



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Αναγωγική φρύξη αδρομερών μεταλλευμάτων λατερίτη με
αέριαναγωγικά μέσα»**



Γεωργίου Μαρία

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Α. ΞΕΝΙΔΗΣ,

ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π

Αθήνα, Ιούλιος 2014

Εξεταστική επιτροπή

Δρ Ξενίδης Ανθιμος

Αναπληρωτής Καθηγητής Τομέα Μεταλλουργίας &
Τεχνολογίας Υλικών

(Επιβλέπων)

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Δρ Παπασιώπη Νυμφοδόρα

Αναπληρωτής Καθηγήτρια Τομέα Μεταλλουργίας &
Τεχνολογίας Υλικών

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Δρ Χαλικιά Ηλιάννα

Καθηγήτρια Τομέα Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας
Υλικών

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Ευχαριστίες

Με το πέρας της διπλωματικής μου εργασίας, θέλω να ευχαριστήσω τα άτομα εκείνα που βοήθησαν, ο καθένας με τον τρόπο του, στην ολοκλήρωση του παρόντος πονήματος.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Άνθιμο Ξενίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο αντικείμενο, καθώς ακόμη και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Στη συνέχεια, ευχαριστώ θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, κ. Κωνσταντίνο Καραλή για την πολύτιμη βοήθειά του, τόσο για τη διεκπεραίωση των πειραματικών διεργασιών, όσο και για τηνερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Απόστολο Κούρτη, μέλος Ε.ΔΙ.Π. του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, για την βοήθεια του στην κυρίως πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών-Μεταλλείων Μεταλλουργών.

Για τα αποτελέσματα της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων-X (XRF) και Leco, για τον χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης και του φρύγματος, ευχαριστώ ιδιαίτερες τις κυρίες Κατερίνα Βαξεβανίδου και Αδαμαντία Χαροκόπου, μέλη Ε.Τ.Ε.Π του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών.

Για την πρόσβαση στο όργανο της περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ευχαριστώ πολύ τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Φούρλαρη και τον κ. Πασχάλη Ουσταδάκη.

Επιπρόσθετα, ευχαριστώ τον Υποψήφιο Διδάκτορα του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, κ. Κωνσταντίνο Κόλλια για τη βοήθειά του στη διεξαγωγή των αναλύσεων με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), που πραγματοποιήθηκε στην Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, καθώς και τον κ. Ν. Παναγιώτου για την πρόσβαση στο συγκεκριμένο μηχάνημα.

Για την προετοιμασία της πρώτης ύλης ευχαριστώ τον κ. Ηλία Σαμμά για την γνώση του και την βοήθειά του στο κομμάτι της προπαρασκευής, που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Για την ταυτοποίηση του XRD ευχαριστώ τον Δρ. Μιχαήλ Σαμούχο για τη συμβολή του στην επεξεργασία των μετρήσεων XRD.

Ακόμη, ευχαριστώ τη συνάδελφο Παπαμαντέλλου Δήμητρα, για την ηθική υποστήριξη και την αυθόρμητη και πολύτιμη βοήθειά της.

Θέλω να ευχαριστήσω συνολικά όλα τα μέλη του Τομέα της Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών για την πολύ καλή συνεργασία και το ευχάριστο εργασιακό κλίμα.

Ευχαριστώ πολύ τους γονείς μου και τους φίλους μου για τη στήριξή τους όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στη συνάδελφο Φίλιππα-Ράπη Σοφία για την άψογη συνεργασία, την αμοιβαία εμπιστοσύνη και τη δυνατή φιλία μας. Ελπίζω να μας δοθεί η ευκαιρία για μελλοντικές συνεργασίες.

Μαρία Γεωργίου

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η συμβολή στην καλύτερη γνώση και εμβάθυνση στη μελέτη της φυσικοχημικής συμπεριφοράς των Ελληνικών λατεριτικών μεταλλευμάτων κατά τη διάρκεια της αναγωγικής φρύξης.

Η αναγωγική φρύξη των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών, αποτελεί σημαντικό στάδιο για την παραγωγή σιδηρονικελίου. Οι ενεργειακές απαιτήσεις του σταδίου αυτού, αποτελούν το 65% περίπου της συνολικής ενέργειας της φρύξης και της τήξης για την παραγωγή σιδηρονικελίου 12-14% σε νικέλιο. Ως εκ τούτου, η βελτιστοποίηση της αναγωγικής φρύξης, συμβάλλει αποφασιστικά στην οικονομικότητα της μεταλλουργικής μεθόδου.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκε η αναγωγιμότητα των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών, των περιοχών Αγίου Ιωάννη, Ευβοίας και Καστοριάς, σε κοκκομετρικά κλάσματα $-12.5+9.5\text{mm}$ και $-9.5+6.68\text{mm}$. Η μελέτη της αναγωγιμότητας των μεταλλευμάτων, πραγματοποιήθηκε ως επί το πλείστον μέσω πειραματικών δοκιμών αναγωγής, με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO-N_2), με την εφαρμογή μιας προτυποποιημένης μεθόδου (κατά ASTM), όπως αυτή εφαρμόζεται κατά τη μελέτη της αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων.

Από την μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων, προέκυψε ότι η αναγωγιμότητα των ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων Καστοριάς, είναι εμφανώς υψηλότερη από εκείνη των υπόλοιπων μεταλλευμάτων που εξετάστηκαν στις ίδιες συνθήκες. Συγκεκριμένα, ο βαθμός αναγωγής του μεταλλεύματος Καστοριάς, κινείται στα επίπεδα 35-61% για θερμοκρασιακό εύρος 800 – 900 °C, ενώ το αντίστοιχο εύρος των τιμών για τα λειμωνιτικού τύπου μεταλλεύματα Ευβοίας και Αγίου Ιωάννη είναι από 11-28%. Από την μελέτη συμπεραίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας, ευνοεί την αναγωγή. Όσο αφορά στα κοκκομετρικά κλάσματα, προκύπτει συμπέρασμα ότι το μικρότερο κοκκομετρικό κλάσμα ($-9.5+6.68\text{mm}$) έχει μικρότερο βαθμό αναγωγής, λόγω του περιορισμού της ομαλής ροής του αναγωγικού μέσου μονοξειδίου του άνθρακα (CO), από τα μικρότερα κενά που έχει το κοκκομετρικό κλάσμα αυτό, και κατά συνέπεια, αυτό αποδίδεται στη μικρότερη τιμή συγκέντρωσης του CO.

ABSTRACT

The purpose of this study is the contribution to the knowledge concerning the physicochemical behavior of Hellenic laterite ores, during the reductive roasting, which the reductive roasting of Hellenic nickel laterites, is an important step for the ferronickel production.

The energy requirements of this procedure, refer to the approximately 65 % of the total energy of both roasting and smelting processes, for the production of ferronickel containing 12-14% nickel. Therefore, the improvement of reductive roasting process, contributes to the economics of the metallurgical method.

In this study, was investigated the reducibility of the Hellenic nickel laterites from the following regions in Greece, in particle fractions of -12.5+9.5mm and -9.5+6.68mm, Agios Ioannis, Evia and Kastoria. Reduction roasting experiments were carried out using CO, according to a standard method (ASTM), for lateritic ores study reduction.

It was concluded that the reducibility of Hellenic nickel laterite ores of Kastoria, is apparently higher than that obtained with the other ores were examined at the same conditions. Specifically, the reduction degree of Kastoria's ore is 35-61% for a temperature range between 800°C and 900°C, while the corresponding reduction degree for the ores from Agios Ioannis and Evia is 11-28%.

Furthermore, it was concluded that temperature favors reduction. As far as the particle fractions concern, it has been indicated that the finer particle size (-9.5+6.68mm) resulted in a lower reduction degree, due to flow of the reductant (CO), from the smallest particle voids of this specific particle fraction and as a result, phase in a lower CO concentration in the gas.

Πίνακας περιεχομένων

Εισαγωγή.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	3
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	3
1.1 Το Νικέλιο ως πολύτιμο μέταλλο	3
1.1.1 Προέλευση Νικελίου.....	3
1.1.2 Χρήσεις του Νικελίου.....	4
1.1.3 Παγκόσμια Βιομηχανία Νικελίου	6
1.1.4 Ελληνική βιομηχανία νικελίου	7
1.1.5 Τιμή Νικελίου	9
1.2 Τα λατεριτικά μεταλλεύματα.....	10
1.2.1 Εισαγωγή.....	10
1.2.2 Κατάταξη λατεριτικών μεταλλευμάτων.....	11
1.2.3 Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών.....	13
1.2.4 Ελληνικά νικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα	15
1.2.5 Παραγωγή νικελιούχων προϊόντων με πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες.....	18
1.2.6 Παραγωγή σιδηρονικελίου από την εκμετάλλευση των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	25
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ	25
2.1 Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου: θερμοδυναμική προσέγγιση	25
2.1.1 Εισαγωγή.....	25
2.1.2 Φάσεις και ορυκτά του σιδήρου και του νικελίου	25
2.1.3 Γενικά θερμοδυναμικά στοιχεία αναγωγής των οξειδίων.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	36
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΓΩΓΙΚΗ ΦΡΥΞΗ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ	36
3.1 Ανασκόπηση της έρευνας για την αναγωγιμότητα των ελληνικών νικελιούχων λατεριτών	36
3.2 Διεθνής Βιβλιογραφία για την αναγωγιμότητα των νικελιούχων λατεριτών.....	40
3.3 Πρότυπες δοκιμές προσδιορισμού της αναγωγιμότητας σιδηρομεταλλευμάτων.....	43
3.3.1 Gakushin Test	44
3.3.2 Verein Deutscher Eisenhüttenleute (V.D.E.) Method	45
3.3.3 Προσδιορισμός αναγωγιμότητας κατά I.S.O. 4695	46

3.3.4 Προσδιορισμός σχετικής αναγωγιμότητας κατά I.S.O. 7215	48
3.5.5 Προσδιορισμός αναγωγικών ιδιοτήτων υπό φορτίο κατά I.S.O. 7992.....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	51
ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ	51
4.1 Πρώτες ύλες	51
4.2 Προπαρασκευή των πρώτων υλών	53
4.2.1 Κοκκομετρική ανάλυση των νικελιούχων λατεριτών	53
4.2.2 Χημικές αναλύσεις των νικελιούχων λατεριτών	59
4.2.3 Ορυκτολογικές αναλύσεις των νικελιούχων λατεριτών	66
4.2.4 Προσδιορισμός άνθρακα και θείου με τη χρήση συσκευής LECO	74
4.2.5 Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA-DTG)	78
4.2.6 Προσδιορισμός ειδικού βάρους των νικελιούχων λατεριτών.....	82
4.2.7 Προσδιορισμός του ποσοστού υγρασίας των νικελιούχων λατεριτών	84
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	85
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	85
5.1 Εισαγωγή.....	85
5.2 Πειραματική διάταξη για την πραγματοποίηση δοκιμών αναγωγής με αέριο αναγωγικό μίγμα.....	85
5.2.1 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας.....	89
5.2.2. Προσδιορισμός του βαθμού αναγωγής των δειγμάτων κατά ASTM.	90
5.3 Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων της αναγωγής των νικελιούχων λατεριτών	91
5.3.1. Εισαγωγή	91
5.3.2 Αποτελέσματα της αναγωγής των κλασμάτων (- 12.5+ 9.5 mm) και (- 9.5 + 6.68 mm), των νικελιούχων λατεριτών MEE, MEI και MEK.....	91
5.3.3 Αποτελέσματα της αναγωγής των κλασμάτων (- 12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm) των νικελιούχων λατεριτών MEE, MEI και MEK συναρτήσεως της θερμοκρασίας	93
5.3.4 Αποτελέσματα της αναγωγής των κλασμάτων (- 12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm) των νικελιούχων λατεριτών MEE, MEI και MEK συναρτήσεως του μεγέθους του κόκκου στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες	97
5.3.5 Ορυκτολογικές αναλύσεις των φρυγμάτων των νικελιούχων λατεριτών MEE, MEI και MEK στα κοκκομετρικά κλάσματα (- 12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm), στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.....	101
5.3.6 Σύγκριση αποτελεσμάτων των ακτινοδιαγραμμάτων των φρυγμάτων των μεταλλευμάτων MEE, MEI και MEK σε όλες τις κοκκομετρίες στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες	106

5.3.7 Χημικές αναλύσεις των φρυγμάτων των μεταλλευμάτων ΜΕΕ, ΜΕΙ και ΜΕΚ στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.	111
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	115
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	115
Βιβλιογραφία	118
ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	118
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	119

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Παραγωγή πρωτογενούς νικελίου για την περίοδο 2007-2012, κάθε ηπείρου ξεχωριστά και συνολική παγκόσμια παραγωγή (InternationalNickelStudyGroup).....	6
Πίνακας 1.1: Κατανάλωση προϊόντων νικελίου για την περίοδο 2007-2012, κάθε ηπείρου ξεχωριστά και συνολική παγκόσμια παραγωγή (InternationalNickelStudyGroup).....	7
Πίνακας 1.2: Περιεκτικότητα σε νικέλιο ελληνικών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων για την περίοδο 2002-2005.....	8
Πίνακας 1.3: Παγκόσμια εκμετάλλευση νικελιούχων κοιτασμάτων.....	19
Πίνακας 1.4: Δεδομένα λειτουργίας και ενεργειακής κατανάλωσης για την παραγωγή νικελίου με πυρομεταλλουργική μέθοδο.....	21
Πίνακας 3.1 : Αποτελέσματα δημοσιευμένων εργαστηριακών μελετών σχετικά με την αναγωγιμότητα των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών (Zevgolis et al., 2009).....	37
Πίνακας 4.1 : Κοκκομετρική ανάλυση λατερίτη δείγματος MEE (Μετάλλευμα Ευβοίας).....	53
Πίνακας 4.2 : Κοκκομετρική ανάλυση λατερίτη δείγματος MEI (Μετάλλευμα Αγ. Ιωάννη).....	54
Πίνακας 4.3 : Κοκκομετρική ανάλυση λατερίτη δείγματος MEK (Μετάλλευμα Καστοριάς).....	55
Πίνακας 4.4 : Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων για το μετάλλευμα MEE.....	64
Πίνακας 4.5 : Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων για το μετάλλευμα MEI.....	65
Πίνακας 4.6 : Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων για το μετάλλευμα MEI.....	65
Πίνακας 4.7 : Προσδιορισμός άνθρακα για το δείγμα MEE (Μετάλλευμα Ευβοίας).....	75
Πίνακας 4.8 : Προσδιορισμός θείου για το δείγμα MEE (Μετάλλευμα Ευβοίας).....	75
Πίνακας 4.9 : Προσδιορισμός άνθρακα για το δείγμα MEI (Μετάλλευμα Αγ. Ιωάννη).....	76
Πίνακας 4.10 : Προσδιορισμός θείου για το δείγμα MEI (Μετάλλευμα Αγ. Ιωάννη).....	76
Πίνακας 4.11 : Προσδιορισμός άνθρακα για το δείγμα MEK (Μετάλλευμα Καστοριάς).....	77
Πίνακας 4.12 : Προσδιορισμός θείου για το δείγμα MEK (Μετάλλευμα Καστοριάς).....	77
Πίνακας 4.13 : Ειδικό βάρος λατεριτών MEE, MEI, MEK.....	83
Πίνακας 4.14 : Ποσοστό υγρασίας δειγμάτων (MEE, MEI, MEK).....	84
Πίνακας 5.1: Μέτρηση της περιεκτικότητας του άνθρακα (C) με χρήση της συσκευής Leco για το μετάλλευμα MEE.....	111
Πίνακας 5.2: Μέτρηση της περιεκτικότητας του άνθρακα (C) με χρήση της συσκευής Leco για το μετάλλευμα MEI.....	111
Πίνακας 5.3: Μέτρηση της περιεκτικότητας του άνθρακα (C) με χρήση της συσκευής Leco για το μετάλλευμα MEK.....	112

Πίνακας 6.1: Βαθμός αναγωγής Νικελιούχων λατεριτών μετά από 90 λεπτά με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO/N ₂) στους 800 και 900°C.....	116
--	-----

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1 : Χρήσεις Νικελίου (Ni).....	5
Σχήμα 1.2 : Κέρδη της ΛΑΡΚΟ κατά την περίοδο 2003-2006.....	8
Σχήμα 1.3 : Τιμή του νικελίου σε ονομαστικές αξίες για την περίοδο 1991-2011.....	9
Σχήμα 1.4 : Διαγράμματα ροής κατεργασίας λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων.....	18
Σχήμα 1.5 : Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας της ΛΑΡΚΟ.....	22
Σχήμα 1.6 : Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού ενεργειακού ισοζυγίου για το σύστημα Π/Κ-Η/Κ της ελληνικής βιομηχανίας παραγωγής σιδηρονικελίου.....	23
Σχήμα 2.1 : Διάγραμμα φάσεων στο σύστημα FE-O (Gupta, 2003).....	26
Σχήμα 2.2 : Διάγραμμα φάσεων στο σύστημα Ni-O (Levin et.al, 1964).....	27
Σχήμα 2.3 : Διάγραμμα Ellingham για τα μέταλλα (Guptra, 2003).....	29
Σχήμα 2.4 : Επίδραση του προσήμου των ΔH° και ΔS° στις ευθείες των διαγραμμάτων του Ellingham (Gupta,2003).....	30
Σχήμα 2.5 : Κλίσεις των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham (Gupta,2003).....	31
Σχήμα 2.6 : Διάγραμμα Ellingham για τα οξείδια του Fe και C (Morita and Sano, 2005).....	32
Σχήμα 2.7 : Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου παρουσία CO-CO ₂	34
Σχήμα 3.1 :Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής αναγωγιμότητας Gakushin.....	45
Σχήμα 3.2 : Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής αναγωγιμότητας κατά ISO 4695.....	47
Σχήμα 3.3 : Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής σχετικής αναγωγιμότητας κατά ISO 7215.....	48
Σχήμα 3.4 : Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής προσδιορισμού αναγωγικών ιδιοτήτων υπό φορτίο κατά ISO 7992.....	50
Σχήμα 4.1 : Διάγραμμα ροής διεργασιών παρούσας διπλωματικής εργασίας (Γεωργίου - Φίλιππα Ράπτη 2014).....	52
Σχήμα 4.2 : Συσκευή laser για κοκκομετρική ανάλυση.....	56
Σχήμα 4.3 : Διάγραμμα Rosin-Rammler MEE.....	56
Σχήμα 4.4 : Διάγραμμα Rosin-Rammler MEI.....	57
Σχήμα 4.5 : Διάγραμμα Rosin-Rammler MEK.....	57

Σχήμα 4.6 : Συγκριτικό Διάγραμμα Rosin-Rammler για τα μεταλλεύματα MEE, MEI, MEK.....	58
Σχήμα 4.7 : Χωνευτήρια πλατίνας που χρησιμοποιούνται για τη χημική ανάλυση με τη μέθοδο της σύντηξης.....	60
Σχήμα 4.8 :Συσκευή υπερήχων για την επιτάχυνση της διαλυτοποίησης.....	60
Σχήμα 4.9 : Σχηματική διάταξη φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης.....	62
Σχήμα 4.10 : Σχηματική διάταξη ενός φασματομέτρου ακτίνων-X (φασματόμετρο διασποράς μήκους κύματος, WD-XRF διαδοχικής ανάλυσης).....	64
Σχήμα 4.11 : Ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος λατερίτη MEE.....	68
Σχήμα 4.12 : Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος MEE για όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα.....	69
Σχήμα 4.13 : Ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος λατερίτη MEI.....	70
Σχήμα 4.14 : Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα μεταλλεύματος λατερίτη MEI σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα.....	71
Σχήμα 4.15 : Ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος λατερίτη MEK.....	72
Σχήμα 4.16 : Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα μεταλλεύματος λατερίτη MEK σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα.....	73
Σχήμα 4.17 : Συσκευή προσδιορισμού άνθρακα και θείου (LECO).....	74
Σχήμα 4.18 : Θερμική ανάλυση λατερίτη MEE.....	78
Σχήμα 4.19 : Θερμική ανάλυση λατερίτη MEI.....	80
Σχήμα 4.20 : Θερμική ανάλυση λατερίτη MEK.....	81
Σχήμα 5.1 : Γενική άποψη της πειραματικής διάταξης (Μέρος I).....	87
Σχήμα 5.2 : Γενική άποψη της πειραματικής διαδικασίας (Μέρος II).....	88
Σχήμα 5.3 : Διάτρητος χαλύβδινος δειγματοφορέας.....	88
Σχήμα 5.4 Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -12.5 + 9.5 του μεταλλεύματος MEE συναρτήσει του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.....	93
Σχήμα 5.5 Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -9.5 + 6,68 mm, του μεταλλεύματος MEE συναρτήσει του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.....	94
Σχήμα 5.6 Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -12.5 + 9.5 mm, του μεταλλεύματος MEI συναρτήσει του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.....	94
Σχήμα 5.7 Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -9.5 + 6.68 mm, του μεταλλεύματος MEI συναρτήσει του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.....	95
Σχήμα 5.8 Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -12.5 + 9.5 mm, του μεταλλεύματος MEK συναρτήσει του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.....	95

Σχήμα 5.9 Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -9.5 + 6.68 mm, του μεταλλεύματος MEK συναρτήσει του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.....	96
Σχήμα 5.10 Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEE συναρτήσει του μεγέθους του κόκκου, στους 800°C.....	97
Σχήμα 5.11 Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEE συναρτήσει του μεγέθους του κόκκου, στους 900°C.....	98
Σχήμα 5.12 Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEI συναρτήσει του μεγέθους του κόκκου, στους 800°C....	98
Σχήμα 5.13 Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEI συναρτήσει του μεγέθους του κόκκου, στους 900°C.....	99
Σχήμα 5.14 Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEK συναρτήσει του μεγέθους του κόκκου, στους 800°C.....	99
Σχήμα 5.15 Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEK συναρτήσει του μεγέθους του κόκκου, στους 900°C...	100
Σχήμα 5.16 Ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος MEE, στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.....	101
Σχήμα 5.17 Ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος MEE, στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.....	102
Σχήμα 5.18 Ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος MEI, στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.....	103
Σχήμα 5.19 Συγκριτικά ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος MEI, στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.....	104
Σχήμα 5.20 Συγκριτικά ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος MEK, στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.....	105
Σχήμα 5.21 Συγκριτικά ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος MEK, στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.....	105
Σχήμα 5.22: Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEE, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 800°C.....	106
Σχήμα 5.23: Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEE, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 900°C.....	107
Σχήμα 5.24 Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEI, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 800°C.....	108
Σχήμα 5.25 Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEI, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 900°C.....	108
Σχήμα 5.26 Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEK, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 800°C.....	109
Σχήμα 5.27 Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEK, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 900°C.....	110

- Σχήμα 5.28:** Διάγραμμα μεταλλεύματος MEE συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης άνθρακα (C) με το μέσο κοκκομετρικό κλάσμα για τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.....112
- Σχήμα 5.29:** Διάγραμμα μεταλλεύματος MEI συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης άνθρακα (C) με το μέσο κοκκομετρικό κλάσμα για τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.....113
- Σχήμα 5.30:** Διάγραμμα μεταλλεύματος MEK συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης άνθρακα (C) με το μέσο κοκκομετρικό κλάσμα για τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.....113

Εισαγωγή

Η παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρεται στη μελέτη της αναγωγικής φρύξης του νικελιούχου λατερίτη των περιοχών Καστοριάς, Αγ. Ιωάννη και Εύβοιας, σε πέντε κοκκομετρικά κλάσματα και σε δύο θερμοκρασίες.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει δοκιμές αναγωγικής φρύξης, με μίγμα αναγωγικών αερίων μονοξειδίου του άνθρακα και αζώτου, σε ηλεκτρική κάμινο. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγωγιμότητας των αδρομερών κοκκομετρικών κλασμάτων.

Συγκεκριμένα, στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται η χρησιμότητα του νικελίου, τα βασικά του χαρακτηριστικά αλλά και η εμβέλεια των χρησεών του. Στη συνέχεια, παρατίθεται γεωλογική μελέτη για τα λατεριτικά κοιτάσματα, σε παγκόσμια, αλλά κυρίως σε ελληνική κλίμακα, καθώς και οι ορυκτολογικές φάσεις των τριών δειγμάτων που εξετάστηκαν.

Το δεύτερο κεφάλαιο αναφέρεται στη θερμοδυναμική μελέτη των αντιδράσεων αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου.

Στο τρίτο κεφάλαιο καταγράφεται το φαινόμενο της αναγωγικής φρύξης, που εφαρμόζεται σε παγκόσμιο επίπεδο, για τους λατερίτες, καθώς και οι μέθοδοι με τις οποίες αυτό πραγματοποιείται. Γίνεται εκτενής αναφορά στην ελληνική εταιρεία ΛΑΡΚΟ και στον τρόπο επεξεργασίας λατερίτη.

Η προετοιμασία των πρώτων υλών, αλλά και η καταγραφή των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται στο τέταρτο κεφάλαιο. Το συγκεκριμένο κεφάλαιο εμπεριέχει την κοκκομετρική ανάλυση με την βοήθεια κοσκίνων και συσκευής laser, η οποία χρησιμοποιήθηκε στις μικρές κοκκομετρίες για μεγαλύτερη ακρίβεια. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις με μεθόδους σύντηξης και με φθορισμό ακτινών-X (XRF), καθώς και ορυκτολογικές αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), σε όλα τα δείγματα και σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα. Στα αρχικά δείγματα, κρίθηκε απαραίτητη, επίσης, η μέτρηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα και θείο με τη συσκευή Ieco. Ακόμη, στα αρχικά τρία δείγματα, πραγματοποιήθηκε η μέθοδος διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA-DTG), για την μέτρηση της απώλειας βάρους των δειγμάτων σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό φάσμα. Τέλος, η ξήρανση, σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα,

θεωρήθηκε απαραίτητη για την προετοιμασία του δείγματος, πριν την πειραματική διαδικασία.

Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία για όλα τα δείγματα, σε κάθε εξεταζόμενο κοκκομετρικό κλάσμα, σε δύο θερμοκρασίες. Επίσης, κρίθηκε αναγκαία η πραγματοποίηση μετρήσεων για τον προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων του φρύγματος με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων-X (XRD), καθώς και η μέτρηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα και θείο(Ieco).

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο παραθέτονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της συνολικής πειραματικής διαδικασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

1.1 Το Νικέλιο ως πολύτιμο μέταλλο

Το νικέλιο αποτελεί το 5ο πιο κοινό στοιχείο στη Γη με μία εκτιμώμενη συγκέντρωση 0.008 %. Είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο το οποίο ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μεταπτώσεως του Περιοδικού Πίνακα και εμφανίζει τυπικές μεταλλικές ιδιότητες. Το χημικό στοιχείο Νικέλιο(χημικό σύμβολο Ni) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58.69, πυκνότητα 8.9 g/cm³ (στους 20 C°), θερμοκρασία τήξης 1453 C° και θερμοκρασία βρασμού 2732 C°. Συναντάται κυρίως στη δομή θειούχων οξειδίων και αλάτων ανόργανων ουσιών. Το νικέλιο είναι εξαιρετικά σημαντικό εμπορικό προϊόν, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη, παραμερίζοντας σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα.

Η μεγάλη σημασία του ως πολύτιμο μέταλλο έγκειται στο γεγονός ότι κατά τη χρήση του ως στοιχείο 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 ικανότητά του 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.

1.1.1 Προέλευση Νικελίου

Το νικέλιο προέρχεται από δύο τύπους κοιτασμάτων (*Government of South Australia, Primary Industries and Regions SA*) :

- Από τους **λατερίτες**, οι οποίοι συνεισφέρουν κατά 60 % στην παγκόσμια παραγωγή νικελίου. Οι σημαντικότερες χώρες παραγωγής νικελίου από λατεριτικά κοιτάσματα είναι οι: Ρωσία, Αλβανία, Ελλάδα, Αυστραλία, Νέα Καληδονία και Κούβα.
- Από **θειούχα κοιτάσματα**, τα οποία προσφέρουν το υπόλοιπο 40 % στην παγκόσμια παραγωγή. Η σύσταση των θειούχων κοιτασμάτων αποτελείται από πυροτίνη ($Fe_{1-x}S$), πεντλαντίτη ($(FeNi)_9S_8$), χαλκοπυρίτη ($CuFeS_2$) και μαγνητίτη (Fe_3O_4), με τον πεντλαντίτη να είναι το κύριο ορυκτό του νικελίου. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου από θειούχα κοιτάσματα είναι οι: Καναδάς, Αυστραλία, Ρωσία, Ν. Αφρική, Κίνα και Η.Π.Α.

Το σιδηρονικέλιο είναι ένα κράμα που περιέχει νικέλιο και σίδηρο σε αναλογίες που διαφέρουν μεταξύ των παραγωγών και διακυμαίνονται από 20 % - 40 % σε νικέλιο και 60 % - 80 % σε σίδηρο.

1.1.2 Χρήσεις του Νικελίου

Η παλαιότερη εφαρμογή του νικελίου ήταν για την παραγωγή νομισμάτων. Σήμερα, το εύρος της χρήσης του νικελίου είναι μεγάλο. Το νικέλιο χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα και γενικότερα στους νικελιούχους χάλυβες, όπου καταναλώνεται πάνω από το 70 % της παγκόσμιας παραγωγής.

Οι ανοξείδωτοι χάλυβες με την μεγαλύτερη εφαρμογή είναι οι ωστενιτικοί (σειρές 200 και 300). Αυτοί είναι μη μαγνητικοί και περιέχουν ποσοστό νικελίου μεταξύ 8.5-25 %, ενισχύοντας έτσι την αντιδιαβρωτική τους αντίσταση.

Οι ωστενιτικοί χάλυβες λόγω των υψηλών τους προδιαγραφών επιλέγονται ως υλικά στους τομείς υγιεινής όπως στην παρασκευή τροφίμων, την ποτοποιία και την ιατρική. Επίσης, είναι ιδιαίτερα διαδεδομένοι στην κατασκευή οικιακών σκευών. Αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε στοιχεία και ιδιαίτερα νικέλιο, χλώριο, μολυβδαίνιο και άζωτο στα κράματα των ωστενιτικών χάλυβων, προκύπτει μια σειρά χάλυβων με υψηλότερες ιδιότητες. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περισσότερο επιθετικά περιβάλλοντα, όπως σε θαλάσσιες εφαρμογές, στις βιομηχανίες πετρελαίου, φυσικού αερίου και στις ενεργειακές και χημικές βιομηχανίες. Τα κράματα χαλκού-νικελίου

χρησιμοποιούνται ευρέως σε θαλάσσια περιβάλλοντα (π.χ μονάδες αφαλάτωσης), χάρη στην μεγάλη τους διαβρωτική αντίσταση. Οι ήπιες μαγνητικές ιδιότητες του νικελίου και των κραμάτων του αξιοποιούνται στις ηλεκτρονικές συσκευές και για την ηλεκτρομαγνητική προστασία των ηλεκτρονικών υπολογιστών και του επικοινωνιακού εξοπλισμού. Τα υπέρ-ελαστικά κράματα του νικελίου εφαρμόζονται στις ιατρικές συσκευές και στις κεραίες των κινητών τηλεφώνων.

Ωστόσο, το νικέλιο χρησιμοποιείται επίσης, και στην παραγωγή μη σιδηρούχων κραμάτων, ειδικών κραμάτων χάλυβα, στις επιμεταλλώσεις, στους συσσωρευτές, στα ηλεκτρονικά, στα χημικά και στους καταλύτες.

Η χρήση του νικελίου είναι εξαιρετικά καινοτόμος, ενώ η μεγάλη χρηστικότητα του αντισταθμίζει το σχετικά υψηλό κόστος του. Με αποδεδειγμένη την καινοτόμο πορεία του, το σιδηρονικέλιο θα διαδραματίσει ένα ακόμα πιο σημαντικό ρόλο στις μελλοντικές κοινωνίες, από ότι σήμερα.



Σχήμα 7.1 :Χρήσεις του Νικελίου (Ni)

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 νικέλιο 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 νικέλιο Ni κάτω του 99% .

- Σιδηρονικέλιο (20-29 % Ni με εξαίρεση την Nirron Mining με Fe-Ni 60% Ni, περίπου).
- Οξειδίο του νικελίου-sinter (75-90 % Ni).

1.1.3 Παγκόσμια Βιομηχανία Νικελίου

Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου παγκοσμίως είναι: η Νέα Καληδονία, ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ρωσία, η Βραζιλία, η Κίνα, η Κολομβία, η Κούβα, η Ελλάδα, και η Νότια Αφρική. Ωστόσο, σημαντικές μονάδες εμπλουτισμού νικελίου λειτουργούν στην Νορβηγία, Φιλανδία, Γαλλία, Ιαπωνία και στο Ηνωμένο Βασίλειο (*Nickel Institute*).

Η παραγωγή πρωτογενούς νικελίου κάθε ηπείρου, για την περίοδο 2007-2012 παρουσιάζεται στον **Πίνακα 1.1**, καθώς επίσης δίνεται και η συνολική παγκόσμια παραγωγή αυτών των χρόνων.

Πίνακας 1.1 : Παραγωγή πρωτογενούς νικελίου για την περίοδο 2007-2012, κάθε ηπείρου ξεχωριστά και συνολική πραγμόσμια παραγωγή (InternationalNickelStudyGroup).

Πρωτογενής Παραγωγή Νικελίου (×1000 tn)	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Αφρική	43.0	36.6	36.3	36.0	36.5	41.1
Αμερική	317.2	299.4	234.1	223.1	272.7	300.7
Ασία	379.4	378.6	432.3	538	628.5	730.3
Ευρώπη	513.7	510.2	444.4	501.6	521.7	514.3
Ωκεανία	156.2	141.9	167.6	141.4	150.7	174.5
Συνολικό	1409.5	1366.7	1314.7	1440.1	1610.1	1760.9

Από τον **Πίνακα 1.1** παρατηρείται ότι, κατά τη δεδομένη περίοδο 2007-2012 η μεγαλύτερη παραγωγός πρωτογενούς νικελίου ήταν η Ευρώπη με εμφανή υπεροχή έναντι

των άλλων ηπείρων. Δεύτερη στην παραγωγή ήταν η Ασία, τρίτη η Αμερική και ακολούθησαν η Ωκεανία και η Αφρική.

Στον **Πίνακα 1.2** διαφαίνεται η κατανάλωση προϊόντων νικελίου από το 2007 μέχρι το 2012 με κυρίαρχες χώρες την Ευρώπη και την Ασία.

Πίνακας 1.2: Κατανάλωση προϊόντων νικελίου για την περίοδο 2007-2012, κάθε ηπείρου ξεχωριστά και συνολική παγκόσμια παραγωγή (*InternationalNickelStudyGroup*).

Πρωτογενής Κατανάλωση Νικελίου (×1000 tn)	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Αφρική	33.6	27.0	31.7	24	21.8	24.8
Αμερική	171.4	160.5	121.8	153.2	163.9	169.9
Ασία	690.9	688.3	760.4	929.4	1026.4	1099.2
Ευρώπη	423.9	407.5	317.7	355.9	365.5	361.6
Ωκεανία	2.9	2.9	2.7	2.7	2.8	2.8
Συνολικό	1322.7	1286.1	1234.3	1465.2	1580.4	1658.3

1.1.4 Ελληνική βιομηχανία νικελίου

Τα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα αποτελούν σημαντική πηγή του ορυκτούπλούτου της Ελλάδας. Αξιοποιούνται από την εταιρία ΛΑΡΚΟ, η οποία είναι η μοναδική επιχείρηση παραγωγής νικελίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση από εγχώριες ορυκτές πρώτες ύλες. Σημειώνεται ότι το επίπεδο της παραγωγής της ΛΑΡΚΟ αναλογεί στο 2-3% της συνολικής παραγωγής των δυτικών χωρών, καθιστώντας την μία από τις μεγαλύτερες της Ευρώπης. Το σύνολο της παραγωγής εξάγεται στις ευρωπαϊκές βιομηχανίες ανοξείδωτου χάλυβα.

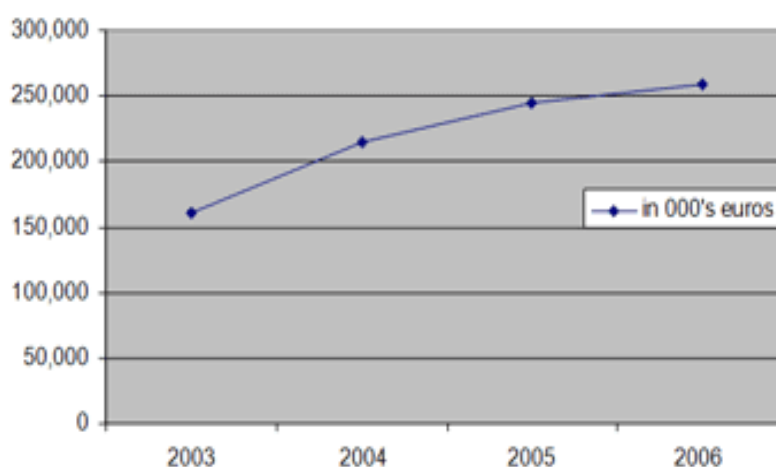
Η περιεκτικότητα των ελληνικών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων σε νικέλιο είναι σχετικά χαμηλή, κυμαινόμενη συνήθως γύρω στο 1%, ενώ σπάνια ξεπερνά το 1.2% (**Πίνακας 1.3**). Τα ελληνικά κοιτάσματα είναι τα φτωχότερα στονκόσμο,συγκρινόμενα με εκείνα της Νέας Καληδονίας, της Ρωσίας (2-3 %), τουΑγ. Δομίνικου και του Oregon των ΗΠΑ (1.6-1.7%) (Καλλές, 1993).

Πίνακας 1.3: Περιεκτικότητα σε νικέλιο ελληνικών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων για την περίοδο 2002-2005.

Έτος	2002	2003	2004	2005
Παραγωγή Ni (t)	19229	18000	18166	19235
Περιεκτικότητα σε Ni (%)	1.03%	1.00%	1.02%	1.04%

Το μέταλλευμα εξορύσσεται από τα κοιτάσματα στην περιοχή της Λοκρίδας (Αγ. Ιωάννης, Νησί, Μαγούλα, Βορ. Τομέας κ.α), της Κεντρικής Ευβοίας (Ισωμα Τριάδας, Άκρες) και της Καστοριάς (Ιεροπηγή-Άγ.Αθανάσιος) και στη συνέχεια οδηγείται στο πυρομεταλλουργικό εργοστάσιο της εταιρείας στη Λάρυμνα για την παραγωγή του σιδηρονικελιούχου κράματος.

