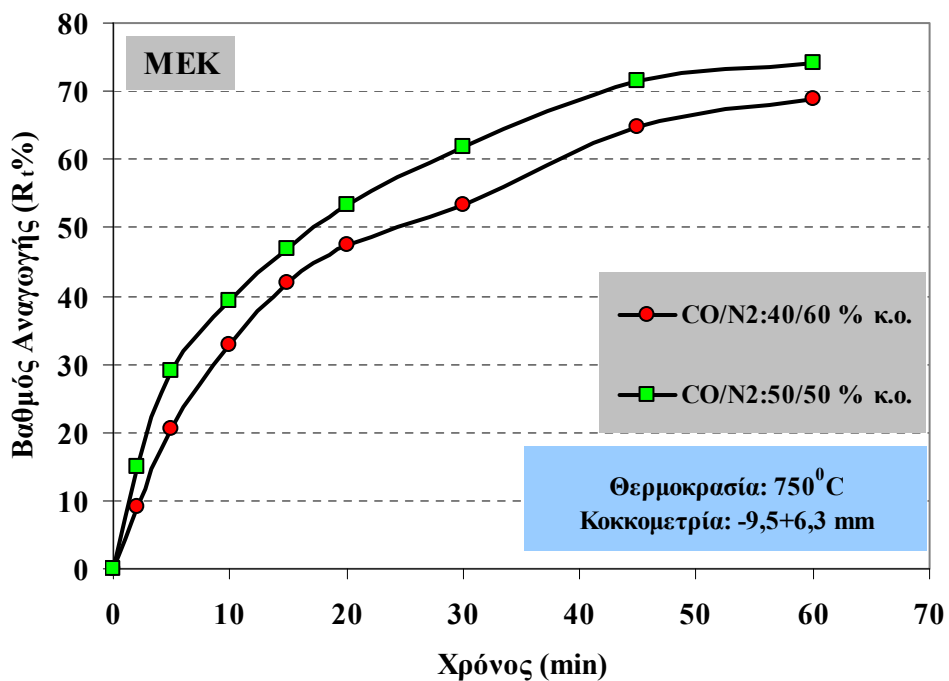
Σχήμα 6.18 (B): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEE (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 900⁰C



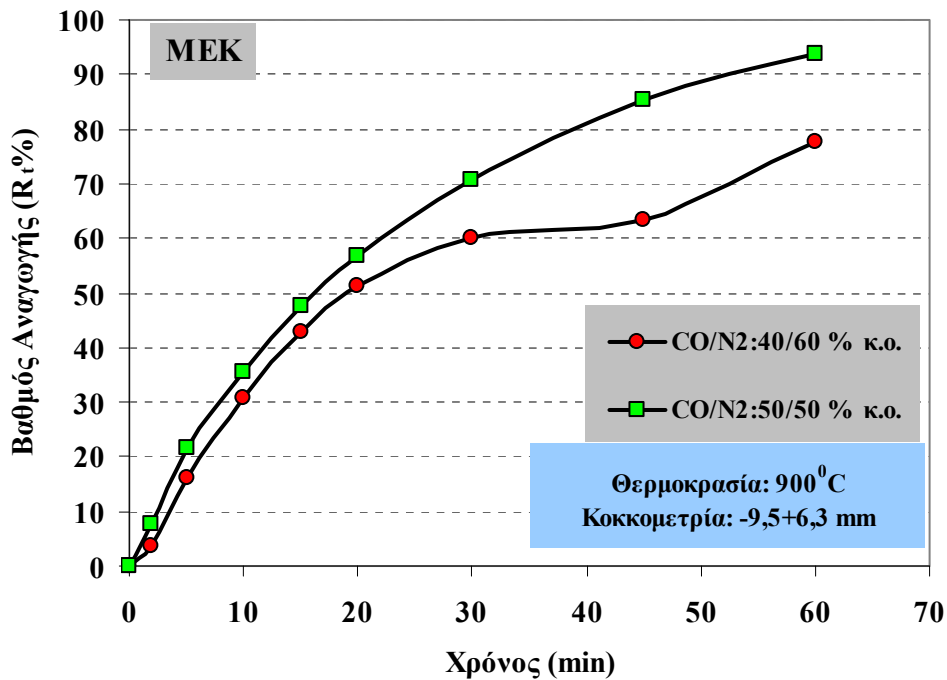
Σχήμα 6.19 (A): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEI (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 750⁰C



Σχήμα 6.19 (B): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEI (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 900°C



Σχήμα 6.20 (A): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEK (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 750°C



(B)

Σχήμα 6.20 (B): Επίδραση της σύστασης του αερίου αναγωγικού μίγματος στην αναγωγιμότητα του MEK (κοκκομετρικό κλάσμα: -9,5+6,3 mm) στους 900°C

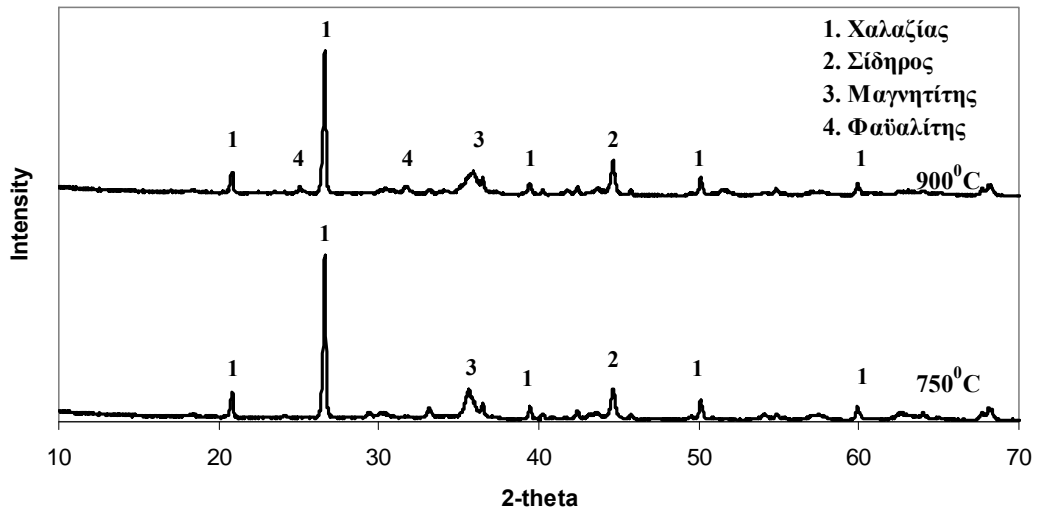
Είναι προφανές ότι ανεξαρτήτως της εφαρμοζόμενης θερμοκρασίας ή του τύπου του λατεριτικού μεταλλεύματος, αύξηση της εκατοστιαίας σύστασης του CO στο αέριο μίγμα έχει θετική επίπτωση τόσο στην ταχύτητα όσο και στον τελικό βαθμό της αναγωγής.

6.3.7 Ορυκτολογικές αναλύσεις των φρουγμάτων νικελιούχων λατεριτών (κλάσμα -9,5+6,3 mm) και συγκριτική αξιολόγηση

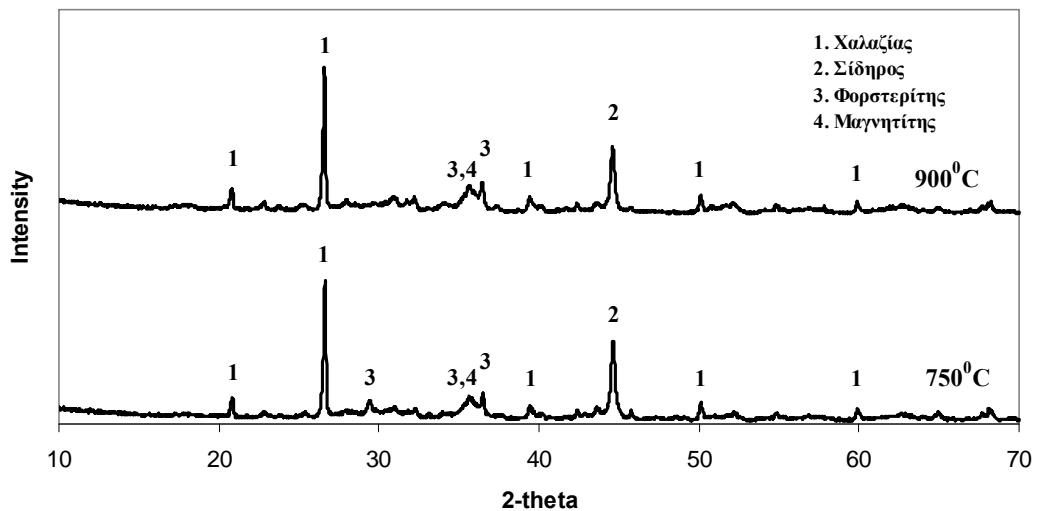
Στα Σχήματα 6.21 και 6.22 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν από τις ορυκτολογικές αναλύσεις των δειγμάτων MEE και MEK (κλάσμα -9,5+6,3 mm), τα οποία υποβλήθηκαν σε αναγωγική φρύξη με αέριο μίγμα CO/N₂ στις θερμοκρασίες 750 και 900°C. Τα αποτελέσματα όσον αφορά τον μετασχηματισμό των φάσεων του σιδήρου βρίσκονται σε πλήρη αντιστοιχία με τα αποτελέσματα τα οποία αντιστοιχούν στα ανηγμένα κλάσματα (-12,5+9,5) mm.

Συγκεκριμένα, ο αιματίτης και ο γκαιτίτης των αρχικών δειγμάτων ΜΕΕ και ΜΕΚ αντίστοιχα, έχουν αναχθεί - ο δεύτερος έχοντας πρώτα διασπαστεί θερμικά σε αιματίτη- και οι φάσεις οι οποίες τελικά ανιχνεύονται είναι ο υπολειπόμενος μαγνητίτης και ο μεταλλικός σίδηρος. Ο χαλαζίας ανιχνεύεται σε σημαντικές ποσότητες. Η παρουσία της ορυκτολογικής φάσης του φαυαλίτη εντοπίζεται στο φρύγμα του λειμωνιτικού μεταλλεύματος ΜΕΕ, ενώ το καινούριο στοιχείο είναι η ανίχνευση της ορυκτολογικής φάσης του φοροστερίτη (Mg_2SiO_4) στο φρύγμα του ενδιάμεσου τύπου μεταλλεύματος ΜΕΚ. Οι δύο βασικοί ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την πύρωση και αναγωγή των λατεριτών που περιέχουν σερπεντίνη και γκαιτίτη, δηλαδή η αφυδροξυλίωση του γκαιτίτη και η διάσπαση του σερπεντίνη, επιβεβαιώνονται και από παλαιότερες εργασίες που αφορούν αντίστοιχες διεργασίες παρόμοιων πρώτων υλών. (Valix, 2002).

Όσον αφορά την αφυδροξυλίωση του γκαιτίτη, η θερμοκρασία του μετασχηματισμού έχει εντοπιστεί εκτός των άλλων και με τις μεθόδους της θερμοβαρυτομετρικής και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης στο Κεφάλαιο 5. Όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία (O'Connor et al., 2006, Swamy et al., 2003, Mackenzie, 1973), η θερμοκρασία διάσπασης του γκαιτίτη είναι οι 300°C περίπου, με ορισμένες αυξομειώσεις κατά τη θερμική κατεργασία μεταλλευμάτων, οι οποίες εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την κρυσταλλικότητα του γκαιτίτη. Το γεγονός επιβεβαιώνεται και από την θερμοδυναμική ανάλυση της διεργασίας της θερμικής διάσπασης του γκαιτίτη με τη χρήση του θερμοδυναμικού πακέτου HSC 6.0. Λειπομερής ανάλυση για την δομή, τις λειτουργίες και τα υποσυστήματα του τελευταίου, βρίσκεται στο Παράρτημα III της διατριβής. Στο Σχήμα 6.23 παρουσιάζονται τα διαγράμματα θερμοδυναμικής ισορροπίας ενός συστήματος, στο οποίο θεωρούμε ότι η είσοδος είναι 2 kmole γκαιτίτη ($\alpha\text{-FeOOH}$).



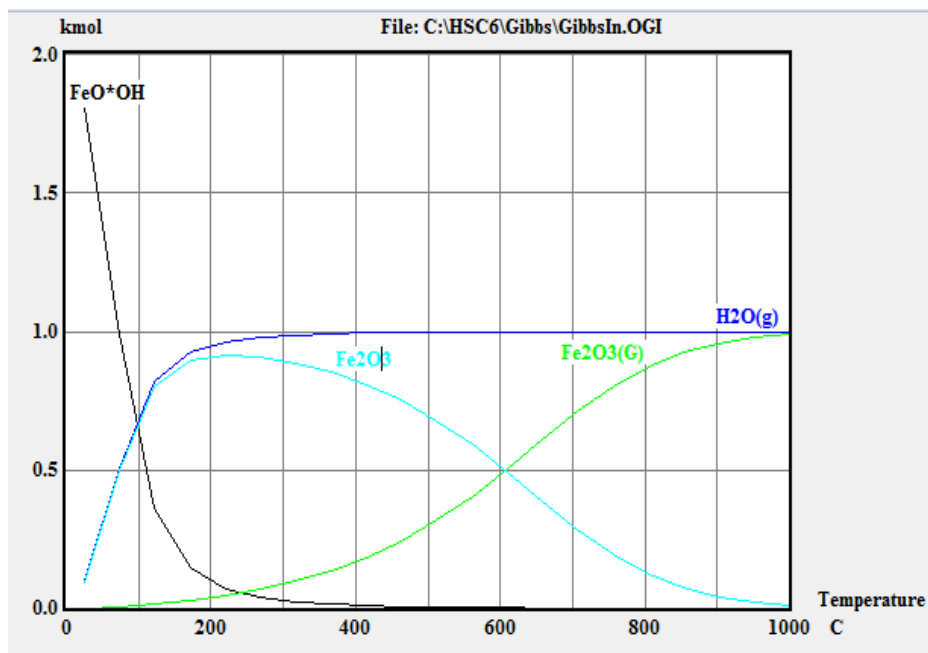
Σχήμα 6.21: Ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος ΜΕΕ (κλάσμα -9,5+6,3 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 750 και 900°C



Σχήμα 6.22: Ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος ΜΕΚ (κλάσμα -9,5+6,3 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 750 και 900°C

Πράγματι, είναι εμφανές ότι η διάσπαση του γκαϊτίτη ολοκληρώνεται περίπου στους 300°C, ενώ ταυτόχρονα παράγεται το στοιχειομετρικό 1 kmole νερού καθώς και οι φάσεις του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ο οποίος εμφανίζει τη μέγιστη σταθερότητα έως του 200 °C, και του μαγκαιμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ο οποίος είναι σταθερός έως τους 1000 °C.

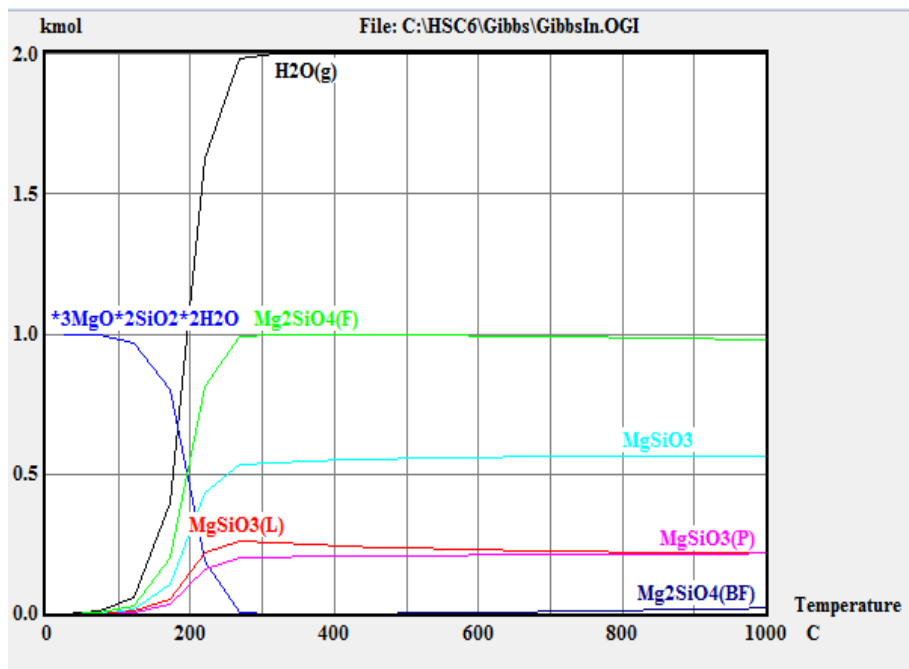
Επιπρόσθετα, στους Ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες προελεύσεως Καστοριάς εμφανίζονται σε μεγάλη περιεκτικότητα οι σερπεντίνες $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$. Πρόκειται για ορυκτά τα οποία τα συναντά κανείς σε εξαλλοιωμένα (σερπεντινωμένα) υπερμαφικά πετρώματα, όπως είναι και οι εμφανίσεις λατεριτικών μεταλλευμάτων (Ορφανουδάκη, 2005). Τα κυριότερα ορυκτά της συγκεκριμένης ομάδας είναι ο λιζαρδίτης, ο αντιγορίτης και ο χρυσσίλης. Σε πολλές περιπτώσεις, όπως άλλωστε ισχύει και στα Ελληνικά λατεριτικά μεταλλεύματα, ο σίδηρος και το νικέλιο μπορούν να υποκαταστήσουν το μαγνήσιο.



Σχήμα 6.23: Φάσεις ισορροπίας κατά την αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη

Για τη θερμοδυναμική μελέτη των ορυκτολογικών μετασχηματισμών οι οποίοι λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική κατεργασία των σερπεντινικών ορυκτών έως τους 1000 °C, ως είσοδος στο σύστημα επελέγη το 1 kmole σερπεντίνη $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$, ο οποίος είναι καταχωρημένος στη βάση δεδομένων του προγράμματος ως $*3MgO*2SiO_2*2H_2O$ (Σχήμα 6.24). Όπως προκύπτει από τις καμπύλες του εν λόγω Σχήματος, στους 300 °C έχει ολοκληρωθεί η αφυδροξυλίωση του σερπεντίνης. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός του σερπεντίνης στις αλλοτροπικές μορφές των ορθοπυριτικών ορυκτών (κυρίως

ολιβίνες) και των αλυσσοπυριτικών ορυκτών (κυρίως πυρόξενι), όπως προκύπτει και από διεθνείς αναφορές εργαστηριακών μελετών θερμικής διάσπασης σερπεντινικών ορυκτών (Hrsak et al., 2005, Hargreaves and Taylor, 1946). Στην πρώτη κατηγορία, ανήκουν οι ορυκτολογικές φάσεις –όπως είναι καταχωρημένες στη βάση δεδομένων του προγράμματος-: $Mg_2SiO_4(F)$ – φοροστερίτης-, $Mg_2SiO_4(BF)$ – β-φοροστερίτης-, ενώ στη δεύτερη κατηγορία οι φάσεις: $MgSiO_3$ – ενστατίτης, $MgSiO_3(P)$ – προτοενστατίτης-, $MgSiO_3(L)$ – κλινοενστατίτης.



Σχήμα 6.24: Φάσεις ισορροπίας κατά τη θερμική κατεργασία του σερπεντινίτη

Η διαφορά μεταξύ των ορθοπυριτικών και των αλυσσοπυριτικών ορυκτών έγκειται αποκλειστικά και μόνο στη δομή τους. Συγκεκριμένα, η δομική μονάδα των ορθοπυριτικών ορυκτών είναι τα τετράεδρα πυριτίου $(SiO_4)^{4-}$, τα οποία είναι ασύνδετα μεταξύ τους. Τα κενά μεταξύ των τετραέδρων καλύπτουν τρισθενή και διοθενή κατιόντα. Τα αλυσσοπυριτικά ορυκτά αντίθετα έχουν ως δομική μονάδα το $Si_2O_6^{4-}$, όπου τα τετράεδρα πυριτίου συνδέονται μεταξύ τους μέσω μονών αλυσίδων.

Δίδεται ιδιαίτερη προσοχή στην παρουσία στα φρύγματα του λατερίτη των σύνθετων σιδηρο-μαγνησιοπυριτικών ορυκτολογικών φάσεων, διότι τόσο στην

εγχώρια (Σκαρτάδος, 2000, Zengolis et al., 2006) όσο και στη διεθνή βιβλιογραφία (El-Geassy et al., 2008), υπάρχουν αναφορές κυρίως για τον ρόλο του φαυαλίτη ως κινητικό εμπόδιο στη διεργασία της αναγωγής. Συγκεκριμένα, ο φαυαλίτης θεωρείται ότι παγιδεύεται εντός των κόκκων του μεταλλικού σιδήρου ο οποίος έχει προκύψει από την αναγωγή των οξειδίων, με αποτέλεσμα να εμποδίζει την εύκολη πρόσβαση του αερίου στα οξείδια και να λειτουργεί κατ'αυτό τον τρόπο ως εμπόδιο για το τελευταίο στάδιο της αναγωγικής διεργασίας, δηλαδή το μετασχηματισμό του βουσιτίτη σε σίδηρο, το οποίο θεωρείται και το πιο αργό.

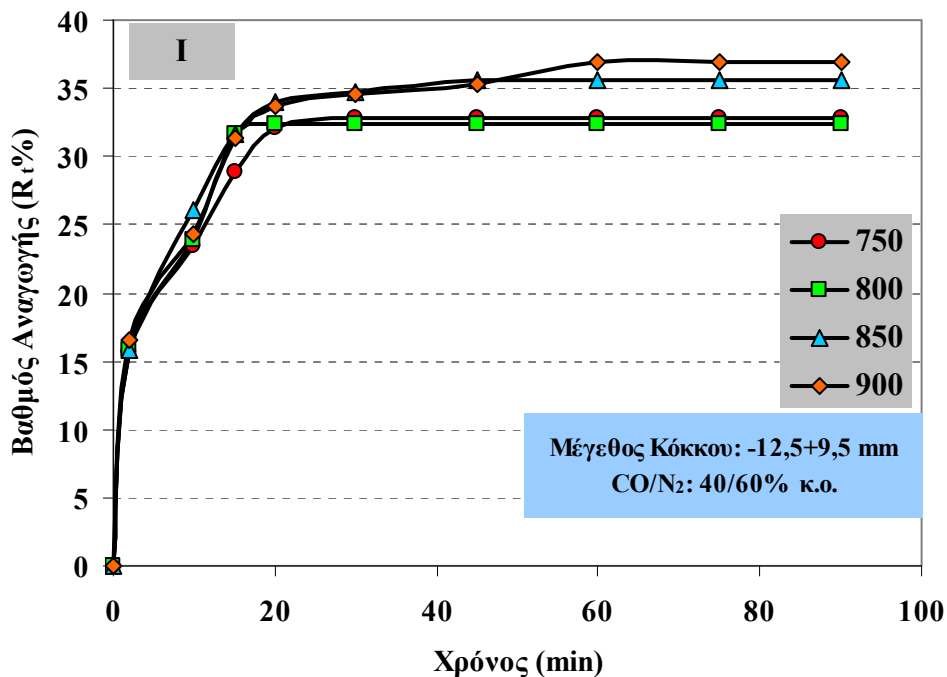
Επιπρόσθετα, ο φαυαλίτης θερμοδυναμικά απαιτεί πολύ πιο έντονη αναγωγική ατμόσφαιρα (λόγο πιέσεων CO/CO₂) για να αναχθεί σε σίδηρο από ότι ο βουσιτίτης, με αποτέλεσμα τυχόν σύμφυση των παραπάνω ορυκτολογικών φάσεων να εμποδίζει την πρόοδο της αναγωγής. Αντίστοιχα, ανάπτυξη των φάσεων του φοροστερίτη στα όρια των κόκκων του σιδήρου μπορεί να αποτελεί επίσης εμπόδιο για τη διάχυση των αναγωγικών αερίων εντός του πυρήνα των οξειδίων. Εκτός αυτού, ο φοροστερίτης σε αντίθεση με το φαυαλίτη έχει αποδειχτεί ότι μπορεί να έχει ενδομημένο νικέλιο, ως υποκαταστάτη του μαγνησίου. Ως εκ τούτου, η παρουσία του έχει ιδιαίτερη σημασία για την αναγωγή κυρίως του οξειδίου του νικελίου στα λατεριτικά μεταλλεύματα.

6.3.8 Αναγωγή του νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος Ινδονησίας με αέριο αναγωγικό μίγμα

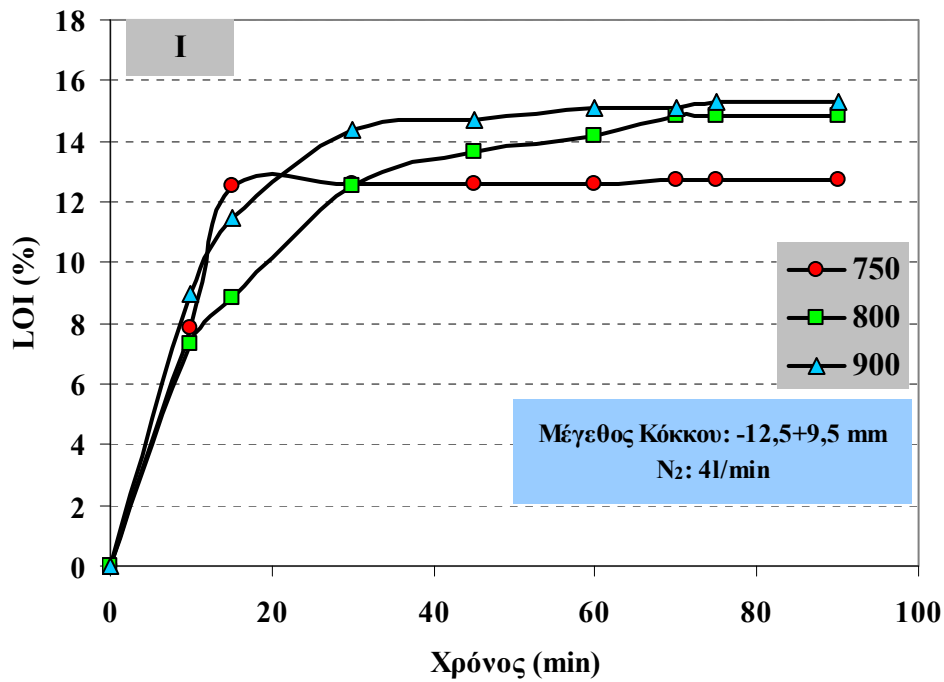
Η συμμετοχή του λατερίτη Ινδονησίας στο μεταλλουργικό μίγμα τροφοδοσίας των Π/Κ αναγωγικής φρύξης της ΛΑΡΚΟ γίνεται περιστασιακά και δεν υπερβαίνει το 10%. Παρ' όλα αυτά, η σχεδόν διπλάσια περιεκτικότητά του σε νικέλιο συγκριτικά με τους Ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες, καθιστά τη μελέτη της μεταλλουργικής του συμπεριφοράς ακόμη πιο ενδιαφέρουσα. Για τον σκοπό αυτό, τα αποτελέσματα της αναγωγικής φρύξης του λατερίτη Ινδονησίας με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO-N₂) παρατίθενται ξεχωριστά και γίνεται σύγκριση της μεταλλουργικής του συμπεριφοράς με αυτή των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών.

6.3.8.1 Δοκιμές αναγωγικής φρύξης κλάσματος (-12,5 +9,5 mm)

Στο Σχήμα 6.25 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγωγής του κλάσματος (-12,5+9,5 mm) του λατερίτη Ινδονησίας Ι, σε θερμοκρασίες 750, 800, 850 και 900°C, με σύσταση αερίου αναγωγικού μίγματος CO/N₂: 40/60% κ.ο. Η χρονική διάρκεια της προθέρμανσης - πύρωσης, που προηγούνται της αναγωγής ήταν 80 min. Όπως προκύπτει και από τις κινητικές καμπύλες του Σχήματος 6.26, κατ' αντιστοιχία με την προθέρμανση - πύρωση των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών, μετά από παραμονή του μεταλλεύματος Ινδονησίας στην θερμοκρασία αναγωγής για 80 min το βάρος του δείγματος σταθεροποιείται. Ειδικά στη θερμοκρασία των 750°C, η σταθεροποίηση του βάρους του δείγματος αρχίζει από πολύ νωρίτερα, από τα 20 min περίπου. Αυτό υποδηλώνει την πλήρη απώλεια των πιητικών συστατικών του μεταλλεύματος (χημικά ενωμένη υγρασία και CO₂), με αποτέλεσμα η απώλεια βάρους από το χρονικό σημείο έναρξης της ροής του αναγωγικού αερίου και μετά να οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην απομάκρυνση του οξειδίου των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου.



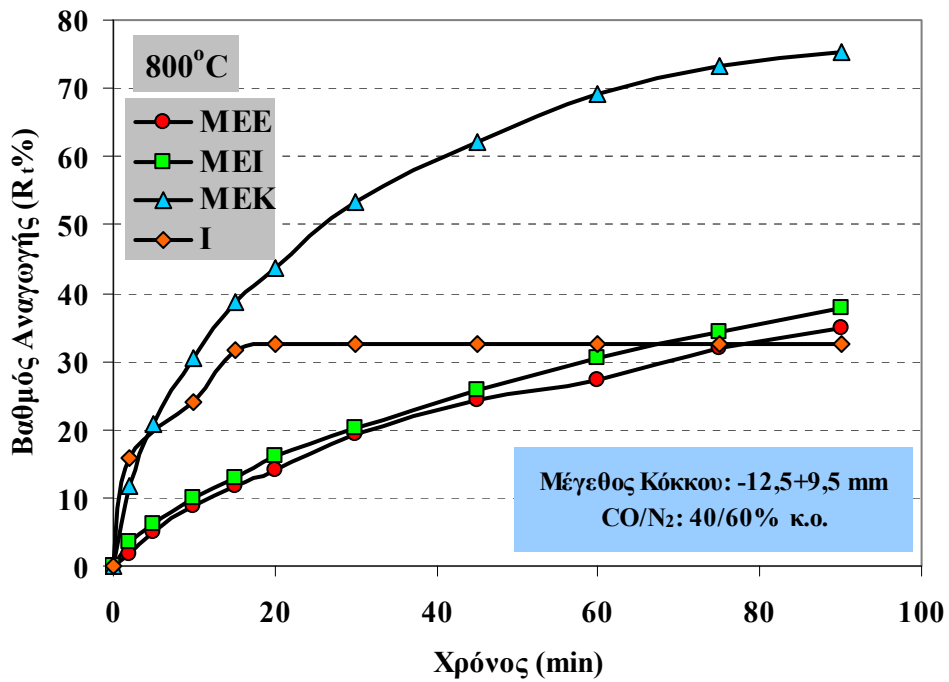
Σχήμα 6.25: Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) του νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος Ινδονησίας σε θερμοκρασιακό εύρος 750-900°C



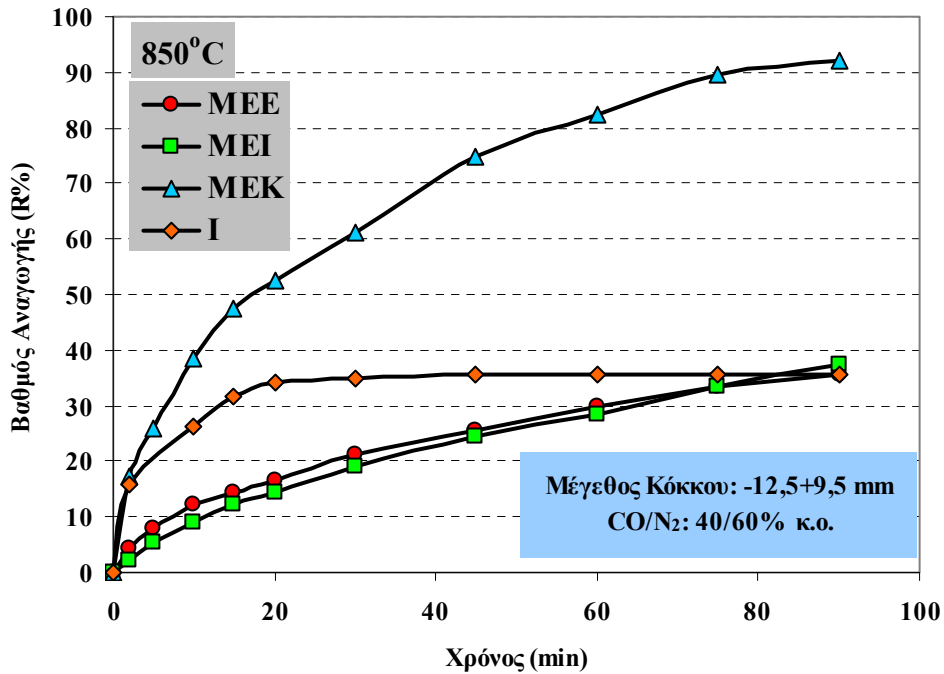
Σχήμα 6.26: Διάγραμμα απωλειών πύρωσης (LOI%)-Χρόνου για το μέταλλευμα Ινδονησίας σε θερμοκρασίες 750, 800 και 900°C

Στα Σχήματα 6.27.A, 6.27.B και 6.27.Γ, παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα των κινητικών καμπυλών για το μέταλλευμα Ινδονησίας και τους Ελληνικούς νικελιούχους λατεριτες σε κάθε μία από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, προκειμένου να αποτυπωθούν σαφέστερα οι διαφορές στην αναγωγιμότητα μεταξύ τους.

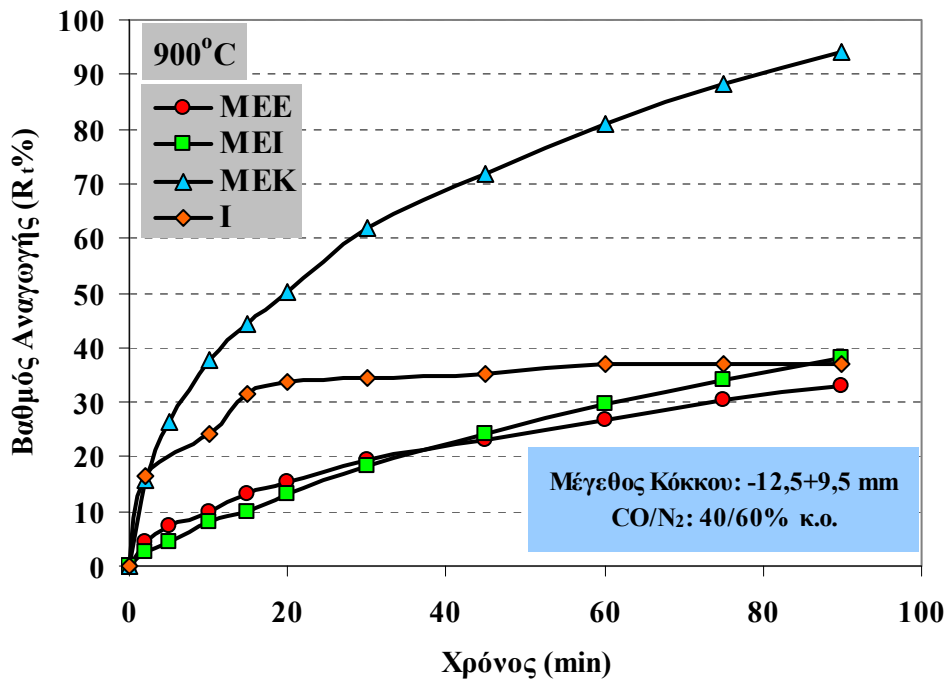
Όπως προκύπτει από το Σχήμα 6.27, ανεξάρτητα από την θερμοκρασία στη οποία διεξάγεται η αναγωγή, ο βαθμός αναγωγής αυξάνεται έως τα πρώτα 20 λεπτά και στη συνέχεια η αναγωγική διαδικασία τείνει προς την κατάσταση ισορροπίας. Η τιμή του μέγιστου βαθμού αναγωγής ο οποίος επιτυγχάνεται μετά από 90 λεπτά είναι περίπου 37% στους 900°C. Η θερμοκρασία πρακτικά δεν επηρεάζει την πρόοδο της αναγωγής στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, δεδομένου ότι οι τιμές του βαθμού αναγωγής σε κάθε περίπτωση κυμαίνονται μεταξύ 33 και 37%.



Σχήμα 6.27 (Α): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών (Ελληνικής και Ινδονησιακής προέλευσης) σε θερμοκρασία 800°C



Σχήμα 6.27 (Β): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών (Ελληνικής και Ινδονησιακής προέλευσης) σε θερμοκρασία 850°C



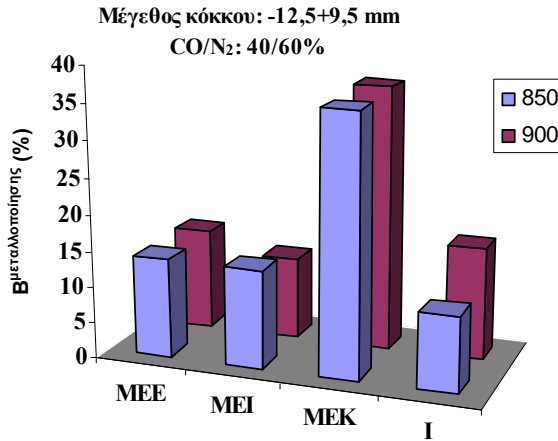
Σχήμα 6.27 (Γ): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-12,5+9,5 mm) των νικελιούχων λατεριτών (Ελληνικής και Ινδονησιακής προέλευσης) σε θερμοκρασία 900°C

Είναι προφανές από τη σύγκριση της αναγωγιμότητας των λατεριτικών μεταλλευμάτων μεταξύ τους στο Σχήμα 6.27, ότι η ταχύτητα της αναγωγής του λατερίτη Ινδονησίας είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των λειμωνιτικού τύπου MEE και MEI. Η αρχική ταχύτητα της αναγωγής του λατερίτη Ινδονησίας - έως περίπου τα 5 πρώτα λεπτά της διεργασίας- είναι περίπου στα ίδια επίπεδα με αυτή του παρόμοιας ορυκτολογικής σύστασης μεταλλεύματος MEK. Ακολούθως όμως, οι ταχύτητες βαίνουν μειούμενες, έως ότου μετά από 20 περίπου λεπτά οδηγούμαστε πρακτικά σε κατάσταση ισορροπίας. Μάλιστα, μετά το πέρας των 90 λεπτών, ο βαθμός αναγωγής του I πρακτικά εξισώνεται με τους βαθμούς αναγωγής των MEE και MEI κατά το ίδιο χρονικό διάστημα. Το γεγονός αυτό έχει μεγάλη πρακτική σημασία για τη βιομηχανία, δεδομένου ότι χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τον λατερίτη Ινδονησίας επιτυγχάνεται σε 20 min διεργασίας ο ίδιος βαθμός αναγωγής με εκείνον που επιτυγχάνεται μετά από 90 min αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών λειμωνιτικού τύπου. Η σημασία του φαινομένου γίνεται

ακόμα καλύτερα αντιληπτή λαμβάνοντας υπόψη ότι η συμμετοχή των τελευταίων στο μεταλλουργικό μίγμα τροφοδοσίας των Π/Κ αναγωγικής φρύξης της Ελληνικής βιομηχανίας σιδηρονικελίου, φθάνει τα επίπεδα του 70-75%.

Τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από τη μελέτη των κινητικών καμπυλών, επιβεβαιώνονται και από τις χημικές αναλύσεις υγρής οδούγια τον προσδιορισμό του βαθμού μεταλλοποίησης σε επιλεγμένα φρύγματα λατερίτη Ινδονησίας, με βάση τη σχέση (6.19). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.28. Στην ίδια σχηματική παράσταση παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης και ο βαθμός μεταλλοποίησης για τους Ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες στις ίδιες θερμοκρασίες (850 και 900°C).

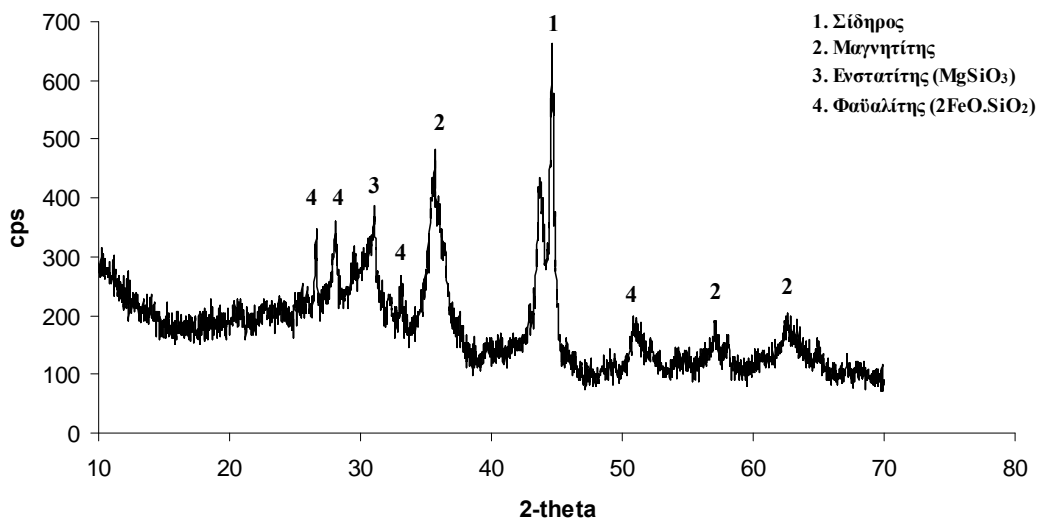
Οι χημικές αναλύσεις επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα το οποίο προέκυψε από τον προσδιορισμό του βαθμού αναγωγής υπολογιστικά, με βάση τις απαιτήσεις της ASTM μεθόδου. Το ενδιάμεσου τύπου λατεριτικό μετάλλευμα ΜΕΚ παρουσιάζει μετά από 90 λεπτά αναγωγικής φρύξης πολύ υψηλότερο βαθμό αναγωγής -ως εκ τούτου και βαθμό μεταλλοποίησης- σε σύγκριση με τα λειμωνιτικού τύπου ΜΕΕ και ΜΕΙ, αλλά και με τον Ινδονησιακής προέλευσης λατερίτη Ι. Οι τιμές του βαθμού μεταλλοποίησης του τελευταίου όπως προκύπτει από το Σχήμα 6.28, είναι στα ίδια επίπεδα με αυτά αυτών των μεταλλευμάτων ΜΕΕ και ΜΕΙ. Κάτι τέτοιο αναμενόταν με βάση το γεγονός ότι οι βαθμοί αναγωγής των μεταλλευμάτων ΜΕΕ, ΜΕΙ και Ι μετά από 90 min διεργασίας, όπως προκύπτει από το Σχήμα 6.27, σχεδόν συμπίπτουν. Συγκεκριμένα, ο βαθμός μεταλλοποίησης φθάνει το 15,5% περίπου για το προϊόν της αναγωγής του λατερίτη Ινδονησίας στους 900°C.



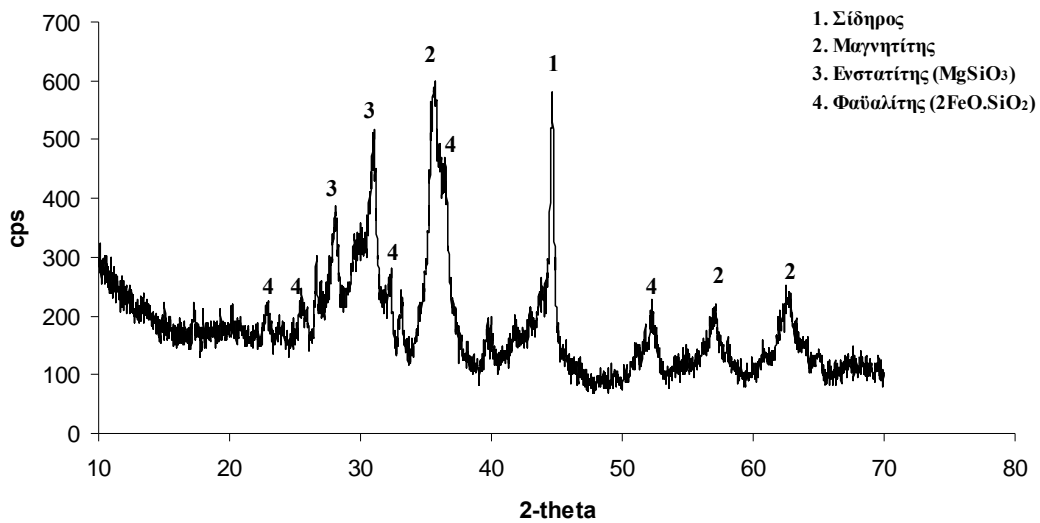
Σχήμα 6.28: Προσδιορισμός βαθμού μεταλλοποίησης φρυγμάτων Ελληνικών και Ινδονησιακής προέλευσης νικελιούχων λατεριτών μετά από 90 min αναγωγικής διαδικασίας

6.3.8.2 Ορυκτολογικές αναλύσεις των φρυγμάτων νικελιούχων λατεριτών Ινδονησιακής προέλευσης (κλάσμα -12,5+9,5 mm) και συγκριτική αξιολόγηση

Τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων του λατερίτη Ινδονησίας (I) (κλάσμα -12,5+9,5 mm), μετά από αναγωγική φρύξη με το αέριο αναγωγικό μίγμα στις θερμοκρασίες 750, 850 και 900°C, παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.29-6.31.



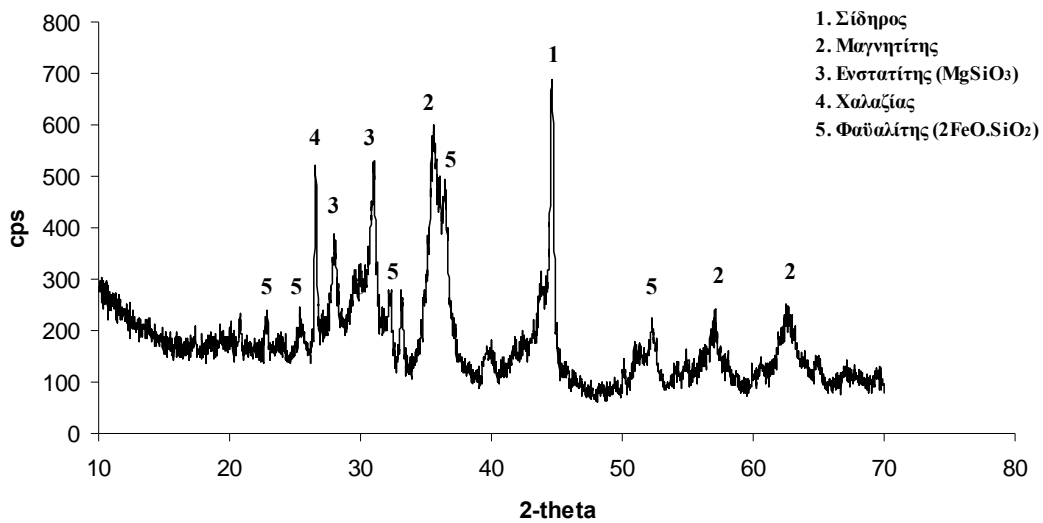
Σχήμα 6.29: Ακτινοδιάγραμμα του μεταλλεύματος I (κλάσμα -12,5+9,5 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 750°C



Σχήμα 6.30: Ακτινοδιάγραμμα του μεταλλεύματος I (κλάσμα -12,5+9,5 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 850°C

Από τα ακτινοδιαγράμματα προκύπτει ότι ο μεταλλικός σίδηρος (Fe-a) και ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) αποτελούν τις βασικές ορυκτολογικές φάσεις του σιδήρου στα ανηγμένα δείγματα του λατερίτη Ινδονησίας, όπως προκύπτει από τις χαρακτηριστικές τους κορυφές στα $d_{110}=2.03 \text{ \AA}$, $d_{200}=1.43 \text{ \AA}$ και $d_{311}=2.53 \text{ \AA}$, $d_{440}=1.49 \text{ \AA}$, $d_{220}=2.97$, αντίστοιχα. Φαυαλίτης (Fe_2SiO_4 , $d_{112}=2.50 \text{ \AA}$, $d_{130}=2.83 \text{ \AA}$, $d_{222}=1.78$) και ενστατίτης (MgSiO_3 , $d_{221}=3.18 \text{ \AA}$, $d_{610}=2.88 \text{ \AA}$, $d_{131}=2.54 \text{ \AA}$) επίσης ανιχνεύονται και στα τρία φρύγματα. Ο χαλαζίας ($d_{101}=3.34 \text{ \AA}$), ανιχνεύεται εμφανώς στη θερμοκρασία των 900°C

Η παρουσία του ενστατίτη (MgSiO_3) μόνο στα προϊόντα της αναγωγής του λατερίτη Ινδονησίας, δικαιολογείται από την υψηλότερη περιεκτικότητά του σε MgO ($\approx 12\%$) συγκριτικά με τους Ελληνικούς λατερίτες. Η παρουσία στα φρύγματα του λατερίτη Ινδονησίας του φαυαλίτη και με την ίδια λογική και του ενστατίτη, μπορεί να θεωρηθεί βάσει βιβλιογραφικών αναφορών (Σκαρτάδος, 2000, El-Geassy et al., 2008, Zevgolis, 2006), ως σοβαρή αιτία αναχαίτισης της αναγωγικής διεργασίας μετά τα 20 λεπτά. Συγκεκριμένα, ο φαυαλίτης θεωρείται από τους ερευνητές ότι εμποδίζει τη διάχυση του αναγωγικού αερίου προς τα οξειδία του σιδήρου, λειτουργώντας κατά κάποιο τρόπο ως κινητικό εμπόδιο στη διεργασία.

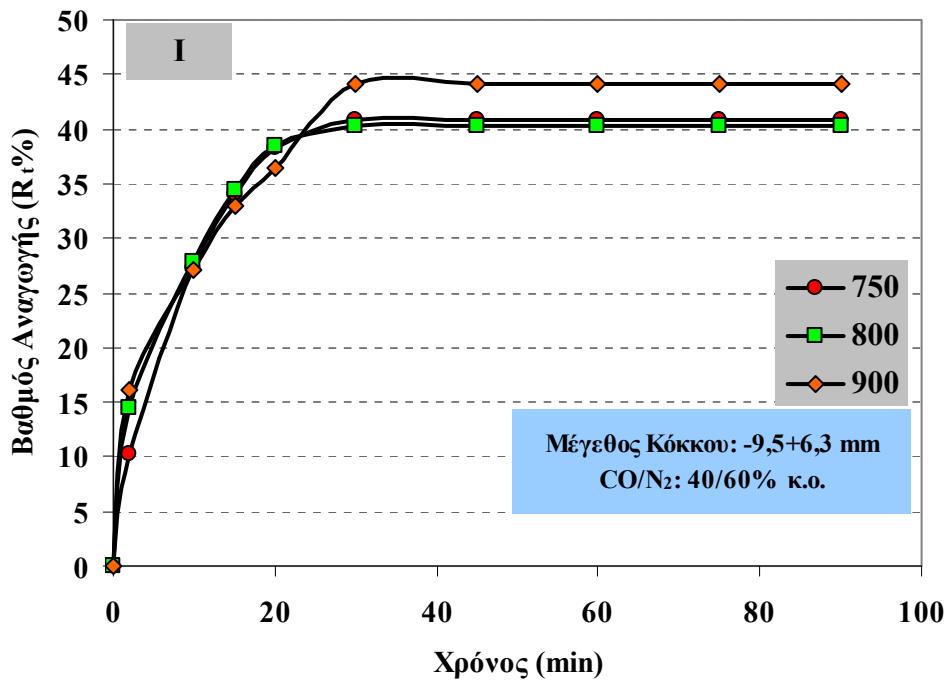


Σχήμα 6.31: Ακτινοδιάγραμμα του μεταλλεύματος I (κλάσμα -12,5+9,5 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 900°C

6.3.8.3 Δοκιμές αναγωγικής φρύξης κλάσματος (-9,5 +6,3 mm) – Επίδραση του μεγέθους του κόκκου στο αποτέλεσμα της αναγωγής

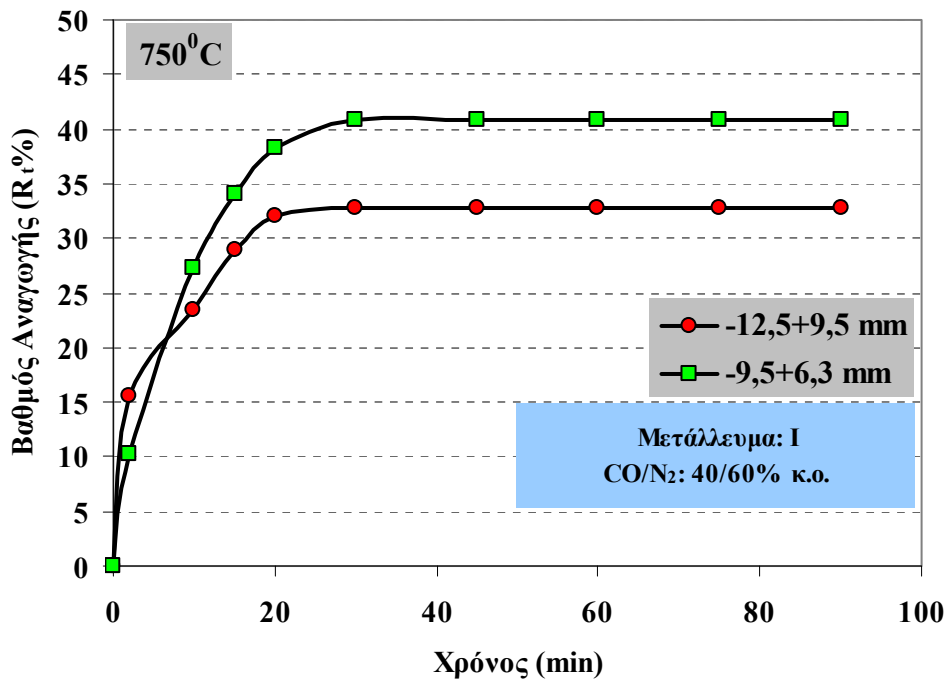
Η επίδραση του μεγέθους του κόκκου στο αποτέλεσμα της αναγωγής, μελετήθηκε και σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιώντας για τις πειραματικές δοκιμές και κοκκομετρικό κλάσμα -9,5+6,3 mm και θερμοκρασία 750, 800 και 900°C. Τα αποτελέσματα της αναγωγικής διεργασίας με την νέα κοκκομετρία παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.32.

Κατ' αναλογία με την αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία διεξαγωγής των δοκιμών, ο βαθμός αναγωγής αυξάνεται έως τα πρώτα 20 λεπτά και στη συνέχεια η διεργασία τείνει πρακτικά προς την κατάσταση ισορροπίας. Η τιμή του μέγιστου βαθμού αναγωγής ο οποίος επιτυγχάνεται μετά από 90 λεπτά είναι περίπου 44%. Η θερμοκρασία και σε αυτή την περίπτωση πρακτικά δεν επηρεάζει την πρόοδο της αναγωγής στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, δεδομένου ότι οι τιμές του βαθμού αναγωγής σε κάθε περίπτωση κυμαίνονται μεταξύ 40 και 44%.

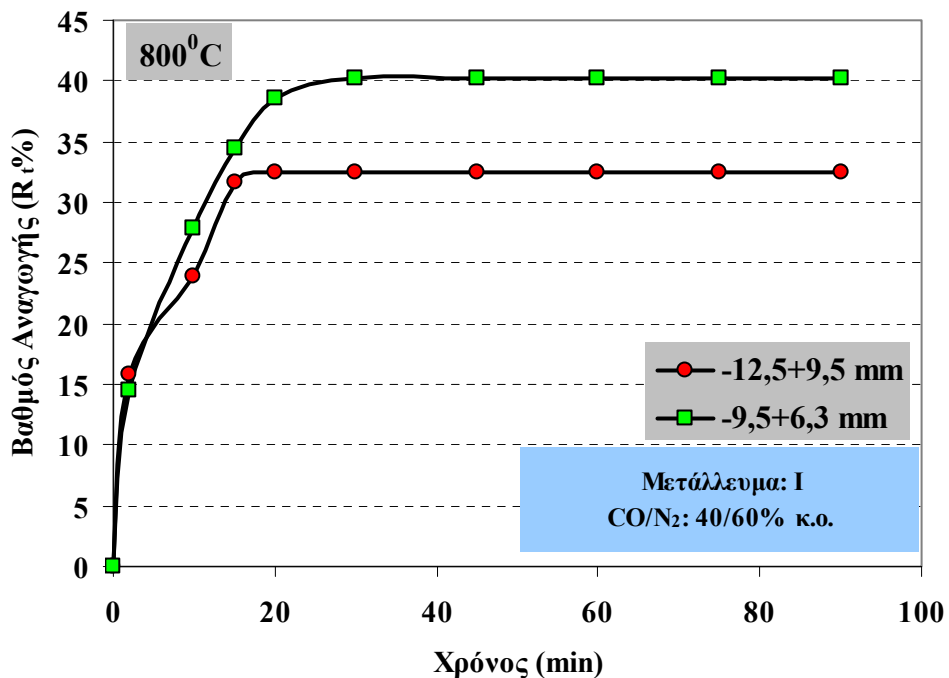


Σχήμα 6.32: Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για το κλάσμα (-9,5+6,3 mm) του νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος Ινδονησίας σε θερμοκρασιακό εύρος 750-900°C

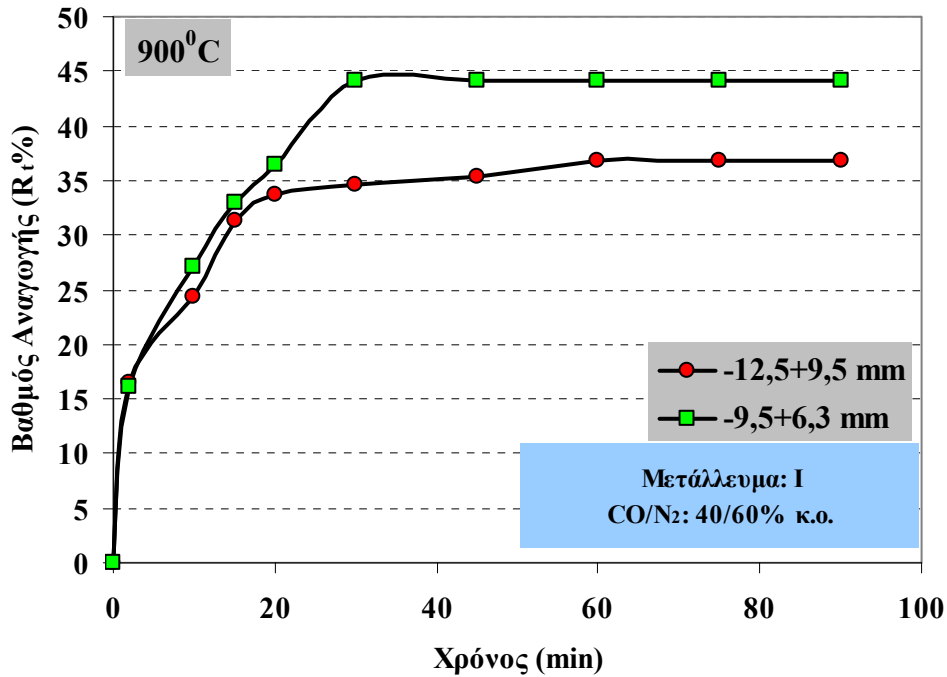
Στα Σχήματα 6.33.A, 6.33.B και 6.33.Γ παρουσιάζεται η επίδραση του μεγέθους του κόκκου στο αποτέλεσμα της αναγωγής για το λατεριτικό μέταλλευμα Ι, στο θερμοκρασιακό εύρος 750- 900°C. Όπως προκύπτει από τα εν λόγω σχήματα, το μέγεθος του κόκκου του μεταλλεύματος αποτελεί σημαντικό παράγοντα ο οποίος επηρεάζει την πρόοδο της αναγωγικής διεργασίας. Συγκεκριμένα, μείωση του μεγέθους του κόκκου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση τόσο του βαθμού όσο και της ταχύτητας αναγωγής.



Σχήμα 6.33 (Α): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το λατεριτικό μετάλλευμα Ινδονησίας σε θερμοκρασία 750°C



Σχήμα 6.33 (Β): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το λατεριτικό μετάλλευμα Ινδονησίας σε θερμοκρασία 800°C



Σχήμα 6.33 (Γ): Επίδραση του μεγέθους του κόκκου για το λατεριτικό μετάλλευμα Ινδονησίας σε θερμοκρασία 900°C

6.3.9 Επίδραση του πορώδους - Τοποχημική πρόοδος της αναγωγής

6.3.9.1 Ελληνικοί νικελιούχοι λατερίτες

Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται σαφώς από τα αποτελέσματα της αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών με αέριο αναγωγικό μέσο (μίγμα CO-N₂), είναι ότι ανεξαρτήτως των εφαρμοζόμενων κάθε φορά πειραματικών συνθηκών (θερμοκρασία, μέγεθος κόκκου, σύσταση αναγωγικού αερίου), η πρόοδος και η ταχύτητα της αναγωγικής διεργασίας είναι πολύ μεγαλύτερη όσον αφορά το ενδιάμεσου τύπου μετάλλευμα MEK εν συγκρίσει με τα λειμωνιτικού τύπου MEI και MEE. Ο κύριος λόγος στον οποίο αποδίδεται αυτή η μεταλλουργική συμπεριφορά των μεταλλευμάτων είναι τα φυσικά χαρακτηριστικά τόσο των 'ως έχει' μεταλλευμάτων (lumpy ore) όσο και των μεταλλευμάτων τα οποία έχουν υποστεί σε προηγούμενο στάδιο πύρωση υπό τις ίδιες συνθήκες. Ήδη από την ενότητα 5.8 έχει αποδειχτεί ότι το 'ως έχει' μετάλλευμα (lumpy ore) MEK έχει πολύ

μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και πορώδες σε σχέση με τα MEE και MEI, παράγοντες οι οποίοι είναι κρίσιμοι για την υψηλή αναγωγιμότητα ενός μεταλλεύματος (Schneider et al., 2004, Varajao et al., 2002, Pepper et al., 1976).

Συγκρίνοντας τα συμπεράσματα της παρούσας μελέτης με αυτά της μελέτης σχετικά με την αναγωγιμότητα διαφόρων τύπων σιδηρομεταλλευμάτων υπό τις ίδιες συνθήκες (αναγωγικό μίγμα, θερμοκρασιακό εύρος) (Aksit et al., 2004), επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι το πορώδες αποτελεί ιδιαίτερα κρίσιμη παράμετρο καθορισμού της ταχύτητας της διεργασίας. Επιπρόσθετα, προκύπτει κατ'αντιστοιχία με το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται από τις δοκιμές αναγωγιμότητας των νικελιούχων λατεριτών, ότι σιδηρομεταλλεύματα όπου ο σίδηρος βρίσκεται υπό τη μορφή γκαϊτίτη έχουν μεγαλύτερο πορώδες και ως εκ τούτου μεγαλύτερη ταχύτητα αναγωγής συγκριτικά με τα μεταλλεύματα εκείνα όπου ο σίδηρος βρίσκεται υπό την μορφή αιματίτη. Συγκεκριμένα, ο βαθμός αναγωγής ο οποίος επιτυγχάνεται μετά από 90 λεπτά αναγωγής στους 900 °C, με παρόμοια ροή αναγωγικού αερίου και κοκκομετρία -12+10 mm των 'ως έχει' σιδηρομεταλλευμάτων (lumpy ores), είναι 37-38% και 70% περίπου για τα αιματιτικού και γκαϊτιτικού τύπου μεταλλεύματα, αντίστοιχα. Τα προαναφερθέντα αριθμητικά αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αναγωγή των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων MEI, MEE και MEK, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

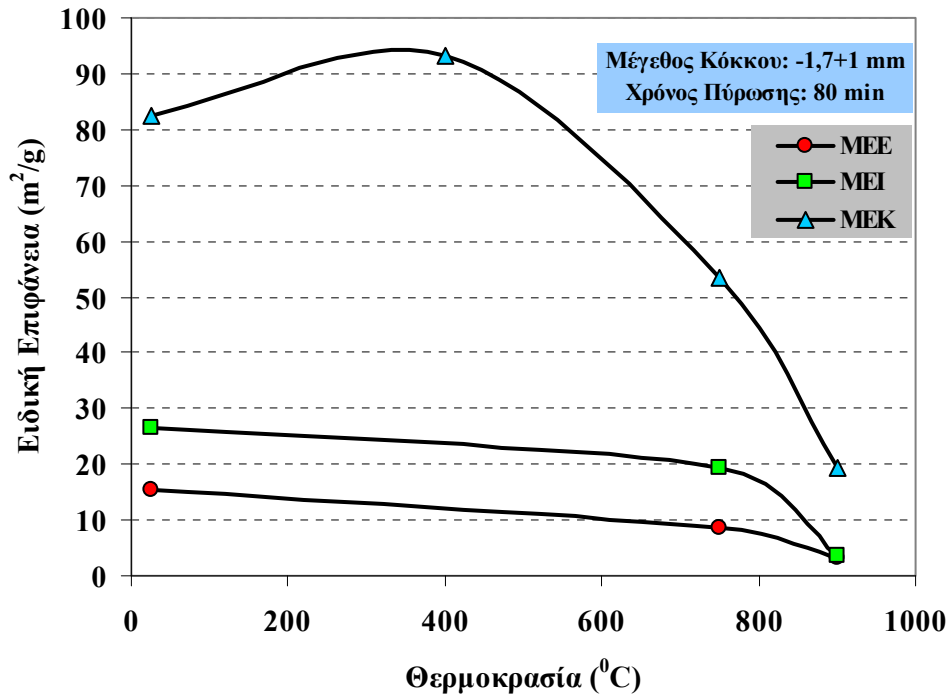
Εκτός όμως αυτού, πριν την έναρξη της αναγωγικής διεργασίας προηγείται το στάδιο της προθέρμανσης και της πόρωσης των λατεριτικών δειγμάτων στην καθορισμένη σε κάθε περίπτωση θερμοκρασία αναγωγής, μέχρι την ολοκλήρωση της αποβολής των πτητικών συστατικών τους (κρυσταλλικό νερό και ανθρακικά). Στο Σχήμα 6.34, παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση της μεταβολής των τιμών της ειδικής επιφάνειας των MEE, MEI και MEK (κλάσμα -1,7+1 mm) για θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς και μετά από πόρωση για 80 λεπτά στις θερμοκρασίες, 750 και 900°C για τα MEE και MEI, καθώς και 400, 750 και 900 °C για το MEK. Η θερμοκρασία των 400 °C επελέγη μόνο όσον αφορά το MEK, δεδομένου ότι όπως προέκυψε από τα ακτινοδιαγράμματα (XRD) αλλά και τα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), σε αυτή τη θερμοκρασία έχει

ολοκληρωθεί η διάσπαση του γκαϊτίτη και η μετατροπή του σε αιματίτη εξαιτίας της συντελούμενης αφυδροξυλίωσης, οπότε και επιδιώκεται ο προσδιορισμός της μεταβολής της ειδικής επιφάνειας ακριβώς στο κρίσιμο σημείο της αποβολής του κρυσταλλικού νερού.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 6.34, η ειδική επιφάνεια των κλασμάτων (-1,7+1 mm) MEE, MEI και MEK είναι 15,52, 26,47, 82,43 και m²/g αντίστοιχα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σημειώνεται ότι ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται η προαναφερθείσα κοκκομετρία είναι ότι σκοπός της συγκεκριμένης σειράς μετρήσεων ήταν η συγκριτική αξιολόγηση της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους των κλασμάτων -12,5 + 9,5 mm των νικελιούχων λατεριτών τα οποία κατά κύριο λόγο χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία. Εντούτοις, εξαιτίας του μοναδικού διαθέσιμου δειγματοφορέα του οργάνου, δεν υπήρχε η δυνατότητα προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους του εν λόγω κλάσματος, αλλά του κλάσματος -1,7+1 mm. Κάτι τέτοιο όμως δεν στέκεται εμπόδιο στην εξαγωγή των σχετικών συμπερασμάτων στα πλαίσια της διατριβής, διότι μπορεί οι προσδιορισθείσες απόλυτες τιμές της ειδικής επιφάνειας να μην είναι αυτές των πρώτων υλών στα πειράματα, εντούτοις είναι εφικτή η σύγκριση της ειδικής επιφάνειας των διαφόρων τύπων λατεριτικών μεταλλευμάτων μεταξύ τους και η διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο αυτή πιθανώς επηρεάζει την αναγωγιμότητά τους. Οι τιμές σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζονται μειωμένες προφανώς σε σχέση με τις προσδιορισθείσες στο κεφάλαιο 5, δεδομένου ότι εδώ πλέον δεν αναφερόμαστε σε λειοτριβημένο υλικό αλλά σε μεγαλύτερης διαμέτρου κοκκομετρικό κλάσμα.

Η ειδική επιφάνεια του MEK παραμένει υψηλότερη σε σχέση με αυτή των MEI και MEE σε κάθε περίπτωση, ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας πύρωσης. Το φαινόμενο όμως το οποίο παρατηρείται είναι ότι πύρωση των λατεριτικών μεταλλευμάτων στους 750 και 900°C συνεπάγεται σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας αυτών, γεγονός το οποίο αποδίδεται στη συνένωση των μικρών πόρων του υλικού εξαιτίας της θερμικής κατεργασίας και του σχηματισμού ουσιαστικά κεραμικού δεσμού. Η μείωση αυτή φθάνει στο επίπεδο του 79% για το μέταλλευμα MEK μετά από πύρωση στους 900 °C. Αντιθέτως, η θερμική κατεργασία του μεταλλεύματος MEK

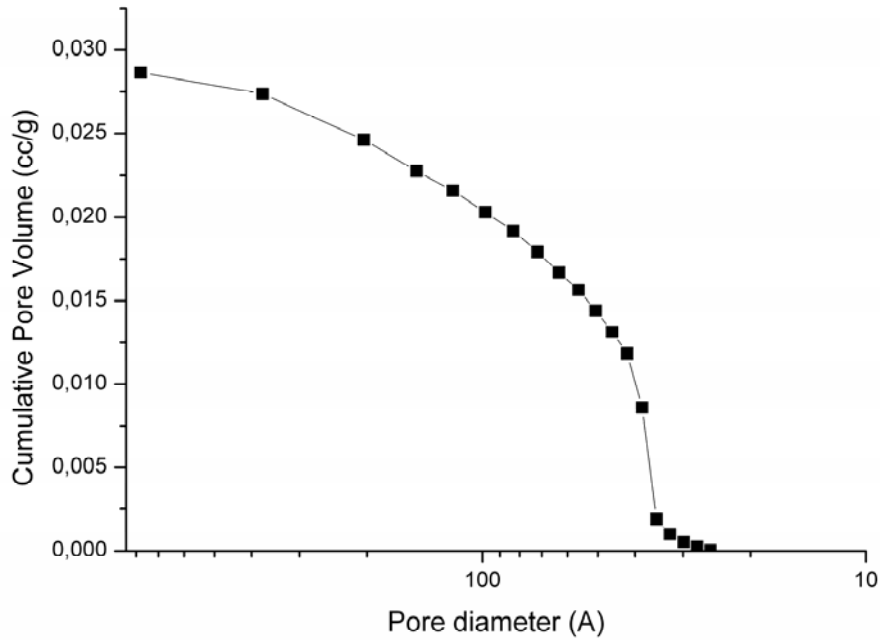
στους 400°C, επιφέρει αύξηση της ειδικής του επιφάνειας, φαινόμενο το οποίο αποδίδεται στην απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού και τη συνεπαγόμενη αύξηση των 'κενών' λόγω αυτής της απομάκρυνσης.



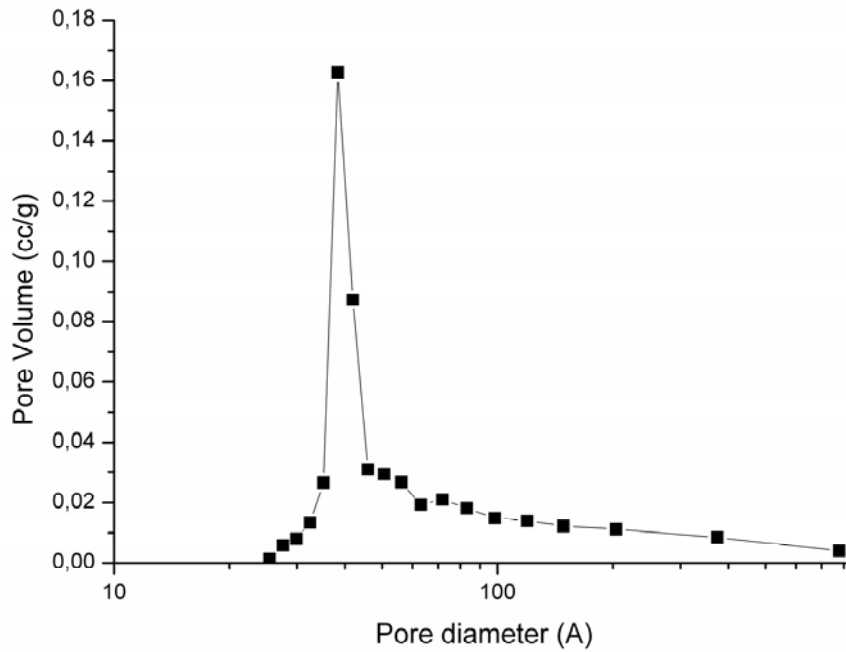
Σχήμα 6.34: Μεταβολή της ειδικής επιφάνειας του κλάσματος -1,7+1 mm των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πύρωσης

Η επίδραση της θερμικής κατεργασίας (προθέρμανση - φρύξη) των πρώτων υλών στις φυσικές τους ιδιότητες φαίνεται χαρακτηριστικά και από την μεταβολή του πορώδους των MEE και MEK μετά από κατεργασία στους 900°C. Όπως προκύπτει από τα Σχήματα 6.35 και 6.36, συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα Σχήματα 5.19 και 5.21 τα οποία αντιστοιχούν στα 'ως έχει' μεταλλεύματα, θερμική κατεργασία αυτών στην προαναφερθείσα θερμοκρασία επιφέρει αύξηση της διαμέτρου των πόρων. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του λειμωνιτικού τύπου μεταλλεύματος MEE, ο συνολικός όγκος των πόρων παραμένει πρακτικά σταθερός ενώ η μέση διάμετρος αυτών παρουσιάζει μία αύξηση της τάξης του 32% - από 63,578 σε 93,353 Angstrom-. Η αύξηση της διαμέτρου των πόρων στην περίπτωση του ενδιάμεσου τύπου μεταλλεύματος MEK είναι υπερδιπλάσια, της τάξης του 69,8% - από 44,955

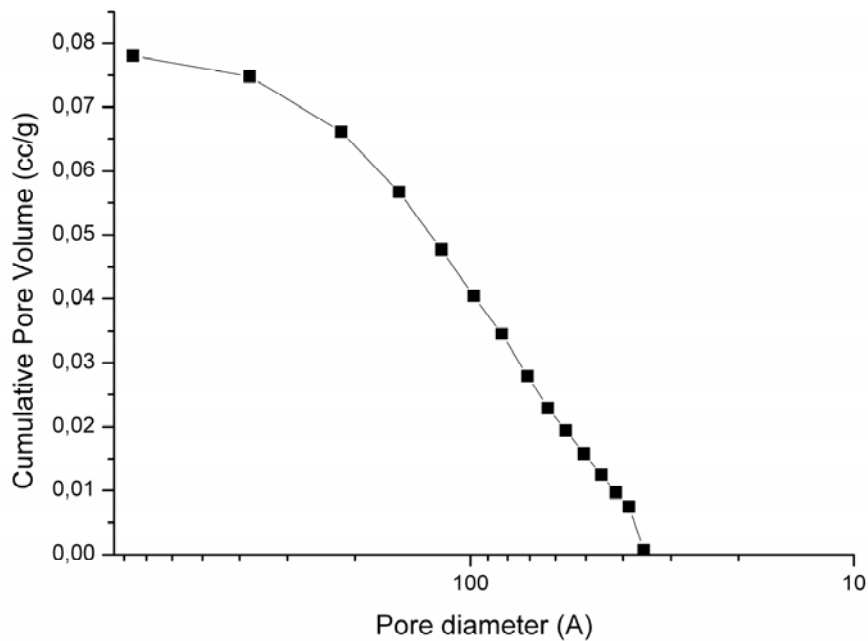
σε 148,979 Angstrom-, ενώ παράλληλα σημειώνεται και μείωση του συνολικού όγκου των πόρων - από 0,09 σε 0,07 cm³/g.



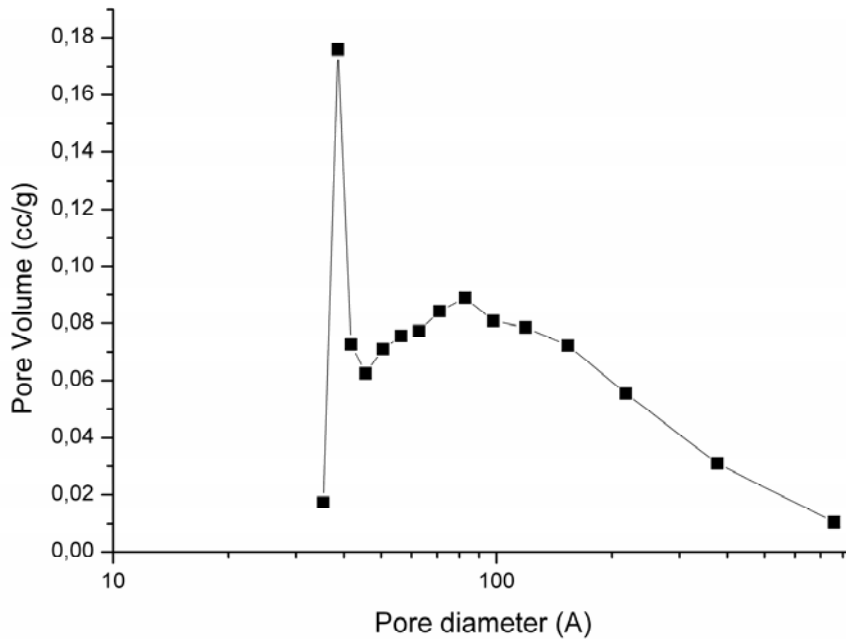
Σχήμα 6.35 (A): Αθροιστική κατανομή μεγέθους των πόρων για το μέταλλευμα ΜΕΕ μετά από πύρωση στους 900°C



Σχήμα 6.35 (B): Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μετάλλευμα ΜΕΕ μετά από πύρωση στους 900°C



Σχήμα 6.36 (A): Αθροιστική κατανομή μεγέθους των πόρων για το μετάλλευμα ΜΕΚ μετά από πύρωση στους 900°C

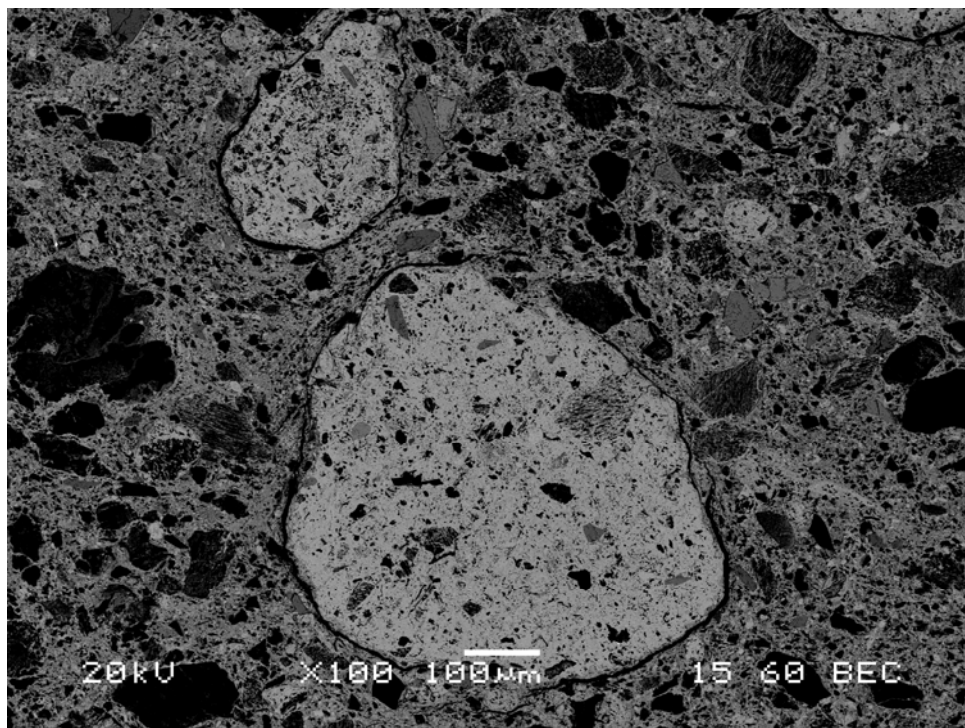


Σχήμα 6.36 (B): Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μετάλλευμα MEK μετά από πόρωση στους 900°C

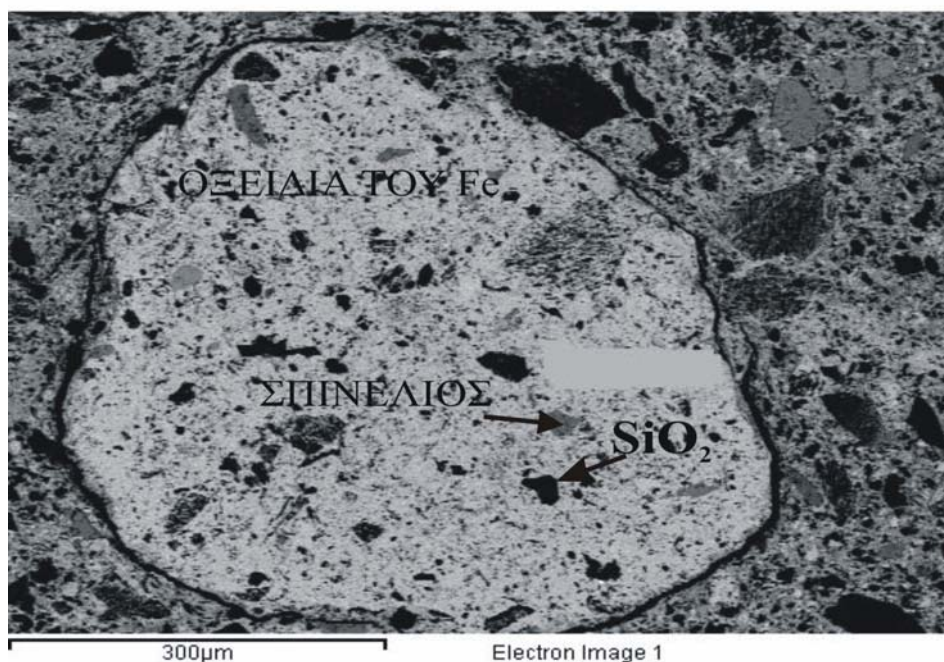
Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην εξάλειψη των μικρότερων πόρων και στη δημιουργία νέων μεγαλύτερου μεγέθους, εξαιτίας της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) ως αποτέλεσμα της θερμικής κατεργασίας. Η πυροσυσσωμάτωση είναι η διεργασία εκείνη μέσω της οποίας επέρχεται δομική διασύνδεση των επιμέρους συστατικών ενός συστήματος κατά τη θερμική κατεργασία (έψηση), με ταυτόχρονη μεταβολή στο σχήμα και το μέγεθος των πόρων (Κοντόπουλος, 1993). Ως επί το πλείστον, το τελικό ζητούμενο στη βιομηχανική πρακτική της κεραμικής τεχνολογίας, είναι η μετατροπή ενός πορώδους συσσωματώματος σε ένα ισχυρό και συμπαγές σώμα, μετά από έψηση σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλότερες από 1000°C. Κατά το ενδιάμεσο όμως στάδιο της εν λόγω διεργασίας, το οποίο λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως είναι αυτές που εξετάζονται στα πλαίσια της διατριβής, προκύπτει μία δομή του υλικού όπου οι πόροι είναι συνεχείς και σχηματίζουν διαύλους μέσα στη μάζα του στερεού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι μικρής διαμέτρου πόροι οι οποίοι βρίσκονται κοντά στα όρια των κόκκων να συνενώνονται και να αυξάνουν τη διάμετρό τους. Είναι δηλαδή

προφανές ότι η ωθούσα δύναμη για το φαινόμενο της πυροσυσσωμάτωσης σε αυτή την περίπτωση είναι η ελάττωση της ειδικής επιφάνειας, η οποία εδώ αποδίδεται στην αύξηση της διαμέτρου των πόρων. Το φαινόμενο έρχεται σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές, οι οποίες αφορούν τη θερμική κατεργασία είτε καθαρού αιματίτη σε αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος (Whittemore et al., 1979), είτε τη θερμική κατεργασία σιδηρομεταλλευμάτων γκαϊτικού και αιματιτικού τύπου καθώς και καθαρού οξειδίου του νικελίου (Bristow et al., 1991, Ytigard et al., 2005). Ως εκ τούτου, η πολύ μεγαλύτερη αύξηση της διαμέτρου των πόρων του MEK σε σχέση με αυτή η οποία λαμβάνει χώρα μετά τη θερμική κατεργασία του μεταλλεύματος MEE, διευκολύνει σε κάθε περίπτωση τη διόδο του αναγωγικού αερίου προς τους κόκκους των οξειδίων και αυξάνει κατά πολύ την αναγωγιμότητα του μεταλλεύματος. Τέλος, ήδη το στάδιο της αφυδροξυλίωσης του γκαϊτίτη το οποίο είχε προηγηθεί είχε ως αποτέλεσμα τη μετατροπή του γκαϊτίτη σε πορώδη αιματίτη.

Η τοποχημική πρόοδος της αναγωγής μελετάται σε αντιπροσωπευτικά φρύγματα των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών -MEE και MEK- και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις μικροφωτογραφίες των Σχημάτων 6.37-6.40. Γι' αυτό τον σκοπό χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου JEOL® JSM-5600 (Ιαπωνία), με διακριτική ικανότητα Angstrom και δυνατότητα μεγέθυνσης $5 \cdot 10^4$ συνδυασμένη με μέθοδο στοιχειακής ανάλυσης ακτίνων Χ (Energy Dispersive X-Ray analysis, EDX). Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν στυλπνές τομές δειγμάτων MEE και MEK με αρχική κοκκομετρία $-12,5+9,5$ mm, τα οποία έχουν υποστεί αναγωγή με αέριο μίγμα CO/N₂ 40/60% κ.ο. στους 850°C. Στα Σχήματα 6.37 - 6.39 παρουσιάζονται οι μικροφωτογραφίες οι οποίες αφορούν το ανηγμένο μέταλλευμα MEE.



Σχήμα 6.37: Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος MEE -12,5+9,5 mm σε μικρή μεγέθυνση

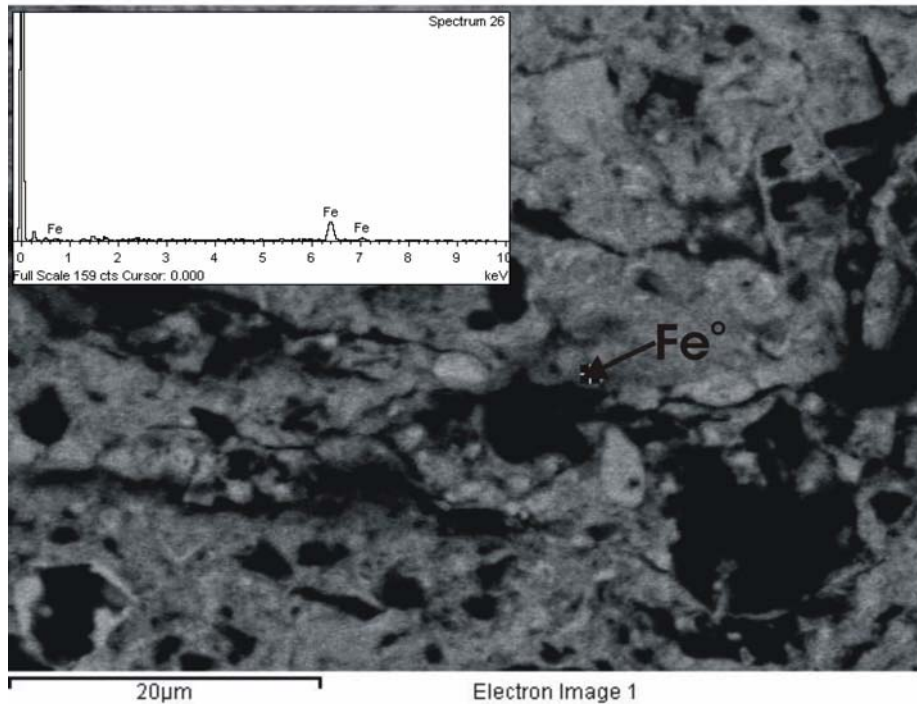


Σχήμα 6.38: Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος MEE -12,5+9,5 mm σε μεγαλύτερη μεγέθυνση

Από τη σημειακή ανάλυση ηλεκτρονικής σάρωσης (EDS) προέκυψε ότι έχει ολοκληρωθεί ο μετασχηματισμός του αιματίτη σε οξειδία του δισθενούς σιδήρου (μαγνητίτης και πολύ πιθανόν βουσίτης, με βάση τις ατομικές αναλογίες σιδήρου και οξυγόνου). Οι φάσεις των οξειδίων αναπτύσσονται ομοιογενώς εντός των ορίων του κόκκου, ενώ παράλληλα εντοπίζονται στον ίδιο κόκκο και εγκλείσματα χαλαζία και σπινελίων, τα οποία έμειναν ως έχουν από το αρχικό μετάλλευμα. Πρόκειται για μία τυπική εικόνα ενός μερικά ανηγμένου κόκκου λατερίτη.

Ο μεταλλικός σίδηρος εμφανίζεται διάσπαρτος στο ανηγμένο δείγμα, όπως ακριβώς εντοπίζεται σημειακά στη χαρακτηριστική φωτογραφία του Σχήματος 6.39. Η ανάλυση με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, όπως προκύπτει από τα χαρακτηριστικά φάσματα για τη μικροπεριοχή στην οποία πραγματοποιήθηκε η σημειακή ανάλυση, έρχεται να επιβεβαιώσει τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από την αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων σχετικά με την περιορισμένη μεταλλοποίηση του σιδήρου στα προϊόντα της αναγωγικής διεργασίας. Κατά πάσα πιθανότητα, η έλλειψη του απαιτούμενου εσωτερικού πορώδους είναι ένας από τους βασικότερους λόγους ο οποίος εμποδίζει το τελευταίο στάδιο της αναγωγής, δηλαδή το μετασχηματισμό του αιματίτη σε βουσίτη, καθώς δε διευκολύνεται η διάχυση των αερίων προς ή από την επιφάνεια αντίδρασης.

Εντελώς διαφορετική είναι η εικόνα η οποία προκύπτει από την ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης ανηγμένου δείγματος MEK υπό τις ίδιες συνθήκες, όπως προκύπτει από το Σχήμα 6.40. Πρόκειται για ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα πρακτικά πλήρως ανηγμένου κόκκου, καθώς διακρίνεται η ομοιογενής ζώνη του σχηματισθέντος μεταλλικού σιδήρου, όπως επιβεβαιώθηκε και από τις σημειακές αναλύσεις ηλεκτρονικής σάρωσης. Παράλληλα εντοπίζεται και η ορυκτολογική φάση του ολιβίνη, χωρίς όμως με βάση την αναλογία των στοιχείων να μπορεί να αποφανθεί κανείς με βεβαιότητα εάν πρόκειται για φαυαλίτη ή φοροστερίτη. Παρ' όλα αυτά, η μελέτη των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σε συνδυασμό με την ορυκτολογική τους ανάλυση με ακτίνες -X περίθλασης (XRD), οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η φάση του φοροστερίτη είναι εκείνη η οποία ανιχνεύεται στα ανηγμένα λατεριτικά δείγματα MEK.



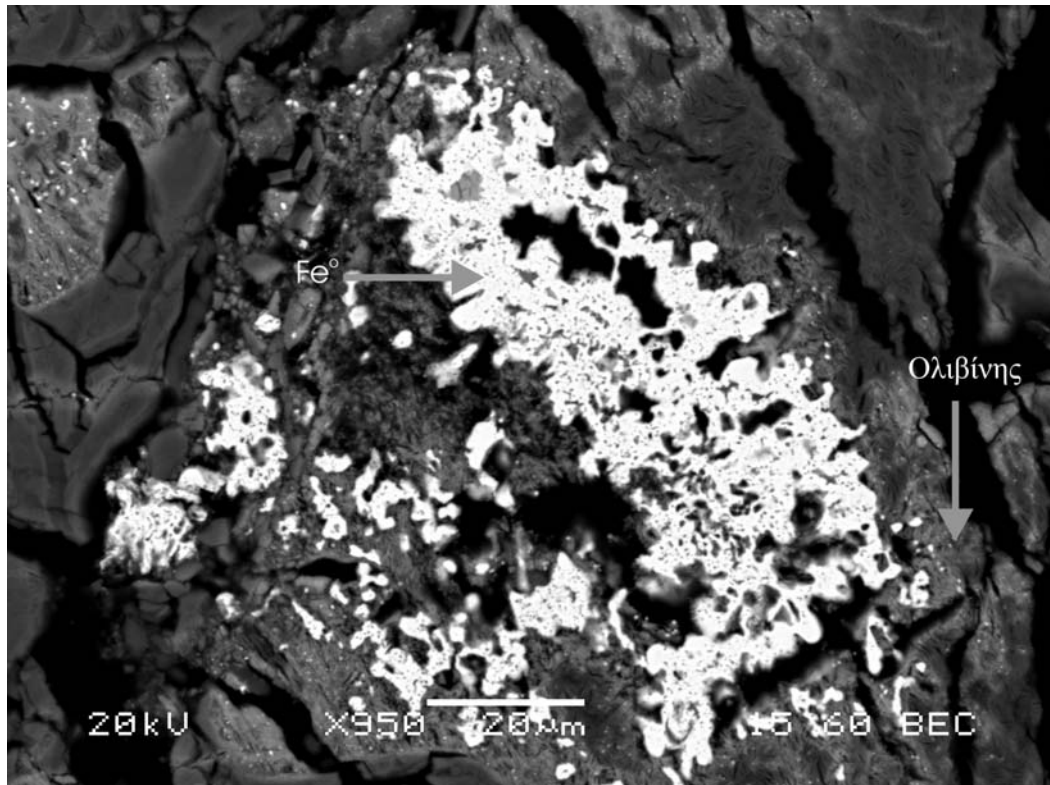
Σχήμα 6.39: Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος MEE -12,5+9,5 mm και σημειακή ανάλυση ηλεκτρονικής σάρωσης προς εντοπισμό του μεταλλικού σιδήρου

Η μεγάλη αύξηση της διαμέτρου των πόρων λόγω της θερμικής κατεργασίας σε συνδυασμό με τη δημιουργία μεγάλου αριθμού ρωγμών (cracks) λόγω της θερμικής διάσπασης του γκαϊτίτη και της απομάκρυνσης του κρυσταλλικού νερού, όπως είναι εμφανές και από το Σχήμα 6.40, δημιουργούν πολύ μεγαλύτερο αριθμό διόδων για το αναγωγικό αέριο συγκριτικά με την περίπτωση του δείγματος MEE.

