



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

## Προσδιορισμός βέλτιστων συνθηκών για την ποσοτική ανάκτηση Σιδήρου (Fe) από σκωρία βιομηχανίας σιδηρονικελίου

### LATERITE

A red residual soil formed by the leaching of silica & by enrichment with aluminum & iron oxides, especially in humid climates.

Laterites consist mainly of

KAOLINITE  
HEMATITE  
GOETHITE  
GIBBSITE

From the Latin word

*later*

MEANING

brick or tile

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Στυλιανού Κουτσαυτάκη**

**Επιβλέπουσα:**

**Αν. καθηγήτρια Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη**

Αν μπορείτε σεις να ιδείτε μες στου καιρού τον σπόρο και να ειπείτε ποιο σπυρί του θα φυτρώσει και ποιο του όχι, τότε μιλήστε και σε εμένα

**Ουίλλιαμ Σαίξπηρ, Μακμπέθ**

**(Μετάφραση: Βασίλης Ρώτας)**

## Περίληψη

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η εύρεση και μελέτη των ιόντων Σιδήρου  $Fe^{+2}$  και  $Fe^{+3}$  σε παραπροϊόν της εταιρίας ΛΑΡΚΟ.

Το παραπροϊόν αυτό είναι σκωρία που προκύπτει από την διεργασία που τελείται στις εγκαταστάσεις της ανωτέρω βιομηχανίας στην Λάρυμνα, με σκοπό την παρασκευή νικελίου.

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στην εν λόγω διεργασία είναι λατερίτης προερχόμενος κυρίως από την Καστοριά.

Η εύρεση και μελέτη αυτών των ιόντων είναι πολύ σημαντική καθώς γνωρίζοντας την ακριβή ποσότητα σιδήρου που δεν ανακτήθηκε κατά την αρχική διεργασία, μπορούμε να προσδιορίσουμε το πόσο αποδοτική (τόσο οικονομικά αλλά και ενεργειακά) ή όχι εν τέλει είναι αυτή καθώς επίσης μπορούμε να καταλήξουμε σ ένα παραπροϊόν πιο φιλικό προς το περιβάλλον.

## **Abstract**

The objective of this work is the recovery and study of the remaining iron ions  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  in the waste of the LARCO industry.

This waste is the slug that is created during the processes that occur in the Larymna complex. The industry's main product is Nickel.

The recovery and study of these ions are of great importance because it is these ions that can define the exact amount of Iron that remains in the slug. Furthermore, the amount of Iron can tell us whether this process is efficient both economically and in terms of energy.

Finally by understanding the properties of the slug we can come up with a waste more environmental-friendly.

## Εισαγωγή

Ο στόχος της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι η εύρεση των ιόντων Σιδήρου (Fe) υπό την μορφή ιόντων δισθενούς ( $Fe^{+2}$ ) και τρισθενούς ( $Fe^{+3}$ ) Σιδήρου από τη σκωρία της βιομηχανίας ΛΑΡΚΟ.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται λόγος για την βασική πρώτη ύλη την οποία χρησιμοποιεί η ΛΑΡΚΟ στις διεργασίες που έχουν ως παραπροϊόν τη σκωρία αυτή. Η πρώτη ύλη λοιπόν αυτή είναι ο λατεριτης, ένα πέτρωμα το οποίο προέρχεται από το λατομείο της εταιρίας στην Καστοριά. Στο κεφάλαιο περιγράφεται η σύσταση η ιδιότητες και η χρησιμότητα του εν λόγω πετρώματος.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι διεργασίες οι οποίες τελούνται κι έχουν ως παραπροϊόν τη σκωρία. Οι διεργασίες που μελετήθηκαν είναι αυτές που αποσκοπούν στην παραγωγή Νικελίου. Η εργασία επικεντρώνεται αποκλειστικά στις διεργασίες που γίνονται στην ΛΑΡΚΟ.

Εν συνεχεία γίνεται αναφορά στις ιδιότητες της σκωρίας της ΛΑΡΚΟ καθώς επίσης τους τρόπους με τους οποίους αυτή χρησιμοποιείται από την εταιρία.

Η εργασία δίνει μεγάλο βάρος στα ανωτέρω καθώς αυτά είναι βασικά για να κατανοήσουμε την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και για ποιο λόγο την ακολουθήσαμε.

Τα πειράματα περιλάμβαναν χώνευση της σκωρίας σε υδροχλωρικό οξύ (HCl). Συνολικά έγιναν μετρήσεις για εννέα διαφορετικές μάζες σκωρίας (5gr, 7,5gr, 10gr, 12,5gr, 15gr, 17,5gr, 20gr, 22,5gr και 25gr)

Στα δείγματα τα οποία ελήφθησαν στη συνέχεια, αφού αραιώθηκαν κατάλληλα, μετρήθηκαν τα ιόντα Σιδήρου  $Fe^{+2}$  και  $Fe^{+3}$  με τη χρήση του φωτόμετρου της εταιρίας HACH, μοντέλο DR 2800.

Στην εργασία παραθέτονται οι μετρήσεις καθώς επίσης και τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν μετά την επεξεργασία αυτών, χωρίς φυσικά να παραληφτεί η περιγραφή όλων των αναλυτικών μεθόδων που ακολουθήθηκαν (XRD, SEM, ICP).



# Προσδιορισμός βέλτιστων συνθηκών για την ποσοτική ανάκτηση σιδήρου Fe από σκωρία βιομηχανίας σιδηρονικελίου

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες.....	A
Περίληψη.....	B
Abstract.....	Γ
Εισαγωγή.....	Δ
Κεφάλαια	
Θεωρητικό Μέρος	
1.Νικέλιο.....	2
1.1. Πηγές νικελίου.....	2
1.2. Μεταλλουργικά προϊόντα νικελίου.....	6
1.2.1. Καθαρό νικέλιο.....	7
1.2.2. Σιδηρονικέλιο.....	7
1.2.3. Οξείδιο νικελίου.....	8
1.2.4. Μέθοδοι εξαγωγής του νικελίου.....	9
1.2.5. Εξαγωγική μεταλλουργία του νικελίου.....	10
1.3 Νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα – λατεριτης.....	11
1.3.1. Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών.....	14

1.4. Τα ελληνικά κοιτάσματα νικελιούχων μεταλλευμάτων.....	15
1.4.1. Μεταλλογένεση - Ορυκτολογική σύσταση.....	15
1.5. Γενική περιγραφή πρώτων υλών.....	17
1.5.1. Μετάλλευμα Καστοριάς.....	17
1.5.2. Ορυκτολογία – Πετρογραφία.....	17
1.5.3. Χημική ανάλυση μεταλλεύματος Καστοριάς (ΜΕΚ).....	19
1.5.4. Κοκομετρική ανάλυση δείγματος μεταλλεύματος Καστοριάς (ΜΕΚ) .....	21
2. Διεργασίες.....	25
2.1. Μεταλλουργικά προϊόντα.....	25
2.2. Κατηγορίες μεταλλουργικών διεργασιών.....	26
2.3. Πυρομεταλλουργικές διεργασίες.....	27
2.4. Φρύξη.....	27
2.4.1. Είδη φρύξης.....	28
2.5. Παραγωγή νικελιού στην Ελλάδα.....	29
2.6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥ - ΜΕΘΟΔΟΣ L.M. (L.Moussoulos).....	31
2.7. Παραγωγική δραστηριότητα της ΓΜΜ ΑΕ ΛΑΡΚΟ.....	31
2.7.1. Μεταλλευτική δραστηριότητα.....	31
2.7.2. Μεταλλουργική δραστηριότητα - Μια σύντομη περιγραφή της μεταλλουργικής επεξεργασίας και οργανωτικής διάρθρωσης του Μεταλλουργικού Συγκροτήματος Λάρυμνας (ΣΕΛ).....	32
2.7.3. Περιγραφή τμημάτων - μεταλλουργικών διεργασιών.....	35
2.7.3.1. Τμήμα διακίνησης και προετοιμασίας πρώτων υλών.....	35
2.7.3.2. Τμήμα Περιτροφικών Καμίνων (Π/Κ) - Μέθοδος R-L (Rotary Kiln Reduction - Larco).....	37
2.7.3.3. Τμήμα Ηλεκτροκαμίνων (Η/Κ).....	45



2.7.3.4. Τμήμα Μεταλλακτών (M/T).....	49
2.8. Κατανάλωση ενέργειας για παραγωγή νικελίου.....	51
3.Σκωρία ΛΑΡΚΟ.....	53
4.Αναλυτικές Μέθοδοι.....	54
4.1. Μέθοδος XRD.....	54
4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	58
5. Η φυσικοχημεία της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου.....	61
5.1 Εισαγωγή.....	61
5.2. Σίδηρος.....	61
5.3. Το σύστημα Fe-0.....	62
5.4. Θερμοδυναμική των αναγωγικών αντιδράσεων των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου	
.....	64

## Πειραματικό Μέρος

1. Σκοπός.....	74
1.2Παρασκευή διαλυμάτων.....	74
1.2.1Πρώτες ύλες.....	74
1.3 Παρασκευή και λήψη δειγμάτων.....	74
1.4.Μέτρηση ιόντων Σιδήρου.....	75
2.Επεξεργασία Δεδομένων.....	78
2.1 Αποτελέσματα ανάκτησης Σιδήρου (Fe) / Κινητική της αντίδρασης.....	88
3. Επεξεργασία SEM.....	96
4. Προτάσεις/Συμπεράσματα.....	104

## **ΒΙΒΙΟΓΡΑΦΙΑ**

# Θεωρητικό Μέρος

## 1. ΝΙΚΕΛΙΟ<sup>[1][2]</sup>

Το νικέλιο (Ni) έχει ατομικό αριθμό  $Z = 28$ , ατομικό βάρος 58,71, ειδικό βάρος στους 20 °C 8,5 g/cm<sup>3</sup>, ειδική θερμότητα στους 17 °C 0,1034, σημείο τήξεως στους 1.450 °C και σημείο ζέσεως 2.150 °C. Ανακαλύφθηκε από τον Kronstedt το 1751 και παρήχθη από τον Bergman το 1775, κατά την κατεργασία σουηδικών μεταλλευμάτων κοβαλτίου. Η λεπτομερής όμως μελέτη των ιδιοτήτων του έγινε πολύ αργότερα, το 1804 από τον Richter.

Πρωτοπόροι στη Μεταλλουργία του Νικελίου υπήρξαν: ο Jules Gamier για τις πυρομεταλλουργικές μεθόδους και ο Victor Hybinette για τις υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Στον Carl Langer οφείλεται η επινόηση της «βαπομεταλλουργικής» εξαγωγής του νικελίου.

Το νικέλιο έχει ζωτική σημασία στη σύγχρονη τεχνολογία και κυρίως στην παραγωγή του ανοξειδωτού χάλυβα, στην οποία καταναλώνεται περίπου το 50% της παραγωγής του. Ένα ποσοστό 10%, περίπου, απορροφάται στην παραγωγή χαλύβων χαμηλής περιεκτικότητας σε Ni, ενώ η βιομηχανία μη σιδηρούχων κραμάτων με βάση το Ni, τον χαλκό (Cu) και το κοβάλτιο (Co) καταναλώνει το 20%. Ένα 8% καταναλώνεται στην παραγωγή χυτών τεμαχίων χάλυβα και η υπόλοιπη παραγωγή αξιοποιείται στη χημική βιομηχανία, όπου η επινικελίωση απορροφά περίπου το 10%. Η ηλεκτρολυτική επικάλυψη του χάλυβα με νικέλιο καθιστά τις επιφάνειες ανθεκτικές στη διάβρωση. Καταλύτες νικελίου χρησιμοποιούνται στην αεριοποίηση του άνθρακα, στην υδρογόνωση ακόρεστων οργανικών ενώσεων και άλλες χρήσεις, όπως οι μπαταρίες Ni-Cd, τα χρώματα και τα κεραμικά.

### 1.1. Πηγές νικελίου<sup>[2][3][4][5][6]</sup>

Τις πηγές του νικελίου αποτελούν τρία κυρίως μεταλλεύματα:

- τα θειούχα,
- τα οξειδωμένα, φτωχά σε νικέλιο, οι γνωστοί λατερίτες, και
- τα ωλιθικά, από τους θαλάσσιους βυθούς.

Πέρα απ' αυτά, πηγές νικελίου αποτελούν τα παλαιομέταλλα (scraps), όπως επίσης και τα διάφορα νικελιούχα υπολείμματα άλλων μεταλλουργιών.

Στα θειούχα μεταλλεύματα το κυρίαρχο ορυκτό του νικελίου είναι ο πετλανδίτης ( $\text{NiS}\cdot\text{FeS}$  έως  $\text{NiS}_2\cdot\text{FeS}$ ). Γενικά, το νικέλιο ενυπάρχει στα σουλφίδια του σιδήρου, κυρίως στον πυρροτίνη ( $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ ) και στον πυρίτη ( $\text{FeS}_2$ ), καθώς και σε σουλφίδια του χαλκού, κυρίως στον χαλκοπυρίτη ( $\text{CuFeS}_2$ ). Σχεδόν πάντοτε, συνυπάρχουν ορυκτά κοβαλτίου, καθώς και ενώσεις των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας (Pt, Os, Ir, Rh, Ru, Rd). Τα θειούχα μεταλλεύματα αποτελούν σήμερα τη μεγαλύτερη πηγή νικελίου, προέρχονται δε από βαθιές, δύσκολα να εξορυχθούν, αποθέσεις. Επειδή το κόστος της υπογείου εκμεταλλεύσεως αυξάνει σταθερά και η εκμετάλλευση των θειούχων γίνεται προβληματική, μεγάλη προσπάθεια έχει γίνει για την αξιοποίηση της άλλης πηγής νικελίου, τους λατερίτες.

Τα οξειδωμένα μεταλλεύματα αποτελούν το 85% από τα παγκόσμια γνωστά αποθέματα νικελίου (εκτός των ωλιθικών) και από αυτά προέρχεται και το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής νικελίου. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1<sup>[2]</sup>, οι σημαντικότερες εμφανίσεις λατεριτών βρίσκονται στη Νέα Καληδονία, την Ινδονησία, τις Φιλιππίνες και την Κούβα, ενώ των θειούχων βρίσκονται στον Καναδά, τη Σοβιετική Ένωση, την Αυστραλία και τη Νότια Αφρική. Ίδια σχεδόν παρατήρηση προκύπτει και από τον Πίνακα 1.2.<sup>[3]</sup>

## Πίνακας 1.1

Παγκόσμια αποθέματα νικελίου (σε χιλιάδες τόνους)

ΧΩΡΑ	ΤΥΠΟΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ	ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ
<b>ΑΦΡΙΚΗ</b>		
Botswana	θειούχα	
Νοτιοαφρικανική Ένωση	Θειούχα	
Zimbabwe	Θειούχα	
<b>ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ</b>		2300
<b>ΒΟΡΕΙΟΣ ΑΜΕΡΙΚΗ</b>		
Η.Π.Α.	Λατερίτες	360
Καναδάς	Θειούχα	8700
<b>ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ</b>		9060
<b>ΕΥΡΩΠΗ</b>		
Ελλάδα	Λατερίτες	
Γιουγκοσλαβία	Λατερίτες	
Ε.Σ.Σ.Δ.	Λατερίτες - Θειούχα	
Φινλανδία	Θειούχα	
<b>ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ</b>		8100
<b>ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΑΜΕΡΙΚΗ και ΝΗΣΙΑ ΚΑΡΑΪΒΙΚΗΣ</b>		
Γουατεμάλα	Λατερίτες	300
Δομινικανή Δημοκρατία	Λατερίτες	1100
Κούβα	Λατερίτες	3400
<b>ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ</b>		4800
<b>ΝΟΤΙΑ ΑΜΕΡΙΚΗ</b>		
Βραζιλία	Λατερίτες	460
Κολομβία	Λατερίτες	900
<b>ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ</b>		1360
<b>ΩΚΕΑΝΙΑ</b>		
Αυστραλία	Λατερίτες - Θειούχα	5600
Ινδονησία	Λατερίτες	7800
Νέα Καληδονία	Λατερίτες	15000
Φιλιππίνες	Λατερίτες	5700
<b>ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ</b>		34100

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 Επί τοις εκατό παγκόσμια αποθέματα νικελίου**

<b>Χώρα</b>	<b>Οξειδωμένα (%)</b>	<b>Θειούχα (%)</b>
Καναδάς	-	9,3
Η.Π.Α.	0,2	-
Κούβα	4,8	-
Δομικανή Δημοκρατία	1,0	-
Γουατεμάλα	0,6	-
Κολομβία	1,7	-
Βενεζουέλα	0,8	-
Βραζιλία	0,5	-
Ροδεσία	-	0,2
Μποτσβάνα	-	0,3
Μαδαγασκάρη	0,9	-
Γιουγκοσλαβία	0,8	-
Ελλάδα	0,1	-
Ε.Σ.Σ.Δ.	15,6	3,8
Νέα Καληδονία	43,0	-
Αυστραλία	2,1	1,2
Ινδονησία	3,3	-
Φιλιππίνες	7,5	-
Διάφορες χώρες	2,3	-
<b>ΣΥΝΟΛΟ</b>	<b>85,2</b>	<b>14,8</b>

Η τρίτη κατηγορία αποθεμάτων νικελίου έχει εντοπιστεί και βρίσκεται μαζί με μαγγάνιο στους ωλίθους των βυθών των ωκεανών. Η μέση χημική σύνθεση αυτών των ωλίθων είναι: Mn 10-40%, Ni 1 -2%, Cu 1 -2%, Co 0,1 -0,3% και άλλα μέταλλα 0,2-0,5%. Οι ωλίθοι είναι συγκεντρωμένοι σε ορισμένες περιοχές του θαλάσσιου βυθού, ειδικότερα στην ονομαζόμενη ζώνη του Ειρηνικού Ν.Α. της Χαβάης, καθώς και στον Β. Ατλαντικό.

Κύρια πηγή παλαιομετάλλων, κατάλληλων για την παραγωγή νικελίου, αποτελούν οι μεταλλουργίες παραγωγής ανοξειδωτων και άλλων νικελιούχων χαλύβων, καθώς και οι μηχανουργικές εγκαταστάσεις που τους κατεργάζονται. Η ανάκτηση του νικελίου γίνεται συνήθως με απ' ευθείας ανακύκλωση στις κατάλληλες μεταλλουργικές εγκαταστάσεις.

Τα νικελιούχα υπολείμματα μεταλλουργικών βιομηχανιών είναι συνήθως προϊόντα της διεργασίας καθαρισμού, κατά την κατεργασία μεταλλευμάτων που περιέχουν ποσότητα νικελίου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μεταλλουργία χαλκού.

Λόγω του τρόπου σχηματισμού τους, οι λατεριτικές αποθέσεις διαφέρουν ευρύτατα σε ότι αφορά στη χημική και στην ορυκτολογική τους σύσταση. Διακρίνονται οι λειμωνιτικές αποθέσεις και οι πυριτικές. Οι λειμωνιτικές έχουν ως χαρακτηριστικό το ότι περιέχουν πολύ σίδηρο και λίγο μαγνήσιο, το δε οξείδιο του νικελίου βρίσκεται με τη μορφή στερεού διαλύματος στα οξείδια του σιδήρου. Οι πυριτικές έχουν πολύ πυριτικό και μαγνήσιο, χαμηλό όμως σίδηρο. Σε αυτές το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο βρίσκονται σε διάφορες αναλογίες, αντικαθιστώντας μέρος του μαγνησίου. Γίνεται έτσι φανερό ότι το νικέλιο μπορεί να βρεθεί σε όλα τα ορυκτά που αποτελούν το λατερίτη (Πίνακας 1.3).

### ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3<sup>[3]</sup>

#### Προσεγγιστική σύνθεση των δύο τύπων λατεριτών επί τοις εκατό

	Ni	Co	Fe	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr
Λειμωνιτικός ή οξειδωμένος τύπος	0,8-1,5	0,1-0,2	44-55	5	2-12	1,5-5
Πυριτικός τύπος	1,0-3,0	0,02-0,1	10-40	5-30	20-45	1-2

Βέβαια, υπάρχει και όλο το ενδιάμεσο φάσμα μεταξύ αυτών των τύπων αποθέσεων και ακόμη θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι λατερίτες διαφέρουν από θέση σε θέση, ακόμη και στην ίδια απόθεση.

## 1.2. Μεταλλουργικά προϊόντα νικελίου<sup>[1]</sup>

Σήμερα το νικέλιο παράγεται και διατίθεται με τη μορφή τριών κυρίως προϊόντων: καθαρό νικέλιο, σιδηρονικέλιο και οξείδιο του νικελίου.

### 1.2.1. Καθαρό νικέλιο



Το καθαρό νικέλιο χαρακτηρίζεται από την περιεκτικότητά του σε νικέλιο και κοβάλτιο. Με βάση την ελάχιστη περιεκτικότητα σε νικέλιο και κοβάλτιο οι προδιαγραφές ASTM καθορίζουν δύο κυρίως τύπους: το ηλεκτρολυτικό νικέλιο και το "A Nickel" με περιεκτικότητες 99,95% και 99,40% Ni + Co, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζονται οι αναλύσεις του καθαρού νικελίου των κυριοτέρων παραγωγών.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4<sup>[4]</sup> Εμπορικές ποιότητες καθαρού νικελίου**

	<b>INCO Κάθοδοι</b>	<b>INCO Ni Mond</b>	<b>FALCONBRIDGE</b>		<b>SH. GORDON Briquettes</b>	<b>SLN Rondelles</b>
			<b>Κάθοδοι</b>	<b>Nickel 98</b>		
<b>(Ni + Co) %</b>	99,95	99,95	99,95	99,70	99,97	99,70
<b>Κοβάλτιο %</b>	0,01	0,0005	0,015	0,0005	0,07	0,45
<b>Θείο %</b>	ίχνη	ίχνη	ίχνη	0,0004	0,003	0,004
<b>Διάφορα %</b>	0,05	0,05	0,05		0,02	0,30
<b>Χαλκός %</b>				0,0005		
<b>Σίδηρος %</b>				0,005		
<b>Οξυγόνο %</b>				0,25		

Το ηλεκτρολυτικό νικέλιο διατίθεται στο εμπόριο υπό τη μορφή πλακιδίων (cathode squares), πλινθωμάτων (blocks) και στρογγυλεμένων τεμαχιδίων (shots). Επίσης, το καθαρό νικέλιο συναντάται υπό μορφή κυλινδρίσκων (rondelles), σφαιρών (pellets) και κόνεως (powder).

### 1.2.2. Σιδηρονικέλιο

Χαρακτηριστικό γνώρισμα, από απόψεως χημικής σύστασης, είναι η αναπόφευκτη παρουσία σημαντικής ποσότητας κοβαλτίου. Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από τη σχέση Co/Ni του αρχικού μεταλλεύματος, η οποία επανευρίσκεται ελαφρά μειωμένη στο προκύπτον σιδηρονικέλιο.

Η παρουσία του κοβαλτίου περιορίζει τη χρήση του σιδηρονικελίου για την παρασκευή νικελιούχων χυτοχαλύβων. Διατίθενται διάφοροι τύποι σιδηρονικελίου με σύσταση που ποικίλλει σε ευρέα όρια. Στον Πίνακα 1.5 παρουσιάζονται αναλύσεις διαφόρων ποιοτήτων της εταιρείας Le Nickel, όπως επίσης και των εταιρειών Hanna και Larco.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5<sup>[6]</sup> Ποιότητες FeNi των  
κυριότερων παραγωγών**

	SLN FN1	SLN FN2	SLN FN3	SLN FN4	SLN FN- C	HANNA	LARCO
<b>(Ni + Co) %</b>	20-30	20-30	20-30	20-28	22-28	49	25-30
<b>Co %</b>	0,60	0,60	0,60	0,60	0,65		
<b>S max. %</b>	0,04	0,04	0,04	0,28	0,07	0,005	0,04
<b>C %</b>	0,04	1,00	1,5-1,8	2,0	1,5-1,8	0,02	0,02
<b>Si %</b>	0,04		1,8-3	1,8-3	1,5-2,5	0,90	0,02
<b>As %</b>							0,20
<b>Cu %</b>						0,10	
<b>P %</b>	0,03		0,03	0,03	0,03	0,01	0,01
<b>Cr %</b>			1,2-1,8	1,2-1,8	1,4-1,8	0,02	0,02
<b>Fe %</b>	Υπόλ.	Υπόλ.	Υπόλ.	Υπόλ.	Υπόλ.	Υπόλ.	Υπόλ.

### 1.2.3. Οξείδιο νικελίου

Εξάγεται τόσο από τα οξειδωμένα, όσο και από τα θειούχα μεταλλεύματα, ως τελικό ή ενδιάμεσο προϊόν της μεταλλουργικής διαδικασίας. Διατίθεται υπό μορφή κοκκώδους υλικού (granules), συσσωματώματος (sinter) ή κόνεως (powder). Στον Πίνακα 1.6 δίνονται αναλύσεις των ποιοτήτων που παρασκευάζονται από τους κυριότερους παραγωγούς.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6<sup>[3]</sup>**

**Εμπορικές ποιότητες οξειδίου του νικελίου των κυριότερων παραγωγών**

		<b>INCO</b>	<b>INCO</b>	<b>ΡΩΣΣΙΚΟ</b>	<b>NICARO</b>	<b>LE NICKEL</b>
<b>Νικέλιο</b>	<b>%</b>	77	90	76	88	78
<b>Κοβάλτιο</b>	<b>%</b>	0,15		0,5	0,7	0,35
<b>Χαλκός max</b>	<b>%</b>	0,0035	0,25	0,5	0,04	0,05
<b>Σίδηρος max</b>	<b>%</b>	0,035		0,3	0,3	0,08
<b>Θείο max</b>	<b>%</b>	0,15	0,005	0,02	0,05	0,002

#### 1.2.4. Μέθοδοι εξαγωγής του νικελίου<sup>[3]</sup>

Η ανάκτηση του νικελίου από τους λατερίτες είναι δύσκολη λόγω της πολύπλοκης ορυκτολογικής τους σύστασης και της περιορισμένης δυνατότητας εφαρμογής γνωστών τεχνολογιών. Η ποικιλία των μεταλλευμάτων (επομένως και της χημικής τους σύστασης) και η έλλειψη ενός συγκεκριμένου νικελιούχου ορυκτού που να μπορεί να ανακτηθεί με συμβατικές φυσικές ή φυσικοχημικές μεθόδους εμπλουτισμού, αντιπροσωπεύουν τις κύριες αιτίες της σχετικά περιορισμένης εκμετάλλευσης των λατεριτών.

Παραπέρα δυσκολίες παρουσιάζονται από το γεγονός ότι μέσα στο μέταλλευμα υπάρχουν και άλλα μέταλλα, τα οποία δεν μπορούν να εξαχθούν οικονομικά, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το χρώμιο. Γενικά, η πολυμορφία των μεταλλευμάτων οδήγησε στην ανάπτυξη μιας ποικιλίας μεθόδων εξαγωγής νικελίου, μερικές από τις οποίες βρίσκονται σε εμπορική λειτουργία και είναι Πυρομεταλλουργικές, Υδρομεταλλουργικές, ή συνδυασμοί Πυρο- και Υδρομεταλλουργίας.

Κάθε μία από τις μεθόδους εξαγωγής του νικελίου εφαρμόζεται και σε διαφορετικό τύπο λατερίτη, ανάλογα δηλαδή με τις ιδιαιτερότητες του μεταλλεύματος που θα υποστεί επεξεργασία κάθε φορά.

#### 1.2.5. Εξαγωγική μεταλλουργία του νικελίου<sup>[2][7]</sup>

### Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι

Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι αναφέρονται στην παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi) και matte. Στην περίπτωση του FeNi, το νικέλιο και ο σίδηρος ανάγονται και σε ρευστή κατάσταση διαχωρίζονται από τη σκουριά. Στην περίπτωση της matte απαιτείται η προσθήκη θείου στο τηγμένο σιδηρονικέλιο. Για να αποφευχθεί η εκρηκτική έκλυση ατμού στην ηλεκτροκάμινο τήξης, αλλά και για καλύτερη εργονομία, ο τροφοδοτούμενος λατερίτης ξηραίνεται ή προθερμαίνεται μέχρι τους 900 °C, περίπου.

Όσον αφορά στα μικτά θειούχα μεταλλεύματα σιδήρου-νικελίου-χαλκού, η διαδικασία αποτελείται από τήξη και ακολουθεί η μεταλλαγή της matte που λαμβάνεται, ώστε να απομακρυνθεί ο σίδηρος. Τελικά παράγεται matte με 50% Ni και 25% Cu. Για να επιτευχθεί βέβαια ο τελικός στόχος υπάρχουν αρκετές τεχνικές, όπως:

- Τήξη της matte με  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  σε κάμινο ανάτηξης και δημιουργία δύο μη αναμίξιμων φάσεων στο τήγμα,  $\text{Cu}_2\text{S}$  στην επιφάνεια και  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  στον πυθμένα.
- Αργή ψύξη της matte προς παραγωγή κρυστάλλων  $\text{Cu}_2\text{S}$  και εκφυλισμένης ευτηκτικής φάσης  $\beta - \text{Ni}_3\text{S}_2$ , η οποία με περαιτέρω βραδεία ψύξη μετασχηματίζεται σε  $\alpha - \text{Ni}_3\text{S}_2$  αποβάλλοντας  $\text{Cu}_2\text{S}$ , που διαχέεται στους πλούσιους σε χαλκό κρυστάλλους. Ακολουθεί διαχωρισμός με θραύση, λειοτριβήση και επίπλευση.
- Διεργασία καρβονυλίωσης, κατά την οποία η matte αφού στερεοποιηθεί θραύεται, λειοτριβείται και υποβάλλεται σε οξειδωτική φρύξη, απ' όπου παράγεται οξείδιο του νικελίου. Ακολουθεί αναγωγική φρύξη σε περιστροφικό κλίβανο φωταερίου, στους 400 °C. Το νικέλιο εξαερώνεται με μορφή  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  με έκθεση του σε CO στους 50 °C και υψηλή πίεση, και αποσυντίθεται σε πύργο παρασκευής pellets νικελίου στους 180°C.

### Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι

Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι κατεργασίας του λατερίτη αναφέρονται στην εκχύλιση με αμμωνία και στην εκχύλιση με θειικό οξύ σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση.

Στην εκχύλιση με αμμωνία, κατά τη μέθοδο Nicaró, απαιτείται προθέρμανση και αναγωγή του μεταλλεύματος, όπως και στην παραγωγή του FeNi. Όταν ο χαλκός και το κοβάλτιο

βρίσκονται σε αξιόλογα ποσοστά, τότε η εκχύλιση γίνεται υπό πίεση όπου η αμμωνία διαλυτοποιεί το νικέλιο, τον χαλκό και το κοβάλτιο, δίνοντας αμίνες. Ακολουθεί υδρομεταλλουργικός διαχωρισμός και η ανάκτηση του νικελίου ολοκληρώνεται με αναγωγή, σε μορφή κόνεως, με υδρογόνο (μέθοδος Sherrit-Gordon).

Η μέθοδος εκχύλισης με οξύ περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση του νικελίου και κοβαλτίου σε θειικό οξύ, σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Κύρια λειτουργική επιβάρυνση της μεθόδου είναι το κόστος του θειικού οξέος, του οποίου η κατανάλωση αυξάνει όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε μαγνήσιο.

### 1.3 ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΑ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ - ΛΑΤΕΡΙΤΗΣ

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

Τα μαγματικά νικελιούχα σουλφίδια, με περιεκτικότητα 2-5% σε Νί, σχετίζονται με διεισδύσεις μεγάλων ή μικρών θολειτικών σωμάτων ή κοματιτιών πλουσίων σε μαγνήσιο.<sup>[8]</sup> Περιέχουν πετλανδίτη - πυρροτίνη σαν κύρια ορυκτά του νικελίου, καθώς επίσης χαλκοπυρίτη και πυρίτη.<sup>[9]</sup>

Τα νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα σχετίζονται με τη χημική αποσάρθρωση υπερβασικών πετρωμάτων (δουνίτες, περιδοτίτες και των μεταμορφωμένων αναλόγων τους, τους σερπεντινίτες) σε συνθήκες θερμού και υγρού κλίματος, με την επενέργεια κυρίως του διεισδύοντος ύδατος, οπότε προκύπτουν αποθέματα πλούσια σε οξειδία του σιδήρου και αλουμινίου. Η περιεκτικότητά τους σε Νί κυμαίνεται από 0,8 έως 3,0%.<sup>[8]</sup> Ταξινομούνται σε πυριτικό υλικό (γαρνιεριτικό μέταλλευμα, σερπεντινικό μέταλλευμα) και υλικό οξειδίων (λειμωνιτικό μέταλλευμα, νικελιούχο σιδηρομέταλλευμα).

