



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Σφαιροποίηση ιστορικών αποθέσεων σκόνης  
περιστροφικών καμίνων



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Παναγιώτης Λυκουρέζος

Επιβλέπων: Άνθιμος Ξενίδης

Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2016



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε αφενός στο εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και αφετέρου στην εταιρεία βιομηχανικών ορυκτών Imerys (πρώην S&B) .

Με την ολοκλήρωση της επιθυμώ να ευχαριστήσω ιδιαίτερα:

Τον Καθηγητή κ. Α.Ξενίδη για την ανάθεση του θέματος καθώς και για το ενδιαφέρον και την αμέριστη συμπαράστασή του σε όλα τα στάδια υλοποίησης της εργασίας. Οι πολύτιμες συμβουλές του και η σωστή καθοδήγηση του σε κάθε στάδιο δημιουργίας της παρούσας εργασίας, συνετέλεσαν στο μέγιστο βαθμό για να πάρει την τελική μορφή της.

Το μηχανικό κ. Τάσο Μαρμούτα του Μεταλλουργικού συγκροτήματος της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜ ΑΕ για τη βοήθεια του αρχικά στην ιδέα του θέματος της παρούσας διπλωματικής και στη συνέχεια στη συγκέντρωση των δειγμάτων, που αποτέλεσαν τις πρώτες ύλες των πειραμάτων της παρούσας εργασίας.

Το προσωπικό της εταιρείας Βιομηχανικών Ορυκτών Imerys, που με θέρμη με δέχτηκε για την πραγματοποίηση κάθε είδους πειραμάτων και δοκιμών. Χωρίς την πρακτική τους βοήθεια, δεν θα ήταν εφικτή η ολοκλήρωση της διπλωματικής.

Τον Δρ. Απόστολο Κούρτη και τον Υ.Δ Δημήτριο Σπάρη για την πολύτιμη βοήθεια τους στην διεξαγωγή των απαιτούμενων πειραμάτων και στη συμβολή τους σε πρακτικά ζητήματα που προέκυπταν.

Τους γονείς μου, Ανδριάνα και Γιάννη, τον αδερφό μου, τους φίλους μου και ιδιαίτερα την Έλενα για την αμέριστη ηθική συμπαράσταση αλλά και την εμφύσηση δύναμης και πίστης σε όλα αυτά τα χρόνια προσπαθειών μου.

Παναγιώτης Λυκουρέζος

Ιούλιος 2016



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η φυσικοχημική συμπεριφορά σφαιριδίων παραγομένων από σκόνη αναγωγικής φρύξης ελληνικών νικελιούχων λατεριτών. Η σκόνη αυτή προέρχεται από τα συστήματα αποκονίωσης των περιστροφικών καμίνων του μεταλλουργικού συγκροτήματος Λάρυμνας. Έχει αποτεθεί πριν από πολλά έτη, αλλά εξακολουθεί να αποτίθεται μερικώς μέχρι και σήμερα στο χώρο πέριξ του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ σε τρεις σωρούς εκτεθειμένη στα σημεία απόθεσης επί σειρά ετών στις εκάστοτε καιρικές συνθήκες. Λόγω της σημαντικής περιεκτικότητας της σκόνης σε Ni αλλά και σε C, αυτή αποτελεί ουσιαστικά ένα έτοιμο μεταλλουργικό μίγμα που η αξιοποίηση του παρουσιάζει ιδιαίτερο τεχνικό, οικονομικό και περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Λόγω όμως της κοκκομετρίας της η σκόνη δεν μπορεί να τροφοδοτηθεί ως έχει στις περιστροφικές καμίνους. Για να γίνει αυτό απαιτείται η δημιουργία συσφαιρωμάτων (pellets) τα οποία θα πρέπει να παρουσιάζουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά που θα επιτρέπουν την επανατροφοδοσία τους στις περιστροφικές καμίνους .

Η σφαιροποίηση των ιστορικών αποθέσεων της σκόνης των απαερίων των περιστροφικών καμίνων πραγματοποιήθηκε σε τροχό συσφαίρωσης στην εταιρεία βιομηχανικών ορυκτών Imerys. Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραματικών δοκιμών παρασκευής σφαιριδίων, που περιλάμβαναν την προσθήκη 5% κ.β. τσιμέντου ή 0,7% μπεντονίτη ως συνδετικού μέσου. Στη συνέχεια, προσδιορίστηκε η υγρασία των σφαιριδίων, η αντοχή τους σε πτώση και η αντοχή τους σε συμπίεση και εξετάστηκαν συγκριτικά τα αποτελέσματα και για κάθε κοκκομετρικό κλάσμα και κάθε συνδετικό υλικό.

Η αντοχή των σφαιριδίων σε πτώση με τη χρήση των δύο συνδετικών μέσων ήταν χαμηλή, λόγω των χαμηλών επιπέδων υγρασίας αλλά και της χαμηλής περιεκτικότητας σε συνδετικό υλικό. Σύμφωνα με τη ισχύουσα πρακτική, ένας ικανοποιητικός αριθμός ρίψεων πριν τη θραύση ή τη ρωγμάτωση είναι αυτός των 5, ο οποίος όμως δεν καλύπτεται εφόσον για τα σφαιρίδια που παρήχθησαν ο μέσος όρος ήταν στις 2 περίπου ρίψεις. Αναφορικά με την αντοχή των σφαιριδίων σε θραύση (συμπίεση), η ισχύουσα πρακτική απαιτεί 1 με 1,5 kg/σφαιρίδιο. Σφαιρίδια με διάμετρο 8mm και άνω ικανοποιούν τις τιμές αυτές από τη δεύτερη ημέρα

παρασκευής τους. Επιπλέον, τα μεγαλύτερης διαμέτρου σφαιρίδια δεν επηρεάστηκαν από το συνδετικό υλικό, αφού τελικά αποκτούν ίδιες αντοχές, ενώ παρατηρήθηκε πως στα λεπτότερα σφαιρίδια ο μπεντονίτης προσδίδει υψηλότερες τιμές αντοχής συγκριτικά με το τσιμέντο.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε ο βαθμός αναγωγής των συσφαιρωμάτων στη θερμοκρασία των 950°C χρησιμοποιώντας μίγμα CO-N<sub>2</sub> ως αναγωγικό μέσο. Η μελέτη του βαθμού αναγωγής των σφαιριδίων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με την εφαρμογή της πρότυπης μεθόδου ASTM E 1071-85, σύμφωνα με την οποία δείγμα συσφαιρωμάτων μεταλλευμάτων σιδήρου έρχεται σε επαφή με προθερμασμένο ρεύμα αναγωγικού μέσου, με συνεχή καταγραφή του βάρους του δείγματος. Οι απώλειες μάζας κατά το στάδιο αναγωγής αντιστοιχούν σε απώλεια οξυγόνου από τα περιεχόμενα στο μέταλλευμα οξειδία του σιδήρου, και τελικά χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του βαθμού αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων.

Από τα διαγράμματα του βαθμού αναγωγής συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου, παρατηρείται ότι ο μεγαλύτερος βαθμός αναγωγής επιτυγχάνεται στο στάδιο της πύρωσης και όχι στο αντίστοιχο της αναγωγικής φρύξης. Επίσης, σε όλες τις σειρές των πειραμάτων υπήρξε απώλεια μάζας αμέσως μετά την έναρξη της δοκιμής και δεν παρατηρήθηκε μία αρχική περίοδος επώασης, η οποία έχει αναφερθεί από άλλους μελετητές. Ο ρυθμός αναγωγής, όπως και ο τελικός βαθμός αναγωγής αυξάνουν με τη μείωση της διαμέτρου των σφαιριδίων. Το γεγονός εξηγείται από τη μεγαλύτερη διαδρομή που πρέπει να διανύσουν τα αναγωγικά αέρια με την αύξηση της διαμέτρου για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις μέχρι το κέντρο του σφαιριδίου. Τέλος, να σημειωθεί ακόμη ότι η πρόοδος και η ταχύτητα αναγωγής των σφαιριδίων -12,5+9,5 mm με τσιμέντο 5%, είναι μεγαλύτερη από αυτή των αντίστοιχων σφαιριδίων με μπεντονίτη 0,7%.

## **ABSTRACT**

In the present Thesis, the physicochemical behavior of pellets produced from the reductive roasting powder of Greek nickel laterites is studied. This powder results from the de-dusting process of the Rotary Kiln Furnaces of the metallurgical plant of GMM LARCO S.A. For the purposes of the study, powder samples were collected from the area around the metallurgical plant of GMM LARCO S.A, from three different stock piles which were exposed to various prevailing weather conditions throughout the previous years. Since the powder contains a significant amount of Ni and C, it can be exploited as a metallurgical mixture of particular technical, economic and environmental interest. However due its particle size, the powder cannot be fed as such to the rotary kilns. In that context, pelletizing of the powder shall allow its effective use as feed for the Rotary Kilns.

The pelletizing process of the rotary kiln furnace off-gas dust took place in a conglomeration wheel owned by IMERYS Company that is specialized on industrial minerals production. Two experimental series for pellets production have been performed each one using a different binder (i.e. 5% cement or 0.7% bentonite, respectively). In addition, the moisture content of the pellets was determined as well as their resistance to drop and compression and comparative results were concluded for each granulometric fraction and binder used.

From the chemical, particle size and mineralogical analyses of the laboratory produced pellets useful data was derived for an in-depth knowledge of the material properties. According to current practice, a sufficient number of drop sets before pellet's fracturing or cracking are 5, which though has not been achieved as the corresponding average for the particular pellets produced in this study was only 2 drop sets. As regards pellets compression strength, the current practice refers to 1 to 1.5 kg/pellet. Pellets with 8mm diameter and above, meet these values from the second day of their production. In addition, coarser pellets were unaffected by the binder used, as they eventually acquire similar strengths. However, it was observed that as regards the finer pellets, bentonite as a binder results to higher strength values compared to that of cement as a binder.

Furthermore, the reduction degree of the pellets in the temperature of 950°C was studied by using a mixture of CO and N<sub>2</sub> as reducing gas. The study on the reduction degree took place in the Laboratory of Metallurgy of the School of Mining and Metallurgical Engineering of the National Technical University of Athens by using the standard method ASTM E 1071-85. In this method, a sample of pelletized iron is contacted with preheated reducing gas stream and the sample's weight is continuously recorded. Mass loss during the reduction process essentially corresponds to loss of oxygen from the iron oxides and is subsequently used to determine the reduction degree of the iron ore sample.

From the observation of the diagrams presenting reduction degree as a function of temperature and time, it can be concluded that higher reduction degrees are achieved during the calcination phase and not during reductive roasting. Moreover, in all experimental series, mass loss was immediate, and the initial incubation period, which has been reported by other researchers, was not observed. In addition to that, reduction rate, as well as overall reduction degree, both increase with the decrease of the pellets' diameter. This can be attributed to the longer distance that reductive gases have to travel, due to the diameter increase, in order to react up to the center of the pellet. Finally, it should be noted that the progress and the reduction rate of the -12.5 + 9.5mm pellets with 5% cement as a binder was higher than that of the respective pellets with 0.7% bentonite.



## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Οι ελληνικοί νικελιούχοι λατερίτες κατεργάζονται πυρομεταλλουργικά στο μεταλλουργικό εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜ Α.Ε για την παραγωγή κράματος Fe - Ni. Κατά την κατεργασία τους στις περιστροφικές κάμινους παράγεται λεπτομερής σκόνη. Μέρος της υπάρχουσας σκόνης του μεταλλεύματος και αυτής που παράγεται κατά την επεξεργασία παρασύρονται από τα απαέρια των κάμινων. Η συγκράτηση της σκόνης γίνεται με συνδυασμό ξηρής - υγρής αποκονίωσης (πολυκυκλώνες - πύργοι πλύσης) ή ξηρής αποκονίωσης (ηλεκτροστατικά φίλτρα). Η σκόνη στο σύνολό της ανακυκλώνεται και επανατροφοδοτείται στις περιστροφικές καμίνους, αφού συσφαιρωθεί με κατάλληλη προσθήκη νερού και τσιμέντου σε περιστρεφόμενους δίσκους συσφαίρωσης.

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί η διερεύνηση της δυνατότητας εκμετάλλευσης του ιστορικού αποθέματος κόνεων, οι οποίες προέρχονται από τις μονάδες αποκονίωσης των περιστροφικών καμίνων του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ.

Το αντικείμενο της εν λόγω εργασίας επικεντρώνεται σε ορισμένες μετρήσεις και δοκιμές που κρίνονται σημαντικές και οδηγούν σε ασφαλή συμπεράσματα για τη δυνατότητα αξιοποίησης των κόνεων. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν, θεωρούνται χρήσιμα για τις περαιτέρω εισηγήσεις, σχετικά με τον εξοπλισμό που απαιτείται για μια νέα μονάδα σφαιροποίησης που περιλαμβάνεται στον προγραμματισμό της εταιρείας ΛΑΡΚΟ.

Η εργασία χωρίζεται σε δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό.

Στο θεωρητικό μέρος αναπτύσσεται η εξέλιξη της μεθόδου της συσφαίρωσης λεπτομερών υλικών, οι εφαρμογές της, οι συσκευές συσφαίρωσης, τα συνδετικά υλικά που χρησιμοποιούνται και οι θεωρητικοί μηχανισμοί και εξισώσεις που την περιγράφουν. Γίνεται επίσης κριτική ανασκόπηση της βιβλιογραφίας που σχετίζεται με τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των οξειδίων του σιδήρου καθώς επίσης και της αναγωγιμότητας των οξειδίων του σιδήρου από άνθρακα.

Στο πειραματικό μέρος γίνεται χαρακτηρισμός των δειγμάτων κόνεων από τις περιστροφικές καμίνους. Στη συνέχεια μελετάται η διαδικασία της συσφαίρωσης με

σκοπό την παραγωγή σφαιριδίων, με χρήση των δύο πιο ευρέως διαδεδομένων συνδετικών μέσων στη σιδηρομεταλλουργία, τσιμέντου και μπεντονίτη. Τέλος γίνεται διερεύνηση των μηχανικών ιδιοτήτων των συσφαιρωμάτων και προσδιορίζεται ο βαθμός αναγωγής τους.

## Πίνακας Περιεχομένων

|   |           |
|---|-----------|
| <b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b> .....  | <b>3</b>  |
| <b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....   | <b>5</b>  |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | <b>7</b>  |
| <b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....   | <b>9</b>  |
| <b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup></b> .....   | <b>15</b> |
| <b>Νικελιούχα Λατεριτικά Μεταλλεύματα</b> .....   | <b>15</b> |
| 1.1 Εισαγωγή - Το νικέλιο ως πολύτιμο μέταλλο .....   | 15        |
| 1.3 Κατάταξη λατεριτικών μεταλλευμάτων βάσει ορυκτολογικής/χημικής<br>σύστασης.....                 | 16        |
| 1.4 Παραγωγή νικελιούχων προϊόντων με πυρομεταλλουργικές και<br>υδρομεταλλουργικές διεργασίες ..... | 18        |
| 1.5 Μεταλλουργική κατεργασία ελληνικών νικελιούχων λατεριτών .....                                  | 18        |
| <b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup></b> .....   | <b>20</b> |
| <b>Συσσωμάτωση λεπτομερών υλικών</b> .....  | <b>20</b> |
| 2.1 Εισαγωγή.....   | 20        |
| 2.2 Μέθοδοι συσσωμάτωσης .....  | 20        |
| 2.2.1 Συσσωμάτωση με συμπίεση .....   | 20        |
| 2.2.2 Συσσωμάτωση με θερμικές διαδικασίες.....  | 22        |
| 2.2.3 Συσσωμάτωση σε υγρά συστήματα.....  | 23        |
| 2.2.4 Συσσωμάτωση με μεθόδους ψεκασμού.....   | 23        |
| 2.2.5 Συσσωμάτωση με περιστροφή .....   | 23        |
| 2.3 Η συσφαίρωση λεπτομερών υλικών .....  | 24        |
| 2.3.1 Ανασκόπηση της συσφαίρωσης λεπτομερών υλικών .....  | 24        |
| 2.3.2 Θεωρία συσφαίρωσης της σκόνης.....  | 25        |
| 2.3.3 Εφαρμογές της συσφαίρωσης στη μεταλλουργία .....  | 29        |
| 2.4 Συσκευές Συσφαίρωσης .....  | 30        |
| 2.4.1 Περιστρεφόμενο τύμπανο συσφαίρωσης .....  | 30        |
| 2.4.2 Δίσκος συσφαίρωσης.....   | 31        |
| 2.4.3 Άλλοι τύποι μηχανημάτων συσφαίρωσης .....   | 35        |
| <b>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup></b> .....   | <b>37</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Συνδεδεικμένα υλικά συσσωμάτωσης</b> .....                     | <b>37</b> |
| 3.1 Γενικά.....   | 37        |
| 3.2 Είδη συνδεδεικμένων υλικών .....                              | 40        |
| 3.2.1 Τσιμέντο .....  | 41        |
| 3.2.2 Μπεντονίτης.....  | 43        |
| 3.2.3 Οργανικά συνδεδεικμένα υλικά.....                           | 45        |
| <b>Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup></b> .....                               | <b>48</b> |
| <b>Θερμοδυναμική συμπεριφορά των οξειδίων του σιδήρου</b> .....   | <b>48</b> |
| 4.1 Εισαγωγή.....   | 48        |
| 4.2 Φάσεις του σιδήρου στο σύστημα Fe-O .....                     | 48        |
| 4.3 Διάγραμμα του Ellingham για τα οξείδια .....                  | 50        |
| 4.4 Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου με CO.....                   | 54        |
| <b>Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup></b> .....                               | <b>56</b> |
| <b>Αναγωγιμότητα των οξειδίων του σιδήρου από C</b> .....         | <b>56</b> |
| 5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναγωγιμότητα .....             | 56        |
| 5.1.1 Επίδραση του πορώδους.....                                  | 56        |
| 5.1.2 Μεταβολές της κρυσταλλικής δομής κατά την αναγωγή .....     | 57        |
| 5.1.3 Προσμίξεις και προσθήκες .....                              | 58        |
| 5.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας .....                             | 60        |
| <b>Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup></b> .....                               | <b>61</b> |
| <b>Τμήμα πελλετοποίησης της ΛΑΡΚΟ</b> .....                       | <b>61</b> |
| 6.1 Εισαγωγή.....   | 61        |
| 6.2 Ποιότητα παραγόμενου προϊόντος πελλετοποίησης.....            | 61        |
| 6.3 Περιγραφή των εγκαταστάσεων και της τεχνικής λειτουργίας..... | 64        |
| 6.3.1 Κύκλωμα επεξεργασίας ξηρής σκόνης.....                      | 65        |
| 6.3.2 Κύκλωμα επεξεργασίας υγρής σκόνης (λάσπης) .....            | 68        |
| <b>Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup></b> .....                               | <b>71</b> |
| <b>Δειγματοληψία και προπαρασκευή δειγμάτων</b> .....             | <b>71</b> |
| 7.1 Πρώτες ύλες .....   | 71        |
| 7.2 Προπαρασκευή πρώτων υλών.....                                 | 72        |
| 7.3 Χημικές αναλύσεις δειγμάτων .....                             | 75        |
| 7.3.1 Σύντηξη δείγματος σκόνης Π/Κ .....                          | 75        |

---

|  |            |
|--|------------|
| 7.3.2 Προσδιορισμός σιδήρου (ως $Fe_{met}$ και $Fe^{2+}$ ) στο δείγμα σκόνης απαερίων Π/Κ με τιτλοδότηση $K_2Cr_2O_7$ .....  | 76         |
| 7.3.3 Προσδιορισμός C και S στη συσκευή LECO.....  | 78         |
| 7.3.4 Φασματοσκοπία XRF.....   | 80         |
| 7.3.5 Προσδιορισμός $CaCO_3$ στο δείγμα σκόνης Π/Κ (Μέθοδος Bernard).....  | 81         |
| <b>Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup> .....</b>  | <b>83</b>  |
| <b>Σφαιροποίηση δειγμάτων σκόνης.....</b>  | <b>83</b>  |
| 8.1 Σφαιροποίηση σε περιστρεφόμενο δίσκο .....   | 83         |
| 8.2 Σφαιροποίηση σε τροχό συσφαίρωσης .....  | 86         |
| 8.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας σφαιριδίων .....  | 93         |
| 8.2.2 Αντοχή σφαιριδίων σε πτώση (Green drop number).....  | 94         |
| 8.2.3 Υγρή αντοχή σφαιριδίων σε συμπίεση (Green compression strength) .....  | 96         |
| <b>Κεφάλαιο 9<sup>ο</sup> .....</b>  | <b>105</b> |
| <b>Μελέτη αναγωγιμότητας συσφαιρωμάτων σκόνης απαερίων Π/Κ .....</b>   | <b>105</b> |
| 9.1 Πειραματική διάταξη και περιγραφή της διαδικασίας για την πραγματοποίηση δοκιμών αναγωγής με αέριο αναγωγικό μίγμα ..... | 105        |
| 9.2 Προσδιορισμός του βαθμού αναγωγής των δειγμάτων κατά ASTM.....   | 111        |
| 9.3 Αποτελέσματα αναγωγής συσφαιρωμάτων σκόνης Π/Κ.....  | 114        |
| 9.3.1 Αναγωγή συσφαιρωμάτων τσιμέντου .....  | 117        |
| 9.3.2 Αναγωγή συσφαιρωμάτων μπεντονίτη .....   | 120        |
| <b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>  | <b>124</b> |
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>  | <b>126</b> |

## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

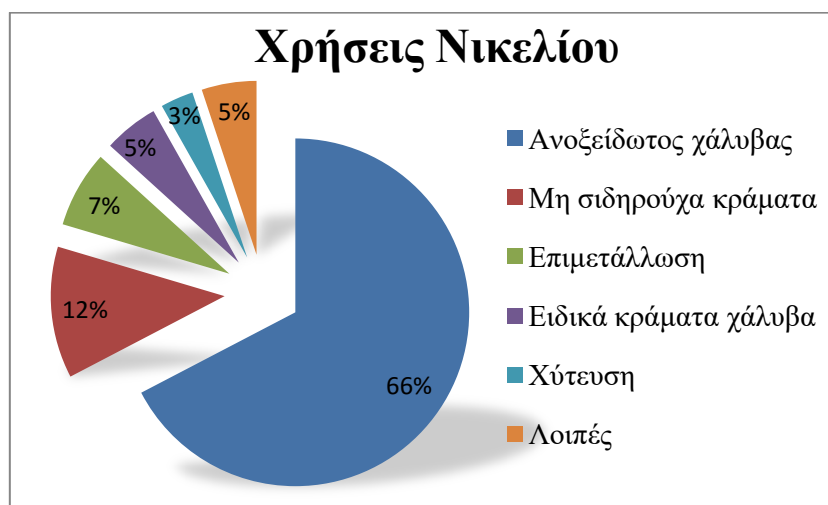
### Νικελιούχα Λατεριτικά Μεταλλεύματα

#### 1.1 Εισαγωγή - Το νικέλιο ως πολύτιμο μέταλλο

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

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

Είναι αξιοσημείωτο πως από ιστορικές αναδρομές, η πλέον γνωστή εφαρμογή του νικελίου ήταν για την παραγωγή νομισμάτων. Σήμερα, πάνω από 300.000 χρήσεις του νικελίου είναι γνωστές. Η βασικότερη όλων είναι η χρήση του στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα αλλά και γενικότερα νικελιούχων χάλυβων, όπου καταναλώνεται πάνω από το 70% της παγκόσμιας παραγωγής (εικόνα 1).



Εικόνα 1. Σχηματική παράσταση των χρήσεων του νικελίου

## 1.2 Τα λατεριτικά μεταλλεύματα

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<sup>ου</sup> αιώνα των λατεριτικών κοιτασμάτων της Νέας Καληδονίας προς εξαγωγή του λεγόμενου «λευκού μετάλλου (alliage blanc)». Ο όρος «λατερίτης» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Άγγλο F.H. Buchanan, όταν σε μια περιοδεία του στην επαρχία Kerala της Ινδίας παρατήρησε εμφανίσεις ενός γαιώδους πετρώματος κοκκινωπού χρώματος (κεραμιδί) και ονόμασε το συγκεκριμένο πέτρωμα λατερίτη, από την λατινική λέξη later που σημαίνει κεραμιδί.

Ο W. Schellmann όμως ήταν αυτός, που 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, ένας μεγάλος αριθμός από ορισμούς έχει δοθεί για τα λατεριτικά μεταλλεύματα από ποικίλους ερευνητές, οι οποίοι έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό το γεγονός ότι αναφέρονται στις γεωλογικές συνθήκες σχηματισμού καθώς και την ορυκτολογική σύσταση του μεταλλεύματος.

## 1.3 Κατάταξη λατεριτικών μεταλλευμάτων βάσει ορυκτολογικής/χημικής σύστασης

Μία από τις μεθόδους κατάταξης των λατεριτικών κοιτασμάτων με βάση τα κύρια ορυκτά του νικελίου είναι η εξής:

**Τύπος Α:** Πυριτικά κοιτάσματα του νικελίου, με κύριες ορυκτολογικές φάσεις νικελιο-μαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά (π.χ. γαρνιερίτη -  $(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ -), τα οποία κατά κύριο λόγο απαντούν σε μεγάλο βάθος στη σαπρολιθική ζώνη.

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



Τύπος Γ: Οξειδωμένα κοιτάσματα, με κύριες ορυκτολογικές φάσεις υδροξείδια του σιδήρου (π.χ. γκαιίτης - α -  $\text{FeOOH}$ ), τα οποία σχηματίζουν ένα στρώμα στο όριο μεταξύ λειμωνιτικού και σαπρολιθικού ορίζοντα.

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

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

Οι λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου: Αυτοί, σχηματίζονται στο δάπεδο του λατεριτικού κοιτάσματος και μάλιστα στη ζώνη επαφής αυτού με το υγιές πέτρωμα, όπου εξ άλλου συμβαίνει και η εξουδετέρωση του μεταλλοφόρου όξινου διαλύματος. Αποτέλεσμα της παρούσας εξουδετέρωσης, είναι η εκλεκτική κατακρήμνιση του Νί μαζί με ένα ποσοστό Mg, ενώ ένα μέρος παραμένει διαλυμένο και απομακρύνεται. Σημαντικό γεγονός αποτελεί ότι τα μεταλλεύματα του τύπου αυτού είναι σχετικά πλούσια σε νικέλιο, οξείδιο του μαγνησίου και οξείδιο του πυριτίου, όμως φτωχά σε σίδηρο.

Οι λατερίτες λειμωνιτικού τύπου: Αυτού του τύπου οι λατερίτες τώρα, σχηματίζονται στην οροφή του λατεριτικού κοιτάσματος, όπου ο Fe και το Mn οξειδώνονται γρήγορα και κατακρημνίζονται επί τόπου ως υδροξείδια συμπαρασύροντας ταυτόχρονα το περισσότερο κοβάλτιο και μέρος του νικελίου. Τα μεταλλεύματα αυτά, έχουν ως κύριο συστατικό τον γκαιίτη, είναι πλούσια σε Fe, σχετικά φτωχά σε Νί και φτωχά σε MgO και  $\text{SiO}_2$ .

## 1.4 Παραγωγή νικελιούχων προϊόντων με πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες

Για την κατεργασία των μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων, δύο είναι οι προτεινόμενες μέθοδοι:

1) Πυρομεταλλουργικές: i) τήξη προς παραγωγή matte και ii) τήξη προς παραγωγή σιδηρονικελίου.

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

## 1.5 Μεταλλουργική κατεργασία ελληνικών νικελιούχων λατεριτών

Στο μεταλλουργικό συγκρότημα της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜ Α.Ε στη Λάρυμνα, γίνεται η αξιοποίηση των ελληνικών νικελιούχων λατεριτών προς παραγωγή κράματος Fe- Ni. Αξίζει να σημειωθεί πως, η μεταλλουργική διαδικασία στη ΛΑΡΚΟ, έχει ιδιομορφία εξαιτίας της μοναδικότητας της χημικής σύστασης του ελληνικού λατερίτη σε παγκόσμια κλίμακα και περιλαμβάνει τέσσερις διαδοχικές φάσεις ως εξής:

α. Θραύση και λειοτρίβηση του λατερίτη στο επιθυμητό μέγεθος κόκκου (-15 mm) και ανάμιξη με κατάλληλα στερεά καύσιμα και σφαιρίδια. Τα συγκεκριμένα σφαιρίδια, προέρχονται από τη σφαιροποίηση της σκόνης που προκύπτει από την κατεργασία κατά την επόμενη φάση.

β. Ξήρανση και προθέρμανση του μεταλλουργικού μίγματος, καθώς και μερική εκλεκτική αναγωγή των οξειδίων του Fe και Ni του λατερίτη και των σφαιριδίων με τη βοήθεια στερεών καυσίμων, σε περιστροφικές καμίνους (Π/Κ).

γ. Ολοκλήρωση της αναγωγής, τήξη του προϊόντος των Π/Κ σε ηλεκτρικές καμίνους (Η/Κ) και διαχωρισμός των φάσεων μετάλλου (Fe- Ni) και σκουριάς. Το μέταλλο των Η/Κ περιέχει 10-14 % Ni.

δ. Παραλαβή του μετάλλου των Η/Κ, εμπλουτισμός και κάθαρση σε μεταλλάκτες τύπου OBM και παραγωγή Fe - Ni με 18-25 % Ni.

Αναλυτικότερα στη δεύτερη φάση της μεταλλουργικής διαδικασίας, μέρος της σκόνης του φορτίου των Π/Κ (έως 10 %, περίπου, του μεταλλουργικού μίγματος), παρασύρεται από τα απαέρια, τα οποία κινούνται σε αντιρροή με το φορτίο. Η σκόνη αυτή προέρχεται τόσο από το λεπτόκοκκο υλικό του λατερίτη, όσο και από τα καύσιμα, καθώς και από την ανάδευση του φορτίου και τις χημικές αντιδράσεις. Η συγκέντρωση της σκόνης φθάνει τα 50 - 120 g / Nm<sup>3</sup> και αποτελεί πλουσιότερη πρώτη ύλη από το μεταλλουργικό μίγμα τόσο σε Ni όσο και σε C. Για το λόγο αυτό αποτελεί πηγή ενδιαφέροντος η αξιοποίηση του συνόλου της σκόνης των Π/Κ.

Όσον αφορά τη συγκράτηση της σκόνης γίνεται για τις Π/Κ Νο 1, 2 και 3 με συνδυασμό ξηρής και υγρής αποκονίωσης (κονιοθάλαμος - πολυκυκλώνας για την ξηρή αποκονίωση και πύργος πλύσης τύπου Venturi για την υγρή). Για την Π/Κ Νο 4 η συγκράτηση, γίνεται με ξηρή αποκονίωση (κονιοθάλαμος - ηλεκτροστατικό φίλτρο). Η ξηρή σκόνη μεταφέρεται με κοχλίες σε εγκατάσταση πνευματικής μεταφοράς και από εκεί στη μονάδα συσφάιρωσης. Η σκόνη από τους πύργους πλύσης οδηγείται σε πυκνωτή (παχυντή), όπου καθιζάνουν τα στερεά και από κει με αντλίες οδηγούνται σε φίλτρα κενού προς απομάκρυνση του νερού. Ο πλακούντας (cake) από τα φίλτρα, οδηγείται με κατάλληλη αντλία στη μονάδα συσφάιρωσης προς αξιοποίηση.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

### Συσσωμάτωση λεπτομερών υλικών

#### 2.1 Εισαγωγή

Είναι γεγονός πως, το μέγεθος των σωματιδίων ενός υλικού, αποτελεί μία σημαντική παράμετρο για την επιτυχία πολλών βιομηχανικών εφαρμογών του. Οι απαιτήσεις μίας βιομηχανικής διεργασίας οδηγούν είτε στη μείωση είτε στην αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Ειδικότερα η μείωση μεγέθους (size reduction) επιτυγχάνεται με μεθόδους, όπως η θραύση και η λειοτρίβηση. Η συσσωμάτωση (agglomeration) των λεπτομερών υλικών είναι κάθε διεργασία στην οποία μικροί κόκκοι συναθροίζονται σε μεγαλύτερους, σχετικά μόνιμες μάζες στις οποίες οι αρχικοί κόκκοι μπορούν να αναγνωριστούν.

Στη Μεταλλουργία, παρά το γεγονός ότι τα λεπτομερή μεταλλεύματα έχουν μεγάλη επιφάνεια και για αυτό υψηλή θερμοδυναμική ενεργότητα, πολλές φορές, κρίνεται αναγκαίο να μετατραπούν, πριν οποιαδήποτε κατεργασία, σε μεγαλύτερα συσσωματώματα. Αυτό οφείλεται, στα ακατάλληλα χαρακτηριστικά αποθήκευσης και διακίνησης των λεπτομερών υλικών καθώς επίσης και στους περιορισμούς μεγεθών που επιβάλλουν στην τροφοδοσία τους οι μεταλλουργικοί αντιδραστήρες. Η τεχνολογία της συσσωμάτωσης της σκόνης, αναπτύχθηκε ιδιαίτερα ως μία ανάγκη της χρησιμοποίησης φτωχών σιδηρομεταλλευμάτων.

#### 2.2 Μέθοδοι συσσωμάτωσης

##### 2.2.1 Συσσωμάτωση με συμπίεση

Η συσσωμάτωση με συμπίεση, είναι μηχανική διεργασία και μπορεί να συμβεί, όταν μία δύναμη εφαρμόζεται σε ένα λεπτόκοκκο υλικό, το οποίο βρίσκεται σε ένα περιορισμένο χώρο (καλούπι). Η επιτυχία της συγκεκριμένης μεθόδου, εξαρτάται τόσο από την αποτελεσματική χρησιμοποίηση και μετάδοση της εφαρμοζόμενης εξωτερικής δύναμης όσο και από τις φυσικές ιδιότητες του υλικού προς συμπίεση.

Η χρήση λιπαντικών βοηθά στη μετάδοση των δυνάμεων και μειώνει την τριβή στην επιφάνεια των καλουπιών. Τα λιπαντικά, αναμειγνύονται με το υλικό προς συσσωμάτωση και ορισμένες φορές αδυνατίζουν τις συνδεδεμένες ιδιότητες, ενώ

τοποθετούνται και εξωτερικά στην επιφάνεια των καλουπιών. Τα συνδετικά υλικά βελτιώνουν την αντοχή των συσσωματωμάτων.

Στη μέθοδο συσσωμάτωσης με συμπίεση χρησιμοποιούνται τρεις τύποι μηχανημάτων:

Εγκλωβισμού-πίεσης, κατά την οποία αντικρυστά έμβολα λειτουργούν με μία κοιλότητα, πιέζουν το χαλαρό υλικό και δημιουργούν ένα προϊόν ομοιόμορφης πυκνότητας. Διακρίνονται πρέσες απλής διάτρησης, διάστρωσης, περιστροφικές πρέσες για κυλινδρικά σχήματα και πρέσες διαμόρφωσης για σχήματα που καθορίζονται από το καλούπι.

Μπρικεττοποίησης (briquetting), κατά την οποία η συμπίεση γίνεται ανάμεσα σε δύο επιφάνειες, τις οποίες δημιουργούν δύο κύλινδροι που περιστρέφονται με ίδια ταχύτητα ο ένας αντίθετα στον άλλο. Το μέγεθος και το σχήμα του προϊόντος καθορίζονται από τη γεωμετρία της επιφάνειας των κυλίνδρων. Κοιλότητες ή οδοντώσεις στις επιφάνειες των κυλίνδρων, σχηματίζουν μπρικέττες με σχήμα αυγού, μαξιλαριού, σταγόνας ή παρόμοια σχήματα από μερικά γραμμάρια έως δύο ή και παραπάνω κιλά. Λείοι ή αυλακωτοί κύλινδροι παράγουν ένα στερεό φύλλο, το οποίο μπορεί στη συνέχεια να κοκκοποιηθεί στο επιθυμητό κοκκομετρικό μέγεθος με συνηθισμένες μηχανές άλεσης. Η μέθοδος της μπρικεττοποίησης, εφαρμόζεται περιορισμένα στη μεταλλουργία και χρησιμοποιείται κυρίως στην προπαρασκευή στερεών καυσίμων.