Τα κέρδη της εταιρείας από το 2003 έως το 2006 έχουν μια αυξητική τάση, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.2**.

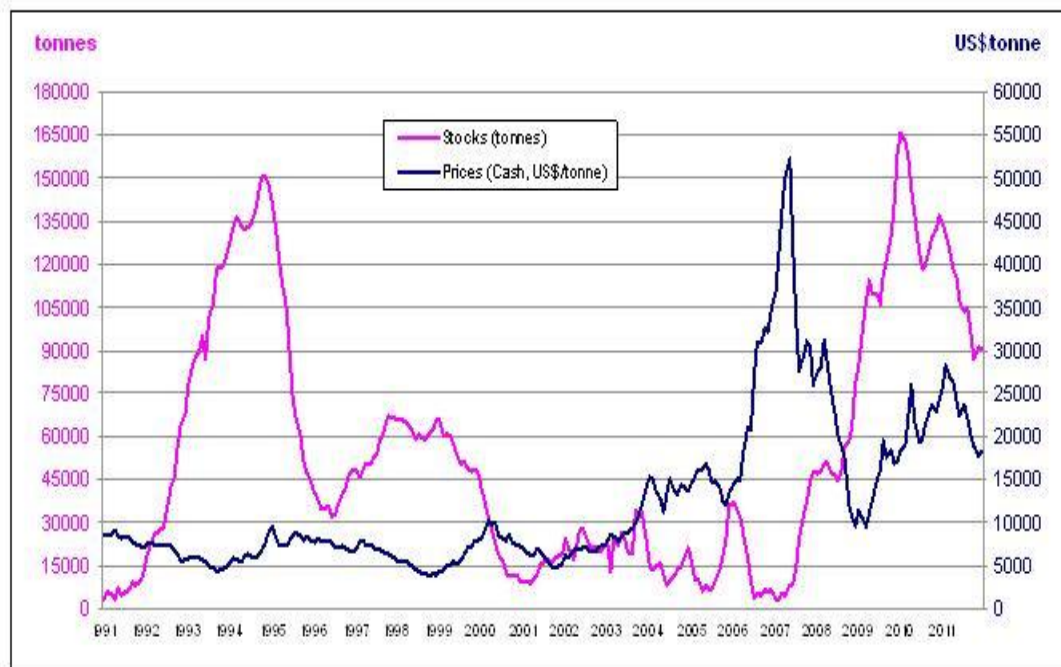


Σχήμα 1.8: Κέρδη της ΛΑΡΚΟ κατά την περίοδο 2003-2006

Το μέγεθος και η επιτυχία των επιχειρήσεων της ΛΑΡΚΟ φαίνεται από την δυναμική ανοδική ανάπτυξη της, κατά την περίοδο των τελευταίων τεσσάρων ετών. Ειδικότερα, το 2005 υπήρξε το καλύτερο έτος στην ιστορία της επιχείρησης με ρεκόρ εσόδων και παραγωγής, συνοδευμένα από χαμηλό κόστος παραγωγής. Παρήχθησαν συνολικά 19.235 τόνοι νικελίου, η εταιρία επένδυσε πάνω από 19 εκατομμύρια ευρώ και βελτίωσε την αποδοτικότητά και τα οικονομικά ποσοστά της.

1.1.5 Τιμή Νικελίου

Η τιμή του νικελίου παρουσιάζει μεγάλη μεταβλητότητα κατά τα τελευταία σαράντα χρόνια. Το διάγραμμα του **Σχήματος 1.3** πραγματεύεται την τιμή του νικελίου σε ονομαστικές αξίες κατά τη χρονική περίοδο 1991-2011. Στα τέλη της δεκαετίας του 1980 υπήρξε μια κορύφωση της τιμής του νικελίου. Κατά το πρώτο εξάμηνο του 1990 η οικονομική κατάρρευση των χωρών της Ανατολικής Ευρώπης (πρώην κομμουνιστικής), οδήγησε σε αύξηση της εξαγωγής του νικελίου. Η αύξηση αυτή συνετέλεσε στην πτώση των τιμών του νικελίου σε σχέση με το κόστος παραγωγής του στις χώρες της Δυτικής Ευρώπης.



Σχήμα 1.9: Τιμή του νικελίου σε ονομαστικές αξίες για την περίοδο 1991-2011.

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα (**Σχήμα 1.3**), μέχρι το 2003 η τιμή του νικελίου παρέμεινε κάτω από 10.000 δολάρια ανά τόνο. Η τιμή έφτασε τα 14.000 δολάρια ανά τόνο το 2005 και στη συνέχεια μειώθηκε έως το 2006. Στη συνέχεια, το Μάιο του 2007 αποτυπώνεται η αύξηση της τιμής κατά μέσο όρο στα 52.179 δολάρια ανά τόνο. Έπειτα, οι τιμές του νικελίου μειώθηκαν μέχρι το τέλος του 2008, όπου η μέση τιμή ήταν χαμηλότερη των 9.678 δολαρίων ανά τόνο. Στις αρχές του 2009, οι τιμές του νικελίου αυξήθηκαν στα 24.103 δολάρια ανά τόνο μέχρι το τέλος του 2010. Το 2011 η τιμή του νικελίου ανέκαμψε και έφτασε στο απόγειό της το Μάρτιο, με την τιμή των 26.015

δολαρίων ανά τόνο. Από τότε, η τιμή του νικελίου έχει μειωθεί στα 18.144 δολάρια ανά τόνο (*International Nickel Study Group*).

Τα αποθέματα του νικελίου ήταν σχετικά σταθερά κατά την περίοδο 2001-2005 σε περίπου 20.000 τόνους. Το 2005, τα αποθέματα καταγράφουν μικρή αύξηση και το 2006 πραγματοποιείται εκ νέου πτώση των αποθεμάτων. Κατά την περίοδο 2007-2009 τα αποθέματα γρήγορα αυξήθηκαν σε πάνω από 158.000 τόνους στο τέλος της περιόδου. Το 2010 και το 2011 υπήρξε μείωση των αποθεμάτων και στο τέλος του Δεκεμβρίου του 2011 ανέρχονται σε 91.000 τόνους.

1.2 Τα λατεριτικά μεταλλεύματα

1.2.1 Εισαγωγή

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*». 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 κεραμιδί, όπου στα λατινικά μεταφράζεται *later*.

Στο διεθνές συνέδριο των μεθόδων λατεριτίωσης που έγινε στο Trivandrum της Ινδίας το 1979, ο W. Schellman 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 καολινιτίωσης και τα οποία αποτελούνται κύρια από καολινίτη, γκαιτίτη, αιματίτη, γυψίτη και χαλαζία».

Έκτοτε, έχει δοθεί ένας μεγάλος αριθμός από ορισμούς για τα λατεριτικά μεταλλεύματα.

1.2.2 Κατάταξη λατεριτικών μεταλλευμάτων

Τα νικελιούχα κοιτάσματα συνδέονται γενικά με μαγματικά πετρώματα πλούσια σε σίδηρο και μαγνήσιο. Τα μεταλλεύματα απαντούν είτε σαν σουλφίδια, είτε σαν λατερίτες.

Τα μαγματικά νικελιούχα σουλφίδια, με περιεκτικότητα 2-5 % σε νικέλιο, σχετίζονται με διεισδύσεις μεγάλων ή μικρών θολεϊτικών σωμάτων ή κοματιτιών πλούσιων σε μαγνήσιο. Περιέχουν πετλανδίτη-πυρροτίνη σαν κύρια ορυκτά νικελίου, καθώς επίσης χαλκοπυρίτη και πυρίτη.

Τα νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα σχετίζονται με την υψηλή αποσάρθρωση υπερβασικών πετρωμάτων (δουνίτες, περιδοτίτες και των μεταμορφωμένων αναλόγων τους, τους σερπαντινίτες), σε συνθήκες θερμού και υγρού κλίματος, με την επανέργεια κυρίως του διεισδύοντος ύδατος, οπότε προκύπτουν αποθέματα πλούσια σε οξειδία του σιδήρου και αλουμινίου. Η περιεκτικότητά τους σε νικέλιο κυμαίνεται από 0,8 έως 3,0 %. Ταξινομούνται σε πυριτικό υλικό (γαρνιεριτικό μετάλλευμα, σερπεντινικό μετάλλευμα) και υλικό οξειδίων (λειμωνιτικό μετάλλευμα, νικελιούχο σιδηρομετάλλευμα).

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη λατεριτική αποσάρθρωση εξαρτώνται, κατά κύριο λόγο, από το pH του περιβάλλοντος, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και το ιοντικό δυναμικό. Οι κυριότεροι παράγοντες που ρυθμίζουν την ένταση της αποσάρθρωσης είναι το είδος του πετρώματος, η θερμοκρασία, οι βροχοπτώσεις, η γεωμορφολογία, κ.α. Οι συνθήκες αυτές, σε συνδυασμό με τις μεταβολές του pH και του δυναμικού, συντελούν στην απομάκρυνση υδατοδιαλυτών στοιχείων όπως καλίου, νατρίου, μαγνησίου κ.α. και στην παραμονή των αδιαλυτών στοιχείων του σιδήρου και του αλουμινίου. Έτσι, δημιουργείται επί τόπου ένα εμπλούτισμα οξειδίων σιδήρου και αλουμινίου (λατερίτες), πλούσιο είτε σε σίδηρο, οπότε καλείται λατεριτικά σιδηρομεταλλεύματα, είτε σε αλουμίνιο, οπότε αναφερόμαστε στους βωξίτες.

Το νικέλιο στους νικελιούχους λατερίτες βρίσκεται σε μικρά ποσοστά στο πλέγμα ορυκτών όπως ο ολιβίνης ($(Mg,Fe)_2SiO_4$ (0,3 % Ni) και οι πυρόξενοι (0,03-0,06 % Ni) αντικαθιστώντας το μαγνήσιο (Mg). Ένας περιδοτίτης περιέχει περίπου 0,2 % νικέλιο, ενώ ένας πυροξενίτης 0,15 % νικέλιο. Οι σερπεντινίτες περιέχουν λίγο μεγαλύτερα ποσοστά νικελίου.

Σχετικά με τους όρους *Λατερίτες-Λατεριτίωση* έχουν αναφερθεί πολλοί ορισμοί, σε αρκετούς όμως υπάρχουν ασάφειες ή και αντιφάσεις. Σύμφωνα πάντως με σύγχρονους ερευνητές όπως οι Zeissink H.E. (1969), Wolf (1982), Schellmann W. (1978), Smirnov V.I. (1978), Buchanan D.L. (1981), Nahon D. et al (1982), κ.α., διατυπώθηκαν ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά των λατεριτικών σχηματισμών, καθώς και σημαντικές παρατηρήσεις για το θέμα αυτό. Έτσι:

« Λατεριτίωση καλείται η έντονη χημική αποσάρθρωση που λαμβάνει χώρα σε θερμά και υγρά κλίματα (τροπικά και υποτροπικά) με σχηματισμό επί τόπου ενός προϊόντος πλούσιου κυρίως σε σίδηρο, αλλά και σε αλουμίνιο και εμπλουτισμένου σε νικέλιο, χρώμιο, κοβάλτιο και τιτάνιο. Το προϊόν αυτό συνίσταται κυρίως από οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου, συνήθως «άμορφα» ή σχεδόν «άμορφα». Συνεπώς, τα πετρώματα που μπορούν να δώσουν λατερίτες είναι τα υπερβασικά-βασικά».

Η μετατροπή των υπερβασικών πετρωμάτων σε λατερίτες είναι μια περίπλοκη διαδικασία με κύρια χαρακτηριστικά τη διαλυτοποίηση και την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των οξειδίων του πυριτίου (SiO_2) και του μαγνησίου (MgO), ενώ το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου οξειδώνεται και παραμένει στα ανώτερα τμήματά του σαν αιματίτης (Fe_2O_3) ή γκαιτίτης FeOOH ή και $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Εκτιμάται ότι περίπου το 90 % του σιδήρου συγκεντρώνεται επί τόπου.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τις οποιεσδήποτε εξαλλοιώσεις των υπερβασικών πετρωμάτων λαμβάνονται υπόψη δύο σημαντικά φαινόμενα, η σερπεντινίωση και η λατεριτίωση, που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την απαλευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2).

Οι νικελιούχοι λατερίτες παρουσιάζουν κατά κανόνα ομοιομορφία στην εμφάνισή τους, με ανάπτυξη χαρακτηριστικής ζώνωσης. Έτσι, ένα τυπικό λατεριτικό πέτρωμα μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες ζώνες: στην ανώτερη ζώνη («Α»), η οποία έχει υψηλή περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 και χαμηλή σε SiO_2 και MgO (λειμωνιτική ζώνη), στην κατώτερη ζώνη («Β»), με υψηλές περιεκτικότητες σε SiO_2 και MgO και χαμηλή σε Fe_2O_3 (σαπρολιθική ζώνη).

Το νικέλιο ως επί το πλείστον συγκεντρώνεται στη ζώνη «Β», απορροφάται όμως κατά τον σχηματισμό των σιδηροξειδίων στη λειμωνιτική ζώνη (νικελιούχος λειμωνίτης,

(Fe, Ni)O(OH)-nH₂O)). Η συνύπαρξη των δύο αυτών ζωνών δεν είναι στατική, αφού η λατεριτίωση είναι ένα δυναμικό φαινόμενο, πέραν του γεγονότος ότι αποτελεί και μία πολύ αποτελεσματική φυσική διαδικασία, αφού οδηγεί σε εμπλουτισμό σε νικέλιο που φτάνει από 10 έως 30 φορές την αρχική. Επομένως, οι κύριοι παράγοντες που αναφέρθηκαν προηγουμένως (είδος μητρικού πετρώματος, γεωμορφολογία, βροχοπτώσεις, κλπ) θα καθορίσουν την εξέλιξη του λατεριτικού πετρώματος και θα οδηγήσουν τελικά στην επικράτηση της μιας ζώνης. Άλλωστε, η κάθε ζώνη δεν έχει τα ίδια λιθολογικά, ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά σε όλη την έκτασή της και διαφέρει από κοίτασμα σε κοίτασμα.

Συμπερασματικά, λοιπόν, θεωρείται ότι η ζώνη «Α» συνίσταται κυρίως από οξειδία-υδροξειδία του σιδήρου, ενώ η «Β» κυρίως από πυριτικές ενώσεις.

Συνήθως, στην κατηγορία των λατεριτικών κοιτασμάτων αναφέρονται και οι βωξίτες. Πάντως πολλές έρευνες σε μεγάλες βωξιτικές εμφανίσεις ή κοιτάσματα καταλήγουν στο συμπέρασμα, ότι το φαινόμενο της λατεριτίωσης γενικά αποτελεί ένα πρώτο μόνο στάδιο για το σχηματισμό τους. Είναι σπάνιες οι περιπτώσεις όπου το βωξιτικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί σαν επί τόπου υπολειμματική φάση λατεριτίωσης.

1.2.3 Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών

Η γνώση για το είδος των ορυκτών που επικρατούν, όπως επίσης και για το είδος των ορυκτών-φορέων του νικελίου ή τουλάχιστον των ορυκτών που σε αυτά κυρίως καταμερίζεται το νικέλιο, βοηθάει κατά ένα μεγάλο ποσοστό στην κατανόηση του τρόπου σχηματισμού των λατεριτών και στην επιλογή της μεταλλουργικής μεθόδου επεξεργασίας του μεταλλεύματος.

Τα λατεριτικά κοιτάσματα με βάση τα ορυκτά του νικελίου κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:

Τύπος Α: Πυριτικά κοιτάσματα του νικελίου, με κύριες ορυκτολογικές φάσεις νικέλιο-μαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά (π.χ. γαρνιερίτη-(Ni,Mg)₆Si₄O₁₀(OH)₈), τα οποία κατά κύριο λόγο απαντούν σε μεγάλο βάθος στη σαπρολιθική περιοχή.

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 περιοχής.

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

Γενικό χαρακτηριστικό των λατεριτικών κοιτασμάτων είναι η χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητα πολλών από τα νεοσχηματιζόμενα ορυκτά, γεγονός που συνεπάγεται μεγάλη κρυσταλλική αταξία και πολλές κρυσταλλικές ατέλειες. Στην εξέλιξη αυτή πολύ μεγάλη επίδραση έχει η μετανάστευση του κολλοειδούς SiO_2 , το οποίο έχει μεγάλη ροφητική ικανότητα και εξαιρετικά αναπτυγμένη επιφάνεια επαφής με τα διάφορα στερεά σωματίδια. Με την παρουσία τους στο διάλυμα, τα οξείδια του σιδήρου καθιζάνουν σαν «άμορφα» ή σχεδόν «άμορφα». Η εξέλιξη αυτή ευνοεί την αντικατάσταση ιόντων Fe^{3+} από Ni^{2+} με ταυτόχρονες αντισταθμιστικές αντικαταστάσεις Si^{4+} είτε Al^{3+} στο πλέγμα ορισμένων κρυστάλλων σιδηροξειδίων. Βασικό συστατικό της λειμωνιτικής ζώνης είναι τα οξείδια του σιδήρου, ένυδρα ή μη. Συμμετέχουν επίσης, ο μαγνητίτης, ο καολινίτης, ο μοντμοριλλονίτης, ο χρωμίτης, οι χρωματοσπινέλιοι και ένυδρα οξείδια του μαγγανίου. Το νικέλιο στη ζώνη αυτή σχετίζεται με τον γκαιτίτη, που αποτελεί ίσως τον κύριο φορέα του.

Το κολλοειδές SiO_2 σε κατώτερα τμήματα του πετρώματος συνδεδεμένο με Al και Mg-Ni θα σχηματίσει τα περισσότερα από τα νεοσχηματιζόμενα νικελιούχα πυριτικά ορυκτά, τα αναφερόμενα ως ναρνερίτες. Στη σαπρολιθική ζώνη συγκεντρώνεται το μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου υπό τη μορφή αυτή, δηλαδή των νικελιούχων πυριτικών ορυκτών (έναντι των ζωνών των οξειδίων). Η περιεκτικότητα σε νικέλιο στα διάφορα πυριτικά ορυκτά μπορεί να φθάνει σε πολύ υψηλές τιμές, ταυτόχρονα δε μπορεί να είναι πολύ μεγάλος και ο καταμερισμός του νικελίου σε πυριτικές φάσεις.

Βασικό παράγοντα στο σχηματισμό του τύπου του νικελιούχου λατερίτη αποτελεί ο χρόνος. Σε πρώιμα στάδια λατεριτίωσης επέρχεται ο εμπλουτισμός σε νικέλιο της ζώνης των οξειδίων (νικελιούχος γκαιτίτης) ενώ σε προχωρημένα στάδια της ζώνης των πυριτικών ορυκτών, στα οποία η διαλυτότητα του νικελίου είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με εκείνη των οξειδίων. Έτσι, με την πάροδο του χρόνου το νικέλιο διαλυτοποιείται από

τη ζώνη των οξειδίων και παγιδύεται στη ζώνη των πυριτικών φάσεων, στην οποία και αυξάνουν σημαντικά οι απόλυτες τιμές τους.

Τα πυριτικά ορυκτά είναι κυρίως φυλλοπυριτικά, γεγονός που οφείλεται στην ευκολία με την οποία η πυριτία (SiO_2), αφού απελευθερωθεί από το μητρικό πέτρωμα στη ζώνη αποσάρθρωσης, πολλυμερίζεται στη «φυλλώδη» δομή των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Τα σπουδαιότερα από τα νικελιούχα πυριτικά ορυκτά που συναντώνται σε αυτή τη ζώνη είναι ο σερπεντίνης, ο μοντμοριλλονίτης, ο τάλκης, ο σεπιόλιθος και ο χλωρίτης. Στα ορυκτά του σερπεντίνης συμμετέχουν τόσο ο λιζαρδίτης, όσο και ο χρυσοτίλης, ενώ ο αντιγορίτης είναι σπάνιος.

1.2.4 Ελληνικά νικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα

Στον Ελλαδικό χώρο θεωρείται, ότι οι ευνοϊκές συνθήκες για το σχηματισμό των λατεριτών υπήρξαν κατά την διάρκεια του Κατώτερου Κρητιδικού. Αυτές οι συνθήκες αφορούσαν:

- Την επικράτηση τροπικού είτε υποτροπικού κλίματος
- Την εκτεταμένη επιφανειακή εξαπλωση οφιολίθων

Τα έντονα όμως ορογενετικά φαινόμενα εκείνης της περιόδου, συμπεριλαμβανομένων και των διαφορετικών επικλύσεων, οδήγησαν στην καταστροφή του μεγαλύτερου τουλάχιστον μέρους της λατεριτικής κρούστας που είχε σχηματιστεί. Έτσι το λατεριτικό υλικό μεταφέρθηκε σε μικρό ή μεγάλο βαθμό, με διεργασίες είτε μηχανικές είτε χημικές, αναμορφώθηκε και «αποτέθηκε» σε θέσεις που σήμερα παρατηρείται σαν σιδηρονικελιούχο ή βωξιτικό μετάλλευμα.

Τα σιδηρονικελιούχα Ελληνικά μεταλλεύματα είναι, επομένως, ιζηματογενούς προέλευσης, αποτιθέμενα επί παλαιογεωγραφικών επιφανειών. Επικάθονται πάνω σε Ιουρασικούς ασβεστόλιθους ή οφιολίθους ή και στους δύο κατά περίπτωση και καλύπτονται από παχύ στρώμα ασβεστόλιθων ανωκρητιδικής ηλικίας.

Επί τόπου επιφανειακές εμφανίσεις παρουσιάζονται μόνο στην περιοχή της Καστοριάς, πάνω από σερπεντινωμένους χαρτσβουργίτες.

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

1.2.4.1 Λατεριτικά μεταλλεύματα της ζώνης της Ανατολικής Ελλάδας

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

Μελέτη των ορυκτολογικών-ορυκτοχημικών αναλύσεων σε αντιπροσωπευτικά δείγματα λατεριτών της Ζώνης της Ανατολικής Ελλάδας, χρησιμοποιώντας μεθόδους μικροσκοπικής ανάλυσης (με πολωτικό μικροσκόπιο), περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD), θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-DTA), φασματομετρία φθορισμού ακτίνων-X (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 τα εξής:

Αιματίτης (Fe_2O_3) και χαλαζίας (SiO_2): Αποτελούν τα βασικότερα ορυκτολογικά συστατικά των νικελιούχων μεταλλευμάτων. Η αναλογία αιματίτη/χαλαζία ποικίλει από περιοχή σε περιοχή ή από σημείο σε σημείο στο ίδιο κοίτασμα.

Νικελιούχος χλωρίτης ($(Mg, Ni, Al, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$): Συμμετέχει κατά κύριο λόγο στη συνδετική ύλη του μεταλλεύματος και δευτερευόντως στους πισσόλιθους. 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, ανιχνεύτηκαν 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 νεπούιτης $[(Ni, Mg)_3Si_2O_5(OH)_4]$ και ο τακοβίτης $[(Ni_5Al_4O_2(OH)_8 \cdot 6H_2O)]$.

Τα κυριότερα από τα δευτερεύοντα ορυκτολογικά συστατικά των λατεριτικών μεταλλευμάτων είναι ο χρωμίτης ($FeCr_2O_4$) και ο ασβεστίτης ($CaCO_3$).

1.2.4.2 Λατεριτικό μέταλλευμα της Καστοριάς

Το σιδηρονικελιούχο μέταλλευμα της Καστοριάς έχει ως υποκείμενο λιθολογικό σχηματισμό αποσαθρωμένο σερπεντινωμένο περιδοτίτη. Είναι κατά κύριο λόγο μέταλλευμα συμπαγούς τύπου και κατά περίπτωση πισσολιθικού. 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:

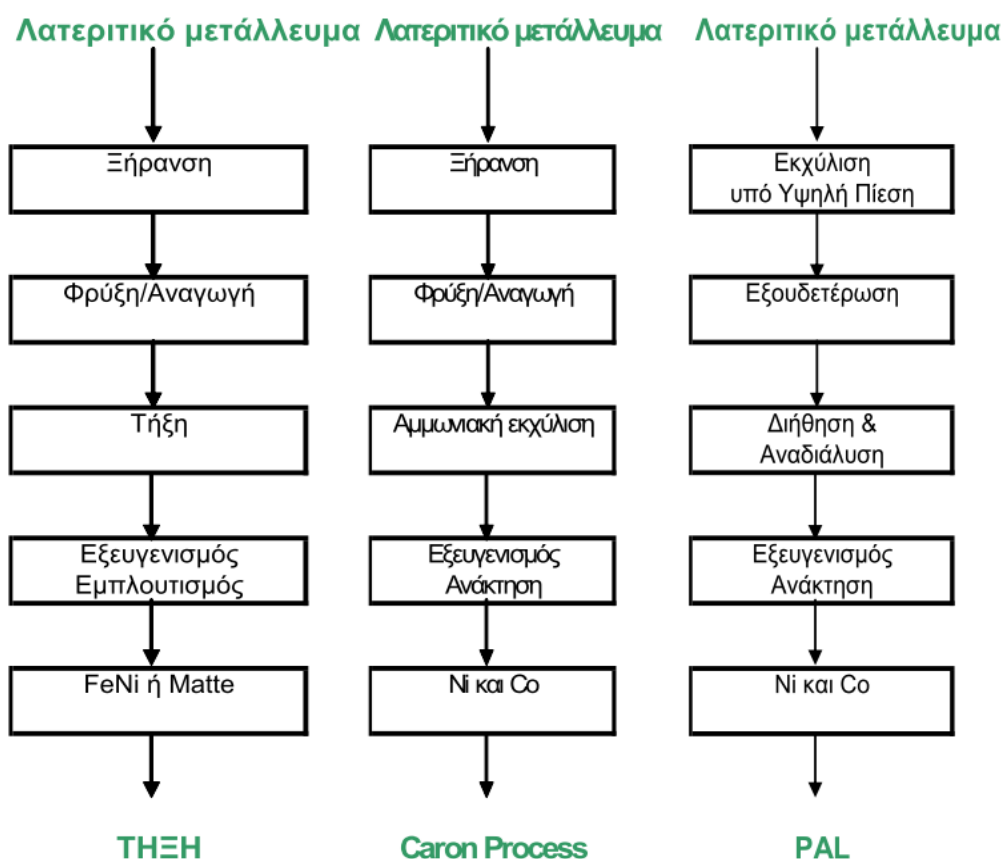
- **Χαλαζίας (SiO_2) και ασβεστίτης (CaCO_3)**
- **Γκαιτίτης ($\alpha\text{-FeOOH}$):** Αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση του σιδήρου, σε αντίθεση με τα αιματιτικού τύπου λατεριτικά μεταλλεύματα Εύβοιας και Λοκρίδας. Πολύ μικρές ποσότητες νικελίου ανιχνεύτηκαν μέσω μικροανάλυσης στο πλέγμα του. Πολύ μικρή περιεκτικότητα των φάσεων του γκαιτίτη σε νικέλιο προκύπτει και από διεθνές βιβλιογραφικές αναφορές (Nath et al., 1997).
- **Σερπεντίνης ($\text{Mg, Fe, Ni}_6\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_6$):** 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 φυλλοπυριτικά, με κρυσταλλική δομή όμοια με εκείνη του σερπεντίνη και χημική σύσταση ανάλογη με εκείνη των χλωριτών.
- **Ο Χρωμίτης (FeCr_2O_4),** 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.

1.2.5 Παραγωγή νικελιούχων προϊόντων με πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες

Οι γενικές μέθοδοι κατεργασίας των λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων είναι δύο, τα γενικευμένα διαγράμματα ροής των οποίων παρουσιάζονται στο **Σχήμα 1.4** (Diazetal., 1988, Doretal., 1970):

- **Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι:** τήξη προς παραγωγή matte και τήξη προς παραγωγή σιδηρονικελίου.
- **Υδρομεταλλουργικές:** αναγωγική φρύξη και εκχύλιση με αμμωνία προς παραγωγή οξειδίου του νικελίου (TheCaronProcess) και εκχύλιση με θειικό οξύ σε αυτόκλειστα υπό πίεση προς παραγωγή μπρικεττών και σκόνης νικελίου (μέθοδος PressureAcidLeaching, PAL).



Σχήμα 1.10: Διαγράμματα ροής κατεργασίας λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων.

Εκμετάλλευση νικελιούχων κοιτασμάτων πραγματοποιείται σε 22 χώρες παγκοσμίως, η παρουσίαση των οποίων γίνεται στον **Πίνακα 1.4** που ακολουθεί (Dalvi et al., 2004).

Πίνακας 1.4: Παγκόσμια εκμετάλλευση νικελιούχων κοιτασμάτων

Μονάδα Λειτουργίας	Εταιρεία	Χώρα	Προϊόν	Διεργασία
Doniambo	SLN/Eramet SMM/Nippon	Ν. Καληδονία	Fe-Ni	Τήξη
Hyuga	Steel/Mitsui	Ιαπωνία	Fe-Ni	Τήξη
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
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
Nicaro	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
Greenvavel Yabulu	Freeportl Metals Expl	Αυστραλία	Μπρικέττες	Caron
Debottlencked	QNI/BHP-Billiton		Μπρικέτες	
Godemin	Anglo American	Βραζιλία	Fe-Ni	Τήξη

Niquelandia/Sau Paolo	Votorantiml Tocantins	Βραζιλία	Electronicckel	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	Οξειδία του Ni	Caron
Murrin Murrin	Anaconda Niquel	Αυστραλία	Μπρικετες	HPAL
Gawse	Centaur	Αυστραλία	Electro Ni	HPAL
Bulong	Resolute/Preston Resources	Αυστραλία	Electro Ni	HPAL
Lorna de Niquel	Anglo American	Βενεζουέλα	Fe-Ni	Τήξη

Το είδος της τροφοδοτούμενης λατεριτικής πρώτης ύλης αποτελεί βασικό παράγοντα επιλογής της ακολουθούμενης βιομηχανικής μεθόδου κατεργασίας. Υπάρχει μια γενική διαπίστωση ότι οι λατερίτες λειμωνιτικού τύπου είναι περισσότερο κατάλληλοι για υδρομεταλλουργική κατεργασία, ενώ οι λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου για πυρομεταλλουργική κατεργασία.

Ένας από τους βασικότερους παράγοντες καθορισμού του κόστους μιας μεθόδου κατεργασίας είναι οι ενεργειακές απαιτήσεις. Ιδίως στην περίπτωση της πυρομεταλλουργικής μεθόδου οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι αρκετά υψηλές, δεδομένου ότι θα πρέπει να απομακρυνθεί όλη η φυσικά και χημικά ενωμένη υγρασία της πρώτης ύλης και έπειτα να πραγματοποιηθεί η φρύξη, τήξη και αναγωγή σε υψηλές θερμοκρασίες έως και 1600°C περίπου. Αυτό προϋποθέτει τη χρήση τόσο ηλεκτρικής ενέργειας όσο και ορυκτών καυσίμων.

Στον **Πίνακα 1.5** παρουσιάζονται τα δεδομένα λειτουργίας και ενεργειακής κατανάλωσης για δέκα (10) από τις μεγαλύτερες εταιρείες παραγωγής νικελίου (υπό μορφή κράματος σιδηρονικελίου ή matte) από κατεργασία λατεριτικών μεταλλευμάτων με πυρομεταλλουργική μέθοδο (Bergman, 2003).

Πίνακας 1.5: Δεδομένα λειτουργίας και ενεργειακής κατανάλωσης για την παραγωγή νικελίου με πυρομεταλλουργική μέθοδο.

	Aneka Tambang	Cerro Matoso	Falcondo	Huuga	LARCO	Loma de Niquel	SLN	Nippon Yakin	Pamco	PT Inco
Παραγωγή Ni (dtm/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	12,00	1,30	1,75	1,87	1,52	2,09
Αναγωγικά μέσα στις Π/Κ	Ανθρακίτης Γαϊάνθρακας	Ανθρακίτης Φυσικό αέριο	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/dtm μετ/τος)	577	500	481	500	628	482	535	*	502	471

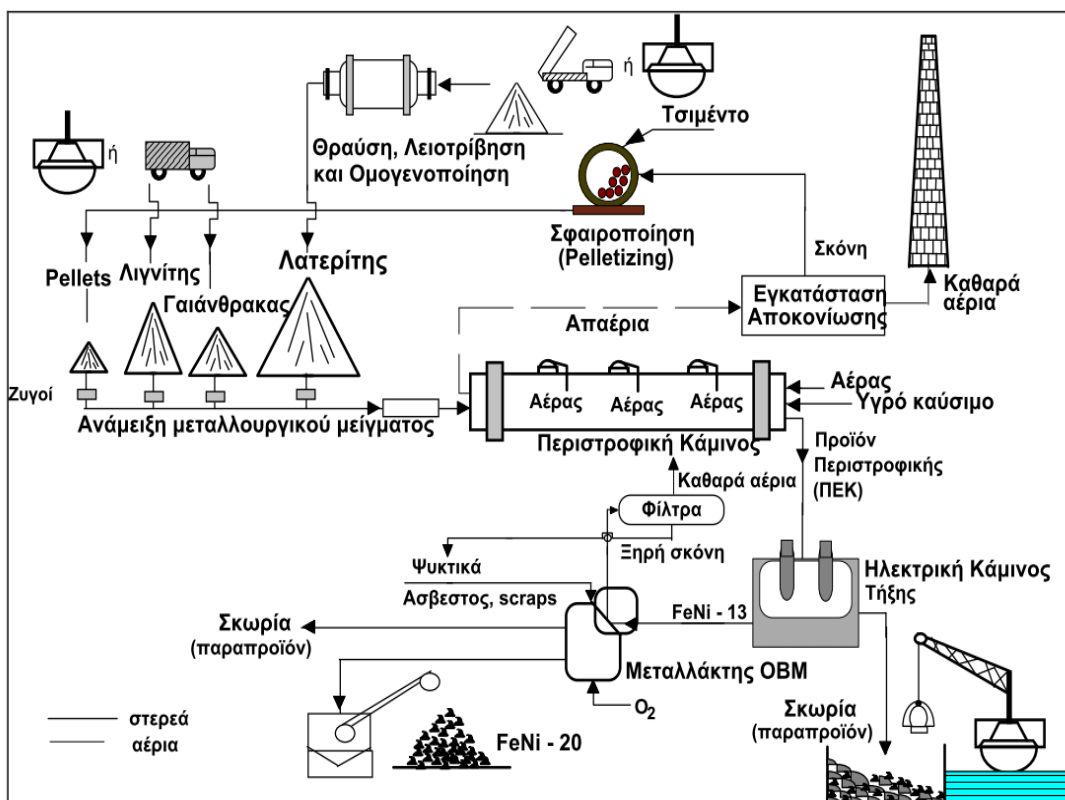
* Μη διαθέσιμα δεδομένα

1.2.6 Παραγωγή σιδηρονικελίου από την εκμετάλλευση των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών

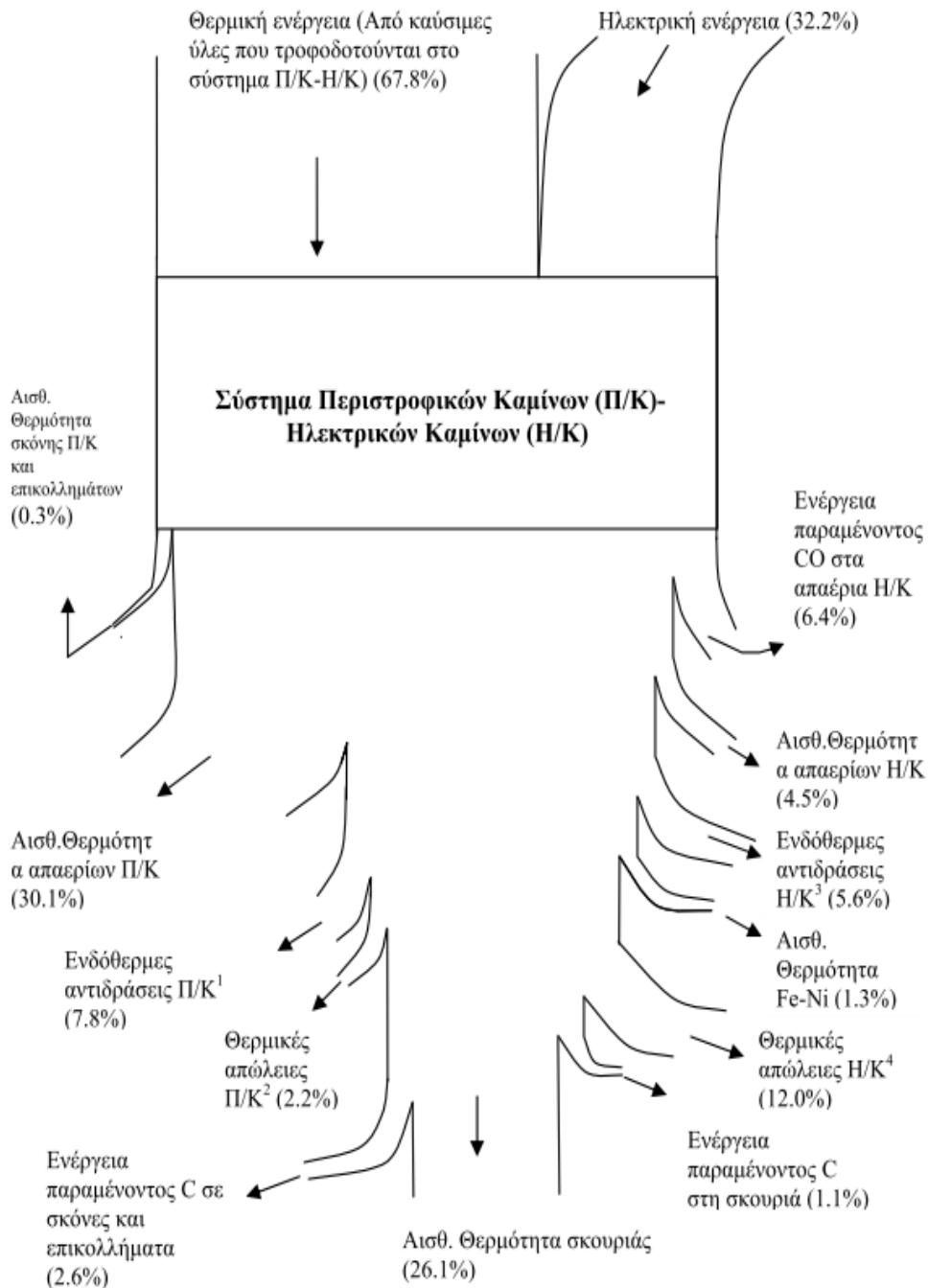
Η εξαγωγή σιδηρονικελίου με κατεργασία των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων πραγματοποιείται με τη μέθοδο ΛΑΡΚΟ, η οποία αποτελεί παραλλαγή της μεθόδου Μούσουλου για την παραγωγή Fe-Ni (LMProcess) (Μούσουλος, 1973).