6.3.9.2 Νικελιούχος λατερίτης Ινδονησίας

Η υψηλότερη τιμή της ειδικής επιφάνειας του λατερίτη Ινδονησίας -162 m²/g έναντι 15,5 και 26,5 m²/g των MEE και MEI αντίστοιχα- καθώς και το υψηλότερο πορώδες, αποτελούν και σε αυτή την περίπτωση τον καθοριστικό παράγοντα για την πολύ υψηλότερη αναγωγιμότητα αυτού συγκριτικά με τους Ελληνικούς λατερίτες λειμωνιτικού τύπου. Για τη διερεύνηση των δομικών μετασχηματισμών (μεταβολή ειδικής επιφάνειας-πορώδους) οι οποίοι προκαλούνται στο λατερίτη Ινδονησίας ως αποτέλεσμα της θερμικής κατεργασίας (προθέρμανση-πόρωση) πριν

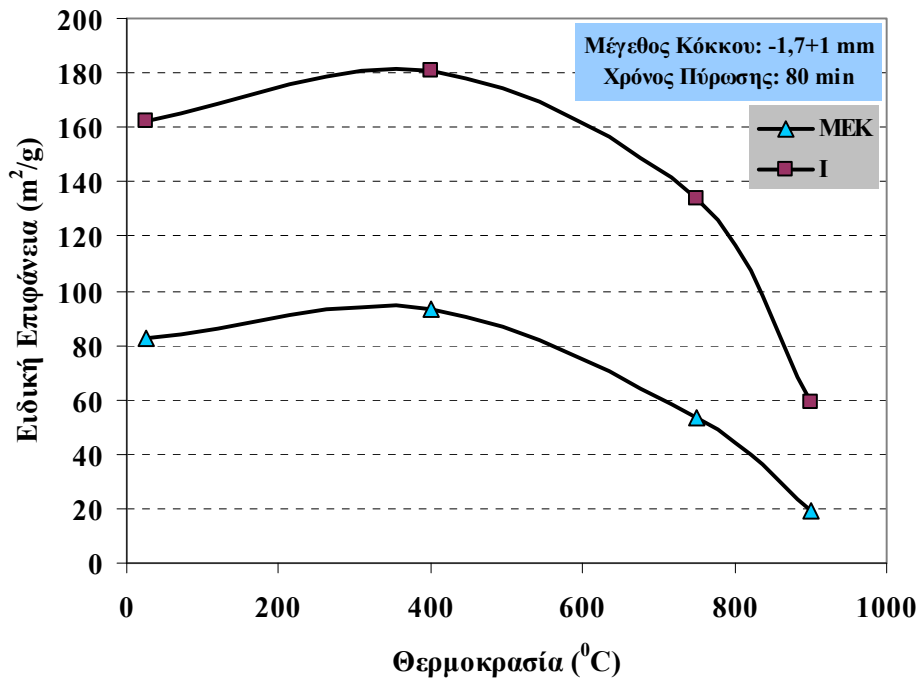
την αναγωγή, έγινε εφαρμογή της μεθοδολογίας που αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα και αφορούσε τους Ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες. Ως εκ τούτου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους των δειγμάτων μετά τη θερμική κατεργασία, προς σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το 'ως έχει' μετάλλευμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα 6.40: Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος MEK -12,5+9,5 mm

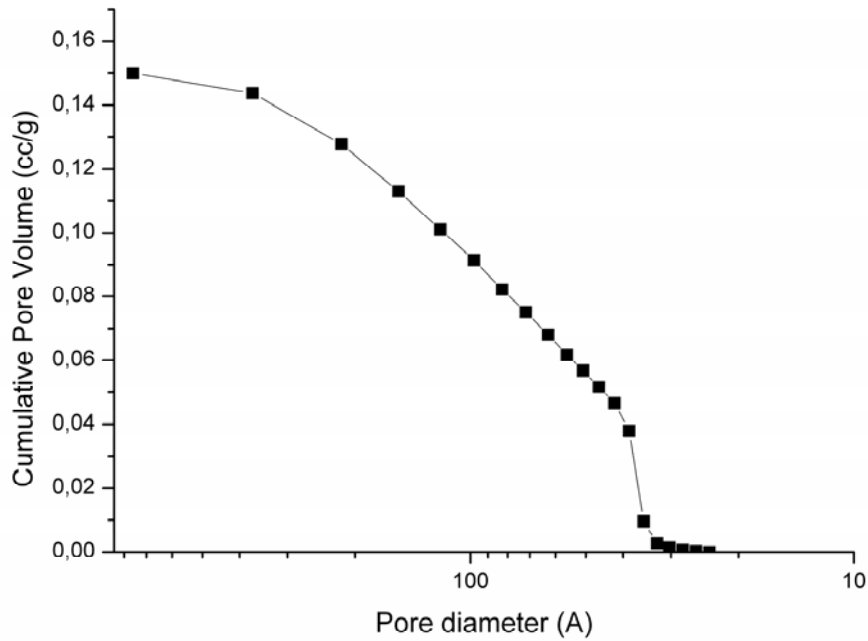
Στο Σχήμα 6.41, παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση της μεταβολής των τιμών της ειδικής επιφάνειας του I σε αντιπαραβολή με το MEK, με το οποίο έχουν παρόμοια ορυκτολογική σύσταση (κλάσμα -1,7+1 mm), για θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς και μετά από πύρωση για 80 λεπτά στις θερμοκρασίες 400, 750 και 900 °C. Οι καμπύλες μεταβολής της ειδικής επιφάνειας οι οποίες προκύπτουν έχουν την ίδια ακριβώς μορφή. Κάτι τέτοιο επιβεβαιώνει το συμπέρασμα που προέκυψε από τη μελέτη της συμπεριφοράς των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών. Συγκεκριμένα, πύρωση του μεταλλεύματος στους 750 και

900°C συνεπάγεται σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας, γεγονός το οποίο αποδίδεται στη συνένωση των μικρών πόρων του υλικού εξαιτίας της θερμικής κατεργασίας και το σχηματισμό του κεραμικού δεσμού. Αντιθέτως, η θερμική κατεργασία στους 400°C επιφέρει αύξηση της ειδικής του επιφάνειας, λόγω της θερμικής διάσπασης του περιεχόμενου γκαϊτίτη.

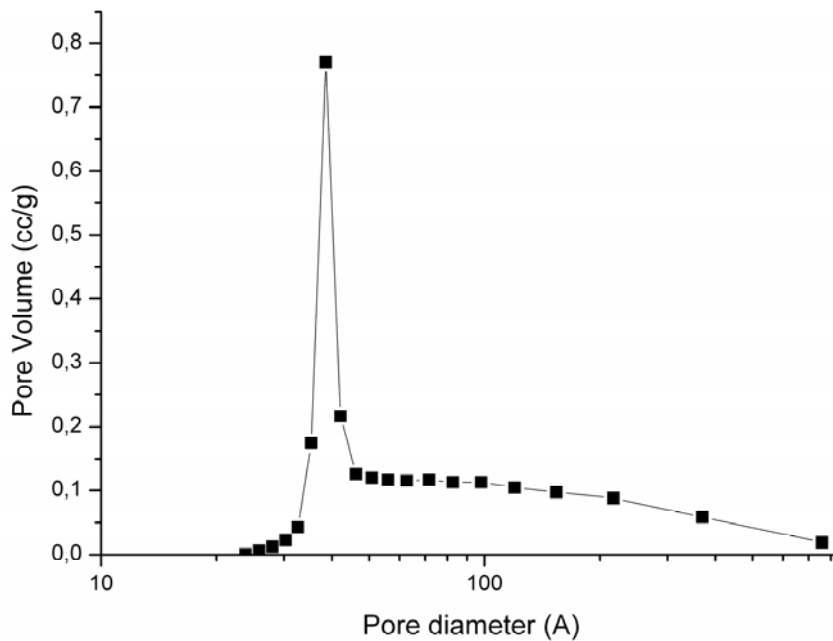


Σχήμα 6.41: Μεταβολή της ειδικής επιφάνειας του κλάσματος -1,7+1 mm των λατεριτικών μεταλλευμάτων MEK και I ως συνάρτηση της θερμοκρασίας πύρωσης

Αντιστοιχία εμφανίζεται και στη μεταβολή του πορώδους του λατεριτή Ινδονησίας μετά από θερμική κατεργασία στους 900°C, με τη συμπεριφορά των Ελληνικών λατεριτών. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 6.42B, συγκρινόμενο με το αντίστοιχο Σχήμα 5.21 το οποίο αντιστοιχεί στο 'ως έχει' μεταλλεύματα, θερμική κατεργασία αυτού στη θερμοκρασία των 900°C επιφέρει μείωση του συνολικού όγκου των πόρων - από 0,19 σε 0,13 m³/g και αύξηση της διαμέτρου των πόρων - από 49,154 σε 95,098 Angstrom-. Η αύξηση αυτή είναι της τάξης του 48,3%.



Σχήμα 6.42 (A): Αθροιστική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μετάλλευμα Ινδονησίας μετά από πόρωση στους 900°C



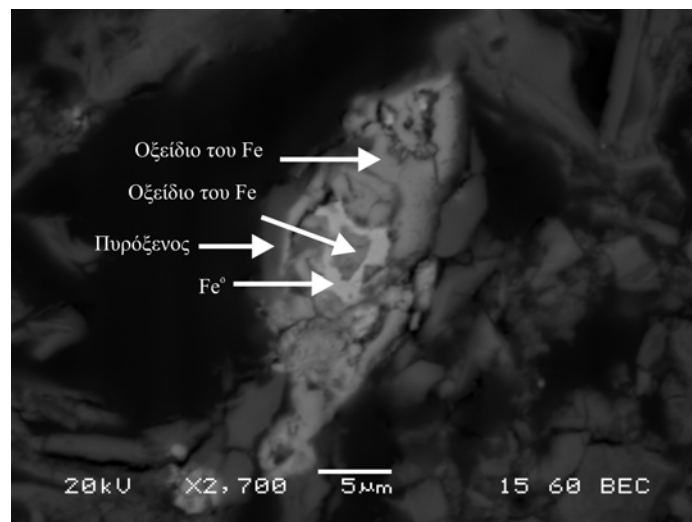
Σχήμα 6.42 (B): Διαφορική κατανομή μεγέθους των πόρων (dV-dlogD) για το μετάλλευμα Ινδονησίας μετά από πόρωση στους 900°C

Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται και σε αυτή την περίπτωση στην εξάλειψη των μικρότερων πόρων και στη δημιουργία νέων μεγαλύτερου μεγέθους, εξαιτίας της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) ως αποτέλεσμα της θερμικής κατεργασίας. Αξίζει όμως σε αυτό το σημείο να σημειωθεί το γεγονός ότι η αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων μετά τη θερμική κατεργασία του λατερίτη Ινδονησίας ήταν πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη αύξηση που παρουσιάστηκε στην περίπτωση του ΜΕΚ. Ειδικά στην περίπτωση του τελευταίου, η μέση διάμετρος των πόρων του μετά την προθέρμανση - πύρωση στους 900°C είναι 148,979 Angstrom, έναντι 95,098 Angstrom του λατερίτη Ινδονησίας. Αυτή είναι μία κρίσιμη παράμετρος η οποία δικαιολογεί το γεγονός ότι το μέταλλευμα ΜΕΚ εμφανίζει μεγαλύτερη ταχύτητα αναγωγής από το μέταλλευμα Ινδονησίας καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας για 90 min. Συγκεκριμένα, όπως προέκυψε από τις κινητικές καμπύλες της αναγωγής για το ΜΕΚ, μετά τα 30 min της διεργασίας η κλίση της καμπύλης αλλάζει, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι κινητικά εμπόδια όπως ο σχηματισμός του στρώματος του μεταλλικού σιδήρου από εκείνο το σημείο και μετά εμποδίζουν τη διάχυση του αναγωγικού αερίου και προκαλούν μείωση της ταχύτητας. Κάτι αντίστοιχο φαίνεται ότι συμβαίνει και στην περίπτωση του λατερίτη Ινδονησίας, με τη διαφορά ότι λόγω της σημαντικά μικρότερης διαμέτρου των πόρων του συγκριτικά με το ΜΕΚ η διάχυση του αναγωγικού αερίου βρίσκει ακόμη μεγαλύτερη αντίσταση και δυσχεραίνεται ακόμη περισσότερο. Ως εκ τούτου, τα κινητικά εμπόδια τα οποία προκύπτουν κατά την αναγωγή του λατερίτη Ινδονησίας είναι τέτοια που από ένα σημείο και μετά δεν επιτρέπουν την περαιτέρω πρόοδο της διεργασίας, ενώ αντίθετα στην περίπτωση του λατερίτη ΜΕΚ, η μεγαλύτερη διάμετρος των πόρων επιτρέπει τη συνέχιση της αναγωγικής διεργασίας.

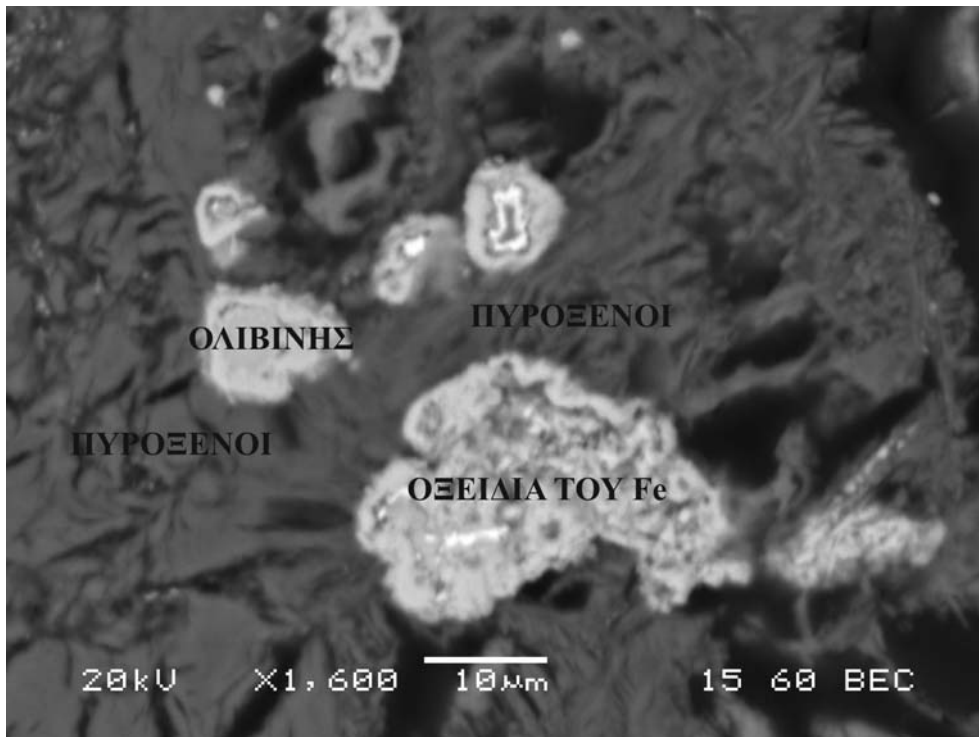
Στο Σχήμα 6.45 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική εικόνα ενός μερικώς ανηγμένου κόκκου λατερίτη Ινδονησίας, με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Πρόκειται για μία τυπική εικόνα ενός στερεού πορώδους προϊόντος αναγωγής από αέριο αναγωγικό μέσο, όπου φαίνεται ότι η διάχυση του αερίου μέσω των πόρων του υλικού όπως και μέσω του στρώματος του μεταλλικού σιδήρου ελέγχει την ταχύτητα της διεργασίας, κάτι το οποίο θα φανεί και με τη μαθηματική

επεξεργασία των κινητικών δεδομένων σε επόμενη ενότητα. Συγκεκριμένα, διακρίνεται ένας μη ανηγμένος πυρήνας οξειδίου του σιδήρου - μαγνητίτης ή βουσιτίτης- ο οποίος περιβάλλεται από στρώμα σχηματισθέντος μεταλλικού σιδήρου. Παράλληλα διακρίνεται παραμένον οξείδιο του σιδήρου το οποίο δεν ανήχθη πλήρως κοντά στα εξωτερικά όρια του κόκκου. Κάτι τέτοιο υποδηλώνει το γεγονός ότι δεν υπάρχει ένα πλήρως καθορισμένο μέτωπο αντίδρασης, αλλά το αναγωγικό αέριο βρίσκει προσηλασιμότητα προς τα οξείδια του σιδήρου τόσο μέσα από τους πόρους (μαύρες σκιές στο Σχήμα6.43A) όσο και μέσω των 'ρωγμών' (cracks), οι οποίες σχηματίστηκαν πιθανότατα από την αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη και το μετασχηματισμό του σε πορώδη αιματίτη. Η εικόνα επίσης του κόκκου δικαιολογεί και τον περιορισμένο βαθμό μεταλλοποίησης του δείγματος, όπως προέκυψε από τη βαρυτομετρική μελέτη της αναγωγής αλλά και τις χημικές αναλύσεις.

Με τη χρήση της σημειακής ανάλυσης ηλεκτρονικής σάρωσης επιβεβαιώνεται επίσης και η παρουσία των ορυκτών της κατηγορίας των πυρόξενων [(Mg,Fe)SiO₃] και του ολιβίνη, όπως προέκυψε και από την ανάλυση των φρυγμάτων με ακτίνες Χ περίθλασης (XRD). Η έντονη παρουσία στο ανηγμένο δείγμα των προαναφερθεισών σύνθετων ορυκτολογικών φάσεων καθώς και των μη πλήρως αναχθέντων οξειδίων του σιδήρου - αιματίτης, βουσιτίτης-, φαίνεται ακόμη πιο καθαρά στο Σχήμα 6.43 (B) σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.



Σχήμα 6.43 (A): Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος λατεριτή Ινδονησίας (κλάσμα -12,5+9,5 mm) στους 850 °C



Σχήμα 6.43 (B): Μικροφωτογραφία ανηγμένου κλάσματος λατερίτη Ινδονησίας (κλάσμα -12,5+9,5 mm) στους 850 °C

6.3.9.3 Μελέτη της επίδρασης της ειδικής επιφάνειας στο αποτέλεσμα της αναγωγής λατεριτικών μεταλλευμάτων με στερεά αναγωγικά μέσα

Στα πλαίσια της μελέτης σχετικά με την επίδραση της ειδικής επιφάνειας διαφορετικών τύπων λατεριτικών μεταλλευμάτων στην αναγωγιότητά τους, πραγματοποιήθηκε ένας κύκλος πειραματικών δοκιμών αναγωγικής φρύξης λατεριτικών δειγμάτων με στερεό αναγωγικό μέσο- λιγνίτης Πτολεμαΐδας-. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρική σωληνωτή μουφλοκάμινο, ενώ τα λατεριτικά μεταλλεύματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν εκτός από τα ΜΕΕ και ΜΕΚ, λατεριτικό μέταλλευμα Τουρκίας (ΜΕΤ) και λατερίτης Βαλκανικής προελεύσεως (ΒΑΛΚΑΝ). Η ανάλυση των φυσικοχημικών και ορυκτολογικών χαρακτηριστικών των δύο τελευταίων μεταλλευμάτων έχει παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 5, όπως επίσης και η χημική ανάλυση του λιγνίτη (Πίνακας 5.10).

6.3.9.3.1 Πειραματική διάταξη

Στο Σχήμα 6.44 παρουσιάζεται η σχηματική παράσταση της καμίνου διεξαγωγής των πειραμάτων με στερεά αναγωγικά μέσα. Η κάμιнос περιλαμβάνει σωλήνα από πυρίμαχη αλουμίνα καθώς και σωλήνα δράσης κράματος Kanthal Alloy A-1 (Fe: 72%, Cr:22%, Al:5.5%, Co:0.5%) που θερμαίνεται με ηλεκτρικές αντιστάσεις, όπου τοποθετείται σωλήνας ανοξειδωτού πυρίμαχου χάλυβα 304, μήκους 150cm και εσωτερικής διαμέτρου 2.8cm. Μεταξύ των αντιστάσεων και του εξωτερικού τοιχώματος της καμίνου παρεμβάλλεται στρώμα από βερμικουλίτη για τη μείωση των απωλειών θερμότητας. Η κάμιнос τροφοδοτείται ηλεκτρικά μέσω μετασχηματιστή και διαθέτει θερμοηλεκτρικό πυρόμετρο τύπου Pt, Pt-Rh 10%, το οποίο είναι συνδεδεμένο με θερμοστατικό σύστημα για τη διατήρηση της θερμοκρασίας της καμίνου σε προκαθορισμένη τιμή. Η ανώτερη θερμοκρασία λειτουργίας της καμίνου είναι περίπου 1300°C.

Στο εσωτερικό του χαλύβδινου σωλήνα τοποθετείται πυρίμαχο σκαφίδιο αλούμινας εσωτερικών διαστάσεων 10,5 x 1,3 x 0,8 cm με το προς αναγωγή υλικό. Τα άκρα του πυρίμαχου σωλήνα βρίσκονται εκτός της καμίνου. Σε αυτά προσαρμίζονται οι πλαστικοί σωλήνες: α) προσαρμογής του απαιτούμενου N₂, το οποίο διοχετεύεται στο τέλος των πειραμάτων για την αποφυγή μικροεκρήξεων κατά την εξαγωγή του σκαφιδίου και β) απαγωγής των παραγόμενων αερίων προς την ατμόσφαιρα. Επίσης, στα άκρα του πυρίμαχου σωλήνα προσαρμίζεται σύστημα προστασίας με υδρόψυξη των πλαστικών σωλήνων (προσαγωγής του N₂ και απαγωγής αερίων) από την υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας της καμίνου.

6.3.9.3.2 Πειραματική διαδικασία

Ποσότητα 2-3 γραμμαρίων λειοτριβημένου μίγματος (-100 Mesh) λατεριτικού υλικού και λιγνίτη καθορισμένης αναλογίας τοποθετείται σε ξηρό σκαφίδιο αλούμινας. Το σκαφίδιο με το μίγμα εν συνεχεία εισάγεται στην κάμινο όταν αυτή έχει φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, με τη βοήθεια κατάλληλης μεταλλικής ράβδου (χρόνος έναρξης μετρήσεων). Η κάμιнос διατηρείται στην έξοδο της

ανοικτή, ώστε το εσωτερικό της να βρίσκεται σε πίεση ίση προς την ατμοσφαιρική. Στην έξοδο της καμίνου συνδέεται λύχνος Bunsen με φλόγα n-βουτανίου για τη καύση των ποσοτήτων CO που παράγονται ως αποτέλεσμα της αναγωγικής διεργασίας.

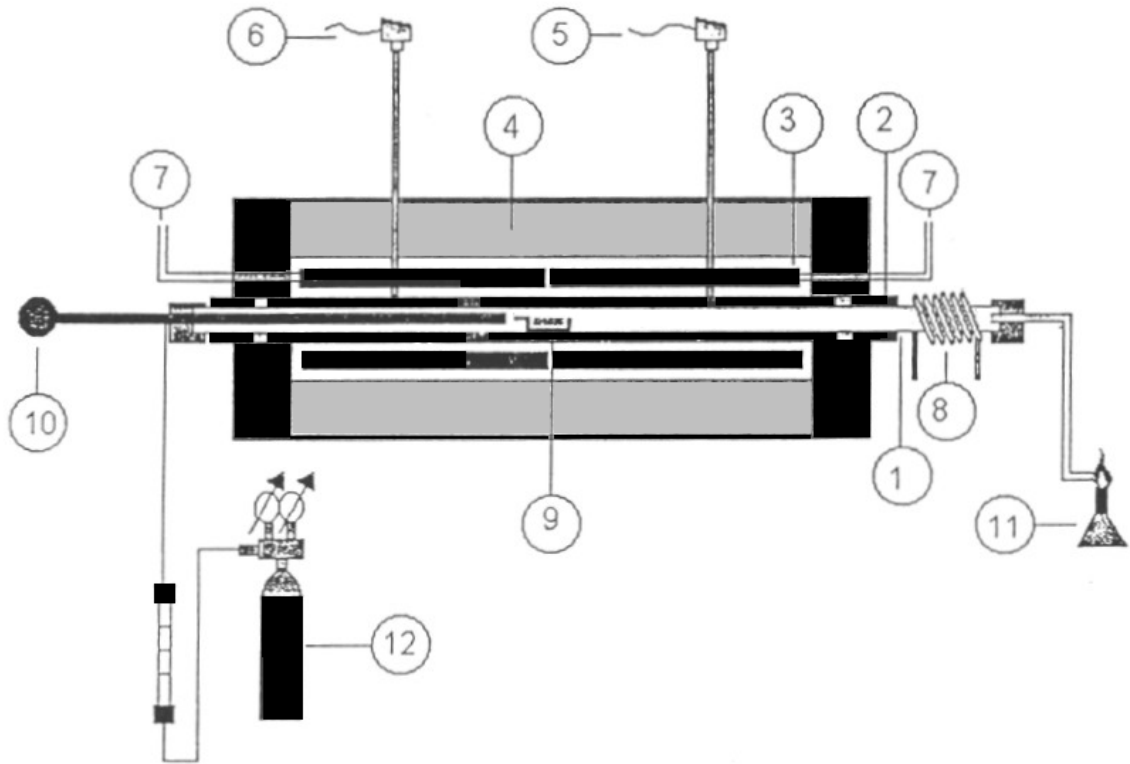
Αμέσως μετά το τέλος της φρύξης διοχετεύεται στο εσωτερικό της καμίνου καθαρό N₂ για χρόνο 10 sec περίπου, με σκοπό την απομάκρυνση του τυχόν υπάρχοντος CO. Σε αντίθετη περίπτωση υπάρχει ο κίνδυνος ασθενούς εκρήξεως κατά το άνοιγμα της εξόδου της καμίνου, λόγω οξειδωσης του CO ($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$). Ακολουθεί η μεταφορά του σκαφιδίου στο ψυχρό μέρος του σωλήνα δράσης όπου αφήνεται να ψυχθεί για 30 min. Το επόμενο στάδιο της ψύξης είναι η τοποθέτηση του σκαφιδίου με το ανηγμένο υλικό σε ξηραντήρα και η εκ νέου ζύγιση αυτού.

Σε συνδυασμό με τις αρχικές ζυγίσεις προσδιορίζεται το νέο βάρος του φρυγματος και η απώλεια βάρους κατά τη διάρκεια της αναγωγής. Η απώλεια αυτή οφείλεται:

1. Στην απώλεια του O₂ κατά την αναγωγή των οξειδίων.
2. Στην απώλεια του μόνιμου C.
3. Στην απώλεια πτητικών συστατικών.
4. Στην αποβολή της χημικής υγρασίας.
5. Στην απομάκρυνση του CO₂ από τη διάσπαση των ανθρακικών.

Δεδομένου λοιπόν ότι η απώλεια βάρους δε μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με το βαθμό αναγωγής, οι διάφορες ορυκτολογικές φάσεις του σιδήρου προσδιορίζονται σε αυτή την περίπτωση μόνο μέσω χημικών αναλύσεων. Η επιλογή της αναλογίας λατεριτικού υλικού και λιγνίτη έγινε με βάση τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα C_{fix} για την αναγωγή του περιεχόμενου στο μέταλλευμα τριθενούς σιδήρου υπό τη μορφή αιματίτη (Fe₂O₃), σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:





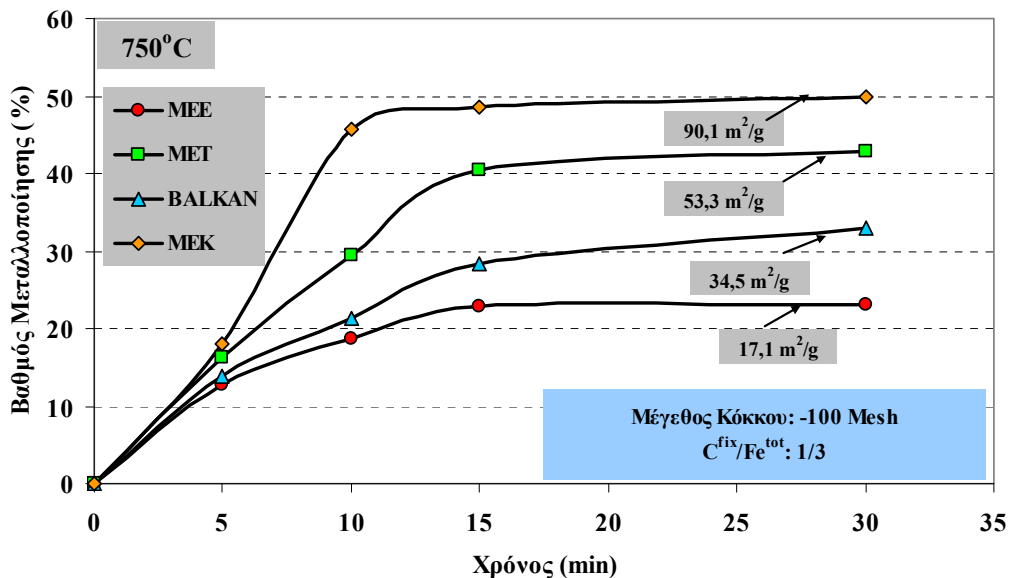
- | | |
|---------------------------------|--|
| 1. Σωλήνας δράσης (χάλυβας 304) | 7. Άκρα αντίστασης (σύνδεση με μετασχηματιστή) |
| 2. Σωλήνας αλουμινίας | 8. Υδατοψύκτης |
| 3. Αντίσταση Kanthal A-1 | 9. Σκαφίδιο |
| 4. Μόνωση από βερμικουλίτη | 10. Πυρόμετρο τύπου K (Ni - Ni Cr) |
| 5. Πυρόμετρο (Pt - Pt Rh 10%) | 11. Λόχνος Bunsen |
| 6. Πυρόμετρο (Pt - Pt Rh 10%) | 12. Φιάλη N ₂ |

Σχήμα 6.44: Ηλεκτρική σωληνωτή μουφλοκάμινος

Οι θερμοκρασίες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της αναγωγικής διεργασίας ήταν 750 και 900°C, ενώ οι χρόνοι αντίδρασης ήταν 5, 10, 15, και 30 λεπτά.

Η πρόοδος των αναγωγικών αντιδράσεων παρακολουθείται μέσω του προσδιορισμού του βαθμού μεταλλοποίησης (Σχέση 6.19). Το ποσοστό του ολικού σιδήρου σε αυτή την περίπτωση προσδιορίζεται μέσω του ισοζυγίου μάζας για τον σίδηρο. Το ποσοστό του μεταλλικού σιδήρου προσδιορίζεται με δύο μεθόδους

χημικών αναλύσεων: η πρώτη περιγράφεται στην ενότητα του Παραρτήματος με τίτλο 'Προσδιορισμός του μεταλλικού σιδήρου (Fe^m) κατά ISO 5416:2006'. Η δεύτερη μέθοδος (Zhiyong et al., 2003), παρά το γεγονός ότι δεν είναι πρότυπη και αναπτύχθηκε κυρίως για τον προσδιορισμό του μεταλλικού σιδήρου των σκωριών, χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής για τον προσδιορισμό του μεταλλικού σιδήρου των φρυγμάτων. Η ακρίβεια της μεθόδου πιστοποιήθηκε τόσο με εφαρμογή της σε μίγματα καθαρών αντιδραστηρίων οξειδίων του σιδήρου (αιματίτη-μαγνητίτη) και μεταλλικού σιδήρου σε διαφορετικές αναλογίες προς ποσοτικό προσδιορισμό του τελευταίου, όσο και με σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτής με την πρότυπη κατά ISO μέθοδο. Έτσι, ο προσδιορισμός του μεταλλικού σιδήρου για έναν αριθμό 5 λατεριτικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε και με τις δύο μεθόδους (πρότυπη και μη πρότυπη) και μετά την επαλήθευση της ακρίβειας της μη πρότυπης μεθόδου, η τελευταία χρησιμοποιήθηκε για τις χημικές αναλύσεις όλων των επόμενων δειγμάτων. Ο λόγος για τον οποίο προτιμήθηκε η μη πρότυπη μέθοδος ήταν αφενός επειδή δίδει πολύ πιο γρήγορα αποτελέσματα, αλλά το κυριότερο, έχει το πλεονέκτημα σε σχέση με την πρότυπη μέθοδο ότι δεν απαιτεί την χρήση ιδιαίτερα τοξικών αντιδραστηρίων όπως είναι το βρώμιο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.45-6.47.



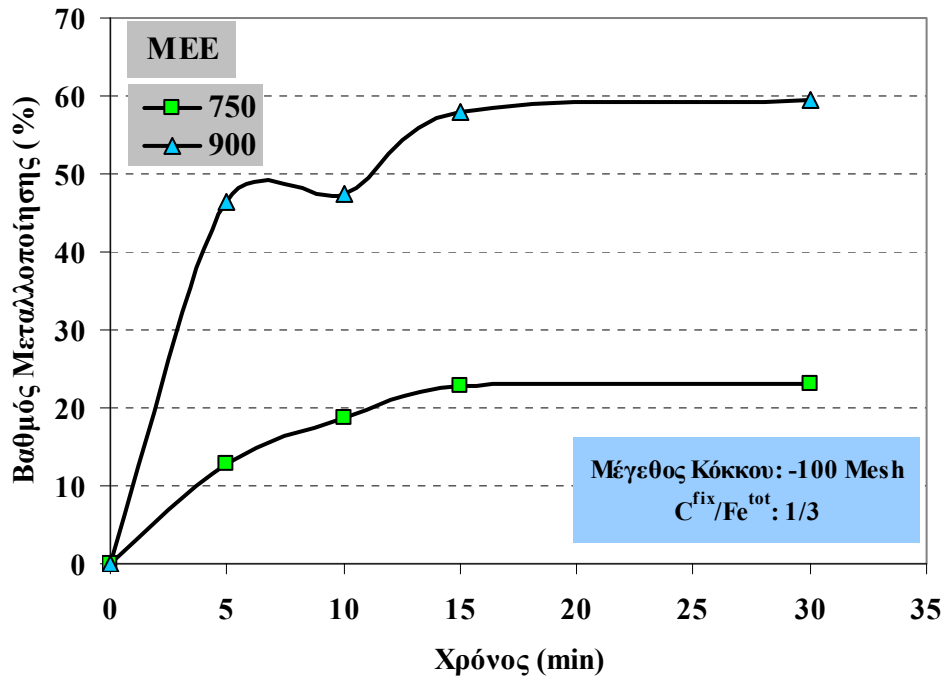
Σχήμα 6.45: Επίδραση της ειδικής επιφάνειας στην αναγωγιμότητα των λατεριτικών μεταλλευμάτων

Από τις καμπύλες του Σχήματος 6.45 προκύπτει ότι αύξηση της ειδικής επιφάνειας των λατεριτικών μεταλλευμάτων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αναγωγής. Είναι προφανές ότι τα μεταλλεύματα MEK και MET, στα οποία ο σίδηρος βρίσκεται υπό τη μορφή γκαϊτίτη, παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερο ρυθμό μεταλλοποίησης, επομένως και βαθμό αναγωγής. Τα διαγράμματα αυτά μοιάζουν πολύ με τα διαγράμματα του Joseph (Joseph, 1936), ο οποίος κάνοντας μία συσχέτιση της αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων με το πορώδες αυτών, έδειξε ότι αύξηση του πορώδους συνεπάγεται υψηλότερη ταχύτητα αναγωγής. Έτσι και στην περίπτωση της αναγωγής των λατεριτών, η φυσική ιδιότητα της ειδικής επιφάνειας η οποία σχετίζεται άμεσα με το πορώδες, φαίνεται ότι αποτελεί πολύ βασικό κριτήριο προσδιορισμού της αναγωγιμότητάς του. Το αποτέλεσμα ενισχύει το συμπέρασμα το οποίο προέκυψε από τη μελέτη της αναγωγής των αδρομερών κλασμάτων λατεριτών με αέριο αναγωγικό μίγμα, σχετικά με τον κρίσιμο ρόλο των φυσικών ιδιοτήτων στον καθορισμό της ταχύτητας της διεργασίας.

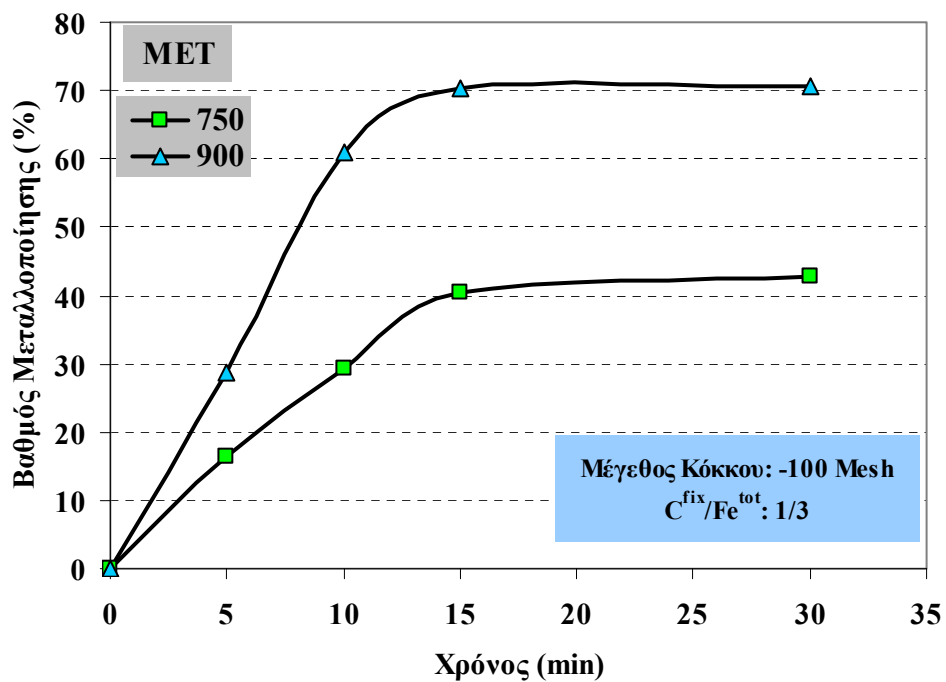
Η επίδραση της θερμοκρασίας στο αποτέλεσμα της αναγωγικής φρύξης με στερεό αναγωγικό μέσο διερευνήθηκε μέσω της πραγματοποίησης δοκιμών μίγματος λιγνίτη με μετάλλευμα MEE και MET αντίστοιχα, στους 750 και 900 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.46 και 6.47.

Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται είναι ότι κατά την αναγωγή με στερεά αναγωγικά μέσα η επίδραση της θερμοκρασίας είναι καθοριστικός παράγοντας της ταχύτητας της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, αύξηση της θερμοκρασίας εντός του εξεταζόμενου εύρους 750-900 °C προκαλεί πολύ μεγάλη αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, ενώ όπως προέκυψε από την αναγωγή του κλάσματος των λατεριτών - 9,5+6,3 mm με αέριο μίγμα (CO-N₂) στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, η επίδραση της θερμοκρασίας ήταν πολύ μικρότερη, έως σχεδόν ανεπαίσθητη. Αυτό αποδίδεται σε δύο βασικούς παράγοντες:

i) όπως έχει ήδη αναλυθεί στο θεωρητικό τμήμα της διατριβής, υπάρχει μία γενική αποδοχή των ερευνητών ότι η άμεση αναγωγή στο σύστημα Fe-C-O παρουσία στερεού καυσίμου, λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο από τα αέρια συστατικά (κυρίως CO) τα οποία παράγονται από την αντίδραση αεριοποίησης του στερεού άνθρακα (αντίδραση Boudouard).



Σχήμα 6.46: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγιμότητα του λατεριτικού μεταλλευμάτος MEE με λιγνίτη



Σχήμα 6.47: Επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγιμότητα του λατεριτικού μεταλλευμάτος MET με λιγνίτη

Η εν λόγω αντίδραση εννοείται σε υψηλές θερμοκρασίες ως ενδόθερμη με βάση την αρχή του Le Chatelier, με αποτέλεσμα αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία λαμβάνει χώρα η διεργασία να συνεπάγεται και αύξηση της αναγωγικής ατμόσφαιρας της καμίνου.

ii) Οι υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο (CH_4), οι οποίοι αποτελούν το βασικό συστατικό των πιητικών ενός καυσίμου, σε υψηλές θερμοκρασίες διασπώνται σε κατώτερες μορφές με αποτέλεσμα την έκλυση αερίων (κυρίως CO , H_2) (Wang et al., 1997). Ως εκ τούτου, αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αυξημένη διάσπαση των υδρογονανθράκων και επομένως αύξηση της ισχύος της αναγωγικής ατμόσφαιρας.

6.3.10 Επίδραση της αναγωγιμότητας των λατεριτικών μεταλλευμάτων στην οικονομικότητα της πυρομεταλλουργικής τους κατεργασίας

Η αναγωγιμότητα των μεταλλευμάτων σε φυσικοχημικές διεργασίες όπως είναι αυτή της αναγωγικής φρύξης εντός Περιτροφικών Καμίνων (Π/Κ), συνδέεται άμεσα με την παραγωγικότητα και την οικονομικότητα της λειτουργίας του αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για να αποκτήσει το τροφοδοτούμενο μέταλλευμα την επιθυμητή θερμοκρασία και τον απαιτούμενο από την μεταλλουργική διεργασία βαθμό αναγωγής, είναι εκείνος ο οποίος καθορίζει το χρόνο παραμονής του υλικού εντός της καμίνου. Ως εκ τούτου, η τροφοδοσία ενός μεταλλεύματος πολύ αναγωγίμου δύναται να αποτελέσει κρίσιμη λειτουργική παράμετρο της διεργασίας, δεδομένου ότι έχει ως συνέπεια τη δυνατότητα εφαρμογής στην πράξη μειωμένου χρόνου παραμονής εντός της Π/Κ και αύξηση της δυναμικότητας της καμίνου.

Αν θεωρηθεί ότι σκοπός της αναγωγικής φρύξης στις Π/Κ της Ελληνικής βιομηχανίας παραγωγής σιδηρονικελίου είναι η παραγωγή ενός φρύγματος κατάλληλου για τροφοδοσία στις Ηλεκτρικές Καμίνους προς παραγωγή κράματος Fe-Ni περιεκτικότητας 14% σε νικέλιο, μπορεί να υπολογιστεί ο ελάχιστος απαιτούμενος βαθμός αναγωγής του λατερίτη κατά την έξοδο από τις Π/Κ. Συγκεκριμένα, γίνεται η παραδοχή ότι τα μεταλλεύματα MEE, MEI και MEK τα

οποία χρησιμοποιούνται στα πλαίσια της διατριβής είναι αντιπροσωπευτικά της τροφοδοσίας στις Π/Κ της ΛΑΡΚΟ. Ως σύσταση του μεταλλουργικού μίγματος σύμφωνα με τη βιομηχανική πρακτική θεωρείται η ακόλουθη: MEE-MEI-MEK 54-35-11% κατά βάρος. Σε αυτή την περίπτωση η τροφοδοσία του μεταλλουργικού μίγματος σε σίδηρο υπό τη μορφή αιματίτη (Fe_2O_3) και νικελίου υπό τη μορφή NiO θα είναι 39,6 και 1,4% αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις αναγωγής με αέριο αναγωγικό μέσο θεωρείται ότι είναι οι ακόλουθες:



Θεωρώντας ότι στις συνήθεις θερμοκρασίες εξόδου του υλικού από τις Π/Κ η αναγωγή του οξειδίου του νικελίου ολοκληρώνεται προς μεταλλικό νικέλιο, ο απαιτούμενος βαθμός μεταλλοποίησης του σιδήρου για την παραγωγή κράματος Fe-Ni 14 κατά το στάδιο της τήξης - με την παραδοχή ότι εντός των ηλεκτρικών καμίνων πραγματοποιείται μόνο τήξη και όχι περαιτέρω αναγωγή του υλικού- υπολογίζεται σε 3,3%. Αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει πρακτικά να έχει ολοκληρωθεί η μετατροπή του αιματίτη σε βουσιτίτη και να έχει προχωρήσει πολύ λίγο στην παραγωγή μεταλλικού σιδήρου, γεγονός το οποίο αντιστοιχεί σε έναν βαθμό αναγωγής 35-37% περίπου.

Από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της προθέρμανσης και αναγωγής του κλάσματος -12.5+ 9.5 mm στους 900 °C για τα μεταλλεύματα MEE, MEI και MEK, ο συνολικά απαιτούμενος χρόνος για την παραγωγή ενός φρύγματος κατάλληλου προς παραγωγή κράματος Fe-Ni 14 υπολογίζεται ως ακολούθως:

- i) 64 min απαιτούνται για τη θέρμανση του υλικού από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος έως τους 900 °C.
- ii) 80 min απαιτούνται για την πόρωση του λατεριτικού υλικού μέχρι πλήρους απομάκρυνσης των πτητικών συστατικών του (ανθρακικά - κρυσταλλικό νερό).
- iii) Για την επίτευξη ενός βαθμού αναγωγής 35%, βάσει των κινητικών καμπυλών του Σχήματος 6.3 (Γ), στην περίπτωση των μεταλλευμάτων MEE και MEI

απαιτούνται περίπου 90 min, ενώ στην περίπτωση του μεταλλεύματος ΜΕΚ απαιτούνται περίπου 10 min, υπό την ίδια πάντοτε αναγωγική ατμόσφαιρα.

Με βάση λοιπόν το γεγονός ότι οι χρόνοι που απαιτούνται για την προθέρμανση και πύρωση όλων των λατεριτικών μεταλλευμάτων είναι στην ουσία ανελαστικοί, η αναγωγιότητά τους υπό τις συνθήκες που αναλύθηκαν παραπάνω στα πλαίσια της διατριβής είναι εκείνη η οποία καθορίζει τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής του λατεριτικού υλικού εντός μιας Π/Κ η οποία θα λειτουργούσε υπό τις ίδιες συνθήκες. Ο συνολικός χρόνος παραμονής επομένως θα ήταν για τα μεν μεταλλεύματα ΜΕΕ και ΜΕΙ 234 min, δηλαδή 3,9 h, για το δε μέταλλευμα ΜΕΚ 154 min, δηλαδή 2,6 h. Ως εκ τούτου, η τροφοδοσία ενός αρκετά αναγωγίμου υλικού στις Π/Κ μειώνει κατά σημαντικό ποσοστό τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής του, με συνέπεια να υπάρχουν μεγάλα περιθώρια βελτίωσης της δυναμικότητας του εξοπλισμού.

Σε αυτό το σημείο βέβαια θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η τροφοδοσία ενός λατεριτικού μεταλλεύματος γκαϊτιτικού τύπου στην Π/Κ, συνεπάγεται μία ενεργειακή επιβάρυνση του αντιδραστήρα σε σχέση με την τροφοδοσία μεταλλευμάτων αιματιτικού τύπου, λόγω της επιπλέον κατανάλωσης ενέργειας για την απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού του γκαϊτίτη. Μία λύση ενδεχομένως θα μπορούσε να είναι η λειτουργία ενός εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος θα χρησιμοποιούσε την αισθητή θερμότητα των απαιριών των Π/Κ προς προθέρμανση της τροφοδοσίας του λατεριτίτη.

Είναι λοιπόν προφανές ότι η αναγωγιότητα ενός υλικού είναι μία αρκετά σημαντική παράμετρος κόστους για τη βιομηχανία παραγωγής σιδηρονικελίου, η οποία σε συνδυασμό με άλλες παραμέτρους, όπως είναι οι ενεργειακές απαιτήσεις του υλικού για την ολοκλήρωση της αναγωγικής φρύξης ή η μηχανική του αντοχή κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και της κύλισης εντός της Περιτροφικής Καμίνου, μπορεί να αξιοποιηθεί στα πλαίσια της έρευνας για τη βελτιστοποίηση της οικονομικότητας της μεταλλουργικής διεργασίας. Συγκεκριμένα, θεωρώντας ότι ο χρόνος παραμονής του υλικού εντός των Π/Κ δίδεται από τον τύπο (Ζευγώλης, 1992):

$$t = k \frac{\eta \mu \gamma L}{n(\kappa \lambda \iota \sigma \eta \%) D} \quad (6.26)$$

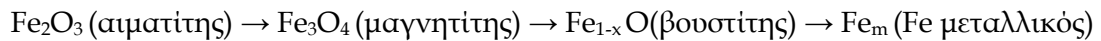
όπου k σταθερά, γ η γωνία πρηνούς του υλικού, L το μήκος της καμίνου, D η εσωτερική διάμετρος της καμίνου χωρίς την πυρίμαχη επένδυση και n η ταχύτητα περιστροφής της καμίνου, με βάση τη θεώρηση ότι όλα τα υπόλοιπα πλην του n μεγέθη είναι σταθερά, ο χρόνος παραμονής του υλικού βάσει της αναγωγιμότητάς του μπορεί να μεταβληθεί μεταβάλλοντας ανάλογα την ταχύτητα περιστροφής της καμίνου.

6.4 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΣΟ

Τα πειραματικά δεδομένα τα οποία ελήφθησαν από τις δοκιμές αναγωγικής φρύξης του κλάσματος -9,5+6,3 mm των νικελιούχων λατεριτών με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO/N₂ 40/60% κ.ο.), υποβλήθηκαν σε κινητική ανάλυση με στόχο την αποκάλυψη του ρυθμορυθμιστικού βήματος της αναγωγικής διεργασίας καθώς και τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης.

Η μελέτη της κινητικής μιας σύνθετης φυσικοχημικής διεργασίας όπως είναι η αναγωγική φρύξη έχει σημαντική εφαρμογή, δεδομένου ότι η αποκάλυψη του βραδύτερου σταδίου είναι βασικό εργαλείο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για την επίτευξη δυναμικής μοντελοποίησης της διεργασίας, είτε για την αναγνώριση των κινητικών εμποδίων όσον αφορά την πρόοδο της αναγωγής. Επιπρόσθετα, η συστηματική μελέτη της κινητικής μιας διεργασίας μπορεί να συνεισφέρει στη βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων ενός αντιδραστήρα, ενώ ο υπολογισμός των βασικών κινητικών σταθερών, όπως είναι η ενέργεια ενεργοποίησης ή οι σταθερές των ταχυτήτων των χημικών αντιδράσεων, έχουν πολύτιμη συνεισφορά στη φάση του σχεδιασμού ενός νέου αντιδραστήρα - λόγου χάριν μπορούν να βοηθήσουν σημαντικά στον καθορισμό του χρόνου παραμονής των πρώτων υλών εντός του αντιδραστήρα-.

Έχει ήδη γίνει αναφορά στο θεωρητικό μέρος σχετικά με την ομοφωνία των μελετητών ότι η αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου στην ανώτερη οξειδωτική βαθμίδα (Fe_2O_3) αποτελεί μία διεργασία η οποία διεξάγεται σταδιακά, σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα:



Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης (E_a) που προκύπτουν από διεθνείς βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με την αναγωγή αιματίτη με CO ή μίγματα αναγωγικών αερίων, όπως επίσης και τα προτεινόμενα ως ρυθμορυθμιστικά βήματα της διεργασίας, ποικίλλουν. Το εύρος των υπολογισθεισών τιμών E_a (Mondal et al., 2004/ 9,97-14,65 KJ/mol, Moon et al., 1997-1998/ 14,6 - 19,8 KJ/mol, Pineau et al., 2006/ 72,3 KJ/mol) δε μπορεί να αποτελέσει αδιαμφισβήτητο κριτήριο όσον αφορά το μηχανισμό ο οποίος αποτελεί το βραδύτερο στάδιο. Το ίδιο ισχύει και για την αναγωγή διαφόρων τύπων σιδηρομεταλλευμάτων με CO (Swatantra et al., 1987/< 80 KJ/mol, Hughes et al., 1982/< 40 KJ/mol). Ως εκ τούτου, είναι προφανές ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα μιας διεργασίας αναγωγής οξειδίου του σιδήρου, είτε υπό τη μορφή καθαρού αιματίτη είτε ως συστατικό μεταλλευμάτων με μεγάλο εύρος ορυκτολογικών και φυσικών ιδιοτήτων, δε δύναται να είναι μόνο η μεταφορά μάζας ή η χημική αντίδραση στη διεπιφάνεια δύο φάσεων. Στις περισσότερες των περιπτώσεων έχει διαπιστωθεί ότι λαμβάνει χώρα μία διαδοχή στην επικράτηση διαφορετικών μεταξύ τους μηχανισμών κατά τη διάρκεια των διαφορετικών σταδίων της αναγωγής. Κάτι τέτοιο αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα βρίσκεται σε άμεση εξάρτηση από την ορυκτολογική σύσταση της πρώτης ύλης, τις φυσικοχημικές ιδιότητες αυτής, το εφαρμοζόμενο θερμοκρασιακό εύρος καθώς και τη σύσταση της αναγωγικής ατμόσφαιρας.

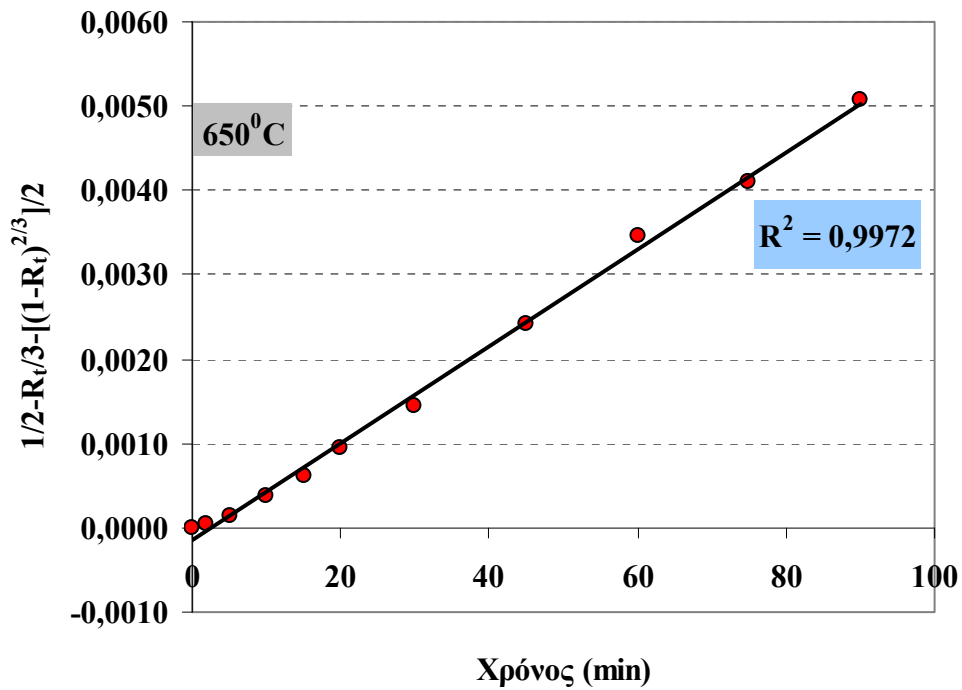
6.4.1 Κινητική ανάλυση της αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών

Για τη μαθηματική επεξεργασία των κινητικών δεδομένων της αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών, έλαβε χώρα εισαγωγή των πειραματικών τιμών βαθμού μετατροπής (R_t) - χρόνου αντίδρασης στις κινητικές εξισώσεις που έχουν προταθεί στο κεφάλαιο 3 (Εξισώσεις 3.16, 3.17, 3.25) και εξέταση της γραμμικότητας της $f(R_t)$ ως προς το χρόνο της αντίδρασης. Οι θερμοκρασίες οι οποίες εξετάστηκαν ήταν 650, 750 και 900 °C.

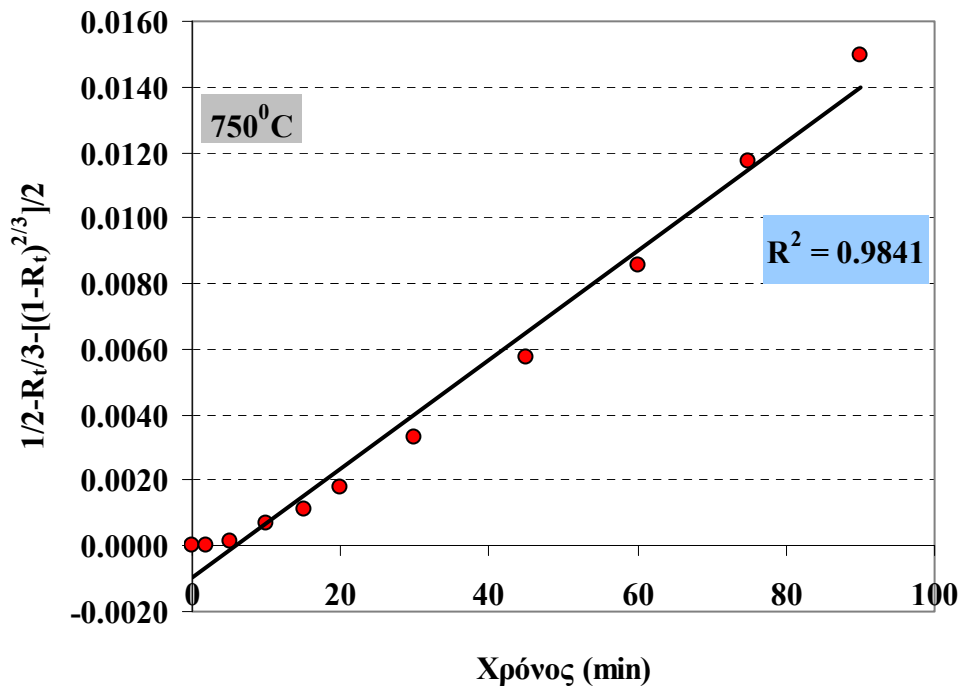
Στα Σχήματα 6.48-6.50, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων, στις κινητικές εκείνες εξισώσεις όπου φαίνεται η βέλτιστη γραμμική προσαρμογή, με βάση την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Σημειώνεται το γεγονός ότι από την μορφή των κινητικών καμπυλών (Σχήμα 6.15) προκύπτει ότι η κλίση εκείνων που αντιστοιχούν στα δείγματα MEE και MEI δε μεταβάλλεται καθ' όλη τη διάρκεια της αναγωγής, οπότε θεωρούμε ότι είναι δυνατόν να γίνει η παραδοχή ότι ο μηχανισμός ο οποίος ελέγχει την αντίδραση είναι ενιαίος από την έναρξη μέχρι και την λήξη της διεργασίας μετά από 90 min. Αντίθετα, όσον αφορά το μέταλλευμα MEK, παρατηρείται το φαινόμενο ότι μετά από 30 min η κλίση των καμπυλών μεταβάλλεται, γεγονός το οποίο αποτελεί μία πρώτη ένδειξη για πιθανή αλλαγή μηχανισμού. Γι' αυτό το λόγο και εξετάζεται η προσαρμογή των κινητικών εξισώσεων για δύο χρονικά διαστήματα, 0-30 και 45-60 min στις θερμοκρασίες 750 και 900 °C. Εξαιρεση αποτελεί μόνο η περίπτωση εφαρμογής των κινητικών εξισώσεων για τη θερμοκρασία των 650 °C, όπου δεν εξετάζεται το χρονικό διάστημα 45-60 min, δεδομένου ότι η ταχύτητα όπως προκύπτει από τις κλίσεις των καμπυλών πρακτικά μηδενίζεται.

Θα πρέπει επιπρόσθετα να σημειωθεί το γεγονός ότι στην κινητική επεξεργασία των δεδομένων της αναγωγής δεν μελετήθηκαν όσον αφορά την επικράτησή τους ως πιθανά ρυθμορυθμιστικά βήματα η εξωτερική μεταφορά μάζας (external mass transfer) και η μεταφορά θερμότητας (heat transfer). Η ροή αναγωγικού αερίου η

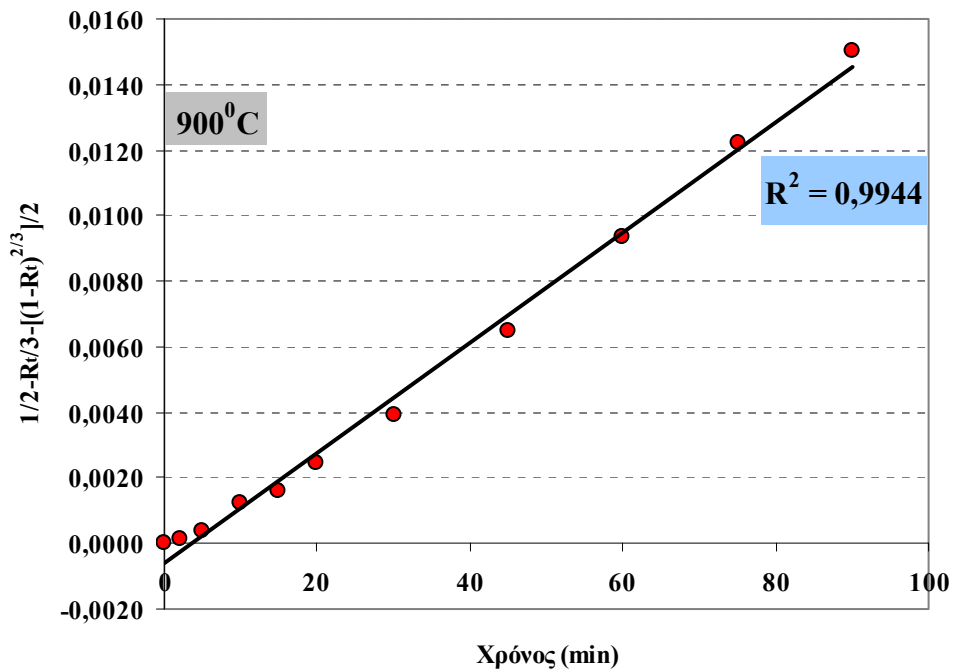
οποία χρησιμοποιείται στα πλαίσια των δοκιμών αναγωγιμότητας, είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την στοιχειομετρικά απαιτούμενη για την πλήρη μετατροπή του περιεχόμενου στα μεταλλεύματα αιματίτη σε μεταλλικό σίδηρο. Έτσι πρακτικά μηδενίζεται η πιθανή επίδραση της εξωτερικής μεταφοράς μάζας του αναγωγικού αερίου στην πρόοδο της ταχύτητας της αντίδρασης. Αντιθέτως, η κατάσταση είναι περισσότερο σύνθετη, όσον αφορά την επίδραση της μεταφοράς θερμότητας. Υπάρχουν αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικές με άμεση αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων, στις οποίες η συναγωγή θερμότητας μέσω στερεών πρώτων υλών με υψηλό πορώδες (Sun, 1999, Huang, 1993), είτε η ακτινοβολία της θερμότητας για υψηλότερες τιμές της θερμοκρασίας (>1000°C) (Ray, 1993), θεωρείται ότι διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο της αναγωγικής διεργασίας. Ειδικά στην περίπτωση των πειραματικών δοκιμών στα πλαίσια της διατριβής, οι οποίες αναφέρονται σε αναγωγή σταθερού στρώματος αδρομερούς υλικού 500 g περίπου, δε μπορεί να αποκλειστεί η σημαντική επίδραση της μεταφοράς θερμότητας, αλλά δεν υπήρχε η τεχνική δυνατότητα να διαπιστωθεί μέσω μετρήσεων σε διαφορετικά σημεία του στρώματος η πιθανή βάρθρωση της θερμοκρασίας. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, η επικράτηση των μηχανισμών οι οποίοι προτείνονται ακολούθως εξετάζεται διεξοδικά και σε επόμενο κεφάλαιο, όπου πραγματοποιείται κινητική επεξεργασία δεδομένων αναγωγής λειοτριβημένων λατεριτικών δειγμάτων της τάξεως των μιλιγραμμαρίων, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η παράμετρος της μεταφοράς θερμότητας.



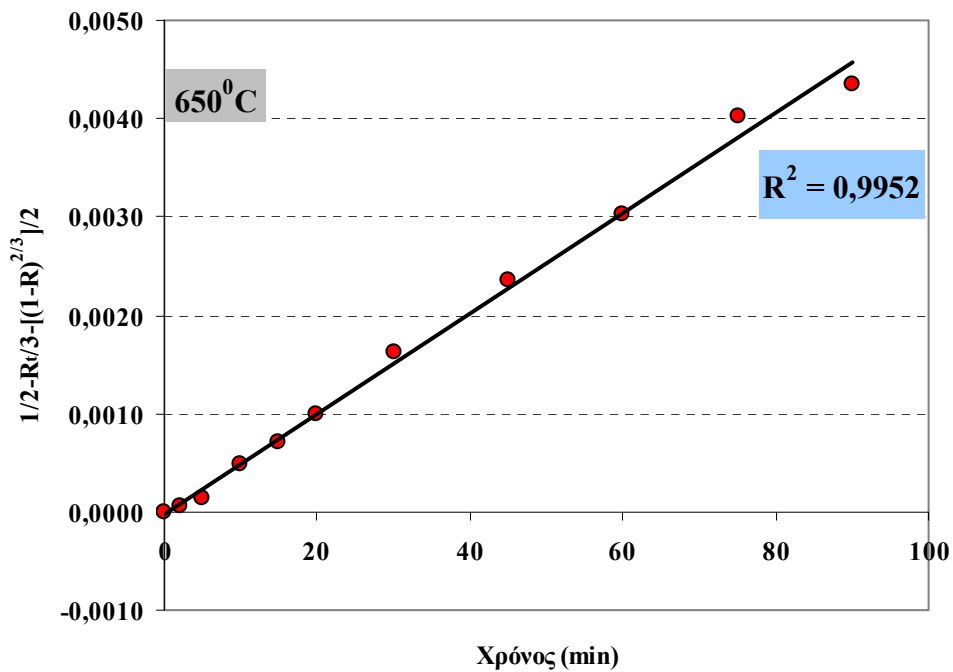
Σχήμα 6.48 (Α): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του δείγματος ΜΕΕ (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 650°C



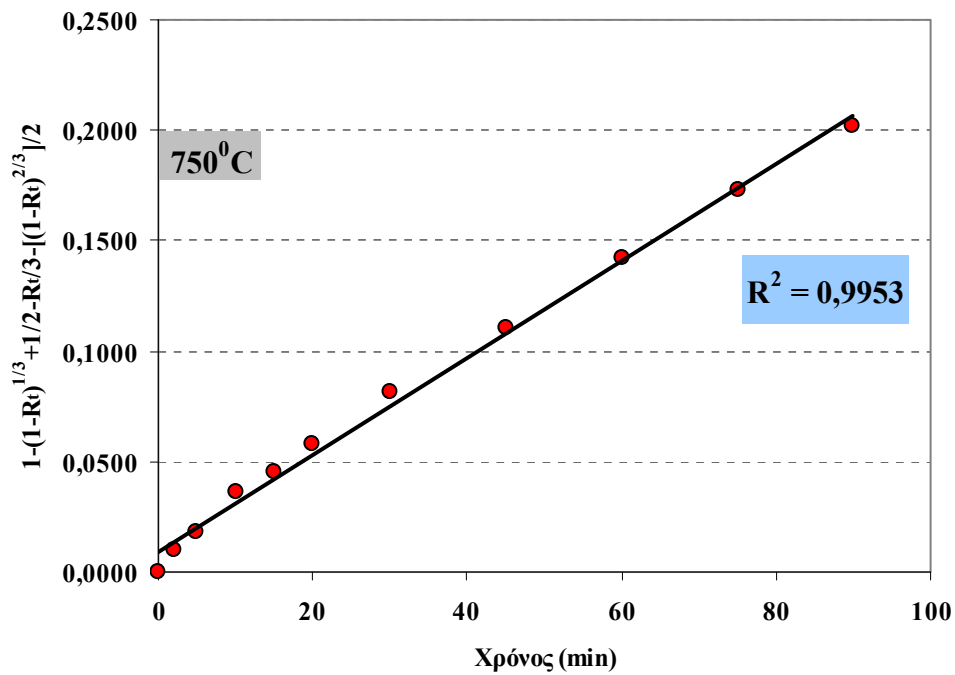
Σχήμα 6.48 (Β): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του δείγματος ΜΕΕ (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 750°C



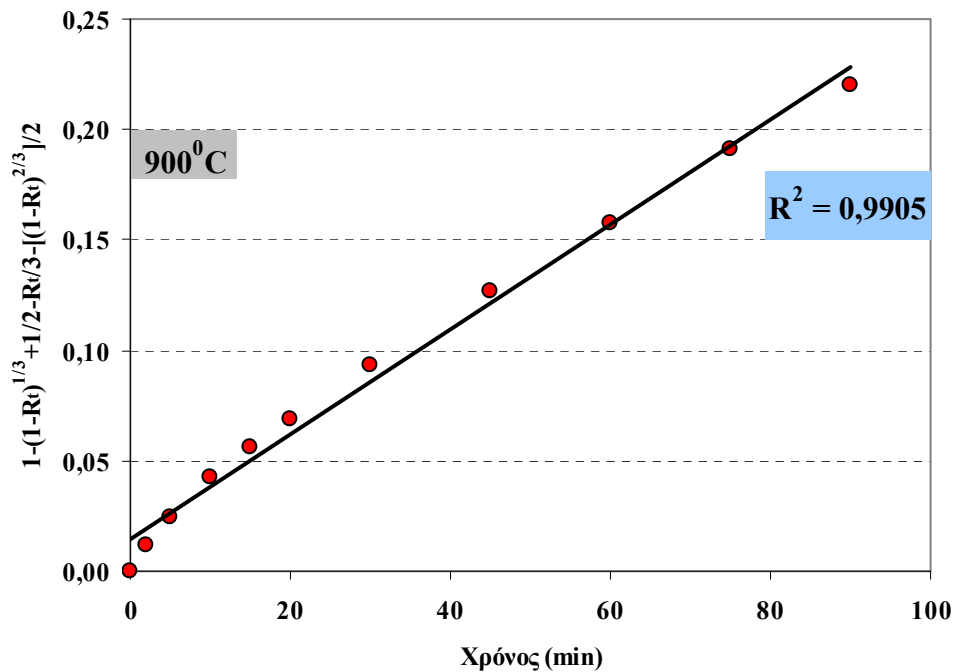
Σχήμα 6.48 (Γ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του δείγματος ΜΕΕ (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 900⁰C



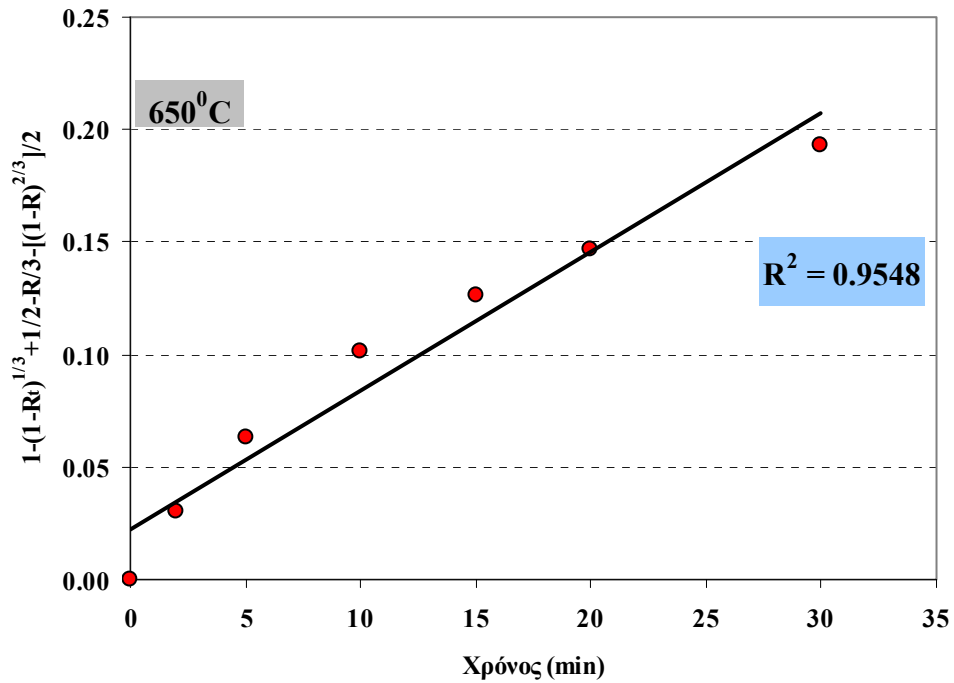
Σχήμα 6.49 (Α): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του δείγματος ΜΕΙ (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 650⁰C



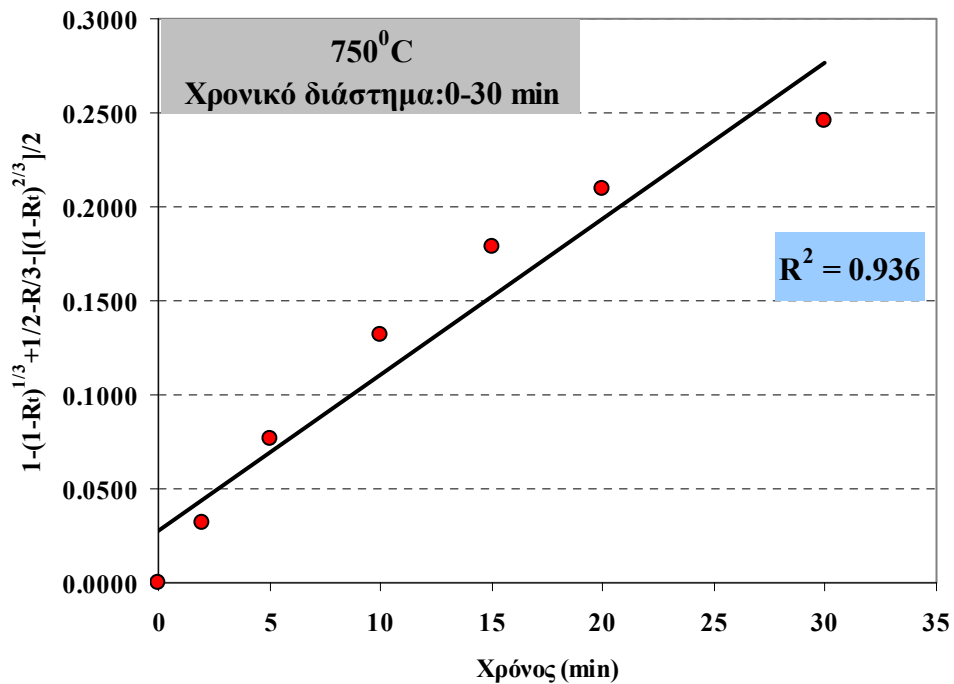
Σχήμα 6.49 (B): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του δείγματος MEI (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 750°C



Σχήμα 6.49 (Γ): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του δείγματος MEI (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 900°C

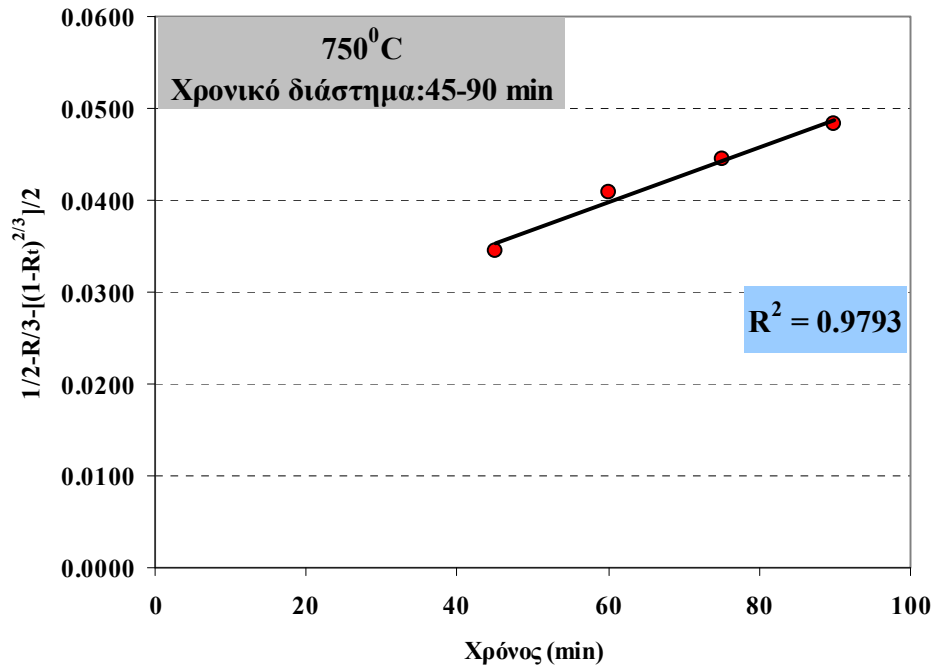


Σχήμα 6.50 (A): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του δείγματος MEK (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 650⁰C



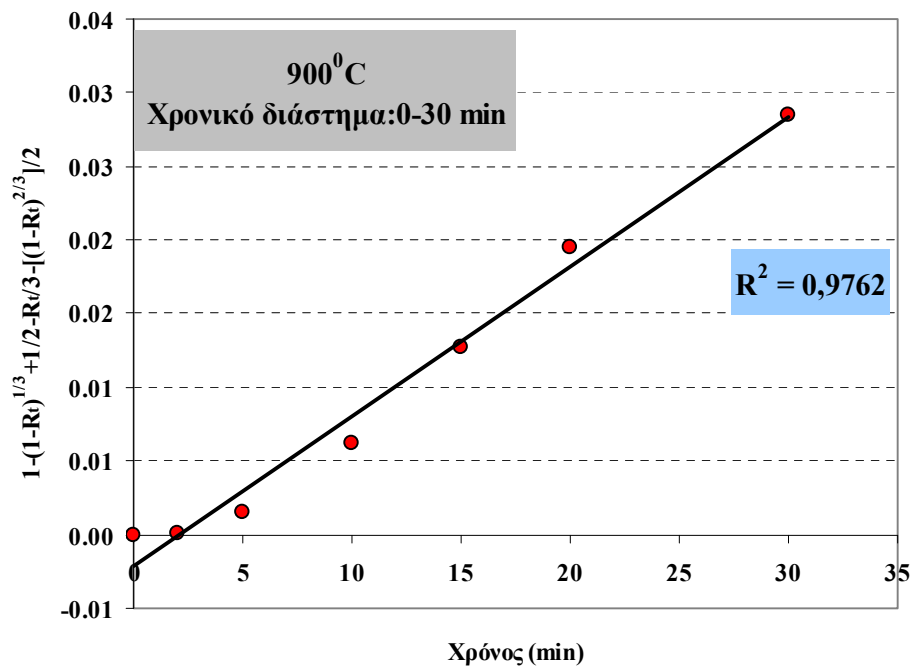
(I)

Σχήμα 6.50 (B,I): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του δείγματος MEK (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 750⁰C για το χρονικό διάστημα 0-30 min



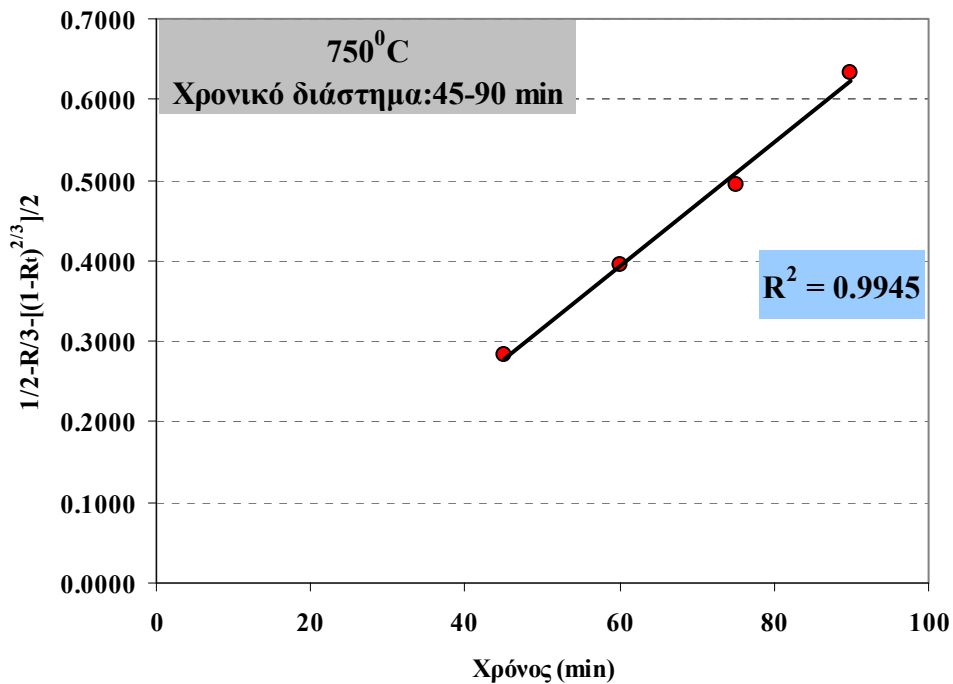
(II)

Σχήμα 6.50 (B,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του δείγματος ΜΕΚ (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 750⁰C για το χρονικό διάστημα 45-90 min



(I)

Σχήμα 6.50 (Γ,I): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του δείγματος ΜΕΚ (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 900⁰C για το χρονικό διάστημα 0-30 min



(II)

Σχήμα 6.50 (Γ,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του δείγματος MEK (κλάσμα -9,5+6,3 mm) στους 900°C για το χρονικό διάστημα 45-90 min

Το συμπέρασμα το οποίο συνάγεται από τη γραμμική προσαρμογή των προτεινόμενων κινητικών μοντέλων, είναι ότι ενώ για τα λειμωνιτικού τύπου μεταλλεύματα MEE και MEI το ρυθμορυθμιστικό βήμα είναι ενιαίο και για τα 90 min της διεργασίας, αντίθετα στην περίπτωση του μεταλλεύματος MEK παρατηρείται αλλαγή από τα 30 min και μετά. Συγκεκριμένα, η διάχυση για το MEE και ο μικτός μηχανισμός για το MEI αποτελούν το ρυθμορυθμιστικό βήμα κατά τη διάρκεια των 90 min της αναγωγής. Όσον αφορά την αναγωγή του MEK, στις υψηλότερες θερμοκρασίες 750 και 900°C, μέχρι την πρώτη μισή ώρα το βραδύτερο στάδιο είναι ο μικτός μηχανισμός ενώ αμέσως μετά και μέχρι την πάροδο των 90 min φαίνεται να υπερισχύει η διάχυση.

Το συμπέρασμα έρχεται σε συμφωνία με την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών που προηγήθηκε. Σε πρώτη

φάση, η μαθηματική επεξεργασία επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η ολική ταχύτητα στα ετερογενή συστήματα αποτελεί συνήθως συνδυασμό ταχυτήτων χημικών και φυσικών φαινομένων. Στην περίπτωση κατά την οποία εξετάζεται η κινητική της αναγωγής των MEE και MEI, με δεδομένο ότι η ειδική τους επιφάνεια και το πορώδες είναι πολύ μικρότερα από αυτά του MEK είναι λογικό η αντίσταση η οποία προβάλλεται στη διέλευση του αναγωγικού αντιδρώντος αερίου ή του αερίου προϊόντος της αναγωγής, μόνη της ή σε συνδυασμό με το καθαρά χημικό στάδιο της αντίδρασης στη διεπιφάνεια οξειδίων και μεταλλικού σιδήρου, να ελέγχει την ταχύτητα της διεργασίας από την αρχή μέχρι το τέλος. Όσον αφορά το μετάλλευμα MEK όμως, το οποίο χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλότερες τιμές πορώδους και επιπρόσθετα χαρακτηρίζεται από μεγάλο αριθμό ασυνεχειών και ρωγμών που προήλθαν από την αφυδροξυλίωση του γκαϊτιτη, τουλάχιστον κατά τα πρώτα στάδια της διεργασίας εννοούνται τα φαινόμενα διάχυσης, με αποτέλεσμα η χημική αντίδραση να έχει αυξημένη επίδραση στον καθορισμό της ταχύτητας της διεργασίας. Με δεδομένο όμως ότι γι' αυτό το λόγο η μεταλλοποίηση του σιδήρου προχωρά πολύ γρήγορα συγκριτικά με τα MEI-MEE και σχηματίζεται ένα αρκετά συμπαγές στρώμα σιδήρου όπως φάνηκε και από το Σχήμα 6.31, από ένα σημείο της διεργασίας και μετά το αυξημένο πάχος του στρώματος σιδήρου είναι τέτοιο που να προβάλλει μεγάλη αντίσταση στη διάχυση του ρευστού (Jozwiak et al., 2007). Αυτό έχει ως συνέπεια το ρυθμορυθμιστικό βήμα να μεταβάλλεται και η ταχύτητα της διεργασίας από εκείνο το χρονικό σημείο και μετά να καθορίζεται μόνο από τα φαινόμενα διάχυσης.

Τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την κινητική ανάλυση βρίσκονται σε συμφωνία με συμπεράσματα από παλαιότερες κινητικές μελέτες κατά την αναγωγή Ελληνικών και ξένης προέλευσης νικελιούχων λατεριτικών δειγμάτων, με στερεά (Χαλικιά, 1998, Zevgolis, 2006) ή αέρια αναγωγικά μέσα (Li et al., 2000, Purwanto et al., 2001, Aksit et al., 2004) στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Τονίζεται ιδιαίτερα το γεγονός, ότι σε μελέτη της αναγωγιμότητας διαφορετικού τύπου σιδηρομεταλλευμάτων υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες με αυτές της παρούσας διατριβής (Aksit et al., 2004), επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα ότι η μορφή των κινητικών καμπυλών αναγωγής για τα περισσότερα αναγωγίμα μεταλλεύματα γκαϊτιτικού τύπου είναι αντίστοιχη με αυτή του MEK. Συγκεκριμένα, η κλίση των

καμπυλών αλλάζει μετά τα 60 min, κάτι το οποίο αποτελεί σαφή ένδειξη για ενδεχόμενη αλλαγή ρυθμορυθμιστικού βήματος της αναγωγικής διεργασίας. Αντίθετα, η κλίση των καμπυλών αναγωγής των αιματιτικού τύπου μεταλλευμάτων παραμένει πρακτικά σταθερή μέχρι τέλους της διεργασίας.

6.4.2 Προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών

Για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης θα εφαρμοστεί στα πειραματικά δεδομένα η εξίσωση του Arrhenius (3.12) σε λογαριθμημένη μορφή, δηλαδή:

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.27)$$

Όπως προκύπτει από τη θεωρία της χημικής κινητικής, η τυπική μορφή για την εξίσωση ταχύτητας μιας αντίδρασης είναι:

$$r = kC^n \quad (6.28)$$

όπου C η συγκέντρωση του ρευστού συστατικού και n η τάξη της αντίδρασης.

Στην εξίσωση αυτή το k περιέχει την επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα και δίνεται από την εξίσωση (3.13). Εάν το C βρίσκεται σε περίσσεια στο σύστημα, τότε παραμένει σταθερό συναρτήσει του χρόνου και η (6.28) μετασχηματίζεται σε

$$r = A_0 e^{-\frac{E}{RT}} C^n = (A_0 C^n) e^{-\frac{E}{RT}} = A' e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6.29)$$

όπου A' σταθερά. Από την (6.29) είναι σαφές ότι η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, άρα η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση της εν λόγω εξίσωσης. Λογαριθμίζοντας την (6.29) προκύπτει:

$$\ln r = \ln A' - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6.30)$$

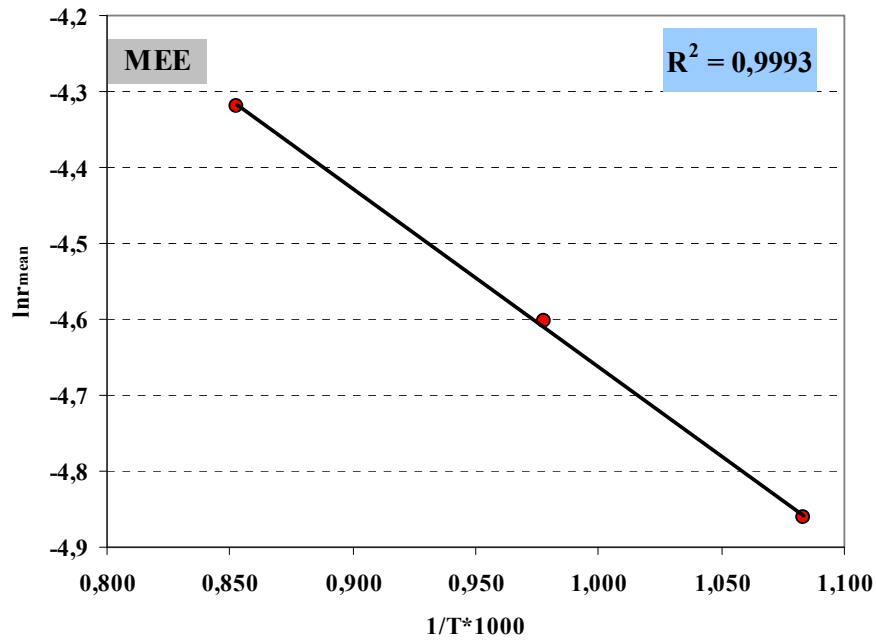
Ως εκ τούτου, η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την εξίσωση (6.30) από την κλίση του διαγράμματος $\ln r - 1/T$.

Για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, χρησιμοποιήθηκαν στιγμιαίες αρχικές ταχύτητες με βάση τις καμπύλες αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών (Σχήμα 6.15). Ο υπολογισμός των τελευταίων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δύο αρχικών διαδοχικών μετρήσεων. Οι διαφορές στους βαθμούς αναγωγής προς το αντίστοιχο χρονικό διάστημα φαινομενικά δίδουν μέσες ταχύτητες. Ως αρχικές τιμές για τις θερμοκρασίες 650, 750 και 900°C θεωρούνται στα πλαίσια της παρούσας κινητικής ανάλυσης οι βαθμοί αναγωγής οι οποίοι αντιστοιχούν στους χρόνους 2 και 5 min. Ως εκ τούτου, οι στιγμιαίες αρχικές ταχύτητες προσδιορίζονται με βάση τη σχέση:

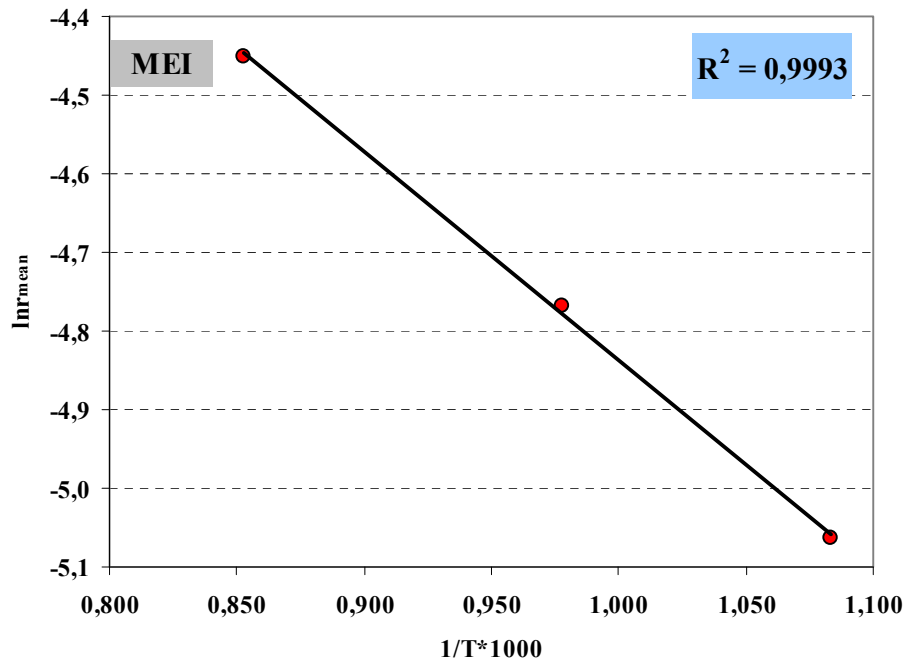
$$r_{\text{mean}} = \frac{R_t - R_0}{t - t_0} \quad (6.31)$$

όπου R_t και R_0 είναι ο βαθμός αναγωγής ο οποίος αντιστοιχεί στις χρονικές στιγμές $t_0=2$ και $t=5$ min, αντίστοιχα. Δηλαδή, ορίζεται σε κάθε περίπτωση ο λόγος των βαθμών αναγωγής σε αυτές τις δύο χρονικές στιγμές προς το χρονικό διάστημα μεταξύ των δύο μετρήσεων. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 6.15 άλλωστε, τα αντίστοιχα πειραματικά σημεία βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους για όλες τις θερμοκρασίες έτσι ώστε οι προσδιορισμένες ταχύτητες να θεωρούνται στιγμιαίες.

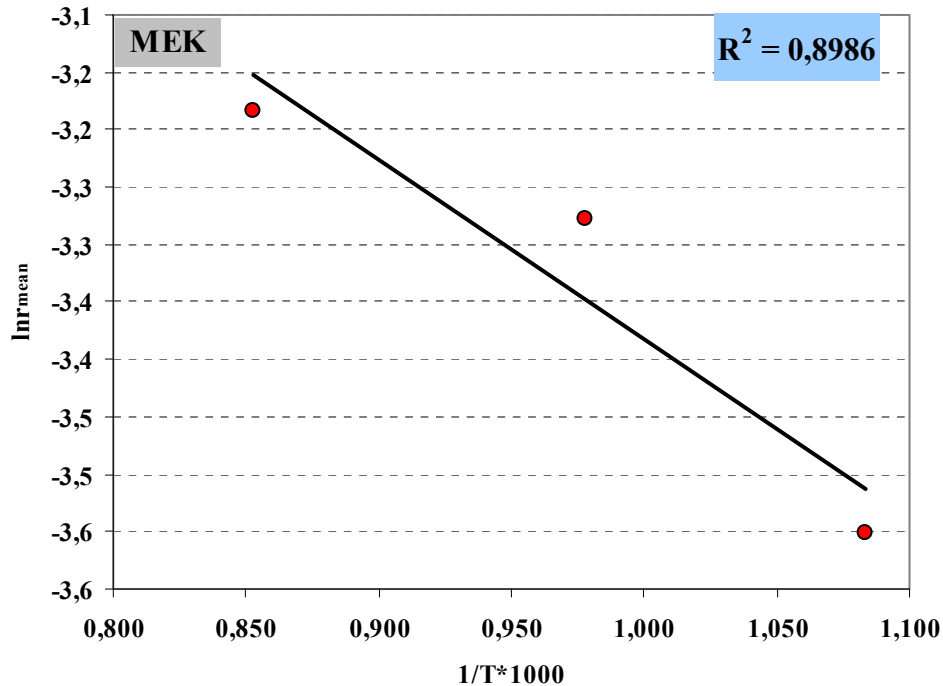
Για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης, φέρονται σε διαγράμματα τα οποία ακολουθούν (Σχήματα 6.51-6.53) οι λογάριθμοι των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από την σχέση (6.31), συναρτήσει του αντιστρόφου της αντίστοιχης για κάθε πειραματική καμπύλη απόλυτης θερμοκρασίας.



Σχήμα 6.51: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για το μέταλλευμα MEE (κλάσμα -9,5+6,3 mm)



Σχήμα 6.52: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για το μέταλλευμα MEI (κλάσμα -9,5+6,3 mm)



Σχήμα 6.53: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για το μέταλλευμα MEK (κλάσμα -9,5+6,3 mm)

Από την κλίση τώρα των ευθειών στα Σχήματα 6.51-6.53, η οποία είναι ίση με $-E_a/R$, όπου E_a η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8,32 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), υπολογίζεται αριθμητικά η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για κάθε μία από τις τρεις εξετασθείσες περιπτώσεις.

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της ενέργειας ενεργοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης είναι αρκετά χαμηλές ($<10 \text{ kcal/mole}$), γεγονός το οποίο παραπέμπει στην υπεροχή των φαινομένων διάχυσης ως ρυθμορυθμιστικού βήματος για το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, με δεδομένο ότι οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης είναι αρκετά χαμηλές. Εντούτοις, όπως προέκυψε από την κινητική ανάλυση για το MEK, τουλάχιστον για τα πρώτα στάδια της διεργασίας η επίδραση του χημικού σταδίου είναι αρκετά έντονη.