Διέλασης, κατα την οποία η συσσωμάτωση γίνεται με δυνάμεις, οι οποίες μεταφέρονται με έμβολο, κοχλία ή κύλινδρο στο υλικό μέσω μίας μήτρας. Τα συγκεκριμένα μηχανήματα βρίσκουν εφαρμογή σε υλικά, επιδεκτικά πλαστικοποίησης.

### 2.2.2 Συσσωμάτωση με θερμικές διαδικασίες

Η συσσωμάτωση με αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας εφαρμόζεται σε συνδυασμό με άλλες διαδικασίες αύξησης του μεγέθους ή ως ξεχωριστή διεργασία. Η συσσωμάτωση, λαμβάνει χώρα με έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω μηχανισμούς:

- Εήρανση ενός συμπακνωμένου πολφού ή μίας διαβρεγμένης μάζας του λεπτόκοκκου υλικού.
- Επίτηξη.
- Χημική αντίδραση υψηλής θερμοκρασίας.
- Στερεοποίηση και/ ή κρυστάλλωση τήγματος ή συμπακνωμένου πολφού κατά την ψύξη.

Αναλυτικότερα, στη διαδικασία συσσωμάτωσης με θέρμανση με ή χωρίς την προσθήκη συνδετικού υλικού πραγματοποιείται απομάκρυνση της υγρασίας ή των πτητικών. Η παρούσα διαδικασία βρίσκει εφαρμογή σε υλικά, στα οποία η υγρασία είναι ανεπιθύμητη ή στα οποία τα πτητικά θα μπορούσαν να παρέμβουν σε κάποιο στάδιο της διεργασίας. Συσκευές που χρησιμοποιούνται είναι, η οριζόντια εσχάρα, η κάμιнос πύρωσης με εσχάρα, η φρεατώδης κάμιнос και η κυκλική εσχάρα.

Σε περίπτωση που οι θερμοκρασίες είναι υψηλότερες, ώστε να επέρχεται μερική επιφανειακή τήξη του υλικού ή του συνδετικού (sintering), τότε υπάρχει και σκλήρυνση με θέρμανση. Η μέθοδος αυτή βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη μεταλλουργική βιομηχανία.

Η συσσωμάτωση σε περιστροφική κάμινο από την άλλη πλευρά είναι μία ειδική μέθοδος, η οποία εφαρμόζεται κυρίως στη βιομηχανία τσιμέντου. Κατά τη διεργασία αυτή, το υλικό μπορεί να υφίσταται μερική τήξη, ενώ μπορεί να λαμβάνουν χώρα και χημικές αντιδράσεις. Η μέθοδος αυτή (nodulizing), έχει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και τα συσσωματώματα που σχηματίζονται έχουν ένα ευρύ φάσμα διαστάσεων.

### **2.2.3 Συσσωμάτωση σε υγρά συστήματα**

Οι παραδοσιακές μέθοδοι κροκίδωσης (με χρήση ηλεκτρολυτών, πολυμερών, αντιδραστηρίων κροκίδωσης), βασίζονται σε συγκριτικά μικρές ενδοκοκκικές δυνάμεις για το σχηματισμό ασθενών ογκωδών συσσωματωμάτων.

Οι εφαρμογές των μεθόδων συσσωμάτωσης σε υγρά συστήματα, είναι ιδιαίτερα εξειδικευμένες. Η πιο διαδεδομένη εφαρμογή, είναι εκείνη της ανάκτησης λεπτομερούς γαιάνθρακα με τη μέθοδο της διαβροχής με μη αναμίξιμο υγρό, η οποία λαμβάνει χώρα σε ειδικούς ανάμικτες με τουρμπίνες. Πιο συγκεκριμένα, διασκορπισμένος γαιάνθρακας (coal) σε υγρή αιώρηση μέσα σε νερό, αρχικά συσσωματώνεται και διαχωρίζεται από το νερό με τη βοήθεια μικρής ποσότητας ελαίου, το οποίο εκλεκτικά διαβρέχει το γαιάνθρακα, ενώ ταυτόχρονα είναι μη αναμίξιμο με το νερό. Τέλος ο γαιάνθρακας ανακτάται, αποστραγγίζεται και καθαρίζεται, αφού η τέφρα δεν διαβρέχεται από το λάδι και παραμένει σε αιώρηση στο νερό.

### **2.2.4 Συσσωμάτωση με μεθόδους ψεκασμού**

Οι μέθοδοι συσσωμάτωσης με ψεκασμό, είναι πλήρως αυτοματοποιημένες σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις. Η παρούσα διαδικασία προβλέπει την τροφοδοσία στερεού σε μία υγρή φάση (διάλυμα, πύκνωμα, πάστα, γαλάκτωμα, πολφός ή τήγμα), διασκορπισμό σε ένα αέριο και μετατροπή σε κοκκώδη στερεά προϊόντα. Η διάμετρος των προϊόντων έχει ένα ανώτατο όριο 5 mm. Η τροφοδοσία πρέπει να διασκορπίζεται και να αντλείται, ενώ πρέπει να επισημανθεί, ότι η φθορά αποτελεί συχνά πρόβλημα, ώστε οι σκόνες να πρέπει να ανακτώνται ή να ανακυκλώνονται. Οι ξηραντήρες που βρίσκουν εφαρμογή είναι ψεκασμού, ακαριαίας δράσης και ρευστοστερεού στρώματος.

### **2.2.5 Συσσωμάτωση με περιστροφή**

Σκόνες με την κατάλληλη ποσότητα υγρού συνδετικού, μπορούν να διαμορφωθούν σε κανονικά συσσωματώματα με περιστροφή, δόνηση και ανάμιξη με πτερύγια. Οι συσκευές που ευρέως χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι οι περιστρεφόμενοι δίσκοι και τα περιστρεφόμενα τύμπανα. Η συσσωμάτωση με περιστροφή, είναι γνωστή με διάφορα ονόματα. Ειδικότερα τα λιπάσματα κοκκοποιούνται (granulation)

και σκληρύνονται με ξήρανση. Τα μεταλλεύματα σφαιροποιούνται (balling ή pelletizing) για να σχηματίσουν ένα ωμό (green) συσσωμάτωμα που μπορεί αργότερα να υποστεί σκλήρυνση με θέρμανση.

## **2.3 Η συσφαίρωση λεπτομερών υλικών**

### **2.3.1 Ανασκόπηση της συσφαίρωσης λεπτομερών υλικών**

Η συσφαίρωση ήταν γνωστή από τις αρχές του 20ου αιώνα. Η εξέλιξη της συγκεκριμένης μεθόδου, διακρίνεται σε τρεις περιόδους:

Η πρώτη περίοδος διαρκεί μέχρι τα τέλη του Β' παγκοσμίου πολέμου. Κατά την περίοδο αυτή στο χώρο της μεταλλουργίας του σιδήρου επικρατεί η συσσωμάτωση με θέρμανση και επίτηξη (sintering), ως μέθοδος αξιοποίησης των συλλεγόμενων κόνεων των απαιρίων των υψικάμινων, καθώς και για τη συσσωμάτωση του λεπτόκοκκου μέρους του μεταλλεύματος, το οποίο διαχωρίζεται πριν από την τροφοδοσία του στην υψικάμινο. Η αυξανόμενη συμμετοχή των συμπυκνωμάτων εμπλουτισμού στη μεταλλουργία του σιδήρου και η ραγδαία εξάντληση πλούσιων κοιτασμάτων σιδήρου, επέβαλαν τη μελέτη των παραγόντων, οι οποίοι επηρεάζουν την παραγωγικότητα των εγκαταστάσεων συσσωμάτωσης. Μεταξύ των παραγόντων αυτών επισημάνθηκε η σπουδαιότητα της διαπερατότητας του στρώματος του συσσωματώματος από τον αέρα και τα παραγόμενα αέρια. Επίσης, τονίστηκε η ανάγκη συσφαίρωσης λεπτόκοκκων μεταλλευμάτων.

Ειδικότερα, η δεύτερη περίοδος διαρκεί μέχρι το 1955 και χαρακτηρίζεται από την προσπάθεια κατασκευής εργοστασίων παραγωγής θερμικώς κατεργασμένων σφαιριδίων, κατάλληλων για την τροφοδοσία υψικάμινων. Στο διάστημα αυτό υπάρχει μία παράλληλη συνέχιση της πορείας για τη θεωρητική κατανόηση των αρχών που διέπουν τη συσφαίρωση της σκόνης, την κινητική της συσφαίρωσης, τις συνθήκες θέρμανσης, καθώς και τον καθορισμό των ιδιοτήτων των σφαιριδίων. Στο τέλος της περιόδου αυτής αρχίζει να λειτουργεί στις Η.Π.Α. η πρώτη μεγάλη μονάδα δυναμικότητας 6 εκατομμυρίων τόνων σφαιριδίων το χρόνο.

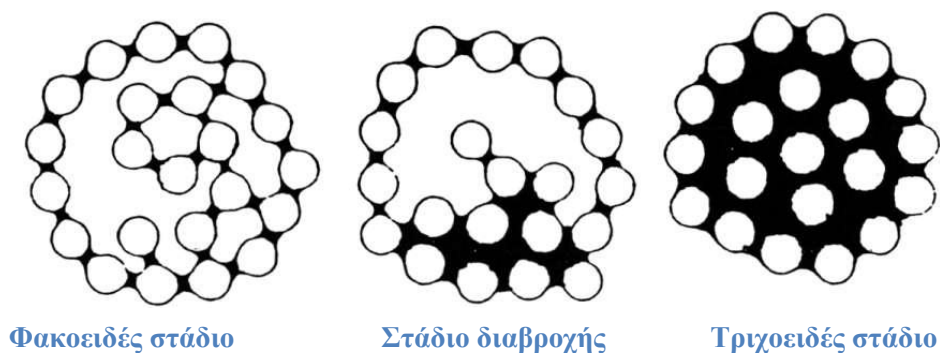
Η τρίτη περίοδος αρχίζει κατά το 1955 και διαρκεί μέχρι σήμερα με τη λειτουργία βιομηχανικών και εμπορικών μονάδων παραγωγής θερμικώς κατεργασμένων σφαιριδίων.



### 2.3.2 Θεωρία συσφαίρωσης της σκόνης

Όταν μία λεπτομερής πρώτη ύλη διαβρέχεται από νερό, αναπτύσσεται στην επιφάνεια κάθε κόκκου μία λεπτή υγρή μεμβράνη και σχηματίζονται γέφυρες σε σημεία στα οποία οι διαβρεγμένοι κόκκοι βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους. Οι κόκκοι αυτοί περιστρέφοντας τους, μετατρέπονται σε σφαίρες και παρουσιάζονται βαθμιαία συνδεδετικές δυνάμεις στη σφαίρα. Η αρχική σύνδεση ανάμεσα στους κόκκους (εικόνα 2) είναι στην πράξη μία γέφυρα νερού ή μηνίσκος (meniscus), που δεν μπορεί να προσδώσει ικανοποιητική αντοχή (φακοειδές στάδιο - pendular state). Η νέα προσθήκη νερού έχει ως αποτέλεσμα οι υγρές μεμβράνες να αρχίσουν να συνενώνονται δημιουργώντας ένα συνεχές δίκτυο, όμως εξακολουθούν να υπάρχουν κλειστές κοιλότητες γεμάτες αέρα (στάδιο διαβροχής - funicular state).

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



Εικόνα 2. Στάδια σχηματισμού σφαιριδίου με διαβροχή νερού

Η πρώτη θεωρία στην παραγωγική διαδικασία της σφαιροποίησης αναπτύχθηκε από τον C.V. Firth το 1944. Αυτός, απέδωσε τη συνοχή των κόκκων μίας σφαίρας στη δράση μηχανικών δυνάμεων παραγόμενων στη συσκευή σφαιροποίησης. Η σπουδαιότητα των συνδεδετικών δυνάμεων εξηγείται ως εξής:

Μία μεγάλου μεγέθους σφαίρα, ενσωματώνει ένα πολύ μικρό κόκκο του υλικού που σφαιροποιείται και ο οποίος έτσι υπεισέρχεται στο σύστημα. Η αντοχή των σφαιριδίων είναι έτσι ανάλογη με την επικρατούσα πίεση στη συσκευή σφαιροποίησης. Ενώ οι μηχανικές δυνάμεις που παράγονται από την περιστροφή έχουν αναμφίβολα μεγάλη επίδραση στην ελάττωση του όγκου (compaction) της σφαίρας, οι τριχοειδείς δυνάμεις θεωρούνται περισσότερο σημαντικές για τη συνοχή των σφαιρών.

Η θεωρία των τριχοειδών δυνάμεων αναπτύχθηκε από τους M. Tengerskjold και P. A. limoni. Η σπουδαιότητα αυτών των δυνάμεων, συνδέεται με μία γενική σχέση που δίνει το ύψος μίας υγρής στήλης σε ένα τριχοειδές:

$$h = \frac{2 \times \sigma - \cos\delta}{r \times \rho \times g}$$

όπου,

$\sigma$ : η επιφανειακή τάση του υγρού ( $\text{N.cm}^{-1}$ )

$\delta$ : η γωνία επαφής μεταξύ υγρής και στερεής φάσης (deg)

$r$ : η ακτίνα του τριχοειδούς (cm)

$\rho$ : η πυκνότητα του υγρού ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

$g$ : η επιτάχυνση της βαρύτητας ( $\text{cm.s}^{-2}$ )

Έτσι σε ένα σφαιρίδιο, το οποίο αποτελεί ένα ευρύ διακλαδιζόμενο δίκτυο από γεμάτα υγρό τριχοειδή, η συνοχή των κόκκων και συνεπώς η αντοχή του σφαιριδίου είναι ευθέως ανάλογη με την τιμή του  $h$ , το οποίο αυξάνεται με τη μείωση της διαμέτρου των τριχοειδών. Αφού το νερό δρα ως το κυριότερο υγρό στη διαδικασία της σφαιροποίησης και στην πλειοψηφία τους τα λεπτομερή υλικά διαβρέχονται ικανοποιητικά από το νερό μπορεί να θεωρηθεί για απλοποίηση ότι:

$$\rho = 1 \text{ cm.g}^{-3} (20^\circ \text{ C}), \delta = 0^\circ (\cos 0 = 1), \sigma = 75 \text{ N.cm}^{-1} \text{ και } g = 1.000 \text{ cm.s}^{-2}$$

Αντικαθιστώντας τα παραπάνω δεδομένα στην προηγούμενη σχέση προκύπτει ότι:

$$h = \frac{0,15}{r}$$

Η παραπάνω θεωρία επιβεβαιώθηκε στην πράξη με μία διαδικασία, στην οποία υπολογίστηκε μία μέση τιμή της ακτίνας των πόρων από την ειδική επιφάνεια και την ειδική πυκνότητα λεπτομερών υλικών και προσδιορίστηκε τιμή για το  $h$ . Οι υπολογισμοί αυτοί για διάφορες σφαίρες έδωσαν τιμές ευθέως ανάλογες με τις προσδιορισμένες πειραματικά τιμές των δυνάμεων που απαιτούντο για τη θραύση των σφαιρών.

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

Ανεξάρτητα από τα παραπάνω, ο H. Ramprf κατέληξε στα ίδια συμπεράσματα στις μελέτες του για τριχοειδείς και συνδεδετικές δυνάμεις. Οι παραδοχές τις οποίες έκανε είναι:

- Οι κόκκοι είναι σφαιροειδείς και έχουν ίσες διαμέτρους.
- Ο τρόπος σύνδεσης είναι ομοιόμορφος σε όλη την τομή της σφαίρας.
- Οι κόκκοι στη σφαίρα είναι ομαλά διασκορπισμένοι.
- Ουσιαστικές συνδεδετικές δυνάμεις κυμαίνονται (fluctuate) γύρω από τη μέση τιμή και μπορούν να γίνουν τμήμα της εξίσωσης.

Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί στα προβλήματα που σχετίζονται με τη διατήρηση ή την αύξηση της συνοχής των κόκκων στις σφαίρες κατά τις μεταγενέστερες διαδικασίες. Μία σημαντική διαδικασία είναι η ξήρανση, η οποία μπορεί να αποτελεί τελικό στάδιο ή ένα ενδιάμεσο στάδιο πριν τη θέρμανση για την παραγωγή των σφαιριδίων. Με βάση τη θεωρία των τριχοειδών, η αποβολή της υγρασίας με την επακόλουθη καταστροφή των συνδεδετικών τριχοειδών δυνάμεων θα οδηγούσε σε

πλήρη θρυμματισμό των σφαιρών. Είναι όμως γνωστό, ότι κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει, αφού οι κόκκοι συγκροτούνται λόγω της δράσης νέων δυνάμεων. Οι δυνάμεις αυτές είναι:

Μηχανικές: Αυτές οι δυνάμεις εμφανίζονται ως αποτέλεσμα της ανομοιόμορφης και πολυποίκιλης φύσης της επιφάνειας του κόκκου. Έτσι οι κόκκοι αλληλοσυνδέονται. Η μηχανική αλληλοσύνδεση μπορεί να είναι σημαντική κατά την ανάδευση ή θλίψη ινωδών κόκκων, όμως στις περισσότερες περιπτώσεις συσσωμάτωσης έχει επουσιώδη συνεισφορά.

Στερεές γέφυρες: Αυτός ο τρόπος σύνδεσης προσδίδει αντοχή κατά την ξήρανση και εμφανίζεται σε ζώνες, όπου οι κόκκοι είναι περισσότερο στενά συνδεδεμένοι. Στερεές γέφυρες μπορούν να σχηματιστούν με το sintering των μεταλλευμάτων, κατά την κρυστάλλωση ορυκτών αλάτων από το υγρό στο οποίο ήταν διαλυμένα (για αυτό χρησιμοποιείται το νερό της θάλασσας σε ορισμένες τεχνολογίες συσφαίρωσης) και στη σκλήρυνση συνδετικών μέσων όπως κόλλες, ρητίνες και τσιμέντο.

Ελκτικές δυνάμεις: Σε αυτές, περιλαμβάνονται δυνάμεις σθένους (valency), οι οποίες ανέρχονται σε μερικά nm και δεν λαμβάνονται υπόψη, αφού στη σφαιροποίηση οι κόκκοι δεν συνδέονται τόσο κοντά μεταξύ τους.

Δυνάμεις Wan der Waals: Δρουν όταν η απόσταση ανάμεσα στους κόκκους είναι μικρότερη από 10 nm. Η τιμή αυτού του παράγοντα εξαρτάται και από το μέγεθος του κόκκου. Η σύνδεση, γίνεται χωρίς υλικές γέφυρες και είναι υπεύθυνη για τη σύνδεση κόκκων με διάμετρο μικρότερη από 1 μm κατά το σχηματισμό συσσωματωμάτων με ανάδευση. Για μεγαλύτερους κόκκους, αυτές οι δυνάμεις είναι ανεπαρκείς να ισοσταθμίσουν το βάρος του κόκκου και η προσκόλληση δεν λαμβάνει χώρα.

Ηλεκτροστατικές δυνάμεις: Μπορεί να υπάρχουν σε ορισμένες ομάδες ηλεκτροστατικά φορτισμένων κόκκων, οφειλόμενες στην εναλλαγή φορτίων μεταξύ τους. Αυτές οι δυνάμεις είναι ασήμαντες στην πράξη κατά τη σφαιροποίηση.

Εάν μία σύνδεση κόκκων λάβει χώρα ως αποτέλεσμα των ελκτικών δυνάμεων εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων και τις αποστάσεις μεταξύ τους. Αξίζει να

σημειωθεί πως δεν έχει προκύψει σαφές συμπέρασμα ποια από τις δυνάμεις ή ποιος συνδυασμός τους συμμετέχει στην παραγωγή της όλης συνοχής των κόκκων στις σφαίρες.

### 2.3.3 Εφαρμογές της συσφαίρωσης στη μεταλλουργία

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

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

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

- Συσφαίρωση φορτίου, το οποίο προορίζεται για συσσωμάτωση (περίπτωση ZnS).
- Παραγωγή σφαιριδίων που προορίζονται για ψήσιμο και για υδρομεταλλουργικές κατεργασίες (συσφαίρωση υλικών για εκχύλιση εν θερμώ, η οποία είναι μία απλή και μικρού σχετικά κόστους κατεργασία για μετατροπή συμπυκνωμάτων  $\text{CuFeS}_2$  σε καθοδικό Cu).

- Παραγωγή σφαιριδίων από συμπυκνώματα, προοριζόμενα για τήξη σε μεταλλουργικές καμίνους (περίπτωση Cu).
- Εξαγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων από φρυγμένους (roasted) πυρίτες, σε συνδυασμό με συσφαίρωση.
- Εξαγωγή Ni από οξειδωμένα μεταλλεύματα (περίπτωση κόνεων περιστροφικών καμίνων ΛΑΡΚΟ).

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

## 2.4 Συσκευές Συσφαίρωσης

### 2.4.1 Περιστρεφόμενο τύμπανο συσφαίρωσης

Το περιστρεφόμενο τύμπανο συσφαίρωσης (balling drum), είναι η πιο διαδεδομένη συσκευή συσφαίρωσης. Έχει αποδειχτεί χρήσιμο, κυρίως, για μεγάλης δυναμικότητας βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Το περιστρεφόμενο τύμπανο, παρουσιάζει μικρή κλίση (2 - 10°), ως προς τον οριζόντιο άξονα. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται η μετακίνηση το υλικού κατά μήκος του τύμπανου.

Η τροφοδοσία, υποβάλλεται σε περιστροφική κίνηση για τόσο χρόνο, όσο απαιτείται για να αποκτήσουν τα σφαιρίδια το επιθυμητό μέγεθος. Η παραμονή του υλικού μέσα στο τύμπανο εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής του τύμπανου, η οποία είναι μεταβλητή. Η διαδικασία περιλαμβάνει απαραίτητα το κοσκίνισμα των σφαιριδίων και στη συνέχεια την ανακύκλωση του υπομεγέθους. Το τελευταίο, επιστρέφει στην τροφοδοσία του τύμπανου, μαζί με το νέο λεπτομερές υλικό.

Όσον αφορά την προσθήκη νερού μπορεί να πραγματοποιηθεί, πριν την είσοδο του υλικού στο τύμπανο (σχηματισμός σφαιρικών πυρήνων σε ανάμικτες) ή εντός του τύμπανου με διάφορες παραλλαγές. Η πιο διαδεδομένη είναι με καταιονισμό σε όλο το μήκος του τύμπανου.

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

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

Υπάρχουν τρεις παραλλαγές της κίνησης: η αναδεύουσα, η πίπτουσα και η κυκλική. Η πρώτη παραλλαγή (αναδεύουσα), είναι η καλύτερη για το τύμπανο, ενώ η δεύτερη και η Τρίτη (πίπτουσα, κυκλική), παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα κατά την μίξη.



**Εικόνα 3. Τύμπανο συσφαίρωσης**

#### **2.4.2 Δίσκος συσφαίρωσης**

Ο δίσκος συσφαίρωσης (pelletizing disc, inclined pan), είναι μία μηχανή με ευρεία χρήση σε πολλές βιομηχανίες. Πρόκειται για ένα επικλινή περιστρεφόμενο δίσκο, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με μία στεφάνη υποδοχής του συσφαιρωμένου προϊόντος.

Η ποιότητα του προϊόντος ελέγχεται από απλές παραμέτρους, όπως:

- Το σημείο τροφοδοσίας του υλικού.
- Τον τρόπο διαβροχής του υλικού και η ποσότητά του.
- Την ταχύτητα περιστροφής του δίσκου.
- Τη θέση των ξύστρων.
- Το χρόνο παραμονής του υλικού στο δίσκο.
- Την κλίση του δίσκου.

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

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

Μία κατά προσέγγιση εμπειρική σχέση η οποία δίνει τον απαραίτητο αριθμό στροφών ανά λεπτό είναι η παρακάτω:

$$n = \frac{22,5}{\sqrt{D}}$$

όπου D η διάμετρος του δίσκου (m).

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

$$\frac{D \times n^2}{900} = (\sin a - \varphi \times \cos \beta) \times \cos \beta$$

όπου,

n: στροφές /min

a: η κλίση του δίσκου (deg)

β: η κεντρική γωνία μετρούμενη ανάμεσα στα σημεία στα οποία ένας κόκκος αποκολλάται από τα τοιχώματα του δίσκου και το χείλος του δίσκου (deg)

φ: ο συντελεστής τριβής

D: η διάμετρος (m)

Εξίσου σημαντικός παράγοντας είναι και ο ρυθμός τροφοδοσίας ψ, ο οποίος καθορίζει το μήκος του τμήματος σφαιροποίησης. Η σχέση ανάμεσα στην ποσότητα του υλικού στο δίσκο και στην επιφάνεια του πυθμένα του δίσκου αναφέρεται σαν ειδικό φορτίο (specific charge) τροφοδοσίας και έχει επίδραση στο προϊόν της συσκευής. Το μέγιστο μέγεθος στους δίσκους συσφαιρώσεως, κυμαίνεται συνήθως από 300 έως 2.000 μm, ενώ το μικρότερο ποσοστό κόκκων κάτω από 50 μm είναι 25 %. Στη συσφάιρωση σιδηρομεταλλευμάτων, η τροφοδοσία συνήθως περιέχει 40-80 % ποσοστό κάτω από 30 μm. Οι προδιαγραφές αυτές για το μέγεθος του κόκκου



αναφέρονται σε συστήματα, στα οποία χρησιμοποιείται νερό. Άλλα υγρά μικρότερης επιφανειακής τάσης ή υγρά-στερεά συστήματα, στα οποία η επιφάνεια του κόκκου διαβρέχεται ατελώς, απαιτούν λεπτότερο μέγεθος σωματιδίων για να επιτευχθεί η σφαιροποίηση.

Για να προαχθεί η ανύψωση και η πτώση του υλικού στο δίσκο και να αποφευχθεί η ολίσθηση όλης της μάζας, η εσωτερική επιφάνεια στρώνεται με πλέγμα από εκταθέν μεταλλικό φύλλο ή με επίστρωση τραχέος υλικού. Ένα ομοιόμορφο συσσωμάτωμα του υλικού διατηρείται με ρυθμιζόμενους αποξεστήρες, οι οποίοι μπορεί να πάλλονται μηχανικά. Το στρώμα αυτό, προστατεύει το δίσκο από μηχανική φθορά και προωθεί τη σωστή περιστροφή. Ο δίσκος έχει βάθος ανάλογο με τη διάμετρο του. Συνήθως

$$H = 0,20 \times D$$

όπου,

H: το ύψος του χείλους

D: η διάμετρος του δίσκου

Ο χρόνος παραμονής του υλικού, μπορεί να τροποποιηθεί αλλάζοντας την ταχύτητα περιστροφής του δίσκου ή το βάθος του ή μειώνοντας την κλίση του.

Η κατασκευή ενός δίσκου συσφαίρωσης είναι απλή. Η διάμετρός του είναι το σημείο από το οποίο αρχίζει η επιλογή των διαστάσεων. Ο δίσκος τοποθετείται σε μία κατασκευή στήριξης και παίρνει κλίσεις που κυμαίνονται από 30 - 70° με δυνατότητα ρύθμισης.

Δε θα μπορούσε να παραληφθεί, πως ακόμη δεν έχουν διαμορφωθεί κανόνες για τον καθορισμό της επιλογής της συσκευής συσφαίρωσης, η οποία θα χρησιμοποιηθεί σε μία εφαρμογή. Η τελική επιλογή γίνεται μετά από προσεκτική θεώρηση της κάθε περίπτωσης και δοκιμές σε εργαστηριακή ή/και σε η ημιβιομηχανική κλίμακα.

Μερικά από τα πλεονεκτήματα του δίσκου που μπορούν να αναφερθούν είναι: το χαμηλό κόστος εξοπλισμού, η εύκολη ρύθμιση των παραμέτρων λειτουργίας και η εύκολη παρακολούθηση της διαδικασίας σφαιροποίησης. Τα προαναφερθέντα πλεονεκτήματα δίνουν μία πολλαπλή χρησιμότητα για τη συσσωμάτωση πολλών

διαφορετικών υλικών και σε ένα ευρύ φάσμα διαστάσεων. Σημαντικό πλεονέκτημα επίσης αποτελεί το γεγονός, ότι το προϊόν είναι τόσο ομοιόμορφο που συνήθως δεν χρειάζονται κόσκινα. Αντίθετα τα τύμπανα ανήκουν συνήθως σε κλειστά κυκλώματα με κόσκινα, όπου το υποπροϊόν και το υπερμέγεθος ανακυκλώνονται.

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

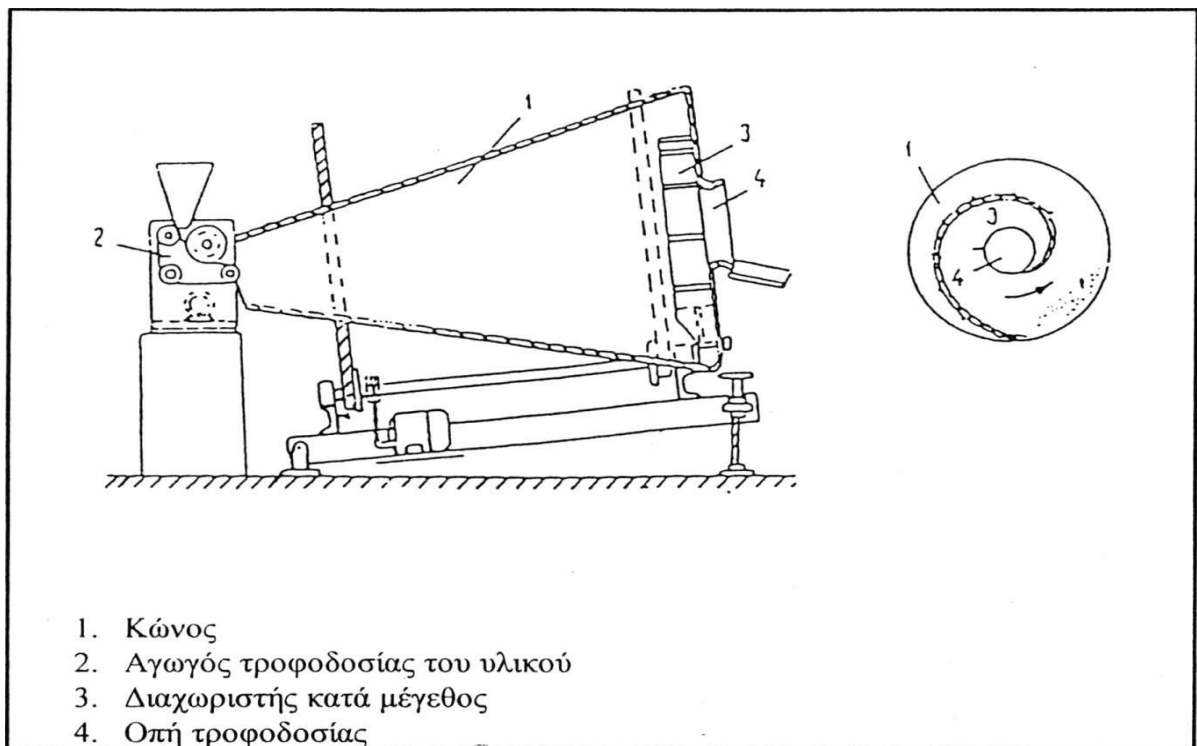


**Εικόνα 4. Δίσκος συσφάιρωσης στο τμήμα πελλετοποίησης της ΛΑΡΚΟ**

### 2.4.3 Άλλοι τύποι μηχανημάτων συσφαίρωσης

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές των δύο προηγούμενων βασικών κατασκευών. Σε αυτές περιλαμβάνονται:

Ο κώνος συσφαίρωσης, ο οποίος αποτελεί ένα ενδιάμεσο τύπο ανάμεσα στο τύμπανο και στο δίσκο το τύμπανο συσφαίρωσης με πρόσθετες κατασκευές στο εσωτερικό του (συνήθως κωνικού σχήματος), οι δίσκοι οι οποίοι φέρουν διαμερίσματα και οι πολυεπίπεδοι δίσκοι.



Εικόνα 5. Κώνος συσφαίρωσης



## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### Συνδεδετικά υλικά συσσωμάτωσης

#### 3.1 Γενικά

Η χρήση συνδεδετικού υλικού, δεν είναι πάντα απαραίτητη στη συσσωμάτωση. Σε μερικές περιπτώσεις το νερό είναι αρκετό ως συνδεδετικό μέσο (γεμίζει τα κενά μέσα στο σφαιρίδιο και μεταδίδει την αντοχή με τριχοειδή αναρρόφηση). Όταν χρειάζεται συνδεδετικό υλικό, είναι σημαντική η γνώση των προδιαγραφών που πρέπει να τηρεί το παραγόμενο συσσωμάτωμα. Οι απαιτούμενες ιδιότητες ενός συσσωματώματος είναι:

- Καλή αντοχή σε θλίψη
- Αντοχή σε αποσάθρωση.
- Ικανότητα διαχείρισης (handleability).
- Ικανότητα διασκορπισμού (dispersability).
- Χαμηλά επίπεδα απόξεσης (abrasion).
- Ρύθμιση της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης και ποιότητας των θερμαινόμενων σφαιριδίων (fired pellets).

Συνεπώς προκύπτει, ότι ένα αποδεκτό συνδεδετικό σε μία εφαρμογή μπορεί να μη ταιριάζει σε άλλες. Τα κριτήρια επιλογής συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Η κατάταξη μπορεί να γίνει με βάση τη φυσική μορφή (Waters), το χημικό τύπο (Messman), τον τρόπο δράσης, τη διαλυτότητα ή μη στο νερό, την ανόργανη ή οργανική φύση του υλικού.

Λαμβάνοντας ως κριτήριο τον τρόπο δράσης τα συνδεδετικά υλικά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες (Πίνακας 2):

Τύπου μήτρας (καλουπιού) : Αυτά οφείλουν την αποτελεσματικότητά τους στην ενσφήνωση των κόκκων σε ένα περισσότερο ή λιγότερο συνεχιζόμενο περίβλημα του συνδεδετικού υλικού. Οι ποσότητες που απαιτούνται είναι μεγάλες, καθώς η αντοχή του συσσωματώματος εξαρτάται, από την παρουσία μίας συνεχούς φάσης συνδεδετικού, η οποία περιβάλλει τους κόκκους. Τα υλικά αυτής της κατηγορίας, χρησιμοποιούνται κυρίως στην κατασκευή οδοστρώματος από άσφαλο ή σκυρόδεμα. Η αντοχή τους,

εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σχετική πυκνότητα ή την απουσία κενών στο συσσωμάτωμα.

Τύπου μεμβράνης : Χρησιμοποιούνται γενικά ως διαλύματα ή αιωρήματα. Το νερό, είναι ο συνηθισμένος διαλύτης. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ακετόνη, αλκοόλη και τετραχλωράνθρακας. Η αντοχή των ωμών συσσωματωμάτων είναι μεν μικρή αλλά αυξάνεται με την ξήρανσή τους. Η ποσότητα του απαραίτητου συνδετικού, εξαρτάται πρωτίστως από την πυκνότητα των κόκκων και την ειδική επιφάνεια και έπειτα από το κλάσμα των κενών. Η ποσότητα εξαρτάται επίσης (επειδή συνήθως το συνδετικό είναι στη μορφή διαλύματος ή αιωρήματος) από τη συγκέντρωση της διάλυσης ή των αιωρούμενων στερεών.

Το νερό, μπορεί να θεωρηθεί από μόνο του ως ένα συνδετικό υλικό, τύπου λεπτού στρώματος. Σε διαλυτά υλικά, το νερό, διαλύει την επιφάνεια των κρυστάλλων ή των κόκκων και όταν εξατμίζεται προκαλεί ανακρυστάλλωση κατά μήκος των ορίων των κόκκων. Με τον τρόπο αυτό, μπορεί να επιτευχθεί με το νερό ένωση ανάμεσα σε αδιάλυτα υλικά με επιφανειακή τάση. Επίσης, αυξάνει την πλαστικότητα αργίλων με τη λίπανση των ορίων των κόκκων. Σε οργανικά ή πορώδη υλικά, το νερό προάγει τη σύνδεση με δυνάμεις Van der Waals αυξάνοντας την πραγματική περιοχή επαφής των κόκκων.