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 έχει και ιδιότητα λιγνιτορυχείο στα Σέρβια του Νομού Κοζάνης. Η παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται στο μεταλλουργικό εργοστάσιο είναι καθαρά πυρομεταλλουργική και περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Ανάμειξη των μεταλλευμάτων σε συγκεκριμένη αναλογία με στερεά καύσιμα και συσσωματωμένη σκόνη από τα απαέρια των περιστροφικών καμίνων για την διαμόρφωση κατάλληλου μεταλλουργικού μίγματος.
- Ξήρανση, προθέρμανση και ελεγχόμενη αναγωγή των οξειδίων σιδήρου και νικελίου σε περιστροφικές καμίνους (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 ματαλλάκτες τύπου O.B.M. και κοκκοποίηση του τελικού προϊόντος περιεκτικότητας 20-30 % Ni.



Σχήμα 1.11: Διάγραμμα ροής 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 1.12: Σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού ενεργειακού ισοζυγίου για το σύστημα Π/Κ-Η/Κ της ελληνικής βιομηχανίας παραγωγής σιδηρονικελίου (Zevgolias 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 είναι 1,8 φορές η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια για την πραγματοποίηση της αναγωγικής τήξης. Το γεγονός αυτό αναδύκνει την αυξημένη σημασία της ενεργειακής βελτιστοποίησης της αναγωγικής φρύξης στην συνολική ενεργειακή απόδοση της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας των λατεριτών. Επιπρόσθετα, η απαιτούμενη ενέργεια για τη διεξαγωγή των ενδόθερων 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 αναγωγίμων μεταλλευμάτων, μπορεί να συμβάλει σημαντικά στην εξοικονόμηση ηλεκτρικής ενέργειας στις Η/Κ, που αποτελεί καθοριστικό παράγοντα κόστους για την πυρομεταλλουργική διεργασία.

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 ανοξειδώτου χάλυβα, ο οποίος χρησιμοποιείται στο σύνολό του από τις αντίστοιχες βιομηχανίες ανοξειδώτου χάλυβα της Ε.Ε (Σ. Κουτσαυτάκη).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

2.1 Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου: θερμοδυναμική προσέγγιση

2.1.1 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 αυτή αναπτύσσονται οι βασικές αρχές της θερμοδυναμικής σχετικά με την αναγωγή των οξειδίων αυτών. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται μελέτη των συστημάτων Fe-O και Ni-O, καθώς και των βασικότερων ορυκτολογικών μετασχηματισμών κατά την διάρκεια της θερμικής μεταλλουργικής κατεργασίας.

2.1.2 Φάσεις και ορυκτά του σιδήρου και του νικελίου

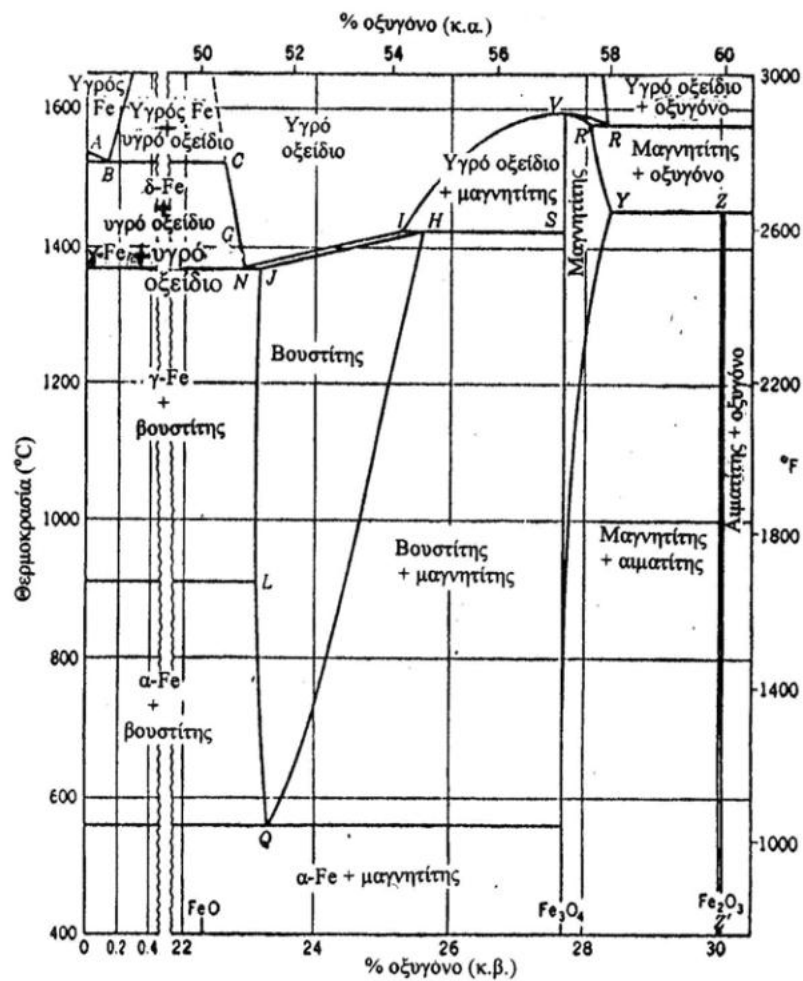
Από το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων στο σύστημα Fe-O (**Σχήμα 2.1**) προκύπτουν οι εξής διαφορετικές φάσεις του σιδήρου:

- 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 εδροκεντρωμέν σύστημα.
- Στερεός μεταλλικός Fe-δ σε θερμοκρασίες από 1383-1539°C, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα
- Οξείδιο του δισθενούς σιδήρου FeO ή βουστίτης, ο οποίος είναι ασταθής κάτω από τους 570°C και έχει μεταβλητή σύσταση με έλλειψη συνήθως ατόμων Fe.
- Μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου Fe₃O₄, (FeO·Fe₂O₃), ή μαγνητίτης.
- Οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου Fe₂O₃ ή αιματίτης.

Εκτός από τα παραπάνω ορυκτά του σιδήρου οικονομικό ενδιαφέρον εμφανίζουν ακόμα τα εξής:

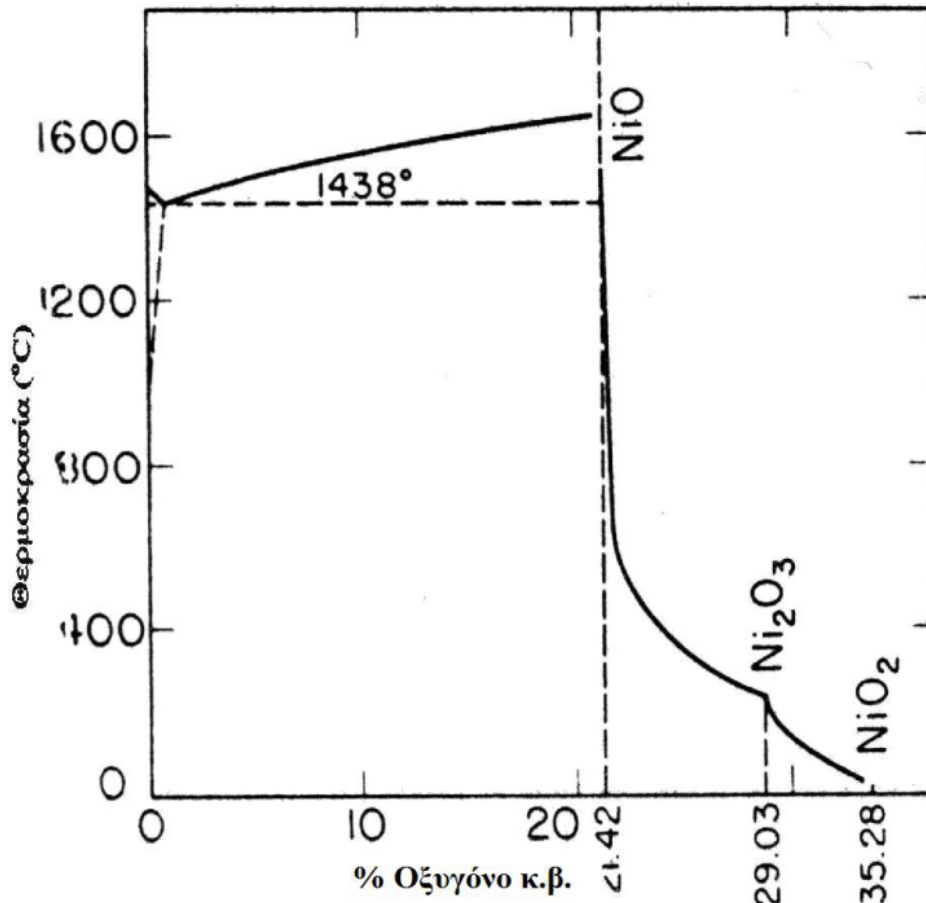
- Λειμωνίτης ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) και γκαιτίτης ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των ένυδρων ορυκτών του σιδήρου
- Σιδηρίτης (FeCO_3)
- Σιδηροπυρίτης (FeS_2)
- Πυροτίτης ή νικελιούχος πυρροτίτης (Fe_{11}S_2)
- Χαμοσίτης ($3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

Στους νικελιούχος λατερίτες απαντώνται ο αιματίτης και τα ένυδρα οξείδια (λειμωνίτης, γκαιτίτης).



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα φάσεων στο σύστημα FE-O (Gupta, 2003)

Από το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων στο σύστημα Ni-O (Σχήμα 2.2) προκύπτει ότι το Ni υπάρχει στις εξής διαφορετικές φάσεις: NiO, Ni₂O₃, NiO₂.



Σχήμα 2.2 : Διάγραμμα φάσεων στο σύστημα Ni-O (Levinet.al, 1964)

2.1.3 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 των αντιδρώντων και προϊόντων.

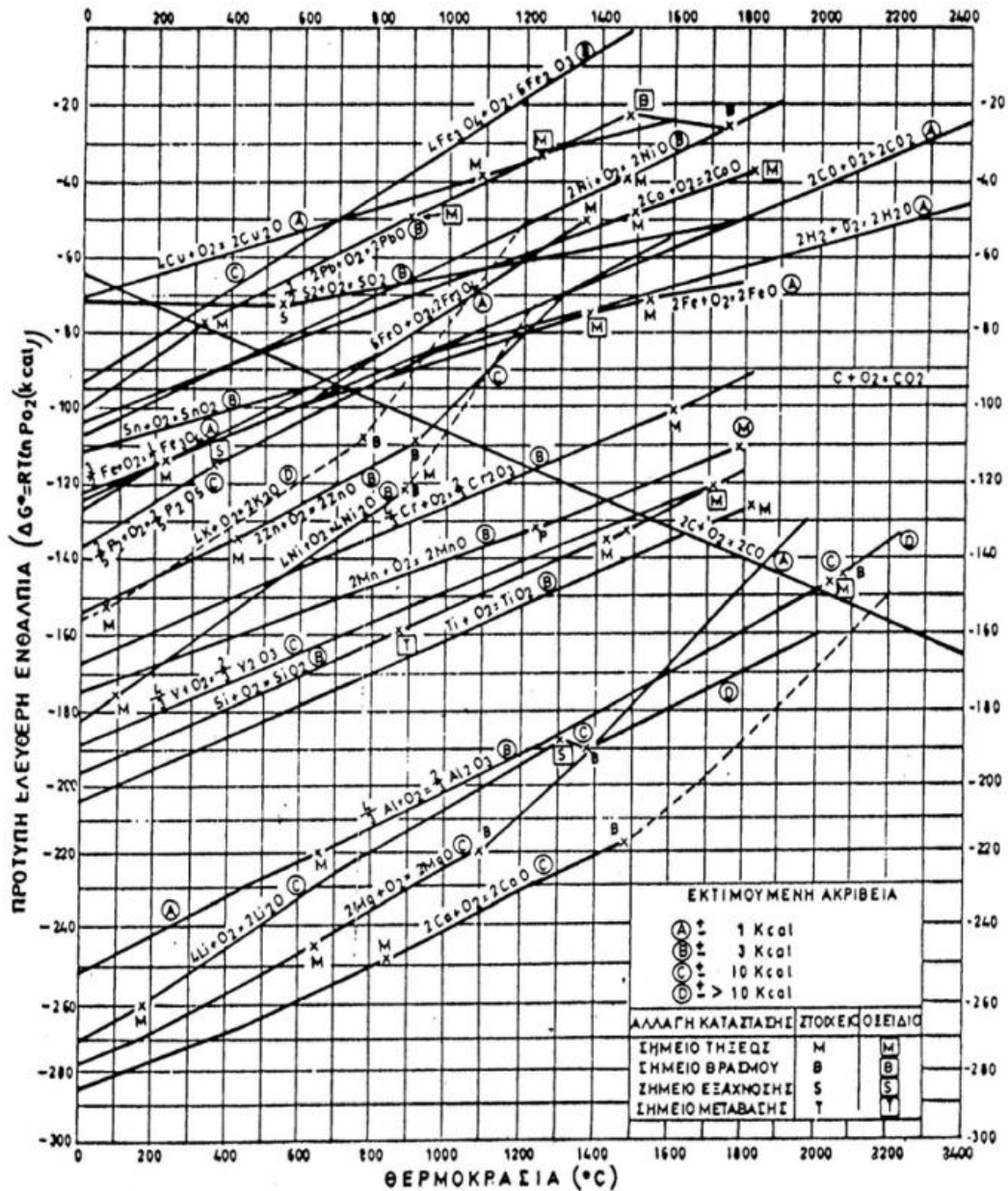
Η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας ΔG (ή ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs) υπό σταθερή πίεση χρησιμοποιείται από τη χημική θερμοδυναμική ως κριτήριο για την πραγματοποίηση ή μη μιας χημικής αντίδρασης. Το διάγραμμα του Ellingham (Σχήμα 2.3)

αποτελεί τη γραφική παράσταση της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας ΔG^0 με θερμοκρασία T , με βάση την εξίσωση (2.1):

$$\Delta G^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (2.1)$$

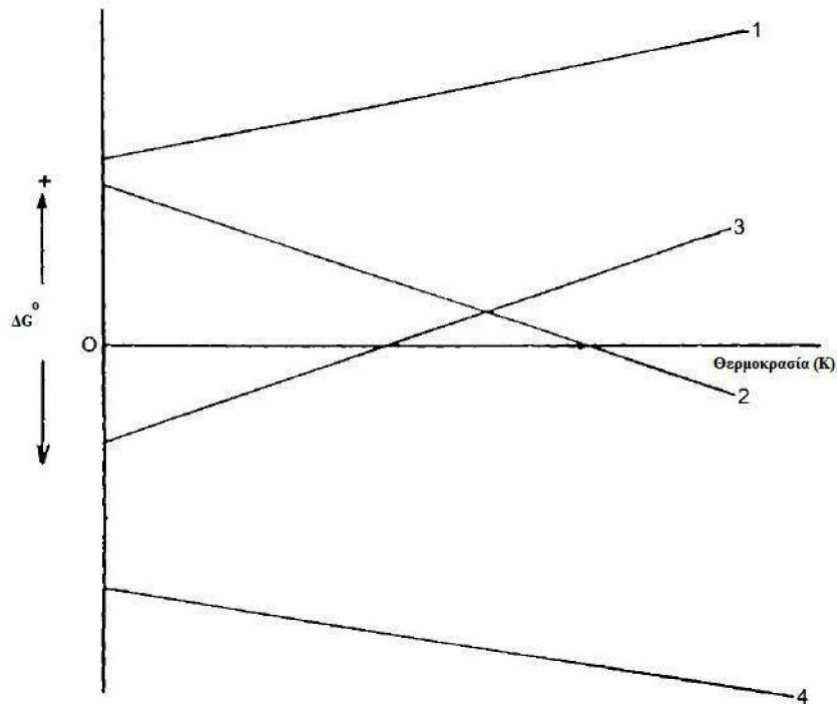
Το μεγάλο πλεονέκτημα του εν λόγω διαγράμματος, το οποίο καθιστά σημαντικό εργαλείο για τη θεωρητική και θερμοδυναμική μελέτη των διαφόρων μεταλλουργικών διεργασιών, είναι ότι δείχνει άμεσα ποια μέταλλα σχηματίζουν σταθερότερες ενώσεις από άλλα. Και επειδή το ΔG^0 είναι το μέτρο της χημικής συγγένειας των μετάλλων με το οξυγόνο, τα πλέον ενεργά μέταλλα έχουν την 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 είναι η τιμή του ΔG_T^0 τόσο σταθερό είναι το οξείδιο. Προϋπόθεση βέβαια για την ισχύ της σχέσης (2.1) 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 (2.1), πρόκειται για ένα διάγραμμα το οποίο αποτελείται από ευθείες γραμμές με κλίση $-\Delta S_T^0$ και αποκοπτόμενο τμήμα ΔH_T^0 . Επομένως, όταν η εντροπία αυξάνει (δηλαδή $\Delta S_T^0 < 0$) τότε η κλίση των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham είναι αρνητική. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στις γραμμές 2 και 4 του Σχήματος 2.4. Η γραμμή 2 αντιστοιχεί σε μια ενδόθερμη αντίδραση στην περίπτωση κατά την οποία η εντροπία αυξάνει, ενώ η γραμμή 4 αντιστοιχεί σε μία εξώθερμη αντίδραση.



Σχήμα 2.3 : Διάγραμμα Ellingham για τα μέταλλα (Gupta, 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.



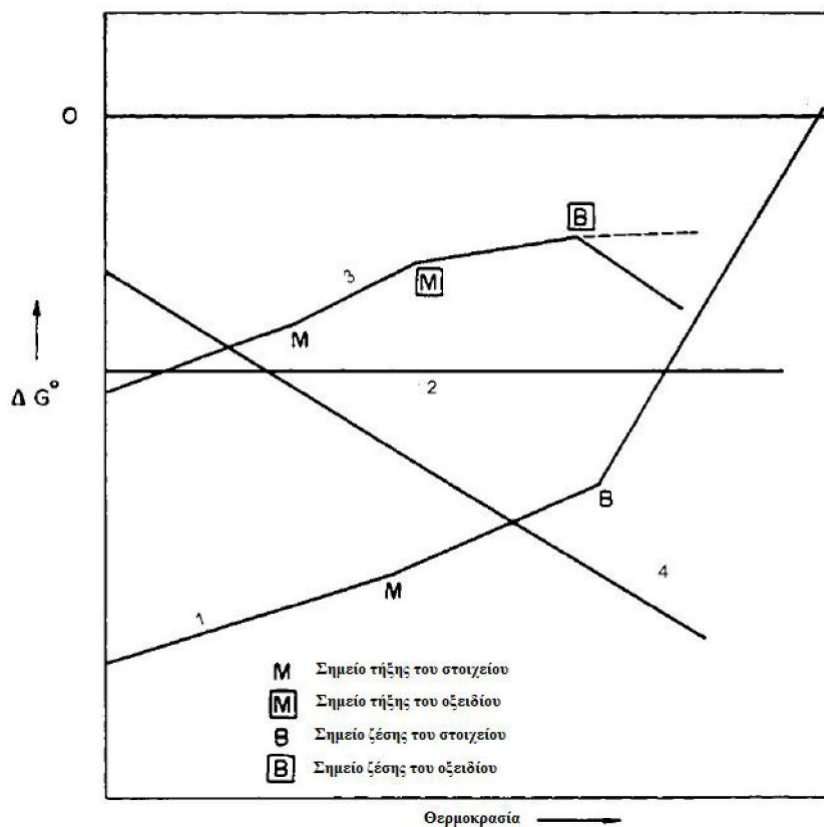
Σχήμα 2.4 : Επίδραση του προσήμου των ΔH° και ΔS° στις ευθείες των διαγραμμάτων του Ellingham (Gupta,2003)

Η επίδραση της αλλαγής φάσης ενός μετάλλου ή ενός οξειδίου στην κλίση των ευθειών του διαγράμματος Ellingham, αποτυπώνεται στο **Σχήμα 2.5**. Συγκεκριμένα, όταν ένα μέταλλο αλλάζει φάση με αύξηση της θερμοκρασίας, τότε η εντροπία του αυξάνει κατά ένα ποσό ίσο με το πηλίκο 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 2.5, Γραμμή 1**). Η αντίστοιχη μεταβολή φάσης των προϊόντων συνεπάγεται μείωση της κλίσης των ευθειών στο ίδιο διάγραμμα, λόγω της αύξησης της εντροπίας των προϊόντων (**Σχήμα 2.5, Γραμμή 3**).

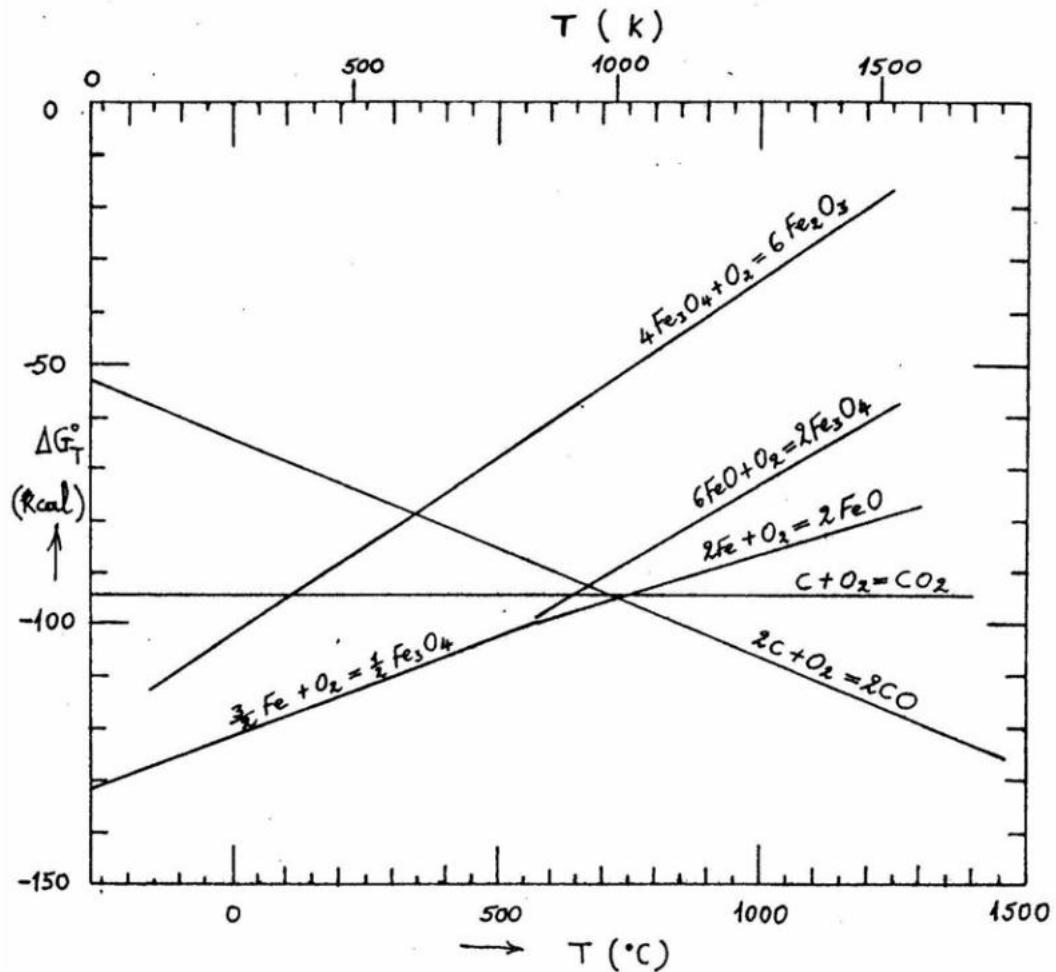
Στην περίπτωση κατά την οποία η αλλαγή φάσης περιλαμβάνει ζέση και όχι τήξη, τότε οι μεταβολές των κλίσεων των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham είναι πολύ πιο απότομες από ό,τι ισχύει για την τήξη.

Στο **Σχήμα 2.5**, οι γραμμές 2 και 4 δείχνουν την μεταβολή η οποία σημειώνεται στις ευθείες του διαγράμματος για δύο ειδικές περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση (Γραμμή 2), δεν υπάρχει καμία μεταβολή της εντροπίας κατά την οξείδωση του μετάλλου,

καθώς και καμία αλλαγή φάσης του μετάλλου ή του οξειδίου στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Η Γραμμή 4 αντιστοιχεί στην οξείδωση του μετάλλου, που αποτέλεσμα έχει την αύξηση της εντροπίας. Τότε η κλίση της ευθείας, θα είναι αρνητική και το οξείδιο θα είναι περισσότερο σταθερό με την αύξηση της θερμοκρασίας.



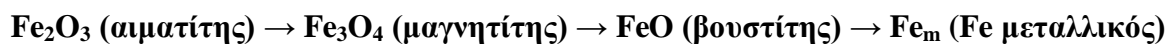
Σχήμα 2.5 : Κλίσεις των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham (Gupta,2003)



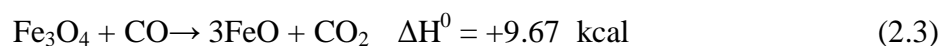
Σχήμα 2.6: Διάγραμμα Ellingham για τα οξείδια του Fe και C (Morita and Sano, 2005)

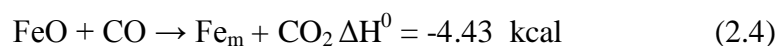
2.1.3.1 Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου με CO

Όταν η θερμοκρασία είναι υψηλότερη των 570°C, η αναγωγή του αιματίτη (Fe₂O₃) 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 (3) αντιδράσεις αναγωγής και οι πρότυπες ενθαλπίες τους παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω:





Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 570°C, οι αντιδράσεις (2.3) και (2.4) αντικαθίστανται από την απευθείας αντίδραση αναγωγής του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο που ακολουθεί:



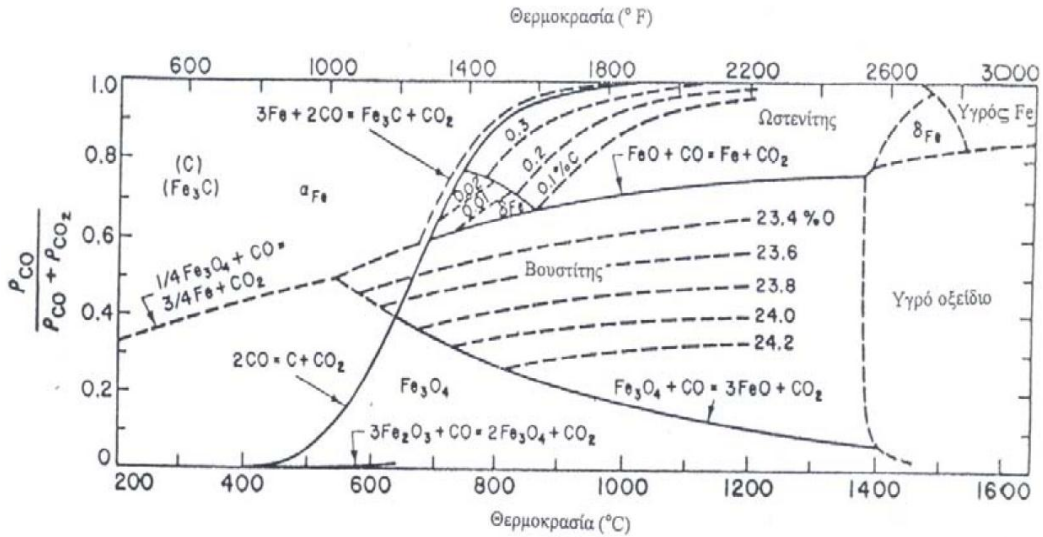
Όλες οι αναγωγικές αντιδράσεις είναι αμφίδρομες, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν κάθε φορά. Επίσης, από το πρόσημο των τιμών της μεταβολής της ενθαλπίας για τις παραπάνω αντιδράσεις υπό πρότυπες συνθήκες, προκύπτει ότι όλες πλην της αναγωγής του μαγνητίτη (2.4) είναι εξώθερμες.

Οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου (2.2-2.5) δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν σε κάθε θερμοκρασία ύπο πρότυπες συνθήκες (P=1 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 (2.6):

$$\Delta G_T^0 = -R * T * \log K_p = -4,575T * \log \frac{(P_{\text{CO}_2})^\mu}{(P_{\text{CO}})^\nu} \quad (2.6)$$

Όπου μ και ν οι συντελεστες που συνοδεύουν το CO₂ και CO αντίστοιχα.

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 (2.6), δηλαδή εμφανίζεται το πηλίκο P_{CO2}/P_{CO}. Δεδομένου ότι η εξίσωση (2.6) ισχύει για κάθε μία από τις αντιδράσεις (2.2-2.5), υπολογίζεται για κάθε θερμοκρασία η σύσταση των αερίων στην κατάσταση ισορροπίας. Κατ' αυτόν τον τρόπο προκύπτουν οι καμπύλες ισορροπίας των οξειδίων του σιδήρου με το αέριο μίγμα CO-CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 2.7** που ακολουθεί.



Σχήμα 2.7 : Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου παρουσία CO-CO2

2.1.3.3 Βαθμός αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου

Κατά την αναγωγική φρύξη σιδηρομεταλλεύματος ή νικελιούχο λατεριτικού μεταλλεύματος, είναι δυνατόν στο προϊόν της αναγωγής να συνυπάρχουν για θερμοδυναμικούς και κινητικούς λόγους αιματίτης, μαγνητίτης, βουστίτης και μεταλλικός σίδηρος. Ο βαθμός αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου ορίζεται από τη σχέση (2.7) :

$$B.A \% = \frac{(B.O.)_α - (B.O.)_τ}{(B.O.)_α} \times 100 \quad (2.7)$$

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

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 του μαγνητίτη, βουστίτη και μεταλλικό σίδηρο στο προϊόν της αναγωγής. Για

παράδειγμα, εάν ο σίδηρος σε ένα μέταλλευμα βρίσκεται μόνο ως αιματίτης ή μόνο ως μαγνητίτης, τότε η συγκέντρωση σε αιματίτη είναι 1.4297 φορές ο διαλυτός σίδηρος ή η συγκέντρωση σε μαγνητίτη 1.3820 φορές ο διαλυτός σίδηρος, αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΓΩΓΙΚΗ ΦΡΥΞΗ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ

3.1 Ανασκόπηση της έρευνας για την αναγωγιμότητα των ελληνικών νικελιούχων λατεριτών

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 Περιτροφικών 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 λατερίτη 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 3.1** συνοψίζονται οι πειραματικές συνθήκες καθώς και τα κυριότερα συμπεράσματα, από την έως τώρα έρευνα σε εργαστηριακό επίπεδο με θέμα την αναγωγιμότητα των ελληνικών νικελιούχων λατεριτών.

Πίνακας 3.1 : Αποτελέσματα δημοσιευμένων εργαστηριακών μελετών σχετικά με την αναγωγιμότητα των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών (Zevgolis et al., 2009, Ζωγραφίδης, 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 μεταλλεύματος	(-208+38μm), (-100+38μm), (-53+38μm)	-6 + 0.038 mm	-208 + 37 μm	Λειοτριβημένο Μετ/μα: -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, Γαϊάνθρακας	Pet - Coke	Γαϊάνθρακας	Παραμένων Cfix σκόνης
Cfix/Fetot	1/4,31			1/3.51	1/2.4 – ½.6
Μέγεθος κόκκου αναγωγικού	(-208+147μm), (-147+104μm), (-104+74μm)	-6+ 0.038 mm	-208 + 37 μm	-0,150 + 0.106 mm	-
Τύπος δείγματος	Λειοτριβημένος Λατερίτης, Λιγνίτης	Bulk λατερίτης, Στερεά καύσιμα	Λειοτριβημένος Λατερίτης και pet - coke	Λειοτριβημένος λατερίτης – Pellets Συνδεδειγμένο μέσο: μπεντονίτης, 1% κ.β.	Σκόνη Π/Κ Pellets (ίδιας προέλευσης)
Θερμοκρασία (°C)	700-850	860-900	750-900	700-900	700-850

Μέγιστος Βαθμός Αναγωγής (R%) που επιτεύχθη	32.73% 850°C (-53+38μm) κοκκομετρικό κλάσμα λατερίτη (-104+74μm) κοκκομετρικό κλάσμα λιγνίτη	29.55% 900°C Αναγωγικό : Λιγνίτης	23.16% 900°C	31.74% 900°C Λειοτριβημέ- νος λατερίτης	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 συγγραφείς	Διάχυση (αναγωγή οξειδίων του σιδήρου) Μικτό μοντέλο Χημ. Αντίδραση-διάχυση (αναγωγή οξειδίων του νικελίου)	-	Διάχυση (αναγωγή οξειδίων του σιδήρου) Μικτό μοντέλο Χημ. Αντίδραση - διάχυση (αναγωγή οξειδίων του νικελίου)	-	Μικτό μοντέλο Χημ. αντίδραση-διάχυση (αναγωγή οξειδίων του σιδήρου)

Όλες οι πειραματικές εργασίες αναγωγής δειγμάτων Ελληνικών νικελιούχωνλατεριτών 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 τουπροκαθορισμένου 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 (*Χαλικιά καιΣκαρτάδος, 2001, Νέου και άλλοι, 1999*).

Η αναγωγιμότητα 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 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 (*Χαλκιά και άλλοι, 1998*).

3.2 Διεθνής Βιβλιογραφία για την αναγωγιμότητα των νικελιούχων λατεριτών

Η διεθνής βιβλιογραφία περιλαμβάνει έναν πολύ περιορισμένο αριθμό εργαστηριακών δοκιμών προσδιορισμού της αναγωγιμότητας διαφόρων τύπων νικελιούχων λατεριτών.

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 ευνοούσε 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 μετάλλευμα με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αυτό του σιδήρου και τη μείωση της περιεκτικότητας σε MgO και SiO_2 . Η αντίθετη τάση εμφανίζεται για το οξείδιο του κοβαλτίου, εξαιτίας του γεγονότος ότι αυτό παρουσιάζει την τάση να αντικαθιστά το δισθενή 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 H_2/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 γκαιίτη. 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 «βασικότητά» τους, όπως την προσδιορίζουν από την τιμή του λόγου $(\text{FeO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ 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 $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ 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 σερπεντίνης (Mg, Fe, Ni)₆Si₄O₁₂(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 (ValixandCheung, 2002, O' Conoretal., 2006, Swamyetal.,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/CO₂) 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 φορστερίτη ή ολιβίνη (~600-800°C), είναι πολύ σημαντικό για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής ανάκτησης του μεταλλικού νικελίου. Ο κατά το δυνατόν έλεγχος της δημιουργίας του φορστερίτη έχει ευεργετική επίδραση στην ανάκτηση του νικελίου.

- 2) Η διάσπαση – αφυδροξυλίωση του γκαιτίτη 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 Νί 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 φορστερίτη- και της έντασης των αναγωγικώνσυνθηκών. 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.

3.3 Πρότυπες δοκιμές προσδιορισμού της αναγωγιμότητας σιδηρομεταλλευμάτων

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 οξειδία 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).

3.3.1Gakushin 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

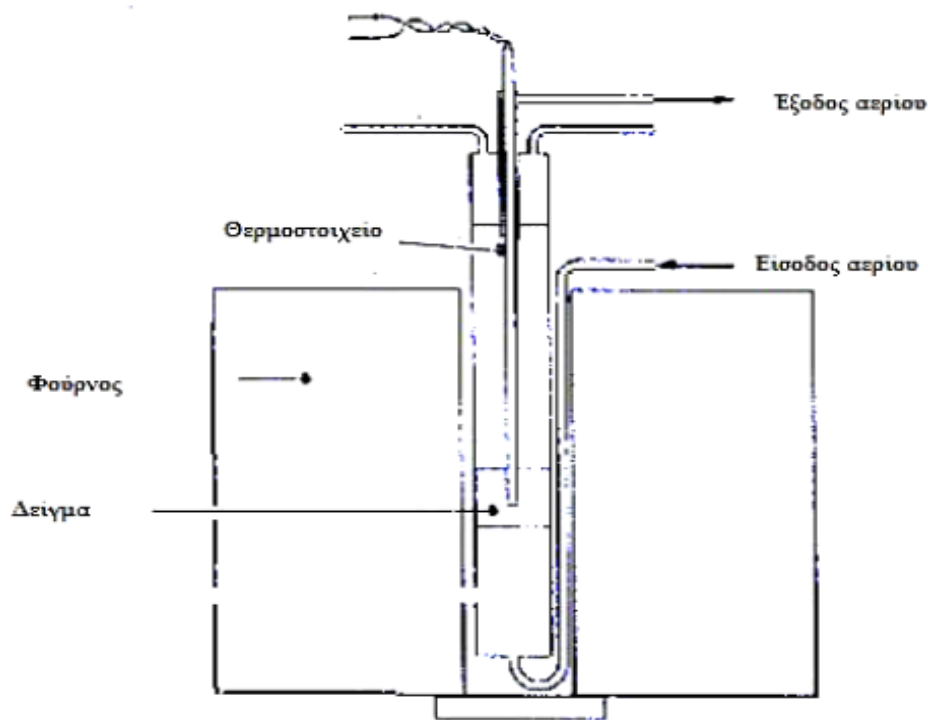
- Προσδιορισμός βαθμού αναγωγής σε κάθε χρονική στιγμή: $\frac{O_i - O_f}{O_i} \times 100$,

όπου O_i το οξυγόνο το οποίο είναι αρχικά ενωμένο με τα οξείδια του σιδήρου στην πρώτη ύλη, κυρίως ως 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 k_i (mm/hr): $k_i = \frac{1 - (1 - F)^{\frac{1}{3}} d}{t}$ (3.1)

όπου , F ο βαθμός αναγωγής, d το μέσο μέγεθος κόκκου και t ο χρόνος.

- Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπων δοκιμών (Σχήμα 3.1)



Σχήμα 3.1: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής αναγωγιμότητας Gakushin.

3.3.2 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:

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{40} = \frac{33,6}{t_{60} - t_{30}} \quad (3.2)$$

όπου , $\left(\frac{dR}{dt}\right)_{40}$ η ταχύτητα αναγωγής μετά την επίτευξη 40% βαθμού αναγωγής, t₆₀ και t₃₀ ο χρόνος στον οποίο επιτυγχάνεται βαθμός αναγωγής 60 και 30% αντίστοιχα.