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη λατεριτική αποσάρθρωση εξαρτώνται, κατά κύριο λόγο, από το pH του περιβάλλοντος, το οξειδοαναγωγικό

δυναμικό και το ιοντικό δυναμικό. Οι κυριότεροι παράγοντες που ρυθμίζουν την ένταση της αποσάρθρωσης είναι το είδος του πετρώματος, η θερμοκρασία, οι βροχοπτώσεις, η γεωμορφολογία, κ.ά. Οι συνθήκες αυτές, σε συνδυασμό με τις μεταβολές του pH και του δυναμικού, συντελούν στην απομάκρυνση υδατοδιαλυτών στοιχείων όπως καλίου, νατρίου, μαγνησίου, κ.ά. και στην παραμονή των αδιαλύτων σιδήρου και αλουμινίου. Έτσι, δημιουργείται επί τόπου ένα εμπλουτίσμα οξειδίων σιδήρου και αλουμινίου (λατερίτες), πλούσιο είτε σε σίδηρο, οπότε καλείται λατεριτικά σιδηρομετάλλευμα, είτε σε αλουμίνιο, οπότε αναφερόμαστε στους βωξίτες.<sup>[9]</sup>

Το νικέλιο στους νικελιούχους λατερίτες βρίσκεται σε μικρά ποσά στο πλέγμα ορυκτών όπως ο ολιβίνης ( $Mg,Fe)_2SiO_4$  (0,3% Ni) και οι πυρόξενοι (0,03 - 0,06% Ni) αντικαθιστώντας το Mg. Ένας περιδοίτης περιέχει περίπου 0,2% Ni, ενώ ένας πυροξενίτης 0,15% Ni. Οι σερπεντινίτες περιέχουν λίγο μεγαλύτερα ποσοστά νικελίου.<sup>[10]</sup>

Σχετικά με τους όρους Λατερίτης - Λατεριτίωση έχουν αναφερθεί πολλά, σε αρκετά όμως υπάρχουν ασάφειες ή και αντιφάσεις. Σύμφωνα πάντως με σύγχρονους ερευνητές όπως οι Zeissink H.E. (1969), Wolf (1976), Schellmann W. (1978), Smirnov V.I. (1978), Buchanan D.L. (1981), Nahon D. et al (1982), κ.ά., διατυπώθηκαν ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά των λατεριτικών σχηματισμών, καθώς και σημαντικές παρατηρήσεις για το θέμα αυτό. Έτσι:

- Λατεριτίωση καλείται η έντονη χημική αποσάρθρωση που λαμβάνει χώρα σε θερμά και υγρά κλίματα (τροπικά και υποτροπικά) με σχηματισμό in situ ενός προϊόντος πλούσιου κυρίως σε σίδηρο, αλλά και σε αλουμίνιο και εμπλουτισμένου σε νικέλιο, χρώμιο, κοβάλτιο, τιτάνιο. Το προϊόν αυτό -ο λατερίτης- συνίσταται κυρίως από οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου, συνήθως "άμορφα" ή σχεδόν "άμορφα". Συνεπώς τα πετρώματα που μπορούν να δώσουν λατερίτες είναι τα υπερβασικά - βασικά.
- Η μετατροπή των υπερβασικών πετρωμάτων σε λατερίτες είναι μια περίπλοκη διαδικασία με κύρια χαρακτηριστικά τη διαλυτοποίηση και την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των  $SiO_2$  και  $MgO$ , ενώ το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου οξειδώνεται και παραμένει στα ανώτερα τμήματα του profile σαν  $Fe_2O_3$  (αιματίτης) ή  $FeOOH$  (γκαιίτης) ή και  $Fe(OH)_3$ . Εκτιμάται ότι περίπου το 90% του σιδήρου συγκεντρώνεται επί τόπου.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τις οποιεσδήποτε εξαλλοιώσεις των υπερβασικών πετρωμάτων λαμβάνονται υπόψη δύο σημαντικότερα φαινόμενα, η σερπεντινίωση και η λατεριτίωση, που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων  $\text{SiO}_2$ .<sup>[8]</sup>

- Οι νικελιούχοι λατερίτες παρουσιάζουν κατά κανόνα ομοιομορφία στην εμφάνιση τους, με ανάπτυξη χαρακτηριστικής ζώνωσης. Έτσι, ένα τυπικό λατεριτικό profile μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες ζώνες: - στην ανώτερη ζώνη ("A"), η οποία έχει υψηλή περιεκτικότητα σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και χαμηλή σε  $\text{SiO}_2$  και  $\text{MgO}$  (λειμωνιτική ζώνη),
  - στην κατώτερη ζώνη ("B"), με υψηλές περιεκτικότητες σε  $\text{SiO}_2$  και  $\text{MgO}$  και χαμηλή σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (σαπρολιθική ζώνη). Το νικέλιο ως επί το πλείστον συγκεντρώνεται στη ζώνη "B", απορροφάται όμως και κατά τον σχηματισμό των σιδηροξειδίων στη λειμωνιτική ζώνη (νικελιούχος λειμωνίτης,  $(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Η συνύπαρξη των δύο αυτών ζωνών δεν είναι στατική, αφού η λατεριτίωση είναι ένα δυναμικό φαινόμενο, πέραν του γεγονότος ότι αποτελεί και μία πολύ αποτελεσματική φυσική διαδικασία, αφού οδηγεί σε εμπλουτισμό σε νικέλιο που φτάνει 10 έως 30 φορές την αρχική. Επομένως, οι κύριοι παράγοντες που αναφέρθηκαν προηγουμένως (είδος μητρικού πετρώματος, γεωμορφολογία, βροχοπτώσεις, κλπ) θα καθορίσουν την εξέλιξη του λατεριτικού profile και θα οδηγήσουν τελικά στην επικράτηση της μιας ζώνης. Άλλωστε, η κάθε ζώνη δεν έχει τα ίδια λιθολογικά, ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά σε όλη την έκταση της και διαφέρει από κοίτασμα σε κοίτασμα.

Συμπερασματικά λοιπόν θεωρείται ότι η ζώνη "A" συνίσταται κυρίως από οξειδία - υδροξειδία σιδήρου, ενώ η "B" κυρίως από πυριτικές ενώσεις.<sup>[8][9][10]</sup>

- Συνήθως στην κατηγορία των λατεριτικών κοιτασμάτων αναφέρονται και οι βωξίτες. Πάντως πολλές έρευνες σε μεγάλες βωξιτικές εμφανίσεις ή κοιτάσματα καταλήγουν στο συμπέρασμα, ότι το φαινόμενο της λατεριτίωσης γενικά αποτελεί ένα πρώτο μόνο στάδιο για το σχηματισμό τους. Είναι σπάνιες οι περιπτώσεις όπου το βωξιτικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί σαν επί τόπου υπολειμματική φάση λατεριτίωσης.<sup>[8]</sup>

### 1.3.1. Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών

Η γνώση για το είδος των ορυκτών που επικρατούν, όπως επίσης και για το είδος των ορυκτών-φορέων του Ni ή τουλάχιστον των ορυκτών που σε αυτά κυρίως καταμερίζεται το Ni, λύνει κατά ένα μεγάλο ποσοστό το πρόβλημα, τόσο της

κατανόησης του τρόπου σχηματισμού των λατεριτών, όσο και της επιλογής της μεταλλουργικής επεξεργασίας του μεταλλεύματος.

Γενικό χαρακτηριστικό των λατεριτικών κοιτασμάτων είναι η χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητα πολλών από τα νεοσχηματιζόμενα ορυκτά, γεγονός που συνεπάγεται μεγάλη κρυσταλλική αταξία και πολλές κρυσταλλικές ατέλειες. Στην εξέλιξη αυτή πολύ μεγάλη επίδραση έχει η μετανάστευση του κολλοειδούς  $\text{SiO}_2$ , το οποίο έχει μεγάλη ροφητική ικανότητα και εξαιρετικά αναπτυσσόμενη επιφάνεια επαφής με τα διάφορα στερεά σωματίδια. Με την παρουσία του στο διάλυμα, τα οξειδία του σιδήρου καθιζάνουν σαν "άμορφα" ή "σχεδόν άμορφα". Η όλη εξέλιξη ευνοεί την αντικατάσταση ιόντων  $\text{Fe}^{3+}$  από  $\text{Ni}^{2+}$  με ταυτόχρονες αντισταθμιστικές αντικαταστάσεις  $\text{Si}^{4+}$  είτε  $\text{Al}^{3+}$  στο πλέγμα ορισμένων κρυστάλλων σιδηροξειδίων. Βασικό συστατικό της λειμωνιτικής ζώνης είναι τα οξειδία του σιδήρου, ένυδρα ή μη όπως ο γκαιίτης, ο αιμαίτης, ο λεπιδοκροκίτης και ένυδρα του αλουμινίου όπως ο γυββσίτης. Συμμετέχουν επίσης ο μαγνηίτης, ο καολινίτης, ο μοντμοριλλονίτης, ο χρωμίτης, οι χρωμοσπινέλιοι και ένυδρα οξειδία του μαγγανίου. Το νικέλιο στη ζώνη αυτή σχετίζεται με τον γκαιίτη, που αποτελεί ίσως τον κύριο φορέα του.<sup>[9]</sup>

Το κολλοειδές  $\text{SiO}_2$  σε κατώτερα τμήματα του profile συνδεδεμένο με Al και Mg-Ni θα σχηματίσει τα περισσότερα από τα νεοσχηματιζόμενα νικελιούχα πυριτικά ορυκτά, τα αναφερόμενα ως ναρνιερίτες. Στη σαπρολιθική ζώνη συγκεντρώνεται το μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου υπό τη μορφή αυτή, δηλαδή των νικελιούχων πυριτικών ορυκτών (έναντι των ζωνών των οξειδίων). Η περιεκτικότητα σε Ni στα διάφορα πυριτικά ορυκτά μπορεί να φθάνει σε πολύ υψηλές τιμές, ταυτόχρονα δε μπορεί να είναι πολύ μεγάλος και ο καταμερισμός του Ni σε πυριτικές φάσεις.<sup>[8]</sup>

Βασικό παράγοντα στο σχηματισμό του τύπου του νικελιούχου λατερίτη αποτελεί ο χρόνος. Σε πρώιμα στάδια λατεριτίωσης επέρχεται ο εμπλουτισμός σε νικέλιο της ζώνης των οξειδίων (νικελιούχος γκαιίτης), ενώ σε προχωρημένα στάδια, της ζώνης των πυριτικών ορυκτών, στα οποία η διαλυτότητα του Ni είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με εκείνη των οξειδίων. Έτσι, με την πάροδο του χρόνου το Ni διαλυτοποιείται από τη ζώνη των οξειδίων και παγιδεύεται στη ζώνη των πυριτικών φάσεων, στην οποία και αυξάνουν σημαντικά οι απόλυτες τιμές του.

Τα πυριτικά ορυκτά είναι κυρίως φυλλοπυριτικά, γεγονός που οφείλεται στην ευκολία με την οποία η πυριτία ( $\text{SiO}_2$ ), αφού απελευθερωθεί από το μητρικό πέτρωμα στη ζώνη αποσάρθρωσης, πολυμερίζεται στη "φυλλώδη" δομή των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Τα



σπουδαιότερα από τα νικελιούχα πυριτικά ορυκτά που συναντώνται σε αυτή τη ζώνη είναι ο σερπεντίνης, ο μοντμοριλλονίτης, ο τάλκης, ο σεπίόλιθος και ο χλορίτης.<sup>[9]</sup> Στα ορυκτά του σερπεντίνης συμμετέχουν τόσο ο λιζαρδίτης, όσο και ο χρυσοσίλης, ενώ ο αντιγορίτης είναι σπάνιος.

#### **1.4. Τα ελληνικά κοιτάσματα νικελιούχων μεταλλευμάτων**

Στην Ελλάδα -και συγκεκριμένα στην υποπελαγονική ζώνη απαντούν σχεδόν όλοι οι τύποι μεταλλευμάτων Ni, οι οποίοι βρίσκονται σε εκμετάλλευση ανά τον κόσμο. Από αυτούς όμως, μόνο τα λατεριτικής προελεύσεως σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα παρουσιάζουν μεταλλευτικό ενδιαφέρον, λόγω του σημαντικού όγκου των αποθεμάτων τους.<sup>[11]</sup>

Έχουν εντοπιστεί και ερευνηθεί κατά καιρούς επαρκώς ή και ανεπαρκώς εμφανίσεις καθ' όλο το μήκος και εύρος της παραπάνω ζώνης. Από τις πραγματοποιηθείσες έρευνες συνάγεται το συμπέρασμα, ότι ο κύριος όγκος των αποθεμάτων είναι ο πιο σημαντικός- της παραπάνω μεταλλοφορίας εντοπίζεται στις περιοχές της Κεντρικής Εύβοιας, της Λοκρίδας και της Καστοριάς.<sup>[8][9][11]</sup>

##### **1.4.1. Μεταλλογένεση - Ορυκτολογική σύσταση**

Στον Ελλαδικό χώρο θεωρείται, ότι οι ευνοϊκές συνθήκες για το σχηματισμό των λατεριτών υπήρξαν κατά τη διάρκεια του Κατώτερου Κρητιδικού.<sup>[8][9][11]</sup> Αυτές οι συνθήκες αφορούσαν:

- Την επικράτηση τροπικού είτε υποτροπικού κλίματος.
- Την εκτεταμένη επιφανειακή εξάπλωση οφιολίθων.

Τα έντονα όμως ορογενετικά φαινόμενα εκείνης της περιόδου, συμπεριλαμβανομένων και των διαφόρων επικλύσεων, οδήγησαν στην καταστροφή του μεγαλύτερου τουλάχιστον μέρους της λατεριτικής κρούστας που είχε σχηματιστεί. Έτσι, το λατεριτικό υλικό μεταφέρθηκε σε μικρό ή μεγάλο βαθμό, με διεργασίες είτε μηχανικές είτε χημικές, αναμορφώθηκε και "αποτέθηκε" σε θέσεις που σήμερα παρατηρείται σαν σιδηρονικελιούχο ή βωξιτικό μετάλλευμα.<sup>[11][15]</sup>

Τα σιδηρονικελιούχα ελληνικά μεταλλεύματα είναι, επομένως, ιζηματογενούς προέλευσης, αποτιθέμενα επί παλαιογεωγραφικών επιφανειών. Επικάθονται πάνω σε

Ιουρασικούς ασβεστόλιθους ή οφιόλιθους ή και στους δύο κατά περίπτωση. Καλύπτονται -εκτός από τις περιπτώσεις που οφείλονται σε τεκτονικά αίτια- από παχύ στρώμα ασβεστόλιθων ανωκρητιδικής ηλικίας.

Το μέταλλευμα, σπιφρό ή πισσολιθικό συνήθως, συνίσταται από μίγμα αιματίτη, υδροαιματίτη, κλαστικών κόκκων χρωμίτη και ορυκτών βωξίτη, ενώ τα κοιτάσματα Ευβοίας, που είναι από τα ογκωδέστερα, περιέχουν σε σημαντική αναλογία (>25%) πυροτιλιθικά τεμαχίδια με τη μορφή χαλαζία, χαλκηδονίου και οπαλλίου. Η έρευνα με μικροαναλυτή απέδειξε, ότι το νικέλιο συγκεντρώνεται κατά το μέγιστο ποσοστό του στη συνδετική ύλη και ελάχιστα στους πισσόλιθους, εντός του πλέγματος των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, όπου υποκαθιστά τον σίδηρο, λόγω του παραπλήσιου μεγέθους των ιοντικών τους ακτίνων (0,69 Å για το Ni, 0,74 Å για το Fe<sup>+2</sup>).<sup>[11]</sup>

Η μέση περιεκτικότητα σε νικέλιο των σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων κυμαίνεται από 0,8 -1,5% κ.β. περίπου. Κύριος φορέας του νικελίου είναι ο νικελιούχος χλωρίτης, ενώ έχουν εντοπιστεί μικρότερης σημασίας νικελιούχα ορυκτά, όπως οι νεπουίτης, τάλκης, μοντμοριλλονίτης, τακοβίτης κ.ά.<sup>[9]</sup> Το νικέλιο είναι τυχαίως κατανεμημένο εν γένει κατά το πάχος των κοιτασμάτων και μόνο για το κοιτάσμα του Αγ. Ιωάννη (Λοκρίδα) υφίσταται η νομοτέλεια της συγκεντρώσεως του στη βάση του κοιτάσματος, που είναι σύνηθες φαινόμενο για τα μεγάλα κοιτάσματα οξειδωμένων μεταλλευμάτων της Ν. Καληδονίας, της Κούβας κ.ά. και που επιτρέπει την εκλεκτική εκμετάλλευση τους.<sup>[11]</sup>

## 1.5. ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ <sup>[12][13]</sup>

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αναγωγικής φρύξης στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη δείγμα μεταλλεύματος Καστοριάς (ΜΕΚ). Ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε δείγμα γαιάνθρακα, ενώ ως συνδετικό υλικό για την παρασκευή των σφαιριδίων (pellets) χρησιμοποιήθηκε δείγμα μπεντονίτη.

### 1.5.1. Μετάλλευμα Καστοριάς

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί το μετάλλευμα ως πρώτη ύλη εξετάστηκε ο ορυκτολογικός, ο χημικός και ο μηχανικός του χαρακτήρας.

### 1.5.2. Ορυκτολογία – Πετρογραφία <sup>[14]</sup>

Το σιδηρονικελιούχο μετάλλευμα Καστοριάς είναι ένα ιζηματογενούς προελεύσεως ασυνεχές στρώμα, το οποίο έχει αποτεθεί σε σερπεντινωμένα υπερβασικά πετρώματα. Τα τελευταία είναι υπολείμματα παλαιών αποσαθρώσεων και καλύπτονται από τριτογενή πηλολιθικά κροκκαλοπαγή πετρώματα του μεσοελληνικού ενδιαμέσου. Τα υπερβασικά αυτά πετρώματα φέρουν πολλά επιφανειακά κοιτάσματα οφιολιθικών πετρωμάτων, τα οποία εμφανίζονται κατά μήκος της γραμμής από την περιοχή Κρυσταλλοπηγή της Αλβανίας έως το νότιο μέρος της πόλης της Καστοριάς.

Ο λατερίτης Καστοριάς αποτελείται κυρίως από σιδηρονικελιούχο σερπεντίνη [ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ], σιδηρονικελιούχο μαγνησιακό κρουνστεντίτη, ασβεστίτη και χαλαζία. Με μικρά ποσά μετέχουν ο γκαιτίτης, ο αιματίτης, ο σαπωνίτης, ο χρωμίτης, ο τάλκης [ $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$ ] και ο τρεμολίτης [ $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ].

Ο σερπεντίνης είναι το κυρίαρχο ορυκτό στον παραπάνω σχηματισμό. Σε μερικές περιπτώσεις αντικαθίσταται από τον κρουνστεντίτη, ο οποίος είναι ένα πλούσιο σε σίδηρο πυριτικό ορυκτό. Ο ασβεστίτης εμφανίζεται ως φλεβικό ορυκτό και ως μικρά εγκλείσματα μέσα στο πλέγμα του σερπεντίνης, ενώ η περιεκτικότητά του στο ορυκτό είναι μεγαλύτερη από 20%. Λόγω της εμφάνισης του ασβεστίτη με τη μορφή φλεβιδίων και εγκλεισμάτων στο σερπεντινικό πλέγμα, είναι δυσχερής η αποδέσμευση του από το μετάλλευμα. Τέλος, ο χαλαζίας ο οποίος, ως ένα βαθμό, αντικαθιστά ψευδομορφιακά τον σερπεντίνης, βρίσκεται συχνά συσχετισμένος με τον ασβεστίτη. Επίσης, συναντάται συχνά ως μικρά εγκλείσματα στο πλέγμα του σερπεντίνης.

Η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε γκαιτίτη είναι 5%, περίπου. Εμφανίζεται με τη μορφή φλεβιδίων ή μικρών κόκκων διανεμημένων στο πλέγμα του σερπεντίνης και κυρίως σε μέρη όπου κυριαρχεί ο κρουνστεντίτης. Ο χρωμίτης συναντάται ως μικροί κόκκοι μέσα στο πλέγμα του σερπεντίνης και του κρουνστεντίτη σε ποσοστό γύρω στο 1%. Επίσης, εμφανίζονται ορισμένα λεπίδια τάλκη και μερικοί κρύσταλλοι τρεμολίτη.

Το ποσοστό του σιδήρου στον σερπεντίνη εκφρασμένο ως FeO κυμαίνεται από 3,16 έως 6,88%. Αντίστοιχα, το NiO κυμαίνεται από 0,98 έως 6,38% με μία μέση τιμή το 3,44%. Επομένως, είναι φανερό ότι ο πιο σημαντικός φορέας νικελίου στο μέταλλευμα είναι ο σερπεντίνης.

Ο κρουνστεντίτης έχει γενικό τύπο  $(\text{Fe}_8^{2+}\text{Fe}_4^{3+})(\text{Si}_4\text{Fe}_4^{3+})\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$ . Κάποιο ποσοστό από το  $\text{Fe}^{2+}$  μπορεί να αντικατασταθεί από Mg. Επίσης, ο λόγος Si:Fe<sup>3+</sup> λαμβάνει τιμές από 1:1 έως 3:1. Ο κρουνστεντίτης είναι ένα σιδηρονικελιούχο μαγνησιακό ορυκτό στο κοίτασμα της Καστοριάς που η χημική του σύνθεση ποικίλλει. Το περιεχόμενο SiO<sub>2</sub> κυμαίνεται από 12,82 έως 23,47%, το MgO από 3,15 έως 8,69% και το NiO από 2,78 έως 11,5%. Αυτό το ορυκτό και ο χλωρίτης αποτελούν τους κύριους φορείς νικελίου στο μέταλλευμα της Καστοριάς.

Τέλος, ο σαπωνίτης είναι ένα πυριτικό ορυκτό, στο κρυσταλλικό πλέγμα του οποίου το Si μπορεί να αντικατασταθεί από Al. Παρόλα αυτά, στον σαπωνίτη του μεταλλεύματος της Καστοριάς, φαίνεται ότι το Si έχει αντικατασταθεί από Fe<sup>3+</sup> αντί για Al. Αν και ο σαπωνίτης είναι ένα σιδηρονικελιούχο ορυκτό, η περιεκτικότητά του σε νικέλιο είναι μικρή.

Η περιεκτικότητά σε NiO του γκαϊτίτη και του αιματίτη κατά μέσο όρο είναι 1,43%, περίπου. Αυτό, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το ποσοστό του γκαϊτίτη και του αιματίτη δεν ξεπερνά το 5% του συνόλου, φανερώνει ότι αυτά τα ορυκτά συνεισφέρουν πολύ λίγο στην περιεκτικότητά του μεταλλεύματος σε νικέλιο.

Στην Εικόνα 1.1 δίνεται το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε από την ανάλυση με χρήση συσκευής περίθλασης ακτινών Χ, προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες για τις παραπάνω ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στο δείγμα του μεταλλεύματος της Καστοριάς.

### 1.5.3. Χημική ανάλυση μεταλλεύματος Καστοριάς (ΜΕΚ)

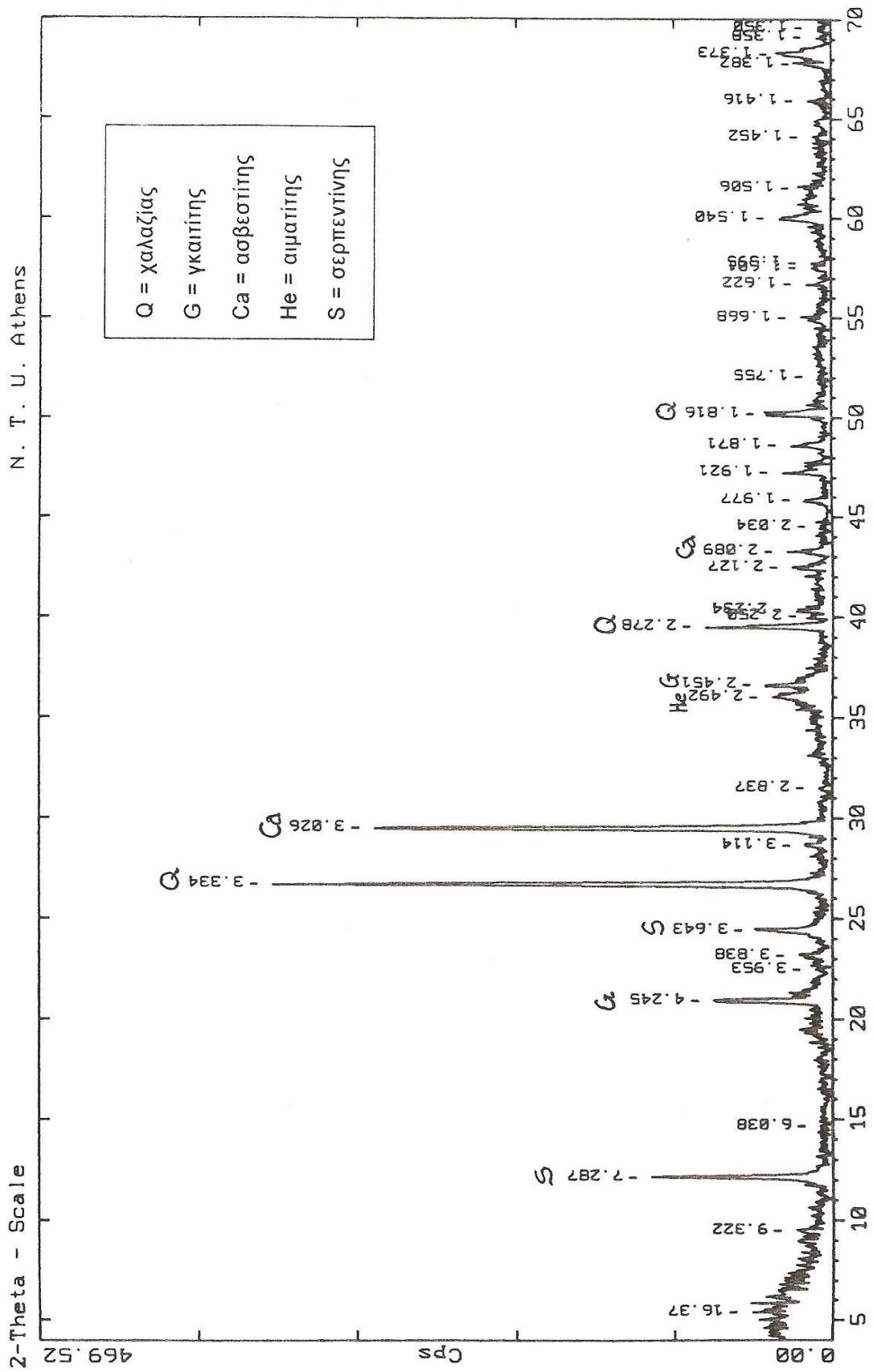
Η γενική χημική ανάλυση του ΜΕΚ δίνεται στον Πίνακα 1.7.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.7

Χημική ανάλυση μεταλλεύματος Καστοριάς  
(επί ξηρού)

Συστατικά	% κ.β.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,36
Ni <sub>tot</sub>	1,21
Co	0,04
CaO	9,52
MgO	16,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,87
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,23
S	0,01
C (CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> )	2,41
SiO <sub>2</sub>	37,66
Α.Π. (στους 1000°C)	16,10
<b>Σύνολο</b>	<b>99,77</b>
<b>Fe<sub>tot</sub></b>	<b>10,04</b>

Παρατηρείται η υψηλή σχετικά περιεκτικότητα σε Ni, χαρακτηριστικό των μεταλλευμάτων που προέρχονται από την Καστοριά.



ΕΙΚΟΝΑ 1.1: Ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για το μέταλλευμα της Καστοριάς.

#### **1.5.4. Κοκομετρική ανάλυση δείγματος μεταλλεύματος Καστοριάς (ΜΕΚ)**

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο κοκομετρίες μεταλλεύματος (-60 +400 mesh και -270 +400 mesh), οι οποίες προέκυψαν ύστερα από θραύση και λειοτρίβηση του αρχικού δείγματος. Οι κοκομετρικές αναλύσεις έγιναν σε ξηρό δείγμα, σε σειρά κόσκινων Tyler, και δίνονται στους Πίνακες 1.8 και 1.9. Επίσης για το δείγμα Μ ΕΚ -60 +400 mesh δίνονται τα διαγράμματα κοκομετρικής κατανομής (Εικόνα 1.2) και κοκομετρικής ανάλυσης Rosin-Rammler (Εικόνα 1.3). Πα το δείγμα ΜΕΚ -270 +400 mesh δεν πραγματοποιήθηκαν τ' αντίστοιχα διαγράμματα, λόγω του ότι εμφανίζονται μόνο δύο κόκομετρικά κλάσματα.

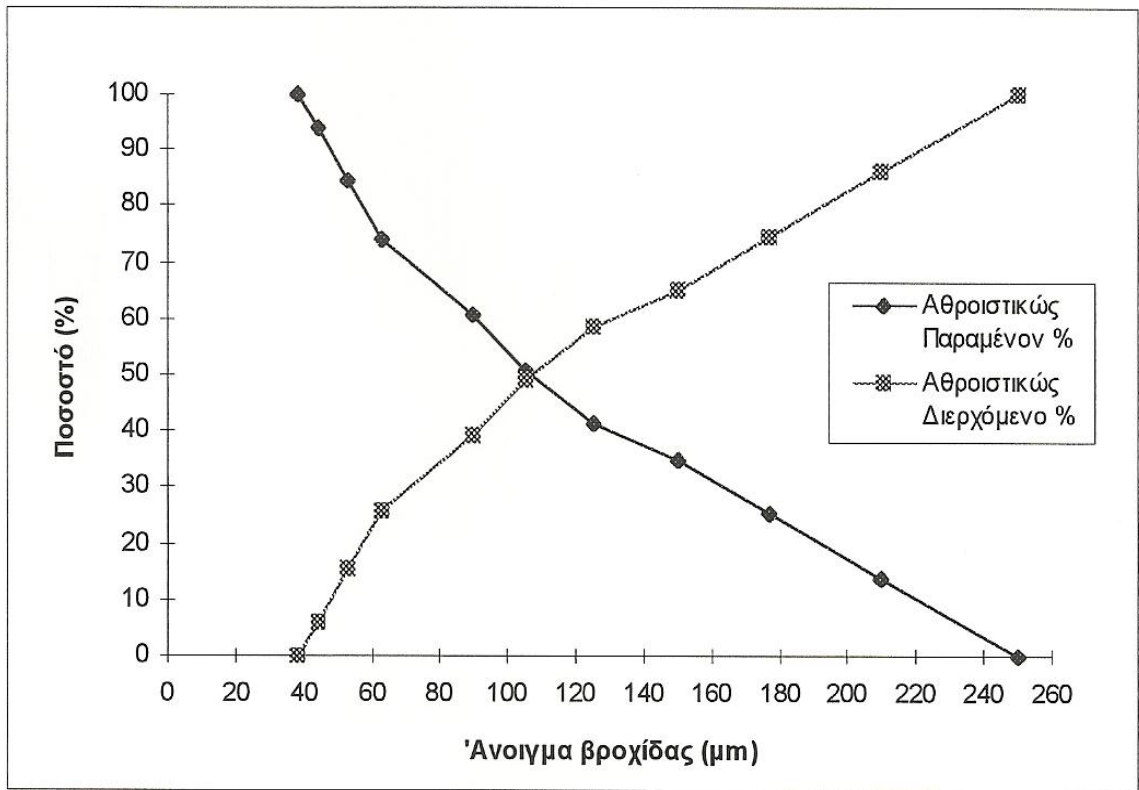


ΠΙΝΑΚΑΣ 1.8

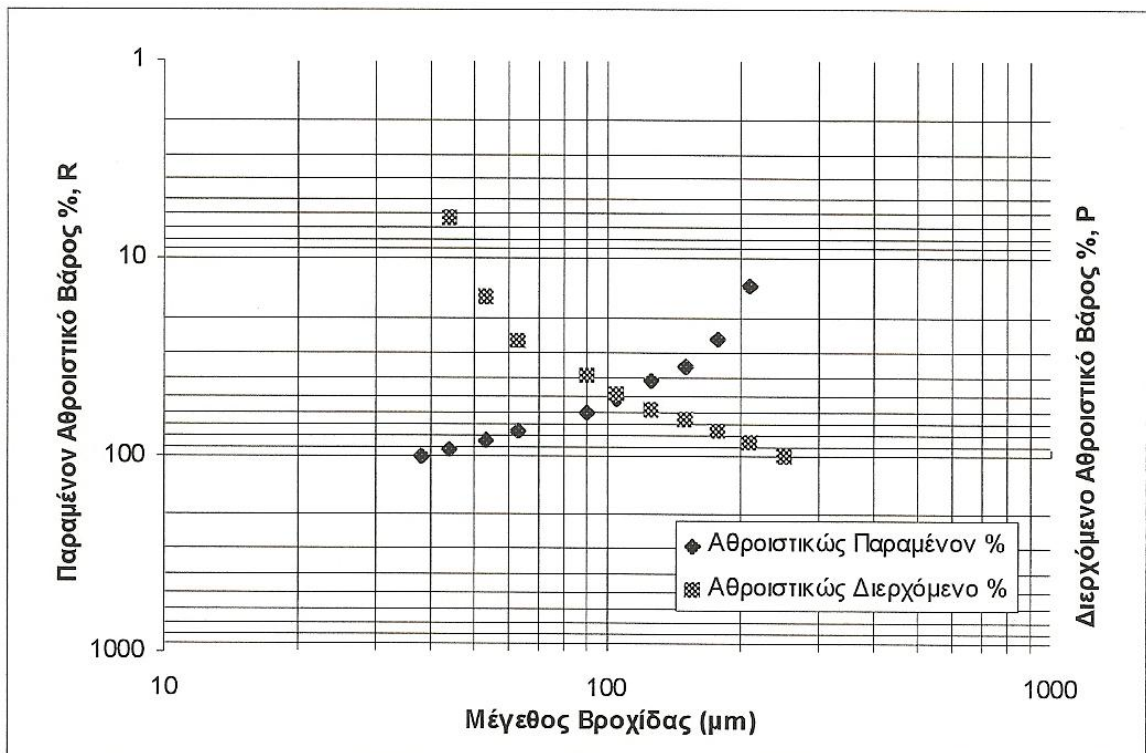
Κοκκομετρική ανάλυση μεταλλεύματος Καστοριάς με κοκκομετρία -60 +400 mesh

Κοκκομετρικό Κλάσμα		Βάρος	Ποσοστό	Αθροιστικώς Παραμένον	Αθροιστικώς Διερχόμενο
(mesh)	( $\mu\text{m}$ )	(gr)	(%)	(%)	(%)
+60	+250	0.00	0.00	0.00	100.00
-60 +70	-250 +210	70.68	13.74	13.74	86.26
-70 +80	-210 +177	59.82	11.63	25.37	74.63
-80 +100	-177 +150	50.16	9.75	35.12	64.88
-100 +120	-150 +125	31.85	6.19	41.31	58.69
-120 +140	-125 +105	49.13	9.55	50.86	49.14
-140 +170	-105 +90	50.72	9.86	60.71	39.29
-170 +230	-90 +63	69.00	13.41	74.13	25.87
-230 +270	-63 +53	52.80	10.26	84.39	15.61
-270 +325	-53 +44	48.31	9.39	93.78	6.22
-325 +400	-44 +38	32.00	6.22	100.00	0.00
<b>Σύνολο</b>		<b>514.47</b>	<b>100.00</b>		

Ποσοστό απωλειών κοσκίνισης: 1,73%



**ΕΙΚΟΝΑ 1.2:** Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής για το δείγμα μεταλλεύματος Καστοριάς με κοκκομετρία -60 +400 mesh.



**ΕΙΚΟΝΑ 1.3.** Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης Rosin-Rammler για το δείγμα μεταλλεύματος Καστοριάς με κοκκομετρία -60 +400 mesh.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3**

**Κοκκομετρική ανάλυση μεταλλεύματος Καστοριάς με κοκκομετρία -270 +400 mesh**

Κοκκομετρικό Κλάσμα		Βάρος (g)	Ποσοστό (%)	Αθροιστικώς Παραμένον (%)	Αθροιστικώς Διερχόμενο (%)
(mesh)	( $\mu\text{m}$ )				
+270	+53	0.00	0.00	0.00	100.00
-270 +325	-53 +44	11.17	68.82	68.82	31.18
-325 +400	-44 +38	5.06	31.18	100.00	0.00
Σύνολο		16.23	100.00		

Ποσοστό απωλειών κοσκίνισης; 0,5%

## 2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ<sup>[12][13]</sup>

Η Εξαγωγική Μεταλλουργία είναι ο τομέας της Επιστήμης και της Τεχνολογίας που μελετά τις διεργασίες και τον συνδυασμό τους, καθώς και τους απαραίτητους αντιδραστήρες για την εξαγωγή των μεταλλουργικών προϊόντων από διάφορες πρώτες ύλες.