Χημικού τύπου: Η αποτελεσματικότητά τους, οφείλεται σε μία χημική αντίδραση ανάμεσα στα συστατικά του συνδετικού ή σε αυτά και τα συστατικά του υλικού προς συσσωμάτωση. Τα χημικά, μπορεί να είναι τύπου μήτρας ή λεπτού στρώματος ανάλογα με την αντοχή των προϊόντων της αντίδρασης. Το τσιμέντο portland με την ανάμειξη του με νερό, φτιάχνει ένα συνδετικό, τύπου μήτρας. Αντιθέτως, ένα διάλυμα πυριτικού νατρίου, το οποίο σκληρύνεται με CO<sub>2</sub>, είναι τύπου λεπτού στρώματος.

Τα ανόργανα συνδετικά υλικά, είναι βασισμένα σε στοιχεία όπως K, Al, Si. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται ο μπεντονίτης, η υδρύαλος (waterglass), το τσιμέντο και ο ασβέστης. Τα οργανικά συνδετικά, έχουν ένα ευρύτερο φάσμα χρήσεων στη χημική βιομηχανία. Μπορεί να περιλαμβάνουν πηκτώδη υλικά (άσφαλτος), φυτικά προϊόντα (άμυλο) ή και τελικά προϊόντα χημικών κατεργασιών. Το βασικό

πλεονέκτημα όλων αυτών των οργανικών συνδετικών, είναι ότι είναι συγκριτικά φθηνά και μπορούν να προστεθούν σε ποσότητες πάνω από 20%, ώστε να αποδώσουν τα απαραίτητα χαρακτηριστικά στο συσσωμάτωμα. Ανάμεσα στα μειονεκτήματα τους βέβαια, είναι η μεταβλητή χημική σύσταση και φυσική μορφή.

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 1  
Κριτήρια επιλογής συνδετικών μέσων

|   |  |
|---|--|
| Μηχανικές ιδιότητες                                   | Αντοχή σε θλίψη<br>Αντοχή σε κρούση<br>Αντοχή σε απόξεση             |
| Επίδραση στα στάδια παραγωγής                         | Καλή ανάμιξη<br>Καλός διασκορπισμός<br>Εύκολη μεταφορά               |
| Επίδραση στη μεταλλουργική συμπεριφορά των σφαιριδίων | Αναγωγιμότητα<br>Αντοχή σε θλίψη<br>Διόγκωση<br>Κατανάλωση ενέργειας |
| Γενικές απαιτήσεις                                    | Προστασία περιβάλλοντος<br>Τεχνικοοικονομικές                        |

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 2  
Κατάταξη συνδετικών υλικών με βάση τον τρόπο δράσης τους

| Τύπου καλουπιού (matrix)        | Τύπου μεμβράνης (film) | Χημικής δράσης                       |
|---------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| Κερί (wax) Carnauba             | Νερό                   | $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2$      |
| Τσιμέντο Portland               | Πυριτικό νάτριο        | $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Μελάσσα}$   |
| Παραφίνη                        | Πλαστική ρητίνη        | $\text{MgO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ |
| Άσβεστος                        | Κόλλα, Μολάσσα         | $\text{MgO} + \text{MgCl}_2$         |
| Ξηρό άμυλο                      | Άμυλο (starch)         | Πυριτικό νάτριο + $\text{CaCl}_2$    |
| Ξυλόπισσα                       | Κόμμι (gum)            | Πυριτικό νάτριο + $\text{CO}_2$      |
| Ανθρακόπισσα (coal - tar pitch) | Μπεντονίτης            |                                      |
| Άσφαλτος                        | Ταπιόκα (tapioca)      |                                      |
|                                 | Γλυκόζη (glucose)      |                                      |
|                                 | Σακχαρόζη (sucrose)    |                                      |

### 3.2 Είδη συνδετικών υλικών

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

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

2) Κατά τη διάρκεια του σταδίου της ξήρασης - έψησης, το συνδετικό υλικό συγκρατεί μεταξύ τους τα τεμαχίδια των συσσωματωμάτων, καθώς απομακρύνεται η υγρασία και εξακολουθεί να επιτελεί τη συνδετική του λειτουργία μέχρι το σφαιρίδιο θερμανθεί τόσο ώστε να επέλθει το φαινόμενο της επίτηξης (sintering).

Η καταλληλότητα του συνδετικού υλικού καθορίζεται από το πόσο καλά μπορεί να επιτελέσει κάθε μία από τις προαναφερθείσες λειτουργίες μη προκαλώντας ταυτόχρονα καμία δυσλειτουργία κατά τη διάρκεια της επίτηξης.

Μία επιπρόσθετη ιδιότητα την οποία προσδίδουν τα υλικά με σύσταση αργιλικής φύσεως, όπως ο μπεντονίτης, είναι η ικανότητά τους να απορροφούν υγρασία πολλαπλάσια του βάρους τους. Κάτι τέτοιο έχει ως αποτέλεσμα τη δυνατότητα ελέγχου της φυσικής υγρασίας της τροφοδοσίας απλώς ρυθμίζοντας την αναλογία προσθήκης του συνδετικού υλικού. Πρόκειται για μία αρκετά σημαντική ιδιότητα, δεδομένου ότι η διεργασία της σφαιροποίησης πραγματοποιείται εντός μιας αρκετά στενής περιοχής περιεκτικότητας σε υγρασία της τροφοδοσίας.

Τα συνδετικά υλικά διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες αναλογικά με το χημικό τους τύπο:

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



ii) Τα ανόργανα συνδετικά, τα οποία έχουν κυρίως ως βάση τα στοιχεία K, Al, Si, όπως είναι ο μπεντονίτης, το τσιμέντο, η υδρύαλος και ο ασβέστης.

Τα δύο πιο ευρέως διαδεδομένα συνδετικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως στη σιδηρομεταλλουργία και δευτερευόντως στη μεταλλουργία του νικελίου, είναι ο μπεντονίτης και το τσιμέντο.

### 3.2.1 Τσιμέντο

Το τσιμέντο είναι συνηθισμένο υδραυλικό κονίαμα, το οποίο χρησιμοποιείται ως δομικό υλικό, ενώ βρίσκει επίσης εφαρμογή και στη σκλήρυνση των σφαιριδίων. Μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα, εξαιτίας της χημικής του σύστασης, αφού περιέχει 20 - 25% SiO<sub>2</sub>. Οι υδραυλικές του ιδιότητες συνίστανται στο σχηματισμό, με την επίδραση του H<sub>2</sub>O, σταθερών ένυδρων ενώσεων πολύ λίγο διαλυτών στο H<sub>2</sub>O, που έχουν πολύ μεγάλη συνάφεια μεταξύ τους και με τα αδρανή υλικά. Τα κονιάματα αυτά, με την πάροδο του χρόνου αυξάνουν τη συνοχή των συσσωματωμάτων. Μία τυπική σύσταση τσιμέντου Portland, γενικής χρήσεως είναι η παρακάτω:

67% CaO

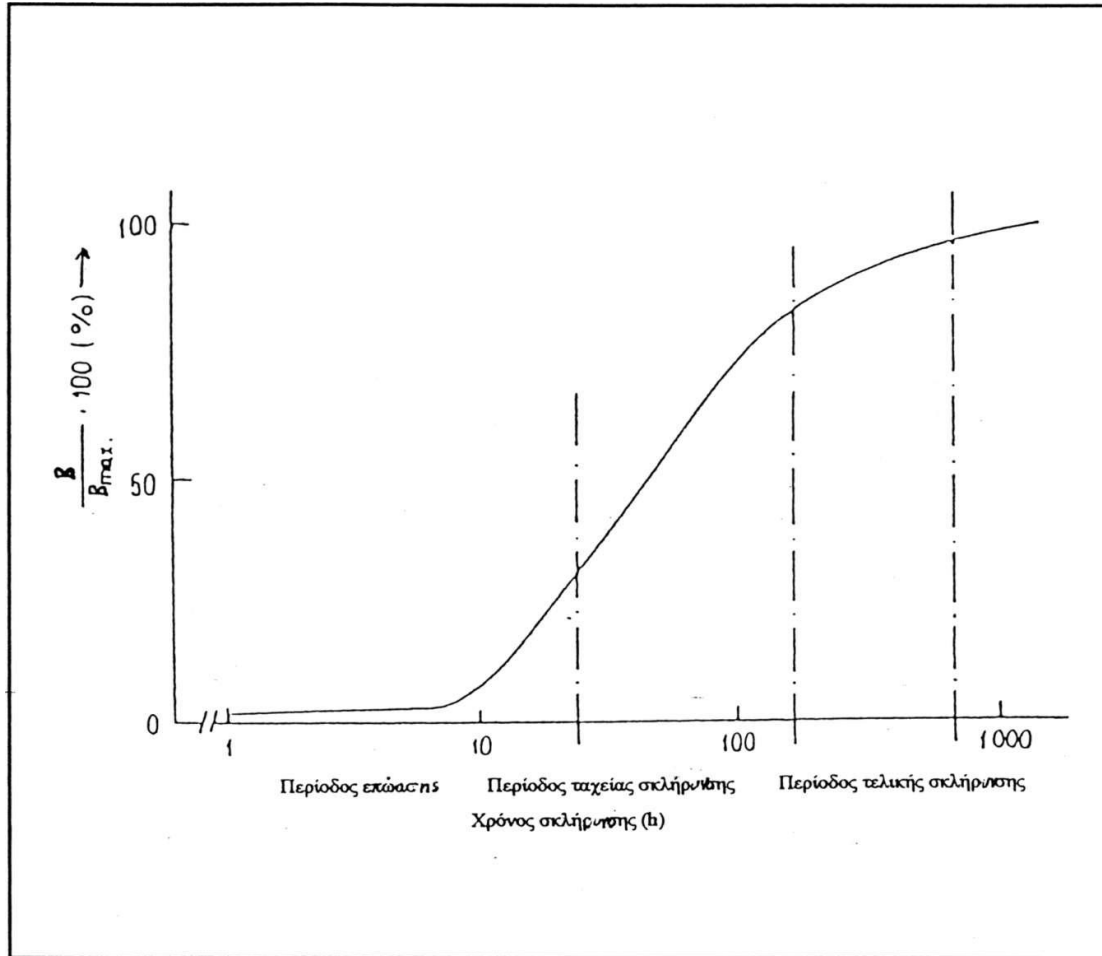
22% SiO<sub>2</sub>

5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3% άλλες ενώσεις

Η συνηθισμένη ποσότητα προσθήκης τσιμέντου portland ως συνδετικού είναι 5-10 %. Η σκλήρυνση των σφαιριδίων εξαιτίας της προσθήκης τσιμέντου, ακολουθεί μία τυπική καμπύλη, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Στην αρχή υπάρχει ένας χρόνος προοδοποίησης, κατά τον οποίο η αύξηση της αντοχής είναι ελάχιστη. Ακολουθεί η περίοδος της γρήγορης σκλήρυνσης. Αυτό το στάδιο διαρκεί 2-7 ημέρες και η αντοχή σε συμπίεση αυξάνεται απότομα, φτάνοντας το 70 % του τελικού σταδίου. Ο κύκλος ολοκληρώνεται, με ένα στάδιο αργής σκλήρυνσης, το οποίο διαρκεί μερικές εβδομάδες.



Εικόνα 6. Διάγραμμα σκλήρυνσης των σφαιριδίων με προσθήκη τσιμέντου

Ο χρόνος που χρειάζεται για την απόκτηση της τελικής αντοχής, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, από τους οποίους οι πιο σημαντικοί είναι:

- Η σύσταση και το μέγεθος των κόκκων της πρώτης ύλης και του συνδετικού.
- Η ποσότητα του συνδετικού.
- Οι ποσότητες και η δομή των προσθηκών στο συνδετικό.

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

- Μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις.
- Μικρότερο κόστος εγκαταστάσεων.

- Απουσία πραγματοποίησης χημικών αντιδράσεων, οι οποίες μπορούν να συμβούν σε διαδικασίες σφαιροποίησης σε υψηλές θερμοκρασίες.

### 3.2.2 Μπεντονίτης

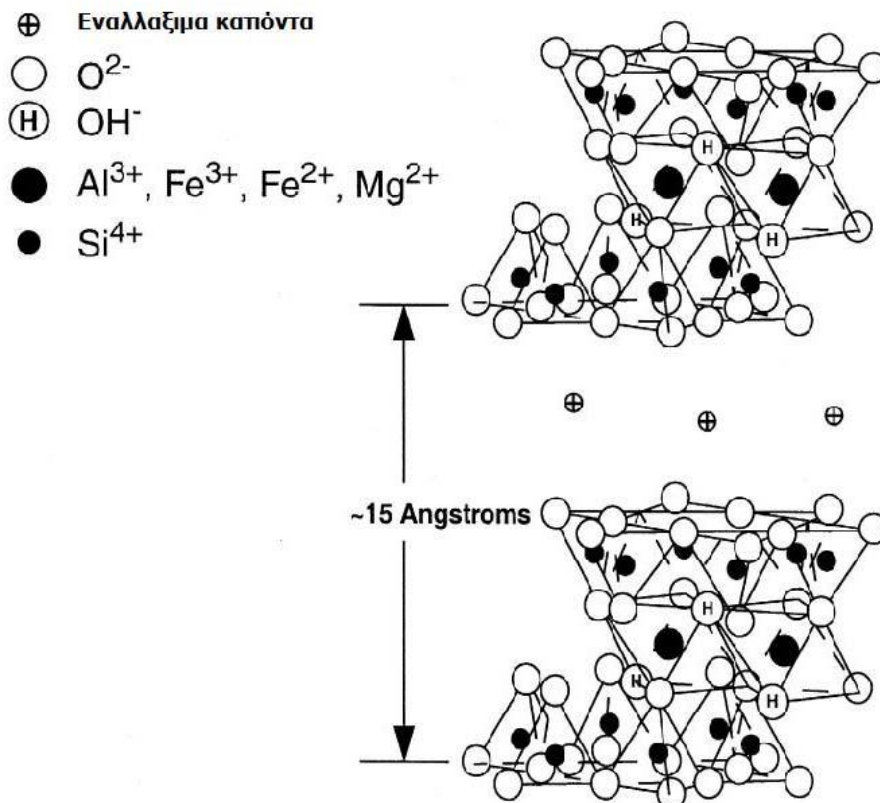
Ο μπεντονίτης [(Mg,Ca)O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O)], είναι κολλοειδής πλαστική άργιλος ηφαιστειακής προέλευσης με βασικό ορυκτολογικό συστατικό τον μοντμοριλλονίτη (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Ο τελευταίος, προσδίδει ειδικές ιδιότητες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

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

- i) Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η απορρόφηση της υγρασίας είναι ιδιότητα χρήσιμη για τον έλεγχο της υγρασίας των τελικών σφαιριδίων. Επίσης, αυξάνει το ιξώδες του υγρού μεταξύ των τεμαχιδίων των ορυκτών στα σφαιρίδια, οδηγώντας έτσι στην παραγωγή καλοσχηματισμένων πλαστικών συσφαιρωμάτων τα οποία είναι ακολούθως αρκετά εύκολα διαχειρίσιμα όσον αφορά την ταξινόμηση και τη μεταφορά τους στη μεταλλουργική μονάδα.
- ii) Το διογκωμένο αργιλικό υλικό, διασπείρεται εύκολα ανάμεσα στη σιδηρούχα πρώτη ύλη κατά τη διάρκεια της διεργασίας ανάμιξης των υλικών.

iii) Κατά τη διάρκεια της επίτηξης (sintering) για την παραγωγή σφαιριδίων υψηλής αντοχής, τα νατριούχα και ασβεστούχα συστατικά του μπεντονίτη λειτουργούν κατά κάποιο τρόπο ως συλλιπάσματα, μειώνοντας αισθητά το σημείο τήξης ορισμένων ορυκτών των σφαιριδίων. Κάτι τέτοιο, επιτρέπει σε ένα τμήμα των σφαιριδίων να τήκεται πριν φτάσει η διεργασία στη θερμοκρασία όπου επιτυγχάνεται η επίτηξη και συμβάλλει στην αύξηση της αντοχής των σφαιριδίων κατά τη διάρκεια του σταδίου της προθέρμανσης, με αποτέλεσμα να μειώνονται δραστικά η θραύση και η παραγωγή σκόνης κατά την μεταφορά στο τελικό στάδιο της έψησης.

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



Εικόνα 7. Τρισδιάστατη δομή της δομικής μονάδας του μπεντονίτη

### **3.2.3 Οργανικά συνδετικά υλικά**

Στη σφαιροποίηση σιδηρούχων μεταλλευμάτων και παρόμοιων υλικών τα οργανικά συνδετικά έχουν το πλεονέκτημα ότι κατά την θερμική κατεργασία απομακρύνονται. Έτσι, η χρήση τους δεν οδηγεί σε ρύπανση του προϊόντος, η οποία αναπόφευκτα συμβαίνει με τη χρήση συνδετικών όπως ο μπεντονίτης ή το τσιμέντο, αφού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των αναγκαίων ποσοτήτων συλλιπασμάτων και κωκ.

Σημαντικός αριθμός οργανικών υλικών έχει δοκιμαστεί ως συνδετικά υλικά, όπως ζάχαρη, δεξτρίνη (dextrin), άμυλο (starch) και κόλλες (gums). Υπάρχουν συνδετικά τα οποία είναι οργανικά, φυσικά πολυμερή αλλά και συνθετικά. Τα πολυμερή γενικά, όχι όμως και αποκλειστικά συντίθενται από δύο μονομερή, την ακρυλαμίδα (acrylamide) και το ακρυλικό οξύ (acrylic acid). Από τα δύο αυτά βασικά μονομερή, είναι δυνατό να προκύψουν τελικά πολυμερή προϊόντα σε μία ομάδα προδιαγραφών. Μία σημαντική ελκυστική εφαρμογή αυτών των συνδετικών, είναι ότι μπορούν να παραχθούν με ένα καθορισμένο μοριακό βάρος, ιοντικό χαρακτήρα, μέγεθος κόκκου και ενεργότητα. Με αυτόν το τρόπο αποκτούν μία ελαστικότητα που δεν έχουν τα κοινά συνδετικά.

Τα συνθετικά πολυμερή, κατασκευάζονται σε μία ποικιλία μορφών. Αυτές περιλαμβάνουν στερεά, διαλύματα, αιωρήματα και γαλακτώματα. Συχνά το ίδιο το προϊόν, μπορεί να διατεθεί σε περισσότερες από μία μορφές. Αυτό, έχει το πλεονέκτημα της κατασκευής του προϊόντος σύμφωνα με τις ανάγκες της συγκεκριμένης εφαρμογής. Για παράδειγμα, σε μία εφαρμογή μπορεί να είναι απαγορευτική η παρουσία υγρασίας οπότε επιλέγεται ένα ξηρό προϊόν. Σε άλλη εφαρμογή, το συσσωμάτωμα μπορεί να είναι σχετικά ξηρό και έτσι το ίδιο συνδετικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη μορφή διαλύματος.

Οι παράγοντες που επιδρούν στη σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων με συνθετικό πολυμερές συνδετικό παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

### Π Ι Ν Α Κ Α Σ 3

Παράγοντες που επιδρούν στην σφαιροποίηση σιδηρομεταλλευμάτων.

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| Ορυκτολογική σύσταση σκόνης      | Χημικός τύπος συνδετικού υλικού         |
| Περιεκτικότητα σκόνης σε υγρασία | Ιοντικό περιεχόμενο συνδετικού υλικού   |
| Μέγεθος κόκκων σκόνης            | Μοριακό βάρος συνδετικού υλικού         |
| Διαλυτές ακαθαρσίες στη σκόνη    | Μέγεθος κόκκου συνδετικού υλικού        |
| Αδιάλυτες ακαθαρσίες στη σκόνη   | Διαλυτότητα συνδετικού υλικού           |
| Χαρακτηριστικά επιφάνειας σκόνης | Προσθήκες στο συνδετικό υλικό           |
|                                  | Ευκολία στη χρήση του συνδετικού υλικού |

#### 3.2.3.1 Το πιο διαδεδομένο συνδετικό υλικό

Στην προσπάθεια παραγωγής ενός οργανικού συνδετικού με τις καλύτερες ποιοτικά ιδιότητες σύνδεσης, αναπτύχθηκε μία σειρά συνθετικών οργανικών πολυμερών (διαλυτών στο νερό) με το όνομα Peridur από την Aczo Plastics. Το Peridur παράγεται με μια χημική μετατροπή της κυτταρίνης (cellulose), ενός φυσικού πολυμερούς πολυσακχαριδίου, με αντικατάσταση των πολλών υδροξυλιομάδων με ανιοντοομάδες. Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι, ένα μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερές με υψηλή απορροφητικότητα στο νερό, το οποίο μπορεί να αυξήσει έντονα το ιξώδες υγρών διαλυμάτων.

Το Peridur, όπως και κάθε οργανικό συνδετικό, αφήνει τη σύσταση των σφαιριδίων ουσιαστικά αναλλοίωτη, αφού καίγεται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης. Είναι μη τοξικό και δεν περιέχει P, S, N, για αυτό η χρήση του δεν προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα. Επίσης δεν έχει επιβλαβή επίδραση στις μεταλλουργικές ιδιότητες. Οι περιεκτικότητες σε αλκάλια είναι χαμηλότερες ή το πολύ ίσες με τις αντίστοιχες των σφαιριδίων στα οποία ως συνδετικό χρησιμοποιείται μπεντονίτης ή τσιμέντο. Η συμπεριφορά του όσον αφορά τις μηχανικές του ιδιότητες είναι ίδια με του μπεντονίτη. Για την επίτευξη όμως αυτών των μηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται ποσότητες 1/4 ή 1/5 των αντίστοιχων του μπεντονίτη. Το γεγονός αυτό το καθιστά ανταγωνίσιμο προϊόν του μπεντονίτη. Παρά τα πλεονεκτήματά του, δεν έχει καταφέρει να αντικαταστήσει τον μπεντονίτη, αφού η υψηλή του αξία το

καθιστά στις περισσότερες περιπτώσεις απαγορευτικό. Για το λόγο αυτό, στην πλειοψηφία τους οι σιδηροβιομηχανίες χρησιμοποιούν μπεντονίτη ή τσιμέντο.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup> Θερμοδυναμική συμπεριφορά των οξειδίων του σιδήρου

### 4.1 Εισαγωγή

Για την πλήρη κατανόηση του φαινομένου της αναγωγής των οξειδίων του Fe από C είναι απαραίτητη η γνώση των παρακάτω:

- Χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται.
- Η απόδοση των αντιδράσεων αυτών.
- Η εκλύομενη ή απορροφούμενη ενέργεια.
- Η ταχύτητα των αντιδράσεων αυτών.

Έτσι, αφενός η χημική θερμοδυναμική προβλέπει αν οι χημικές αντιδράσεις της αναγωγής είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτές. Η χημική ισορροπία αφετέρου προβλέπει την απόδοση των αντιδράσεων αυτών. Αντίστοιχα, η θερμοχημεία προβλέπει την εκλύομενη ή απορροφούμενη ενέργεια και τέλος η χημική κινητική με τη βοήθεια του πειράματος, την ταχύτητα και το μηχανισμό των αντιδράσεων της αναγωγής.

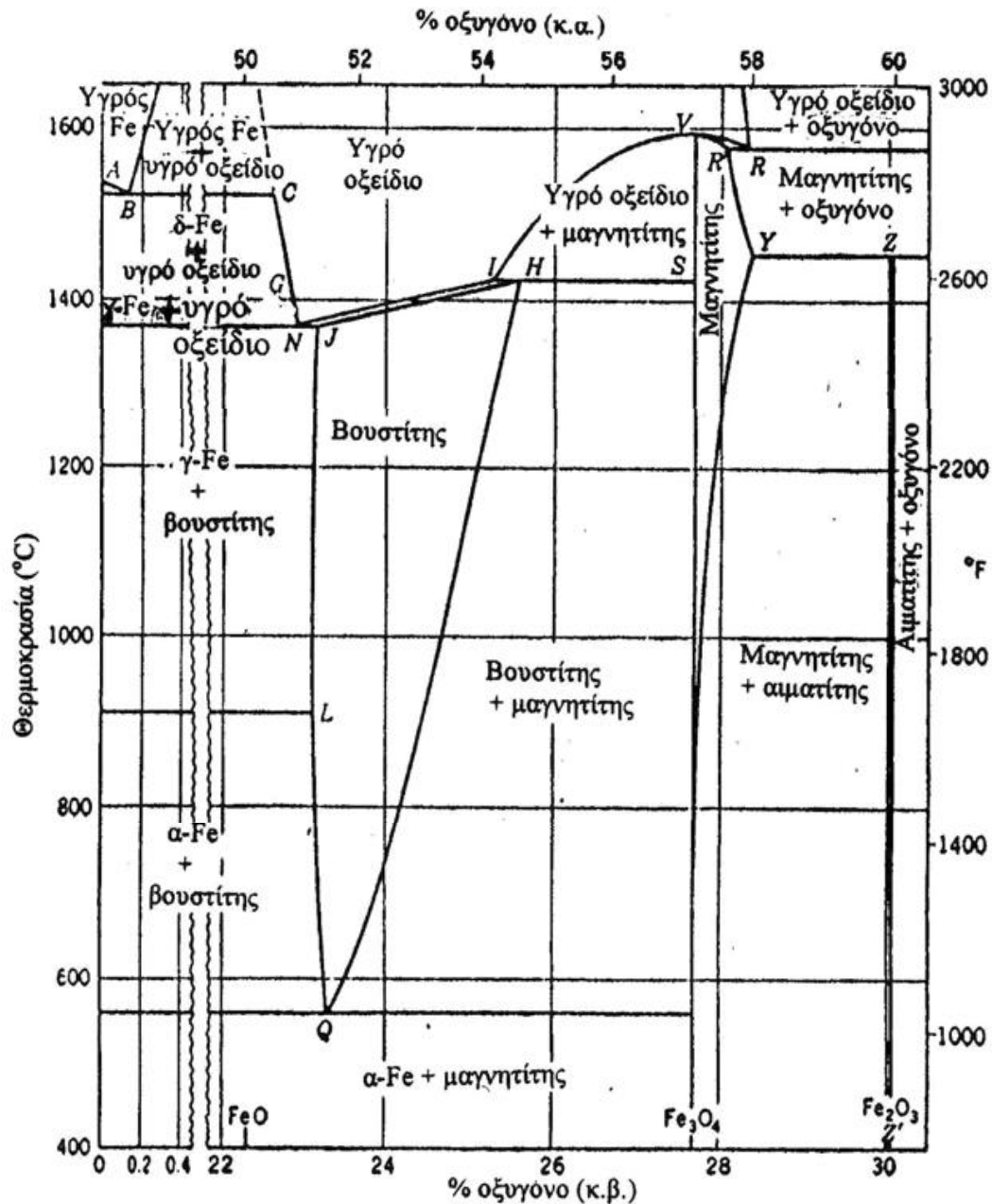
### 4.2 Φάσεις του σιδήρου στο σύστημα Fe-O

Από το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων στο σύστημα Fe-O (εικόνα 8) φαίνεται ότι ο στερεός Fe υπάρχει στις εξής διαφορετικές φάσεις:

- Στερεός μεταλλικός Fe-α σε θερμοκρασίες κάτω από 911° C, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα.
- Στερεός μεταλλικός Fe-γ σε θερμοκρασίες 911-1400° C, ο οποίος κρυσταλλώνεται στο κυβικό ενδοκεντρωμένο σύστημα.
- Στερεός μεταλλικός Fe-δ σε θερμοκρασίες 1400-1539°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 σύνθεση με συνήθη έλλειψη ατόμων Fe.
- Μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ή μαγνητίτης ή FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



➤ Οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου  $Fe_2O_3$  ή αιματίτης.



Εικόνα 8. Διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων στο σύστημα Fe – O

Εκτός από τα παραπάνω αναφερθέντα ορυκτά, άλλα σημαντικά ορυκτά του Fe είναι τα παρακάτω:

- Ο γκαϊτίτης ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  ή  $FeO \cdot OH$ ), ο οποίος είναι ένας ένυδρος τύπος αιματίτη.
- Ο λειμωνίτης ή λεπιδοκροκίτης ( $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$  ή  $Fe(OH)_3$ ).

- Ο σιδηρίτης  $\text{FeCO}_3$ .
- Ο σιδηροπυρίτης ή μαρκασίτης  $\text{FeS}_2$ .
- Ο πυροτίνης  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ .

Στους Ελληνικούς νικελιούχους λατερίτες, ο σίδηρος βρίσκεται κυρίως υπό μορφή αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ή γκαιτίτη ( $\text{FeOOH}$ ). Το Ni αντίστοιχα ευρίσκεται κυρίως υπό μορφή νικελιούχου χλωρίτη. Συνεπώς, η σκόνη η οποία συλλέγεται από τα απαέρια των περιστροφικών καμίνων αναγωγικής φρύξης του λατερίτη περιέχει σίδηρο υπό μορφή αιματίτη ή/ και άλλων κατώτερων οξειδίων. Περιέχει επίσης νικέλιο υπό μορφή πυριτικών ενώσεων ή/ και  $\text{NiO}$ . Λαμβάνοντας υπόψη και τη χημική ανάλυση της σκόνης σε Fe %, Ni % και C %, η αναγωγιότητά της εξαρτάται πρακτικά από την αναγωγιότητα των οξειδίων του Fe από τον περιεχόμενο στερεό άνθρακα.

### 4.3 Διάγραμμα του Ellingham για τα οξείδια

Το διάγραμμα του Ellingham (εικόνα 9) αποτελεί τη γραφική παράσταση της εξίσωσης Gibbs Helmholtz της αντίδρασης οξείδωσης των στοιχείων προς οξείδια. Πιο συγκεκριμένα δίνει τη σχέση της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας σχηματισμού των οξειδίων με τη θερμοκρασία, η οποία εκφράζεται από τη σχέση:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T\Delta S^{\circ}_T$$

όπου,

$\Delta G^{\circ}_T$  = πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία

$\Delta H^{\circ}_T$  = πρότυπη ενθαλπία

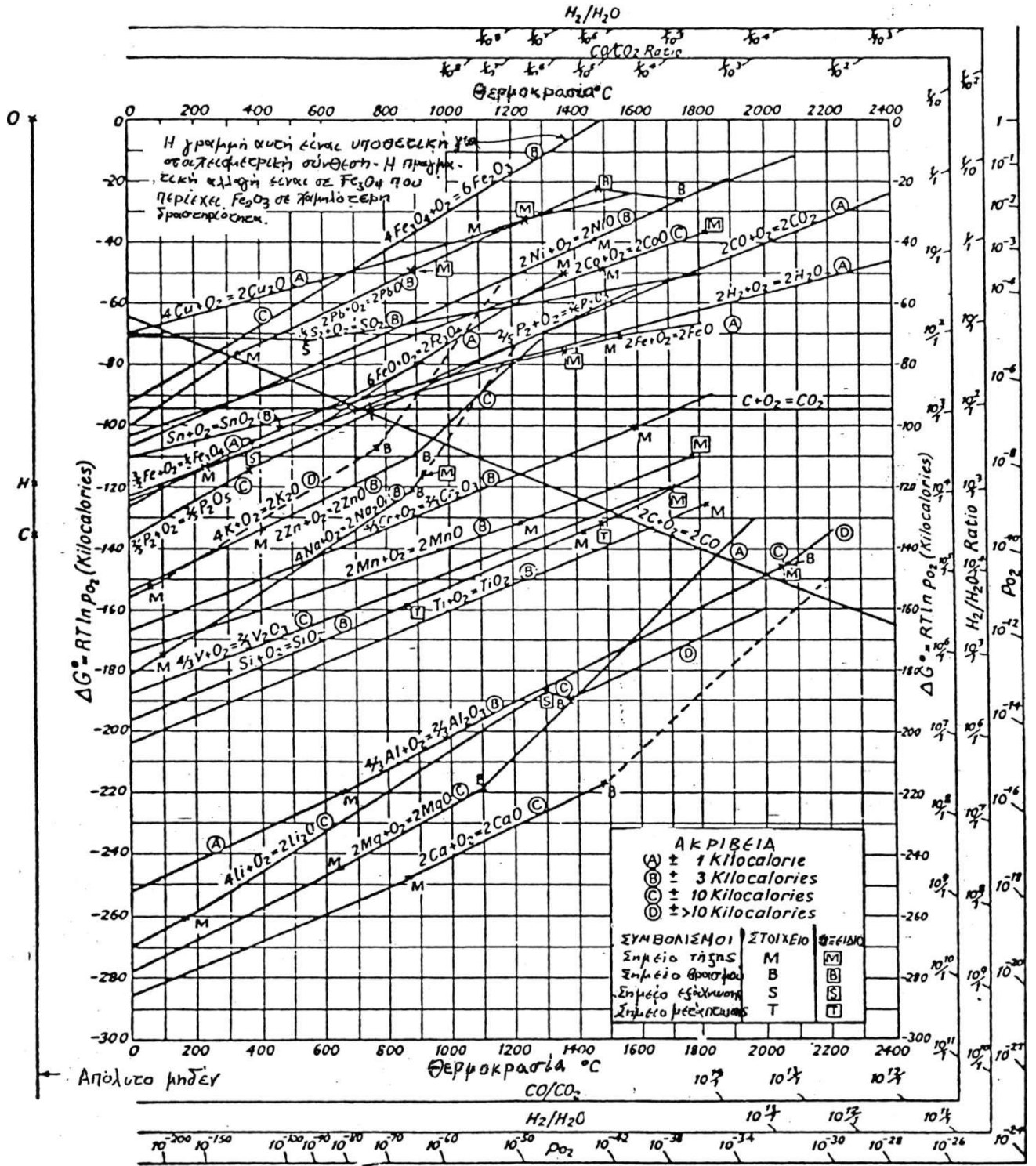
$T\Delta S^{\circ}_T$  = πρότυπη εντροπία

Το πλεονέκτημα αυτής της διαγραμματικής παράστασης, είναι ότι δείχνει άμεσα ποια μέταλλα σχηματίζουν σταθερότερες ενώσεις από άλλα. Όπως προκύπτει, η πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού των οξειδίων είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Προϋπόθεση για την ισχύ της σχέσης αυτής, είναι ότι δεν λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης (τήξη, βρασμός, εξάχνωση, αλλοτροπική μεταβολή). Στην παρούσα περίπτωση αυτή υπάρχει αλλαγή στην εντροπία, η οποία αποτελεί την κλίση της ευθείας, με συνέπεια την αλλαγή κλίσης της ευθείας. Από το διάγραμμα αυτό, προκύπτουν οι παρακάτω διαπιστώσεις:

- Οι κλίσεις των ευθειών είναι παραπλήσιες.