3.3.3 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 bulkore).
- Σύσταση αερίου μίγματος: 40%CO-60% N₂ κ.ο.
- Ροή αναγωγικού αερίου: 50 l/min
- Θερμοκρασία: 950°C
- Χρονική 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

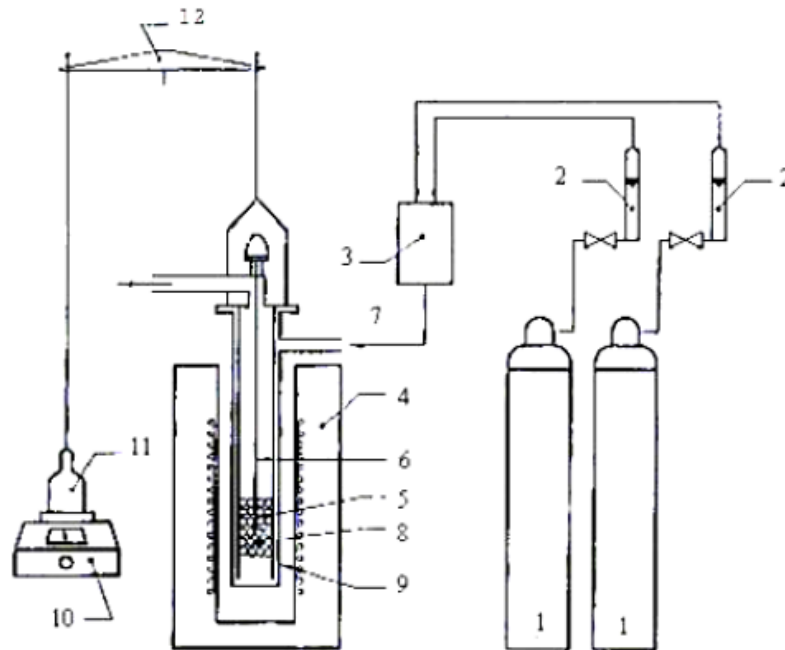
κατάλληλο μαθηματικό φορμαλισμό ο οποίος περιλαμβάνει τα δεδομένα απώλειας βάρους του δείγματος.

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

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{\left(\frac{O}{Fe}=0,9\right)} = \frac{33,6}{t_{60}-t_{30}} \quad (3.3)$$

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

- Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπων δοκιμών (Σχήμα 3.2)



- | |
|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 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 3.2: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής αναγωγιμότητας κατά ISO 4695.

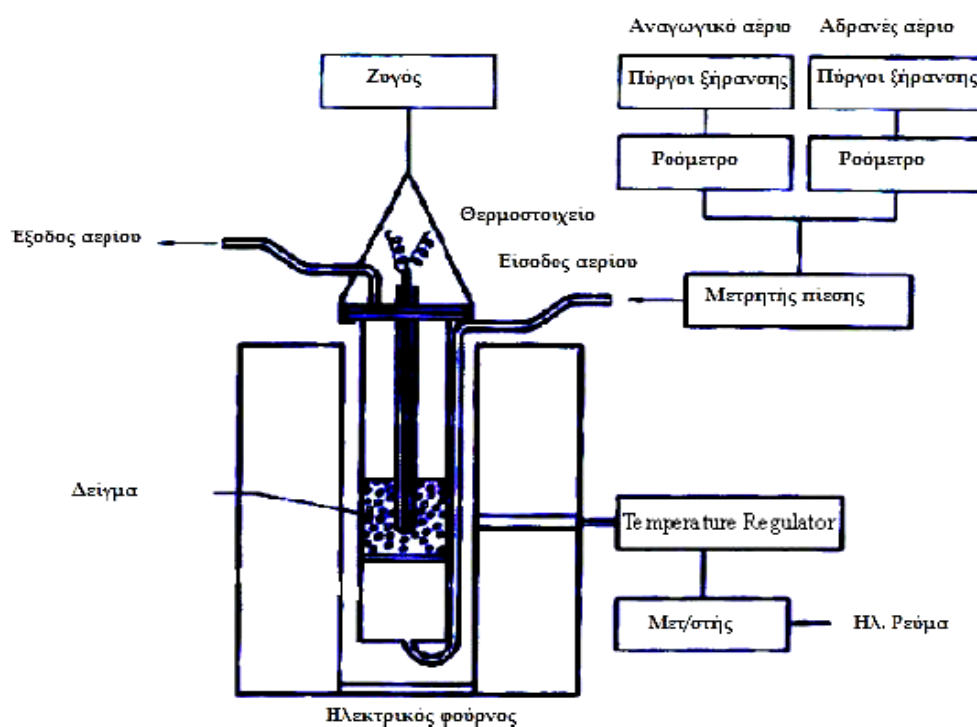
3.3.4 Προσδιορισμός σχετικής αναγωγιμότητας κατά I.S.O. 7215

Λειτουργικές παράμετροι δοκιμής:

- Βάρος δείγματος: 500 g
- Μέγεθος κόκκου δείγματος: $-12,5+10$ mm (υπό μορφή pellets, sinters ή bulkore)
- 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 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 3.3)

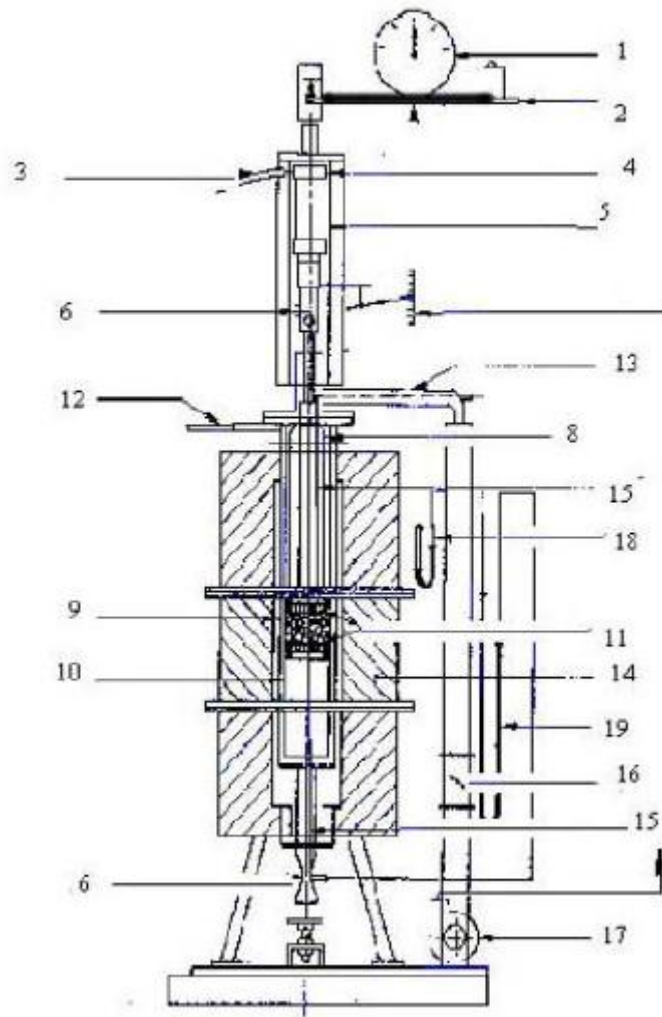


Σχήμα 3.3: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής σχετικής αναγωγιμότητας κατά ISO 7215.

3.5.5 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
- Χρονική 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 3.4**)



- 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 δειγματοφόρα
- 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 3.4: Συσκευή πραγματοποίησης πρότυπης δοκιμής προσδιορισμού αναγωγικών ιδιοτήτων υπό φορτίο κατά ISO 7992.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

4.1 Πρώτες ύλες

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των δοκιμών αναγωγικής φρύξης με αέρια αναγωγικά μέσα το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το άζωτο (N₂), είναι οι ακόλουθες:

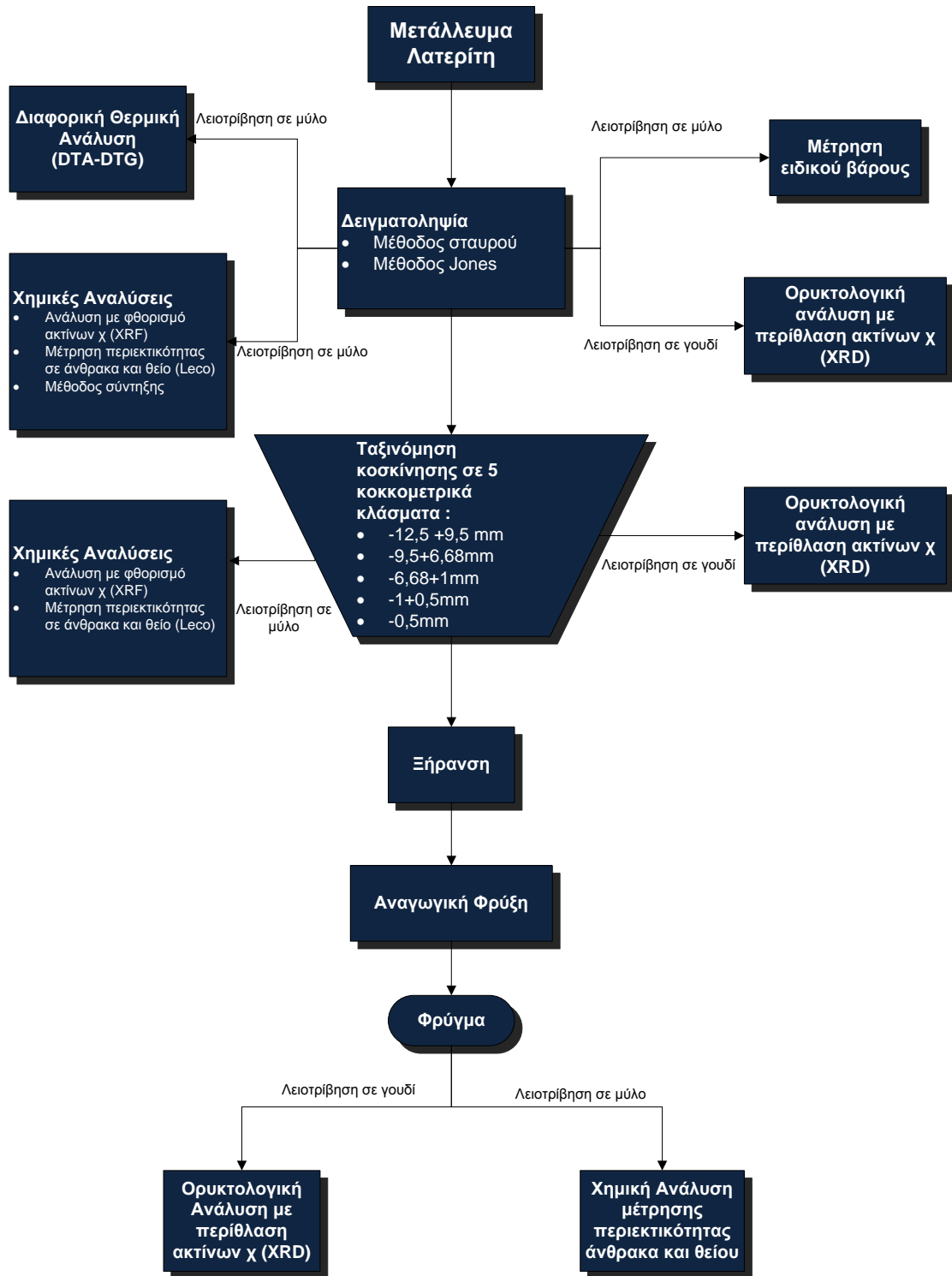
- Ελληνικός νικελιούχος λατερίτης από τα μεταλλεία της ΛΑΡΚΟ στην Εύβοια (ΜΕΕ).
- Ελληνικός νικελιούχος λατερίτης από τα μεταλλεία της ΛΑΡΚΟ στον Αγ. Ιωάννη Λοκρίδας (ΜΕΙ).
- Ελληνικός νικελιούχος λατερίτης από τα μεταλλεία της ΛΑΡΚΟ στην Καστοριά (ΜΕΚ).

Η επιλογή των λατεριτικών δειγμάτων ΜΕΕ, ΜΕΙ και ΜΕΚ, έγινε δειγματοληπτικά από τους ομογενοποιημένους σωρούς των μεταλλευμάτων προς τροφοδοσία στις Περιστροφικές Καμίνους της ΛΑΡΚΟ. Η αρχική ποσότητα των δειγμάτων ήταν περί τα 140kg, από τα οποία διαχωρίστηκαν τα 70kg, ως αντίδειγμα, με τη βοήθεια της μεθόδου του Σταυρού. Ακολούθησε μηχανική προπαρασκευή των δειγμάτων, η οποία περιγράφεται στη συνέχεια.

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό του μεταλλεύματος, έγινε χρήση των ακόλουθων αναλυτικών μεθόδων:

- 1. Κοκκομετρική ανάλυση**
- 2. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF)**
- 3. Σύντηξη με τη μέθοδο της πλατίνας**
- 4. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)**
- 5. Προσδιορισμό άνθρακα και θείου με χρήση LECO**
- 6. Διαφορική-θερμική ανάλυση (DTA-DTG)**
- 7. Ξήρανση**

Για την πλήρη κατανόηση των βημάτων των διεργασιών που ακολουθήθηκαν απεικονίζεται το διάγραμμα ροής στο **Σχήμα 4.1**.



Σχήμα 4.1 : Διάγραμμα ροής διεργασιών παρούσας διπλωματικής εργασίας (Γεωργίου - Φίλιππα Ράπτη 2014)

4.2 Προπαρασκευή των πρώτων υλών

Το μεγαλύτερο τμήμα της πειραματικής διαδικασίας, περιέχει δοκιμές αναγωγικής φρύξης συγκεκριμένων κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5mm) και (-9.5 + 6.68mm) mm των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με αέρια αναγωγικά μέσα, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το άζωτο (N₂). Για την λήψη των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5mm), (-9.5 + 6.68mm), (-6.68 +1mm), (-1 + 0.5mm) και -0.5 mm πραγματοποιήθηκε ξηρή κοσκίνηση των λατεριτικών δειγμάτων στο Εργαστήριο του Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

4.2.1 Κοκκομετρική ανάλυση των νικελιούχων λατεριτών

Μετά την ομογενοποίηση των λατεριτικών δειγμάτων και την δειγματοληψία με την μέθοδο του σταυρού και μετέπειτα με δειγματολήπτη Jones, συλλέχθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα των μεταλλευμάτων MEE, MEI και MEK βάρους 43.90, 42.50 και 36.16kgαντίστοιχα. Τα δείγματα αυτά υποβλήθηκαν σε κοκκομετρική ανάλυση με ξηρή κοσκίνηση. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στους **Πίνακες 4.1 - 4.2 - 4.3**.

Πίνακας 4.1 : Κοκκομετρική ανάλυση λατερίτη δείγματος MEE (Μετάλλευμα Ευβοίας)

ΔΕΙΓΜΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΕΥΒΟΙΑΣ (MEE)			
Κοκκομετρικό κλάσμα (mm)	Ζύγιση (g)	Αθροιστικό διερχόμενο (g)	Αθροιστικό διερχόμενο (%)
25		28677.7	100
+12.5	10313.3	18364.4	64
-12.5+9,5	2458	15906.4	55
-9.5+6.68	3378.5	12527.9	44

-6.68+1	3475.4	9052.5	32
-1+0.5	4068	4984.5	17
-0.5	4984.5	0	0
Σύνολο	28677.7		

Πίνακας 4.2 : Κοκκομετρική ανάλυση λατερίτη δείγματος ΜΕΙ (Μετάλλευμα Αγ. Ιωάννη)

ΔΕΙΓΜΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΑΓ.ΙΩΑΝΝΗ(ΜΕΙ)			
Κοκκομετρικό κλάσμα (mm)	Ζύγιση (g)	Αθροιστικό διερχόμενο (g)	Αθροιστικό διερχόμενο (%)
25		42522.8	100
+12.5	12094.2	30428.6	72
-12.5+9.5	3062.6	27366	64
-9.5+6.68	3843.4	23522.6	55
-6.68+1	14139.4	9383.2	22
-1+0.5	3586.2	5797	14
-0.5	5797	0	0
Σύνολο	42522.8		

Πίνακας 4.3 : Κοκκομετρική ανάλυση λατερίτη δείγματος MEK (Μετάλλευμα Καστοριάς)

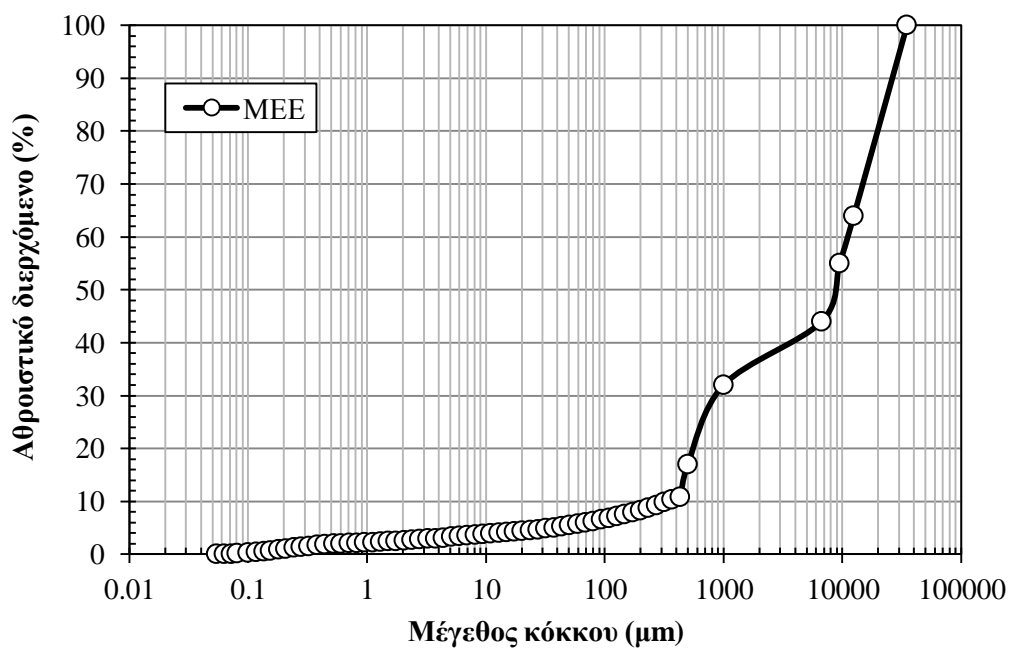
ΔΕΙΓΜΑ MEK (ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑ ΚΑΣΤΟΡΙΑΣ)			
Κοκκομετρικό κλάσμα (mm)	Ζύγιση (g)	Αθροιστικό διερχόμενο (g)	Αθροιστικό διερχόμενο (%)
25		35107.6	100
+12.5	5865.8	29241.8	83.3
-12.5+9.5	1829.3	27412.5	78.1
-9.5+6.68	2752.6	24659.9	70.2
-6.68+1	13943.7	10716.2	30.5
-1+0.5	3373.8	7342.4	20.9
-0.5	7342.4	0	0
Σύνολο	35107.6		

Για τα κοκκομετρικά κλάσματα – 0.5 mmπραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση με συσκευή laser (**Σχήμα 4.2**).

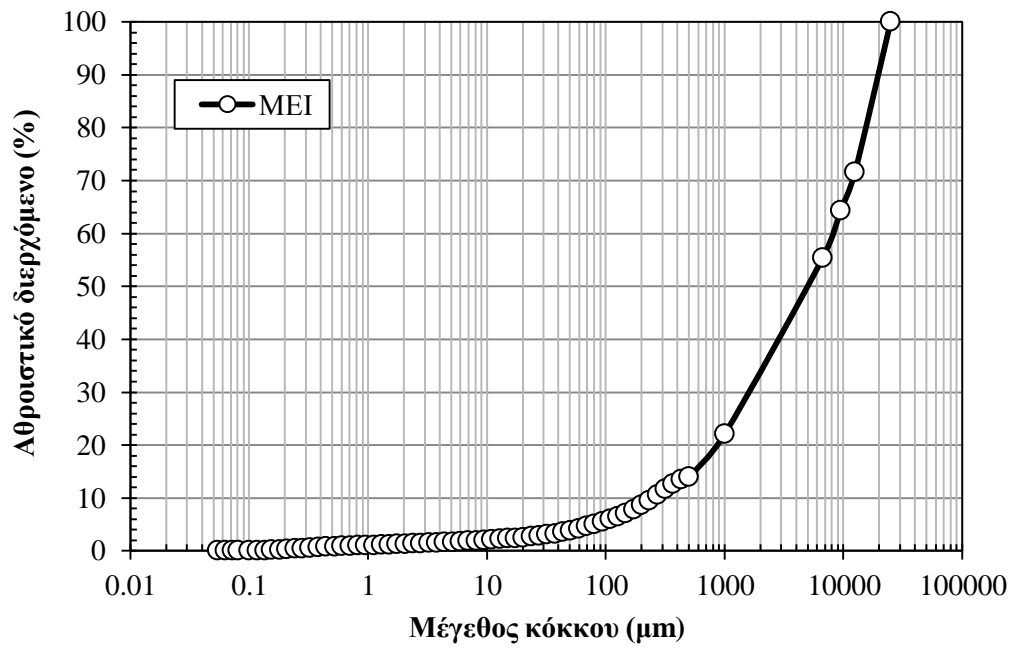


Σχήμα 4.2 : Συσκευή laser για κοκκομετρική ανάλυση

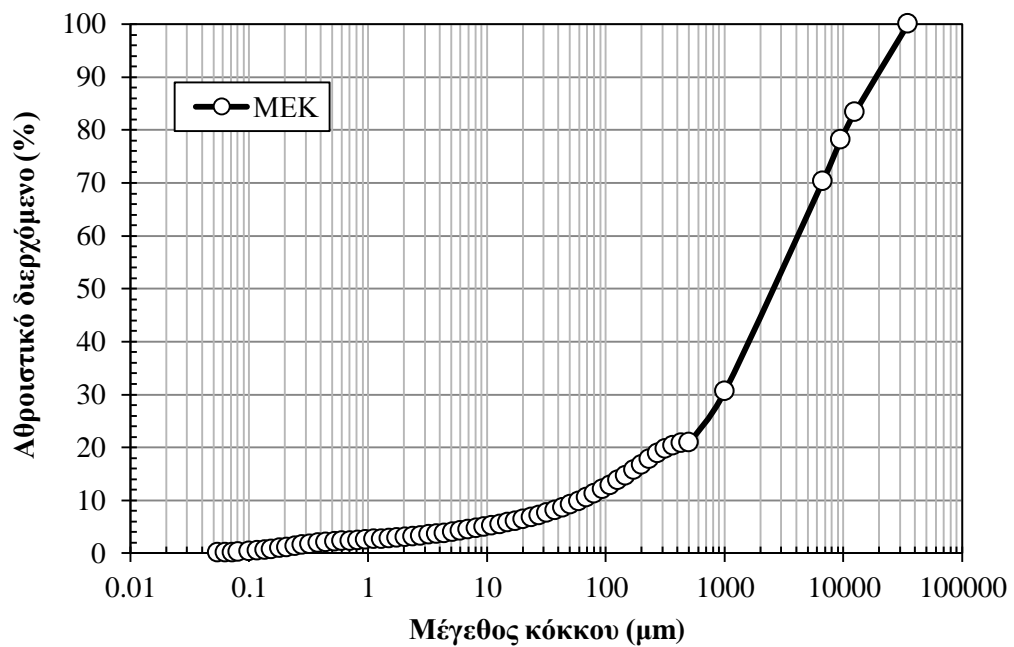
Στα **Σχήματα 4.3, 4.4** και **4.5** απεικονίζεται το ποσοστό του αθροιστικού διερχόμενου (%) των μεταλλευμάτων MEE, MEI και MEK συναρτήσει του μεγέθους κόκκου (μm), (διαγράμματα Rosin-Rammler). Στο **Σχήμα 4.7** δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα των 3 μεταλλευμάτων.



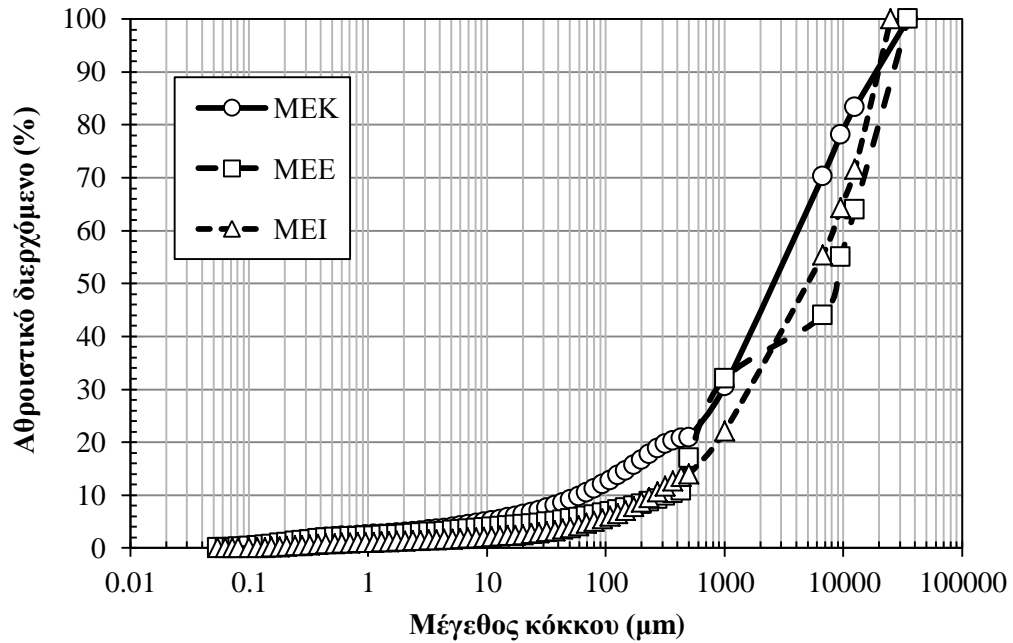
Σχήμα 4.3 : Διάγραμμα Rosin-Rammler MEE



Σχήμα 4.4 : Διάγραμμα Rosin-Rammler MEI



Σχήμα 4.5 : Διάγραμμα Rosin-Rammler MEK



Σχήμα 4.6 : Συγκριτικό Διάγραμμα Rosin-Rammler για τα μεταλλεύματα MEE, MEI, MEK

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στα **Σχήματα 4.3,4.4** και **4.5** ελέγχεται η διάμετρος που απαιτείται για να διέρχεται το 10% και 50% του μεταλλεύματος.

Στο **Σχήμα 4.3** παρατηρείται πως για να διέρχεται το 10% του μεταλλεύματος MEE η απαιτούμενη διάμετρος είναι 328μm ($d_{10}=328\mu\text{m}$) , ενώ για ποσοστό 50% η απαιτούμενη διάμετρος είναι 8254μm($d_{50}=8254\mu\text{m}$).

Στο **Σχήμα 4.4** κατ' αντιστοιχία για να διέρχεται το 10% του μεταλλεύματος MEI η απαιτούμενη διάμετρος είναι 251μm ($d_{10}=251\mu\text{m}$), ενώ για ποσοστό 50% η απαιτούμενη διάμετρος είναι 5305μm($d_{50}=5305\mu\text{m}$).

Στο **Σχήμα 4.5** ομοίως, για να διέρχεται το 10% του μεταλλεύματος MEK η απαιτούμενη διάμετρος είναι 61.58μm($d_{10}=61.58\mu\text{m}$), ενώ για ποσοστό 50% η απαιτούμενη διάμετρος είναι 3558.9 μm($d_{50}=3558.9\mu\text{m}$).

Στο συγκριτικό **Σχήμα 4.7**, παρατηρείται πως όλα τα μεταλλεύματα MEE,MEI και MEK έχουν την ίδια κοκκομετρική κατανομή.

4.2.2 Χημικές αναλύσεις των νικελιούχων λατεριτών

Για τη διεξαγωγή των χημικών αναλύσεων των νικελιούχων λατεριτών ελήφθησαν αντιπροσωπευτικά δείγματα βάρους 500 g, έπειτα από χρήση εργαστηριακού δειγματολήπτη τύπου Jones. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση των δειγμάτων αυτών, σε εργαστηριακό μύλο στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ώστε το δείγμα να είναι σε μορφή σκόνης. Από τα 500 g δείγματος ελήφθησαν περίπου 0.1000 g για χημική ανάλυση με τη μέθοδο της σύντηξης και 1-2 g για τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Ακτινών-X Φθορισμού (XRF).

4.2.2.1 Χημική ανάλυση με τη μέθοδο σύντηξης

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας των λατεριτικών δειγμάτων με τη μέθοδο της σύντηξης περιγράφεται παρακάτω:

Τοποθετήθηκαν σε ξηρό χωνευτήριο πλατίνας :

- 1.5gLi₂B₄O₇
- 0.1gKNO₃
- 0.1g δείγματος σε μορφή σκόνης

Το παραπάνω μίγμα ανακατεύεται με την βοήθεια υάλινης ράβδου, ώσπου να γίνει ομοιόμορφο. Στη συνέχεια, το μίγμα προστατεύεται με ένα κάλυμμα ίδιου υλικού με αυτό του χωνευτηρίου.

Το χωνευτήριο καλυμμένο εισάγεται σε φούρνο, όπου πραγματοποιείται σύντηξη σε θερμοκρασία 1000°C για διάρκεια 45 λεπτών.

Έπειτα, το χωνευτήριο μαζί με το στερεόν προϊόν της σύντηξης, τοποθετούνται σε διάλυμα αποσταγμένου νερού (H₂O) και νιτρικού οξέος (HNO₃) σε ποτήρι ζέσεως των 250ml, (για την πλήρη βύθιση όλης την έκτασης της πλατίνας), και παραμένει για 24 ώρες. Η διαλυτοποίηση του στερεού πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου.

Για την επιτάχυνση της διαλυτοποίησης, χρησιμοποιήθηκε και λουτρό υπερήχων για διάρκεια 30 λεπτών περίπου.



Σχήμα 4.7 : Χωνευτήρια πλατίνας που χρησιμοποιούνται για τη χημική ανάλυση με τη μέθοδο της σύντηξης.



Σχήμα 4.8 : Συσκευή υπερήχων για την επιτάχυνση της διαλυτοποίησης

Το διάλυμα που έχει προκύψει μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 200ml και εν συνεχεία υπόκειται σε αραίωση.

Τέλος, τα δείγματα εξετάστηκαν με την μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης και ελέγχθηκαν οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων Fe, Ni, Si, Ca, Mg, Al, Cr και Mn.

Η **φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)** είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες φασματομετρικές μεθόδους ανάλυσης μεμονωμένων στοιχείων (single-element method) κυρίως μετάλλων, σε διάφορα δείγματα και αναπτύχθηκε το 1955 από τον Walsh και συνεργάτες του στην Αυστραλία.

Η AAS βασίζεται στην απορρόφηση ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Μεταξύ των ατόμων σε διεγερμένη κατάσταση N_j και αυτών που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση N_o , ισχύει μια κατανομή κατά Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_o} = \left(\frac{g_j}{g_o}\right) \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \quad (4.1)$$

όπου,

g_j, g_o = στατιστικά βάρη, δηλώνουν την πολλαπλότητα, δηλαδή την διαφορά στο spin των ηλεκτρονίων.

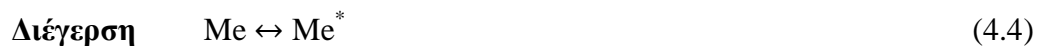
E_j = ενέργεια διέγερσης

Από την εξίσωση (4.1) προκύπτει ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας και μειούμενης της ενέργειας διέγερσης των στοιχείων, αυξάνεται ο λόγος των διεγερμένων ατόμων προς αυτά που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση (N_j/N_o).

Επειδή οι μετρήσεις εκπομπής και απορρόφησης σε φλόγα γίνονται συνήθως σε θερμοκρασίες κάτω από 3000K , τα περισσότερα άτομα βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.

Για τα στοιχεία που ο λόγος N_j/N_o είναι μεγάλος, όπως στα αλκάλια και στις αλκαλικές γαίες, προσφορότερη μέθοδος για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους είναι η φλογοφωτομετρία, η οποία είναι μια φασματομετρική μέθοδος ατομικής εκπομπής, ενώ για τα περισσότερα άλλα στοιχεία ενδείκνυται η AAS.

Όταν ένα διάλυμα του δείγματος περνάει μέσα από μια φλόγα, με τη βοήθεια κατάλληλων αερίων, αφού προηγουμένως εκνεφωθεί, πραγματοποιούνται μια σειρά από αλληλοσυνδεόμενες διεργασίες (εξισώσεις 4.2 έως 4.5).



όπου , Me = μεταλλοκατιόν

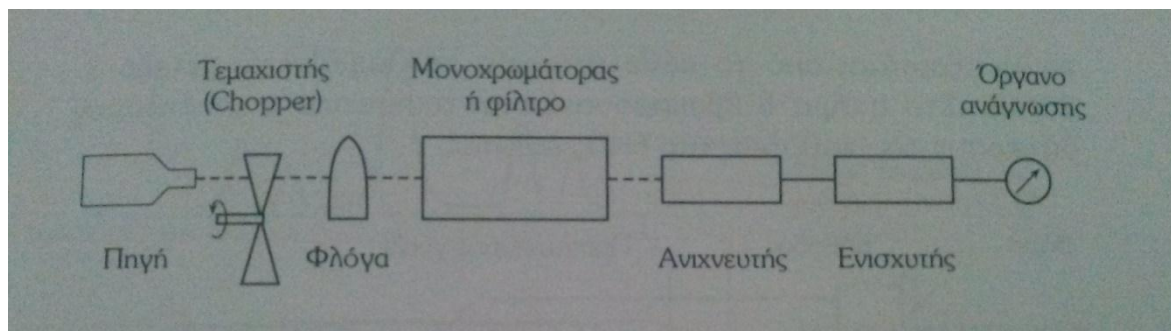
X = ανιόν του μορίου $[MeX]$

Στην αρχή εξατμίζεται ο διαλύτης (ισορροπία 4.2) και προκύπτει ένα μοριακό αερόλυμα, κατόπιν δίστανται τα μόρια σε άτομα (ατμοποίηση) (4.3). Ένα κλάσμα των

ατόμων διαγείρεται από τη θερμότητα της φλόγας (4.4), ενώ μερικά από τα σχηματιζόμενα άτομα ιονίζονται και δίνουν κατιόντα και ηλεκτρόνια (4.5).

Στο **Σχήμα 4.9** παρουσιάζεται σχηματικά η διάταξη ενός φασματομέτρου ατομικής απορρόφησης (AAS).

Στη μέθοδο AAS χρειάζεται μια ξεχωριστή πηγή ακτινοβολίας (λυχνία κοίλης καθόδου) για κάθε μετρούμενο στοιχείο, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου.



Σχήμα 4.9 : Σχηματική διάταξη φασματομέτρου ατομικής απορρόφησης

Η εκπεμπόμενη από την πηγή ακτινοβολία, σχάζεται με έναν περιστρεφόμενο κατοπτρικό τεμαχιστή (Chopper), έτσι ώστε να διακρίνεται από τη συνεχή εκπεμπόμενη ακτινοβολία της φλόγας. Γι' αυτό το λόγο, ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται στην AAS είναι εναλασσόμενου ρεύματος (ac) για να δέχεται μόνον το παλμικό σήμα της πηγής ακτινοβολίας και όχι το συνεχές σήμα της φλόγας.

Η σχέση μεταξύ της απόκρισης του οργάνου και της συγκέντρωσης που μετρείται, ακολουθεί το νόμο του LAMBERT-BEER (λογαριθμική σχέση μεταξύ έντασης ακτινοβολίας και συγκέντρωσης).

Η μέθοδος σύντηξης πραγματοποιείται για όλα τα δείγματα. Για την αποφυγή σφάλματος η μέθοδος αυτή επαναλαμβάνεται.

4.2.2.2 Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Η φασματομετρία ακτίνων-X βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη που παρατηρείται ως φαινόμενο εκπομπής, απορρόφησης, φθορισμού,

περίθλασης και σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η περιοχή των ακτίνων X που χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς είναι το τμήμα του ηλέκτρομαγνητικού φάσματος από $\lambda=0,1$ έως 25 \AA και παράγεται από βομβαρδισμό των στοιχείων με ηλεκτρόνια σε υψηλό κενό.

Τα φασματομέτρα αποτελούνται από την πηγή διέγερσης, τη διάταξη περιορισμού της περιοχής μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας, τον αναλυτή (μονοχρωμάτορα), το χώρο τοποθέτησης του δείγματος, τον ανιχνευτή και το σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος. Υπάρχει, ωστόσο και η δυνατότητα λήψης φάσματος ακτίνων-X με όργανα τα οποία διαθέτουν ηλεκτρονικά τμήματα που διακρίνουν μεταξύ των διαφόρων τμημάτων του φάσματος με βάση την ενέργεια και όχι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και δεν απαιτείται «μονοχρωμάτορας» για το διαχωρισμό των διαφόρων φασματικών γραμμών.

Έτσι, τα όργανα ακτίνων-X διακρίνονται σε όργανα διασποράς μήκους κύματος (WD-XRF, Wavelength-Dispersive XRF), τα οποία βασίζονται στην εξίσωση Bragg και διαθέτουν διάταξη (κρύσταλλο) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X, που γίνεται με βάση το διαφορετικό μήκος κύματος των εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών και σε όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF, Energy Dispersive XRF), όπου οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X διακρίνονται με βάση τη διαφορετική ενέργεια που έχουν κατά τη μέτρησή τους σε διαφορετικά κανάλια ενέργειας και όχι το μήκος κύματός τους.