Πίνακας 6.2: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης

	Κλίση Ευθείας	Ενέργεια Ενεργοποίησης (E) (kcal/mole)
MEE	-2,34	4,66
MEI	-2,65	5,25
MEK	-1,57	3,12

6.4.3 Κινητική ανάλυση της αναγωγής του νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας

Τα πειραματικά δεδομένα των δοκιμών αναγωγικής φρύξης για τα κλάσματα - 12,5+9,5 και -9,5+6,3 mm του νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας με αέριο αναγωγικό μίγμα CO/N₂ (40/60% κ.ο.), υποβλήθηκαν και αυτά σε κινητική ανάλυση με στόχο την αποκάλυψη του ρυθμορυθμιστικού βήματος της αναγωγικής διεργασίας καθώς και τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης. Για τον προσδιορισμό του ελέγχοντος σταδίου, πραγματοποιήθηκε μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων της αναγωγής με δύο μεθοδολογίες:

- Κατ' αντιστοιχία με την κινητική επεξεργασία των δεδομένων για τους Ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες, εισάγονται οι πειραματικές τιμές βαθμού αναγωγής (R_t) - χρόνου αντίδρασης στις κινητικές εξισώσεις 3.16, 3.17, 3.25 και εξετάζεται η γραμμικότητα της συνάρτησης $f(R_t)$ ως προς το χρόνο της αντίδρασης. Οι θερμοκρασίες οι οποίες εξετάστηκαν ήταν 750, 800 και 900 °C. Ακολουθεί η παράθεση προαναφερθέντων κινητικών εξισώσεων καθαρά για λόγους διευκόλυνσης του αναγνώστη.

$$\left(\frac{r_t d_i}{C_o - C_{eq}} \right) [1 - (1 - R)^{1/3}] = k_1 t \quad (3.16)$$

$$\left(\frac{r_i^2 d_i}{C_o - C_{eq}}\right) \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1-R)^{2/3}}{2} \right] = k_2 t \quad (3.17)$$

$$\left(\frac{r_i d_i}{k_1 (C_o - C_{eq})}\right) [1 - (1-R)^{1/3}] + \left(\frac{r_i^2 d_i}{k_2 (C_o - C_{eq})}\right) \cdot \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \left(\frac{1-R}{2}\right)^{2/3} \right] = t \quad (3.25)$$

- Έγινε εφαρμογή της ευρέως εφαρμοζόμενης μεθόδου προσέγγισης του κινητικού μοντέλου της αναγωγής, με την εισαγωγή των πειραματικών τιμών του βαθμού αναγωγής (R_i) - χρόνου αντίδρασης στη διαγνωστική εξίσωση (3.14), όπου a ο βαθμός αναγωγής, β σταθερά και n σταθερά που εξαρτάται από το μηχανισμό και τη γεωμετρία του συστήματος των αντιδρώντων, για την οποία έχει ήδη γίνει αναφορά στο κεφάλαιο 3. Η τιμή της κλίσης n της ευθείας που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή συγκρίνεται με τις θεωρητικές τιμές για τις τυπικές κινητικές εξισώσεις του Πίνακα 6.3 ο οποίος ακολουθεί. Παρατίθεται ακολούθως και εδώ η εξίσωση (3.14) προς διευκόλυνση του αναγνώστη

$$\ln[-\ln(1-a)] = n \ln t + \ln \beta \quad (3.14)$$

Πίνακας 6.3: Τιμές της κλίσης 'n' στις τυπικές κινητικές εξισώσεις αντιδράσεων στερεού-ρευστού

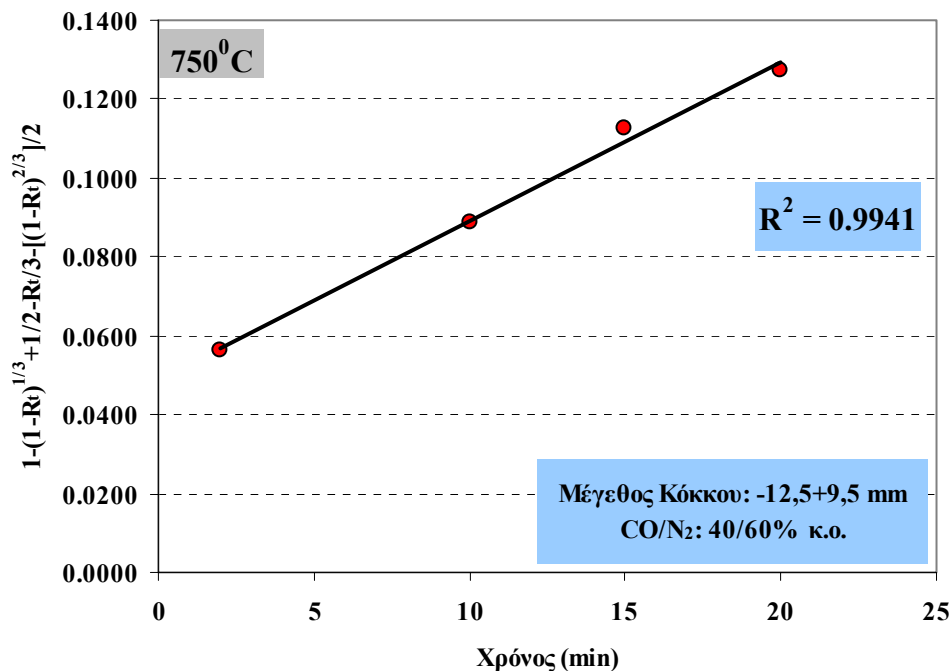
Όνομα	Κινητική Εξίσωση	Τιμές της κλίσης 'n'
D ₁	$R^2=Kt$	0,62
D ₂	$(1-R)\ln(1-R)+R=Kt$	0,57
D ₃	$[1- (1-R)^{1/3}]^2=Kt$	0,54
F ₁	$-\ln(1-R)] =Kt$	1,0
R ₂	$1- (1-R)^{1/2}=Kt$	1,11
R ₃	$1- (1-R)^{1/3}=Kt$	1,07

Σημειώνεται ότι οι εξισώσεις D₁-D₃ αντιστοιχούν στη διάχυση ως ελέγχοντος μηχανισμού, ενώ οι εξισώσεις F₁, R₂ και R₃ στη χημική αντίδραση. Ως εκ τούτου,

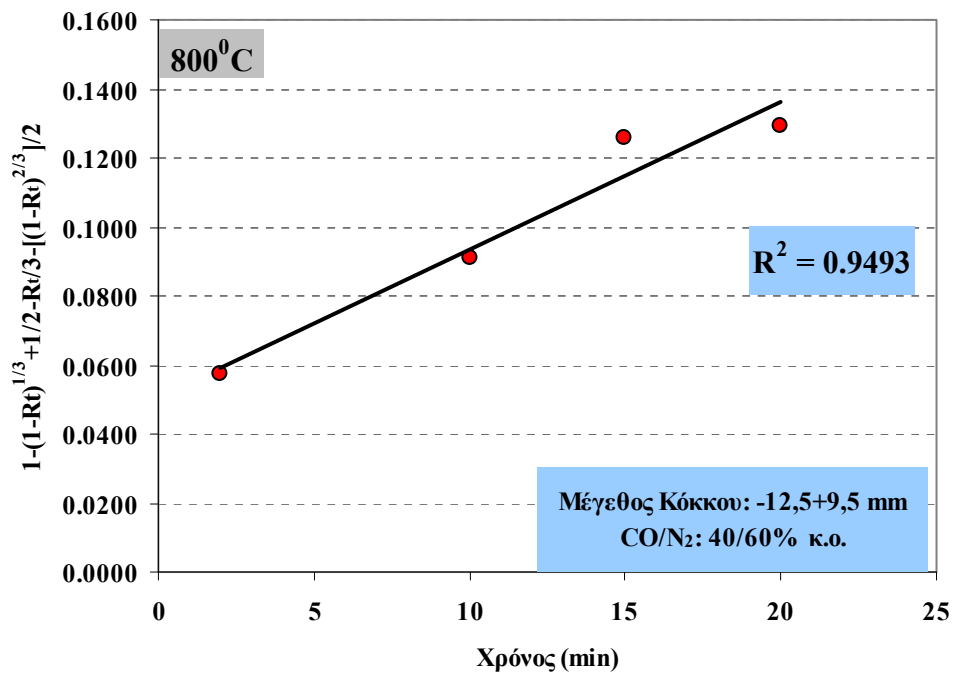
από τη σύγκριση των τιμών της κλίσης των ευθειών οι οποίες προκύπτουν από την αντικατάσταση του α στη διαγνωστική εξίσωση από τους βαθμούς αναγωγής R_t μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αναγωγικής διεργασίας.

Η κινητική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων γίνεται μόνο για το χρονικό διάστημα 2-20 min, καθώς όπως προκύπτει από τη μορφή των κινητικών καμπυλών (Σχήματα 6.25 και 6.32) μετά τα 20 min αποκαθίσταται πρακτικά στο εξεταζόμενο σύστημα κατάσταση ισορροπίας και η ταχύτητα της αναγωγής μηδενίζεται.

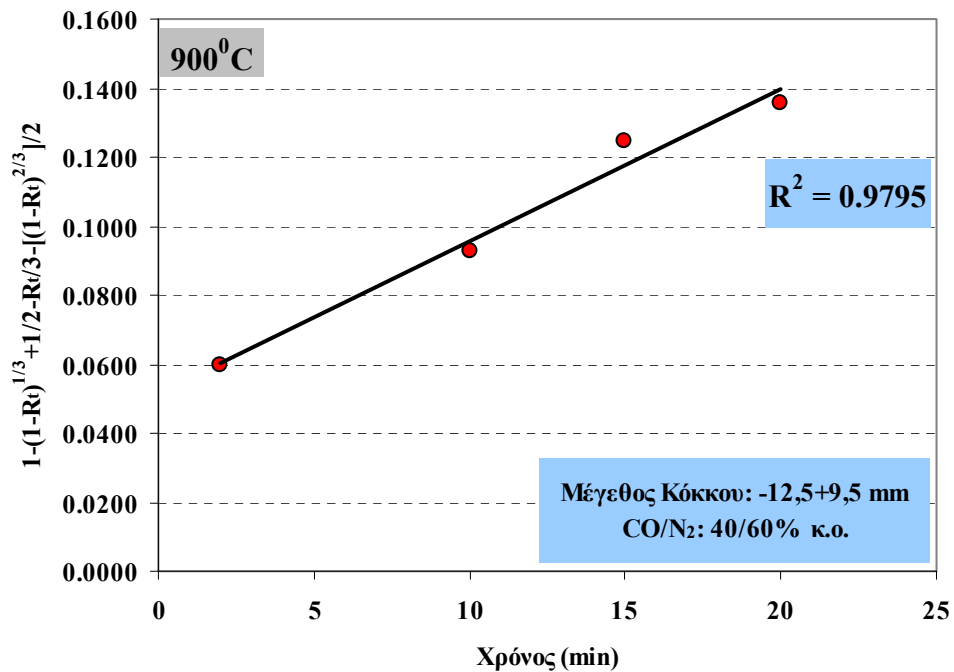
Στα Σχήματα 6.54-6.55 τα οποία ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων, στις κινητικές εξισώσεις 3.16, 3.17, 3.25, στις οποίες φαίνεται η βέλτιστη γραμμική προσαρμογή, με βάση την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων.



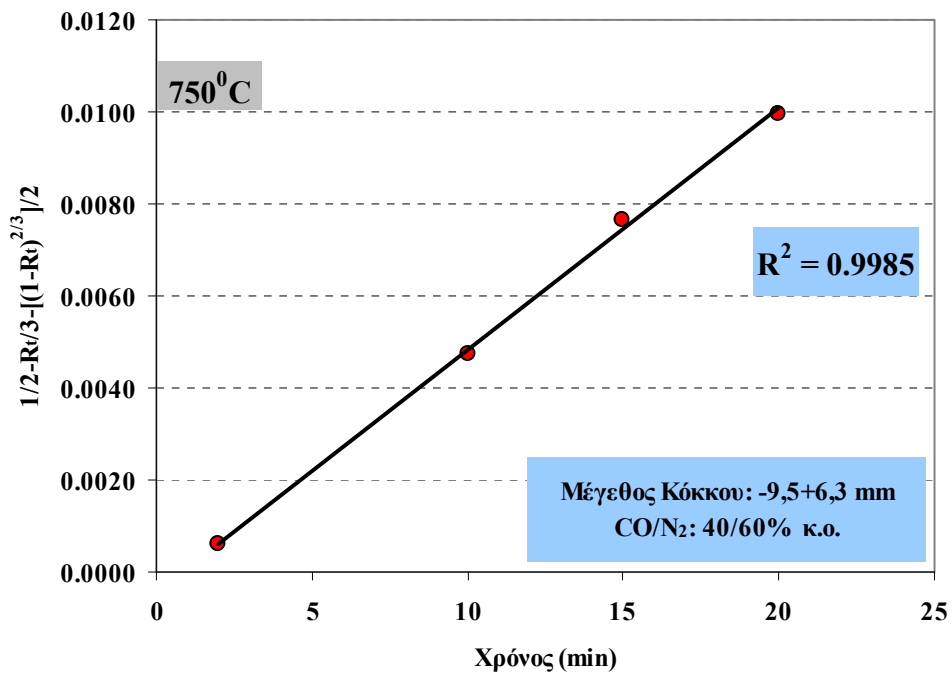
Σχήμα 6.54 (Α): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 750°C



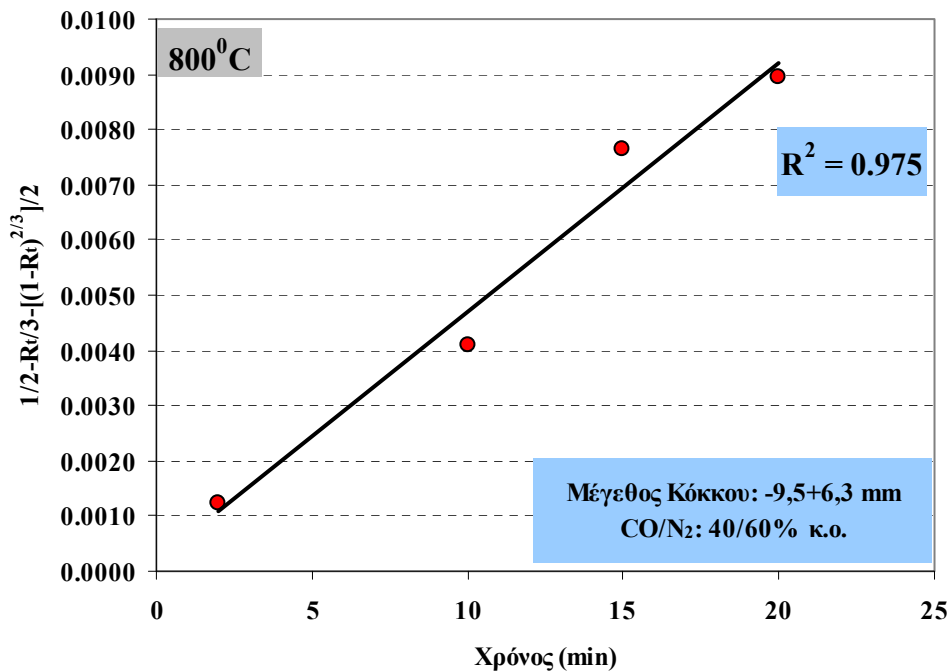
Σχήμα 6.54 (B): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 800°C



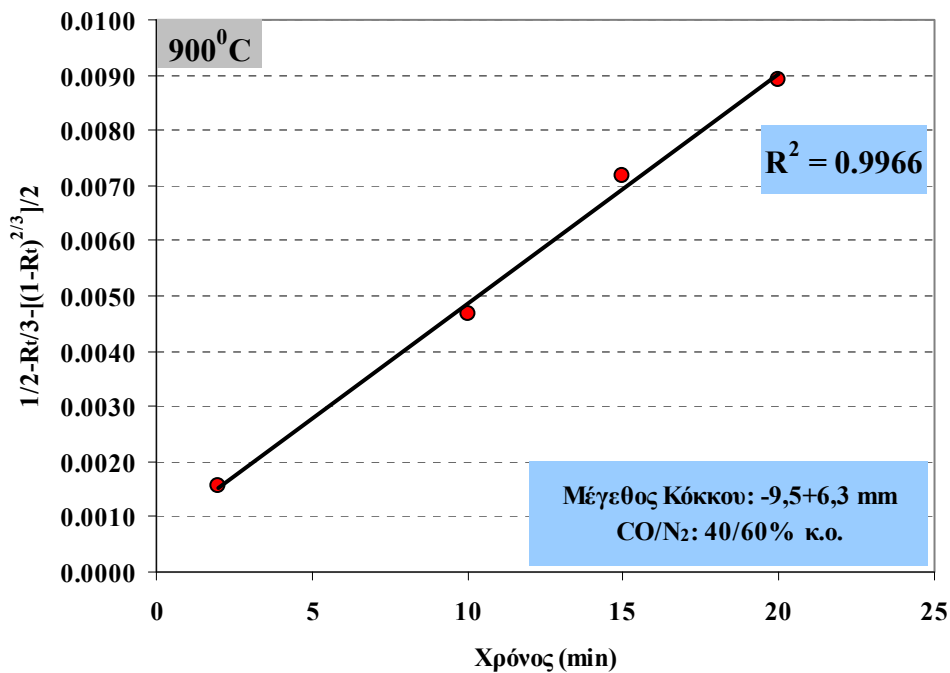
Σχήμα 6.54 (Γ): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 900°C



Σχήμα 6.55 (Α): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατεριτη Ινδονησίας στους 750°C



Σχήμα 6.55 (Β): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατεριτη Ινδονησίας στους 800°C

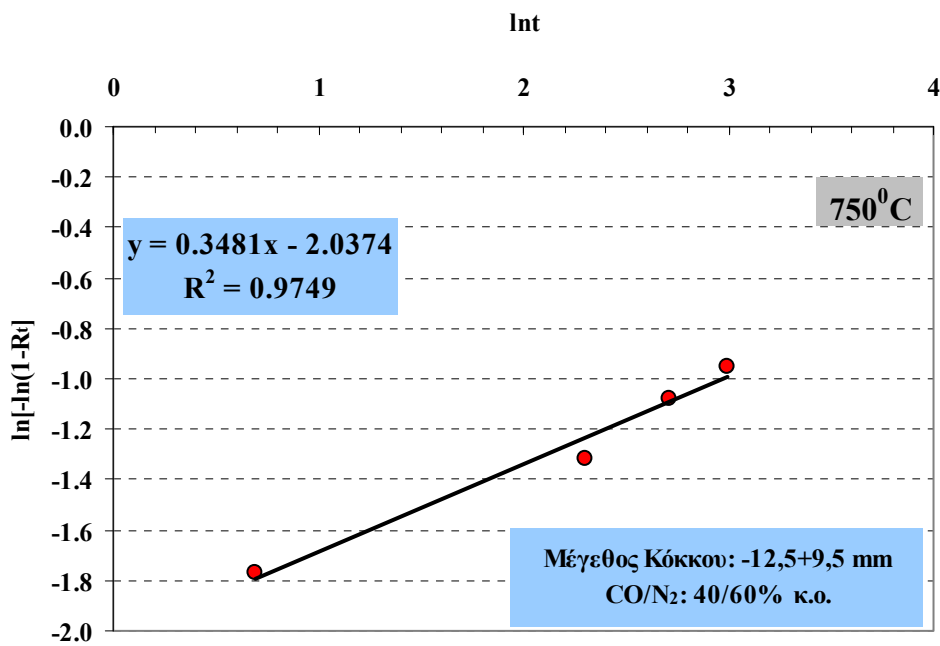


Σχήμα 6.55 (Γ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατεριτη Ινδονησίας στους 900°C

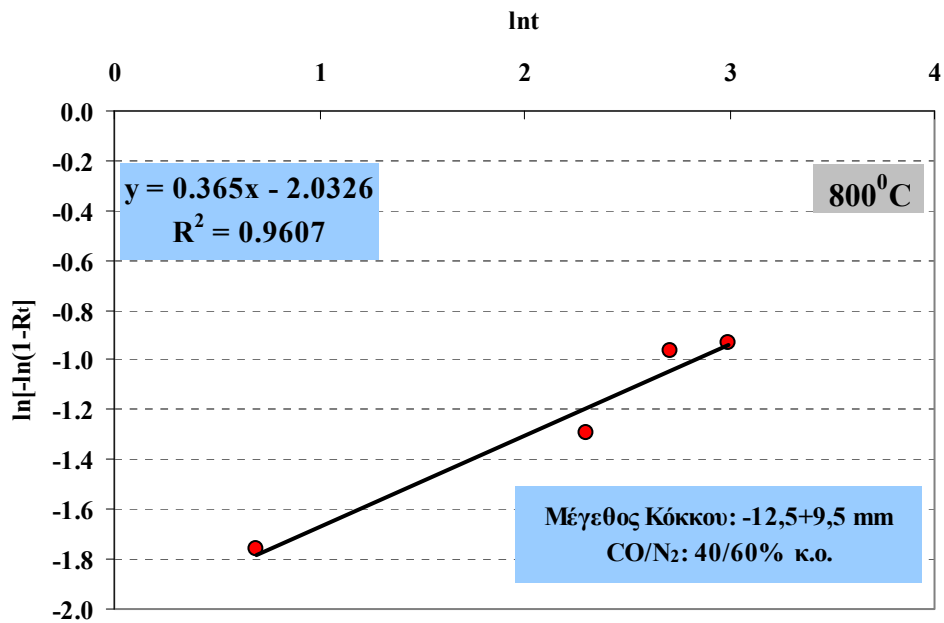
Από την αξιολόγηση των παραπάνω διαγραμμάτων προκύπτει ότι είτε η διάχυση είτε ο μικτός μηχανισμός, με βάση τις εξισώσεις 3.17 και 3.25, φαίνεται να αποτελούν το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αναγωγικής διεργασίας. Θα πρέπει να τονιστεί βεβαίως σε αυτό το σημείο το γεγονός ότι δεδομένου ότι η μαθηματική εξίσωση που περιγράφει τον μικτό έλεγχο της ταχύτητας (3.25) προέκυψε από την εφαρμογή της αρχής της προσθετικότητας για τις εξισώσεις (3.16) και (3.17) και όχι από την εισαγωγή νέων φυσικοχημικών παραμέτρων στον καθορισμό του μοντέλου, δεν είναι δυνατόν να υπάρξει μία απόλυτα καθαρή εικόνα σχετικά με το αν τελικά τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας ή η χημική αντίδραση στη διεπιφάνεια ελέγχουν τη διεργασία. Το συμπέρασμα το οποίο προκύπτει είναι σε συμφωνία με τα συμπεράσματα από την κινητική ανάλυση της αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών με αέριο αναγωγικό μέσο. Λαμβάνοντας όμως υπόψη τόσο το χαρακτήρα της εξίσωσης (3.25) όσο και το γεγονός ότι σε ορισμένες περιπτώσεις εξαιτίας των παραπλήσιων τιμών των συντελεστών συσχέτισης (R^2) είναι αρκετά δύσκολο να κάνουμε σαφή διάκριση μεταξύ των προτεινόμενων μηχανισμών, γί

αυτό το λόγο και προχωρούμε στην εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα, στα πλαίσια της εμβάθυνσης στην κινητική ανάλυση.

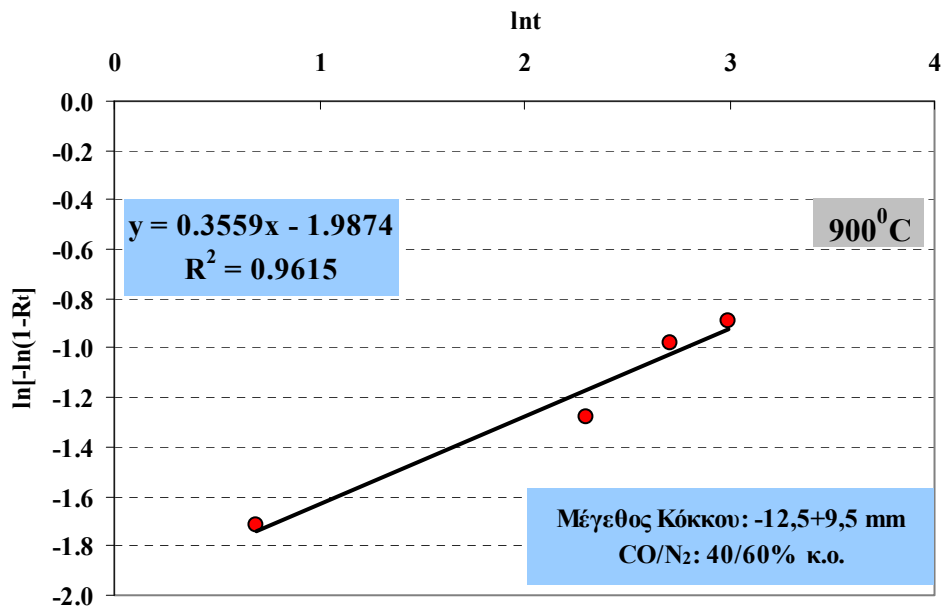
Τα αποτελέσματα της γραμμικής προσαρμογής της διαγνωστικής εξίσωσης (3.14) στα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.56 και 6.57. Ο έλεγχος της γραμμικότητας των διαγραμμάτων και ο προσδιορισμός της κλίσης n γίνεται με την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων.



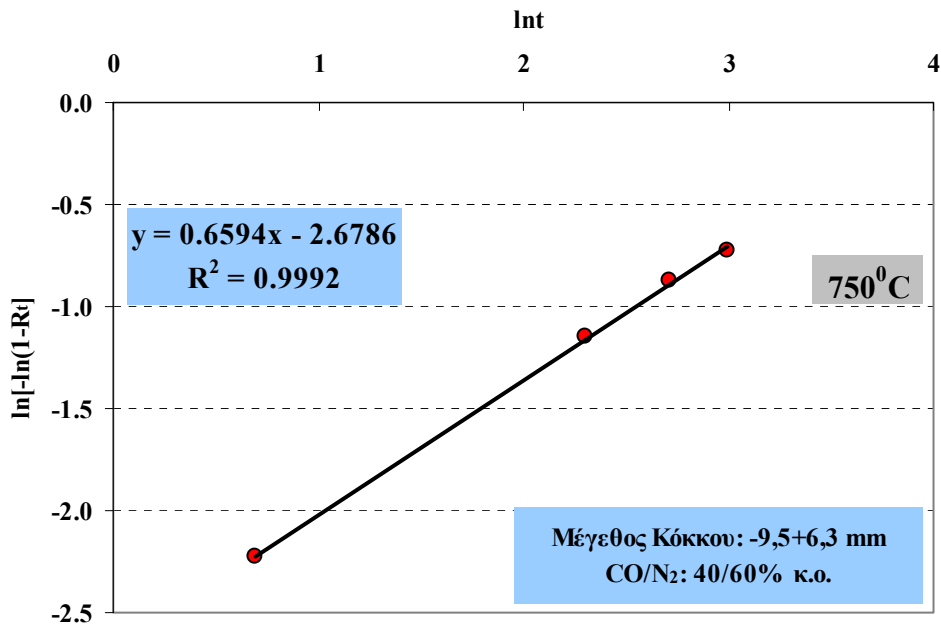
Σχήμα 6.56 (Α): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 750°C



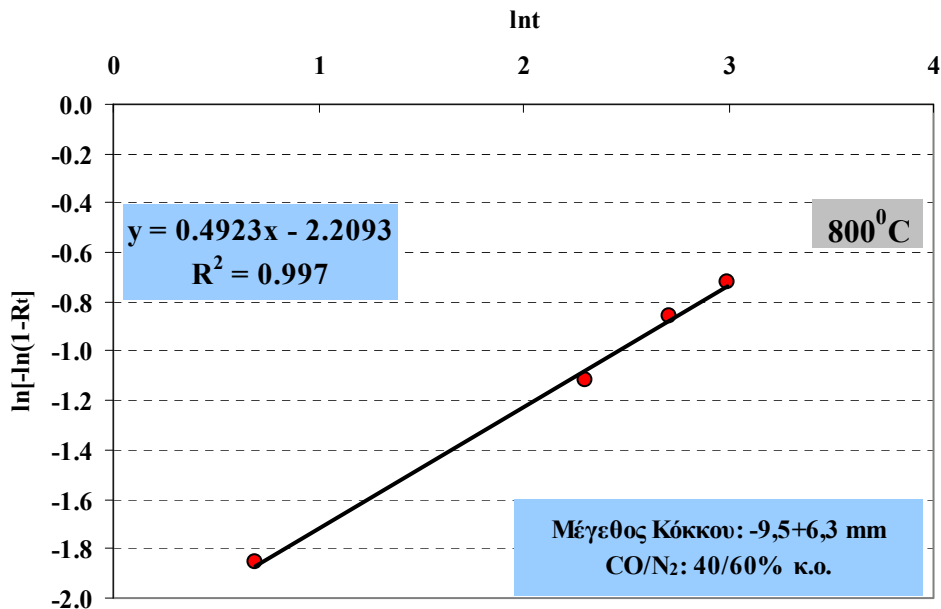
Σχήμα 6.56 (B): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 800°C



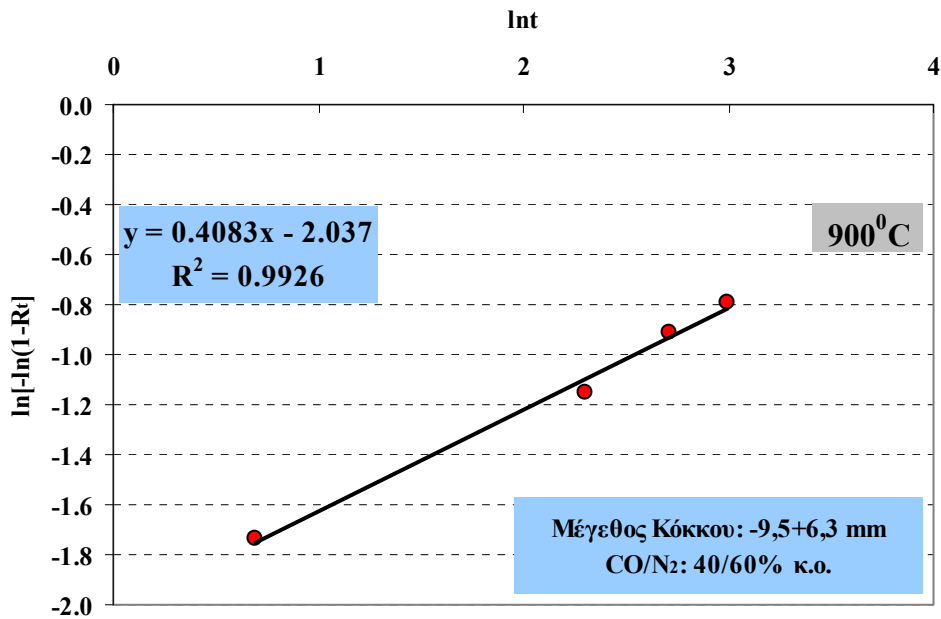
Σχήμα 6.56 (Γ): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -12,5+9,5 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 900°C



Σχήμα 6.57 (Α): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 750°C



Σχήμα 6.57 (Β): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 800°C



Σχήμα 6.57 (Γ): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στην αναγωγή του κλάσματος -9,5+6,3 mm του λατερίτη Ινδονησίας στους 900°C

Από την εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα εργαστηριακά δεδομένα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αναγωγικής διεργασίας είναι καθαρά η διάχυση, δεδομένου ότι οι προκύπτουσες κλίσεις των ευθειών είναι πολύ χαμηλές και προσεγγίζουν σαφώς περισσότερο αυτές των εξισώσεων της διάχυσης (D_1 - D_3 , Πίνακας 6.3).

6.4.4 Προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης του νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας

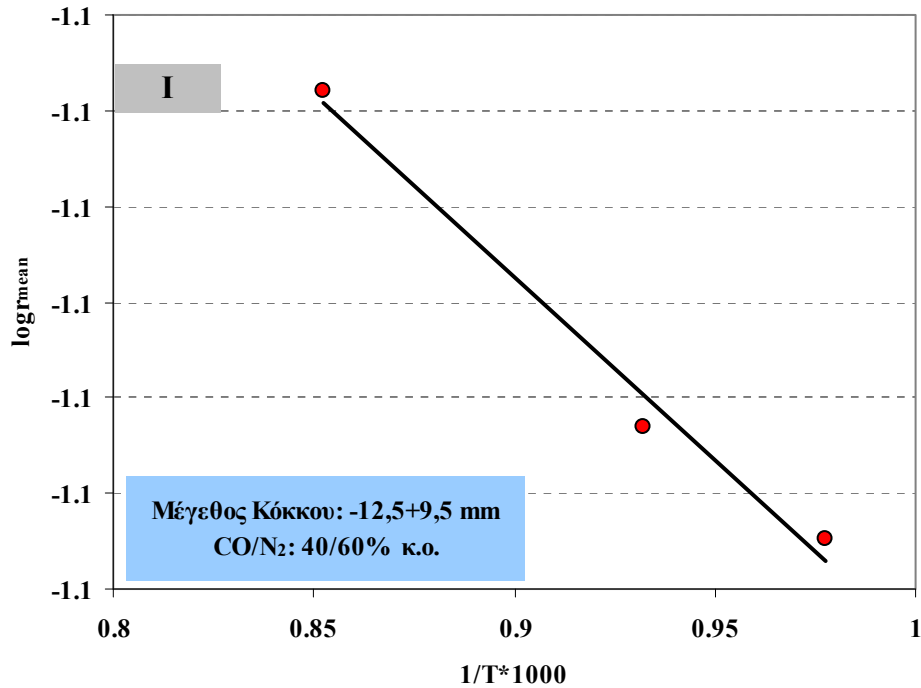
Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίστηκε με βάση τα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των κλασμάτων -12,5+9,5 και -9,5+6,3 mm του λατερίτη Ινδονησίας, κάνοντας χρήση των αρχικών ταχυτήτων. Οι αρχικές ταχύτητες σε αυτή την περίπτωση ορίζονται για τους βαθμούς αναγωγής οι οποίοι αντιστοιχούν σε $t=0$ και $t=2$ min. Από την κλίση των διαγραμμάτων του λογάριθμου των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων συναρτήσε του αντιστρόφου της απόλυτης θερμοκρασίας, η

οποία ισούται με $(-E/R)$, όπου E η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων-, υπολογίζονται αριθμητικά οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης.

Θα πρέπει σε αυτό το σημείο να τονιστεί ότι από τη μορφή των κινητικών καμπυλών (Σχήματα 6.25 και 6.33), είναι εμφανές ότι κατ' αρχήν αναμένεται αρκετά χαμηλή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, δεδομένου ότι η ταχύτητα της αντίδρασης δεν είναι ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας εντός του εξεταζόμενου θερμοκρασιακού εύρους. Γίνεται ως εκ τούτου χρήση των αρχικών ταχυτήτων, που αντιστοιχούν μόλις στα δύο πρώτα λεπτά της αναγωγικής διεργασίας, πριν αρχίσει η επίδραση της διάχυσης να είναι ακόμη πιο εμφανής και προκαλεί δυσκολία στον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης.

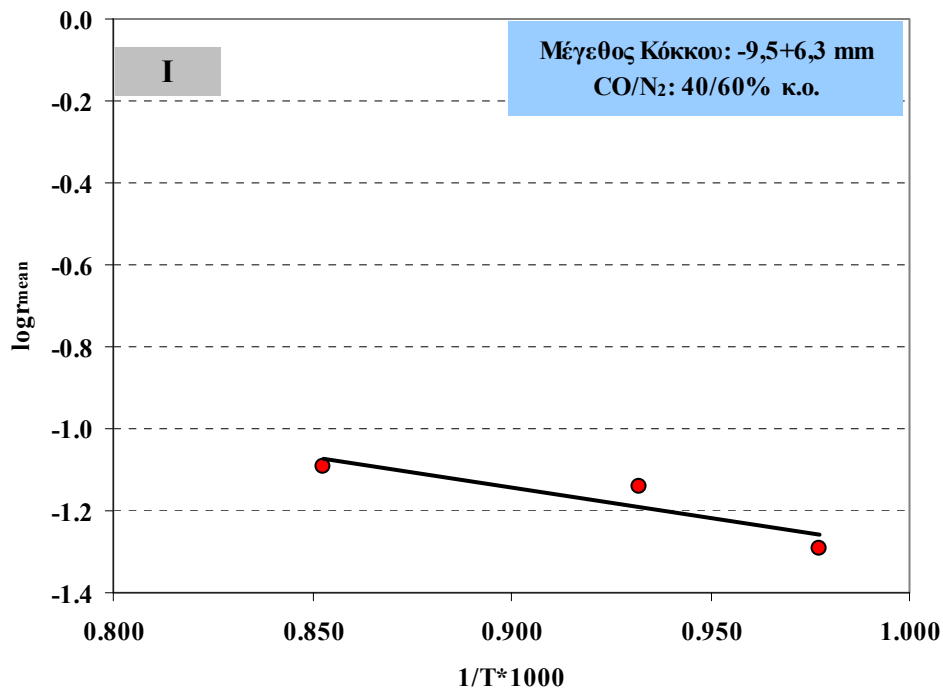
Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης οι οποίες υπολογίστηκαν από τις κλίσεις των ευθειών του Σχήματος 6.58, ήταν 0,88 και 6,73 kcal/mole για τα δύο κοκκομετρικά κλάσματα $(-12.5+9.5)$ και $(-9.5+6.3)$ mm, αντίστοιχα. Οι χαμηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης ενισχύουν την επικράτηση του φαινομένου της διάχυσης ως ρυθμορυθμιστικού βήματος για το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος.

Η μαθηματική επεξεργασία των κινητικών δεδομένων επιβεβαιώνει σε μεγάλο βαθμό την μεταλλουργική συμπεριφορά του συγκεκριμένου τύπου μεταλλεύματος. Συγκεκριμένα, η σχεδόν μηδαμινή επίδραση της θερμοκρασίας στην πρόοδο της αναγωγικής διεργασίας, οφείλεται πιθανότατα στην επικράτηση της διάχυσης ως ελέγχοντος μηχανισμού (Ray, 1993), καθώς σε περίπτωση που χημικά φαινόμενα ήταν εκείνα τα οποία καθόριζαν την κινητική της διεργασίας, η αύξηση της θερμοκρασίας μεταξύ 750 και 900°C θα έπρεπε να ευνοεί εμφανώς την ταχύτητα της αντίδρασης. Το ίδιο συμπέρασμα ισχύει και για την περίπτωση των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών, όπου διαπιστώθηκε και εκεί ότι φαινόμενα διάχυσης αποτελούν το ρυθμορυθμιστικό βήμα.



Σχήμα 6.58 (Α): Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των αρχικών ταχυτήτων για το μετάλλευμα Ινδονησίας (κλάσμα -12,5+9,5 mm)

Επιπρόσθετα, από την ανάλυση των κινητικών καμπυλών της αναγωγής, προέκυψε ότι ενώ μέχρι τα πρώτα δύο λεπτά της αναγωγικής διαδικασίας η ταχύτητα της αντίδρασης είναι πολύ υψηλή, παραπλήσια με αυτή του MEK -με το οποίο ο λατερίτης Ινδονησίας έχει παρόμοια ορυκτολογική σύσταση-, εντούτοις στην συνέχεια μειώνεται μέχρι να μηδενιστεί και αποκατασταθεί μία κατάσταση ισορροπίας μετά τα 20 λεπτά. Κάτι τέτοιο αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι το μήκος των μονοπατιών τα οποία μπορεί να ακολουθήσει το αναγωγικό αέριο στο εσωτερικό των κόκκων (diffusion path lengths) και επομένως τα κινητικά εμπόδια τα οποία συναντά κατά τη διαδρομή του προς τα οξείδια για την αναγωγή τους είναι μεγάλα και αυξάνονται με το χρόνο. Η εικόνα των κόκκων του μερικώς ανηγμένου λατερίτη Ινδονησίας στο Σχήμα 6.43 (Α), όπου φαίνεται το σαφώς σχηματισμένο στρώμα του μεταλλικού σιδήρου γύρω από πυρήνα οξειδίων, συνηγορεί υπέρ του συμπεράσματος σχετικά με την επικράτηση της διάχυσης ως ελέγχοντος μηχανισμού.



Σχήμα 6.58 (B): Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των αρχικών ταχυτήτων για το μετάλλευμα Ινδονησίας (κλάσμα -9,5+6,3 mm)

6.5 ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Τα κυριότερα συμπεράσματα του κεφαλαίου, συνοψίζονται ως ακολούθως:

- 1) Η αναγωγιμότητα του λατεριτικού μεταλλεύματος ενδιάμεσου τύπου (MEK) είναι πολύ υψηλότερη σε σύγκριση με αυτή των λειμωνιτικού τύπου μεταλλευμάτων MEE και MEI. Συγκεκριμένα, ο βαθμός αναγωγής του MEK κοκκομετρίας -12,5 + 9,5 mm κινείται στα επίπεδα του 75-92% μετά από 90 min αναγωγής με αέριο αναγωγικό μίγμα CO-N₂ για θερμοκρασιακό εύρος 800-900°C. Ο αντίστοιχος βαθμός αναγωγής για τα μεταλλεύματα MEE και MEI κινείται στα επίπεδα του 33 και 38% αντίστοιχα.
- 2) Η θερμοκρασία δε φαίνεται να παίζει καθοριστικό ρόλο υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες στην πρόοδο της αναγωγής.

- 3) Οι χημικές αναλύσεις υγράς μεθόδου, η ενόργανη μέθοδος ανάλυσης Mössbauer, οι ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD) και τα φάσματα των σημειακών αναλύσεων ηλεκτρονικής σάρωσης, επιβεβαιώνουν τους μετασχηματισμούς των φάσεων του σιδήρου που αναμένονται με βάση τον υπολογισμό του βαθμού αναγωγής από τα δεδομένα απώλειας βάρους. Συγκεκριμένα, η μεταλλοποίηση του σιδήρου βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα για τα MEE και MEI μετά από 90 min αναγωγικής διεργασίας, ενώ αντίθετα βρίσκεται σε ιδιαίτερα προχωρημένο στάδιο για το MEK.
- 4) Η προθέρμανση-πύρωση των λατεριτικών μεταλλευμάτων σε θερμοκρασίες άνω των 800°C έχει ως αποτέλεσμα τη θερμική διάσπαση του χλωρίτη για τα μεταλλεύματα MEE-MEI και των ορυκτολογικών φάσεων του σερπεντίνη και του γκαιτίτη για το μέταλλευμα MEK. Η τελευταία ολοκληρώνεται στους 400°C. Ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη αποβολή των πιητικών συστατικών των μεταλλευμάτων (ανθρακικά-κρυσταλλικό νερό) είναι 80 min.
- 5) Η αναγωγική διεργασία συνεπάγεται την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου από την ανώτερη οξειδωτική του βαθμίδα (αιματίτης-γκαιτίτης) στη βαθμίδα του μαγνητίτη και του μεταλλικού σιδήρου. Βουσιτίτης δε ανιχνεύθηκε κατά την ανάλυση των φρυγμάτων με ακτίνες -X περίθλασης και με την ενόργανη μέθοδο Mössbauer. Το γεγονός αυτό όμως δεν μπορεί απαραίτητα να αποκλείσει την ύπαρξή του, υπό μορφή μετασταθούς φάσης του βουσιτίτη σε χαμηλές θερμοκρασίες (<570°C).
- 6) Εκτός από τα οξείδια του σιδήρου, η ορυκτολογική ανάλυση επιλεγμένων φρυγμάτων μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σχηματίζονται φαυαλίτης (Fe₂SiO₄) και φορστερίτης (Mg₂SiO₄) στα φρύγματα των λατεριτών λειμωνιτικού και ενδιάμεσου τύπου, αντίστοιχα. Ως πιθανότερη αιτία σχηματισμού τους, θεωρείται η θερμική διάσπαση των χλωριτών και των σερπεντινών.
- 7) Ο υπολογισμός του δείκτη αναγωγιμότητας των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων στα πρότυπα του δείκτη αναγωγιμότητας (R₄₀) (Reducibility index) των σιδηρομεταλλευμάτων κατά ASTM, δείχνει

- ότι η αναγωγιμότητα των πρώτων κινείται σε πολύ ικανοποιητικά επίπεδα, τουλάχιστον ως το επίπεδο βαθμού αναγωγής 40% περίπου.
- 8) Η θερμοκρασία ευνοεί την αναγωγή μεταξύ 650 - 750°C.
 - 9) Μείωση του μεγέθους του κόκκου του μεταλλεύματος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση τόσο του βαθμού όσο και της ταχύτητας αναγωγής. Το φαινόμενο εντούτοις είναι πολύ λιγότερο εμφανές στην περίπτωση του μεταλλεύματος MEK, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην ούτως ή άλλως πολύ υψηλή τιμή του εσωτερικού του πορώδους.
 - 10) Αύξηση της εκατοστιαίας σύστασης του CO στο αέριο μίγμα ευνοεί την ταχύτητα αναγωγής.
 - 11) Η πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και το πορώδες του μεταλλεύματος MEK σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες των MEI και MEE, θεωρείται ως ο σημαντικότερος παράγοντας στον οποίο αποδίδεται η υψηλότερη αναγωγιμότητά του.
 - 12) Η διεργασία της προθέρμανσης-πόρωσης των λατεριτικών μεταλλευμάτων πριν την αναγωγή, οδηγεί σε φαινόμενα πυροσυσσώματωσης (sintering) σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 750 °C. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται μείωση της ειδικής επιφάνειας των μεταλλευμάτων και μείωση ή τουλάχιστον σταθερή τιμή του συνολικού όγκου των πόρων, η οποία όμως συνοδεύεται από αύξηση της μέσης διαμέτρου αυτών. Η αύξηση της διαμέτρου των πόρων του μεταλλεύματος MEK είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των MEE και MEI, φθάνοντας τα επίπεδα του 70%, γεγονός το οποίο διευκολύνει τη διάχυση του αναγωγικού αερίου στο εσωτερικό του κόκκου και ερμηνεύει την πολύ υψηλότερη αναγωγιμότητά του.
 - 13) Ο νικελιούχος λατερίτης Ινδονησίας παρουσιάζει μία ιδιαίτερη μεταλλουργική συμπεριφορά, καθώς ο βαθμός αναγωγής αυξάνεται έως τα πρώτα 20 λεπτά και στη συνέχεια η αναγωγική διεργασία διακόπτεται λόγω κινητικών πεδησεων. Η τιμή του μέγιστου βαθμού αναγωγής ο οποίος επιτυγχάνεται μετά από 90 λεπτά είναι περίπου 37% στους 900°C. Η θερμοκρασία και σε αυτή την περίπτωση πρακτικά δεν επηρεάζει την πρόοδο της αναγωγής στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος.

- 14) Η ταχύτητα της αναγωγής του λατερίτη Ινδονησίας είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των λειμωνιτικού τύπου λατεριτών ΜΕΕ και ΜΕΙ και μέχρι τη διακοπή της αναγωγής λόγω κινητικών πεδησεων, είναι περίπου στα ίδια επίπεδα με αυτή του παρόμοιας ορυκτολογικής σύστασης μεταλλεύματος ΜΕΚ. Αυτό αποδίδεται στο πολύ μεγαλύτερο πορώδες το οποίο εμφανίζουν συγκριτικά με τα ΜΕΕ και ΜΕΙ.
- 15) Η αναγωγή του λατερίτη Ινδονησίας έχει ως αποτέλεσμα σε 20 min διεργασίας να επιτυγχάνεται ο ίδιος βαθμός αναγωγής με εκείνον που επιτυγχάνεται μετά από 90 min αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών λειμωνιτικού τύπου.
- 16) Οι ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες ανιχνεύονται στα στερεά προϊόντα της αναγωγής του λατερίτη Ινδονησίας είναι ίδιες με αυτές που ανιχνεύθηκαν στα αντίστοιχα προϊόντα των Ελληνικών λατεριτών, πλην του ενστατιτη ($MgSiO_3$). Η παρουσία του δικαιολογείται από τη μεγάλη περιεκτικότητα του λατερίτη Ινδονησίας σε MgO και μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ακόμη κινητικό εμπόδιο για την πρόοδο της αναγωγής, όπως φάνηκε και με την εξέταση ανηγμένων δειγμάτων με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.
- 17) Κατ' αντιστοιχία με τη συμπεριφορά των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών, η θερμική κατεργασία του λατερίτη Ινδονησίας στους $900^{\circ}C$, επιφέρει μείωση του συνολικού όγκου των πόρων και αύξηση της διαμέτρου αυτών. Παρ' όλα αυτά, η αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων ήταν πολύ μικρότερη από την αντιστοιχη αύξηση που παρουσιάστηκε στην περίπτωση του ΜΕΚ, με αποτέλεσμα λόγω της σημαντικά μικρότερης διαμέτρου των πόρων του συγκριτικά με το ΜΕΚ η διάχυση του αναγωγικού αερίου να βρίσκει ακόμη μεγαλύτερη αντίσταση και να δυσχεραίνεται ακόμη περισσότερο. Ως εκ τούτου, τα κινητικά εμπόδια τα οποία προκύπτουν κατά την αναγωγή του λατερίτη Ινδονησίας είναι τέτοια που από ένα σημείο και μετά δεν επιτρέπουν την περαιτέρω πρόοδο της διεργασίας, ενώ αντίθετα στην περίπτωση του λατερίτη ΜΕΚ, η μεγαλύτερη διάμετρος των πόρων επιτρέπει την συνέχιση της αναγωγικής διεργασίας με μειωμένη ταχύτητα.

- 18) Η μελέτη του μετώπου των αναγωγικών αντιδράσεων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε στυλιπνές τομές ανηγμένων λατεριτικών δειγμάτων MEE και MEK, έδειξε ότι η αναγωγή δεν ακολουθεί ένα τοποχημικό μοντέλο με διακριτές ζώνες. Ο μεταλλικός σίδηρος εμφανίζεται διάσπαρτος στο ανηγμένο δείγμα MEE, ενώ αντίθετα διακρίνεται μία αρκετά πυκνή και ομοιογενής ζώνη του μεταλλικού σιδήρου στο ανηγμένο δείγμα MEK.
- 19) Η εικόνα του στερεού πορώδους προϊόντος αναγωγής του λατερίτη Ινδονησίας, όπως προκύπτει από τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, θεωρείται τυπική ενός προϊόντος διεργασίας όπου η διάχυση του αερίου μέσω των πόρων του υλικού όπως και μέσω του σαφώς σχηματισθέντος στρώματος του μεταλλικού σιδήρου ελέγχει την ταχύτητα της διεργασίας. Δεν υπάρχει ένα πλήρως καθορισμένο μέτωπο αντίδρασης, αλλά το αναγωγικό αέριο προχωρά προς τα οξειδία του σιδήρου τόσο μέσα από τους πόρους όσο και μέσω των 'ρωγμών' (cracks), οι οποίες σχηματίστηκαν πιθανότατα από την αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη και τον μετασχηματισμό του σε πορώδη αιματίτη.
- 20) Η παρουσία του ενστατίτη κοντά στα εξωτερικά όρια του ανηγμένου κόκκου του λατερίτη Ινδονησίας, αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι η εν λόγω φάση λειτουργεί ως ένα επιπρόσθετο κινητικό εμπόδιο για την πρόοδο της αναγωγικής διεργασίας.
- 21) Οι δοκιμές αναγωγικής φρύξης λατεριτικών μεταλλευμάτων Ελληνικής και ξένης προέλευσης με στερεό αναγωγικό μέσο λιγνίτη, επιβεβαιώνουν τη συσχέτιση ειδικής επιφάνειας-πορώδους του υλικού με την ταχύτητα της αναγωγής. Συγκεκριμένα, αύξηση της ειδικής επιφάνειας, έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ταχύτητα αναγωγής.
- 22) Η θερμοκρασία αποτελεί κρίσιμο παράγοντα καθορισμού της ταχύτητας της αναγωγής του λατερίτη με στερεό αναγωγικό μέσο. Το φαινόμενο αποδίδεται στην αύξηση της αναγωγικής ατμόσφαιρας της καμίνου λόγω του ότι η ενδόθερμη αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα ευνοείται με τη θερμοκρασία, καθώς και στο γεγονός ότι αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την θερμική διάσπαση των υδρογονανθράκων στα πηθικά του

καυσίμου, και ως εκ τούτου την απελευθέρωση μεγαλύτερης ποσότητας CO και H₂.

- 23) Η μεταλλουργική συμπεριφορά των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων κατά την αναγωγική φρύξη με αέριο αναγωγικό μίγμα είναι ανάλογη με αυτή των σιδηρομεταλλευμάτων (iron ores), όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, σιδηρομεταλλεύματα στα οποία ο σίδηρος βρίσκεται υπό τη μορφή γκαϊτίτη έχουν μεγαλύτερο πορώδες και ως εκ τούτου μεγαλύτερη ταχύτητα αναγωγής συγκριτικά με εκείνα στα οποία ο σίδηρος βρίσκεται υπό την μορφή αιματίτη
- 24) Η κινητική ανάλυση των δεδομένων της αναγωγής των νικελιούχων λατεριτών με αέριο αναγωγικό μίγμα, έδειξε ότι κατά κύριο λόγο η διάχυση και δευτερευόντως ο μικτός μηχανισμός αποτελούν το ρυθμορυθμιστικό βήμα για τα μεταλλεύματα MEE, MEI, καθώς και για το λατερίτη Ινδονησίας καθόλη της διάρκεια της διεργασίας. Αντίθετα, κατά την αναγωγή του ενδιάμεσου τύπου μεταλλεύματος MEK λαμβάνει χώρα αλλαγή του μηχανισμού κατά τη διάρκεια της αναγωγής. Μέχρι τα πρώτα 30 min, ο μικτός μηχανισμός είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα, με τη χημική αντίδραση να έχει αυξημένη επίδραση στον καθορισμό της ταχύτητας της διεργασίας. Μετά τα 30 min αναγωγής, η διάχυση γίνεται το βραδύτερο στάδιο. Το γεγονός αποδίδεται στο σχηματισμό ενός αρκετά συμπαγούς στρώματος σιδήρου με αυξημένο πάχος, όπως πιστοποιείται και από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, το οποίο προβάλλει αυξημένη αντίσταση στη διάχυση του ρευστού.
- 25) Η αυξημένη σημασία του χημικού φαινομένου ως ρυθμορυθμιστικού βήματος στα πρώτα στάδια της αναγωγής του λατερίτη MEK, δικαιολογείται από τους πόρους αρκετά μεγαλύτερης διαμέτρου που σχηματίζονται στο εσωτερικό των κόκκων του μεταλλεύματος μετά από τη διεργασία της προθέρμανσης-πύρωσης, σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα είδη λατεριτών.
- 26) Ο προσδιορισμός των ενεργειών ενεργοποίησης κατά την αναγωγική διεργασία των νικελιούχων λατεριτών με αέριο αναγωγικό μέσο, έδωσε ένα εύρος τιμών 0,88 - 6,73 kcal/mole. Οι πολύ χαμηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης (<10 kcal/mole), ενισχύουν το συμπέρασμα του

πολύ σημαντικού ρόλου που παίζει η διάχυση ως βραδύτερο στάδιο της διεργασίας.

- 27) Ο απαιτούμενος βαθμός αναγωγής ενός μίγματος των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών με σύσταση ανάλογη με αυτή η οποία εφαρμόζεται στη βιομηχανική πρακτική για την παραγωγή κράματος FeNi-14, είναι 35% περίπου. Ο συγκεκριμένος βαθμός αναγωγής υπό τις ίδιες συνθήκες επιτυγχάνεται σε 4 και 2,5 h περίπου για τα μεταλλεύματα ΜΕΕ/ΜΕΙ και ΜΕΚ, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό αναδεικνύει την σημασία της μελέτης για τον προσδιορισμό της αναγωγιμότητας των λατεριτικών μεταλλευμάτων όσον αφορά την οικονομικότητα της αναγωγικής φρύξης στις Π/Κ. Τροφοδοσία η οποία βάσει των φυσικοχημικών της χαρακτηριστικών απαιτεί μικρότερο χρόνο παραμονής για την παραγωγή φρύγματος με συγκεκριμένες ιδιότητες, συνεπάγεται σημαντική αύξηση της δυναμικότητας του μεταλλουργικού αντιδραστήρα και μείωση της ειδικής κατανάλωσης ενέργειας κατά τη λειτουργία του.

Κεφάλαιο 7^ο

ΑΝΑΓΩΓΗ ΣΥΣΦΑΙΡΩΜΑΤΩΝ (PELLETS) ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΜΕ ΑΕΡΙΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΣΟ

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

Σε μία συγκυρία όπως η σημερινή, συνεχούς συρρίκνωσης των υψηλής περιεκτικότητας σιδηρομεταλλευμάτων ή νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε νικέλιο, η χρήση στη βιομηχανία σιδήρου και νικελίου συσφαιρωμάτων (pellets) αποτελεί μία συνήθη επιλογή, εξαιτίας των πολύ καλών μηχανικών και μεταλλουργικών ιδιοτήτων τις οποίες αυτά παρουσιάζουν. Επιπρόσθετα, λόγω της υψηλής μηχανικής αντοχής και της καταλληλότητάς αυτών για αποθήκευση, μπορούν να μεταφερθούν σε μακρινές αποστάσεις, με διαδοχικές μεταφορτώσεις σε πλοία αν αυτό είναι απαραίτητο (Outokumpu Technology, 2005).

Τα βασικά πλεονεκτήματα των pellets συνοψίζονται ως ακολούθως:

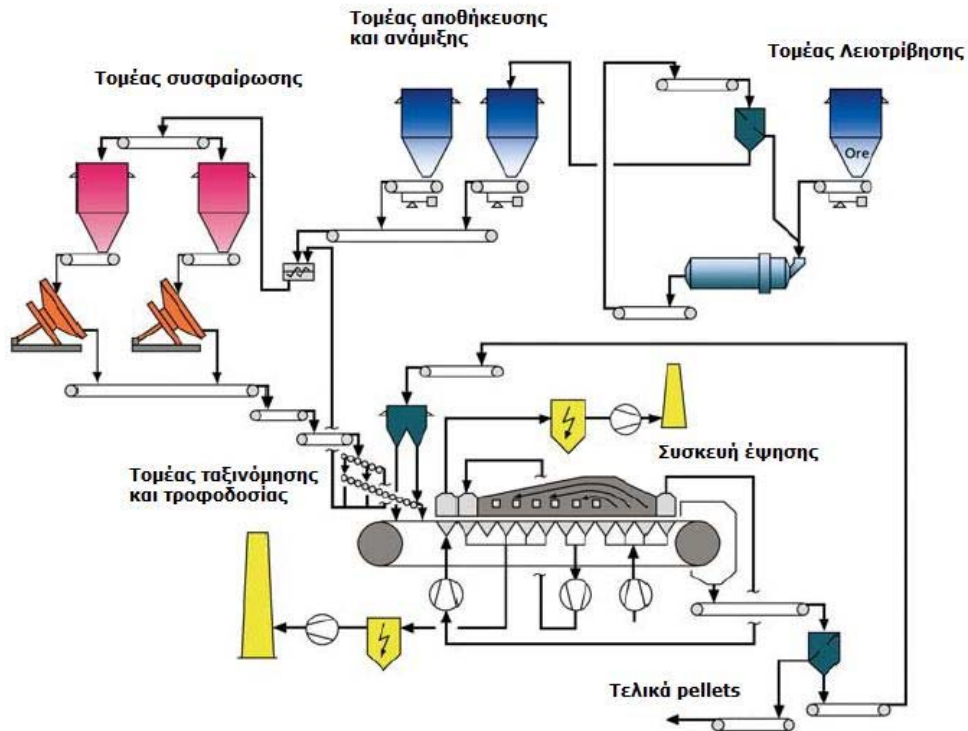
- 1) Ομοιόμορφη κοκκομετρία της τροφοδοσίας ενός μεταλλουργικού αντιδραστήρα, συνήθως 9-16 mm

- 2) Υψηλό και ομοιόμορφο πορώδες της τάξεως του 25-30%, το οποίο επιτρέπει γρήγορες αντιδράσεις αναγωγής και υψηλή αναγωγιμότητα
- 3) Υψηλή μηχανική αντοχή υπό συνθήκες έντονης θερμικής καταπόνησης και αναγωγικής ατμόσφαιρας
- 4) Εύκολη διαχείριση κατά τη μεταφορά - χαμηλά επίπεδα σταδιακής αποσάθρωσης υπό την επίδραση συνθηκών που ευνοούν την αποξυστικότητα

Τα στάδια της βιομηχανικής παραγωγής των pellets είναι τα ακόλουθα:

- 1) Προετοιμασία της πρώτης ύλης (περιλαμβάνει κατά κύριο λόγο λειοτριβήση)
- 2) Σχηματισμός νωπών σφαιριδίων (green pellets)
- 3) Σκλήρυνση - ωρίμανση των pellets. Η συγκεκριμένη διεργασία πραγματοποιείται ως επί το πλείστον με δύο τρόπους:
 - i) Απλά με απόθεση και παραμονή των νωπών σφαιριδίων σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους για ορισμένες ημέρες. Μία τέτοια τεχνική ακολουθείται από την Ελληνική βιομηχανία σιδηρονικελίου (ΛΑΡΚΟ) για τη σκλήρυνση των pellets τα οποία παράγονται από τη συσσωμάτωση των κόνεων των Περιτροφικών Καμίνων (Π/Κ) αναγωγικής φρύξης (Ζευγώλης, 2003).
 - ii) Με θερμική κατεργασία των νωπών σφαιριδίων σε ειδικούς κλιβάνους όπου υφίστανται ξήρανση (drying), προθέρμανση και έψηση (preheating and firing) υπό ελεγχόμενο ρυθμό σε θερμοκρασιακό εύρος 450-1350 °C περίπου (Outokumpu Technology, 2005). Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (cooling). Πρόκειται για μία συνήθη πρακτική κατά την παραγωγή pellets από σιδηρομεταλλεύματα (iron ores) τα οποία πρόκειται να τροφοδοτήσουν κατά κύριο λόγο υψικαμίλους αλλά και Περιτροφικές Καμίνους για την παραγωγή σπογγώδους σιδήρου.

Στο Σχήμα 7.1 (Outokumpu Technology, 2005) παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα ροής μιας βιομηχανικής μονάδας παραγωγής pellets σιδηρομεταλλευμάτων



Σχήμα 7.1: Τυπικό διάγραμμα ροής βιομηχανικής μονάδας παραγωγής pellets σιδηρομεταλλευμάτων (Outokumpu Technology, 2005)

Οι βασικές συσκευές συσφαίρωσης που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικό επίπεδο είναι οι εξής (Ρηγόπουλος, 2002, Ruzickova, 1988):

- Περιστρεφόμενο τόμπανο (balling drum)
- Ο δίσκος σφαιροποίησης (pelletizing disc)

και οι παραλλαγές των δύο βασικών τύπων, οι οποίες είναι:

- Ο κώνος σφαιροποίησης
- Το τόμπανο σφαιροποίησης με πρόσθετη διαμόρφωση στο εσωτερικό του
- Δίσκοι, οι οποίοι φέρουν διαμερίσματα
- Πολυεπίπεδοι δίσκοι

Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζεται μία συστοιχία τυπικών βιομηχανικών δίσκων συσφαίρωσης που χρησιμοποιούνται στη σιδηρομεταλλουργία.



Σχήμα 7.2: Βιομηχανικοί δίσκοι συσφαιρώσεως στη σιδηρομεταλλουργία (Outokumpu Technology, 2005)

7.1.1 Τα κυριότερα συνδεδετικά υλικά συσσωμάτωσης

Η χρήση συνδεδετικού υλικού δεν είναι πάντα απαραίτητη στη συσσωμάτωση. Σε μερικές περιπτώσεις το νερό είναι αρκετό ως συνδεδετικό μέσο (Ρηγόπουλος, 2002), καθώς γεμίζει τα κενά μέσα στο σφαιρίδιο και μεταδίδει την αντοχή με τριχοειδή φαινόμενα ρόφησης. Όταν απαιτείται 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 (Eisele and Kawatra, 2003):

- 1) Το συνδεδετικό υλικό κάνει το υγρό μέταλλευμα ή τη σιδηρούχα πρώτη ύλη γενικότερα πλαστική, έτσι ώστε να συμβάλλει στη δημιουργία πορήνων - φύτρων- 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.

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

Η καταλληλότητα του συνδεδετικού υλικού καθορίζεται από το πόσο καλά μπορεί να επιτελέσει κάθε μία από τις προαναφερθείσες λειτουργίες μη προκαλώντας ταυτόχρονα καμία δυσλειτουργία 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 τη δυνατότητα ελέγχου της φυσικής υγρασίας της τροφοδοσίας απλώς ρυθμίζοντας την αναλογία προσθήκης του συνδεδετικού υλικού. Πρόκειται για μία αρκετά σημαντική ιδιότητα, δεδομένου ότι η διεργασία της σφαιροποίησης πραγματοποιείται εντός μιας αρκετά στενής περιοχής περιεκτικότητας σε υγρασία της τροφοδοσίας.

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

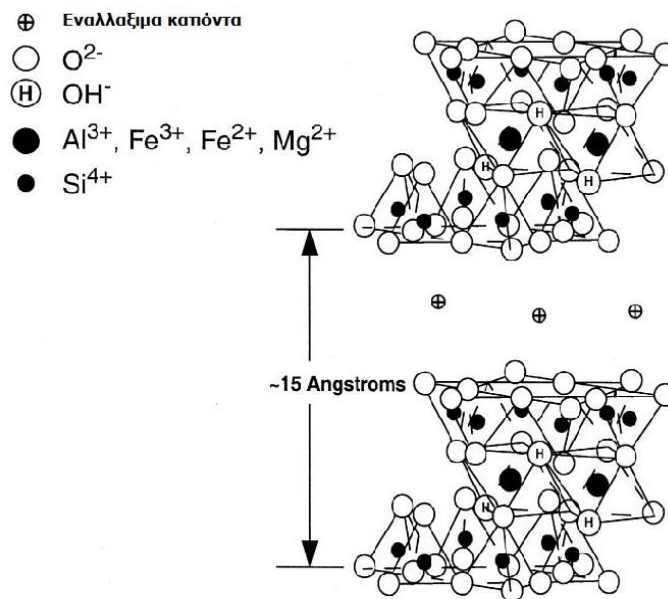
- i) Τα οργανικά συνδεδετικά (όπως ζάχαρη, δεξτρίνη, άμυλο και κόλλες). Τα οργανικά συνδεδετικά παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι κατά τη θερμική κατεργασία απομακρύνονται και έτσι η χρήση τους δεν οδηγεί σε ρύπανση του προϊόντος, η οποία αναπόφευκτα συμβαίνει με τη χρήση συνδεδετικών όπως ο μπεντονίτης ή το τσιμέντο.
- ii) Τα ανόργανα συνδεδετικά, τα οποία έχουν κυρίως ως βάση τα στοιχεία K, Al, Si, όπως είναι ο μπεντονίτης, το τσιμέντο, η υδρύαλος και ο ασβέστης.

Τα δύο πιο ευρέως διαδεδομένα συνδεδετικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως στη σιδηρομεταλλουργία και δευτερευόντως στη μεταλλουργία του νικελίου, είναι ο μπεντονίτης και το τσιμέντο.

Ο μπεντονίτης [(Mg,Ca)O·Al₂O₃·5SiO₂·nH₂O)] είναι κolloειδής πλαστική άργιλος ηφαιστειακής προέλευσης με βασικό ορυκτολογικό συστατικό τον μοντμοριλλονίτη (Al₂O₃·4SiO₂·2H₂O). Ο τελευταίος προσδίδει ειδικές ιδιότητες στο μπεντονίτη που τον καθιστούν σημαντικό συνδετικό υλικό για τη σφαιροποίηση. 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 φαινόμενα αποφλοιώσης. 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 καλιο-μπεντονίτες. 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.

Η διόγκωση των αργλικών ορυκτών που περιέχονται στο μπεντονίτη κατά την επαφή τους με το νερό οδηγεί σε τρία βασικά αποτελέσματα τα οποία έχουν σημασία για τη διεργασία σφαιροποίησης (Forsmo et al., 2003/2006, Kawatra et al., 2000/2002/2003):

i) 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 καλοσχηματισμένων πλαστικών συσφαιρωμάτων τα οποία είναι ακολούθως αρκετά εύκολα διαχειρίσιμα όσον αφορά την ταξινόμηση και τη μεταφορά τους στη μεταλλουργική μονάδα.



Σχήμα 7.3: Τρισδιάστατη δομή της δομικής μονάδας του μπεντονίτη (Eisele and Kawatra, 2003)

ii) Το διογκωμένο αργλικό υλικό διασπείρεται εύκολα ανάμεσα στη σιδηρούχα πρώτη ύλη κατά τη διάρκεια της διεργασίας ανάμιξης των υλικών.

iii) 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 στη θερμοκρασία όπου 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 την μεταφορά στο τελικό στάδιο της έψησης.

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

Το τοιμέντο είναι ένα συνηθισμένο υδραυλικό κονίαμα το οποίο χρησιμοποιείται ως δομικό υλικό, ενώ βρίσκεται επίσης εφαρμογή και στη σκλήρυνση των σφαιριδίων. Μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα, εξαιτίας της χημικής του σύστασης, αφού περιέχει 20-25% SiO₂. Οι υδραυλικές του ιδιότητες συνίστανται στο σχηματισμό, με την επίδραση του H₂O, 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 τη συνοχή των συσσωματωμάτων.

Η σκλήρυνση των σφαιριδίων εξαιτίας της προσθήκης τοιμέντου χωρίς να πραγματοποιηθεί έμφηση, ακολουθεί μία τυπική καμπύλη. Σε πολύ πρώιμο στάδιο παρατηρείται 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 τοιμέντου, ότι η παράμετρος χρόνος ωρίμανσης είναι κρίσιμη, επειδή δεν υφίσταται καμία σκλήρυνση κατά τη θερμική κατεργασία. Το τοιμέντο όμως, σε σχέση με το μπεντονίτη παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα (Habashi, 1985):

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

7.1.2 Αξιολόγηση της ποιότητας των συσφαιρωμάτων ως πρώτων υλών κατά την άμεση και έμμεση αναγωγή

Η καταλληλότητα των συσφαιρωμάτων (pellets) κατά τη χρήση τους ως πρώτων υλών στις διεργασίες αναγωγής με στερεά και αέρια αναγωγικά μέσα, εξαρτάται σε γενικές γραμμές από τρεις βασικές παραμέτρους: i) την αναγωγιότητά τους, ii) τη μηχανική τους αντοχή και iii) την αντίστασή τους στο φαινόμενο της

συσταδοποίησης (clustering). Οι προαναφερθείσες παράμετροι, είναι κατά κύριο λόγο συνάρτηση της χημικής – ορυκτολογικής σύστασης του μεταλλεύματος, του είδους και της ποσότητας του χρησιμοποιούμενου συνδετικού μέσου, καθώς και της μεταβολής της δομής των pellets κατά τη διεργασία της έψησης. Συγκεκριμένα, οι ιδιότητες εκείνες οι οποίες καθορίζουν την ποιότητα των σφαιρωμάτων στη σιδηρομεταλλουργία κατά πρώτο λόγο, αλλά και δευτερευόντως στη βιομηχανία παραγωγής σιδηρονικελίου, συνοψίζονται ως ακολούθως:

- 1) Αντοχή κατά την κύλιση των υλικών εντός του μεταλλουργικού αντιδραστήρα: εξετάζεται η αντοχή των pellets τόσο στην αποξεστικότητα (Abrasion Index), όσο και στην κύλιση (Tumbling Index).
- 2) Αντοχή στη θλίψη νωπών και ξηρών σφαιριδίων (Green and dry compression strength), η οποία αναφέρεται στη μηχανική αντοχή των pellets κατά την εφαρμογή θλιπτικού φορτίου με σταθερό ρυθμό, έως ότου λάβει χώρα η θραύση αυτών.
- 3) Αντοχή στη διόγκωση η οποία συντελείται κατά τη διάρκεια του μετασηματισμού των φάσεων του σιδήρου των pellets, φαινόμενο που συνεπάγεται απότομη αύξηση του όγκου τους και ως εκ τούτου τον κίνδυνο θραύσης (Barkar et al., 1989). Παρακολουθείται κατά κύριο λόγο μέσω του δείκτη διόγκωσης (Swelling Index).
- 4) Αναγωγιμότητα και σχετική αναγωγιμότητα: Έχει ήδη γίνει εκτενής αναφορά στο κεφάλαιο 3 στις πρότυπες δοκιμές προσδιορισμού της προόδου της αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων συναρτήσεως του χρόνου υπό καθορισμένες αναγωγικές συνθήκες. Παρακολουθείται κατά κύριο λόγο μέσω του προσδιορισμού των δεικτών αναγωγιμότητας και σχετικής αναγωγιμότητας (Reducibility Index and Relative Reducibility Index) σε υψηλές θερμοκρασίες (>900°C), καθώς και του δείκτη αποσύνθεσης κατά την αναγωγή σε χαμηλές θερμοκρασίες (Reduction Disintegration Index – RDI), ο οποίος μελετά τη θραύση των pellets κατά τη διάρκεια της παραμονής τους υπό ελαφρά αναγωγική ατμόσφαιρα σε θερμοκρασίες 400-700 °C.

Τα pellets τα οποία χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική πρακτική ως τροφοδοσία των μεταλλουργικών αντιδραστήρων, παρασκευάζονται είτε ως μίγμα λεπτόκοκκων μεταλλευμάτων αποκλειστικά με νερό και συνδεδετικά υλικά ή/και πρόσθετα (additives), οπότε υφίστανται αναγωγή με αέριο αναγωγικό μέσο (CO, H₂, μίγματα αυτών, φυσικό αέριο), είτε ως μίγμα των προαναφερθέντων συστατικών με στερεά αναγωγικά μέσα (λιγνίτης, κωκ, γαιάνθρακας). Οι θερμοδυναμικές παράμετροι όπως και οι μηχανισμοί που καθορίζουν την ταχύτητα της αναγωγικής διεργασίας είναι λογικό σε κάθε περίπτωση να διαφέρουν (Prakash, 1996).

Κατ' αντιστοιχία με τη μεθοδολογία της έρευνας η οποία χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση της αναγωγής των 'ως έχει' μεταλλευμάτων ('lumpy ore'), η αντίστοιχη μεθοδολογία η οποία ακολουθείται βάσει της διεθνούς βιβλιογραφίας για τη μοντελοποίηση της αναγωγής των pellets, βασίζεται στις ακόλουθες τρεις προσεγγίσεις: i) εμπειρικά μοντέλα, ii) μοντέλα τα οποία βασίζονται στην κινητική της διεργασίας, και iii) μοντέλα τα οποία βασίζονται στις μορφολογικές αλλαγές οι οποίες προκαλούνται εξαιτίας της κατεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Ειδικά τα τελευταία μοντέλα, αποκτούν όλο και μεγαλύτερη σημασία κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, δεδομένου ότι οι δύο προηγούμενες προσεγγίσεις έχουν αναλυθεί βιβλιογραφικά σε αρκετά μεγάλη έκταση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της επίδρασης των μορφολογικών αλλαγών οι οποίες σημειώνονται κατά τη διάρκεια της αναγωγής των συσφαιρωμάτων, είναι το φαινόμενο της συσταδοποίησης (clustering) ως συνέπεια της έψησης σε υψηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, τα pellets έχουν την τάση να σχηματίζουν συμπλέγματα ή συστάδες (clusters) και να κολλούν μεταξύ τους, γεγονός το οποίο έχει διαπιστωθεί ότι προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην ομαλή κατανομή και διάχυση του αναγωγικού αερίου ανάμεσα από τους κενούς χώρους του σταθερού στρώματος (fixed bed) των pellets, με αντίστοιχα αρνητική επίδραση στην αναγωγιότητά τους.

7.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ (PELLETS) ΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ

7.2.1 Πρώτες ύλες - Διαδικασία παραγωγής

Σε πρώτη φάση παρασκευάστηκαν σφαιρίδια (pellets) των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών δειγμάτων MEE1 και MEK1. Κατ' αντιστοιχία με τα δείγματα των λατεριτικών μεταλλευμάτων MEE και MEK, πρόκειται για μεταλλεύματα λειμωνιτικού και ενδιάμεσου τύπου αντίστοιχα. Η μορφή υπό την οποία ελήφθησαν τα αρχικά δείγματα MEE1 και MEK1 από τα Μεταλλεία της εταιρείας ΛΑΡΚΟ σε Εύβοια και Καστοριά καθώς και η χημική τους ανάλυση (Πίνακας 5.8), έχουν αναλυθεί στο κεφάλαιο 5.

Η διαδικασία παραγωγής των pellets, περιλάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

- 1) Λειοτριβήση των αρχικών ξηρών δειγμάτων MEE1 και MEK1 - τα οποία είχαν υποστεί μία αρχική μηχανική προπαρασκευή (θραύση στα -2 mm περίπου) στο χώρο των μεταλλείων-, σε εργαστηριακό δονητικό λειοτριβέα πεπεσμένου αέρα LABTECHNICS και διαδοχικές κοσκινίσεις έως ότου όλη η ποσότητα του υλικού περάσει το κόσκινο των -100 Mesh
- 2) Ανάμιξη των λειοτριβημένων λατεριτών με το συνδετικό μέσο για την παραγωγή ενός μίγματος 6-8 kg προς παραγωγή pellets. Το συνδετικό υλικό το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην εν λόγω σειρά πειραμάτων ήταν τοιμέντο τύπου Portland Π-35/II, δείγμα το οποίο χρησιμοποιείτο την ίδια περίοδο τέλεσης των πειραμάτων για τη συσφαίρωση των κόνεων των Π/Κ από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ. Η χημική ανάλυση του τοιμέντου παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.1. Η αναλογία του συνδετικού στο μίγμα ήταν 6% κ.β. επί ξηρής βάσης, σύμφωνα με τη βιομηχανική πρακτική παρασκευής συσφαιρωμάτων από την Ελληνική βιομηχανία παραγωγής σιδηρονικελίου.

3) Τροφοδοσία 1 περίπου kg μίγματος σε μπετονιέρα οικοδομικού τύπου, χωρητικότητας 130 λίτρων με ηλεκτροκινητήρα για την παραγωγή πυρήνων ή φύτρων (seed pellets). Θα πρέπει σε αυτό το σημείο να διευκρινιστεί ότι οι λόγοι για τους οποίους χρησιμοποιήθηκε μπετονιέρα για την παρασκευή των pellets και όχι εργαστηριακή ρόδα συσφάιρωσης, η οποία είχε χρησιμοποιηθεί σε παρελθούσες εργαστηριακές μελέτες (Νέου και άλλοι, 1999, Ρηγόπουλος, 2002) για τη συσσωμάτωση με συσφάιρωση λατεριτικού υλικού, είναι οι ακόλουθοι δύο: i) Εξαιτίας της φύσεως των δοκιμών αναγωγιμότητας με αέριο αναγωγικό μέσο, υπήρχε η απόλυτη ανάγκη παραγωγής μεγάλης ποσότητας pellets, δεδομένου ότι κάθε πείραμα απαιτεί 500 περίπου g δείγματος. Η δυναμικότητα της εργαστηριακής ρόδας συσφάιρωσης ήταν πολύ μικρή και η διαδικασία για να παραχθεί ικανοποιητική ποσότητα συσφαιρωμάτων θα ήταν ιδιαίτερα χρονοβόρα. Αντίθετα, το πρόβλημα αυτό υπερκεράστηκε με τη χρήση της μπετονιέρας, όπου υπήρχε η δυνατότητα τροφοδοσίας πολύ μεγάλης ποσότητας μίγματος (το λιγότερο 6 kg) προς παραγωγή pellets. ii) η χρήση της μπετονιέρας έδωσε πολύ καλύτερα αποτελέσματα από την άποψη της εξασφάλισης σφαιρικού και όχι ελλειψοειδούς ή ακανόνιστου σχήματος των τελικών προϊόντων, με βάση προκαταρκτικές δοκιμές σφαιροποίησης οι οποίες είχαν πραγματοποιηθεί στην εργαστηριακή ρόδα τόσο με λατεριτικό υλικό στα πλαίσια της διατριβής, όσο και με λειοτριβημένα στερεά κατάλοιπα βωξίτη (red mud), στα πλαίσια σχετικού ερευνητικού προγράμματος (ΑΚΒΩΣΙ, 2005).

Πίνακας 7.1: Χημική ανάλυση τσιμέντου τύπου Portland Π-35/II ως συνδετικού μέσου

	3CaO. SiO ₂	2CaO. SiO ₂	3CaO. Al ₂ O ₃	4CaO. Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	MgO	CaSO ₄	CaO ελεύθερο
%.	15,78	4,96	51,93	0,7	3,23	0,57	4,57

Η παραγωγή των seed pellets, τα οποία είναι pellets διαμέτρου (-6,3+3,327 mm), πραγματοποιείται με την τροφοδοσία 1 περίπου kg μίγματος στη μπετονιέρα. Συγκεκριμένα, η τελευταία τίθεται σε λειτουργία πραγματοποιώντας διαρκή

περιστροφική κίνηση και το υλικό (1 kg) τροφοδοτείται αργά με ταυτόχρονη προσθήκη νερού με ψεκασμό στο κατώτερο σημείο κίνησης του υλικού. Στην πραγματικότητα λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός της επίστρωσης (layering, snowballing), σύμφωνα με τον οποίο εξαιτίας της κατανάλωσης υγρών λεπτόκοκκων υλικών τα οποία συγκολλούνται στην επιφάνεια μεγαλύτερων σωματιδίων, σχηματίζονται καλοσχηματισμένα σφαιρίδια (Καραμούτσος, 2004). Μόλις σχηματίζονται όσο το δυνατόν περισσότερα seed pellets κοκκομετρίας -6,3+3,327 mm, διακόπτεται η περιστροφή της μπετονιέρας, κοσκινίζονται όλα τα παραχθέντα pellets και τελικά επιλέγονται αυτά με την προαναφερθείσα κοκκομετρία προς χρήση τους ως 'φύτρες', δηλαδή πυρήνες συσφαίρωσης, για το επόμενο στάδιο της παραγωγής pellets κοκκομετρίας -9,5+6,3 mm.

- 4) Ποσότητα περίπου 150-200 g από τις παραχθείσες στο προηγούμενο στάδιο φύτρες επανατροφοδοτείται στην μπετονιέρα, η οποία αμέσως μετά τίθεται σε λειτουργία. Κατά το αρχικό στάδιο της διεργασίας γινόταν η διαβροχή του υλικού μαζικά εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας του δείγματος. Κατά το τελευταίο στάδιο της διεργασίας, διαπιστώνοντας ότι είχε σχεδόν επέλθει ο κορεσμός του δείγματος και ως εκ τούτου η απαίτηση σε νερό για να ολοκληρωθεί η διαδικασία της σφαιροποίησης ήταν πολύ μικρή, διακόπτονταν η λειτουργία του ηλεκτροκινητήρα της μπετονιέρας περιοδικά και λάμβανε χώρα διαβροχή με ψεκασμό στο στρώμα των φιλομερών τεμαχίων. Μετά το τέλος της διαδικασίας συσφαίρωσης του υλικού, η οποία κατά μέσο όρο διαρκεί 45 min, ακολουθεί η ταξινόμηση των παραγόμενων σφαιριδίων, προς λήψη των pellets με την επιθυμητή διάμετρο για την πραγματοποίηση των δοκιμών αναγωγικής φρύξης, δηλαδή -9,5+6,3 mm

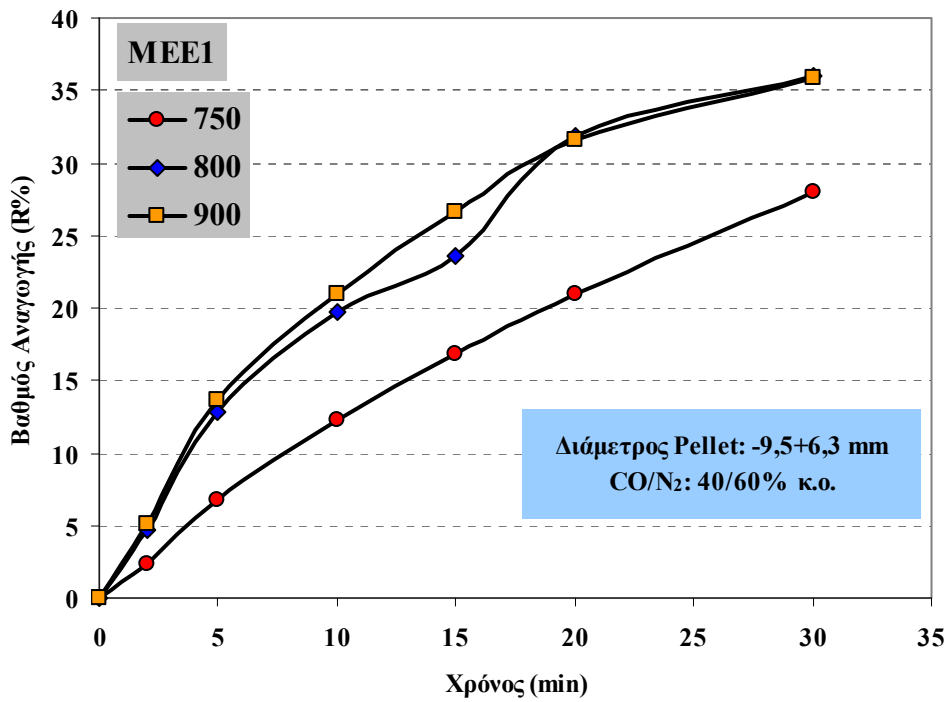
Χαρακτηριστικό δείγμα των παραγόμενων pellets Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.4.

7.2.2 Δοκιμές αναγωγικής φρύξης pellets Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών διαμέτρου -9,5+6,3 mm

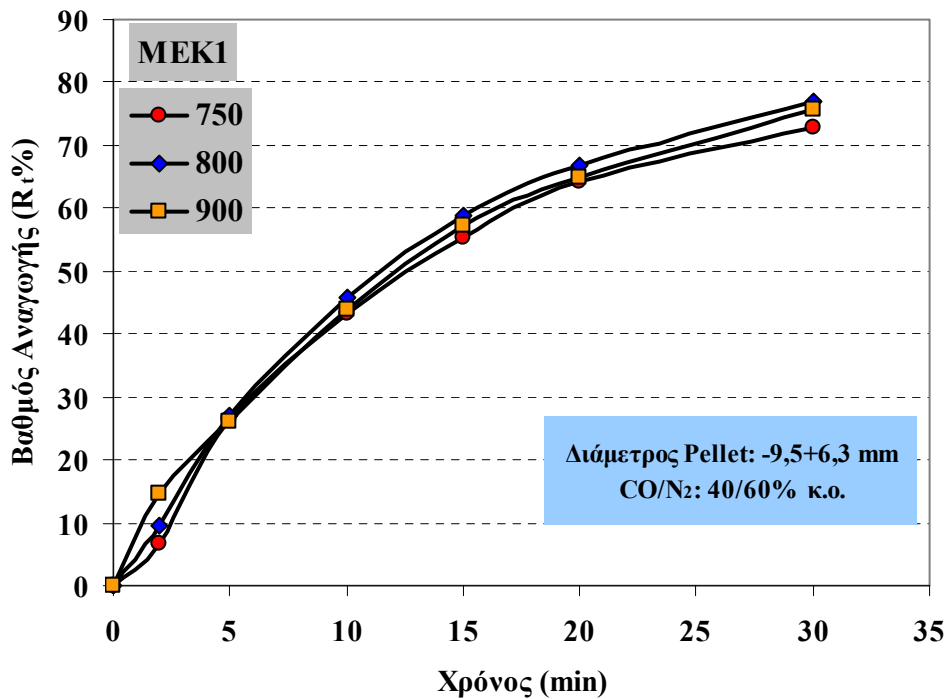
Η συσκευή διεξαγωγής των δοκιμών αναγωγιμότητας των pellets, τα στάδια της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και ο μαθηματικός φορμαλισμός υπολογισμού του βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου, έχουν περιγραφεί εκτενώς στο κεφάλαιο 6. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα pellets των 500 g και διαμέτρου -9,5+ 6,3 mm, τα οποία υποβάλλονται σε αναγωγική φρύξη με αέριο μίγμα παροχής 10 l/min και σύστασης CO/N₂: 40/60% κ.ο, σε θερμοκρασίες 750, 800 και 900 °C. Η χρονική διάρκεια των πειραμάτων σε αυτό το στάδιο ήταν 30 λεπτά και το συνδετικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τσιμέντο τύπου Portland. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.5.



Σχήμα 7.4: Δείγμα σφαιρωμάτων (pellets) Ελληνικού νικελιούχου λατερίτη (MEE1) διαμέτρου -9,5+6,3 mm



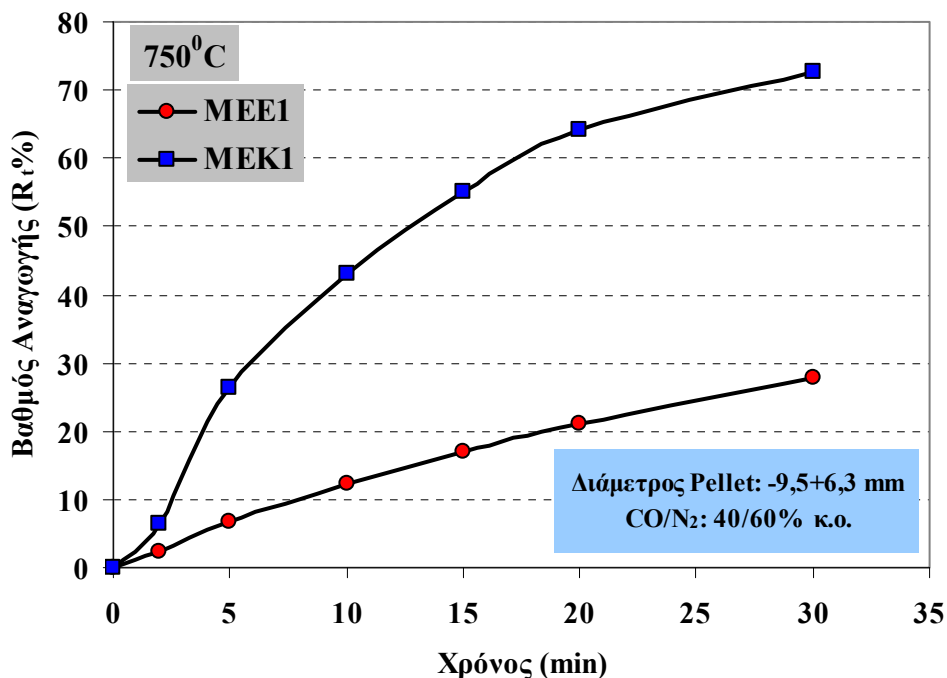
Σχήμα 7.5 (Α): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE1



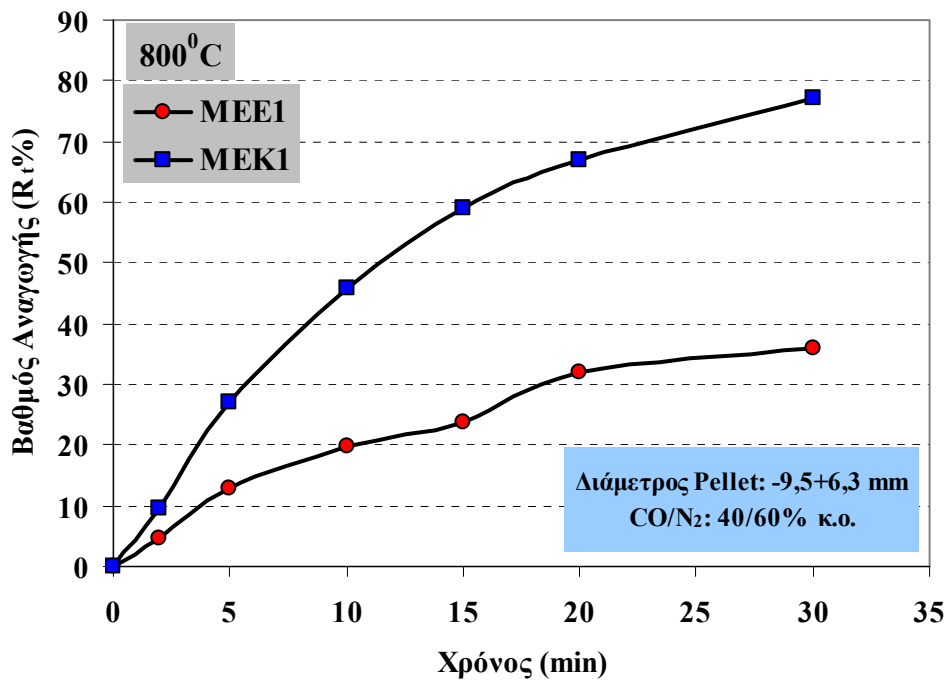
Σχήμα 7.5 (Β): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του λατεριτικού μεταλλεύματος MEK1

Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα των κινητικών καμπυλών για κάθε μία από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, προκειμένου να αποτυπωθεί σαφέστερα η διαφορά στην αναγωγιμότητα των δύο διαφορετικών τύπων Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών υπό τη μορφή pellets.

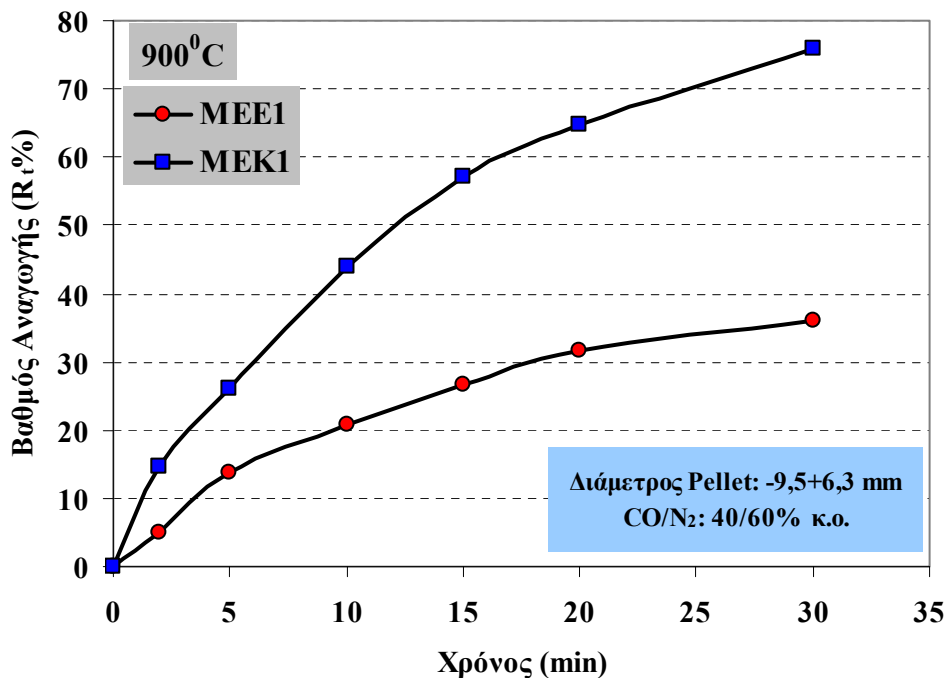
Τα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται από τη σύγκριση της αναγωγιμότητας των λειμωνιτικού τύπου (MEE1) και ενδιάμεσου τύπου λατεριτικών δειγμάτων (MEK1) υπό τη μορφή pellets, έρχονται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν στο κεφάλαιο 6, κατά τη μελέτη της αναγωγικής συμπεριφοράς των ως έχει λατεριτών MEE και MEK. Συγκεκριμένα, η αναγωγή προχωρά με σαφώς μεγαλύτερη ταχύτητα στην περίπτωση του ενδιάμεσου τύπου μεταλλεύματος MEK1 σε σύγκριση με το λειμωνιτικού τύπου MEE1. Ο βαθμός αναγωγής κινείται μεταξύ 28 και 36% μετά από 30 min αναγωγικής διεργασίας για το MEE1 στο θερμοκρασιακό εύρος 750-900°C, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για το MEK1 είναι 73-78%.



Σχήμα 7.6 (Α): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσεως του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των λατεριτικών μεταλλευμάτων MEE1 και MEK1 για θερμοκρασία 750°C



Σχήμα 7.6 (B): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των λατεριτικών μεταλλευμάτων MEE1 και MEK1 για θερμοκρασία 800°C

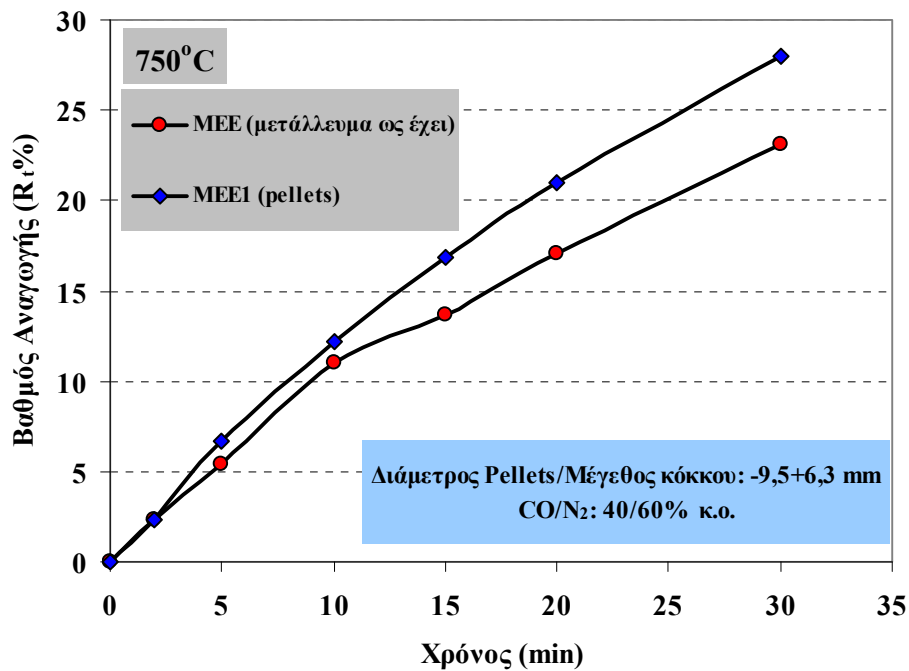


Σχήμα 7.6 (Γ): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των λατεριτικών μεταλλευμάτων MEE1 και MEK1 για θερμοκρασία 900°C

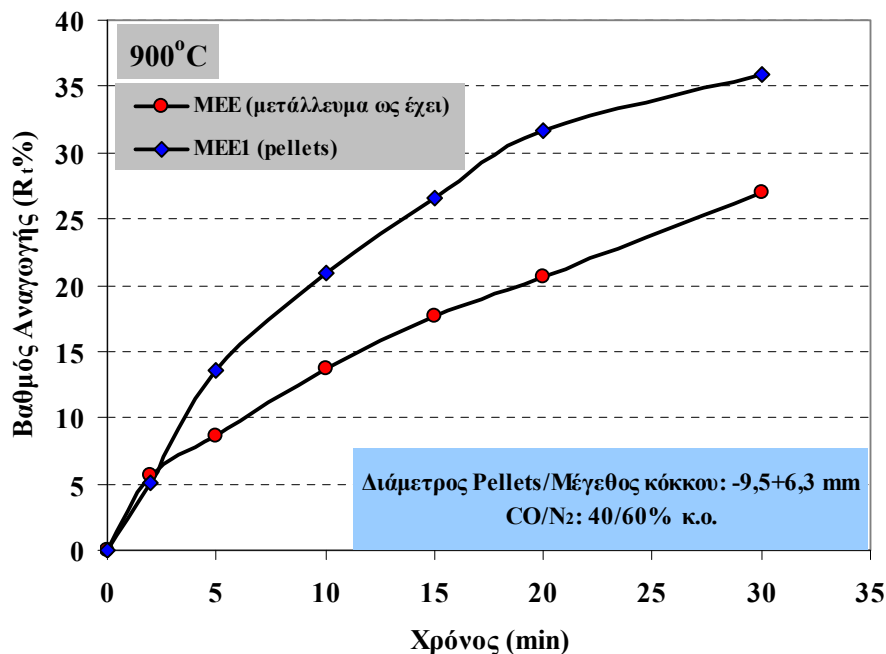
Η θερμοκρασία δεν προκύπτει επίσης να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, με την εξαίρεση την περίπτωση του MEE1 (Σχήμα 7.5A), όπου υπάρχει αξιοσημείωτη διαφοροποίηση στην ταχύτητα της αντίδρασης μεταξύ 750 και 800°C.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση της αναγωγιμότητας των μεταλλευμάτων MEE-MEE1 και MEK-MEK1, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης που έχει η πελλετοποίηση των λατεριτικών δειγμάτων στην ταχύτητα της αναγωγής. Σημειώνεται το γεγονός ότι η σύγκριση έχει φυσική σημασία δεδομένου ότι μπορεί μεν τα pellets να μην παρήχθησαν από το ίδιο δείγμα λατεριτικού μεταλλεύματος MEE ή MEK, παρ' όλα αυτά παρήχθησαν από δείγματα με την ίδια ορυκτολογική και παραπλήσια χημική σύσταση. Επιπρόσθετα, η σύγκριση πραγματοποιείται μεταξύ pellets διαμέτρου -9,5+6,3 mm και 'ως έχει' λατεριτικών μεταλλευμάτων με το ίδιο μέγεθος κόκκου, προκειμένου η επίδραση του παράγοντα κοκκομετρία στην ταχύτητα της αναγωγής να εξαλειφθεί. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.7 και 7.8.