- Οι γραμμές αλλάζουν κλίση μόνο όταν υπάρχει αλλαγή φάσης. Οι αποκλίσεις των γραμμών στις περιπτώσεις βρασμού ή εξάχνωσης είναι μεγαλύτερες από αυτές της τήξης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι υπάρχει και αντίστοιχα μεγαλύτερη μεταβολή της εντροπίας.
- Όταν ένα μέταλλο τήκεται η εντροπία αυξάνεται, με αποτέλεσμα η συνολική εντροπία των αντιδρώντων να αυξάνει με αντίστοιχη αύξηση της κλίσης της ευθείας. Όταν αντιθέτως τήκεται το οξείδιο, παρατηρείται μείωση της συνολικής εντροπίας με συνέπεια την μείωση της κλίσης της ευθείας (περίπτωση  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).
- Για να πραγματοποιηθεί μία αντίδραση πρέπει η ελεύθερη ενθαλπία να είναι αρνητική. Επομένως, όλα τα μέταλλα που βρίσκονται στην αρνητική περιοχή οξειδώνονται αυθόρμητα, σε αντίθεση με όσα δεν βρίσκονται σε αυτή την περιοχή όπως ο χρυσός. Το ίδιο συμβαίνει όταν μία ευθεία ξεφεύγει από την αρνητική περιοχή, οπότε ή δεν λαμβάνει χώρα περαιτέρω οξείδωση ή το οξείδιο που σχηματίζεται δεν είναι σταθερό (περίπτωση σχηματισμού  $\text{Fe}_2\text{O}$  σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από  $1500^\circ \text{C}$ ).
- Η σταθερότητα ενός οξειδίου είναι άμεσα εξαρτώμενη από την τιμή της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας. Πιο συγκεκριμένα, όσο πιο αρνητική είναι τόσο πιο σταθερό είναι το παραγόμενο οξείδιο.
- Ένα οξείδιο, μπορεί να αναχθεί μόνο από τα μέταλλα, τα οποία βρίσκονται πιο χαμηλά από αυτό στο διάγραμμα.
- Η πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία ενός οξειδίου, μπορεί να είναι μεγαλύτερη από ενός άλλου σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά να γίνεται μικρότερη με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Η γραμμή για την αντίδραση  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  είναι σχεδόν οριζόντια (μηδενική κλίση), το οποίο πρακτικά σημαίνει ότι δεν συμβαίνει αλλαγή στην εντροπία στη συγκεκριμένη αντίδραση. Αυτό εξηγείται από το γεγονός, ότι οι αρχικοί και οι τελικοί όγκοι αερίων είναι πρακτικά οι ίδιοι, ενώ η εντροπία του στερεού είναι αμελητέα.
- Η γραμμή για την αντίδραση  $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$  έχει αρνητική κλίση. Αυτό προκύπτει από τη μεγάλη αύξηση της εντροπίας αφού δύο όγκοι αερίου σχηματίζονται από ένα όγκο. Έτσι, η πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία μικραίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό είναι μεγίστης σημασίας στην πυρομεταλλουργία,

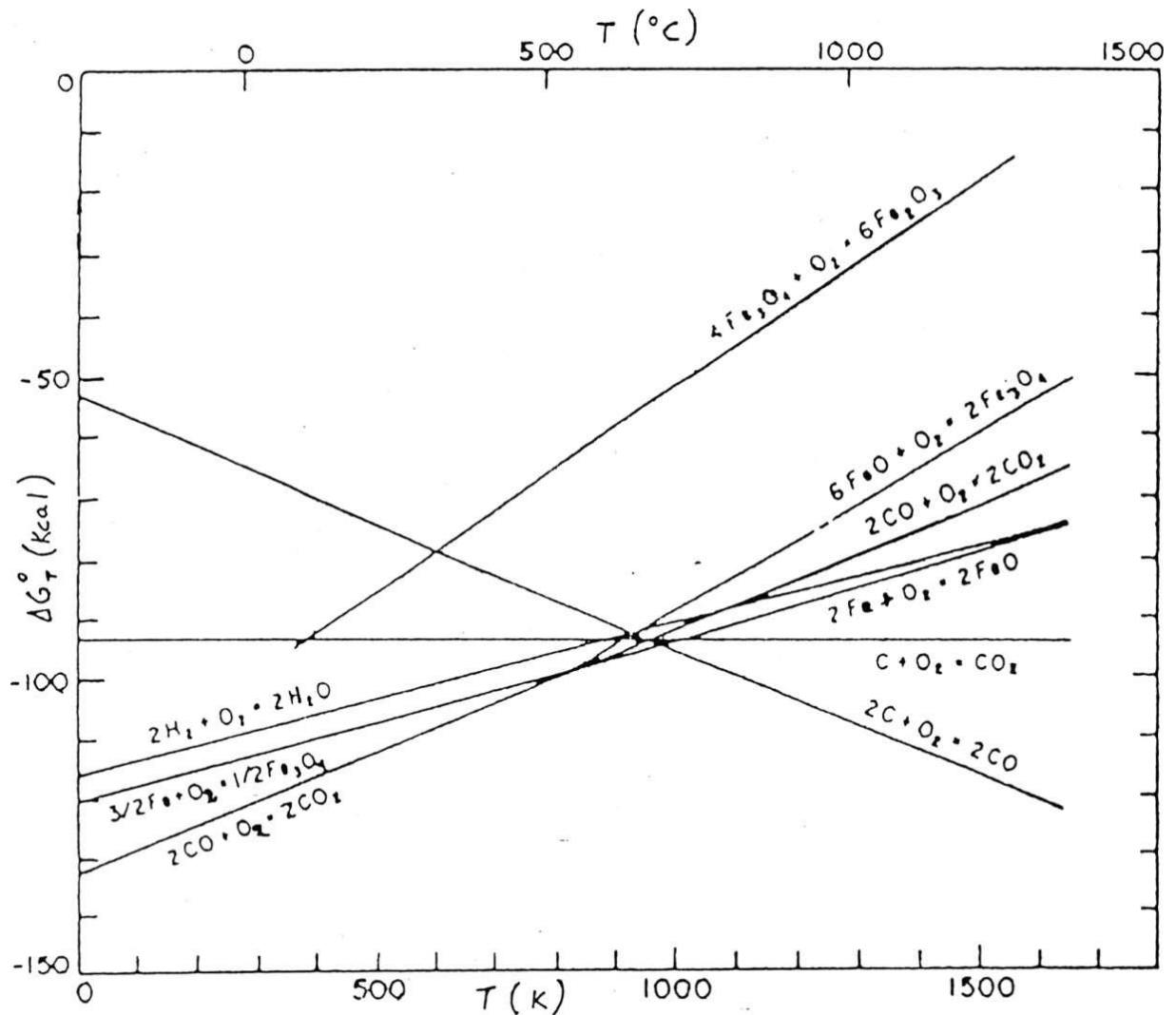
αφού επιτρέπει σχεδόν στις ευθείες όλων των μετάλλων και των οξειδίων τους να τμήσουν την ευθεία C - CO σε υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 9. Διάγραμμα Ellingham

Ως συμπέρασμα προκύπτει, ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, μειώνεται η χημική συγγένεια των στοιχείων προς το O, δηλαδή, μειώνεται η σταθερότητα των οξειδίων. Αντίθετα η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τη χημική συγγένεια του C ως προς το O<sub>2</sub>. Στο θερμοδυναμικό αυτό δεδομένο βασίζεται η αναγωγή των διαφόρων οξειδίων όταν θερμανθούν με την παρουσία C από μία θερμοκρασία και πάνω (σημείο τομής των δύο ευθειών).

Στην εικόνα 10 παρουσιάζεται το διάγραμμα του Ellingham για τα οξείδια του Fe που αφορούν την άμεση αναγωγή.

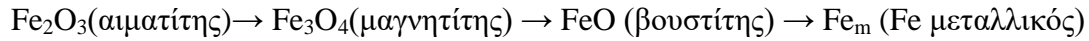


Εικόνα 10. Διάγραμμα του Ellingham για τα οξείδια του σιδήρου



#### 4.4 Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου με CO

Όταν η θερμοκρασία είναι υψηλότερη των 570°C, η αναγωγή του αιματίτη (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) όπου ο σίδηρος στο οξείδιο βρίσκεται στην υψηλότερη οξειδωτική του βαθμίδα (+3), λαμβάνει χώρα κατά την επίδραση με το αέριο CO σε τρία διαδοχικά στάδια:



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



Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 570°C, οι αντιδράσεις (2) και (3) αντικαθίστανται από την απευθείας αντίδραση αναγωγής του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο που ακολουθεί:

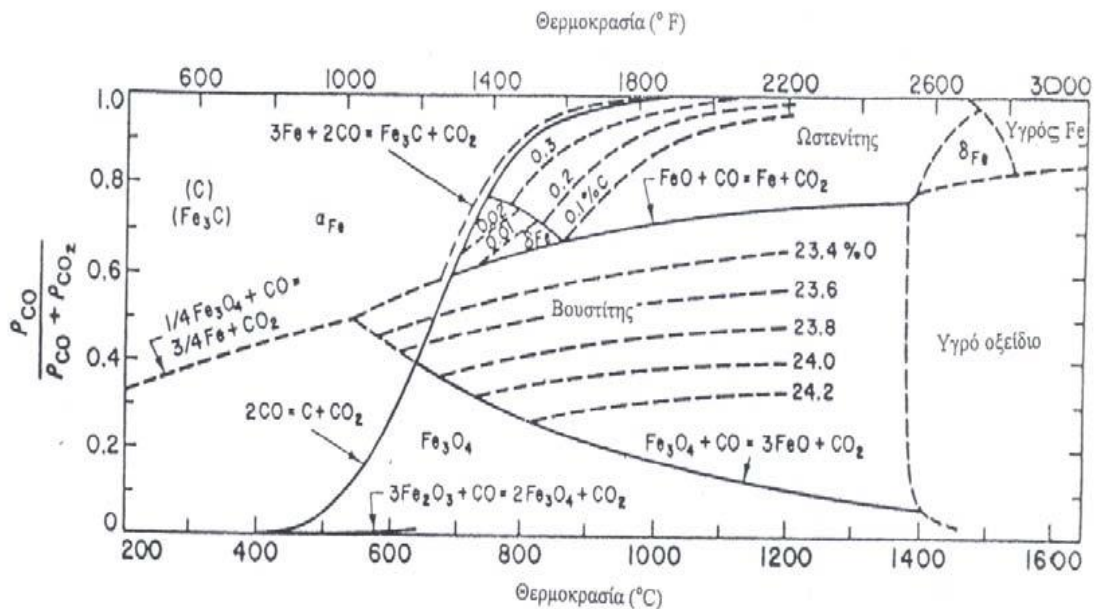


Όλες οι αναγωγικές αντιδράσεις είναι αμφίδρομες και μπορούν να κινούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις ανάλογα με τις συνθήκες που κάθε φορά επικρατούν. Επίσης, από το πρόσημο των τιμών της μεταβολής της ενθαλπίας για τις παραπάνω αντιδράσεις υπό πρότυπες συνθήκες προκύπτει ότι όλες πλην της αναγωγής του μαγνητίτη (3) είναι εξώθερμες. Οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν σε κάθε θερμοκρασία υπό πρότυπες συνθήκες (P = 1 atm). Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να αναζητηθούν οι συνθήκες εκείνες κατά τις οποίες οι αντιδράσεις των οξειδίων του σιδήρου είναι δυνατές, με τη χρήση της θερμοδυναμικής εξίσωσης :

$$\Delta G_T^0 = -R \times T \times \log K_p = -4,575 \times \log \frac{P_{\text{CO}_2}^\mu}{P_{\text{CO}}^\nu} \quad (5)$$

όπου μ και ν είναι οι συντελεστές που συνοδεύουν το CO<sub>2</sub> και CO, αντίστοιχα, στη χημική εξίσωση της αναγωγής.

Διευκρινίζεται ότι οι ενεργότητες των στερεών αντιδρώντων και προϊόντων λαμβάνονται ίσες με την μονάδα, ενώ οι ενεργότητες των αερίων θεωρούνται ίσες με τις μερικές τους πιέσεις, οπότε και η έκφραση της σταθεράς των αναγωγικών αντιδράσεων είναι αυτή η οποία παρουσιάζεται στην εξίσωση (5) δηλαδή εμφανίζεται το πηλίκο  $P_{CO}/P_{CO_2}$ . Δεδομένου ότι η εξίσωση (5) ισχύει για κάθε μία από τις αντιδράσεις (1-4), υπολογίζεται για κάθε θερμοκρασία η σύσταση των αερίων στην κατάσταση ισορροπίας. Κατ' αυτό τον τρόπο προκύπτουν οι καμπύλες ισορροπίας των οξειδίων του σιδήρου με το αέριο μίγμα CO - CO<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται και στην εικόνα 11 που ακολουθεί (Θεωρώντας πάντοτε την ολική πίεση των αερίων του συστήματος ίση με την μονάδα).



Εικόνα 11. Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>

# Αναγωγιμότητα των οξειδίων του σιδήρου από C

### 5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναγωγιμότητα

Η αναγωγιμότητα των οξειδίων του σιδήρου επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες και πιο συγκεκριμένα:

- Το μέγεθος των κόκκων
- Το σχήμα των κόκκων
- Την κοκκομετρική σύσταση
- Την πυκνότητα
- Το πορώδες
- Την κρυσταλλική δομή
- Τη χημική σύσταση του μεταλλεύματος
- Τη δραστικότητα των αναγωγικών μέσων
- Τη θερμοκρασία και τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς θερμότητας

#### 5.1.1 Επίδραση του πορώδους

Ο Joseph απέδειξε, ότι το πορώδες του μεταλλεύματος, επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα της αναγωγής. Τα μαλακά γαιώδη ένυδρα μεταλλεύματα (λειμωνίτες) έχουν μεγαλύτερη αναγωγιμότητα, ακολουθούμενα από τους μαλακούς αιματίτες, τους αιματίτες και τέλος του σκληρούς πυκνούς μαγνητίτες. Η εργασία του Joseph επίσης έκανε γνωστό, ότι η αναγωγιμότητα αυξάνεται με το πορώδες. Επομένως, κατά την προετοιμασία και τον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος πρέπει να επιδιώκεται το μεγαλύτερο δυνατό πορώδες, δηλαδή, η μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια. Σφαιρίδια τα οποία έχουν υποστεί κατάλληλη συσσωμάτωση, έχουν άριστη αναγωγιμότητα ένεκα του υψηλού πορώδους.

Ο Bristow αντίστοιχα έδειξε, ότι το πορώδες από μόνο του δεν είναι αρκετό για τον προσδιορισμό της αναγωγικής συμπεριφοράς. Το διαθέσιμο πορώδες σύμφωνα με τον ίδιο, πρέπει να συνδέεται με πόρους κατάλληλης διαμέτρου (μεγαλύτερης από 0,01 μm), που επιτρέπουν την ελεύθερη ροή του αναγωγικού αερίου. Πάνω από ένα συγκεκριμένο μέγεθος, το οποίο κυμαίνεται από 1 έως 5 μm, υπάρχει μία μείωση



στην αναγωγή οφειλόμενη στη μείωση της ποσότητας πορώδους επιφάνειας ανά μονάδα όγκου. Έτσι στις χαμηλές θερμοκρασίες ( $550^{\circ}\text{C}$ ), ο γκαϊτίτης έχει κατώτερη αναγωγιμότητα από τον αιματίτη παρά το υψηλότερο ολικό πορώδες, αφού η αφυδάτωση που προηγείται της αναγωγής συνδέεται με υπερβολικά λεπτούς μικροπόρους, οι οποίοι εμποδίζουν την ροή του αναγωγικού αερίου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι μικροπόροι μετατρέπονται σε μεγαλύτερους και δίνουν υψηλότερη αναγωγιμότητα, ώστε ο γκαϊτίτης να έχει ανώτερη αναγωγική συμπεριφορά από τον αιματίτη στους  $900^{\circ}\text{C}$ .

Η σπουδαιότητα του πορώδους φαίνεται επίσης κατά τη μικροσκοπική παρατήρηση τομών κόκκων ή σφαιριδίων μεταλλεύματος. Ο πυρήνας του αιματίτη περιβάλλεται από στρώμα μαγνητίτη, ο μαγνητίτης, από στρώμα βουσίτη και ο βουσίτης από πορώδες στρώμα σιδήρου για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από  $570^{\circ}\text{C}$ , όπου ο βουσίτης είναι σταθερή φάση. Η επιφάνεια κάθε στρώματος, είναι παράλληλη προς την εξωτερική επιφάνεια του κόκκου. Οι αντιδράσεις αυτού του τύπου, όπου το μέτωπο της αντίδρασης προχωρεί παράλληλα προς την εξωτερική επιφάνεια του κόκκου, λέγονται τοποχημικές αντιδράσεις. Σε πορώδη μεταλλεύματα και σφαιρίδια εμφανίζεται ένας συγκεκριμένος τύπος αναγωγής χωρίς συγκεκριμένο μέτωπο αντίδρασης, με μία σταδιακή μετάβαση από σίδηρο εξωτερικά προς αιματίτη στο κέντρο. Η απόκλιση αυτή από την κανονική τοποχημική συμπεριφορά, οφείλεται στο υψηλό πορώδες, το οποίο προκαλεί μία κατανομή (άπλωμα) της επιφάνειας σε ένα υπολογίσιμο εύρος. Όμως, οι επιμέρους κόκκοι στο πορώδες μετάλλευμα ή στο σφαιρίδιο παρουσιάζουν ένα τοποχημικό τύπο αντίδρασης.

### **5.1.2 Μεταβολές της κρυσταλλικής δομής κατά την αναγωγή**

Οι διαφορές στην αναγωγιμότητα των σιδηρούχων μεταλλευμάτων, έχουν ήδη επιβεβαιωθεί με σειρές εργαστηριακών πειραμάτων, από τη δεκαετία του '30. Πιο συγκεκριμένα, ο αιματίτης ανάγεται πολύ γρήγορα, σε αντίθεση με το μαγνητίτη και το βουσίτη, οι οποίοι ανάγονται με αργό ρυθμό.

Ο J. O. Edstrom συγκεκριμένα, εξηγεί το φαινόμενο της γρήγορης αναγωγής του αιματίτη από ένα γρήγορο και πιο εκτεταμένο σχηματισμό πόρων στα προϊόντα της αντίδρασης. Κατά την αναγωγή του μαγνητίτη, το στρώμα του βουσίτη που παράγεται είναι πυκνό και όλο το πορώδες σχηματίζεται κατά την αναγωγή σε

μεταλλική φάση. Η συμπεριφορά των μεταλλευμάτων, ακολουθεί τον κανόνα αυτό, αλλά οι διαφορές στην αναγωγιότητα δεν είναι τόσο εμφανείς όσο στην περίπτωση καθαρών σωμάτων. Αυτό οφείλεται, στο γεγονός ότι η αναγωγιότητα του μεταλλεύματος από αιματίτη συμπίπτει με αυτή του καθαρού αιματίτη, σε αντίθεση με το μαγνητίτη, όπου το μετάλλευμα ανάγεται πολύ πιο εύκολα από ότι ο καθαρός μαγνητίτης. Την εξήγηση στο συγκεκριμένο φαινόμενο, έδωσε ο Edstrom ύστερα από μικροσκοπικές παρατηρήσεις. Ο Edstrom, έδειξε ότι κατά το μετασχηματισμό του αιματίτη σε μαγνητίτη προκύπτει αύξηση του όγκου κατά 25 % περίπου και κατά το μετασχηματισμό του μαγνητίτη σε βουσίτη πρόσθετη αύξηση 7-13 %. Κατά την αναγωγή σε μέταλλο, η συνολική αύξηση του όγκου κατά την αναγωγή του αιματίτη είναι 25-27 % περίπου. Διαπίστωσε επίσης, ότι όταν ανάγεται φυσικός μαγνητίτης σε μέταλλο δεν παρατηρείται αύξηση του όγκου αλλά συρρίκνωση 4-5 % στο τελικό προϊόν. Αυτό εξηγεί το γεγονός, ότι η αναγωγιότητα του μαγνητίτη είναι πολύ χαμηλότερη από του αιματίτη.

### **5.1.3 Προσμίξεις και προσθήκες**

Οι προσμίξεις, έχουν σημαντική επίδραση στην κινητική της αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων και των συσσωματωμάτων τους. Άλλες βελτιώνουν την αναγωγιότητα και άλλες τη μειώνουν. Οι προσμίξεις βρίσκονται είτε ως χωριστές φάσεις στο μετάλλευμα, είτε υπό μορφή στερεού διαλύματος μέσα στα οξειδία του Fe και μειώνουν την ενεργότητά τους. Μπορεί να είναι συμφυείς με το μετάλλευμα που χρησιμοποιείται ή προστίθενται για συνδετικούς ή μεταλλουργικούς σκοπούς. Ως χωριστές φάσεις σχηματίζουν μία συνδετική ύλη η οποία συνδέει τους κόκκους μεταξύ τους και επηρεάζουν τη διέλευση του αναγωγικού. Έτσι, οι προσμίξεις μπορούν να έχουν σημαντική επίδραση τόσο στην ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων, όσο και στα χαρακτηριστικά της διάχυσης. Ακόμη, οι προσμίξεις και οι προσθήκες επηρεάζουν σημαντικά την αντοχή των κόκκων και των σφαιριδίων πριν από την αναγωγή αλλά και μετά, καθώς και την τάση προς θρυμματισμό ή δημιουργία επικολλημάτων κατά την αναγωγή. Κατά αυτόν τον τρόπο, διακόπτεται και η πρόοδος των συνεχών διεπιφανειών ανάμεσα σε καλά καθορισμένα στρώματα, με συνέπεια αλλαγές στην κανονική τοποχημική εξέλιξη του φαινομένου.

Οι απαιτήσεις των σφαιριδίων που θα χρησιμοποιηθούν για άμεση αναγωγή είναι:

- Καλή αντοχή στις φορτοεκφορτώσεις.
- Καλή αναγωγιμότητα, η οποία είναι ουσιώδης, διότι η αναγωγή συμβαίνει σε στερεά κατάσταση και σε χαμηλότερη θερμοκρασία από της υψικαμίνου.
- Χαμηλό ποσοστό ακαθαρσιών.
- Χαμηλή ευθρυπτότητα (θρυμματισμός των κόκκων συμβαίνει κατά τη διαστολή, η οποία λαμβάνει χώρα όταν ανάγεται ο αιματίτης προς μαγνητίτη και βουσίτη).
- Συγκολλησιμότητα κατά την αναγωγή.

Τόσο ο θρυμματισμός, όσο και η συγκόλληση, μπορούν να προκαλέσουν ανωμαλίες στη ροή των αερίων και του φορτίου και να επηρεάσουν την ποιότητα του προϊόντος. Το  $\text{SiO}_2$  ενώνεται με το βουσίτη ( $\text{FeO}$ ) κατά τη συσσωμάτωση των κόκκων με επίτηξη του συμπυκνώματος και σχηματίζεται πυριτικός  $\text{Fe}$  ( $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) ή φαυαλίτης ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) με σ.τ.  $1220^\circ \text{C}$ , ο οποίος δυσχεραίνει την αναγωγή. Ο φαυαλίτης δεν ανάγεται εύκολα και σχηματίζει μία υαλώδη φάση σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία κλείνει τα κενά στο συσσωμάτωμα και εμποδίζει τη διάχυση του αναγωγικού αερίου, μειώνοντας έτσι την ταχύτητα της αναγωγής και τον τελικό βαθμό αναγωγής.

Διαπιστώθηκε επίσης, ότι είναι απαραίτητο ένα ελάχιστο ποσοστό  $\text{SiO}_2$  % στα "όξινα" σφαιρίδια, για να διατηρηθεί η αντοχή τους και να εμποδιστεί η υπερβολική διόγκωση και ο θρυμματισμός τους κατά την αναγωγή. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι προσθήκη του  $\text{CaO}$  σε καθαρά οξειδία σιδήρου, βελτιώνει σημαντικά την αναγωγιμότητα των σφαιριδίων. Αυτό αποδίδεται στο σχηματισμό των ενώσεων  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ή  $\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$  κατά τη συσσωμάτωση με επίτηξη (sintering) των σφαιριδίων. Το ποσοστό του  $\text{CaO}$  των σφαιριδίων πρέπει να είναι χαμηλό, ώστε να σχηματίζεται μόνο  $\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$  και όχι  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Το  $\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$  σχηματίζεται όταν ο μοριακός λόγος  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  είναι μεγαλύτερος από τη μονάδα. Πιο συγκεκριμένα η παρουσία του  $\text{CaO}$  αυξάνει το ρυθμό, αλλά και τον τελικό βαθμό της αναγωγής. Η παρουσία ανθρακικών αλάτων  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $\text{K}_2\text{CO}_3$  καθώς και  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  έχει βρεθεί επίσης, ότι έχει ευεργετική επίδραση στο ρυθμό αναγωγής των σφαιριδίων. Ο Rao επιπλέον αναφέρει, την καταλυτική επίδραση προσθήκης 5 %  $\text{Li}_2\text{O}$  (συστατικού της τέφρας) στην αναγωγιμότητα, σε αντίθεση με την παρουσία σουλφιδίων του σιδήρου, τα οποία δρουν ανασταλτικά. Η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε σίδηρο μπορεί να επηρεάσει την αναγωγιμότητα άλλων οξειδίων του μεταλλεύματος. Έτσι, οι

Kawahara et al αναφέρουν την αύξηση της του νικελίου με την αύξηση της περιεκτικότητας σε σίδηρο σε αντίθεση με τα οξειδία του κοβαλτίου, των οποίων η αναγωγιμότητα μειώνεται. Μειωμένη αναγωγιμότητα παρατήρησαν και στην περίπτωση μεταλλευμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα σιδήρου και υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο. Αυτή αποδόθηκε στην τάση του νικελίου να αντικαταστήσει το μαγνήσιο στο πυριτικό πλέγμα.

#### 5.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η αύξηση της ταχύτητας μίας χημικής αντίδρασης με τη θερμοκρασία οφείλεται στην αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων με αποτέλεσμα την ενεργοποίησή τους και την αύξηση του αριθμού των ωφέλιμων συγκρούσεων. Η επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στην ταχύτητά της, εκφράζεται ποσοτικά από τον τύπο του Arrhenius:

$$k = A \times e^{\frac{-E}{RT}}$$

όπου,

k: η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης

A: ο παράγοντας συχνότητας

E: η ενέργεια ενεργοποίησης των μορίων

Ως ενέργεια ενεργοποίησης, ορίζεται η ποσότητα ενέργειας που πρέπει να έχουν τα αντιδρώντα για να μπορέσει να εξελιχθεί η αντίδραση.

Παρά το γεγονός ότι η εξίσωση αυτή ανάγεται εκατό χρόνια πριν, υπολογίζει την επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης με τόσο ακριβή τρόπο, ώστε βρίσκει εφαρμογή στην πλειοψηφία των προβλημάτων κινητικής. Διάφορες θεωρίες έχουν αναπτυχθεί στη συνέχεια, όπως αυτή της σύγκρουσης (collision theory) ή της μεταβατικής κατάστασης (transition- state theory), οι οποίες προσπάθησαν να περιγράψουν με πολυπλοκότερο και πιο λεπτομερή τρόπο την εξίσωση του Arrhenius. Η πολυπλοκότητά τους όμως, καθώς και οι ασήμαντες βελτιώσεις στην ακρίβεια της, τις εμποδίζουν ακόμη και σήμερα να χρησιμοποιηθούν εκτενώς.

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>

### Τμήμα σφαιροποίησης της ΛΑΡΚΟ

#### 6.1 Εισαγωγή

Αρχικά οι λόγοι που καθιστούν τη σκόνη των απαερίων από τις Π/Κ οικονομικά συμφέρουσα, συνοψίζονται ως εξής :

- Εκμετάλλευση του περιεχόμενου σε αυτή νικέλιο και καλύτερη αξιοποίηση των υπαρχουσών αποθεμάτων.
- Μείωση των αναγκών τροφοδοσίας σε ακατέργαστες α' ύλες (καύσιμα – μέταλλευμα), με συνεπαγόμενη μείωση στο κόστος προμήθειας των υλικών αυτών.
- Αύξηση του βαθμού απόδοσης των Π/Κ λόγω τροφοδοσίας αυτών με καλύτερης ποιότητα σε υλικά.
- Εκμετάλλευση των ψιλόκοκκων υλικών της σκόνης, με σύγχρονη προσπάθεια προστασίας του περιβάλλοντος είτε αυτή αναφέρεται σε στερεά ή σε αέρια απόβλητα.
- Η μείωση του συνολικού λειτουργικού κόστους, της συνολικής προαναγωγικής διεργασίας, λόγω του συγκριτικά χαμηλότερου κόστους σφαιροποίησης και επανακύκλωσης του υλικού, σε σχέση με την εκ νέου τροφοδοσία λειοτριβημένου φυσικού λατερίτη με σύγχρονη απόρριψη του λεπτόκοκκου κλάσματος χωρίς αυτό να συμπεριληφθεί στο τελικό προϊόν.

#### 6.2 Ποιότητα παραγόμενου προϊόντος πελλετοποίησης

Η εφαρμογή της σφαιροποίησης της σκόνης σε δίσκους και η παραλαβή προϊόντος με τη μορφή των σφαιριδίων έδωσε καλύτερα αποτελέσματα και συνεχίζει να είναι η αποδοτικότερη τεχνική συσσωμάτωσης της σκόνης που συλλέγεται από τις Π/Κ. Η συγκεκριμένη σκόνη από τα καπναέρια, μέσω κατάλληλης επεξεργασίας που υφίσταται, συσσωματώνεται με τη μορφή μικρών συσφαιρωμάτων (pellets), τα οποία ακολούθως θα τροφοδοτηθούν στις Π/Κ. Πρόκειται για τη λεγόμενη διαδικασία της σφαιροποίησης (πελλετοποίηση). Ειδικότερα με τον όρο σφαιροποίηση εννοούμε την διεργασία αυτή κατά τη διάρκεια της οποίας, λεπτομερείς σκόνες μετασχηματίζονται σε μεγαλύτερα συσσωματώματα, με τη χρήση νερού και την προσθήκη συνδετικού

υλικού σε κατάλληλη αναλογία, ώστε το τελικό προϊόν που θα προκύψει, να έχει μηχανική αντοχή ανάλογη των απαιτήσεων της εφαρμογής για την οποία προορίζονται. Η διαδικασία της σφαιροποίησης πραγματοποιείται με συνεχή περιστροφή του υλικού σε κατάλληλους ανοικτούς δίσκους, στους οποίους τροφοδοτείται το λεπτόκοκκο μίγμα και εξέρχεται το προϊόν με τη μορφή του συσφαιρώματος διαστάσεων που έχουν περίπου προκαθοριστεί από τις συνθήκες λειτουργίας. Κατά τη συνεχή περιστροφή του λεπτόκοκκικού υλικού στον δίσκο, επέρχεται συσσωμάτωση αυτού σαν αποτέλεσμα της συνιστάμενης επίδρασης των ανωτέρω εμφανιζόμενων δυνάμεων καθώς και στην εμφάνιση τάσεων που οφείλονται στην περιστροφή της εγκατάστασης συσφαιρώσεως.

Οι απαιτήσεις ιδιοτήτων που πρέπει να συνδυάζουν τα σφαιρίδια προκειμένου να αποτελέσουν ένα εξαιρετο υλικό τροφοδοσίας της Π/Κ, είναι οι ακόλουθες:

- Στενά όρια ταξινόμησης του υλικού: Τα σφαιρίδια πρέπει να είναι με μεγάλη ακρίβεια ταξινομημένα και κατά προτίμηση στο διάστημα 8-10mm, απαλλαγμένα πλήρως από τα ψιλότερα (κοσκινίδια) και μεγαλύτερα (συσσωματώματα) κλάσματα.
- Υψηλή αντοχή στην αλλοίωση λόγω της επίδρασης των καιρικών συνθηκών: Αναλυτικότερα, με βάση ότι το υφιστάμενο πορώδες αυτών συνήθως δεν υπερβαίνει το 30-35%, το μέγιστο ποσό απορροφώμενης από το υλικό υγρασίας δεν υπερβαίνει το 3% του βάρους τους, όταν εκτεθούν για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε σωρούς. Το ποσοστό αυτό δεν μπορεί γενικά να θεωρηθεί επιβλαβές. Τόσο όμως η υφιστάμενη χημική σύσταση των σφαιριδίων όσο και ο μικρός χρόνος αποθήκευσης αυτών δεν δημιουργούν ιδιαίτερο πρόβλημα αλλοίωσης.
- Υψηλή μηχανική αντοχή, ταχέως αποκτούμενη: Τα σφαιρίδια πρέπει να έχουν ικανοποιητική αντοχή για να ανταπεξέλθουν στην δυναμική και κρουστική φόρτιση που θα ασκηθεί σε αυτά κατά την προαναγωγή μέσα στην περιστροφική κάμινο, έτσι ώστε να μην θρυμματιστούν και με την μορφή κόνεως επανασυρθούν από τα καυσαέρια. Κριτήριο επίτευξης του παραπάνω στόχου είναι η διατήρηση σταθερού ποσοστού σκόνης συγκριτικά με τον τροφοδοτούμενο λατερίτη. Η μηχανική αυτή αντοχή πρέπει να διατηρείται και

στις υψηλές θερμοκρασίες που θα επικρατούν κατά κύριο λόγο στην διεξαγωγή της αναγωγικής φρύξης (εντός της περιστροφικής καμίνου), ενώ συγχρόνως να μην παρουσιάζονται προβλήματα επίτηξης και συσσωμάτωσης του υλικού. Η μηχανική αντοχή των σφαιριδίων δεν είναι κάτι το σταθερό αλλά διαμορφώνεται συναρτήσει ποικίλων παραμέτρων. Ο σχετικός συνδυασμός τους, καθορίζει την βέλτιστη ποιότητα του προϊόντος. Οι παράμετροι αυτές μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

- Ποιότητα της τροφοδοτούμενης σκόνης: τόσο η χημική όσο και η μηχανική συμπεριφορά των σφαιριδίων, εξαρτάται άμεσα από το είδος των ορυκτών πρώτων υλών που θα χρησιμοποιηθούν. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τα οποία επιδρούν στον όρο ποιότητα των τροφοδοτούμενων πρώτων υλών είναι:
  - Το μέγεθος των τεμαχίων και η κοκκομετρική κατανομή.
  - Το σχήμα των τεμαχίων.
  - Η υγρασία της τροφοδοσίας
  - Η ορυκτολογική σύσταση της σκόνης.
- Το χρησιμοποιούμενο συνδετικό υλικό – αναλογία μίγματος: Η χρήση κατάλληλου συνδετικού υλικού έχει άμεσο αντίκτυπο τόσο στο λαμβανόμενο μηχανικό όσο και οικονομικό αποτέλεσμα της διαδικασίας. Η παρουσία του είναι απαραίτητη γιατί βοηθά τόσο στη διεργασία συσσωμάτωσης, όσο και στη διατήρηση των κόκκων στην θέση τους, ώστε το παραγόμενο συσφαίρωμα να έχει ενισχυμένη αντοχή. Είναι φανερό ότι η υψηλή προσθήκη συνδετικού, προκαλεί προβλήματα στην απόδοση της αναγωγής, στην αξιοποίηση της σκόνης και επιβαρύνει σημαντικά το κόστος. Αντίθετα, χαμηλή προσθήκη συνδετικού δίνει στο υλικό ανεπαρκή συνοχή για να ανταπεξέλθει στην διαδικασία που θα υποβληθεί στη συνέχεια.
- Η τελική αναλογία της υγρασίας: το νερό είναι απαραίτητο στο φορτίο πρώτων υλών για την δημιουργία σωστών ποιοτικώς σφαιριδίων, για τους εξής λόγους:

- Αυξάνει την ανακτώμενη από το συσφαιρώμα αντοχή, ασκώντας τριχοειδείς δυνάμεις μεταξύ των διακένων των διεπιφανειών των επιμέρους κόκκων.
  - Αποτελεί το υλικό ενεργοποίησης του συνδετικού υλικού.
- Το μέγεθος του τελικού προϊόντος: με βάση την θεωρία της αντοχής των υλικών, η τελική διάμετρος των παραγόμενων σφαιριδίων που έχουν κοινή σύσταση και υποστεί την ίδια επεξεργασία είναι καθοριστική των φορτίων που μπορεί να δεχθεί ικανοποιητικά το κάθε σφαιρίδιο, χωρίς να προκληθεί αστοχία και θρυμματισμός αυτού, γιατί έχει άμεση επίδραση στην τιμή της κατανομής των εσωτερικών τάσεων που αναπτύσσονται.
- Ο χρόνος και η διαδικασία ωρίμανσης των σφαιριδίων: τα παραγόμενα από τον δίσκο σφαιροποίησης συσφαιρώματα, δεν έχουν συνήθως υψηλή μηχανική αντοχή, λόγω της έλλειψης του απαιτούμενου χρόνου ενεργοποίησης του συνδετικού υλικού. Το χρονικό διάστημα που πρέπει να παραμείνει προκειμένου να συσσωματωθεί το υλικό και να αποκτήσει την τελική του οριακή μηχανική αντοχή, είναι κεφαλαιώδους σημασίας, γιατί επηρεάζει αισθητά την δυνατότητα και διαθεσιμότητα τροφοδοσίας σφαιριδίων στην παραγωγή.

### 6.3 Περιγραφή των εγκαταστάσεων και της τεχνικής λειτουργίας

Αρχικά τα στάδια επεξεργασίας του τμήματος της πελετοποίησης είναι τα εξής :

- Μεταφορά της σκόνης και του πολφού από τους τόπους συλλογής στις θέσεις αποθήκευσης.
- Πύκνωση του εισερχόμενου πολφού.
- Αποθήκευση και διατήρηση αποθεμάτων στις επιμέρους πρώτες ύλες.
- Ανάμιξη των πρώτων υλών.
- Σφαιροποίηση.
- Ταξινόμηση, αποθήκευση, ωρίμανση και διοχέτευση των pellets προς το παραγωγικό κύκλωμα.