Τα μέταλλα βρίσκονται στις πρώτες ύλες σε μορφή που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως είναι. Για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν πρέπει να : διαχωριστούν από τα μεταλλεύματα και τα άλλα υλικά με τα οποία συνυπάρχουν. Οι απαιτούμενες διεργασίες, που ο συνδυασμός τους διαμορφώνει τη μεταλλουργική μέθοδο, εξαρτώνται τόσο από τη φύση της πρώτης ύλης όσο και από το είδος του επιδιωκόμενου να παραχθεί μεταλλουργικού προϊόντος.

Η διαμόρφωση της μεταλλουργικής μεθόδου πρέπει να λαμβάνει υπόψη το περιβάλλον, γι' αυτό πρέπει να προβλέπονται τα απαραίτητα μέτρα για την προστασία και την αποκατάσταση του έτσι ώστε να μην επιβαρύνεται το φυσικό πλαίσιο μέσα στο οποίο πραγματοποιείται η μεταλλουργική δραστηριότητα.

### 2.1. Μεταλλουργικά προϊόντα<sup>[12][13]</sup>

Το προϊόν του μεταλλουργικού εργοστασίου είναι μέταλλο, κράμα ή κάποια μεταλλική ένωση, η οποία συνήθως δεν αποτελεί το κύριο προϊόν αλλά παραπροϊόν.

Το παραγόμενο μέταλλο μπορεί να είναι αργό, καθαρό ή υπερκαθαρό. Αργό ονομάζεται το μέταλλο που έχει διάφορες προσμίξεις, οι οποίες ανάλογα με την προοριζόμενη εφαρμογή του μετάλλου μπορεί να είναι επιθυμητές ή ανεπιθύμητες. Ο κατάλληλος καθαρισμός του αργού μετάλλου οδηγεί στο καθαρό μέταλλο, ενώ περαιτέρω καθαρισμός οδηγεί σε υπερκαθαρό μέταλλο, όπου η περιεκτικότητα των προσμίξεων ανέρχεται σε λίγα ppm. Την ανάγκη για υπερκαθαρά μέταλλα δημιούργησε κυρίως η τεχνολογία των υπολογιστών και των πυρηνικών αντιδραστήρων.

Τα κράματα είναι το δεύτερο σημαντικό προϊόν του μεταλλουργικού εργοστασίου. Και προορίζονται για χρήση ως έχουν ή αποτελούν πρώτη ύλη παραγωγής άλλου προϊόντος. Τα σιδηροκράματα (σιδηρομαγγάνιο, σιδηροπυριτίο, σιδηρονικέλιο κ.ά.)

αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία κραμάτων που χρησιμοποιεί η ίδια η σιδηρομεταλλουργία είτε για την παραγωγή χάλυβα είτε για την πραγματοποίηση διαφόρων διεργασιών π.χ. για την αποξείδωση μεταλλικών λουτρών.

Οι μεταλλουργικές ενώσεις μπορούν να αποτελούν το κύριο προϊόν της μεταλλουργίας, π.χ. μαγνησία, άσβεστος, συνήθως όμως αποτελούν παραπροϊόντα της μεταλλουργίας χρησιμοποιούμενα σε διάφορους τομείς, π.χ. λιθάργυρος (PbO) στην παραγωγή χρωμάτων, οξειδία κοβαλτίου και κασσιτέρου στην αγγειοπλαστική.

## **2.2. Κατηγορίες μεταλλουργικών διεργασιών<sup>[12][13]</sup>**

Οι μεταλλουργικές διεργασίες μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στις Πυρομεταλλουργικές (Πυρομεταλλουργία) και στις Υδρομεταλλουργικές (Υδρομεταλλουργία).

Οι Πυρομεταλλουργικές διεργασίες εφαρμόζονται κατά την παραγωγή των μετάλλων από τα μεταλλεύματα και λαμβάνουν χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως 800-1600 °C, απουσία υδατικής φάσης. Τέτοιες διεργασίες αποτελούν η ξήρανση, η πύρωση, η φρύξη, η τήξη, η απόσταξη και η ηλεκτρόλυση τήγματος. Με τις Πυρομεταλλουργικές διεργασίες παράγεται περισσότερο από το 95% όλων των μετάλλων. Ο σίδηρος και ο χάλυβας παράγονται αποκλειστικά με Πυρομεταλλουργικές μεθόδους.

Οι Υδρομεταλλουργικές διεργασίες διεξάγονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως από 25 μέχρι 150 °C περίπου, και περιλαμβάνουν τη χρήση ύδατος ή υδατικών διαλυμάτων για την εξαγωγή των μετάλλων από τα μεταλλεύματα ή άλλα υλικά. Επίσης, η πίεση στην οποία λαμβάνει χώρα η Υδρομεταλλουργική κατεργασία μπορεί να είναι υψηλή (πολλές ατμόσφαιρες) σε αντίθεση με την Πυρομεταλλουργική διεργασία η οποία διεξάγεται συνήθως σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι Υδρομεταλλουργικές διεργασίες περιλαμβάνουν την εκχύλιση, τον διαχωρισμό στερεής - υγρής φάσης, τις διεργασίες καθαρισμού του μεταλλοφόρου διαλύματος ή αποχωρισμού της ένωσης του μετάλλου (καταβύθιση κ.ά.) και την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος.

### 2.3. Πυρομεταλλουργικές διεργασίες<sup>[13]</sup>

Οι Πυρομεταλλουργικές διεργασίες διαιρούνται σε δύο κατηγορίες: τις επιτελούμενες χωρίς τήξη οποιουδήποτε συστατικού του μεταλλεύματος και τις επιτελούμενες με τήξη ενός ή περισσοτέρων συστατικών του. Έτσι έχουμε:

- Διεργασίες χωρίς τήξη:
  - Ξήρανση
  - Πύρωση
  - Φρύξη
- Διεργασίες με τήξη:
  - Απλή Τήξη - Ρεύσωση
  - Ουδέτερη Τήξη
  - Αναγωγική Τήξη
  - Οξειδωτική Τήξη
  - Εξάτμιση, Απόσταξη

### 2.4. Φρύξη<sup>[12][13]</sup>

Φρύξη (roasting) καλείται η θερμική διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση ένωσης ή αντικατάστασης. Κατά την αντίδραση ή τις αντιδράσεις, ένα ξένο στοιχείο ή ένωση αντιδρά με στοιχείο ή ένωση του μεταλλεύματος. Με τη Φρύξη επιδιώκεται αλλαγή στο χημικό χαρακτήρα της πρώτης ύλης (μεταλλεύματος ή συμπυκνώματος), ενώ όταν συνοδεύεται από συσσωμάτωση επέρχεται αλλαγή και στον μηχανικό της χαρακτήρα.

Κατά τη φρύξη το μέταλλευμα θερμαίνεται με την ξένη ουσία (όπως οξυγόνο, υδρατμός, άνθρακας, χλωριούχο νάτριο κλπ) ώστε να λάβει χώρα χημική αντίδραση, η οποία συνοδεύεται συνήθως από την αποβολή πτητικής ένωσης. Συχνά το μέταλλευμα ή το συμπύκνωμα βρίσκεται σε τέτοια χημική μορφή που δεν είναι εύκολη και οικονομική η εξαγωγή του μετάλλου μόνο με τήξη. Τότε είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η φρύξη, οπότε οι χημικές ενώσεις μετατρέπονται σε άλλες που μπορούν να επεξεργαστούν ευκολότερα για την εξαγωγή του μετάλλου. Δηλαδή, η φρύξη είναι μια προκαταρκτική κατεργασία που εφαρμόζεται στην εξαγωγική μεταλλουργία. Φρύξη

υφίσταται ένα μέταλλευμα (όπως π.χ. ο νικελιούχος λατερίτης κατά την παραγωγή του νικελίου) ή ένα συμπύκνωμα (όπως π.χ. ο γαληνίτης (PbS) κατά την παραγωγή του μολύβδου).

#### 2.4.1. Είδη φρύξης<sup>[12][13]</sup>

Υπάρχουν διάφορα είδη φρύξης, όπως:

- Η οξειδωτική φρύξη, η οποία εφαρμόζεται κυρίως σε θειούχα μεταλλεύματα ή συμπυκνώματα και μπορεί να είναι μερική ή ολική.
- Η θειωτική φρύξη, που σκοπό έχει τη μετατροπή θειούχων μεταλλικών ενώσεων σε θειικές, συνήθως πριν από μια υδρομεταλλουργική κατεργασία.
- Η χλωριωτική φρύξη, με σκοπό τη δημιουργία χλωριούχων ενώσεων που μπορούν να συμπυκνωθούν από την αέρια φάση (αν είναι πτητικές) ή να εκχυλιστούν από τη στερεά φάση (αν είναι υδατοδιαλυτές).
- Η συσσωματική φρύξη, η οποία επεμβαίνει συγχρόνως στο χημικό και στο μηχανικό χαρακτήρα της πρώτης ύλης. Συνδυάζεται, συνήθως, με την οξειδωτική φρύξη και εφαρμόζεται στα θειούχα μεταλλεύματα (ή συμπυκνώματα).
- Η αναγωγική φρύξη, που έχει σκοπό την αναγωγή ανωτέρου οξειδίου σε κατώτερο ή την παραγωγή μετάλλου σε στερεή κατάσταση με τη βοήθεια αναγωγικού μέσου. Όταν πραγματοποιείται ελεγχόμενη μετατροπή (αναγωγή) του αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) σε μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ώστε να εφαρμοστεί μαγνητικός διαχωρισμός, λέμε ότι έχουμε μαγνητική φρύξη.
- Η εξαεριωτική φρύξη, κατά την οποία επέρχεται οξείδωση και απομάκρυνση άλλων στοιχείων σε μορφή πτητικών οξειδίων ή μετάλλων.

## 2.5. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ<sup>[2][3][15][16]</sup>

Η εταιρεία ΛΑΡΚΟ Α.Ε. είναι ο μοναδικός φορέας αξιοποίησης των σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων της χώρας μας και ο μοναδικός παραγωγός νικελίου στην Ευρώπη από κοιτάσματα κοινοτικού χώρου. Ιδρύθηκε ως θυγατρική της εταιρείας Λιπασμάτων, το 1963. Το 1966 χάραξε έναν καινούριο δρόμο παραγωγής νικελίου (εκμετάλλευση μεταλλείων Ευβοίας και παραγωγή σιδηρονικελίου, αντί της παραγωγής ηλεκτρολυτικού νικελίου από τα μεταλλεύματα του Αγίου Ιωάννη Λοκρίδος) και κατέκτησε μια σοβαρή θέση ανάμεσα στους σημαντικούς παραγωγούς νικελίου. Η ποιότητα των προϊόντων της, αναγνωρισμένη από τους πελάτες της, ήταν αποτέλεσμα πρωτότυπης τεχνολογίας, που εφαρμόστηκε από Έλληνες τεχνικούς.

Η ΛΑΡΚΟ εκμεταλλεύεται νικελιούχους λατερίτες με υπόγειες και επιφανειακές εκμεταλλεύσεις στη Στερεά Ελλάδα στην περιοχή Λοκρίδας, στην Εύβοια και στην Καστοριά. Με τις σημερινές οικονομοτεχνικές συνθήκες, τα αποθέματα των μεταλλείων είναι ικανά να στηρίξουν τη λειτουργία του εργοστασίου για αρκετά χρόνια. Η μεταλλευτική έρευνα όμως συνεχίζεται και μάλιστα με αρκετά γρήγορους ρυθμούς. Για σημαντικά κοιτάσματα της Ευβοίας, οι δοκιμές εμπλουτισμού που ξεκίνησαν στα μέσα της δεκαετίας 1979-1989 έδωσαν τέτοια αποτελέσματα, ώστε σήμερα να έχει κατασκευαστεί μονάδα pilot δυναμικότητας 50 τόνων την ώρα, περίπου.

Το νικέλιο της ΛΑΡΚΟ αποτελεί την τροφοδοσία των μεγαλύτερων Ευρωπαϊκών βιομηχανιών παραγωγής ανοξειδωτου χάλυβα. Αυτές οι βιομηχανίες, όπως π.χ. η Krupp, Thyssen, Nirosta Γερμανίας, η Avesta, Sheffield Αγγλίας - Σουηδίας, η Outokumpu Φινλανδίας, η Accerinox Ισπανίας, κ.ά., παράγουν το 45% περίπου της παραγωγής ανοξειδωτου χάλυβα στον δυτικό κόσμο και καταναλώνουν άνω των 280.000 τόνων πρωτογενούς νικελίου/έτος. Η παραγωγή της ΛΑΡΚΟ ανέρχεται στο 2-3%, περίπου, της παραγωγής νικελίου του δυτικού κόσμου και αντιστοιχεί στο 6 - 7% της κατανάλωσης πρωτογενούς νικελίου της Ευρωπαϊκής χαλυβουργίας ανοξειδωτου χάλυβα.

Δύο στοιχεία θα πρέπει να τονιστούν για την παραγωγή σιδηρονικελίου στην Ελλάδα. Το πρώτο είναι ότι στη ΛΑΡΚΟ γίνεται κατεργασία του φτωχότερου λατερίτη στον κόσμο, με περιεκτικότητα σε νικέλιο γύρω στο 1%. Το δεύτερο στοιχείο είναι η μοναδική στον κόσμο περίπτωση της άκρως αντισοικονομικής εκμεταλλεύσεως των υπογείων κοιτασμάτων λατερίτη, που γίνεται από την εταιρεία στα μεταλλεία της στον Αγ. Ιωάννη.



Στον εργοστασιακό χώρο έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στη βελτίωση της μορφής του προϊόντος, στην προστασία του περιβάλλοντος, στην ανακύκλωση και στη διάθεση των παραπροϊόντων. Έτσι, σε αντικατάσταση των χελωνών, σήμερα παράγεται μόνο κοκκοποιημένο σιδηρονικέλιο (ferro-nickel). Παράλληλα επιτεύχθηκε η ανακύκλωση των κόνεων των περιστροφικών καμίνων (Π/Κ) σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% και διάθεση στην αγορά του 50%, περίπου, των παραγόμενων σκωριών. Τέλος, στον τομέα προστασίας του περιβάλλοντος πραγματοποιήθηκαν σημαντικά έργα, όπως η τοποθέτηση ηλεκτρόφιλτρων και σακκόφιλτρων για τη συλλογή των κόνεων και η κατασκευή κεντρικής καμινάδας για τα καπναέρια των Π/Κ, ύψους 155 m.

**Πίνακας 2.1.**  
**Ενέργεια Παραγωγικής Διαδικασίας**

Μέταλλο	Εξόρυξη και προκατεργασία (α)	Κύρια κατεργασία και εξευγενισμός (β)	Σύνολο
Αλουμίνιο	14	57,8	71,8
Νικέλιο	16	26	42
Χαλκός	18,7	14,1	32,8
Ψευδάργυρος	5,1	14,1	19,2
Χάλυβας	2,9	6,4	9,3
Κασσίτερος	;	5,5	;
Μόλυβδος	2,6	5,5	8,1

## 2.6 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥ - ΜΕΘΟΔΟΣ L.M. (L. Moussoulos)

Η μέθοδος L.M. αναπτύχθηκε στην Ελλάδα και βρήκε εφαρμογή στο Μεταλλουργικό Συγκρότημα της Λάρυμνας Λοκρίδος (ΛΑΡΚΟ) για την αξιοποίηση των γύρω από την περιοχή απαντώντων ιδιόμορφων λατεριτικών μεταλλευμάτων. Σε αντίθεση με τους συνήθεις λατερίτες, τα ελληνικά μεταλλεύματα έχουν χαμηλή περιεκτικότητα ύδατος και σχετικά υψηλή  $Al_2O_3$ . Εκτεταμένες, βιομηχανικής κλίμακας, δοκιμές απέδειξαν ότι το πεδίο εφαρμογής της μεθόδου εκτείνεται και πέρα των ελληνικών λατεριτών, καλύπτοντας όλους τους τύπους μεταλλεύματος από τον κλασσικό λατερίτη μέχρι των μιγμάτων αυτού με γαρνιερίτη, τα οποία απαντώνται αρκετά συχνά στην πράξη.

Βάση της μεθόδου L.M. είναι η εκλεκτική αναγωγή του μεταλλεύματος. Κατόπιν θραύσεως, αυτό υποβάλλεται σε ελεγχόμενη ανθρακοθερμική αναγωγή εντός περιστροφικού κλιβάνου. Το προϊόν αναμιγνύεται με κατάλληλη ποσότητα μεταλλεύματος και τήκεται σε ειδική για την περίπτωση ηλεκτρική κάμινο, όπου λαμβάνεται σιδηρούχος σκωρία και πλούσιο κράμα σιδηρονικελίου (FeNi). Αυτό καθαρίζεται και εμπλουτίζεται σε οποιαδήποτε επιθυμητή περιεκτικότητα. Κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις περιεκτικότητας, ο σίδηρος της σκωρίας της ηλεκτρικής καμίνου μπορεί να αποτελέσει αντικείμενο επωφελούς αξιοποίησής.

## 2.7. Παραγωγική δραστηριότητα της ΓΜΜ ΑΕ ΛΑΡΚΟ

Η παραγωγική δραστηριότητα της ΛΑΡΚΟ αναπτύσσεται στη μεταλλευτική και τη μεταλλουργία.

### 2.7.1. Μεταλλευτική δραστηριότητα<sup>[16]</sup>

Η μεταλλευτική δραστηριότητα αναφέρεται στον εντοπισμό, εξόρυξη, θραύση, ομοιογενοποίηση και μεταφορά στο εργοστάσιο Λάρυμνας του νικελιούχου μεταλλεύματος και του καυσίμου (π.χ. λιγνίτης).

Εκμετάλλευση λατερίτη υπάρχει στους νομούς Εύβοιας, Φθιώτιδος, Βοιωτίας και Καστοριάς. Το 70 - 80% του λατερίτη τροφοδοσίας προέρχεται από την Εύβοια και παράγεται με επιφανειακή εκμετάλλευση. Το 20 -30%, περίπου, προέρχεται από την περιοχή Λοκρίδος από υπόγεια και επιφανειακή εκμετάλλευση και το υπόλοιπο (0 -10%) από την Καστοριά.

Τα ελληνικά νικελιούχα μεταλλεύματα, όπως έχει αναφερθεί, περιέχουν 1% Νί, περίπου, δηλαδή είναι τα φτωχότερα στον κόσμο και τα μόνα τα οποία εξορύσσονται και με υπόγειες εκμεταλλεύσεις. Ακόμη, η σχέση αποκάλυψης, δηλαδή ο λόγος στείρο/μετάλλευμα, στις επιφανειακές εκμεταλλεύσεις είναι από τις πλέον δυσμενείς.

Από τα υπάρχοντα στοιχεία, η συνολική κατανάλωση λατερίτη από αρχής λειτουργίας της εταιρείας (1966) έως το 1995 ήταν 44 εκατ. τόνοι περίπου. Τα υπόλοιπα αποθέματα υπερβαίνουν τα 100 εκατ. τόνους περίπου. Εκμετάλλευση λιγνίτη γίνεται στην περιοχή Σερβίων του νομού Κοζάνης για εξασφάλιση μέρους των στερεών καυσίμων τα οποία απαιτούνται στην παραγωγή του νικελίου.

## 2.7.2. Μεταλλουργική δραστηριότητα - Μια σύντομη περιγραφή της μεταλλουργικής επεξεργασίας και οργανωτικής διάρθρωσης του Μεταλλουργικού Συγκροτήματος Λάρυμνας (ΣΕΛ)

Το βιομηχανικό συγκρότημα που είναι εγκατεστημένο στη Λάρυμνα αποτελεί τη Μεταλλουργική Μονάδα της ΛΑΡΚΟ Α.Ε. Είναι ο κύριος κορμός της εταιρείας, όπου γίνεται η αξιοποίηση των λατεριτών με τις κατάλληλες πυρομεταλλουργικές μεθόδους για την απόληψη του FeNi από τον όγκο του τροφοδοτούμενου μεταλλεύματος.

Κύριοι προμηθευτές αυτών των μεταλλευμάτων είναι τα ορυχεία της εταιρείας, που βρίσκονται στην περιοχή της Β. Εύβοιας και στη θέση Αγ. Ιωάννη Βοιωτίας. Τα τελευταία χρόνια έχουν επίσης τροφοδοτηθεί με επιτυχία στο ΣΕΛ ποσότητες μεταλλεύματος από κοιτάσματα του νομού Καστοριάς. Η μεταλλουργική επεξεργασία των λατεριτών βασίζεται στο συνδυασμό περιστροφικών καμίνων (Rotary Kilns), ηλεκτρικών καμίνων (Electric Furnaces) και μεταλλακτών τύπου OBM (Converters). Η εφαρμοζόμενη μέθοδος εξαγωγής του κράματος FeNi είναι πυρομεταλλουργική, γνωστή ως μέθοδος S-L (Smelting Nickel - Largo) και πρόκειται για εξέλιξη της μεθόδου L-M, προσαρμοσμένη στις ειδικές συνθήκες για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων.

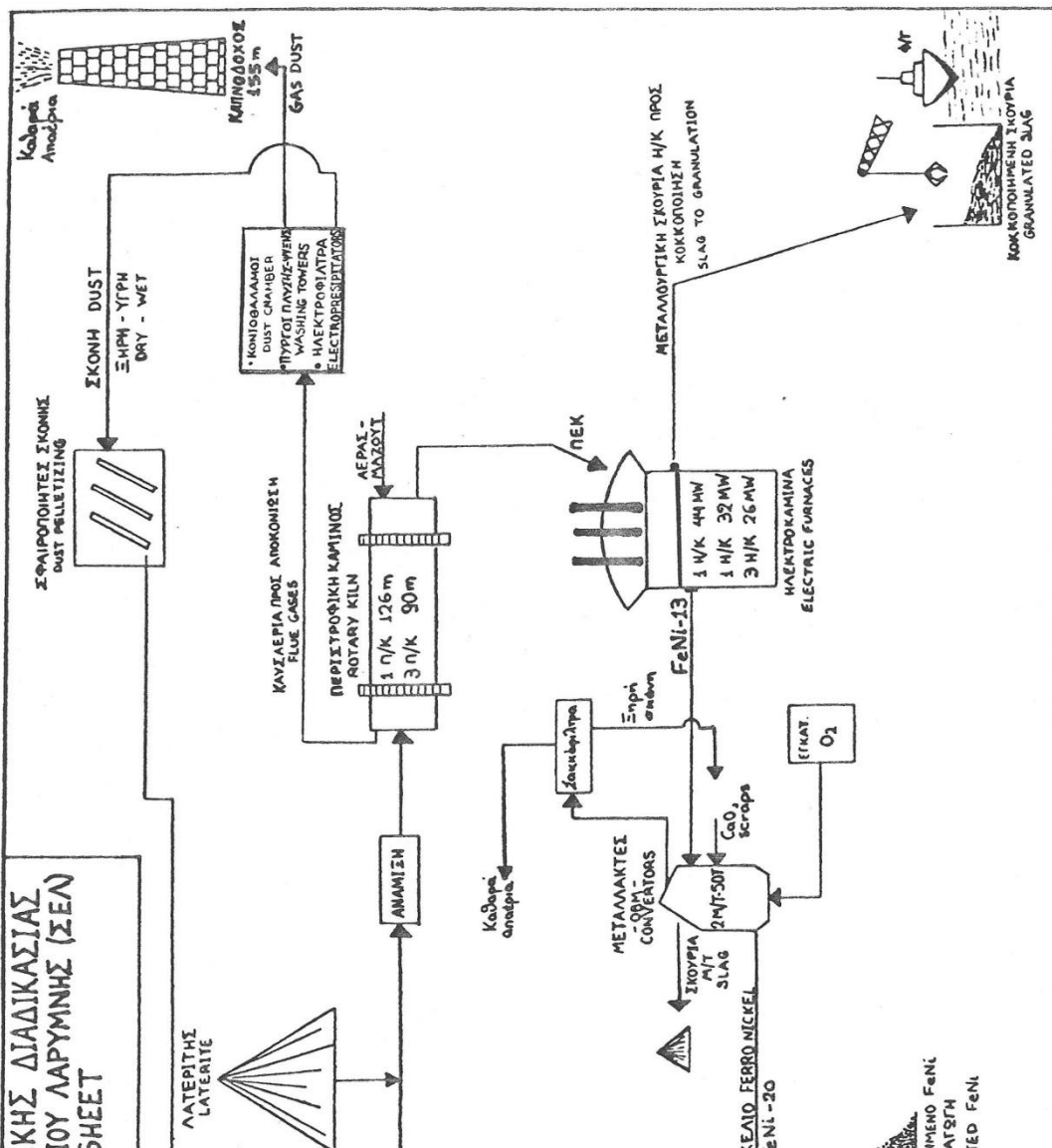
Το εργοστάσιο -από πλευράς τομέων ευθύνης της παραγωγικής διαδικασίας- αποτελείται από 4 τμήματα, των οποίων η διάκριση και το αντικείμενο ασχολίας τους έχει ως εξής:

- *Τμήμα Π0:* Ασχολείται με τη διακίνηση και αποθήκευση του μεταλλεύματος και των στερεών καυσίμων. Επίσης, ασχολείται με τη θραύση και λειοτρίβηση του μεταλλεύματος από τα μεταλλεία του Αγ. Ιωάννη, καθώς και με τη διακίνηση της σκωρίας των Η/Κ και των χιτώνων των Π/Κ.
- *Τμήμα Π1:* Ασχολείται με την ανάμιξη πρώτων υλών και τη δημιουργία μίγματος, όπως επίσης και με την προαναγωγή σε Π/Κ για την παραγωγή ΠΕΚ (Προϊόν Εξαγωγής της Καμίνου). Ακόμη, στην αρμοδιότητα του Τμήματος είναι η εγκατάσταση Pellets από το κύκλωμα αποκονίωσης των Π/Κ.
- *Τμήμα Π2:* Ασχολείται με την τήξη και την αναγωγή του ΠΕΚ σε Η/Κ για την παραγωγή FeNi (περιεκτικότητας 13% σε Ni, περίπου), και την παραγωγή της σκωρίας των Η/Κ.
- *Τμήμα Π3:* Στο τμήμα αυτό γίνεται ο εμπλουτισμός, με εμφύσηση O<sub>2</sub> σε μεταλλάκτη τύπου OBM, του FeNi των Η/Κ. Παράγεται FeNi με 20%, περίπου, Ni. Επίσης, το τμήμα Π3 ασχολείται με την παραγωγή, θραύση, μαγνητικό διαχωρισμό και διακίνηση της πλούσιας σε Ni σκωρίας των μεταλλακτών.

Το τελικό προϊόν διατίθεται κοκκοποιημένο στην αγορά.<sup>[18]</sup>

Στο διάγραμμα που ακολουθεί γίνεται παρουσίαση της παραγωγικής διαδικασίας στο συγκρότημα της ΛΑΡΚΟ στη Λάρυμνα (Εικόνα 1.4).

**ΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ  
ΤΟΥ ΛΑΡΥΜΝΗΣ (ΣΕΝ)  
SHEET**



ΕΙΜΕΝΟ FeNi  
ΑΓΕΤΗ  
ΕΙΜΕΝΟ FeNi

Εικόνα 1.4: Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας στο Συγκρότημα Εργοστασίου Λαρύμνης (ΣΕΛ).<sup>[15][17]</sup>

Η οργάνωση του ΣΕΛ για την εξυπηρέτηση των αναγκών λειτουργίας του προβλέπει τους παρακάτω κλάδους, οι οποίοι συντονίζονται από την τοπική διεύθυνση:

- Κλάδος παραλαβής και διακίνησης πρώτων υλών με ανάλογες λιμενικές εγκαταστάσεις και αποθηκευτικούς χώρους.
- Κλάδος παραγωγής σιδηρονικελίου (Π/Κ, Η/Κ, Μ/Τ).
- Κλάδος ηλεκτρομηχανολογικής συντήρησης με πλήρως εξοπλισμένα και στελεχωμένα συνεργεία.
- Κλάδος ρευστών για παραγωγή και διακίνηση οξυγόνου, αζώτου και πεπιεσμένου αέρα, που απαιτούνται στη μεταλλουργική επεξεργασία. Επίσης περιλαμβάνει τη διακίνηση μαζούτ και νερών ψύξης των εγκαταστάσεων.
- Κλάδος έρευνας και ανάπτυξης τεχνολογίας με πλήρως εξοπλισμένο χημείο. Επιπλέον ελέγχονται ποιοτικά οι πρώτες ύλες, τα ενδιάμεσα και τα τελικά προϊόντα του εργοστασίου.<sup>[15]</sup>

### **2.7.3. Περιγραφή τμημάτων - μεταλλουργικών διεργασιών**

#### **2.7.3.1. Τμήμα διακίνησης και προετοιμασίας πρώτων υλών**

Στο τμήμα αυτό διακινούνται: το μέταλλευμα, τα σφαιρίδια (pellets) από σκόνη των Π/Κ, τα στερεά καύσιμα και οι σκόνες. Το ΣΕΛ τροφοδοτείται με μεταλλεύματα των περιοχών Ευβοίας (ΜΕΕ), Αγ. Ιωάννη (ΜΕΙ) και Καστοριάς (ΜΕΚ), σε αναλογίες 60:30:10. Η αναλογία συμμετοχής των τριών μεταλλευμάτων μεταβάλλεται ανάλογα με την περιεκτικότητα τους % σε As, αλλά και σε S.

Το μέταλλευμα της Καστοριάς είναι πλουσιότερο σε νικέλιο από αυτό του Αγ. Ιωάννη και αυτό είναι πιο πλούσιο σε νικέλιο από το μέταλλευμα της Ευβοίας. Η περιεκτικότητα σε Νί του ΜΕΚ είναι 1,4%, κατά μέσο όρο, του ΜΕΙ 1,15% και του ΜΕΕ

1%. Το μέταλλευμα Ευβοίας έρχεται στο εργοστάσιο με κοκκομετρία -25mm, ενώ αυτό του Αγ. Ιωάννη λειοτριβείται σε κλειστό κύκλωμα και δίνει τελικό προϊόν κοκκομετρίας - 35mm περίπου. Μια τυπική χημική σύσταση του ΜΕΕ δίνεται στον Πίνακα 1.4.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4<sup>[18]</sup>**

**Τυπική χημική σύσταση του ΜΕΕ**

<b>FeO</b>	<b>Fe<sub>tot</sub></b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>S</b>	<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
43,50	30,40	1,00	0,06	30,80	2,50	3,20	6,05	2,55	0,10	0,30

Απώλεια πύρωσης: 5,60

Για την παρασκευή του μεταλλουργικού μίγματος χρησιμοποιούνται ως στερεά καύσιμα, λιγνίτες, γαιάνθρακες και σπτάνθρακες. Μια τυπική χημική σύσταση του λιγνίτη που χρησιμοποιείται είναι:

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5<sup>[18]</sup>**

**Τυπική χημική σύσταση του λιγνίτη**

	<b>Λιγνίτης Σερβίων (%)</b>	<b>Λιγνίτης Βεύης (%)</b>
<b>Υγρασία</b>	40,63	31,98
<b>Τέφρα</b>	26,67	18,33
<b>Πτητικά</b>	46,70	50,80
<b>Cfix</b>	26,63	29,87
<b>Α.Θ.Δ. kcal/kg</b>	2578	3288

Μια τυπική ανάλυση του γεάνθρακα είναι η παρακάτω:

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6**<sup>[18]</sup>**Τυπική χημική σύσταση του γαιάνθρακα**

<b>Υγρασία</b> <b>(%)</b>	<b>Τέφρα</b> <b>(%)</b>	<b>Πτητικά</b> <b>(%)</b>	<b>C<sub>fix</sub></b> <b>(%)</b>	<b>Α.Θ.Δ.</b> <b>(kcal/kg)</b>
8,23	21,62	25,50	52,89	5557

Οι πρώτες ύλες μεταφέρονται από τους αποθηκευτικούς χώρους του Εργοστασίου σε σιλό που βρίσκονται στην περιοχή της ανάμιξης. Ανάλογα με τις αναλύσεις των πρώτων υλών, από κάθε σιλό εξάγεται προκαθορισμένη ποσότητα, Ρυθμιζόμενη με τη βοήθεια δοσομετρικού ζυγού. Το μεταλλουργικό μίγμα που προκύπτει οδηγείται με κλειστές μεταφορικές ταινίες στα σιλό των πύργων τροφοδοσίας και τροφοδοτείται στις 4 περιστροφικές καμίνους.