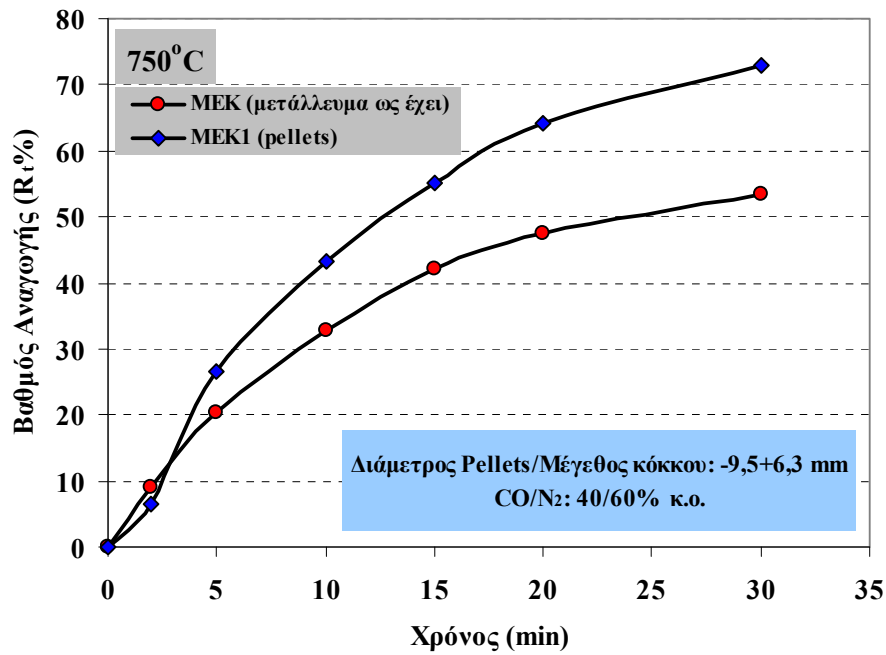
Είναι εμφανές από τις κινητικές καμπύλες των παραπάνω Σχημάτων ότι η πρόοδος όπως και η ταχύτητα της αναγωγής των pellets είναι αισθητά μεγαλύτερη από αυτή του μεταλλεύματος 'ως έχει', ασχέτως εάν αυτό είναι λειμωνιτικού ή ενδιάμεσου τύπου. Το αποτέλεσμα ερμηνεύεται με βάση το γεγονός ότι λόγω του τρόπου παρασκευής των pellets από λειοτριβημένο λατεριτικό υλικό, αυτά παρουσιάζουν πολύ υψηλότερο πορώδες σε σχέση με το 'ως έχει' μέταλλευμα. Λαμβάνοντας υπόψη τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από τις δοκιμές αναγωγιμότητας των νικελιούχων λατεριτών ως τώρα, προκύπτει ότι κατά κύριο λόγο η διάχυση του αναγωγικού αερίου ή των αερίων προϊόντων της αναγωγής διαμέσου των πόρων του υλικού αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα της διεργασίας. Ως εκ τούτου, το μεγαλύτερο πορώδες των pellets είναι λογικό να ευνοεί τη διάχυση των αερίων και επομένως να επιδρά θετικά στην ταχύτητα της αναγωγής σε κάθε περίπτωση.



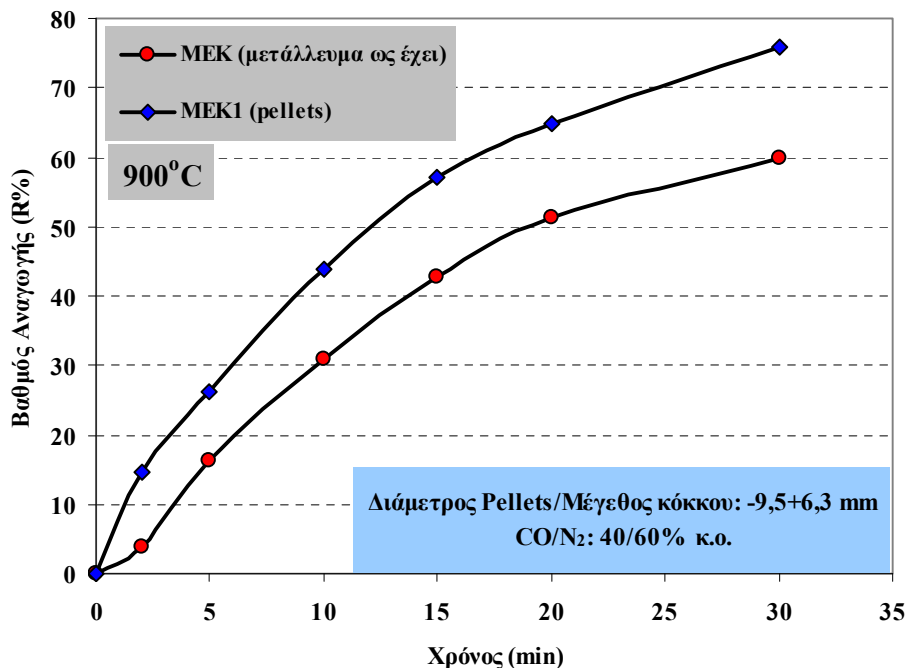
Σχήμα 7.7 (A): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσεσι του χρόνου για τα λατεριτικά μεταλλεύματα λειμωνιτικού τύπου (MEE/MEE1) υπό τη μορφή ως έχει δειγμάτων και pellets της ίδιας διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) στους 750°C



Σχήμα 7.7 (B): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσεσι του χρόνου για τα λατεριτικά μεταλλεύματα λειμωνιτικού τύπου (MEE/MEE1) υπό τη μορφή ως έχει δειγμάτων και pellets της ίδιας διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) στους 900°C



Σχήμα 7.8 (Α): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα λατεριτικά μεταλλεύματα ενδιάμεσου τύπου (ΜΕΚ/ΜΕΚ1) υπό τη μορφή ως έχει δειγμάτων και pellets της ίδιας διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) στους 750°C



Σχήμα 7.8 (Β): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα λατεριτικά μεταλλεύματα ενδιάμεσου τύπου (ΜΕΚ/ΜΕΚ1) υπό τη μορφή ως έχει δειγμάτων και pellets της ίδιας διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) στους 900°C

Με βάση τη θεωρία των δομικών μοντέλων για την εξέταση της επίδρασης της πορώδους δομής των συσφαιρωμάτων (pellets) στην ταχύτητα της διεργασίας, δύο είναι τα μοντέλα των κόκκων τα οποία χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο (Τσιακάρης, 2003):

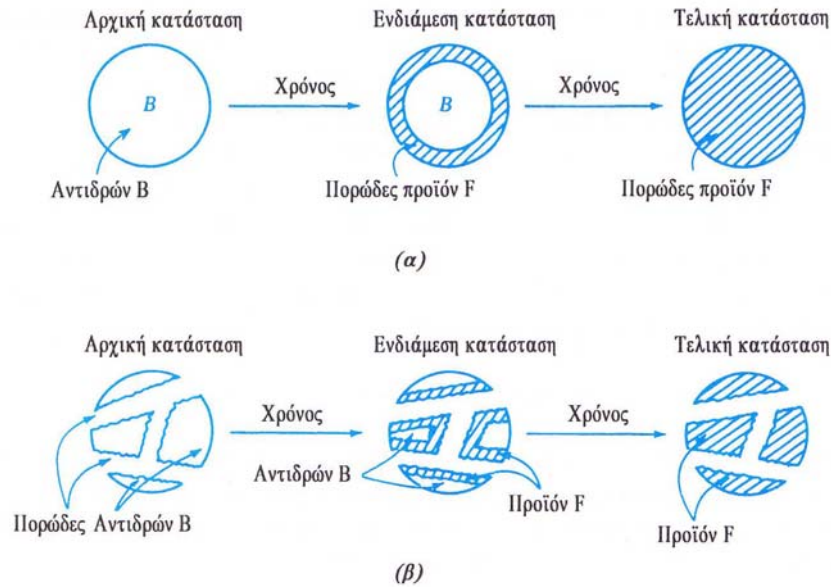
i) Το μοντέλο το οποίο αντιστοιχεί σε στερεό αντιδρών με υψηλό πορώδες (καμία αντίσταση κατά τη διάχυση διαμέσου των πόρων). Υποτίθεται ότι το στερεό αντιδρών είναι τόσο πορώδες, ώστε το ρευστό αντιδρών να μπορεί να φτάσει σε όλα τα τμήματα του στερεού χωρίς αντίσταση κατά τη διάχυσή του. Αυτό παριστάνεται στο Σχήμα 7.9 (α). Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός ανά σωματίδιο μεταβάλλεται με το χρόνο καθώς η επιφάνεια του στερεού αντιδρώντος μεταβάλλεται με το χρόνο και καθώς παράγεται ένα στρώμα στερεού προϊόντος. Ο παράγοντας κλειδί στην περίπτωση αυτή θεωρείται το γεγονός ότι η συγκέντρωση του αντιδρώντος στην ρευστή φάση είναι η ίδια σε οποιαδήποτε θέση στο εσωτερικό του σωματιδίου.

ii) Το μοντέλο το οποίο αντιστοιχεί σε μέτρια πορώδες αντιδρών (μέτρια αντίσταση κατά τη διάχυση στο εσωτερικό των πόρων). Αυτή η περίπτωση θεωρείται ως περισσότερο αντιπροσωπευτική για τα pellets τα οποία προκύπτουν από τη συμπίεση μέτρια πορώδων σωματιδίων, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.9 (β). Οι πόροι σε αυτή την περίπτωση είναι τέτοιας διαμέτρου, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του ρευστού αντιδρώντος να ελλατώνεται σημαντικά προς το κέντρο του pellet. Σε αυτή την περίπτωση, το αντιδρών ρευστό προκειμένου να φθάσει στις επιφάνειες αντίδρασης διαχέεται μέσω του πορώδους από τα μεταξύ των κόκκων δημιουργούμενα κενά (διάχυση μεταξύ των κόκκων). Εάν στην επιφάνεια των κόκκων σχηματίζεται στερεό προϊόν που παραμένει, τότε λαμβάνει χώρα και διάχυση του ρευστού συστατικού μέσω του στερεού προϊόντος των κόκκων (διάχυση μέσα στους κόκκους).

Η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας στην πρόοδο της αναγωγής των συσφαιρωμάτων θα εξεταστεί στις αμέσως επόμενες ενότητες, τόσο με τη μελέτη ανηγμένων pellets με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης όσο και με μαθηματική επεξεργασία των κινητικών δεδομένων. Σε κάθε περίπτωση πάντως,

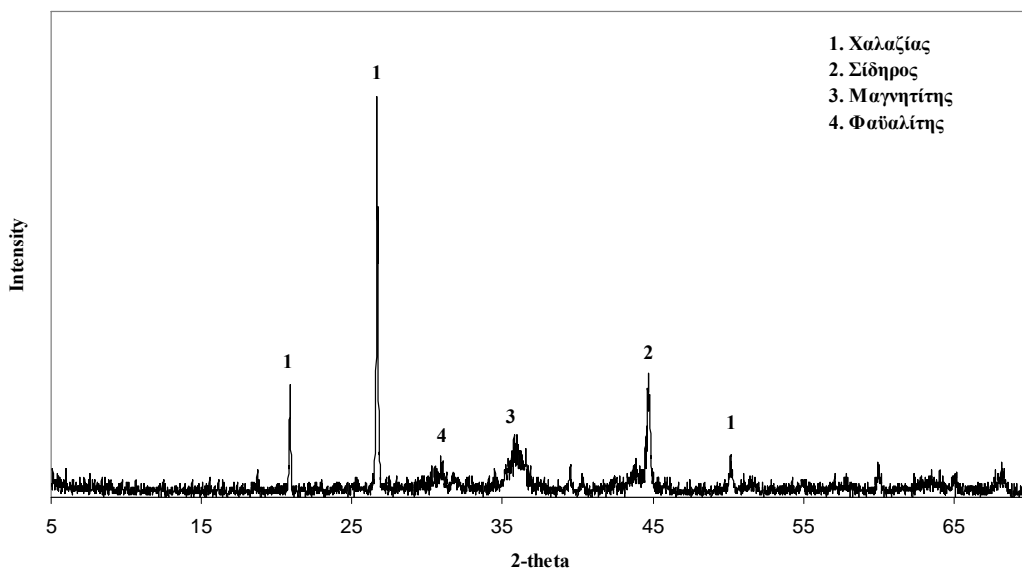
δικαιολογείται η περισσότερο εύκολη διαχυσιμότητα των αναγωγικών αερίων μέσω του πορώδους των τεμαχιδίων των pellets, από ό,τι στην περίπτωση των τεμαχιδίων των ως έχει μεταλλευμάτων (lumpy ore), όπου φαίνεται ότι μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκει το μοντέλο των τυχαίων πόρων (Χαλικιά, 1995). Σύμφωνα με το τελευταίο, το στερεό διαμπερίζεται από κυλινδρικούς πόρους διαφορετικών μεγεθών, παράλληλους ή διασταυρωμένους, τα τοιχώματα των οποίων αντικαθίστανται προοδευτικά από το προϊόν της αντίδρασης (Keil, 1999, Ramachandran and Doraiswamy, 1982). Παράλληλα, από κάποια στιγμή και μετά λαμβάνει χώρα αλληλοκάλυψη των επιφανειών αντίδρασης εξαιτίας της διαρκούς ανάπτυξης τους περιφερειακά των κυλινδρικών πόρων, με αποτέλεσμα η επερχόμενη διασταύρωση των επιφανειών να επιφέρει σταδιακά μείωση της αρχικά αυξανόμενης επιφάνειας αντίδρασης και επιβράδυνση της διεργασίας. Η ενεργή επιφάνεια καθώς και οι δίοδοι διάχυσης του αναγωγικού αερίου κρίνονται ως πολύ πιο αποτελεσματικοί στην περίπτωση των pellets από ό,τι στην περίπτωση των τεμαχιδίων ενός 'ως έχει' μεταλλεύματος, με αποτέλεσμα να δικαιολογείται η εμφανώς μεγαλύτερη ταχύτητα της αναγωγικής διεργασίας στην πρώτη περίπτωση.

Η διαπίστωση αυτή έχει εκτός των άλλων και βιομηχανικό ενδιαφέρον, δεδομένου ότι η τροφοδοσία ενός μεταλλουργικού αντιδραστήρα αναγωγικής φρύξης με pellets έχει το πλεονέκτημα της διασφάλισης κατ' αυτόν τον τρόπο συνθηκών ομοιόμορφης τροφοδοσίας από άποψη μεγέθους κόκκου, κάτι το οποίο αποτελεί αξίωμα στην εξαγωγική μεταλλουργία.



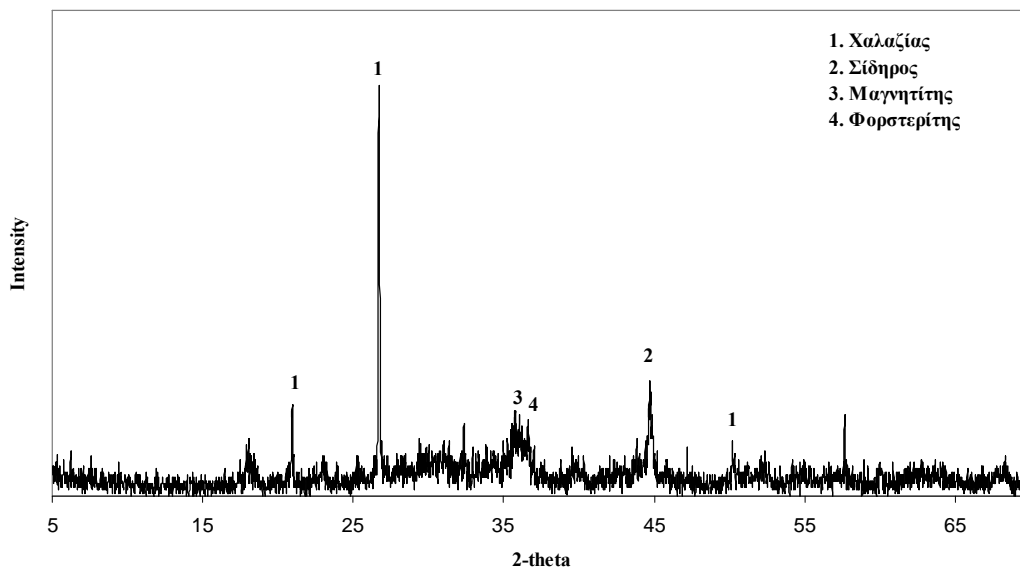
Σχήμα 7.9: Πρότυπα για μη-καταλυτικές αντιδράσεις αερίου - pellet, α) Πρότυπο αντιδρώντος με υψηλό πορώδες, β) Πορώδες pellet αντιδρώντος, αποτελούμενη από μέτρια πορώδη σωματίδια (Τσιακάρας, 2003)

Στα Σχήματα 7.10 και 7.11 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση των pellets δειγμάτων MEE1 και MEK1 (διάμετρος $-9,5+6,3$ mm), τα οποία υποβλήθηκαν σε αναγωγική φρύξη με αέριο αναγωγικό μίγμα CO/N₂ στη θερμοκρασία των 750°C.



Σχήμα 7.10: Ακτινοδιάγραμμα του μεταλλεύματος MEE1 υπό την μορφή pellet (διάμετρος $-9,5+6,3$ mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 750°C

Όπως προκύπτει από τα ακτινοδιαγράμματα, ο χαλαζίας ($d_{101}= 3.34 \text{ \AA}$, $d_{100}=4.26 \text{ \AA}$), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4 , $d_{311}= 2.53 \text{ \AA}$, $d_{440}= 1.49 \text{ \AA}$) και ο μεταλλικός σίδηρος (a-Fe, $d_{110}= 2.03 \text{ \AA}$, $d_{211}=1.17 \text{ \AA}$) αποτελούν κοινές ορυκτολογικές φάσεις για τα ανηγμένα δείγματα των MEE1 και MEK1 στους 750°C. Ειδικότερα στην περίπτωση του ανηγμένου MEE1 (Σχήμα 7.10) ανιχνεύεται και η ορυκτολογική φάση του φαυαλίτη (Fe_2SiO_4), ενώ στην περίπτωση του ανηγμένου MEK1 ανιχνεύεται η ορυκτολογική φάση του φορστερίτη, οι οποίες κατά πάσα πιθανότητα προήλθαν από τη θερμική διάσπαση του χλωρίτη και του σερπεντίνη, αντίστοιχα. Οι μετασηματισμοί φάσεων είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα ακτινοδιαγράμματα των ανηγμένων 'ως έχει' μεταλλευμάτων MEE και MEK υπό τις ίδιες συνθήκες.

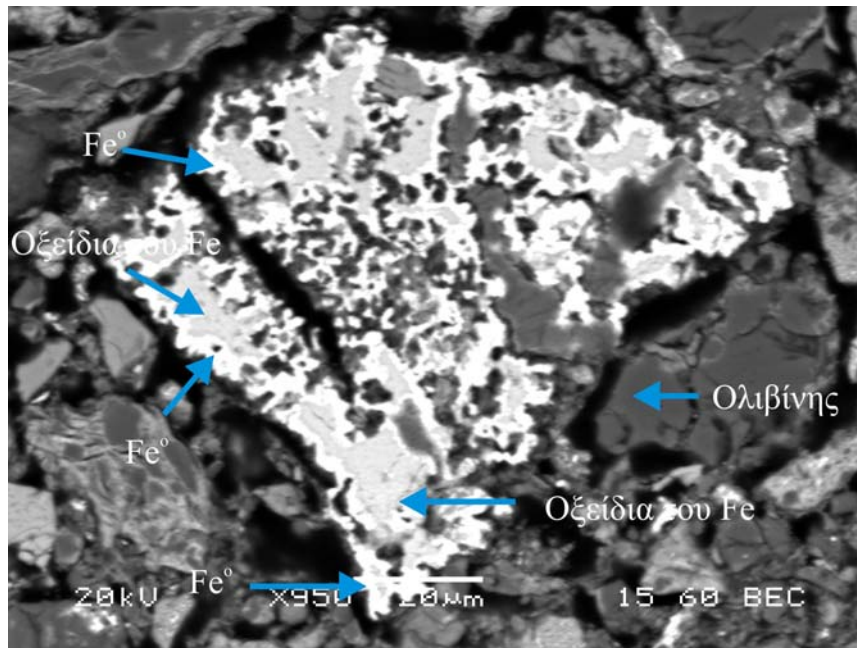


Σχήμα 7.11: Ακτινοδιάγραμμα του μεταλλεύματος MEK1 υπό την μορφή pellet (διάμετρος -9,5+6,3 mm) το οποίο υπέστη αναγωγή στους 750°C

Η διερεύνηση της τοποχημικής προόδου της αναγωγής του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE1 υπό την μορφή pellet, πραγματοποιήθηκε μέσω της εξέτασης στυλπνής τομής αντιπροσωπευτικού δείγματος ανηγμένων σφαιριδίων στους 850°C (διάμετρος -9,5+6.3 mm) με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (ηλεκτρονικό

μικροσκόπιο τύπου JEOL® JSM-5600). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.12.

Η εικόνα του ανηγμένου pellet είναι ενδεικτική της ζώνωσης την οποία εμφανίζει το μέτωπο της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, διακρίνεται στο εξωτερικό μέρος του κόκκου το σχηματισθέν στρώμα του μεταλλικού σιδήρου ως προϊόν της αναγωγής, όπως προκύπτει από τις σημειακές αναλύσεις ηλεκτρονικής σάρωσης, ενώ όσο το μέτωπο προχωρά προς τα εσωτερικά τμήματα του κόκκου διακρίνεται σαφώς η ζώνη των μη πλήρως ανηγμένων οξειδίων του σιδήρου - μαγνητίτης και βουσιτίτης-. Επίσης, διακρίνεται και η χαρακτηριστική περιοχή των φάσεων της ορυκτολογικής ομάδας του ολιβίνη.



Σχήμα 7.12: Μικροφωτογραφία ανηγμένου pellet λατεριτη MEE1 (διάμετρος -9,5+6,3 mm) στους 850 °C

Συγκρίνοντας την εικόνα του ανηγμένου pellet MEE1 (Σχήμα 7.12) με την αντίστοιχη εικόνα του κόκκου MEE ανηγμένου υπό τις ίδιες συνθήκες (Σχήμα 6.38, 6.39), προκύπτει διαφορετικός τρόπος ανάπτυξης των προϊόντων της αναγωγικής διεργασίας. Συγκεκριμένα, είναι εμφανής η ζώνωση των προϊόντων της αναγωγής στην περίπτωση του ανηγμένου pellet, σε αντίθεση με το ανηγμένο μέταλλευμα, όπου εκεί ο μεταλλικός σίδηρος εντοπίζεται να είναι διάσπαρτος μέσα στα όρια

των κόκκων. Ως εκ τούτου, η εικόνα του ανηγμένου pellet συμβαδίζει σε μεγάλο βαθμό με το θεωρητικό μοντέλο του pellet αποτελούμενου από μέτρια πορώδη σωματίδια. Επιπρόσθετα, η σύγκριση των προαναφερθέντων σχημάτων μεταξύ τους επιβεβαιώνει τη μεγαλύτερη πρόοδο της μεταλλοποίησης του σιδήρου κατά την αναγωγή των pellets, όπως προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα.

7.2.3 Δοκιμές αναγωγικής φρύξης pellets μιγμάτων νικελιούχων λατεριτών διαμέτρου -9,5+6,3 mm

Στα πλαίσια της μελέτης της αναγωγικής συμπεριφοράς των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων υπό τη μορφή pellets, πραγματοποιήθηκαν εκτός των άλλων δοκιμές αναγωγιμότητας σε μίγματα λατεριτικών δειγμάτων Ελληνικής και Ινδονησιακής προέλευσης. Η χημική ανάλυση των Ελληνικών μεταλλευμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στον εν λόγω πειραματικό κύκλο -MEE2 και MEK2- έχει παρουσιαστεί στον Πίνακα 5.8, ενώ εκείνη του λατερίτη Ινδονησίας στον Πίνακα 5.6.

Ως συνδετικό μέσο για την παραγωγή των pellets χρησιμοποιήθηκε κατά κύριο λόγο τσιμέντο τύπου Portland σε αναλογία 6% επί ξηρής βάσης. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε και μία σειρά πειραμάτων χρησιμοποιώντας ως συνδετικό μέσο μπεντονίτη, η χημική ανάλυση του οποίου παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.2, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του είδους του συνδετικού μέσου στην αναγωγιμότητα των pellets. Οι αναλογίες προσθήκης των συνδετικών μέσων καθορίστηκαν με βάση τη βιομηχανική πρακτική.

Οι αναλογίες της συμμετοχής των μεταλλευμάτων στα μίγματα, καθορίστηκαν με γνώμονα την τυπική σύσταση του μεταλλουργικού μίγματος τροφοδοσίας των Π/Κ αναγωγικής φρύξης της Ελληνικής βιομηχανίας σιδηρονικελίου και ήταν οι ακόλουθες:

- 1) 75%/25% κ.β. MEE2/MEK2
- 2) 25%/75% κ.β. MEE2/MEK2

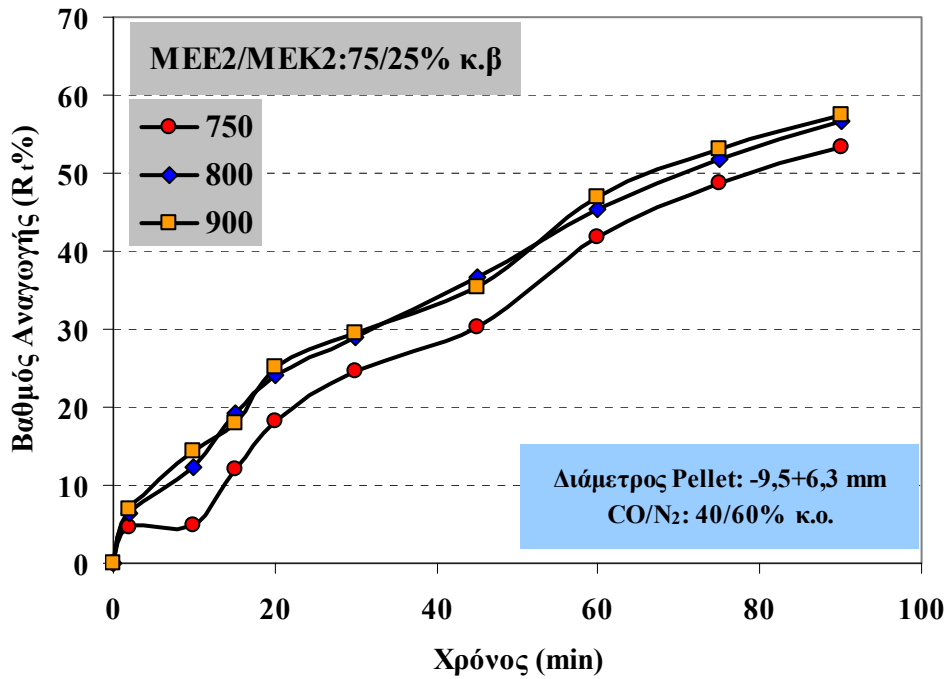
3) 70%/20%/10% κ.β. ΜΕΕ2/ΜΕΚ2/Λατερίτης Ινδονησίας (I)

Η πρώτη αποτελεί μία τυπική αναλογία τροφοδοσίας Ελληνικών νικελιούχων μεταλλευμάτων λειμωνιτικού (ΜΕΕ, ΜΕΙ) και ενδιάμεσου (ΜΕΚ) τύπου στο μεταλλουργικό μίγμα τροφοδοσίας των Π/Κ αναγωγικής φρύξης. Όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα των δοκιμών αναγωγικής φρύξης στο κεφάλαιο 6, η μεταλλουργική συμπεριφορά των ΜΕΕ και ΜΕΙ είναι ίδια. Αυτός είναι ο λόγος που επελέγη στα πλαίσια του παρόντος πειραματικού κύκλου να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή των μιγμάτων ένα είδος μεταλλευμάτων λειμωνιτικού τύπου (ΜΕΕ2), σε ποσοστό όσο είναι το αθροιστικό ποσοστό συμμετοχής των ΜΕΕ και ΜΕΙ σε ένα τυπικό μίγμα τροφοδοσίας των Π/Κ της ΛΑΡΚΟ. Η τρίτη αναλογία, είναι μία τυπική σύσταση του μεταλλουργικού μίγματος τροφοδοσίας των Π/Κ, στις περιπτώσεις εκείνες όπου εκτός από τα λειμωνιτικού και ενδιάμεσου τύπου λατεριτικά μεταλλεύματα, συμμετέχει και λατερίτης προελεύσεως Ινδονησίας. Τέλος, η χρήση της δεύτερης αναλογίας αποσκοπεί στη διερεύνηση της επίδρασης που έχει στο τελικό αποτέλεσμα της αναγωγής η εφαρμογή της αντίστροφης σχέσης όσον αφορά τη συμμετοχή λειμωνιτικού και ενδιάμεσου τύπου μεταλλεύματος στο μεταλλουργικό μίγμα.

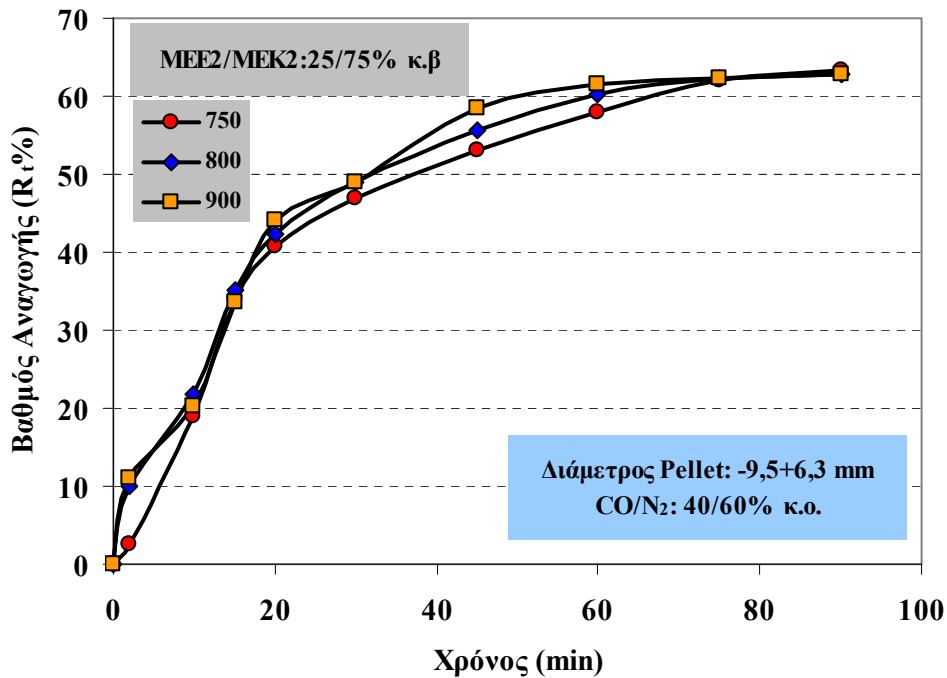
Πίνακας 7.2: Χημική ανάλυση του μπεντονίτη ως συνδετικού μέσου

Συστατικό	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	LOI
% κ.β.	15,78	4,96	51,93	0,7	3,23	0,57	4,57	6,84	11,42

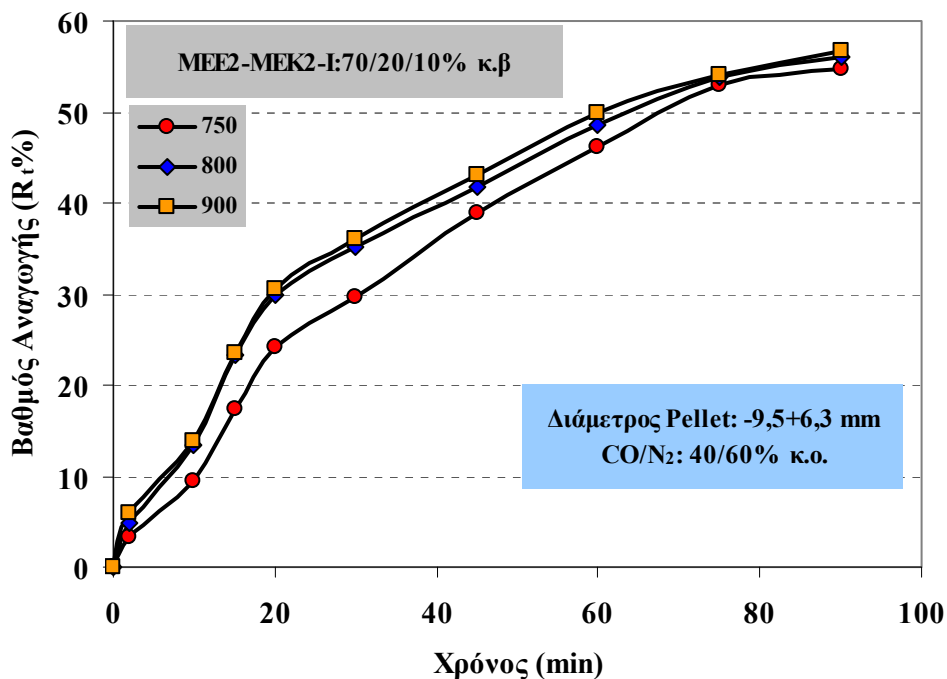
Στο Σχήμα 7.13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών αναγωγικής φρύξης στο θερμοκρασιακό εύρος 750-900°C.



Σχήμα 7.13 (Α): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του μίγματος νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με σύσταση 75/25 % κ.β. MEE2/MEK2 σε θερμοκρασίες 750, 800 και 900°C



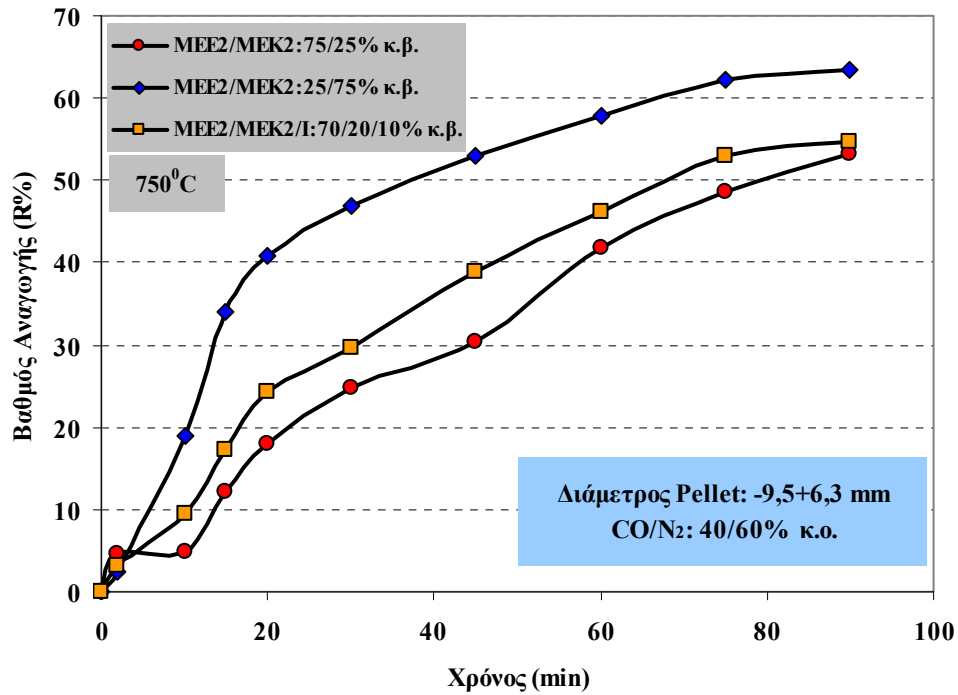
Σχήμα 7.13 (Β): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του μίγματος νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με σύσταση 25/75 % κ.β. MEE2/MEK2 σε θερμοκρασίες 750, 800 και 900°C



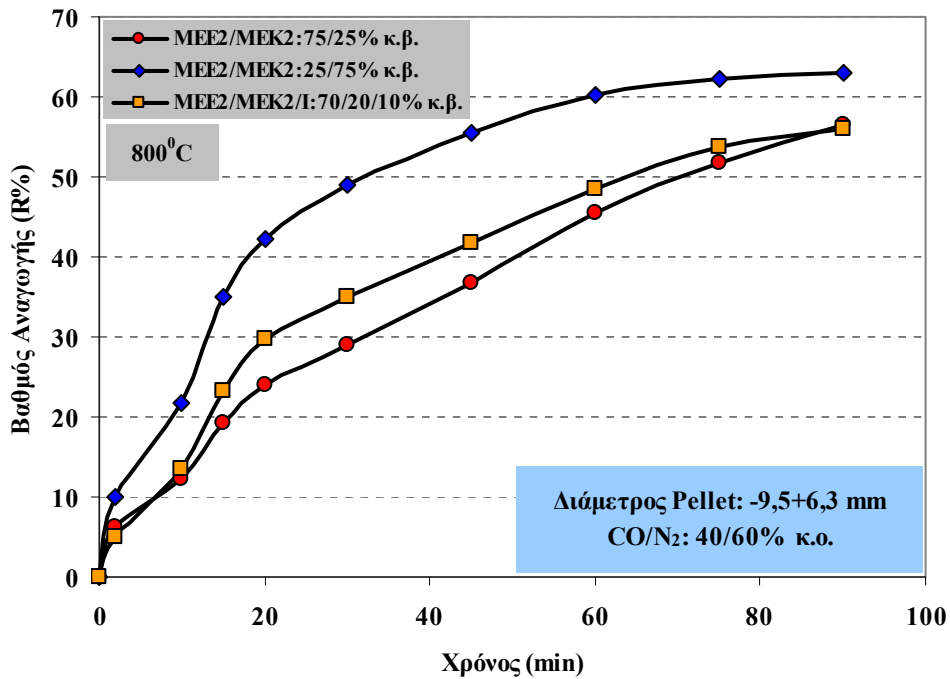
Σχήμα 7.13 (Γ): Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του μίγματος νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με σύσταση 70/20/10 % κ.β. MEE2/MEK2/I σε θερμοκρασίες 750, 800 και 900°C

Στο Σχήμα 7.14 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα των κινητικών καμπυλών για κάθε μία από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, προκειμένου να αποτυπωθεί σαφέστερα η επίδραση στην αναγωγιμότητα των μιγμάτων του διαφορετικού ποσοστού των μεταλλευμάτων. Τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από τα δεδομένα των Σχημάτων 7.13 και 7.14, επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την έως τώρα μελέτη της αναγωγιμότητας των μεμονωμένων λατεριτικών μεταλλευμάτων, τόσο ως έχουν όσο και υπό τη μορφή pellets. Είναι εμφανές ότι σε κάθε περίπτωση, αύξηση της συμμετοχής στο μίγμα του λατερίτη ενδιάμεσου τύπου (MEK2), έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αναγωγής. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του μίγματος σύστασης 75/25% κ.β. MEE2/MEK2 ο βαθμός αναγωγής μετά από 90 λεπτά αναγωγικής διαδικασίας κυμαίνεται μεταξύ 56,5 και 57,5%. Οι αντίστοιχες τιμές διακόμανσης του βαθμού αναγωγής είναι 62,7-63,5 και 54,8-56,6% για τα μίγματα σύστασης 25/75% κ.β. MEE2/MEK2 και 70/20/10% κ.β. MEE2/MEK2/I, αντιστοίχα. Θεωρώντας λοιπόν ότι το μοντέλο των κόκκων περιγράφει ικανοποιητικά την

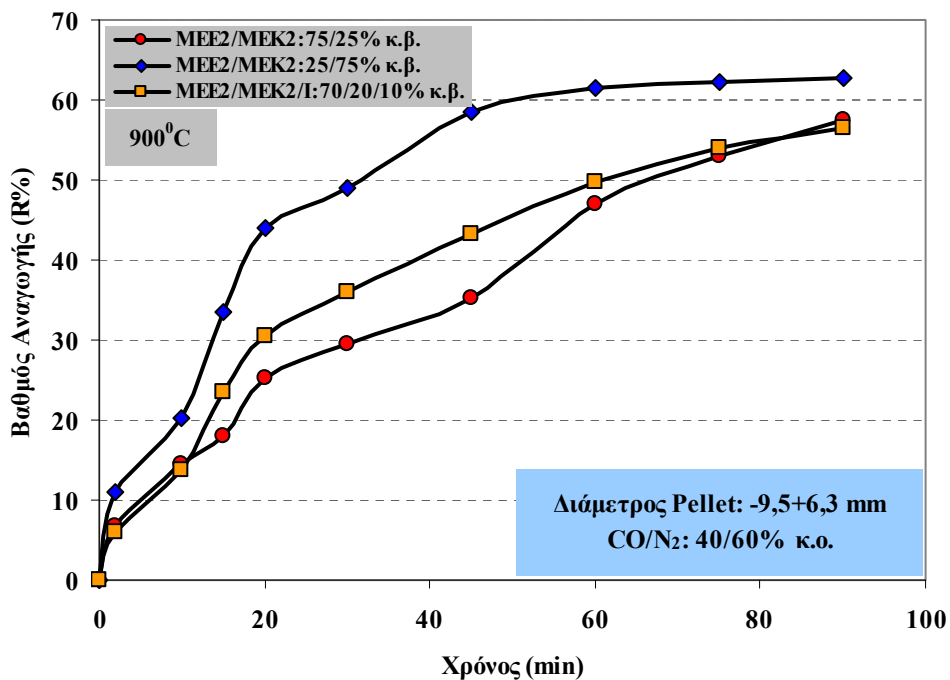
εξέλιξη της αναγωγικής διεργασίας, η παρουσία των περισσότερο πορωδών σωματιδίων του MEK2 στο εσωτερικό του pellets, μειώνει αισθητά την αντίσταση στη διάχυση του αναγωγικού αερίου.



Σχήμα 7.14 (Α): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των μιγμάτων νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων διαφορετικής σύστασης, για θερμοκρασία 750°C



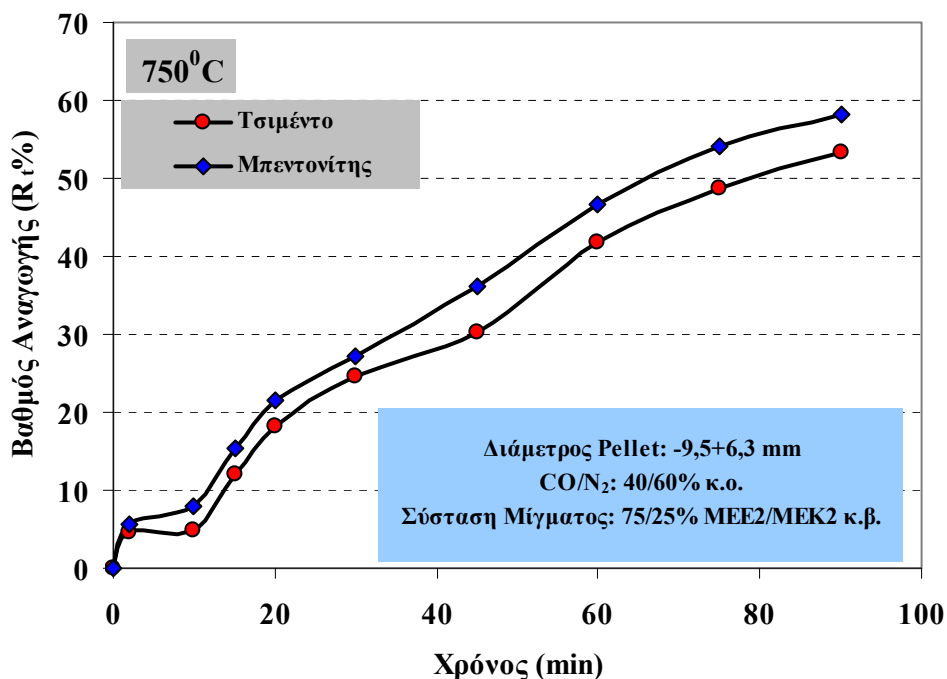
Σχήμα 7.14 (B): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των μιγμάτων νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων διαφορετικής σύστασης, για θερμοκρασία 800°C



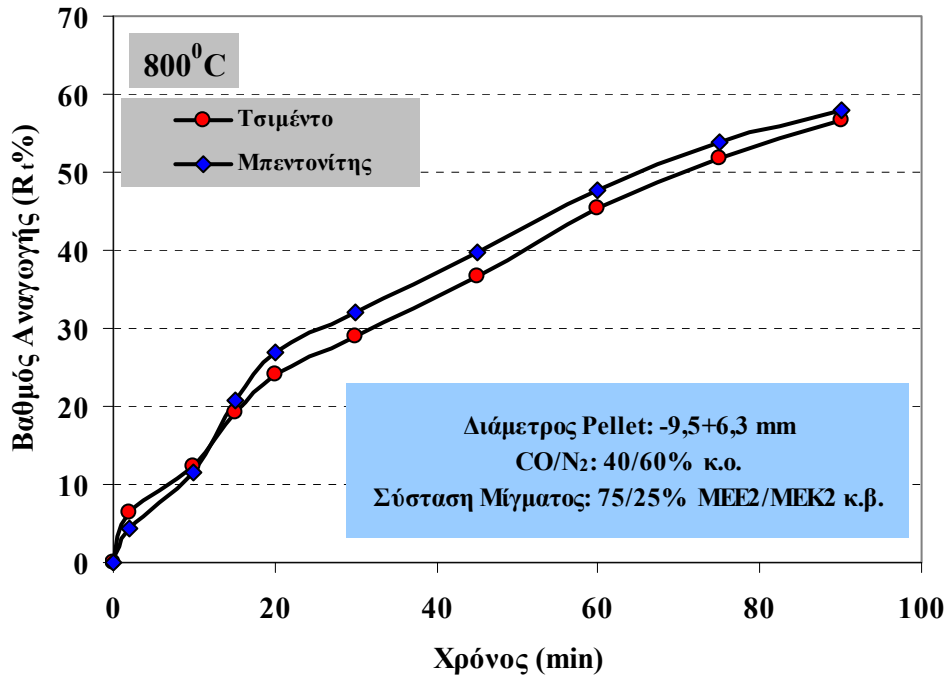
Σχήμα 7.14 (Γ): Συγκριτικές καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) των μιγμάτων νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων διαφορετικής σύστασης, για θερμοκρασία 900°C

Παρόλα αυτά, αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι η αύξηση της αναγωγιμότητας των μιγμάτων στα οποία το ενδιάμεσο τύπου MEK2 βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό, είναι μεν εμφανής αλλά όχι τόσο έντονη όσο στην περίπτωση κατά την οποία εξετάζονται οι αναγωγιμότητες των μεμονωμένων μεταλλευμάτων. Η παρουσία στο μίγμα του λατερίτη Ινδονησίας, έστω και σε μικρό ποσοστό (10%), όπως προκύπτει από το Σχήμα 7.14 είναι ικανή να προκαλέσει μία μικρή αύξηση της ταχύτητας της αναγωγής, ιδίως μέχρι τα 75 min, καθότι οι ταχύτητες και οι βαθμοί αναγωγής των μιγμάτων σχεδόν εξισώνονται μετά από 90 min αναγωγικής διαδικασίας. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι αισθητή μεταξύ 750 και 800°C, κυρίως στα δείγματα των pellets όπου ο λατερίτης λειμωνιτικού τύπου βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στο μίγμα. Αντίθετα, η επίδραση της θερμοκρασίας εμφανίζεται να είναι πρακτικά μηδενική μεταξύ 800 και 900°C.

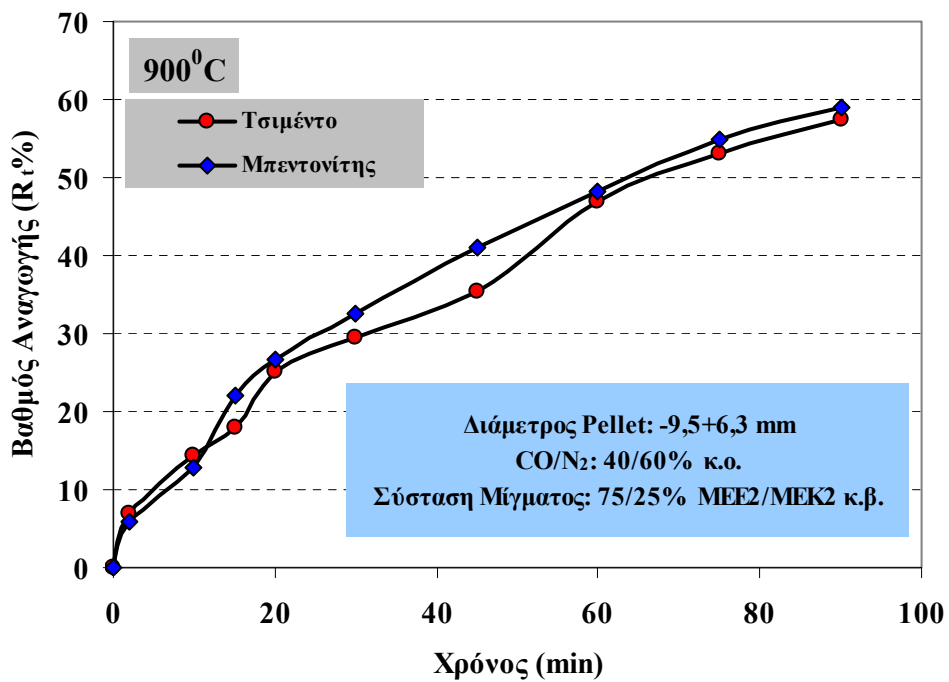
Στο Σχήμα 7.15 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα των κινητικών καμπυλών οι οποίες αναφέρονται στην αναγωγή των pellets σύστασης 75/25% κ.β. MEE2/MEK2, τα οποία παρήχθησαν με τη χρήση τσιμέντου και μπεντονίτη, 6% και 1% κ.β. αντίστοιχα, σε κάθε μία από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.



Σχήμα 7.15 (Α): Επίδραση του συνδετικού μέσου στην αναγωγιμότητα των pellets με σύσταση 75/25 % κ.β. MEE2/MEK2, σε θερμοκρασία 750°C



Σχήμα 7.15 (Β): Επίδραση του συνδετικού μέσου στην αναγωγιμότητα των pellets με σύσταση 75/25 % κ.β. MEE2/MEK2, σε θερμοκρασία 800⁰C



Σχήμα 7.15 (Γ): Επίδραση του συνδετικού μέσου στην αναγωγιμότητα των pellets με σύσταση 75/25 % κ.β. MEE2/MEK2, σε θερμοκρασία 900⁰C

Η επίδραση του συνδετικού μέσου δε θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ιδιαίτερος σημαντική στην αναγωγιότητα των pellets, εντούτοις είναι εμφανές το γεγονός ότι η ταχύτητα της αναγωγής είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση των pellets με μπεντονίτη. Βεβαίως θα πρέπει σε αυτό το σημείο να τονιστεί ότι ένας από τους παράγοντες ο οποίος πιθανότατα επιδρά καθοριστικά στο αποτέλεσμα της αναγωγής των pellets, είναι το γεγονός ότι η ποσότητα του τοιμέντου είναι πολύ μεγαλύτερη στο μίγμα έναντι του μπεντονίτη - 6 έναντι 1% κ.β.-, με αποτέλεσμα να καλύπτει τους κόκκους των οξειδίων του σιδήρου και να εμποδίζει έτσι τη διόδο του αναγωγικού αερίου. Εντούτοις, επελέγη να χρησιμοποιηθούν οι εν λόγω αναλογίες συνδετικών και λατερίτη για να υπάρχει αντιστοιχία με τη βιομηχανική πρακτική.

7.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ PELLETS ΔΙΑΜΕΤΡΟΥ -9,5+6,3 mm ΤΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ

Τα πειραματικά δεδομένα τα οποία ελήφθησαν από τις δοκιμές αναγωγικής φρύξης των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών υπό τη μορφή pellets διαμέτρου - 9,5+6,3 mm, υποβλήθηκαν σε κινητική ανάλυση. Βασικός στόχος της μαθηματικής επεξεργασίας των κινητικών δεδομένων ήταν αφενός η αποκάλυψη του ρυθμορυθμιστικού βήματος της αναγωγικής διεργασίας και ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης, αφετέρου η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της κινητικής ανάλυσης η οποία αφορούσε το λατεριτικό μετάλλευμα 'ως έχει' (lumpy ore).

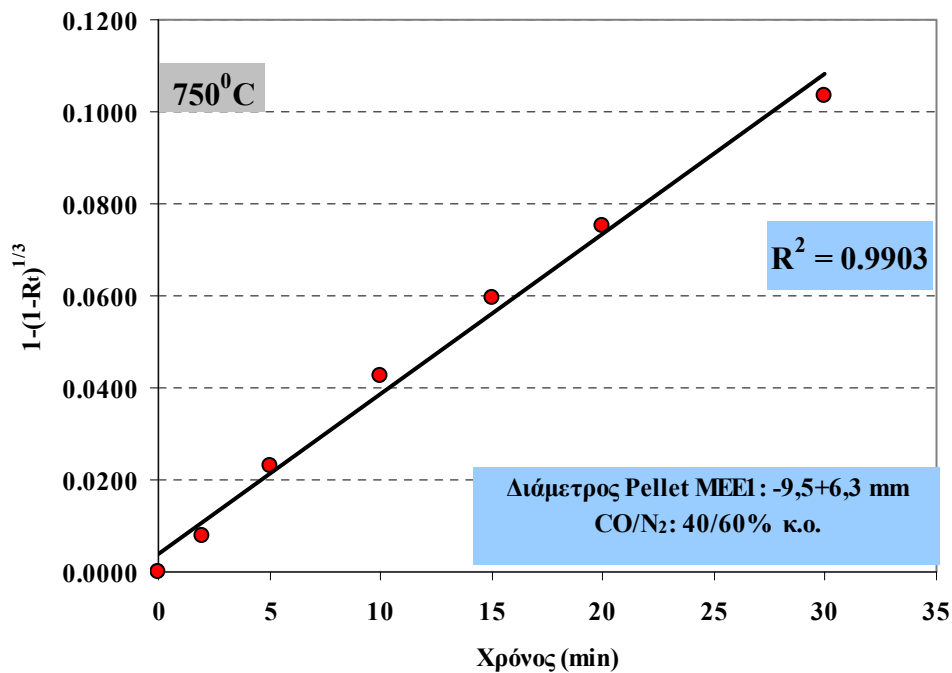
Η μεθοδολογία επεξεργασίας των κινητικών δεδομένων καθώς και η παρουσίαση των κινητικών εξισώσεων οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν, είναι εκείνες οι οποίες έχουν ήδη αναλυθεί στο κεφάλαιο 6. Συνοψίζοντας, χρησιμοποιήθηκε το κριτήριο της γραμμικής προσαρμογής τόσο των κινητικών εξισώσεων 3.16, 3.17 και 3.25, όσο και της διαγνωστικής εξίσωσης 3.14, οι οποίες παρατίθενται και εδώ προς διευκόλυνση του αναγνώστη. Το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος ήταν 750 - 900

οC. Τα αποτελέσματα τα οποία αφορούν την αναγωγή των μεταλλευμάτων MEE1 και MEK1 υπό την μορφή pellets, παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.16-7.19.

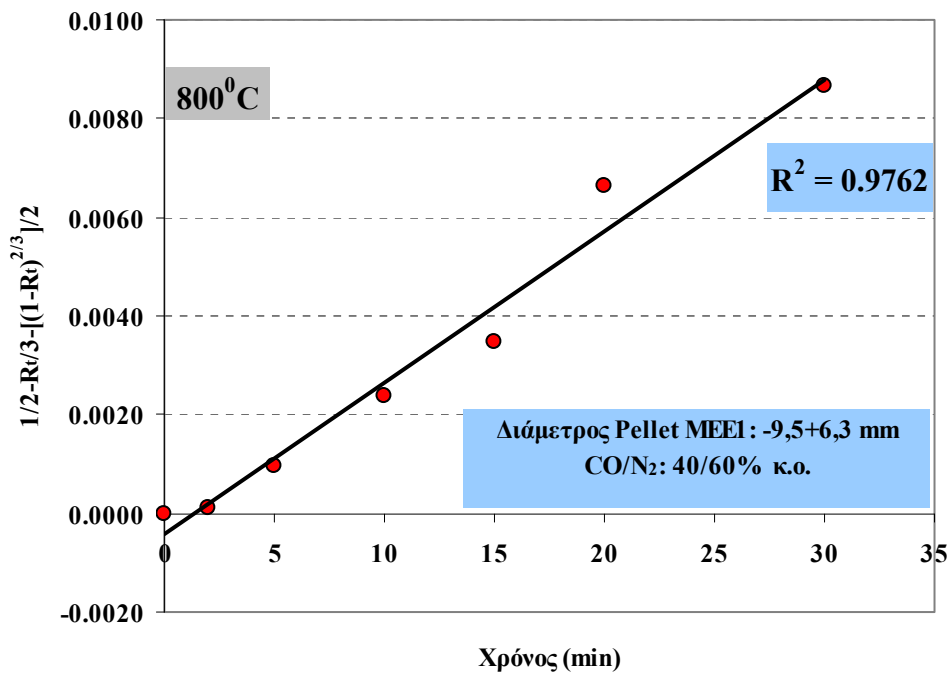
$$\left(\frac{r_i d_i}{C_o - C_{eq}} \right) \left[1 - (1 - R)^{1/3} \right] = k_1 t \quad (3.16)$$

$$\left(\frac{r_i^2 d_i}{C_o - C_{eq}} \right) \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1 - R)^{2/3}}{2} \right] = k_2 t \quad (3.17)$$

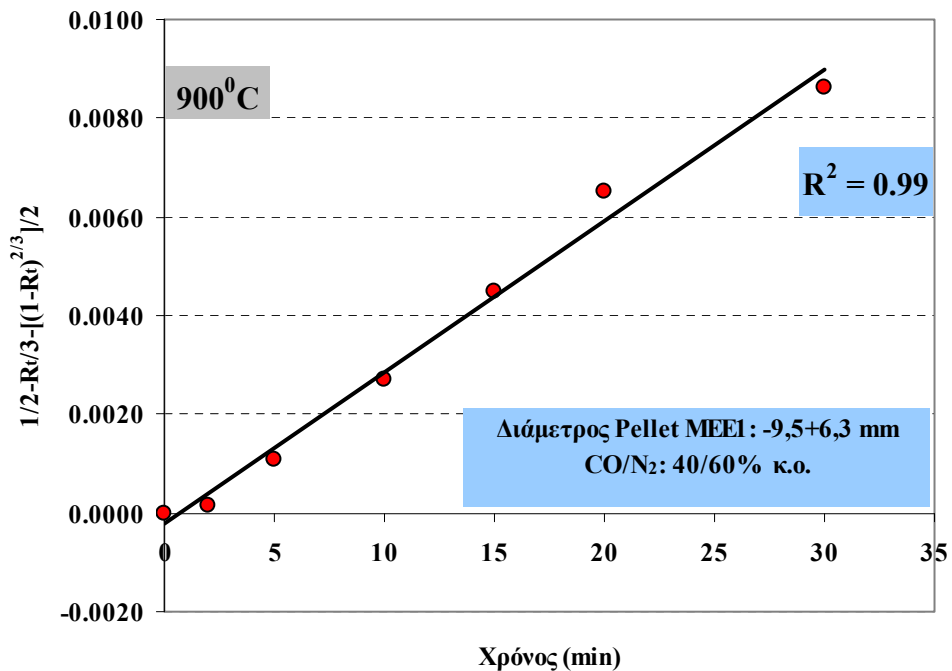
$$\left(\frac{r_i d_i}{k_1 (C_o - C_{eq})} \right) \left[1 - (1 - R)^{1/3} \right] + \left(\frac{r_i^2 d_i}{k_2 (C_o - C_{eq})} \right) \cdot \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1 - R)^{2/3}}{2} \right] = t \quad (3.25)$$



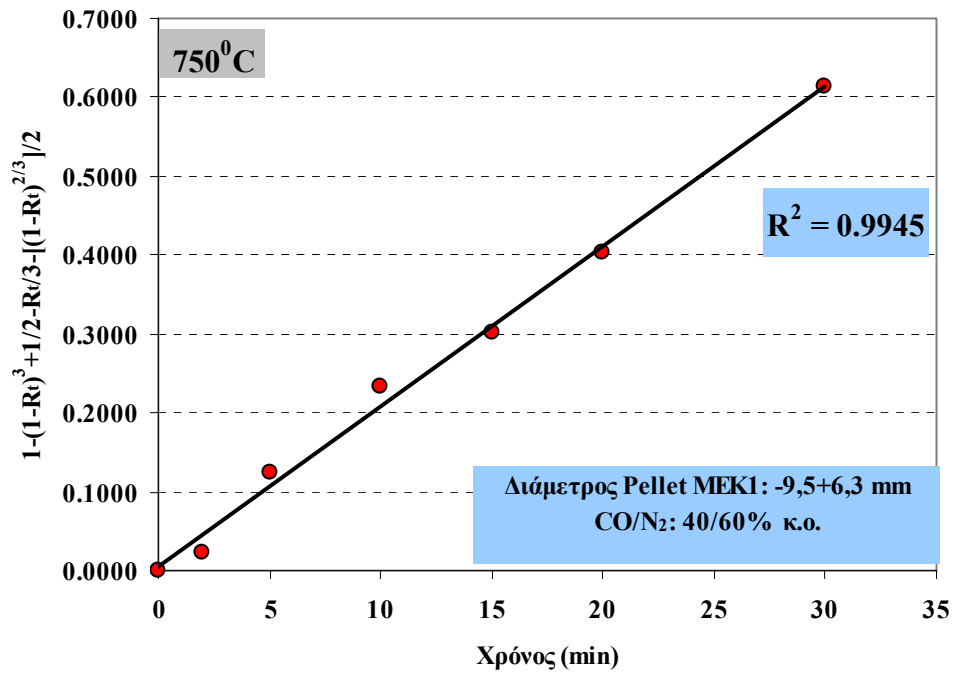
Σχήμα 7.16 (Α): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750°C



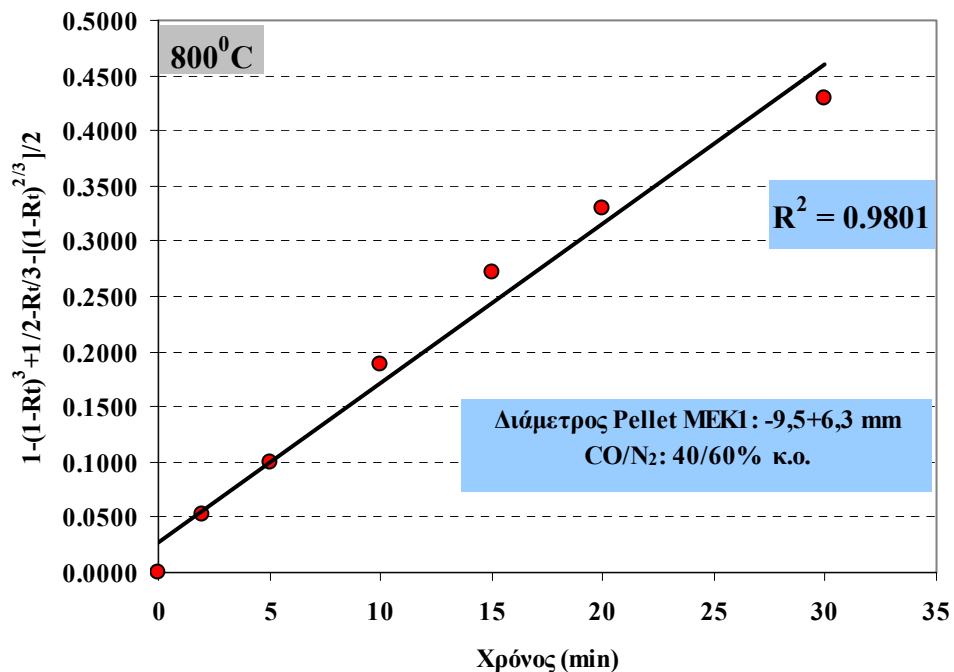
Σχήμα 7.16 (B): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800⁰C



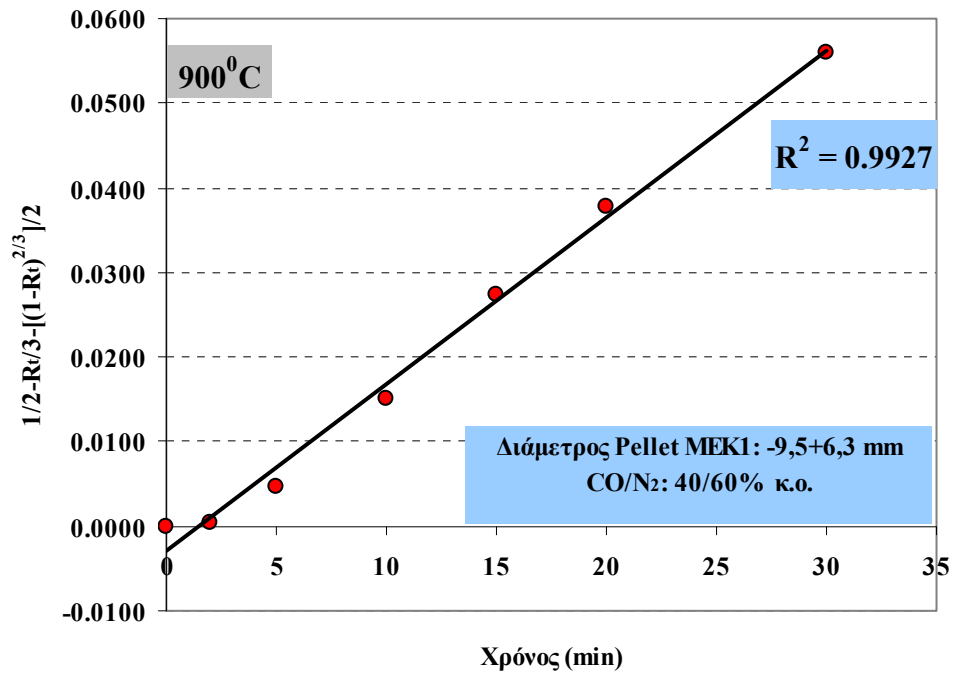
Σχήμα 7.16 (Γ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900⁰C



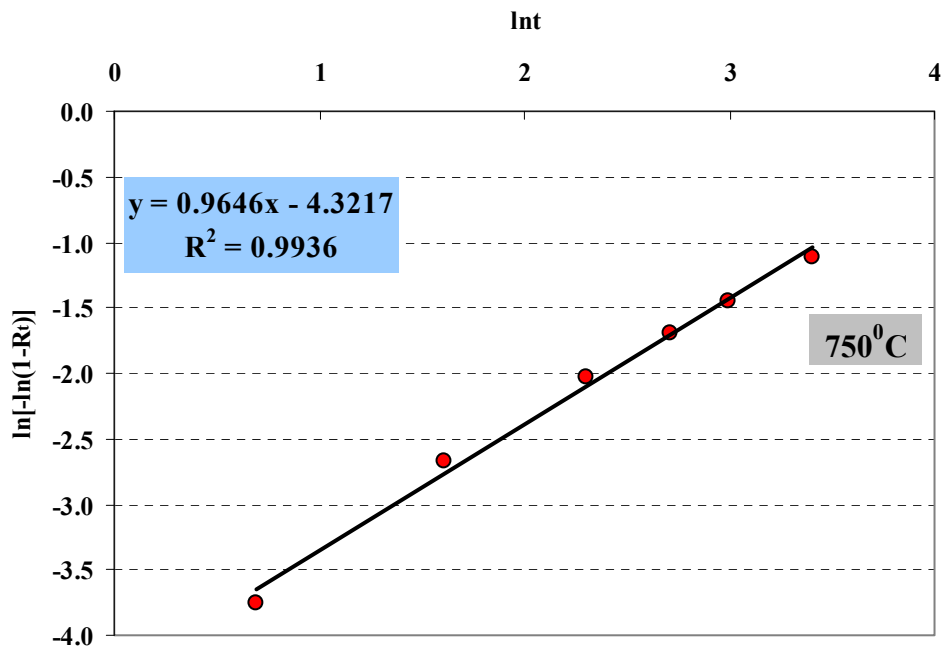
Σχήμα 7.17 (Α): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750⁰C



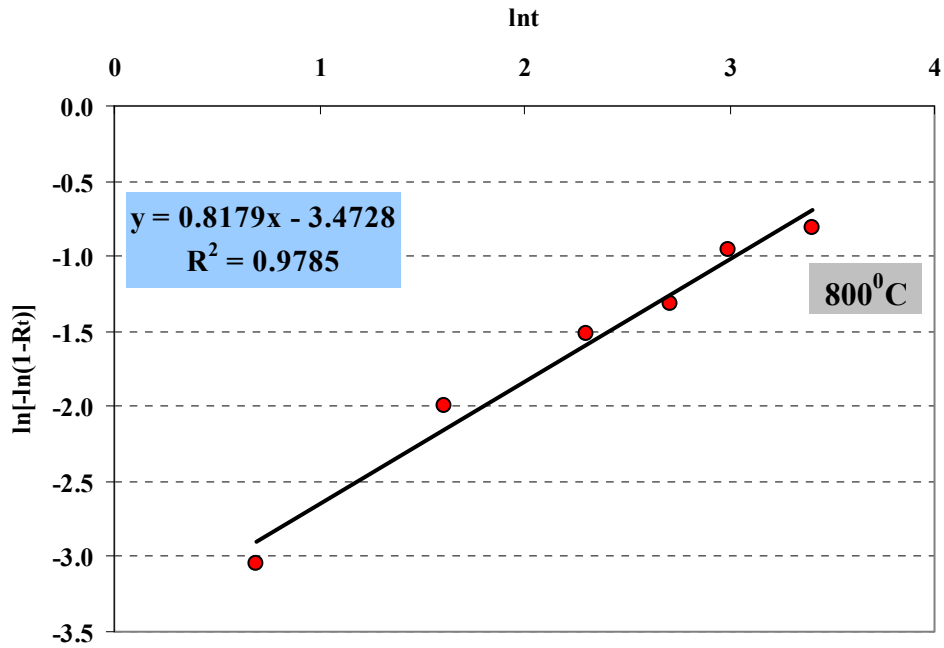
Σχήμα 7.17 (Β): Προσαρμογή του μικτού κινητικού μοντέλου στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800⁰C



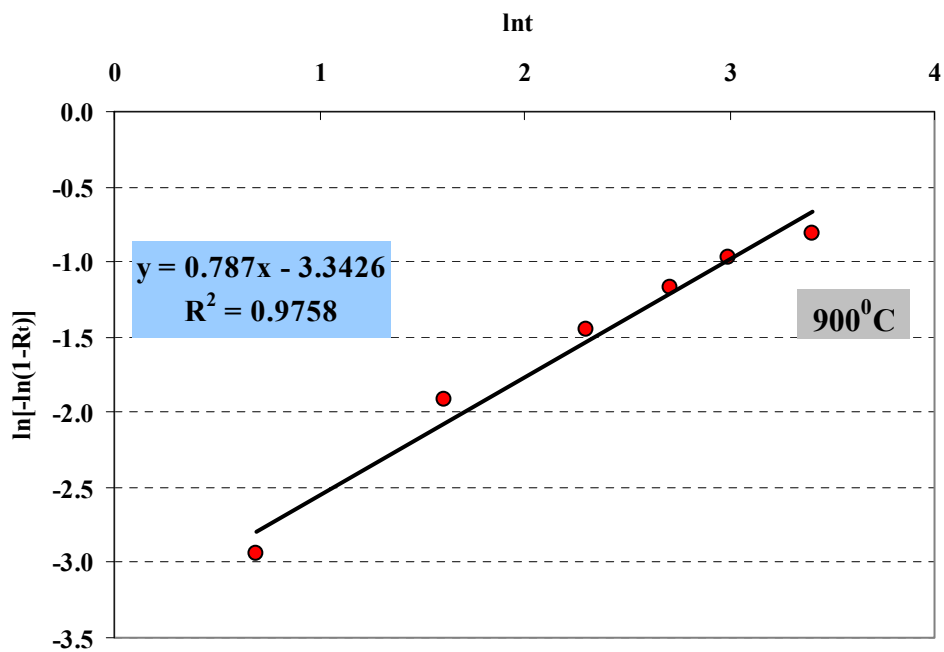
Σχήμα 7.17 (Γ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900⁰C



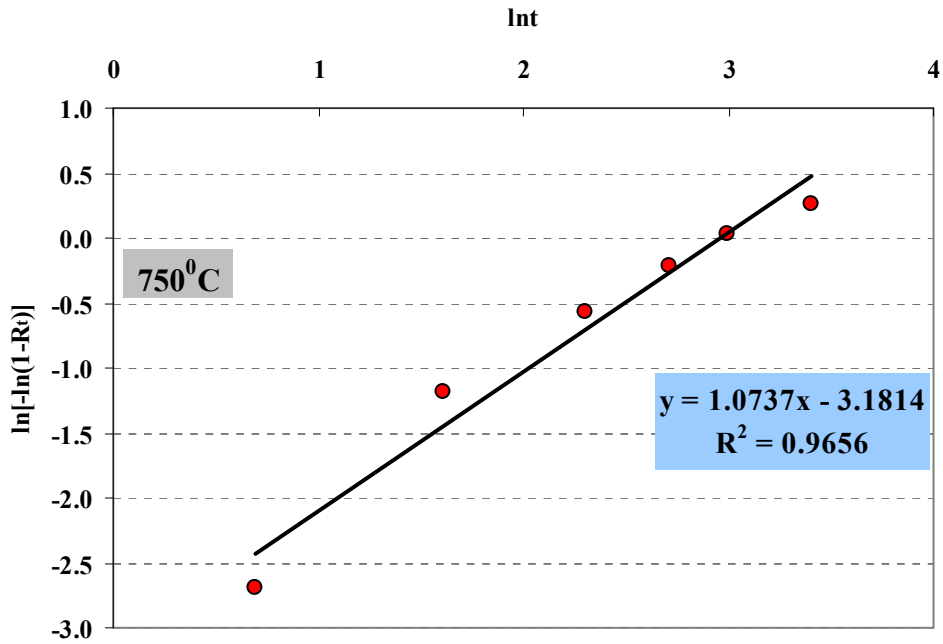
Σχήμα 7.18 (Α): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750⁰C



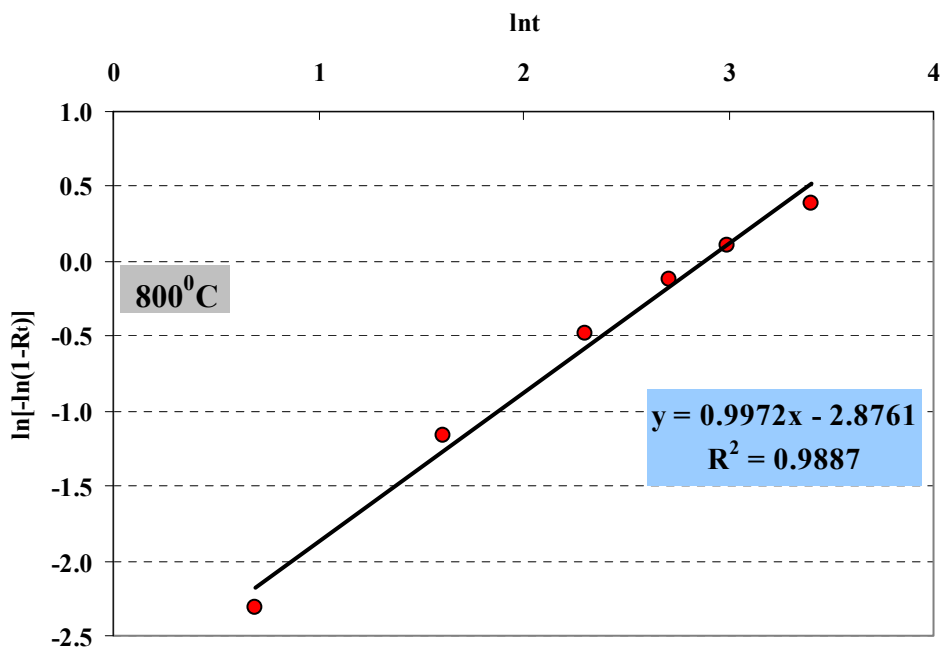
Σχήμα 7.18 (B): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C



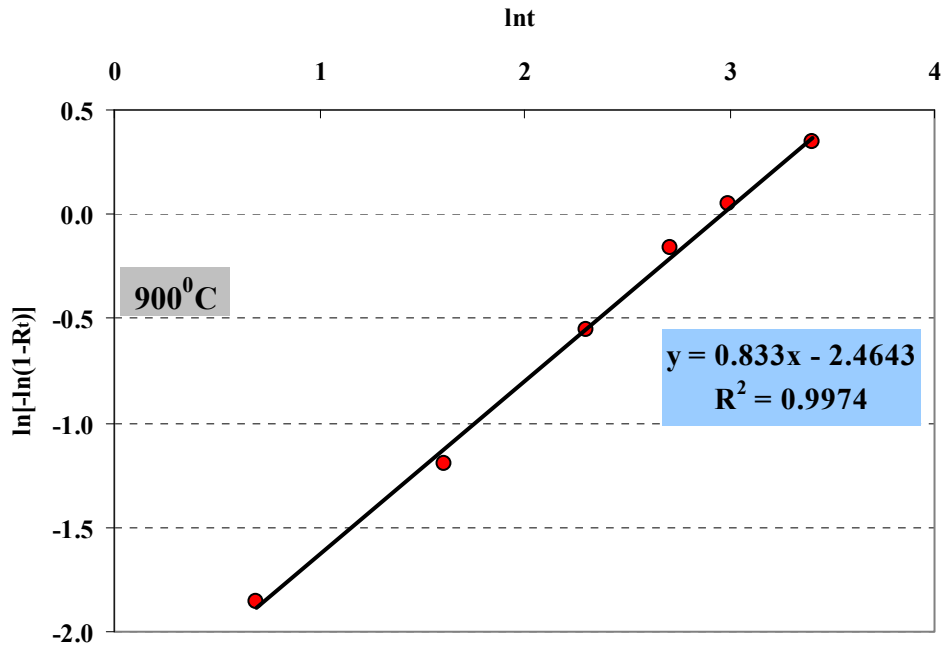
Σχήμα 7.18 (Γ): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C



Σχήμα 7.19 (A): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750°C



Σχήμα 7.19 (B): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C



Σχήμα 7.19 (Γ): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C

Από την αξιολόγηση των παραπάνω διαγραμμάτων, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η χημική αντίδραση αποτελεί σαφώς το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αναγωγής στη θερμοκρασία των 750°C όσον αφορά τα pellets του λατερίτη MEE1. Για τις υψηλότερες θερμοκρασίες (800 και 900°C), λαμβάνει χώρα αλλαγή του μηχανισμού, με τη διάχυση να αποτελεί το βραδύτερο στάδιο. Στην περίπτωση των pellets του λατερίτη MEK, το μαθηματικό μοντέλο το οποίο αντιστοιχεί στο μικτό μηχανισμό είναι εκείνο το οποίο παρουσιάζει την καλύτερη προσαρμογή στις θερμοκρασίες 750 και 800 °C. Εντούτοις, ο συντελεστής πολλαπλού προσδιορισμού R^2 , είναι πολύ πιο υψηλός κατά την προσαρμογή του μοντέλου της χημικής αντίδρασης, γεγονός το οποίο αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι η χημική αντίδραση υπερισχύει της διάχυσης όσον αφορά τον έλεγχο της ταχύτητας της διεργασίας. Στη θερμοκρασία των 900°C, λαμβάνει χώρα και σε αυτή την περίπτωση αλλαγή του μηχανισμού, με τη διάχυση να αποτελεί σαφώς το βραδύτερο στάδιο. Η εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα κινητικά δεδομένα (Σχήματα 9.17 - 9.18) ενισχύει το παραπάνω συμπέρασμα, δεδομένου ότι στη θερμοκρασία των 750 και 800 °C για το μέταλλευμα MEE1 και MEK1 αντίστοιχα, οι τιμές των κλίσεων από τη γραμμική

προσαρμογή προσεγγίζουν την μονάδα. Το γεγονός αυτό, με βάση τον Πίνακα 6.3, συνηγορεί υπέρ της χημικής αντίδρασης ως το βραδύτερο στάδιο. Αντίθετα, στους 900 °C οι τιμές των κλίσεων είναι αρκετά χαμηλότερες και σαφώς μετατοπισμένες προς την περιοχή των τιμών που αντιστοιχούν στη διάχυση ως το βραδύτερο στάδιο.

Η αλλαγή του ρυθμορυθμιστικού βήματος εντός ορισμένου θερμοκρασιακού εύρους κατά τη διάρκεια μιας φυσικομηχανικής διεργασίας όπως είναι η αντίδραση μεταξύ στερεού-ρευστού, είναι ένα φαινόμενο το οποίο δύναται να λάβει χώρα (Habashi, 1985, Uwadiale, 1992). Συγκεκριμένα, μία διεργασία της οποίας η κινητική ελέγχεται καθαρά από το φαινόμενο της διάχυσης, χαρακτηρίζεται από την περιορισμένη εξάρτηση της ταχύτητας από τη θερμοκρασία, δεδομένου ότι ο συντελεστής της διάχυσης (D) μεταβάλλεται γραμμικά με τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται και από την εξίσωση 7.1 (Εξίσωση Stokes-Einstein):

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{2\pi n} \quad (7.1)$$

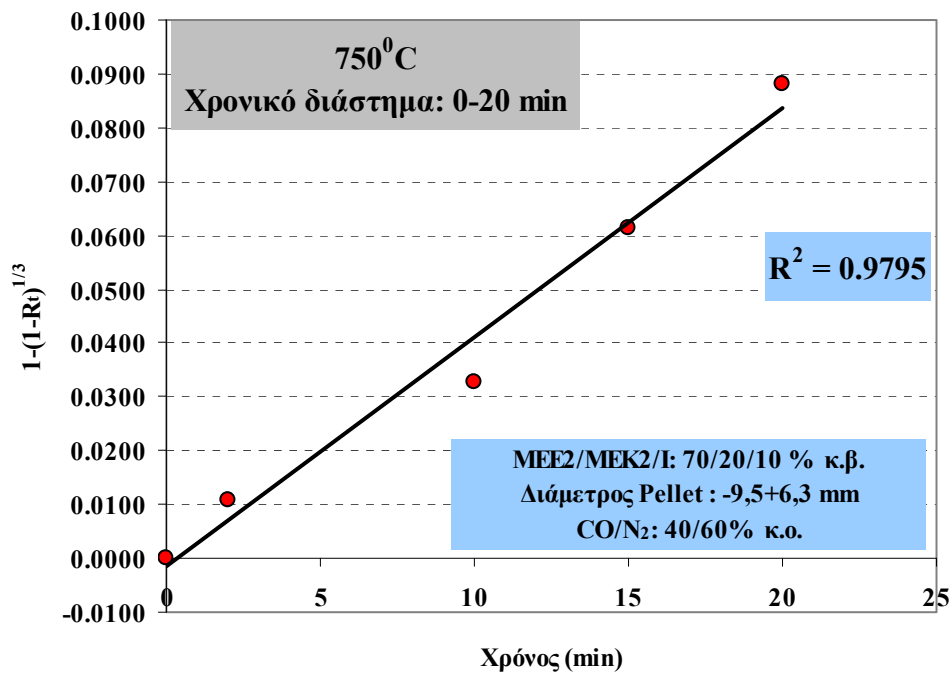
όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin, N ο αριθμός Loschmidt και n το ιζώδες του μέσου διασποράς σε poise. Αντίθετα, όπως προκύπτει από την εξίσωση του Arrhenius, η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης έχει εκθετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Ως εκ τούτου, είναι λογικό αύξηση της θερμοκρασίας να ευνοεί την αλλαγή του ελέγχοντος βήματος υπέρ του φαινομένου της διάχυσης.

Το φαινόμενο της αλλαγής του ρυθμορυθμιστικού βήματος της αναγωγής διαπιστώνεται ότι είναι πολύ πιο εμφανές στην περίπτωση όπου το αντιδρών βρίσκεται υπό την μορφή pellet παρά στην περίπτωση κατά την οποία βρίσκεται υπό την μορφή ανομοιόμορφου σχήματος κόκκων 'ως έχει' μεταλλεύματος (lumpy ore). Σε κάτι τέτοιο παίζει πολύ σημαντικό ρόλο και η μορφολογία του pellet. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η εγγενής δραστηριότητα του στερεού είναι χαμηλή. Η ενεργή επιφάνεια και οι οδοί διάχυσης του αναγωγικού αερίου διευκολύνονται ούτως ή άλλως από τον τρόπο διασύνδεσης των πόρων στο εσωτερικό του pellet. Σε

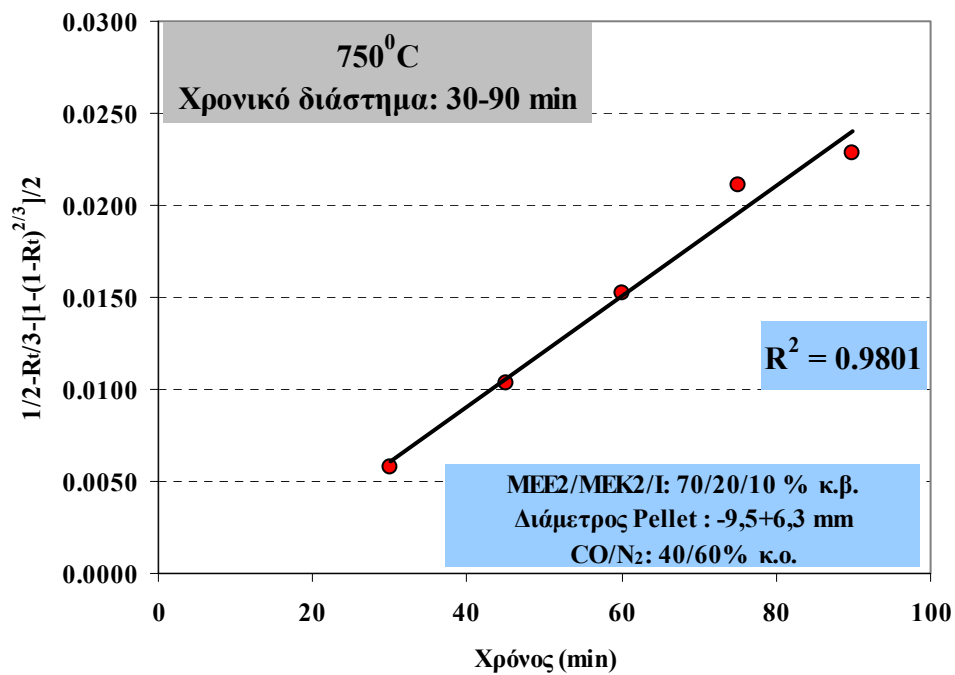
αυτές τις θερμοκρασίες λουπόν, η ταχύτητα της διεργασίας συνήθως ελέγχεται από τη χημική αντίδραση θεωρώντας ότι κατά πολύ μεγάλο ποσοστό η συγκέντρωση του αναγωγικού αερίου είναι ομοιόμορφη και ίδια με την αρχική συγκέντρωση στο ρεύμα του αερίου (Szekely et al., 1976).

Το γεγονός ότι όπως φάνηκε στις περισσότερες κινητικές καμπύλες η επίδραση της θερμοκρασίας είναι σαφώς περισσότερο εμφανής μεταξύ 750 και 800 °C, ενώ είναι σχεδόν ανεπαίσθητη μεταξύ 800 και 900 °C, ενισχύει το συμπέρασμα περί αλλαγής του ρυθμορυθμιστικού βήματος. Η διάχυση (μεταφορά μάζας) μέσω των πόρων του στερεού αντιδρώντος είτε μέσω ενός οριακού στρώματος προϊόντος, δεν είναι μία διεργασία η οποία απαιτεί θερμική ενεργοποίηση, επομένως είναι λογικό η υπεροχή της ως ρυθμορυθμιστικού βήματος να καθιστά την επίδραση της θερμοκρασίας πολύ λιγότερο σημαντική.

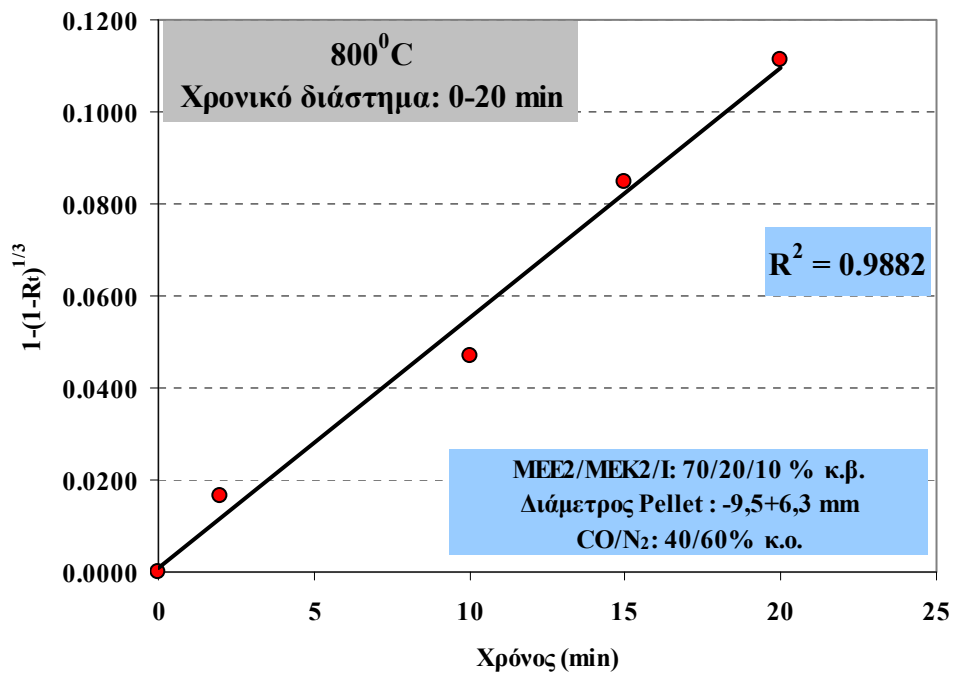
Αλλαγή όμως του ρυθμορυθμιστικού βήματος σε πολλές περιπτώσεις παρατηρείται σε διεργασίες όπως η αναγωγική φρύξη, όχι μόνο μεταξύ διαφορετικών θερμοκρασιών αλλά και κατά τη διάρκεια της αναγωγής σε μία ορισμένη θερμοκρασία. Το φαινόμενο αυτό πιστοποιήθηκε από την κινητική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων τα οποία αφορούν την αναγωγή των pellets που παρασκευάστηκαν ως μίγματα μεταλλευμάτων Ελληνικής και Ινδονησιακής προέλευσης (MEE2-MEK2-I/70-20-10 % κ.β.). Στο Σχήμα 7.20, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής στις κινητικές εξισώσεις 3.17, 3.18 και 3.21, όπου παρουσιάζεται η βέλτιστη γραμμική προσαρμογή με βάση την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Ακολουθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων εφαρμογής της διαγνωστικής εξίσωσης 3.15 στα κινητικά δεδομένα της αναγωγής των ιδίων pellets στο Σχήμα 7.21.