Για την πραγματοποίηση των παραπάνω σταδίων επεξεργασίας, κρίνεται απαραίτητη η ύπαρξη εγκαταστάσεων, τα τεχνικά χαρακτηριστικά των οποίων εξαρτώνται άμεσα από το είδος των διακινούμενων διαμέσου αυτών υλικών και από τις προδιαγραφές βελτιστοποίησης της παραγωγής και του προϊόντος. Το σύνολο αυτών των εγκαταστάσεων, περιγράφεται ακολούθως διαφοροποιούμενο σε δύο υποσύνολα ανάλογα με το είδος του εισερχόμενου σε αυτό υλικού.

### **6.3.1 Κύκλωμα επεξεργασίας ξηρής σκόνης**

#### **6.3.1.1 Πνευματική μεταφορά**

Μια από τις βασικότερες ανάγκες του τμήματος, προκειμένου να λειτουργεί εύρυθμα, είναι η κανονική και απρόσκοπτη τροφοδοσία αυτού με πρώτες ύλες. Και όσον αφορά το τσιμέντο και το νερό, υπάρχει σχετική ευελιξία, λόγω της φύσης των υλικών. Ως πλέον κατάλληλος τρόπος μεταφοράς της σκόνης αποδείχθηκε και στην πράξη, ότι είναι η πνευματική μεταφορά αυτής κατά μήκος κλειστών σωληνώσεων με τη βοήθεια πεπιεσμένου αέρα. Η εξασφάλιση της εύρυθμης λειτουργίας του όλο συστήματος, γίνεται με την παρεμβολή της διάταξης των επιμέρους pneumex. Οι εν λόγω μηχανές είναι σχεδιασμένες ώστε να επιτυγχάνουν ομοιόμορφη, συνεχή και σχεδόν ακαριαία τροφοδοσία προς τους χώρους αποστολής της μεταφερόμενης διαμέσου των σωληνώσεων σκόνης. Η βασική φιλοσοφία της λειτουργίας του, συνίσταται στην εξής άποψη: το υλικό που συλλέγεται και το οποίο βρίσκεται στην ατμοσφαιρική πίεση, πρέπει να εισαχθεί στο κύκλωμα του πεπιεσμένου αέρα χωρίς να έχουμε άμεση επαφή κατά το δυνατόν των δύο χώρων πίεσης, του ατμοσφαιρικού και του πεπιεσμένου, ώστε να έχουμε την ελάχιστη ή καθόλου διαφυγή αερίου. Ακριβώς αυτή η διάταξη εφαρμόζεται και στην πράξη. Η μηχανική αυτή, αποτελείται από δύο θαλάμους. Ο πρώτος, πληρώνεται με υλικό υπό ατμοσφαιρική πίεση και στη συνέχεια στέλνει το υλικό αυτό προς τον δεύτερο θάλαμο όπου γίνεται η συμπίεση, αφού πρώτα απομονωθεί από τη ατμόσφαιρα.

#### **6.3.1.2 SILOS αποθήκευσης – Δοσομετρικοί κοχλίες**

Αποτελούν τους χώρους αποθεματοποίησης των στερεών πρώτων υλών του τμήματος. Η εγκατάσταση περιλαμβάνει 4 silos, τρία από τα οποία διατίθενται για την αποθήκευση σκόνης και το άλλο για το τσιμέντο, το οποίο εισκομίζεται από φορτηγά αυτοκίνητα. Η φόρτωση του τσιμέντου, γίνεται μέσω βυτίου και η κατανάλωση αυτού ανέρχεται σε 30tn ημερησίως. Η πλήρωση των silos είναι

ασυνεχής, γεγονός που αναγκάζει στην ασυνεχή λειτουργία των pneumex, με νεκρούς χρόνους ανάλογους των χρόνων και των συνθηκών λειτουργίας των Π/Κ. Κάθε silo στη βάση του φέρει δονητικό σύστημα με αντίστοιχο σύστημα παροχής αέρα, για την εξασφάλιση σταθερής ροής και την αποφυγή εμφράξεων, καθώς και μετρητή στάθμης της επιφανείας του περιεχομένου φορτίου. Η εκκένωση γίνεται από την βάση σε κλειστό μεταφορικό δοσομετρικό κοχλία, που υπάρχει κάτω από κάθε silo.

### **6.3.1.3 Αναμικτήριο**

Πρόκειται για χώρο μέσα στον οποίο πραγματοποιείται ανάμιξη και ομογενοποίηση του μίγματος, που θα οδηγηθεί στη συνέχεια για σφαιροποίηση. Η μεσολάβηση του, κρίνεται άκρως απαραίτητη και από την ποιότητα του εξαγόμενου από αυτό υλικού εξαρτάται και η σταθερότητα της ποιότητας και της αντοχής των παραγόμενων pellets. Κάθε αναμικτήριο αποτελείται από χαλύβδινο, κυλινδρικό, σταθερό κέλυφος διατεταγμένο με τον άξονα του οδηγού του κυλίνδρου οριζόντιο. Η τροφοδοσία του, γίνεται από το επάνω μέρος του ενός άκρου του, έτσι ώστε το υλικό να οδεύσει όλο το μήκος του αναμικτηρίου πριν αυτό οδηγηθεί στην έξοδο. Κατά μήκος του αναμικτηρίου διατάσσονται μικρές θυρίδες, μέσω των οποίων γίνεται επέμβαση στο εσωτερικό κάθε φορά που απαιτείται καθαρισμός ή συντήρηση και ενώ είναι κενό υλικού. Η προσαγωγή του νερού στο μίγμα, γίνεται μέσα στο αναμικτήριο κατά μήκος του άξονα ανάδευσης. Η έξοδος του αναμικτηρίου βρίσκεται στην αντίθετη πλευρά από αυτή της τροφοδοσίας των υλικών και στη βάση του κυλινδρικού κελύφους.

### **6.3.1.4 Δίσκοι πελλετοποίησης**

Τα μηχανήματα αυτά έχουν τη μορφή ρηχού, επίπεδης βάσης δίσκου, ο οποίος περιφερειακά φέρει ελαφρώς υπερυψωμένα κυλινδρικά τοιχώματα, συνιστάμενα από μία ή τρεις κυλινδρικές ζώνες (μονοβάθμιοι – τριτοβάθμιοι δίσκοι). Η εγκατάσταση περιλαμβάνει δύο τριτοβάθμιους και έναν μονοβάθμιο δίσκο σφαιροποίησης. Προκειμένου να αποφευχθεί η δημιουργία επικαθημάτων, με επακόλουθη μείωση της διατιθέμενης επιφάνειας του καταστρώματος, της δυναμικότητας παραγωγής και την δημιουργία μη ικανοποιητικής ποιότητας προϊόντος, κάθε εγκατάσταση φέρει ξέστρατα οποία σαρώνουν όλη την επιφάνεια του περιστρεφόμενου δίσκου. Τα κινητά ξέστρατα έχουν την δυνατότητα σάρωσης της επιφάνειας του δίσκου κατά φορά αντίθετη αυτής της περιστροφής του δίσκου, έτσι ώστε να εμποδίζουν το υλικό να

συγκολληθεί στο κατάστρωμα του δίσκου, ενώ συγχρόνως αναδεδούν το υλικό και το αναγκάζουν να παραμείνει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στην περιοχή της διαδικασίας σφαιροποίησης. Εκτός των κινητών ξέστρων που σαρώνουν την επιφάνεια της βάσης του δίσκου, υπάρχουν και τα ακίνητα ξέστρα, τα οποία καλύπτουν τα πλευρικά τοιχώματα και τις άκρες της βάσης, εκεί που δεν επιδρούν τα κινητά ξέστρα. Η στήριξη του κινητήριου μηχανισμού, γίνεται σταθερά στο ικρίωμα έδρασης της συνολικής εγκατάστασης των 3 δίσκων πελλετοποίησης. Η τροφοδοσία του δίσκου γίνεται από το ανώτερο μέρος του μέσω μεταφορικής ταινίας η οποία εκκενώνεται επάνω στο κατάστρωμα. Η προσθήκη νερού στον δίσκο, διευκολύνει την ταχεία συσσωμάτωση του υλικού στο τελικά επιθυμητό μέγεθος, αυξάνοντας συγχρόνως και τη δυναμικότητα παραγωγής. Η εκκένωση του υλικού από το δίσκο γίνεται συνεχώς κατά την λειτουργία αυτού, μέσω της υπερχειλίσης των μεγάλων σφαιριδίων που συνεχώς ρέουν από τα πλευρικά τοιχώματα του δίσκου και στο κατώτερο άκρο αυτού. Η συνεχής τροφοδοσία και κατανομή του υλικού έχει σαν αποτέλεσμα την συνεχή υπερχειλίση και παραγωγή σφαιριδίων. Ανάλογα λοιπόν με το ύψος των τοιχωμάτων, ορίζεται το μέγεθος αποκοπής.

#### **6.3.1.5 Σύστημα αποκομιδής – απόθεσης**

Κάθε δίσκος εκκενώνεται μέσω ειδικής διάταξης τροφοδοσίας επάνω σε μια ελαστική μεταφορική ταινία, η οποία εκτείνεται κάτω από το σύστημα της σφαιροποίησης. Η μέγιστη δυναμικότητα της, είναι περίπου 100tn/h και καλύπτει την λειτουργία συνήθως των δύο λειτουργούντων δίσκων, όταν ο άλλος βρίσκεται σε συντήρηση. Στην συνέχεια, αυτή ακολουθεί ανοδική πορεία, προκειμένου να αδειάσει στην τροφοδοτική διάταξη του αποθέτη των σφαιριδίων. Πρόκειται για αποθέτη τύπου tryper δυναμικότητας 100tn/h, ο οποίος έχει τη δυνατότητα κίνησης κατά μήκος ειδικής ράγας μέσω αυτοκινούμενου μηχανισμού, προκειμένου να πραγματοποιήσει την απόθεση των σφαιριδίων.

Η απόθεση των σφαιριδίων πραγματοποιείται στην πλατεία απόθεσης σε σωρούς. Πρόκειται για υπαίθριο χώρο επιφάνειας περίπου 700m<sup>2</sup>, όπου είναι δυνατή η απόθεση περίπου 2500tn σφαιριδίων με μέσο ύψος απόθεσης γύρω στα 3,5m. Ο χρόνος παραμονής του υλικού στην πλατεία κυμαίνεται από 1 έως το πολύ 3 ημέρες, προκειμένου τα συσφαιρώματα να αποκτήσουν την ελάχιστη απαιτούμενη αντοχή των 7kg/pellet. Η χρήση του κοινού τσιμέντου σαν συνδετικού υλικού της σκόνης, εξασφαλίζει αυτή την απαιτούμενη αντοχή των σφαιριδίων σε πολύ ήπιες θερμικές

συνθήκες χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερη θερμική κατεργασία, αλλά μόνο παραμονή αυτών στην ατμόσφαιρα για σύντομο χρονικό διάστημα μέχρι να πήξει το τσιμέντο. Η απόθεση σε σωρούς των ωμών σφαιριδίων, λόγω της επιφανειακής υγρασίας και της σχετικής συμπίεσως μεταξύ τους από το βάρος των υπερκείμενων σφαιριδίων δημιουργεί συσσωματώματα ποικίλων διαστάσεων.

### **6.3.2 Κύκλωμα επεξεργασίας υγρής σκόνης (λάσπης)**

Η λάσπη που εισέρχεται στο τμήμα από τους πύργους πλύσης της υγρής αποκονίωσης περιέχει μεγάλη ποσότητα υγρασίας και είναι αδύνατο με την μορφή αυτή να εισκομιστεί στο υπόλοιπο παραγωγικό κύκλωμα. Για το σκοπό αυτό, πρέπει να πυκνωθεί κατά το δυνατό πολφός και στη συνέχεια να αναμιχθεί με τα υπόλοιπα ορυκτά. Ο τελικός πολφός (cake), αφού υφίστατο τη σχετική αφυδάτωση, αποτίθεται παραπλεύρως σε σωρούς, με την προοπτική της ξήρανσης αυτού στο φυσικό περιβάλλον και της τροφοδοσίας του μέσω φορτωτή στο κύκλωμα, αν οι συνθήκες παραγωγής το επέτρεπαν. Κάτι τέτοιο έγινε μόνο αποσπασματικά κατά το παρελθόν, με αποτέλεσμα τα αποθέματα αυτά της σκόνης να ξεπερνούν τους 850.000tn, με μέση σύσταση 1.11% σε Ni και 13.8% σε C. Η επανακύκλωση αυτής της σκόνης, αποτελεί μέρος αρκετών εργασιών και ενδέχεται να εφαρμοστεί συστηματικά στο μέλλον.

Το κύκλωμα πύκνωσης του πολφού της υγρής αποκονίωσης, συνίσταται από τις εξής επιμέρους διατάξεις οι οποίες θα αναφερθούν εκτενώς στη συνέχεια.

#### **6.3.2.1 Παχυντής – Αντλίες πολφού**

Πρόκειται για την εγκατάσταση μέσα στην οποία γίνεται η μερική πύκνωση του τροφοδοτούμενου πολφού 15% κατά βάρος σε στερεά, απομακρύνοντας μέρος του νερού και αφήνοντας τα στερεά να καθιζήσουν με την μορφή πυκνότερου πολφού. Η καθίζηση των στερεών γίνεται με την επίδραση της βαρύτητας, υποβοηθούμενης από μικρή ποσότητα κροκιδωτικού αντιδραστηρίου το οποίο συσσωματώνει τα τεμάχια σε μικρές κροκίδες, αυξάνοντας το μέγεθος των τεμαχίων και μειώνοντας αισθητά το χρόνο καθίζησης. Ο παχυντής είναι μια κυλινδρική δεξαμενή μεγάλης διαμέτρου, περί τα 7–8m, χωρητικότητας περίπου 1000m<sup>3</sup>, κατασκευασμένος από οπλισμένο σκυρόδεμα φέροντας εξωτερικά χαλύβδινο κέλυφος σε θέσεις που υπέρκεινται της επιφάνειας του εδάφους. Ο πυθμένας της δεξαμενής σχηματίζει αβαθή κώνο, ενώ το χείλος του φέρει έναν περιφερειακό οχετό λήψης της υπερχειλίσης.

### **6.3.2.2 Φίλτρα κενού – Κοχλιοφόρος αντλία**

Η περαιτέρω αφυδάτωση του πολφού γίνεται σε διηθητήρες τύπου φίλτρων κενού με τη μορφή τυμπάνου. Το λαμβανόμενο προϊόν είναι πλακούντας (cake) με 50% περίπου κατά βάρος στερεά και τροφοδοτείται προς την παραγωγή μέσω ειδικής κοχλιοφόρου αντλίας ρυθμιζόμενης παροχής, η οποία εξασφαλίζει σταθερή τιμή στην επιβαλλόμενη παροχή. Η εγκατάσταση περιλαμβάνει 2 διατάξεις φίλτρων, δυναμικότητας τροφοδοσίας περί τους 10tn πολφού/h έκαστο και παραγόμενου πλακούντα περί τους 8tn/h. Το απομακρυνόμενο νερό ανακυκλώνεται στην τροφοδοσία του παχυντή.

Ένα από τα βασικότερα προβλήματα της εγκατάστασης υπήρξε όμως, η διακίνηση του παραγόμενου πλακούντα από τα φίλτρα διήθησης προς τα αναμικτήρια, προκειμένου να συμμετάσχει σαν πρώτη ύλη στην παραγωγική διαδικασία. Η φύση όμως του υλικού, δημιούργησε σημαντικά προβλήματα. Συγκεκριμένα, η ύπαρξη 50% υγρασίας σε αυτό, το κάνει να συμπεριφέρεται σαν λάσπη, επομένως απαιτεί τεχνική άντλησης λάσπης, προκειμένου να ελέγχεται η παροχή της ρυθμιζόμενης ποσότητας προς το αναμικτήριο, γεγονός πολύ σημαντικό για τη διατήρηση των σωστών αναλογιών στο μίγμα των pellets. Σαν περισσότερο ουσιαστική λύση, χωρίς όμως να επιλύει οριστικά το πρόβλημα, εφαρμόστηκε η χρήση ειδικής κοχλιοφόρου αντλίας τύπου alvailer.

Η χρήση της αντλίας αυτής, επέφερε ουσιαστική βελτίωση στο πρόβλημα της ελεγχόμενης και ρυθμιζόμενης τροφοδοσίας της λάσπης, η οποία μπόρεσε να συμμετάσχει ουσιαστικά στο παραγωγικό δίκτυο. Η τροφοδοσία του cake προς το αναμικτήριο, γίνεται αφού μεσολαβήσει η εκκένωση του φίλτρου μέσω ειδικής διάταξης, όπως αναφέρθηκε, μέσα σε ένα μικρό χοανοειδές silo προσωρινής παραμονής του υλικού έως 1 ώρα, ώστε να μην επέλθει κατά το δυνατό ταξινόμηση και διαφοροποίηση του πλακούντα. Από εκεί τροφοδοτείται η κοχλιοφόρος αντλία, η οποία αποστέλλει περίπου ομογενές υλικό προς το αναμικτήριο, με την ρυθμιζόμενη κάθε φορά παροχή.

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>

### Δειγματοληψία και προπαρασκευή δειγμάτων

#### 7.1 Πρώτες ύλες

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής χρησιμοποιήθηκαν πρώτες ύλες από το μεταλλουργικό εργοστάσιο ΛΑΡΚΟ στη Λάρυμνα. Στο χώρο πέριξ του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ, υπάρχουν τρεις σωροί με σκόνη από την αναγωγική φρύξη του λατερίτη, προερχόμενοι από τις αποκονιώσεις των Π/Κ του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ. Οι σκόνες αυτές βρίσκονται στο συγκεκριμένο σημείο επί σειρά ετών, εκτεθειμένες στις εκάστοτε καιρικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό περιέχουν υγρασία και έχουν υποστεί συσσωμάτωση. Λόγω της σημαντικής περιεκτικότητας σε Ni αλλά και σε C, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η αξιοποίηση τους και η επανατροφοδοσία τους στις Π/Κ με τη μορφή σφαιριδίων (pellets).

Επιλέχθηκαν τρία τυχαία σημεία του μέρους απόθεσης της σκόνης και εν συνεχεία έγινε δειγματοληψία του υλικού.



Εικόνα 12. Σκόνη απαερίων περιστροφικών καμίνων



## 7.2 Προπαρασκευή πρώτων υλών

Σε πρώτο στάδιο, αφού μεταφέρθηκε το υλικό στο εργαστήριο ακολούθησε ομογενοποίηση αυτού. Πραγματοποιήθηκε δηλαδή ανάμειξη των τριών σάκων σκόνης λατερίτη προκειμένου να υπάρχει ομοιομορφία του υλικού.



**Εικόνα 13. Ομογενοποίηση σκόνης απαιρίων περιστροφικών καμίνων**

Αμέσως μετά τη διαδικασία της ομογενοποίησης, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος λατερίτη. Για την ταξινόμηση του υλικού σε κοκκομετρικά κλάσματα έγινε κοσκίνιση με το χέρι με διαδικασία, η οποία εξασφαλίζει καλό διαχωρισμό ακόμη και στα τεμάχια με κρίσιμο συνδυασμό μεγέθους σχήματος. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 4.



**Εικόνα 14. Κοσκίνιση δείγματος**

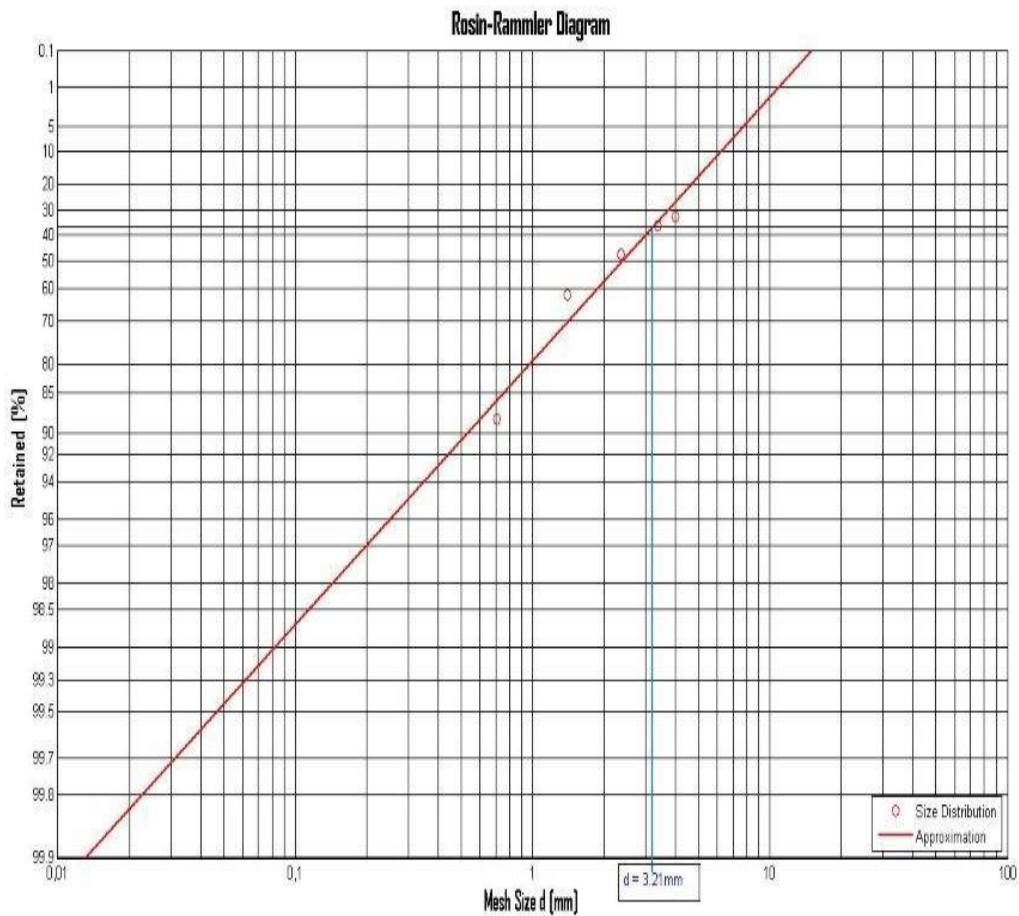


Π Ι Ν Α Κ Α Σ 4

Κοκκομετρική ανάλυση αρχικού δείγματος σκόνης απαερίων Π/Κ

| Κοκκομετρικό κλάσμα (mm) | Μάζα κοκκομετρικού κλάσματος (g) | (%)   |
|--------------------------|----------------------------------|-------|
| + 4,00                   | 368,2                            | 32,33 |
| - 4,00 + 3,36            | 42,06                            | 3,69  |
| -3,36 + 2,36             | 89,3                             | 11,53 |
| -2,36 +1,40              | 165,63                           | 14,54 |
| -1,40 +0,71              | 300,64                           | 26,40 |
| -0,71                    | 131,03                           | 11,50 |
| Σύνολο                   | 1138,9                           | 100   |

Για την εύρεση κατανομής των κοκκομετρικών κλασμάτων του δείγματος σκόνης Π/Κ χρησιμοποιήθηκε διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης Rosin Rammler. Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στο σχετικό διάγραμμα (εικόνα 15).



Εικόνα 15. Διάγραμμα Rosin - Rammler για τη σκόνη απαερίων των Π/Κ

Στη συνέχεια όπως αναφέρθηκε προηγουμένως και όπως προκύπτει από τις δοκιμές προσδιορισμού της κοκκομετρίας, το υλικό είναι συσσωματωμένο, με αποτέλεσμα να απαιτείται η λειοτρίβηση του σε κοκκομετρία μικρότερη των 2mm προκειμένου να είναι εφικτή η παραγωγή συσφαιρωμάτων (pellets), με σκοπό την τροφοδοσία τους στις περιστροφικές καμίνους.

Για το σκοπό αυτό έγινε λειοτρίβηση των δειγμάτων σε κυλινδρικό θραυστήρα (εικόνα 16). Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί, ότι σε ορισμένες περιπτώσεις κατά τη λειοτρίβηση του υλικού, συσσωματωνόταν το υλικό λόγω της υψηλής υγρασίας, σχηματίζοντας φύλλα υλικού, τα οποία όμως εύκολα σπάνε σε μικρά τεμαχίδια.



**Εικόνα 16. Κυλινδρικός θραυστήρας**

## 7.3 Χημικές αναλύσεις δειγμάτων

### 7.3.1 Σύντηξη δείγματος σκόνης Π/Κ

Από το λειοτριβημένο δείγμα σκόνης Π/Κ έγινε αντιπροσωπευτική δειγματοληψία 100 g με χρήση εργαστηριακού δειγματολήπτη τύπου Jones. Ακολούθησε ξήρανση του δείγματος στους 105° C για 24 ώρες. Η διαδικασία έχει ως εξής:

Σε ξηρό χωνευτήριο πλατίνας ζυγίζονται:

- 1,500g  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- 0,100g  $\text{KNO}_3$
- 0,100g δείγματος σκόνης απαερίων Π/Κ (το δείγμα πρέπει να είναι εξαιρετικά κονιοποιημένο, δηλαδή πούδρα).

Ανακατεύονται πάρα πολύ καλά με γυάλινη ράβδο. Στη συνέχεια, σκεπάζονται με τα καπάκια τους. Η σύντηξη γίνεται σε φούρνο σε θερμοκρασία 1000°C και διαρκεί τουλάχιστον  $\frac{3}{4}$  της ώρας. Μετά τη σύντηξη η κάψα βυθίζεται σε διάλυμα απεσταγμένου  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{HNO}_3$  σε ποτήρι ζέσης (περίπου 10ml  $\text{HNO}_3$  και 100 -110ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) και παραμένει τουλάχιστον μια νύχτα εν ψυχρώ. Απαιτήθηκε περισσότερος χρόνος από μια νύχτα για τη διαλυτοποίηση του στερεού προϊόντος της σύντηξης που είναι μέσα στη κάψα. Η διαδικασία της σύντηξης έλαβε χώρα εις διπλούν για αποφυγή οποιουδήποτε είδους σφάλματος.



Εικόνα 17. Σύντηξη σκόνης Π/Κ

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης από την σύντηξη της σκόνης Π/Κ παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 5

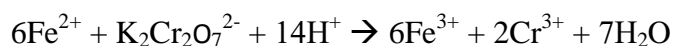
Χημική ανάλυση ( % κ.β) δείγματος σκόνης Π/Κ

| Μάζα υλικού (g) | Fe (%) | Ni (%) | Co (%) | Si (%) | Ca (%) | Mg (%) | Al (%) | Cr (%) | Mn (%) |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 101,2           | 19,17  | 1,19   | 0,07   | 14,67  | 1,41   | 4,89   | 3,78   | 1,18   | 0,24   |
| 100,7           | 18,67  | 1,19   | 0,07   | 14,70  | 1,46   | 4,89   | 3,65   | 1,20   | 0,23   |
| M.O             | 18,92  | 1,19   | 0,07   | 14,69  | 1,44   | 4,89   | 3,71   | 1,19   | 0,24   |

### 7.3.2 Προσδιορισμός σιδήρου (ως $Fe_{met}$ και $Fe^{2+}$ ) στο δείγμα σκόνης απαερίων Π/Κ με τιτλοδότηση $K_2Cr_2O_7$

Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην ποσοτική οξειδωση των αλάτων του  $Fe^{2+}$  και του  $Fe_{met}$ , σε διαλύματα οξέων (HCl ή  $H_2SO_4$ ), σε  $Fe^{3+}$  από  $K_2Cr_2O_7$ . Για το σκοπό αυτό λαμβάνεται 0,2g δείγματος, το οποίο έχει ήδη λειοτριβηθεί σε κοκκομετρία -100 mesh. Η ποσότητα αυτή τοποθετείται σε δοχείο με 3 - 5 g  $NaHCO_3$  και 30 cc  $H_2O$ , αφού προηγουμένως η φιάλη έχει πληρωθεί με  $CO_2$  για την αποφυγή της οξειδωσης των ιόντων του  $Fe^{2+}$  και του  $Fe_{met}$  κατά τη θέρμανση που ακολουθεί. Στη συνέχεια προστίθενται 2 ml πυκνό υδροφθορικό οξύ και 50 cc HCl (1:1) (ο αφρισμός οφείλεται στη διάσπαση των όξινων ανθρακικών με ταυτόχρονη έκλυση  $CO_2$ ). Μετά την προσθήκη του HCl η φιάλη πωματίζεται με διάτρητο πώμα για τη διαφυγή του ειδικά ελαφρότερου αέρα.

Ακολουθεί ήπια θέρμανση για 25 – 30 min για τη διαλυτοποίηση των διαλυτών συμπλοκών αλάτων του σιδήρου. Απομακρύνεται η φιάλη αφαιρείται το πώμα και προστίθενται 10 - 15 ml κορεσμένο διάλυμα σόδας και μετά το πέρας της έκλυσης  $CO_2$  πωματίζεται με συμπαγές πώμα και ψύχεται εξωτερικά με  $H_2O$ . Ακολουθεί ταχεία διήθηση σε κενό και το διήθημα συγκεντρώνεται σε κωνική φιάλη. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την τιτλοδότηση που ακολουθεί, με τη βοήθεια προτύπου διαλύματος  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N είναι:



Ως δείκτης προσδιορισμού του τελικού σημείου χρησιμοποιείται διάλυμα διφαινυλαμινο-4-σουλφονικό βάριο  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2\text{Ba}$  0,2 %. Μία μικρή περίσσεια της οξείδωσης προκαλεί αλλαγή χρώματος του διαλύματος σε ένα έντονο βιολετί χρώμα (εικόνα 18) . Επειδή το κανονικό δυναμικό οξείδωσης του δείκτη είναι πολύ κοντά σε αυτό του  $\text{Fe}^{2+}$  είναι απαραίτητη η προσθήκη  $\text{PO}_4^{3-}$  ή F για τον σχηματισμό συμπλόκου με το Fe κάνοντάς τον να οξειδώνεται πιο εύκολα. Επίσης η προσθήκη αυτή προκαλεί αλλαγή του κίτρινου χρώματος του  $\text{Fe}^{3+}$  το οποίο θα παρέμβαινε στην αλλαγή χρώματος στο τελικό σημείο. Για το σκοπό αυτό προστίθενται πριν την τιτλοδότηση 20 cc  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Η ποσότητα του Fe (ως  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}_{\text{met}}$ ) στα 0,2082 g του δείγματος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{g Fe} = \text{Ένδειξη προχοΐδας (cc)} \times 55,85 \times 10^{-4}$$

Ο όγκος του προτύπου διαλύματος  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1 N που απαιτήθηκε (ένδειξη προχοΐδας) ήταν 1 ml.

$$0,2082 \text{ g Fe} \rightarrow 55,85 \times 10^{-4} \text{ Fe}^{2+}$$

$$100 \text{ g Fe} \rightarrow X \text{ Fe}^{2+}$$

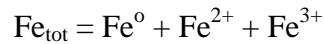
$$X = 2,683 \% \text{ Fe}^{2+}$$



Εικόνα 18. Προσδιορισμός  $\text{Fe}^{2+}$  στο δείγμα λατερίτη με τιτλοδότηση  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



Αφού υπολογίστηκε ο δισθενής σίδηρος, είναι εφικτό να υπολογιστεί και ο τρισθενής σίδηρος από τη σχέση:



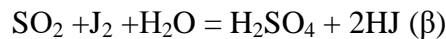
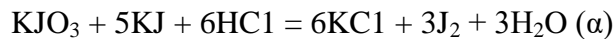
Από την χημική ανάλυση προέκυψε ότι,  $\text{Fe}_t = 18,92\%$  και θεωρούμε ότι στο δείγμα σκόνης Π/Κ δεν υπάρχει μεταλλικός σίδηρος ( $\text{Fe}^{\circ}$ ).

Συνεπώς από την παραπάνω σχέση,  $\text{Fe}^{3+} = 16,24 \%$

### 7.3.3 Προσδιορισμός C και S στη συσκευή LECO

Η μέθοδος, με την οποία αναλύεται το S, στη συσκευή LECO συνίσταται στη μετατροπή του σε  $\text{SO}_2$  και στη συνέχεια προσδιορισμό του τελευταίου σύμφωνα με την ιωδιομετρική μέθοδο.

Για το πρώτο στάδιο, το δείγμα αφού αναμιχθεί με κατάλληλο επιταχυντή καίγεται σε ρεύμα  $\text{O}_2$ , σε υψηλή θερμοκρασία με τη βοήθεια επαγωγικού φούρνου, έτσι ώστε το S να μετατραπεί σχεδόν εξ ολοκλήρου σε  $\text{SO}_2$ . Ο προσδιορισμός του  $\text{SO}_2$ , σύμφωνα με την ιωδιομετρική μέθοδο διέπεται από τις εξής αντιδράσεις:



Στο δοχείο όπου θα εισέλθουν τα προϊόντα της καύσης, έχει προηγουμένως τροφοδοτηθεί αραιό  $\text{HCl}$ , δείκτης αμύλου που περιέχει  $\text{KJ}$  και μέσω προχοϊδας η απαραίτητη ποσότητα διαλύματος  $\text{KJO}_3$ , έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση (α). Το διάλυμα έχει μπλε χρώμα εξαιτίας του σχηματιζόμενου συμπλόκου του αμύλου με το  $\text{J}_2$ . Το  $\text{SO}_2$  εισερχόμενο στο διάλυμα δεσμεύει το  $\text{J}_2$ , σύμφωνα με την αντίδραση (β) και λευκαίνει το αρχικά μπλε χρώμα του διαλύματος. Η αλλαγή αυτή του χρώματος ελέγχεται με τη βοήθεια ενός ευαίσθητου φωτοκύτταρου, το οποίο ενεργοποιεί αυτόματα την προχοϊδα για την προσθήκη του  $\text{KJO}_3$ , έτσι ώστε το διάλυμα να επανέλθει στο αρχικό μπλε χρώμα του. Καθώς συνεχίζεται η καύση, λευκαίνοντας το διάλυμα, προστίθεται συνεχώς μέσω της προχοϊδας  $\text{KJO}_3$ . Η τελική κατανάλωσή του είναι μέτρο της περιεκτικότητας του δείγματος σε S. Πριν την ανάλυση του δείγματος, γίνεται έλεγχος της ορθής λειτουργίας της συσκευής με καύση προτύπων δειγμάτων, γνωστής περιεκτικότητας S.

Με ανάλογο τρόπο προσδιορίζεται στο δείγμα ο C που δυνατόν να υπάρχει και δεν έχει αντιδράσει. Για το σκοπό αυτό καίγεται το δείγμα στο θάλαμο καύσεως της συσκευής προσδιορισμού του C, το δε παραγόμενο από την καύση CO<sub>2</sub> μετράται με τη διέλευση του αερίου μέσω KOH, όπου κατακρατούμενο δίνει διαφορά όγκου.

Τα αποτελέσματα προσδιορισμού C και S στη συσκευή LECO των δειγμάτων σκόνης Π/Κ, τσιμέντου και μπεντονίτη παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες. Η διαδικασία της αυτή έλαβε χώρα εις διπλούν για αποφυγή οποιουδήποτε είδους σφάλματος.

#### Π Ι Ν Α Κ Α Σ 6

Προσδιορισμός C και S στη σκόνη Π/Κ

| Δείγμα σκόνης Π/Κ | C (%) | S (%)  |
|-------------------|-------|--------|
| Δείγμα 1          | 6,218 | 0,3175 |
| Δείγμα 2          | 6,213 | 0,3176 |

#### Π Ι Ν Α Κ Α Σ 7

Προσδιορισμός C και S στο τσιμέντο

| Δείγμα τσιμέντου | C (%) | S (%) |
|------------------|-------|-------|
| Δείγμα 1         | 1,49  | 1,544 |
| Δείγμα 2         | 1,53  | 1,544 |

#### Π Ι Ν Α Κ Α Σ 8

Προσδιορισμός C και S στον μπεντονίτη

| Δείγμα μπεντονίτη | C (%)  | S (%)  |
|-------------------|--------|--------|
| Δείγμα 1          | 1,007  | 0,5046 |
| Δείγμα 2          | 0,9954 | 0,4704 |

### **7.3.4 Φασματοσκοπία XRF**

Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ποικιλίας στερεών και υγρών δειγμάτων. Η προαναφερθείσα μέθοδος πλεονεκτεί έναντι άλλων, στο ότι είναι μη καταστροφική, πολύ-στοιχειακή, ταχεία και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων, από 100% έως μερικά ppm. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από χαμηλό λειτουργικό κόστος, δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων και η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Η βασική αδυναμία της είναι ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο.

Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Στο φάσμα ακτίνων X ενός δείγματος που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση). Μια δέσμη ακτίνων X προσπίπτει σε ένα υλικό. Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας (πχ K ή L ) απορροφά την προσπίπτουσα ακτινοβολία η οποία έχει κατάλληλη ενέργεια και εγκαταλείπει το άτομο αφήνοντας πίσω του μία κενή θέση (ιονισμός). Για κάθε στοιχείο του δείγματος εμφανίζονται στο φάσμα κορυφές με διαφορετικές εντάσεις που μπορεί να οφείλονται σε μεταβάσεις από L,M στιβάδες. Τα στοιχεία ταυτοποιούνται από τις χαρακτηριστικές ενέργειες φωτονίων που μπορούν να εκπέμψουν. Η ποσοτικοποίηση σχετίζεται με την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Στον παρακάτω πίνακα αποτυπώνονται τα αποτελέσματα της μεθόδου, που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα τσιμέντου και μπεντονίτη. Αναλυτικότερα καταγράφονται οι συγκεντρώσεις των σημαντικότερων στοιχείων που περιέχονται στα προαναφερθέντα δείγματα.



Π Ι Ν Α Κ Α Σ 9

Φασματοσκοπία XRF δειγμάτων τσιμέντου και μπεντονίτη

| Στοιχεία | Τσιμέντο (%) | Μπεντονίτης (%) |
|----------|--------------|-----------------|
| Ca       | 38,59        | 2,961           |
| Si       | 10,19        | 25,41           |
| Fe       | 2,395        | 3,346           |
| Al       | 3,074        | 8,711           |
| Mg       | 1,619        | 2,162           |
| Na       | 1,12         | 2,81            |
| K        | 1,318        | 1,23            |

**7.3.5 Προσδιορισμός CaCO<sub>3</sub> στο δείγμα σκόνης Π/Κ (Μέθοδος Bernard)**

Για το σκοπό προσδιορισμού CaCO<sub>3</sub>, ζυγίζονται 2g επεξεργασμένου δείγματος και μεταφέρεται σε κωνική φιάλη της συσκευής Bernard. Εν συνεχεία, γεμίζεται ο γυάλινος σωλήνας της συσκευής μέχρι τα  $\frac{3}{4}$  του, με διάλυμα HCl 4 N και τοποθετείται με προσοχή μέσα στην κωνική φιάλη. Τοποθετείται ειδικό πώμα και μηδενίζεται η στάθμη του υγρού πλήρωσεως. Έπειτα, τοποθετείται το δοχείο της συσκευής δίπλα στη βαθμονομημένη στήλη, έτσι ώστε η στάθμη του υγρού να βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο τόσο στο δοχείο όσο και στο βαθμονομημένο σωλήνα. Ταυτόχρονα ανακαινίζεται η κωνική φιάλη για να έρθει σε επαφή το διάλυμα HCl με το δείγμα, προκειμένου να πραγματοποιηθεί έκλυση CO<sub>2</sub>. Το εκλύομενο CO<sub>2</sub> πιέζει το υγρό πλήρωσεως της βαθμονομημένης στήλης, το οποίο κατέρχεται, ενώ συγχρόνως ρυθμίζεται το δοχείο, έτσι ώστε η στάθμη του υγρού εντός αυτού, να βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με το υγρό της στήλης και κατά αυτό τον τρόπο να εξισώνονται οι υδροστατικές πιέσεις.

Ο προσδιορισμός του συντελεστή διόρθωσης f του οργάνου, πραγματοποιείται ζυγίζοντας 0,1g CaCO<sub>3</sub> (προηγείται ξήρανση στους 104°C), μεταφέρεται στην κωνική φιάλη της συσκευής Bernard και ακολουθείται η διαδικασία που αναφέρθηκε προηγουμένως. Ο συντελεστής διόρθωσης f, δίνεται από τον τύπο που ακολουθεί.

$$f = \frac{W \times T}{1,22 \times V}$$

Όπου,

W = g ζυγισθέντος CaCO<sub>3</sub>,

T = θερμοκρασία μέτρησης, σε Κ,

V = ml παραχθέντος CO<sub>2</sub>.

Ο προσδιορισμός περιεκτικότητας σε CaCO<sub>3</sub> του δείγματος σκόνης απαερίων Π/Κ δίνεται από τον τύπο που ακολουθεί.

$$\% CaCO_3 = \frac{1,22 \times V_{CO_2} \times (100 + \%H_2O)}{T \times W}$$

Όπου,

V<sub>CO<sub>2</sub></sub> = ml παραχθέντος CO<sub>2</sub>,

T = θερμοκρασία μέτρησης, σε Κ,

% H<sub>2</sub>O = υγρασία δείγματος,

F = συντελεστής διόρθωσης οργάνου,

W = g δείγματος.

Τα αποτελέσματα προσδιορισμού του δείγματος σε CaCO<sub>3</sub> αποτυπώνονται στον παρακάτω πίνακα.

#### Π Ι Ν Α Κ Α Σ 10

Προσδιορισμός CaCO<sub>3</sub> και CO<sub>2</sub> στο δείγμα σκόνης Π/Κ

| Δείγμα             | CaCO <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> |
|--------------------|-------------------|-----------------|
| Σκόνη απαερίων Π/Κ | 2,49 %            | 1,0957 %        |

## Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup>

### Σφαιροποίηση δειγμάτων σκόνης

#### 8.1 Σφαιροποίηση σε περιστρεφόμενο δίσκο

Η σφαιροποίηση των διαφόρων τύπων της σκόνης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, βρίσκεται βιομηχανική εφαρμογή στο μεταλλουργικό εργοστάσιο της Λάρυμνας, την ΛΑΡΚΟ. Για τα εργαστηριακά πειράματα παρουσιάστηκε η ανάγκη εύρεσης τρόπου σφαιροποίησης, ώστε να κατασκευαστούν σφαιρίδια από τα δείγματα σκόνης απαερίων Π/Κ, αφού αυτή η διεργασία δεν βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία.

Για τον σκοπό αυτό δοκιμάστηκε πρώτα σφαιροποίηση σε περιστρεφόμενο δίσκο, εσωτερικής διαμέτρου  $D=60\text{cm}$  ο οποίος παρουσιάζεται στην εικόνα 19. Ο δίσκος εδράζεται σε πλαίσιο στήριξης, το οποίο με τη σειρά του βρίσκεται πάνω σε τραπέζι έδρασης. Η βάση του δίσκου είναι από «μπακλαβαδωτή» λαμαρίνα για να διευκολύνεται η άνοδος του υλικού που περιστρέφεται. Το πλαίσιο στήριξης είναι κατασκευασμένο με τρόπο ώστε να είναι δυνατή η αλλαγή της κλίσης του δίσκου ως προς τον οριζόντιο άξονα.

Οι πρώτες εργαστηριακές δοκιμές έγιναν με κλίση  $65^\circ$ . Η κλίση αυτή χρησιμοποιείται και στους δίσκους συσφαίρωσης που χρησιμοποιούνται στο μεταλλουργικό εργοστάσιο ΛΑΡΚΟ.

Η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου επιλέχθηκε στην αρχή να είναι 29 στροφές το λεπτό, οι οποίες προκύπτουν από εφαρμογή του θεωρητικού τύπου:

$$n = \frac{22,5}{\sqrt{D}}$$

Όπου,

$n$  = ταχύτητα περιστροφής του δίσκου (στροφές)

$D$  = εσωτερική διάμετρος περιστρεφόμενου δίσκου (cm)



**Εικόνα 19. Περιστρεφόμενος δίσκος σφαιροποίησης**

Ως ποσότητα για τη σφαιροποίηση επιλέχθηκε για τα πειράματα, αυτή των δύο κιλών. Ως συνδετικό υλικό χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο Portland 5% κ.β, όπως χρησιμοποιείται στο μεταλλουργικό εργοστάσιο ΛΑΡΚΟ.

Το μείγμα σκόνης - τσιμέντου τροφοδοτείται στον περιστρεφόμενο δίσκο και πραγματοποιήθηκε σταδιακή προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας νερού στο κατώτερο σημείο κίνησης του υλικού κατά τη διαδικασία της σφαιροποίησης.



**Εικόνα 20. Παραγωγή σφαιριδίων σε περιστρεφόμενο δίσκο**

Τα αποτελέσματα των δοκιμών με τον περιστρεφόμενο δίσκο κρίθηκαν ανεπιτυχή για τους παρακάτω λόγους:

- Η απουσία ξύστρων από τον εργαστηριακό δίσκο δυσχεραίνει την ομαλή συσφαίρωση.
- Οι εργαστηριακές συνθήκες παραγωγής σφαιριδίων διαφέρουν κατά πολύ από τις αντίστοιχες της βιομηχανικής κλίμακας. Αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι παράμετροι όπως η παρουσία ή μη ξύστρων και άλλες παράμετροι μπορεί να αλλάξουν τις βέλτιστες συνθήκες εργασίας.
- Η διάμετρος του δίσκου παρά το γεγονός ότι τελικά επιτεύχθηκε η παραγωγή σφαιριδίων, επιλέχθηκε πολύ μεγαλύτερη από αυτή που θα έπρεπε για τις ποσότητες που τροφοδοτούνταν στο δίσκο στη διάρκεια των πειραμάτων. Αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι όσο αυξανόταν η ποσότητα τροφοδοσίας τόσο καλύτερα ήταν τα αποτελέσματα της συσφαίρωσης.
- Τα παραγόμενα σφαιρίδια που σχηματίστηκαν είχαν μεγάλη ανομοιομορφία στην κοκκομετρική κατανομή.
- Τα σφαιρίδια κατά κύριο λόγο ήταν στην πλειοψηφία τους ωοειδή ή ακόμα και ακανόνιστου σχήματος.
- Τα σφαιρίδια ήταν πολύ εύθρυπτα ακόμα και μετά την παρέλευση πολλών ημερών, με συνέπεια να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω δοκιμές.
- Η ανάμιξη της σκόνης με το τσιμέντο πραγματοποιήθηκε στις πρώτες δοκιμές δια χειρός. Εξαιτίας λοιπόν της ανεπαρκούς ανάμιξης, τα αποτελέσματα αναφορικά με την αντοχή των σφαιριδίων δεν ήταν ικανοποιητικά, καθώς παρατηρήθηκαν μεγάλες αποκλίσεις σε σφαιρίδια ίδιου κοκκομετρικού μεγέθους.

## 8.2 Σφαιροποίηση σε τροχό συσφάιρωσης

Για την ορθότερη παρασκευή σφαιριδίων κρίθηκε απαραίτητη η πραγματοποίηση των πειραμάτων στην εταιρεία S&B, με χρήση τροχού αεροπλάνου διαμέτρου 16'' και πλάτους 5 ¼ (balling tire). Η ταχύτητα περιστροφής του τροχού είναι 50-52 rpm.

Αρχικά υπολογίζεται η υγρασία στο δείγμα σκόνης Π/Κ. Τοποθετήθηκε δείγμα σε φούρνο, στους 105° C για μια ημέρα. Τα αποτελέσματα της υγρασίας δίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

| Μάζα προ ξήρανσης (g) | Μάζα μετά ξήρανσης (g) | Υγρασία (%) |
|-----------------------|------------------------|-------------|
| 595                   | 469,1                  | 21,16       |

Πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικές διαδικασίες παρασκευής σφαιριδίων, με προσθήκη διαφορετικού συνδετικού υλικού την εκάστοτε φορά.

- Παρασκευή σφαιριδίων με 5% κ.β τσιμέντο Portland.
- Παρασκευή σφαιριδίων με 0,7% κ.β μπεντονίτη. Σημειώνεται ότι ο μπεντονίτης πριν τη χρήση του, ξηραίνεται σε φούρνο για 1 ημέρα στους 105° C.

Στον πίνακα που ακολουθεί υπολογίζεται η ακριβής ποσότητα συνδετικού υλικού που πρέπει να αναμιχθεί με 2kg δείγματος σκόνης Π/Κ.

### Π Ι Ν Α Κ Α Σ 11

Προσδιορισμός ποσότητας συνδετικού υλικού στο επί ξηρού δείγμα σκόνης Π/Κ

|   |              |
|---|--------------|
| Μάζα δείγματος σκόνης επί υγρού (g)         | 2000         |
| Υγρασία δείγματος σκόνης (%)                | 21,16        |
| Μάζα δείγματος σκόνης επί ξηρού (g)         | 1576,8       |
| Περιεκτικότητα τσιμέντου (%)                | 5            |
| Ποσότητα τσιμέντου στο επί ξηρό δείγμα (g)  | <b>78,84</b> |
| Περιεκτικότητα μπεντονίτη (%)               | 0,7          |
| Ποσότητα μπεντονίτη στο επί ξηρό δείγμα (g) | <b>11,03</b> |

Η τεχνική που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των σφαιριδίων ήταν η παρακάτω: Απλώθηκαν 2000 g σκόνης απαερίων Π/Κ με την υγρασία της, ομοιόμορφα σε ένα πλαστικό φύλλο και στη συνέχεια προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα συνδετικού υλικού, όπως αυτά έχουν υπολογιστεί παραπάνω, σε όλη την επιφάνεια του δείγματος (εικόνες 21, 22).



**Εικόνα 21. Προσθήκη τσιμέντου**



**Εικόνα 22. Προσθήκη μπετονίτη**

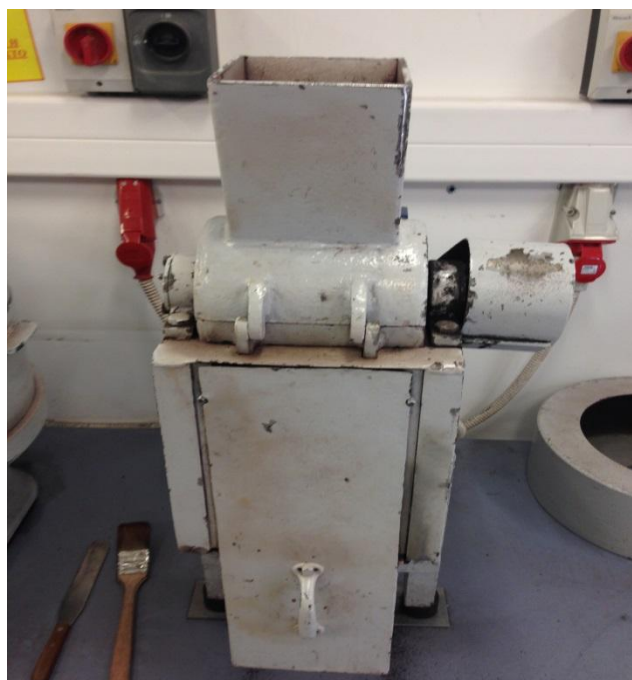
Αναμείχθηκαν τα υλικά διπλώνοντας 15 φορές τις διαγώνιες άκρες του φύλλου. Στη συνέχεια μεταφέρθηκε το μείγμα σε αναμκτήρα MIX-MULLER (CF/SIMPSON) όπου κατεργάζεται για 1,5 λεπτό, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη ομογενοποίηση (εικόνα 23).





**Εικόνα 23. Αναμικτήρας MIX MULLER (CF/SIMPSON)**

Κατόπιν τροφοδοτείται το μείγμα σε έναν εργαστηριακό διασκορπιστικό σπαστήρα (Shredder) (εικόνα 24), για να αφρατέψει και φυλάσσεται σε νάιλον σακούλα.



**Εικόνα 24. Διασκορπιστικός σπαστήρας (Shredder)**

Επιπλέον καθαρίστηκε επιμελώς η εσωτερική επιφάνεια της ρόδας, ψεκάστηκε κατάλληλη ποσότητα νερού και προστέθηκε ποσότητα («κουταλιές») του μίγματος. Τροφοδοτήθηκε αργά το μείγμα σκόνης Π/Κ-συνδετικού υλικού, έτσι ώστε να σχηματιστούν σφαιρίδια διαφόρων κοκκομετρικών κλασμάτων εντός περιόδου 7



λεπτών περίπου. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας το μείγμα ψεκαζόταν σταδιακά με απαιτούμενη ποσότητα νερού. Να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι δεν υπολογίστηκε η ακριβής ποσότητα νερού που προστέθηκε καθώς η ποσότητα μεταβάλλεται ανάλογα με την επίτευξη επιθυμητού μεγέθους σφαιριδίων. Να σημειωθεί ότι και στις δύο περιπτώσεις παρασκευής σφαιριδίων η ποσότητα νερού που προστέθηκε ήταν περίπου ίδια. Μετά την πάροδο του χρονικού αυτού διαστήματος συνεχίστηκε η περιστροφή του τροχού συσφαίρωσης (χωρίς περαιτέρω τροφοδοσία) επί ένα ακόμη λεπτό.



**Εικόνα 25. Παρασκευή σφαιριδίων σε τροχό συσφαίρωσης**

Τελικά προέκυψε η παραγωγή σφαιριδίων (pellets) διαφόρων κοκκομετρικών κλασμάτων με χρήση δύο διαφορετικών συνδετικών υλικών (πίνακες 9 και 10). Στη συνέχεια θα προσδιορίστηκε η υγρασία των σφαιριδίων, η αντοχή τους σε πτώση, καθώς και η αντοχή τους σε συμπίεση σε κάθε κοκκομετρικό κλάσμα.

Για την ταξινόμηση των σφαιριδίων σε κοκκομετρικά κλάσματα έγινε κοσκίνιση με το χέρι με διαδικασία, η οποία εξασφαλίζει καλό διαχωρισμό ακόμη και στα τεμάχια

με κρίσιμο συνδυασμό μεγέθους σχήματος. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται στους πίνακες 12 και 13.

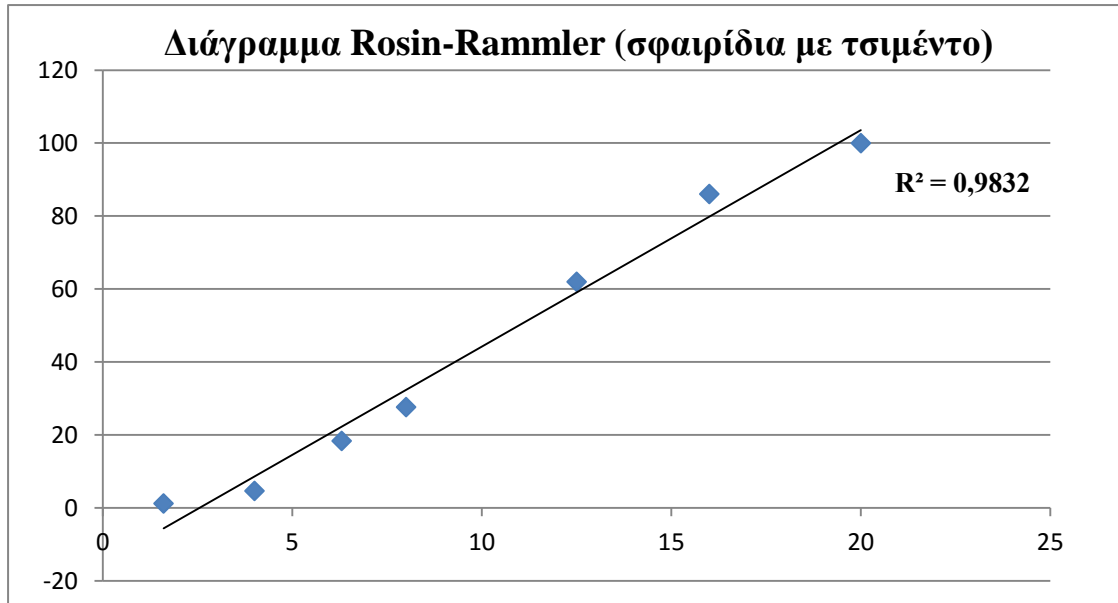
Π Ι Ν Α Κ Α Σ 12  
Κοκκομετρική κατανομή σφαιριδίων με τσιμέντο

| Κοκκομετρικό κλάσμα (mm) | Μάζα κοκκομ. κλάσματος (g) |
|--------------------------|----------------------------|
| +16                      | 234,97                     |
| -16+12,5                 | 405,76                     |
| -12,5+8                  | 578,94                     |
| -8+6,3                   | 156,36                     |
| -6,3+4                   | 231,02                     |
| -4+1,6                   | 58,05                      |
| -1,6                     | 20,24                      |
| Άθροισμα                 | 1685,28                    |

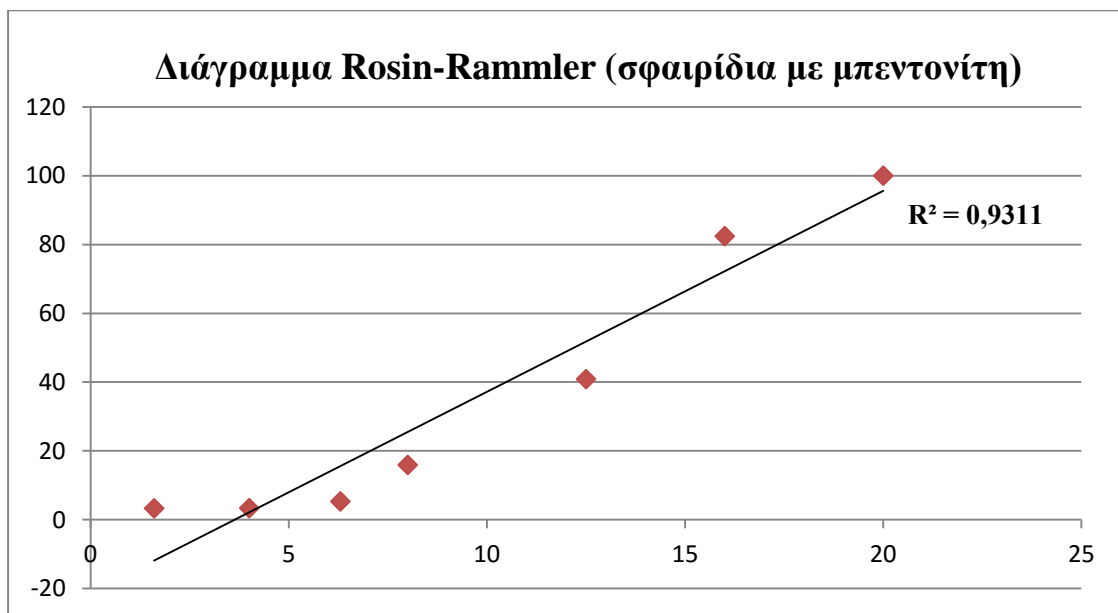
Π Ι Ν Α Κ Α Σ 13  
Κοκκομετρική κατανομή σφαιριδίων με μπεντονίτη

| Κοκκομετρικό κλάσμα (mm) | Μάζα κοκκομ. κλάσματος (g) |
|--------------------------|----------------------------|
| +16                      | 297,01                     |
| -16+12,5                 | 702,48                     |
| -12,5+8                  | 421,51                     |
| -8+6,3                   | 179,3                      |
| -6,3+4                   | 33,17                      |
| -4+1,6                   | 0,7                        |
| -1,6                     | 56                         |
| Άθροισμα                 | 1690,17                    |

Η γραφική παράσταση της ευθείας στα διαγράμματα που θα ακολουθήσουν (σχήμα 1, 2) γίνεται με ζεύγη σημείων [αθροιστικό διερχόμενο (%), μέγεθος τεμαχίων (mm)], ανάμεσα από τα οποία διέρχεται η ευθεία που περιγράφει την κατανομή. Ο ορθότερος τρόπος για τη χάραξη της ευθείας είναι με τη βοήθεια της μαθηματικής μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων, η οποία προσδιορίζει τη βέλτιστη ευθεία που διέρχεται μεταξύ των σημείων.



Σχήμα 1. Διάγραμμα Rosin-Rammler για σφαιρίδια με τσιμέντο



Σχήμα 2. Διάγραμμα Rosin-Rammler για σφαιρίδια με μπεντονίτη

Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  καθορίζει την ικανότητα της συνάρτησης Rosin-Rammler να περιγράψει την κατανομή μεγέθους των τεμαχίων. Οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1. Όσο πλησιέστερα στη μονάδα βρίσκεται τόσο καλύτερη είναι η συσχέτιση. Από τα δύο παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι τα σφαιρίδια με τσιμέντο παρουσιάζουν καλύτερη ποιότητα κατανομής γύρω από την ευθεία, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης στη περίπτωση αυτή βρίσκεται πιο κοντά στη μονάδα.

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία σφαιροποίησης με τα δύο συνδετικά υλικά και χρησιμοποιώντας τις ίδιες παραμέτρους (παροχή τροφοδοσίας, στροφές τροχού συσφαίρωσης) παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στα κοκκομετρικά κλάσματα. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι για την παραγωγή σφαιριδίων με συνδετικό υλικό τον μπεντονίτη, απαιτήθηκε λιγότερος χρόνος παραμονής του μίγματος στον τροχό συσφαίρωσης καθώς είχαν επιτευχθεί τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Από τους πίνακες 9 και 10, διαπιστώνεται ότι από την συνολική μάζα των σφαιριδίων με συνδετικό υλικό το τσιμέντο που παρήχθησαν (1685,28g), τα 300g περίπου αντιστοιχούν σε κοκκομετρικά κλάσματα  $-6,3\text{mm}$ , σε αντίθεση με τα άλλα σφαιρίδια που από τη συνολική μάζα που παράχθηκε (1690,17g), μόλις τα 33 g ανήκουν στα ίδια κοκκομετρικά κλάσματα. Αυτό συμβαίνει διότι ο μπεντονίτης κατατάσσεται στα συνδετικά υλικά τύπου μεμβράνης (film), με την προσθήκη του οποίου η διεργασία της σφαιροποίησης διεξάγεται με υψηλότερα ποσοστά περιεχόμενης υγρασίας, από ό,τι με προσθήκη τσιμέντου Portland που κατατάσσεται στα τύπου καλουπιού (matrix), με αποτέλεσμα τον πιο γρήγορο σχηματισμό σφαιριδίων ικανοποιητικού μεγέθους στη συσκευή συσφαίρωσης.

Ένας εύκολος και ενδεικτικός τρόπος προσδιορισμού του δείκτη αντοχής των σφαιριδίων σε τριβή είναι μέσω της διαδικασίας του κοσκινίσματος με το χέρι. Η σκόνη, μεγέθους  $-1,6\text{mm}$  που προκύπτει από την κοσκίνιση, ουσιαστικά προσδιορίζει την αντοχή των σφαιριδίων στη μεταξύ τους τριβή. Ο δείκτης τριβής υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{Δείκτης τριβής} = \frac{\text{Μάζα κοκκομετρικού κλάσματος } -1,6\text{mm}}{\text{Συνολική μάζα}} \times 100$$

- Δείκτης τριβής σφαιριδίων με τσιμέντο =  $\frac{20,24}{1685,28} \times 100 = 1,2 \%$
- Δείκτης τριβής σφαιριδίων με μπεντονίτη =  $\frac{56}{1690,17} \times 100 = 3,3 \%$

### 8.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας σφαιριδίων

Αμέσως μετά την παρασκευή των σφαιριδίων, αντιπροσωπευτικά δείγματα από κάθε κοκκομετρικό κλάσμα οδηγήθηκαν σε ξήρανση μέσα σε φούρνο στους 105° C για 24 ώρες (εικόνα 26).



Εικόνα 26. Ξήρανση σφαιριδίων

Τα αποτελέσματα της υγρασίας σε κάθε κοκκομετρικό κλάσμα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 14  
Υγρασία σφαιριδίων με τσιμέντο

| Κοκκομετρικό κλάσμα (mm) | Μάζα προ ξήρανσης (g) | Μάζα μετά ξήρανσης (g) | Υγρασία (%)  |
|--------------------------|-----------------------|------------------------|--------------|
| +16                      | 18,23                 | 14,35                  | <b>21,28</b> |
| -16+12,5                 | 9,36                  | 7,33                   | <b>21,69</b> |
| -12,5+8                  | 8,28                  | 6,46                   | <b>21,98</b> |
| -8+6,3                   | 7,49                  | 5,9                    | <b>21,22</b> |
| -6,3+4                   | 8,41                  | 6,65                   | <b>20,92</b> |
| -4+1,6                   | 2,94                  | 2,35                   | <b>20,07</b> |

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 15  
Υγρασία σφαιριδίων με μπεντονίτη

| Κοκκομετρικό κλάσμα (mm) | Μάζα προ ξήρανσης (g) | Μάζα μετά ξήρανσης (g) | Υγρασία (%)  |
|--------------------------|-----------------------|------------------------|--------------|
| +16                      | 21,85                 | 16,72                  | <b>23,47</b> |
| -16+12,5                 | 13,56                 | 10,49                  | <b>22,64</b> |
| -12,5+8                  | 5                     | 3,96                   | <b>20,8</b>  |
| -8+6,3                   | 5,12                  | 4,08                   | <b>20,31</b> |
| -6,3+4                   | 1,06                  | 0,81                   | <b>23,58</b> |

### 8.2.2 Αντοχή σφαιριδίων σε πτώση (Green drop number)

Η εξέταση για την αντοχή των σφαιριδίων σε πτώση πραγματοποιείται με τη βοήθεια μιας εξέδρας ύψους 18'' (εικόνα 27). Καθορίζεται από επανειλημμένες ρίψεις των σφαιριδίων πάνω σε μια επιφάνεια σιδήρου, σε προκαθορισμένο ύψος, μέχρι το σφαιρίδιο να θραυστεί ή να ρωγματωθεί. Ακολουθώντας την διαδικασία, πραγματοποιήθηκαν ρίψεις 10 σφαιριδίων ίδιου μεγέθους από κάθε κοκκομετρικό κλάσμα έως ότου παρατηρηθεί θραύση, ή ακόμη και ράγισμα στην επιφάνεια τους. Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι η διαδικασία αυτή έλαβε χώρα την δεύτερη μέρα παραγωγής των σφαιριδίων, καθώς λόγω της υψηλής τους περιεκτικότητας σε υγρασία άρα και της μεγάλης τους πλαστικότητας, δεν είχε νόημα πραγματοποίησης της δοκιμής αυτής την ημέρα παρασκευής τους.



Εικόνα 27. Εξέδρα για μέτρηση της αντοχής των σφαιριδίων σε πτώση

Τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτής παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16  
Αντοχή σφαιριδίων σε πτώση (με τσιμέντο)

| Κοκκομετρικό κλάσμα (mm) | Αριθμός σφαιριδίου                               |    |    |    |    |    |    |    |    |     | Μέσος όρος |
|--------------------------|--|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|------------|
|                          | 1°   | 2° | 3° | 4° | 5° | 6° | 7° | 8° | 9° | 10° |            |
|                          | Πλήθος πτώσεων μέχρι να επέλθει ράγισμα ή θραύση |    |    |    |    |    |    |    |    |     |            |
| +16                      | 1  | 1  | 1  | 1  | 2  | 1  | 1  | 1  | 2  | 1   | <b>1,2</b> |
| -16+12,5                 | 1  | 2  | 1  | 2  | 1  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | <b>1,7</b> |
| -12,5+8                  | 2  | 2  | 4  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 3  | 3   | <b>2,4</b> |
| -8+6,3                   | 2  | 2  | 3  | 3  | 3  | 2  | 2  | 3  | 3  | 3   | <b>2,6</b> |
| -6,3+4                   | 2  | 2  | 3  | 2  | 3  | 3  | 3  | 3  | 3  | 3   | <b>2,7</b> |

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 17  
Αντοχή σφαιριδίων σε πτώση (με μπεντονίτη)

| Κοκκομετρικό κλάσμα (mm) | Αριθμός σφαιριδίου                               |    |    |    |    |    |    |    |    |     | Μέσος όρος |
|--------------------------|--|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|------------|
|                          | 1°   | 2° | 3° | 4° | 5° | 6° | 7° | 8° | 9° | 10° |            |
|                          | Πλήθος πτώσεων μέχρι να επέλθει ράγισμα ή θραύση |    |    |    |    |    |    |    |    |     |            |
| +16                      | 2  | 3  | 1  | 1  | 1  | 1  | 2  | 2  | 1  | 2   | <b>1,6</b> |
| -16+12,5                 | 2  | 2  | 3  | 1  | 1  | 2  | 2  | 2  | 1  | 1   | <b>1,7</b> |
| -12,5+8                  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2   | <b>2</b>   |
| -8+6,3                   | 3  | 2  | 2  | 3  | 2  | 2  | 3  | 3  | 3  | 2   | <b>2,6</b> |
| -6,3+4                   | 2  | 2  | 4  | 3  | 2  | 4  | 2  | 4  | 4  | 3   | <b>3</b>   |

Είναι εύλογο με τη μείωση του μεγέθους των σφαιριδίων, να υπάρχει αύξηση της αντοχής τους σε πτώση. Η αντοχή σε πτώση των σφαιριδίων ήταν χαμηλή, εξαιτίας των χαμηλών επιπέδων υγρασίας, (εφόσον η δοκιμή πραγματοποιήθηκε δύο μέρες μετά την παρασκευή τους, με αποτέλεσμα την φυσική ξήρανση αυτών σε θερμοκρασία δωματίου), αλλά και της χαμηλής περιεκτικότητας σε συνδετικό υλικό (και στις δύο περιπτώσεις). Σύμφωνα με την ισχύουσα πρακτική ένας ικανοποιητικός αριθμός πτώσεων πριν τη θραύση ή την ρωγμάτωση είναι αυτός των 5 ρίψεων και άνω. Η βιβλιογραφία δείχνει ότι ο αριθμός πτώσης των ωμών σφαιριδίων (green pellets), αυξάνεται γραμμικά με το ποσοστό υγρασίας και τις υψηλότερες, σε περιεκτικότητα, προσθήκες συνδετικού υλικού. Ο αριθμός πτώσης των ωμών σφαιριδίων θα μπορούσε να βελτιωθεί με την αύξηση σε περιεκτικότητα του συνδετικού υλικού.

### 8.2.3 Υγρή αντοχή σφαιριδίων σε συμπίεση (Green compression strength)

Στη δοκιμή αυτή γίνεται χρήση σφαιριδίων με την υγρασία παρασκευής τους. Η συσκευή συμπίεσης που χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί η αντοχή των σφαιριδίων σε συμπίεση είναι 25 lb (εικόνα 28). Η συσκευή συμπιέζει το “ωμό” σφαιρίδιο (green pellet), μέχρι να το θρυμματίσει. Λαμβάνεται η τιμή του οργάνου που αντιστοιχεί στην αντοχή σε συμπίεση του συγκεκριμένου σφαιριδίου.



Υπολογίζεται ο μέσος όρος 5 εξεταζόντων σφαιριδίων ο οποίος πολλαπλασιάζεται με τον αριθμό 0,4536 (μετατροπή lbs σε kg). Η δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα την 2<sup>η</sup>, 4<sup>η</sup> και 6<sup>η</sup> ημέρα από την στιγμή της παρασκευής τους.



Εικόνα 28. Συσκευή συμπίεσης σφαιριδίων

Στη συνέχεια παρουσιάζονται σε πίνακες, τα αποτελέσματα αντοχών θραύσης σφαιριδίων με τσιμέντο σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα.