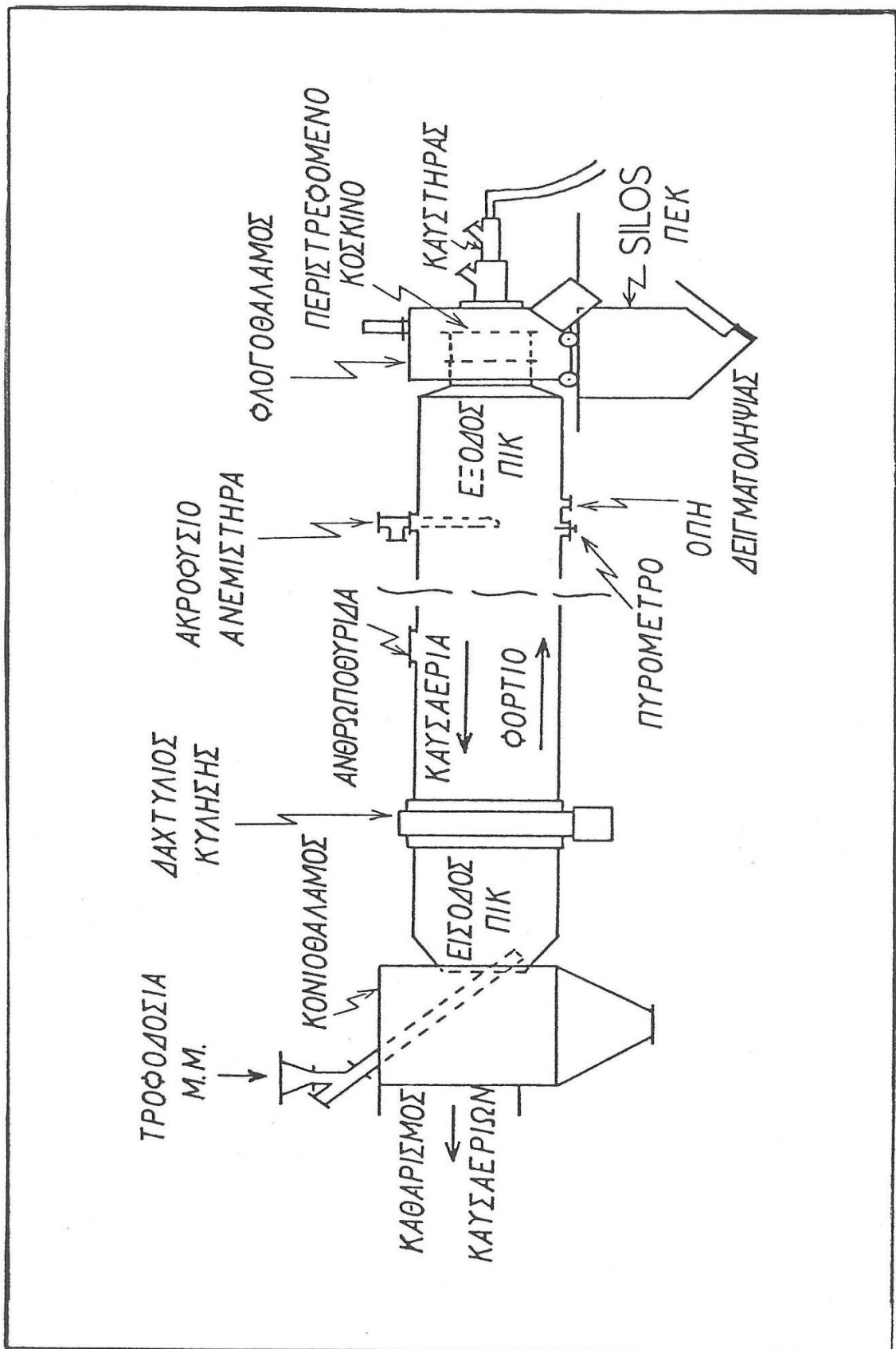
Στο τμήμα πρώτων υλών γίνεται και η διακίνηση της σκόνης που συλλέγεται στις γ, καταστάσεις "ξηρής" και "υγρής" αποκονίωσης των Π/Κ. Η σκόνη αυτή είναι υλικό παρόμοιο με το μίγμα πρώτων υλών. Επίσης, το τμήμα αυτό ασχολείται και με τη διακίνηση της σκωρίας των Η/Κ, αλλά και με τους χιτώνες των Π/Κ. Η σκωρία των Η/Κ Εξερχόμενη ρευστή, ψύχεται και κοκκοποιείται ταυτόχρονα με εκτόξευση θαλασσινού νερού. Ένα μέρος από αυτή απορρίπτεται στη θάλασσα και το υπόλοιπο πωλείται ως υλικό αμμοβολής ή ως αδρανές υλικό σε τσιμεντοβιομηχανίες. Οι χιτώνες είναι συσσωματώματα που δημιουργούνται στη ζώνη υψηλών θερμοκρασιών των Π/Κ. Διαχωρίζονται στην έξοδο της Π/Κ με κόσκινο από το ΠΕΚ και διακινούνται μέσω του τμήματος για επανατροφοδότηση μετά από θραύση.<sup>[17][18][19][20]</sup>

**2.7.3.2. Τμήμα Περιστροφικών Καμίνων (Π/Κ) - Μέθοδος R-L (Rotary Kiln Reduction - Larco)**

Σύμφωνα με την προηγούμενη ενότητα, το μεταλλουργικό μίγμα συγκεντρώνεται σε σιλό και τροφοδοτείται στις τέσσερις περιστροφικές καμίνους. Οι τελευταίες έχουν συνολική ικανότητα τροφοδοσίας 475 t/h (125, 80, 90 και 180 t/h). Κατά μήκος των Π/Κ υπάρχουν πυρόμετρα για την παρακολούθηση, τον έλεγχο και τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του φορτίου. Υπάρχουν επίσης ανεμιστήρες με μεταβαλλόμενη παροχή ζέρα για τη διατήρηση του διαγράμματος των θερμοκρασιών και κατάλληλες οπές δειγματοληψίας και ανθρωποθυρίδες.<sup>[18]</sup> Στην Εικόνα 1.5 δίνεται σχηματική παράσταση της Π/Κ.





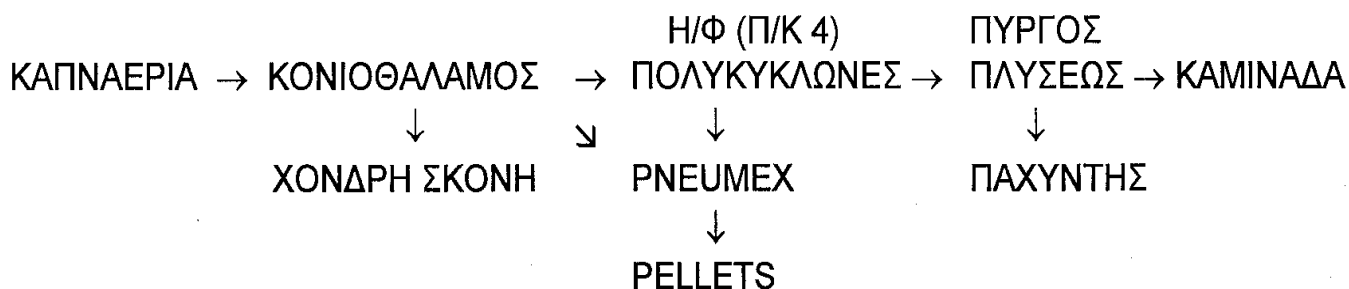


Εικόνα 1.5: Σχηματική παράσταση περιστροφικής καμίνου (Π/Κ).<sup>[21]</sup>

Συνεπώς, το νικελιούχο λατεριτικό μέταλλευμα ύστερα από λειοτρίβηση σε μέγεθος κόκκου -15mm αναμιγνύεται με τα στερεά καύσιμα (λιγνίτης, γαϊάνθρακας) και τα σφαιρώματα (pellets) και τροφοδοτείται στην Π/Κ.<sup>[22]</sup> Εκεί προθερμαίνεται και ανάγονται εκλεκτικά τα οξειδία Ni και Fe.

Ο λατερίτης και τα καύσιμα περιέχουν λεπτόκοκκο υλικό. Σε αυτό προστίθεται και εκείνο που παράγεται με την ανάδευση στις περιστροφικές καμίνους. Μέρος από αυτή τη σκόνη (6,5% περίπου του λατερίτη) παρασύρεται από τα απαέρια της καμίνου, που κινούνται σε αντιροή με το φορτίο. Η συγκέντρωση της σκόνης φτάνει τα 100-120 g/Nm<sup>3</sup> των απαερίων και αποτελεί πλούσια πρώτη ύλη, τόσο σε Ni, όσο και σε C. Η ανάλυση της σκόνης αυτής δίνεται στον Πίνακα 5.4, ενώ στον Πίνακα 5.5 δίνεται η ανάλυση των αερίων μετά τον καθαρισμό. Η συγκράτηση της σκόνης γίνεται με συνδυασμό ξηρής και υγρής αποκονίωσης στις Π/Κ Νο 1, 2 και 3 και με ξηρή αποκονίωση στη Νο 4. Τα διαγράμματα ροής του κυκλώματος αποκονίωσης των Π/Κ 1, 2, 3 καθώς και της Νο 4, δίνονται στις Εικόνες 1.6 και 1.7 αντίστοιχα.<sup>[20][22][23]</sup>

Το κύκλωμα ροής, γενικά, καπναερίων και σκόνης των Π/Κ είναι:



Μετά τον κονιοθάλαμο συγκρατείται το 99% της συνολικής σκόνης. Η σκόνη της ξηρής αποκονίωσης οδηγείται σε αναμικτήρια (mixer) όπου αναμιγνύεται με τσιμέντο (8% περίπου) και νερό (10% περίπου). Από εκεί τροφοδοτείται στους δίσκους πελλετοποίησης. Η σφαιροποίηση του μίγματος οφείλεται στην "Αρχή της Χιονοστιβάδας". Η εκκένωση των δίσκων πραγματοποιείται συνεχώς λόγω υπερχείλισης των σφαιριδίων.<sup>[18]</sup> Τα παραγόμενα σφαιρίδια (pellets), αφού τους αφαιρεθεί το κλάσμα -4mm με κοσκίνιση, επανατροφοδοτούνται στις Π/Κ.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.7.<sup>[19]</sup>

### Χημική και κοκκομετρική ανάλυση της σκόνης των περιστροφικών καμίνων

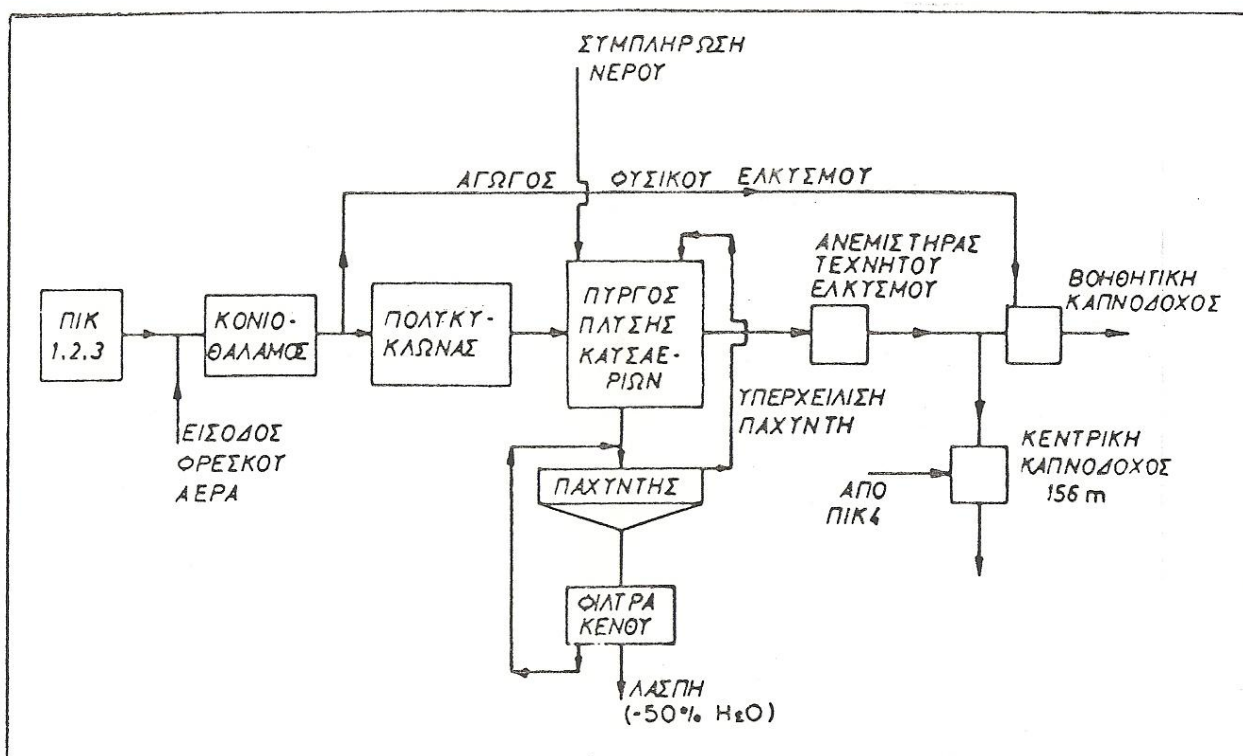
Συστατικό	Χημική Ανάλυση		Κοκκομετρική Ανάλυση	
	Σκόνη Ξηρής Αποκονίωσης (%)	Σκόνη Υγρής Αποκονίωσης (%)	Μέγεθος Κόκκου (μm)	Βάρος (%)
C	9,5	9,0	+200	2
FeO	13,0	21,0	-200 +90	2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,0	19,0	-90 +60	3
Fe <sub>tot</sub>	20,0	19,0	-60 +40	4
Ni	1,10	1,20	-40 +30	15
SiO <sub>2</sub>	35,0	35,0	-30 +28,07	2

Υγρασία Υγρής Σκόνης:45,9% (ΜΟ 9 μετρήσεων)

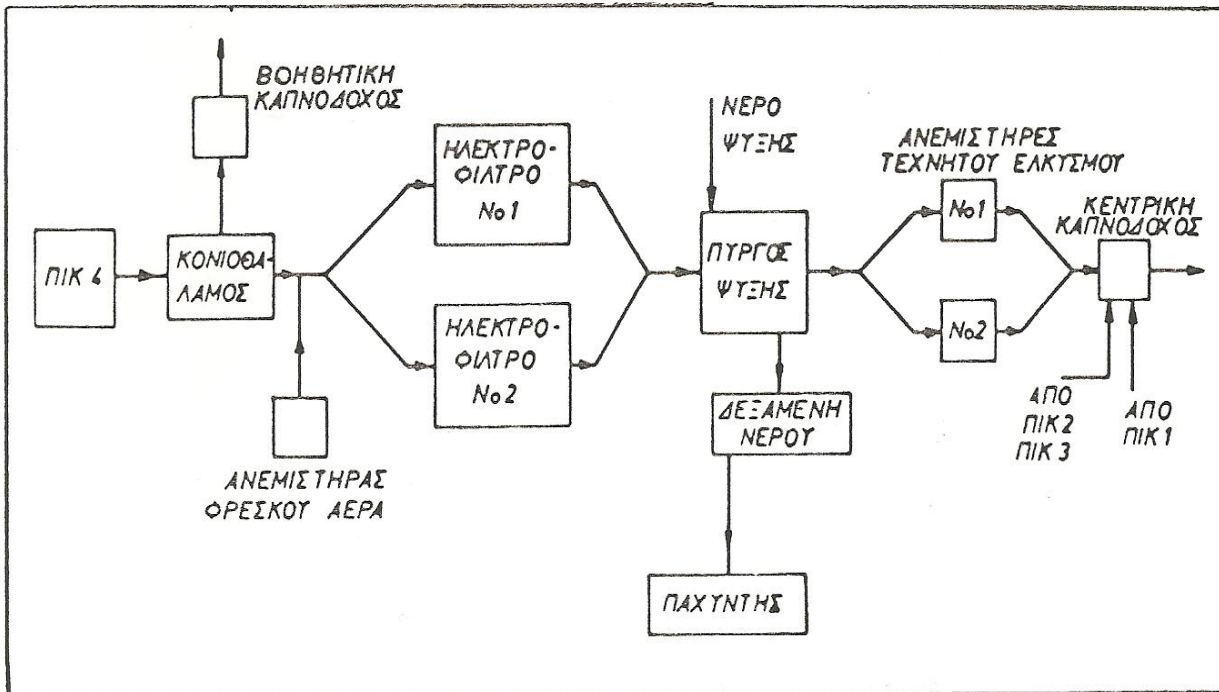
**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.8.**<sup>[19]</sup>

**Χημική ανάλυση των αερίων των περιστροφικών καμίνων (επί ξηρού)**

Συστατικό	%
CO <sub>2</sub>	20
CO	0,5
O <sub>2</sub>	1,5
N <sub>2</sub>	78
SO <sub>2</sub>	0-0,3

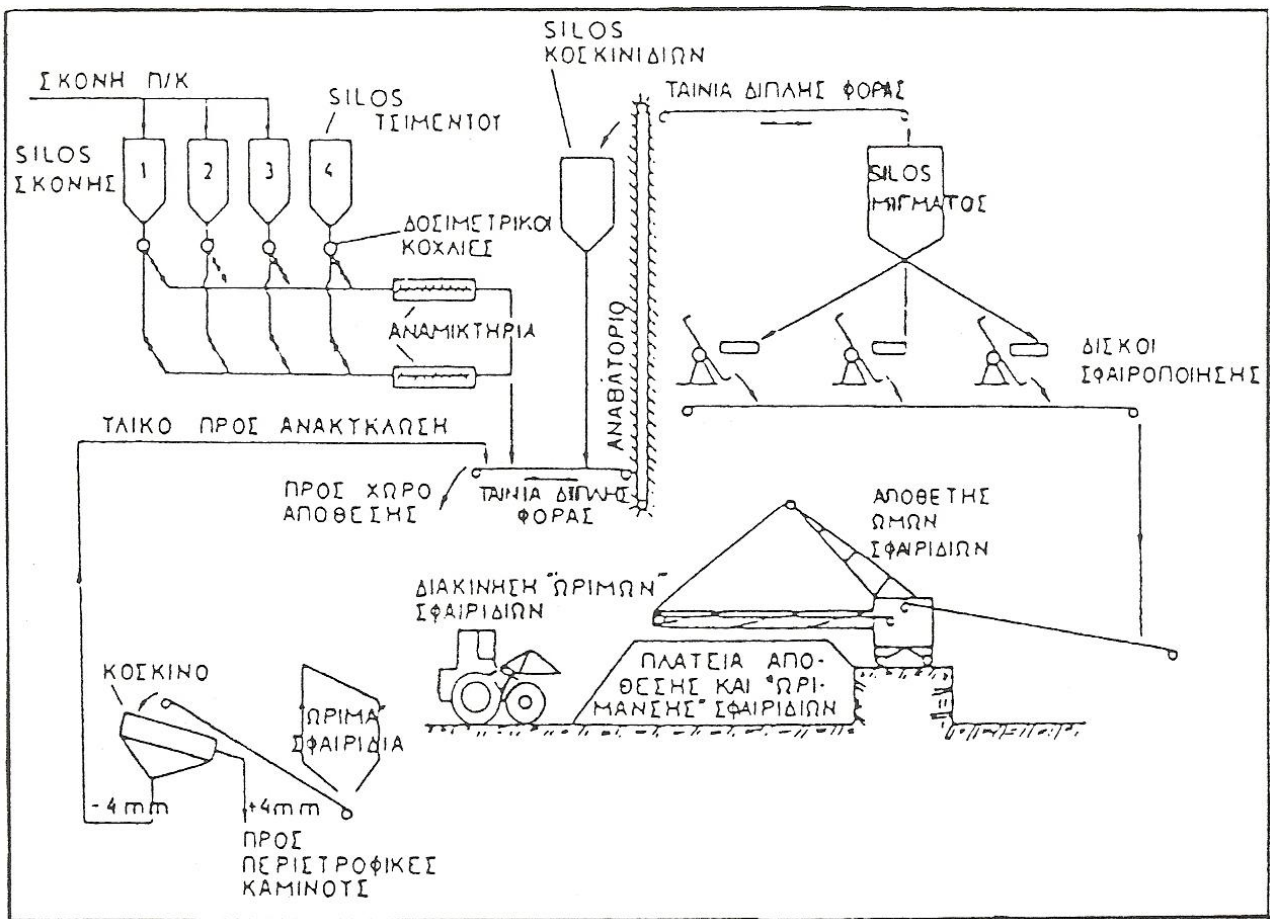


Εικόνα 1.6: Διάγραμμα ροής εγκατάστασης αποκονίωσης στις Π/Κ 1,2,3.<sup>[20]</sup>

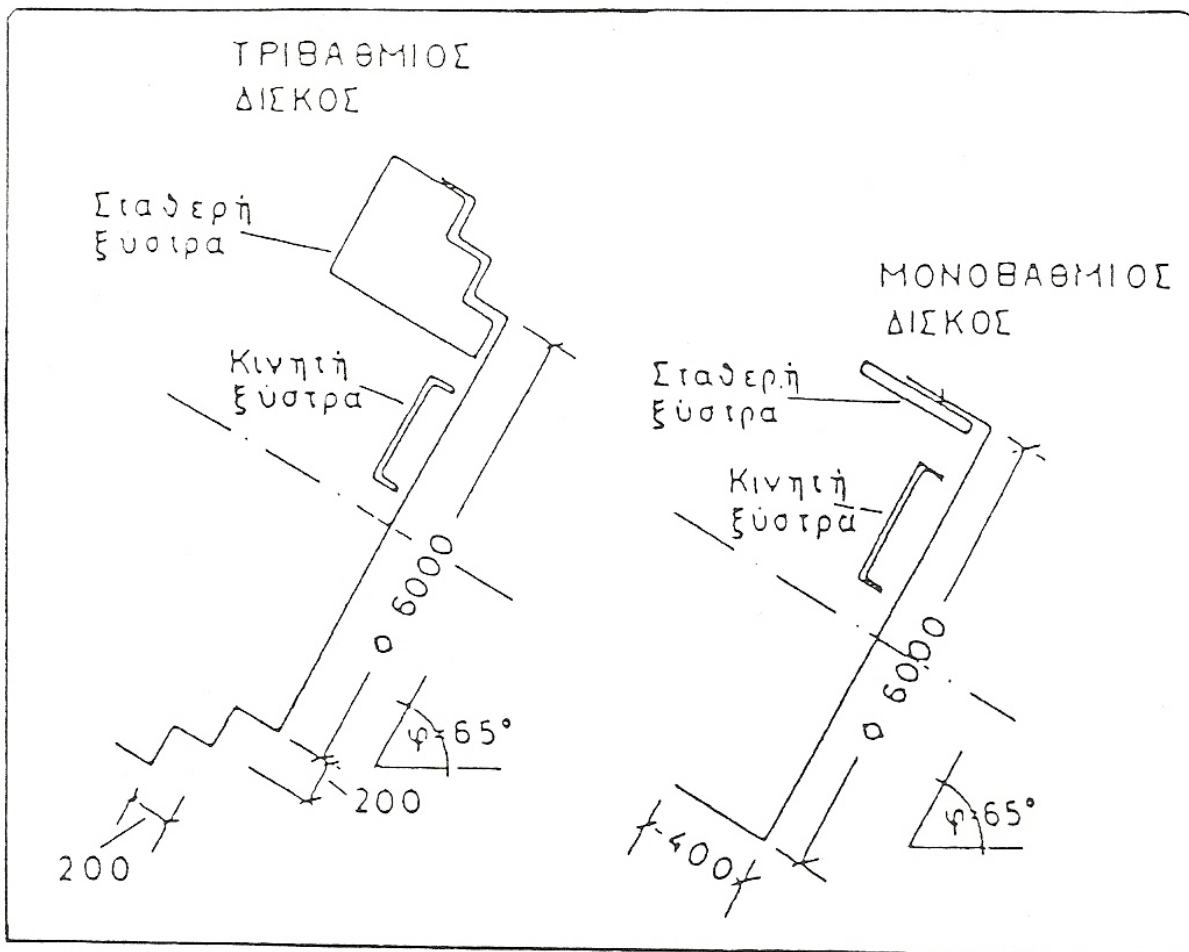


Εικόνα 1.7: Διάγραμμα ροής εγκατάστασης αποκονίωσης της Π/Κ 4. <sup>[20]</sup>

Το διάγραμμα ροής της εγκατάστασης συσφαίρωσης της ξηρής σκόνης δίνεται στην Εικόνα 1.8. Οι δίσκοι σφαιροποίησης της σκόνης είναι τρεις, τύπου flying saucer. Έχουν διάμετρο 6m ο καθένας, κλίση 65° ως προς το οριζόντιο επίπεδο και τριβάθμιο ή μονοβάθμιο πλευρικό τοίχωμα (Εικόνα 1.9). Περιστρέφονται με ταχύτητα 9 στροφές/λεπτό και το μίγμα τροφοδοτείται στο κέντρο του δίσκου. Η συσφαίρωση υποβοηθείται με καταιονισμό νερού. Η ορθή λειτουργία κάθε δίσκου απαιτεί την παρουσία επί τόπου χειριστή, ο οποίος ελέγχει οπτικά τα παραγόμενα σφαιρίδια και επεμβαίνει στην ποσότητα του προστιθέμενου νερού ή του μίγματος στο δίσκο. <sup>[19][23]</sup>

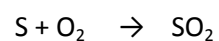
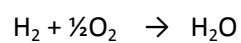
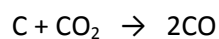
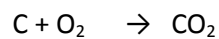


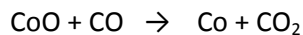
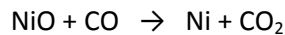
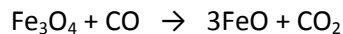
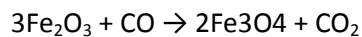
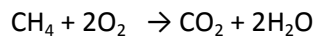
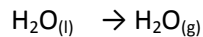
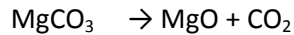
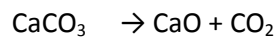
Εικόνα 1.8: Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης συσφαίρωσης. <sup>[23]</sup>



Εικόνα 1.9: Δίσκοι συσφαίρωσης που είναι εγκατεστημένοι στο εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ.<sup>[23]</sup>

Μέσα στην Π/Κ, η αναγωγή προχωρεί ώστε ο δισθενής σίδηρος στο ΠΕΚ να είναι 70-80% του  $Fe_{tot}$  και ο περιεχόμενος άνθρακας 1,5 - 2,5% του ΠΕΚ, για συμπλήρωση της αναγωγής στα ηλεκτροκάμινια (Η/Κ). Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται ενιαία τροφοδοσία των Η/Κ και δεν απαιτείται αντιδραστήρας προθέρμανσης του λατερίτη. Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός της Π/Κ είναι οι ακόλουθες <sup>[18][22]</sup>:





Μέρος του NiO ανάγεται στην Π/Κ, ενώ το υπόλοιπο στην Η/Κ κατά την τήξη. Έτσι το ΠΕΚ περιέχει Ni σε μεταλλική μορφή, αλλά και ως οξείδιο, και τον Fe μερικώς ανηγμένο από αιματίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) σε βουσίτη ( $\text{FeO}$ ).<sup>[18]</sup>

Το υλικό τροφοδοτείται στην Π/Κ και για μικρή απόσταση η θερμοκρασία παραμένει γύρω στους 100 °C με σκοπό την ξήρανση του φορτίου. Στη συνέχεια επέρχεται σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, για να φτάσει τελικά στους 860 - 900 °C στην έξοδο. Η θερμοκρασία εξόδου του υλικού από την Π/Κ έχει μεγάλη λειτουργική σημασία.

Το βασικότερο σημείο της μεταλλουργικής διεργασίας στην Π/Κ είναι ο έλεγχος της καύσης του στερεού καυσίμου, ώστε το παραγόμενο CO να ανάγει το μέταλλευμα, δηλαδή να επιτυγχάνεται ο επιθυμητός βαθμός αναγωγής, ο οποίος αναφέρεται στο λόγο του Fe υπό μορφή  $\text{Fe}_{ll} + \text{Fe}_m$  προς τον συνολικό Fe ( $\text{Fe}_{\text{tot}}$ ) στο μίγμα. Στην περιοχή όπου πραγματοποιείται η αναγωγή επικρατούν δύο διαφορετικές συνθήκες. Μια οξειδωτική ατμόσφαιρα στην επιφάνεια του φορτίου από το: αέρια των καυστήρων και μια αναγωγική ατμόσφαιρα CO στο εσωτερικό του φορτίου.<sup>[22]</sup>

Τη λειτουργία των Π/Κ επηρεάζουν πολλές παράμετροι που σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με βασικές θερμοδυναμικές παραμέτρους όπως πίεση, θερμοκρασία, μεταλλουργικό μίγμα. Πολλές από τις παραμέτρους χρειάζονται ποικιλία χειρισμών για την αντιμετώπιση τους. Επίσης, ο τρόπος λειτουργίας των περιστροφικών επηρεάζει άμεσα την παραγωγικότητα του εργοστασίου. Για παράδειγμα, όσο καλύτερη είναι η ποιότητα του ΠΕΚ, τόσο πιο ομαλή και πιο οικονομική είναι η λειτουργία των Η/Κ. Με τον όρο "ποιότητα του ΠΕΚ" χαρακτηρίζεται ο βαθμός αναγωγής και η θερμοκρασία του. Μεγαλύτερος βαθμός αναγωγής και θερμοκρασία σημαίνει καλύτερη ποιότητα του ΠΕΚ. Ανεξάρτητα των δυσχερειών, στόχος είναι η αύξηση της παραγωγικότητας και της ποιότητας του ΠΕΚ με το μικρότερο κόστος.<sup>[17][18]</sup>

### 2.7.3.3. Τμήμα Ηλεκτροκαμίνων (Η/Κ) <sup>[18][22]</sup>

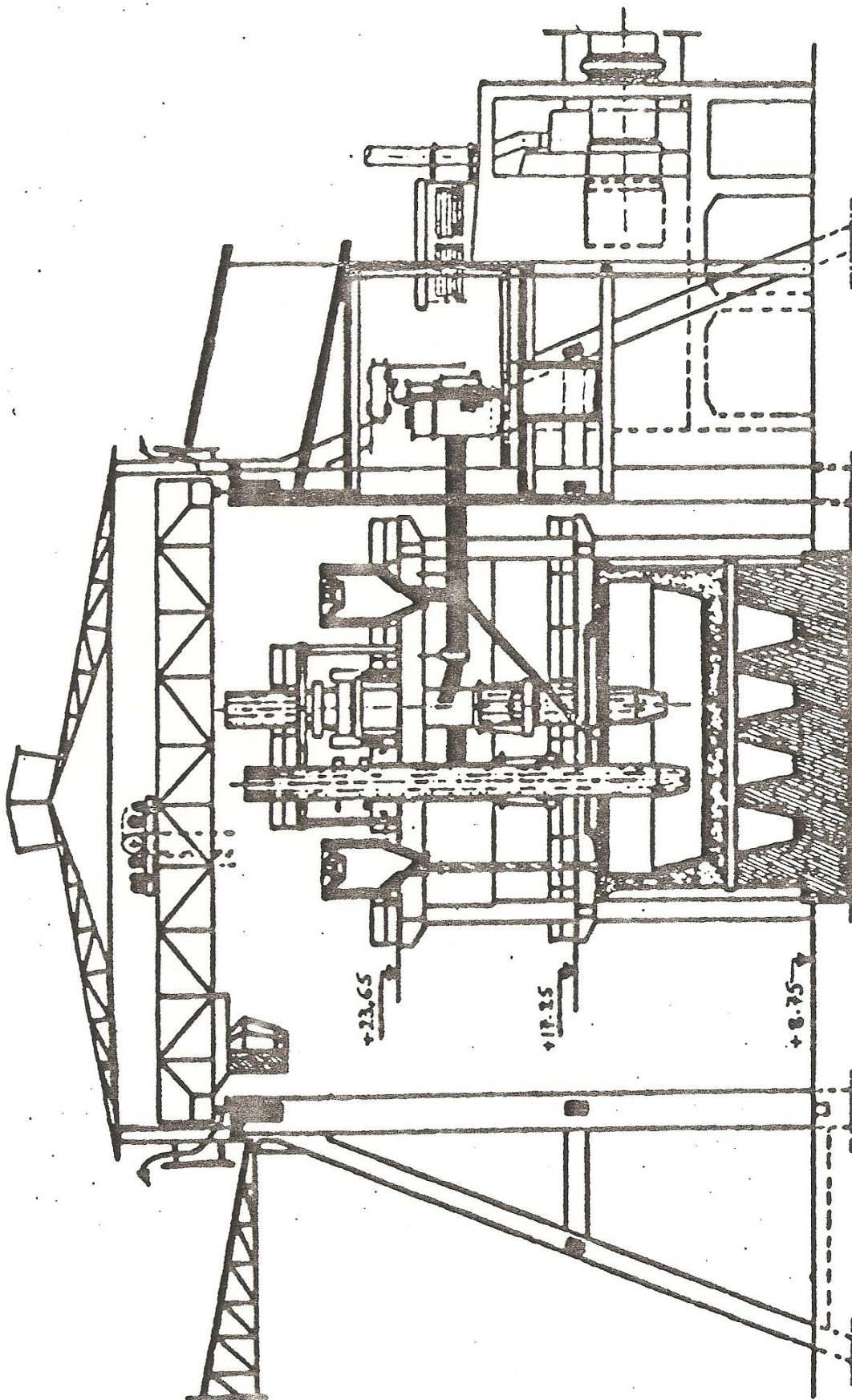
Βασική ασχολία του τμήματος αυτού είναι η αναγωγική τήξη του προϊόντος των Π/Κ στις ηλεκτροκαμίνους που διαθέτει. Αποτελεί την κύρια και νευραλγικότερη φάση εξαγωγής του νικελίου από το μέταλλευμα. Ο αριθμός των Η/Κ ανέρχεται σε πέντε και παρουσιάζουν διαφορές στη δυναμικότητα, στην ισχύ και στο σύστημα λειτουργίας. Το τμήμα πλαισιώνεται με βοηθητικό εξοπλισμό για την εξυπηρέτηση και πραγματοποίηση της εύρυθμης λειτουργίας των Η/Κ. Αποτελείται από το σύστημα των γερανών, τους κάδους μεταφοράς του ΠΕΚ (Benpes), το κύριο και εφεδρικό αντλιοστάσιο.

Η ηλεκτρική κάμιнос (Εικόνα 1.10) είναι μια θερμική συσκευή που χρησιμοποιείται για την τήξη μετάλλων και μεταλλευμάτων ή συμπυκνωμάτων. Η απαιτούμενη ενέργεια τήξης είναι ηλεκτρική και προσάγεται στο φορτίο είτε με ακτινοβολία είτε με "εμβάπτιση" των ηλεκτροδίων στη σκωρία Στη δεύτερη κατηγορία εντάσσονται και οι ηλεκτροκάμινοι τήξης του ΣΕΛ, όπου ουσιαστικά η σκωρία παίζει το ρόλο θερμαντικού στοιχείου ή απλά αντίστασης.

Η χρησιμοποίηση της Η/Κ, παρότι πρόκειται για μια ενεργοβόρα εγκατάσταση διεξαγωγής αναγωγικής τήξης υλικών, στην περίπτωση των λατεριτών εξασφαλίζει μια σειρά πλεονεκτημάτων, που δεν μπορούν να δώσουν άλλοι τύποι καμίνων. Συνοπτικά τα πλεονεκτήματα αυτά είναι:

- Ευχερής επίτευξη υψηλής τοπικής θερμοκρασίας λειτουργίας.
- Ελεγχόμενη παροχή θερμότητας λόγω επέμβασης στην τάση εξόδου του μετασχηματιστή.
- Δυνατότητα τροφοδοσίας λεπτόκοκκου υλικού χωρίς απαιτήσεις προηγούμενης συσσωμάτωσης.
- Παραγωγή μικρών όγκων καυσαερίων.
- Δυνατότητα χρήσης ως αναγωγικών όλων των ειδών των στερεών καυσίμων.
- Δυνατότητα προθέρμανσης ή προαναγωγής του υλικού τροφοδοσίας της Η/Κ σε άλλη κάμινο, π.χ. σε περιστροφική.
- Δυνατότητα υπερθέρμανσης της σκωρίας και συνεπώς τήξης δύστηκτων υλικών.
- Η Η/Κ απαιτεί μικρό χώρο για την εξυπηρέτηση της.