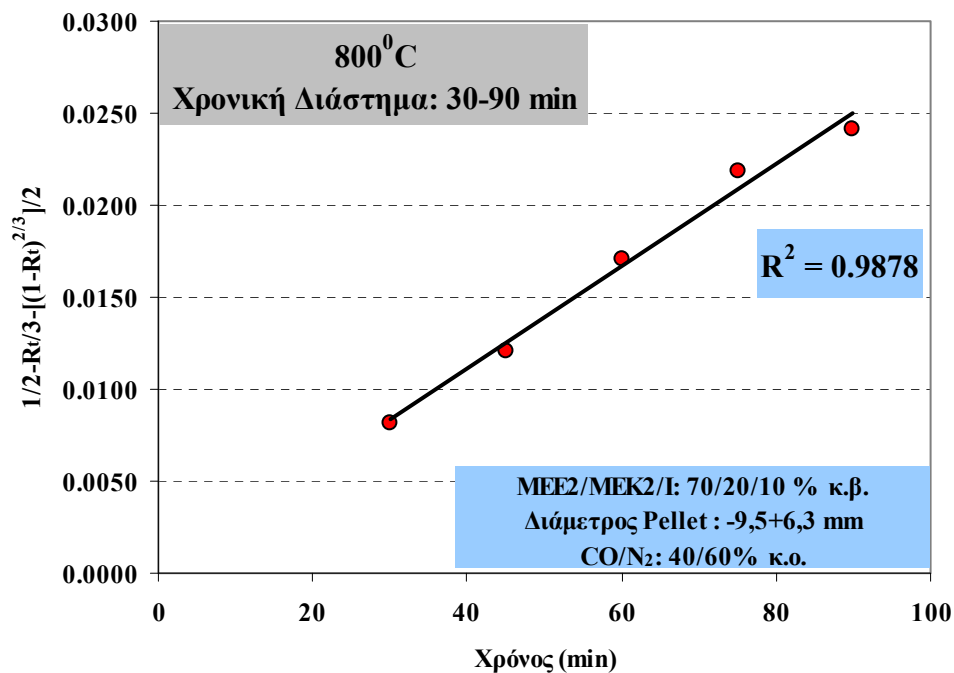
Σχήμα 7.20 (A,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750⁰C για το χρονικό διάστημα 0-20 min



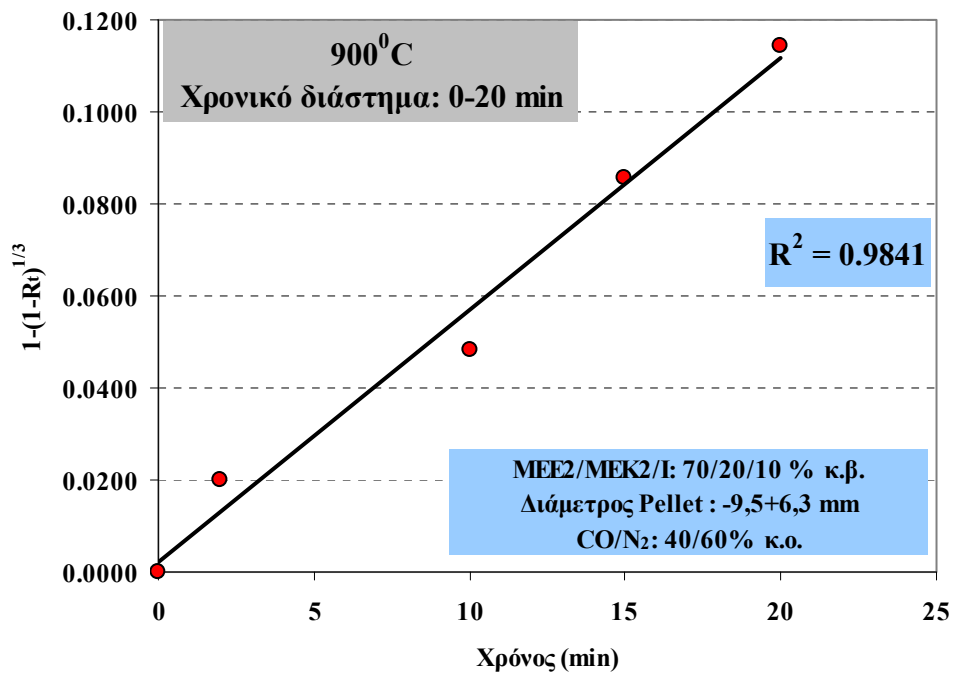
Σχήμα 7.20 (A,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750⁰C για το χρονικό διάστημα 30-90 min



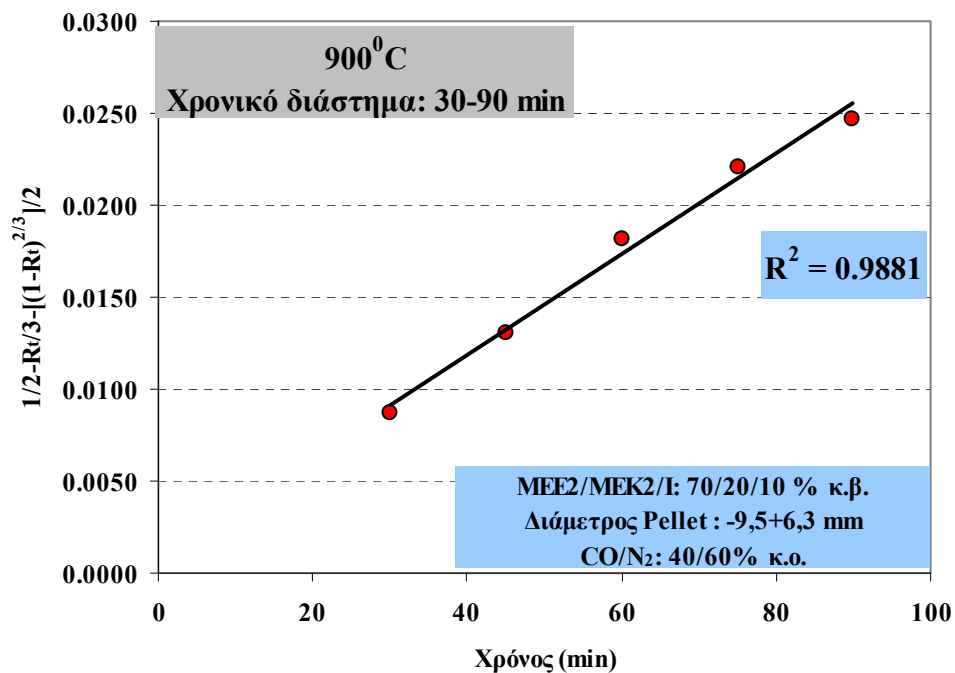
Σχήμα 7.20 (B,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800⁰C για το χρονικό διάστημα 0-20 min



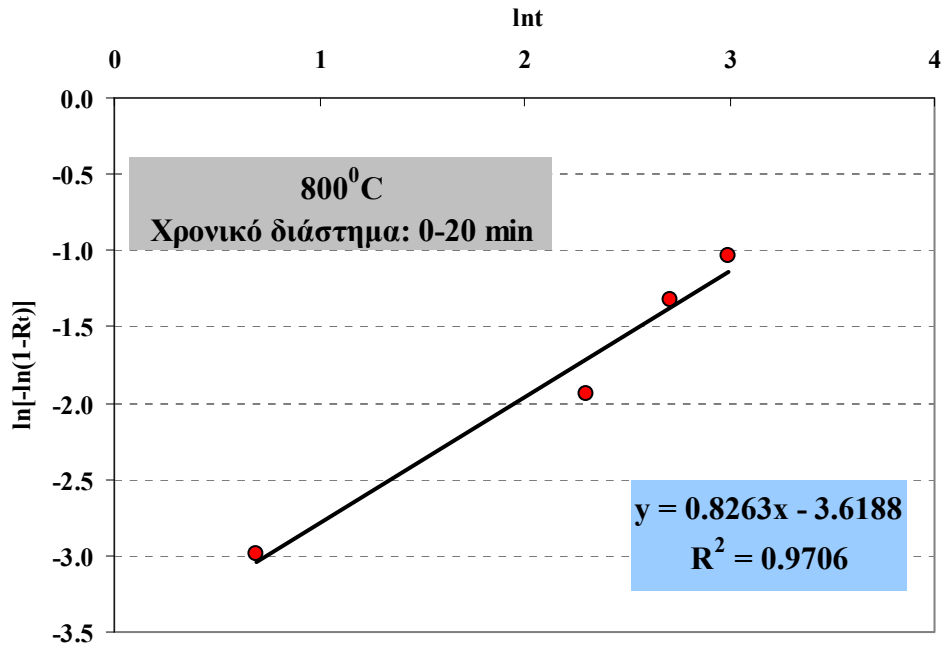
Σχήμα 7.20 (B,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800⁰C για το χρονικό διάστημα 30-90 min



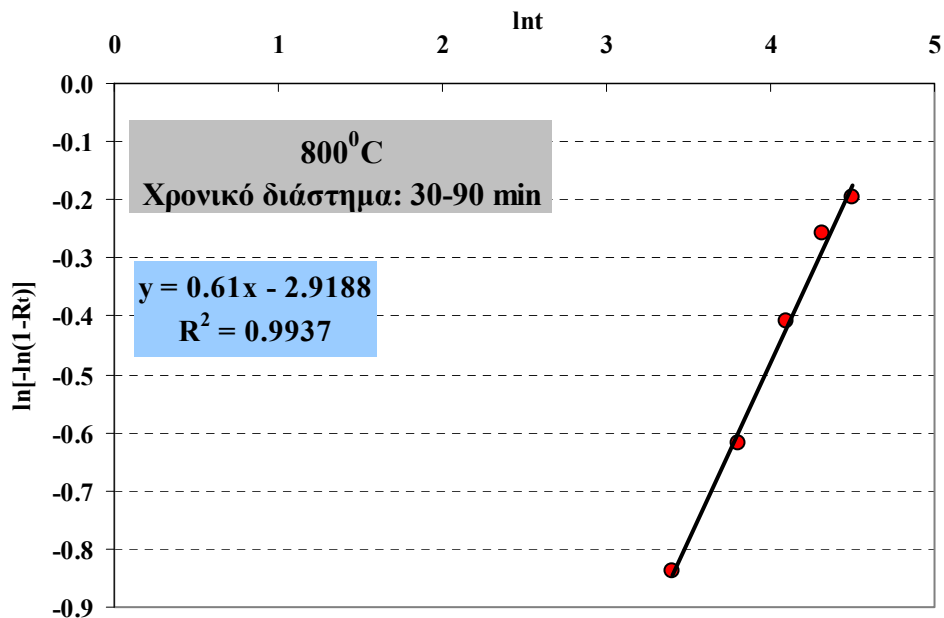
Σχήμα 7.20 (Γ,Ι): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900⁰C για το χρονικό διάστημα 0-20 min



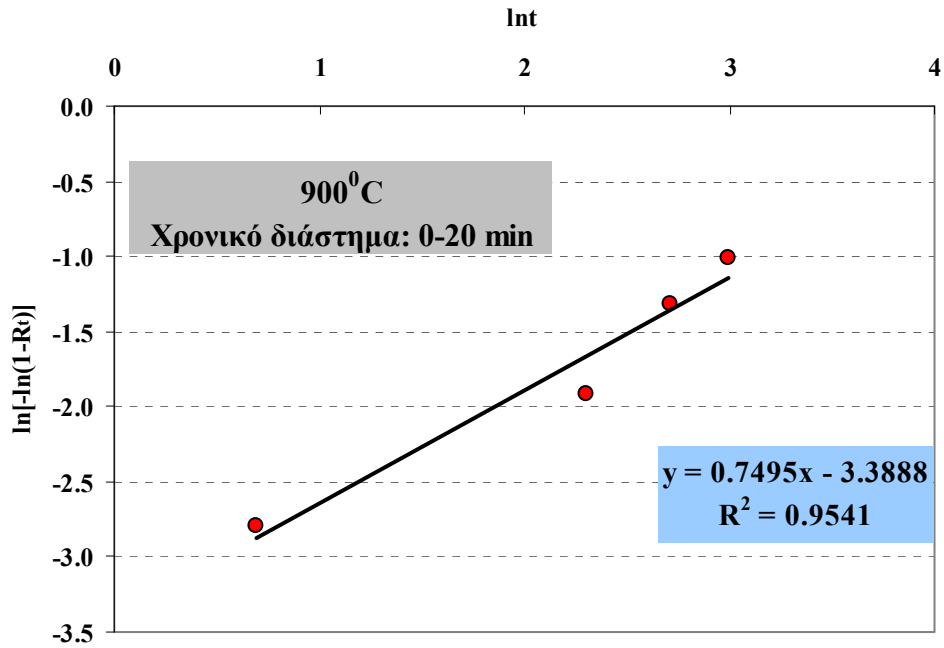
Σχήμα 7.20 (Γ,ΙΙ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900⁰C για το χρονικό διάστημα 30-90 min



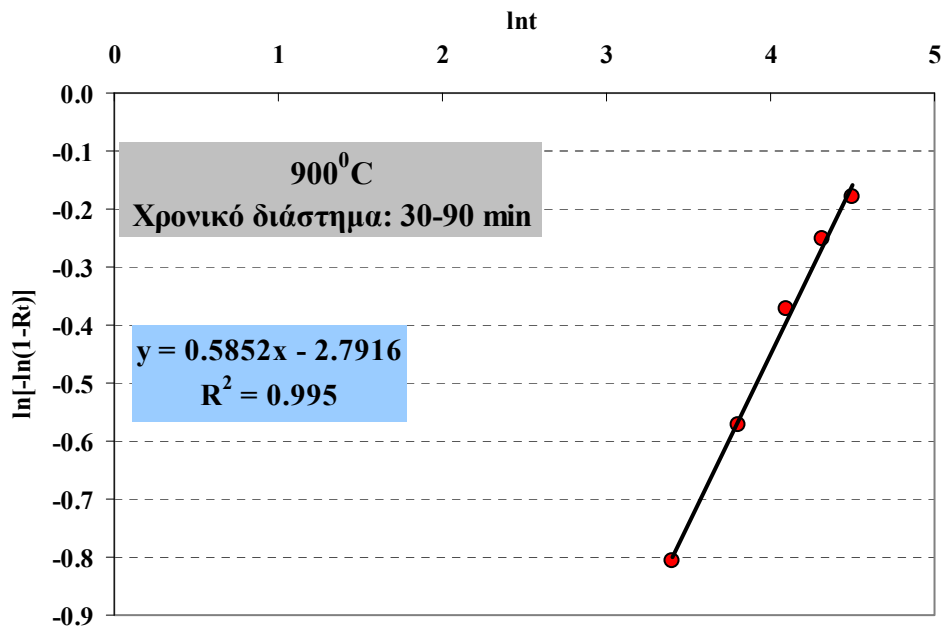
Σχήμα 7.21 (A,I): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C για το χρονικό διάστημα 0-20 min



Σχήμα 7.21 (A,II): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 800°C για το χρονικό διάστημα 30-90 min



Σχήμα 7.21 (B,I): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C για το χρονικό διάστημα 0-20 min



Σχήμα 7.21 (B,II): Εφαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα της αναγωγής των pellets του μίγματος MEE2/MEK2/I (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 900°C για το χρονικό διάστημα 30-90 min

Από την μορφή των κινητικών καμπυλών στο Σχήμα 7.13, είναι προφανές ότι η κλίση τους μετά από την παροδο 20 min αλλάζει, γεγονός το οποίο αποτελεί σαφή ένδειξη για αλλαγή του ρυθμορυθμιστικού βήματος της διεργασίας. Γι' αυτό το λόγο και στο Σχήμα 7.20, εξετάζεται η προσαρμογή των κινητικών εξισώσεων για δύο χρονικά διαστήματα, 0-20 και 30-90 min στις θερμοκρασίες 750, 800 και 900 °C. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων δικαιολογούν τη διαπίστωση περί αλλαγής βραδύτερου σταδίου, δεδομένου ότι και στις τρεις εξετασθείσες θερμοκρασίες, την καλύτερη προσαρμογή μέχρι τα πρώτα 20 min στα πειραματικά δεδομένα εμφανίζει κινητική εξίσωση (3.16), η οποία περιγράφει το χημικό στάδιο της διεργασίας. Αντίθετα, από το σημείο αλλαγής της κλίσης και μέχρι την περάτωση της ροής του αναγωγικού αερίου μετά από 90 min, την καλύτερη προσαρμογή παρουσιάζει σαφώς η κινητική εξίσωση (3.17) η οποία αναφέρεται στον έλεγχο της διεργασίας από φαινόμενα διάχυσης. Η προσαρμογή της διαγνωστικής εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα στις θερμοκρασίες των 800 και 900°C (Σχήμα 7.21), καθώς και η σύγκριση των τιμών της κλίσης των ευθειών προσαρμογής (Πίνακας 6.3), επιβεβαιώνουν το προαναφερθέν συμπέρασμα.

Το φαινόμενο αυτό έρχεται σε συμφωνία με την κινητική ανάλυση της αναγωγής pellets διαφόρων τύπων σιδηρομεταλλευμάτων με αέρια αναγωγικά μέσα, όπως προκύπτει από τη διεθνή βιβλιογραφία (Prakash, 1996). Είναι αποδεκτό από μεγάλο αριθμό ερευνητών, το γεγονός ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα τέτοιου είδους διεργασιών μπορεί να περιγραφεί ως ένας δυναμικός συνδυασμός φαινομένων διάχυσης καθώς και χημικής αντίδρασης στη διεπιφάνεια μεταξύ σιδήρου και μη πλήρως ανηγμένων οξειδίων. Επιπρόσθετα, η κινητική μελέτη έδειξε ότι είτε ο μικτός μηχανισμός είτε καθαρά το στάδιο της χημικής αντίδρασης καθορίζει την ταχύτητα της διεργασίας στα αρχικά στάδια αυτής, αλλά με την πάροδο του χρόνου σταδιακά μειώνεται η επίδραση του χημικού σταδίου, έως ότου μηδενιστεί και η ταχύτητα πλέον καθορίζεται αποκλειστικά και μόνο από τα φαινόμενα μεταφοράς της μάζας.

Σημαντικό ρόλο στην επικράτηση της διάχυσης ως ρυθμορυθμιστικού βήματος της αναγωγικής διεργασίας παίζει σαφώς η σταδιακή αύξηση του πάχους του στρώματος του μεταλλικού σιδήρου με την πρόοδο της αναγωγής, ο σχηματισμός

του οποίου άλλωστε επιβεβαιώνεται και από τη μικροφωτογραφία του Σχήματος 7.12. Στην περίπτωση κατά την οποία θεωρήσουμε ότι στα πρώιμα στάδια της διεργασίας δεν έχει σχηματιστεί ακόμη μεταλλικός σιδήρος και επομένως δεν υφίσταται και στρώμα σιδήρου το οποίο περιβάλλει τα οξειδία, ο ρυθμός απομάκρυνσης του οξυγόνου από τα τελευταία μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση (7.2) (Fruehan, 2004):

$$J_{O} = -W_{FeO}Sk(P_{CO} - P_{CO^{eq}}) \quad (7.2)$$

όπου J_{O} ο ρυθμός απομάκρυνσης του οξυγόνου από τα οξειδία, W_{FeO} το βάρος του FeO κάνοντας την παραδοχή ότι τα οξειδία του σιδήρου βρίσκονται στο φρύγμα αποκλειστικά και μόνο υπό την μορφή FeO, P_{CO} είναι η μερική πίεση του αερίου αναγωγικού μέσου κατά τη χρονική στιγμή t , $P_{CO^{eq}}$ η μερική πίεση της ισορροπίας στη διεπιφάνεια της αντίδρασης, S η επιφάνεια του θεωρούμενου σφαιρικού κόκκου κατά τη χρονική στιγμή t και k η σταθερά της αναγωγικής αντίδρασης.

Αντίθετα, στην περίπτωση κατά την οποία το στρώμα του σιδήρου αρχίζει να σχηματίζεται και να αποκτά ικανοποιητικό πάχος ώστε να αποτελεί κινητικό εμπόδιο για τη διάχυση του αναγωγικού αερίου, τότε ο ρυθμός απομάκρυνσης του οξυγόνου από το FeO θα δίνεται από την εξίσωση (7.3) (Fruehan, 2004):

$$J_{O} = \frac{D_{o}}{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{0}}} \quad (7.3)$$

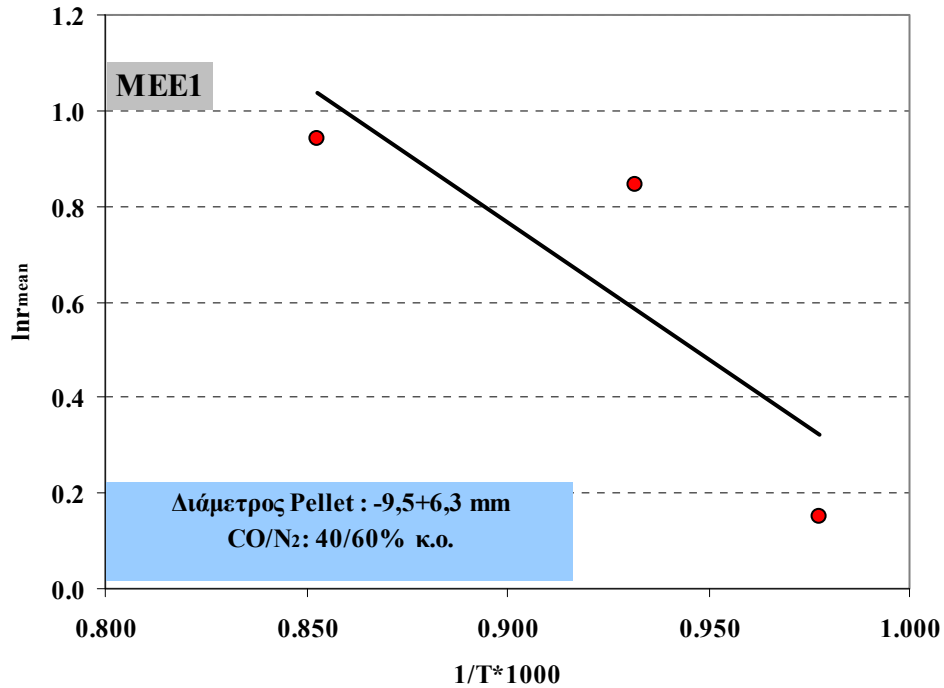
όπου D_{o} ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στο σίδηρο, r η ακτίνα του μετώπου της αντίδρασης και r_{0} η αρχική ακτίνα του σφαιρικού κόκκου.

Πρόκειται ως εκ τούτου για δύο στην ουσία ανταγωνιστικά φαινόμενα, με αποτέλεσμα εκείνο στο οποίο να αντιστοιχεί ο μικρότερος κάθε φορά ρυθμός απομάκρυνσης του οξυγόνου από τα οξειδία να αποτελεί και το ρυθμορυθμιστικό βήμα. Η αύξηση της χρονικής διάρκειας της αναγωγής προφανώς επιφέρει αύξηση του πάχους του στρώματος του μεταλλικού σιδήρου, με αποτέλεσμα να παρατηρείται και αλλαγή στο βραδύτερο στάδιο της εξεταζόμενης διεργασίας.

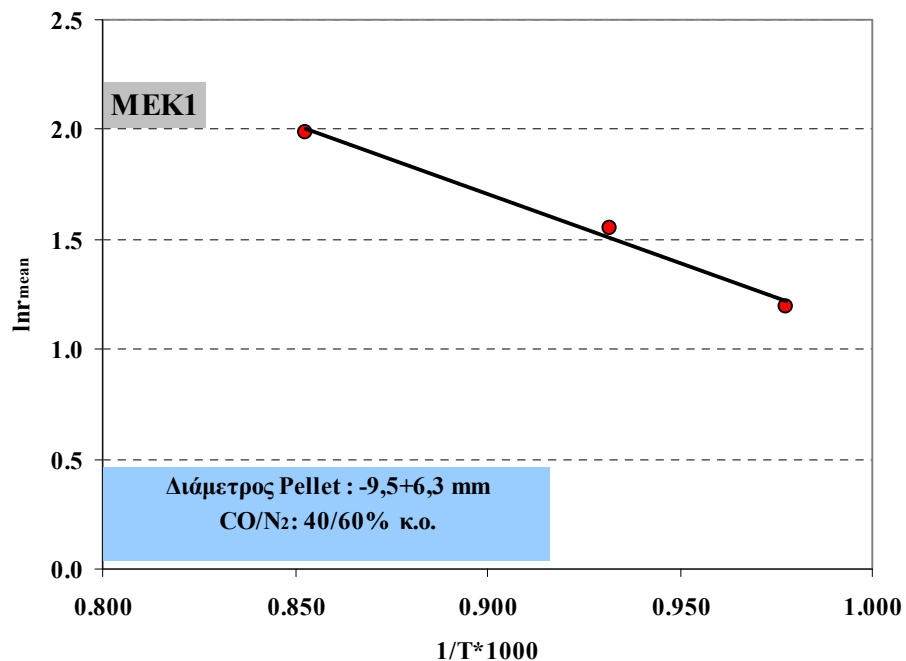
Ο υπολογισμός των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης χρησιμοποιείται εκτός των άλλων ως ένα ακόμα στοιχείο προς επιβεβαίωση της ορθότητας του ισχυρισμού περί του ρυθμορυθμιστικού βήματος κατά την αναγωγή των pellets λατεριτικού μεταλλεύματος. Τα διαγράμματα υπολογισμού της ενέργειας ενεργοποίησης παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.22 - 7.24 και αφορούν την αναγωγή των pellets των μεμονωμένων μεταλλευμάτων MEE1 και MEK1 αλλά και την αναγωγή του μίγματος λατεριτικών μεταλλευμάτων (MEE2/MEK2/I 70/20/10% κ.β.) υπό τη μορφή pellets. Οι προσδιορισθείσες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης συνοψίζονται στον Πίνακα 7.3. Οι στιγμιαίες αρχικές ταχύτητες υπολογίστηκαν για τις χρονικές στιγμές $t=0$ και $t=2$ min.

Πίνακας 7.3: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης

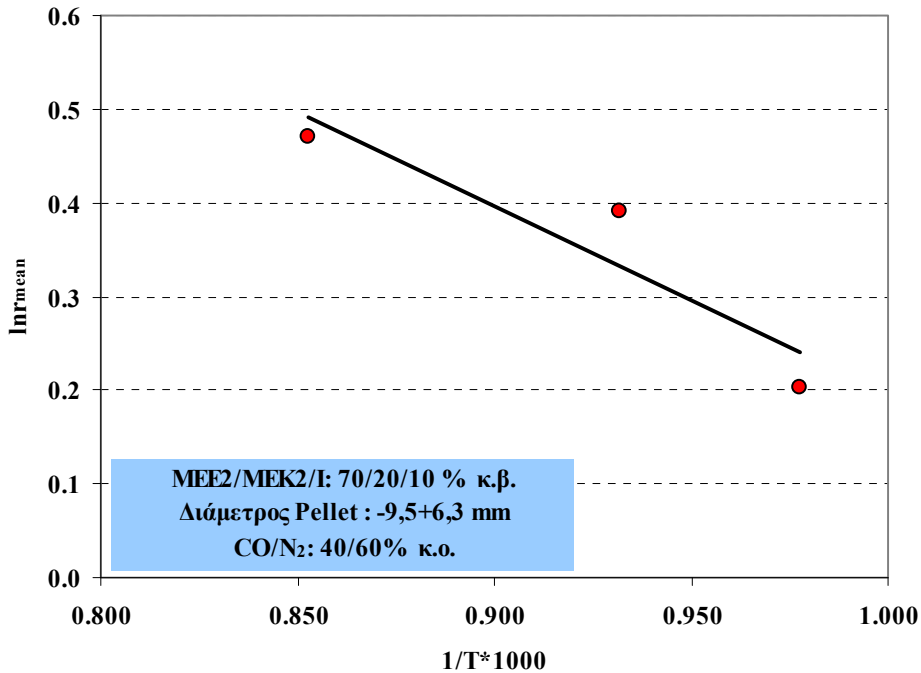
	Κλίση Ευθείας	Ενέργεια Ενεργοποίησης (E) (kcal/mole)
Pellets MEE1	-5,70	11,33
Pellets MEK1	-6,22	12,37
Pellets MEE2/MEK2/I 70/20/10% κ.β	-2,01	9,18



Σχήμα 7.22: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για τα pellets του μεταλλεύματος MEE1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm)



Σχήμα 7.23: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για τα pellets του μεταλλεύματος MEK1 (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm)



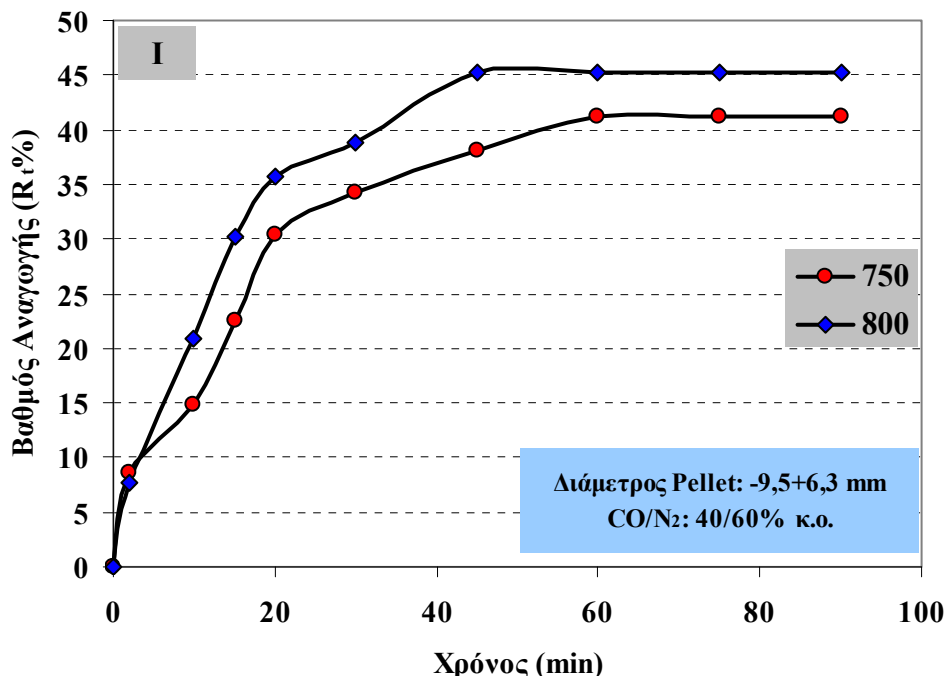
Σχήμα 7.24: Διάγραμμα Arrhenius για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των οξειδίων του σιδήρου με τη χρήση των στιγμιαίων αρχικών ταχυτήτων για τα pellets μίγματος MEE2/MEK2/I 70/20/10% κ.β. (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm)

Ο υπολογισμός των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης πιστοποιεί το γεγονός ότι η χημική αντίδραση παίζει σημαντικότερο ρόλο στην αναγωγή των pellets για το θερμοκρασιακό εύρος 750-900 °C, δεδομένου ότι αυτές είναι υψηλότερες ($9 < E < 12,5$ kcal/mole) από τις αντίστοιχες τιμές που αντιστοιχούν στην αναγωγή των 'ως έχει' μεταλλευμάτων ($E < 5$ kcal/mole).

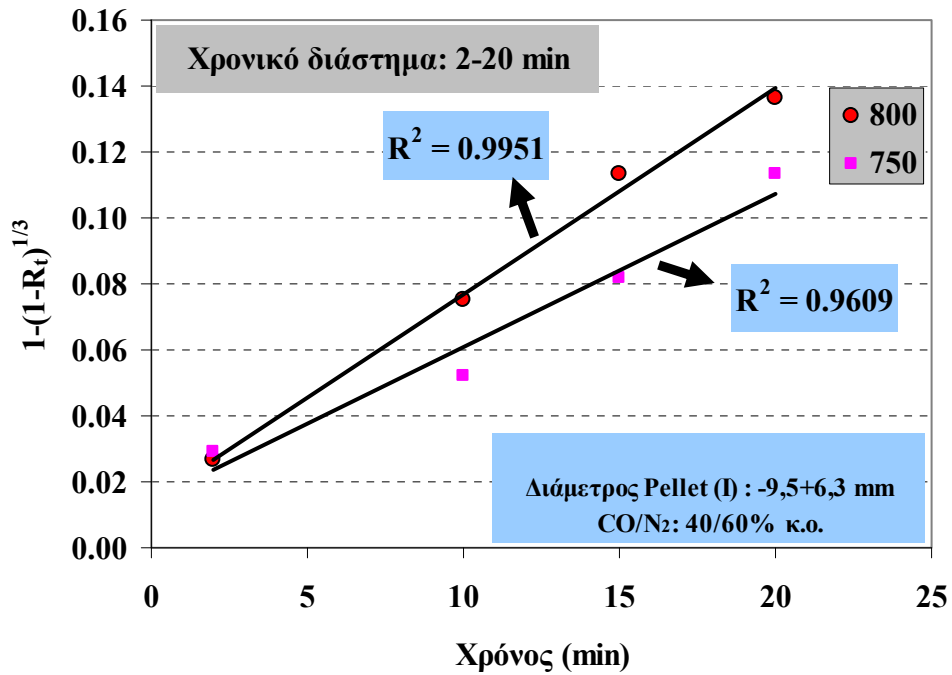
Το φαινόμενο της αλλαγής του ρυθμορυθμιστικού βήματος κατά την αναγωγή των pellets, επιβεβαιώθηκε και με μία τελευταία σειρά πειραματικών δοκιμών αναγωγής λατεριτικού μεταλλεύματος Ινδονησιακής προέλευσης υπό την μορφή pellets στους 750 και 800 °C, χρησιμοποιώντας μπεντονίτη 1% κ.β. ως συνδετικό μέσο. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αναγωγικής φρύξης παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.25, ενώ στο Σχήμα 7.26 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στις κινητικές εξισώσεις 3.16, 3.17 και 3.25, όπου παρουσιάζεται η βέλτιστη γραμμική προσαρμογή με βάση την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Είναι προφανές από την

μορφή των κινητικών καμπυλών ότι η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων γίνεται μέχρι τα 60 λεπτά, καθώς από εκεί και πέρα η αναγωγή διακόπτεται λόγω κινητικών φαινομένων.

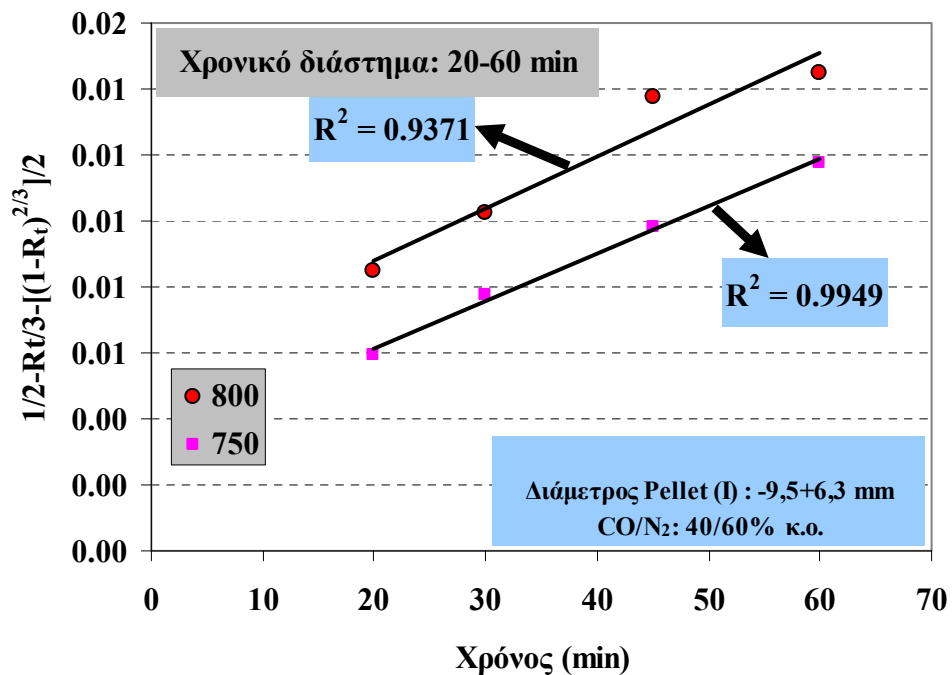
Από τα παρακάτω διαγράμματα επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα ότι κατά την αναγωγή ενός ακόμα λατεριτικού μεταλλεύματος υπό την μορφή pellets, λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της διεργασίας αλλαγή μηχανισμού. Συγκεκριμένα, ενώ στα πρωταρχικά στάδια της αναγωγής η χημική αντίδραση ρυθμίζει την ταχύτητα της διεργασίας, από τα 20 min και μέχρι την διακοπή της αναγωγής εξαιτίας κινητικών πεδήσεων τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας είναι εκείνα τα οποία μετατρέπονται σε ρυθμορυθμιστικό βήμα. Μάλιστα με βάση τα όσα έχουν ήδη συζητηθεί για τη μεταλλουργική συμπεριφορά του λατεριτή Ινδονησίας στο κεφάλαιο 8, τα κινητικά εμπόδια μετά τα 60 min φαίνεται να είναι τόσο ισχυρά ώστε καθιστούν πρακτικά αδύνατη την περαιτέρω πρόοδο της αναγωγής.



Σχήμα 7.25: Καμπύλες βαθμού αναγωγής συναρτήσει του χρόνου για τα pellets διαμέτρου (-9,5+6,3 mm) του λατεριτικού μεταλλεύματος Ινδονησιακής προέλευσης



Σχήμα 7.26 (Α): Προσαρμογή των κινητικών μοντέλων της αναγωγής των pellets του λατεριτή Ινδονησίας (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750 και 800 °C για το χρονικό διάστημα 2-20 min



Σχήμα 7.26 (Β): Προσαρμογή των κινητικών μοντέλων της αναγωγής των pellets του λατεριτή Ινδονησίας (διάμετρος pellet -9,5+6,3 mm) στους 750 και 800 °C για το χρονικό διάστημα 20-60 min

7.4 ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Τα κυριότερα συμπεράσματα του κεφαλαίου, συνοψίζονται ως ακολούθως:

- 1) Η ταχύτητα της αναγωγής είναι σαφώς μεγαλύτερη για τα pellets του ενδιαμέσου τύπου μεταλλεύματος MEK1 σε σύγκριση με το λειμωνιτικό τύπου MEE1. Για τα μεν πρώτα ο βαθμός αναγωγής κινείται μεταξύ 73-78% μετά από 30 min αναγωγής, ενώ το αντίστοιχο εύρος για τα δεύτερα είναι 28 και 36% στο θερμοκρασιακό εύρος 750-900°C.
- 2) Η θερμοκρασία δεν προκόπτει ότι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, με εξαίρεση την περίπτωση των pellets MEE1, όπου υπάρχει αξιοσημείωτη διαφοροποίηση στην ταχύτητα της αντίδρασης μεταξύ 750 και 800°C.
- 3) Η πρόδος όπως και η ταχύτητα της αναγωγής των pellets είναι αισθητά μεγαλύτερη από αυτή του μεταλλεύματος 'ως έχει', ασχέτως εάν αυτό είναι λειμωνιτικό ή ενδιαμέσου τύπου. Το φαινόμενο αποδίδεται κατά κύριο λόγο στο μεγαλύτερο πορώδες των pellets το οποίο ευνοεί τη διάχυση των αερίων και επομένως επιδρά θετικά στην ταχύτητα της αναγωγής σε κάθε περίπτωση.
- 4) Η μεγαλύτερη διαχυσιμότητα των αναγωγικών αερίων μέσω του πορώδους των τεμαχιδίων των pellets, αποδίδεται εκτός των άλλων στην ισχύ του δομικού μοντέλου των τυχαίων πόρων, σε αντίθεση με το μοντέλο των κόκκων το οποίο βρίσκει μεγαλύτερη εφαρμογή στο 'ως έχει' μετάλλευμα, όπου η μορφολογία των πόρων προσομοιάζει περισσότερο την κυλινδρική. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται σαφώς μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια των τεμαχιδίων των pellets, η οποία είναι κρίσιμος παράγοντας για την ταχύτητα της αναγωγικής διεργασίας.
- 5) Η ορυκτολογική σύσταση των φρυγμάτων για τα μεταλλεύματα MEE1 και MEK1 υπό τη μορφή pellets περιλαμβάνει τις κοινές και για τα δύο φάσεις του μαγνητίτη (Fe_3O_4), του μεταλλικού σιδήρου και του χαλαζία,

καθώς και τις φάσεις του φαυαλίτη ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) και του φοροστερίτη ($\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$), αντίστοιχα.

- 6) Η μελέτη της τοποχημικής ανάπτυξης του μετώπου της διεργασίας με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, δείχνει σαφώς την ύπαρξη ζώνωσης του μετώπου της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, διακρίνεται στο εξωτερικό μέρος του κόκκου το σχηματισθέν ως προϊόν της αναγωγής στρώμα του μεταλλικού σιδήρου, το οποίο περιβάλλει τη ζώνη των μη πλήρως ανηγμένων οξειδίων του σιδήρου - μαγνητίτη και βουσιτίτη-. Η εικόνα του ανηγμένου pellet συμβαδίζει σε μεγάλο βαθμό με το θεωρητικό δομικό μοντέλο του πορώδους pellet αποτελούμενου από πορώδη σωματίδια.
- 7) Το αυξημένο ποσοστό συμμετοχής του ενδιάμεσου τύπου λατερίτη (MEK2) στα pellets που παρήχθησαν ως μίγμα λατεριτικών μεταλλευμάτων, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αναγωγής. Το αποτέλεσμα επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν για τη μεταλλουργική συμπεριφορά των μεμονωμένων λατεριτικών μεταλλευμάτων διαφορετικού τύπου.
- 8) Διαφαίνεται μία τάση θετικής επίδρασης της χρήσης του μπεντονίτη ως συνδετικού μέσου των λεπτομερών τεμαχιδίων στα pellets έναντι του τοιμέντου, όσον αφορά την ταχύτητα της αναγωγής. Εντούτοις, δεν μπορεί να προκύψει απόλυτο συμπέρασμα με δεδομένο ότι το ποσοστό συμμετοχής του κάθε συνδετικού στο μίγμα δεν ήταν κάθε φορά το ίδιο.
- 9) Η κινητική επεξεργασία των δεδομένων της αναγωγής για τα pellets, έδειξε ότι πρόκειται για μία σύνθετη διεργασία η οποία δε διέπεται από ενιαίο ρυθμορυθμιστικό βήμα στην εξέλιξή της. Η χημική αντίδραση αποτελεί τον ελέγχοντα της αναγωγής για τη χαμηλότερη θερμοκρασία των 750°C ενώ αντίθετα για τις υψηλότερες θερμοκρασίες (800 και 900°C), λαμβάνει χώρα αλλαγή του μηχανισμού, με τη διάχυση να αποτελεί το βραδύτερο στάδιο. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται δεδομένου ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες ενοείται κινητικά η διάχυση του ρευστού μέσα από τους πόρους και τα κενά του στερεού αντιδρώντος και προϊόντος, δεδομένου ότι ο συντελεστής διάχυσης (D) μεταβάλλεται γραμμικά με τη θερμοκρασία. Αντίθετα, στις υψηλότερες θερμοκρασίες, η σταθερά

ταχύτητας της χημικής αντίδρασης αυξάνεται εκθετικά κατά Arrhenius, με αποτέλεσμα να ευνοείται και να μετατρέπεται η διάχυση σε ελέγχοντα μηχανισμό.

- 10) Η επίδραση του καθαρά χημικού σταδίου ως ρυθμορυθμιστικού βήματος στις χαμηλές έστω θερμοκρασίες είναι πολύ πιο εμφανής στην περίπτωση όπου το αντιδρών βρίσκεται υπό την μορφή pellet παρά στην περίπτωση κατά την οποία αυτό βρίσκεται υπό την μορφή ανομοιόμορφου σχήματος κόκκων 'ως έχει' μεταλλεύματος (lumpy ore). Καθοριστικό ρόλο θεωρείται ότι παίζει το σφαιρικό σχήμα και ο τρόπος παραγωγής του pellet, η οποία ούτως ή άλλως δημιουργεί μεγαλύτερο πορώδες και ελεύθερη επιφάνεια για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων.
- 11) Η υπεροχή της διάχυσης (μεταφορά μάζας) ως ρυθμορυθμιστικού βήματος μεταξύ 750 και 900 °C, δικαιολογεί και την ανεπαίσθητη πρακτικά επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αναγωγής, δεδομένου ότι πρόκειται για έναν μηχανισμό ο οποίος δεν απαιτεί θερμική ενεργοποίηση.
- 12) Αλλαγή του ρυθμορυθμιστικού βήματος παρατηρείται όχι μόνο μεταξύ διαφορετικών θερμοκρασιών αλλά και κατά τη διάρκεια της αναγωγής σε μία ορισμένη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, μέχρι τα πρώτα 20 min της διεργασίας το χημικό στάδιο εμφανίζεται ως το επικρατέστερο βραδύτερο στάδιο, ενώ αντίθετα από εκεί και πέρα τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας καθορίζουν την ταχύτητα της διεργασίας. Κρίσιμο ρόλο σε αυτό το σημείο παίζει το σχηματισθέν στρώμα του μεταλλικού σιδήρου το οποίο περιβάλλει τον πυρήνα των οξειδίων, το οποίο από ένα σημείο και ύστερα αποτελεί κινητικό εμπόδιο για τη διάχυση του αναγωγικού αερίου.
- 13) Οι αισθητά υψηλότερες τιμές ενεργειών ενεργοποίησης με βάση τις αρχικές ταχύτητες ($9 < E < 12,5$ kcal/mole) σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για τα 'ως έχει' μεταλλεύματα ($E < 5$ kcal/mole), ενισχύουν τα συμπεράσματα της κινητικής ανάλυσης όσον αφορά το σημαντικότερο ρόλο που έχει η χημική αντίδραση στην κινητική της αναγωγής των λατεριτικών μεταλλευμάτων υπό τη μορφή pellets.

Κεφάλαιο 8^ο

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ – ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕ ΤΕΧΝΗΤΑ ΝΕΥΡΩΝΙΚΑ ΔΙΚΤΥΑ

8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο τελευταίος πειραματικός κύκλος περιλαμβάνει δοκιμές αναγωγικής φρύξης με στερεά και αέρια αναγωγικά μέσα σε θερμοζυγό της Labsys DSC τον οποίο διαθέτει το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Ακολουθεί εφαρμογή μοντελοποίησης της διεργασίας αναγωγής με αέριο αναγωγικό μέσο (CO) υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες με τη χρήση Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων (ΤΝΔ). Βασικός σκοπός του παρόντος πειραματικού κύκλου είναι: i) η περαιτέρω διερεύνηση των μηχανισμών οι οποίοι καθορίζουν την ταχύτητα της αναγωγικής διεργασίας του αιματίτη, είτε υπό τη μορφή καθαρού αντιδραστηρίου είτε υπό τη μορφή συστατικού των λατεριτικών μεταλλευμάτων, υπό ισοθερμοκρασιακές και μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. ii) η συγκριτική αξιολόγηση των συμπερασμάτων σχετικά με τα ρυθμορυθμιστικά βήματα της αναγωγικής διεργασίας και το εύρος τιμών στο οποίο κινούνται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, όπως αυτά εξάγονται από τα πειράματα αναγωγής με CO σε μικροκλίμακα και μακροκλίμακα στο παρόν και τα προηγούμενα κεφάλαια, αντίστοιχα. iii) μία εφαρμογή μοντελοποίησης της αναγωγής λατεριτικού μεταλλεύματος με CO με τη χρήση των Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων (ΤΝΔ).

Η πραγματοποίηση των δοκιμών στο θερμοζυγό, διασφαλίζει την ομοιόμορφη θερμοκρασία του δείγματος (της τάξεως των μιλιγραμμαρίων) εντός του πολύ μικρού θαλάμου, με αποτέλεσμα ουσιαστικά να ελαχιστοποιείται η επίδραση της μεταφοράς θερμότητας ως ρυθμορυθμιστικού βήματος της διεργασίας. Επιπρόσθετα, η συνεχής παρακολούθηση του φαινομένου της αναγωγής μέσω της χάραξης κινητικών καμπυλών με άμεση καταγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων, διασφαλίζει την ακόμη μεγαλύτερη ακρίβεια στο αποτέλεσμα της προσαρμογής των κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα.

8.1.1 Πειραματική διάταξη αναλυτικού θερμοζυγού

Οι δοκιμές στο θερμοζυγό εντάσσονται στα πλαίσια της εφαρμογής των αρχών των Θερμικών Μεθόδων Ανάλυσης (Thermal Methods) στην αναγωγή των οξειδίων με στερεά και αέρια αναγωγικά μέσα. Βάση των Θερμικών Μεθόδων Ανάλυσης αποτελεί η εκμετάλλευση της αλλαγής των θερμικών περιεχομένων της ύλης ή/και των μεταβολών βάρους της, σε συνάρτηση με τη θερμική κατεργασία που υφίσταται. Η έκλυση ή απορρόφηση της θερμότητας της ύλης δύναται να είναι συνυφασμένη με χημική αντίδραση η οποία πραγματοποιείται σε ορισμένη θερμοκρασία ή αλλαγή της φυσικής της κατάστασης, πχ. τήξη, πήξη, αλλοτροπία, πολυμορφία κτλ. (Τζαμτζής, 2000).

Ο θερμοζυγός αποτελεί ένα σύγχρονο αναλυτικό όργανο το οποίο μετρά την εκλυόμενη ή απορροφώμενη θερμότητα και τη μεταβολή του βάρους μιας συγκεκριμένης ποσότητας ύλης όταν αυξάνει η θερμοκρασία της. Οι αλλαγές των θερμικών περιεχομένων ή των μεταβολών του βάρους μπορούν με μία ποικιλία τεχνικών να μετατραπούν σε ηλεκτρικά σήματα τα οποία δύνανται να μετρηθούν και να δώσουν έτσι αναλυτικές πληροφορίες για την ποιότητα και ποσότητα της προς προσδιορισμό ύλης.

Ο θερμοζυγός στον οποίο πραγματοποιούνται οι εργαστηριακές δοκιμές αναγωγικής φρύξης, έχει τη δυνατότητα για τη διεξαγωγή των ακόλουθων μετρήσεων:

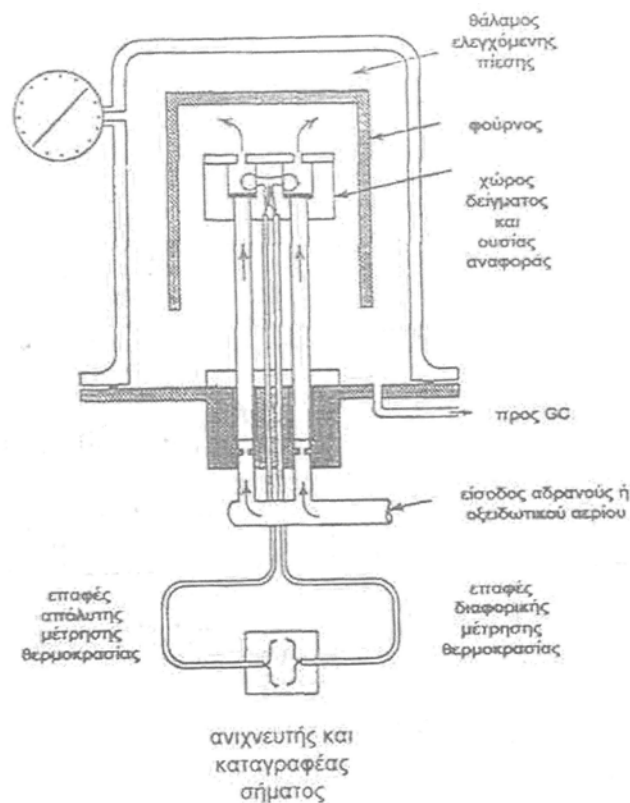
- Μετρήσεις Θερμοβαρυμετρίας (TGA): παρακολουθείται η μεταβολή βάρους που υφίσταται μια ουσία όταν αυτή θερμαίνεται γραμμικά για μια χρονική περίοδο με συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας της.
- Μετρήσεις Διαφορικής Θερμοβαρυμετρίας (DTG): δίδει αναλυτικότερες πληροφορίες οι οποίες δεν είναι ορατές σε ένα TGA γράφημα και θα ήταν αρκετά σημαντικές για την ερμηνεία της μέτρησης.
- Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA): παρακολουθούνται οι χημικές αντιδράσεις ή οι μεταβολές φάσεων καθαρών ουσιών μέσω των θερμοκρασιών όπου απορροφούν ή εκλύουν θερμότητα.
- Θερμιδομετρία Σάρωσης (Scanning calorimetry/DSC): παρακολουθούνται οι χημικές αντιδράσεις ή οι μεταβολές φάσεων καθαρών ουσιών μέσω των ποσών της θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες όπου επισυμβαίνουν αυτές οι μεταβολές.

Το σύστημα του θερμοζυγού αποτελείται από τη φιάλη παροχής αερίου, δύο ροόμετρα τα οποία καθορίζουν τη ροή του αερίου του φούρνου και τη ροή του προστατευτικού αερίου, το θερμοζυγό και την αντλία του ψυκτικού υγρού. Το δείγμα (περίπου 80 mg) καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα απαγωγής των παραγόμενων αερίων προϊόντων. Η ατμόσφαιρα αυτή μπορεί να είναι οξειδωτική, πχ O₂, αέρας ή αδρανής, πχ He, Ar, N₂. Ο θερμοπρογραμματισμός του φούρνου του θερμοζυγού αλλά και η καταγραφή και επεξεργασία των μετρήσεων ελέγχεται ολοκληρωτικά από ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το υλικό κατασκευής του δειγματοφορέα είναι από πλατίνα. Τα αέρια τα οποία απελευθερώνονται από το δείγμα απομακρύνονται από μία οριζόντια ροή αερίου (αέριο φούρνου). Ταυτόχρονα, μία κατακόρυφη ροή αερίου (προστατευτικό αέριο) εμποδίζει την είσοδο των θερμών απαιριών στον ψυχρό χώρο του ζυγού προστατεύοντάς τον. Στο Σχήμα 8.1(A) παρουσιάζεται μία σχηματική παράσταση των βασικών τμημάτων της διάταξης.

8.1.2 Πειραματική διαδικασία - Προσδιορισμός του βαθμού μετατροπής των προϊόντων αναγωγής με στερεά και αέρια αναγωγικά μέσα

Στα πλαίσια του παρόντος πειραματικού κύκλου πραγματοποιήθηκαν δύο τύποι δοκιμών αναγωγής:

i) δοκιμές αναγωγής λατεριτικών δειγμάτων και αιματίτη με στερεό αναγωγικό μέσο (γραφίτη) υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των λατεριτών οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη (MEE και MET) έχουν αναλυθεί στο κεφάλαιο 5. Ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήριο γραφίτη (Alfa Aesar GmbH&CO KG), καθαρότητας 99,9% και κοκκομετρίας (-20+84 Mesh). Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αναγωγικής φρύξης με αντιδραστήριο αιματίτη (Iron III Oxide 99,5%, Alfa Aesar GmbH&CO KG), κοκκομετρίας (-20+84 Mesh).



Σχήμα 8.1(A): Χώρος δείγματος - ουσίας αναφοράς θερμοζυγού

Ο λόγος του αναγωγικού μέσου προς τον ολικό σίδηρο στο μίγμα τροφοδοσίας της διάταξης του θερμοζυγού ήταν $C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$ και καθορίστηκε με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (6.23) καθώς και της αντίδρασης (8.1), οι οποίες αντιστοιχούν στην πλήρη μετατροπή των οξειδίων του σιδήρου -είτε υπό τη μορφή καθαρού αντιδραστήριου αιματίτη είτε υπό τη μορφή του περιεχόμενου αιματίτη στα λατεριτικά μεταλλεύματα- και του νικελίου σε μεταλλικό σίδηρο και νικέλιο αντίστοιχα.



Εκτός από τους διαφορετικούς τύπους πρώτης ύλης οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας, εξετάστηκε και η παράμετρος του ρυθμού θέρμανσης στο τελικό αποτέλεσμα. Σε όλα τα πειράματα, η θερμοκρασία ανήλθε έως τους 950-1000°C και οι τιμές του ρυθμού θέρμανσης οι οποίες εφαρμόστηκαν ήταν: 5, 10 και 20 °C/min.

Οι δοκιμές αναγωγικής φρύξης πραγματοποιήθηκαν κατά κύριο λόγο σε ατμόσφαιρα συνθετικού αέρα (Μίγμα N₂ 80% και O₂ 20%) με σταθερή παροχή, προκειμένου οι συνθήκες διεξαγωγής τους να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερα στη βιομηχανική πρακτική. Συμπληρωματικά, έγιναν και κάποιες περιορισμένες δοκιμές με αδρανή ατμόσφαιρα, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της επιβαλλόμενης ατμόσφαιρας στο τελικό αποτέλεσμα της αναγωγής.

Η πρόοδος των αναγωγικών αντιδράσεων παρακολουθείται με την άμεση καταγραφή του απομένοντος βάρους που οδηγεί στον υπολογισμό του βαθμού μετατροπής σε κάθε χρονική στιγμή. Σημειώνεται το γεγονός ότι σε αντίθεση με την περίπτωση κατά την οποία διεξάγεται αναγωγή με αέριο αναγωγικό μέσο, όταν γίνεται χρήση στερεού αναγωγικού δεν μπορεί ο βαθμός αναγωγής να υπολογιστεί με βάση αποκλειστικά και μόνο τη μεταβολή του βάρους, δεδομένου ότι η μετρούμενη απώλεια βάρους οφείλεται και σε άλλους παράγοντες πλην της απομάκρυνσης του οξυγόνου από τα οξείδια. Στα πλαίσια του παρόντος πειραματικού κύκλου, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν όσο το δυνατόν

περισσότεροι παράγοντες οι οποίοι προκαλούν απώλεια βάρους του αρχικού μίγματος, έγιναν τα εξής:

- Χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο ο γραφίτης, ένα καύσιμο με πολύ μικρή δραστικότητα το οποίο όμως έχει πρακτικά μηδαμινή περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά, σε αντίθεση με τα κοινώς χρησιμοποιηθέντα από τη βιομηχανική πρακτική καύσιμα όπως ο λιγνίτης, ο γαιάνθρακας ή ακόμα και το κώκ.
- Τα δείγματα των λατεριτών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές αναγωγικής φρύξης είχαν προηγουμένως υποστεί πύρωση στους 1000°C (θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων αναγωγής) για 3 ώρες, έχοντας προηγουμένως διασφαλίσει με διαδοχικές ζυγίσεις ότι το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα είναι απόλυτα επαρκές για την ολοκλήρωση της αποβολής όλων των πτητικών συστατικών του δείγματος, δηλαδή CO₂ και χημικά ενωμένου νερού.

Κατ' αυτόν τον τρόπο διασφαλίζεται το γεγονός ότι η απώλεια βάρους οφείλεται στο οξυγόνο το οποίο απομακρύνεται κατά την αναγωγή καθώς και στο στερεό άνθρακα (C^{fix}) ο οποίος καταναλώνεται. Ο βαθμός μετατροπής λοιπόν ορίζεται στην ουσία υπό την μορφή μιας λεγόμενης 'ψευδοκινητικής παραμέτρου', όπως συνηθίζεται να αποκαλείται στην σχετική βιβλιογραφία (Prakash and Ray, 1987, Basahel et al., 1993), ως ακολούθως

$$f = \frac{(\text{Απώλεια βάρους τη χρονική στιγμή } t)}{(\text{Μέγιστη θεωρητική απώλεια βάρους})} \times 100 \quad (8.2),$$

όπου,

Μέγιστη θεωρητική απώλεια βάρους = $Ox_h + C_0$

Ox_h = η υποθετική περιεκτικότητα οξυγόνου ενωμένου με το σίδηρο στο αρχικό δείγμα, κάνοντας την παραδοχή ότι ο βαθμός οξειδωσης του δείγματος είναι 100%, δηλαδή όλος ο σίδηρος στο δείγμα βρίσκεται ως αιματίτης, (g).

C_0 = ο άνθρακας ο οποίος υπάρχει στο μίγμα αρχικά και μπορεί να καταναλωθεί θεωρητικά για να ολοκληρωθεί η αναγωγή κατά 100%, (g).

ii) δοκιμές αναγωγής λατεριτικού δείγματος με αέριο αναγωγικό μέσο (CO, καθαρότητας 99,95%) υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Τα πειράματα του συγκεκριμένου κύκλου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 700-900°C, κατ' αντιστοιχία με τη βιομηχανική πρακτική. Κάθε πείραμα περιλάμβανε τρία στάδια: α) Το στάδιο της θέρμανσης του αιματίτη ή του λατεριτικού υλικού μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία σε αδρανή ατμόσφαιρα He με ρυθμό θέρμανσης 20°C/min. β) Το στάδιο της ισοθερμοκρασιακής αναγωγής με CO. γ) Το στάδιο της ψύξης μέχρι τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Ο χρόνος του αναγωγικού σταδίου σε κάθε περίπτωση ορίστηκε να είναι 60 min. Η πρόοδος των αναγωγικών αντιδράσεων παρακολουθείται με τον υπολογισμό σε κάθε χρονική στιγμή του βαθμού μετατροπής, ο οποίος ορίζεται ως ακολούθως:

$$f_1 = \frac{(\text{Απώλεια βάρους τη χρονική στιγμή } t)}{(\text{Μέγιστη θεωρητική απώλεια βάρους})} \times 100 \quad (8.3),$$

όπου,

Μέγιστη θεωρητική απώλεια βάρους= Ox_h , (η υποθετική περιεκτικότητα οξυγόνου ενωμένου με τον σίδηρο στο αρχικό δείγμα, κάνοντας την παραδοχή ότι ο βαθμός οξειδωσης του δείγματος είναι 100%, δηλαδή όλος ο σίδηρος στο δείγμα βρίσκεται ως αιματίτης).

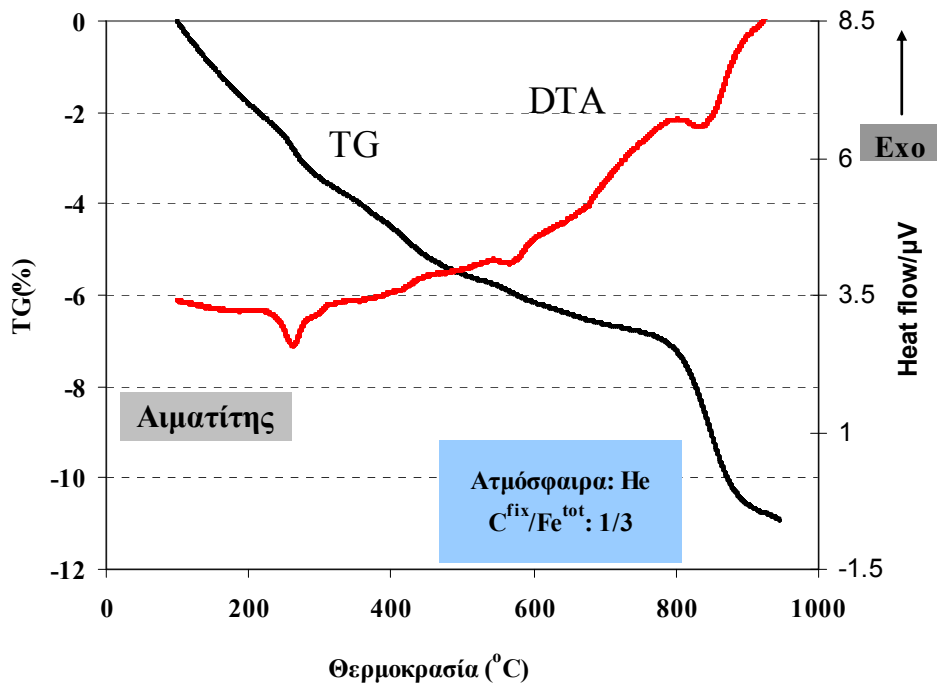
Σημειώνεται σε αυτό το σημείο ότι και σε αυτή την περίπτωση τα δείγματα των λατεριτών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές αναγωγικής φρόξης είχαν προηγουμένως υποστεί πύρωση στους 1000°C (θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων αναγωγής) για 3 ώρες, προς διασφάλιση του γεγονότος ότι η απώλεια βάρους οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην αναγωγή των οξειδίων.

8.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΣΤΕΡΕΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΣΟ ΥΠΟ ΜΗ ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

8.2.1 Ο ρόλος της ατμόσφαιρας της καμίνου στην αναγωγή

Οι πειραματικές δοκιμές βάσει των οποίων έγινε η μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων, έλαβαν χώρα σε ατμόσφαιρα αέρα, σε μία προσπάθεια να γίνει ανάλυση της διεργασίας υπό συνθήκες παρόμοιες με αυτές που επικρατούν κατά την αναγωγική φρύξη των λατεριτών στις βιομηχανικές Π/Κ. Εντούτοις, καθαρά για λόγους διερεύνησης της επίδρασης που έχει η ατμόσφαιρα στο θάλαμο της συσκευής, πραγματοποιήθηκε δοκιμή αναγωγικής φρύξης αιματίτη υπό τις ίδιες συνθήκες (ρυθμός θέρμανσης, αναλογία οξειδίου/αναγωγικού μέσου) αλλά σε αδρανή ατμόσφαιρα ηλίου (He). Στα Σχήματα 8.1(B) και 8.1(Γ) παρουσιάζονται τα διαγράμματα θερμοβαρομετρικής (TG) και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) του μίγματος αιματίτη και γραφίτη ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης $10^{\circ}C/min$) σε ατμόσφαιρα ηλίου και αέρα.

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης, στην περίπτωση κατά την οποία η διεργασία πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα ηλίου, εμφανίζονται σαφώς τρεις ενδόθερμες κορυφές: η πρώτη στους $260^{\circ}C$ περίπου, η δεύτερη στους $590^{\circ}C$ και η τελευταία η οποία είναι σαφώς και το πιο έντονη, στους $920^{\circ}C$ περίπου. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται κατά πάσα πιθανότητα όχι σε κάποια χημική αντίδραση, αλλά στη θερμική απομάκρυνση ενδεχομένως κάποιας κρυσταλλικής υγρασίας η οποία περιέχεται στο αντιδραστήριο του αιματίτη. Καταλήγουμε σε αυτό το συμπέρασμα δεδομένου ότι ακριβώς η ίδια κορυφή ήταν η μοναδική που εμφανίστηκε στην καμπύλη DTA δείγματος αιματίτη, ο οποίος υποβλήθηκε σε θερμική ανάλυση υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες με το μίγμα αιματίτη-γραφίτη.



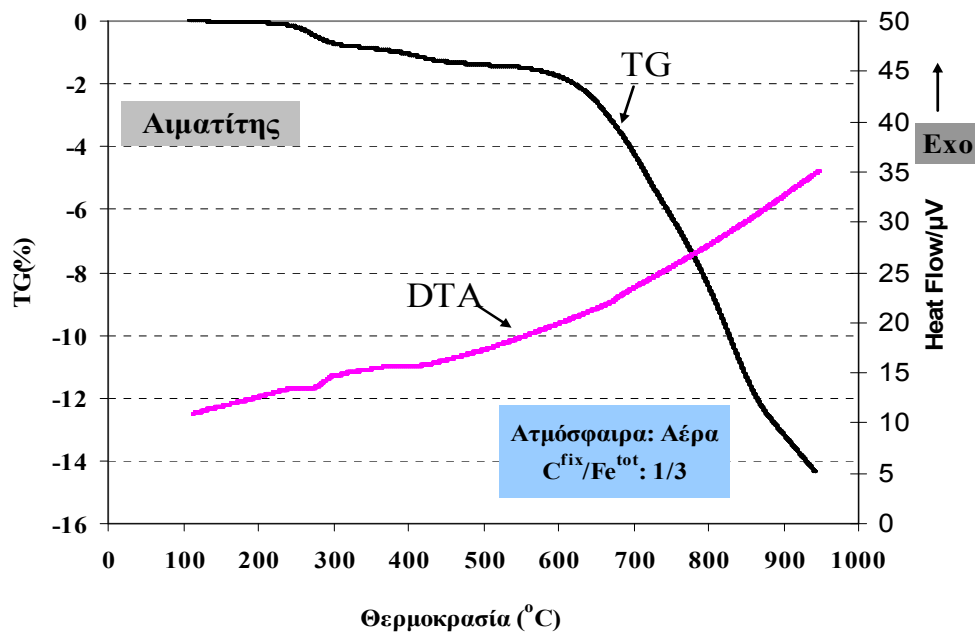
Σχήμα 8.1 (B): Καμπύλες θερμοβαρυμετρίας (TG) και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) για μίγμα αιματίτη/γραφίτη ($C^{\text{fix}}/Fe^{\text{tot}}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$) σε αδρανή ατμόσφαιρα ηλίου (He)

Οι δύο επόμενες κορυφές αποδίδονται στην πραγματοποίηση των αντιδράσεων άμεσης αναγωγής, δεδομένου ότι η παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας στο θάλαμο ελαχιστοποιεί την πιθανότητα πραγματοποίησης της αντίδρασης Boudouard μεταξύ του παραμένου άνθρακα στο δείγμα και του σχηματιζόμενου CO_2 από τις αναγωγικές αντιδράσεις. Το αποτέλεσμα σχετικά με τις θερμοκρασίες διεξαγωγής των αναγωγικών αντιδράσεων έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών οι οποίοι μελέτησαν την αναγωγή του ίδιου μίγματος στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος με τη χρήση θερμοβαρυμετρίας και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (Khaki et al., 2002, Kashiwaya et. al., 2004). Μάλιστα, οι πολύ χαμηλοί βαθμοί μετατροπής υποδηλώνουν ότι έχει σχεδόν ολοκληρωθεί ο μετασχηματισμός του αιματίτη προς μαγνητίτη και ενδέχεται να έχει προχωρήσει και πολύ λίγο προς βουσιτίτη.

Στο Σχήμα 8.2 και 8.3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ΔG° και ΔH° των αντιδράσεων άμεσης αναγωγής τόσο παρουσία αέρα όσο και απουσία αέρα με τη

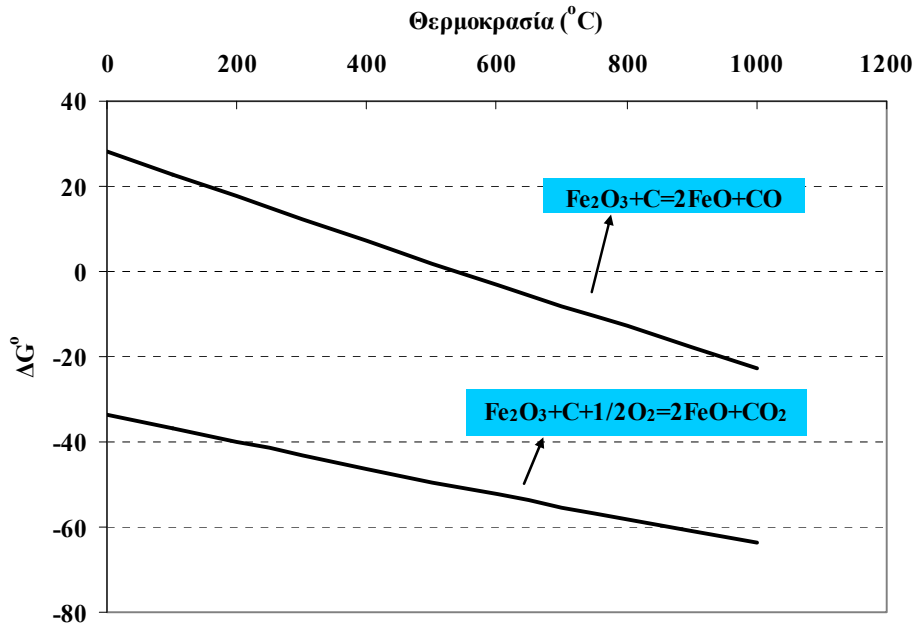
θερμοκρασία για το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Είναι εμφανές το γεγονός από το Σχήμα 8.2 ότι η αντίδραση μετατροπής του αιματίτη σε βουσίτη είναι θερμοδυναμικά δυνατή ($\Delta G^\circ < 0$) από του 541 °C και μετά, γεγονός το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τη θερμοκρασία έναρξης των δύο τελευταίων ενδόθερμων φαινομένων στο Σχήμα 8.1 (Α). Επιπρόσθετα, το φαινόμενο είναι ενδόθερμο σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος ($\Delta H^\circ > 0$, Σχήμα 8.3).

Με δεδομένο ότι η απώλεια βάρους του οξυγόνου λόγω αναγωγής η οποία αντιστοιχεί στους ολοκληρωμένους μετασχηματισμούς φάσεων αιματίτη-μαγνητίτη και μαγνητίτη-βουσίτη είναι 11,11 και 33,33% αντίστοιχα, η % μεταβολή βάρους η οποία καταγράφεται από την καμπύλη TG και φτάνει το 11% (Σχήμα 8.1Α), αποτελεί σαφή ένδειξη για το γεγονός ότι η αναγωγή έχει προχωρήσει πολύ λίγο. Συγκεκριμένα πιθανότατα να μην έχει ολοκληρωθεί ο μετασχηματισμός του αιματίτη σε βουσίτη, καθώς στην απώλεια βάρους η οποία καταγράφεται από το όργανο πρέπει να συνυπολογιστεί όχι μόνο η απομάκρυνση του οξυγόνου από τα οξείδια αλλά και ο άνθρακας ο οποίος καταναλώνεται λόγω των αντιδράσεων της άμεσης αναγωγής. Το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός αιματίτη - βουσίτη βρίσκεται σε συμφωνία με διεθνείς βιβλιογραφικές αναφορές οι οποίες εξετάζουν την θερμική ανάλυση αντιδραστήριου αιματίτη με γραφίτη υπό αντίστοιχες συνθήκες (Khaki et al., 2002, Kashiwaya et al., 2004).

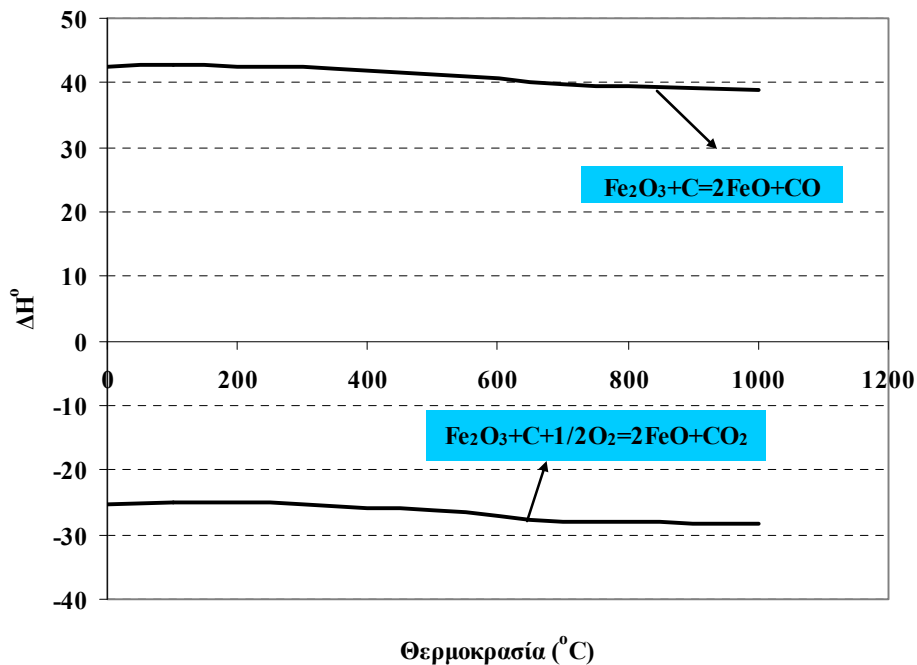


Σχήμα 8.1 (Γ): Καμπύλες θερμοβαρυμετρίας (TG) διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) για μίγμα αιματίτη/γραφίτη ($C^{\text{fix}}/Fe^{\text{tot}}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) σε ατμόσφαιρα αέρα

Στην περίπτωση όμως κατά την οποία η διεργασία πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα αέρα -Σχήμα 8.1 (B)-, τότε τα πράγματα είναι περισσότερο σύνθετα όσον αφορά την θερμοδυναμική προσέγγιση της διεργασίας. Συγκεκριμένα, η θερμική ανάλυση του μίγματος αιματίτη και γραφίτη σε ατμόσφαιρα αέρα, στην ουσία αποτελεί ένα σύνολο από ενδόθερμες και εξώθερμες αντιδράσεις, οι οποίες αναλύονται ακολούθως: ήδη από το κεφάλαιο 3 έχει αναλυθεί το γεγονός ότι η συνολική αντίδραση της άμεσης αναγωγής, η οποία είναι ενδόθερμη, προκύπτει από τον συνδυασμό της εξώθερμης αντίδρασης αναγωγής (8.4) και της ενδόθερμης αντίδρασης Boudouard (8.5).

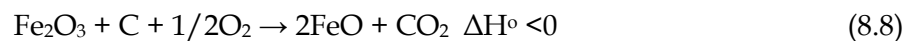
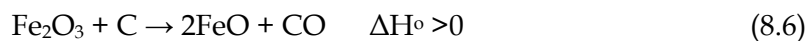
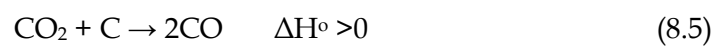


Σχήμα 8.2: Καμπύλες ΔG° συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική ανάλυση του μίγματος αιματίτη-γραφίτη σε αδρανή ατμόσφαιρα και με παρουσία αέρα



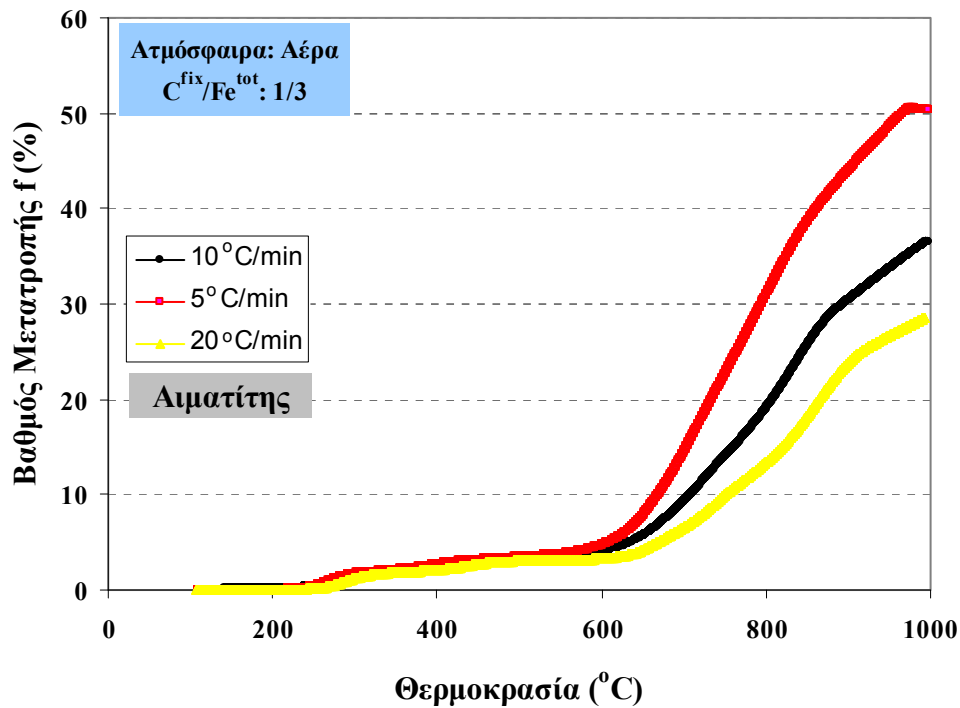
Σχήμα 8.3: Καμπύλες ΔH° συναρτήσει της θερμοκρασίας για δύο βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική ανάλυση του μίγματος αιματίτη-γραφίτη

Η τελευταία μάλιστα ευνοείται θερμοδυναμικά παρουσία αέρα και όχι σε αδρανή ατμόσφαιρα, δεδομένου ότι το παραγόμενο CO από τις αναγωγικές αντιδράσεις καίγεται σύμφωνα με την αντίδραση (8.7), με αποτέλεσμα η συνολική αντίδραση (8.8) να εμφανίζεται ως εξώθερμη (Zevgolis et al., 2006). Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά και από το διάγραμμα του ΔH° της συνολικής αντίδρασης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας στο Σχήμα 8.3. Σε όλα αυτά θα πρέπει εκτός των άλλων να συνυπολογιστούν και τα φαινόμενα πιθανής μερικής οξείδωσης του σχηματισθέντος μαγνητίτη σε ατμόσφαιρα αέρα, ιδίως στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου προκύπτει το συμπέρασμα ότι η θερμική ανάλυση του μίγματος αιματίτη και γραφίτη σε ατμόσφαιρα αέρα είναι τέτοια ώστε να μην μπορεί να αποτυπωθεί κάποια αναγωγική αντίδραση στην καμπύλη DTA του Σχήματος 8.1 (B) υπό την μορφή σαφούς ενδόθερμης κορυφής, καθώς λαμβάνει χώρα μία αλληλουχία από ενδόθερμες και εξώθερμες διεργασίες.



8.2.2 Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων

Στο Σχήμα 8.4 το οποίο ακολουθεί, παρουσιάζονται οι καμπύλες του βαθμού μετατροπής f του αιματίτη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές τιμές όσον αφορά το ρυθμό θέρμανσης: 5, 10 και 20 °C/min. Το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος ήταν 100-1000 °C και όλα τα πειράματα βάσει των οποίων πραγματοποιήθηκε η κινητική επεξεργασία των δεδομένων έλαβαν χώρα σε ατμόσφαιρα αέρα.



Σχήμα 8.4: Καμπύλες βαθμού μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα αιματίτη/γραφίτη ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$) σε ατμόσφαιρα αέρα

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 8.4, αύξηση του ρυθμού θέρμανσης συνεπάγεται μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης, γεγονός το οποίο έρχεται σε συμφωνία με μελέτες οι οποίες αφορούν την μελέτη είτε απλών θερμικών διασπάσεων είτε πιο σύνθετων αναγωγικών διεργασιών αιματίτη με γραφίτη, υπό μη-ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (Basahel et al., 1991, Halikia, 1993).

Από τη μορφή των κινητικών καμπυλών προκύπτει ότι η μετατροπή του αιματίτη σε οξειδία όπου ο σίδηρος βρίσκεται σε κατώτερη οξειδωτική βαθμίδα (μαγνητίτης - βουσιτίτης) αρχίζει από χαμηλές θερμοκρασίες, (250-300 °C περίπου) αλλά μέχρι και τους 650 °C οι ταχύτητες της μετατροπής όπως και οι τελικοί βαθμοί μετατροπής παραμένουν σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Κάτι τέτοιο αποδίδεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες οι σταθερές της ταχύτητας των αναγωγικών αντιδράσεων είναι πολύ χαμηλές και η κινητική της διεργασίας αναμένεται ιδιαίτερος αργή. Μόλις η θερμοκρασία φθάσει τους 650 °C η μορφή της καμπύλης

αλλάζει, η κλίση αυξάνεται και οι ταχύτητες μετατροπής του αιματίτη είναι μεγαλύτερες.

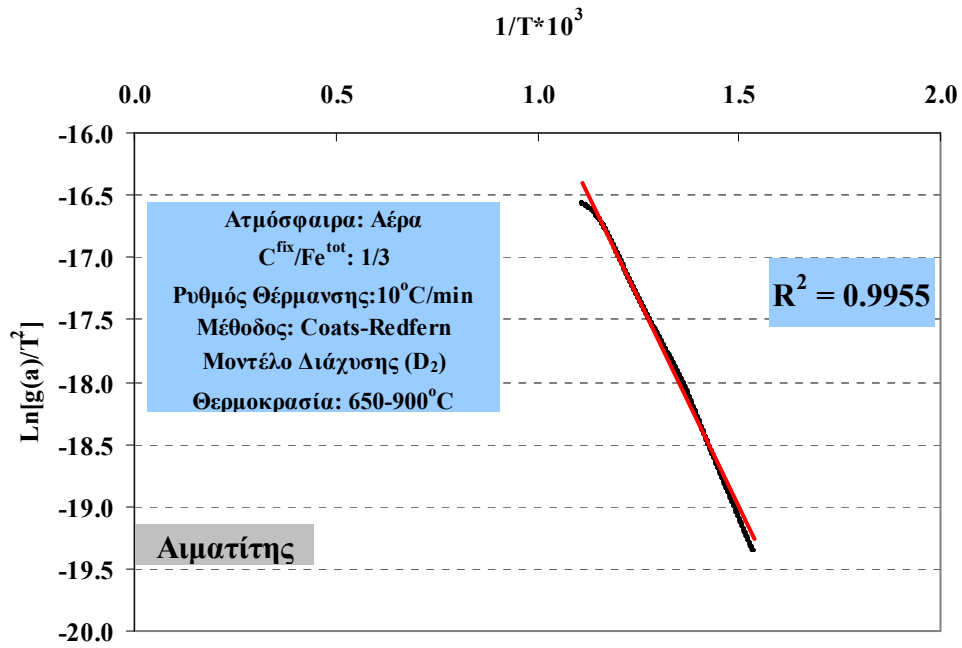
Σε κάθε μία από τις τρεις καμπύλες του Σχήματος 8.4, παρατηρείται το φαινόμενο της μεταβολής της κλίσης των καμπυλών από τους 900 °C και μετά, γεγονός το οποίο αποτελεί ισχυρή ένδειξη για κάποια αλλαγή του ρυθμορυθμιστικού βήματος της αναγωγικής διεργασίας. Συγκεκριμένα, όπως προκύπτει από τη μορφή των δύο καμπυλών οι οποίες προέκυψαν από τη χρήση αρκετά χαμηλότερων ρυθμών θέρμανσης (5 και 10 °C/min), σημειώνεται μία ομαλή αλλαγή της κλίσης στους 900 °C περίπου. Το φαινόμενο είναι πολύ πιο εμφανές στην καμπύλη η οποία αντιστοιχεί στον χαμηλότερο ρυθμό θέρμανσης (5 °C/min), όπου στους 950 °C περίπου εμφανίζεται το χαρακτηριστικό 'σκαλοπάτι', το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αποκατάσταση συνθηκών ισορροπίας έως και τους 1000 °C και το μηδενισμό της ταχύτητας της διεργασίας. Ως εκ τούτου, εξάγεται το συμπέρασμα ότι πιθανότατα μεταξύ των δύο προαναφερθεισών θερμοκρασιών λαμβάνει χώρα κάποιο φαινόμενο το οποίο σχετίζεται με τις φυσικοχημικές παραμέτρους οι οποίες καθορίζουν τόσο την ταχύτητα όσο και το μηχανισμό της διεργασίας. Το γεγονός της αλλαγής του μηχανισμού θα εξεταστεί αναλυτικά στις επόμενες ενότητες, όπου θα πραγματοποιηθεί μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Σημειώνεται τέλος, το γεγονός ότι επιτυγχάνονται πολύ χαμηλοί βαθμοί μετατροπής - υπερβαίνουν το 50% μόνο στην περίπτωση της εφαρμογής του χαμηλότερου ρυθμού θέρμανσης-, γεγονός που αποδίδεται στη χρήση γραφίτη, ο οποίος είναι το λιγότερο δραστικό αναγωγικό μέσο. Πρόκειται δηλαδή για ένα στερεό αναγωγικό μέσο του οποίου η ενεργοποίηση πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και δεν έχει καθόλου πτητικά οργανικά συστατικά, τα οποία απομακρύνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες και η θερμική τους διάσπαση παράγει CO και H₂, βοηθώντας έτσι σημαντικά την πρόοδο της αναγωγής.

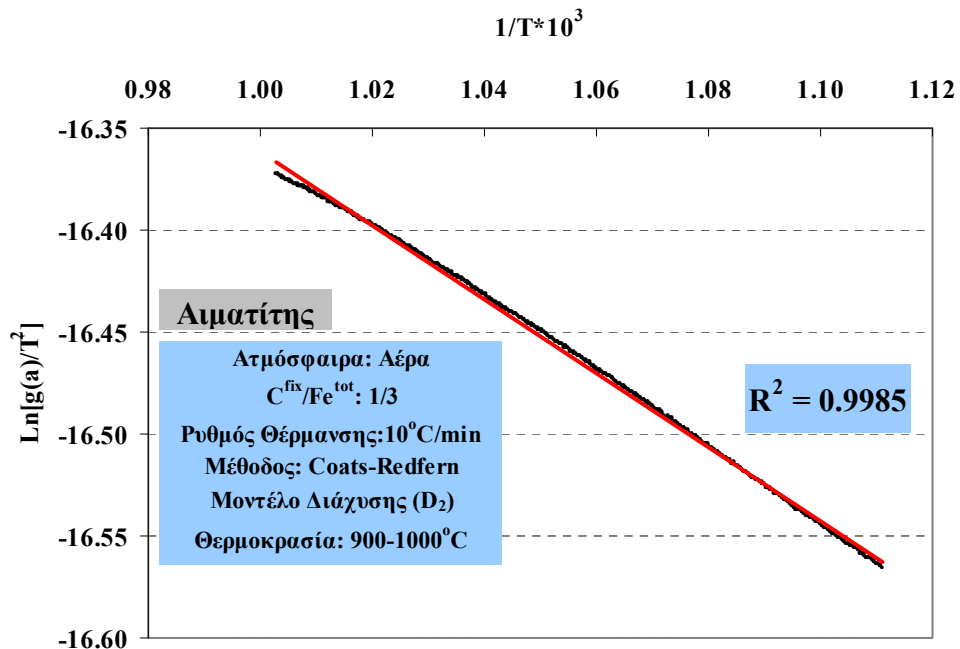
Στα πλαίσια της συστηματικότερης μελέτης της κινητικής συμπεριφοράς των οξειδίων του σιδήρου κατά την αναγωγή τους με στερεά αναγωγικά μέσα, πραγματοποιήθηκε μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων με την προσαρμογή των κινητικών μοντέλων για μη ισοθερμοκρασιακές διεργασίες, στα

οποία έχει γίνει εκτενής αναφορά στο Κεφάλαιο 3. Συγκεκριμένα, επελέγη η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα της απλής και της βελτιωμένης μεθόδου Coats-Redfern. Επιπρόσθετα, υπολογίστηκαν και οι τιμές ενεργοποίησης σε κάθε περίπτωση, προς επιβεβαίωση ή όχι του προτεινόμενου ρυθμορυθμιστικού βήματος, όπως αυτό προκύπτει από τη μαθηματική προσομοίωση των αποτελεσμάτων. Η κινητική ανάλυση των δεδομένων επελέγη να γίνει για τις πειραματικές δοκιμές με τον ενδιάμεσο ρυθμό θέρμανσης (10 °C/min). Στα πλαίσια της διερεύνησης της πιθανής αιτίας η οποία μεταβάλλει την κλίση της κινητικής καμπύλης, όπως προέκυψε από το Σχήμα 8.4, επελέγησαν δύο θερμοκρασιακές περιοχές για την κινητική ανάλυση των δεδομένων: 650-900 °C και 900-1000 °C.

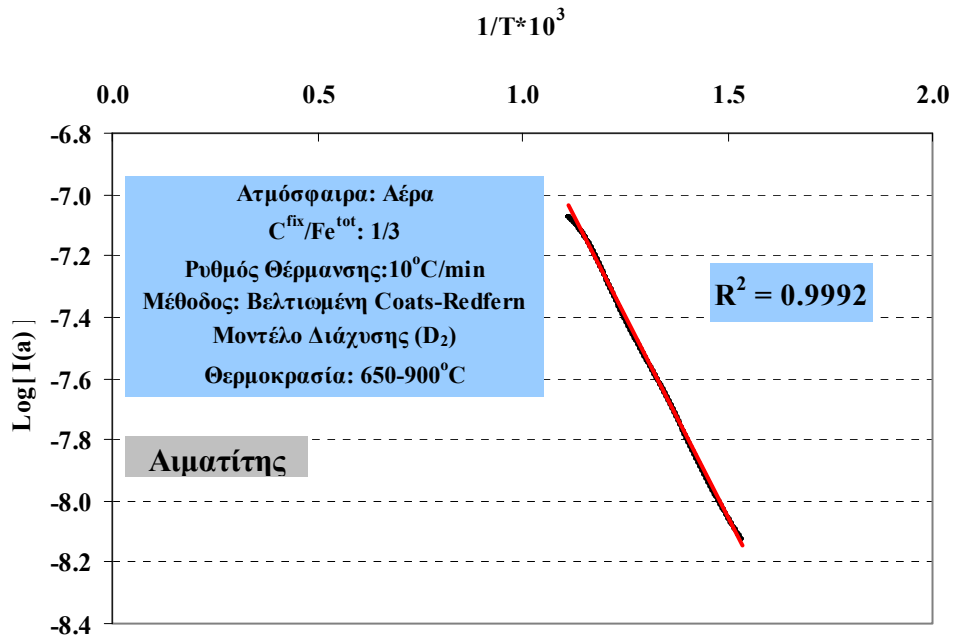
Στα Σχήματα 8.5 - 8.6 τα οποία ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων, στην κινητική εξίσωση D_2 της διάχυσης στην οποία παρουσιάζεται η βέλτιστη γραμμική προσαρμογή, με βάση την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Ως εκ τούτου, κατά την εφαρμογή της απλής μεθόδου Coats-Redfern, παρατίθενται τα διαγράμματα $\ln[g(a)/T^2]$ ως προς $1/T$, όπου T η απόλυτη θερμοκρασία και $g(a)$ το μοντέλο από τον Πίνακα 3.1 το οποίο παρουσιάζει την καλύτερη γραμμική προσαρμογή. Από την τιμή της κλίσης της ευθείας προσαρμογής, με βάση την αντίστοιχη εξίσωση υπολογίζεται η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης. Κατά την εφαρμογή της βελτιωμένης μεθόδου Coats-Redfern, παρατίθενται τα διαγράμματα $\text{Log}(I_a)$ ως προς $1/T$, όπου T η απόλυτη θερμοκρασία και I_a το ολοκλήρωμα το οποίο ορίζεται με βάση την αντίστοιχη εξίσωση και το μοντέλο από τον Πίνακα 3.1 το οποίο παρουσιάζει την καλύτερη γραμμική προσαρμογή. Επίσης, η σταθερά r λαμβάνεται ίση με το μηδέν. Από την τιμή της κλίσης της ευθείας προσαρμογής, υπολογίζεται εκ νέου η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης. Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης οι οποίες προσδιορίστηκαν κατ' αυτόν τον τρόπο, παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1.



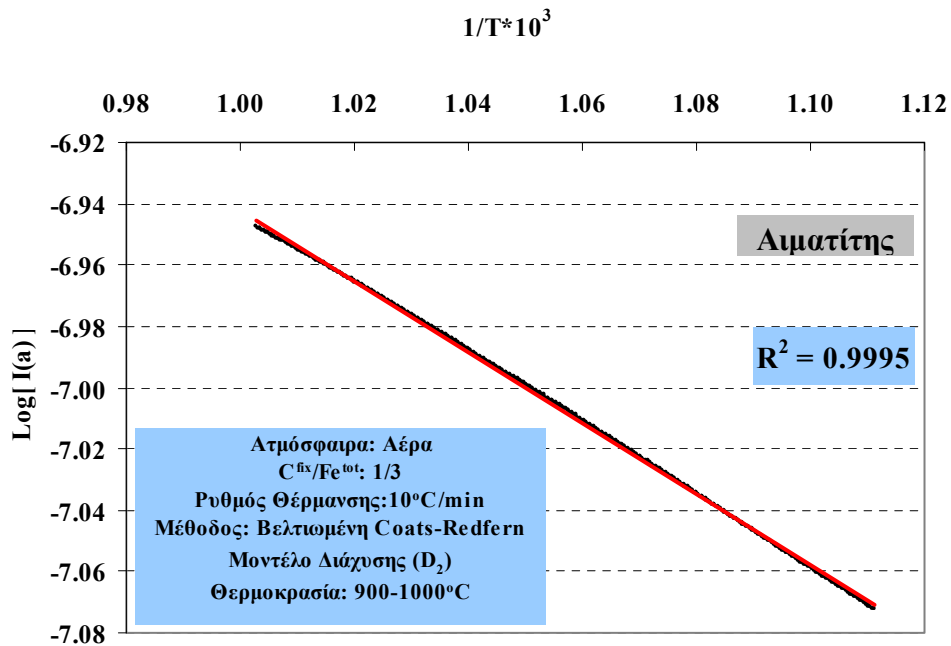
Σχήμα 8.5 (Α): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του αιματίτη υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος $650-900^\circ C$ (Μέθοδος Coats-Redfern)



Σχήμα 8.5 (Β): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του αιματίτη υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος $900-1000^\circ C$ (Μέθοδος Coats-Redfern)



Σχήμα 8.6 (Α): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του αιματίτη υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος $650\text{-}900^\circ\text{C}$ (Βελτιωμένη μέθοδος Coats-Redfern)



Σχήμα 8.6 (Β): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του αιματίτη υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ (Βελτιωμένη μέθοδος Coats-Redfern)

Πίνακας 8.1: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης

Μέθοδος Προσδιορισμού	Θερμοκρασιακό Εύρος	Κλίση Ευθείας	Ενέργεια Ενεργοποίησης (E) (kcal/mole)
Coats-Redfern	650-900°C	-6,72	13,35
Coats-Redfern	900-1000°C	-1,81	3,60
Βελτιωμένη Coats-Redfern	650-900°C	-2,61	11,91
Βελτιωμένη Coats-Redfern	900-1000°C	-1,16	5,31

Η μαθηματική επεξεργασία των κινητικών δεδομένων της αναγωγής του αιματίτη με γραφίτη υπό μη-ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, επιβεβαιώνει το συμπέρασμα το οποίο εξήχθη από την κινητική ανάλυση των λατεριτικών μεταλλευμάτων υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες με αέριο αναγωγικό μέσο, στα κεφάλαια 6 και 7. Συγκεκριμένα, είναι σαφές το γεγονός ότι τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας (διάχυση) είναι εκείνα τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του ρυθμορυθμιστικού βήματος της αναγωγής. Το γεγονός βέβαια ότι για το θερμοκρασιακό εύρος 650-900°C οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης εμφανίζονται αυξημένες, δε μπορεί να αποκλείσει το γεγονός ότι στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος ο μικτός μηχανισμός, (διάχυση και χημική αντίδραση) ρυθμίζει την ταχύτητα της διεργασίας, παρά το γεγονός ότι τα μαθηματικά μοντέλα της διάχυσης παρουσιάζουν εμφανώς καλύτερη γραμμική προσαρμογή από τα αντίστοιχα του αμιγώς χημικού σταδίου (Prakash, 1994).

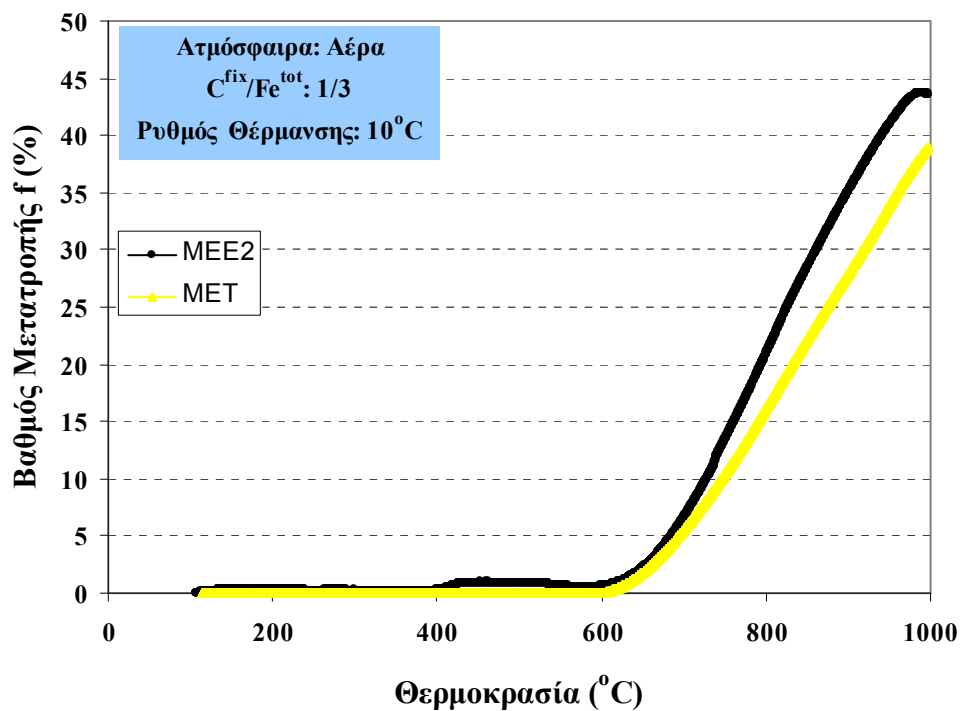
Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με τις αντίστοιχες αρκετά χαμηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης των λατεριτών κατά την αναγωγή τους με αέριο αναγωγικό μίγμα στο αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος (Κεφάλαια 6 και 7), σημαντική παράμετρος που συμβάλει στη διαφοροποίηση αυτή είναι το είδος του χρησιμοποιούμενου αναγωγικού μέσου. Η χρήση στερεών αναγωγικών μέσων και ιδίως γραφίτη ο οποίος είναι ο πλέον μη δραστικός, δεδομένου ότι συνδέεται άμεσα με την ενεργοποίηση του καυσίμου συναρτήσει της θερμοκρασίας, έχει ως

αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη εξάρτηση της ταχύτητας της διεργασίας από την τελευταία και ως εκ τούτου την απαίτηση για υψηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης (Prakash, 1987). Εντούτοις, η ανάλυση πάρα πολλών αριθμητικών δεδομένων καθώς και η δυνατότητα υπολογισμού των κινητικών παραμέτρων σε διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη με μεγάλο βαθμό ακρίβειας – κάτι για το οποίο δεν υπήρχε η δυνατότητα στα πειράματα αναγωγής των λατεριτών στο κεφάλαιο 6-, δείχνει σαφώς ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται μία πιθανή τροποποίηση του ρυθμορυθμιστικού βήματος.

Όπως επιβεβαιώνεται τόσο από την αλλαγή της κλίσης της κινητικής καμπύλης (Σχήμα 8.4) όσο και από τις τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης στον Πίνακα 8.1, αύξηση της θερμοκρασίας σε επίπεδα υψηλότερα από τους 900°C, συνεπάγεται πολύ χαμηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης από αυτές που υπολογίζονται για το θερμοκρασιακό εύρος 650-900°C, όπως προκύπτει και από την εφαρμογή τόσο της απλής όσο και της βελτιωμένης μεθόδου Coats-Redfern για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης. Κάτι τέτοιο αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι ενώ μέχρι τους 900°C, έως κάποιο βαθμό τουλάχιστον, η χημική αντίδραση στη διεπιφάνεια αιματίτη - μαγνητίτη επηρεάζει την ταχύτητα της διεργασίας, σε υψηλότερες θερμοκρασίες η επίδρασή της πρακτικά μηδενίζεται και η διάχυση είναι εκείνη η οποία μετατρέπεται σε ρυθμορυθμιστικό βήμα. Επιβεβαιώνεται ως εκ τούτου το συμπέρασμα ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες η χημική αντίδραση στη διεπιφάνεια, η οποία είναι μία διεργασία η οποία απαιτεί θερμική ενεργοποίηση, επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την ταχύτητα του φαινομένου. Αντίθετα, στις υψηλότερες θερμοκρασίες όπου η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης είναι ήδη αρκετά μεγάλη και έχει αρχίσει να σχηματίζεται το στρώμα του προϊόντος αναγωγής γύρω από τον πυρήνα του μη ανηγμένου οξειδίου, η διάχυση μετατρέπεται σε ρυθμορυθμιστικό βήμα.