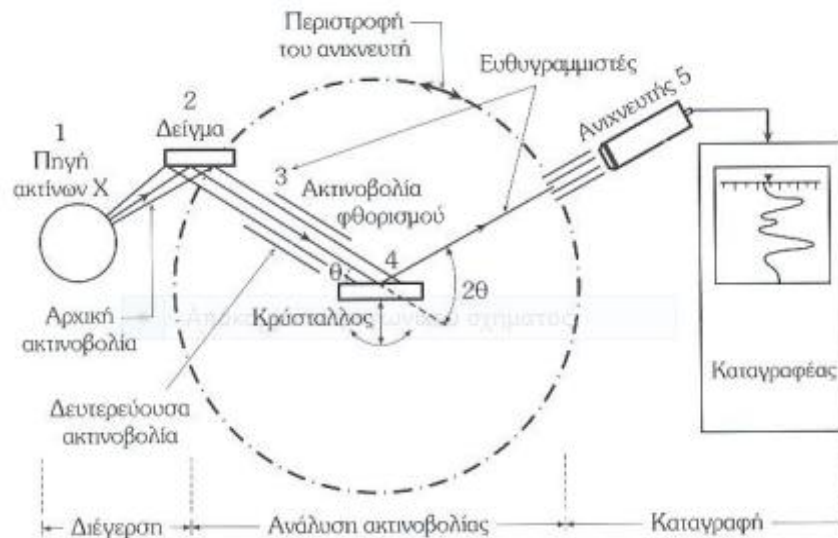
Για ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις ακρίβειας χρησιμοποιούνται κυρίως τα όργανα διασποράς μήκους κύματος.

Η σχηματική διάταξη ενός φασματομέτρου διασποράς μήκους κύματος για την φασματομετρική ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-X (διαδοχικής ανάλυσης) απεικονίζεται στο **Σχήμα 4.10**

Τα ουσιώδη εξαρτήματα της διάταξης αυτής είναι:

- Η πηγή για την παραγωγή πρωτογενούς ακτινοβολίας ακτίνων-X
- Το δείγμα
- Δύο ευθυγραμμιστές, ένας πριν και ένας μετά τον κρύσταλλο
- Ο αναλυτής-κρύσταλλος για την ανάλυση της εκπεμπόμενης από το δείγμα δευτερογενούς ακτινοβολίας

- Ο ανιχνευτής



Σχήμα 4.10 : Σχηματική διάταξη ενός φασματομέτρου ακτίνων-Χ (φασματομέτρο διασποράς μήκους κύματος, WD-XRF διαδοχικής ανάλυσης)

Η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων-Χ (XRF), πραγματοποιήθηκε για την εύρεση της περιεκτικότητας πλήθους στοιχείων, καθώς και για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων ορισμένων εξ αυτών, με τη μέθοδο σύντηξης.

Στους Πίνακες 4.4 – 4.5 – 4.6 που ακολουθούν δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων.

Πίνακας 4.4 : Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων για το μέταλλευμα ΜΕΕ

Χημικές ενώσεις	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	Μέσος όρος	XRF
Fe ₂ O ₃	44.357	41.218	42.788	40.780
CaO	3.212	2.734	2.973	4.391
Al ₂ O ₃	3.875	3.762	3.818	4.762
NiO	1.111	1.107	1.109	1.313
SiO ₂	37.841	37.625	37.733	31.050
MgO	3.932	3.821	3.876	5.113
Cr ₂ O ₃	2.706	2.707	2.707	2.457
MnO	0.182	0.188	0.185	0.204
Ιχνοστοιχεία				
As				0.00071

Cd		0.00044
Ba		0.00310
Cr		1.68100
Cu		0.00269
Hg		0.00047
Mo		0.00290
Sb		0.00051
Se		0.00009
Pb		0.00112
Zn		0.01915
Y		0.00075

Πίνακας 4.5 : Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων για το μέταλλευμα ΜΕΙ

Χημικές ενώσεις	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	Μέσος όρος	XRF
Fe ₂ O ₃	47.544	37.800	42.672	39.920
CaO	3.467	2.020	2.743	4.876
Al ₂ O ₃	5.499	6.562	6.031	5.833
NiO	0.965	0.978	0.972	0.976
SiO ₂	22.006	21.124	21.565	20.380
MgO	3.196	2.556	2.876	3.672
Cr ₂ O ₃	2.397	2.834	2.616	2.420
MnO	0.182	0.201	0.192	0.173
Ιχνοστοιχεία				
As				0.0034
Cd				0.0004
Ba				0.0029
Cr				1.6560
Cu				0.0042
Hg				0.0007
Mo				0.0027
Sb				0.0005
Se				0.0001
Pb				0.0013
Zn				0.0173
Y				0.0014

Πίνακας 4.6 : Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων χημικών αναλύσεων για το μέταλλευμα ΜΕΙ

Χημικές ενώσεις	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	Μέσος όρος	XRF
Fe ₂ O ₃	32.838	31.467	32.153	27.530
CaO	2.896	3.514	3.205	3.601
Al ₂ O ₃	1.070	0.985	1.028	0.003

NiO	1.364	1.391	1.378	1.493
SiO ₂	30.882	31.587	31.234	28.370
MgO	15.223	14.741	14.982	16.970
Cr ₂ O ₃	1.501	1.189	1.3453	0.993
MnO	0.479	0.476	0.477	0.474
Ιχνοστοιχεία				
As				0.0001
Cd				0.0004
Ba				0.0029
Cr				0.6794
Cu				0.0023
Hg				0.0005
Mo				0.0026
Sb				0.0005
Se				0.0001
Pb				0.0003
Zn				0.0126
Y				0.0007

4.2.3 Ορυκτολογικές αναλύσεις των νικελιούχων λατεριτών

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των νικελιούχων λατεριτών πραγματοποιήθηκε με την χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ τύπου BRUKERD8 Focus με τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας :

- Λάμπα Cu-K (K είναι η στοιβάδα)
- Ένταση 40mA
- Τάση 40 kV
- Ταχύτητα σάρωσης δέσμης 0.03° /sec
- Γωνιακό εύρος εξέτασης των δοκιμίων μετρούμενο σε γωνία 2θ, ήταν από 5° έως 90°

Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-Χ είναι μια διαδικασία εκπομπής ακτίνων-Χ κάτω από ορισμένες συνθήκες αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ . Η σχέση μεταξύ της γωνίας θ , του μήκους κύματος λ , των ακτίνων-Χ αλλά και της διαπλεγματικής απόστασης d δίνεται από τη γνωστή **εξίσωση Bragg**:

$$n \times \lambda = 2d \times \sin \theta \quad (4.6)$$

όπου , n η τάξη της περίθλασης.

Η εξίσωση του Bragg είναι μια αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη για να συμβεί περίθλαση από πραγματικούς κρυστάλλους. Καθορίζει πότε θα συμβεί περίθλαση για μοναδιαίες κυψελίδες με άτομα που τοποθετούνται μόνο σε γωνίες της κυψελίδας (WilliamD. Callister, 2008).

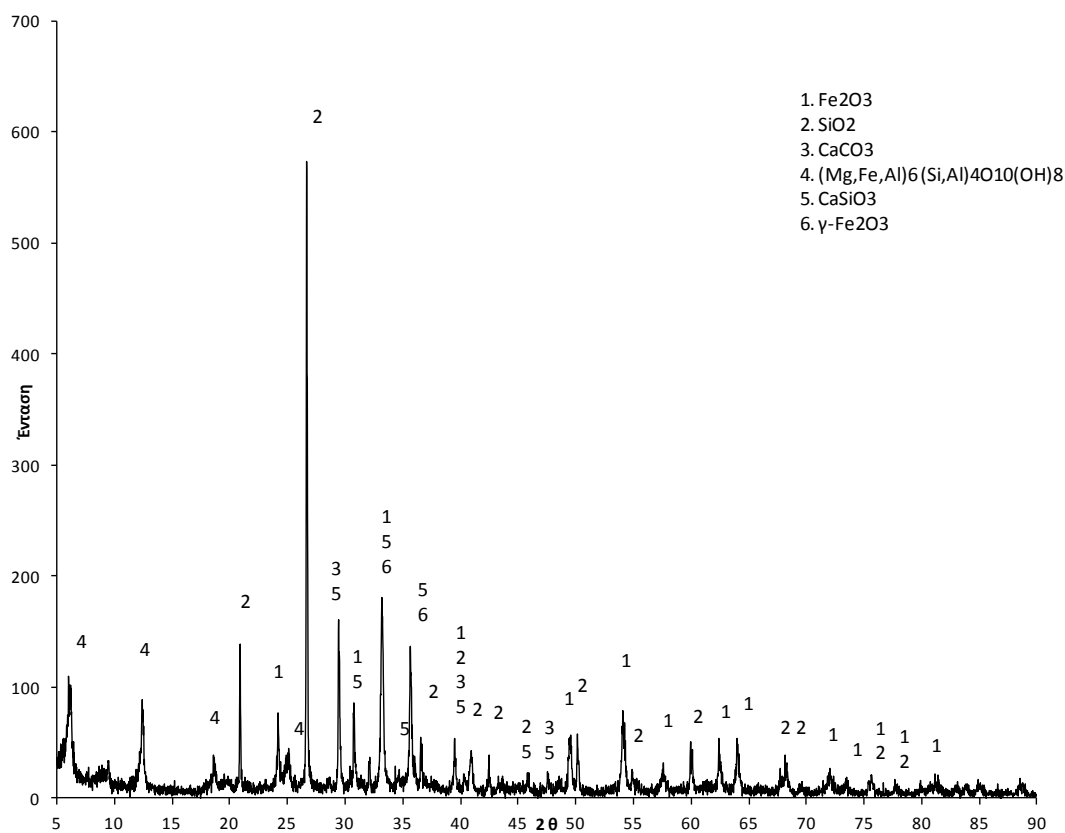
Ως πηγή ακτινοβολίας ακτίνων-X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η άνοδος αποτελείται από στοιχεία όπως Fe, Cr, Ag, Mo, Co, Cu. Η κάθοδος αποτελείται από νήμα βολφραμίου και η λυχνία είναι λυχνία κενού. Για να είναι μονοχρωματική η ακτινοβολία χρησιμοποιείται φίλτρο το οποίο επιτρέπει τη διέλευση καθορισμένου μήκους κύματος. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από την πηγή ακτίνων-X, τον ανιχνευτή ακτίνων-X και το γωνιόμετρο.

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-X είναι μια βασική τεχνική ανάλυσης της της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων κυρίως σε μεταλλικά υλικά, η ανίχνευση κρυσταλλογραφικού ιστού και ο προσδιορισμός τάσεων επιτρέπουν τη χρήση ακτίνων-X.

Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων πραγματοποιήθηκε βάσει του προγράμματος **ChrystallographicaSearchMach**.

Στα **Σχήματα 4.11 - 4.12 - 4.13 - 4.14 - 4.15 - 4.16** παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των τριών δειγμάτων ελληνικών νικελιούχων λατεριτών (MEE, MEI, MEK) καθώς και τα ακτινοδιαγράμματα των επιμέρους κοκκομετρικών κλασμάτων (- 12.5 + 9.5 mm, -9,5+6,68mm, -6,68+1mm, -1+0,5mm, -0.5mm).

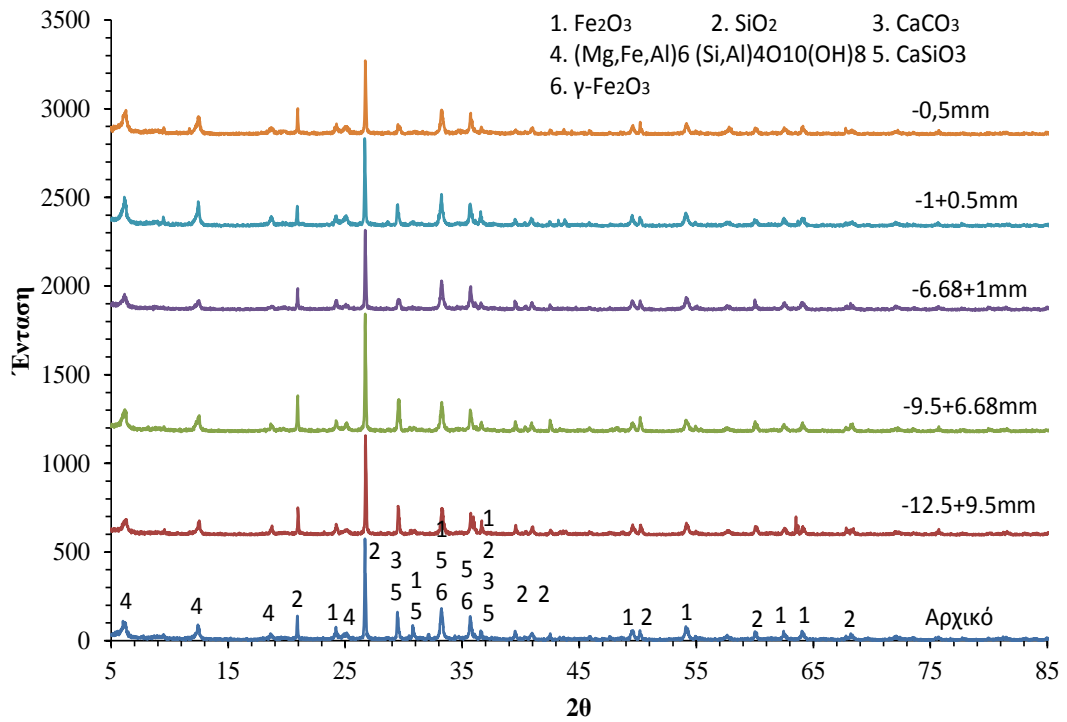
Μετάλλευμα ΜΕΕ



Σχήμα 4.11 : Ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος λατερίτη ΜΕΕ

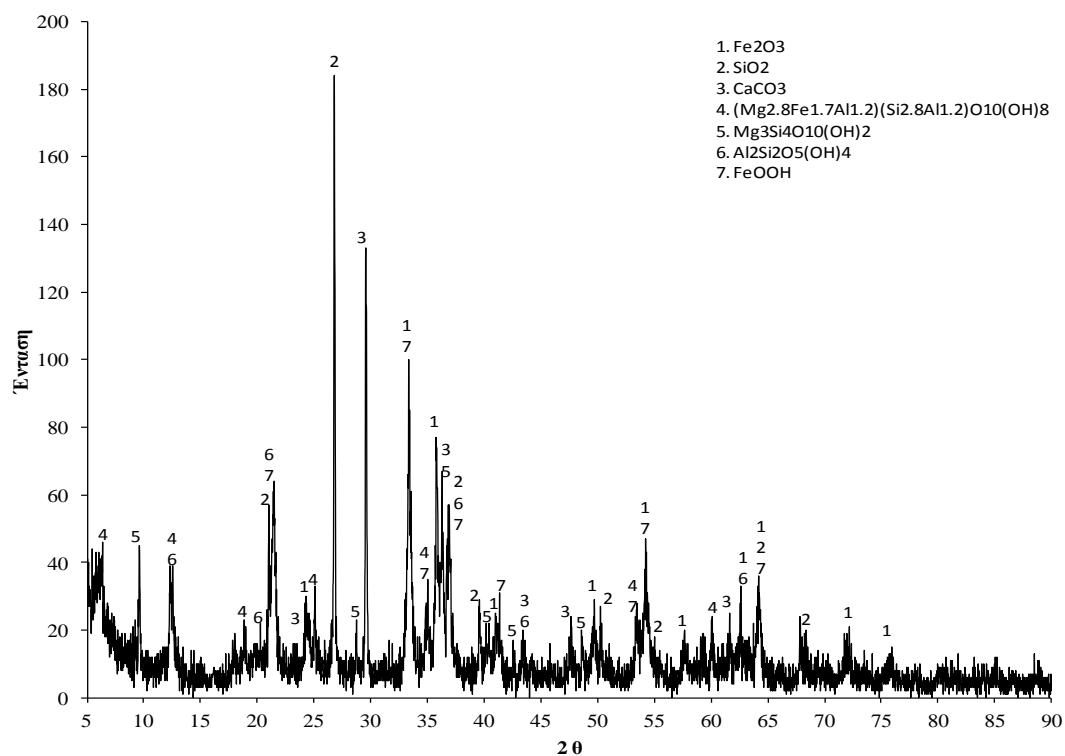
Όπως προκύπτει από το **Σχήμα 4.11**, βασική ορυκτολογική φάση των νικελιούχων λατεριτών ΜΕΕ είναι ο αιματίτης (Fe_2O_3). Ο χαλαζίας (SiO_2), ο ασβεστίτης (CaCO_3) και ο χλωρίτης $[(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ ανιχνεύονται επίσης σε σημαντικές ποσότητες. Τέλος, σε μικρότερες ποσότητες βρίσκεται ο βολλαστονίτης (CaSiO_3).

Από το συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα του μεταλλεύματος, για όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα του **Σχήματος 4.12**, που ακολουθεί, παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν εμφανείς διαφορές μεταξύ των κοκκομετρικών κλασμάτων, εκτός από μικρής κλίμακας αυξομειώσεις.



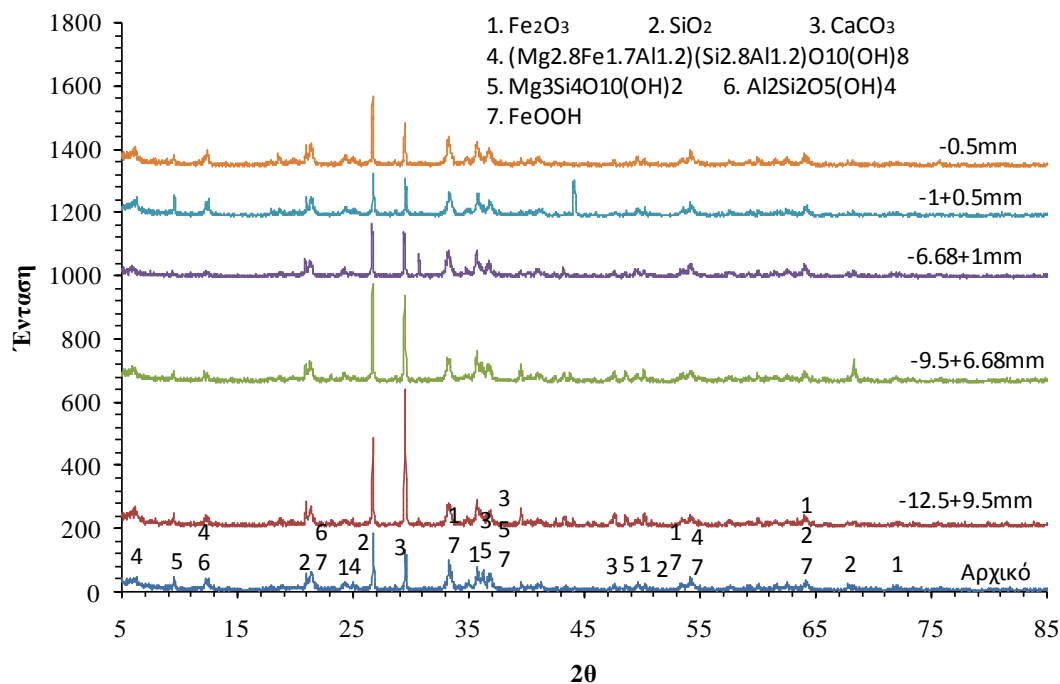
Σχήμα 4.12 : Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος MEE για όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα

Μετόλλευμα ΜΕΙ



Σχήμα 4.13 : Ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος λατερίτη ΜΕΙ

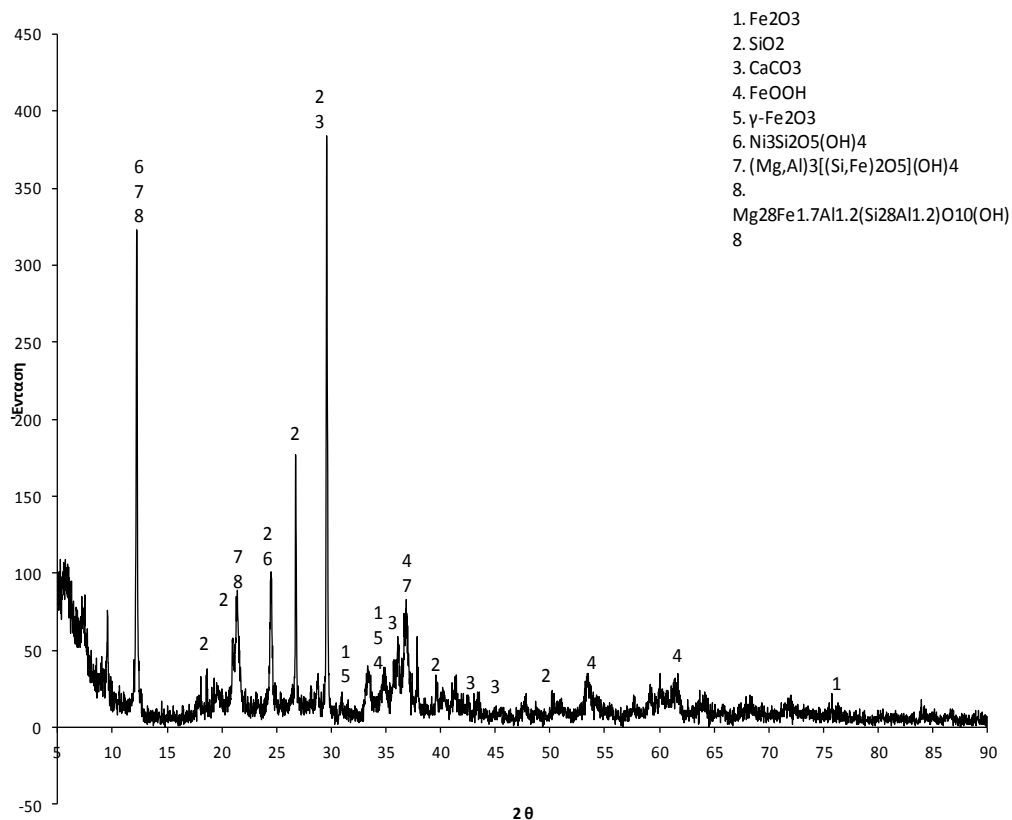
Όπως προκύπτει από το ακτινοδιάγραμμα (Σχήμα 4.13), βασική ορυκτολογική φάση των λατεριτών ΜΕΙ είναι ο αιματίτης (Fe₂O₃). Ο χαλαζίας (SiO₂), ο ασβεστίτης (CaCO₃) και ο κλινοχλωρίτης (Mg_{2.8}Fe_{1.7}Al_{1.2})(Si_{2.8}Al_{1.2})O₁₀(OH)₈ ανιχνεύονται επίσης σε σημαντικές ποσότητες. Παρατηρούνται στη συνέχεια οι ορυκτολογικές φάσεις του τάλκη Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂, του νακρίτη (Al₂Si₂O₅(OH)₄) και του γκαιτίτη (FeOOH).



Σχήμα 4.14 : Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα μεταλλεύματος λατερίτη ΜΕΙ σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα

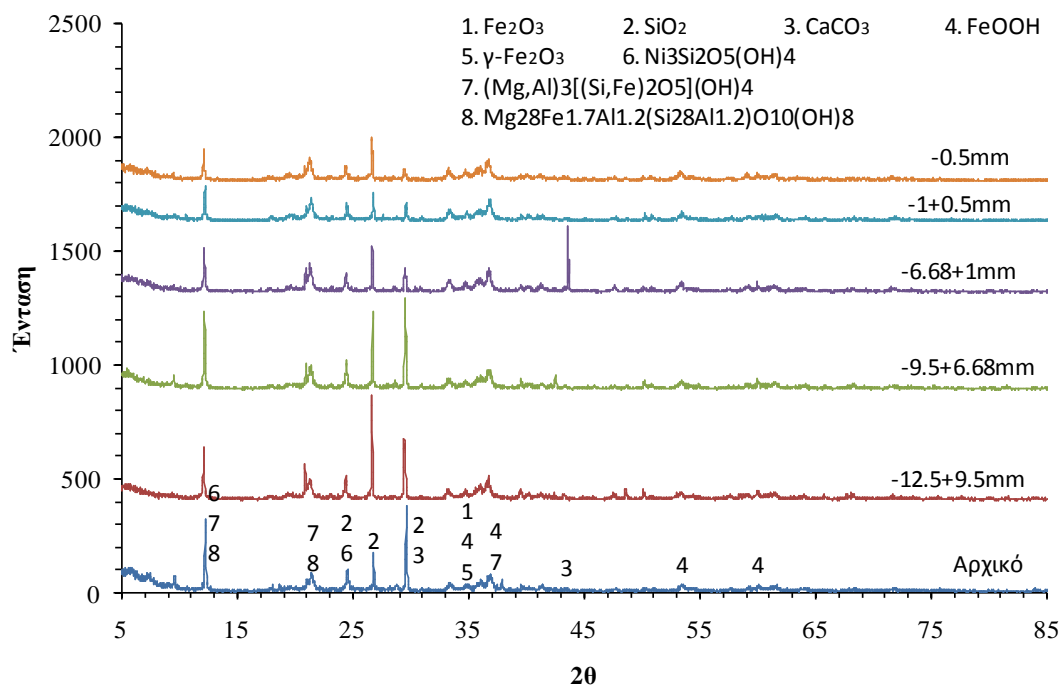
Από το συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα του **Σχήματος 4.14** δεν παρατηρούνται μεγάλες μεταβολές στα διαφορετικά κοκκομετρικά κλάσματα. Συγκεκριμένα, στο κοκκομετρικό κλάσμα -12.5 + 9.5 mm, η περιεκτικότητα του ασβεστίτη είναι αρκετά αυξημένη σε σχέση με τα υπόλοιπα κοκκομετρικά κλάσματα. Τέλος, στο κοκκομετρικό κλάσμα -1 + 0.5 mm έχουμε αύξηση του ύψους της κορυφής που αντιστοιχεί στον ασβεστίτη και νακρίτη.

Μεταλλεύμα ΜΕΚ



Σχήμα 4.15 : Ακτινοδιάγραμμα μεταλλεύματος λατερίτη ΜΕΚ

Όπως προκύπτει από το ακτινοδιάγραμμα (**Σχήμα 4.15**), βασική ορυκτολογική φάση του μεταλλεύματος της Καστοριάς, είναι ο αιματίτης (Fe₂O₃). Ο χαλαζίας (SiO₂), ο ασβεστίτης (CaCO₃) και ο κλινοχλωρίτης (Mg_{2.8}Fe_{1.7}Al_{1.2})(Si_{2.8}Al_{1.2})O₁₀(OH)₈ ανιχνεύονται επίσης σε σημαντικές ποσότητες. Παρατηρούνται στη συνέχεια οι ορυκτολογικές φάσεις του νεπούιτη Ni₃Si₂O₅(OH)₄, του λιζαρδίτη (Mg,Al)₃[(Si,Fe)₂O₅](OH)₄, του κλινοχλωρίτη (Mg_{2.8}Fe_{1.7}Al_{1.2}(Si_{2.8}Al_{1.2})O₁₀(OH)₈ και του γκαιτίτη (FeOOH).



Σχήμα 4.16 : Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα μεταλλεύματος λατερίτη MEK σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα

Σύμφωνα με το διάγραμμα του **Σχήματος 4.16**, παρατηρείται μείωση του ύψους των κορυφών, που αντιστοιχούν στον ασβεστίτη (CaCO_3), στον λιζαρδίτη ($(\text{Mg,Al})_3[(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$) και τον κλινοχλωρίτη ($(\text{Mg}_{2.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Al}_{1.2}(\text{Si}_{2.8}\text{Al}_{1.2})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) και αύξηση του ύψους της κορυφής του χαλαζία (SiO_2), όσο τα κοκκομετρικά κλάσματα μειώνονται. Τα ύψη των κορυφών αντιστοιχούν στις περιεκτικότητες των αντίστοιχων ορυκτολογικών φάσεων.

Επίσης, εντοπίζεται αύξηση του ύψους της κορυφής που αντιστοιχεί στον ασβεστίτη στο κοκκομετρικό κλάσμα $-6.68 + 1 \text{ mm}$.

4.2.4 Προσδιορισμός άνθρακα και θείου με τη χρήση συσκευής LECO

Για τον προσδιορισμό των περιεχόμενων συστατικών, όπως του άνθρακα, του αζώτου, του οξυγόνου, του θείου και άλλων ανόργανων δειγμάτων (inorganicsamples), η πιο διαδεδομένη τεχνική είναι η LECO. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μέσω αυτής μπορούν να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Συνήθως οι δοκιμές LECO γίνονται σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM E1019 (EXOVA).



Σχήμα 4.17 : Συσκευή προσδιορισμού άνθρακα και θείου (LECO)

Ο προσδιορισμός των στοιχείων δίδεται στους **Πίνακες 4.7 – 4.12**

Πίνακας 4.7 : Προσδιορισμός άνθρακα για το δείγμα MEE (Μετάλλευμα Ευβοίας)

Δείγμα MEE - Προσδιορισμός άνθρακα			
Κοκκομετρικά κλάσματα (mm)	1 ^η μέτρηση (%)	2 ^η μέτρηση (%)	Μέσος Όρος (%)
-12.5 + 9.5	0.8406	0.7818	0.8112
-9.5 + 6.68	0.5467	0.6884	0.6175
-6.68 + 1	0.4580	0.4397	0.4488
-1 + 0.5	0.3494	0.3296	0.3395
-0.5	0.4715	0.4774	0.4745

Πίνακας 4.8 : Προσδιορισμός θείου για το δείγμα MEE (Μετάλλευμα Ευβοίας)

Δείγμα MEE - Προσδιορισμός θείου			
Κοκκομετρικά κλάσματα (mm)	1 ^η μέτρηση (%)	2 ^η μέτρηση (%)	Μέσος Όρος (%)
-12.5 + 9.5	0.0843	0.0812	0.0827
-9.5 + 6.68	0.1172	0.1140	0.1156
-6.68 + 1	0.1651	0.1381	0.1516
-1 + 0.,5	0.1567	0.2436	0.2002
-0.5	0.2824	0.3089	0.2957

Πίνακας 4.9 : Προσδιορισμός άνθρακα για το δείγμα MEI (Μετάλλευμα Αγ. Ιωάννη)

Δείγμα MEI - Προσδιορισμός άνθρακα			
Κοκκομετρικά κλάσματα (mm)	1 ^η μέτρηση (%)	2 ^η μέτρηση (%)	Μέσος Όρος (%)
-12.5 + 9.5	1.6340	1.6520	1.6430
-9.5 + 6.68	1.6410	1.6670	1.6540
-6.68 + 1	0.6611	0.6381	0.6496
-1 +0.5	0.4701	0.4751	0.4726
-0.5	0.4931	0.5043	0.4987

Πίνακας 4.10 : Προσδιορισμός θείου για το δείγμα MEI (Μετάλλευμα Αγ. Ιωάννη)

Δείγμα MEI-Προσδιορισμός θείου			
Κοκκομετρικά κλάσματα (mm)	1 ^η μέτρηση (%)	2 ^η μέτρηση (%)	Μέσος Όρος (%)
-12.5 + 9.5	0.4975	0.2001	0.3488
-9.5 + 6.68	0.1496	0.1470	0.1483
-6.68 + 1	0.1444	0.1446	0.1445
-1 +0.5	0.1483	0.1595	0.1539
-0.5	0.1826	0.1795	0.18105

Πίνακας 4.11 : Προσδιορισμός άνθρακα για το δείγμα MEK (Μετάλλευμα Καστοριάς)

Δείγμα MEK-Προσδιορισμός άνθρακα			
Κοκκομετρικά κλάσματα (mm)	1 ^η μέτρηση (%)	2 ^η μέτρηση (%)	Μέσος Όρος (%)
-12.5 + 9.5	1.3850	1.4100	1.3975
-9.5 + 6.68	1.0940	0.9493	1.0217
-6.68 + 1	0,8419	0,8782	0,8601
-1 +0.5	0.7274	0.7100	0.7187
-0.5	0.7055	0.6915	0.6985

Πίνακας 4.12 : Προσδιορισμός θείου για το δείγμα MEK (Μετάλλευμα Καστοριάς)

Δείγμα MEK-Προσδιορισμός θείου			
Κοκκομετρικά κλάσματα (mm)	1 ^η μέτρηση (%)	2 ^η μέτρηση (%)	Μέσος Όρος (%)
-12.5 + 9.5	0.1313	0.1337	0.1325
-9.5 + 6.68	0.1467	0.1472	0.1472
-6.68 + 1	0.1526	0.1541	0.1535
-1 +0.5	0.1498	0.1617	0.1558
-0.5	0.1525	0.1682	0.1604

Από τους παραπάνω Πίνακες 4.7 – 4.12, παρατηρείται ότι τα λεπτομερή κλάσματα έχουν πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα.

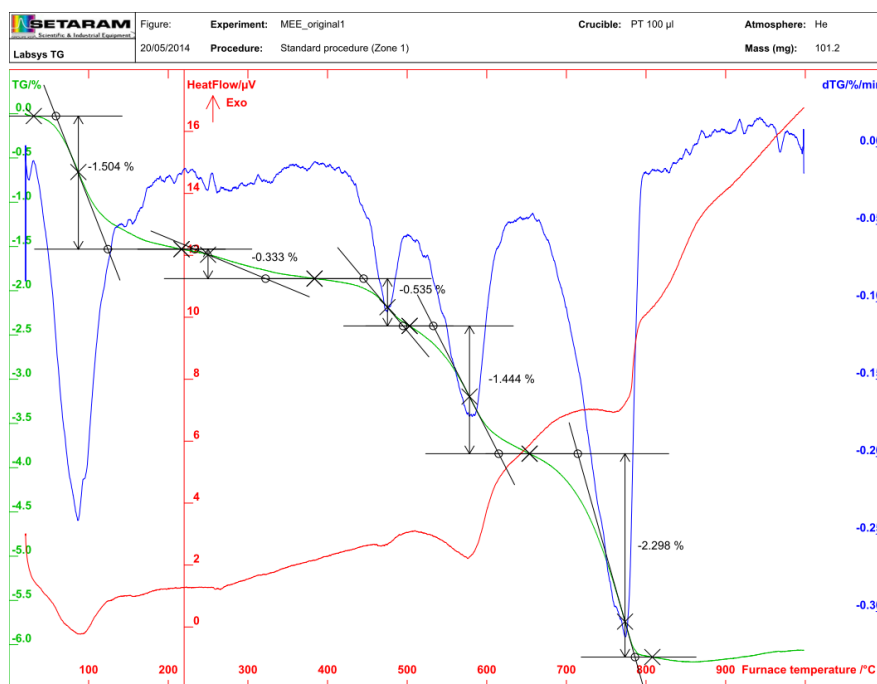
4.2.5 Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA-DTG)

Η αρχή της μεθόδου της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA-DTG) βασίζεται στην καταγραφή της διαφοράς θερμοκρασίας (ΔT), μεταξύ του προς ανάλυση δείγματος (T_s) και της ουσίας αναφοράς (T_g), όταν δείγμα και ουσία αναφοράς θερμαίνονται ομοιόμορφα σε μια θερμοπρογραμματισμένη διεργασία κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

Οι κύριες εφαρμογές της διαφορικής θερμικής ανάλυσης είναι:

- Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση
- Μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς ουσιών
- Μελέτη της κινητικής πολλών αντιδράσεων (Λιοδάκης, 2001).

Στα Σχήματα 4.18 - 4.20 παρουσιάζονται τα διαγράμματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης (TG/DTG) των ελληνικών νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την χρήση της συσκευής MettlerToledo 851 και ο ρυθμός θέρμανσης των δειγμάτων ήταν σταθερός ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) στη θερμοκρασιακή περιοχή $20^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 4.18: Θερμική ανάλυση λατερίτη MEE

Η καμπύλη DTG-TG του μεταλλεύματος MEE (Σχήμα 4.15) παρουσιάζει 5 κορυφές (peak) στους 100°C, 260°C, 480°C, 580°C, 790°C, με απώλεια βάρους 1.504%, 0.333% , 0.535%, 1.444% και 2.298% αντίστοιχα.

Η πρώτη κορυφή στους 100°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση υγρασίας.

Η δεύτερη και η τρίτη κορυφή στους 260°C και 480°C αντίστοιχα, δηλώνει την μετατροπή του γκαιτίτη σε αιματίτη σύμφωνα με την αντίδραση :



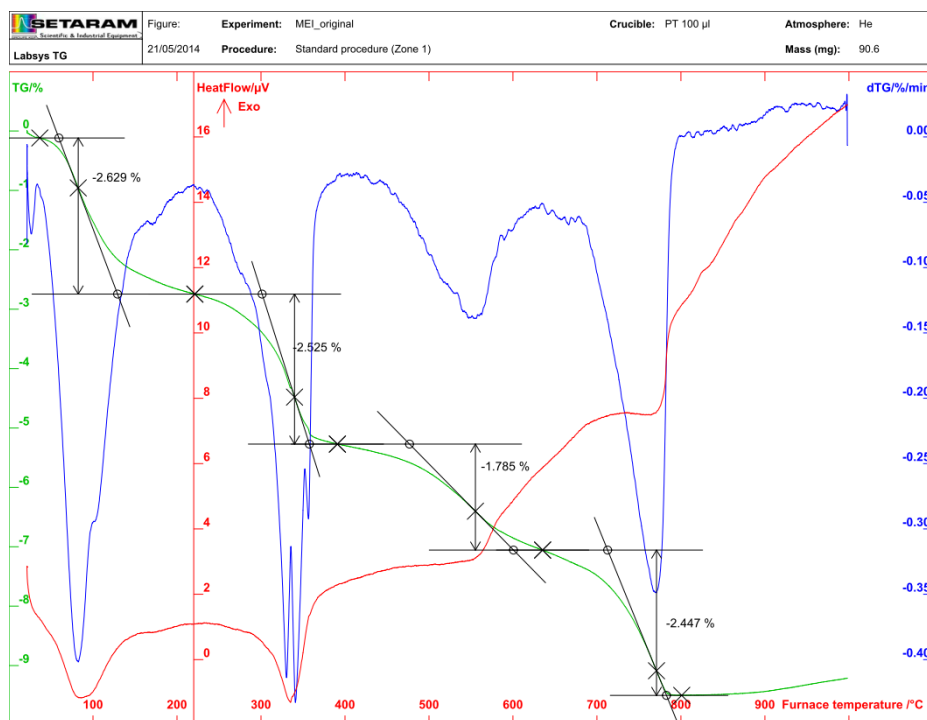
Στην τέταρτη κορυφή στους 580°C πραγματοποιείται μετατροπή του μαγκαιμίτη σε αιματίτη σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην πέμπτη κορυφή στους 790°C πραγματοποιείται η διάσπαση του χλωρίτη σε MgO και SiO₂, καθώς και η θερμική διάσπαση του ασβεστίτη σύμφωνα με την αντίδραση:



(Ζωγραφίδης 2009).



Σχήμα 4.19 : Θερμική ανάλυση λατερίτη MEI

Η καμπύλη DTG-TG (Σχήμα 4.16) του μεταλλεύματος MEI παρουσιάζει 4 κορυφές στους 100°C, 340°C, 550°C και 790°C με απώλειες βάρους 2.629%, 2.525%, 1.785% και 2.447% αντίστοιχα.