### ΠΙΝΑΚΑΣ 18

Αντοχή σε θραύση (kg) σφαιριδίων διαμέτρου +16 mm με το χρόνο

| Χρόνος<br>(Ημέρα) | Αντοχή σφαιριδίων σε θραύση (kg) |                             |                             |                             |                             |               |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
|                   | 1 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο      | 2 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 3 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 4 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 5 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | Μέσος<br>Όρος |
| 2 <sup>η</sup>    | 6,4                              | 6,74                        | 3,22                        | 4,83                        | 5,82                        | <b>5,4</b>    |
| 5 <sup>η</sup>    | 7                                | 5,99                        | 7,6                         | 6,55                        | 6,42                        | <b>6,71</b>   |
| 7 <sup>η</sup>    | 6,53                             | 6,62                        | 6,85                        | 6,23                        | 6,08                        | <b>6,46</b>   |

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 19

Αντοχή σε θραύση (kg) σφαιριδίων διαμέτρου **-16+12,5 mm** με το χρόνο

| Χρόνος<br>(Ημέρα) | Αντοχή σφαιριδίων σε θραύση (kg) |                             |                             |                             |                             |               |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
|                   | 1 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο      | 2 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 3 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 4 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 5 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | Μέσος<br>Όρος |
| 2 <sup>η</sup>    | 3,59                             | 2,63                        | 2,95                        | 4,88                        | 4,13                        | <b>3,63</b>   |
| 5 <sup>η</sup>    | 3,74                             | 4,58                        | 3,54                        | 4,08                        | 3,74                        | <b>3,94</b>   |
| 7 <sup>η</sup>    | 3,72                             | 5,35                        | 3,27                        | 5,78                        | 4,49                        | <b>4,52</b>   |

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 20

Αντοχή σε θραύση (kg) σφαιριδίων διαμέτρου **-12,5+8 mm** με το χρόνο

| Χρόνος<br>(Ημέρα) | Αντοχή σφαιριδίων σε θραύση (kg) |                             |                             |                             |                             |               |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
|                   | 1 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο      | 2 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 3 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 4 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 5 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | Μέσος<br>Όρος |
| 2 <sup>η</sup>    | 1,66                             | 2,2                         | 1,97                        | 1,75                        | 1,77                        | <b>1,87</b>   |
| 5 <sup>η</sup>    | 2,72                             | 2,99                        | 3,38                        | 4,08                        | 3,02                        | <b>3,24</b>   |
| 7 <sup>η</sup>    | 3,79                             | 3,52                        | 3,74                        | 3,31                        | 3,81                        | <b>3,63</b>   |

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 21

Αντοχή σε θραύση (kg) σφαιριδίων διαμέτρου **-8+6,3 mm** με το χρόνο

| Χρόνος<br>(Ημέρα) | Αντοχή σφαιριδίων σε θραύση (kg) |                             |                             |                             |                             |               |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
|                   | 1 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο      | 2 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 3 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 4 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 5 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | Μέσος<br>Όρος |
| 2 <sup>η</sup>    | 1,04                             | 1,2                         | 1,66                        | 1,22                        | 0,98                        | <b>1,22</b>   |
| 5 <sup>η</sup>    | 1,43                             | 1,47                        | 1,27                        | 1,36                        | 1,45                        | <b>1,4</b>    |
| 7 <sup>η</sup>    | 1,13                             | 1,7                         | 1,54                        | 1,47                        | 1,25                        | <b>1,42</b>   |

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 22

Αντοχή σε θραύση (kg) σφαιριδίων διαμέτρου **-6,3+4 mm** με το χρόνο

| Χρόνος<br>(Ημέρα) | Αντοχή σφαιριδίων σε θραύση (kg) |                             |                             |                             |                             |               |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
|                   | 1 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο      | 2 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 3 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 4 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 5 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | Μέσος<br>Όρος |
| 2 <sup>η</sup>    | 1,02                             | 0,86                        | 0,93                        | 0,84                        | 0,73                        | <b>0,88</b>   |
| 5 <sup>η</sup>    | 0,64                             | 0,91                        | 1,04                        | 1,02                        | 0,93                        | <b>0,91</b>   |
| 7 <sup>η</sup>    | 1,04                             | 0,91                        | 0,82                        | 0,79                        | 1,02                        | <b>0,92</b>   |

Έπειτα παρουσιάζονται σε πίνακες, τα αποτελέσματα αντοχών θραύσης σφαιριδίων με μπεντονίτη σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα.

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 23

Αντοχή σε θραύση (kg) σφαιριδίων διαμέτρου **+16 mm** με το χρόνο

| Χρόνος<br>(Ημέρα) | Αντοχή σφαιριδίων σε θραύση (kg) |                             |                             |                             |                             |               |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
|                   | 1 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο      | 2 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 3 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 4 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 5 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | Μέσος<br>Όρος |
| 2 <sup>η</sup>    | 3,52                             | 3,86                        | 3,63                        | 3,67                        | 3,74                        | <b>3,69</b>   |
| 5 <sup>η</sup>    | 6,4                              | 6,17                        | 6,42                        | 6,53                        | 6,31                        | <b>6,37</b>   |
| 7 <sup>η</sup>    | 6,42                             | 6,12                        | 6,49                        | 6,01                        | 6,31                        | <b>6,27</b>   |

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 24

Αντοχή σε θραύση (kg) σφαιριδίων διαμέτρου **-16+12,5 mm** με το χρόνο

| Χρόνος<br>(Ημέρα) | Αντοχή σφαιριδίων σε θραύση (kg) |                             |                             |                             |                             |               |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
|                   | 1 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο      | 2 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 3 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 4 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 5 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | Μέσος<br>Όρος |
| 2 <sup>η</sup>    | 3,2                              | 3,22                        | 3,06                        | 3,36                        | 3,08                        | <b>3,18</b>   |
| 5 <sup>η</sup>    | 4,58                             | 4,67                        | 4,35                        | 4,47                        | 4,9                         | <b>4,59</b>   |
| 7 <sup>η</sup>    | 4,62                             | 4,65                        | 4,94                        | 4,31                        | 4,22                        | <b>4,55</b>   |

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 25

Αντοχή σε θραύση (kg) σφαιριδίων διαμέτρου **-12,5+8 mm** με το χρόνο

| Χρόνος<br>(Ημέρα) | Αντοχή σφαιριδίων σε θραύση (kg) |                             |                             |                             |                             |               |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
|                   | 1 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο      | 2 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 3 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 4 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 5 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | Μέσος<br>Όρος |
| 2 <sup>η</sup>    | 2,18                             | 2,02                        | 2,29                        | 1,95                        | 1,97                        | <b>2,08</b>   |
| 5 <sup>η</sup>    | 2,97                             | 2,93                        | 2,99                        | 3,81                        | 3,36                        | <b>3,15</b>   |
| 7 <sup>η</sup>    | 3,27                             | 3,4                         | 3,54                        | 3,67                        | 3,13                        | <b>3,4</b>    |

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 26

Αντοχή σε θραύση (kg) σφαιριδίων διαμέτρου **-8+6,3 mm** με το χρόνο

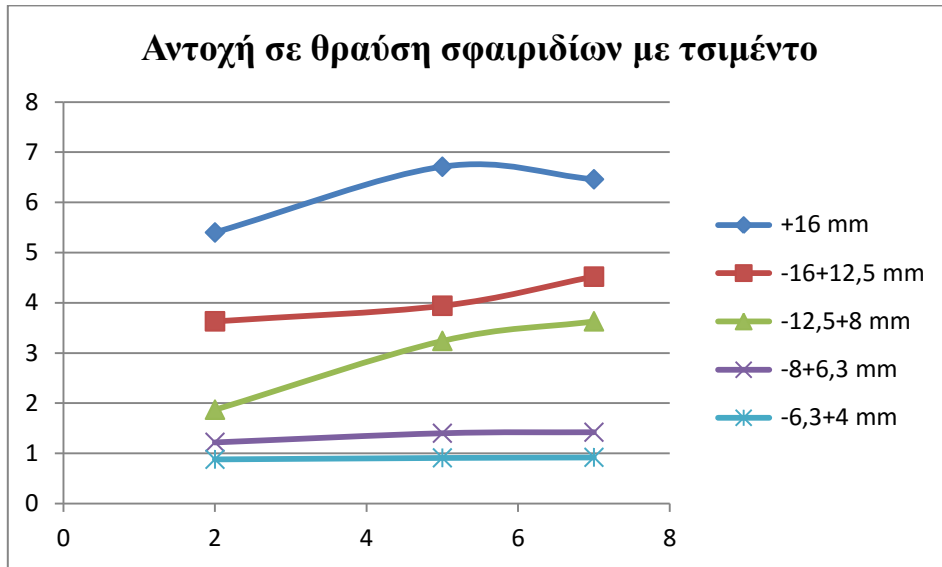
| Χρόνος<br>(Ημέρα) | Αντοχή σφαιριδίων σε θραύση (kg) |                             |                             |                             |                             |               |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
|                   | 1 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο      | 2 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 3 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 4 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 5 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | Μέσος<br>Όρος |
| 2 <sup>η</sup>    | 0,93                             | 1,25                        | 1,02                        | 1,59                        | 1,02                        | <b>1,16</b>   |
| 5 <sup>η</sup>    | 1,32                             | 1,7                         | 1,72                        | 1,72                        | 1,74                        | <b>1,64</b>   |
| 7 <sup>η</sup>    | 1,63                             | 1,72                        | 1,5                         | 2,09                        | 1,59                        | <b>1,71</b>   |

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 27

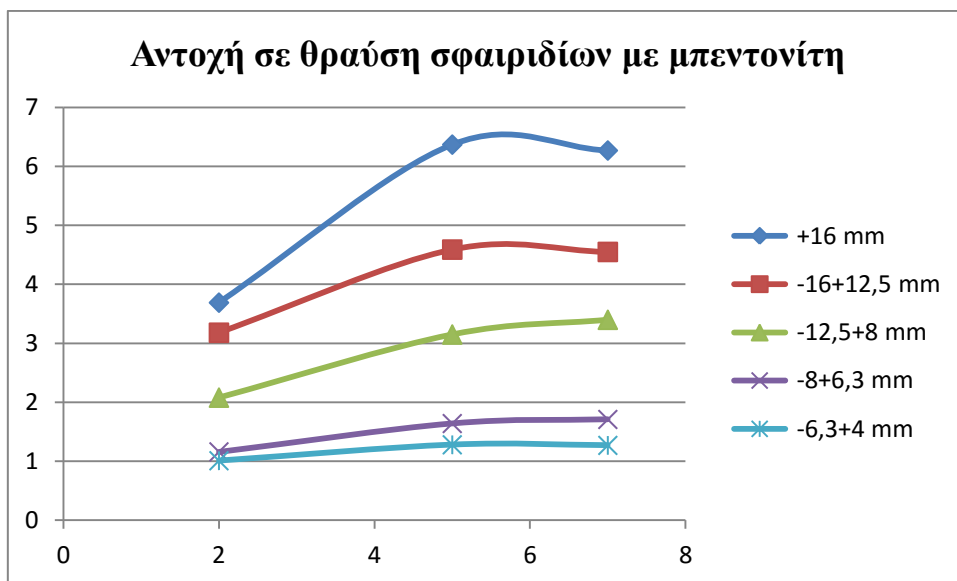
Αντοχή σε θραύση (kg) σφαιριδίων διαμέτρου **-6,3+4 mm** με το χρόνο

| Χρόνος<br>(Ημέρα) | Αντοχή σφαιριδίων σε θραύση (kg) |                             |                             |                             |                             |               |
|-------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
|                   | 1 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο      | 2 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 3 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 4 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | 5 <sup>ο</sup><br>σφαιρίδιο | Μέσος<br>Όρος |
| 2 <sup>η</sup>    | 1,02                             | 0,91                        | 0,86                        | 1,18                        | 1,07                        | <b>1,01</b>   |
| 5 <sup>η</sup>    | 1,34                             | 1,25                        | 1,32                        | 1,2                         | 1,29                        | <b>1,28</b>   |
| 7 <sup>η</sup>    | 1,22                             | 1,32                        | 1,41                        | 1,27                        | 1,13                        | <b>1,27</b>   |

Στη συνέχεια στα επόμενα δύο διαγράμματα, δίδεται η αντοχή σε θραύση των σφαιριδίων με τσιμέντο και μπεντονίτη, σε συνάρτηση με το χρόνο για όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές.

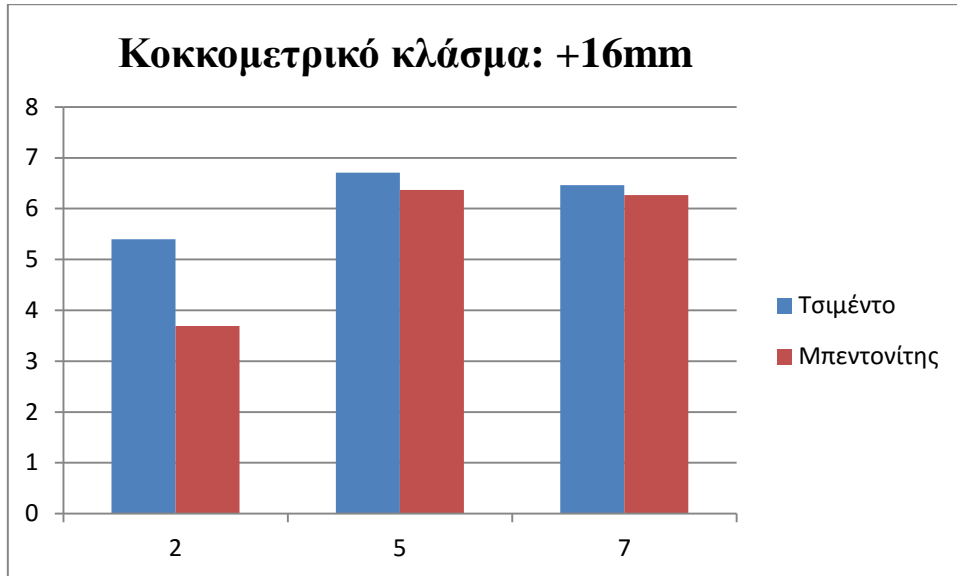


Σχήμα 3. Αντοχή σε θραύση σφαιριδίων με τσιμέντο συναρτήσει του χρόνου

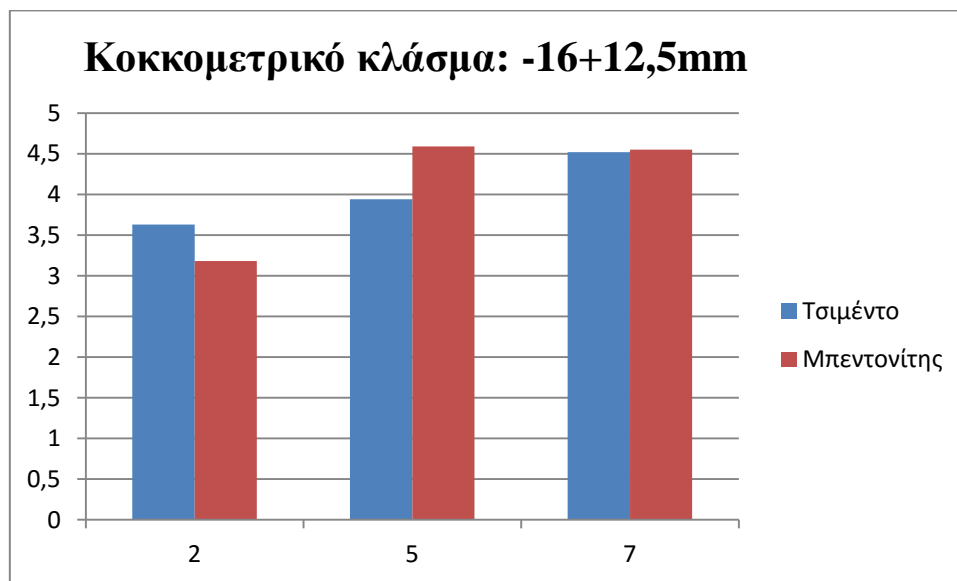


Σχήμα 4. Αντοχή σε θραύση σφαιριδίων με μπεντονίτη συναρτήσει του χρόνου

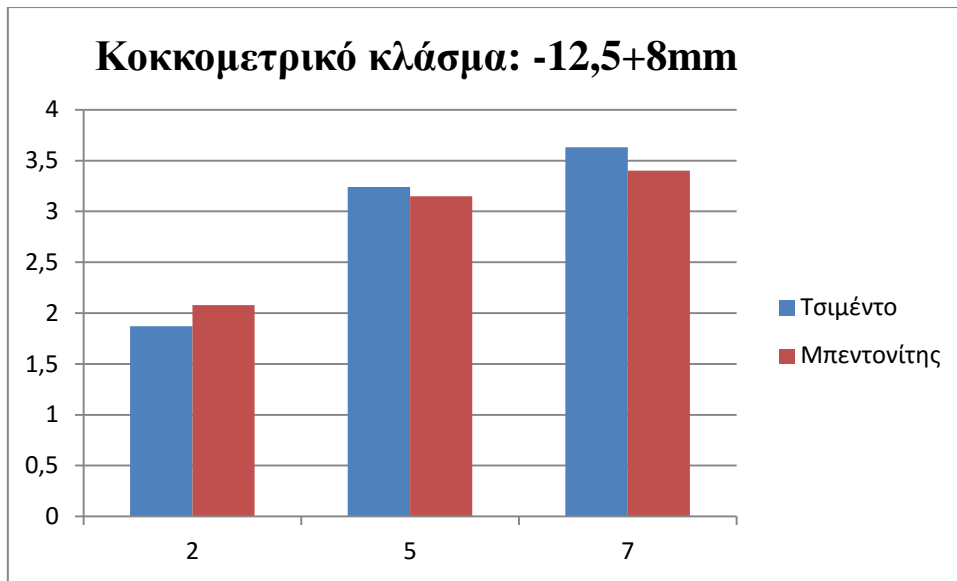
Στη συνέχεια, ακολουθούν ραβδογράμματα στα οποία παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα αναφορικά με την αντοχή σε θραύση σφαιριδίων με τσιμέντο και σφαιριδίων με μπεντονίτη, για κάθε κοκκομετρικό κλάσμα.



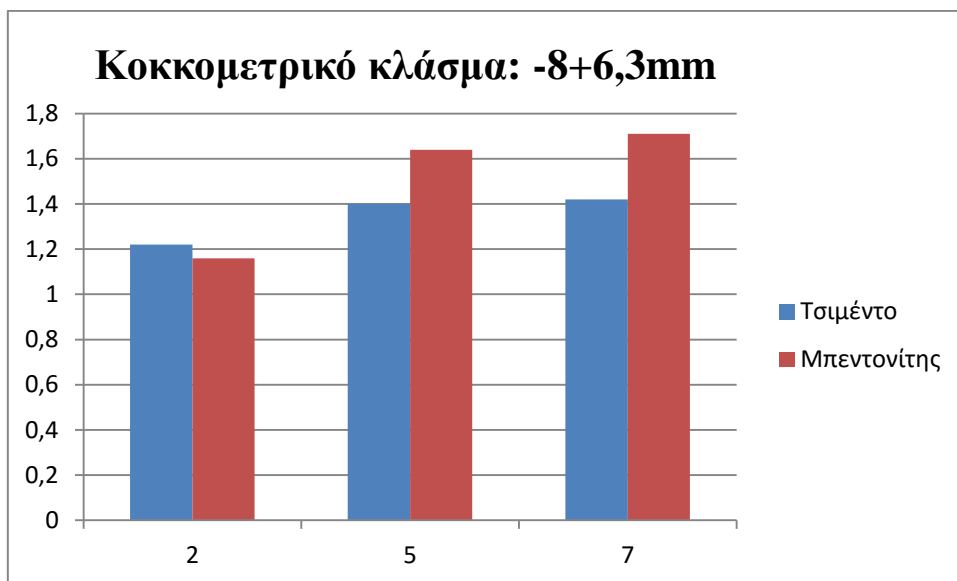
Σχήμα 5. Συγκριτικά αποτελέσματα αντοχών σε θραύση σφαιριδίων διαμέτρου +16mm



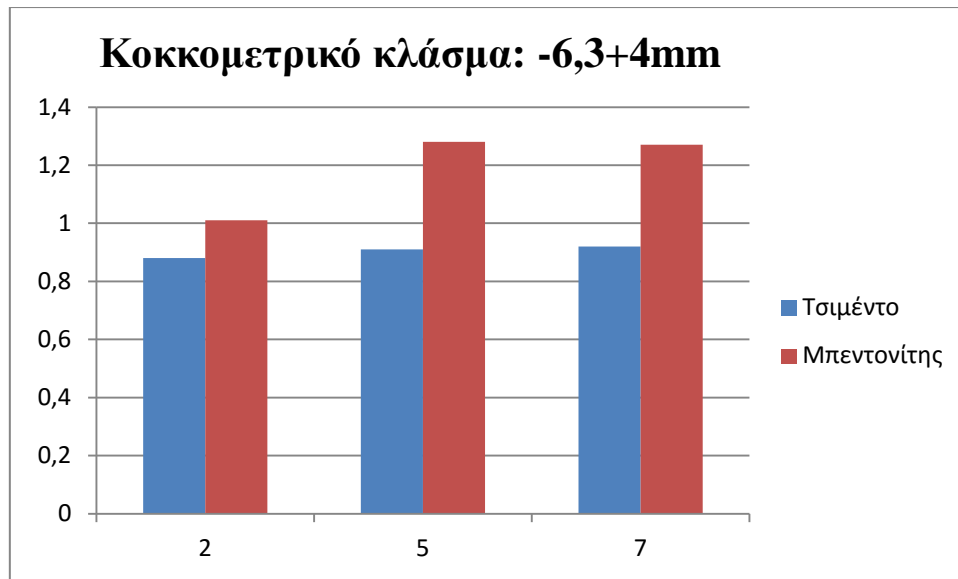
Σχήμα 6. Συγκριτικά αποτελέσματα αντοχών σε θραύση σφαιριδίων διαμέτρου -16+12,5mm



Σχήμα 7. Συγκριτικά αποτελέσματα αντοχών σε θραύση σφαιριδίων διαμέτρου -12,5+8mm



Σχήμα 8. Συγκριτικά αποτελέσματα αντοχών σε θραύση σφαιριδίων διαμέτρου -8+6,3mm



Σχήμα 9. Συγκριτικά αποτελέσματα αντοχών σε θραύση σφαιριδίων διαμέτρου -6,3+4mm

Σύμφωνα με την ισχύουσα πρακτική, η απαιτούμενη αντοχή σφαιριδίων σε θραύση θα πρέπει να είναι 1 με 1,5 kg/σφαιρίδιο. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα παραπάνω διαγράμματα είναι τα εξής:

- Όσο μεγαλύτερη η διάμετρος του σφαιριδίου τόσο μεγαλύτερη η αντοχή του σε θραύση.
- Με την παρέλευση ημερών στα μεγάλης διαμέτρου σφαιρίδια, αυξάνεται πολύ περισσότερο η αντοχή τους σε θραύση, συγκριτικά με τα μικρότερης διαμέτρου. Αυτό, οφείλεται στη σταδιακή μείωση σε περιεκτικότητα της υγρασίας των χονδρόκοκκων σφαιριδίων.
- Σφαιρίδια με διάμετρο 8mm και άνω, ικανοποιούν την ισχύουσα πρακτική από τη δεύτερη κιόλας μέρα παρασκευής τους.
- Στην περίπτωση του κοκκομετρικού κλάσματος -8+6,3 mm η τιμή για αντοχή σε θραύση των σφαιριδίων, είναι οριακή και με τις δύο περιπτώσεις συνδετικού υλικού.
- Το κοκκομετρικό κλάσμα -6,3+4 mm δεν ικανοποιεί την ισχύουσα πρακτική της αντοχής σε θραύση του 1 με 1,5 kg/σφαιρίδιο και για το λόγο αυτό, δεν πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω δοκιμές αναγωγιμότητας.
- Από τα ραβδογράμματα, διαπιστώνεται ότι στα λεπτότερα σφαιρίδια ο μπεντονίτης προσδίδει υψηλότερες τιμές αντοχής σε θραύση σε σχέση με το τσιμέντο, παρόλα αυτά, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως δεν ικανοποιούν τα συνήθως ισχύοντα όρια.
- Τα χονδρότερα συσφαιρώματα, αποκτούν εν τέλει ίδιες αντοχές, όπως αυτό προκύπτει από τα ραβδογράμματα την έβδομη ημέρα δοκιμών.



## **Κεφάλαιο 9<sup>ο</sup>**

### **Μελέτη αναγωγιμότητας συσφαιρωμάτων σκόνης απαερίων Π/Κ**

#### **9.1 Πειραματική διάταξη και περιγραφή της διαδικασίας για την πραγματοποίηση δοκιμών αναγωγής με αέριο αναγωγικό μίγμα**

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αναγωγής των συσφαιρωμάτων με αέριο αναγωγικό μέσο (μίγμα CO/N<sub>2</sub>), σε διάταξη η οποία σχεδιάστηκε για τον προσδιορισμό της αναγωγιμότητας των σιδηρομεταλλευμάτων σύμφωνα με την πρότυπη κατά ASTM μέθοδο E 1071-85. Η διεξαγωγή των δοκιμών έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η λειτουργία του καμινιού που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές αναγωγιμότητας, δεν είναι τίποτε άλλο από μια προσομοίωση των ανώτερων επιπέδων μια υψικαμίνου, με τις θερμοκρασίες να κυμαίνονται από 700 °C στο πάνω μέρος της τροφοδοσίας των στερεών πρώτων υλών και να φτάνουν και τους 2000°C στο επίπεδο της τηγμένης σκωρίας. Προφανώς, σε μια υψικάμινο συμβαίνουν σταδιακά οι διάφορες χημικές αντιδράσεις της αναγωγής και της απομάκρυνσης των ακαθαρσιών. Στη συγκεκριμένη περίπτωση της διπλωματικής αυτής εξετάστηκε η αναγωγιμότητα των σφαιριδίων σκόνης απαερίων Π/Κ, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM, σε θερμοκρασία 950° C.

Εν συνεχεία θα ακολουθήσει μια σύντομη παρουσίαση και περιγραφή του τρόπου λειτουργίας του εν λόγω καμινιού.



Εικόνα 29. Κάμινος αναγωγικής φρύξης

Η θέρμανση στην κάμινο της αναγωγικής φρύξης προκαλείται από την ηλεκτρική αντίσταση. Η ρευματοδότηση της καμίνου πραγματοποιείται από έναν διακόπτη που βρίσκεται στον κεντρικό πίνακα. Δίπλα από την κάμινο υπάρχουν δύο μικροί πίνακες (εικόνα 30). Ο μεγάλος εξ αυτών χρησιμοποιείται για τον έλεγχο-χειρισμό κατά τη διάρκεια λειτουργίας της καμίνου της αναγωγικής φρύξης. Να σημειωθεί, ότι στον πίνακα ελέγχου από κατασκευαστικό λάθος, η βαλβίδα του αζώτου είναι ανεστραμμένη στη λειτουργία της. Δηλαδή ανοίγει στη θέση 0 με σβηστό λαμπάκι (εικόνα 31). Ο μικρότερος από τους δύο πίνακες αποτελεί το σύστημα ανίχνευσης του μονοξειδίου. Περιέχει δύο διακόπτες, εκ των οποίων ο αριστερός ανοίγει το σύστημα, ενώ ο δεξιός ενεργοποιεί τον ηχητικό συναγερμό.



Εικόνα 30. Πίνακας ελέγχου-χειρισμού λειτουργίας καμινιού (δεξιά)  
Σύστημα ανίχνευσης CO (αριστερά)



Εικόνα 31. Πίνακας ελέγχου



Αναπόσπαστο κομμάτι της πειραματικής διάταξης αποτελεί η ζυγαριά ακριβείας Sartorius, η οποία χρησιμοποιείται για την μέτρηση της μάζας του δείγματος τον εκάστοτε χρόνο. Επιπλέον υπάρχουν δύο κύλινδροι οι οποίοι συνθέτουν το σύστημα ανάρτησης του δειγματοφορέα (εικόνα 32). Εντός του ενός κυλίνδρου τοποθετείται το «κύπελλο» του δειγματοφορέα το οποίο περιέχει τα σφαιρίδια. Όπως φαίνεται στην εικόνα 33 το «κύπελλο» που περιέχει δείγμα των σφαιριδίων έχει οπές, οι οποίες υπάρχουν σε όλη την κατασκευή του, προκειμένου να επιτρέπει την ελεύθερη διέλευση των αέριων μιγμάτων κατά τη διαδικασία της αναγωγής ή και του αζώτου όταν πραγματοποιείται η πύρωση. Μετά τη φόρτωση των προς αναγωγή σφαιριδίων, συναρμολογείται πάλι το σύστημα του κυλίνδρου αναγωγής (εικόνα 34).



**Εικόνα 32. Τα δύο μέρη των κυλίνδρων. Ο αριστερός περιέχει τον δειγματοφορέα**



**Εικόνα 33. Δειματοφορέας**



**Εικόνα 34. Συναρμολόγηση συστήματος του κυλίνδρου αναγωγής, αμέσως μετά τη φόρτωση των προς αναγωγή σφαιριδίων**

Στη συνέχεια ρυθμίζεται η ροή του αζώτου στα 20L/min κατά τη φάση της πύρωσης. Κατά τη διάρκεια αύξησης της θερμοκρασίας καταγράφεται η απώλεια μάζας του δείγματος. Στους 950° C αυξάνεται η παροχή σε άζωτο στα 45 L/min μέχρι να σταθεροποιηθεί η μάζα του δείγματος. Μόλις σταθεροποιηθεί, ανοίγεται το ροόμετρο του μονοξειδίου και ρυθμίζεται η ροή στα 20 L/min, ενώ παράλληλα μειώνεται η παροχή του αζώτου στα 30 L/min. Η φλόγα (κίτρινη) που εξέρχεται από το σωλήνα των απαερίων είναι από την καύση του μονοξειδίου του άνθρακα και προκαλείται από την λύγχο Bunsen (μπλε φλόγα), (εικόνα 35). Κατά τη διαδικασία αυτή υπάρχει απώλεια της μάζας του δείγματος και η διαδικασία τερματίζεται όταν επέλθει ισορροπία.



**Εικόνα 35. Καύση μονοξειδίου του άνθρακα**

## 9.2 Προσδιορισμός του βαθμού αναγωγής των δειγμάτων κατά ASTM

Σύμφωνα με το πρότυπο, ο βαθμός αναγωγής των δειγμάτων σκονών απαερίων Π/Κ μετά από χρόνο  $t$  ( $R_t$ ), υπολογίζεται με βάση τις ενδείξεις μεταβολής του βάρους κατά τη διάρκεια της αναγωγής, δηλαδή από τη στιγμή που διοχετεύεται στην πειραματική διάταξη το CO.

Ο βαθμός αναγωγής των σιδηρομεταλλευμάτων έχει ήδη οριστεί με βάση τη σχέση (1). Ο αιματίτης  $Fe_2O_3$  αντιστοιχεί στην υψηλότερη μορφή οξείδωσης του σιδήρου και επομένως εξ ορισμού έχει βαθμό οξείδωσης 100%. Ο βαθμός οξείδωσης μπορεί να εκφραστεί ως ο λόγος του οξυγόνου του ενωμένου με το σίδηρο στο υλικό, προς το οξυγόνο το ενωμένο με το σίδηρο ως αιματίτης. Με βάση επομένως το δεδομένο ότι το οξυγόνο % στον αιματίτη είναι 0,4297 φορές το ποσοστό διαλυτού Fe%, μπορεί να προκύψει υπολογιστικά ο βαθμός οξείδωσης και ο βαθμός αναγωγής ενός ανηγμένου δείγματος.

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

$$R_t = \frac{(O_{x_h} - O_{x_t})}{O_{x_h}} \times 100 \quad (1)$$

όπου,

$O_{x_h}$  = 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).

$O_{x_t}$  = η παραμένουσα περιεκτικότητα οξυγόνου του δείγματος σε χρόνο  $t$ , (g).

Για περαιτέρω ανάλυση της σχέσης που χρησιμοποιήθηκε παραπάνω, ακολουθούν οι σχέσεις:

$$O_{x_h} = \frac{3[O]}{2[Fe]} \times \frac{T_{Fe}}{100} \times m_o = 0,430 \frac{T_{Fe}}{100} m_o \quad (2)$$

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<sub>o</sub> = η αρχική ποσότητα του δείγματος, (g)

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

όπου,

O<sub>x<sub>o</sub></sub> = η πραγματική περιεκτικότητα οξυγόνου ενωμένου με σίδηρο στο δείγμα, (g)

Fe<sup>+2</sup> = ο δισθενής σίδηρος, (%)

Fe<sup>o</sup> = ο μεταλλικός σίδηρος, (%)

Fe<sup>+3</sup> = TFe - Fe<sup>+2</sup> - Fe<sup>o</sup> = ο τρισθενής σίδηρος, (%)

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση των σκονών Π/Κ που εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική, δεδομένης και της παρουσίας NiO, συνυπολογίζεται και το οξυγόνο το οποίο αρχικά είναι ενωμένο με το νικέλιο ως συμμετέχον στην αναγωγική διαδικασία. Έτσι, η σχέση η οποία δίδει το θεωρητικά ενωμένο οξυγόνο με τα οξείδια Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiO τα οποία συμμετέχουν στην αναγωγή, είναι η ακόλουθη:

$$O_{x'_h} = O_{x_{hFe}} + O_{x_{hNi}} \quad (4)$$

όπου,

O<sub>x'<sub>h</sub></sub> = η υποθετική περιεκτικότητα του οξυγόνου το οποίο είναι ενωμένο με τον σίδηρο και το νικέλιο στο αρχικό δείγμα, κάνοντας την παραδοχή ότι ο βαθμός οξείδωσης του δείγματος είναι 100% και ότι όλος ο σίδηρος στο δείγμα βρίσκεται υπό την μορφή αιματίτη και το νικέλιο υπό τη μορφή οξειδίου του νικελίου (NiO).

$$O_{x_{hFe}} = O_{x_h}$$

O<sub>x<sub>hNi</sub></sub> = η υποθετική περιεκτικότητα του οξυγόνου το οποίο είναι ενωμένο με το νικέλιο στο αρχικό δείγμα, κάνοντας την παραδοχή ότι όλο το νικέλιο στο δείγμα βρίσκεται ως οξείδιο του νικελίου (NiO), (g).

$$O_{x_{hNi}} = \frac{16}{58,69} \times \frac{TNi}{100} \times m_o \quad (5)$$



όπου,

$TNi = \eta$  περιεκτικότητα του δείγματος σε νικέλιο (%)

Ισχύει όμως επίσης εξ ορισμού:

$$Ox_t = Ox_o + Ox_{hNi} - m_t \quad (6)$$

όπου,

$m_t = \eta$  απώλεια βάρους κατά τη χρονική στιγμή  $t$ , (g)

Επομένως η σχέση (1) μετασχηματίζεται βάσει της σχέσης (6) σε:

$$R_t = \frac{(Ox'_h - Ox_o + m_t)}{Ox_h} \times 100 \quad (7)$$

Με αντικατάσταση των σχέσεων (2) έως (6) στη σχέση (7) τελικά προκύπτει:

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

$$R_t = \frac{100}{TFe} \left( 233 \frac{m_t}{m_o} + \frac{Fe^{+2}}{3} + Fe^0 \right) \quad (8)$$

Από το χαρακτηρισμό των σκόνων Π/Κ που προηγήθηκαν στις χημικές αναλύσεις, προκύπτει ότι δεν ανιχνεύεται μεταλλικός σίδηρος, ενώ και το ποσοστό του δισθενούς σιδήρου είναι ελάχιστος. Ο σίδηρος ως εκ τούτου στον λατερίτη δεχόμαστε ότι βρίσκεται αποκλειστικά ως τρισθενής υπό τη μορφή αιματίτη ή γκαιτίτη. Βάσει αυτού λοιπόν, θα ισχύει:

$$Ox_h = Ox_o \quad (9)$$

και έτσι η σχέση προσδιορισμού του βαθμού αναγωγής θα είναι:

$$R_t = \left( \frac{m_t}{Ox'_h} \right) \times 100 \quad (10)$$

η οποία με αντικατάσταση του όρου  $Ox'_h$  γίνεται ως εξής:

$$R_t = \left( \frac{m_t}{\left( 0,430 \times \frac{TFe}{100} \right) \times m_o + \left( \frac{16}{58,69} \right) \times \left( \frac{TNi}{100} \right) \times m_o} \right) \quad (11)$$

Είναι απαραίτητο στο σημείο να τονιστεί, ότι όπως προκύπτει από τους παραπάνω υπολογισμούς, το οξυγόνο το οποίο είναι ενωμένο με το νικέλιο στη σκόνη των Π/Κ υπό την μορφή NiO, λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό του θεωρητικού οξυγόνου ( $Ox'_H$ ) το οποίο είναι ενωμένο με τα οξειδία που συμμετέχουν στην αναγωγή (NiO και  $Fe_2O_3$ ). Παρά το γεγονός όμως ότι η απώλεια βάρους, όπως αυτή προκύπτει από τις ενδείξεις του ηλεκτρονικού ζυγού κατά τη διάρκεια της αναγωγής, οφείλεται στην αναγωγή και των δύο προαναφερθέντων οξειδίων, γίνεται η παραδοχή ότι το μέγεθος  $m_i$  αναφέρεται μόνο στην απώλεια βάρους λόγω της αναγωγής του  $Fe_2O_3$ . Το ποσοστό άλλωστε του αρχικά ενωμένου οξυγόνου με το νικέλιο στην πρώτη ύλη είναι ελάχιστο σε σχέση με το αντίστοιχα ενωμένο με το σίδηρο (περίπου το 1%), γεγονός το οποίο δικαιολογεί την πραγματοποιούμενη παραδοχή με πολύ μικρά περιθώρια σφάλματος.