Στο Σχήμα 8.7, παρουσιάζονται οι καμπύλες του βαθμού μετατροπής f_1 δύο λατεριτικών μεταλλευμάτων (MEE2 και MET) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις, όπως και τα φυσικά χαρακτηριστικά των μεταλλευμάτων έχουν ήδη αναλυθεί στο κεφάλαιο 5. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min στην ίδια πειραματική

διάταξη, διατηρώντας όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους (κοκκομετρία δείγματος, ατμόσφαιρα θάλαμου, λόγος C^{fix}/Fe^{tot}) ίδιες με εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν για την αναγωγή του αιματίτη. Σημειώνεται το γεγονός ότι η μορφή των καμπυλών διαφορικής θερμικής ανάλυσης ήταν ακριβώς ίδια με αυτή του Σχήματος 8.1 (B) για τον αιματίτη. Συγκεκριμένα, ήταν χαρακτηριστική η απουσία κορυφών οι οποίες θα μπορούσαν να αποδοθούν σε ενδόθερμα φαινόμενα, γεγονός το οποίο δικαιολογείται όπως έχει αναλυθεί παραπάνω από την επιβαλλόμενη ατμόσφαιρα αέρα στο θάλαμο της συσκευής.

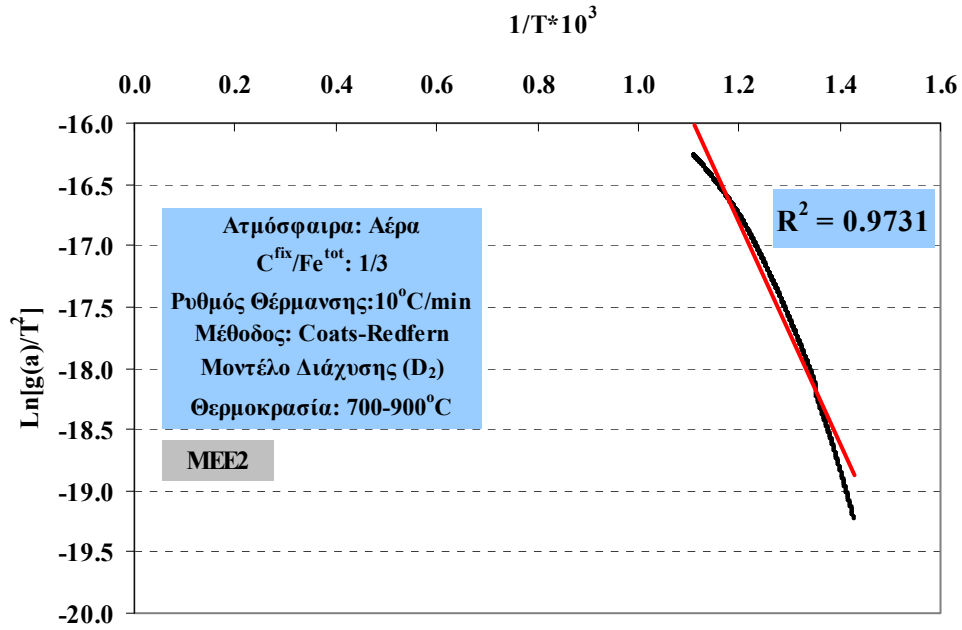


Σχήμα 8.7: Καμπύλες βαθμού μετατροπής συναρτήσει της θερμοκρασίας για μίγμα λατεριτικών μεταλλευμάτων με γραφίτη ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης 10 $^{\circ}C/min$) σε ατμόσφαιρα αέρα

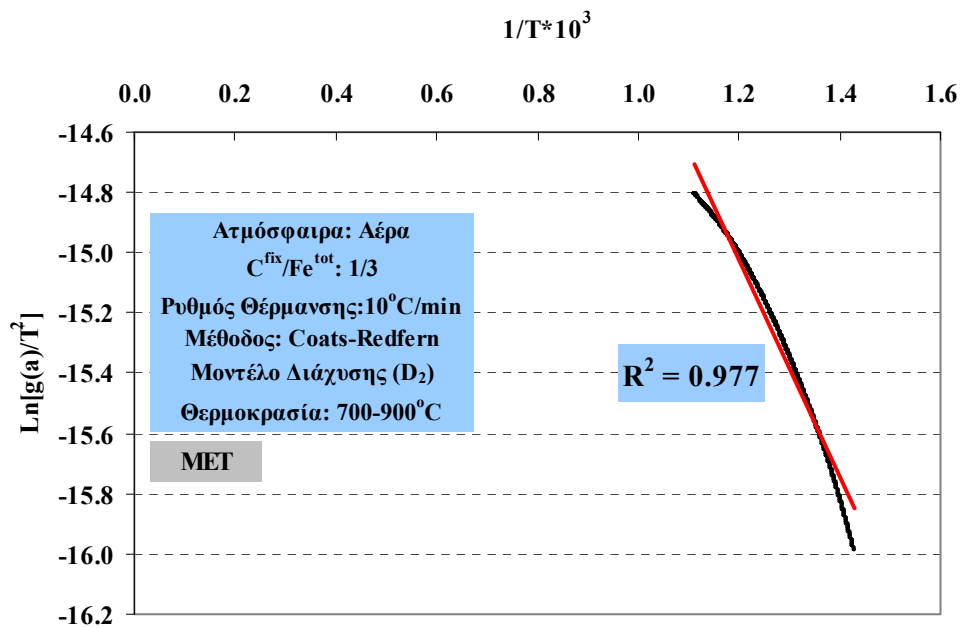
Από την αξιολόγηση των καμπυλών προκύπτει ότι οι μορφές της καμπύλης για τα μεταλλεύματα MEE2 και MET είναι σχεδόν ίδιες. Συγκεκριμένα, ο βαθμός μετατροπής είναι πρακτικά μηδενικός έως και τους 600 $^{\circ}C$ περίπου και από εκεί και πέρα αρχίζουν τα φαινόμενα της αναγωγής. Αξιοσημείωτη διαφοροποίηση σε σχέση με την μορφή της κινητικής καμπύλης του αιματίτη για τον ίδιο ρυθμό

θέρμανσης, (Σχήμα 8.4) είναι το γεγονός ότι στην περίπτωση του αιματίτη η αναγωγή ξεκινούσε έστω και με πολύ μικρή ταχύτητα από τους 200 °C, σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει με τα λατεριτικά μεταλλεύματα, όπου η θερμοκρασία έναρξης της διεργασίας είναι πολύ υψηλότερη. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στο ό,τι με δεδομένη την αργή κινητική των αντιδράσεων στις χαμηλές θερμοκρασίες, η πρόσβαση του αναγωγικού αερίου στα οξείδια του σιδήρου στην περίπτωση των λατεριτικών μεταλλευμάτων είναι σαφώς δυσκολότερη, λόγω της παρουσίας στο δείγμα των υπολοίπων αδρανών ορυκτολογικών φάσεων. Επιπρόσθετα, οι κινητικές καμπύλες των MEE2 και MET διατηρούν την ίδια κλίση από την έναρξη των αναγωγικών αντιδράσεων στους 600 °C περίπου και μέχρι τους 1000 °C, με εξαίρεση την καμπύλη του MEE2, όπου μετά τους 970 °C φαίνεται ότι η αναγωγή διακόπτεται. Αντίθετα, στην περίπτωση της αναγωγής του αιματίτη, σημειώθηκε εμφανής αλλαγή της κλίσης μετά τους 900 °C περίπου, η οποία παραπέμπει σε μερική ή ολική τροποποίηση του ρυθμορυθμιστικού βήματος.

Στα πλαίσια της κινητικής μελέτης για την αναγωγή των δύο λατεριτικών μεταλλευμάτων υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, ακολουθείται εκ νέου η μεθοδολογία της προσαρμογής των μαθηματικών μοντέλων του Πίνακα 3.1, προς εύρεση του πιθανότερου ρυθμορυθμιστικού βήματος. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.8 - 8.9, βάσει εφαρμογής της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων για τα δείγματα MEE2 και MET, αντίστοιχα. Η μέθοδος προσδιορισμού του βραδύτερου σταδίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Coats-Redfern και η κινητική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε σε πρώτη φάση σε θερμοκρασιακό εύρος 700-900 °C. Σημειώνεται το γεγονός ότι για την κινητική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της αναγωγής των λατεριτών, σε αντίθεση με την περίπτωση του αιματίτη, χρησιμοποιήθηκε ένα θερμοκρασιακό εύρος και όχι περισσότερα για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών. Σε αυτό οδήγησε το γεγονός ότι από την μορφή των καμπυλών του Σχήματος 8.7 δεν προκύπτει κάποια εμφανής αλλαγή κλίσης ώστε να υποδηλώνεται μερική ή πλήρη αλλαγή του ρυθμορυθμιστικού βήματος της διεργασίας. Εξαίρεση μόνο αποτελεί ένα πολύ μικρό κομμάτι της καμπύλης του μεταλλεύματος MEE2, στο πολύ στενό θερμοκρασιακό εύρος 980-1000 °C, στο οποίο η κλίση της καμπύλης μηδενίζεται.

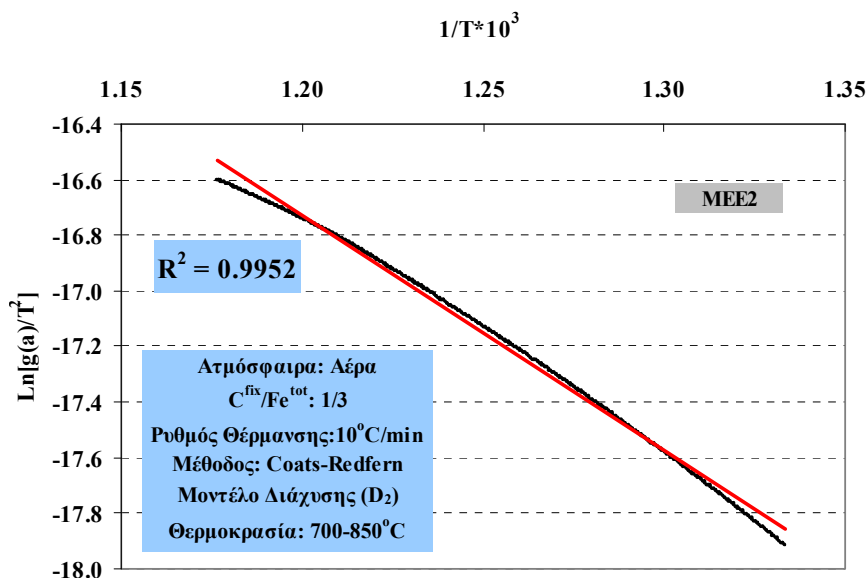


Σχήμα 8.8: Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MEE2 υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος $700-900^\circ C$ (Μέθοδος Coats-Redfern)

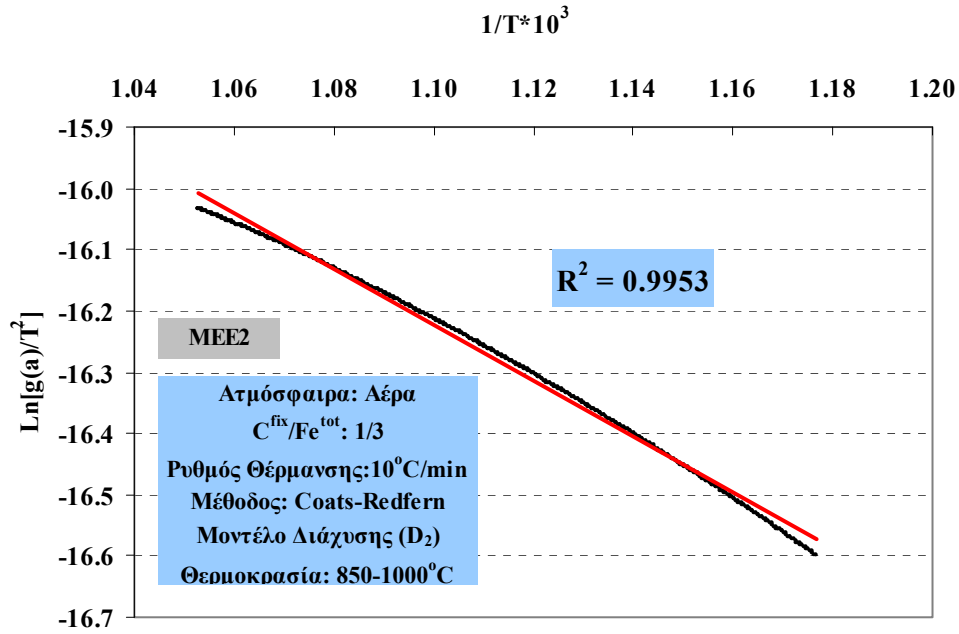


Σχήμα 8.9: Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MET υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος $700-900^\circ C$ (Μέθοδος Coats-Redfern)

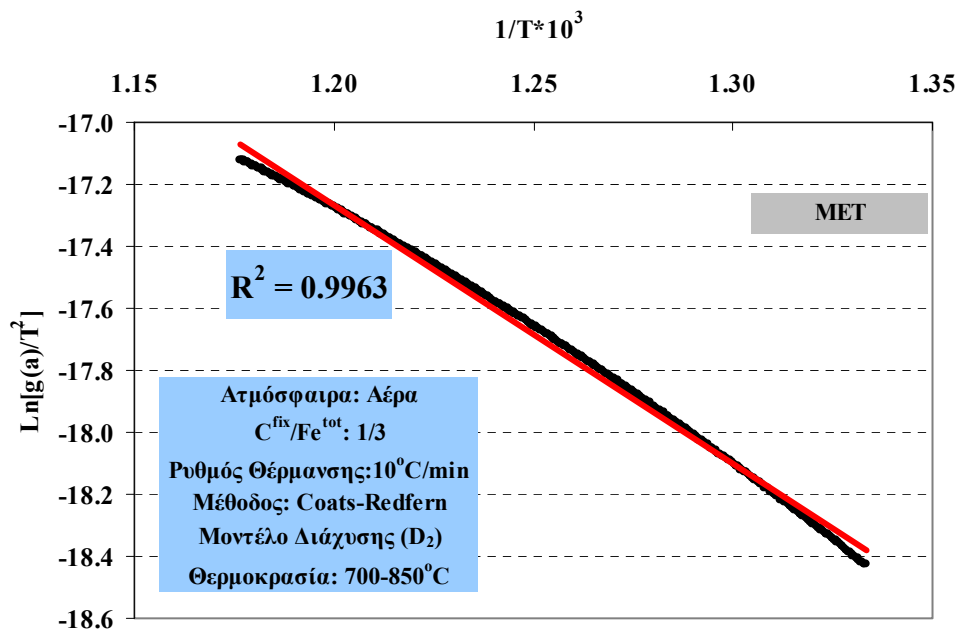
Από τα παραπάνω διαγράμματα είναι εμφανές το γεγονός ότι οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) είναι σαφώς χαμηλότεροι συγκριτικά με αυτούς οι οποίοι προέκυψαν από την αναγωγή του αιματίτη, κάτι που αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι και σε αυτή την περίπτωση το ρυθμορυθμιστικό βήμα δεν είναι ενιαίο. Γι' αυτό τον λόγο, επαναλαμβάνεται η κινητική επεξεργασία των δεδομένων της αναγωγής για τα ακόλουθα θερμοκρασιακά εύρη τιμών: 700-850 και 850-1000°C για το μετάλλευμα MET και 700-850 και 850-950°C για το MEE2, λόγω του ό,τι η κλίση της καμπύλης μηδενίζεται και διακόπτεται η αναγωγή του τελευταίου μετά τους 970°C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.10 και 8.11, ενώ στον Πίνακα 8.2 παρουσιάζονται οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης που προέκυψαν από τους υπολογισμούς. Η κινητική ανάλυση των δεδομένων επιβεβαιώνει το συμπέρασμα ότι η διάχυση παίζει τον σημαντικότερο ρόλο στον έλεγχο της ταχύτητας της αναγωγής, δεδομένου ότι σε κάθε περίπτωση η κινητική εξίσωση της διάχυσης D_2 παρουσιάζει την καλύτερη προσαρμογή από τα υπόλοιπα κινητικά μοντέλα. Εντούτοις στις χαμηλότερες θερμοκρασίες επιδρά στην ταχύτητα της διεργασίας και το αμιγώς χημικό στάδιο, όπως προκύπτει και από τις αρκετά υψηλότερες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης σε αυτές.



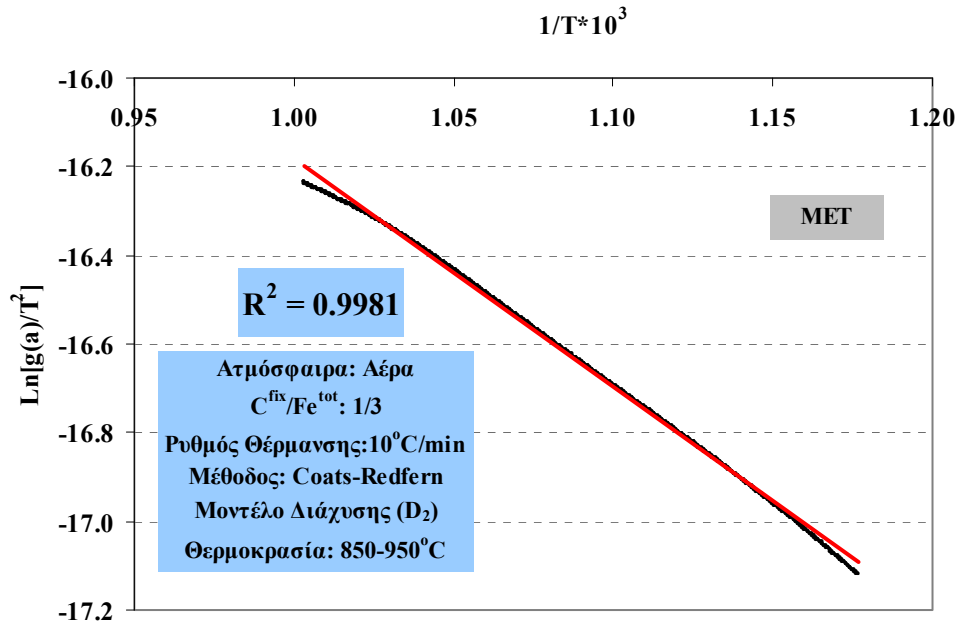
Σχήμα 8.10 (Α): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MEE2 υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 700-850°C (Μέθοδος Coats-Redfern)



Σχήμα 8.10 (B): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MEE2 υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος $850\text{-}1000^\circ\text{C}$ (Μέθοδος Coats-Redfern)



Σχήμα 8.11 (A): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D_2 για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MET υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος $700\text{-}850^\circ\text{C}$ (Μέθοδος Coats-Redfern)



Σχήμα 8.11 (B): Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου της διάχυσης D₂ για τον έλεγχο του μηχανισμού της αναγωγής του μεταλλεύματος MET υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στο θερμοκρασιακό εύρος 850-950°C (Μέθοδος Coats-Redfern)

Πίνακας 8.2: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης

Λατεριτικό Μετάλλευμα	Θερμοκρασιακό Εύρος	Κλίση Ευθείας	Ενέργεια Ενεργοποίησης (E) (kcal/mole)
MEE2	700-850°C	-8,45	16,80
MEE2	850-950°C	-4,56	9,07
MET	700-850°C	-8,34	16,58
MET	850-1000°C	-5,14	10,21

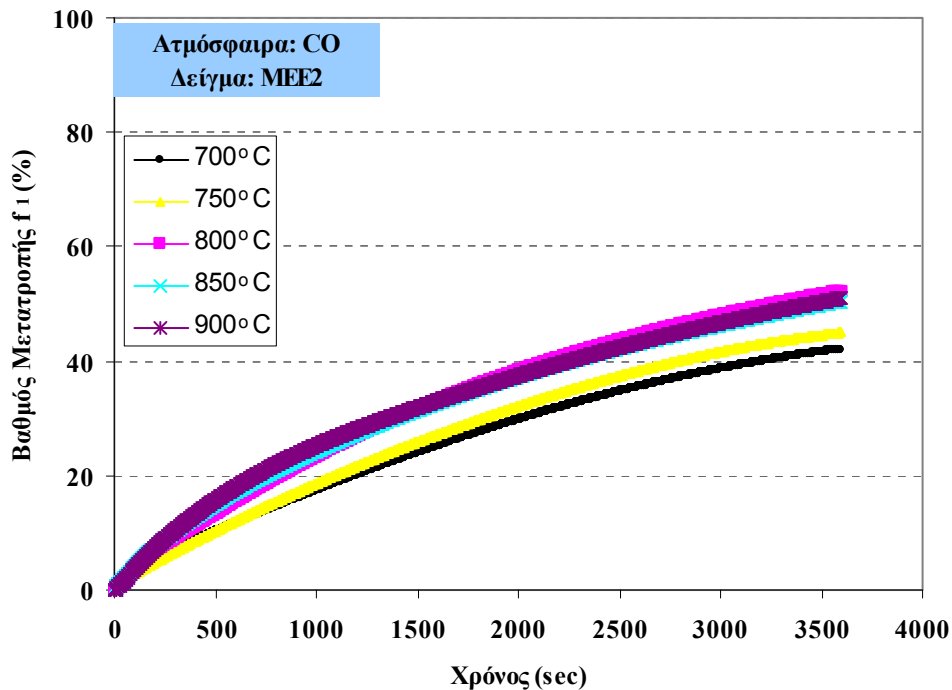
Επιπρόσθετα, το γεγονός ότι οι ενέργειες ενεργοποίησης των λατεριτικών μεταλλευμάτων είναι υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες για την αναγωγή των νικελιούχων λατεριτών με αέριο αναγωγικό μέσο στα κεφάλαια 6 και 7, δικαιολογείται με βάση δύο κυρίως παραμέτρους: i) το γεγονός ότι η αναγωγή πραγματοποιείται με στερεό αναγωγικό μέσο, οπότε είναι περισσότερο ευαίσθητη στην επίδραση της θερμοκρασίας, και ii) το δείγμα σε αυτή την περίπτωση είναι λειοτριβημένο, ως εκ τούτου έχει πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια συγκριτικά με

τα κοκκομετρικά κλάσματα των -12,5+9,5 και -9,5+6,3 mm τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές των κεφαλαίων 6 και 7. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα χημικά φαινόμενα να παίζουν σημαντικότερο ρόλο στον έλεγχο της ταχύτητας της αντίδρασης.

8.3 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΑΕΡΙΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΣΟ ΥΠΟ ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Ο δεύτερος κύκλος πειραματικών δοκιμών στο θερμοζυγό περιλάμβανε δοκιμές αναγωγικής φρύξης Ελληνικού νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες με μονοξείδιο του άνθρακα. Ακολούθησε μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με σκοπό τον προσδιορισμό του ρυθμορυθμιστικού βήματος της διεργασίας, καθώς και τη συσχέτιση των αποτελεσμάτων με εκείνα των δοκιμών αναγωγής με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO-N₂) για τα αδρομερή κλάσματα των λατεριτών, οι οποίες έλαβαν χώρα στα δύο προηγούμενα κεφάλαια. Η σειρά αυτή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος 700-900°C. Ο βαθμός μετατροπής f_1 (%) προσδιορίστηκε με βάση την σχέση (8.3).

Στο Σχήμα 8.12 παρουσιάζονται οι καμπύλες του βαθμού μετατροπής f_1 (%) του λατεριτή ΜΕΕ2 ως συνάρτηση του χρόνου.



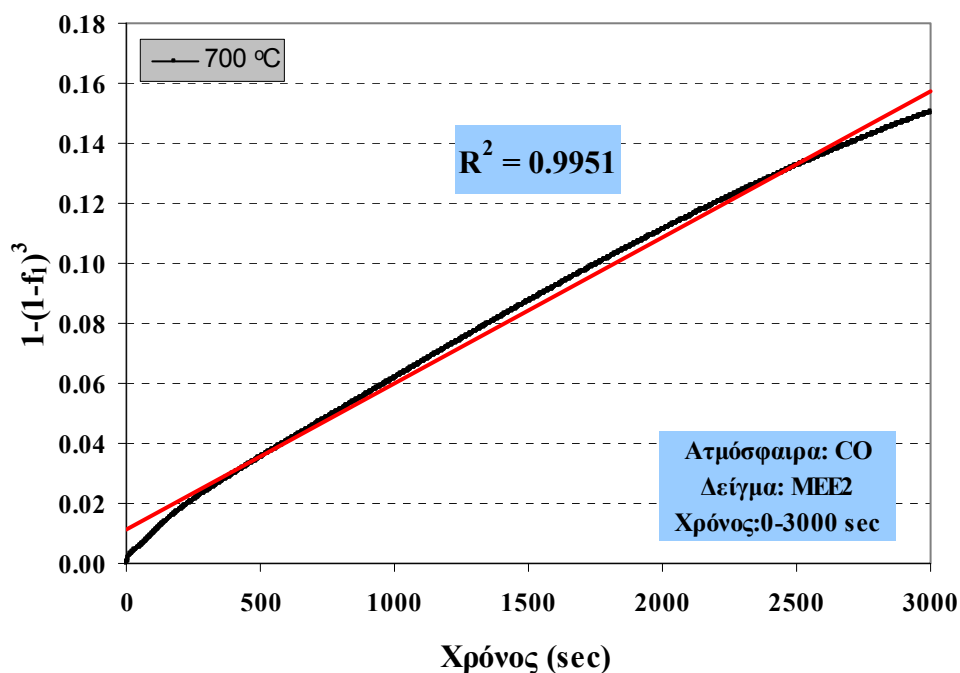
Σχήμα 8.12: Καμπύλες βαθμού μετατροπής συναρτήσει του χρόνου για το λατερίτη MEE2 σε ατμόσφαιρα CO

Από τη μορφή των κινητικών καμπυλών στο Σχήμα 8.12 προκύπτει ότι η επίδραση της θερμοκρασίας είναι θετική για την ταχύτητα της αναγωγής στο θερμοκρασιακό εύρος 700-800°C. Αντίθετα, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι πρακτικά ανεπαίσθητη μεταξύ 800-900°C. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει το συμπέρασμα το οποίο εξήχθη σχετικά με τη σχεδόν μηδαμινή επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της διεργασίας εντός του ίδιου θερμοκρασιακού εύρους, κατά την αναγωγή των αδρομερών κλασμάτων λατερίτη με αέριο αναγωγικό μίγμα CO/N₂ στα δύο προηγούμενα κεφάλαια.

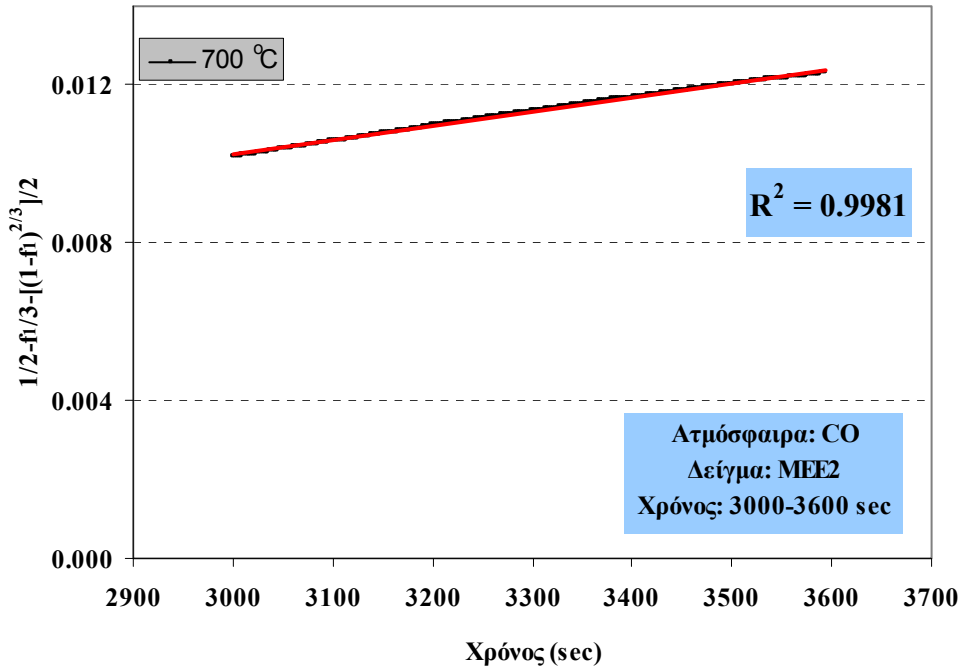
Από τη μελέτη της μορφής των κινητικών καμπυλών προκύπτει ότι η κλίση των καμπυλών σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες δεν είναι ενιαία, γεγονός το οποίο παραπέμπει στη διερεύνηση με μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων ενδεχόμενης αλλαγής του ρυθμορυθμιστικού βήματος της διεργασίας. Συγκεκριμένα, σχεδόν όλες οι κινητικές καμπύλες μπορούν να διαχωριστούν σε δύο τμήματα: το τμήμα της 'επιτάχυνσης' (acceleration) και το τμήμα της

'παρακμής' (decay). Η μορφή αυτή των καμπυλών έρχεται σε συμφωνία με τις μελέτες και άλλων ερευνητών (Piotrowski et al., 2007, Piotrowski et al., 2005), οι οποίες αναφέρονται στην κινητική της αναγωγικής διεργασίας του αιματίτη χρησιμοποιώντας τις αρχές της θερμοβαρυμετρίας, με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO, H₂, N₂).

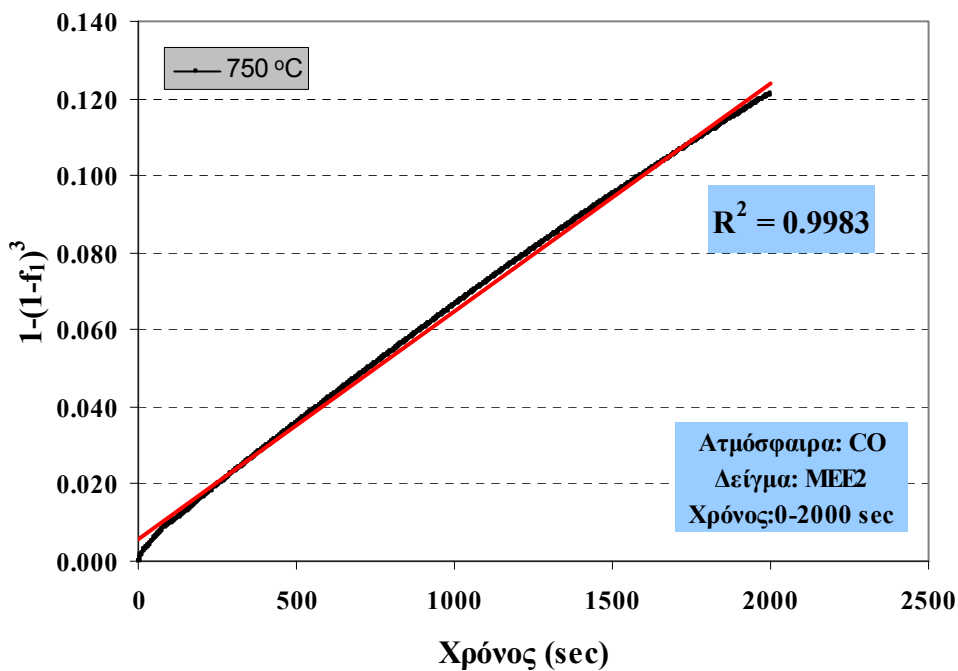
Το κριτήριο της γραμμικής προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων 3.16 και 3.17 ήταν αυτό το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων και την αποκάλυψη του ελέγχοντος μηχανισμού. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής στην κινητική εξίσωση όπου παρουσιάζεται η βέλτιστη γραμμική προσαρμογή με βάση την εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων, παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.13. Διευκρινίζεται το γεγονός ότι η κινητική ανάλυση των δεδομένων, δεν παρουσιάζεται σε όλο το εύρος των τιμών του χρόνου, δηλαδή από t=0 έως t=3600 sec, δεδομένου ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα δεν είναι ενιαίο.



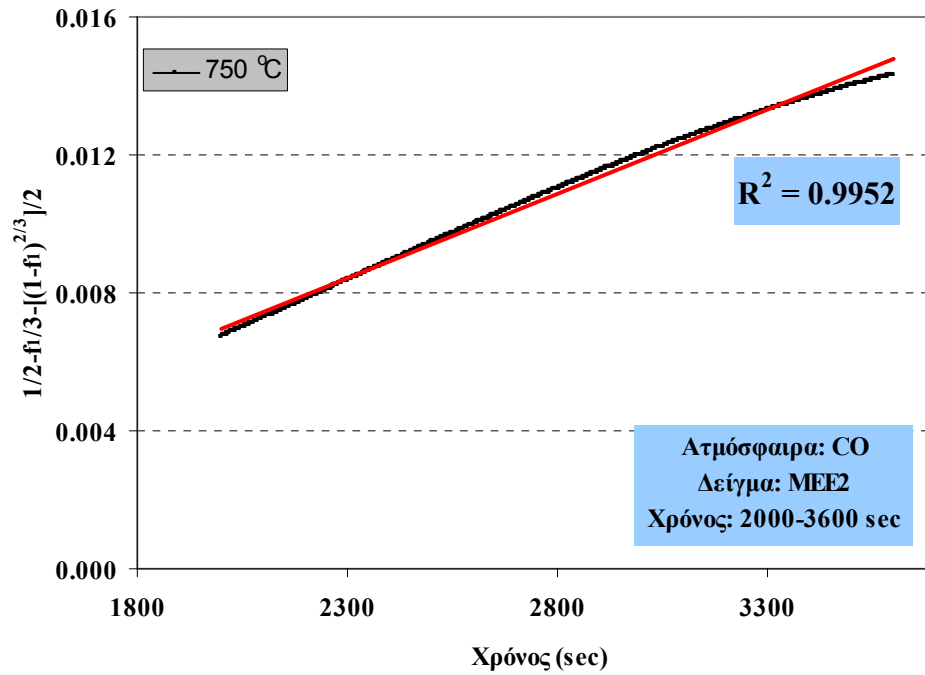
Σχήμα 8.13 (Α,Ι): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης στην αναγωγή λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 700 °C και για χρονικό διάστημα t=0-3000 sec



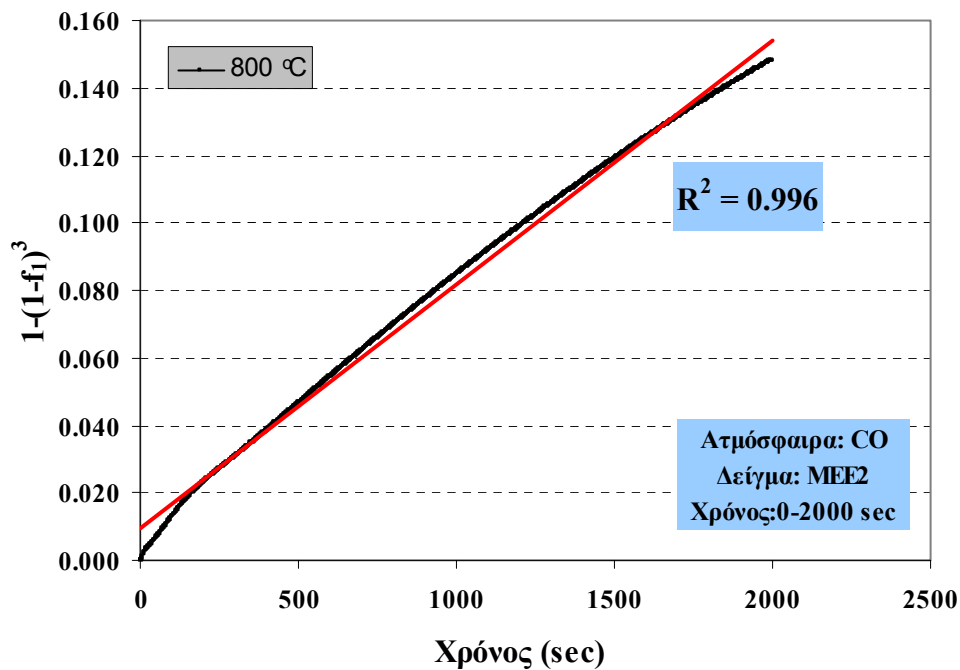
Σχήμα 8.13 (Α,ΙΙ): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 700 °C και για χρονικό διάστημα $t=3000-3600$ sec



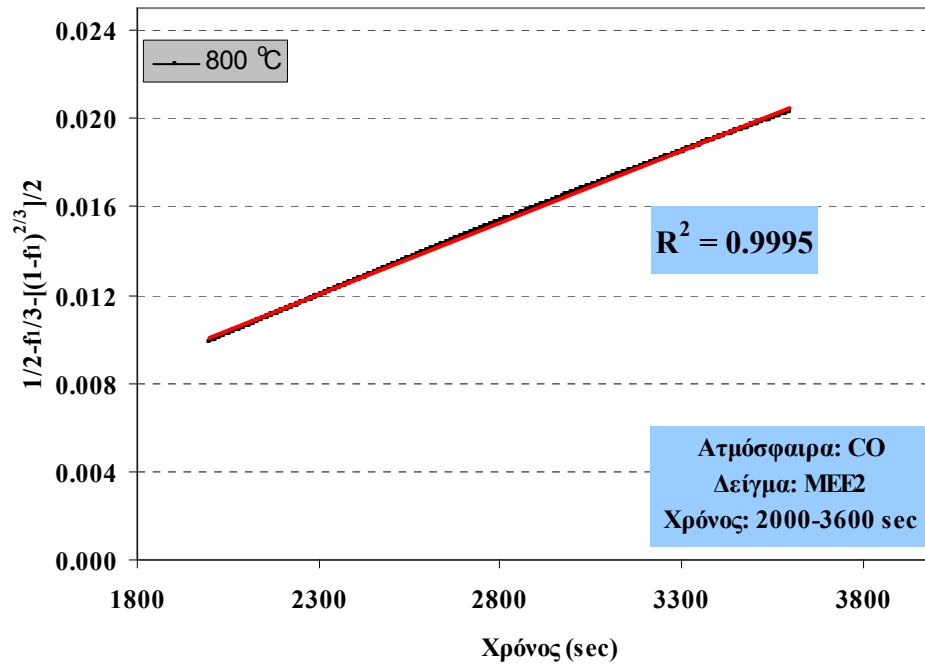
Σχήμα 8.13 (B,Ι): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 750 °C και για χρονικό διάστημα $t=0-2000$ sec



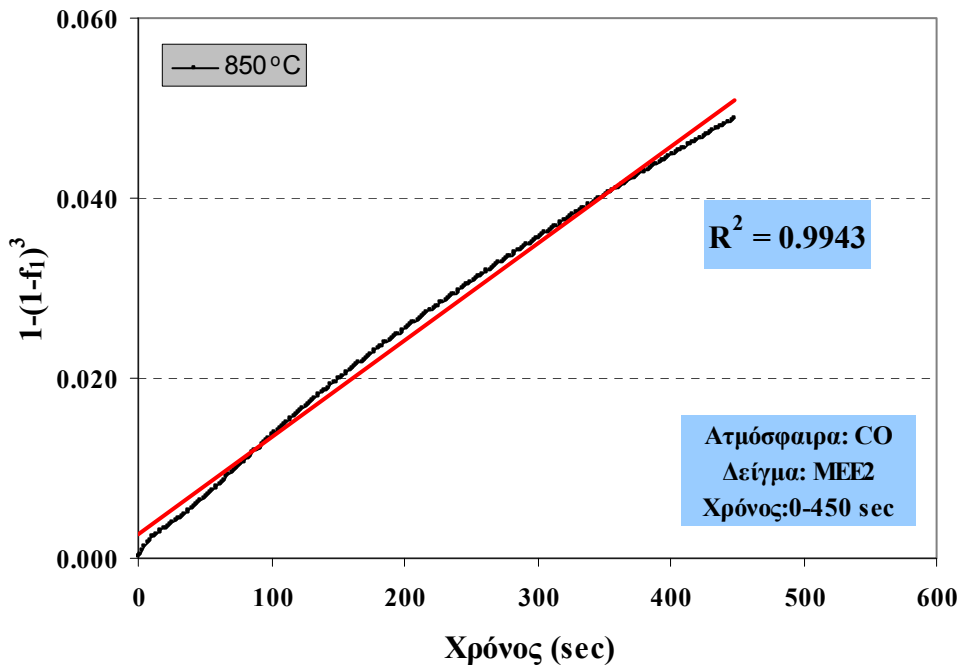
Σχήμα 8.13 (B,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 750 °C και για χρονικό διάστημα t=2000-3600 sec



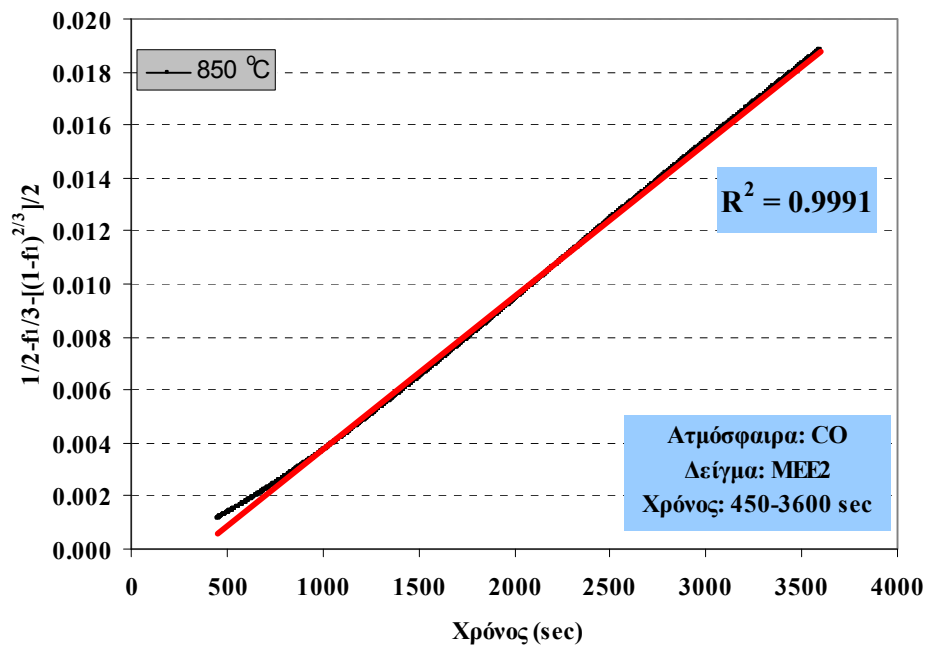
Σχήμα 8.13 (Γ,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 800 °C και για χρονικό διάστημα t=0-2000 sec



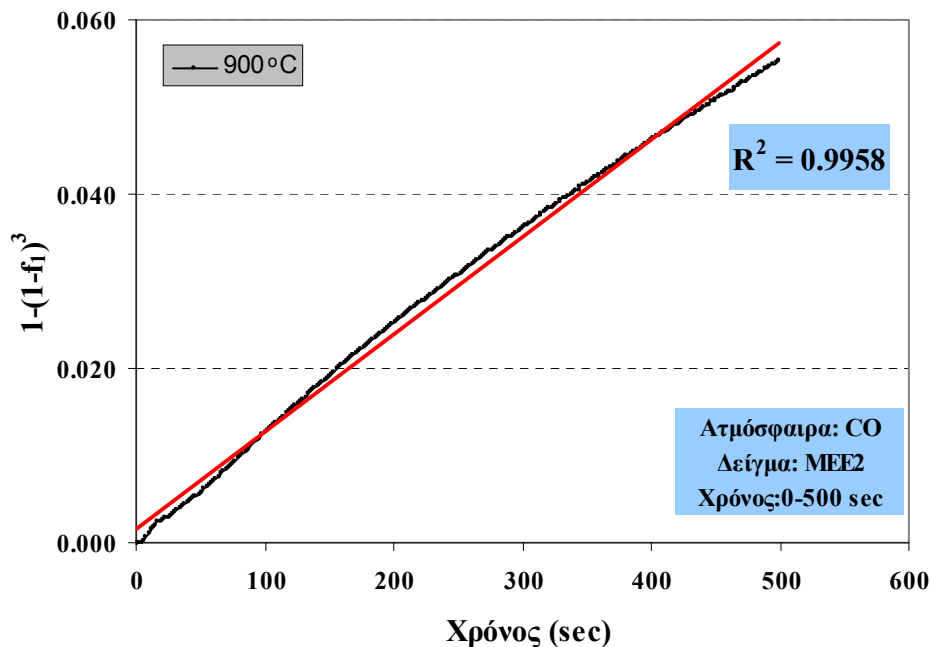
Σχήμα 8.13 (Γ,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 800 °C και για χρονικό διάστημα $t=2000-3600$ sec



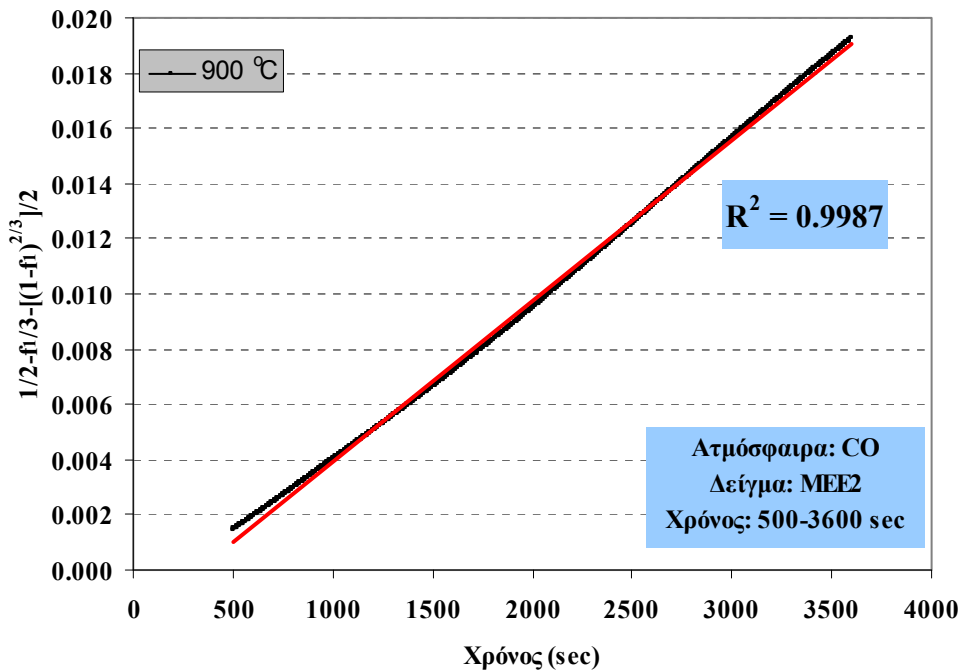
Σχήμα 8.13 (Δ,I): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 850 °C και για χρονικό διάστημα $t=0-450$ sec



Σχήμα 8.13 (Δ,Π): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 850 °C και για χρονικό διάστημα $t=450-3600$ sec



Σχήμα 8.13 (Ε,Ι): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης χημικής αντίδρασης του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 900 °C και για χρονικό διάστημα $t=0-500$ sec



Σχήμα 8.13 (E,II): Προσαρμογή της κινητικής εξίσωσης διάχυσης στην αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 900 °C και για χρονικό διάστημα $t=500-3600$ sec

Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται από την μελέτη των διαγραμμάτων στο Σχήμα 8.13 είναι ότι το βραδύτερο στάδιο της αναγωγής του Ελληνικού νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος με αέριο CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, δεν είναι ενιαίο. Συγκεκριμένα, η ταχύτητα της αναγωγής ελέγχεται από συνδυασμό των δύο μηχανισμών (μεταφορά μάζας και χημική αντίδραση), δεδομένου ότι λαμβάνει χώρα αλλαγή του ελέγχοντος μηχανισμού.

Αρκετή συζήτηση υπάρχει στη διεθνή βιβλιογραφία όσον αφορά το τι ορίζεται ακριβώς ως χημική αντίδραση στα κινητικά μοντέλα αναγωγής των οξειδίων. Η πλειοψηφία των ερευνητών συνήθως αναφέρεται στη χημική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια μεταξύ του μεταλλικού σιδήρου και ενός οξειδίου σε ανώτερη οξειδωτική βαθμίδα ή και μεταξύ δύο οξειδίων στα οποία ο σίδηρος βρίσκεται σε διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες. Εντούτοις, σύμφωνα με άλλους ερευνητές, (Piotrowski et al., 2007, Piotrowski et al., 2005), στα πλαίσια του χημικού

σταδίου λαμβάνεται υπόψη και ο μηχανισμός της πυρηνοποίησης (μοντέλο του Avrami-Erofe'ev), ο οποίος θεωρείται ότι περιγράφει κατά τον καλύτερο τρόπο την εξέλιξη τέτοιου είδους ετερογενών αντιδράσεων. Σύμφωνα με την εν λόγω θεωρία, δημιουργούνται στο εσωτερικό των στερεών αντιδρώντων τεμαχίων φύτρες πυρήνων, οι οποίες αναπτύσσονται στα όρια των μητρικών φάσεων. Το φαινόμενο δεν μπορεί να αποκλειστεί, ιδίως για τα πολύ πρώιμα στάδια των αντιδράσεων, όπου άλλωστε όπως φάνηκε και από τα διαγράμματα του Σχήματος 8.13, παρατηρείται μία συστηματική απόκλιση κατά τη γραμμική προσαρμογή της εξίσωσης η οποία αναφέρεται στο σύνηθες μοντέλο της χημικής αντίδρασης στη διεπιφάνεια των φάσεων.

Σε κάθε περίπτωση, επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι μέχρι ενός σημείου κατά την πρόοδο της αναγωγής, το χημικό στάδιο είναι εκείνο το οποίο ρυθμίζει την ταχύτητα της διεργασίας. Μάλιστα, με δεδομένο ότι όπως έχει προκύψει από τα συμπεράσματα προηγούμενων ενοτήτων, η διάχυση ευνοείται στις χαμηλές θερμοκρασίες, κατά την αναγωγή του αιματίτη στους 700°C το μοντέλο της χημικής αντίδρασης παρουσιάζει την καλύτερη προσαρμογή σε όλη τη διάρκεια των 60 min. Υφίσταται όμως στις περισσότερες περιπτώσεις ένα χρονικό σημείο μετά το οποίο η διάχυση του αναγωγικού αερίου ή/και των αερίων προϊόντων της διεργασίας μετατρέπεται σε ρυθμορυθμιστικό βήμα έως το τέλος της παροχής του αναγωγικού αερίου. Το εν λόγω φαινόμενο αποδίδεται στο σχηματισμό του στρώματος του μεταλλικού σιδήρου γύρω από τον πυρήνα των μερικώς ανηγμένων οξειδίων, το πάχος του οποίου έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει με το χρόνο εμποδίζοντας τη μεταφορά μάζας δια μέσου των πόρων του.

Ένα άλλο συμπέρασμα το οποίο εξάγεται είναι το γεγονός ότι η χρονική διάρκεια υπεροχής του χημικού σταδίου ως ρυθμορυθμιστικού βήματος μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έως και τους 800°C όπως προέκυψε από τις δοκιμές αναγωγής του MEE2, η αλλαγή του μηχανισμού δε λαμβάνει χώρα νωρίτερα από τα 30 min. Στις υψηλότερες όμως θερμοκρασίες, το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται στα 8 min. Το φαινόμενο αποδίδεται στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης κατά το αρχικό στάδιο της διεργασίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός το

οποίο ευνοεί ταυτόχρονα τον ταχύτερο σχηματισμό του μεταλλικού σιδήρου γύρω από τον πυρήνα των οξειδίων.

Οι παραπάνω διαπιστώσεις σχετικά με την αλλαγή του μηχανισμού κατά τη διάρκεια της αναγωγικής διεργασίας των οξειδίων του σιδήρου, επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από την κινητική μελέτη της αναγωγής των λατεριτικών μεταλλευμάτων, ιδίως υπό τη μορφή pellets, στο κεφάλαιο 7.

8.4 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΝΕΥΡΩΝΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ ΣΤΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΛΑΤΕΡΙΤΗ ΜΕ ΑΕΡΙΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΣΟ

8.4.1 Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα: Εφαρμογή σε μεταλλουργικές διεργασίες

Τα Τεχνητά νευρωνικά δίκτυα (ΤΝΔ) - το θεωρητικό υπόβαθρο των οποίων αναλύεται στο Παράρτημα IV-, θεωρούνται ως ένα αποτελεσματικό εργαλείο υπολογισμών, δεδομένου ότι η εφαρμογή τους σε υπολογισμούς οι οποίοι αφορούν αντικείμενα χημικών ή μεταλλουργικών διεργασιών δεν έχει ως προαπαιτούμενο την ενσωμάτωση φυσικοχημικών μοντέλων που να συνδέουν μέσω μαθηματικών μεταβλητών όλες τις παραμέτρους οι οποίες καθορίζουν την πρόοδο της διεργασίας. Έτσι, η εφαρμογή του εν λόγω εργαλείου καθιστά δυνατή τη σχετικά γρήγορη αριθμητική μοντελοποίηση της διεργασίας, ιδίως στις περιπτώσεις εκείνες κατά τις οποίες δεν υπάρχει απόλυτη γνώση γύρω από το ρυθμορυθμιστικό βήμα ή η περιγραφή της διεργασίας γίνεται απλά με τη χρήση κάποιου ημι-εμπειρικού μοντέλου. Σε αυτές τις περιπτώσεις, χρησιμοποιώντας ως βάση πειραματικά δεδομένα, τα Νευρωνικά Δίκτυα εκπαιδεύονται από έναν κατάλληλο αλγόριθμο να προχωρήσουν σε αριθμητική επίλυση του προβλήματος και να εντοπίσουν τις κατάλληλες σχέσεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των παραμέτρων εισόδου-εξόδου.

Τα Νευρωνικά δίκτυα βρίσκουν τα τελευταία χρόνια ευρεία εφαρμογή στην προσπάθεια μοντελοποίησης σύνθετων χημικών ή μεταλλουργικών διεργασιών μέσω συμβατικών μεθόδων, είτε ως ανεξάρτητες μέθοδοι είτε ως εσωτερικά μέρη σύνθετων υβριδικών μοντέλων (Stephanopoulos and Han, 1996/ Willis et al., 1992/ Meert and Rijckaert, 1998/ Hoskins and Himmelblau, 1988/ Psichiogios and Ungar, 1992/ Thompson and Kramer, 1994/ Piotrowski et al., 2005/ Aldrich et al., 1994). Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, σκοπός εφαρμογής από τους ερευνητές των νευρωνικών δικτύων είναι η μοντελοποίηση της προόδου της ταχύτητας καθώς και ο προσδιορισμός κρίσιμων κινητικών παραμέτρων, για διεργασίες όπως οι ακόλουθες: αναγωγή Fe_2O_3 προς FeO , καταλυτική οξείδωση CO , πυρόλυση στερεών ορυκτών καυσίμων.

8.4.2 Εφαρμογή των Τεχνητών Νευρωνικών Δίκτυων στην μοντελοποίηση της κινητικής της αναγωγής λατερίτη με CO

8.4.2.1 Πειραματική διαδικασία

Στα πλαίσια της επιβεβαίωσης των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν στην ενότητα 8.3 από την κινητική ανάλυση της αναγωγής του λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 στο θερμοζυγό με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, επιχειρείται στην παρούσα ενότητα μοντελοποίηση της αναγωγής εντός του ίδιου θερμοκρασιακού εύρους και εφαρμόζοντας τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, ως δεδομένα για την προσομοίωση ελήφθησαν δεδομένα χρόνου - βαθμού μετατροπής (f_1) για θερμοκρασίες 700, 750, 800, 850 και 900°C και χρονική διάρκεια της αναγωγής 60 min, όπως αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τη χάραξη των κινητικών καμπυλών του Σχήματος 8.13.

Για τη διαδικασία εκπαίδευσης των δεδομένων έγινε χρήση του αλγόριθμου ανάστροφης διάδοσης σφάλματος Levenberg-Marquardt (LM). Παρόμοιο Τεχνητό Νευρωνικό Δίκτυο (ΤΝΔ) έχει χρησιμοποιηθεί για τη μοντελοποίηση της κατεργασίας κράματος Fe-Ni από Ελληνικά νικελιούχα μεταλλεύματα σε μεταλλάκτες τύπου OBM σε πρόσφατη εργασία με πολύ καλά αποτελέσματα (Argiris et. al, 2009). Στο ίδιο άρθρο υπάρχει και η ανάλυση του μαθηματικού φορμαλισμού ανάπτυξης του αλγόριθμου LM.

Η αρχιτεκτονική του δικτύου στα πλαίσια της διατριβής σε πρώτη φάση επελέγη βάσει της προϋπάρχουσας εμπειρίας από την εφαρμογή των νευρωνικών δικτύων σε μοντελοποίηση κατεργασίας νικελιούχων λατεριτών και ήταν του τύπου 2-12-10-1. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δύο εισοδοί στο σύστημα (χρόνος και θερμοκρασία), δύο κρυφά επίπεδα, το πρώτο με 12 και το δεύτερο με 10 νευρώνες και μία έξοδος (βαθμός μετατροπής f_1).

Τα 10.463 ζεύγη δεδομένων βαθμός μετατροπής - χρόνος κατηγοριοποιήθηκαν τυχαία στις εξής τρεις κατηγορίες, με κριτήριο την αποφυγή του φαινομένου του *over-fitting*, όπως περιγράφηκε σε προηγούμενη ενότητα: τα δεδομένα εκπαίδευσης (*training*), τα δεδομένα επικύρωσης (*validation*) και τα δεδομένα ελέγχου (*test*), σε αναλογίες 50%, 25% και 25%, αντίστοιχα, όπως προτείνεται από τους Demuth και Beale (Demuth και Beale, 2004). Το μοντέλο αναπτύσσεται χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της εκπαίδευσης, ενώ τα δεδομένα ελέγχου χρησιμοποιούνται για την τελική αξιολόγηση της ακρίβειας του μοντέλου. Τα δεδομένα της επαλήθευσης χρησιμοποιήθηκαν απλά για την εφαρμογή της μεθόδου του *early stopping* προς αποφυγή του φαινομένου της υπερπροσαρμογής (*over-fitting*) κατά τη διάρκεια της εκπαίδευσης (Demuth και Beale, 2004). Όλα τα δεδομένα τα οποία εισήχθησαν στο σύστημα του νευρωνικού δικτύου κανονικοποιήθηκαν, με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$x_n = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (8.9)$$

όπου x_n είναι η κανονικοποιημένη τιμή και x_{\min} , x_{\max} η ελάχιστη και μέγιστη τιμή του κάθε δεδομένου, αντίστοιχα.

Η ακρίβεια της επιλογής της συγκεκριμένης αρχιτεκτονικής του νευρωνικού δικτύου για την αναγωγή, αξιολογήθηκε με βάση τον υπολογισμό των μεγεθών: i) τετραγωνική ρίζα του μέσου αθροίσματος των τετραγώνων των σφαλμάτων (Root Mean Squared Error - RMSE), όπως ορίστηκε στο αντίστοιχο Παράρτημα ii) μέση απόλυτη απόκλιση (Mean Absolute Deviation - MAD), όπως αυτά ορίστηκαν από τις σχέσεις (IV.16) και (IV.13) στο αντίστοιχο Παράρτημα-όπου y η πειραματική

τιμή (observed) και \hat{y} η προβλεπόμενη τιμή από το νευρωνικό δίκτυο (ANN Predicted value) για τα N πειραματικά δεδομένα τα οποία υπέστησαν επεξεργασία σε κάθε μία από τις τρεις κατηγορίες δεδομένων- iii) συντελεστής συσχέτισης του Pearson (Pearson correlation coefficient - r), όπως αυτός ορίζεται από την εξίσωση (8.10):

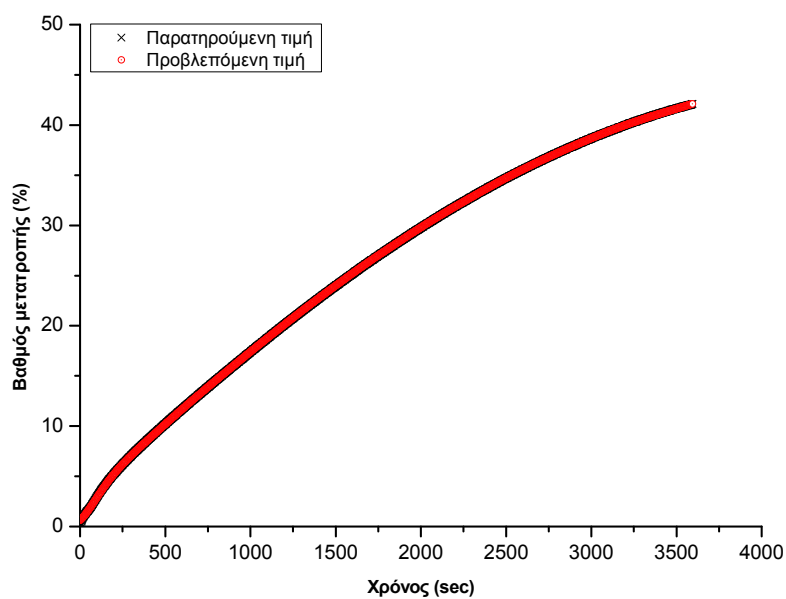
$$r = \frac{N \sum y_p y_{obs} - \sum y_p \sum y_{obs}}{\sqrt{\left(N \sum y_p^2 - \left(\sum y_p \right)^2 \right) \left(N \sum y_{obs}^2 - \left(\sum y_{obs} \right)^2 \right)}} \quad (8.10)$$

όπου y_p και y_{obs} είναι οι y και \hat{y} αντίστοιχα.

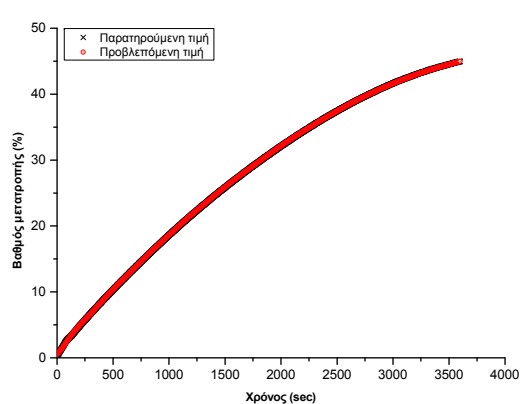
Ο συντελεστής συσχέτισης παίρνει οριακές τιμές -1 και +1. Όταν η απόλυτη τιμή του r λοιπόν είναι μονάδα, τότε προκύπτει ότι υπάρχει μία τέλεια γραμμική συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και εκείνων που προβλέπονται από το νευρωνικό δίκτυο. Αντίθετα, αν ο συντελεστής συσχέτισης μηδενίζεται, τότε δεν υπάρχει καμία απολύτως συσχέτιση μεταξύ των προαναφερθέντων.

8.4.2.2 Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων

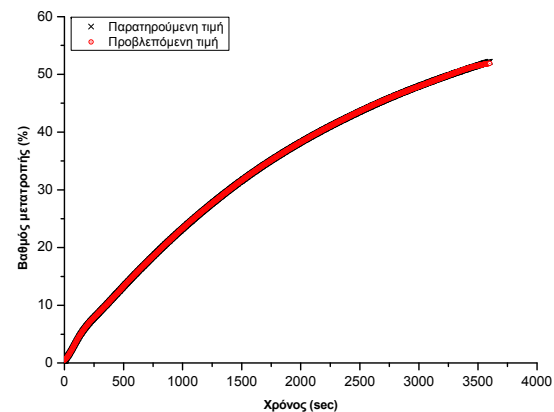
Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των κινητικών δεδομένων της αναγωγής του λατερίτη MEE2 με το νευρωνικό δίκτυο παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.14, για θερμοκρασίες 700, 750, 800, 850 και 900°C και χρονική διάρκεια αναγωγής 60 min. Στο Σχήμα 8.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης μεταξύ των πειραματικών τιμών του βαθμού μετατροπής και των τιμών οι οποίες αποτελούν την πρόβλεψη του νευρωνικού δικτύου. Στον Πίνακα 8.3 παρουσιάζονται οι αριθμητικές τιμές των συντελεστών βάσει των οποίων γίνεται η αξιολόγηση της ορθότητας του προτεινόμενου μοντέλου.



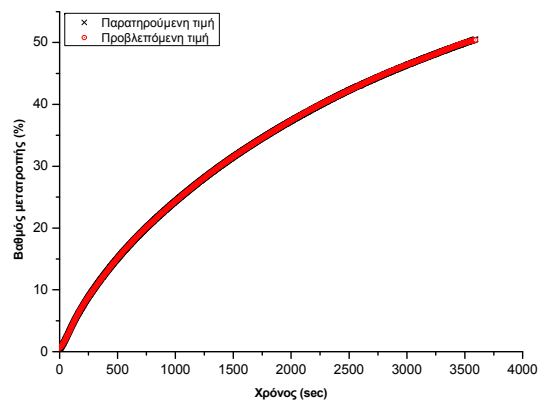
Σχήμα 8.14 (Α): Κινητικές καμπύλες βαθμού μετατροπής - χρόνου για την αναγωγή του λατεριτη MEE2 στους 700°C με CO- Σύγκριση πειραματικών τιμών και προβλέψεων του νευρωνικού δικτύου



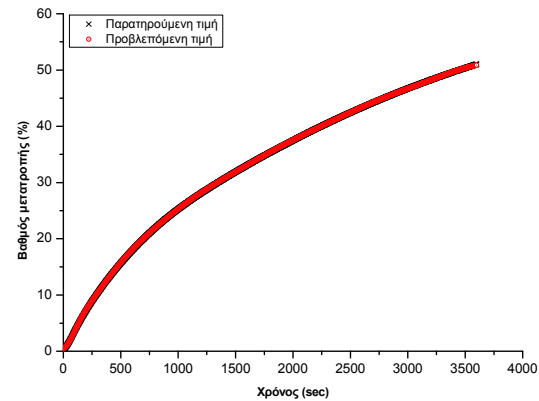
(B)



(Γ)



(Δ)

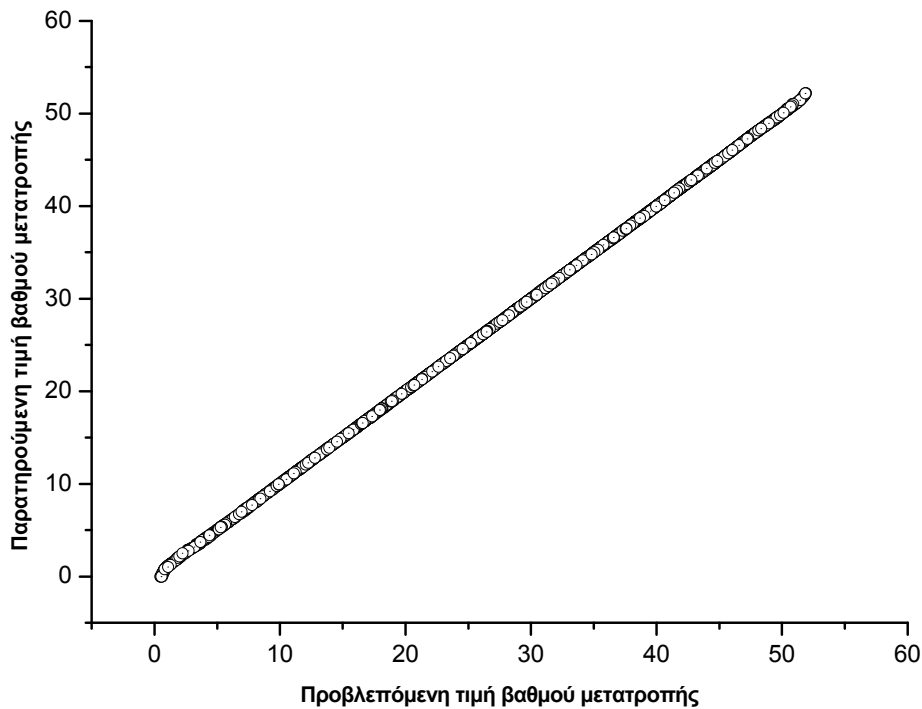


(E)

Σχήμα 8.14 (Συνέχεια): Κινητικές καμπύλες βαθμού μετατροπής - χρόνου για την αναγωγή του λατερίτη MEE2 με CO - Σύγκριση πειραματικών τιμών και προβλέψεων του νευρωνικού δικτύου, στους: (B) 750°C, (Γ) 800°C, (Δ) 850°C, (E) 900°C

Πίνακας 8.3: Τιμές δεικτών αξιολόγησης για τα αποτελέσματα της προσαρμογής των κινητικών καμπυλών της αναγωγής του MEE2 με CO

Δείκτης Αξιολόγησης	Τιμή
RMSE	0,0477
MAD	0,0283
r	0,9999



Σχήμα 8.15: Σύγκριση μεταξύ παρατηρούμενων (πειραματικών) και προβλεπόμενων από το νευρωνικό δίκτυο τιμών βαθμού μετατροπής στο σύνολο ελέγχου (test set)

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των κινητικών καμπυλών στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος φαίνεται ότι είναι πολύ ενθαρρυντικά, με δεδομένο ότι ο συντελεστής συσχέτισης του Pearson (r) είναι πάρα πολύ κοντά στη μονάδα, ενώ αντίστοιχα οι άλλοι δύο δείκτες οι οποίοι σχετίζονται με το σφάλμα είναι πολύ κοντά στο μηδέν. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από την αξιολόγηση της κινητικής συμπεριφοράς του εξεταζόμενου

συστήματος (λατερίτης - CO) στο θερμοκρασιακό εύρος 700-900°C. Συγκεκριμένα, η αλλαγή της κλίσης των κινητικών καμπυλών από ένα χρονικό σημείο και μετά, η οποία υπαγορεύεται από την μεταβολή του ρυθμορυθμιστικού βήματος της διεργασίας από καθαρά χημική δράση (χημική αντίδραση στη διεπιφάνεια ή πυρηνοποίηση) σε μεταφορά μάζας (διάχυση), επιβεβαιώνεται από τη σχεδόν τέλεια πρόβλεψη του νευρωνικού δικτύου, το οποίο σημειωτέον έχει μόνο δύο κρυφά επίπεδα. Αυτό σημαίνει ότι χωρίς να εξετάζεται σε πρώτη φάση το βέλτιστο μοντέλο βάσει της εφαρμογής δικτύων με μεγαλύτερο αριθμό κρυφών επιπέδων και ενδιάμεσων νευρώνων, δηλαδή αυξάνοντας ενδεχομένως την ακρίβεια των προβλέψεων, εντούτοις η πρόβλεψη του βαθμού μετατροπής του λατερίτη σε κάθε χρονική στιγμή αγγίζει την πραγματικότητα.

Επιπρόσθετα, επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στην πρόοδο της αναγωγής. Αύξηση της θερμοκρασίας μεταξύ 800-900°C έχει πρακτικά ανεπαίσθητη θετική επίδραση στην ταχύτητα της αναγωγικής διεργασίας, ενώ παράλληλα επισημαίνει την μεταβολή του ρυθμορυθμιστικού βήματος σε διάχυση, λόγω του γεγονότος ότι ευνοείται στα αρχικά στάδια ο σχηματισμός του στρώματος του μεταλλικού σιδήρου που περιβάλλει τον πυρήνα των μη ανηγμένων οξειδίων.

Το γεγονός ότι η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση του νευρωνικού δικτύου ήταν σχεδόν τέλεια σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος και για κάθε χρονική στιγμή, αποτελεί πολύ ισχυρή ένδειξη ότι το τελευταίο μπορεί να μοντελοποιήσει τη σύνθετη φυσικο-χημική διεργασία της αναγωγής καθ' όλη την εξέλιξή της. Συγκεκριμένα, έχει τη δυνατότητα να προβλέψει το βαθμό αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου στο λατεριτικό μέταλλευμα, τόσο κατά το στάδιο όπου η χημική δράση καθορίζει την ταχύτητα της διεργασίας, όσο και κατά τα μετέπειτα στάδια, όπου η ταχύτητα της διεργασίας αποκλίνει από την μονοτονική πρόοδο που θα της επέβαλλε ο νόμος του Arrhenius, εάν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας δεν μετατρέπονταν σε ρυθμορυθμιστικό βήμα. Αυτό σημαίνει ότι το κατάλληλα εκπαιδευμένο νευρωνικό δίκτυο, φαίνεται από αυτή την πρώτη εφαρμογή ότι μπορεί να ενσωματώσει με πολύ μεγάλη ακρίβεια όλες τις 'κρυφές' φυσικοχημικές

μεταβολές οι οποίες επιδρούν στα ενδιάμεσα στάδια της αναγωγικής διεργασίας, όπως μεταβολή του πορώδους, μετασχηματισμοί φάσεων κλπ.

Συστηματικότερη και σε βάθος έρευνα επί της εφαρμογής των νευρωνικών δικτύων για τη μοντελοποίηση της αναγωγής των λατεριτικών μεταλλευμάτων πραγματοποιείται ήδη από μέλη της ίδιας ερευνητικής ομάδας και το αποτέλεσμα μένει να επιβεβαιωθεί με ακόμα μεγαλύτερη σαφήνεια. Ως εκ τούτου, τα νευρωνικά δίκτυα φαίνεται ότι αποτελούν ένα αποτελεσματικό εργαλείο κατά το στάδιο του σχεδιασμού αντιδραστήρων στους οποίους λαμβάνουν χώρα τέτοιου είδους διεργασίες αλλά και κατά το στάδιο λήψης αποφάσεων σχετικά με την επιλογή των βέλτιστων εκείνων συνθηκών που θα εξασφαλίζουν την οικονομικότητά της.

8.5 ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

Τα κυριότερα συμπεράσματα του κεφαλαίου, συνοψίζονται ως ακολούθως:

- 1) Η ατμόσφαιρα της καμίνου είναι κρίσιμος παράγοντας για το θερμοτονισμό των αντιδράσεων κατά την αναγωγή αιματίτη ή/και λατερίτη με στερεό αναγωγικό μέσο. Συγκεκριμένα, αδρανής ατμόσφαιρα ηλίου έχει ως αποτέλεσμα να καταγράφονται σαφή ενδόθερμα φαινόμενα στα διαγράμματα θερμικής ανάλυσης (DTA) κατά την αναγωγή των προαναφερθεισών πρώτων υλών με γραφίτη υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, από τους 25 έως του 1000 °C. Οι χαρακτηριστικές ενδόθερμες κορυφές στους 590 και 920 °C περίπου αποδίδονται στην πραγματοποίηση των αντιδράσεων άμεσης αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου. Αντίθετα, η παρουσία ατμόσφαιρας αέρα στο περιβάλλον της καμίνου, έχει ως αποτέλεσμα την απουσία σαφών ενδόθερμων κορυφών στα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Αυτό αποδίδεται στην αλληλουχία ενδόθερμων (αναγωγικές αντιδράσεις και αεριοποίηση του άνθρακα) και εξώθερμων (αναγωγικές αντιδράσεις και αντιδράσεις καύσης) φαινομένων καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας, με αποτέλεσμα το ηλεκτρικό σήμα το οποίο αθροιστικά καταγράφεται από τη συσκευή σε κάθε χρονική στιγμή

να μην μπορεί να οδηγήσει στην αποτύπωση κάποιας σαφούς ενδόθερμης ή εξώθερμης κορυφής.

- 2) Ο βαθμός μετατροπής του αιματίτη σε ατμόσφαιρα αέρα, είτε ως καθαρό ορυκτό είτε ως συστατικό λατεριτικού μεταλλεύματος, παραμένει σε κάθε περίπτωση σε αρκετά χαμηλά επίπεδα, παρά το γεγονός ότι έχει χρησιμοποιηθεί στο μίγμα η στοιχειομετρική ποσότητα άνθρακα για την πλήρη μετατροπή του σε μεταλλικό σίδηρο. Συγκεκριμένα, οι αριθμητικές τιμές του βαθμού μετατροπής αλλά και των δεδομένων απώλειας βάρους (TG), αποτελούν σαφή ένδειξη ότι η αναγωγή έχει προχωρήσει μέχρι τη μετατροπή του αιματίτη σε μαγνητίτη. Αυτό αποδίδεται στη χρήση του γραφίτη, ο οποίος είναι από τα πλέον μη δραστικά στερεά αναγωγικά μέσα.
- 3) Αύξηση του ρυθμού θέρμανσης συνεπάγεται μείωση της ταχύτητας της αναγωγικής διεργασίας.
- 4) Από τους 100 έως του 650 °C περίπου οι ταχύτητες μετατροπής όπως και οι τελικοί βαθμοί μετατροπής παραμένουν σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Κάτι τέτοιο αποδίδεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες οι σταθερές της ταχύτητας των αναγωγικών αντιδράσεων είναι πολύ χαμηλές και η κινητική της διεργασίας είναι ιδιαίτερος αργή. Μόλις η θερμοκρασία φθάσει τους 650 °C η μορφή της κινητικής καμπύλης αλλάζει, η κλίση αυξάνεται πολύ απότομα και οι ταχύτητες μετατροπής είναι σαφώς μεγαλύτερες.
- 5) Η αλλαγή της κλίσης των κινητικών καμπυλών στο θερμοκρασιακό εύρος 900 - 1000 °C περίπου, αποτελεί ένδειξη για πιθανή μεταβολή του ρυθμορυθμιστικού βήματος της διεργασίας.
- 6) Η μαθηματική επεξεργασία των κινητικών δεδομένων της αναγωγής του αιματίτη και των λατεριτικών μεταλλευμάτων με γραφίτη μέσω της προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα κινητικών μοντέλων για μη-ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, επιβεβαιώνει το συμπέρασμα ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα της διεργασίας δεν είναι ενιαίο στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Συγκεκριμένα, παρά το γεγονός ότι το κινητικό μοντέλο της διάχυσης παρουσιάζει την καλύτερη προσαρμογή ως ρυθμορυθμιστικό βήμα, οι εμφανώς υψηλότερες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (650-900°C) (11,91-16,58

kcal/mole) σε σχέση τις αντίστοιχες μεταξύ 900 και 1000°C (3,6-9,97 kcal/mole), αποτελούν ισχυρή ένδειξη ότι η καθαρά χημική δράση παίζει σημαντικότερο ρόλο στην πρώτη περίπτωση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η διάχυση είναι εκείνη που καθορίζει την ταχύτητα της διεργασίας. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα των κεφαλαίων 6 και 7, όπου και εκεί η επίδραση της διάχυσης ήταν ιδιαίτερα εμφανής στους 900°C.

- 7) Το γεγονός ότι οι ενέργειες ενεργοποίησης των λατεριτικών μεταλλευμάτων σε αυτή την περίπτωση είναι υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες για την αναγωγή τους με αέριο αναγωγικό μέσο στα κεφάλαια 6 και 7, δικαιολογείται αφενός από τη χρήση στερεού αναγωγικού μέσου το οποίο απαιτεί θερμική ενεργοποίηση, οπότε η διεργασία είναι περισσότερο ευαίσθητη στην επίδραση της θερμοκρασίας, αφετέρου από τη χρήση λειοτριβημένου υλικού με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και πορώδες, με αποτέλεσμα να ευνοούνται περισσότερο τα χημικά φαινόμενα.
- 8) Η πραγματοποίηση πειραμάτων λατεριτή με αέριο αναγωγικό μέσο (CO) στο θερμοκρασιακό εύρος 700-900°C, επιβεβαιώνει το συμπέρασμα το οποίο εξήχθη από τις δοκιμές αναγωγής στα κεφάλαια 6 και 7. Συγκεκριμένα, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι θετική για την ταχύτητα της αναγωγής του λατεριτή στο θερμοκρασιακό εύρος 700-800°C, ενώ αντίθετα είναι πρακτικά ανεπαίσθητη μεταξύ 800-900°C.
- 9) Οι κινητικές καμπύλες μπορούν να διαχωριστούν σε δύο τμήματα: το τμήμα της 'επιτάχυνσης' (acceleration) με υψηλές ταχύτητες αναγωγής και το τμήμα της 'παρακμής' (decay), με σταδιακή μείωση των ταχυτήτων.
- 10) Η μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων και σε αυτή την περίπτωση, επιβεβαιώνει τον μη ενιαίο χαρακτήρα του ρυθμορυθμιστικού βήματος της αναγωγικής διεργασίας στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Η ταχύτητα της διεργασίας ελέγχεται από συνδυασμό των δύο μηχανισμών (μεταφορά μάζας και χημική αντίδραση). Μέχρις ενός σημείου κατά την πρόοδο της αναγωγής, το χημικό στάδιο είναι εκείνο που ρυθμίζει την ταχύτητα της διεργασίας. Υπάρχει όμως στις περισσότερες περιπτώσεις ένα χρονικό σημείο μετά το οποίο η διάχυση του αναγωγικού αερίου ή/και των αερίων προϊόντων της διεργασίας μετατρέπεται σε ρυθμορυθμιστικό βήμα έως το τέλος της παροχής του αναγωγικού αερίου. Το εν λόγω φαινόμενο

αποδίδεται στο σχηματισμό του στρώματος του μεταλλικού σιδήρου γύρω από τον πυρήνα των μερικώς ανηγμένων οξειδίων, το πάχος του οποίου έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει με το χρόνο εμποδίζοντας τη μεταφορά μάζας δια μέσου των πόρων του.

- 11) Η χρονική διάρκεια υπεροχής του χημικού σταδίου ως ρυθμορυθμιστικού βήματος μειώνεται αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο αποδίδεται στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης κατά το αρχικό στάδιο της διεργασίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός το οποίο ευνοεί ταυτόχρονα τον ταχύτερο σχηματισμό του μεταλλικού σιδήρου γύρω από τον πυρήνα των οξειδίων.
- 12) Τα αποτελέσματα της εφαρμογής των νευρωνικών δικτύων για την πρόβλεψη των κινητικών καμπυλών βαθμού μετατροπής-χρόνου κατά την αναγωγή λατεριτικού μεταλλεύματος με CO στο θερμοζυγό, ήταν ιδιαίτερος ενθαρρυντικά. Ο συντελεστής συσχέτισης του Pearson (r) είναι πάρα πολύ κοντά στην μονάδα (0,9999), ενώ αντίστοιχα οι δύο δείκτες οι οποίοι σχετίζονται με το σφάλμα (μέση απόλυτη απόκλιση και τετραγωνική ρίζα του μέσου αθροίσματος των τετραγώνων των σφαλμάτων) είναι πολύ κοντά στο μηδέν (0,0283 και 0,0477, αντίστοιχα). Το αποτέλεσμα επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν από την αξιολόγηση της κινητικής συμπεριφοράς του εξεταζόμενου συστήματος (λατερίτης - CO) στο ίδιο εύρος (700-900°C).
- 13) Η σχεδόν άριστη πρόβλεψη των κινητικών καμπυλών με τη χρήση νευρωνικού δικτύου, έστω και σε πειραματικό επίπεδο, αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι το κατάλληλα εκπαιδευμένο νευρωνικό δίκτυο, μπορεί να ενσωματώσει με πολύ μεγάλη ακρίβεια όλες τις 'κρυφές' φυσικοχημικές μεταβολές οι οποίες επιδρούν στα ενδιάμεσα στάδια της αναγωγικής διεργασίας. Συγκεκριμένα, η επίδραση παραμέτρων όπως η μεταβολή του πορώδους, η ενεργοποίηση των μορίων με αύξηση της θερμοκρασίας, οι μετασχηματισμοί φάσεων και άλλες, οι οποίες μπορεί να επιβάλλουν μεταβολή του ρυθμορυθμιστικού βήματος της διεργασίας και απόκλιση από τις συνθήκες οι οποίες προϋποθέτουν την απόλυτη ισχύ του νόμου του Arrhenius, ενσωματώνεται πλήρως στις προβλέψεις εκπαιδευμένου νευρωνικού δικτύου.

Κεφάλαιο 9^ο

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

9.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βασικά συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την παρούσα διατριβή συνοψίζονται ως ακολούθως:

Χαρακτηρισμός των λατεριτικών πρώτων υλών

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής εξετάστηκε η μεταλλουργική συμπεριφορά λατεριτικών μεταλλευμάτων από την Ελλάδα, την Ινδονησία, την Τουρκία και τη Βαλκανική. Τέλος, για συγκριτικούς λόγους πραγματοποιήθηκε και μία επιπλέον σειρά πειραμάτων με το καθαρό ορυκτό αιματίτη. Οι Ελληνικοί νικελιούχοι λατερίτες προελεύσεως Ευβοίας (MEE) και Λοκρίδας (MEI), καθώς και ο λατερίτης προελεύσεως Τουρκίας (MET) ταξινομούνται στην κατηγορία των μεταλλευμάτων λειμωνιτικού τύπου. Ο Ελληνικός νικελιούχος λατερίτης προελεύσεως Καστοριάς (MEK) ταξινομείται στα μεταλλεύματα ενδιάμεσου τύπου. Κύριο χαρακτηριστικό των Ελληνικών λατεριτών λειμωνιτικού τύπου είναι ότι ο σίδηρος βρίσκεται κατά κύριο λόγο υπό τη μορφή αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και το νικέλιο ενδομημένο στο χλωρίτη $[(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Al})_6 (\text{Al}, \text{Si})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8]$. Στο μετάλλευμα προελεύσεως Τουρκίας (MET) διαπιστώνεται ότι συνυπάρχουν οι ορυκτολογικές φάσεις του σιδήρου αιματίτης και γκαϊτίτης ($\alpha\text{-FeOOH}$). Αντίθετα, στο ενδιάμεσου τύπου μετάλλευμα MEK ο γκαϊτίτης είναι η βασική ορυκτολογική φάση του σιδήρου, ενώ το νικέλιο ενδομείται κατά κύριο λόγο στο πλέγμα του νικελιούχου σερπεντίνη $[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni})_6\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$. Θερμοβαρυτομετρικές και ορυκτολογικές αναλύσεις έδειξαν ότι η υποβολή των μεταλλευμάτων στη διεργασία της προθέρμανσης - πόρωσης στους 400°C έχει ως συνέπεια την αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη και τη

μετατροπή του σε αιματίτη, ενώ η ίδια διεργασία στους 850°C οδηγεί στη θερμική διάσπαση των φάσεων του χλωρίτη και του σερπεντίνη.

Τα λατεριτικά μεταλλεύματα Ινδονησίας (I) και Βαλκανικής προέλευσης (BALKAN) εκτός Ελλάδας, βάσει της χημικής αλλά και της ορυκτολογικής τους σύστασης προσεγγίζουν τα μεταλλεύματα ενδιάμεσου τύπου. Ο λατερίτης Ινδονησίας παρουσιάζει τα ίδια ορυκτολογικά χαρακτηριστικά με αυτά του λατερίτη Καστοριάς, διαφοροποιούμενος κυρίως ως προς την πολύ υψηλότερη περιεκτικότητά του σε μαγνήσιο. Το δε μετάλλευμα Βαλκανικής προέλευσης, έχει τον αιματίτη ως τη μοναδική ορυκτολογική φάση του σιδήρου, ενώ το νικέλιο κατά πάσα πιθανότητα ενδομείται στην ορυκτολογική φάση του τάλκη $[(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ ως υποκαταστάτης του μαγνησίου.

Οι Ελληνικοί νικελιούχοι λατερίτες καθώς και ο λατερίτης Ινδονησίας κατατάσσονται στην κατηγορία των μεσο-πορώδων στερεών σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC βάσει της μορφής των ισόθερμων καμπυλών ρόφησης - εκρόφησης αζώτου. Παρ' όλα αυτά, οι διαφορές μεταξύ τους όσον αφορά το πορώδες είναι εμφανείς. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι τα μεταλλεύματα MEK και I στα οποία ο σίδηρος εμφανίζεται υπό τη μορφή γκαϊτίτη, εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερο όγκο πόρων (0,08 και 0,19 cm³/g, αντίστοιχα) έναντι των MEE και MEI όπου ο σίδηρος βρίσκεται υπό τη μορφή αιματίτη (όγκος πόρων MEE: 0,03 cm³/g).

Μελέτη της αναγωγής των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με αέριο (CO-N₂) και στερεό (λιγνίτης) αναγωγικό μέσο

- Η αναγωγιμότητα του λατεριτικού μεταλλεύματος ενδιάμεσου τύπου (MEK) είναι εμφανώς υψηλότερη σε σύγκριση με αυτή των λειμωνιτικού τύπου μεταλλευμάτων MEE και MEI, αλλά και του λατερίτη Ινδονησίας (I), μετά από 90 min αναγωγικής διεργασίας σε θερμοκρασιακό εύρος 750-900°C. Το αποτέλεσμα πιστοποιήθηκε με βάση τον προσδιορισμό του βαθμού αναγωγής ή/και του βαθμού μεταλλοποίησης αντιπροσωπευτικών

δειγμάτων, τόσο χρησιμοποιώντας τα δεδομένα απώλειας βάρους κατά τη μέθοδο ASTM, όσο και με την πραγματοποίηση χημικών αναλύσεων υγρής οδού και με ενόργανες μεθόδους ανάλυσης (ανάλυση Mössbauer). Στον Πίνακα 9.1, συνοψίζονται ενδεικτικά οι τελικοί βαθμοί αναγωγής των μεταλλευμάτων MEE, MEI, MEK και I μετά από 90 min αναγωγής για θερμοκρασία 900°C.

Πίνακας 9.1: Βαθμός Αναγωγής Νικελιούχων λατεριτών μετά από 90 λεπτά με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO-N₂) στους 900°C

Λατερίτης	Μέγεθος Κόκκου (mm)	Βαθμός Αναγωγής (%) κατά ASTM
MEE	-12,5+9,5	32,94
	-9,5+6,3	46,58
MEI	-12,5+9,5	38,14
	-9,5+6,3	49,32
MEK	-12,5+9,5	94,02
	-9,5+6,3	95,07
I	-12,5+9,5	36,90
	-9,5+6,3	44,06

- Η θερμοκρασία ευνοεί την αναγωγή μεταξύ 650 - 750°C, ενώ αντίθετα δε φαίνεται να παίζει καθοριστικό ρόλο μεταξύ 750 - 900°C.
- Η αποβολή των πτητικών συστατικών (ανθρακικά - κρυσταλλικό νερό) όλων των μεταλλευμάτων ολοκληρώνεται μετά από περίπου 60 min προθέρμανσης (χρησιμοποιώντας σταθερό ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 14°C/min) και 80 min πύρωσης.
- Η ορυκτολογική ανάλυση αντιπροσωπευτικών προϊόντων αναγωγής έδειξε το μετασχηματισμό των οξειδίων του σιδήρου από την ανώτερη οξειδωτική του βαθμίδα (αιματίτης-γκαϊτίτης) προς μαγνητίτη και μεταλλικό σίδηρο. Εκτός από τα οξείδια του σιδήρου, ανιχνεύθηκαν φαυαλίτης (Fe₂SiO₄) και

φοροστερίτης (Mg_2SiO_4) στα φρύγματα των λατεριτών λειμωνιτικού και ενδιάμεσου τύπου, αντίστοιχα. Στο λατερίτη Ινδονησίας επιπρόσθετα ανιχνεύθηκε και ενστατίτης ($MgSiO_3$), η παρουσία του οποίου δικαιολογείται από την υψηλή περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε μαγνήσιο. Ως πιθανότερη αιτία σχηματισμού των σύνθετων ορυκτολογικών αυτών φάσεων, θεωρείται η θερμική διάσπαση των χλωριτών και των σερπεντινών.

- Μείωση του μεγέθους του κόκκου του μεταλλεύματος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση τόσο του βαθμού όσο και της ταχύτητας αναγωγής. Το φαινόμενο είναι πολύ λιγότερο εμφανές μόνο στην περίπτωση του μεταλλεύματος MEK, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην ούτως ή άλλως πολύ υψηλή τιμή του εσωτερικού του πορώδους.
- Αύξηση της % περιεκτικότητας του CO στο αέριο μίγμα ευνοεί την ταχύτητα αναγωγής.
- Η ειδική επιφάνεια και το πορώδες των λατεριτικών μεταλλευμάτων, τόσο στη φυσική τους κατάσταση όσο και μετά από προθέρμανση - πύρωση στις θερμοκρασίες αναγωγής, αποτελούν πολύ κρίσιμες παραμέτρους για τον καθορισμό της αναγωγιμότητας των πρώτων υλών. Συγκεκριμένα, η αρκετά υψηλότερη αναγωγιμότητα του μεταλλεύματος MEK ερμηνεύεται από την πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και το υψηλότερο πορώδες του σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες των MEI και MEE. Επιπρόσθετα, η διεργασία της προθέρμανσης-πύρωσης των λατεριτικών μεταλλευμάτων πριν την αναγωγή, οδηγεί σε φαινόμενα πυροσυσσωμάτωσης (sintering) σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 750 °C. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται μείωση της ειδικής επιφάνειας των μεταλλευμάτων και μείωση, ή τουλάχιστον σταθερή τιμή, του συνολικού όγκου των πόρων, η οποία όμως συνοδεύεται από αύξηση της μέσης διάμετρου αυτών. Η αύξηση της διαμέτρου των πόρων του μεταλλεύματος MEK είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τόσο των MEE και MEI, από τα οποία έχει ούτως ή άλλως εξαρχής μεγαλύτερο πορώδες, όσο και από το μέταλλευμα Ινδονησίας, το οποίο αρχικά έχει μεγαλύτερο πορώδες. Από τη μελέτη προκύπτει ότι η δομική διασύνδεση των πόρων στο εσωτερικό του μεταλλεύματος καθώς και οι δομικοί

μετασχηματισμοί που υφίσταται κατά το στάδιο της προθέρμανσης-πύρωσης πριν την αναγωγή, καθορίζουν σε πολύ σημαντικό βαθμό την αναγωγιμότητά του. Όσο μεγαλώνει η διάμετρος των πόρων ως αποτέλεσμα των φαινομένων πυροσυσσωμάτωσης κατά το στάδιο της προθέρμανσης-πύρωσης, τόσο διευκολύνεται η διάχυση του αναγωγικού αερίου στο εσωτερικό του κόκκου και ερμηνεύεται η υψηλότερη αναγωγιμότητά του.

- Η μεταλλουργική συμπεριφορά των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων κατά την αναγωγική φρύξη με αέριο αναγωγικό μίγμα είναι ανάλογη με αυτή των σιδηρομεταλλευμάτων (iron ores), όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, σιδηρομεταλλεύματα στα οποία ο σίδηρος βρίσκεται υπό τη μορφή γκαϊτίτη έχουν μεγαλύτερο πορώδες και μεγαλύτερη ταχύτητα αναγωγής από εκείνα στα οποία ο σίδηρος βρίσκεται υπό τη μορφή αιματίτη
- Ο νικελιούχος λατερίτης Ινδονησίας παρουσιάζει μία ιδιαίτερη μεταλλουργική συμπεριφορά, καθώς ο βαθμός αναγωγής αυξάνεται έως τα πρώτα 20 λεπτά και στη συνέχεια η αναγωγική διεργασία διακόπτεται προφανώς λόγω κινητικών εμποδίων. Η ταχύτητα της αναγωγής του είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των λειμωνιτικού τύπου λατεριτών ΜΕΕ και ΜΕΙ και μέχρι να διακοπεί η αναγωγή είναι περίπου στα ίδια επίπεδα με αυτή του μεταλλεύματος ΜΕΚ, όπου επίσης ο σίδηρος βρίσκεται κατά κύριο λόγο υπό τη μορφή γκαϊτίτη. Κάτι τέτοιο εκτός των άλλων αναδεικνύει τον σημαντικό ρόλο του πορώδους. Η αναγωγή του λατερίτη Ινδονησίας έχει ως αποτέλεσμα σε 20 min διεργασίας να επιτυγχάνεται ο ίδιος βαθμός αναγωγής με εκείνον που επιτυγχάνεται μετά από 90 min αναγωγής των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών λειμωνιτικού τύπου. Ο σχηματισμός του ενστατίτη ($MgSiO_3$) ως ορυκτολογικού συστατικού του εν λόγω μεταλλεύματος ελέγχεται όσον αφορά το ρόλο του ως κινητικό εμπόδιο στην περαιτέρω εξέλιξη της προόδου της αναγωγής.
- Η μελέτη του μετώπου των αναγωγικών αντιδράσεων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε στιλπνές τομές ανηγμένων λατεριτικών δειγμάτων έδειξε ότι η αναγωγή δεν ακολουθεί ένα τοποχημικό μοντέλο με διακριτές ζώνες. Ο μεταλλικός σίδηρος εμφανίζεται διάσπαρτος στο

ανηγμένο δείγμα ΜΕΕ, ενώ αντίθετα διακρίνεται μία αρκετά πυκνή και ομοιογενής ζώνη του μεταλλικού σιδήρου στο ανηγμένο δείγμα ΜΕΚ.

- Η εικόνα του στερεού πορώδους προϊόντος αναγωγής του λατερίτη Ινδονησίας, θεωρείται τυπική ενός προϊόντος διεργασίας όπου η διάχυση του αερίου μέσω των πόρων του υλικού όπως και μέσω του σαφώς σχηματισθέντος στρώματος του μεταλλικού σιδήρου ελέγχει την ταχύτητα της διεργασίας. Δεν υπάρχει ένα πλήρως καθορισμένο μέτωπο αντίδρασης, αλλά το αναγωγικό αέριο προχωρεί προς τα οξειδία του σιδήρου τόσο μέσα από τους πόρους όσο και μέσω των 'ρωγμών' (cracks), οι οποίες σχηματίστηκαν πιθανότατα από την αφυδροξυλίωση του γκαϊτίτη και το μετασχηματισμό του σε πορώδη αιματίτη.
- Οι δοκιμές αναγωγικής φρύξης λατεριτικών μεταλλευμάτων Ελληνικής (ΜΕΕ, ΜΕΚ) και ξένης προέλευσης (ΜΕΤ, ΒΑΛΚΑΝ) με στερεό αναγωγικό μέσο λιγνίτη, επιβεβαιώνουν τη συσχέτιση ειδικής επιφάνειας-πορώδους του υλικού με την ταχύτητα της αναγωγής. Στον Πίνακα 9.2, συνοψίζονται ενδεικτικά οι βαθμοί μεταλλοποίησης των προαναφερθέντων μεταλλευμάτων μετά από 30 min αναγωγής για θερμοκρασία 750°C. Το συμπέρασμα το οποίο προκύπτει είναι ότι αύξηση της ειδικής επιφάνειας, έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ταχύτητα αναγωγής. Επιπρόσθετα, η θερμοκρασία αποτελεί κρίσιμο παράγοντα καθορισμού της ταχύτητας της αναγωγής του λατερίτη με στερεό αναγωγικό μέσο. Το φαινόμενο αποδίδεται στη ένταση της αναγωγικής ατμόσφαιρας της καμίνου με τη θερμοκρασία, λόγω του ότι η ενδόθερμη αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα εννοείται με τη θερμοκρασία, καθώς και στο γεγονός ότι αύξηση της θερμοκρασίας εννοεί τη θερμική διάσπαση των υδρογονανθράκων στα πτητικά του καυσίμου, και ως εκ τούτου την απελευθέρωση μεγαλύτερης ποσότητας CO και H₂.