Η πρώτη κορυφή στους 100°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση της υγρασίας.

Η δεύτερη κορυφή στους 340°C αντιστοιχεί στην μετατροπή του γκαϊτίτη σε αιματίτη σύμφωνα με την αντίδραση (4.7) καθώς και στην αποβολή του κρυσταλλικού νερού.

Στην τρίτη κορυφή στους 550°C πραγματοποιείται η απομάκρυνση του υδροξυλίου (OH) στην ορυκτολογική φάση του χλωρίτη (B.Rizon).

Στην τέταρτη κορυφή στους 790°C λαμβάνει χώρα η θερμική διάσπαση του ασβεστίτη σύμφωνα με την αντίδραση (4.9)



Σχήμα 4.20: Θερμική ανάλυση λατερίτη MEK

Η καμπύλη DTG του μεταλλεύματος MEK (**Σχήμα 4.17**) παρουσιάζει 4 κορυφές (peak) στους 100°C, 320°C, 610°C, και 800°C, με απώλεια βάρους 5.534%, 3.8%, 2.91% και 3.689% αντίστοιχα.

Η πρώτη κορυφή στους 100°C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση υγρασίας.

Η δεύτερη κορυφή στους 320°C αντιστοιχεί στην διάσπαση του γκαιτίτη σύμφωνα με την αντίδραση (**4.7**), καθώς και στην αποβολή του κρυσταλλικού νερού.

Στην τρίτη κορυφή, στους 610°C πραγματοποιείται η απομάκρυνση του υδροξυλίου (OH) στην ορυκτολογική φάση του χλωρίτη (B. Rizov).

Στην τέταρτη κορυφή, στους 800°C λαμβάνει χώρα η θερμική διάσπαση του ασβεστίτη σύμφωνα με την αντίδραση της σχέσης (**4.9**).

Στους 810°C παρατηρείται μια μεγάλη κορυφή εξώθερμη όπου διαφαίνεται πως η ορυκτολογική φάση του χλωρίτη που υπεισέρχεται στην συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι άμορφη (A. Bunjaku).

Οι Watari και Goss ισχυρίζονται πως η μετατροπή του γκαιτίτη σε αιματίτη πραγματοποιείται χωρίς ενδιάμεσες φάσεις .

Αντίθετα, οι Ozdemir και Dunlop υποστηρίζουν πως μικρά ποσά μαγνητίτη παράγονται κατά τη διάρκεια μετατροπής γκαιτίτη σε αιματίτη.

Σύμφωνα με άλλους ερευνητές (Balek και Subrt), πραγματοποιούνται μεγάλες αλλαγές στην μορφολογία των ορυκτών.

Στα συγκεκριμένα δείγματα, λόγω έλλειψης της φάσης του μαγνητίτη , η δεύτερη θεωρία δεν ευσταθεί.

4.2.6 Προσδιορισμός ειδικού βάρους των νικελιούχων λατεριτών

Το πραγματικό ειδικό βάρος των νικελιούχων λατεριτών προσδιορίστηκε με την μέθοδο της ληκύθου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Πραγματοποιούνται **τρεις (3) ζυγίσεις** .

- Πρώτη ζύγιση: Βάρος καθαρής ουσίας (~5g)
- Δεύτερη ζύγιση : Βάρος ληκύθου με νερό (σε όλο τον όγκο)
- Τρίτη ζύγιση : Βάρος ληκύθου με νερό και καθαρή ουσία (ανακινείται η λήκυθος)

Το ειδικό βάρος ορίζεται από τον τύπο:

$$\frac{\text{Βάρος καθαρής ουσίας (g)}}{\text{Βάρος καθαρής ουσίας (g) + Βάρος ληκύθου με νερό (g) - Βάρος ληκύθου με νερό και καθαρής ουσίας (g)}} \quad (4.10)$$

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.13

Πίνακας 4.13 : Ειδικό βάρος λατεριτών MEE, MEI, MEK

Μετρήσεις	MEE			MEI		MEK	
	1η	2η	3η	1η	2η	1η	2η
Βάρος καθαής ουσίας (g)	5.221	7.2069	5.133	5.249	5.068	5.151	5.117
Βάρος ληκίθου με νερό (g)	81.348	81.3022	81.238	81.286	81.283	81.256	81.255
Βάρος ληκίθου με νερό και στερεά (g)	84.868	85.8959	84.833	84.912	84.765	84.475	84.425
Ειδικό Βάρος (kg/m³)	3.069	2.758	3.335	3.234	3.196	2.663	2.629
Μέσο ειδικό Βάρος (kg/m³)	3.054			3.215		2.646	

Για την αποφυγή σφάλματος πραγματοποιήθηκαν παραπάνω από μία μετρήσεις.

Είναι εμφανές ότι το μέταλλευμα της Καστοριάς (MEK) εμφανίζει αρκετά μικρότερο ειδικό βάρος σε σχέση με εκείνων των υπόλοιπων, που κυμαίνεται σε επίπεδα υψηλότερα του 3 g/cm³.

4.2.7 Προσδιορισμός του ποσοστού υγρασίας των νικελιούχων λατεριτών

Για να υπολογιστεί το ποσοστό της υγρασίας των δειγμάτων σε κάθε κοκκομετρικό κλάσμα πραγματοποιείται ξήρανση σε φούρνο στους 100°C για 24 ώρες. Η ποσότητα που ξηραίνεται είναι περίπου 1 kg. Στον ακόλουθο **Πίνακα 4.14** παρατίθεται το ποσοστό υγρασίας.

Πίνακας 4.14 : Ποσοστό υγρασίας δειγμάτων (MEE, MEI, MEK)

Κοκκομετρικά κλάσματα (mm)	Δείγματα (g)			Ποσοστά υγρασίας (%)		
	MEE	MEI	MEK	MEE	MEI	MEK
-12.5 + 9.5	1202.98	1104.55	1019.65	1.042	1.893	5.014
	1190.44	1083.63	968.52			
-9.5 + 6.68	1037.60	1645.08	1228.81	1.133	3.027	5.202
	1025.84	1595.28	1164.88			
-6.68 + 1	1359.70	1128.52	1356.92	1.404	2.184	5.115
	1340.60	1103.87	1287.51			
-1 + 0.5	1273.80	1231.43	1412.07	1.797	3.474	6.178
	1250.90	1188.64	1324.82			
-0.5	1300.40	1079.12	1156.85	2.376	4.123	6.886
	1269.50	1034.62	1077.18			

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Εισαγωγή

Το κεφάλαιο αυτό πραγματεύεται την αναγωγιμότητα διαφορετικών τύπων νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων. Το μεγαλύτερο μέρος του κεφαλαίου αφορά τη μελέτη της αναγωγιμότητας των μεταλλευμάτων Ελληνικής προέλευσης με αέριο αναγωγικό μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και αζώτου (CO-N₂). Για το σκοπό αυτό:

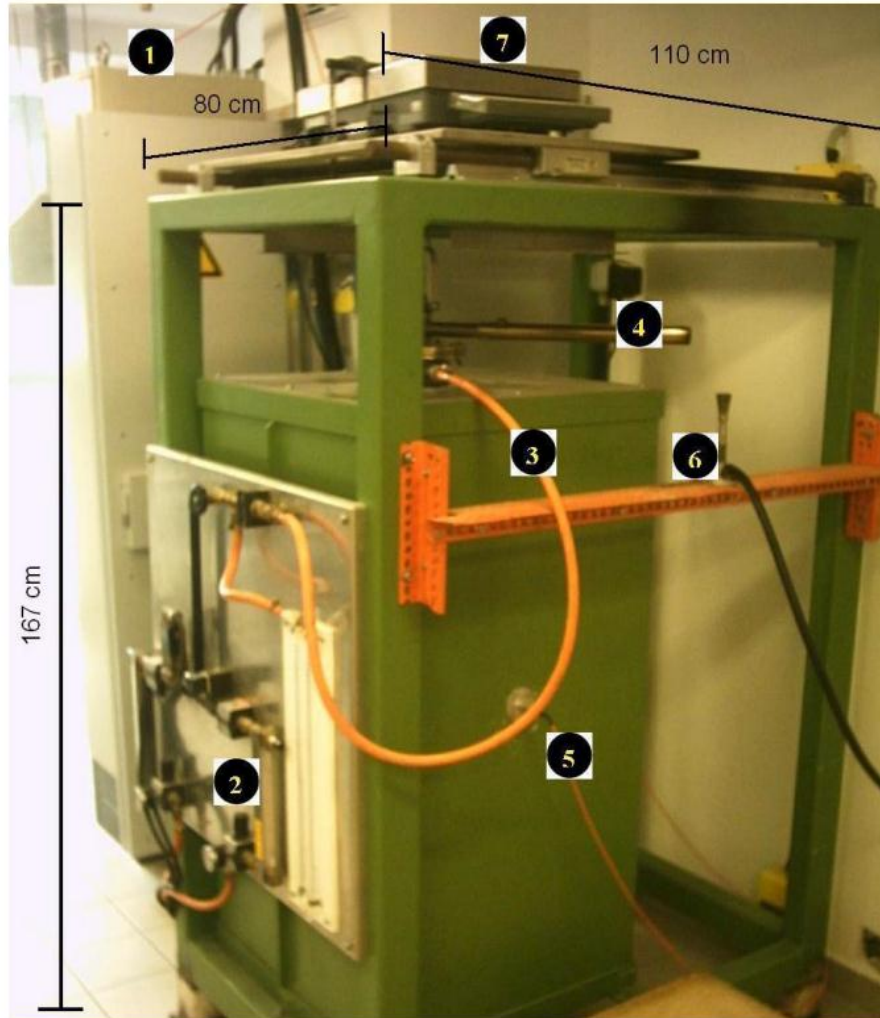
- Πραγματοποιήθηκε μελέτη της αναγωγιμότητας των νικελιούχων λατεριτών (MEE, MEI και MEK) με αέριο αναγωγικό μέσο (μίγμα CO-N₂) και σύγκριση των αποτελεσμάτων. Οι πειραματικές δοκιμές αναγωγικής φρύξης σχεδιάστηκαν κατά κύριο λόγο με βάση τις απαιτήσεις της πρότυπης κατά ASTM μεθόδου για τον προσδιορισμό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

5.2 Πειραματική διάταξη για την πραγματοποίηση δοκιμών αναγωγής με αέριο αναγωγικό μίγμα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν δοκιμές φρύξης και αναγωγής 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. Τα πειράματα διεκπεραιώθηκαν στο εργαστήριο Μεταλλουργίας (Πυρομεταλλουργίας) της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

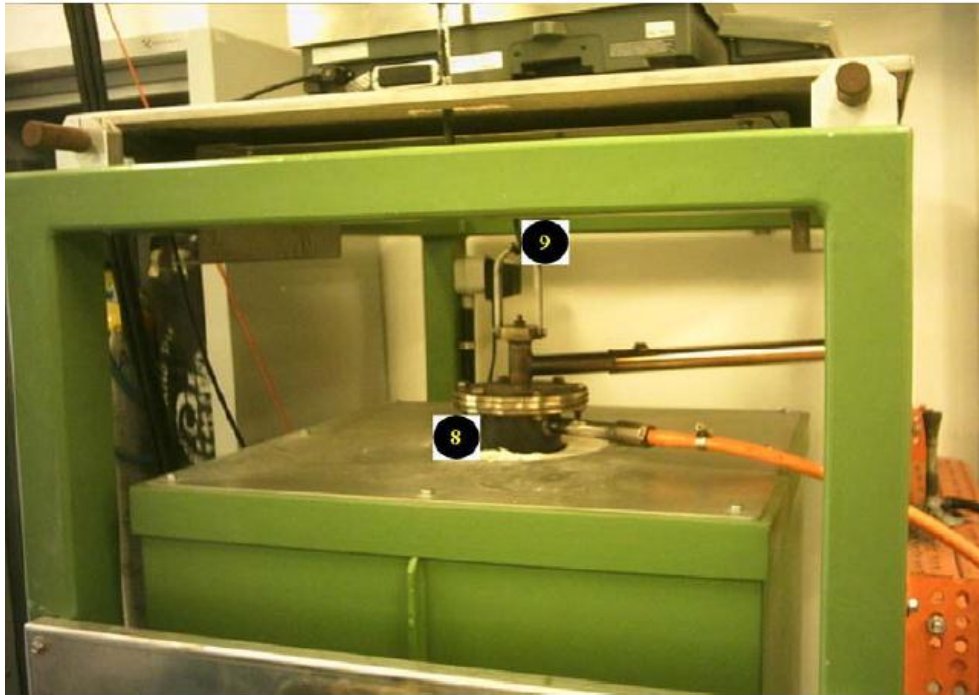
Η πειραματική διάταξη συμπεριλαμβάνει τα εξής:

- Ειδικό σύστημα στο οποίο είναι τοποθετημένο ροόμετρο καθώς και ηλεκτροβάννα για την 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 75mm. 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 5.3**, κατασκευασμένο από το ίδιο υλικό με τον κυλινδρικό χαλύβδινο σωλήνα, εντός του οποίου τοποθετείται το δείγμα.
- Κάμινο με ηλεκτρικές αντιστάσεις τύπου Kanthal για την 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.
 - β) Ρυθμιστή τάσης με θυρίστρο 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 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 την συνεχή μέτρηση του βάρους του αναρτημένου σε αυτόν χαλύβδινου κυλινδρικού σωλήνα ο οποίος περιέχει το δειγματοφορέα με το προς αναγωγή δείγμα.



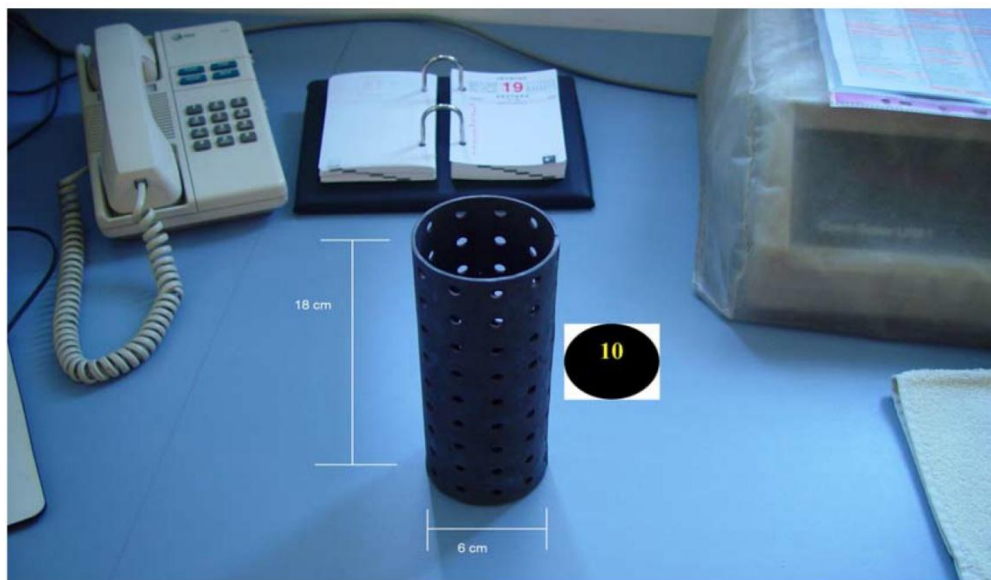
- 1) Ηλεκτρικός πίνακας τροφοδοσίας της συσκευής με ηλεκτρικό ρεύμα
- 2) Ροόμετρο
- 3) Είσοδος αναγωγικού αερίου
- 4) Έξοδος αναγωγικού αερίου
- 5) Θερμοστοιχείο
- 6) Λύχνος Bunsen
- 7) Ηλεκτρονικός ψηφιακός ζυγός

Σχήμα 5.1 : Γενική άποψη της πειραματικής διάταξης (Μέρος I)



- 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 5.2 : Γενική άποψη της πειραματικής διαδικασίας (Μέρος II)



Σχήμα 5.3 : Διάτρητος χαλύβδινος δειγματοφορέας

5.2.1 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Τα κοκκομετρικά κλάσματα αφού έχει προηγηθεί κοκκομετρική ταξινόμηση και δειγματοληψία Jones λαμβάνονται 500 g δείγματος για την αναγωγική φρύξη που θα ακολουθήσει. Τα κοκκομετρικά κλάσματα του προς αναγωγή λατεριτικού υλικού τα οποία χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, είναι $-12.5+9.5$ mm και $-9.5+6.68$ mm. Σε κάθε κοκκομετρικό κλάσμα απαιτείται ξήρανση στους 100°C για 24 ώρες.

Κατά την έναρξη κάθε δοκιμής το λατεριτικό δείγμα των 500g τοποθετείται εντός του διάτρητου δειγματοφορέα του **Σχήματος 5.3**, ο οποίος τοποθετείται με τη σειρά του σε χαλύβδινο κυλινδρικό σωλήνα. Το σύστημα των παραπάνω 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:

1. Προθέρμανση και πύρωση του δείγματος στην επιθυμητή θερμοκρασία, η οποία ρυθμίζεται από τον ηλεκτρονικό πίνακα. Καθ' όλη τη διάρκεια του εν λόγω σταδίου η παροχή του αζώτου παραμένει σταθερή στα 6l/min ούτως ώστε η προθέρμανση του υλικού και η πύρωση να πραγματοποιούνται σε αδρανή ατμόσφαιρα και να αποφεύγονται φαινόμενα οξειδώσεων.
2. Θερμοκρασιακή αναγωγή του δείγματος: Από τη στιγμή που η κάμινος έχει φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, ρυθμίζεται μέσω ροόμετρου η είσοδος του αέριου αναγωγικού μείγματος εντός του θαλάμου της καμίνου.

Η **σύσταση του μίγματος** που χρησιμοποιείται είναι η ακόλουθη:

CO-N₂ : 40/ 60 % κ.ο.(4 l/min / 6 l/min)

Παράλληλα, καταγράφονται οι ενδείξεις του βάρους από τον ηλεκτρονικό ζυγό κάθε δύο (2) λεπτά για να μελετηθεί η κινητική της φρύξης του υλικού.

Η χρονική διάρκεια διεξαγωγής των δοκιμών αναγωγής είναι 90 λεπτά.

3. Ψύξη του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου με διακοπή της ροής του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και σταθερά χαμηλή ροή αζώτου (N₂).

Μετά τη λήξη της κάθε δοκιμής λαμβάνεται δειγματοληπτικά χαρακτηριστικό δείγμα του ανηγμένου προϊόντος αναγωγής της τάξεως των 200 g περίπου και υποβάλλεται σε

λειοτριβήση σε μύλο ώστε να αποκτήσει μορφή σκόνης. Το δείγμα αυτό χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση χημικών και ορυκτολογικών αναλύσεων.

5.2.2. 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 (2.7)**. 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 λόγος του οξυγόνου του ενωμένου με το σίδηρο στο υλικό, προς το οξυγόνο 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 οξείδωσης των δειγμάτων, είναι η ακόλουθη:

$$R_t = \frac{(Ox_h - Ox_t)}{Ox_h} \times 100 \quad (5.1)$$

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 **(5.1)**, ορίζεται ,στη συνέχεια, η εξής σχέση:

$$Ox_h = \frac{3[O]}{2[Fe]} \times \frac{TFe}{100} \times m_0 = 0,430 \frac{TFe}{100} \times m_0 \quad (5.2)$$

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)

5.3 Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων της αναγωγής των νικελιούχων λατεριτών

5.3.1. Εισαγωγή

Στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγωγικής φρύξης του των μεταλλευμάτων MEE, MEI και MEK, των κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm) σε θερμοκρασίες 800°C και 900°C, με σύσταση αερίου αναγωγικού μίγματος CO/N₂: 40/60% κ.ο. Επίσης, παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές αναλύσεις των φρυγμάτων των ίδιων κοκκομετρικών κλασμάτων. Τονίζεται ότι κάθε δείγμα των 500 g περίπου, έχει πυρωθεί στην εκάστοτε θερμοκρασία διαξαγωγής του πειράματος έως ότου η ένδειξη του βάρους η οποία καταγράφεται από τον ηλεκτρονικό ψηφιακό ζυγό σταθεροποιηθεί για περίπου 20 λεπτά. Κατ'αυτόν τον τρόπο διασφαλίζεται ότι η απώλεια βάρους κατά την διάρκεια της αναγωγής υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην απομάκρυνση του οξυγόνου από τα οξειδία του σιδήρου. Ως εκ τούτου, με τη χρήση της εξίσωσης (2.7) και την καταγραφή των ενδείξεων του ηλεκτρονικού ψηφιακού ζυγού σε προκαθορισμένους χρόνους (ανά 2 λεπτά), προσδιορίζεται ο βαθμός αναγωγής των φρυγμάτων.

5.3.2 Αποτελέσματα της αναγωγής των κλασμάτων (- 12.5+ 9.5 mm) και (- 9.5 + 6.68 mm), των νικελιούχων λατεριτών MEE, MEI και MEK.

Για το μέταλλευμα MEE προέκυψαν, ύστερα από πειραματικές διαδικασίες, οι οποίες περιγράφηκαν εκτενέστερα στην ενότητα 5.2, τα εξής αποτελέσματα:

- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5 mm), στους 800°C, ο βαθμός αναγωγής είναι 11.80 %.

- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5 mm), στους 900°C, ο βαθμός αναγωγής είναι 21.62 %.
- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68 mm), στους 800°C, ο βαθμός αναγωγής είναι 10.27 %.
- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68 mm), στους 900°C, ο βαθμός αναγωγής είναι 16.48 %.

Για το μετάλλευμα **ΜΕΙ** προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

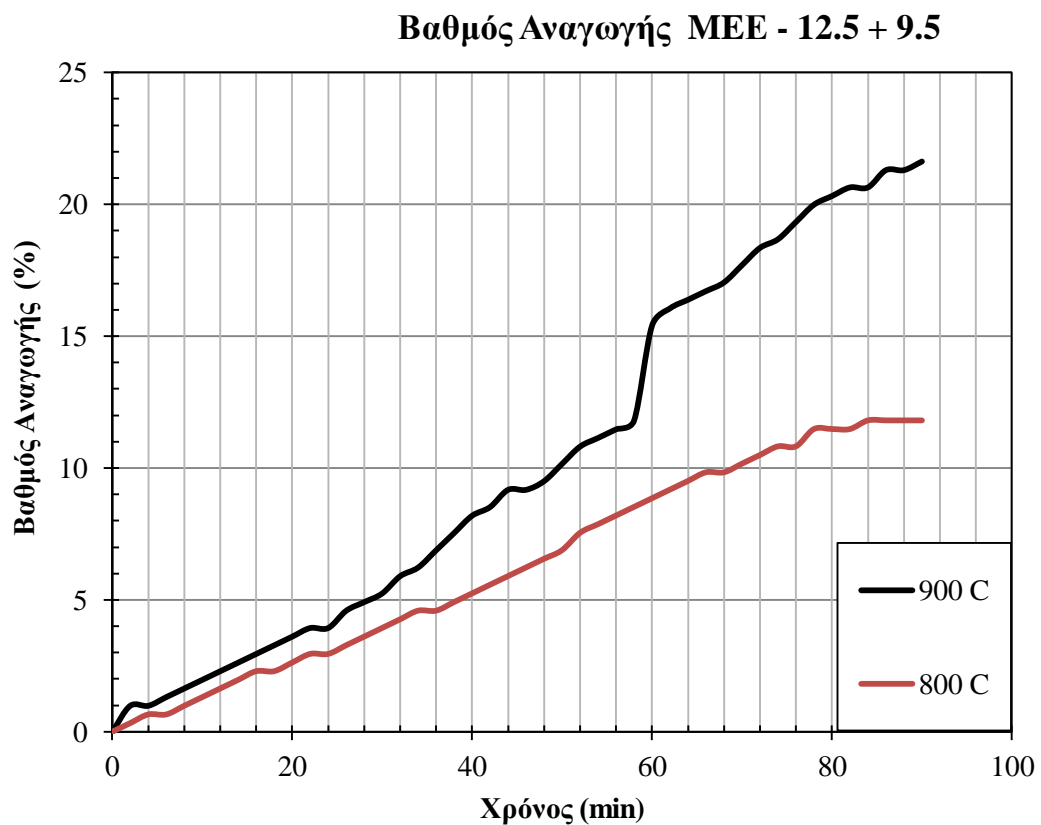
- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5 mm), στους **800°C**, ο βαθμός αναγωγής είναι 24.24 %.
- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5 mm), στους **900°C**, ο βαθμός αναγωγής είναι 24.27 %.
- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68 mm), στους **800°C**, ο βαθμός αναγωγής είναι 23.90 %.
- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68 mm), στους **900°C**, ο βαθμός αναγωγής είναι 28.23 %.

Για το μετάλλευμα **ΜΕΚ** δίδονται τα αποτελέσματα:

- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5 mm), στους **800°C**, ο βαθμός αναγωγής είναι 45.01 %.
- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5 mm), στους **900°C**, ο βαθμός αναγωγής είναι 61.11 %.
- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68 mm), στους **800°C**, ο βαθμός αναγωγής είναι 34.94 %.
- Στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68 mm), στους **900°C**, ο βαθμός αναγωγής είναι 56.16 %.

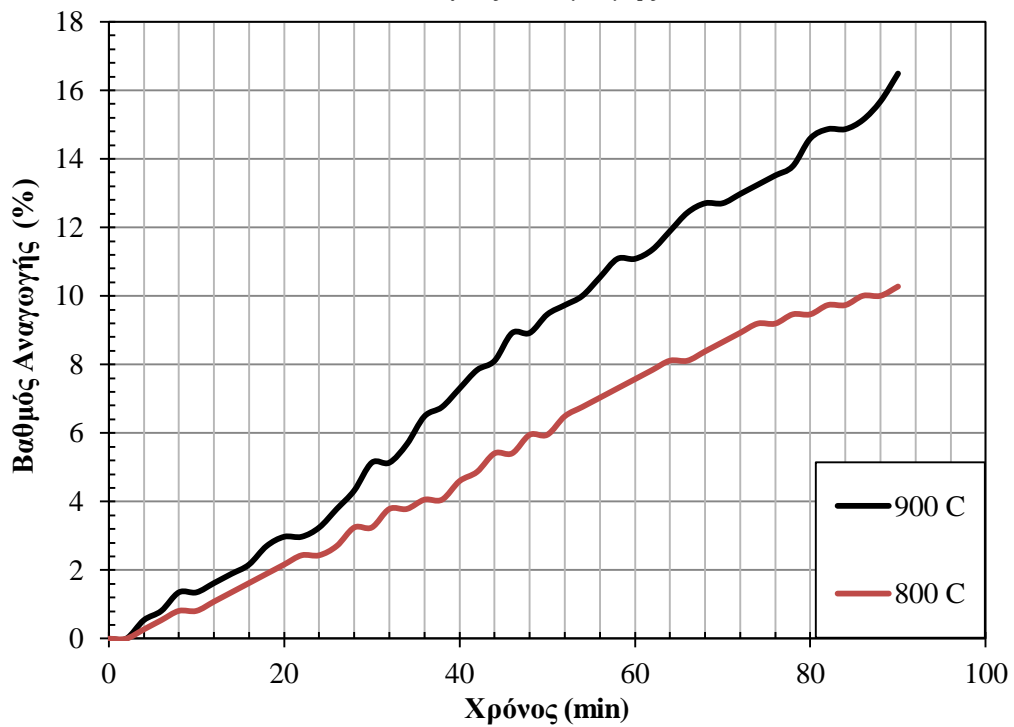
5.3.3 Αποτελέσματα της αναγωγής των κλασμάτων (- 12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm) των νικελιούχων λατεριτών MEE, MEI και MEK συναρτήσεως της θερμοκρασίας

Στα διαγράμματα των Σχημάτων 5.4-5.9, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγωγικής φρύξης των κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm) των μεταλλευμάτων MEE, MEI και MEK στους 800°C και 900°C.



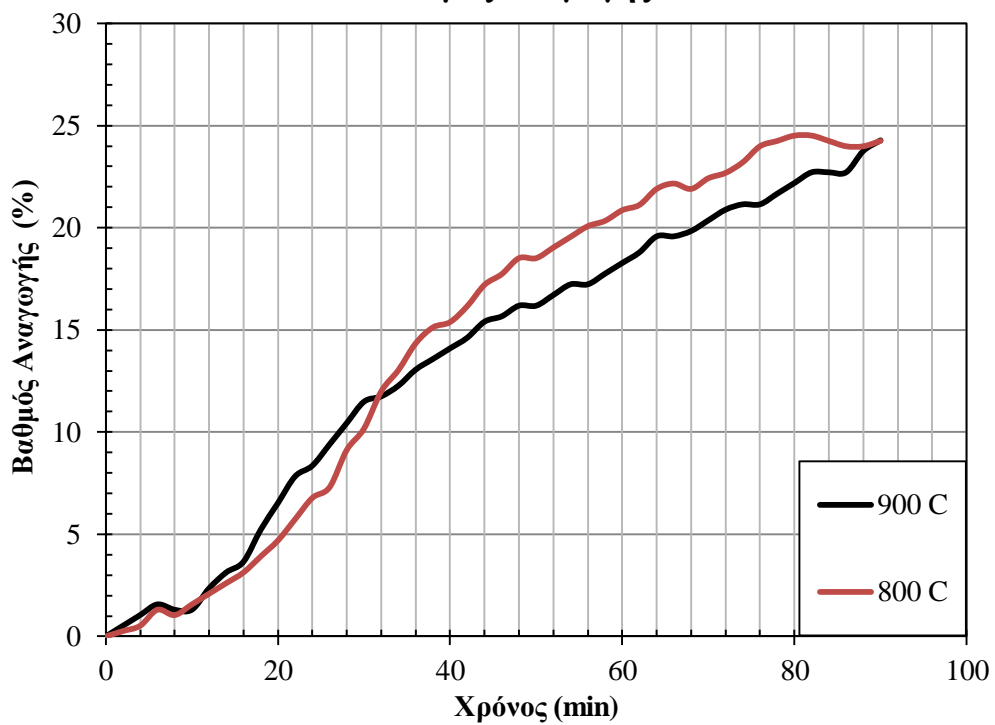
Σχήμα 5.4 : Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -12.5 + 9.5 του μεταλλεύματος MEE mm συναρτήσεως του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.

Βαθμός Αναγωγής ΜΕΕ - 9.5 + 6.68



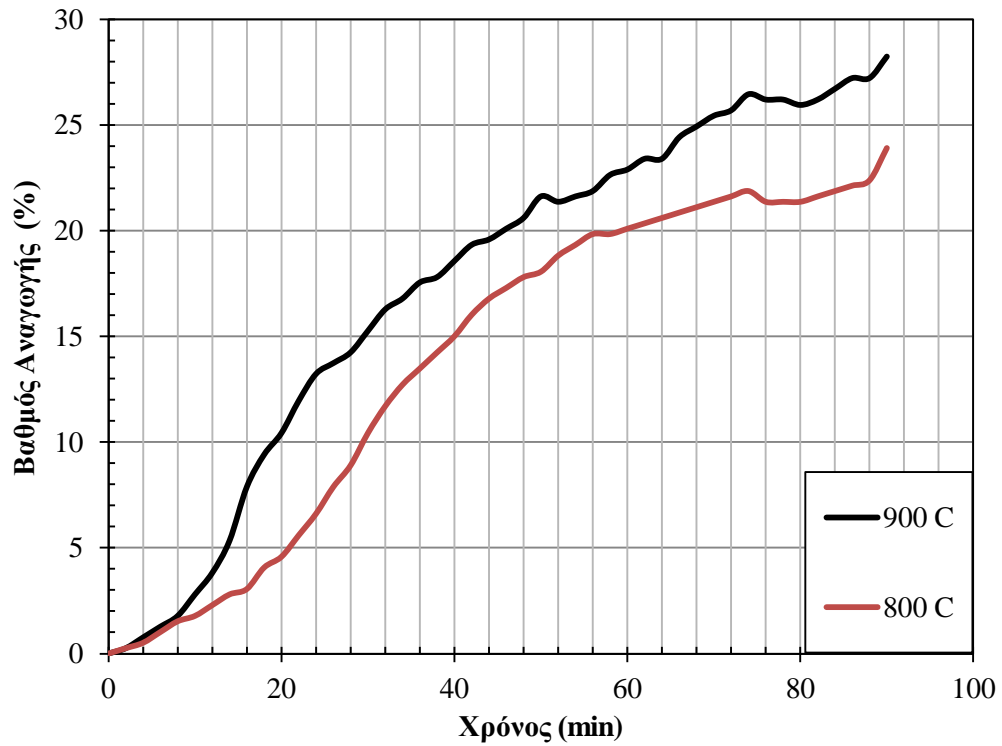
Σχήμα 5.5 : Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -9.5 + 6,68 mm, του μεταλλεύματος ΜΕΕ συναρτήσει του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.

Βαθμός Αναγωγής ΜΕΙ - 12.5 + 9.5



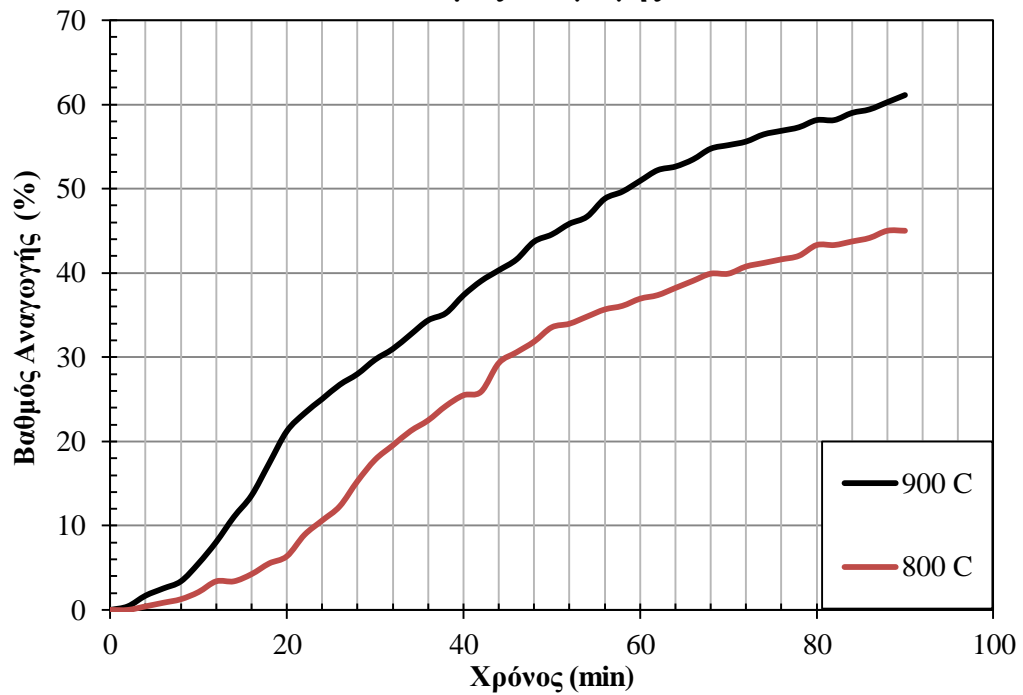
Σχήμα 5.6 : Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -12.5 + 9.5 mm, του μεταλλεύματος ΜΕΙ συναρτήσει του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.

Βαθμός Αναγωγής ΜΕΙ - 9.5 + 6.68



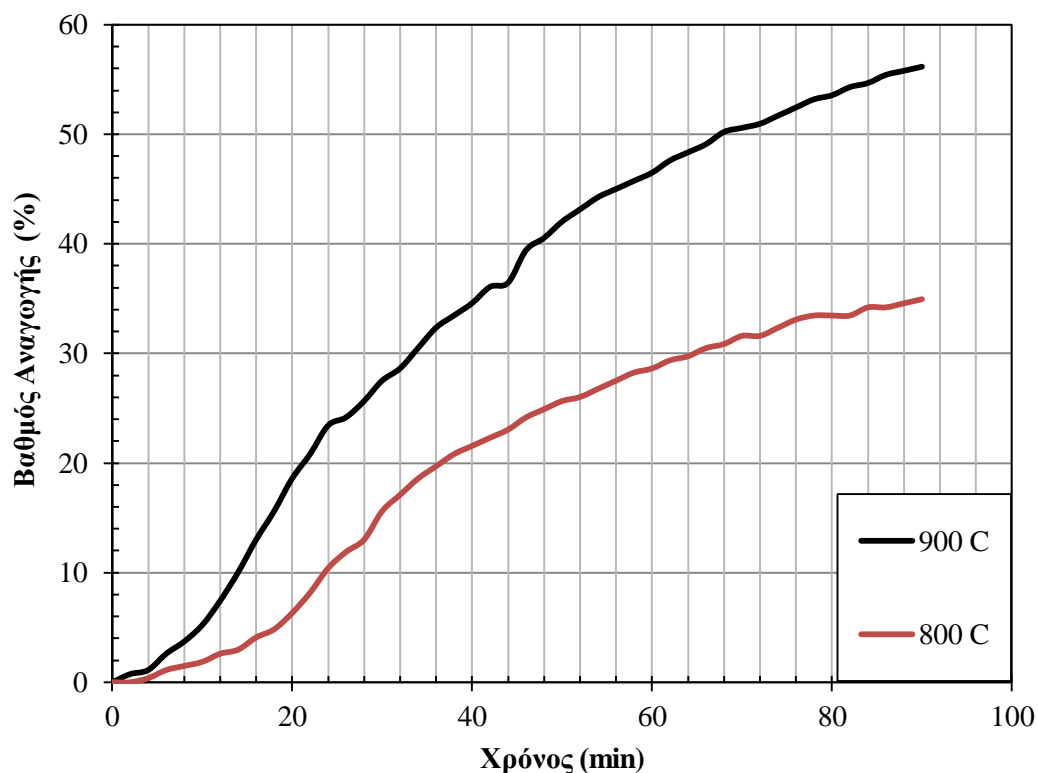
Σχήμα 5.7 : Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -9.5 + 6.68 mm, του μεταλλεύματος ΜΕΙ συναρτήσει του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.

Βαθμός Αναγωγής ΜΕΚ - 12.5 + 9.5



Σχήμα 5.8: Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -12.5 + 9.5 mm, του μεταλλεύματος ΜΕΚ συναρτήσει του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.