### 9.3 Αποτελέσματα αναγωγής συσφαιρωμάτων σκόνης Π/Κ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγωγικής φρύξης των διαφόρων κοκκομετρικών κλασμάτων (-16+12,5 mm, -12,5+9,5 mm, -9,5+6,3mm) των συσφαιρωμάτων μπεντονίτη ή τσιμέντου σε θερμοκρασία 950° C, με παροχή αερίου αναγωγικού μίγματος που συνίσταται από μίγμα  $N_2$  και CO που διοχετεύεται με ρυθμό 30 και 20 L/min αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι, όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος, για την παρασκευή των συσφαιρωμάτων χρησιμοποιήθηκε ως συνδετικό υλικό τσιμέντο σε ποσοστό προσθήκης 5% κ.β (προσθήκη 5 g σκόνης τσιμέντου σε υγρή σκόνη απαερίων που η ξηρή της μάζα ήταν 100 g), ή μπεντονίτης σε ποσοστό προσθήκης 0,7% κ.β.

Τονίζεται επίσης ότι η πειραματική διαδικασία προσδιορισμού του βαθμού αναγωγής που ακολουθήθηκε ήταν σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E 1071-85 το οποίο όμως αφορά στον προσδιορισμό της αναγωγιμότητας μεταλλευμάτων σιδήρου και όχι συσφαιρωμάτων σκόνης αερίων περιστροφικής καμίνου που περιέχουν υπολειπόμενο άνθρακα. Η ως άνω διαδικασία περιλαμβάνει την αρχική πύρωση κάθε δείγματος στην θερμοκρασία των 950° C και διατήρηση σε αυτήν έως ότου η ένδειξη του βάρους η οποία καταγράφεται από τον ηλεκτρονικό ψηφιακό ζυγό σταθεροποιηθεί για περίπου 15-20 min. Κατ' αυτό τον τρόπο, σύμφωνα με το πρότυπο, διασφαλίζεται ότι η απώλεια βάρους κατά τη διάρκεια της αναγωγής υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην απομάκρυνση του οξυγόνου από τα

οξειδία του σιδήρου και του νικελίου. Ως εκ τούτου, αν τα συσφαιρώματα ήταν μεταλλεύματος σιδήρου και δεν υπήρχε άνθρακας, τότε με τη χρήση της εξίσωσης (8) και την καταγραφή των ενδείξεων του ηλεκτρονικού ψηφιακού ζυγού σε προκαθορισμένους χρόνους, θα ήταν δυνατός ο προσδιορισμός του βαθμού αναγωγής των φρυγμάτων.

Στην περίπτωση όμως του συστήματος που μελετάται, όπου αφενός περιέχεται και άνθρακας σε σημαντικά ποσοστά, ο οποίος μπορεί να δράσει αναγωγικά, και αφετέρου η απώλεια μάζας δεν οφείλεται αποκλειστικά στην απομάκρυνση του οξυγόνου, αλλά και σε φαινόμενα διάσπασης ενώσεων κατά την πύρωση, δεν είναι δυνατή η εφαρμογή της εξίσωσης (8) στο σύνολο της απώλειας μάζας, αλλά μόνο στο τμήμα της που αφορά την απώλεια οξυγόνου από τα οξειδία του σιδήρου.

Για να προσδιοριστεί ο βαθμός αναγωγής στη συγκεκριμένη περίπτωση εξετάζεται διαφορετικά η κάθε μια από τις δύο διαφορετικές περιπτώσεις κατεργασίας του υλικού, δηλαδή της πύρωσης με διοχέτευση  $N_2$  μόνον (1<sup>ο</sup> στάδιο), και της αναγωγικής φρύξης με διοχέτευση μίγματος  $N_2$  και  $CO$  (2<sup>ο</sup> στάδιο). Η ανάλυση που έχει γίνει για τις δύο αυτές περιπτώσεις δίδεται στη συνέχεια.

#### ➤ 1<sup>ο</sup> στάδιο: Στάδιο πύρωσης

Κατά το στάδιο αυτό, στα σιδηρομεταλλεύματα γίνεται μόνον άνοδος της θερμοκρασίας χωρίς απώλεια βάρους. Στην περίπτωση που υπάρχουν υδροξείδια ή οξυ-υδροξείδια του σιδήρου (π.χ.  $FeOOH$ ), τότε γίνεται απομάκρυνση του περιεχόμενου κρυσταλλικού νερού. Η όποια άλλη απώλεια βάρους σχετίζεται με την ύπαρξη και άλλων ενώσεων με κρυσταλλικό νερό ή ανθρακικών ορυκτών. Στο στάδιο αυτό δεν γίνεται αναγωγή λόγω απουσίας αναγωγικού μέσου.

Όταν όμως, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, υπάρχει άνθρακας σε σημαντική περιεκτικότητα, τότε στο στάδιο της πύρωσης πραγματοποιείται επιπλέον και άμεση αναγωγή από τον περιεχόμενο άνθρακα.

Όταν επίσης, συνυπάρχουν και κρυσταλλικές ενώσεις που διασπώνται, πρέπει πριν τον υπολογισμό του οξυγόνου που αφαιρείται από τα οξειδία, να αφαιρεθεί από την συνολική απώλεια βάρους και η επίδραση της έκλυσης των αέριων προϊόντων

διάσπασης. Με βάση τα ανωτέρω, η απώλεια οξυγόνου κατά την πύρωση που σχετίζεται με την απομάκρυνση του οξυγόνου από το οξείδιο του σιδήρου προσδιορίζεται από την εξής σχέση:

$$m_{AO,t} = \frac{16}{28} \left( m_t - \sum m_{AK\Phi,t} \right)$$

Όπου,

$m_{AO,t}$  : η μάζα του οξυγόνου που απομακρύνθηκε από τα ορυκτά του σιδήρου (g)

$m_{AK\Phi,t}$  : η μάζα της κάθε μιας κρυσταλλικής φάσης (g)

$m_t$  : η συνολική απώλεια βάρους.

Για την συγκεκριμένη σχέση θεωρήθηκε ότι το προϊόν αντίδρασης του άνθρακα με τα οξείδια του σιδήρου είναι το CO και για το λόγο αυτό το οξυγόνο αντιπροσωπεύει τα 16/28 της μάζας του εκλυόμενου CO.

Επομένως η ποσότητα του οξυγόνου που είναι δεσμευμένο με τον σίδηρο προκύπτει από τη σχέση:

$$OX_t = OX_o - m_{AO,t}$$

Η ποσότητα  $OX_o$  εκφράζει την αρχική ποσότητα του οξυγόνου που είναι συνδεδεμένο με τον σίδηρο και προσδιορίζει τον αρχικό βαθμό αναγωγής.

Ο προσδιορισμός της απώλειας μάζας λόγω κρυσταλλικών νερών και ανθρακικών έγινε για τον μπεντονίτη με βάση τα δημοσιευμένα στοιχεία της απώλειας πύρωσης που κυμαίνεται στο 20%, για δε το τσιμέντο αντίστοιχα στο 30%, ενώ για τη σκόνη των συσφαιρωμάτων στο 5,292% που προέκυψε ως το 70% της απώλειας πύρωσης του μεταλλουργικού μίγματος τροφοδοσίας των περιστροφικών καμίνων. Επίσης, η κατανομή της απώλειας πύρωσης έγινε σε πέντε ζώνες των 100°C στη θερμοκρασιακή περιοχή των 500-900 °C.

### ➤ 2<sup>ο</sup> στάδιο: Αναγωγική φρύξη

Στο στάδιο αυτό όλη η απώλεια μάζας θεωρήθηκε ότι αντιστοιχεί στην απώλεια του οξυγόνου κατά την αναγωγή των ορυκτών του σιδήρου. Επομένως ισχύουν οι σχέσεις:

$$m_{AO,t} = m_t$$

$$Ox_t = Ox_o - m_{AO,t}$$

Και στις δύο περιπτώσεις ο βαθμός αναγωγής προσδιορίστηκε με βάση τη σχέση (1):

$$R_t = \frac{(Ox_h - Ox_t)}{Ox_h} \times 100 \quad (1)$$

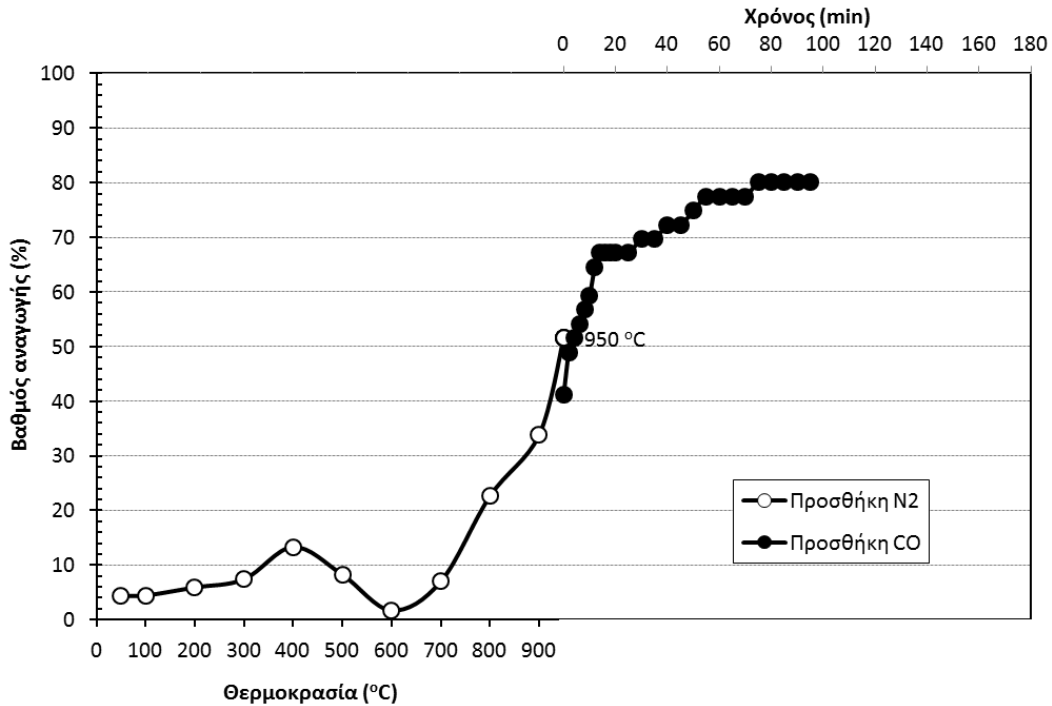
όπου  $Ox_h$  είναι το μέγιστο οξυγόνο που μπορεί να συνδεθεί με τον σίδηρο σύμφωνα με τη σχέση (2).

Στη συνέχεια δίδονται τα αποτελέσματα προσδιορισμού του βαθμού αναγωγής.

### 9.3.1 Αναγωγή συσφαιρωμάτων τσιμέντου

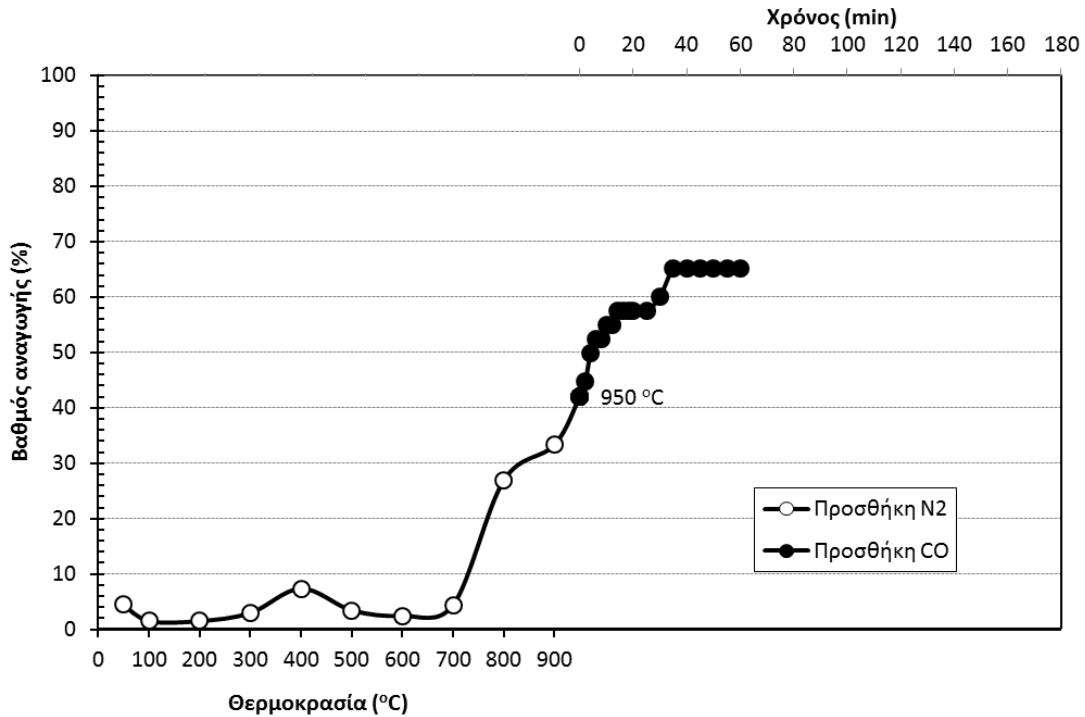
Τα αποτελέσματα της μεταβολής του βαθμού αναγωγής συσφαιρωμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε 5% τσιμέντο ως συνδετικό μέσο δίδονται στα επόμενα σχήματα 10, 11 και 12.

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά το στάδιο της πύρωσης των σφαιριδίων με διοχέτευση  $N_2$ , παρουσιάζεται η μεταβολή του βαθμού αναγωγής συναρτήσει της θερμοκρασίας ( $^{\circ}C$ ), ενώ στο στάδιο της αναγωγικής φρύξης με διοχέτευση αέριου μίγματος ( $CO/N_2$ ), παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεταβολής του βαθμού αναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο (min).



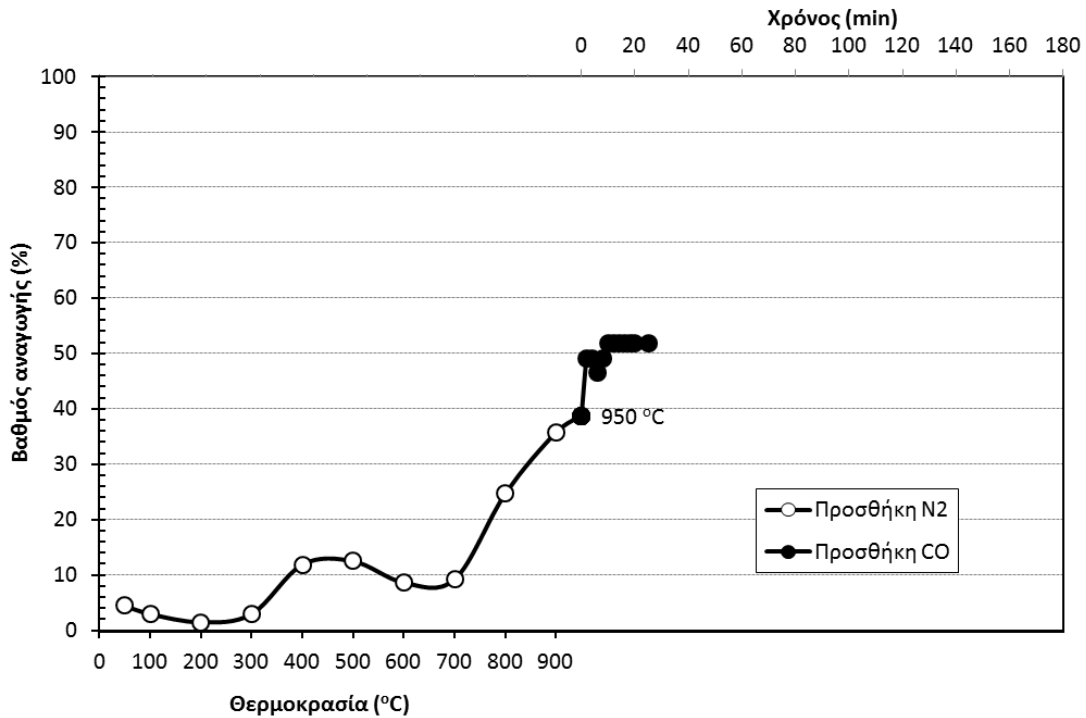
**Σχήμα 10. Μεταβολή βαθμού αναγωγής σφαιριδίων διαμέτρου -9,5+6,3 mm με τσιμέντο**

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του βαθμού αναγωγής σφαιριδίων (προσθήκη 5% τσιμέντο) με διάμετρο -9,5+6,3mm. Στα σφαιρίδια αυτού του κοκκομετρικού κλάσματος επιτυγχάνεται τελικός βαθμός αναγωγής 80,07%. Από το σχήμα 10, στο στάδιο της πύρωσης σε θερμοκρασιακό εύρος 600-950°C, παρατηρείται μεταβολή του βαθμού αναγωγής της τάξης του 40%. Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι το στάδιο της αναγωγικής φρύξης με παροχή αέριου αναγωγικού μίγματος (CO/N<sub>2</sub>), ολοκληρώνεται σε 75min αυξάνοντας τον βαθμό αναγωγής κατά 30%.



**Σχήμα 11. Μεταβολή βαθμού αναγωγής σφαιριδίων διαμέτρου -12,5+9,5 mm με τσιμέντο**

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του βαθμού αναγωγής σφαιριδίων (προσθήκη 5% τσιμέντο) με διάμετρο -12,5+9,5mm. Στα σφαιρίδια αυτού του κοκκομετρικού κλάσματος επιτυγχάνεται τελικός βαθμός αναγωγής 65%. Από το σχήμα 11, στο στάδιο της πύρωσης σε θερμοκρασιακό εύρος 700-950°C, παρατηρείται μεταβολή του βαθμού αναγωγής της τάξης του 38%. Γίνεται αντιληπτό, ότι το στάδιο της αναγωγικής φρύξης με παροχή αέριου αναγωγικού μίγματος (CO/N<sub>2</sub>), ολοκληρώνεται σε 35min αυξάνοντας τον βαθμό αναγωγής κατά 25%.



**Σχήμα 12. Μεταβολή βαθμού αναγωγής σφαιριδίων διαμέτρου -16+12,5 mm με τσιμέντο**

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του βαθμού αναγωγής σφαιριδίων (προσθήκη 5% τσιμέντο) με διάμετρο -16+12,5mm. Στα σφαιρίδια αυτού του κοκκομετρικού κλάσματος επιτυγχάνεται τελικός βαθμός αναγωγής 52% περίπου. Από το σχήμα 12, στο στάδιο της πύρωσης σε θερμοκρασιακό εύρος 700-950°C, παρατηρείται μεταβολή του βαθμού αναγωγής της τάξης του 30%. Επιπλέον παρατηρείται, ότι το στάδιο της αναγωγικής φρύξης με παροχή αέριου αναγωγικού μίγματος (CO/N<sub>2</sub>), ολοκληρώνεται σε 10min αυξάνοντας τον βαθμό αναγωγής κατά 13%.

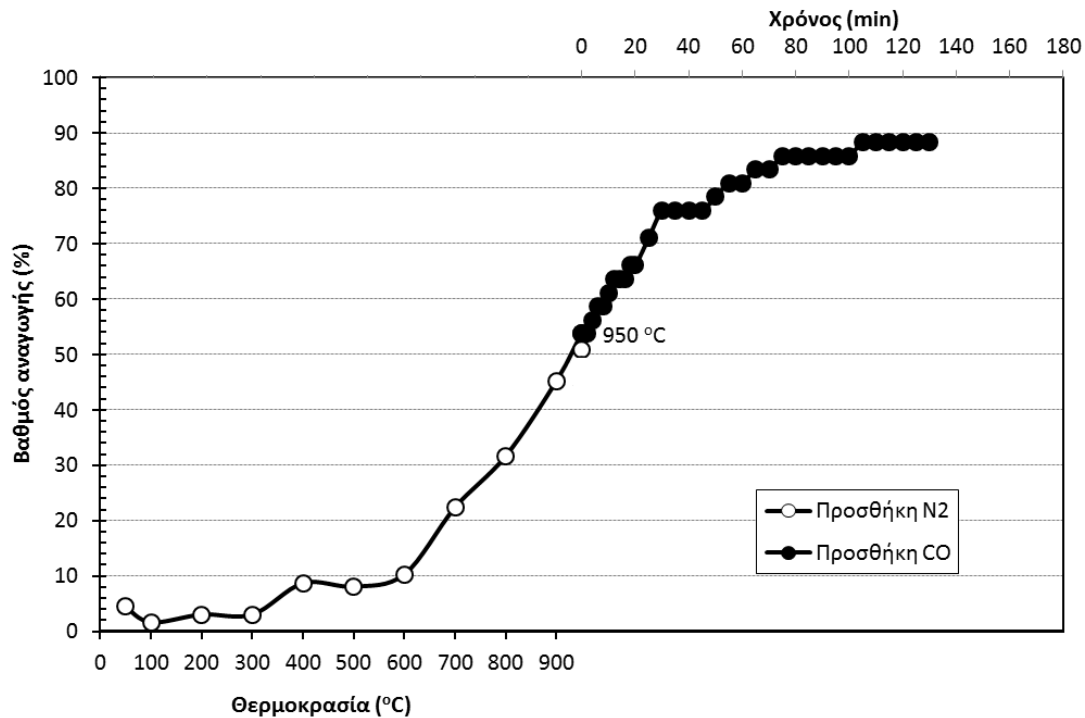
### 9.3.2 Αναγωγή συσφαιρωμάτων μπεντονίτη

Τα αποτελέσματα της μεταβολής του βαθμού αναγωγής συσφαιρωμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε 0,7% μπεντονίτης ως συνδετικό μέσο, δίδονται στα σχήματα 13, 14.

Να επισημανθεί ότι, όπως και στην περίπτωση των δοκιμών με τσιμέντο ως συνδετικό μέσο, κατά το στάδιο της πύρωσης των σφαιριδίων με διοχέτευση N<sub>2</sub>, παρουσιάζεται η μεταβολή του βαθμού αναγωγής συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C), ενώ στο στάδιο της αναγωγικής φρύξης με διοχέτευση αέριου μίγματος (CO/N<sub>2</sub>),

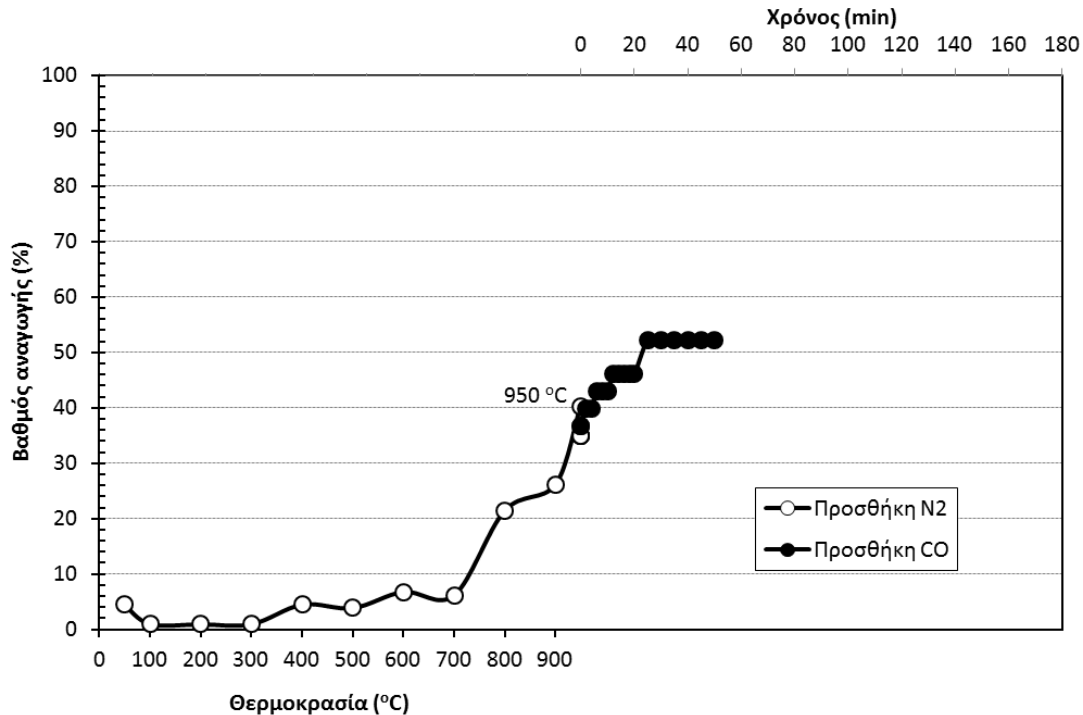


παρουσιάζονται αποτελέσματα της μεταβολής του βαθμού αναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο (min).



Σχήμα 13. Μεταβολή βαθμού αναγωγής σφαιριδίων διαμέτρου -9,5+6,3 mm με μπεντονίτη

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του βαθμού αναγωγής σφαιριδίων (προσθήκη 0,7% μπεντονίτη) με διάμετρο -9,5+6,3mm. Στα σφαιρίδια αυτού του κοκκομετρικού κλάσματος επιτυγχάνεται τελικός βαθμός αναγωγής 88%. Από το σχήμα 13, στο στάδιο της πύρωσης σε θερμοκρασιακό εύρος 600-950°C, παρατηρείται μεταβολή του βαθμού αναγωγής της τάξης του 44%. Γίνεται αντιληπτό, ότι το στάδιο της αναγωγικής φρύξης με παροχή αέριου αναγωγικού μίγματος (CO/N<sub>2</sub>), ολοκληρώνεται σε 105min αυξάνοντας τον βαθμό αναγωγής κατά 35%.



Σχήμα 14. Μεταβολή βαθμού αναγωγής σφαιριδίων διαμέτρου -12,5+9,5 mm με μπεντονίτη

Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του βαθμού αναγωγής σφαιριδίων (προσθήκη 0,7% μπεντονίτη) με διάμετρο -12,5+9,5mm. Στα σφαιρίδια αυτού του κοκκομετρικού κλάσματος επιτυγχάνεται τελικός βαθμός αναγωγής 52%. Από το σχήμα 14, στο στάδιο της πύρωσης σε θερμοκρασιακό εύρος 700-950°C, παρατηρείται μεταβολή του βαθμού αναγωγής της τάξης του 30%. Είναι εμφανές, ότι το στάδιο της αναγωγικής φρύξης με παροχή αέριου αναγωγικού μίγματος (CO/N<sub>2</sub>), ολοκληρώνεται σε 25min αυξάνοντας τον βαθμό αναγωγής κατά 15%.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στη περίπτωση του υλικού που μελετάται, υπάρχει άνθρακας (C) σε σημαντική περιεκτικότητα (6,2%). Συνεπώς από το στάδιο της πύρωσης ακόμα ξεκινούν οι αντιδράσεις άμεσης αναγωγής, λόγω του περιεχόμενου στην σκόνη στερεού άνθρακα. Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρείται ότι ο μεγαλύτερος βαθμός αναγωγής σε κάθε περίπτωση επιτυγχάνεται στο στάδιο της πύρωσης και όχι στο αντίστοιχο της αναγωγικής φρύξης που διοχετεύεται CO στο σύστημα. Επίσης, σε όλες τις σειρές των πειραμάτων οι αντιδράσεις είχαν άμεσο ξεκίνημα. Έτσι, δεν παρατηρήθηκε μία αρχική περίοδος επώασης, η οποία έχει αναφερθεί από άλλους μελετητές. Επιπλέον ο ρυθμός αναγωγής, όπως και ο τελικός βαθμός αναγωγής αυξάνουν με τη μείωση της διαμέτρου των σφαιριδίων. Το γεγονός εξηγείται από τη μεγαλύτερη διαδρομή που πρέπει να διανύσουν τα αναγωγικά αέρια

με την αύξηση της διαμέτρου για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις μέχρι το κέντρο του σφαιριδίου. Τέλος, αξ σημειωθεί ακόμη ό,τι η πρόοδος και η ταχύτητα αναγωγής των σφαιριδίων -12,5+9,5mm με τσιμέντο 5%, είναι μεγαλύτερη από αυτή των αντίστοιχων σφαιριδίων με μπεντονίτη 0,7%.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η περιεκτικότητα σε νικέλιο των κόνεων από τα απαέρια των περιστροφικών καμίνων είναι 1,19%.
- Οι σκόνες από τις διάφορες μονάδες αποκονίωσης των περιστροφικών που είχαν αποθεθεί και συνεχίζουν να αποτίθενται μερικώς στο χώρο πέριξ του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ, περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε άνθρακα. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε C έδειξε 6,2%.
- Το αρχικό δείγμα είναι συσσωματωμένο λόγω της υψηλής υγρασίας του (21,16%), με αποτέλεσμα να απαιτείται η λειοτρίβηση του σε κοκκομετρία μικρότερη των 2mm προκειμένου να είναι εφικτή η παραγωγή συσφαιρωμάτων (pellets), με σκοπό την επανατροφοδοσία τους στις περιστροφικές καμίνους.
- Τα αποτελέσματα των δοκιμών σφαιροποίησης με τον περιστρεφόμενο δίσκο κρίθηκαν ανεπιτυχή. Σημαντικότερος λόγος αποτελεί η απουσία ζύστρων από τον περιστρεφόμενο δίσκο, οι οποίες δυσχεραίνουν την ομαλή συσφαίρωση. Για την ορθότερη παρασκευή σφαιριδίων κρίθηκε απαραίτητη η πραγματοποίηση των πειραμάτων με χρήση τροχού συσφαίρωσης.
- Με την προσθήκη μπεντονίτη η διεργασία της σφαιροποίησης διεξάγεται με υψηλότερα ποσοστά περιεχόμενης υγρασίας, από ότι με το τσιμέντο λόγω του διαφορετικού τρόπου δράσης τους, με αποτέλεσμα τον πιο γρήγορο σχηματισμό σφαιριδίων ικανοποιητικού μεγέθους στον τροχό συσφαίρωσης.
- Τα ωμά σφαιρίδια που παρήχθησαν δεν ικανοποιούν την ισχύουσα πρακτική των 5 ρίψεων αναφορικά με την αντοχή τους σε πτώση, λόγω των χαμηλών περιεκτικότητων των συνδετικών μέσων.
- Αναφορικά με την αντοχή τους σε θραύση τα μεγαλύτερης διαμέτρου σφαιρίδια αποκτούν τελικά ίδιες αντοχές, οι οποίες καλύπτουν την ισχύουσα πρακτική του 1 με 1,5 kg/σφαιρίδιο. Στα λεπτότερα σφαιρίδια ο μπεντονίτης προσδίδει υψηλότερες τιμές αντοχής συγκριτικά με το τσιμέντο.
- Από τη μελέτη της αναγωγιμότητας των σφαιριδίων σκόνης Π/Κ διαπιστώθηκε ότι επιτυγχάνεται αναγωγή σε μεγάλο βαθμό στο στάδιο της πύρωσης εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας του υλικού σε C, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

- Ο ρυθμός αναγωγής, όπως και ο τελικός βαθμός αναγωγής αυξάνουν με τη μείωση της διαμέτρου των σφαιριδίων. Το γεγονός εξηγείται από τη μεγαλύτερη διαδρομή που πρέπει να διανύσουν τα αναγωγικά αέρια με την αύξηση της διαμέτρου για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις μέχρι το κέντρο του σφαιριδίου.
- Η πρόοδος και η ταχύτητα αναγωγής των σφαιριδίων -12,5+9,5 mm με τσιμέντο 5%, είναι μεγαλύτερη από αυτή των αντίστοιχων σφαιριδίων με μπεντονίτη 0,7%.

Τα συμπεράσματα από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, είναι ικανοποιητικά αναφορικά με την ισχύουσα πρακτική. Η υψηλή για τα δεδομένα περιεκτικότητα σε νικέλιο των κόνεων και η τεράστια ποσότητα αυτών που αποτίθεται επί σειρά ετών σε χώρο πέριξ του Μεταλλουργικού συγκροτήματος της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜ ΑΕ, καθιστούν απαραίτητη τη δημιουργία νέας μονάδας σφαιροποίησης στο χώρο αυτό, και για το λόγο αυτό περιλαμβάνεται στον προγραμματισμό επενδύσεων της εταιρείας. Πρωτίστως είναι απαραίτητη η τεχνικοοικονομική μελέτη για την νέα εγκατάσταση αλλά και για την επιλογή του συνδετικού υλικού, εφόσον παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Ρηγόπουλος, Η. (2002). Συμβολή στην ανακύκλωση της σκόνης από περιστροφικές καμίνους αναγωγής νικελιούχων λατεριτών, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.
2. Ζευγώλης, Ε.Ν. (2014). Μεταλλουργία Σιδήρου. Θεωρία και Τεχνολογία, Εκδόσεις ΙΩΝ, Αθήνα.
3. Μούσουλος, Λ. (1973). Μεταλλουργία του Νικελίου, Εκδόσεις ΕΜΠ.
4. Χαράλαμπος Χ.Ζωγραφίδης (2010). Επίδραση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς νικελιούχων λατεριτών στην ενεργειακή βελτιστοποίηση της πυρομεταλλουργικής τους κατεργασίας, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.
5. Eisele T. C. and Kawatra S. K. (2003). A review of binders in iron ore pelletization, Mineral Processing & Extractive Metallurgy. Review.
6. Kurt Meyer (1980). Pelletizing of iron ores.
7. Kawahara M., et al (1988). Reducibility of Laterite Ores, Metallurgical Transactions.
8. Standard Test Method for Determination of Reducibility of Iron Ores, Designation: E 1071-85 (Reapproved 1989).
9. Pratiksha Pandey, Naveen F Lobo, Prasanna Kumar (2012). Optimization of Disc Parameters Producing More Suitable Size Range of Green Pellets.
10. Pieti Marjavaara, Erika Holt, Vi l le Sjöblom (2013). Customized Bentonite Pellets: Manufacturing, Performance and Gap Filling Properties.
11. Joseph A. Halt (2014). Factors influencing material loss during iron ore pellet handling, Michigan Technological University.
12. Seija Forsmo (2007). Influence of Green Pellet Properties on Pelletizing of Magnetite Iron Ore, doctoral thesis, Luleå University of Technology

Department of Chemical Engineering and Geosciences Division of Process Metallurgy.

13. A.K. Mandal, O.P. Sinha (2015). Characterization of Fluxed Iron Ore Pellets as Compared to Feed Material for Blast Furnace, Indian Institute of Technology.
14. Χριστιάνα Μυστριώτη (2014), Σύνθεση και χρήση νανουλικών για την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.
15. Νικόλας Κ.Τσακίρης (2009), Παραγωγή σιδήρου από κατάλοιπα βωξίτη, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα.
16. Τσούκαλου Αμαλία (2013), Παρουσίαση παραγωγικής διαδικασίας Μεταλλουργικού Εργοστασίου Λάρυμνας.
17. Allen. A. P., The Role of Binders in the Agglomeration of Minerals, ICHEME- 5th International Symposium on Agglomeration.
18. Newitt T., Agglomerate Bonding Mechanisms, Transactions of Inst. Of Chemical Engineers.
19. Αλμπαντάκης Ν.(1984), Νικελιούχα Ορυκτά στα Κοιτάσματα της Ζώνης Ανατολικής Ελλάδας, Ορυκτός Πλούτος.
20. C. Couroyer, M. Ghadiri, P. Laval, N. Brunard, F.Kolenda (2000), Methodology for Investigating the Mechanical Strength of Reforming Catalyst Beads, Oil and Gas Science and Technology.
21. Standard Method for Evaluating Bentonite as a Binder for Pelletizing Iron Ore Concentrates – Batch Ball Test, BEI. QC 10.141.
22. S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε, Προσδιορισμός ιδιοτήτων pellets παρασκευαζόμενων από μίγμα σιδηρομεταλλεύματος και μπεντονίτη.