Πίνακας 9.2: Βαθμός Μεταλλοποίησης Νικελιούχων λατεριτών μετά από 30 λεπτά με στερεό αναγωγικό μίγμα (λιγνίτης) στους 750°C

Λατερίτης	Μέγεθος Κόκκου	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Βαθμός Μεταλλοποίησης (%)
MEE	- 100 Mesh	17,1	23,02
MEK	- 100 Mesh	90,1	49,94
MET	- 100 Mesh	53,3	42,82
BALKAN	- 100 Mesh	34,5	33,04

- Η κινητική ανάλυση των δεδομένων της αναγωγής, έδειξε ότι κατά κύριο λόγο η διάχυση και δευτερευόντως ο μικτός μηχανισμός αποτελούν το ρυθμορυθμιστικό βήμα για τα μεταλλεύματα MEE, MEI, καθώς και για το λατερίτη Ινδονησίας καθ' όλη της διάρκεια της αναγωγής. Αντίθετα, κατά την αναγωγή του ενδιάμεσου τύπου μεταλλεύματος MEK λαμβάνει χώρα αλλαγή του μηχανισμού κατά τη διάρκεια της αναγωγής, με τη χημική αντίδραση να έχει αυξημένη επίδραση στον καθορισμό της ταχύτητας της αναγωγής μέχρι τα πρώτα 30 min, και τη διάχυση να γίνεται το βραδύτερο στάδιο από εκεί και πέρα. Το γεγονός αποδίδεται στο σχηματισμό ενός αρκετά συμπαγούς στρώματος σιδήρου με αυξημένο πάχος, όπως πιστοποιείται και από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, το οποίο προβάλλει αυξημένη αντίσταση στη διάχυση του ρευστού. Η αυξημένη σημασία του χημικού φαινομένου ως ρυθμορυθμιστικού βήματος στα πρώτα στάδια της αναγωγής του λατερίτη MEK, δικαιολογείται από τους πόρους αρκετά μεγαλύτερης διαμέτρου που σχηματίζονται στο εσωτερικό των κόκκων του εν λόγω λατερίτη μετά από τη διεργασία της προθέρμανσης-πύρωσης, σε σχέση με όλους τους υπόλοιπους.
- Ο προσδιορισμός των ενεργειών ενεργοποίησης κατά την αναγωγή των νικελιούχων λατεριτών με αέριο αναγωγικό μέσο, έδωσε ένα εύρος τιμών 0,88 – 6,73 kcal/mole. Οι πολύ χαμηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης

(<10 kcal/mole), ενισχύουν το συμπέρασμα του πολύ σημαντικού ρόλου που παίζει η διάχυση ως ρυθμορυθμιστικό βήμα της διεργασίας.

- Ο απαιτούμενος βαθμός αναγωγής ενός μίγματος των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών με σύσταση ανάλογη με αυτή η οποία εφαρμόζεται στη βιομηχανική πρακτική για την παραγωγή κράματος FeNi-14, είναι 35% περίπου. Ο συγκεκριμένος βαθμός αναγωγής υπό τις ίδιες συνθήκες επιτυγχάνεται σε 4 και 2,5 h περίπου για τα μεταλλεύματα MEE/MEI και MEK, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό αναδεικνύει τη σημασία της μελέτης για τον προσδιορισμό της αναγωγιμότητας των λατεριτικών μεταλλευμάτων όσον αφορά την οικονομικότητα της βιομηχανικής διεργασίας της αναγωγικής φρύξης στις Π/Κ. Τροφοδοσία η οποία βάσει των φυσικοχημικών της χαρακτηριστικών απαιτεί μικρότερο χρόνο παραμονής για την παραγωγή φρύγματος με συγκεκριμένες ιδιότητες, συνεπάγεται σημαντική αύξηση της δυναμικότητας του μεταλλουργικού αντιδραστήρα.

Μελέτη της αναγωγής των pellets νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με αέριο αναγωγικό μέσο (CO-N₂)

- Η ταχύτητα της αναγωγικής διεργασίας είναι σαφώς μεγαλύτερη για τα pellets ενός ορισμένου τύπου μεταλλεύματος σε σύγκριση με το αντίστοιχο 'ως έχει' μεταλλευμα του ίδιου τύπου και του ίδιου μεγέθους κόκκου. Συγκεκριμένα, ο βαθμός αναγωγής του 'ως έχει' μεταλλεύματος Ευβοίας κινείται στα επίπεδα του 23-27% μετά από 30 min αναγωγής με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO-N₂) για θερμοκρασιακό εύρος 750-900°C, ενώ το αντίστοιχο εύρος τιμών για τα pellets του ίδιου μεταλλεύματος είναι 28-36%. Η ίδια τάση παρατηρείται και κατά την εξέταση της μεταλλουργικής συμπεριφοράς του μεταλλεύματος Καστοριάς υπό τις ίδιες συνθήκες, όπου ο βαθμός αναγωγής του 'ως έχει' μεταλλεύματος κινείται στα επίπεδα του 53-60% μετά από 30 min αναγωγής, ενώ το αντίστοιχο εύρος τιμών για τα pellets του ίδιου μεταλλεύματος είναι 73-76%. Το φαινόμενο αποδίδεται κατά κύριο λόγο στο μεγαλύτερο πορώδες των pellets το οποίο ευνοεί τη

διάχυση των αερίων και επομένως επιδρά θετικά στην ταχύτητα της αναγωγής σε κάθε περίπτωση.

- Η θερμοκρασία και σε αυτή την περίπτωση δεν προκύπτει να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο θερμοκρασιακό εύρος 750-900°C.
- Η υψηλή διαχυσιμότητα των αναγωγικών αερίων μέσω του πορώδους των κόκκων των pellets, αποδίδεται εκτός των άλλων στην ισχύ του δομικού μοντέλου των τυχαίων πόρων, σε αντίθεση με το μοντέλο των κόκκων το οποίο βρίσκει μεγαλύτερη εφαρμογή στο 'ως έχει' μέταλλευμα, όπου η μορφολογία των πόρων προσομοιάζει περισσότερο την κυλινδρική. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται σαφώς μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια των κόκκων των pellets, η οποία είναι κρίσιμος παράγοντας για την ταχύτητα της αναγωγής.
- Η μελέτη της τοποχημικής ανάπτυξης του μέτωπου της αναγωγής με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, δείχνει σαφώς την ύπαρξη ζώνωσης του μέτωπου της αντίδρασης, κάτι το οποίο δεν ήταν τόσο εμφανές στα προϊόντα της αναγωγής των 'ως έχει' μεταλλευμάτων. Η εικόνα του ανηγμένου pellet συμβαδίζει σε μεγάλο βαθμό με το θεωρητικό δομικό μοντέλο του πορώδους pellet αποτελούμενου από πορώδεις κόκκους.
- Η αύξηση της συμμετοχής λατεριτη Καστοριάς στα pellets τα οποία παρήχθησαν ως μίγμα λατεριτικών μεταλλευμάτων λειμωνιτικού και ενδιάμεσου τύπου, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αναγωγής. Από το εν λόγω αποτέλεσμα επιβεβαιώνονται τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν για τη μεταλλουργική συμπεριφορά των μεμονομένων λατεριτικών μεταλλευμάτων διαφορετικού τύπου.
- Η κινητική επεξεργασία των δεδομένων, έδειξε ότι πρόκειται για μία σύνθετη διεργασία η οποία δε διέπεται από ενιαίο ρυθμορυθμιστικό βήμα στην εξέλιξή της. Η χημική αντίδραση αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αναγωγής για τη θερμοκρασία των 750°C ενώ αντίθετα για τις υψηλότερες θερμοκρασίες (800 και 900°C), λαμβάνει χώρα αλλαγή του μηχανισμού, με τη διάχυση να αποτελεί το βραδύτερο στάδιο.

- Στις χαμηλές θερμοκρασίες ευννοείται κινητικά η διάχυση του ρευστού μέσα από τους πόρους και τα κενά του στερού αντιδρώντος και προϊόντος, δεδομένου ότι συντελεστής διάχυσης (D) μεταβάλλεται γραμμικά με τη θερμοκρασία. Αντίθετα, στις υψηλότερες θερμοκρασίες, η σταθερά ταχύτητας της χημικής αντίδρασης αυξάνεται εκθετικά κατά Arrhenius, με αποτέλεσμα να ευννοείται και να μετατρέπεται έτσι η διάχυση σε ρυθμορυθμιστικό βήμα.
- Η επίδραση του καθαρά χημικού σταδίου ως ρυθμορυθμιστικού βήματος στις χαμηλές θερμοκρασίες είναι πολύ πιο εμφανής στην περίπτωση όπου το αντιδρών βρίσκεται υπό τη μορφή pellet παρά στην περίπτωση κατά την οποία αυτό βρίσκεται υπό τη μορφή ανομοιομορφου σχήματος κόκκων 'ως έχει' μεταλλεύματος (lumpy ore). Καθοριστικό ρόλο θεωρείται ότι παίζει ο τρόπος παραγωγής του πρώτου, ο οποίος δημιουργεί μεγαλύτερο πορώδες και ελεύθερη επιφάνεια για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων.
- Η υπεροχή της διάχυσης (μεταφορά μάζας) ως ρυθμορυθμιστικού βήματος μεταξύ 750 και 900 °C, δικαιολογεί και την ανεπαισθητη πρακτικά επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αναγωγής, δεδομένου ότι πρόκειται για έναν μηχανισμό ο οποίος δεν απαιτεί θερμική ενεργοποίηση.
- Αλλαγή του ρυθμορυθμιστικού βήματος παρατηρείται όχι μόνο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αλλά και ως συνάρτηση του χρόνου κατά τη διάρκεια της αναγωγής σε μία ορισμένη θερμοκρασία. Μέχρι τα πρώτα 20 min της διεργασίας το χημικό στάδιο εμφανίζεται ως το επικρατέστερο ρυθμορυθμιστικό βήμα, ενώ αντίθετα από εκεί και πέρα τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας καθορίζουν την ταχύτητα της διεργασίας. Κρίσιμο ρόλο σε αυτό το σημείο παίζει το σχηματισθέν στρώμα του μεταλλικού σιδήρου το οποίο περιβάλλει τον πυρήνα των οξειδίων, αποτελώντας έτσι κινητικό εμπόδιο για τη διάχυση του αναγωγικού αερίου.
- Οι αισθητά υψηλότερες τιμές ενεργειών ενεργοποίησης ($9 < E < 12,5$ kcal/mole) σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για τα 'ως έχει' μεταλλεύματα ($E < 5$ kcal/mole), ενισχύουν τα συμπεράσματα της κινητικής ανάλυσης

σχετικά με τη σημαντικότερη επίδραση του καθαρά χημικού σταδίου κατά την αναγωγή λατεριτικού μεταλλεύματος υπό τη μορφή pellets.

- Η τροφοδοσία κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης λατεριτικού μεταλλεύματος αυξημένου πορώδους μπορεί να επιφέρει την επίτευξη του επιθυμητού για την παραγωγή Fe-Ni 14 βαθμού αναγωγής (35-37%) σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Εκτός αυτού, η παραμονή του μεταλλεύματος σε θερμοκρασίες άνω των 750°C από ένα χρονικό σημείο και μετά φαίνεται να μην έχει κάποιο πρακτικό αποτέλεσμα, δεδομένου ότι η διάχυση γίνεται το ρυθμορυθμιστικό βήμα της διεργασίας και η ταχύτητα του φαινομένου ελαττώνεται σημαντικά ή πρακτικά μηδενίζεται. Η μείωση του χρόνου παραμονής του υλικού εντός του μεταλλουργικού αντιδραστήρα στον οποίο λαμβάνει χώρα η αναγωγική φρύξη (λ.χ. Π/Κ) με ταυτόχρονη επίτευξη του επιθυμητού βαθμού αναγωγής, αυξάνει σημαντικά τη δυναμικότητα του αντιδραστήρα και συμβάλλει αποφασιστικά στην οικονομικότητα της μεταλλουργικής διεργασίας. Επιπρόσθετα, η ολοκλήρωση της αναγωγής του λατεριτικού μεταλλεύματος κατά το στάδιο της φρύξης, έχει ως αποτέλεσμα το επόμενο στάδιο της τήξης προς παραγωγή σιδηρονικελιούχου κράματος να μετατρέπεται σε μία 'ήσυχη' διεργασία, χωρίς την ύπαρξη φαινομένων έντονης αναγωγής στις Η/Κ. Τα τελευταία συνεπάγονται αυξημένα λειτουργικά προβλήματα, τα οποία κατά κύριο λόγο σχετίζονται με διακοπές λειτουργίας των Η/Κ, λόγω: i) εμφάνισης έντονης φλόγας από τον θόλο της καμίνου, με συνέπεια να υπάρχει αυξημένος κίνδυνος τόσο για φθορά των τεχνικών τμημάτων της καμίνου όσο και για την ασφάλεια του εργατοτεχνικού προσωπικού, ii) έντονων αφρισμών στο λουτρό της σκουριάς λόγω έκλυσης CO, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται ο διαχωρισμός σκουριάς και μεταλλικής φάσης (σιδηρονικελίου) και να αυξάνονται οι απώλειες νικελίου στην σκουριά.

Κινητική ανάλυση της αναγωγής αιματίτη και νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με τη χρήση θερμοβαρτομετρικής μεθόδου

- Η κινητική ανάλυση της αναγωγής αιματίτη και λατεριτικών μεταλλευμάτων στο θερμοζυγό τόσο με στερεά (γραφίτης) όσο και με αέρια (CO) αναγωγικά μέσα, υπό μη-ισοθερμοκρασιακές και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες αντίστοιχα, επιβεβαιώνει το συμπέρασμα ότι σε κάθε περίπτωση η αναγωγική διεργασία των οξειδίων του σιδήρου δε διέπεται από ενιαίο ρυθμορυθμιστικό βήμα.
- Κατά την κινητική μελέτη της αναγωγής με γραφίτη υπό μη-ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, παρά το γεγονός ότι το κινητικό μοντέλο της διάχυσης παρουσιάζει την καλύτερη προσαρμογή ως ρυθμορυθμιστικό βήμα, οι εμφανώς υψηλότερες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (650-900°C) (11,91-16,58 kcal/mole) σε σχέση με αυτές μεταξύ 900 και 1000°C (3,6-9,97 kcal/mole), αποτελούν ισχυρή ένδειξη ότι η καθαρά χημική δράση παίζει σημαντικότερο ρόλο στην πρώτη περίπτωση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η διάχυση είναι εκείνη που καθορίζει την ταχύτητα της διεργασίας.
- Αύξηση του ρυθμού θέρμανσης συνεπάγεται μείωση της ταχύτητας αναγωγής.
- Οι κινητικές καμπύλες κατά την αναγωγή λατεριτικού μεταλλεύματος με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες μπορούν να διαχωριστούν σε δύο τμήματα: το τμήμα της 'επιτάχυνσης' (acceleration) με υψηλές ταχύτητες αναγωγής και το τμήμα της 'παρακμής' (decay), με σταδιακή μείωση των ταχυτήτων. Μέχρις ενός σημείου κατά την πρόοδο της αναγωγής, το χημικό στάδιο είναι εκείνο το οποίο ρυθμίζει την ταχύτητα της διεργασίας. Μετά από ένα χρονικό σημείο η διάχυση του αναγωγικού αερίου ή/και των αερίων προϊόντων της διεργασίας μετατρέπεται σε ρυθμορυθμιστικό βήμα έως το τέλος της παροχής του αναγωγικού αερίου. Το εν λόγω φαινόμενο αποδίδεται στο σχηματισμό του στρώματος του μεταλλικού σιδήρου γύρω από τον πυρήνα των μερικώς ανηγμένων οξειδίων, το πάχος του οποίου

έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει με το χρόνο εμποδίζοντας τη μεταφορά μάζας δια μέσου των πόρων του.

- Η χρονική διάρκεια επικράτησης του χημικού σταδίου ως ρυθμορυθμιστικού βήματος μειώνεται αισθητά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο αποδίδεται στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης κατά το αρχικό στάδιο της διεργασίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός το οποίο ευνοεί ταυτόχρονα τον ταχύτερο σχηματισμό του μεταλλικού σιδήρου γύρω από τον πυρήνα των οξειδίων.

Εφαρμογή των Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων (ΤΝΔ) στη μοντελοποίηση της αναγωγικής διεργασίας λατερίτικού μεταλλεύματος

Η χρήση των νευρωνικών δικτύων στην παρούσα διατριβή, αποτελεί μία πρώτη προσπάθεια εφαρμογής τους σε εργαστηριακά δεδομένα, μετά την επιτυχή εφαρμογή τους από μέλη της ίδιας ερευνητικής ομάδας σε βιομηχανικά δεδομένα της Ελληνικής βιομηχανίας σιδηρονικελίου τα οποία αφορούσαν την πρόβλεψη της ποιότητας του σιδηρονικελιούχου κράματος που παράγεται σε μεταλλάκτες τύπου OBM (Argiris et al., 2009). Η παρούσα εφαρμογή, η οποία αφορά νευρωνικό δίκτυο αρχιτεκτονικής 2-12-10-1, το οποίο χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση της αναγωγής λατερίτη λειμωνιτικού τύπου (προελεύσεως Ευβοίας) με CO υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες σε θερμοκρασιακό εύρος 700-900°C, φαίνεται ότι δίδει ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, ο συντελεστής συσχέτισης πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών του βαθμού μετατροπής ήταν πάρα πολύ κοντά στη μονάδα (0,9999), ενώ αντίστοιχα οι δύο δείκτες οι οποίοι σχετίζονται με το σφάλμα (μέση απόλυτη απόκλιση και τετραγωνική ρίζα του μέσου αθροίσματος των τετραγώνων των σφαλμάτων) είναι πολύ κοντά στο μηδέν (0,0283 και 0,0477, αντίστοιχα).

Όπως προέκυψε από τη μελέτη της αναγωγιμότητας των μεταλλευμάτων αλλά και του καθαρού αιματίτη, η επίδραση παραμέτρων όπως η μεταβολή του πορώδους, οι μετασχηματισμοί φάσεων ή ο σχηματισμός στρώματος μεταλλικού σιδήρου γύρω από τους πυρήνες των οξειδίων, επιβάλλει τη μεταβολή του ρυθμορυθμιστικού

βήματος της αναγωγής. Ως εκ τούτου δεν υπάρχει η δυνατότητα ο βαθμός μετατροπής να προβλεφθεί σε κάθε χρονική στιγμή χρησιμοποιώντας ένα μόνο σετ εξισώσεων το οποίο να περιγράφει έναν μόνο μηχανισμό (διάχυση ή χημική αντίδραση), καθώς από ένα σημείο και μετά παρατηρείται απόκλιση από την ισχύ του νόμου του Arrhenius. Το κατάλληλα εκπαιδευμένο νευρωνικό δίκτυο έχει τη δυνατότητα να προβλέψει με μεγάλη ακρίβεια το βαθμό μετατροπής σε κάθε χρονικό σημείο, ανεξαρτήτως του αν αυτό βρίσκεται στην περιοχή όπου η διάχυση ή η χημική αντίδραση είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα.

9.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, προτείνονται τα ακόλουθα θέματα που χρίζουν περαιτέρω μελέτης:

- Μελέτη της αναγωγιμότητας μεγαλύτερου αριθμού λατεριτικών μεταλλευμάτων, όχι μόνο διαφορετικής προέλευσης αλλά και από διαφορετικά μέτωπα των ίδιων μεταλλείων, σε συνδυασμό με το πορώδες αυτών, προκειμένου να γίνει ακόμη πιο κατανοητή η επίδραση της συγκεκριμένης παραμέτρου στο τελικό αποτέλεσμα της αναγωγής.
- Συστηματικότερη μελέτη του βαθμού στον οποίο η πελλετοποίηση των μεταλλευμάτων βελτιστοποιεί το αποτέλεσμα της αναγωγής. Η μελέτη της αναγωγιμότητας των pellets προτείνεται να εξεταστεί παράλληλα με τη μελέτη των φυσικομηχανικών αντοχών τους υπό συνθήκες έντονης αποξερικότητας εντός των καμίνων αλλά και έντονης θερμικής κατεργασίας.
- Συσχέτιση της έντασης της αναγωγικής ατμόσφαιρας με το χρονικό σημείο μεταβολής του ρυθμορυθμιστικού βήματος της αναγωγικής διεργασίας από χημική αντίδραση σε διάχυση.
- Συστηματικότερη μελέτη της επίδρασης της χρονικής διάρκειας αλλά και της θερμοκρασίας προθέρμανσης των λατεριτικών μεταλλευμάτων στο τελικό αποτέλεσμα της αναγωγής. Η μελέτη θα πρέπει να εστιάζει στην

παρακολούθηση των δομικών μετασχηματισμών του υλικού με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης αλλά και μετρήσεις ειδικής επιφάνειας και πορώδους.

- Συστηματικότερη μελέτη της εφαρμογής των νευρωνικών δικτύων για την πρόβλεψη του βαθμού αναγωγής διαφορετικών τύπων λατεριτικών μεταλλευμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Aksit, M.O. (2004). *Reducibility Properties of Erdemir Samples*, A Thesis Submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of the Middle East Technical University.
2. Aldrich, C., Van Deventer, J.S.J. and Reuter, M.A. (1994). The Application of Neural Nets in the Metallurgical Industry, *Minerals Engineering*, 7 (5/6), pp. 793-809.
3. Argiris, D., Benardos, A.G. and Zevgolis, E.N. (2009). Quality Prediction of Fe-Ni Alloy Refined in OBM Converters with Artificial Neural Networks, *Mineral Wealth*, 150, pp.25-32.
4. Barkar, S.B., Tay, H.S. and Chatterhee, I. (1989). Kinetics of Reduction of Iron Ore - Coal Pellets, *Journal of Thermal Analysis*, 35, pp. 2461-2469.
5. Basahel, S.N., El Bellihi, A. and El-H. Diefallah, M. (1993). Gamma Eadiation Effects on the Reduction of Hematite to Iron in the Graphite-Iron (III) Oxide System, *Journal of Thermal Analysis*, 39, pp. 87-95.
6. Bergman, R.A. (2003). Nickel Production from Low-Iron Laterite Ores: Process Descriptions, *CIM Bulletin*, 96 (1072), pp. 127-138
7. Brand N.W., Butt, C.R.M., and Elias M. (1998). Nickel Laterites: classification and features, *Journal of Australian Geology & Geophysics*, 17 (4), pp. 81-88
8. Bristow, N.J., Goss, G. and Waters, A.G. (1991). Influence of Structural Changes on the Reducibility of Iron Ores, *Transactions of the ISS*, September, pp. 61-70.
9. Connor, F. O., Cheung, W.H. and Valix, M. (2006). Reduction roasting of limonite ores: effect of dehydroxylation, *International Journal of Mineral Processing*, 80, pp. 88- 99.
10. CRU International Ltd Market Analysis, (2008): *Nickel chrome molybdenum*

11. Dalvi, A., Bacon, G. and Osborne, R. (2004). The Past and the Future of Nickel Laterites, *PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange, Ontario, Canada, 7-10 March*, pp. 1-27.
12. Dalvi, A.D. and Bacon, W.G. (2005). Economics, resources and technology as driving forces in the base metals industry, *Proceedings of the 44th Annual Conference of Metallurgists of CIM, Nickel and Cobalt 2005 – Challenges in Extraction and Production* (ed. J. Donald and R. Schonewillr), Calgary, Alberta, Canada, pp. 119-136.
13. Demuth, H.B. and Beale, M. (2004). *Neural Network Toolbox for Use with MATLAB, User's Guide*. In: Natick, MA, USA: The Mathworks Inc.
14. Deventer, J.S.J. and Visser, P.R. (1987). On the Role of the Boudouard Reaction in the Isothermal Reduction of Iron Ore by Char and Graphite, *Thermochimica Acta*, 111, pp. 89-102.
15. Diaz, C.M., Landolt, C.A. Vahed, A., Warner, A.E.M and Talor, J.C. (1988). A Review of Nickel Pyrometallurgical Operations, *Journal of Metals* (September), pp. 28-33.
16. Donskoi E. and McElwain, D.L.S (2003). Estimation and Modelling of Parameters for Direct Reduction in Iron Ore/Coal Composites: Part I. Physical Parameters, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 34 (B), pp. 93-102.
17. Donskoi, E., McElwain, D.L.S. and Wibberley, L.J. (2003). Estimation and Modelling of Parameters for Direct Reduction in Iron Ore/Coal Composites: Part II. Kinetic Parameters, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 34 (B), pp. 255-266.
18. Eisele T. C. and Kawatra S. K. (2003). A review of binders in iron ore pelletization, *Mineral Processing & Extractive Metallurgy. Review.*, 24:1, pp. 1-90
19. El-Geassy, A-H., Nasr, I.M., Omar, A.A. and Mousa, E.S.A. (2008). Influence of SiO₂ and/or MnO₂ on the reduction behaviour and structure changes of Fe₂O₃ compacts with CO gas, *ISIJ International*, 48 (10), pp.1359-1367.
20. Forsmo, S.P.E, Apelqvist, A.J, Björkman B.M.T., and Samskog P.-O. (2006). Binding mechanisms in wet iron ore green pellets with a bentonite binder, *Powder Technology*, 169, pp. 147 -158.

21. Forsmo, S.P.E., and Hagglund, A. (2003). Influence of the olivine additive fineness on the oxidation of magnetite pellets, *International Journal of Mineral Processing*, 70, pp. 109- 122.
22. Fruehan, R.J. (2004). *Research on Sustainable Steelmaking*, AISTech 2004 Proceedings, (I), pp. 3-19.
23. Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. (1967). *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London and New York.
24. Gupta, C.K. (2003). *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30376-6.
25. Habashi, F. (1985). *Principles of Extractive Metallurgy*, 3, Pyrometallurgy, Gordon and Breach Science Publishers.
26. Halikia, I. and Economacou, A. (1993). Application of Various Methods of Nonisothermal Kinetic Analysis to Magnesium Hydroxide Decomposition, *International Journal of Chemical Kinetics*, 25 (8), pp. (609-631).
27. Hargreaves, A., and Taylor, W.H. (1946) An X-Ray examination of the decomposition products of chrysotile (asbestos) and serpentine, *Mineralogical Magazine*, 27, pp. 204-216.
28. Hoskins, J.C. and Himmelblau, D.M. (1988). Artificial Neural Network Models of Knowledge Representation in Chemical Engineering, *Comp.Chem.Eng.*, 12(9/10), p. 882.
29. Hrsak, D., Jadranca, M. and Hadzipasic, A. B. (2005). The decomposition of serpentine by thermal treatment, *Materiali In Technologije*, 6, pp. 225 - 227.
30. Huang, B-H. and Lu, W.-K. (1993). Kinetics and Mechanisms of Reactions in Iron Ore/Coal Composites, *ISIJ International*, 33 (10), pp. 1055-1061.
31. Hughes, R., Kam, E.K.T. and Mogadam-Zadeh H. (1982). The Reduction of Iron Ores by Hydrogen and Carbon Monoxide and their Mixtures, *Thermochimica Acta*, 59, pp.361-377.
32. Humphreys, D., (2006). Nickel: An Industry in Transition, *Paper presented at the CRU's World Stainless Steel Conference*, Dusseldorf, 17-19th September
33. Ioannou, Z., Zoumpoulakis, L., Halikia, I. and Teloniati, T. (2009). Overall Kinetic Study of Non-Isothermal Decomposition of Calcium Carbonate, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 118 (2), pp. 98-104.
34. Joseph, T.L. (1936). *Trans. AIME*, 120, pp. 72-98.

35. Kashiwaya, Y. and Ishii K. (2004). Analysis of the Transition State of the Carbon and Iron Oxide Mixture Activated by Mechanical Milling, *ISIJ International*, 44 (12), pp. 1981-1990.
36. Kawahara, M., Toguri, J.M. and Bergman, R.A. (1988). Reducibility of Laterite Ores, *Metallurgical Transactions B*, April, 19(B), pp. 181-185.
37. Kawatra, S. K., and Ripke S. J. (2002). Effects of bentonite fiber formation in iron ore pelletization, *International Journal of Mineral Processing*, 65, pp. 141-149.
38. Kawatra, S. K., and Ripke, S. J. (2000). Can fly-ash extended bentonite binder for iron ore agglomeration?, *International Journal of Mineral Processing*, 60, pp. 181- 198.
39. Kawatra, S. K., and Ripke, S. J. (2003). Laboratory studies for improving green ball strength in bentonite-bonded magnetite concentrate pellets, *International Journal of Mineral Processing*, 72, pp. 429- 441.
40. Khaki, J. V., Kashiwaya, Y., Ishii K. and Suzuki H. (2002). Intensive Improvement of Reduction Rate of Hematite-Graphite Mixture by Mechanical Milling, *ISIJ International*, 42 (1), pp. 13-22.
41. Klingelhöfer, G., Campbell, S.J., Wang, G.M., Held, P., Stahl, B. and Kankeleit, E. (1998). Iron ore processing – in-situ monitoring, *Hyperfine Interactions*, 111, pp. 335-339.
42. Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M. and Krukowski, S.T. (2006). *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, ed. SME, p. 1394.
43. Levin, E.M., Robbins, C. and McMurdie, H.F. (1964). *Phase Diagrams for Ceramists*, edited by The American Ceramic Society.
44. Li, S. and Coley, K.S. (2000) Kinetics and Mechanism of Reduction of Laterite Ore High in Serpentine, *J.M. Toguri Symposium, Fundamentals of Metallurgical Processing*, (ed. G. Kaiura, C. Pickles, T. Utigard and A. Vahed), Canada, pp. 179-192.
45. Loo, C.E. (2005). A Perspective of Goethite Ore Sintering Fundamentals, *ISIJ International*, 45 (4), pp. 463-448.
46. Mackenzie, R. (1973). *Differential Thermal Analysis*, London.

47. Meert, K. and Rijckaert, M. (1998). Intelligent Modeling in the Chemical Process Industry with Neural Networks: a Case Study, *Comp.Chem.Eng.*, 22, p. 587.
48. Mohanty, S., Roy, S.K. and Sen, P.K. (2008). Thermodynamic Considerations in the Reduction of Nickeliferous Laterite by Methane, (Communication), *Metallurgical and Materials Transactions B*, 39, pp.639-642.
49. Mondal et al. (2004). Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere-reaction controlled kinetics, *Fuel Processing Technology*, 86, pp.33-47.
50. Moon, I.J. and Rhee, C.H. (1998). Reduction of hematite compacts by H₂-CO gas mixtures, *Proceedings of the TMS Annual Meeting, Orlando, 9-13 February*, pp. 302-306.
51. Morita, K. and Sano, N. (2005). *Phase diagrams, phase transformations, and the prediction of metal properties*, 3d Chapter of the book *Fundamentals of Metallurgy*, edited by Seshadri Seetharaman.
52. Nath, N.K., Chakraborti, N. and Shekar, R. (1997). Reduction of Indian nickeliferous ore in a Fixed Bed Reactor with Gas Flowing Horizontally over the Bed, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 26, pp.158-168.
53. O' Connor, F, Cheung, W.H. and Valix, M. (2006). Reduction Roasting of Limonite Ores: Effect of Dehydroxylation, *International Journal of Mineral Processing*, 80, pp. 88-99.
54. Outokumpu Technology (2005). *Pelletizing Technologies for Iron Ores*, www.outokumputechnology.com
55. Pineau A., Kanari, N. and Gaballah, I. (2006). Kinetics of reduction of iron oxides by H₂. Part I: Low temperature reduction of hematite, *Thermochimica Acta*, 447, pp. 89-100.
56. Piotrowski, K., Wiltowski, T., Mondal, K., Stonawski, L., Szymanski, T. and Dasgupta, D. (2005). Simultaneous Influence of Gas Mixture Composition and Process Temperature on Fe₂O₃→FeO Reduction Kinetics - Neural Network Modeling, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22 (03), pp. 419-432.
57. Piotrowski, K., Mondal, K., Lorethova, H., Stonawski, L., Szymanski, T. and Wiltowski, T. (2005). Effect of Gas Composition on the Kinetics of Iron Oxide

- Reduction in a Hydrogen Production Process, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, pp. 1543-1554.
58. Piotrowski, K., Mondal, K., Wiltowski, T., Dydo, P. and Rizeg, G. (2007). Topochemical Approach of Kinetics of the Reduction of Hematite to Wustite, *Chemical Engineering Journal*, 131, pp. 73-82.
59. Prakash, S. (1994). Non-Isothermal Kinetics of Iron Ore Reduction, *Ironmaking and Steelmaking*, 21(3) pp.237-243.
60. Prakash, S. (1996). Reduction and Sintering of Fluxed Iron Ore Pellets - A Comprehensive Review, *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, January/February, pp. 3-16.
61. Prakash, S. and Ray, H. S. (1987). Reduction of Iron Ore Under Rising Temperature and Fluctuating Temperature Conditions, *Thermochimica Acta*, 111, pp. 143-166.
62. Psychogios, D.C. and Ungar, L.H. (1992). A Hybrid Neural Network - First Principles Approach to Process Modeling, *AIChE Journal*, 38 (10), p. 1499.
63. Purwanto H., Shimada T., Takahashi R. and Yagi J. (2001). Reduction Rate of Cement Bonded Laterite Briquette with CO-CO₂ Gas, *ISIJ International*, 41, pp. S31-S35.
64. Rao, Y.K., (1974). A Physicochemical Model for Reactions between Particulate Solids Occurring Through Gaseous Intermediates. Reduction of Hematite by Carbon, *Chemical Engineering Sciences*, 29, pp. 1435-1445.
65. Ray, H.S. (1993). *Kinetics of metallurgical reactions*, Oxford & IBH Publishing CO.PVT.LTD.
66. Ross, H.U. (1972). A Review of Problems in Iron-Ore Reduction by Solid-State Processes, *Canadian Metallurgical Society*, 11(4), pp. 621-628.
67. Ruzickova Z., Jaroslav, SRB. (1988). *Pelletization of Fines*, Elsevier Co.
68. Shrinivasan, S.N. and Lahiri, A.K. (1977). Studies on the Reduction of Hematite by Carbon, *Metallurgical Transactions B*, 8(1), pp. 175-178.
69. *Standard Test Method for Determination of Reducibility of Iron Ores*, Designation: E 1071-85 (Reapproved 1989).
70. Stephanopoulos, G and Han, C. (1996). Intelligent Systems in Process Engineering: a Review, *Comp. Chem. Eng.*, 20(6/7), p. 743

71. Sun, S. and Lu, W.-K. (1999). A Theoretical Investigation of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in an Ore/Coal Composite, *ISIJ International*, 39 (2), pp. 123-129.
72. Swamy, Y.V., Kar, B.B. and Mohanty, J.K. (2003). Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites, *Hydrometallurgy*, 69, pp. 89-98.
73. Szekely, J., Evans, J.M. and Sohn, H.Y. (1976). *Gas-Solid Reactions*. Academic Press, London LTD
74. Thompson, M.L. and Kramer, M.A. (1994). Modeling Chemical Processes Using Prior Knowledge and Neural Networks, *AIChE Journal*, 40 (8), p. 1328.
75. Unesco - IUGS, (1979). *International Seminar on Lateritisation Processes*, Abstracts of Papers. Trivandrum, India.
76. Utigard, T., and Bergman, R.A. (1992). Gaseous Reduction of Laterite Ores, *Metallurgical Transactions B*, April, 23(B), pp. 271-275.
77. Uwadiae, G.G.O.O. (1992). Magnetizing Reduction of Iron Ores, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 11, pp. 1-19.
78. Valix, M. and Cheung, W.H. (2002). Effect of Sulfur on the Mineral Phases at High Temperature Reduction, *Minerals Engineering*, 15, pp. 523-530.
79. Valix, M. and Cheung, W.H. (2002). Study of Phase Transformation of Laterite Ores at High Temperature, *Minerals Engineering*, 15, pp. 607-612.
80. Vogel, A.I., (1970). *A textbook of Inorganic Analysis, 3rd Edition*, Longmans Green and Co Ltd.
81. Wagner, D., Devisme, O., Patissin, F. and Ablitzer, D. (2006). A Laboratory Study of the Reduction of Iron Oxides by Hydrogen, *Proceedings of the Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials*, sponsored by TMS, San Diego, USA, (2), pp. 111-120.
82. Wang, Q., Yang, Z., Tian, J., Li, W. and Sun, J. (1997). Mechanisms of Reduction in Iron Ore -Coal Composite Pellet, *Ironmaking and Steelmaking*, 24(6), pp. 457-460.
83. Whittemore, O.J. and Varela, A.J. (1979). *Pore Distributions and Pore Growth During the Initial Stages of Sintering*, ed. Kuczynski G.C. (Sintering Processes).

84. Willis, M.J., Montague, G.A., Di Massimo, C, Tham, M.T. and Morris, A.J. (1992). Artificial Neural Networks in Process Estimation and Control, *Automatica*, 28 (6), p. 1182.
85. Zevgolis, E.N., Halikia, I. and Kostika, I-P. (2006). Reductive behavior of the recycled dust during nickeliferous laterite treatment, *Erzmetall – the World of Metallurgy*, 59 (6), pp. 350-359.
86. Zevgolis, E.N., Zografidis, C, Gaitanos, G., Kostika, I-P. and Halikia, I. (2006). Energy Requirements in Nickeliferous Laterite Treatment, *Proceedings of the the EPD Congress*, San Antonio, Texas, 12-16 March, pp. 487-496
87. Zevgolis, E.N., Zografidis, C. and Halikia I. (2009). The Reducibility of the Greek Nickeliferous Laterites: A Review. *Mineral Processing and extractive metallurgy*, in press.
88. Zevgolis, E.N., Zografidis, C., Perraki, T. and Devlin, E. (2009). Phase transformations of nickeliferous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide, *Journal of Thermal Analysis*, in press.
89. Zevgolis, E.N., Zografidis, C., Halikia, I. and Devlin, E. (2009). Roasting reduction study of Greek nickeliferous laterites, *Proceedings of the 138th TMS Congress*, San Francisco, California, pp. 493-500.
90. Zevgolis, E., Zografidis, C., Halikia, I. and Perraki. M. (2009). Roasting reduction kinetics of an Indonesian nickeliferous laterite ore, *Proceedings of the 3rd International Conference AMIREG: Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management*, Athens, pp. 459-465.
91. Zhiyong, X., Hwang, J., Greenlund, R., Huang, X., Luo, J. and Anschuetz, S. (2003). Quantitative Determination of Metallic Iron Content in Steel-Making Slag, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2(1),pp. 65-70.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αλμπαντάκης, Ν. (1974). Τα Νικελιούχα Σιδηρομεταλλεύματα Λοκρίδας και Εύβοιας, *Μεταλλειολογικά-Μεταλλουργικά Χρονικά*, 19, σελ. 17-41.
2. Αλμπαντάκης, Ν. (1984). Νικελιούχα Ορυκτά στα Κοιτάσματα της Ζώνης Ανατολικής Ελλάδας, *Ορυκτός Πλούτος*, 31, σελ. 9-32.
3. Βαζαρλής, Η. (1991). *Μαθήματα Μεταλλουργίας Σιδήρου*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
4. Ζευγώλης, Ε. Ν. (1982). Συμβολή στη Μελέτη των Προβλημάτων της Περιστροφικής Καμίνου Αναγωγής των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών, *Διατριβή για Υψηγεία*, ΕΜΠ, Αθήνα.
5. Ζευγώλης, Ε. Ν. (1985). Η Λειτουργία των Ηλεκτροκαμίνων Αναγωγικής Τήξης των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών, *Ορυκτός Πλούτος*, 38, σελ. 29-40.
6. Ζευγώλης, Ε.Ν. (1992). Μοντελοποίηση των Διαστάσεων των Περιστροφικών Καμίνων Αναγωγικής Φρύξης, *Τιμητική Έκδοση για τον Ομότιμο καθηγητή του ΕΜΠ. Α. Μούσουλο*, Εκδόσεις ΕΜΠ, σελ. 77-97.
7. Ζευγώλης, Ε.Ν. (2003). Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος στη Βιομηχανία, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
8. Ζευγώλης, Ε.Ν. και Κοντός, Ι.Α. (2000). Η Διεθνής Εικόνα του Νικελίου και η Θέση της Ελληνικής Βιομηχανίας Σιδηρονικελίου σε Αυτή, *Πρακτικά του 3ου Συνεδρίου του Ορυκτού Πλούτου, Τεχνικό Επιμελητήριο της Ελλάδος*, Αθήνα, 22-24 Νοεμβρίου, σελ. 199-208.
9. Ζευγώλης, Ε.Ν. (1986). Η Σημασία της Κοκκομετρίας Σιδηρομεταλλεύματος κατά την Αναγωγική Φρύξη σε Περιστροφική Κάμινο, *Ορυκτός Πλούτος*, 45, σελ. 103-110.
10. Ζευγώλης, Ε.Ν. (1988). Η Επίπτωση της Κοκκομετρίας στην Παραγωγή Σιδηροκράματος με τη Μέθοδο της Περιστροφικής Καμίνου - Ηλεκτροκαμίνου, *Ορυκτός Πλούτος*, 54, σελ. 39-46.
11. Ζευγώλης, Ε.Ν. (1997). Το Σιδηρονικέλιο και η Συμβολή του στην Οικονομική και Τεχνολογική Ανάπτυξη της Χώρας. *Διήμερο για τα 50 χρόνια του Τμήμ. Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών*, ΕΜΠ, Μάρτιος.

12. Ζευγώλης, Ε.Ν. (2000). *Εξαγωγική Μεταλλουργία του Νικελίου: Μέρος Πρώτο. Πυρομεταλλουργικές Μέθοδοι, Σημειώσεις μαθήματος Μεταλλουργίας Σιδήρου, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Αθήνα.*
13. Ζευγώλης, Ε.Ν. (2004). *Μεταλλουργία Σιδήρου - Χυτοσιδήρου. Θεωρία και Τεχνολογία, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.*
14. Ζευγώλης, Ε.Ν. Τζαμτζής, Α. (1987). Ο Ρόλος των Στερεών Καυσίμων στις Περιστροφικές Καμίνους Αναγωγικής Φρύξης, *Τεχνικά Χρονικά*, 7 C (2), σελ. 5-19.
15. Καραμούτσος, Σ.Δ. (2004). *Ανάπτυξη Μεθόδου Εξουδετέρωσης Επικίνδυνων Στερεών Καταλοίπων Πετρελαϊκών Μονάδων Ηλεκτροπαραγωγής Με Ανάκτηση Πολύτιμων Κραματικών Μετάλλων, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών*
16. Κοντόπουλος, Α. 1993. *Επιστήμη και Τεχνολογία της Κεραμικής*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
17. Μούσουλος, Λ. (1973). *Μεταλλουργία του Νικελίου*, Εκδόσεις ΕΜΠ.
18. Μπόσκος, Ε., Ορφανουδάκη, Α. και Περράκη, Θ. (2000). Κατανομή του Νικελίου στις Ορυκτολογικές Φάσεις Fe-Ni- ούχων Λατεριτών του Ελλαδικού Χώρου, *Πρακτικά του 3^{ου} Συνεδρίου του Ορυκτού Πλούτου, Τεχνικό Επιμελητήριο της Ελλάδος, Αθήνα, 22-24 Νοεμβρίου*, σελ. 107-115.
19. Νέου-Συγκούνα, Π., Χαλικά, Η., Σκαρτάδος, Κ., Παπαδοπούλου, Λ., και Πορτοκάλογλου, Γ. (1999). Συγκριτική Μελέτη των Φρυγμάτων Αναγωγής Λατερίτη υπό Μορφή Σκόνης και Συσφαιρωμάτων. *Μεταλλειολογικά και Μεταλλουργικά Χρονικά*, (1-2), σελ. 85-118.
20. Ορφανουδάκη - Μανουσάκη, Α. (2005). *Ορυκτολογία: Συστηματική - Οπτική*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
21. Ορφανουδάκη -Μανουσάκη, Α. (1997). *Κοιτασματολογία*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
22. ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ (ΠΑΒΕΤ 2005), ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΙΔΗΡΟΥ-ΧΥΤΟΣΙΔΗΡΟΥ (ΑΚΒΩΣΙ), Παραδοτέο Τ.Ε. 4 (Ιούνιος, 2007): Εργαστηριακές Δοκιμές Σφαιροποίησης (Pelletizing) των Καταλοίπων Βωξίτη.

23. Ρηγόπουλος, Η. (2002). Συμβολή στην ανακύκλωση της σκόνης από περιστροφικές καμίνους αναγωγής νικελιούχων λατεριτών, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα
24. Σκαρτάδος, Κ. (2000). *Μελέτη της Αναγωγικής Φρόξης Σιδηρονικελιούχων Μεταλλευμάτων και της Επίδρασής της στη Τήξη για την Παραγωγή Σιδηρονικελίου*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.
25. Τσιακάρας, Ε.Π. (2003). *Μηχανική Χημικών Διεργασιών* (Μετάφραση από το Βιβλίο του J.M. Smith, Chemical Engineering Kinetics), Εκδόσεις Τζιόλα.
26. Χαλικά Η. (1988). Κινητικά Μοντέλα (Πρότυπα) στις Μη Καταλυτικές Αντιδράσεις Στερεού - Ρευστού, *Μεταλλειολογικά - Μεταλλουργικά Χρονικά*, 68, σελ. 53-72.
27. Χαλικά, Η., και Σκαρτάδος, Κ. (2001). Επίδραση του Στερεού Αναγωγικού στα Μεταλλουργικά Χαρακτηριστικά Φρυγμάτων Λατερίτη, *Τιμητική Έκδοση για τον Ομότιμο καθηγητή του ΕΜΠ. Ι. Παπαγεωργαράκη*, Εκδόσεις ΕΜΠ, σελ. 294-303.
28. Χαλικά, Η., Νέου-Συγκούνα, Π., Καταπότης, Μ. (1998). Αναγωγική Φρόξη Σιδηρονικελιούχου Μεταλλεύματος με Χρήση Λιγνίτη - Θερμοδυναμική και Κινητική Προσέγγιση, *Τιμητική Έκδοση για τον Ομότιμο καθηγητή του ΕΜΠ. Α. Ζ. Φραγκίσκου*, Εκδόσεις ΕΜΠ.
29. Χαλικά, Η. (1995). *Χημική Κινητική - Εφαρμογή στη Μεταλλουργία*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
30. Χανδρινός, Ι. (1997). *Στοιχεία - Αρχές Χημικής και Κατάλυσης*, Εκδόσεις ΕΜΠ.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Ι.1 Προσδιορισμός του ολικού σιδήρου (Fe^{tot}) στις πρώτες ύλες με τιτλοδότηση $K_2Cr_2O_7$

Λαμβάνονται 0,2g δείγματος, τα οποία έχουν ήδη λειοτριβηθεί σε κοκκομετρία -100 Mesh. Η ποσότητα αυτή τοποθετείται σε ποτήρια ζέσεως των 400 ml και ακολουθεί διαλυτοποίηση με μίγμα οξέων (10 ml HNO_3 , 15 ml H_2SO_4 1:1 και 20 ml HCl) ήπια θέρμανση για 25-30 min, μέχρι εμφανίσεως των χαρακτηριστικών λευκών ατμών. Στη συνέχεια προστίθενται 20 ml διαλύματος HCl 1-1 και τα τοιχώματα του ποτηριού ζέσεως ξεπλένονται με νερό. Ακολουθεί πολύ σύντομη θέρμανση μέχρι έναρξης του βρασμού και ψύξη. Το επόμενο στάδιο είναι η διήθηση με ηθμό ταχείας διήθησεως σε κωνική φιάλη των 200 ml. Το δείγμα αμέσως μετά την ολοκλήρωση της διήθησης θερμαίνεται μέχρι το σημείο βρασμού, αφού προστεθούν 20 ml πυκνού HCl , ώστε το διάλυμα να γίνει 5-6 N. Στο προαναφερθέν διάλυμα προστίθενται εν θερμώ με ταυτόχρονη ανάδευση σταγόνες διαλύματος $SnCl_2 \cdot H_2O$ μέχρι να εξαφανιστεί πλήρως το κίτρινο χρώμα και ένα ασθενές πράσινο να πάρει τη θέση του. Η κωνική φιάλη σφραγίζεται με ελαστικό κάλυμμα και το διάλυμα αμέσως μετά ψύχεται με H_2O , σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, γίνονται οι εξής προσθήκες:

- 5 ml κορεσμένος $HgCl_2$ (ο οποίος παρασκευάστηκε με διάλυση 12,8 g άλατος σε 20 ml περίπου H_2O) με ταυτόχρονη ανάδευση ώσπου να σχηματιστεί ένα ελαφρά μεταξένιο λευκό ίζημα.
- 20 ml ορθοφωφορικού οξέος και 6-10 σταγόνες δείκτη διφαινυλάμινο-σουλφονικού βαρίου 0,2%.

Αμέσως μετά το διάλυμα τιτλοδοτείται με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ 0,1N. Το χρώμα στο τελικό σημείο μετατρέπεται από σχεδόν άχρωμο σε ιώδες.

Σημειώνεται ότι κατά την προσθήκη $HgCl_2$, πρέπει να παραχθεί ελάχιστο ποσό Hg_2Cl_2 . Έτσι, αν υπάρχει μεγάλη περίσσεια χλωριούχου κασσιτέρου και σχηματιστεί

άφθονο ίζημα χρειάζεται προσδιορισμός σε νέο ποσό ουσίας, αφού ο Hg_2Cl_2 οξειδώνεται και καταναλώνει σημαντικά ποσά $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Για τους υπολογισμούς της περιεκτικότητας του δείγματος σε ολικό σίδηρο, χρησιμοποιείται η ακόλουθη σχέση:

$$g \text{ Fe} = \text{Ένδειξη προχοϊδας (ml)} * 55,85 * 10^{-4}$$

1.2 Προσδιορισμός πτητικών στα στερεά ορυκτά καύσιμα

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών στα στερεά ορυκτά καύσιμα, 1g ξηρού δείγματος -100 Mesh τοποθετείται σε χωνευτήριο από πορσελάνη, το οποίο κλείνεται με καπάκι και ζυγίζεται (ISO 562-1981). Ο τρόπος που εφαρμόζει το καπάκι στο χωνευτήριο είναι καθοριστικός, όπου η οριζόντια ανοχή του καθορίζεται να μην είναι μεγαλύτερη από 0,5 mm. Το χωνευτήριο εισάγεται σε κλειστό πυριαντήριο θερμαινόμενο ηλεκτρικά σε θερμοκρασία 900°C με ανοχές της τάξεως των 10°C, όπου παραμένει για ορισμένο χρόνο. Στη συνέχεια ζυγίζεται και μετριέται η απώλεια βάρους. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για διάφορους χρόνους, ώστε να γίνει η χάραξη καμπύλης απώλειας πτητικών συναρτήσει του χρόνου πύρωσης κάτω από ίδιες συνθήκες. Η πτητική ύλη προσδιορίζεται από το ποσοστό πέραν του οποίου δεν υπάρχει απώλεια βάρους. Ο χρόνος αυτός κυμαίνεται από 2.5-7.0 min ανάλογα με την ηλικία του λιγνίτη.

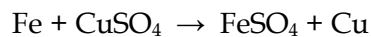
1.3 Προσδιορισμός τέφρας σε στερεά ορυκτά καύσιμα

Η τέφρα των στερεών ορυκτών καυσίμων προέρχεται από ανόργανα συστατικά τα οποία βρίσκονται στη μάζα τους μετά την καύση αυτών στον αέρα. Το ποσό του παραμένουτος S στην τέφρα εξαρτάται από τις συνθήκες αποτέφρωσης. Για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα, οι συνθήκες πρέπει να είναι αυστηρά ελεγχόμενες. Η διαδικασία μέτρησης περιλαμβάνει την τοποθέτηση 1g ξηρού δείγματος -200 mesh σε χωνευτήριο από πορσελάνη. Η επιφανειακή πυκνότητα του στρώματος του δείγματος δεν πρέπει να ξεπερνά τα 0.15g/cm³. Στη συνέχεια τοποθετείται το χωνευτήριο σε κλειστό πυριαντήριο σε θερμοκρασία δωματίου. Θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό 100°C ανά ώρα μέχρι τους 850°C και διατηρείται σε αυτή τη

θερμοκρασία για 1 ώρα ακόμα. Στη συνέχεια καλύπτεται το χωνευτήριο με καπάκι, αφήνεται να ψυχθεί, ζυγίζεται και από το απομένον βάρος προσδιορίζεται η περιεκτικότητα σε τέφρα.

1.4 Προσδιορισμός Fe_m με $CuSO_4$

Για τον προσδιορισμό του σιδήρου ως Fe^m χρησιμοποιείται μέθοδος (Zhiyong Xu et al. 2003) η οποία στηρίζεται στην αντίδραση:



Ο στερεός μεταλλικός σίδηρος αντικαθιστά το Cu^{+2} στο διάλυμα και μετατρέπεται σε Fe^{+2} . Έτσι το ποσοστό του μεταλλικού σιδήρου στο διάλυμα μπορεί να προσδιοριστεί μέσω του προσδιορισμού του Fe^{+2} στο διάλυμα. Για το σκοπό αυτό ζυγίζεται ποσότητα 0,5g δείγματος, το οποίο έχει ήδη λειοτριβηθεί σε κοκκομετρία -65 mesh. Η ποσότητα αυτή τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως με 50 ml διαλύματος $CuSO_4$ 0,5 M και 50ml H_2O . Ακολουθεί θέρμανση με βρασμό για 45-60 min, κατά τη διάρκεια του οποίου το ποτήρι ζέσεως είναι καλυμμένο με ύαλο ωρολογίου ενώ το διάλυμα αναδεύεται σε τακτά χρονικά διαστήματα με υάλινη ράβδο για την αποφυγή της συσσωμάτωσης των λειοτριβημένων κόκκων του δείγματος. Επίσης, προστίθεται συνεχώς απιονισμένο νερό ούτως ώστε να διατηρείται η στάθμη του διαλύματος εν βρασμώ μέσα στο ποτήρι ζέσεως σε σταθερό επίπεδο. Αμέσως μετά την ολοκλήρωση της θέρμανσης, ακολουθεί διήθηση και προσθήκη στο διάλυμα HCl ούτως ώστε να ρυθμιστεί το pH σε τιμή μικρότερη ή ίση του ένα. Το διάλυμα αραιώνεται στα 250 ml και τελικά το ποσοστό του μεταλλικού σιδήρου προσδιορίζεται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS).

1.5 Προσδιορισμός Fe_m κατά ISO 5416:2006

Ζυγίζονται 0,5 g ξηρού δείγματος (-100 mesh) σε κωνική φιάλη των 100 ml και προστίθενται σε αυτή 50 ml διαλύματος βρωμίου - μεθανόλης, περιεκτικότητας 5% κ.ο. σε βρώμιο, υπό συνεχή ανάδευση με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Το στόμιο της κωνικής φιάλης καλύπτεται με αντιστοιχών διαστάσεων ύαλο ωρολογίου και θερμαίνεται για περίπου μισή ώρα σε εργαστηριακή πλάκα θέρμανσης. Αμέσως

μετά το πέρας της θέρμανσης, το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης διηθείται με φίλτρο ταχείας διηθήσεως και το διάλυμα ξεπλένεται 5 φορές με 5 ml μεθανόλης κάθε φορά, μέχρι τον πλήρη αποχρωματισμό του. Ακολουθεί ξέπλυμα με απιονισμένο νερό για τη διατήρηση της μεθανόλης. Στο διάλυμα προστίθενται στην συνέχεια 20 ml διαλύματος H_2SO_4 1:1 με ταυτόχρονη ήπια θέρμανση μέχρι την εμφάνιση χαρακτηριστικών έντονων ατμών. Το διάλυμα στη συνέχεια ψύχεται και προστίθενται σε αυτό 10 ml διαλύματος H_2O_2 30% κ.ο. υπό ήπια θέρμανση. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι την πλήρη απομάκρυνση βρωμίου και μεθανόλης. Ακολουθεί ψύξη και προσθήκη 140 ml απιονισμένου νερού και 25 ml πυκνού HCl με ταυτόχρονη θέρμανση μέχρι βρασμού, έως την πλήρη αναδιάλυση των αλάτων.

Στο προαναφερθέν διάλυμα προστίθενται εν θερμώ με ταυτόχρονη ανάδευση σταγόνες διαλύματος $SnCl_2 \cdot H_2O$, μέχρι να εξαφανιστεί πλήρως το κίτρινο χρώμα και ένα ασθενές πράσινο να πάρει τη θέση του. Ακολουθεί προσθήκη νερού έως τα 300 ml και ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, γίνονται οι εξής προσθήκες:

- 15 ml κορεσμένος $HgCl_2$ (ο οποίος παρασκευάστηκε με διάλυση 12,8 g άλατος σε 20 ml περίπου H_2O) με ταυτόχρονη ανάδευση ώσπου να σχηματιστεί ένα ελαφρά μεταξένιο λευκό ίζημα.
- 25 ml διαλύματος ορθοφωσφορικού οξέος και θεικού οξέος 1:1 και 6-10 σταγόνες δείκτη διφαινυλάμινο-σουλφονικό βάριο 0,2%.

Αμέσως μετά το διάλυμα τιτλοδοτείται αμέσως με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ 0,1N. Το χρώμα στο τελικό σημείο μετατρέπεται από σχεδόν άχρωμο σε ιώδες.

Για τους υπολογισμούς της σύστασης του δείγματος σε σίδηρο, χρησιμοποιείται η ακόλουθη σχέση:

$$g \text{ Fe} = \text{Ένδειξη προχοΐδας (ml)} * 55,85 * 10^{-4}$$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΕΞΕΛΙΞΗΣ ΤΩΝ ΤΙΜΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

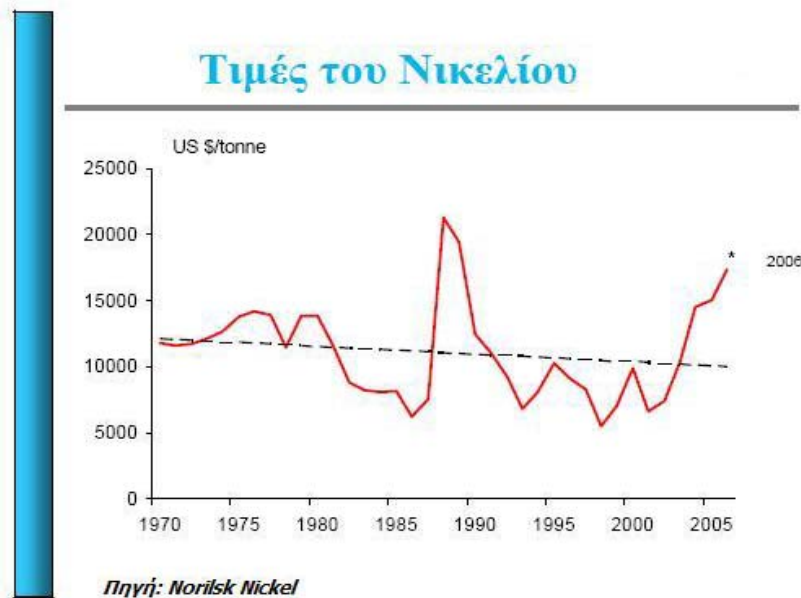
Δεδομένου ότι η παραγωγή των βασικών μετάλλων αποτελεί δείκτη της οικονομικής ευημερίας αλλά και κριτήριο αξιολόγησης των διεθνών μακρο-οικονομικών παραμέτρων, είναι προφανές ότι αντίστοιχα και το διεθνές οικονομικό περιβάλλον επηρεάζει σημαντικά την πορεία του βιομηχανικού κλάδου των μετάλλων.

Τα βασικά μέταλλα αποτελούν τα τελευταία χρόνια χρηματιστηριακό είδος και είναι αναμενόμενο ως εκ τούτου η ζήτηση και η τιμή τους να ακολουθούν ιστορικά κυκλική πορεία. Ακολουθεί μία συνοπτική ανασκόπηση της χρονικής εξέλιξης των τιμών του νικελίου καθώς και της συνάρτησης αυτών με το οικονομικό περιβάλλον στις αντίστοιχες περιόδους.

Παρακολουθώντας κανείς την πορεία των τιμών του νικελίου από τις αρχές τις δεκαετίας του 1970 έως το 2003 (Σχήμα ΙΙ.1), διαπιστώνει ότι οι καταναλωτές του νικελίου ήταν για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα συνηθισμένοι σε τιμές οι οποίες εκτός από ορισμένες εξάρσεις στα τέλη δεκαετίας '80 - αρχές δεκαετίας '90 και μία δεδομένη κυκλική συμπεριφορά, παρέμεναν σε χαμηλά επίπεδα, έχοντας ταυτόχρονα μία σταθερή πτωτική τάση. Κάτι τέτοιο γενικά μπορεί να αποδοθεί στην αφθονία των νικελιούχων πρώτων υλών αλλά και στον έντονο ανταγωνισμό μεταξύ των παραγωγών. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο καθ' όλη τη διάρκεια των εν λόγω ετών οι παραγωγοί του νικελίου επιδίδονταν σε μία διαρκή προσπάθεια για αύξηση της παραγωγικότητας των επιχειρήσεων μέσω της μείωσης του κόστους παραγωγής, για να μπορέσουν να διατηρήσουν τη θέση τους στην παγκόσμια αγορά.

Μέχρι και τις αρχές του 2003 η διεθνής βιομηχανία του νικελίου είχε έρθει αντιμέτωπη με περιόδους έντονης οικονομικής ύφεσης, περιόδους έκρηξης των τιμών του πετρελαίου αλλά και πολύ έντονες οικονομικές πιέσεις εξαιτίας της υπερβάλλουσας προσφοράς και της μη αντίστοιχης ζήτησης του μετάλλου από τη διεθνή αγορά (Humphreys, 2006). Στο μεσοδιάστημα, άλλαξε και η δομή της αγοράς

του νικελίου με την είσοδο νέων παραγωγών, έχοντας ως αποτέλεσμα οι 5 μεγαλύτεροι παραγωγοί στον κόσμο να παρουσιάσουν πτώση του μεριδίου τους στην αγορά από το 80% πριν τη δεκαετία του '70 περίπου στο 60% από τη δεκαετία του '80 και έπειτα (Σχήμα II.2).



Σχήμα II.1: Εξέλιξη των τιμών του νικελίου από το 1970 έως το 2006

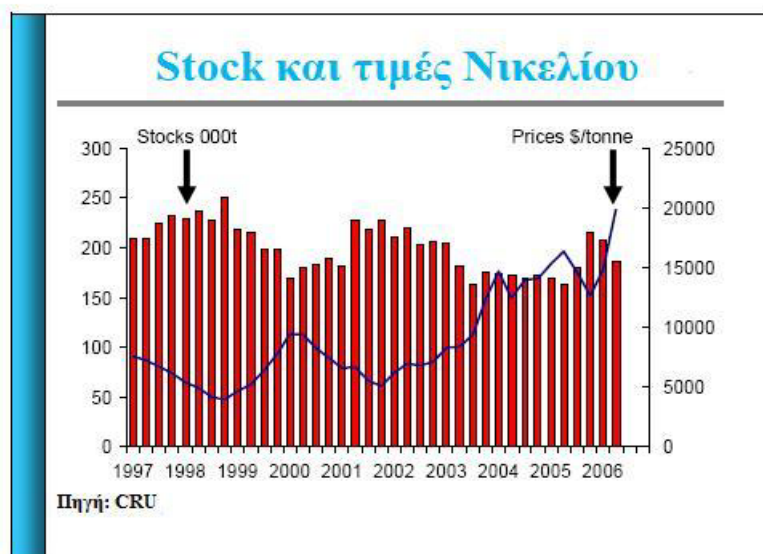


Σχήμα II.2: Διάγραμμα κατοχής του μεριδίου της αγοράς του νικελίου από τους 5 μεγαλύτερους παραγωγούς

Μέσα σε αυτό το πλαίσιο δεδομένων της υπερβάλλουσας προσφοράς και της συνακόλουθης συνεχούς πίεσης στη διαμόρφωση των τιμών, η επένδυση στην παραγωγή των προϊόντων του νικελίου θεωρείτο ότι εμπεριέχει μεγάλο ποσοστό κινδύνου. Οι εναπομείναντες επιχειρηματικοί όμιλοι κατέβαλαν διαρκείς προσπάθειες για μείωση του κόστους παραγωγής μέσω της τεχνολογικής καινοτομίας, της αύξησης της παραγωγικής ικανότητας, της βελτιστοποίησης και καθετοποίησης των διεργασιών, της ανάπτυξης των υπηρεσιών εφοδιαστικής αλυσίδας καθώς και της χρήσης εξειδικευμένων πληροφοριακών συστημάτων για τον αποτελεσματικότερο έλεγχο της παραγωγικής αλυσίδας. Στην επίτευξη του στόχου για μείωση του κόστους, συνέβαλε σε αποφασιστικό βαθμό και η μείωση στο μεσοδιάστημα του ενεργειακού κόστους, το οποίο για τη βιομηχανία πρωτογενούς εξαγωγής μετάλλων υπολογίζεται ότι αντιπροσωπεύει το 20-25% του συνολικού κόστους.

Από το 2003 όμως ουσιαστικά έως το πρώτο εξάμηνο του 2008 τα δεδομένα για τη βιομηχανία άλλαξαν άρδην, καθώς παρατηρήθηκε μία εκρηκτική άνοδος της ζήτησης. Η ζήτηση για νικέλιο αυξήθηκε εξαιτίας της χρήσης του ως πρώτης ύλης για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα, όχι μόνο από την Κίνα, αλλά και από τις βιομηχανοποιημένες οικονομίες της Βόρειας Αμερικής, της Ευρώπης και της Ιαπωνίας. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος Π.3, όπου είναι εμφανής η ανοδική τάση των αποθεμάτων (stock) διεθνώς.

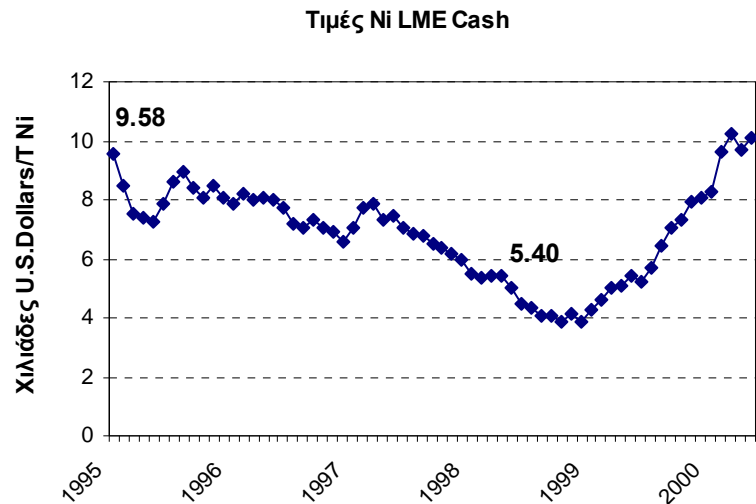
Στα Σχήματα Π.4 (α) και Π.4 (β) παρουσιάζονται σε αντιδιαστολή τα διαγράμματα τιμών του νικελίου για τις χρονικές περιόδους 1995-2000 και 2003 έως και το πρώτο εξάμηνο του 2007 αντίστοιχα. Είναι εμφανές το γεγονός ότι μέσα σε μία οκταετία η τιμή του νικελίου σχεδόν πενταπλασιάστηκε, ενδεικτικό της εκρηκτικής αύξησης της ζήτησης σε ανοξείδωτο χάλυβα.



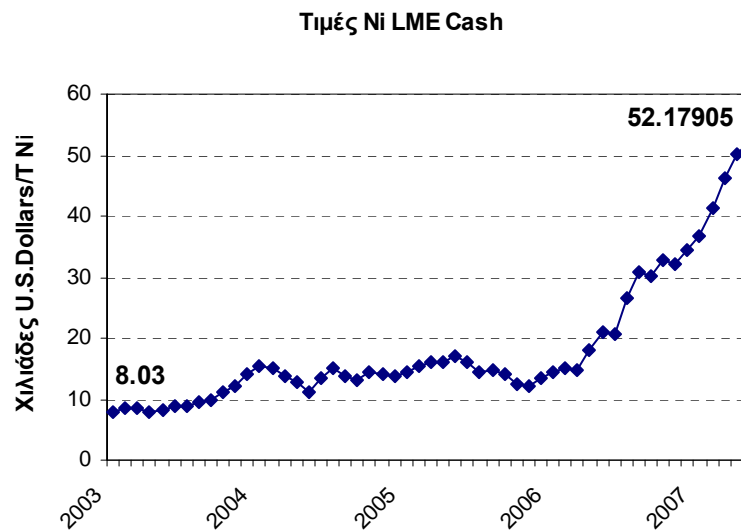
Σχήμα Π.3: Διάγραμμα αποθεμάτων (stock) και τιμών νικελίου κατά τη δεκαετία 1997-2006

Χαρακτηριστική όμως του πόσο ρευστή και ευμετάβλητη είναι η αγορά των μετάλλων αλλά και πόσο επηρεάζεται από το διεθνές οικονομικό περιβάλλον, είναι η πρόσφατη μεγάλη κρίση των τιμών του νικελίου, η οποία ήταν σε εξέλιξη από το δεύτερο εξάμηνο του 2008 έως και τους τρεις πρώτους μήνες περίπου του 2009. Συγκεκριμένα, η κρίση η οποία έπληξε το παγκόσμιο οικονομικό γίνεσθαι είχε άμεσες επιπτώσεις και στον τομέα του νικελίου, επηρεάζοντας ακόμα και τους μεγαλύτερους παραγωγούς.

Η κατακόρυφη πτώση στην ζήτηση των προϊόντων νικελίου σε συνδυασμό με την ύπαρξη υπερβάλλουσας προσφοράς (surplus) από τους παραγωγούς, είχε ως αποτέλεσμα η τιμή του νικελίου να κατακυλήσει εντός 18 μηνών κατά 43.000 δολάρια περίπου ανά τόνο. Η ζήτηση των προϊόντων του νικελίου έως και τον Φεβρουάριο του 2009 βρισκόταν στα επίπεδα του 1999, κάτι το οποίο κατά κύριο λόγο οφείλεται στο γεγονός ότι ο κύριος αποδέκτης των εν λόγω προϊόντων, δηλαδή η βιομηχανία του ανοξείδωτου χάλυβα, ίσως βρέθηκε εν μέσω της πιο δυσμενούς κρίσης στην ιστορία της.



(α)



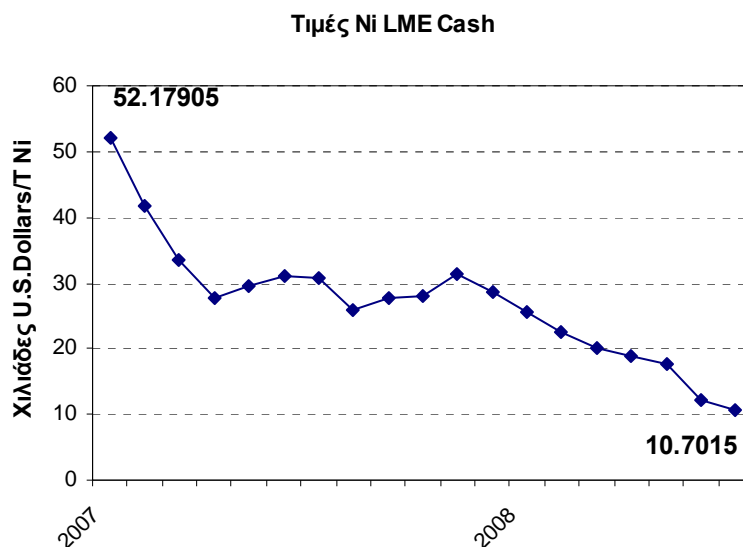
(β)

Σχήμα II.4: Μηνιαίες τιμές Ni (LME cash) για το διάστημα: (α)1995- Μάρτιος του 2000 και (β) 2003-Μάιος 2007

Στο Σχήμα II.5 παρουσιάζεται το διάγραμμα των τιμών του νικελίου από τον Ιούνιο του 2007 έως και το Δεκέμβρη του 2008, όπου είναι χαρακτηριστική η επάνοδος των τιμών μέσα σε τόσο μικρό χρονικό διάστημα στα επίπεδα της παρελθούσας δεκαετίας.

Οι ελπίδες των παραγωγών μεσούσης της κρίσης στρέφονταν κατά κύριο λόγο στα μέτρα τα οποία έχουν εξαγγείλει οι κυβερνήσεις διεθνώς για την οικονομική στήριξη

των κλάδων όπου καταναλώνεται κατά κύριο λόγο ο ανοξειδωτος χάλυβας, όπως είναι οι κατασκευές, τα έργα υποδομής και η αυτοκινητοβιομηχανία, προκειμένου να αρχίσει μία αναστροφή του κλίματος κατά τη διάρκεια του δευτέρου εξαμήνου του 2009. Η αναστροφή αυτή του κλίματος έχει ήδη αρχίσει να διαφαίνεται, με τις τιμές του νικελίου μετά τον Μάιο του 2009 να κινούνται στα επίπεδα των 15.000 - 20.000 δολαρίων περίπου ανά τόνο.



Σχήμα III.5: Μηνιαίες τιμές Ni (LME cash) για το διάστημα: Μάιος 2007-Νοέμβριος του 2008

Μπροστά σε αυτή την πολύ δύσκολη οικονομική συγκυρία η οποία χαρακτηρίζεται από καθυστέρηση παράδοσης παραγγελιών αλλά και τη ραγδαία πτώση των τιμών του νικελίου, βρίσκεται ήδη σε εξέλιξη ένα πρόγραμμα μείωσης της παραγωγής προϊόντων νικελίου από μέρους των παραγωγών. Ήδη έως και τις αρχές του 2008, 164.300 τόνοι νικελίου υπολογίζεται ότι έχουν αποσυρθεί από την παγκόσμια αγορά. Παρά λοιπόν το γεγονός ότι από το Μάιο και μέχρι τώρα έχει πραγματοποιηθεί μια σημαντική αύξηση της τιμής του νικελίου, εκτιμάται ότι το 40% των παραγωγών θα έχουν λειτουργικές ζημιές, με αποτέλεσμα οι πιέσεις τις οποίες δέχονται να τους οδηγήσουν σε μία περαιτέρω μείωση του κόστους - όσοι βέβαια μπορούν να ανταποκριθούν σε κάτι τέτοιο-, προκειμένου να επιβιώσουν.

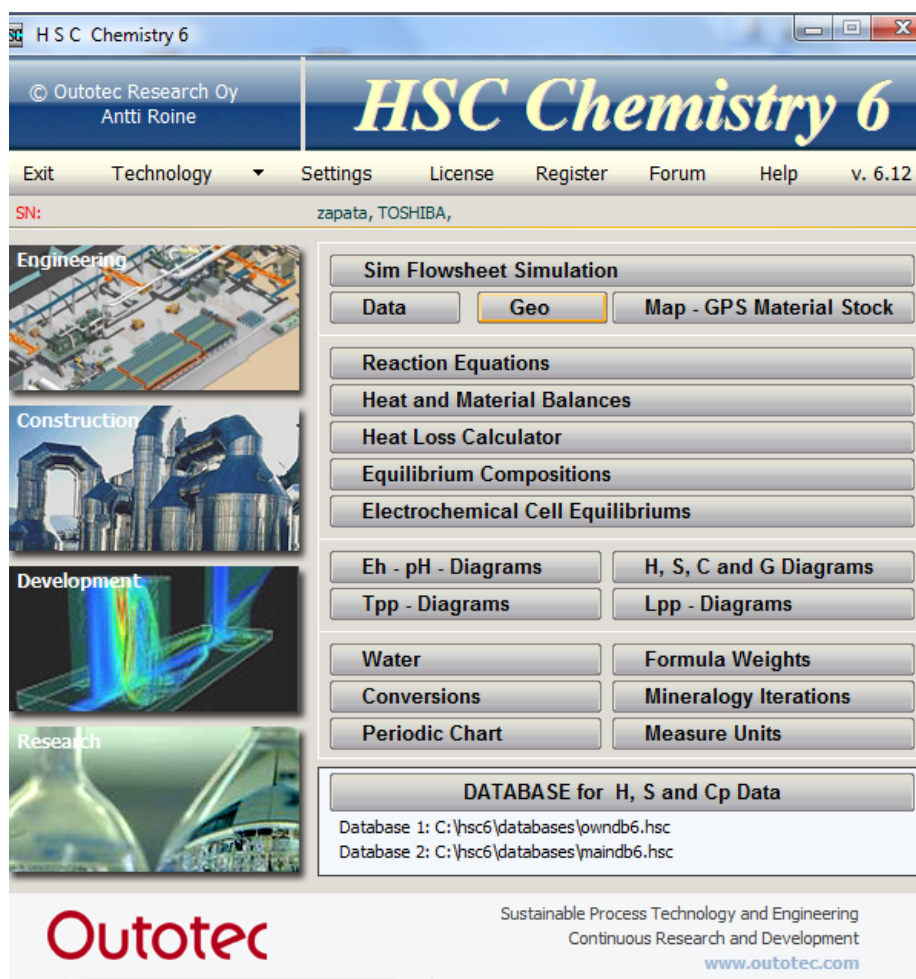
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ HSC ΣΤΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Fe-C-O

Στην ενότητα η οποία ακολουθεί παρουσιάζεται μια εφαρμογή της θερμοδυναμικής ανάλυσης της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου σε θερμοκρασίες έως 1000°C, με τη χρήση του προγράμματος HSC 6.0 της Outokumpu Research Oy. Το HSC έχει σχεδιασθεί για διάφορα ήδη χημικών αντιδράσεων και υπολογισμών κατά την ισορροπία των συστημάτων και βρίσκει εκτός των άλλων εφαρμογή στη θερμοδυναμική ανάλυση πολύπλοκων συστημάτων τα οποία επηρεάζουν άμεσα την απόδοση πυρομεταλλουργικών διεργασιών (Pickles, 2009). Η έκδοση που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει δεκατέσσερα υποσυστήματα υπολογισμών τα οποία χρησιμοποιούν πολύ μεγάλη βάση θερμοδυναμικών δεδομένων που περιλαμβάνει δεδομένα ενθαλπίας (H), εντροπίας (S) και ειδικής θερμότητας (C_p) περίπου 17.000 χημικών συστατικών.

Αντικείμενο του HSC είναι να εκτελεί συμβατικούς θερμοδυναμικούς υπολογισμούς γρήγορα και εύκολα χρησιμοποιώντας απλούς και μικρών σχετικά προδιαγραφών προσωπικούς υπολογιστές. Για το λόγο αυτό βρίσκει πολλές εφαρμογές στην εκπαίδευση, τη βιομηχανία και την έρευνα. Τα 14 διαφορετικά υποσυστήματα (modules) ενεργοποιούνται από το κεντρικό μενού, όπως αυτό εμφανίζεται στο Σχήμα ΙΙΙ.1.

Στα πλαίσια της παρούσας ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε κατά κύριο λόγο το υποσύστημα προσδιορισμού της σύστασης ισορροπίας (Equilibrium compositions), το οποίο επιτρέπει τον υπολογισμό της σύστασης ισορροπίας σε ετερογενή συστήματα πολλαπλών φάσεων. Ως εισόδος κάθε φορά στο εξεταζόμενο σύστημα θεωρούνται οι φάσεις οι οποίες επιλέγονται από το χρήστη να εμφανιστούν στο τελικό διάγραμμα και οι ποσότητες των αντιδρώντων. Η σύσταση της ισορροπίας υπολογίζεται με βάση την αρχή της ελάχιστης ενέργειας ΔG^0 κατά Gibbs, με τη χρήση του επιλύτη (solver) SOLGAMIX.

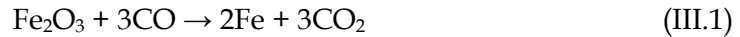


Σχήμα III.1. Κεντρική οθόνη επιλογών του HSC

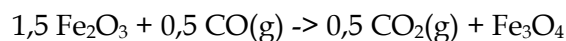
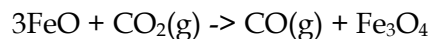
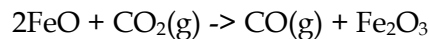
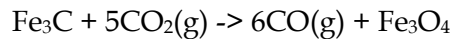
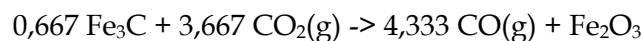
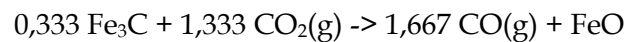
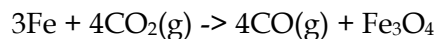
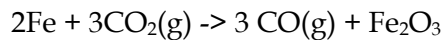
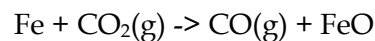
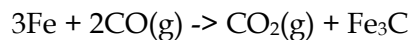
III.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

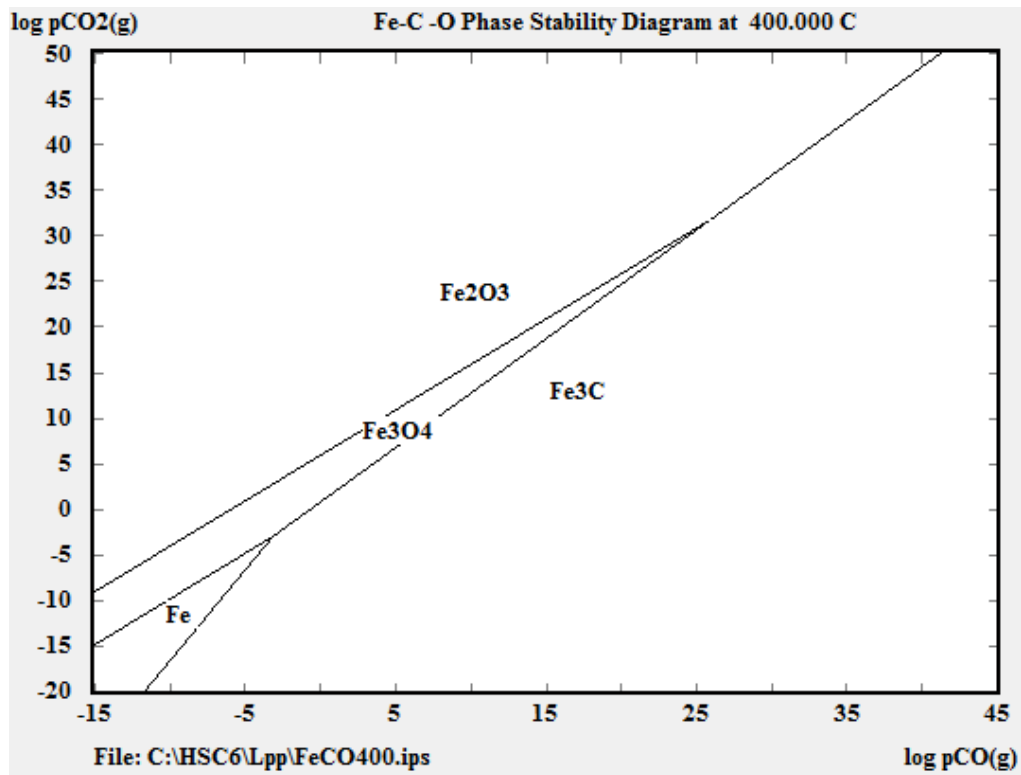
Αναγωγή Fe_2O_3 με αέριο (CO) αναγωγικό μέσο

Η θερμοδυναμική ανάλυση με το πρόγραμμα HSC πραγματοποιήθηκε για τον έλεγχο της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου με μονοξείδιο του άνθρακα (CO) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία καθώς και την ποσότητα του τελευταίου. Σημειώνεται ότι ως δεδομένο εισαγωγής για την ποσότητα του Fe_2O_3 σε όλα τα διαγράμματα που παρουσιάζονται σε αυτήν την ενότητα καθορίστηκαν τα 3 kmoles, ενώ η ελάχιστη ποσότητα για το CO καθορίστηκε να είναι 9 kmole, με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης πλήρους μετατροπής του Fe_2O_3 σε μεταλλικό Fe (III.1):

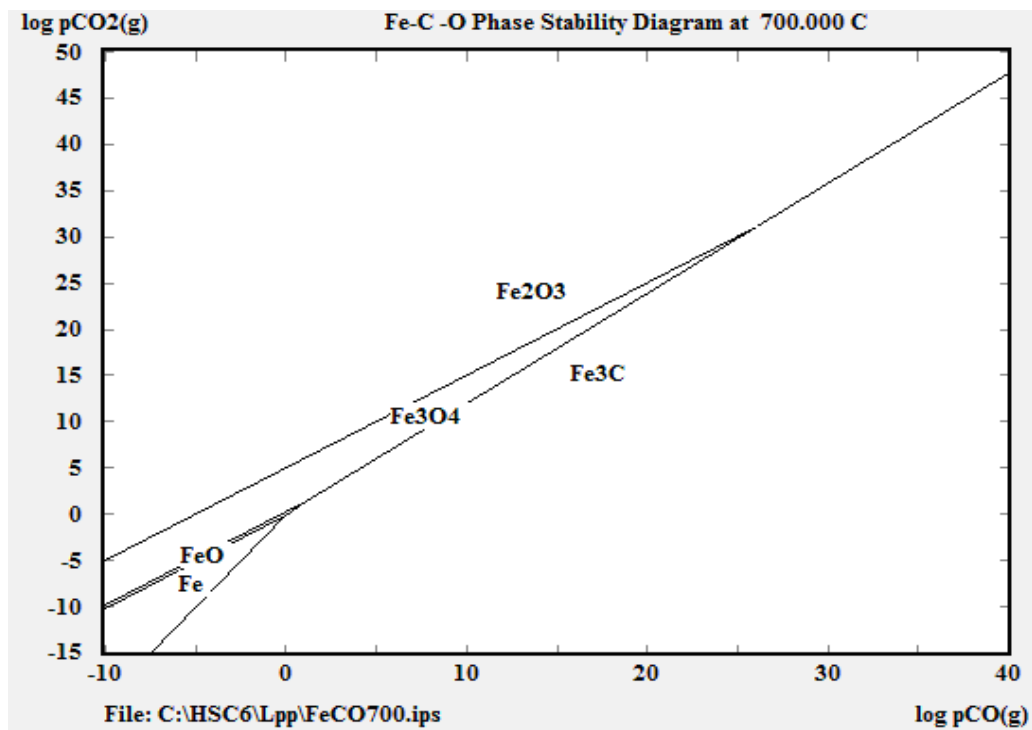


Η ορθότητα των επιτελούμενων κάθε φορά υπολογισμών, όσον αφορά την σταθερότητα των φάσεων του σιδήρου, ελέγχεται βάσει των διαγραμμάτων του Σχήματος 3.7 στο κείμενο της διατριβής. Εναλλακτικά, οι περιοχές σταθερότητας των φάσεων του σιδήρου σε ένα σύστημα Fe-C-O, μπορούν να παρασταθούν με τη χρήση του προγράμματος HSC και υπό τη μορφή των διαγραμμάτων τύπου Kellogg, με βάση το υποσύστημα προσδιορισμού της σταθερότητας των φάσεων (Lpp Diagrams). Το συγκεκριμένο υποσύστημα επιτρέπει τη χάραξη ισοθερμοκρασιακών διαγραμμάτων σταθερότητας φάσεων σε τριμερή συστήματα. Στα Σχήματα III.2-III.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Kellogg για το σύστημα Fe-C-O, για θερμοκρασίες 400, 700 και 900 °C. Για την κατασκευή των διαγραμμάτων λαμβάνεται υπόψη η ισορροπία των παρακάτω αντιδράσεων:

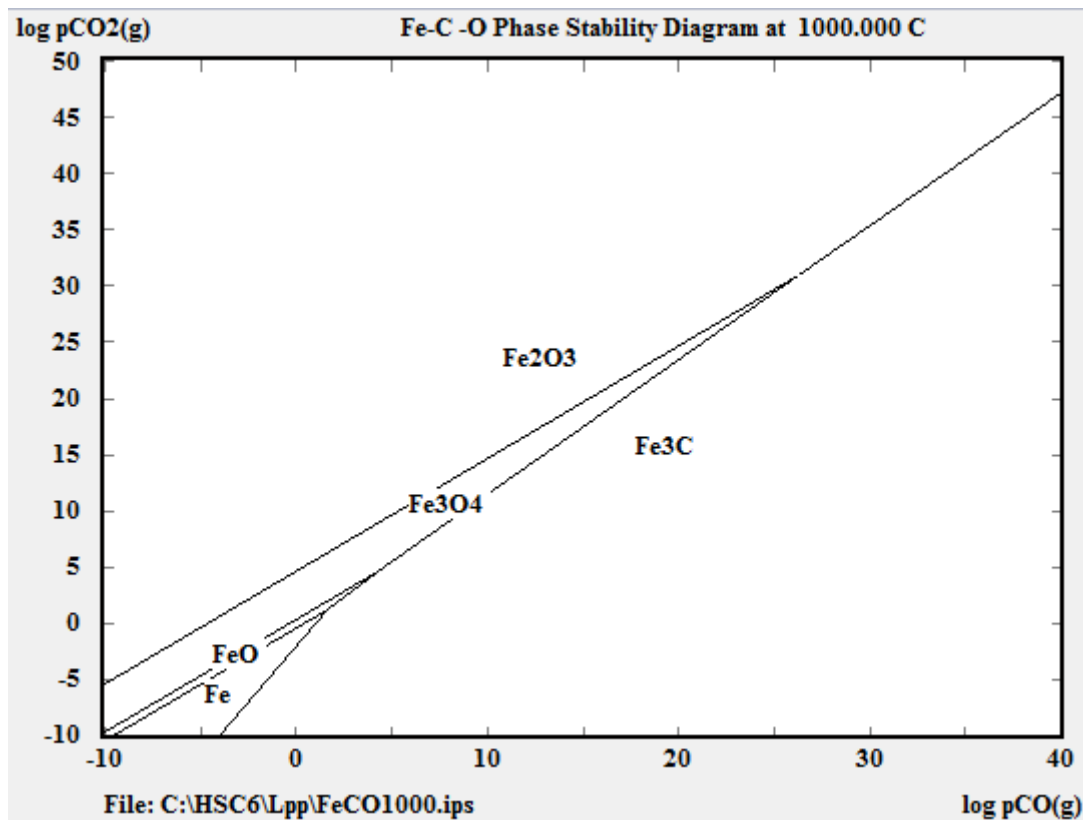




Σχήμα III.2. Διαγράμματα ισορροπίας φάσεων (Kellogg) για το σύστημα Fe -C - O (400°C)



Σχήμα III.3. Διαγράμματα ισορροπίας φάσεων (Kellogg) για το σύστημα Fe -C - O (700°C)



Σχήμα III.4. Διαγράμματα ισορροπίας φάσεων (Kelllogg) για το σύστημα Fe -C - O (1000°C)

Στο διάγραμμα III.2 διαπιστώνεται ότι κατ' αντιστοιχία με τα διαγράμματα του Σχήματος 3.7 οι θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις είναι αυτές του αιματίτη, του μαγνητίτη, του μεταλλικού σιδήρου και του σεμεντίτη, ενώ δεν εμφανίζονται σε αυτή τη περίπτωση οι φάσεις του Fe_xO . Ο σίδηρος εδώ εμφανίζεται ως προϊόν της αντίδρασης απευθείας αναγωγής του μαγνητίτη σε θερμοκρασίες κάτω των 570 °C (Αντίδραση 3.5). Η ύπαρξη της θερμοδυναμικά σταθερής φάσης του σεμεντίτη (Fe_3C) οφείλεται στο γεγονός ότι το CO σε χαμηλές θερμοκρασίες διασπάται σύμφωνα με την αντίστροφη αντίδραση Boudouard (3.8), με αποτέλεσμα την απόθεση άνθρακα αλλά και το σχηματισμό του καρβιδίου του σιδήρου (σεμεντίτης). Αντίστοιχα, για αύξηση της θερμοκρασίας στους 700 και 1000°C (Σχήματα III.3-III.4), εμφανίζεται εκτός των προαναφερθέντων και η περιοχή σταθερότητας του Fe_xO . Διευκρινίζεται σε αυτό το σημείο ότι οι θερμοδυναμικά δυνατοί συνδυασμοί βάσει της αναλογίας σιδήρου-οξυγόνου στα οξείδια του τύπου Fe_xO , είναι άπειροι. Για λόγους καλαισθητής και σαφούς παρουσίασης των διαγραμμάτων επιλέγεται η εμφάνιση σε

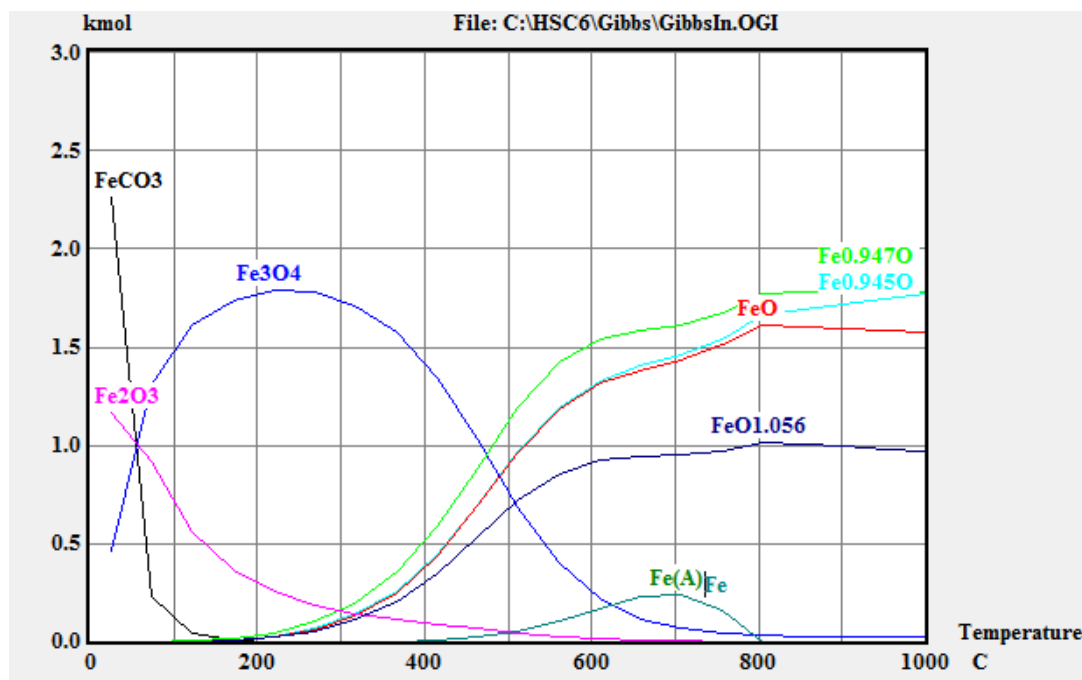
αυτά μόνο της φάσης του FeO αντί όλων των μορφών των Fe_xO τα οποία είναι καταχωρημένα στη βάση δεδομένων του προγράμματος. Τέλος, είναι εμφανής η αύξηση της σταθερότητας της περιοχής του σιδήρου με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 1000 °C (Σχήμα III.4).

Ακολούθως παρουσιάζονται και αναλύονται διαγράμματα σταθερότητας των φάσεων του σιδήρου ως αποτέλεσμα της αναγωγής με αέριο αναγωγικό μέσο (CO), από τα οποία προκύπτουν συμπεράσματα για τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του συστήματος Fe-C-O μεταβάλλοντας κρίσιμες παραμέτρους, όπως η θερμοκρασία και η ποσότητα του αναγωγικού μέσου.

Είναι σημαντικό να γίνει η διευκρίνιση ότι η θερμοδυναμική ανάλυση πραγματοποιείται στα πλαίσια της χρήσης του προγράμματος HSC θεωρώντας υποχρεωτικά ένα κλειστό σύστημα. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται ότι αφού δεν εισάγεται CO με κάποια σταθερή ροή στο σύστημα, η σύσταση των αερίων (CO και CO₂) θα αλλάζει διαρκώς με την πρόοδο της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της αναγωγής το CO διαρκώς θα καταναλώνεται και θα παράγεται CO₂.