Βαθμός Αναγωγής MEK - 9.5 + 6.68



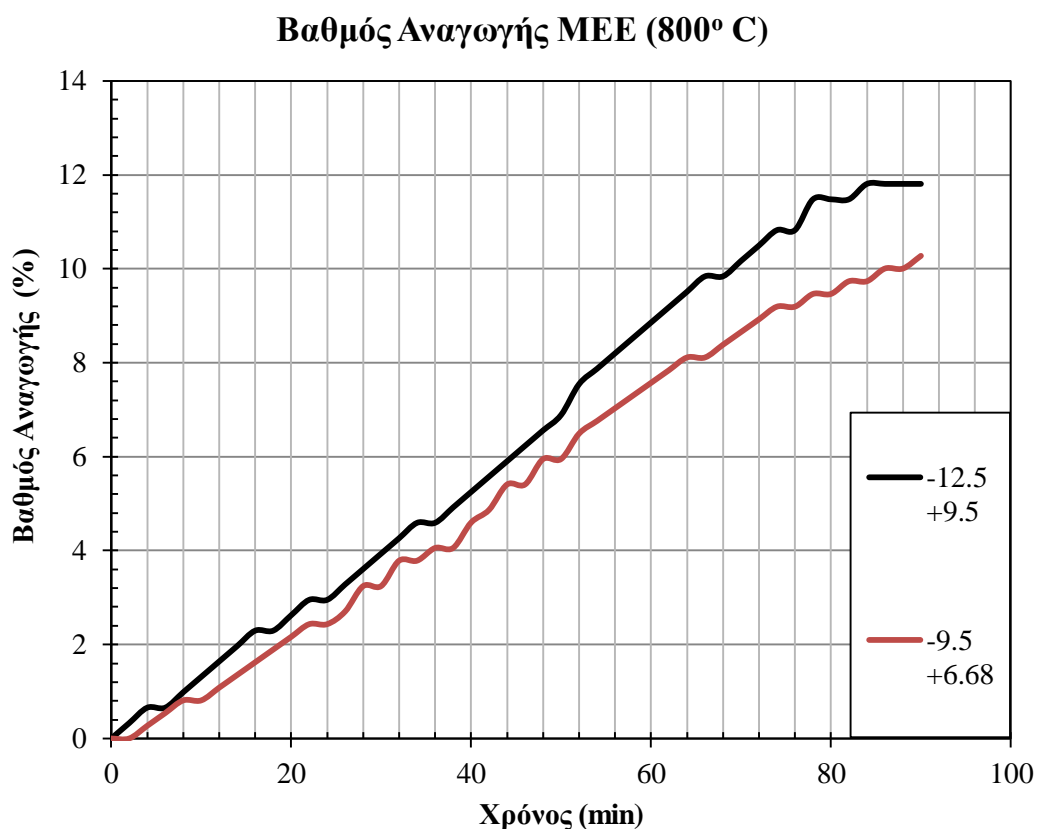
Σχήμα 5.9 : Καμπύλη βαθμού αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος -9.5 + 6.68 mm, του μεταλλεύματος MEK συναρτήσει του χρόνου, στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C.

Όπως προκύπτει από τις καμπύλες των **Σχημάτων 5.4 - 5.9**, η αναγωγή προχωρεί σε μεγαλύτερο βαθμό στην μεγαλύτερη θερμοκρασία των 900°C, από ότι στην 800°C. Έτσι, η θερμοκρασία φαίνεται να παίζει καθοριστικό ρόλο στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, όπου παρουσιάζεται μια αύξηση του βαθμού αναγωγής.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η απώλεια βάρους οφείλεται στην αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$), καθώς και τις τελικές τιμές των βαθμών αναγωγής, για τα μεταλλεύματα MEE, MEI και MEK, υποδηλώνεται ότι έχει αρχίσει η μετατροπή του αιματίτη στα οξείδια όπου ο σίδηρος βρίσκεται σε κατώτερη οξειδωτική βαθμίδα.

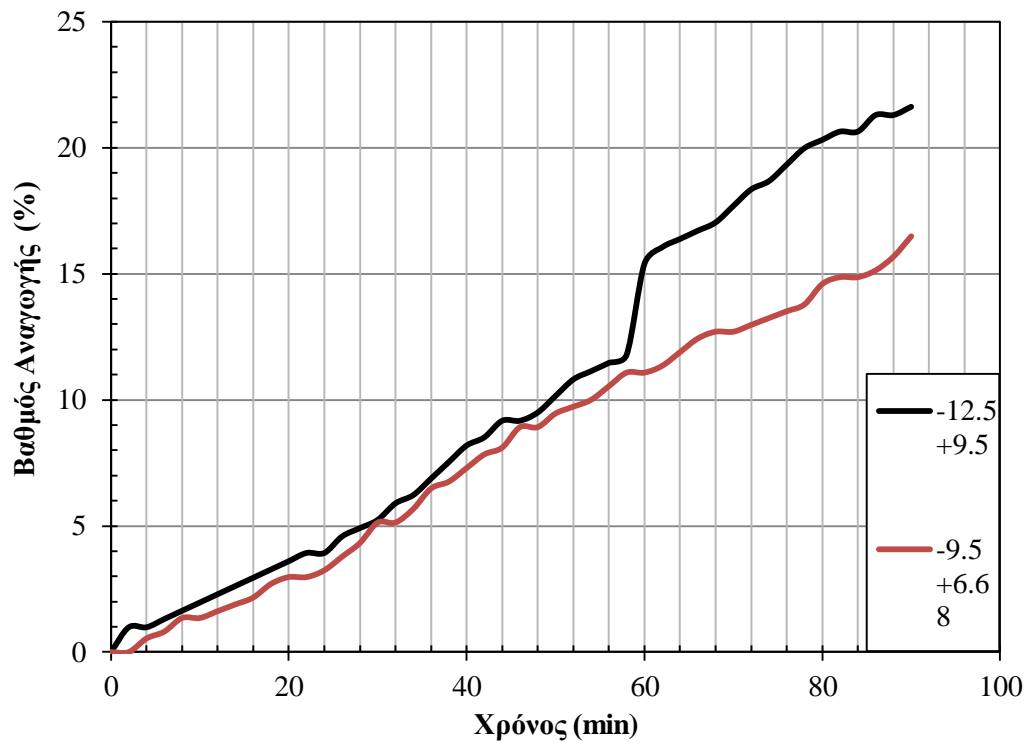
5.3.4 Αποτελέσματα της αναγωγής των κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm) των νικελιούχων λατεριτών MEE, MEI και MEK συναρτήσεϊ του μεγέθους του κόκκου στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες

Στα διαγράμματα των Σχημάτων 5.10-5.15, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγωγικής φρύξης των κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm) των μεταλλευμάτων MEE, MEI και MEK συναρτησεϊ του μεγέθους του κόκκου στους 800°C και 900°C.



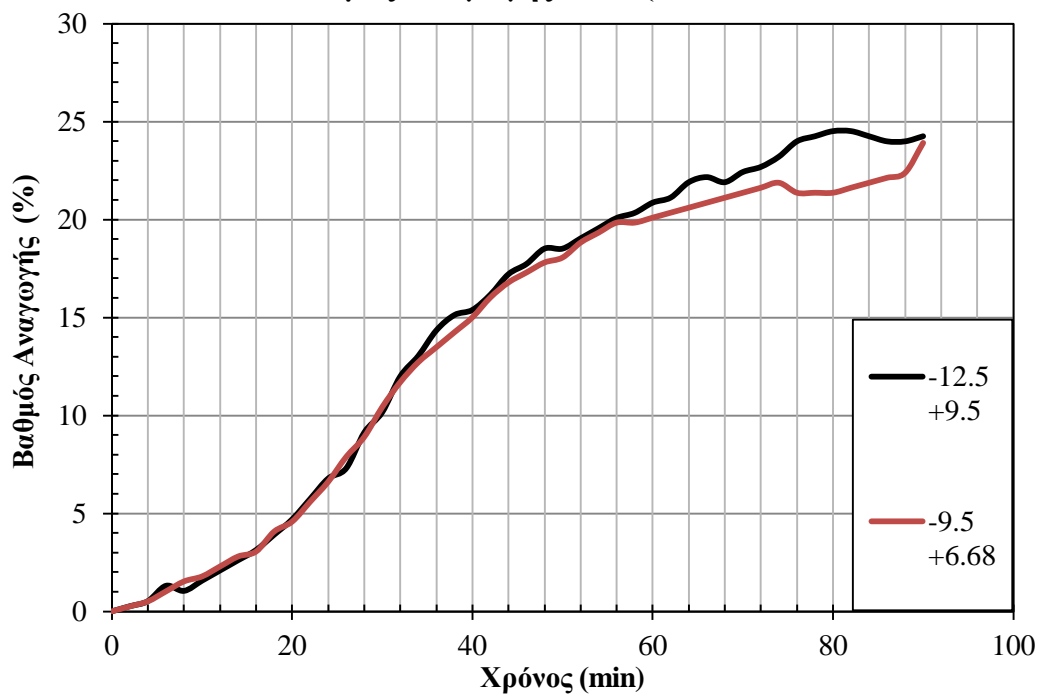
Σχήμα 5.10 : Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEE συναρτήσεϊ του μεγέθους του κόκκου, στους 800°C

Βαθμός Αναγωγής MEE (900° C)

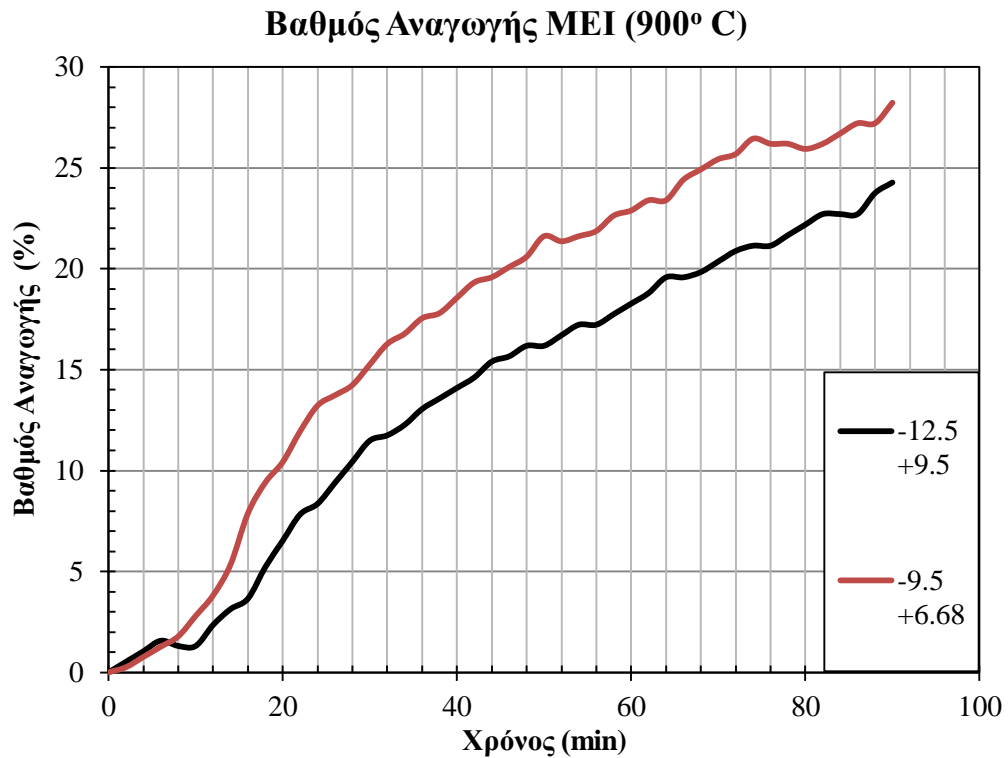


Σχήμα 5.11 : Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEE συναρτήσει του μεγέθους του κόκκου, στους 900°C.

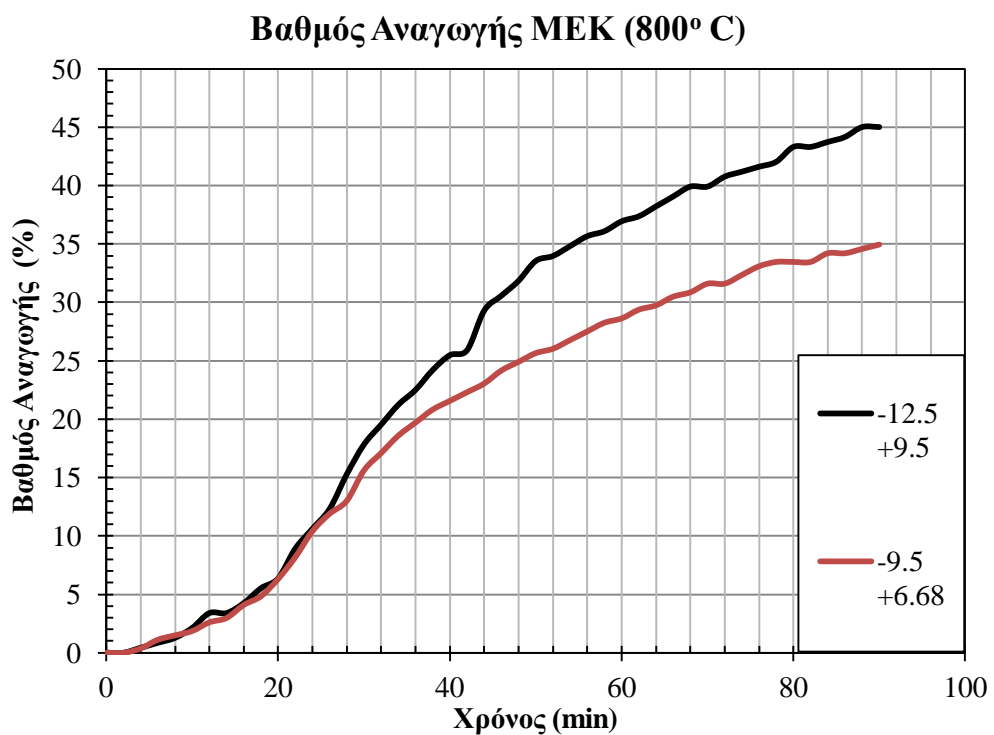
Βαθμός Αναγωγής MEI (800° C)



Σχήμα 5.12 : Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEI συναρτήσει του μεγέθους του κόκκου, στους 800°C.

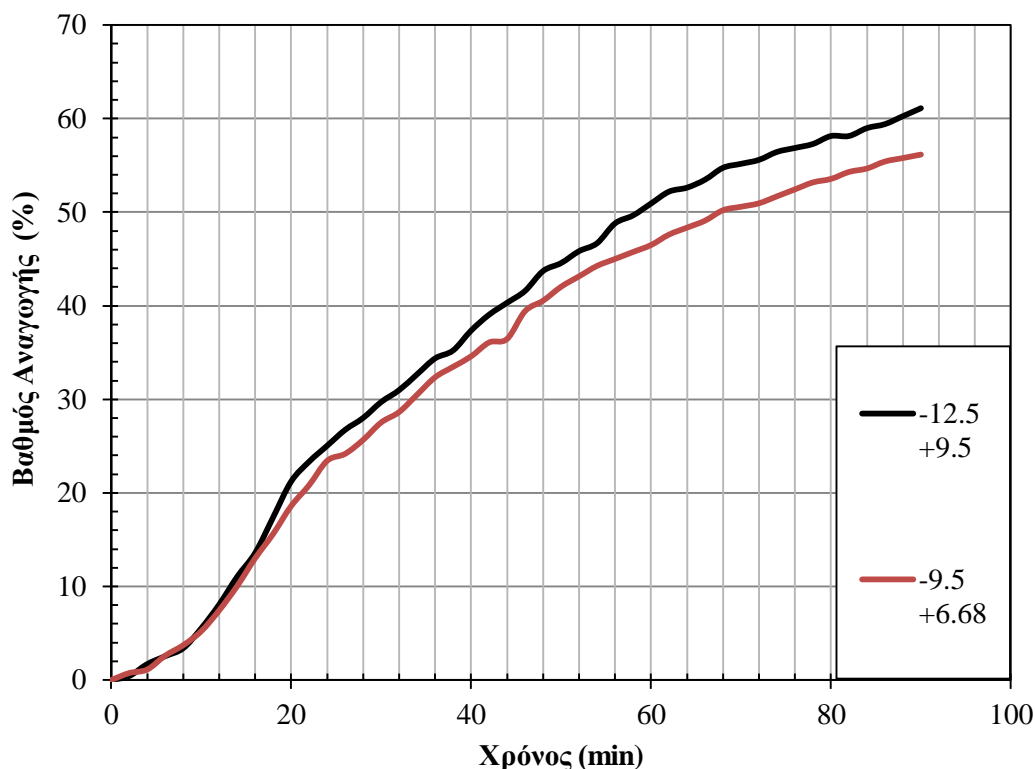


Σχήμα 5.13: Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEI συναρτήσει του μεγέθους του κόκκου, στους 900° C.



Σχήμα 5.14: Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEK συναρτήσει του μεγέθους του κόκκου, στους 800° C.

Βαθμός Αναγωγής MEK (900° C)



Σχήμα 5.15: Καμπύλη βαθμού αναγωγής των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm), (-9.5 + 6.68 mm), του μεταλλεύματος MEK συναρτήσει του μεγέθους του κόκκου, στους 900° C.

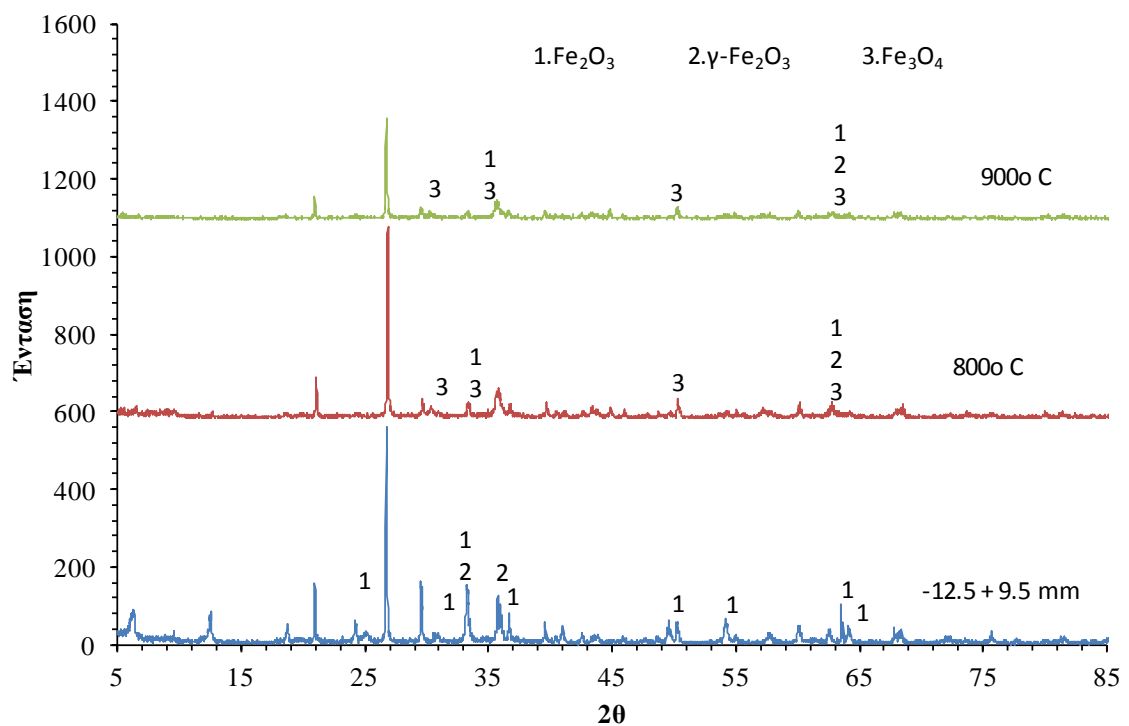
Όπως προκύπτει από τις καμπύλες των **Σχημάτων 5.10-5.11-5.12** και **5.14-5.15**, το κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5 mm) φτάνει σε μεγαλύτερο βαθμό αναγωγής σε σχέση με το κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68 mm), ενώ στην καμπύλη του **Σχήματος 5.13**, συμβαίνει το αντίθετο.

Θεωρητικά, ενώ η μείωση του μεγέθους του κόκκου συντελεί στην αύξηση της ελεύθερης επιφάνειας των κόκκων και κατά συνέπεια στην αύξηση του βαθμού αναγωγής, στη συγκεκριμένη περίπτωση αυτό συμβαίνει μόνο για το μετάλλευμα MEI στους 900° C.

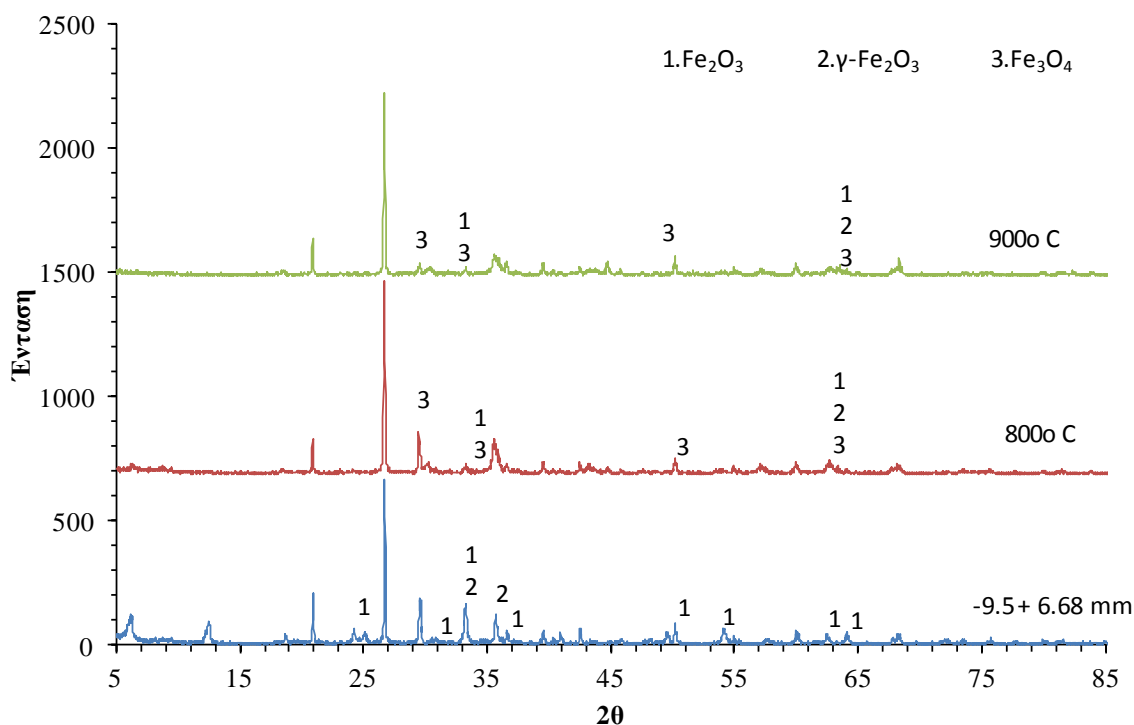
Το παραπάνω φαινόμενο αποδίδεται στον περιορισμό της ομαλής ροής του αναγωγικού αερίου μονοξειδίου του άνθρακα (CO) από τα μικρότερα κενά που υπάρχουν στο κοκκομετρικό κλάσμα (- 9.5 + 6.68 mm). Ως εκ τούτου, ο χαμηλότερος βαθμός αναγωγής του κοκκομετρικού κλάσματος (- 9.5 + 6.68 mm), οφείλεται στην τοπικά μικρότερη τιμή συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO).

5.3.5 Ορυκτολογικές αναλύσεις των φρυγμάτων των νικελιούχων λατεριτών ΜΕΕ, ΜΕΙ και ΜΕΚ στα κοκκομετρικά κλάσματα (-12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm), στις θερμοκρασίες 800°C και 900°C

Στα Σχήματα 5.16 και 5.17 απεικονίζονται τα ακτινοδιαγράμματα των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm) στους 800°C και 900°C, του δείγματος ΜΕΕ



Σχήμα 5.16: Ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος ΜΕΕ, στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.17: Ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος MEE, στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Όπως προκύπτει από τα ακτινοδιαγράμματα των **Σχημάτων 5.16 και 5.17**, ο μαγνητίτης, ο βουσίτης και ο μαγκαιμίτης παρουσιάζονται ως ορυκτολογικές φάσεις στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Ειδικότερα, ανιχνεύεται και η ορυκτολογική φάση του φαυαλίτη, καθώς και η μείωση της ορυκτολογικής φάσης του αιματίτη.

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 αναγωγικά και στερεά αναγωγικά μέσα, είναι γεγονός το οποίο παρουσιάζεται τόσο από διεθνείς όσο και εγχώριες βιβλιογραφικές μελέτες (Swammyetal., 2003, Connoretal., 2006, Σκαρτάδος, 2000, El-Geasyetal., 2008, Mohantyetal.,2008, Chowdhuryetal, 2008).

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 μέταλλευμα, ή είναι προϊόν της αναγωγικής διεργασίας. Ένα μέρος των ερευνητών (Swammyetal., 2003, Connoretal., 2006), αποδίδει το σχηματισμό φαυαλίτη στη θερμική διάσπαση του χλωρίτη. Υπάρχουν, όμως, και περιπτώσεις ερευνητών (El-Geasyetal.,

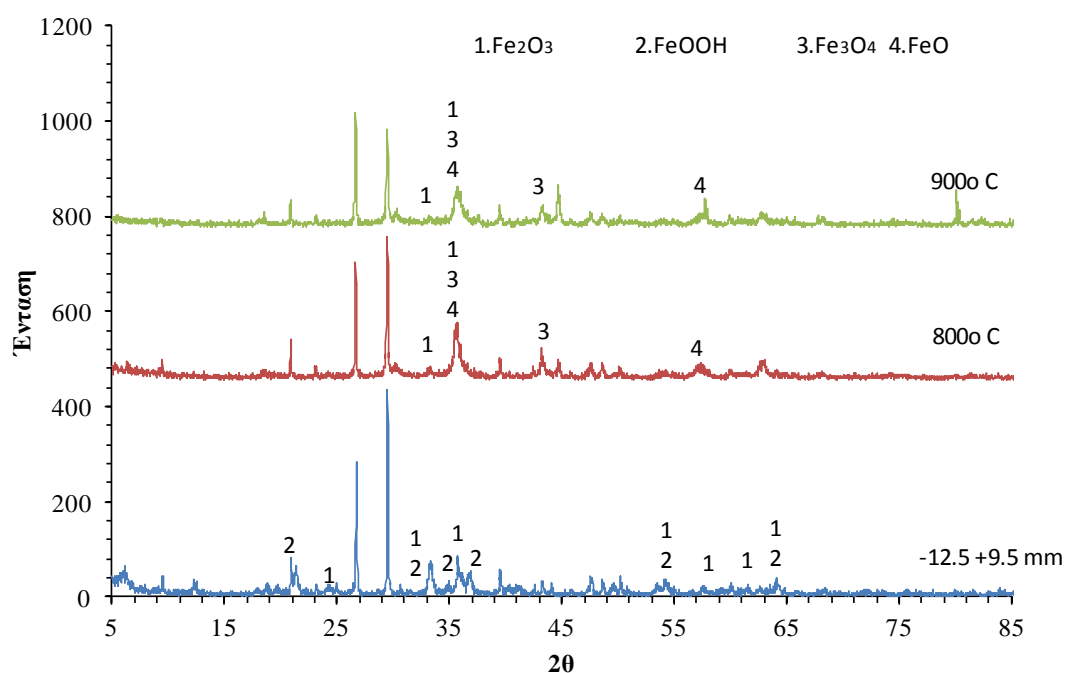
2008), οι οποίοι μελετώντας την αναγωγή μίγματος καθαρού αιματίτη και χαλαζία σε καθορισμένες αναλογίες με μονοξείδιο του άνθρακα στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, ανίχνευσαν στα φρύγματά τους την ορυκτολογική φάση του φαυαλίτη, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην αναγωγική διεργασία.

Επίσης, η διάσπαση του ασβεστίτη, που προκαλείται στους 800°C, απεικονίζεται στην μείωση του ύψους της κορυφής

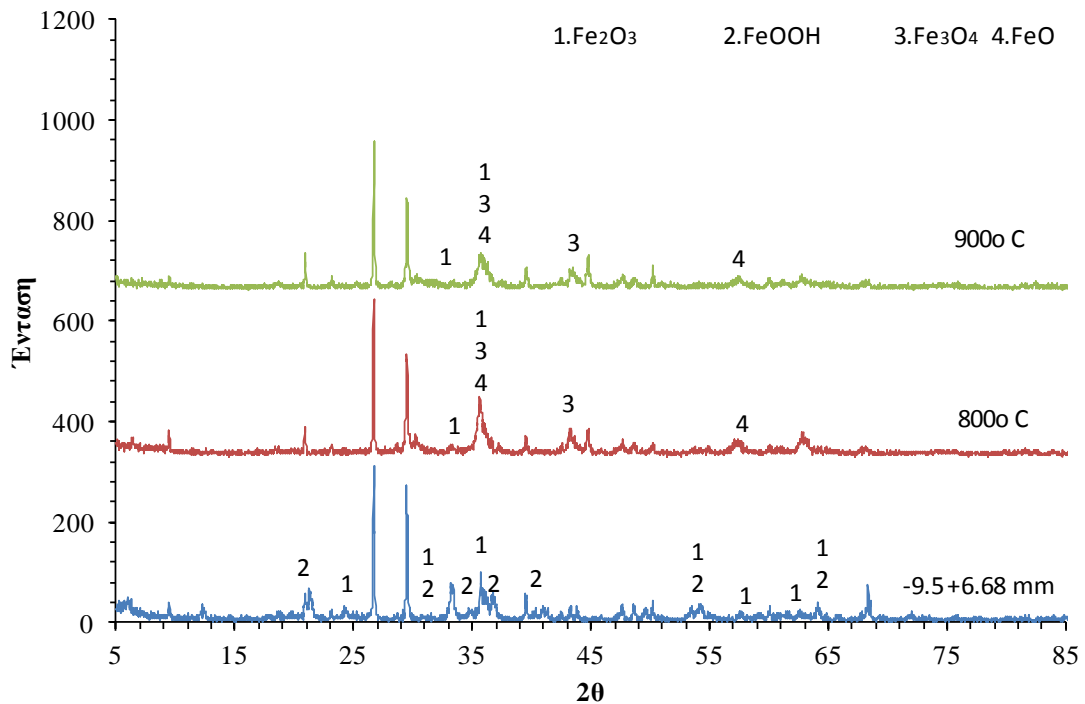
Στους 900°C, τα φαινόμενα είναι εντονότερα. Οι κορυφές, οι οποίες περιέχουν τις ορυκτολογικές φάσεις των οξειδίων κατώτερης βαθμίδας του αιματίτη (μαγνητίτης, μαγκαμίτης και βουστίτης), αυξάνονται, γεγονός που εξηγείται από την αύξηση του βαθμού αναγωγής.

Τέλος, ο χλωρίτης που υπήρχε στο μέταλλευμα έχει διασπαστεί μετά την αναγωγική φρύξη, κι αυτό παρατηρείται από το ύψος των κορυφών που έχει μειωθεί.

Στα **Σχήματα 5.18 και 5.19** απεικονίζονται τα ακτινοδιαγράμματα των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm) στους 800°C και 900°C, του δείγματος ΜΕΙ.



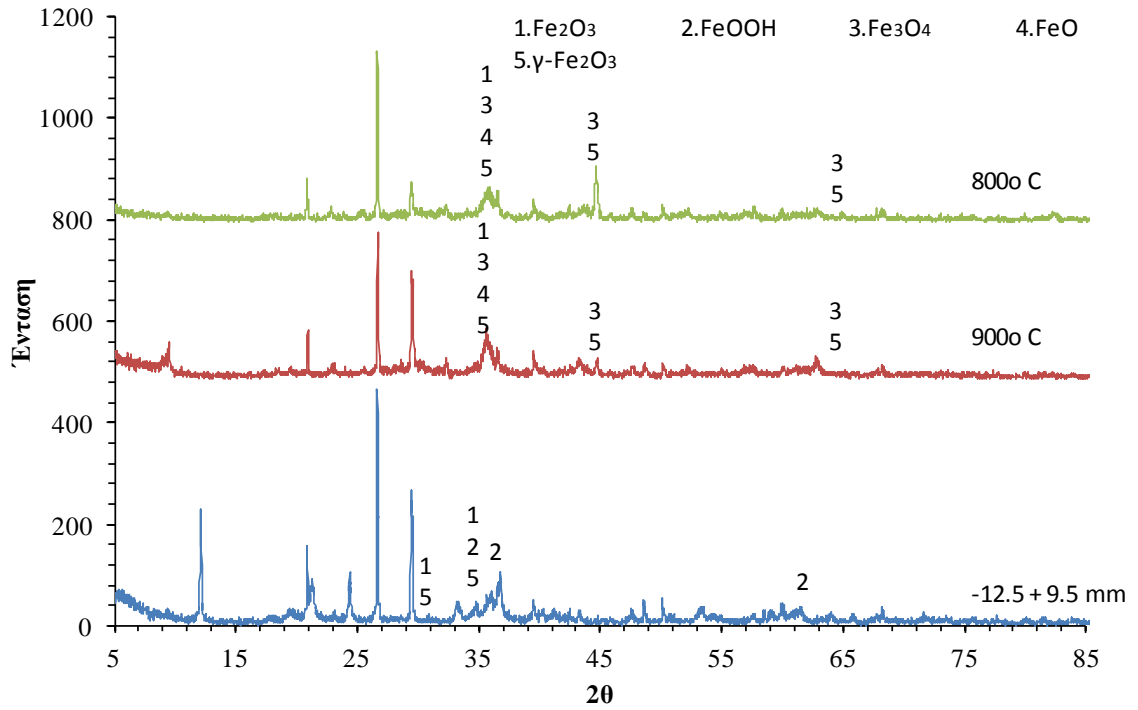
Σχήμα 5.18: Ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος ΜΕΙ, στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.



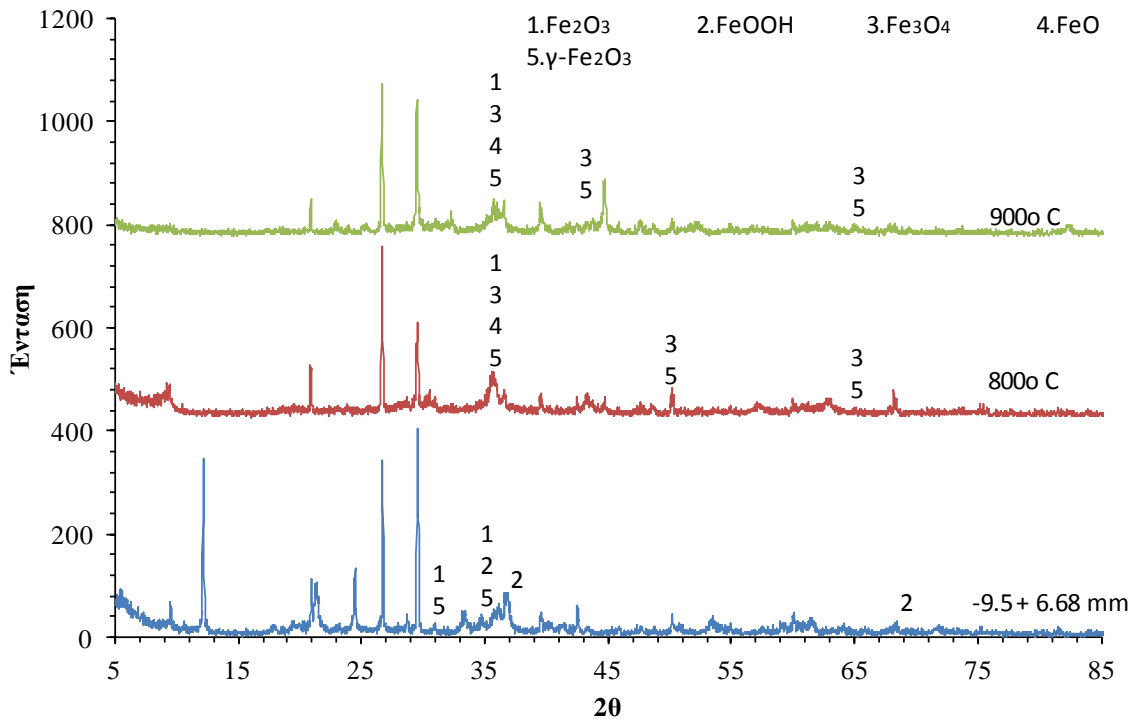
Σχήμα 5.19: Συγκριτικά ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος ΜΕΙ, στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68), στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Στα ακτινοδιαγράμματα των **Σχημάτων 5.18 και 5.19** υπάρχει πλήρη αντιστοιχία των συμπερασμάτων με τα ακτινοδιαγράμματα των **Σχημάτων 5.16 και 5.17**.

Στα **Σχήματα 5.20 και 5.21** απεικονίζονται τα ακτινοδιαγράμματα των κοκκομετρικών κλασμάτων (-12.5 + 9.5 mm) και (-9.5 + 6.68 mm) στους 800°C και 900°C, του δείγματος ΜΕΚ.