Εικόνα 1.10: Ηλεκτρική κάμινος παραγωγής (FeNi) [13]

Βέβαια υπάρχουν και μειονεκτήματα. Το κύριο είναι, όπως ειπώθηκε και προηγούμενα, το υψηλό κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας. Ένα άλλο είναι ότι η Η/Κ ανοικτού λουτρού δεν μπορεί να τροφοδοτηθεί με υλικό που περιέχει υγρασία μεγαλύτερη του 5%.

Το σχήμα των Η/Κ του ΣΕΛ είναι κυκλικό. Τροφοδοτούνται με εναλλασσόμενο τριφασικό ρεύμα που άγεται μέσω τριών αυτοεψιγνόμενων ηλεκτροδίων τύπου Soderberg. Τα ηλεκτρόδια (Η/Δ) καταλαμβάνουν τις κορυφές ισόπλευρου τριγώνου και καθώς καίγονται στο κατώτερο άκρο τους συμπληρώνονται στο ανώτερο με πάστα Η/Δ και μεταλλικό κέλυφος από μαλακό χάλυβα (virgile). Η ονομαστική ισχύς λειτουργίας και ο τρόπος προσαγωγής του ρεύματος διαφέρουν μεταξύ των καμίνων, τροποποιώντας και τη δυναμικότητα παραγωγής τους.

Στην ηλεκτροκάμινο επιτυγχάνονται δύο βασικές διεργασίες:

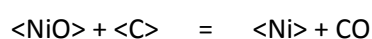
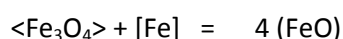
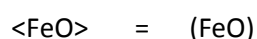
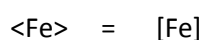
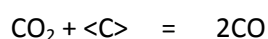
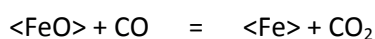
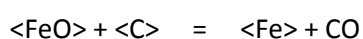
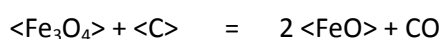
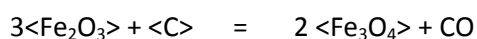
1. Ολοκληρώνεται η αναγωγή των οξειδίων του νικελίου και του σιδήρου.
2. Αυξάνεται η θερμοκρασία του ΠΕΚ, ώστε να τακεί και να επέλθει ο διαχωρισμός του υλικού σε δύο φάσεις στη σκωρία και το κράμα (FeNi).

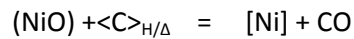
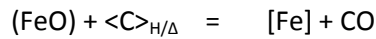
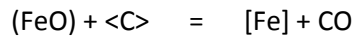
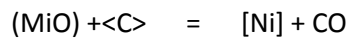
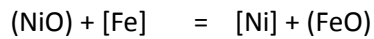
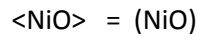
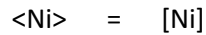
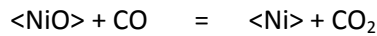
Κάθε στιγμή μέσα στην Η/Κ βρίσκονται οι εξής φάσεις:

- Το τροφοδοτούμενο ΠΕΚ (στερεό).
- Η μεταλλική φάση (FeNi).
- Η φάση της σκωρίας.
- Τα καπναέρια.

Η θερμοκρασία τροφοδοσίας του ΠΕΚ στην Η/Κ είναι 800 - 850 °C. Στους 1150 °C αρχίζει η τήξη του ΠΕΚ και μέχρι την ολοκλήρωση της λαμβάνει χώρα η αναγωγή των οξειδίων του Fe και του Ni σε στερεά κατάσταση, ενώ πάνω από τη θερμοκρασία αυτή οι αντιδράσεις αναγωγής γίνονται μεταξύ υγρών και αερίων φάσεων. Συγχρόνως με την τήξη του ΠΕΚ αρχίζει η καταβύθιση κόκκων Ni και Fe. Η αναγωγή των οξειδίων του Fe και Ni πραγματοποιείται με τη βοήθεια κυρίως του άνθρακα που περιέχει το ΠΕΚ, αλλά και του άνθρακα που περιέχει η πάστα των ηλεκτροδίων, όπως επίσης και του CO που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα της καμίνου.

Οι πιθανότερες αντιδράσεις που γίνονται στην Η/Κ είναι:



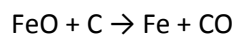


Τα αποτελέσματα των διεργασιών αυτών στην Η/Κ είναι η παραγωγή:

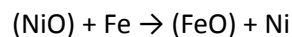
- κράματος FeNi με 13% Νί περίπου,
- σκωρίας,
- απαερίων πλούσιων σε CO και CO<sub>2</sub>.

Η παραλαβή του κράματος γίνεται περιοδικά και οδηγείται στο τμήμα των μεταλλακτών σε θερμοκρασία 1550 °C, ενώ η αποσκωρίωση διαρκεί 20 ώρες το 24ωρο και η σκωρία εξέρχεται σε θερμοκρασία 1250-1400 °C. Η σκωρία με την έξοδο της από την Η/Κ κοκκοποιείται με ρεύμα νερού και οδηγείται στο τμήμα διακίνησης. Εφόσον η τροφοδοσία διατηρείται σταθερή, ο χρόνος παραμονής της σκωρίας στις Η/Κ είναι μεγαλύτερος για μικρότερη προσφερόμενη ενέργεια ανά μονάδα χρόνου.

Αύξηση της διάρκειας παραμονής της σκωρίας στις Η/Κ συνεπάγεται μείωση της περιεκτικότητας της σε FeO, δηλαδή έχουμε:



και η αντίδραση



προχωρεί προς τα δεξιά, συνεπώς επέρχεται αύξηση της περιεκτικότητας σε Ni. Για χαμηλή ισχύ στις Η/Κ, ο λόγος (Ni)/Ni ελαττώνεται και αυξάνεται έτσι η απόδοση σε Ni.

Η σκωρία είναι πλούσια σε FeO και SiO<sub>2</sub> και περιέχει μικρές ποσότητες CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Γενικά οι σκωρίες του εν λόγω συστήματος (Εικόνα 5.8) έχουν σημείο τήξης 1250-1350 °C έναντι των 1550 °C, περίπου, του μετάλλου και ρέουν εύκολα στις θερμοκρασίες των Η/Κ. Το γεγονός αυτό επιβάλλει τη λειτουργία της καμίνου με ανοικτό λουτρό για προστασία από βίαιες εκτονώσεις αερίων, αφού τα Η/Δ πρέπει να βυθιστούν μέσα στη φάση της σκωρίας.

Στον Πίνακα 1.9. δίδεται μια τυπική ανάλυση FeNi-13, ενώ στον Πίνακα 1.10. δίδεται μια τυπική ανάλυση σκωρίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.9<sup>[18]</sup>

## Τυπική χημική ανάλυση FeNi-13

Συστατικό	Ni	Co	S	P	C	Si	Mη	Cr	Fe	As	Co
% κ.β.	12,680	0,480	0,300	0,025	0,020	0,016	0,002	0,032	86,360	0,045	0,040

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.10.<sup>[18]</sup>

## Τυπική χημική ανάλυση σκωρίας Η/Κ

Συστατικό	C	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	S	Σύνολο	Fe <sub>tot</sub>
% κ.β.	0,10	35,90	2,80	0,15	0,02	35,13	5.75	5.35	9,65	3,20	0,50	0,30	98,85	29,90

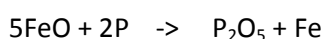
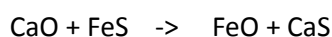
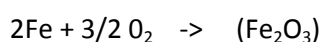
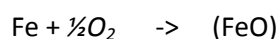
**2.7.3.4. Τμήμα Μεταλλακτών (Μ/Τ)**<sup>[18][22]</sup>

Κύριος στόχος του τμήματος είναι η αύξηση της περιεκτικότητας του FeNi από 13% σε 20-22% Ni με την ταυτόχρονη απομάκρυνση των προσμίξεων θείου και φωσφόρου που είναι ανεπιθύμητες στο τελικό προϊόν. Στο τμήμα αυτό υπάρχουν δυο Μ/Τ τύπου OBM, γνωστοί και με το όνομα Q-BOP, των 50 τόνων ο καθένας, για την επεξεργασία του "FeNi-13".

Το αργό σιδηρονικέλιο που παράγεται στις Η/Κ μεταφέρεται ως τήγμα στους μεταλλάκτες τύπου OBM, όπου γίνεται η κάθαρση του και εμπλουτίζεται σε Ni με την ταυτόχρονη οξειδωση του Fe. Ειδικότερα, ο εμπλουτισμός και η κάθαρση του αργού FeNi επιτυγχάνεται με την εμφύσηση οξυγόνου (O<sub>2</sub>) από 5 ακροφύσια τα οποία βρίσκονται στον πυθμένα του μεταλλάκτη σε διάταξη σχήματος W. Επίσης, γίνεται εμφύσηση προπανίου από τον δακτύλιο του ομόκεντρου σωλήνα, για την προστασία των πυριμάχων του πυθμένα και του ακροφυσίου.

Η εμφύσηση O<sub>2</sub>, για τον εμπλουτισμό του FeNi σε Ni, στηρίζεται στη μεγαλύτερη χημική συγγένεια που έχει ο Fe με το O<sub>2</sub>, από ότι με το Ni. Έτσι, ένα μεγάλο μέρος του σιδήρου οξειδώνεται προς FeO ή Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, αλλά και μέρος νικελίου οξειδώνεται προς ΝίΟ. Μετά από κάθε κύκλο εμφύσησης O<sub>2</sub> γίνεται αποσκωρίωση και στη συνέχεια γίνεται πάλι εμφύσηση O<sub>2</sub>. Τελικά, όταν επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία σιδήρου - νικελίου, το κράμα πηγαίνει προς τη χυτευτική μηχανή.

Οι σημαντικότερες αντιδράσεις οξειδωσης που συμβαίνουν στον μεταλλάκτη είναι:



Η θερμοκρασία του λουτρού ρυθμίζεται με υπολογισμένες ποσότητες στερεού μετάλλου και ασβέστη. Συγχρόνως με τον εμπλουτισμό πρέπει να επιτευχθούν και οι εξής στόχοι:

- επιθυμητή περιεκτικότητα σε νικέλιο του παραγόμενου κράματος,
- καθαρισμός του σιδηρονικελίου από S και P,
- επίτευξη κατάλληλης θερμοκρασίας για την κοκκοποίηση,
- ελαχιστοποίηση της οξείδωσης του νικελίου από το οξυγόνο που εμφυσάται.

Το παραγόμενο FeNi κοκκοποιείται σε μέγεθος κόκκων από 3 έως 30mm, σε δύο μηχανές που δουλεύουν εναλλάξ. Το κοκκοποιημένο FeNi είναι ευκολότερο στη διακίνηση και την ανάμιξη, ενώ έχει και χαμηλότερο κόστος παραγωγής έναντι των χελωνών. Το τριβείο σκωρίας μεταλλακτών έχει σκοπό τη θραύση και λειοτρίβηση σε εμπορεύσιμα κλάσματα της σκωρίας, καθώς επίσης και την ανάκτηση Ni με μαγνητικό διαχωρισμό.

Μια τυπική ανάλυση σκωρίας από τους μεταλλακτες OBM είναι:

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.11.<sup>[18]</sup>

Χημική ανάλυση σκωρίας μεταλλάκτη OBM

Συστατικό	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Ni	NiO+S+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>
%κ.β.	74,80	9,45	7,55	5,45	0,20	2,75

Επίσης στον Πίνακα 1.12. δίνονται τυπικές αναλύσεις των προϊόντων των OBM.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.12.<sup>[18]</sup>

Χημική ανάλυση προϊόντος μεταλλάκτη OBM

Συστατικό	Τύπος FeNi	
	A (% κ.β.)	B (% κ.β.)
Fe	79,72	74,77
Ni	20,00	25,00
As	0,12	0,07
S	0,14	0,14
P	0,02	0,02
<b>Σύνολο</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

## 2.8. Κατανάλωση ενέργειας για παραγωγή νικελίου

Η κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή νικελίου προέρχεται από δύο τομείς: -ην εξόρυξη και προετοιμασία του μεταλλεύματος από τη μία και την κυρίως κατεργασία για την ανάκτηση του μεταλλικού νικελίου από την άλλη. Η κατανάλωση ενέργειας ανά χιλιόγραμμο ανακτώμενου μετάλλου εξαρτάται από:

- Την περιεκτικότητα της πρώτης ή της ενδιάμεσης ύλης σε νικέλιο.
- Την τεχνολογία της εξαγωγής.
- Την απόδοση του τύπου της χρησιμοποιούμενης ενέργειας. Για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας ηλεκτρική ενέργεια έχουμε γενικά μικρότερη απόδοση από ότι χρησιμοποιώντας κατ' ευθείαν ενέργεια καυσίμου.
- Την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του νικελίου ως οξειδίου ή θειούχου. Δηλαδή της ελάχιστης θεωρητικά ενέργειας που χρειάζεται για να διασπαστεί το οξείδιο ή το θειούχο νικέλιο στα συστατικά του.

Μια συγκριτική εικόνα των ενεργειακών αναγκών διαφόρων μετάλλων δίνεται στον Πίνακα 2.1. Ο πίνακας σε ότι αφορά το νικέλιο, αναφέρεται σε κατεργασία Ξειούχου μεταλλεύματος. Από τη στήλη (β) της κύριας κατεργασίας βλέπουμε, ότι η απαιτούμενη ενέργεια για το νικέλιο είναι η μισή της απαιτούμενης ενέργειας για το αλουμίνιο, η διπλή της απαιτούμενης για το χαλκό και τον ψευδάργυρο και η τετραπλάσια της απαιτούμενης για το χάλυβα. Σε ότι αφορά όμως την κατεργασία λατεριτικών μεταλλευμάτων, αυτή είναι δύο με τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτήν που αναφέρεται στον πίνακα για τα θειούχα μεταλλεύματα και αντιπροσωπεύει το 30% της τιμής του νικελίου (αναφερόμαστε πάντα για το σύνολο της απαιτούμενης ενέργειας σε καύσιμα και ηλεκτρική ενέργεια, εκφρασμένη σε kWh).

**Πίνακας 2.1.**  
**Ενέργεια Παραγωγικής Διαδικασίας**

<b>Μέταλλο</b>	<b>Εξόρυξη και προκατεργασία (α)</b>	<b>Κύρια κατεργασία και εξευγενισμός (β)</b>	<b>Σύνολο</b>
Αλουμίνιο	14	57,8	71,8
Νικέλιο	16	26	42
Χαλκός	18,7	14,1	32,8
Ψευδάργυρος	5,1	14,1	19,2
Χάλυβας	2,9	6,4	9,3
Κασσίτερος	;	5,5	;
Μόλυβδος	2,6	5,5	8,1



### 3.Σκωρία ΛΑΡΚΟ

Η σκωρία αποτελεί ένα σημαντικό παραπροϊόν των μεταλλουργικών διεργασιών, που αποτελείται κυρίως από οξείδια μετάλλων, καθώς συλλέγει κάποιες ακαθαρσίες από το σιδηρονικέλιο βελτιώνοντας την ποιότητά του. Η αξιοποίηση του μεταλλουργικού αυτού παραπροϊόντος, αντί της ασφαλούς απόθεσής του, είναι σημαντική για περιβαλλοντικούς και οικονομικούς λόγους καθώς προσφέρει φτηνή εναλλακτική πρώτη ύλη, εξοικονομεί φυσικούς πόρους και μειώνει την ρύπανση του περιβάλλοντος από επιβλαβή στοιχεία όπως βαρέα μέταλλα.

Η βιομηχανία παραγωγής σιδηρονικελίου ΛΑΡΚΟ παράγει δύο τύπους σκωριών. Αυτές των ηλεκτροκαμίνων και αυτή των μεταλλακτών. Η Σκουριά Ηλεκτροκαμίνων – που παράγεται κατά την 3η φάση της παραγωγικής διαδικασίας – αποτελείται κυρίως από οξείδια σιδήρου και διοξείδια πυριτίου, με περιεκτικότητα 35%. Το υπόλοιπο 30% αποτελείται από οξείδια ασβεστίου, μαγνησίου, αλουμινίου και χρωμίου. Η Σκουριά Ηλεκτροκαμίνων χρησιμοποιείται ως υλικό αμμοβολής και ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία τσιμέντου. Η χρήση της δηλαδή ως πρόσθετο υλικό είναι αρκετά διαδεδομένη και υπάρχουν αρκετά ερευνητικά δεδομένα για την θετική επίδραση της στην αύξηση της αντοχής του τσιμέντου παραδείγματος χάρη και προστασία του χάλυβα οπλισμού του σκυροδέματος, χρησιμοποιούμενης είτε μόνη της είτε μαζί με ποζολανικά υλικά. Κατά τη διάρκεια του 2006, πραγματοποιήθηκαν εξαγωγές σκουριάς στη Βόρεια Αμερική για πρώτη φορά στην ιστορία της LARCO, καθώς επίσης αναπτύχθηκαν νέοι σύνδεσμοι με επιχειρήσεις της Βόρειας Αμερικής που δραστηριοποιούνται στη λειαντική βιομηχανία. Στην ελληνική βιομηχανία τσιμέντου, οι τοπικές πωλήσεις σε εταιρίες που δραστηριοποιούνται στον τομέα αμμοβολής, ενισχύθηκαν.

Η Σκουριά Μεταλλακτών - που παράγεται κατά την 4η φάση της παραγωγικής διαδικασίας – αποτελείται κυρίως από οξείδια σιδήρου (80% FeO) και κοκκοποιείται σε μέγεθος 5 mm. Η Σκουριά Μεταλλακτών χρησιμοποιείται ως σύνολο για την παραγωγή ειδικού τύπου σκυροδέματος και για την κάλυψη σωλήνων πετρελαίου, στην Ευρώπη, τη Βόρεια Αφρική και τη Μέση Ανατολή. Η συνολική ποσότητα που παρήχθη το 2006 χρησιμοποιήθηκε σε μελέτες στη Νιγηρία, ΗΠΑ, Ιταλία, Καναδά, Ε.Α.Ε., Νορβηγία και μακροχρόνιες συμβάσεις εξασφαλίστηκαν, οι οποίες εντάσσονται στο πλαίσιο της νέας εταιρικής στρατηγικής για διεξόδου σε νέες αγορές.

Στόχος της ΛΑΡΚΟ είναι η διακίνηση μεγαλύτερων ποσοτήτων σκωρίας Η/Κ και Μεταλλακτών προς πώληση αφού η αξία των παραπροϊόντων αυτών είναι εξαιρετικά χαμηλή και μόνο σε μεγάλες ποσότητες είναι δυνατόν να μεταφερθούν και να πωληθούν.<sup>[24][25]</sup>

## 4.Αναλυτικές Μέθοδοι.

### 4.1. Μέθοδος XRD<sup>[26]</sup>

Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό, όπως τα ορυκτά που εξετάσαμε.

Από την XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Η κρυσταλλική διάταξη που προκύπτει από μετρήσεις XRD, προσδιορίζει τις ιδιότητες του υλικού.

Η ανάλυση XRD χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για τη διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για τη μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για την διευκρίνιση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων και γενικά για τον σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών.

Η ανάλυση XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης ( 1912-von Laue) μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών Χ, γνωστού μήκους κύματος λ, επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας Χ, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg(1912).

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Με τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση, γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.

Υπάρχουν 2 τεχνικές ανάλυσης XRD:

1. Η τεχνική της περίθλασης σε σκόνη δείγματος ή πολυκρυσταλλίτες

(Powder diffraction or Polycrystalline Diffraction).

2. Η τεχνική της περίθλασης σε μεμονωμένους κρυστάλλους (Single crystal diffraction)

Στην πρώτη περίπτωση, που χρησιμοποιείται και ευρέως στην πράξη, το δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μικροκρυσταλλικής δομής, με κρυσταλλίτες μεγέθους

$0,5 \cdot 10^{-2} - 0,5 \cdot 10^{-3}$ mm και το ακτινοδιάγραμμα που προκύπτει (ένταση προς γωνία

περίθλασης) χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση ουσιών, τον προσδιορισμό φυσικών ιδιοτήτων, τη μέτρηση κρυσταλλικών μεγεθών και για τη διασάφηση κρυσταλλικής δομής, ιδιαίτερα μετά την εισαγωγή της μεθόδου αξιολόγησης κατά Rietveld. Για τη δεύτερη μέθοδο απαιτούνται μεμονωμένοι μονοκρύσταλλοι μεγέθους

0,1 – 0,6mm και η αξιολόγηση γίνεται συνήθως με φωτογραφική καταγραφή. Τα μοντέρνα όργανα περίθλασης ακτινών X είναι συνήθως όργανα περίθλασης από σκόνη δείγματος.

#### Περίθλαση ακτινών Χαπό σκόνη δείγματος.

Στο σχήμα απεικονίζεται ένα περιθλασίμετρο ακτινών X που χρησιμοποιεί σκόνη δείγματος με γεωμετρία Bragg-Brentano.

Η πηγή (R) είναι ένας σωλήνας ακτινών X (συνήθως χρησιμοποιείται λυχνία Cu) και με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα (M) (συνήθως από κρυσταλλικό γραφίτη) προκύπτει μονοχρωματική ακτινοβολία (CuK $\alpha$ ), η οποία διέρχεται από διάφορες διατάξεις εστιασμού (F) και ευθυγράμμισης της δέσμης (S=Soller slits) πριν πέσει στο δείγμα (P). Το δείγμα είναι κονιοποιημένο σε λεπτή και ομογενή σκόνη (κοκκομετρία κάτω από 25 $\mu$ m) και ο υποδοχέας του δείγματος μπορεί να περιστρέφεται με σκοπό τη δημιουργία τυχαίων προσανατολισμών των κρυστάλλων. Έτσι, όταν η δέσμη ακτινών X διέλθει μέσω του δείγματος, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός των κρυσταλλιτών θα είναι προσανατολισμένος, έτσι

ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.

Η περιθλώμενη ακτινοβολία μετά την ευθυγράμμιση της πέφτει πάνω στον ανιχνευτή (D), ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση με το δείγμα με τη διπλή γωνιακή ταχύτητα  $2\theta$ , ανάλογα με τα όργανα WD-XRF της ανάλυσης με φθορισμό ακτινών X.

Ο ανιχνευτής είναι συνήθως ένας απαριθμητής σπινθηρισμού ή ανιχνευτής στερεάς κατάστασης (SSD).

Κατά την προετοιμασία του προς εξέταση δείγματος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η κοκκομετρία του υλικού, το πάχος του δείγματος, ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων και η επίπεδη επιφάνεια του δείγματος, έτσι ώστε τα ακτινογραφήματα που λαμβάνονται να μην παρουσιάζουν πλάτεμα ή μετατόπιση κορυφών.

#### Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση στην XRD. Ακτινογραφήματα XRD.

Σ' ένα ακτινογράφημα περίθλασης ακτινών X η τεταγμένη αντιπροσωπεύει την ένταση των κορυφών σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο (Cps) και η τετμημένη τη γωνία

$2\theta$  του γωνιομέτρου, ενώ σε κάθε κορυφή αναγράφεται αυτόματα η κρυσταλλική απόσταση  $d$ . Η ένταση των κορυφών κανονικοποιείται ως προς την ένταση της μεγαλύτερης κορυφής στο φάσμα.

Η ποιοτική ανάλυση του δείγματος γίνεται με τη βοήθεια ειδικών λογισμικών του οργάνου, όπου συγκρίνονται οι πειραματικές κορυφές με αποθηκευμένα φάσματα κόνεων PDF (Powder Diffraction Files) της Επιτροπής για Πρότυπα Περίθλασης Ακτινών X, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιείται η μέθοδος προσθήκης του αναλυτή στο δείγμα. Σε μια καθορισμένη γωνία  $2\theta$ , που αντιπροσωπεύει ως επί το πλείστον τη μεγαλύτερη σε ένταση κορυφή της κρυσταλλικής ένωσης, σταθεροποιείται το γωνιόμετρο και μετρώνται οι παλμοί πριν και μετά την προσθήκη.

Οι συγκεντρώσεις που μπορούν να προσδιορισθούν με τη μέθοδο XRD πρέπει να είναι πάνω από 1%, αν και με τους μοντέρνους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης. Λόγω του μικρού τους θορύβου, ανιχνεύονται συγκεντρώσεις της τάξης 0,1% ανάλογα με το δείγμα.

### Εφαρμογές της XRD

Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης με πολλές δυνατότητες εφαρμογής τόσο στον ερευνητικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο, δίνοντας λεπτομερείς πληροφορίες για τη δομική και χημική σύσταση των ενώσεων. Ειδικότερα επιτυγχάνεται:

- Ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) μεμονωμένων ή πολλαπλών κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα άγνωστο δείγμα.
- Ποσοτική ανάλυση γνωστών κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα μίγμα.
- Κρυσταλλογραφία – εύρεση κρυσταλλικής δομής.
- Ανάλυση σε μη κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, όπως μεταβολές των κρυσταλλικών φάσεων με τη θερμοκρασία, πίεση ή στην αέρια φάση.
- Ανάλυση επιφανειών και λεπτών υμενίων.
- Ανάλυση υφής(texture) ενός υλικού.

Ένα ευρύ φάσμα φυσικών ή βιομηχανικών υλικών ανόργανης ή οργανικής φύσεως μπορεί να χαρακτηριστεί με τη XRD, όπως:

- Χημικά αντιδραστήρια
- Σωματίδια της ατμόσφαιρας
- Αμίαντος

- Πετρώματα
- Αργιλοπυριτικά ορυκτά
- Ζεόλιθοι
- Πολυμερή
- Μέταλλα
- Τσιμέντο και δομικά υλικά
- Εγκληματολογικά ευρήματα
- Πιγμέντα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία η XRD χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων.

## 4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)<sup>[26]</sup>

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι μια τεχνική προσδιορισμού των δομικών χαρακτηριστικών των αποθεμάτων των μετάλλων/κραμάτων και της μορφολογίας της επιφάνειάς τους. Η ευρεία εφαρμογή της οφείλεται στην δυνατότητα εκπομπής δέσμης ηλεκτρονίων με πολύ μικρό μήκος κύματος ( $\lambda < 1\text{\AA}$ ), γεγονός το οποίο μπορεί να επιτρέψει ακόμα και την διάκριση των ατόμων του μεταλλικού πλέγματος και την απεικόνιση τους στη συνέχεια σε οθόνη.

Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται εξαιτίας της εκπομπής ηλεκτρονίων από θερμαινόμενη κάθοδο βολφραμίου στην κορυφή μιας στήλης που βρίσκεται υπό κενό, καθώς διέρχεται από ένα επιταχυντή σταθερής τάσης οπότε και αποκτά σταθερό μήκος κύματος. Στην συνέχεια η δέσμη των ηλεκτρονίων απομεγεθύνεται καθώς περνά μέσα από φακούς-συμπυκνωτές και χτυπά το δείγμα με διάμετρο της τάξης των 2-10 nm.

Στην περίπτωση των μεταλλικών υλικών, με την πρόσπτωση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου τα ηλεκτρόνια είτε περιθλώνται είτε διαθλώνται από τα άτομα του πλέγματος. Έτσι, η ηλεκτρονική μικροσκοπία διακρίνεται σε δύο κυρίως κλάδους:

- ❖ Την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η οποία εκμεταλλευόμενη την ανακλώμενη δευτερογενή δέσμη ηλεκτρονίων επιτρέπει τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας.
- ❖ Την ηλεκτρονική μικροσκοπία διείσδυσης (TEM), η οποία εκμεταλλευόμενη την διερχόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιτρέπει τη μελέτη της εσωτερικής δομής .

Συγκεκριμένα, η μικροσκοπία SEM χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των υλικών. Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενούς δέσμης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (250 eV) κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων στα διάφορα μέρη του εξεταζόμενου δείγματος και η μετατροπή αυτών σε εικόνα, τα οποία μετατρέπονται σε εικόνα με την βοήθεια κατάλληλου συστήματος μαγνητικών φακών. Οι μεγεθύνσεις που μπορούν να επιτευχθούν εξαρτώνται από την διακριτική ικανότητα του κάθε συγκεκριμένου οργάνου και κυμαίνονται μεταξύ 10 και  $3 \cdot 10^5$  φορές. Η τεχνική αυτή είναι μη καταστροφική για τα υπό εξέταση δείγματα, απαραίτητη προϋπόθεση είναι όμως είναι τα δοκίμια να έχουν καταστεί αγωγίμα.

## **Οργανολογία**

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός μικροσκοπίου είναι :

1) Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού

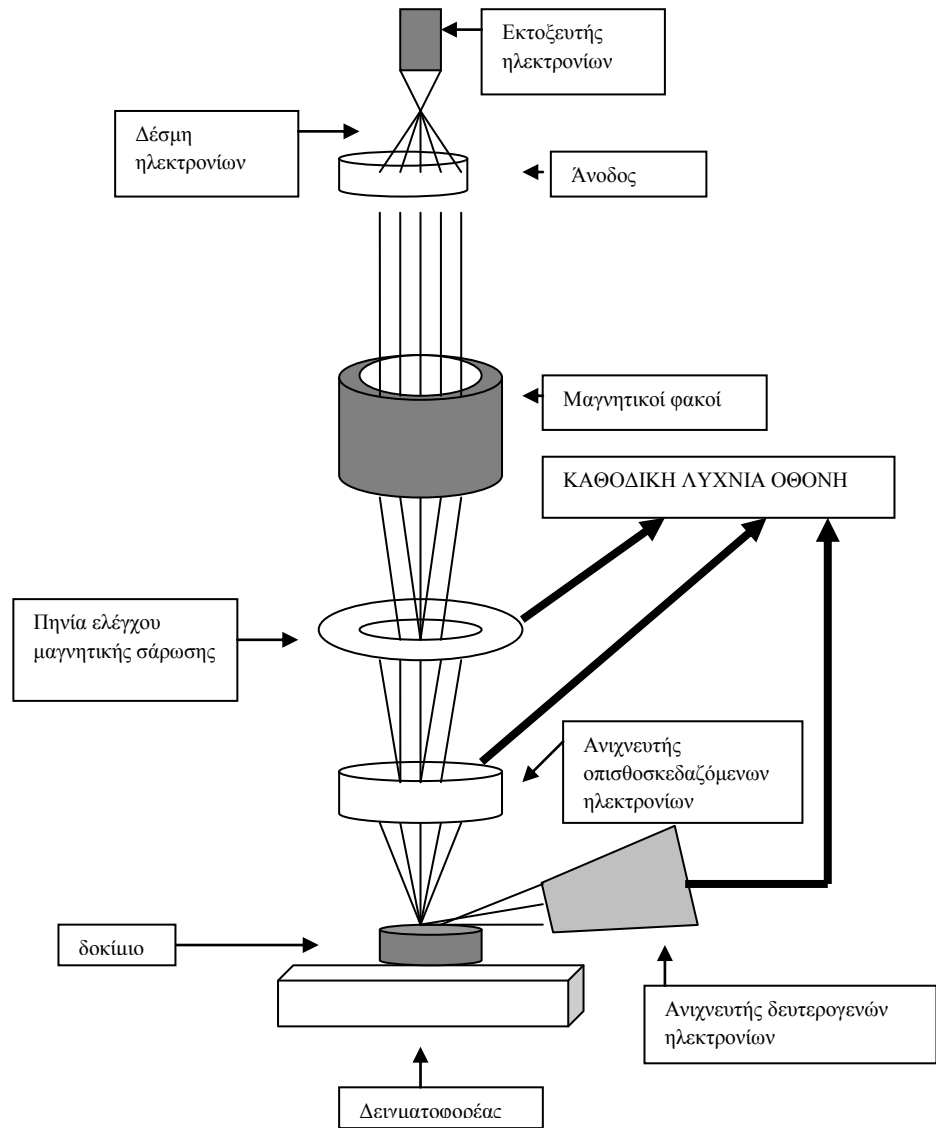
2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος

3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Στο σχήμα 4.1 παρατίθεται το διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου.



Σχήμα 4.1





## 5. Η ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

### 5.1. Εισαγωγή <sup>[21][27][28]</sup>

Κατά την αναγωγή των οξειδίων του Fe και Ni, ενδιαφέρουν οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, το ποσοστό απόδοσης των αντιδράσεων αυτών, η ταχύτητα τους και η εκλυόμενη ή απορροφούμενη ενέργεια. Για να δοθούν απαντήσεις στα παραπάνω θέματα, είναι απαραίτητη η βοήθεια ορισμένων κλάδων της φυσικοχημείας και συγκεκριμένα της χημικής θερμοδυναμικής, της χημικής ισορροπίας, της θερμοχημείας και της χημικής κινητικής.

Το περιεχόμενο της θερμοδυναμικής είναι η εύρεση των καταστάσεων ισορροπίας των φυσικοχημικών συστημάτων και ο υπολογισμός των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν την εξέλιξη ενός συστήματος από την αρχική έως την τελική κατάσταση ισορροπίας. Συνεπώς, η χημική θερμοδυναμική μπορεί να προβλέψει με βεβαιότητα τη δυνατότητα μιας χημικής αντίδρασης να συμβεί ή όχι. Αν μια χημική αντίδραση χαρακτηριστεί ως θερμοδυναμικά μη επιτρεπτή θα ήταν μάταιη κάθε προσπάθεια για την πραγματοποίησή της.

Η χημική ισορροπία εξετάζει την ισορροπία μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων, δηλαδή το ποσοστό απόδοσης των χημικών αντιδράσεων.

Η θερμοχημεία είναι ο κλάδος της φυσικοχημείας ο οποίος ασχολείται με τον υπολογισμό του ποσού της θερμότητας το οποίο απορροφάται ή απελευθερώνεται κατά τις χημικές αντιδράσεις. Και επειδή οι χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν συνήθως υπό σταθερή πίεση, π.χ. κατά την άμεση αναγωγή, η θερμότητα αυτή  $Q_p$  είναι ίση με τη μεταβολή της ενθαλπίας ( $\Delta H$ ) του συστήματος κατά τη μετάβαση του από τη μια κατάσταση στην άλλη.

Η χημική κινητική μελετά την ταχύτητα των αντιδράσεων αναγωγής στην προκειμένη περίπτωση, με όλους τους παράγοντες που την επηρεάζουν, και ερμηνεύει την ταχύτητα από άποψη μηχανισμού. Σκοπός της κινητικής έρευνας είναι η εξαγωγή εμπειρικών σχέσεων που συνδέουν την ταχύτητα της αντίδρασης με τις μακροσκοπικές μεταβλητές του συστήματος που την επηρεάζουν (συγκέντρωση, θερμοκρασία, πίεση). Η εξίσωση ταχύτητας που προκύπτει εργαστηριακά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του μηχανισμού της αντίδρασης, της διαδοχής δηλαδή των στοιχειωδών βημάτων που περιγράφει πώς τα τελικά προϊόντα προκύπτουν από τα αρχικά αντιδρώντα και την αποκάλυψη του βραδύτερου, με σκοπό την επιτάχυνση του. Έτσι, με τη χημική κινητική είναι δυνατή η επέμβαση προς επιτάχυνση ή (όπου είναι σκόπιμο) προς επιβράδυνση των χημικών αντιδράσεων.