Επιπρόσθετα, σημειώνεται το γεγονός στα διαγράμματα τα οποία θα ακολουθήσουν εκτός από τον κλασσικό τύπο του βουσιτίτη (FeO) που είδαμε ως τώρα και του μεταλλικού σιδήρου, σημειώνονται και οι φάσεις $Fe_{0,945}O$, $Fe_{0,947}O$, FeO, $FeO_{1,056}$, Fe και α -Fe οι οποίες είναι καταχωρημένες στη βάση δεδομένων του προγράμματος. Ο χημικός τύπος του βουσιτίτη είναι περισσότερο ορθός υπό την μορφή Fe_xO , δεδομένου ότι έχει μεταβλητή σύνθεση. Το οξειδίο έχει πάντοτε υψηλότερο ποσοστό οξυγόνου από το αντίστοιχο ποσοστό στο FeO, καθώς το πλέγμα του σιδήρου έχει πάντοτε 5-11% κενές ατομικές θέσεις (vacancies) (Ζευγώλης, 2004). Η εξουδετέρωση των ηλεκτρικών φορτίων διατηρείται με αντικατάσταση ατόμων δισθενούς σιδήρου από άτομα τρισθενούς. Ο ακριβής υπολογισμός του x πραγματοποιείται με βάση το διάγραμμα του Σχήματος 3.1. Στα Σχήματα που θα ακολουθήσουν εμφανίζονται ως θερμοδυναμικά σταθερές οι φάσεις εκείνες του βουσιτίτη από τους άπειρους δυνατούς συνδυασμούς, οι οποίες είναι καταχωρημένες στη βάση δεδομένων του

προγράματος. Επιπρόσθετα, μετά τους 400°C περίπου, εμφανίζεται ο μεταλλικός σίδηρος υπό την μορφή των δύο αλλοτροπικών μορφών του που είναι καταχωρημένες στην ίδια βάση δεδομένων, Fe και α -Fe. Στο Σχήμα III.5 δίδεται η μορφή των καμπυλών αναγωγής χρησιμοποιώντας ως είσοδο στο σύστημα τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα CO (9 kmoles) για την αντίδραση (III.1), ενώ στο Σχήμα III.6 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες καμπύλες για περίσσεια του αναγωγικού μέσου (18 kmoles). Στα Σχήματα III.7 και III.8 αντίστοιχα, παρατίθενται τα διαγράμματα σταθερότητας των φάσεων για κάθε μία από τις δύο προαναφερθείσες περιπτώσεις, με σκοπό τη συσχέτιση της σταθερότητας των φάσεων του σιδήρου με την αναγωγική ατμόσφαιρα του συστήματος, η οποία ελέγχεται βάσει της αναλογίας των αερίων CO και CO₂.



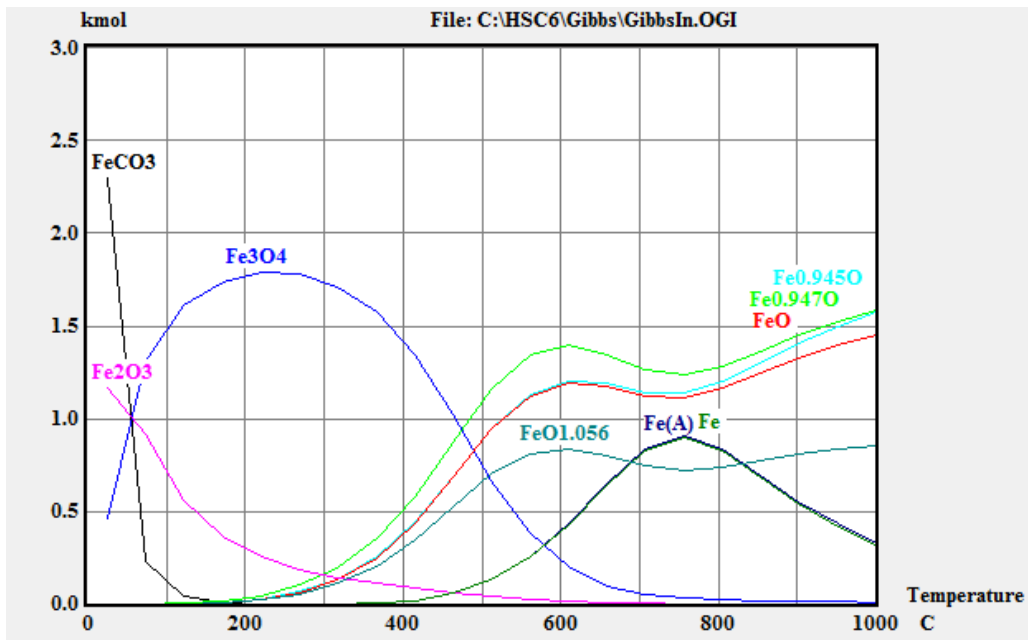
Σχήμα III.5. Φάσεις ισορροπίας κατά την αναγωγή οξειδίων σιδήρου (Fe₂O₃ 3 kmoles, CO 9 kmoles)

Όπως προκύπτει από το Σχήμα III.5 σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, έως 150°C περίπου, ο ανθρακικός σίδηρος (FeCO₃) είναι θερμοδυναμικά σταθερός και ακολούθως διασπάται πλήρως. Ταυτόχρονα, σε συμφωνία με την ανάλυση της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου στις προηγούμενες παραγράφους, απειροελάχιστη ποσότητα αναγωγικού CO είναι αρκετή για την έναρξη της

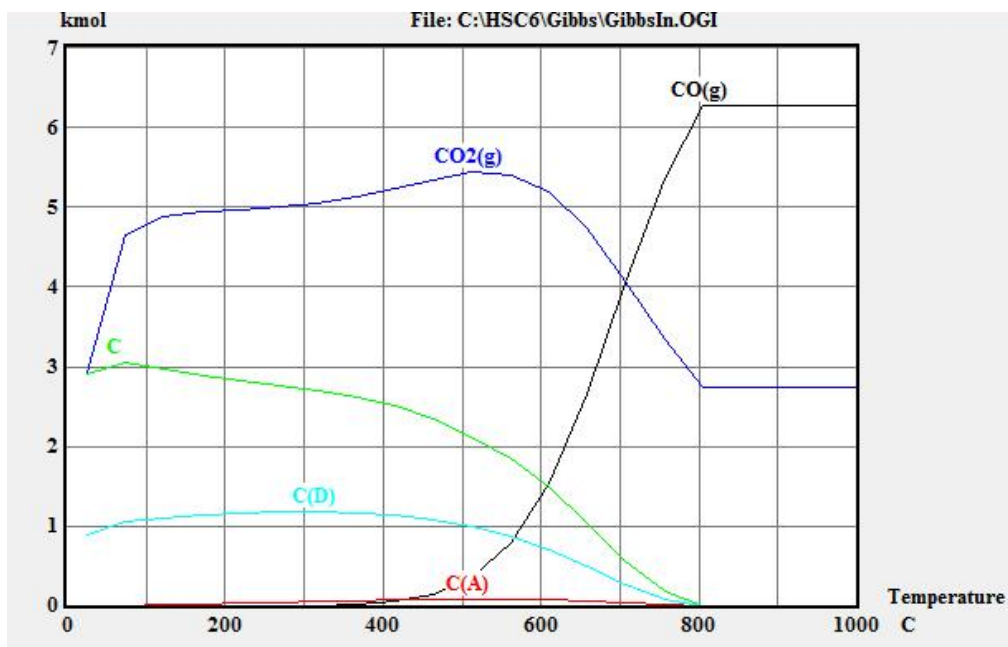
μετατροπής του αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) προς μαγνητίτη (Fe_3O_4), ο οποίος συνυπάρχει με τις φάσεις των οξειδίων του Fe_xO στο σύστημα. Από τους 400 °C περίπου και άνω εμφανίζεται και η φάση του μεταλλικού σιδήρου, ως προϊόν της αντίδρασης (3.5) είτε της αντίδρασης αναγωγής (3.4) του μετασταθούς Fe_xO . Από τους 800 °C περίπου και μετά σταθερή φάση είναι μόνο αυτή του Fe_xO , δεδομένου ότι όπως προκύπτει από τις ποσότητες του CO και CO₂ οι οποίες υπάρχουν στην ισορροπία (Σχήμα III.7) το σύστημα βρίσκεται συνεχώς στην περιοχή σταθερότητας του βουσιτίτη, με αποτέλεσμα η εξώθερμη αντίδραση (3.2) με την αύξηση της θερμοκρασίας να μετατοπίζεται προς τα αριστερά και ο σίδηρος να οξειδώνεται. Με αύξηση της εισόδου του αναγωγικού αερίου στο σύστημα (Σχήμα III.6), η βασική διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι υπάρχει επάρκεια CO στο σύστημα ώστε ο σίδηρος να συνυπάρχει με το Fe_xO , όπως διαπιστώνεται και από το διάγραμμα των φάσεων του άνθρακα στο αντίστοιχο Σχήμα III.8.

Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι ακόμη και κατά την περίπτωση όπου εισάγεται ποσότητα CO τριπλάσια της στοιχειομετρικά απαιτούμενης για την πλήρη μετατροπή του Fe_2O_3 σε μεταλλικό σίδηρο, δεν επαρκεί για την ολοκλήρωση της εν λόγω μετατροπής. Το φαινόμενο γίνεται ακόμη περισσότερο κατανοητό, με την παράθεση των διαγραμμάτων III.7 και III.8, όπου φαίνεται ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους 800 °C, εννοείται η απόθεση του άνθρακα σύμφωνα με την αντίστροφη αντίδραση Boudouard (3.8). Ως εκ τούτου, προκύπτει ότι παρά το γεγονός ότι στο κλειστό σύστημα το οποίο εξετάζεται γίνεται εισαγωγή αρκετά μεγάλης περίσσειας αναγωγικού (CO), η ποσότητα δεν επαρκεί για την πλήρη μετατροπή του Fe_2O_3 σε Fe, διότι το αναγωγικό καταναλώνεται αφενός από τις αναγωγικές αντιδράσεις και αφετέρου διασπάται κατά μεγάλο ποσοστό στις χαμηλές θερμοκρασίες προς στερεό άνθρακα. Οι θερμοδυναμικά σταθερές μορφές του άνθρακα οι οποίες σημειώνονται στα Σχήματα III.7 και III.8 είναι με βάση την καταχώρησή τους στη βάση δεδομένων του προγράμματος ο άμορφος άνθρακας C(A), ο γραφίτης (C) και το διαμάντι C(D). Θα πρέπει βεβαίως να σημειωθεί το γεγονός ότι στην πράξη η αντίστροφη αντίδραση (3.8) δεν προχωρεί μέχρι το σημείο που προβλέπεται από την ισορροπία χαμηλών θερμοκρασιών, λόγω του ότι οι ταχύτητες των αντιδράσεων σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι πολύ μικρές (Ζευγώλης,

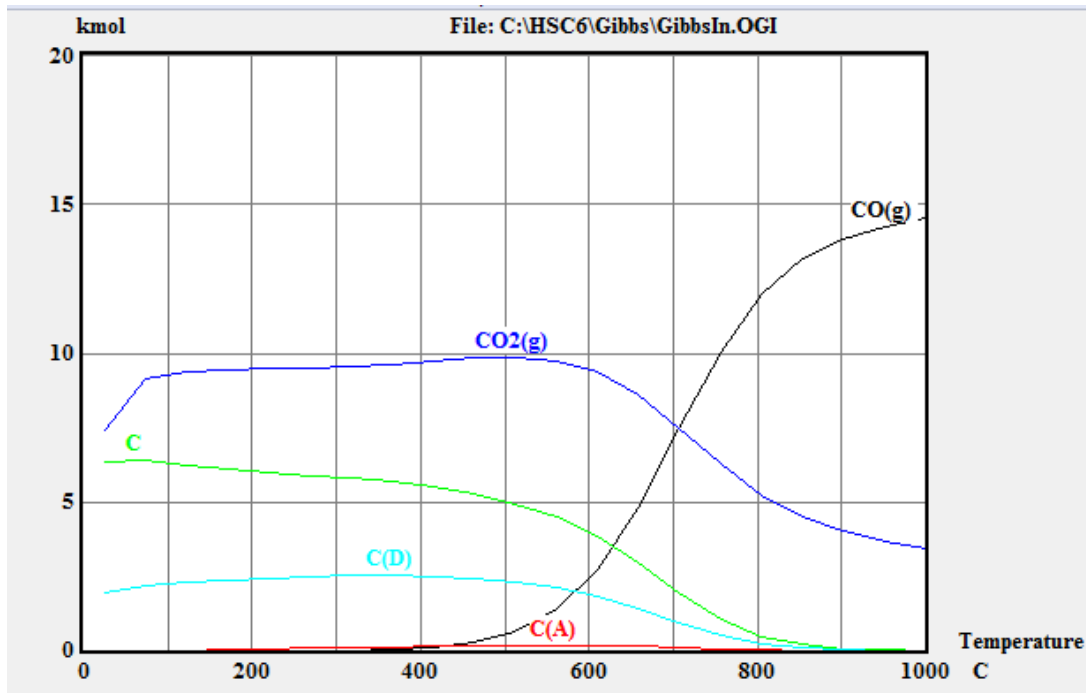
2004). Παρ' όλα αυτά αναδεικνύεται η μεγάλη σημασία της απόθεσης του άνθρακα σε ένα τέτοιο σύστημα για την πρόοδο της αναγωγής.



Σχήμα III.6. Φάσεις ισορροπίας κατά την αναγωγή οξειδίων σιδήρου (Fe_2O_3 3 kmoles, CO 18 kmoles)

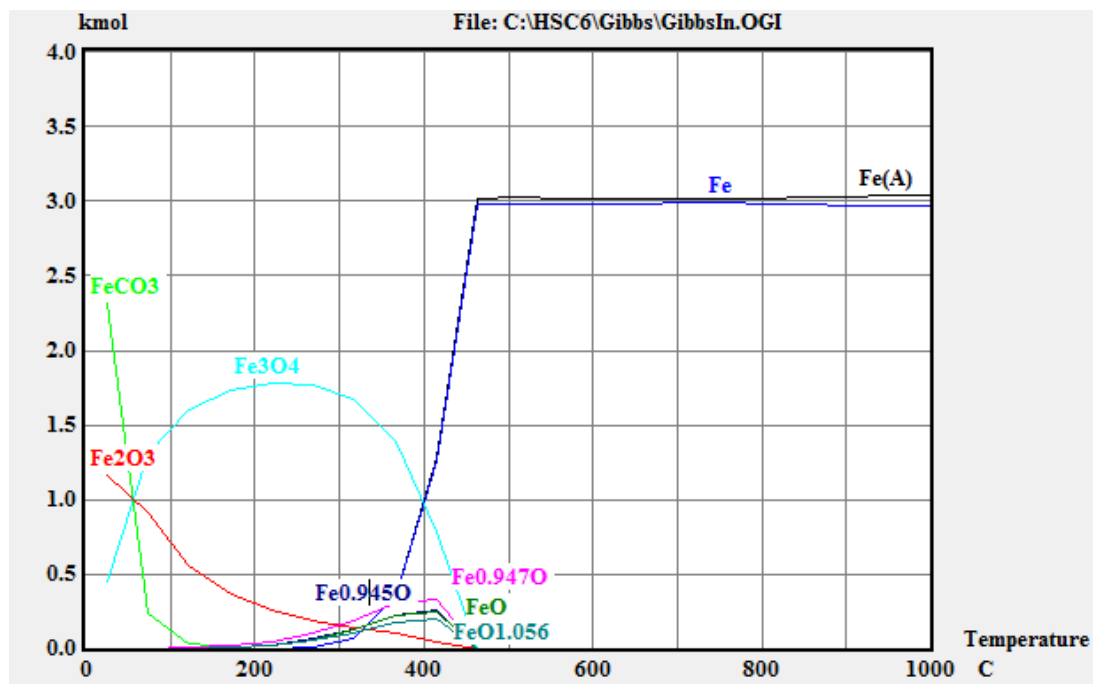


Σχήμα III.7. Ενώσεις C κατά την ισορροπία (Fe_2O_3 3 kmoles, CO 9 kmoles)



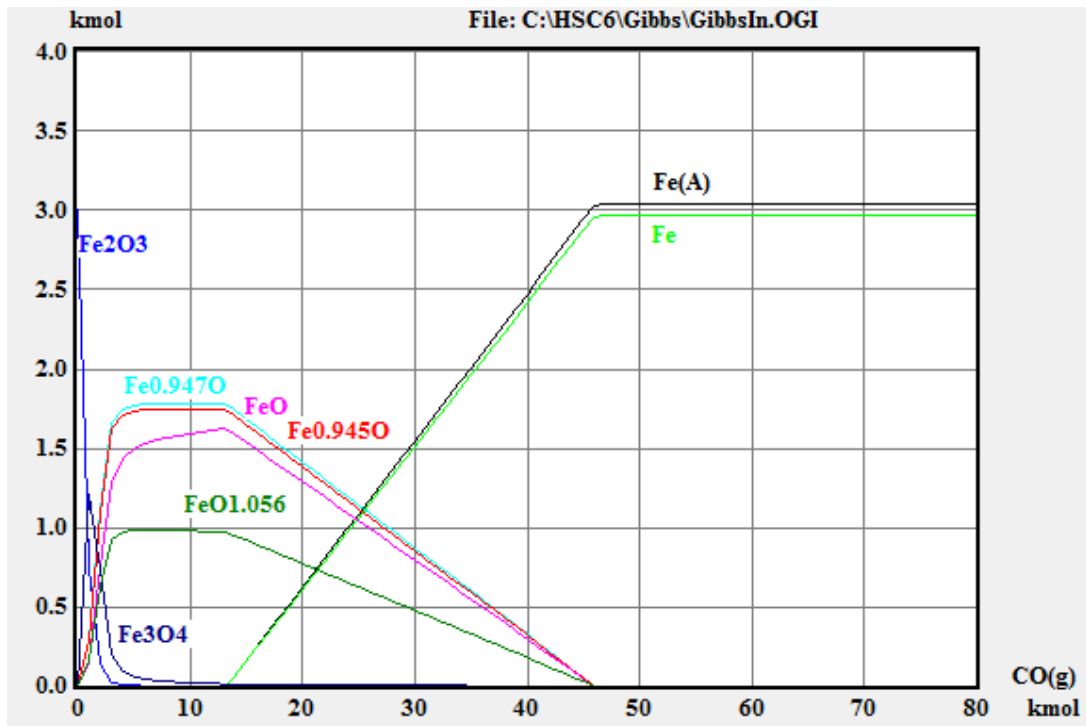
Σχήμα III.8. Ενώσεις C κατά την ισορροπία (Fe_2O_3 3 kmoles, CO 18 kmoles)

Σε περίπτωση κατά την οποία επιχειρηθεί στα πλαίσια της θερμοδυναμικής μελέτης μία προσομοίωση με ένα σύστημα στο οποίο υπάρχει σταθερή παροχή αναγωγικού αερίου (CO), θεωρείται ως εισαγωγή στο σύστημα μία πρακτικά άπειρη ποσότητα αναγωγικού αερίου. Ένα τέτοιο σύστημα είναι ανάλογο με εκείνο το οποίο μελετάται κατά το μεγαλύτερο τμήμα της διατριβής. Στο Σχήμα III.9 δίδεται η μορφή των καμπυλών αναγωγής για την εισαγωγή στο σύστημα 1000 kmoles CO, δηλαδή πρακτικά άπειρης ποσότητας CO. Είναι εμφανές ότι από τους 500°C περίπου και άνω το σύστημα βρίσκεται συνεχώς στην περιοχή σταθερότητας του μεταλλικού σιδήρου και το σύστημα χαρακτηρίζεται από επάρκεια CO ούτως ώστε να ολοκληρωθεί η πλήρης μετατροπή προς σίδηρο. Η θερμοδυναμική λοιπόν δίδει την πληροφορία ότι σε ένα τέτοιο σύστημα ευννοείται σαφώς η πλήρης μετατροπή του Fe_2O_3 σε μεταλλικό σίδηρο, αλλά δε δίδει καμία απολύτως πληροφορία για την κινητική της αναγωγικής διεργασίας.



Σχήμα III.9. Φάσεις ισορροπίας κατά την αναγωγή οξειδίων σιδήρου (Fe_2O_3 3 kmoles, CO 1000 kmoles)

Στο Σχήμα III.10, εξετάζεται η μεταβολή των συστατικών των προϊόντων αναγωγής μεταβάλλοντας την ποσότητα του CO στο σύστημα, για θερμοκρασία 950 °C, περιοχή σταθερότητας του μεταλλικού σιδήρου. Από την προσθήκη της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας CO για τη μετατροπή του αιματίτη σε μεταλλικό σίδηρο και μετά (9 kmole), η παραμένουσα ποσότητα του μαγνητίτη είναι σχεδόν μηδαμινή, ενώ αρχίζει διαρκώς να αυξάνει η ποσότητα του μεταλλικού σιδήρου με παράλληλη φθίνουσα παραμένουσα ποσότητα καθεμιάς από τις φάσεις του Fe_xO . Από την προσθήκη 45 kmole περίπου CO και μετά, η μόνη θερμοδυναμικά σταθερή φάση, είναι αυτή του μεταλλικού σιδήρου.



Σχήμα III.10. Φάσεις του Fe σε συνάρτηση με τη εισερχόμενη ποσότητα του CO στο σύστημα ($T = 950^{\circ}\text{C}$, Fe_2O_3 3 kmoles)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV

ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΤΕΧΝΗΤΩΝ ΝΕΥΡΩΝΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ

IV.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα νευρωνικά δίκτυα (neural networks ή με σύντμηση neural nets) αποτελούν μια σχετικά νέα περιοχή στις φυσικές επιστήμες, καθόσον έχουν γίνει γνωστά και έχουν αναπτυχθεί σε διεθνές επίπεδο μόνο κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Εν τούτοις, η περιοχή αυτή γνωρίζει μεγάλη άνθηση, η οποία διαφαινεται από τη μεγάλη ανάπτυξη που έχει παρατηρηθεί, από τον αριθμό των επιστημόνων που ασχολούνται με αυτά τα θέματα και βέβαια από τα πολύ σημαντικά επιτεύγματα που έχουν συμβάλει στο να γίνουν τα νευρωνικά δίκτυα γνωστά σε ένα ευρύτερο κύκλο. Αποτελούν επομένως ένα θέμα με μεγάλο ενδιαφέρον στις τεχνολογικές επιστήμες.

Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι οι πρώτες αρχές και λειτουργίες τους βασίζονται και εμπνέονται από το νευρικό σύστημα των ζώντων οργανισμών (και φυσικά του ανθρώπου), αλλά η μελέτη και η χρήση τους έχει προχωρήσει πολύ πέρα από τους βιολογικούς οργανισμούς. Ουσιαστικά δημιουργήθηκε μία νέα περιοχή η οποία έχει αποκοπεί τελείως από τη βιολογία και σήμερα τα νευρωνικά δίκτυα χρησιμοποιούνται για τη επίλυση προβλημάτων με ηλεκτρονικό υπολογιστή σε μία ευρεία ομάδα επιστημονικών πεδίων. Η φιλοσοφία τους όμως είναι διαφορετική από τον τρόπο με τον οποίο δουλεύουν οι κλασικοί υπολογιστές. Η λειτουργία τους προσπαθεί να συνδυάσει τον τρόπο σκέψης του ανθρώπινου εγκεφάλου με τον αφηρημένο μαθηματικό τρόπο σκέψης. Έτσι στα νευρωνικά δίκτυα χρησιμοποιούνται τέτοιες ιδέες όπως, λ.χ. ένα δίκτυο μαθαίνει και εκπαιδεύεται, θυμάται ή ξεχνά μια αριθμητική τιμή κτλ., πράγματα που μέχρι τώρα αποδίδονταν μόνο στην ανθρώπινη σκέψη. Αλλά βέβαια μπορούν και χρησιμοποιούν επί πλέον και περίπλοκες μαθηματικές συναρτήσεις και κάθε είδους εργαλεία από τη μαθηματική ανάλυση (Αργυράκης, 2001).

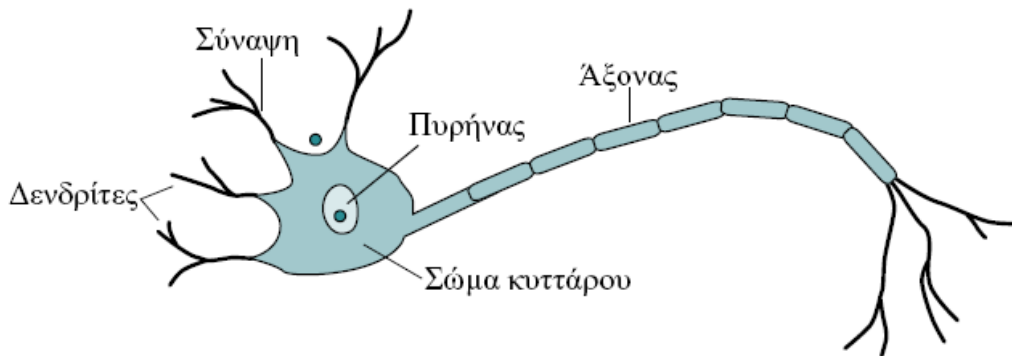
Ως εκ τούτου, για την κατανόηση των τεχνητών νευρωνικών δικτύων θα πρέπει πρώτα να γίνει πολύ συνοπτική αναφορά στην πηγή έμπνευσής τους, τον εγκέφαλο.

IV.1.1 Το βιολογικό πρότυπο

Όλοι οι ζώντες οργανισμοί, πλην των φυτών, διαθέτουν ένα νευρικό σύστημα, το οποίο εκτελεί μια σειρά από διεργασίες, όπως η μάθηση, η μνήμη, η επαφή με το εξωτερικό περιβάλλον κλπ. Γίνεται η θεώρηση ότι η βασική μονάδα δόμησης του εγκεφάλου των οργανισμών αυτών είναι ένα κύτταρο που ονομάζεται νευρώνας, το οποίο λειτουργεί όπως και τα άλλα κύτταρα του οργανισμού. Ταυτόχρονα, λαμβάνεται ως δεδομένο ότι ο νευρώνας είναι η βασική υπολογιστική μονάδα του εγκεφάλου και η πιο μικρή ανεξάρτητη μονάδα του δικτύου, όπως π.χ. το άτομο είναι η πιο μικρή μονάδα της ύλης. Ο ανθρώπινος εγκέφαλος αποτελείται από ένα πολύ μεγάλο αριθμό νευρώνων, της τάξης του 10^{10} - αν και στη βιβλιογραφία αναφέρονται αριθμοί από 10^9 ως 10^{11} -. Υπάρχουν περί τις 100 διαφορετικές κατηγορίες (τύποι) νευρώνων, αλλά και ο αριθμός αυτός εξαρτάται από το πώς ορίζουμε την κατηγορία. Κάθε νευρώνας συνδέεται με πολλούς άλλους νευρώνες με συνδέσεις που ονομάζονται συνάψεις. Ο αριθμός των συνάψεων δεν είναι σταθερός, αλλά συνήθως ένας νευρώνας έχει περί τις 104 συνάψεις. Μερικοί όμως νευρώνες έχουν μέχρι και 200000 συνάψεις, όπως είναι οι νευρώνες τύπου Purkinje που βρίσκονται στην παρεγκεφαλίδα. Πολλές από τις διασυνδέσεις των νευρώνων φαίνεται εκ πρώτης όψεως ότι είναι τυχαίες ή ότι έχουν στατιστικό χαρακτήρα. Παρ' όλα αυτά, το πιο πιθανό είναι ότι έχουν δημιουργηθεί με μεγάλη ακρίβεια τόσο στο επίπεδο κύτταρο-προς-κύτταρο, όσο και στο επίπεδο ολόκληρου του συστήματος. Ένας αριθμός νευρώνων λοιπόν με τις διασυνδέσεις τους αποτελούν ένα νευρωνικό δίκτυο (neural net). Το όλο σύστημα των νευρωνικών δικτύων στον ανθρώπινο οργανισμό αποτελεί το Κεντρικό Νευρικό Σύστημα (Central Nervous System). Το σύστημα αυτό επεκτείνεται σε όλο το ανθρώπινο σώμα με κεντρικά σημεία τον εγκέφαλο και τη σπονδυλική στήλη. Οι νευρώνες βέβαια εκτείνονται μέχρι και όλα τα άκρα.

Ο ρόλος του νευρώνα σε ένα νευρωνικό δίκτυο είναι να λαμβάνει όλα τα σήματα που έρχονται από άλλους νευρώνες, να τα επεξεργάζεται με κατάλληλο τρόπο και να

μεταδίδει περαιτέρω το επεξεργασμένο σήμα σε άλλους νευρώνες, ούτως ώστε ένα σήμα να διαδίδεται μέσω ενός τεραστίου αριθμού νευρώνων. Τα σήματα που επεξεργάζεται ένας νευρώνας είναι ηλεκτρικής μορφής και είναι της τάξης μερικών mV. Ένας νευρώνας λοιπόν αποτελείται από το κυρίως σώμα, τον άξονα, και τους δενδρίτες, όπως φαίνεται στο Σχήμα IV.1.

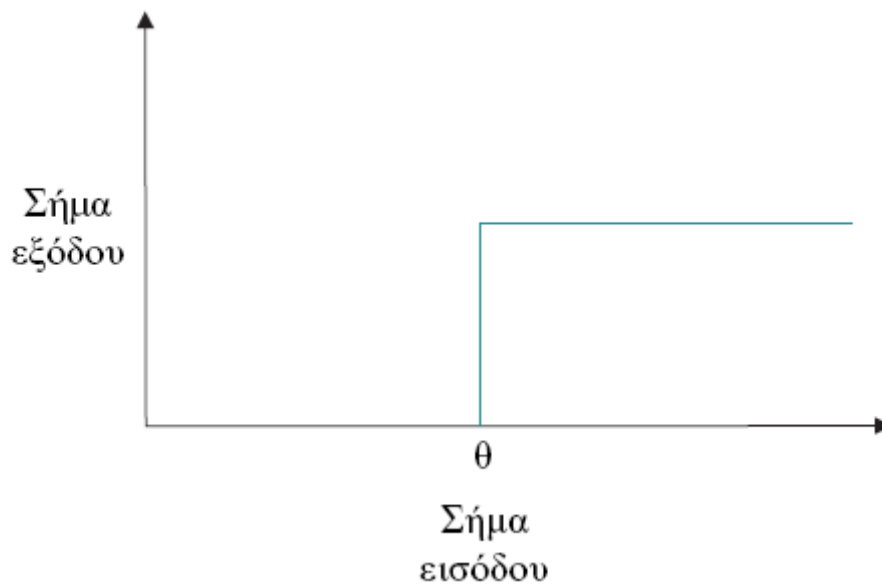


Σχήμα IV.1: Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού νευρώνα (Hoskins, 1988)

Κάθε νευρώνας διαθέτει έναν μόνο άξονα αλλά περιλαμβάνει πολλούς δενδρίτες. Ο νευρώνας δέχεται σήματα από άλλους νευρώνες διαμέσου των δενδριτών οι οποίοι λειτουργούν σαν δέκτες και διαβιβάζει τα σήματα που παρήχθησαν από το κυτταρικό σώμα κατά μήκος του άξονα ο οποίος λειτουργεί ως πομπός. Ο άξονας διαθέτει στο άκρο του δενδροειδή μορφή, στα άκρα της οποίας βρίσκονται οι συνάψεις. Η σύναψη αποτελεί το σημείο σύνδεσης δύο νευρώνων. Η σύνδεση γίνεται μεταξύ του άξονα του ενός νευρώνα με το δενδρίτη ενός άλλου, ενώ ανάμεσα τους υπάρχει ένα διάκενο.

Όλα τα σήματα που καταφθάνουν σε ένα νευρώνα σε μια δεδομένη στιγμή αθροίζονται. Αυτό σημαίνει ότι αθροίζονται τα ηλεκτρικά δυναμικά τους. Αν το άθροισμα των σημάτων φθάσει ή ξεπεράσει μια δεδομένη τιμή (κατώφλι), τότε θεωρείται ότι ο νευρώνας βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση και πυροδοτεί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να στείλει μέσω του άξονα ένα παλμό. Αν το άθροισμα όμως είναι μικρότερο από τη δεδομένη αυτή τιμή, τότε δε συμβαίνει τίποτα. Ο νευρώνας παραμένει αδρανής. Το δυναμικό αυτό που είναι μικρότερο από το κατώφλι, χάνεται. Η τιμή του κατωφλίου ονομάζεται θ . Το εισερχόμενο σήμα μπορεί να είναι

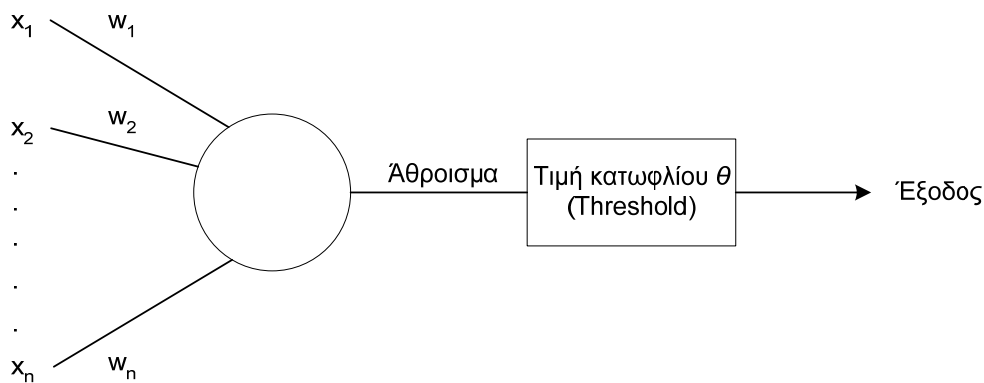
διεγερτικό ή ανασταλτικό. Όταν το εισερχόμενο σήμα είναι διεγερτικό αυτό σημαίνει ότι το σήμα αυτό είναι θετικό και κάνει το δυναμικό του νευρώνα να πλησιάσει κοντά στο θ . Αν είναι ανασταλτικό τότε συμβαίνει το αντίθετο, δηλ. το σήμα είναι αρνητικό και κάνει το δυναμικό να απομακρύνεται από το θ . Το τελικό αποτέλεσμα εξαρτάται από τη συνάρτηση του κατώφλιου, η οποία συνήθως είναι η συνάρτηση Heaviside, όπως φαίνεται στο Σχήμα IV.2. Αν το σήμα είναι ίσο ή ξεπερνά το κατώφλι δυναμικού, τότε ο νευρώνας διεγείρεται και είναι έτοιμος να στείλει έναν παλμό που έχει πάντοτε το ίδιο μέγεθος. Αμέσως μετά τον παλμό, ο νευρώνας επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Αν οι συνθήκες το επιτρέψουν, μπορεί αργότερα να ενεργοποιηθεί πάλι. Το σήμα όμως που μεταδόθηκε συνεχίζει την ίδια διαδικασία σε άλλους νευρώνες του δικτύου χωρίς να ελαττωθεί καθόλου. Μεταδίδεται πάντα προς την κατεύθυνση απομάκρυνσης από το σώμα του κυττάρου.



Σχήμα IV.2: Η συνάρτηση κατώφλιου Heaviside

IV.1.2 Σύγκριση με τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα

Το απλουστευμένο μοντέλο του βιολογικού νευρώνα αποτέλεσε τη βάση των σύγχρονων νευρωνικών δικτύων, όπως αυτό διαμορφώθηκε από τους McCulloch και Pitts το 1943 και παρουσιάζεται στο Σχήμα IV.3.



Σχήμα IV.3: Ο νευρώνας των McCulloch-Pitts. Οι εισοδοί πολλαπλασιάζονται με τους συντελεστές σταθμίσεών τους και αθροίζονται. Αν το αποτέλεσμα είναι μεγαλύτερο από μια τιμή κατωφλίου ο νευρώνας πυροδοτεί

Ο νευρώνας είναι ο κύκλος και οι συνδέσεις του είναι οι διάφορες γραμμές. Έχει ένα ορισμένο αριθμό εισόδων αλλά μία μόνο έξοδο. Αυτό σημαίνει ότι η μονάδα αυτή δέχεται πολλές εισόδους, x_1, x_2, x_3 κτλ. οι οποίες αποτελούν το βιολογικό ανάλογο των δενδριτών και συνδέονται με τον εξωτερικό κόσμο ή με άλλους νευρώνες, αλλά παράγει μία μόνο έξοδο. Στο σημείο αυτό χρειάζεται προσοχή: μπορεί ένας νευρώνας να έχει πολλές εξόδους και άρα πολλές γραμμές δεξιά του κύκλου, αλλά όλες οι εξοδοί αυτές πάντα έχουν την ίδια τιμή. Αν, λοιπόν, υπάρχουν πολλές γραμμές-έξοδοι, ποτέ δε μπορούν να έχουν διαφορετικές τιμές. Αυτό λοιπόν είναι η σημασία της μίας εξόδου ενός νευρώνα.

Κάθε εισερχόμενο σήμα, x_i , συνδέεται με τον κεντρικό νευρώνα με ένα βάρος w_i . Το βάρος w μας δείχνει κατά κάποιο τρόπο την αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο νευρώνων τους οποίους συνδέει. Κατά την απλή περίπτωση της εξέτασης ενός νευρώνα, μπορούμε να πούμε ότι το w είναι η επίδραση του εισερχόμενου σήματος με το νευρώνα αυτό. Αυτό που έχει σημασία δεν είναι η τιμή του βάρους w από μόνη της ούτε η τιμή του σήματος x , αλλά είναι το γινόμενο $x_i w_i$. Ο τεχνητός αυτός νευρώνας υπολογίζει το σταθμικό άθροισμα των εισόδων του και δημιουργεί μια έξοδο με τιμή 1 (ο νευρώνας πυροδοτεί) αν το σταθμικό αυτό άθροισμα είναι μεγαλύτερο από μια τιμή κατωφλίου θ , ή 0 σε διαφορετική περίπτωση (ο νευρώνας βρίσκεται σε ηρεμία). Η έξοδος του νευρώνα μαθηματικά εκφράζεται ως:

$$y = F \left(\sum_{i=1}^n w_i x_i + \theta \right) \quad (\text{IV.1})$$

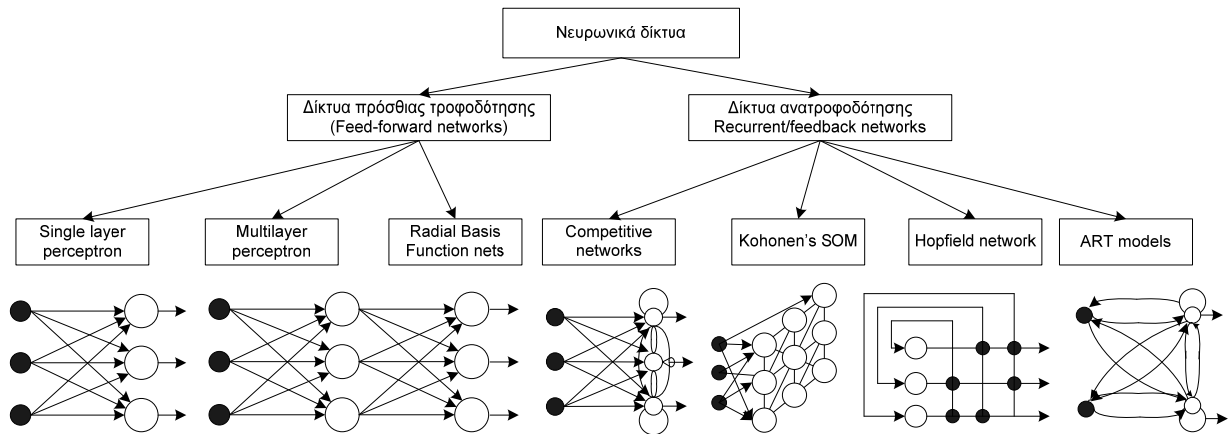
όπου F η συνάρτηση ενεργοποίησης. Στο απλό αυτό μοντέλο η συνάρτηση είναι η συνάρτηση Heaviside για την οποία έχει γίνει αναφορά παραπάνω.

Γίνεται λοιπόν αντιληπτό από τα παραπάνω ότι η ενεργητικότητα του αισθητήρα εξαρτάται από τρεις παραμέτρους: τα βάρη των συνδέσεων, τις τιμές των εισόδων και την τιμή του κατωφλίου. Γίνεται η παραδοχή ότι αυτό που μαθαίνει το σύστημά μας αποθηκεύεται στα βάρη των συνδέσεων, τα οποία μεταβάλλονται συνεχώς κατά την διάρκεια που το σύστημα «μαθαίνει» κάποια πληροφορία.

IV.1.3 Ταξινόμηση των νευρωνικών δικτύων

Γενικά, τα νευρωνικά δίκτυα χαρακτηρίζονται από τον τρόπο που συνδέονται οι νευρώνες μεταξύ τους (*αρχιτεκτονική του δικτύου*), τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο για τον καθορισμό των συντελεστών σταθμίσεως των συνδέσεων (*αλγόριθμο εκπαίδευσης*) και τον τύπο της χρησιμοποιούμενης συνάρτησης ενεργοποίησης. Ανάλογα με την αρχιτεκτονική του δικτύου τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο κατηγορίες: τα *δίκτυα πρόσθιας τροφοδότησης* (*feed-forward networks*) και τα *επαναληπτικά δίκτυα* ή *δίκτυα ανατροφοδότησης* (*recurrent ή feedback networks*). Η κάθε μια από τις δύο κατηγορίες περιλαμβάνει και άλλους τύπους δικτύων που φαίνονται στο Σχήμα IV.4.

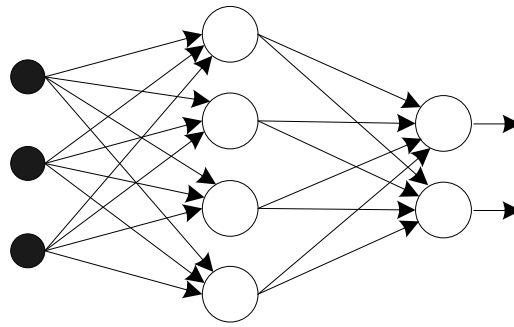
Στα δίκτυα πρόσθιας τροφοδότησης λοιπόν, δεν υπάρχουν συνδέσεις ανατροφοδότησης ή διαφορετικά συνδέσεις μεταξύ νευρώνων ενός επιπέδου και νευρώνων προηγούμενου επιπέδου, κάτι που αντίθετα συμβαίνει στα δίκτυα ανατροφοδότησης όπου δηλαδή υπάρχει ένας βρόγχος ανάδρασης (*loop*) όπου κάθε νευρώνας τροφοδοτεί το σήμα της εξόδου του στις εισόδους όλων των άλλων νευρώνων.



Σχήμα IV.4: Κατηγοριοποίηση νευρωνικών δικτύων ανάλογα με την αρχιτεκτονική τους

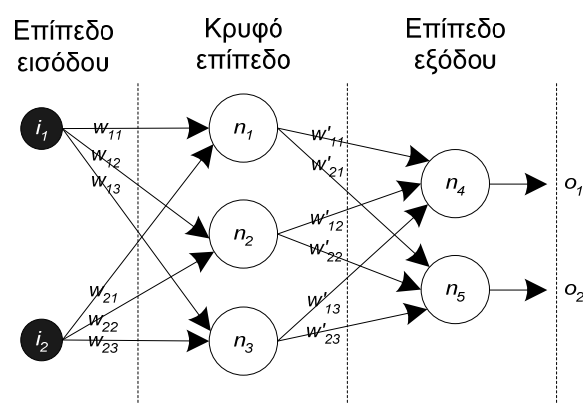
Ένα δίκτυο πρόσθιας τροφοδότησης μπορεί να είναι πλήρως ή μερικώς συνδεδεμένο ανάλογα με το αν ο κάθε νευρώνας συνδέεται με όλους τους νευρώνες του επόμενου επιπέδου. Ένα παράδειγμα ενός πλήρως συνδεδεμένου δικτύου πρόσθιας τροφοδότησης με ένα κρυφό επίπεδο απεικονίζεται στο Σχήμα IV.5.

Τα νευρωνικά δίκτυα πρόσθιας τροφοδότησης δε διαθέτουν “μνήμη”, υπό την έννοια ότι η απόκρισή τους σε μια είσοδο είναι ανεξάρτητη της προηγούμενης κατάστασης του δικτύου. Αντίθετα τα δίκτυα ανατροφοδότησης είναι δυναμικά συστήματα και “θυμούνται” τις προηγούμενες καταστάσεις τους. Έτσι, η επόμενη κατάσταση ενός δικτύου ανατροφοδότησης δεν εξαρτάται μόνο από τις τροφοδοτούμενες εισόδους, αλλά και από τις προηγούμενες καταστάσεις του δικτύου. Τέλος, σημειώνεται ότι οι διάφορες αρχιτεκτονικές δικτύων απαιτούν και τους κατάλληλους αλγόριθμους εκπαίδευσης.



Σχήμα IV.5: Κατηγοριοποίηση νευρωνικών δικτύων ανάλογα με την αρχιτεκτονική τους (Argiris et al., 2009)

Το πολυεπίπεδο δίκτυο αισθητήρα (multilayer perceptron) αποτελεί μια “επέκταση” του μοντέλου του απλού αισθητήρα υπό την έννοια ότι περιέχει επιπλέον κρυφά επίπεδα. Το πολυεπίπεδο δίκτυο αισθητήρα αποτελεί ένα δίκτυο πρόσθιας τροφοδότησης στο οποίο προφανώς υπάρχουν συνδέσεις μεταξύ των νευρώνων προς μία μόνο κατεύθυνση και οι νευρώνες είναι οργανωμένοι σε επίπεδα. Ένα παράδειγμα πολυεπιπέδου δικτύου αισθητήρα φαίνεται στο Σχήμα IV.6. Αντίθετα με το μοντέλο του απλού αισθητήρα, τα πολυεπιπέδα δίκτυα αισθητήρα μπορούν να αντιμετωπίσουν μη γραμμικώς διαχωρίσιμες συναρτήσεις σχηματίζοντας πολύπλοκες περιοχές αποφάσεων.



Σχήμα IV.6: Ένα παράδειγμα πολυεπιπέδου δικτύου αισθητήρα (Argiris et al., 2009)

Οι εισόδοι του δικτύου στο παραπάνω Σχήμα συνδέονται με κάθε νευρώνα στο κρυφό επίπεδο με τους αντίστοιχους συντελεστές σταθμίσεως τους, w_{ij} . Καθώς οι εισόδοι i_1 και i_2 παρουσιάζονται στο δίκτυο, για κάθε επίπεδο θα ισχύει:

$$A_1 = W_1 X \quad (IV.2)$$

όπου A_1 είναι ένας πίνακας στήλη που περιέχει τις εισόδους του κρυφού επιπέδου και αποτελείται από m (ο αριθμός των νευρώνων στο κρυφό επίπεδο) στοιχεία, W_1 είναι ένας πίνακας $m \times n$ που περιέχει τους συντελεστές στάθμισης και X είναι ένας πίνακας στήλη που περιέχει τις εισόδους του πρώτου επιπέδου και αποτελείται από m στοιχεία. Για το παράδειγμα στο Σχήμα IV.6 θα έχουμε:

$$\begin{bmatrix} a_{11} \\ a_{12} \\ a_{13} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} w_{11} & w_{21} \\ w_{12} & w_{22} \\ w_{13} & w_{23} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \end{bmatrix} \quad (IV.3)$$

και άρα:

$$\begin{cases} a_{11} = w_{11}i_1 + w_{21}i_2 \\ a_{12} = w_{12}i_1 + w_{22}i_2 \\ a_{13} = w_{13}i_1 + w_{23}i_2 \end{cases} \quad (IV.4)$$

Αντίστοιχα οι έξοδοι που προέρχονται από το κρυφό επίπεδο μπορούν να υπολογιστούν από την παρακάτω εξίσωση:

$$O_1 = F A_1 \quad (IV.5)$$

όπου A_1 ορίστηκε στην εξίσωση (IV.2), O_1 είναι ένας πίνακας στήλη που περιέχει τις εξόδους του κρυφού επιπέδου και αποτελείται από m στοιχεία και F είναι ένας διαγώνιος πίνακας που περιέχει τις μη γραμμικές συναρτήσεις ενεργοποίησης του πρώτου επιπέδου:

$$F = \begin{bmatrix} f_1(\cdot) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f_2(\cdot) & & & 0 \\ \vdots & & \dots & & \\ \vdots & & & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & f_m(\cdot) \end{bmatrix} \quad (\text{IV.6})$$

Οι έξοδοι των νευρώνων του κρυφού επιπέδου (n_1 - n_3) θα είναι:

$$\begin{cases} O_{11} = f(a_{11}) \\ O_{12} = f(a_{12}) \\ O_{13} = f(a_{13}) \end{cases} \quad (\text{IV.7})$$

Η έξοδος επιπλέον κρυφών επιπέδων μπορεί να υπολογιστεί ακολουθώντας την παραπάνω συλλογιστική. Η έξοδος του δικτύου με ένα κρυφό επίπεδο θα υπολογίζεται από τις σχέσεις:

$$A_2 = W_2 O_1 \quad (\text{IV.8})$$

$$O_2 = G A_2 \quad (\text{IV.9})$$

όπου A_2 ένας πίνακας στήλη που περιέχει τις εισόδους του επιπέδου εξόδου και περιέχει q στοιχεία, O_2 ένας πίνακας στήλη που περιέχει τις εξόδους του δικτύου (q στοιχεία) και G ένας διαγώνιος πίνακας που περιέχει τις μη γραμμικές συναρτήσεις ενεργοποίησης του επιπέδου εξόδου.

$$G = \begin{bmatrix} g_1(\cdot) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & g_2(\cdot) & & & 0 \\ \vdots & & \dots & & \\ \vdots & & & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & g_q(\cdot) \end{bmatrix} \quad (\text{IV.10})$$

Στο παράδειγμα του Σχήματος IV.6, η είσοδος των νευρώνων του επιπέδου εξόδου (n_4, n_5) υπολογίζεται από την εξίσωση (IV.11):

$$\begin{cases} a_{21} = w'_{11} O_{11} + w'_{12} O_{21} + w'_{13} O_{31} \\ a_{22} = w'_{21} O_{11} + w'_{22} O_{21} + w'_{23} O_{31} \end{cases} \quad (IV.11)$$

και τελικά η έξοδος του δικτύου από την εξίσωση (IV.12):

$$\begin{cases} O_1 = g(a_{21}) \\ O_2 = g(a_{22}) \end{cases} \quad (IV.12)$$

Τα πολυεπίπεδα δίκτυα αισθητήρα αποτελούν την πιο δημοφιλή αρχιτεκτονική τεχνητών νευρωνικών δικτύων, κυρίως λόγω της σχετικά εύκολης χρήσης τους και της ικανότητάς τους να δουλεύουν αποτελεσματικά μη γνωρίζοντας τίποτα για τη σχέση εισόδων-εξόδων. Επιπλέον όμως, τα πολυεπίπεδα δίκτυα αισθητήρα μπορούν να προσομοιώσουν πολύπλοκες συναρτήσεις, μπορούν να αγνοούν μη σχετικές εισόδους και τυχόν θόρυβο και μπορούν να προσαρμόζουν τους συντελεστές στάθμισής τους σε εξωτερικές αλλαγές. Τέλος, σημαντική ιδιότητά τους αποτελεί το γεγονός ότι ένα δίκτυο με δύο επίπεδα νευρώνων (κρυφό-εξόδο) με μη γραμμικούς νευρώνες στο κρυφό επίπεδο μπορεί να αναπαραστήσει οποιαδήποτε συνάρτηση (με πεπερασμένο αριθμό ασυνεχειών) με οποιαδήποτε ακρίβεια, η οποία καθορίζεται από τον αριθμό των νευρώνων του κρυφού επιπέδου.

IV.1.4 Η εκπαίδευση των νευρωνικών δικτύων

Το γεγονός ότι τα νευρωνικά δίκτυα έχουν την ικανότητα να μαθαίνουν και να εκπαιδεύονται, είναι ίσως το πιο σημαντικό τους χαρακτηριστικό. Όπως και τα βιολογικά δίκτυα, έτσι και τα τεχνητά δίκτυα μεταβάλλονται από την εμπειρία που αποκτούν στην προσπάθειά τους να δώσουν ως έξοδο το ζητούμενο σωστό αποτέλεσμα. Η διαδικασία της μάθησης αφορά το πρόβλημα καθορισμού των συντελεστών στάθμισης των συνδέσεων, ώστε το δίκτυο να μπορεί να επιλύει αποτελεσματικά τα προβλήματα που του αναθέτονται. Πρακτικά αυτό αντιστοιχεί στον προσδιορισμό των συντελεστών στάθμισης ώστε να ελαχιστοποιηθεί μια

συνάρτηση σφάλματος (error function), όπως καθορίζεται από το είδος του δικτύου που χρησιμοποιείται.

Η εκπαίδευση μπορεί να είναι είτε εποπτευόμενη είτε μη εποπτευόμενη. Η εκπαίδευση του αισθητήρα είναι εποπτευόμενου τύπου. Ο αλγόριθμος για την εκπαίδευση μπορεί να δημιουργηθεί με πρόγραμμα στον υπολογιστή. Έχει την εξής διαδικασία: Στην αρχή της μάθησης το σύστημα δεν έχει καμία προηγούμενη γνώση. Τα βάρη w_i πρέπει να έχουν τυχαίες τιμές, λ.χ. έχουν τιμές οι οποίες δίνονται από μία κατανομή ψευδοτυχαίων αριθμών, και είναι όλα λ.χ. στο διάστημα $0 < w < 1$. Όταν παρουσιάζουμε τα πρότυπα στο νευρωνικό δίκτυο, τότε το σύστημα μαθαίνει την πληροφορία που έχει μέσα του κάθε πρότυπο με το να μεταβάλει τα βάρη του προς την σωστή κατεύθυνση. Η διαδικασία αυτή είναι ανάλογη με την εξάσκηση που υφίσταται ένα βιολογικό σύστημα όταν μαθαίνει μια διεργασία. Η μεταβολή των βαρών συνεχίζεται μέχρι το σύστημα να μάθει το σήμα που του δόθηκε. Όταν συμβεί αυτό τότε σταματάει η μεταβολή των w και οι τελικές τιμές τους αποθηκεύονται και χρησιμοποιούνται περαιτέρω. Στο σημείο αυτό λέμε ότι το δίκτυο έχει εκπαιδευθεί και έχει μάθει τα πρότυπα που 'διδάχθηκε'. Η διαδικασία αυτή, όπως παρουσιάστηκε, είναι γενική και αποτελεί τον συνηθισμένο τρόπο εκπαίδευσης των νευρωνικών δικτύων. Αυτό όμως που διαφέρει είναι η τεχνική με την οποία μεταβάλλονται τα w . Ανάλογα με την δομή των δικτύων έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές.

Η μέθοδος *οπισθοδιάδοσης του λάθους* (backpropagation algorithm) είναι η πιο δημοφιλής μέθοδος για την εκπαίδευση ενός δικτύου που περιλαμβάνει πολλά επίπεδα κυρίως λόγω της απλότητας αλλά και της εφαρμοσιμότητας που διαθέτει. Η κεντρική ιδέα της δομής και λειτουργίας τέτοιων δικτύων είναι σχετικά απλή: ένα δίκτυο ξεκινά τη διαδικασία μάθησης από τυχαίες τιμές των βαρών του. Εάν δώσει λάθος απάντηση (που είναι και το πιο πιθανό), τότε τα βάρη διορθώνονται έτσι ώστε το λάθος να γίνει μικρότερο. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται πολλές φορές έτσι ώστε σταδιακά το λάθος ελαττώνεται μέχρι να γίνει πολύ μικρό και ανεκτό. Στο σημείο αυτό λέμε ότι το δίκτυο έχει μάθει τα παραδείγματα που του διδάξαμε με την ακρίβεια που θέλαμε να μάθει.

Για την εφαρμογή της μεθόδου της οπισθοδιάδοσης του λάθους απαιτείται κάποια αντικειμενική συνάρτηση ή κάποιο μέτρο απόδοσης η οποία θα χρησιμοποιηθεί για τη βελτιστοποίηση των σταθμίσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων συναρτήσεων, οι οποίες αποτελούν ταυτόχρονα και δείκτες αξιολόγησης του προτεινόμενου μοντέλου από το νευρωνικό δίκτυο, είναι: η μέση απόλυτη απόκλιση (Mean Absolute Deviation - MAD) (IV.13), το άθροισμα τετραγώνων των σφαλμάτων (Sum Squared Error - SSE) (IV.14), το μέσο άθροισμα τετραγώνων των σφαλμάτων (Mean Squared Error - MSE) (IV.15) και η ρίζα του μέσου αθροίσματος των τετραγώνων των σφαλμάτων (Root Mean Squared Error - RMSE) (IV.16).

$$MAD = \frac{\sum_{i=1}^N |e_i|}{N} \quad (IV.13)$$

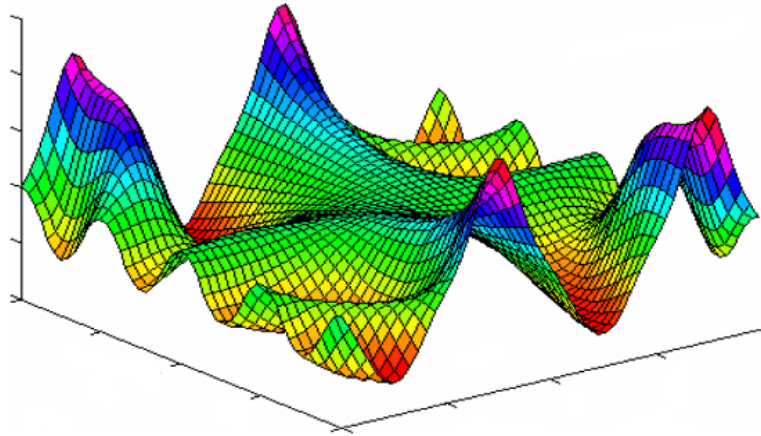
$$SSE = \sum_{i=1}^N e_i^2 \quad (IV.14)$$

$$MSE = \frac{SSE}{N} \quad (IV.15)$$

$$RMSE = \sqrt{MSE} \quad (IV.16)$$

Το σφάλμα e ισούται με $y - \hat{y}$, όπου y είναι η επιθυμητή τιμή και \hat{y} η τιμή που υπολογίζεται από το δίκτυο.

Καθένας από τους N συντελεστές στάθμισης των κατωφλίων του δικτύου, λαμβάνεται ως μια διάσταση στο χώρο, με το σφάλμα του δικτύου να αποτελεί την $N+1$ διάσταση. Έτσι, για οποιαδήποτε τιμή των συντελεστών στάθμισης το σφάλμα μπορεί να αναπαρασταθεί στην $N+1$ διάσταση, σχηματίζοντας μια *επιφάνεια σφάλματος* (error surface). Οι επιφάνειες των σφαλμάτων σε ένα νευρωνικό δίκτυο είναι πολύ σύνθετες και πολύπλοκες, καθώς διαθέτουν τοπικά ελάχιστα, επίπεδες περιοχές, σαγματικά σημεία, κλπ κάνοντας την εύρεση του ελάχιστου μια δύσκολη διεργασία. Μια χαρακτηριστική επιφάνεια σφάλματος απεικονίζεται στο Σχήμα IV.7.



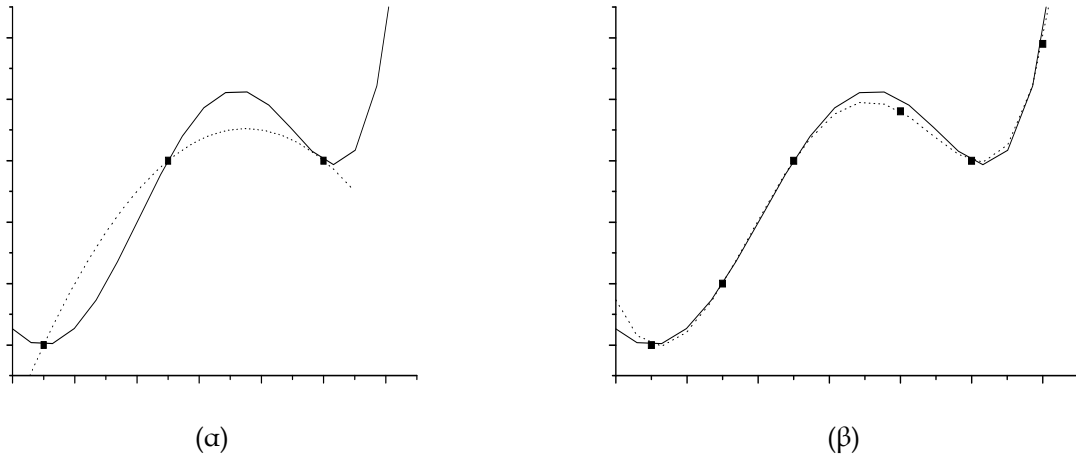
Σχήμα IV.7: Αναπαράσταση μιας επιφάνειας σφάλματος

Ο αντικειμενικός λοιπόν στόχος της εκπαίδευσης του δικτύου, είναι η εύρεση του ελάχιστου στην πολυδιάστατη επιφάνεια σφάλματος, καθώς δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός του με αναλυτικό τρόπο. Το πρόβλημα της εκπαίδευσης ενός τεχνητού νευρωνικού δικτύου είναι ένα πλήρες *NP* πρόβλημα (*NP*-complete), δηλαδή δεν υπάρχει αλγόριθμος που μπορεί να βρει το βέλτιστο σύνολο των παραμέτρων σε πολυωνυμικό χρόνο. Ο συμβιβασμός που γίνεται συνήθως σε τέτοιες περιπτώσεις είναι η χρήση μιας επαναληπτικής διαδικασίας βελτιστοποίησης, όπως ακριβώς και η μέθοδος οπισθοδιάδοσης του λάθους.

IV.1.5 Επίδραση του αριθμού δειγμάτων στο σύνολο μάθησης

Ας υποθέσουμε ότι για την προσέγγιση της συνάρτησης που απεικονίζεται στο Σχήμα IV.8 με τη μη διακεκομμένη γραμμή, χρησιμοποιείται ένα νευρωνικό δίκτυο που εκπαιδεύεται με τρία παραδείγματα. Σε αυτήν την περίπτωση, το σφάλμα εκπαίδευσης του δικτύου (*learning error*) είναι πολύ μικρό, καθώς τα σημεία βρίσκονται πάνω στη συνάρτηση, αλλά το σφάλμα στο σύνολο ελέγχου είναι μεγάλο (*test error*). Αν το δίκτυο εκπαιδευτεί ξανά με περισσότερα παραδείγματα (Σχήμα IV.8β), τότε το σφάλμα εκπαίδευσης θα αυξηθεί ενώ το σφάλμα ελέγχου θα μειωθεί. Τελικά, τα σφάλματα εκπαίδευσης και ελέγχου, συγκλίνουν στην ίδια τιμή με αυξανόμενο τον αριθμό των παραδειγμάτων στο σύνολο εκπαίδευσης. Αν δε

συμβαίνει αυτό, τότε η διαδικασία εκπαίδευσης δεν έχει προσδιορίσει το ολικό ελάχιστο.



Σχήμα IV.8: Επίδραση του αριθμού των κρυφών νευρώνων στην απόδοση του δικτύου. Η γραμμή δείχνει την πραγματική συνάρτηση που πρέπει να προσεγγιστεί, ενώ η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την προσέγγιση από το δίκτυο για α) 3 παραδείγματα μάθησης και β) 6 παραδείγματα μάθησης (Psichogios, 1992)

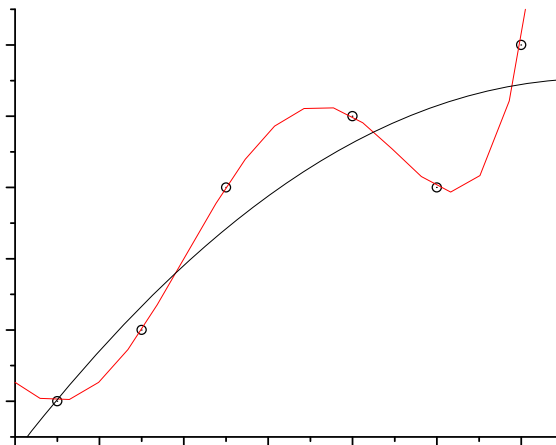
IV.1.6 Υπερπροσαρμογή και γενίκευση δικτύου

Ένα σημαντικό πρόβλημα της προσέγγισης για την εκπαίδευση των νευρωνικών δικτύων που έχει περιγραφεί προηγούμενα, είναι το γεγονός ότι στην πραγματικότητα κατά τη διάρκεια της εκπαίδευσης δεν ελαχιστοποιείται το σφάλμα στο οποίο πραγματικά ενδιαφερόμαστε, δηλαδή το αναμενόμενο σφάλμα του δικτύου όταν αυτό τροφοδοτηθεί με καινούριες εισόδους. Με άλλα λόγια, η πιο επιθυμητή ιδιότητα ενός δικτύου είναι η ικανότητα του να γενικεύει σε νέες περιπτώσεις. Στην πραγματικότητα όμως, το δίκτυο εκπαιδεύεται για την ελαχιστοποίηση του λάθους στα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπαίδευση (training set) και ακόμα και αν υπάρχει διαθέσιμο ένα τέλειο και άπειρα μεγάλο training set, η ελαχιστοποίηση του λάθους δε γίνεται στην πραγματική επιφάνεια σφάλματος, δηλαδή αυτή του πραγματικού και άγνωστου μοντέλου.

Η πιο σημαντική εκδήλωση αυτής της διάκρισης είναι το πρόβλημα της υπερπροσαρμογής (over-learning ή over-fitting). Το πρόβλημα της

υπερπροσαρμογής γίνεται εύκολα κατανοητό στην πολυωνυμική προσαρμογή δεδομένων, η οποία αναφέρεται παρακάτω, δεδομένου ότι οι έννοιες είναι ακριβώς οι ίδιες.

Σε ένα οποιοδήποτε πρόβλημα προσαρμογής δεδομένων σε μια πολυωνυμική συνάρτηση, το βέλτιστο πολυώνυμο δεν αναμένεται εξ αρχής να περνά από όλα τα σημεία, μιας και τα δεδομένα πιθανότατα θα περιέχουν κάποια μορφή θορύβου. Ένα πολυώνυμο μικρού βαθμού δεν είναι αρκετά ευέλικτο ώστε να προσαρμόσει ικανοποιητικά όλα τα δεδομένα, ενώ ένα πολυώνυμο μεγάλου βαθμού θα προσαρμόσει τα δεδομένα ακριβώς, με μια καμπύλη η οποία στην πραγματικότητα δε θα σχετίζεται με τη σχέση που πραγματικά επικρατεί μεταξύ των διαφόρων τιμών χάνοντας την ικανότητα της γενίκευσης. Το γεγονός αυτό απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα V.9.



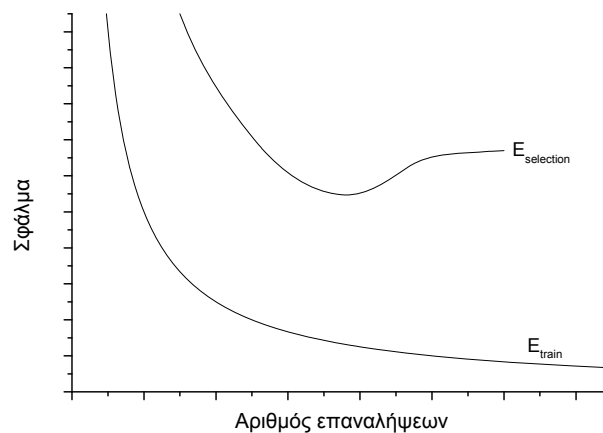
Σχήμα IV.9: Υπερπροσαρμογή δεδομένων από πολυώνυμο μεγαλύτερου βαθμού από αυτό που πραγματικά περιγράφει τη σχέση των σημείων (Psychogios, 1992).

Σε αναλογία με την υπερπροσαρμογή από ένα πολυώνυμο, ένα νευρωνικό δίκτυο με περισσότερους συντελεστές στάθμισης (κρυφούς νευρώνες) προσαρμόζει μια πιο πολύπλοκη συνάρτηση, ενώ από την άλλη ένα δίκτυο με λιγότερους συντελεστές στάθμισης ίσως δεν είναι ικανό να προσεγγίσει την πραγματική συνάρτηση. Με άλλα λόγια, ένα μεγαλύτερο δίκτυο θα επιτύχει τελικά χαμηλότερο σφάλμα, το οποίο

όμως μπορεί να είναι ένδειξη υπερπροσαρμογής των δεδομένων παρά καλής προσαρμογής σε αυτά.

Πώς όμως μπορεί να επιλεγεί το κατάλληλο δίκτυο αποφεύγοντας φαινόμενα υπερπροσαρμογής; Η απάντηση βρίσκεται στον έλεγχο της προόδου της εκπαίδευσης χρησιμοποιώντας ένα ξεχωριστό σύνολο δεδομένων το σύνολο επικύρωσης ή επιλογής (validation set ή selection set). Το σύνολο αυτό δημιουργείται, παρακρατώντας ένα αριθμό δεδομένων από αυτά που επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν για την εκπαίδευση του δικτύου, δημιουργώντας ένα σύνολο το οποίο χρησιμοποιείται για ένα ανεξάρτητο έλεγχο της προόδου της εκπαίδευσης.

Καθώς η εκπαίδευση του δικτύου προχωρά, το σφάλμα της εκπαίδευσης μειώνεται και εφόσον η εκπαίδευση ελαχιστοποιεί την πραγματική συνάρτηση σφάλματος, μειώνεται και το “selection error”. Όταν το “selection error” σταματά να μειώνεται ή όταν αρχίσει να αυξάνει (Σχήμα IV.10), η εκπαίδευση του δικτύου θα πρέπει να σταματήσει καθώς το δίκτυο αρχίζει να υπερπροσαρμόζει τα δεδομένα. Η διαδικασία αυτή στη διεθνή βιβλιογραφία είναι γνωστή ως “early stopping”.



Σχήμα IV.10: Το φαινόμενο της υπερπροσαρμογής: κατά την πρόοδο της εκπαίδευσης του δικτύου το “selection error” αυξάνει, ενώ το σφάλμα της εκπαίδευσης συνεχίζει να μειώνεται. Η διαδικασία της εκπαίδευσης θα πρέπει να σταματά σε αυτό το σημείο (Psychogios, 1992).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V

ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΑΝΑΓΩΓΗΣ

V.1 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ASTM

Στους Πίνακες οι οποίοι ακολουθούν παρουσιάζονται τα πρωτογενή δεδομένα χρόνου - βάρους - βαθμού αναγωγής, τα οποία αφορούν τις δοκιμές αναγωγής των λατεριτικών μεταλλευμάτων που παρουσιάζονται στα κεφάλαια 6 και 7 της παρούσας διατριβής. Σημειώνεται ότι τα δεδομένα του βάρους αφορούν το βάρος του λατεριτικού δείγματος σε καθορισμένες χρονικές στιγμές, όπως αυτό προκύπτει από το συνολικό βάρος το οποίο καταγράφεται από τον ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας της συσκευής προσδιορισμού της αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων, από τον οποίο αναρτώνται ο κυλινδρικός χαλύβδινος σωλήνας και ο διάτρητος χαλύβδινος δειγματοφορέας. Αναλυτική περιγραφή της συσκευής καθώς και της πειραματικής διαδικασίας έχει ήδη παρουσιαστεί στην παράγραφο 6.2. Διευκρινίζεται ότι τα δεδομένα αφορούν σε κάθε πείραμα μόνο το στάδιο της αναγωγής, δηλαδή το στάδιο εκείνο κατά το οποίο έχει ολοκληρωθεί η προθέρμανση και η πήρωση του δείγματος και έχει αντικατασταθεί η ροή του αζώτου με ροή αναγωγικού μίγματος αερίων CO-N₂. Τέλος, ο βαθμός αναγωγής προσδιορίζεται από τα δεδομένα απώλειας βάρους με βάση την εξίσωση 6.11.

Πίνακας V.1: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατεριτή MEE (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 800°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	469.79	0.00
2	468.79	1.73
5	466.99	4.84
10	464.79	8.65

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
15	462.99	11.76
20	461.59	14.18
30	458.59	19.37
45	455.79	24.21
60	453.99	27.32
75	451.39	31.81
90	449.59	34.93

Πίνακας V.2: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη ΜΕΕ (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 850°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	473.80	0.00
2	471.40	4.14
5	469.20	7.94
10	466.80	12.08
15	465.40	14.50
20	464.20	16.57
30	461.60	21.06
45	459.00	25.55
60	456.60	29.69
75	454.40	33.49
90	453.20	35.56

Πίνακας V.3: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEE (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	466.49	0.00
2	463.89	4.51
5	462.29	7.28
10	460.69	10.05
15	458.89	13.17
20	457.69	15.26
30	455.29	19.42
45	453.09	23.23
60	451.09	26.70
75	448.89	30.51
90	447.49	32.94

Πίνακας V.4: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEI (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 800°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	464.83	0.00
2	462.63	3.53
5	461.03	6.10
10	458.63	9.96
15	456.83	12.85
20	454.83	16.06
30	452.23	20.23
45	448.83	25.69
60	445.83	30.51
75	443.43	34.36
90	441.23	37.90

Πίνακας V.5: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη ΜΕΙ (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 850°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	463.66	0.00
2	462.26	2.24
5	460.26	5.44
10	458.06	8.96
15	456.06	12.16
20	454.66	14.41
30	451.86	18.89
45	448.46	24.33
60	445.86	28.49
75	442.86	33.29
90	440.26	37.45

Πίνακας V.6: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη ΜΕΙ (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	461.39	0.00
2	459.79	2.56
5	458.59	4.49
10	456.39	8.01
15	455.19	9.94
20	453.19	13.14
30	449.99	18.27
45	446.39	24.04
60	442.99	29.49
75	440.19	33.98
90	437.59	38.14

Πίνακας V.7: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEK (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 800°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	439.43	0.00
2	434.83	11.70
5	431.23	20.86
10	427.43	30.52
15	424.23	38.66
20	422.23	43.75
30	418.43	53.41
45	415.03	62.06
60	412.23	69.18
75	410.63	73.25
90	409.83	75.29

Πίνακας V.8: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEK (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 850°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	440.35	0.00
2	433.55	17.30
5	430.15	25.95
10	425.15	38.67
15	421.75	47.32
20	419.75	52.41
30	416.35	61.05
45	410.95	74.79
60	407.95	82.42
75	405.15	89.55
90	404.15	92.09

Πίνακας V.9: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEK
(κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ -
40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	444.92	0.00
2	438.72	15.75
5	434.52	26.43
10	430.12	37.61
15	427.52	44.21
20	425.12	50.31
30	420.52	62.00
45	416.72	71.66
60	413.12	80.81
75	410.12	88.43
90	407.92	94.02

Πίνακας V.10: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEE
(κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 650°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ -
40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	451.44	0.00
2	449.84	2.65
5	448.44	4.97
10	446.64	7.96
15	445.24	10.28
20	443.84	12.60
30	442.04	15.58
45	439.44	19.89
60	437.24	23.54
75	436.04	25.53
90	434.44	28.18

Πίνακας V.11: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEE (κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	479.30	0.00
2	477.90	2.34
5	476.10	5.35
10	472.70	11.04
15	471.10	13.72
20	469.10	17.07
30	465.50	23.09
45	461.50	29.78
60	457.90	35.81
75	454.70	41.16
90	451.90	45.85

Πίνακας V.12: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEE (κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	461.41	0.00
2	458.01	5.66
5	456.21	8.65
10	453.21	13.64
15	450.81	17.63
20	449.01	20.63
30	445.21	26.95
45	441.61	32.94
60	438.21	38.59
75	435.41	43.25
90	433.41	46.58

Πίνακας V.13: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη ΜΕΙ (κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 650°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	471.77	0.00
2	469.77	3.16
5	468.57	5.06
10	465.97	9.17
15	464.77	11.07
20	463.57	12.97
30	461.37	16.45
45	459.37	19.61
60	457.77	22.14
75	455.77	25.30
90	455.17	26.25

Πίνακας V.14: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη ΜΕΙ (κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	479.07	0.00
2	477.27	2.87
5	475.67	5.42
10	472.67	10.20
15	471.07	12.75
20	469.07	15.93
30	465.47	21.67
45	461.27	28.36
60	457.07	35.05
75	453.27	41.10
90	450.07	46.20

Πίνακας V.15: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη ΜΕΙ
(κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ -
40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	458.50	0.00
2	456.30	3.50
5	454.10	7.00
10	450.90	12.09
15	448.70	15.59
20	446.70	18.78
30	443.10	24.50
45	438.50	31.82
60	434.50	38.19
75	430.70	44.23
90	427.50	49.32

Πίνακας V.16: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη ΜΕΚ
(κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 650°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ -
40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	441.35	0.00
2	438.15	8.60
5	434.95	17.21
10	431.55	26.35
15	429.55	31.72
20	427.95	36.02
30	424.75	44.63
45	421.55	53.23
60	418.35	61.83
75	418.35	61.83
90	418.35	61.83

Πίνακας V.17: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEK
(κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ -
40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	442.87	0.00
2	439.47	9.16
5	435.27	20.48
10	430.67	32.87
15	427.27	42.03
20	425.27	47.42
30	423.07	53.34
45	418.87	64.66
60	417.27	68.97
75	416.47	71.13
90	415.67	73.28

Πίνακας V.18: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEK
(κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ -
40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	454.21	0.00
2	452.81	3.78
5	448.21	16.21
10	442.81	30.79
15	438.41	42.67
20	435.21	51.32
30	432.01	59.96
45	430.81	63.20
60	425.41	77.79
75	422.01	86.97
90	419.01	95.07

Πίνακας V.19: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEE
(κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ -
50/50%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	492.86	0.00
2	491.06	3.01
5	488.26	7.69
10	484.66	13.70
15	483.06	16.37
20	480.46	20.72
30	476.86	26.73
45	472.46	34.08
60	468.66	40.43

Πίνακας V.20: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEE
(κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ -
50/50%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	466.56	0.00
2	464.16	3.98
5	461.16	8.95
10	457.56	14.91
15	454.76	19.55
20	452.16	23.86
30	448.36	30.16
45	443.56	38.11
60	439.56	44.74

Πίνακας V.21: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη ΜΕΙ
(κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ -
50/50%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	465.56	0.00
2	460.76	7.64
5	458.56	11.14
10	456.36	14.64
15	454.36	17.82
20	451.96	21.64
30	448.16	27.68
45	442.96	35.96
60	438.16	43.59

Πίνακας V.22: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη ΜΕΙ
(κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ -
50/50%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	449.83	0.00
2	443.23	10.49
5	439.43	16.54
10	435.03	23.53
15	433.03	26.71
20	429.63	32.12
30	425.63	38.48
45	419.23	48.66
60	415.23	55.02

Πίνακας V.23: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEK (κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 50/50%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	440.40	0.00
2	434.80	15.07
5	429.60	29.05
10	425.80	39.28
15	423.00	46.81
20	420.60	53.27
30	417.40	61.88
45	413.80	71.56
60	412.80	74.25

Πίνακας V.24: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη MEK (κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 50/50%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	459.83	0.00
2	457.03	7.56
5	451.83	21.59
10	446.63	35.62
15	442.23	47.50
20	438.83	56.67
30	433.63	70.70
45	428.23	85.28
60	425.03	93.91

Πίνακας V.25: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	220.14	0.00
2	216.14	15.62
10	214.14	23.43
15	212.74	28.90
20	211.94	32.02
30	211.74	32.80
45	211.74	32.80
60	211.74	32.80
75	211.74	32.80
90	211.74	32.80

Πίνακας V.26: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 800°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	211.78	0.00
2	207.78	15.83
10	206.98	23.95
15	203.78	31.66
20	203.58	32.45
30	203.58	32.45
45	203.58	32.45
60	203.58	32.45
75	203.58	32.45
90	203.58	32.45

Πίνακας V.27: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 850°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	219.85	0.00
2	215.85	15.81
10	213.25	26.09
15	211.85	31.63
20	211.25	34.00
30	211.05	34.79
45	210.85	35.58
60	210.85	35.58
75	210.85	35.58
90	210.85	35.58

Πίνακας V.28: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας (κλάσμα: -12,5+9,5 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	212.83	0.00
2	208.63	16.49
10	206.63	24.34
15	204.83	31.40
20	204.23	33.76
30	204.03	34.54
45	203.83	35.33
60	203.43	36.90
75	203.03	36.90
90	203.03	36.90

Πίνακας V.29: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας (κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	223.94	0.00
2	221.54	10.21
10	217.54	27.24
15	215.94	34.05
20	214.94	38.30
30	214.34	40.86
45	214.34	40.86
60	214.34	40.86
75	214.34	40.86
90	214.34	40.86

Πίνακας V.30: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας (κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 800°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	222.73	0.00
2	219.33	14.45
10	216.73	25.50
15	214.73	34.00
20	214.13	36.55
30	213.73	38.24
45	213.73	38.24
60	213.73	38.24
75	213.73	38.24
90	213.73	38.24

Πίνακας V.31: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM του νικελιούχου λατερίτη
Ινδονησίας (κλάσμα: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος:
CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	222.90	0.00
2	219.10	16.10
10	216.50	27.11
15	215.10	33.04
20	214.30	36.43
30	213.70	44.06
45	213.10	44.06
60	212.50	44.06
75	212.50	44.06
90	212.50	44.06

Πίνακας V.32: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατερίτη
MEE1 (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂
- 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	450.94	0.00
2	449.34	2.33
5	446.34	6.69
10	442.54	12.23
15	439.34	16.88
20	436.54	20.96
30	431.74	27.94

Πίνακας V.33: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατερίτη MEE1 (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 800°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	415.57	0.00
2	412.37	4.66
5	407.57	12.76
10	403.17	19.78
15	400.77	23.61
20	399.37	31.84
30	397.37	35.99

Πίνακας V.34: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατερίτη MEE1 (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	402.26	0
2	399.46	5.10
5	394.06	13.63
10	389.66	20.95
15	386.26	26.60
20	383.26	31.59
30	380.66	35.91

Πίνακας V.35: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατερίτη MEK1 (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	439.22	0.00
2	437.42	6.58
5	430.62	26.45
10	425.22	43.20
15	422.42	55.20
20	419.22	64.10
30	414.82	72.80

Πίνακας V.36: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατεριτη MEK1 (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 800°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	416.37	0
2	412.37	9.46
5	409.17	26.92
10	407.97	45.83
15	406.37	58.93
20	405.77	66.93
30	404.97	77.12

Πίνακας V.37: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατεριτη MEK1 (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	402.26	0.00
2	399.46	4.66
5	394.06	13.63
10	389.66	20.95
15	386.26	26.60
20	383.26	31.59
30	380.66	35.91

Πίνακας V.38: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατεριτικού μίγματος MEE2/MEK2: 75/25% κ.β. (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	455.46	0.00
2	452.66	4.61
10	452.46	4.94
15	448.06	12.18
20	444.46	18.10
30	440.46	24.69

45	437.06	30.28
60	430.06	41.80
75	425.86	48.72
90	423.06	53.33

Πίνακας V.39: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατεριτικού μίγματος MEE2/MEK2: 75/25% κ.β. (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 800°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	454.14	0.00
2	450.54	6.29
10	447.14	12.22
15	443.14	19.21
20	440.34	24.10
30	437.54	28.99
45	433.14	36.67
60	428.14	45.40
75	424.54	51.69
90	421.74	56.58

Πίνακας V.40: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατεριτικού μίγματος MEE2/MEK2: 75/25% κ.β. (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	454.25	0
2	450.05	6.86
10	445.45	14.38
15	443.25	17.98
20	438.85	25.17
30	436.25	29.42
45	432.65	35.30
60	429.05	46.9
75	426.45	53.1
90	424.65	57.49

Πίνακας V.41: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατεριτικού μίγματος MEE2/MEK2: 25/75% κ.β. (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	440.74	0.00
2	439.74	2.50
10	433.14	19.00
15	427.34	33.99
20	423.14	40.86
30	421.14	46.99
45	416.94	53.1
60	411.74	57.89
75	407.34	62.13
90	405.54	63.44

Πίνακας V.42: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατεριτικού μίγματος MEE2/MEK2: 25/75% κ.β. (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 800°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	321.45	0.00
2	318.45	9.93
10	314.85	21.85
15	310.85	35.09
20	308.65	42.37
30	306.65	48.99
45	304.65	55.61
60	303.25	60.24
75	302.65	62.23
90	302.45	62.89

Πίνακας V.43: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατεριτικού μίγματος MEE2/MEK2: 25/75% κ.β. (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	354.30	0.00
2	350.70	11.09
10	348.90	20.25
15	347.10	33.51
20	346.10	44.01
30	345.30	49.01
45	344.50	58.51
60	342.70	61.51
75	339.50	62.30
90	338.10	62.70

Πίνακας V.44: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατεριτικού μίγματος MEE2/MEK2/I: 70/20/10% κ.β. (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	464.65	0.00
2	463.25	3.19
10	458.85	9.48
15	454.05	17.33
20	449.85	24.19
30	446.45	29.75
45	440.85	38.91
60	434.65	46.21
75	430.25	53.02
90	426.85	54.78

Πίνακας V.45: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατεριτικού μίγματος MEE2/MEK2/I: 70/20/10% κ.β. (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 800°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	452.89	0.00
2	449.89	4.92
10	444.69	13.45
15	438.69	23.29
20	434.69	29.84
30	431.49	35.09
45	427.49	41.65
60	423.29	48.54
75	420.09	53.79
90	418.69	56.08

Πίνακας V.46: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατεριτικού μίγματος MEE2/MEK2/I: 70/20/10% κ.β. (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 900°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	455.90	0.00
2	452.30	5.90
10	447.50	13.76
15	441.50	23.59
20	438.50	30.50
30	436.30	35.99
45	432.90	43.15
60	429.70	49.8
75	426.70	54.02
90	424.50	56.6

Πίνακας V.47: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 750°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	229.49	0.00
2	227.29	8.55
10	225.69	14.77
15	223.69	22.55
20	221.69	30.32
30	220.69	34.21
45	219.69	38.10
60	218.89	41.21
75	218.89	41.21
90	218.89	41.21

Πίνακας V.48: Δεδομένα πειράματος αναγωγής κατά ASTM pellets του νικελιούχου λατερίτη Ινδονησίας (διάμετρος: -9,5+6,3 mm, θερμοκρασία: 800°C, σύσταση αναγωγικού μίγματος: CO/N₂ - 40/60%)

Χρόνος (sec)	Βάρος (g)	Βαθμός Αναγωγής (κατά ASTM)
0	218.54	0.00
2	216.54	7.75
10	213.14	20.92
15	210.74	30.22
20	209.34	35.65
30	208.54	38.75
45	207.14	45.17
60	207.14	45.17
75	207.14	45.17
90	207.14	45.17

V.2 ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΑΙΜΑΤΙΤΗ ΚΑΙ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΘΕΡΜΟΖΥΓΟ

Στους Πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πρωτογενή δεδομένα χρόνου – απώλειας βάρους του δείγματος– βαθμού αναγωγής, τα οποία αφορούν τις δοκιμές αναγωγής τόσο του καθαρού ορυκτού αιματίτη όσο και των λατεριτικών μεταλλευμάτων MEE2 και MET, οι οποίες έλαβαν χώρα στο θερμοζυγό. Ο βαθμός αναγωγής προσδιορίστηκε με βάση τις εξισώσεις 8.2 και 8.3 για τις δοκιμές υπό μη ισοθερμοκρασιακές και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, τονίζεται ότι τα δεδομένα του βάρους καταγράφονται από το θερμοζυγό κατά κύριο λόγο ανά 2 sec αν πρόκειται για δοκιμές υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, ή ανά 0,5°C αν πρόκειται για μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Ως εκ τούτου ο όγκος των δεδομένων ο οποίος αντιστοιχεί σε κάθε πειραματική δοκιμή αναγωγής είναι τεράστιος.

Για την κινητική ανάλυση των δεδομένων στο κεφάλαιο 8 χρησιμοποιήθηκαν όλα τα πρωτογενή δεδομένα, γεγονός το οποίο όπως έχει ήδη τονιστεί συμβάλλει στην μεγαλύτερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Στα πλαίσια της παρουσίασης των πρωτογενών δεδομένων στους Πίνακες που θα ακολουθήσουν, εμφανίζονται για λόγους καθαρά οικονομίας χώρου τα δεδομένα ανά 1 min (60 sec) για τις δοκιμές υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και ανά 100°C για τις δοκιμές υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες.

Πίνακας V.49: Δεδομένα πειράματος αναγωγής αιματίτη με γραφίτη στο θερμοζυγό ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης $5^{\circ}C/min$) σε ατμόσφαιρα αέρα υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες

Θερμοκρασία ($^{\circ}C$)	Απώλεια Βάρους (mg)	Βαθμός Αναγωγής (%)
109.34	0	0.00
200.05	0.01	0.02
500.17	1.41	3.50
600.03	1.9	4.71
700.05	5.81	14.41
799.91	12.43	30.84
998.78	20.26	50.26

Πίνακας V.50: Δεδομένα πειράματος αναγωγής αιματίτη με γραφίτη στο θερμοζυγό ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης $10^{\circ}C/min$) σε ατμόσφαιρα αέρα υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες

Θερμοκρασία ($^{\circ}C$)	Απώλεια Βάρους (mg)	Βαθμός Αναγωγής (%)
109.81	0	0.00
199.92	0.0665	0.15
299.96	0.7251	1.62
399.84	1.1003	2.45
499.95	1.4918	3.33
600.02	1.817	4.05
700.03	4.1459	9.25
800.02	8.5194	19.00
900.01	13.6338	30.41
997.05	16.408	36.59

Πίνακας V.51: Δεδομένα πειράματος αναγωγής αιματίτη με γραφίτη στο θερμοζυγό ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης $20^{\circ}C/min$) σε ατμόσφαιρα αέρα υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες

Θερμοκρασία ($^{\circ}C$)	Απώλεια Βάρους (mg)	Βαθμός Αναγωγής (%)
107.55	0	0.00
200.07	0	0
300.04	0.4388	1.09
400.04	0.7585	1.88
499.94	1.0928	2.71
599.91	1.1819	2.93
699.96	2.3432	5.81
800	4.7806	11.86
900.01	8.5103	21.11
993.74	10.2254	28.62

Πίνακας V.52: Δεδομένα πειράματος αναγωγής λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με γραφίτη στο θερμοζυγό ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης $10^{\circ}C/min$) σε ατμόσφαιρα αέρα υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες

Θερμοκρασία ($^{\circ}C$)	Απώλεια Βάρους (mg)	Βαθμός Αναγωγής (%)
105.84	0	0.00
199.97	0.056	0.26
299.91	0.05	0.24
400.07	0.0562	0.26
499.95	0.194	0.91
599.8	0.1297	0.61
700.04	1.3923	6.55
800.01	4.4255	20.82
900.01	7.4486	35.05
996.98	9.264	43.59

Πίνακας V.53: Δεδομένα πειράματος αναγωγής λατεριτικού μεταλλεύματος MET με γραφίτη στο θερμοζυγό ($C^{fix}/Fe^{tot}=1/3$, Ρυθμός θέρμανσης $10^{\circ}C/min$) σε ατμόσφαιρα αέρα υπό μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες

Θερμοκρασία ($^{\circ}C$)	Απώλεια Βάρους (mg)	Βαθμός Αναγωγής (%)
113.74	0	0.00
200.07	0	0.00
300	0	0.00
400.09	0	0.00
499.93	0	0.00
600.01	0	0.00
700.02	1.6325	5.51
800.03	4.7727	16.12
900.01	8.26	27.89
997.04	11.5414	38.97

Πίνακας V.54: Δεδομένα πειράματος αναγωγής λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO στο
θερμοζυγό στους 700 °C σε ατμόσφαιρα αέρα υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες

Χρόνος (sec)	Απώλεια Βάρους (mg)	Βαθμός Αναγωγής (%)
0	0	0.00
60	0.51	1.89
120	0.95	3.52
180	1.31	4.85
240	1.62	6.00
300	1.91	7.08
660	3.4	12.60
720	3.63	13.45
780	3.86	14.30
840	4.09	15.16
900	4.32	16.01
960	4.55	16.86
1020	4.77	17.67
1080	4.99	18.49
1440	6.27	23.23
1500	6.47	23.97
1560	6.67	24.72
1620	6.87	25.46
1680	7.06	26.16
1740	7.25	26.86
1800	7.44	27.57
1860	7.62	28.24
2220	8.65	32.05
2280	8.81	32.64
2340	8.97	33.24
2400	9.12	33.79
2460	9.27	34.35
2520	9.42	34.90
2580	9.56	35.42
2640	9.69	35.91
3000	10.44	38.68
3060	10.54	39.06
3120	10.65	39.46
3180	10.76	39.87
3240	10.86	40.24
3300	10.96	40.61
3360	11.04	40.91
3420	11.13	41.24

Πίνακας V.55: Δεδομένα πειράματος αναγωγής λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO στο
θερμοζυγό στους 750 °C σε ατμόσφαιρα αέρα υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες

Χρόνος (sec)	Απώλεια Βάρους (mg)	Βαθμός Αναγωγής (%)
0	0	0.00
60	0.49	1.90
120	0.83	3.21
180	1.13	4.37
240	1.44	5.57
300	1.73	6.70
360	2.01	7.78
420	2.3	8.90
780	3.89	15.06
840	4.15	16.06
900	4.4	17.03
960	4.64	17.96
1020	4.89	18.93
1080	5.13	19.86
1140	5.36	20.75
1200	5.59	21.64
1560	6.89	26.67
1620	7.09	27.44
1680	7.29	28.22
1740	7.48	28.95
1800	7.68	29.73
1860	7.87	30.46
1920	8.05	31.16
1980	8.24	31.90
2340	9.26	35.84
2400	9.42	36.46
2460	9.57	37.04
2520	9.72	37.62
2580	9.87	38.21
2640	10.01	38.75
2700	10.14	39.25
2760	10.27	39.75
3120	10.97	42.46
3180	11.06	42.81
3240	11.16	43.20
3300	11.25	43.55
3360	11.33	43.86
3420	11.4	44.13

Πίνακας V.56: Δεδομένα πειράματος αναγωγής λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO στο
θερμοζυγό στους 800 °C σε ατμόσφαιρα αέρα υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες

Χρόνος (sec)	Απώλεια Βάρους (mg)	Βαθμός Αναγωγής (%)
0	0	0.00
60	0.59	2.26
240	2	7.65
300	2.33	8.91
420	3.01	11.51
480	3.35	12.81
660	4.36	16.67
720	4.68	17.89
840	5.3	20.26
900	5.61	21.45
1080	6.47	24.73
1140	6.75	25.80
1260	7.28	27.83
1320	7.53	28.79
1500	8.27	31.61
1560	8.5	32.49
1680	8.94	34.18
1740	9.15	34.98
1920	9.75	37.27
1980	9.94	38.00
2100	10.31	39.41
2160	10.48	40.06
2340	10.98	41.97
2400	11.14	42.59
2520	11.45	43.77
2580	11.6	44.34
2760	12.03	45.99
2820	12.16	46.48
2940	12.42	47.48
3000	12.54	47.94
3180	12.9	49.31
3240	13.01	49.73
3360	13.24	50.61
3420	13.35	51.03
3600	13.66	52.22

Πίνακας V.56: Δεδομένα πειράματος αναγωγής λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO στο
θερμοζυγό στους 850 °C σε ατμόσφαιρα αέρα υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες

Χρόνος (sec)	Απώλεια Βάρους (mg)	Βαθμός Αναγωγής (%)
0	0	0.00
180	1.82	6.78
240	2.3	8.57
360	3.17	11.81
420	3.56	13.26
600	4.62	17.21
660	4.93	18.37
780	5.54	20.64
840	5.82	21.68
1020	6.62	24.66
1080	6.86	25.56
1200	7.35	27.38
1260	7.58	28.24
1440	8.25	30.74
1500	8.45	31.48
1620	8.86	33.01
1680	9.05	33.72
1860	9.61	35.81
1920	9.79	36.48
2040	10.14	37.78
2100	10.3	38.38
2280	10.79	40.20
2340	10.95	40.80
2460	11.25	41.92
2520	11.4	42.47
2700	11.81	44.00
2760	11.94	44.49
2880	12.2	45.46
2940	12.32	45.90
3120	12.69	47.28
3180	12.8	47.69
3300	13.03	48.55
3360	13.14	48.96
3540	13.47	50.19

Πίνακας V.57: Δεδομένα πειράματος αναγωγής λατεριτικού μεταλλεύματος MEE2 με CO στο
θερμοζυγό στους 900 °C σε ατμόσφαιρα αέρα υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες

Χρόνος (sec)	Απώλεια Βάρους (mg)	Βαθμός Αναγωγής (%)
0	0	0
60	0.65	2.068492
120	1.4	4.455213
180	2.08	6.619174
240	2.7	8.592196
300	3.27	10.4061
360	3.8	12.09272
420	4.31	13.71569
480	4.78	15.21137
540	5.22	16.61158
600	5.64	17.94814
660	6.04	19.22106
720	6.42	20.43033
780	6.78	21.57596
840	7.12	22.65794
900	7.44	23.67627
960	7.75	24.66279
1020	8.04	25.58565
1080	8.31	26.44487
1140	8.58	27.30409
1200	8.84	28.13149
1260	9.08	28.89524
1320	9.33	29.69081
1380	9.56	30.42274
1440	9.8	31.18649
1500	10.02	31.8866
1560	10.25	32.61852
1620	10.47	33.31863
1680	10.69	34.01873
1740	10.9	34.68702
1800	11.11	35.3553
1860	11.31	35.99176
1920	11.51	36.62822
1980	11.71	37.26467
2040	11.92	37.93296
2100	12.11	38.53759
2160	12.31	39.17405
2220	12.49	39.74686
2280	12.68	40.3515
2340	12.86	40.92431
2400	13.04	41.49713
2460	13.22	42.06994
2520	13.39	42.61093
2580	13.56	43.15192
2640	13.74	43.72473
2700	13.9	44.2339
2760	14.06	44.74307
2820	14.22	45.25223
2880	14.38	45.7614
2940	14.53	46.23875
3000	14.68	46.71609
3060	14.83	47.19343
3120	14.97	47.63896

Χρόνος (sec)	Απώλεια Βάρους (mg)	Βαθμός Αναγωγής (%)
3180	15.12	48.1163
3240	15.26	48.56182
3300	15.39	48.97552
3360	15.53	49.42104
3420	15.66	49.83474
3480	15.79	50.24844
3540	15.91	50.63031