Σχήμα 5.20 : Συγκριτικά ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος MEK, στο κοκκομετρικό κλάσμα $(-12.5 + 9.5)$, στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.21 : Συγκριτικά ακτινοδιάγραμμα φρύγματος του μεταλλεύματος MEK, στο κοκκομετρικό κλάσμα $(-9.5 + 6.68)$, στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

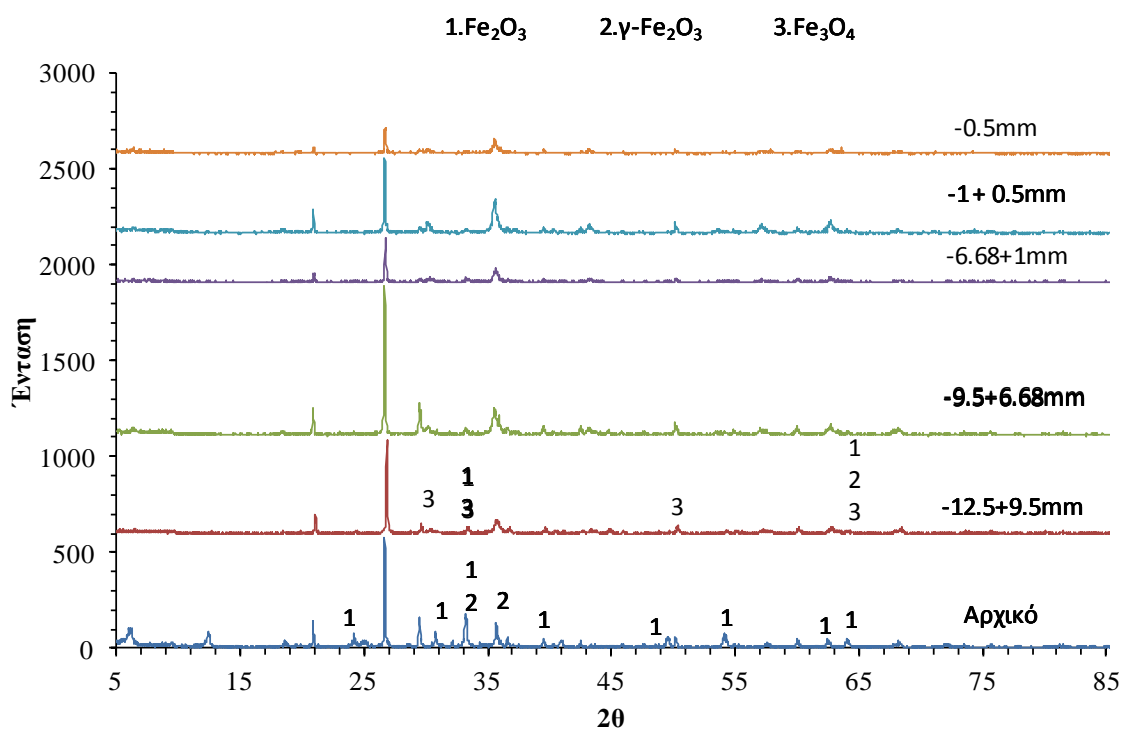
Όπως προκύπτει από τα ακτινοδιαγράμματα των Σχημάτων 5.20 και 5.21, ο μαγνητίτης, ο βουσίτης και ο μαγκαμίτης παρουσιάζονται ως ορυκτολογικές φάσεις στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Ειδικότερα, ανιχνεύεται και η ορυκτολογική φάση του φαυλίτη, καθώς και η μείωση της ορυκτολογικής φάσης του αιματίτη.

Επίσης, η διάσπαση του ασβεστίτη, που προκαλείται στους 800°C, απεικονίζεται στην μείωση του ύψους της κορυφής.

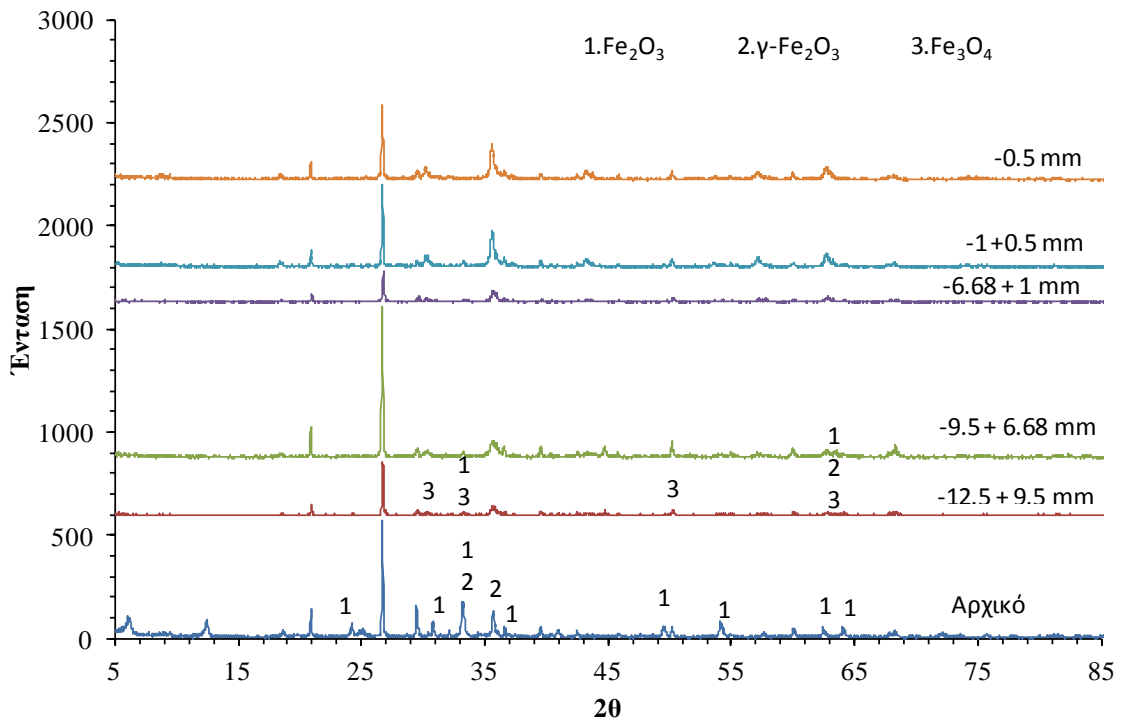
Τέλος, ο χλωρίτης που υπήρχε στο μεταλλεύμα έχει διασπαστεί μετά την αναγωγική φρύξη, κι αυτό παρατηρείται από το ύψος των κορυφών που έχει μειωθεί.

5.3.6 Σύγκριση αποτελεσμάτων των ακτινοδιαγραμμάτων των φρυγμάτων των μεταλλευμάτων ΜΕΕ, ΜΕΙ και ΜΕΚ σε όλες τις κοκκομετρίες στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Στα ακτινοδιαγράμματα των Σχημάτων 5.22-5.27, απεικονίζονται όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα των μεταλλευμάτων ΜΕΕ, ΜΕΙ και ΜΕΚ στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.



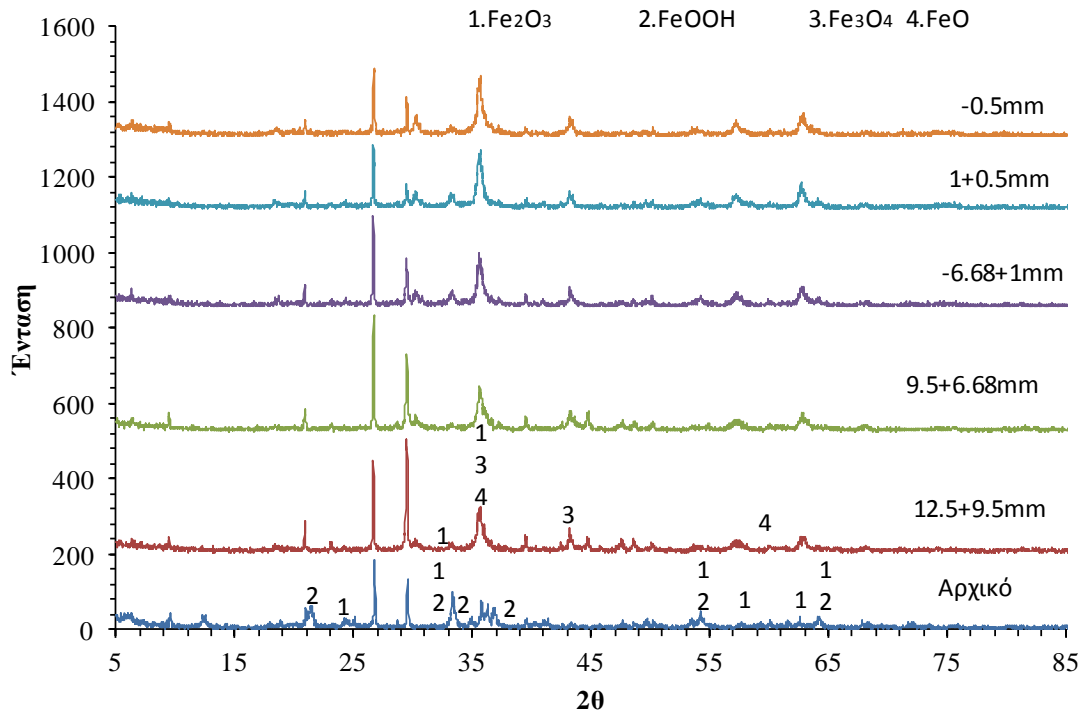
Σχήμα 5.22: Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος ΜΕΕ, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 800°C.



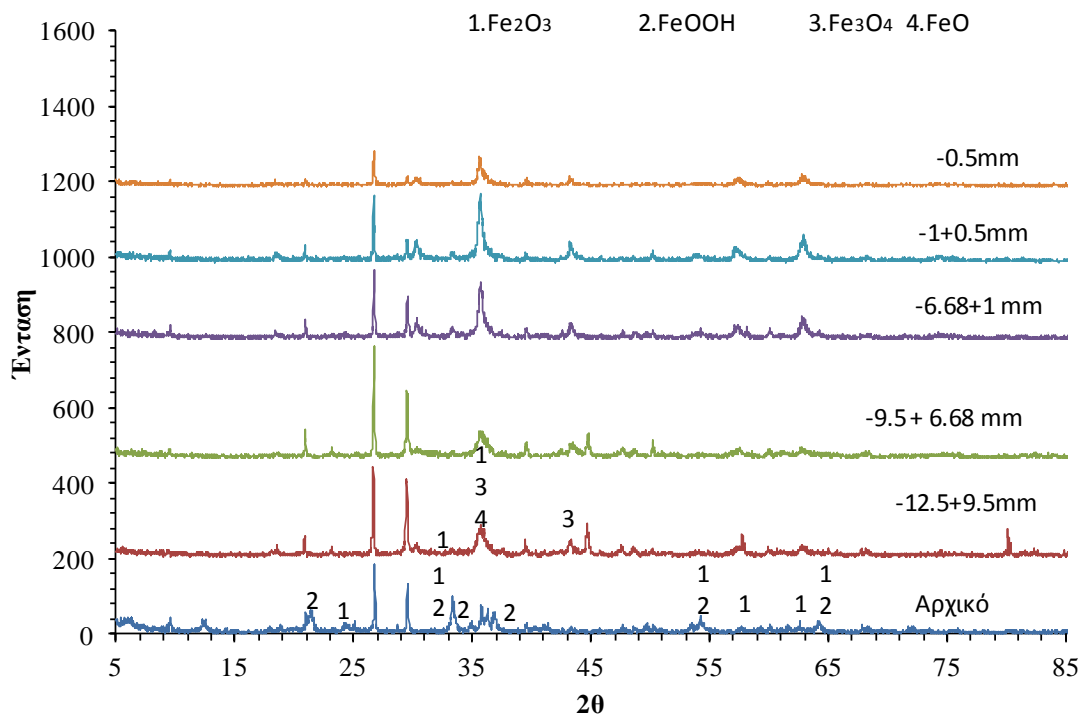
Σχήμα 5.23: Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEE, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 900°C.

Στα ακτινοδιαγράμματα των **Σχημάτων 5.22 και 5.23**, παρατηρείται πως οι ορυκτολογικές φάσεις είναι όμοιες σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα, με τη μόνη διαφορά ότι μεταβάλλεται η έντασή τους.

Πιο αναλυτικά, οι κορυφές που αποτυπώνεται ο χαλαζίας και οι κατώτερες ορυκτολογικές φάσεις του αιματίτη (μαγκαιμίτης, μαγνητίτης και βουσίτης) μειώνονται στο κοκκομετρικό κλάσμα (-12.5 + 9.5 mm), το οποίο συμφωνεί με τα αποτελέσματα του βαθμού αναγωγής.



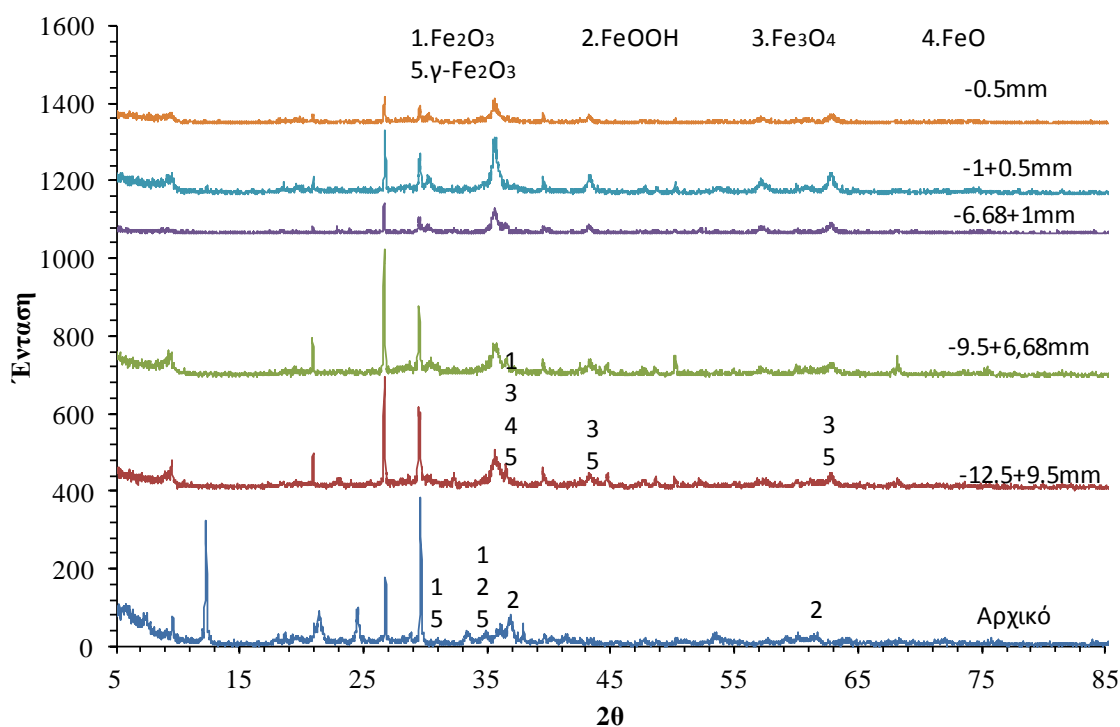
Σχήμα 5.24 : Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEI, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 800°C.



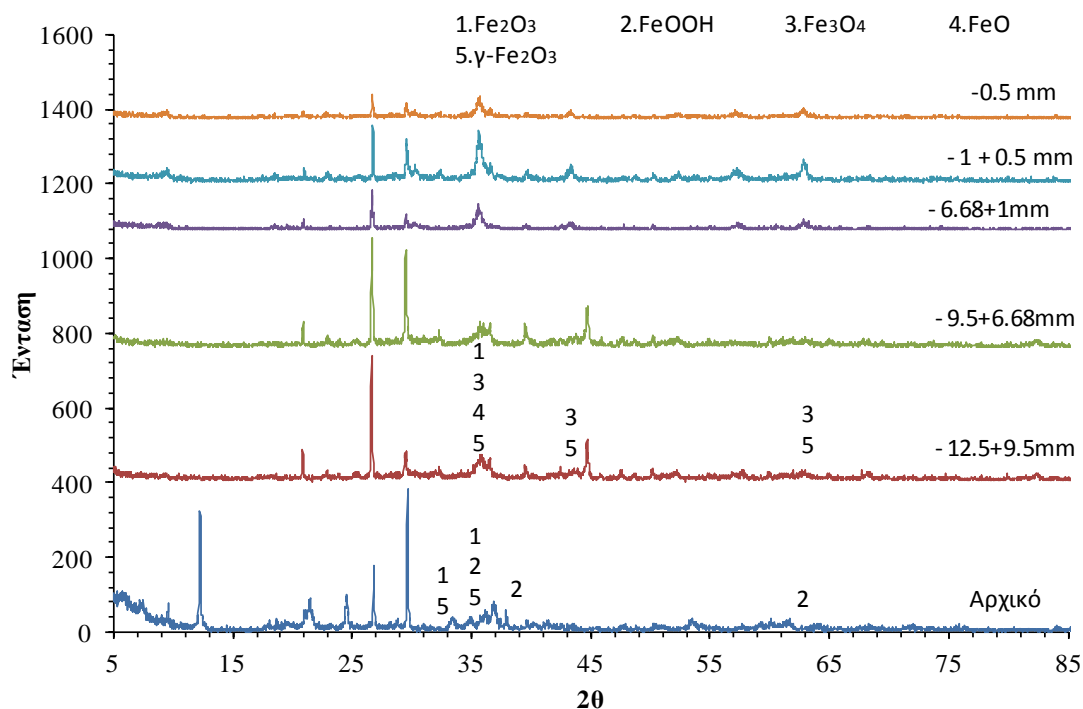
Σχήμα 5.25: Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEI, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 900°C.

Στα ακτινοδιαγράμματα των Σχημάτων 5.24 και 5.25, παρατηρείται πως οι ορυκτολογικές φάσεις είναι όμοιες σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα, με τη μόνη διαφορά ότι μεταβάλλονται οι περιεκτικότητές τους.

Πιο αναλυτικά, οι κορυφές που αποτυπώνεται ο χαλαζίας και οι κατώτερες ορυκτολογικές φάσεις του αιματίτη (μαγκαιμίτης, μαγνητίτης και βουσίτιης) μειώνονται στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68 mm), το οποίο συμφωνεί με τα αποτελέσματα του βαθμού αναγωγής.



Σχήμα 5.26: Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEK, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 800°C.



Σχήμα 5.27 : Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα του μεταλλεύματος MEK, σε όλες τις κοκκομετρίες στους 900°C .

Στα ακτινοδιαγράμματα των Σχημάτων 5.26 και 5.27, παρατηρείται πως οι ορυκτολογικές φάσεις είναι όμοιες σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα, με τη μόνη διαφορά ότι μεταβάλλονται οι περιεκτικότητές τους.

Πιο αναλυτικά, οι κορυφές που αποτυπώνεται ο χαλαζίας, ο χλωρίτης και οι κατώτερες ορυκτολογικές φάσεις του αιματίτη (μαγκαιμίτης, μαγνητίτης και βουσίτης) μειώνονται στο κοκκομετρικό κλάσμα (-9.5 + 6.68 mm), το οποίο συμφωνεί με τα αποτελέσματα του βαθμού αναγωγής.

5.3.7 Χημικές αναλύσεις των φρυγμάτων των μεταλλευμάτων MEE, MEI και MEK στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Η χημική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα φρύγματα των μεταλλευμάτων MEE, MEI και MEK και στις δύο θερμοκρασίες 800 και 900°C είναι ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας εν λόγω φρυγμάτων σε άνθρακα με την συσκευή Leco.

Στους Πίνακες 5.1-5.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα φρύγματα MEE, MEI και MEK στις δύο εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Πίνακας 5.1: Μέτρηση της περιεκτικότητας του άνθρακα (C) με χρήση της συσκευής Leco για το μετάλλευμα MEE

Κοκκομετρικό Κλάσμα(mm)	Θερμοκρασία (°C)	1 ^η Μέτρηση(%)	2 ^η Μέτρηση(%)	M.O(%)
-12.5+9.5	800	0.6881	0.7018	0.69495
	900	0.4756	0.489	0.4823
-9.5+6.68	800	0.8732	0.8836	0.8784
	900	0.4255	0.436	0.43075
-6.68+1	800	0.451	0.4523	0.45165
	900	0.4344	0.4165	0.42545
-1+0.5	800	0.2804	0.2712	0.2758
	900	0.1903	0.1905	0.1904
-0.5	800	0.4305	0.4279	0.4292
	900	0.2872	0.2858	0.2865

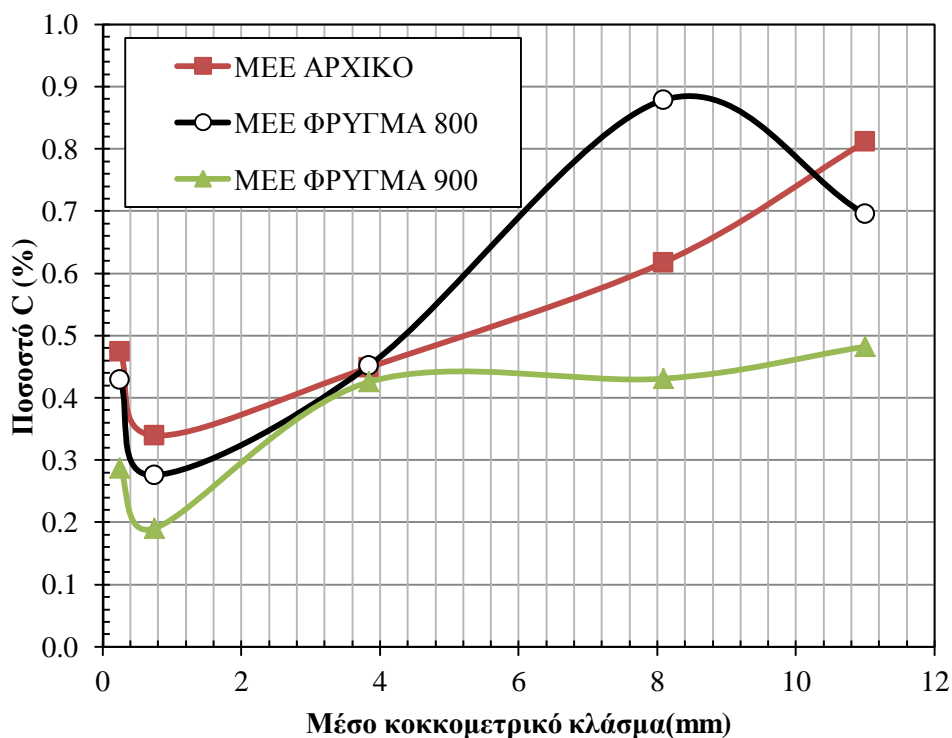
Πίνακας 5.2: Μέτρηση της περιεκτικότητας του άνθρακα (C) με χρήση της συσκευής Leco για το μετάλλευμα MEI

Κοκκομετρικό Κλάσμα(mm)	Θερμοκρασία (°C)	1 ^η Μέτρηση(%)	2 ^η Μέτρηση(%)	M.O(%)
-12.5+9.5	800	2.143	2.173	2.158
	900	2.079	2.045	2.062
-9.5+6.68	800	2.153	2.142	2.1475
	900	2.092	2.144	2.118
-6.68+1	800	0.9563	0.9406	0.94845
	900	0.9211	0.9195	0.9203
-1+0.5	800	0.4341	0.432	0.43305
	900	0.3353	0.3408	0.33805
-0.5	800	0.5139	0.5103	0.5121
	900	0.4151	0.3927	0.4039

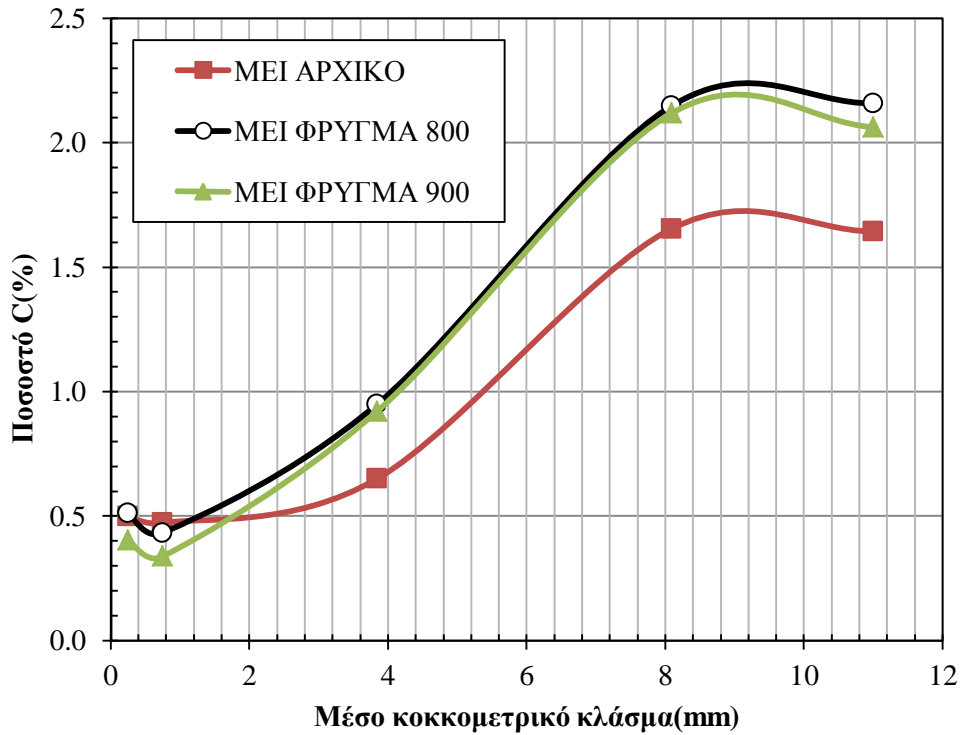
Πίνακας 5.3: Μέτρηση της περιεκτικότητας του άνθρακα (C) με χρήση της συσκευής Leco για το μεταλλεύμα MEK

Κοκκομετρικό Κλάσμα(mm)	Θερμοκρασία (°C)	1 ^η Μέτρηση(%)	2 ^η Μέτρηση(%)	M.O(%)
-12.5+9.5	800	1.686	1.726	1.686
	900	0.6637	0.6835	0.6637
-9.5+6.68	800	1.331	1.349	1.331
	900	1.313	1.281	1.313
-6.68+1	800	0.8626	0.8795	0.8626
	900	0.9211	0.9195	0.91625
			0.9114	
-1+0.5	800	0.7877	0.7828	0.7877
	900	0.6548	0.6708	0.6548
-0.5	800	0.7416	0.7345	0.7416
	900	0.5697	0.5981	0.5697

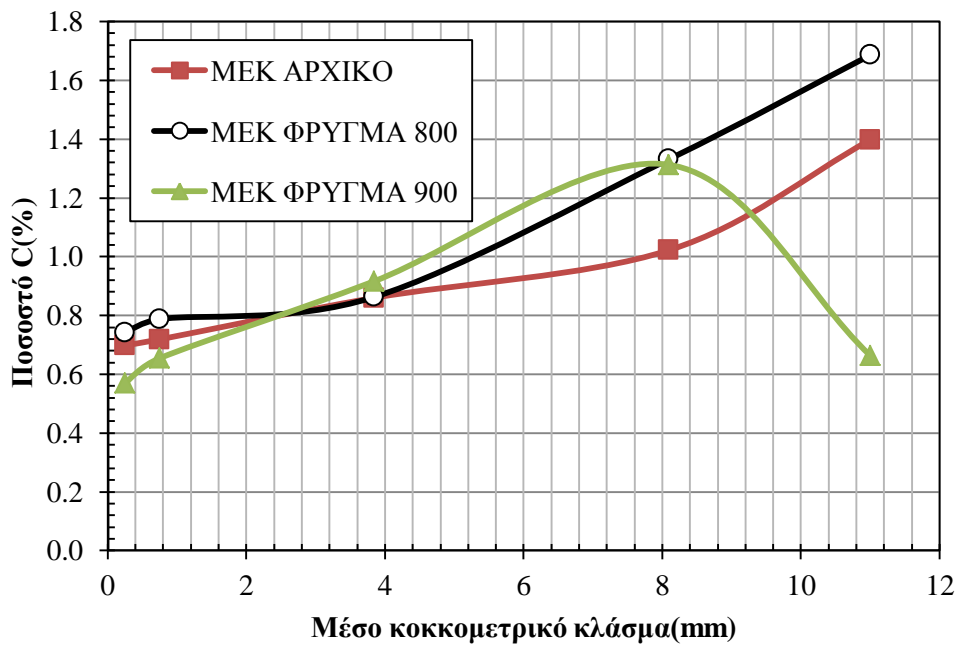
Στα διαγράμματα των Σχημάτων 5.28- 5.30 απεικονίζονται τα διαγράμματα του ποσοστού συγκέντρωσης (%) συναρτήσεως του μέσου κοκκομετρικού κλάσματος για τα μεταλλεύματα MEE, MEI και MEK στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες 25°C, 800°C και 900°C.



Σχήμα 5.28: Διάγραμμα μεταλλεύματος MEE συναρτήσεως του ποσοστού συγκέντρωσης άνθρακα (C) με το μέσο κοκκομετρικό κλάσμα για τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.29 : Διάγραμμα μεταλλεύματος MEI συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης άνθρακα (C) με το μέσο κοκκομετρικό κλάσμα για τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.30: Διάγραμμα μεταλλεύματος MEK συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης άνθρακα (C) με το μέσο κοκκομετρικό κλάσμα για τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες

Με βάση τα **Σχήματα 5.28-5.30** παρατηρείται πως στα αρχικά μεταλλεύματα ΜΕΕ,ΜΕΙ και ΜΕΚ τα λεπτομερή κοκκομετρικά κλάσματα έχουν μικρότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα σε σχέση με τα αδρομερή κοκκομετρικά κλάσματα.

Στις καμπύλες των **Σχημάτων 5.28-5.30**, όπου έχει πραγματοποιηθεί αναγωγική φρύξη στους 800°C και 900 °C, παρουσιάζεται η μείωση της περιεκτικότητας του άνθρακα να είναι πιο έντονη στους 900 °C σε σχέση με τους 800°C. Αυτό οφείλεται στην διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου που πραγματοποιείται γύρω στους 800°C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα βασικά συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική είναι τα ακόλουθα:

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε η μεταλλουργική συμπεριφορά των ελληνικών λατεριτικών μεταλλευμάτων. Οι Ελληνικοί νικελιούχοι λατερίτες παρουσιάζουν κοινές ορυκτολογικές φάσεις με μόνη διαφοροποίηση πως στο μέταλλευμα Καστοριάς (ΜΕΚ) και Αγ. Ιωάννη (ΜΕΙ) παρατηρείται η εμφάνιση του γκαιτίτη ενώ στο μέταλλευμα Ευβοίας (ΜΕΕ) του μαγκαιμίτη. Το νικέλιο στο μέταλλευμα Καστοριάς (ΜΕΚ) ενδομείται και στο πλέγμα του νεπουίτη, γεγονός που στα άλλα μεταλλεύματα δεν συμβαίνει.

Οι θερμοβαρυτομετρικές και ορυκτολογικές αναλύσεις έδειξαν ότι η υποβολή των μεταλλευμάτων σε πύρωση στους 300°C έχει ως συνέπεια την αφυδροξυλίωση του γκαιτίτη και την μετατροπή του σε αιματίτη, ενώ η πύρωση στους 800°C οδηγεί σε θερμική διάσπαση του χλωρίτη και ασβεστίτη.

Μελέτη της αναγωγής των νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με αέριο (CO/N₂)

Η αναγωγιμότητα του λατεριτικού μεταλλεύματος ΜΕΚ είναι εμφανώς υψηλότερη σε σύγκριση με των μεταλλευμάτων ΜΕΕ και ΜΕΙ μετά από την αναγωγική διεργασία 90 λεπτών σε θερμοκρασιακό εύρος 800-900°C. Το αποτέλεσμα πιστοποιήθηκε με βάση τον προσδιορισμό του βαθμού αναγωγής καθώς και των ορυκτολογικών αναλύσεων που διεκπεραιώθηκαν στα εξεταζόμενα κοκκομετρικά κλάσματα (-12.5 +9.5mm, -9.5 +6.68mm).

Στον Πίνακα 6.1 συνοψίζονται ενδεικτικά οι τελικοί βαθμοί αναγωγής μεταλλευμάτων ΜΕΕ, ΜΕΙ και ΜΕΚ μετά από 90 λεπτά με αέριο αναγωγής για τις 2 εξεταζόμενες θερμοκρασίες.

Πίνακας 6.1 : Βαθμός αναγωγής Νικελιούχων λατεριτών μετά από 90 λεπτά με αέριο αναγωγικό μίγμα (CO/N₂) στους 800 και 900°C.

Λατερίτης	Κοκκομετρικό Κλάσμα (mm)	Βαθμός Αναγωγής (%) κατά ASTM	
		800°C	900°C
MEE	-12.5 + 9.5	11.8	21.62
	-9.5 + 6.68	10.27	16.48
MEI	-12.5 + 9.5	24.28	24.27
	-9.5 + 6.68	23.90	28.23
MEK	-12.5 + 9.5	45.01	61.11
	-9.5 + 6.68	34.94	56.16

- Η θερμοκρασία ευνοεί την αναγωγή και κατά συνέπεια αυξάνεται και ο βαθμός αναγωγής του φρύγματος.
- Η ορυκτολογική ανάλυση των φρυγμάτων και των τριών μεταλλευμάτων MEE, MEI και MEK έδειξε τον μετασχηματισμό των οξειδίων του σιδήρου σε οξείδια κατώτερης οξειδωτικής βαθμίδας όπως ο μαγνητίτης και βουσίτης. Στα ακτινοδιαγράμματα των φρυγμάτων και των τριών μεταλλευμάτων δεν παρατηρήθηκε η μεταλλική φάση του σιδήρου, γεγονός που υποδηλώνει ότι ενώ η αναγωγή των οξειδίων του αιματίτη έχει ξεκινήσει δεν έχει φτάσει σε τέτοιο βαθμό ώστε να έχει παραχθεί μεταλλικός σίδηρος. Εκτός από τα οξείδια του σιδήρου, ανιχνεύθηκε στο φρύγμα η ορυκτολογική φάση του φαυάλιτη. Η πιθανότερη αιτία σχηματισμού της σύνθετης αυτής φάσης θεωρείται η διάσπαση του χλωρίτη.
- Η μείωση του μεγέθους του κόκκου οδηγεί σε χαμηλότερο βαθμό αναγωγής λόγω περιορισμού της ομαλής ροής του αναγωγικού μέσου (μονοξειδίου του άνθρακα) από τα μικρότερα κενά που σχηματίζονται.
- Η μέτρηση της περιεκτικότητας του άνθρακα στα φρύγματα σε σχέση με τα αρχικές μετρήσεις στα μεταλλεύματα MEE, MEI και MEK υποδηλώνει την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου που πραγματοποιείται στους 790°C με 800°C.

- Η μελέτη της αναγωγικής φρύξης δεν θεωρείται ολοκληρωμένη καθώς πρέπει να διεκπεραιωθούν και άλλες μετρήσεις, π.χ. η μέτρηση μεταλλικού σιδήρου στο φρύγμα για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα του συγκεκριμένου φαινομένου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θεωρήθηκε πως η απώλεια του βάρους κατά την διάρκεια της αναγωγικής φρύξης οφείλεται μόνο στην αναγωγή των οξειδίων του αιματίτη και δεν έχουν συμπεριληφθεί άλλα φαινόμενα που πραγματοποιούνται στην πειραματική διαδικασία όπως η εναπόθεση του άνθρακα.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής 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.
- Μελέτη της επίδρασης της χρονικής διάρκειας αλλά και της θερμοκρασίας την αναγωγικής φρύξης.
- Μελέτη του φαινομένου της εναπόθεσης του άνθρακα κατά τη διάρκεια της αναγωγής.

Βιβλιογραφία

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Bergman, R.A. (2003). Nickel Production from Low-Iron Laterite Ores: Process Descriptions, *CIM Bulletin*, 96 (1072), pp. 127-138
2. 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
3. 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.
4. 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.
1. Gupta, C.K. (2003). *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-30376-6.
2. Kawahara, M., Toguri, J.M. and Bergman, R.A. (1988). Reducibility of Laterite Ores, *Metallurgical Transactions B*, April, 19(B), pp. 181-185.
3. 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.
4. O' Conor, 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.
5. 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.
6. Unesco – IUGS, (1979). *International Seminar on Lateritisation Processes*, Abstracts of Papers. Trivandrum, India.
7. Valix, M. and Cheung, W.H. (2002). Effect of Sulfur on the Mineral Phases at High Temperature Reduction, *Minerals Engineering*, 15, pp. 523-530.

8. Valix, M. and Cheung, W.H. (2002). Study of Phase Transformation of Laterite Ores at High Temperature, *Minerals Engineering*, 15, pp. 607-612.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Zevgolis, E., Zografidis, C., Halikia, I. and Perraki, M. (2009). Roastingreduction 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.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αλμπαντάκης, Ν. (1984). Νικελιούχα Ορυκτά στα Κοιτάσματα της Ζώνης Ανατολικής Ελλάδας, *Ορυκτός Πλούτος*, 31, σελ. 9-32.
2. Ζευγώλης, Ε. Ν. (1982). Συμβολή στη Μελέτη των Προβλημάτων της Περιστροφικής Καμίνου Αναγωγής των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών, Διατριβή για Υφηγεσία, ΕΜΠ, Αθήνα.
3. Ζευγώλης, Ε. Ν. (1985). Η Λειτουργία των Ηλεκτροκαμίνων Αναγωγικής Τήξης των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών, *Ορυκτός Πλούτος*, 38, σελ. 29-40.
4. 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.
5. Ζευγώλης, Ε.Ν. (2003). Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος στη Βιομηχανία, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
6. Ζευγώλης, Ε.Ν. και Κοντός, Ι.Α. (2000). Η Διεθνής Εικόνα του Νικελίου και η Θέση της Ελληνικής Βιομηχανίας Σιδηρονικελίου σε Αυτή, *Πρακτικά του*

- 3^ο Συνεδρίου του Ορυκτού Πλούτου, Τεχνικό Επιμελητήριο της Ελλάδος, Αθήνα, 22-24 Νοεμβρίου, σελ. 199-208.*
7. Ζευγώλης, Ε.Ν. (1986). Η Σημασία της Κοκκομετρίας Σιδηρομεταλλεύματος κατά την Αναγωγική Φρύξη σε Περιστροφική Κάμινο, *Ορυκτός Πλούτος*, 45, σελ. 103-110.
 8. Ζευγώλης, Ε.Ν. (1988). Η Επίπτωση της Κοκκομετρίας στην Παραγωγή Σιδηροκράματος με τη Μέθοδο της Περιστροφικής Καμίνου – Ηλεκτροκαμίνου, *Ορυκτός Πλούτος*, 54, σελ. 39-46.
 9. 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.
 10. Ζευγώλης, Ε.Ν. (2004). *Μεταλλουργία Σιδήρου - Χυτοσιδήρου. Θεωρία και Τεχνολογία*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
 11. Ζωγραφίδης Χ.(2009). Μελέτη της φυσικοχημικής συμπεριφοράς νικελιούχων λατεριτών με στόχο την ενεργειακή βελτιστοποίηση της πυρομεταλλουργικής τους κατεργασίας.
 12. Μπόσκος, Ε., Ορφανουδάκη, Α. και Περράκη, Θ. (2000). Κατανομή του Νικελίου στις Ορυκτολογικές Φάσεις Fe-Ni- ούχων Λατεριτών του Ελλαδικού Χώρου, *Πρακτικά του 3ου Συνεδρίου του Ορυκτού Πλούτου, Τεχνικό Επιμελητήριο της Ελλάδος, Αθήνα, 22-24 Νοεμβρίου, σελ. 107-115.*