Επειδή αναφερόμαστε στην αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου είναι χρήσιμο να εξεταστούν τα οξείδια αυτά, δηλαδή να εξεταστεί το σύστημα Fe-O.

### 5.2. Σίδηρος <sup>[21][29]</sup>

Ο σίδηρος είναι το 26<sup>ο</sup> στοιχείο του περιοδικού συστήματος. Τα ατομικό του βάρος είναι 55,85, το ειδικό του βάρος 7,864g/cm<sup>3</sup> και το σημείο τήξεως του 1539 °C. Εμφανίζεται με δύο σθένη (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), ενώ το σύστημα κρυστάλλωσης του μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία δίνοντας τρεις αλλοτροπικές μορφές, τον Fe-α, τον Fe-γ και τον Fe-δ.

Σε αντιστοιχία με την τελευταία παρατήρηση, ο Fe κρυσταλλώνεται έως τους 911 °C στο κυβικό χωροκεντρωμένο, έπειτα μεταπίπτει στο κυβικό εδρο-κεντρωμένο διατηρώντας αυτή τη δομή έως τους

1400 °C, ενώ από τους 1400 °C το σύστημα κρυστάλλωσης αλλάζει ξανά προς το κυβικό χωροκεντρωμένο, έως τους 1539 °C όπου τήκεται. Αυτές οι αλλοτροπικές μεταβολές του Fe κατά τη θέρμανση ή ψύξη δίνουν στον Fe πολλές από τις χρήσιμες φυσικές του ιδιότητες.

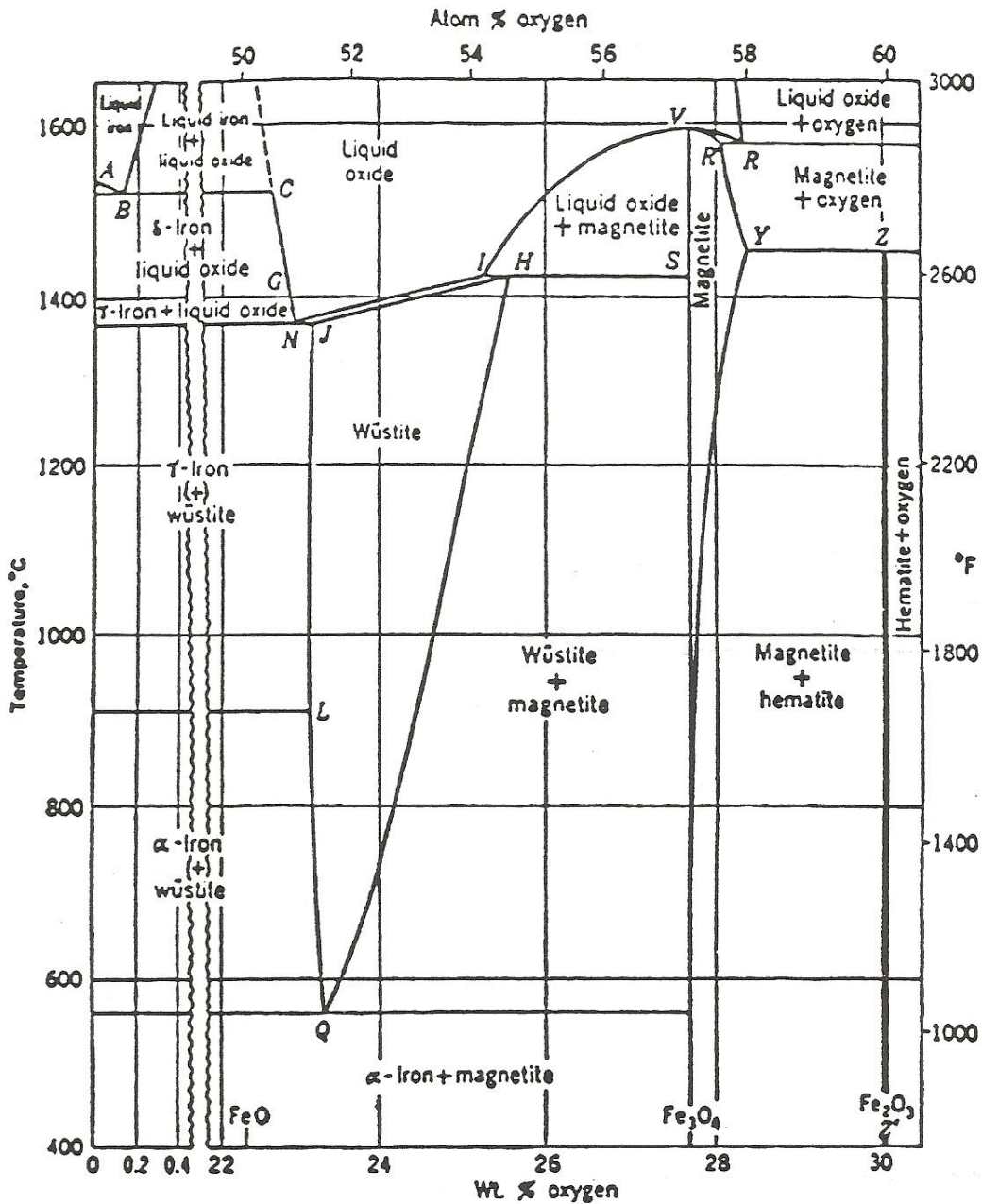
Ο καθαρός Fe έχει γκρίζο ανοιχτό χρώμα και είναι μαλακός σε σχέση με το χάλυβα. Είναι ελατός και μαγνητικός και μπορεί να υποστεί σφυρηλάτηση. Στους 768 °C χάνει τις μαγνητικές του ιδιότητες. Συνήθεις προσμίξεις στο Fe είναι ο άνθρακας, το πυρίτιο, ο φωσφόρος και το θείο. Ο σίδηρος με τον άνθρακα σχηματίζουν μια σημαντική σειρά κραμάτων, τους χάλυβες. Τέλος η παρουσία των προσμίξεων μειώνει σημαντικά το σημείο τήξης και άλλες φυσικοχημικές ή μηχανικές ιδιότητες του Fe.

### 5.3. Το σύστημα Fe-O<sup>[29][30]</sup>

Η θερμοδυναμική του συστήματος σίδηρος - οξυγόνο μελετήθηκε λεπτομερειακά από τους Darken και Garry. Στην Εικόνα 2.1 δίνεται η σύσταση των φάσεων ισορροπίας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για ολική πίεση 1 Atm. Στην ίδια εικόνα δίνονται επίσης οι θερμοκρασίες, οι περιεκτικότητες σε οξυγόνο και οι λόγοι ισορροπίας  $P_{CO}/P_{CO_2}$ , για καθορισμένα σημεία του διαγράμματος. Το οξυγόνο είναι διαλυτό στον σίδηρο μόνο μέχρι ενός περιορισμένου βαθμού. Στην ευτηκτική θερμοκρασία 1524 °C, η μέγιστη διαλυτότητα είναι 0,16% O, πάνω από την οποία σχηματίζεται ξεχωριστή φάση υγρού οξειδίου που περιέχει 22,6% O.

Στο διάγραμμα αυτό φαίνονται οι 6 διαφορετικές στερεές ή υγρές φάσεις του σιδήρου:

- ✓ Στερεός μεταλλικός σίδηρος, ο οποίος υποδιαιρείται σε Fe-α, Fe-γ και Fe-δ στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα 2.2.
- ✓ Οξείδιο του δισθενούς σιδήρου, FeO ή βουσίτης. Ο βουσίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα του τύπου NaCl (κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα οξυγόνου, όπου τα ιόντα Fe βρίσκονται στα διαστήματα μεταξύ των μεγαλύτερων ιόντων οξυγόνου). Ο βουσίτης είναι ασταθής κάτω από τους 560 °C και έχει μεταβλητή σύσταση με συνήθη έλλειψη ατόμων Fe. Ο χημικός του τύπος είναι πιο ακριβής με τη μορφή Fe<sub>x</sub>O. Το x υπολογίζεται από το διάγραμμα στην Εικόνα 2.1.
- ✓ Μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ή μαγνητίτης (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Πρόκειται για ένα μαγνητικό ορυκτό με 72,4% Fe και 27,6% O<sub>2</sub> όταν είναι καθαρό. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, όπου τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα και τα μικρότερα ιόντα Fe είναι κατανομημένα στα διαστήματα μεταξύ των ατόμων οξυγόνου. Συνήθεις προσμίξεις του μαγνητίτη είναι τα στοιχεία Ti, Mg, Al, Ni, Cr, V και Mn.
- ✓ Οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή αιματίτης. Αποτελεί το πιο σημαντικό ορυκτό του σιδήρου. Όταν είναι καθαρός περιέχει 70% περίπου Fe και 30% O<sub>2</sub>. Ο σίδηρος στον αιματίτη βρίσκεται στο υψηλότερο επίπεδο οξείδωσης. Κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα του τύπου κορουνδίου. Το κρυσταλλικό πλέγμα περιέχει 18 ιόντα O<sup>2-</sup> τοποθετημένα στο κυβικό εδροκεντρωμένο και 12 ιόντα Fe<sup>3+</sup> που καταλαμβάνουν τα 2/3 των οκταεδρικών ενδιάμεσων θέσεων.



Point	°C	% O	$p_{CO_2}/p_{CO}$	Point	°C	% O	$p_{CO_2}/p_{CO}$	$p_{O_2}$ (atm)
A.....	1539			Q.....	560	23.26	1.05	
B.....	1528	0.16	0.209	R.....	1583	28.30		1
C.....	1528	22.60	0.209	R'.....	1583	28.07		1
G.....	1400°	22.84	0.263	S.....	1424	27.64	16.2	
H.....	1424	25.60	16.2	V.....	1597	27.64		0.0575
I.....	1424	25.31	16.2	Y.....	1457	28.36		1
J.....	1371	23.16	0.282	Z.....	1457	30.04		1
L.....	911°	23.10	0.447	Z'.....		30.06		
N.....	1371	22.91	0.282					

° Values for pure iron.

Εικόνα 5.1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων στο σύστημα Fe - O. [21]

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

- Ο γκαιτίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{FeOOH}$ ), που είναι ένας ένυδρος τύπος αιματίτη και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται συχνά ο όρος "λειμωνίτης". Το χρώμα του γκαιτίτη κυμαίνεται μεταξύ καφέ και κόκκινου.
- Ο λειμωνίτης, του οποίου το χρώμα είναι κίτρινο. Η χημική του σύσταση ορισμένες φορές αναφέρεται ως  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , αλλά οι αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων X δείχνουν ότι γκαιτίτης και λειμωνίτης είναι όμοιοι.
- Ο σιδηρίτης ( $\text{FeCO}_3$ ), ο οποίος περιέχει 48,2% Fe όταν είναι καθαρός.
- Ο σιδηροπυρίτης ή μαρκασίτης  $\text{FeS}_2$ , ο οποίος χρησιμοποιείται ως πηγή Fe σε ειδικές περιπτώσεις, επειδή το S είναι ανεπιθύμητο στα προϊόντα από σίδηρο και χάλυβα.
- Ο πυρροτίνης  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ , ο οποίος -όπως και ο βουσίτης- έχει έλλειψη ατόμων Fe λόγω "οπών" κατιόντων στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Επίσης, όπως και ο σιδηροπυρίτης, ο πυρροτίνης χρησιμοποιείται σπάνια ως πηγή Fe. Ο πυρροτίνης είναι μαγνητικός.

#### 5.4. Θερμοδυναμική των αναγωγικών αντιδράσεων των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου

Στην αναγωγική φρύξη των λατεριτικών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, είναι οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του Fe και του Ni. Η αναγωγή αυτή μπορεί να διεξαχθεί με την παρουσία διαφόρων αναγωγικών μέσων. Τα πιο συνηθισμένα αναγωγικά μέσα είναι ο άνθρακας (C), το CO, το  $\text{H}_2$  και τα μίγματα των αερίων αυτών. Στην παρούσα εργασία μελετάται η αναγωγή με χρήση γαιάνθρακα ως αναγωγικού καυσίμου. Επομένως, αναγωγικό μέσο στην περίπτωση αυτή αποτελεί ο C είτε ως στερεός C είτε ως CO.

Η θερμοδυναμική της αναγωγής των οξειδίων του Fe και του Ni, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, ασχολείται με την ισορροπία του συστήματος των οξειδίων - αναγωγικών μέσων. Στη μεταλλουργία οι αντιδράσεις αναγωγής πραγματοποιούνται συνήθως υπό σταθερή πίεση, οπότε ενδιαφέρει η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας ( $\Delta G$ ), με τον υπολογισμό της οποίας μπορεί να προβλεφθεί εάν η αναγωγική αντίδραση είναι δυνατή ή όχι. Η θερμοδυναμική όμως δεν μπορεί να προβλέψει πόσο γρήγορα θα συμβεί η αντίδραση, διότι αυτό εξαρτάται από τις συνθήκες που ρυθμίζουν την κινητική της.

Οι μεταβολές της ελεύθερης ενθαλπίας ( $\Delta G$ ) κατά τις χημικές αντιδράσεις μπορούν να υπολογιστούν. Έτσι, το  $\Delta G$  μιας χημικής αντίδρασης, υπό σταθερή θερμοκρασία (και πίεση), δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

όπου H είναι η ενθαλπία ή αισθητή θερμότητα ή θερμικό περιεχόμενο του συστήματος, T η θερμοκρασία και S η εντροπία της ενδεχόμενης μεταβολής στο σύστημα.

Σε μια αυθόρμητη χημική αντίδραση η εντροπία της αντίδρασης θα αυξηθεί ( $\Delta S > 0$ ). Συνεπώς ο όρος  $T\Delta S$  θα αυξηθεί. Άρα το  $\Delta G$  θα μειωθεί, ανεξάρτητα αν το  $\Delta H$  είναι θετικό (ενδόθερμη αντίδραση) ή αρνητικό (εξώθερμη αντίδραση). Δηλαδή, αν το  $\Delta G$  μιας χημικής αντίδρασης είναι

αρνητικό ( $\Delta G < 0$ ) σημαίνει ότι η αντίδραση θα προχωρήσει αυθόρμητα, υπό τον όρο βέβαια ότι δεν υπάρχουν κινητικά εμπόδια. Εάν  $\Delta G > 0$ , η αντίδραση είναι θερμοδυναμικά αδύνατη να πραγματοποιηθεί, ενώ εάν  $\Delta G = 0$ , η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία.

Το αν η αντίδραση είναι θερμοδυναμικά δυνατή ή όχι εξαρτάται από τη χημική συγγένεια ( $\Delta A$ ), δηλαδή από την τάση των στοιχείων να ενωθούν μεταξύ τους στις εξεταζόμενες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και σύστασης ( $\Delta A = -\Delta G$ ).

Η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας ενός σώματος που εκφράζεται στους 25 °C (298 K) και για 1 mole αναφέρεται ως πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού του σώματος ( $\Delta G^\circ$ ). Η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας ( $\Delta G$ ) μιας χημικής αντίδρασης είναι το αλγεβρικό άθροισμα των ελεύθερων ενθαλπιών των σωμάτων που συμμετέχουν σε αυτή. Λαμβάνοντας υπόψη και την τιμή της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας ( $T = 25$  °C, για το σχηματισμό 1 mole ενός σώματος) προκύπτει ότι:

$$\Delta G^\circ = \sum G_T^\circ \text{ προϊόντων} - \sum G^\circ \text{ αντιδρώντων}$$

ή

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \ln K_p,$$

όπου  $K_p$  η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης για θερμοκρασία  $T$ , οπότε,

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT(\sum n \ln P_{\text{πρ.}} - \sum n \ln P_{\text{αντ.}}),$$

όπου  $P$  οι μερικές πιέσεις και  $n$  οι στοιχειομετρικοί συντελεστές.

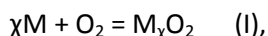
Έτσι λοιπόν, εάν είναι γνωστή η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας μιας αντίδρασης στη θερμοκρασία  $T$ , μπορεί να υπολογιστεί και η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης στη θερμοκρασία αυτή (δηλαδή η έκταση στην οποία μπορεί να λάβει χώρα η αντίδραση στη θερμοκρασία  $T$ ). Η σχέση μεταξύ της σταθεράς ισορροπίας  $K_p$  και του  $\Delta G^\circ$  είναι:

$$\log K_p = - \frac{\Delta G_T^\circ}{4.575 \cdot T}$$

Το διάγραμμα του Ellingham αποτελεί τη γραφική παράσταση της εξίσωσης Gibbs - Helmholtz:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ$$

της αντίδρασης οξειδωσης των στοιχείων προς οξείδια:



σε συντεταγμένες  $\Delta G^\circ$ ,  $T$  (Εικόνα 6.2).

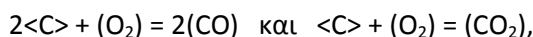
Σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή, όπου δεν επέρχεται αλλαγή κατάστασης (αλλοτροπική μεταβολή, τήξη, εξάτμιση) στα δρώντα και στο προϊόν, η γραφική παράσταση είναι ευθεία με κλίση  $-\Delta S^\circ$  και αποτέμνουσα στον άξονα των τεταγμένων  $\Delta H^\circ$ . Στο διάγραμμα παρατηρείται κάποια παραλληλία των γραμμών μέχρι αλλαγής της κατάστασης και αυτό οφείλεται στο ότι η τιμή της

εντροπίας εξαρτάται κύρια από την τιμή της εντροπίας του οξυγόνου, που είναι η ίδια για την οικογένεια αυτών των γραμμών:

$$-\Delta S^{\circ}(i) = xS^{\circ}(M) + S^{\circ}(O_2) - S^{\circ}(M_xO_2) \approx S^{\circ}(O_2)$$

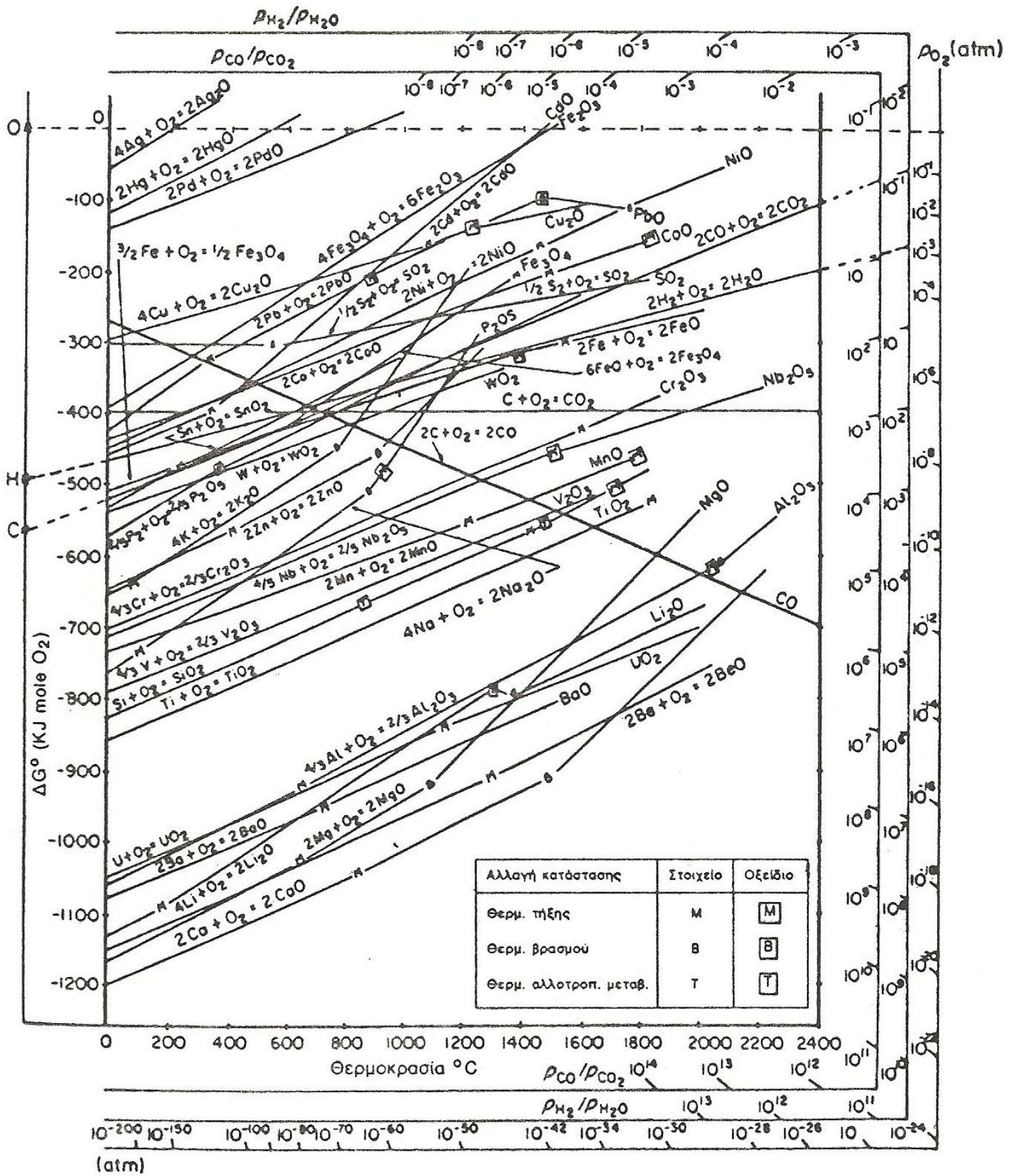
Η αλλαγή στην κλίση της ευθείας επέρχεται στη θερμοκρασία όπου λαμβάνει χώρα αλλαγή στην κατάσταση κάποιου σώματος, δρώντος ή προϊόντος. Η προς τα πάνω φορά των γραμμών του διαγράμματος δείχνει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η σταθερότητα των οξειδίων, αφού μειώνεται η χημική συγγένεια των στοιχείων προς το  $O_2$  και το αντίστροφο. Συνεπώς, το διάγραμμα του Ellingham μας προσφέρει τη δυνατότητα σύγκρισης των οξειδίων μεταξύ τους, ως προς τη σταθερότητα τους. Όσο χαμηλότερα βρίσκονται οι γραμμές των οξειδίων στο διάγραμμα, τόσο σταθερότερα είναι τα οξείδια.

Εξάιρεση αποτελούν οι γραμμές σχετικές με τις αναδράσεις του άνθρακα:



όπου για τη μεν πρώτη, η ευθεία της γραφικής της παράστασης έχει φορά από πάνω προς τα κάτω ( $-\Delta S^{\circ} < 0$ ), ενώ της δεύτερης είναι σχεδόν οριζόντια ( $-\Delta S^{\circ} \approx 0$ ). Δηλαδή, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τη χημική συγγένεια του C προς το  $O_2$  με παραγωγή CO.

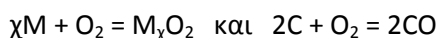




Εικόνα 5.2: Πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού των οξειδίων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

[12]

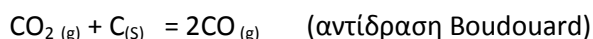
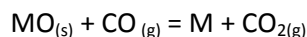
Στο θερμοδυναμικό αυτό δεδομένο βασίζεται η αναγωγή των διαφόρων οξειδίων όταν θερμανθούν με C. Στην Εικόνα 2.3 δίνεται το διάγραμμα Ellingham για τα στοιχεία και τις ενώσεις που ενδιαφέρουν στην άμεση αναγωγή (αναγωγή με στερεό C). Από το διάγραμμα προκύπτει η ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού των οξειδίων σε οποιαδήποτε θερμοκρασία, βάσει των δεδομένων θερμοδυναμικών στοιχείων. Το διάγραμμα του Ellingham μας πληροφορεί επίσης ποιά είναι η θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης αναγωγής ενός οξειδίου από άνθρακα σε πρότυπες συνθήκες. Το σημείο τομής των γραμμών των αντιδράσεων:



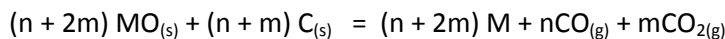
δίνει τη θερμοκρασία αυτή.

Κατά την αναγωγή ενός οξειδίου με άνθρακα, μπορεί να παραχθεί μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα ή και μίγμα των δύο. Η διεργασία της αναγωγής των στερεών οξειδίων των μετάλλων, παρουσία στερεού άνθρακα, μπορεί να εμφανιστεί με τις εξής τέσσερις πιθανές μορφές:

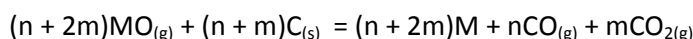
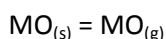
I. Αναγωγή του οξειδίου από CO, το οποίο σχηματίζεται από την αεριοποίηση του C από CO<sub>2</sub> (έμμεση αναγωγή):



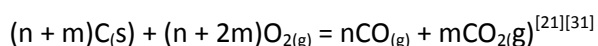
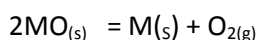
II. Απ' ευθείας αναγωγή του οξειδίου από τον άνθρακα, κατά την οποία σχηματίζεται μεταλλικό στρώμα και ο C διαχέεται στο οξείδιο μέσω αυτού του στρώματος (άμεση αναγωγή):

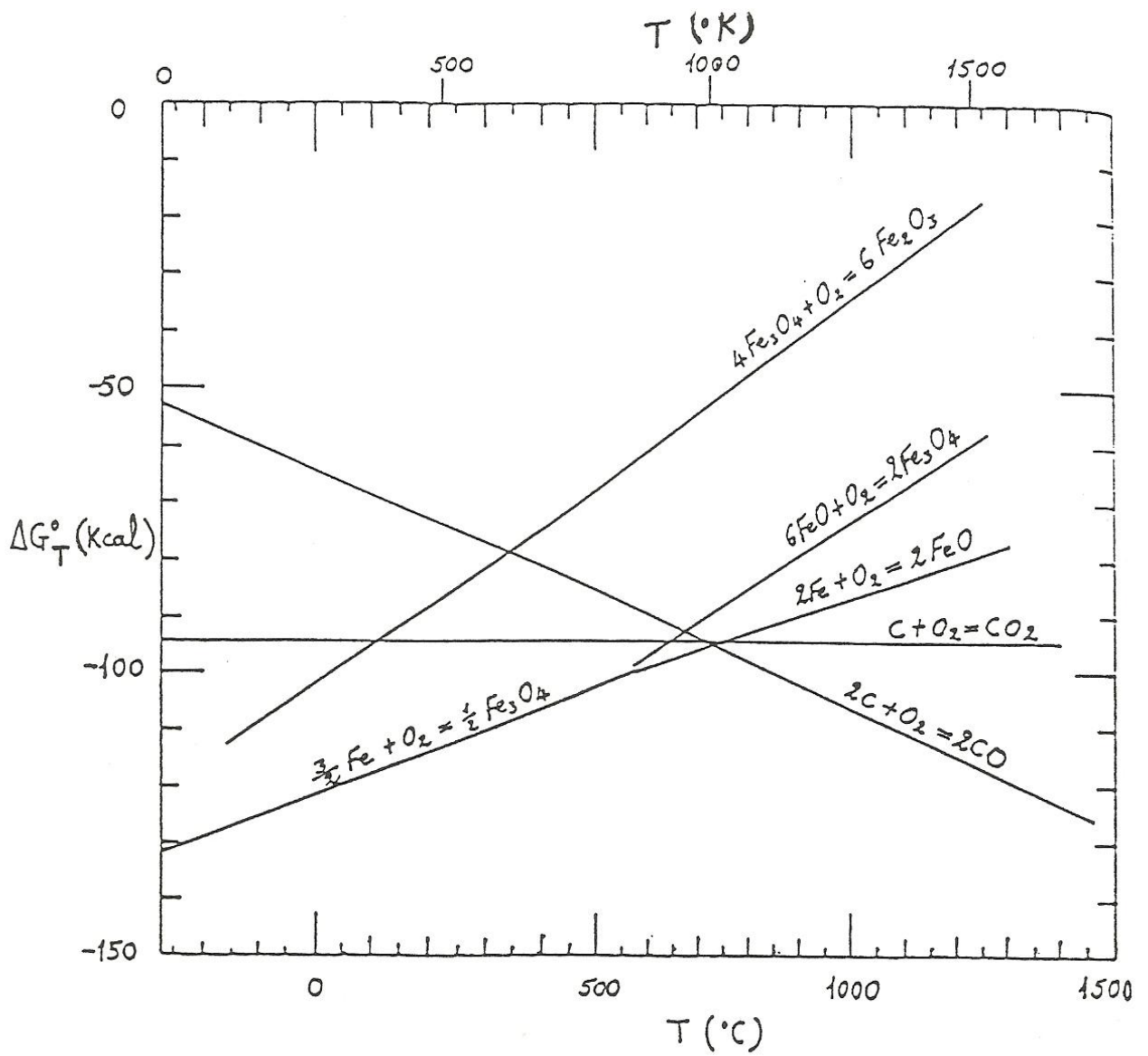


III. Εξάτμιση του οξειδίου την οποία ακολουθεί κατόπιν αναγωγή από στερεό άνθρακα:



IV. Διάσπαση του οξειδίου στο μέταλλο του και στο οξυγόνο το οποίο στη συνέχεια οξειδώνει τον άνθρακα:



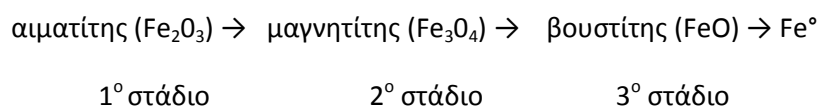


Εικόνα 5.3: Διάγραμμα του Ellingham για τα οξείδια του Fe που ενδιαφέρουν την άμεση αναγωγή.<sup>[21]</sup>

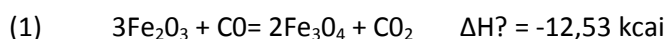
Τελικά, και ύστερα από σχετικές έρευνες, επικρατέστερος φαίνεται ο πρώτος μηχανισμός αναγωγής, για τα περισσότερα οξειδία. Δηλαδή η αντίδραση αναγωγής πραγματοποιείται σε δύο στάδια:

1. την αναγωγή του ανώτερου οξειδίου σε ένα κατώτερο ή μεταλλικό στοιχείο,
2. την αναγέννηση του CO, σύμφωνα με την αντίδραση Boudouard.

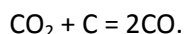
Συγκεκριμένα, όταν η θερμοκρασία είναι άνω των 570 °C, έχει παρατηρηθεί ότι η αναγωγή του αιματίτη (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) από το CO συμβαίνει σε τρία διαδοχικά στάδια ως εξής:



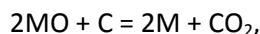
Οι τρεις αντιδράσεις αναγωγής και η πρότυπη ενθαλπία τους είναι:



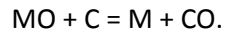
Από τις αντιδράσεις αυτές παρατηρείται ότι οι (1) και (3) είναι εξώθερμες, ενώ η (2) είναι ενδόθερμη.<sup>[21]</sup> Το αναγωγικό αέριο που καταναλίσκεται στις παραπάνω αντιδράσεις, αναπληρώνεται από την αντίδραση Boudouard:



Η σχέση CO / CO<sub>2</sub> στην τελική κατάσταση ελέγχεται από την Boudouard, εξαρτώμενη από τις συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα. Στη γενική περίπτωση η αέρια φάση θα πρέπει να περιέχει CO και CO<sub>2</sub>. Αυτό επιτυγχάνεται στις καμίνους που τροφοδοτούνται με αέρα (π.χ. στην περιστροφική κάμινο), οπότε το οξυγόνο που περιέχει, καίγοντας τον άνθρακα δίνει τα αέρια CO και CO<sub>2</sub>. Στις χαμηλές θερμοκρασίες επειδή η αέρια φάση θα είναι πλούσια σε CO<sub>2</sub>, η άμεση αναγωγή μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες που συνήθως διεξάγονται οι αναγωγές, ισχύει η αντίδραση:



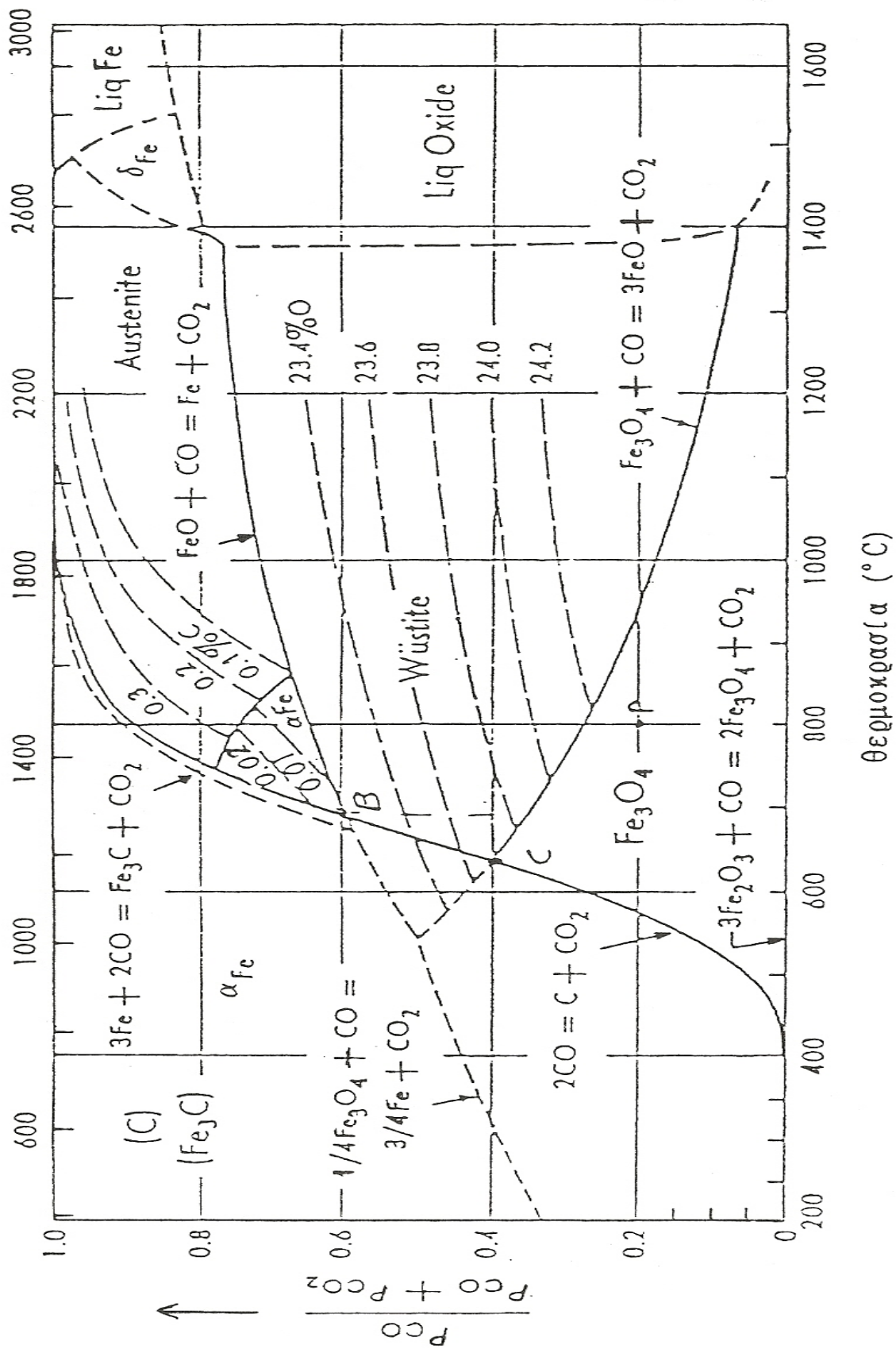
Σύμφωνα με τα παραπάνω οι αναγωγές των οξειδίων του σιδήρου παρίστανται ως εξής:



Οι αντιδράσεις αυτές είναι ενδόθερμες και επομένως ευνοούνται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Επειδή δε παράγεται CO, σύμφωνα με τον κανόνα του Le Chaielier οι άμεσες αναγωγές ευνοούνται με τη μείωση της πίεσεως. <sup>[21][12]</sup>

Η Εικόνα 2.4 δίνει συγκριτικά τις καμπύλες ισορροπίας αναγωγής με CO των οξειδίων του σιδήρου. Σύμφωνα με τις καμπύλες αυτές προκύπτει, ότι η αναγωγή του οξειδίου και η αντίδραση Boudouard διεξάγονται συγχρόνως μόνο αν ξεκινούν από μια ορισμένη για κάθε οξείδιο χαρακτηριστική θερμοκρασία:

- ✓ FeO περίπου στους 700 °C (σημείο B),
- ✓ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> περίπου στους 650 °C (σημείο C) Όταν φτάσουμε σε αυτές τις θερμοκρασίες ο άνθρακας αρχίζει να μετέχει στην αντίδραση της άμεσης αναγωγής. <sup>[30]</sup>



Εικόνα 5.4: Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του, παρουσία CO-CO<sub>2</sub> σε ολική πίεση 1Atm. [23]

## Πειραματικό

# Μέρος

## **1. ΣΚΟΠΟΣ:**

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η εύρεση και η μελέτη του εναπομείναντος σιδήρου (Fe) σε σκωρία, προερχόμενη από την διεργασία παραγωγής νικελίου (Ni) από λατερίτη στις εγκαταστάσεις της βιομηχανίας «ΛΑΡΚΟ», κατόπιν επεξεργασίας αυτής (χωνεύσεως) με πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος του εμπορίου (37% w/w). Κατά την εν λόγω επεξεργασία, ποσότητα του περιεχομένου στην σκωρία σιδήρου διαλυτοποιείται από το οξύ και παραλαμβάνεται από αυτό υπό την μορφή ιόντων  $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$  (κυρίως). Η εν λόγω χώνευση πραγματοποιήθηκε για διάφορες αναλογίες ανάμιξης σκωρίας/πυκνού υδροχλωρικού οξέος, με διάρκεια χώνευσης συνολικά δύο ώρες..

## **1.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ:**

### **1.2.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ:**

- Σκωρία ηλεκτρικού καμινιού προερχόμενη από την διεργασία παραγωγής νικελίου (Ni) από λατερίτη στις εγκαταστάσεις της βιομηχανίας ΛΑΡΚΟ.
- Πυκνό υδροχλώριο (HCl) της εταιρίας Sigma-Aldrich (Hydrochloric acid min. 37%). Το υδροχλωρικό οξύ (HCl) όχι μόνο είναι σχετικά φθηνό αντιδραστήριο αλλά μπορεί να ανακτηθεί πλήρως μετά το πέρας των εκάστοτε πειραμάτων, καθώς σε θερμοκρασία 110°C δημιουργεί αζεότροπο μίγμα με το νερό , με μια απλή κλασματική απόσταξη.
- Απιονισμένο νερό του Εργαστηρίου που ανταποκρίνεται στην προδιαγραφή EN 1008.

### **1.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΛΗΨΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**

Παρασκευάστηκαν εννέα (9) διαλύματα υδροχλωρικού οξέος (HCl) – σκωρίας, με συγκεκριμένες, αν και διαφορετικές, αναλογίες ανάμιξης υγρού (πυκνού οξέος) – σκωρίας. Κάθε διάλυμα υπέστη μέτρα ανάδευση, για 2 ώρες, σε πλάκα ανάδευσης, υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Κατά την διάρκεια των δύο αυτών ωρών γινόταν λήψη 2mL διαλύματος από την υπερκείμενη στιβάδα που είχε δημιουργηθεί κάθε φορά, ανά 5 λεπτά. Αρχικά επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί σταθερός όγκος υδροχλωρίου ανά διάλυμα ίσος με 50mL, αλλά παρατηρήθηκε ότι όσο η μάζα της σκωρίας αυξανόταν, με την πάροδο του χρόνου και την συνεχή ανάδευση, όλος ο όγκος του υδροχλωρίου χωνευόταν από την σκωρία, κάτι το οποίο καθιστούσε αδύνατη τη δειγματοληψία. Για τον λόγο αυτό, αφενός για τις μεγαλύτερες μάζες σκωρίας, ο αρχικός όγκος υδροχλωρίου ήταν εξαρχής μεγαλύτερος των 50mL, αφετέρου, προστίθετο περαιτέρω όγκος υδροχλωρίου κατά περίπτωση. Ο αρχικός και τελικός όγκος υδροχλωρίου αναφέρεται στον πίνακα 1.1. Στα δείγματα Α και Β δεν



χρειάστηκε προσθήκη περαιτέρω υδροχλωρίου, στα υπόλοιπα δείγματα έγιναν αναλυτικά οι ακόλουθες επιπλέον αραιώσεις:

- Δείγμα Γ: προσθήκη περαιτέρω 10ml υδροχλωρίου μετά τα 90 πρώτα λεπτά
- Δείγμα Δ: προσθήκη περαιτέρω 10ml υδροχλωρίου μετά τα 85 πρώτα λεπτά και επιπλέον προσθήκη 5ml υδροχλωρίου μετά τα 190 πρώτα λεπτά.
- Δείγμα Ε: προσθήκη περαιτέρω 5ml υδροχλωρίου μετά τα 65 πρώτα λεπτά, επιπλέον προσθήκη 5ml υδροχλωρίου μετά τα 90 πρώτα λεπτά και επιπλέον προσθήκη 5ml υδροχλωρίου μετά τα 95 πρώτα λεπτά.
- Δείγμα ΣΤ: προσθήκη περαιτέρω 10ml υδροχλωρίου μετά τα 105 πρώτα λεπτά.
- Δείγμα Ζ: προσθήκη περαιτέρω 5ml υδροχλωρίου μετά τα 20 πρώτα λεπτά επιπλέον προσθήκη 10ml υδροχλωρίου μετά τα 50 πρώτα και επιπλέον προσθήκη 10ml υδροχλωρίου μετά τα 95 πρώτα λεπτά.
- Δείγμα Η: προσθήκη περαιτέρω 10ml υδροχλωρίου μετά τα 40 πρώτα λεπτά επιπλέον προσθήκη 10ml υδροχλωρίου μετά τα 65 πρώτα λεπτά, επιπλέον προσθήκη 10ml υδροχλωρίου μετά τα 95 πρώτα λεπτά και επιπλέον προσθήκη 10ml υδροχλωρίου μετά τα 105 πρώτα λεπτά.
- Δείγμα Θ: προσθήκη περαιτέρω 10ml υδροχλωρίου μετά τα 40 πρώτα λεπτά, επιπλέον προσθήκη 10ml υδροχλωρίου μετά τα 70 πρώτα λεπτά και επιπλέον προσθήκη 10ml υδροχλωρίου μετά τα 95 πρώτα λεπτά.

Εν τέλει όλα τα δείγματα των 2ml που ελήφθησαν αραιώθηκαν με 20ml νερού έτσι ώστε να διευκολυνθεί η διαδικασία των μετρήσεων αργότερα.

#### **1.4.ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ**

Οι μετρήσεις για την εύρεση των ιόντων σιδήρου έγινε με την χρήση του φωτόμετρου της εταιρίας HACK ,μοντέλο DR 2800.Αρχικά επρόκειτο να μετρηθούν τόσο τα ιόντα  $Fe^{2+}$  όσο και τα ιόντα  $Fe^{3+}$  αλλά διαπιστώθηκε από τις μετρήσεις ότι το όξινο περιβάλλον που δημιουργούσε το υδροχλώριο (HCl), ευνοούσε την δημιουργία του τρισθενή σιδήρου και μονό, οπότε τα ολικά ιόντα που εν τέλει μετρήθηκαν και παρουσιάζονται στον πίνακα 1.2 είναι τα ιόντα  $Fe^{3+}$ .Όλες οι μετρήσεις έγιναν υπό τις οδηγίες που ορίζει η κατασκευάστρια εταιρία του οργάνου και αφού πρώτα γίνει περαιτέρω αραιώση 0,1ml δείγματος σε 500ml απιονισμένου νερού.

**Πίνακας 1.1**

	HClαρχικό	HClτελικό	gr σκωρίας
A	50ml	50ml	5.0
B	50ml	50ml	7.5
Γ	50ml	60ml	10.0
Δ	60ml	70ml	12.5
E	60ml	75ml	15.0
ΣΤ	75ml	85ml	17.5
Z	75ml	100ml	20.0
H	85ml	125ml	22.5
Θ	85ml	115ml	25.0

**Πίνακας 1.2**

ολικά ιόντα Fe /min	5	25	45	65	85	105	120
A	0,14mg/ml	0,26mg/ml	0,45mg/ml	0,46mg/ml	0,54mg/ml	0,56mg/ml	0,82mg/ml
B	0,33mg/ml	0,48mg/ml	0,69mg/ml	0,69mg/ml	0,82mg/ml	0,87mg/ml	1,17mg/ml
Γ	0,13mg/ml	0,48mg/ml	0,75mg/ml	1,03mg/ml	1,48mg/ml	0,91mg/ml	1,01mg/ml
Δ	0,21mg/ml	0,51mg/ml	0,32mg/ml	0,45mg/ml	0,96mg/ml	0,35mg/ml	1,02mg/ml
E	0,21mg/ml	0,49mg/ml	0,53mg/ml	0,22mg/ml	0,89mg/ml	0,59mg/ml	0,91mg/ml
ΣΤ	0,19mg/ml	0,25mg/ml	0,26mg/ml	0,25mg/ml	0,25mg/ml	0,25mg/ml	0,94mg/ml
Z	0,27mg/ml	0,55mg/ml	0,84mg/ml	0,68mg/ml	0,83mg/ml	0,63mg/ml	0,93mg/ml
H	0,14mg/ml	0,40mg/ml	0,48mg/ml	0,41mg/ml	0,32mg/ml	0,49mg/ml	1,34mg/ml
Θ	0,11mg/ml	0,22mg/ml	0,31mg/ml	0,31mg/ml	0,43mg/ml	0,43mg/ml	0,56mg/ml

Λαμβάνοντας υπόψη τις μετρήσεις που πήραμε είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε την τελική συγκέντρωση σιδήρου (Fe) από τα εκάστοτε δείγματα τα οποία λάβαμε. Αυτό θα το πετύχουμε κάνοντας χρήση του απλού νόμου αραιώσης των διαλυμάτων,

$$C_1V_1=C_2V_2$$

για τους εκάστοτε πάντα όγκους και συγκεντρώσεις.

Οπότε μετά από τους απαιτούμενους υπολογισμούς προκύπτουν τα εξείς αποτελέσματα για τις εκάστοτε σειρές πειραμάτων:

Πίνακας 2.1.

<b>t (min)</b>	<b>C<sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> mg/mL</b>
<b>δείγμα Α [V<sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m<sub>σκωρίας</sub> (g) = 10]</b>	
5	<b>0,18</b>
25	<b>0,32</b>
45	<b>0,45</b>
65	<b>0,48</b>
85	<b>0,54</b>
105	<b>0,63</b>
120	<b>0,82</b>

Πίνακας 2.2

<b>t (min)</b>	<b>C<sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> mg/mL</b>
<b>δείγμα Β [V<sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m<sub>σκωρίας</sub> (g) = 6,7]</b>	
5	<b>0,33</b>

25	0,48
45	0,67
65	0,71
85	0,87
105	0,93
120	1,08

Πίνακας 2.3.

t (min)	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> mg/mL
<b>δείγμα Γ [V<sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m<sub>σκωρίας</sub> (g) = 6,0]</b>	
5	0,24
25	0,48
45	0,72
65	0,91
85	0,98
105	1,03
120	1,08

Πίνακας 2.4.

t (min)	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> mg/mL
---------	-------------------------------

**δείγμα Δ [V<sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m<sub>σκιωρίας</sub> (g) = 5,6]**

5	<b>0,21</b>
25	<b>0,51</b>
45	<b>0,55</b>
65	<b>0,61</b>
85	<b>0,68</b>
105	<b>0,82</b>
120	<b>1,03</b>

Πίνακας 2.5.

<b>t (min)</b>	<b>C<sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> mg/mL</b>
<b>δείγμα Ε [V<sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m<sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,0]</b>	
5	<b>0,21</b>
25	<b>0,49</b>
45	<b>0,62</b>
65	<b>0,68</b>
85	<b>0,80</b>
105	<b>0,86</b>
120	<b>0,91</b>

Πίνακας 2.6.

<b>t (min)</b>	<b>C<sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> mg/mL</b>
<b>δείγμα Ζ [V<sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m<sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,0]</b>	
5	<b>0,27</b>
25	<b>0,55</b>
45	<b>0,64</b>
65	<b>0,68</b>
85	<b>0,83</b>
105	<b>0,89</b>

120

0,93

Πίνακας 2.7.

**t (min)****C<sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> mg/mL****δείγμα ΣΤ [V<sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m<sub>σκωρίας</sub> (g) = 4,9]**

5	0,19
25	0,43
45	0,51
65	0,55
85	0,65
105	0,77
120	0,94

Πίνακας 2.8.

**t (min)****C<sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> mg/mL****δείγμα Η [V<sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m<sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,5]**

5	0,17
25	0,44
45	0,48
65	0,55
85	0,62

105	0,86
120	1,10

Πίνακας 2.9.

<b>t (min)</b>	<b>C<sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> mg/mL</b>
<b>δείγμα Θ [V<sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m<sub>σκιωρίας</sub> (g) = 4,6]</b>	
5	0,11
25	0,22
45	0,31
65	0,31
85	0,43
105	0,43
120	0,56



Το μόνο που μένει τώρα για να αρχίσουμε να εξάγουμε αποτελέσματα(ποσοστά ανάκτησης Σιδήρου (Fe) δηλαδή) είναι να αναφέρουμε ποια ήταν η σύσταση της σκωρίας που χρησιμοποιήθηκε.

Με βάση την ανάλυση SEM(η οποία τέλεσε και ανάλυση XRD παράλληλα έχουμε τα εξής δεδομένα:

**Πίνακας 2.10**  
(semi-quantitive analysis)

Element	Wt%	At%	K-Ratio	Z	A	F	Net Inte	Backgrd	Inte. Error	P/B
<b>C</b>	39,62	54,88	0,0979	1,0332	0,2391	1	31,19	5	2,43	6,24
<b>O</b>	31,06	32,3	0,0591	1,0187	0,1868	1,0005	32,96	3,84	2,28	8,57
<b>Na</b>	2,22	1,61	0,0049	0,957	0,2303	1,0012	5,59	3,08	7,24	1,81
<b>MG</b>	1,45	0,99	0,0046	0,9821	0,3206	1,0019	5,6	3,12	7,25	1,79
<b>Al</b>	1,35	0,81	0,0055	0,9543	0,4367	1,0032	7,86	3,05	5,61	2,58
<b>Si</b>	5,3	3,14	0,0293	0,9832	0,5617	1,0018	36,29	3,26	2,13	11,13
<b>S</b>	0,19	0,1	0,0014	0,9771	0,7411	1,0053	1,63	2,28	18,03	0,71
<b>Cl</b>	2,24	1,05	0,0175	0,9361	0,8311	1,005	19,6	2,51	2,99	7,82
<b>K</b>	0,29	0,12	0,0025	0,9308	0,9283	1,0129	2,54	2,44	12,67	1,04
<b>Ca</b>	1,38	0,57	0,0129	0,9525	0,9629	1,0152	12,17	2,44	4	4,99
<b>Cr</b>	0,65	0,21	0,0063	0,878	1,0172	1,0804	4,19	1,95	8,01	2,15
<b>Fe</b>	12,67	3,77	0,1151	0,8816	1,0223	1,0007	62,11	1,76	1,54	35,39
<b>Ni</b>	0,89	0,25	0,0079	0,8973	0,9884	1	3,33	1,78	9,31	1,87
<b>Cu</b>	0,72	0,19	0,0061	0,8556	0,9947	1	2,26	1,56	12,13	1,45
<b>Total</b>	100	100								

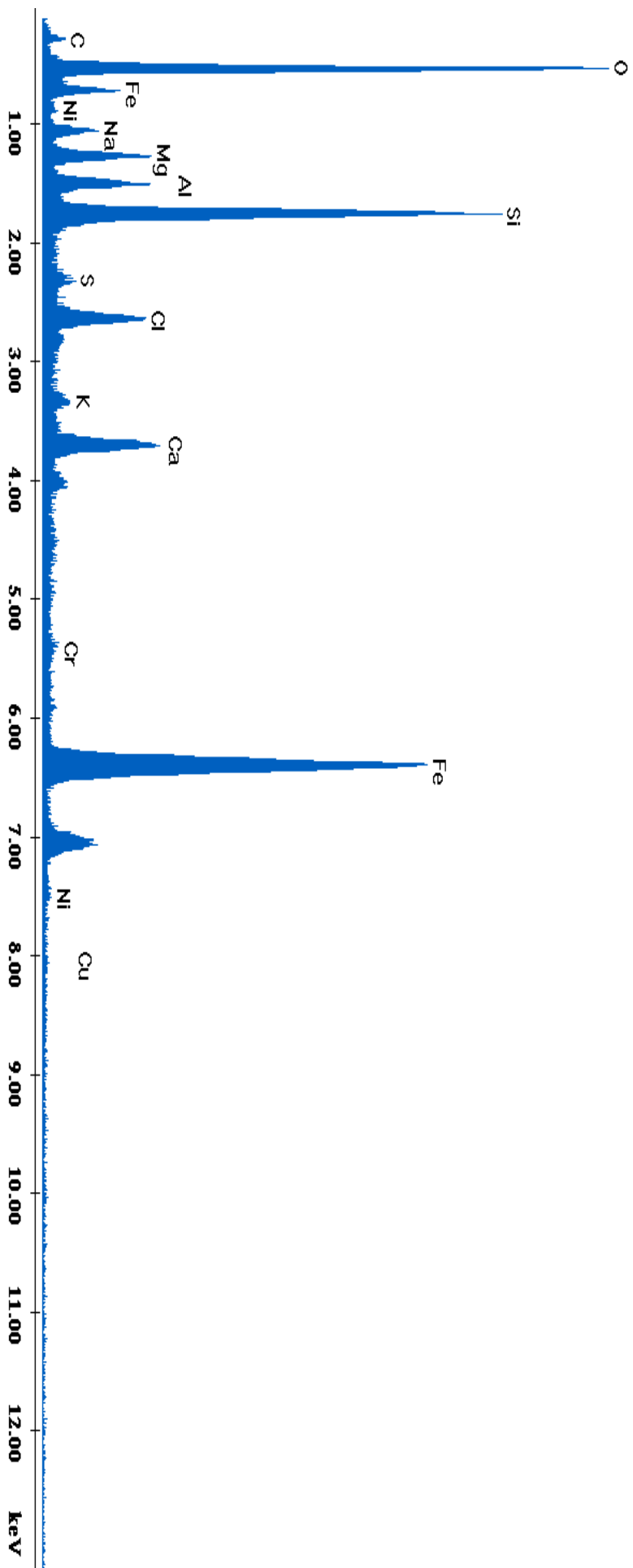
Πίνακας 2.2

(semi-quantitative analysis)

Element	Wt%	At%	K-Ratio	Z	A	F	Net Inte	Backgrd	Inte. Error	P/B
C	3,81	7,45	0,0061	1,0677	0,1489	1	4,57	1,18	6,65	3,89
O	37,87	55,57	0,1127	1,0513	0,2827	1,001	137,82	1,44	0,99	95,49
Na	2,78	2,84	0,0058	0,9858	0,2096	1,0021	13,11	3,34	3,92	3,92
MG	4,36	4,22	0,013	1,0112	0,2941	1,0031	31,24	4,65	2,36	6,72
Al	2,98	2,59	0,0114	0,982	0,3862	1,005	31	5,25	2,4	5,9
Si	13,47	11,26	0,0673	1,0111	0,4932	1,002	156,9	6,28	0,96	24,98
S	0,48	0,35	0,003	1,0039	0,6273	1,0054	6,39	6,16	7,83	1,04
Cl	2,68	1,77	0,0187	0,9577	0,7247	1,0062	37,65	6,46	2,18	5,83
K	0,53	0,32	0,0044	0,9618	0,8522	1,0161	7,79	6	6,6	1,3
Ca	3,56	2,09	0,032	0,9851	0,8979	1,0167	52,48	5,91	1,77	8,88
Cr	0,35	0,16	0,0034	0,9018	0,9802	1,0936	3,69	5,61	12,1	0,66
Fe	26,58	11,17	0,2399	0,9032	0,9976	1,0014	206,03	4,72	0,82	43,67
Ni	0,34	0,14	0,003	0,9183	0,9515	1	1,94	3,96	18,21	0,53
Cu	0,21	0,08	0,0017	0,8753	0,9637	1	0,98	2,95	31,09	0,33
Total	100	100								

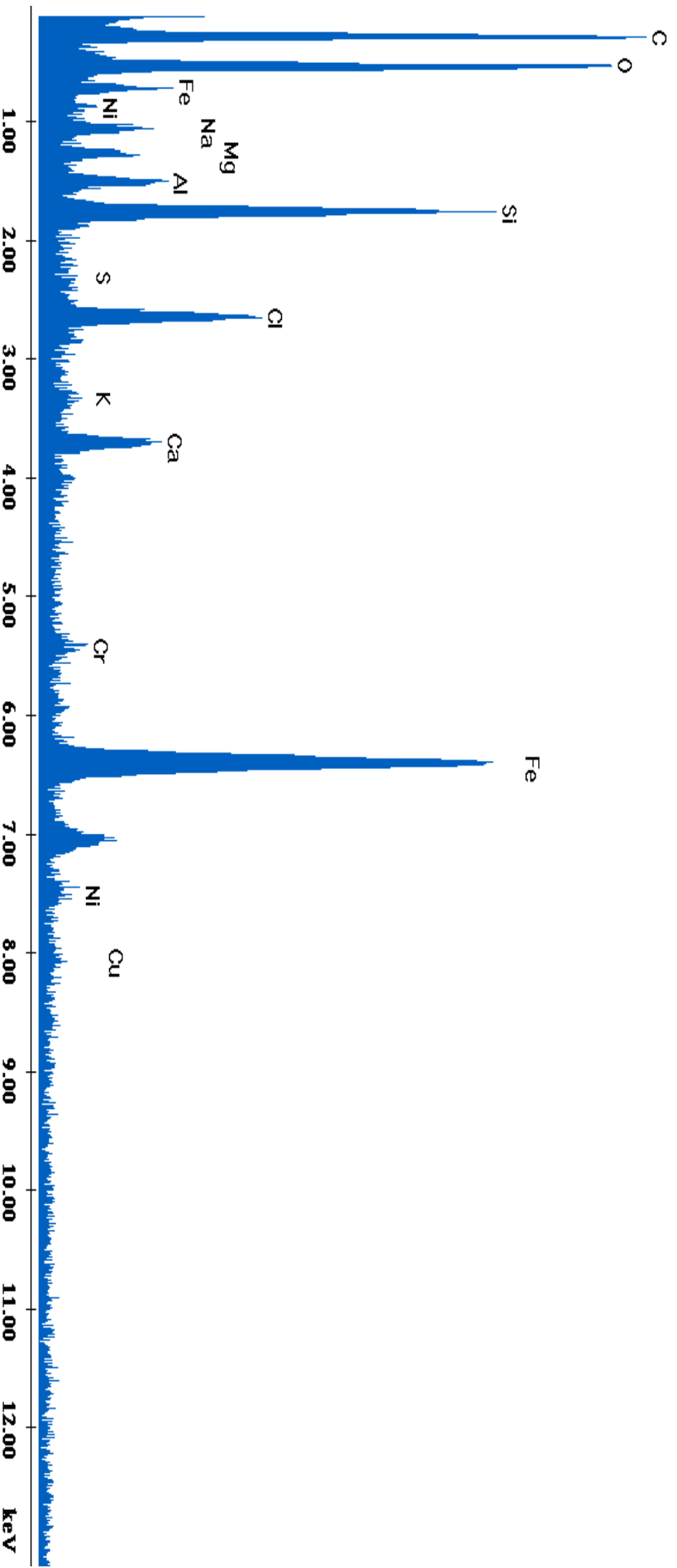
C:\EDS\US\RIK\araglaniscoria\_metaxascoria\_stoggilos\_f2.spc

Label A: Chlorite (Norm. % = 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



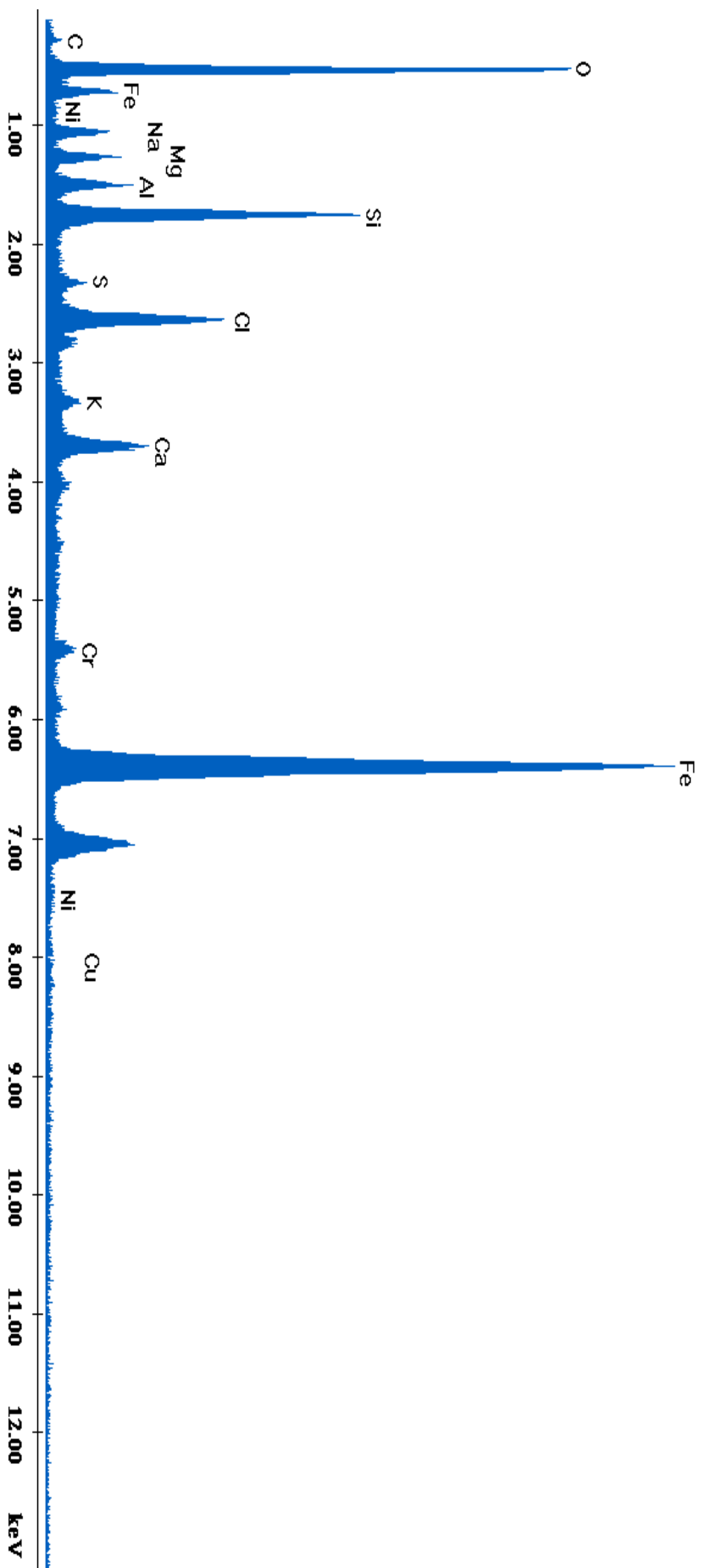
C:\EDS\USR\Karagiannitscoria\_metaxalscoria\_f1.spc

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



C:\EDS\US\RI\Karagiannitscoria\_metaxatscoria\_akanonistos\_f3.spc

Label A: Chlorite (Norm. % = 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Δεδομένου ότι η επεξεργασμένη σκωρία παρουσιάζει σημαντική ετερογένεια, οπότε και δεν μπορούμε να βασιστούμε σε ένα μόνο από τα ανωτέρω, αναγκαστικά θα χρησιμοποιήσουμε τον μέσο όρο αυτών ο οποίος κυμαίνεται κοντά στο 30% w/w σε Σίδηρο (Fe)

## 2.1. Αποτελέσματα ανάκτησης Σιδήρου (Fe) / Κινητική της αντίδρασης

Από τη μέση ταχύτητα

$$r = \frac{1}{V} \frac{d(CV)}{dt},$$

Και από τον νόμο της ταχύτητας

$R = kC^v$  προκύπτει η μορφή μετ'α από ολοκλήρωση:

$$C = At^n \text{ όπου } A = [(1-v) \cdot vk]^{1/(1-v)} \text{ και } n = 1-v$$

Από όπου με στατιστική επεξεργασία των δεδομένων προκύπτουν οι σταθερές A και n για κάθε περίπτωση διαλύματος. Σε κάθε περίπτωση έχει υπολογιστεί ο συντελεστής συσχέτισης (correlation coefficient)  $R^2 (= \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2)$

Εν τέλει λαμβάνοντας υπόψη τόσο τα ανωτέρω αλλά και τα όσα λέχθηκαν στην ενότητα 2. Προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα σχετικά με το ποσοστό ανάκτησης Σιδήρου (Fe) και την κινητική της αντίδρασης



**ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1.1** Συνοπτική απεικόνιση κινητικών εξισώσεων της ταχύτητας διαλυτοποίησης του περιεχομένου στην σκωρία σιδήρου, κατά την κατεργασία αυτής με πυκνό υδροχλωρικό οξύ

<b>ΔΕΙΓΜΑ ΠΥΚΝΟΥ HCl(aq.) / ΣΚΩΡΙΑΣ</b>	<b>ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΚΩΡΙΑΣ ΣΤΟ HCl(aq.)</b>
δείγμα Α [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 10]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,0843 · [t (min)] <sup>0,4366</sup> (R <sup>2</sup> =0,9614)
δείγμα Β [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 6,7]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,1697 · [t (min)] <sup>0,3632</sup> (R <sup>2</sup> =0,9572)
δείγμα Γ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 6,0]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,1072 · [t (min)] <sup>0,492</sup> (R <sup>2</sup> =0,9894)
δείγμα Δ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,6]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,1055 · [t (min)] <sup>0,4443</sup> (R <sup>2</sup> =0,9549)
δείγμα Ε [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,0]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,1051 · [t (min)] <sup>0,4557</sup> (R <sup>2</sup> =0,9931)
δείγμα Ζ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,0]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,1497 · [t (min)] <sup>0,3813</sup> (R <sup>2</sup> =0,9884)

δείγμα ΣΤ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 4,9]	$C_{Fe(ολικογ)} (mg/mL) = 0,0907 \cdot [t (min)]^{0,4598} (R^2=0,9725)$
δείγμα Η [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,5]	$C_{Fe(ολικογ)} (mg/mL) = 0,0727 \cdot [t (min)]^{0,5205} (R^2=0,9398)$
δείγμα Θ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 4,6]	$C_{Fe(ολικογ)} (mg/mL) = 0,0489 \cdot [t (min)]^{0,4794} (R^2=0,9697)$
<p><b>Τελική Εξίσωση Νόμου Ταχύτητας Διαλυτοποίησης Σιδήρου Σκωρίας στο Πυκνό Υδροχλωρικό Οξύ</b></p> <p>(Υπερβολική συνάρτηση του χρόνου, με τιμή σταθεράς ρυθμού να κυμαίνεται από 0,0489-0,1697 και τάξη ρυθμού να κυμαίνεται από 0,3632-0,5205)</p>	$C_{Fe(ολικογ)} (mg/mL) = 0,1038 \cdot [t (min)]^{0,4481} (R^2=0,9697)$



**ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1.2** Εκατοστιαίες περιεκτικότητες του περιεχομένου στην σκωρία σιδήρου, πριν και μετά την κατεργασία αυτής με πυκνό υδροχλωρικό οξύ, καθώς και του διαλυτοποιημένου σιδήρου, για τα διάφορα δείγματα σκωρίας/HCl<sub>(aq.)</sub>

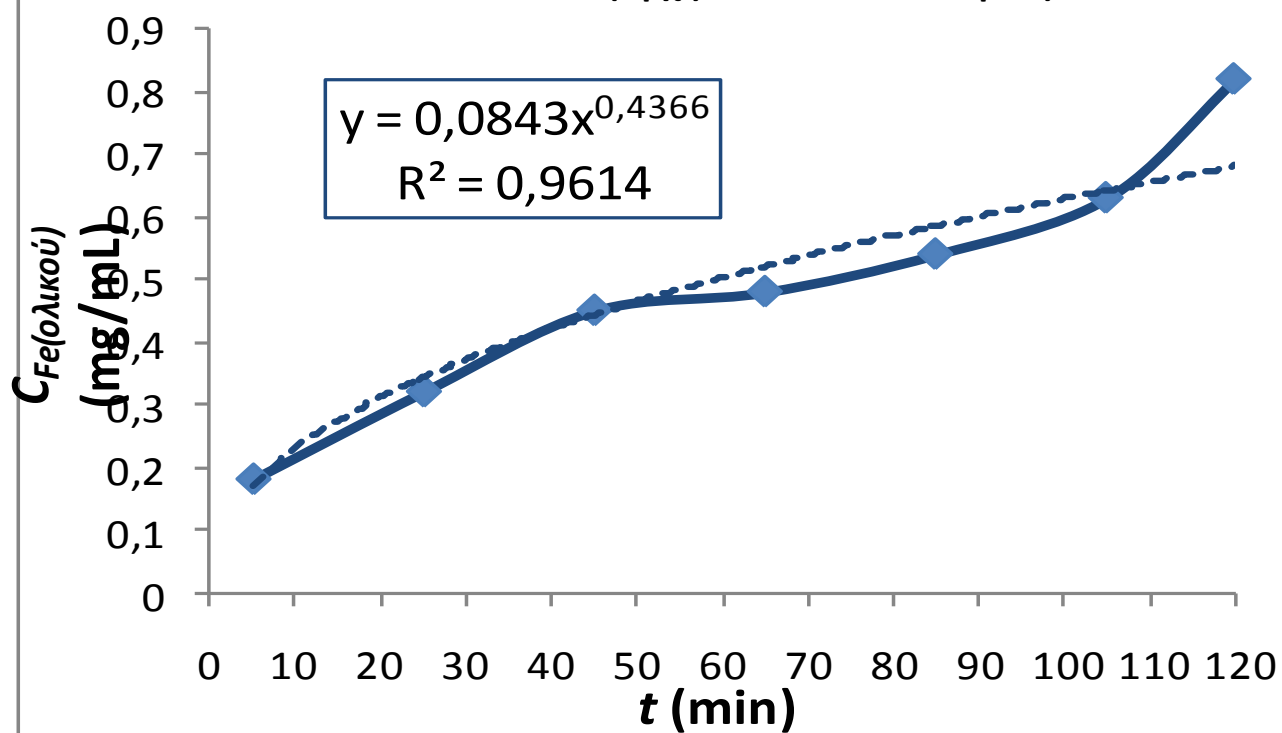
<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	<b>% ΣΙΔΗΡΟΣ ΣΚΩΡΙΑΣ</b>	<b>% ΟΛΙΚΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΜΕΝΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ</b>
Σκωρία (ως έχει)	23,47	–
δείγμα Α [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 10]	18,91	4,56
δείγμα Β [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 6,7]	17,90	5,57
δείγμα Γ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 6,0]	17,64	5,83
δείγμα Δ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,6]	18,13	5,34
δείγμα Ε [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,0]	17,18	6,29
δείγμα Ζ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,0]	17,22	6,25
δείγμα ΣΤ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 4,9]	17,15	6,00
δείγμα Η [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,5]	17,98	5,49
δείγμα Θ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 4,6]	18,42	5,05
<b>Παρατήρηση: Το ποσοστό ανάκτησης (διαλυτοποίησης) του περιεχομένου στην σκωρία σιδήρου, κατά την κατεργασία αυτής με πυκνό υδροχλωρικό οξύ δεν φαίνεται να εξαρτάται από την αναλογία ανάμιξης οξέος/σκωρίας και φαίνεται να είναι <i>σταθερό</i> και ίσο, κατά μέσο όρο, με την τιμή <b>5,60%</b></b>		<b>Μ.Ο. : 5,60%</b>

### ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1.3

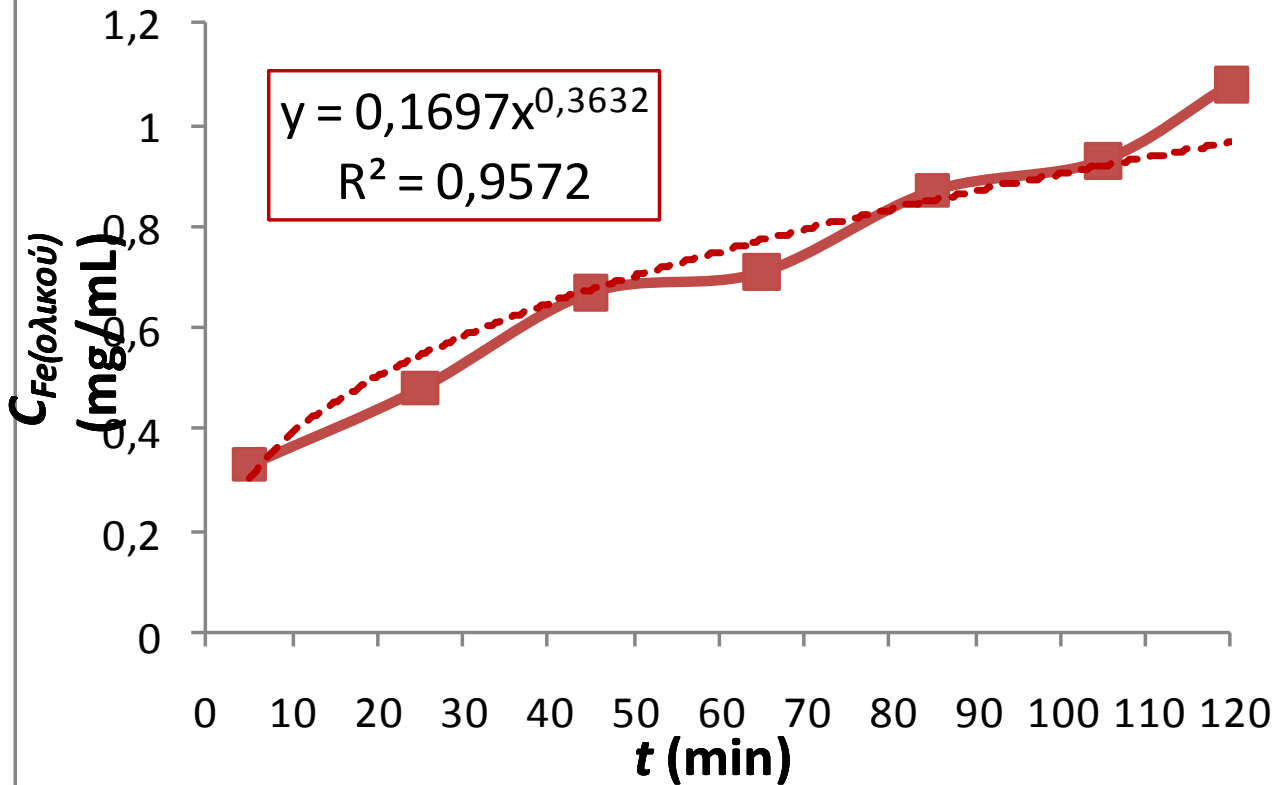
Συνοπτική απεικόνιση κινητικών εξισώσεων της ταχύτητας διαλυτοποίησης του περιεχομένου στην σκωρία σιδήρου, κατά την κατεργασία αυτής με πυκνό υδροχλωρικό οξύ

ΔΕΙΓΜΑ ΠΥΚΝΟΥ HCl(aq.) / ΣΚΩΡΙΑΣ	ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΚΩΡΙΑΣ ΣΤΟ HCl(aq.)
δείγμα Α [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 10]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,0843·[t (min)] <sup>0,4366</sup> (R <sup>2</sup> =0,9614)
δείγμα Β [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 6,7]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,1697·[t (min)] <sup>0,3632</sup> (R <sup>2</sup> =0,9572)
δείγμα Γ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 6,0]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,1072·[t (min)] <sup>0,492</sup> (R <sup>2</sup> =0,9894)
δείγμα Δ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,6]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,1055·[t (min)] <sup>0,4443</sup> (R <sup>2</sup> =0,9549)
δείγμα Ε [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,0]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,1051·[t (min)] <sup>0,4557</sup> (R <sup>2</sup> =0,9931)
δείγμα Ζ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,0]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,1497·[t (min)] <sup>0,3813</sup> (R <sup>2</sup> =0,9884)
δείγμα ΣΤ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 4,9]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,0907·[t (min)] <sup>0,4598</sup> (R <sup>2</sup> =0,9725)
δείγμα Η [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,5]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,0727·[t (min)] <sup>0,5205</sup> (R <sup>2</sup> =0,9398)
δείγμα Θ [V <sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m <sub>σκωρίας</sub> (g) = 4,6]	C <sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,0489·[t (min)] <sup>0,4794</sup> (R <sup>2</sup> =0,9697)
<b>Τελική Εξίσωση Νόμου Ταχύτητας Διαλυτοποίησης Σιδήρου Σκωρίας στο Πυκνό Υδροχλωρικό Οξύ</b>	<b>C<sub>Fe(ΟΛΙΚΟΥ)</sub> (mg/mL) = 0,1038·[t (min)]<sup>0,4481</sup> (R<sup>2</sup>=0,9697)</b>

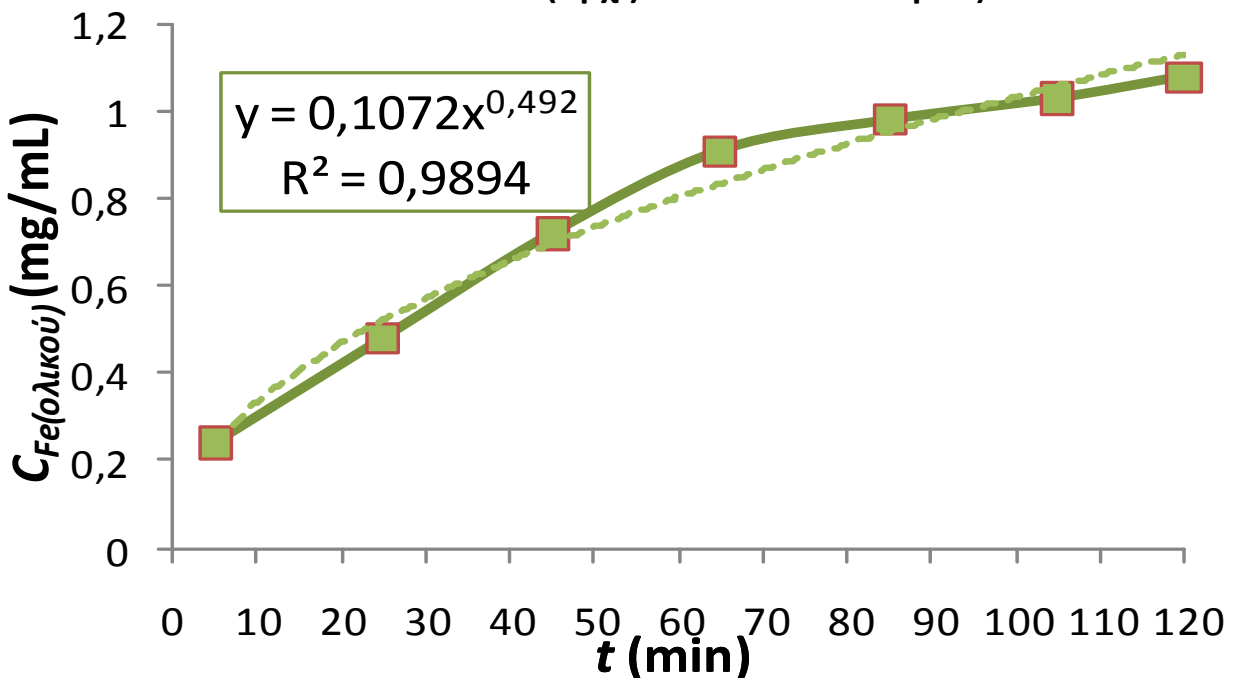
δείγμα Α [ $V_{\text{HCl(αρχ.)}}$  (mL) /  $m_{\text{σκωρίας}}$  (g) = 10]



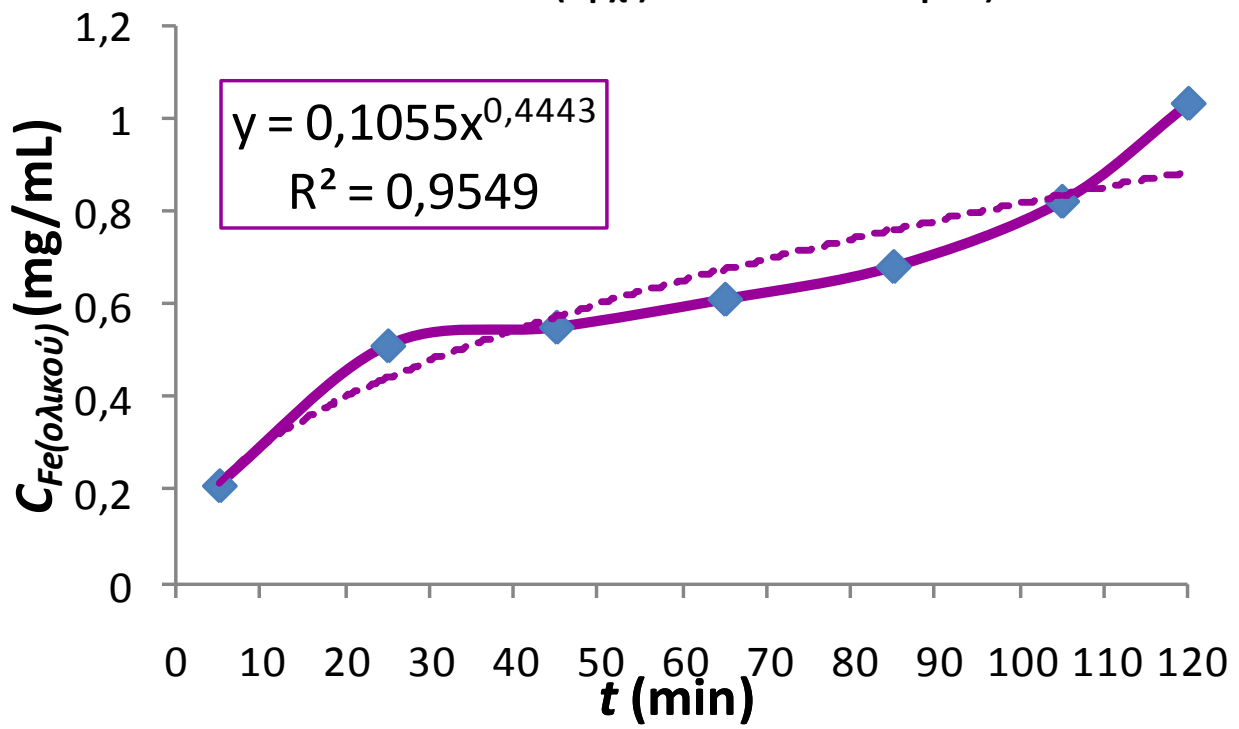
δείγμα Β [ $V_{\text{HCl}(\alpha\rho\chi.)}$  (mL) /  $m_{\text{σκωρίας}}$  (g) = 6,7]

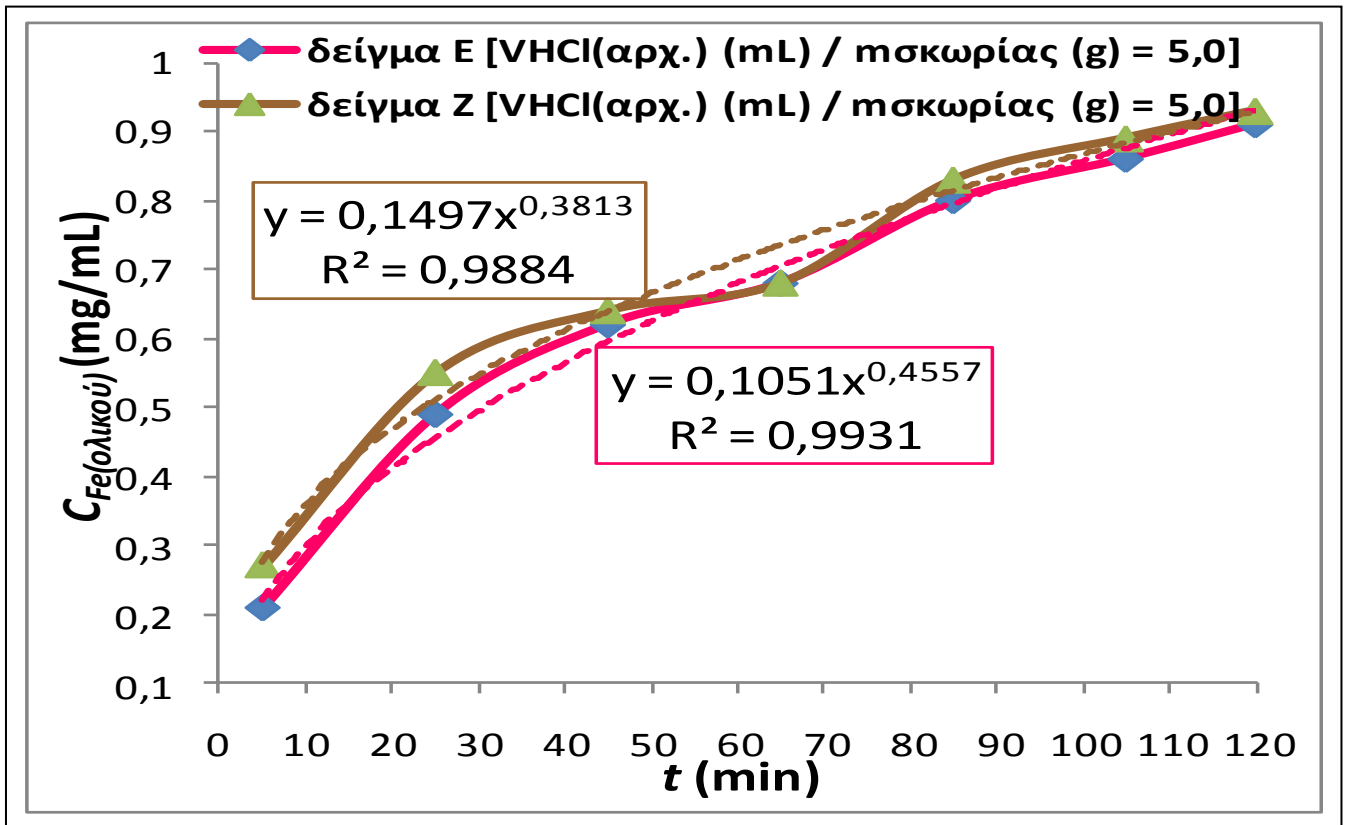


δείγμα Γ [ $V_{\text{HCl}(\alpha\rho\chi.)}$  (mL) /  $m_{\text{σκωρίας}}$  (g) = 6,0]

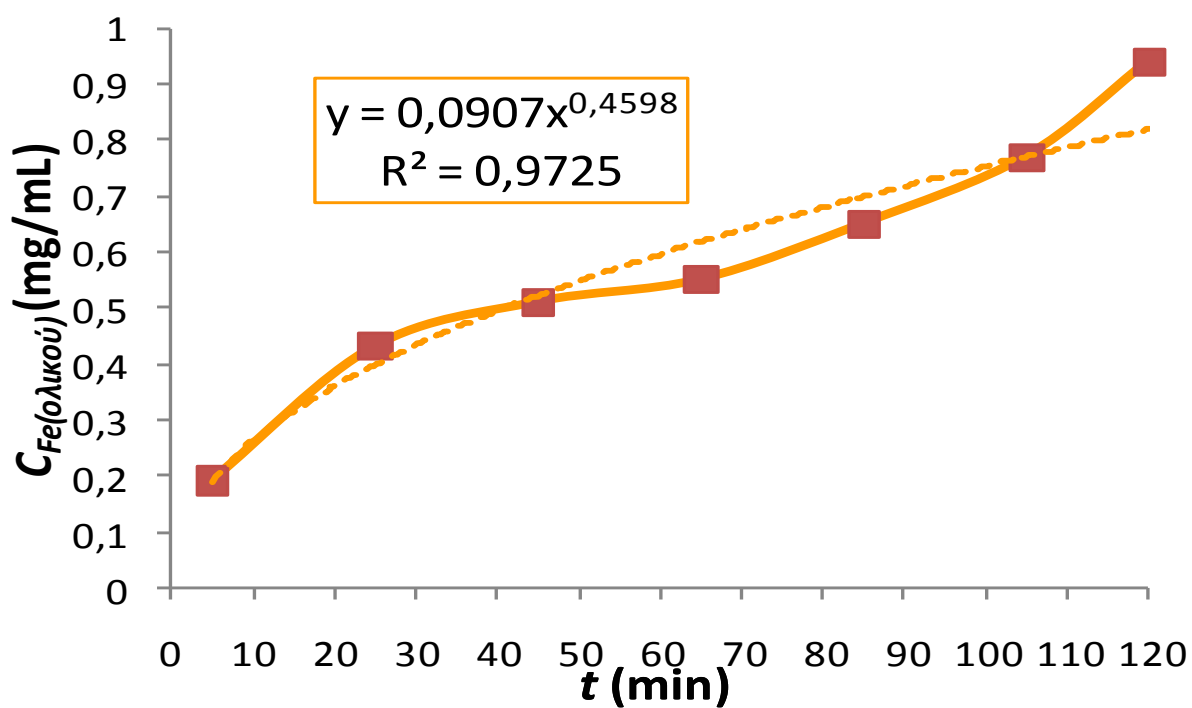


δείγμα  $\Delta[V_{\text{HCl(αρχ.)}} \text{ (mL)} / m_{\text{σκωρίας}} \text{ (g)} = 5,6]$

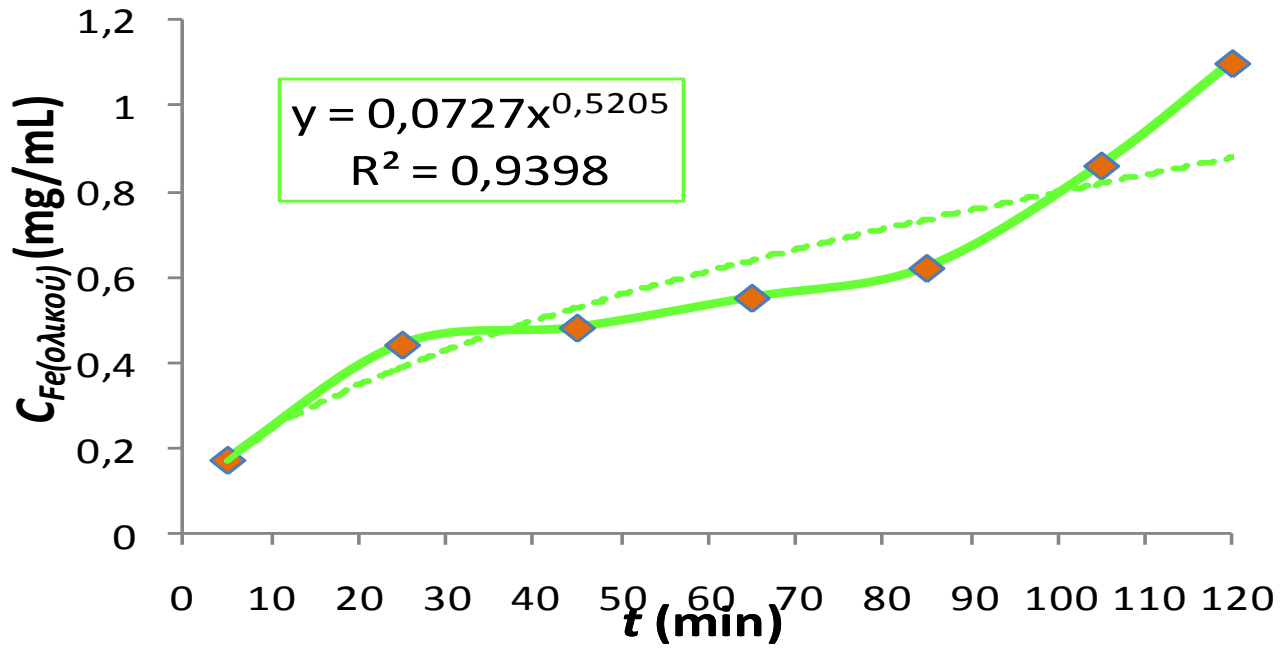




δείγμα ΣΤ[ $V_{\text{HCl(αρχ.)}}$  (mL) /  $m_{\text{σκωρίας}}$  (g) = 4,9]

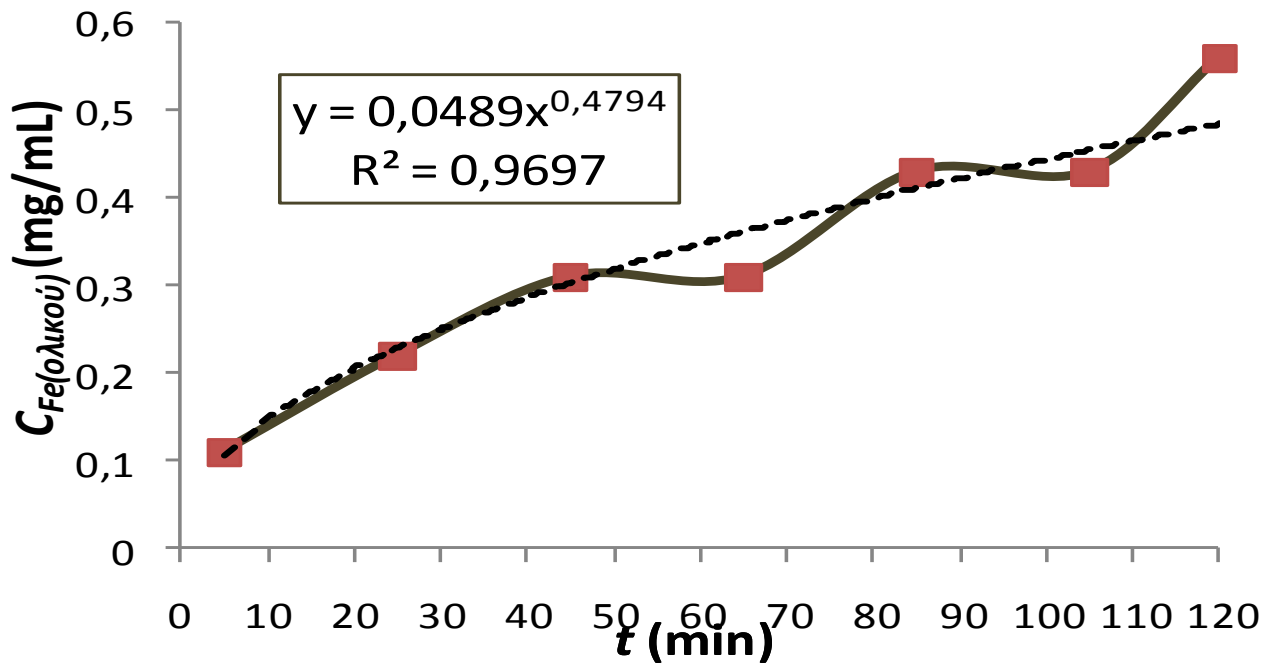


δείγμα Η[V<sub>HCl(αρχ.)</sub> (mL) / m<sub>σκωρίας</sub> (g) = 5,5]



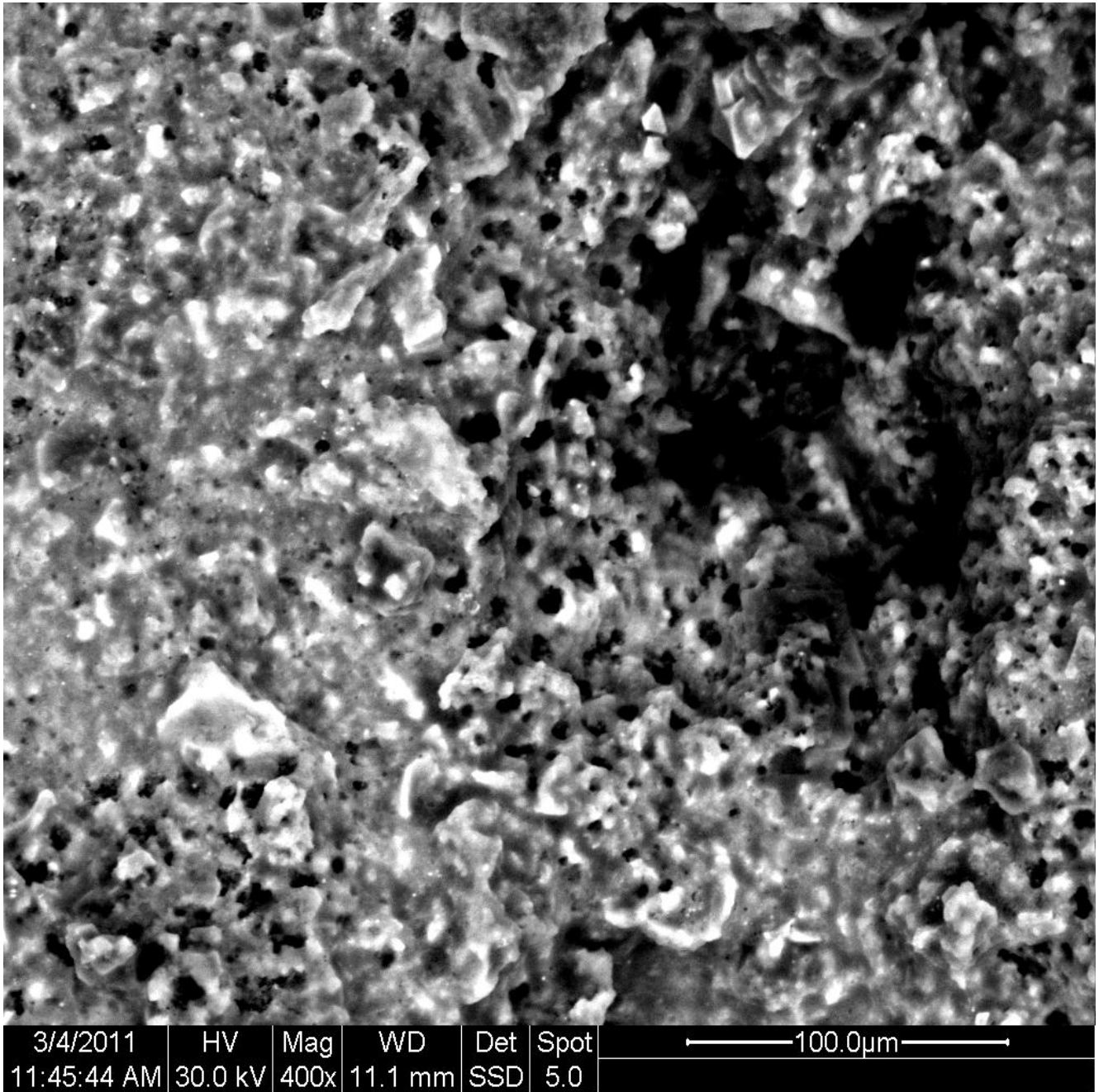


δείγμα Θ [ $V_{\text{HCl(αρχ.)}}$  (mL) /  $m_{\text{σκωρίας}}$  (g) = 4,6]

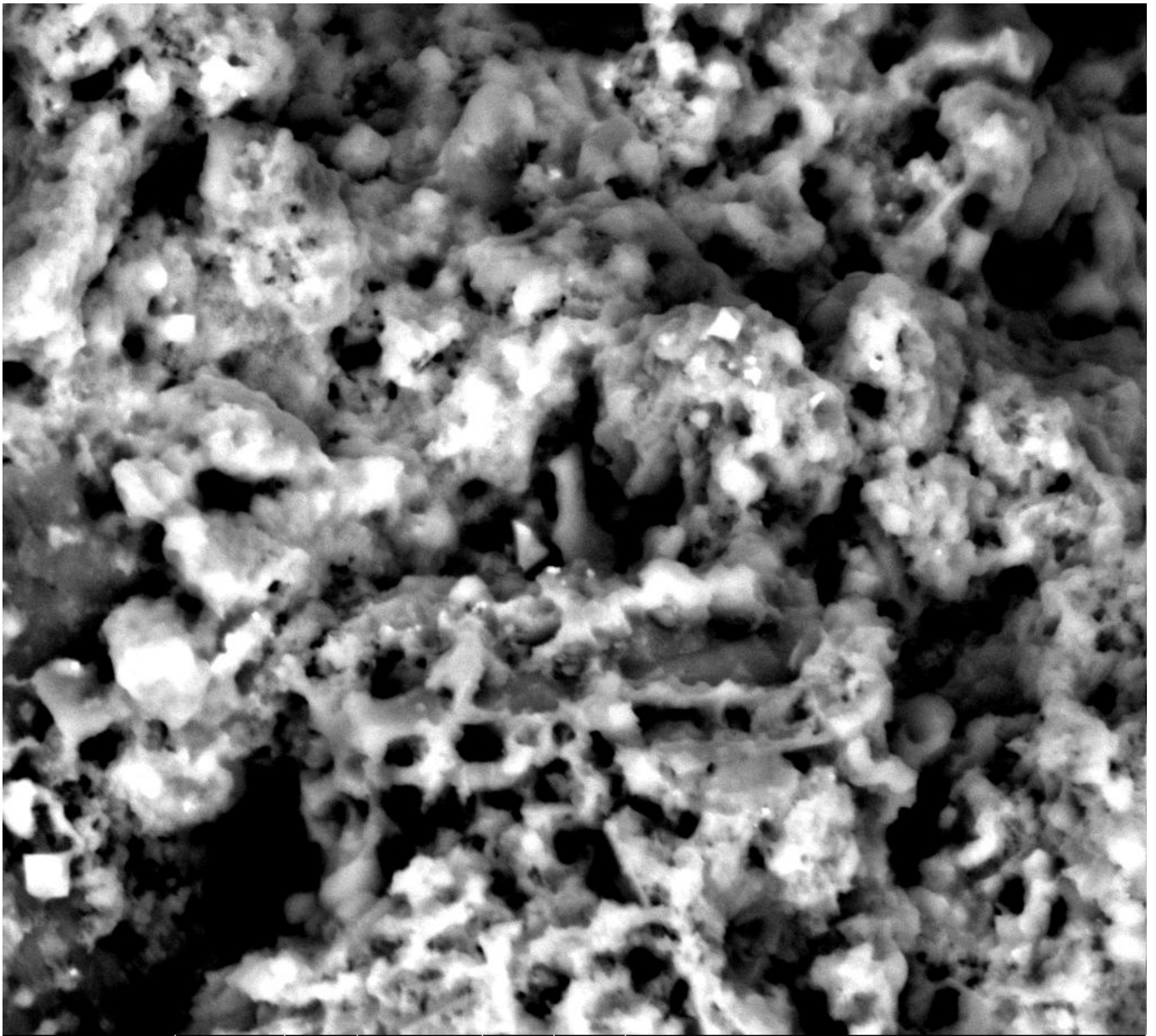


### 3.Επεξεργασία SEM.

Φωτογραφία 3.1

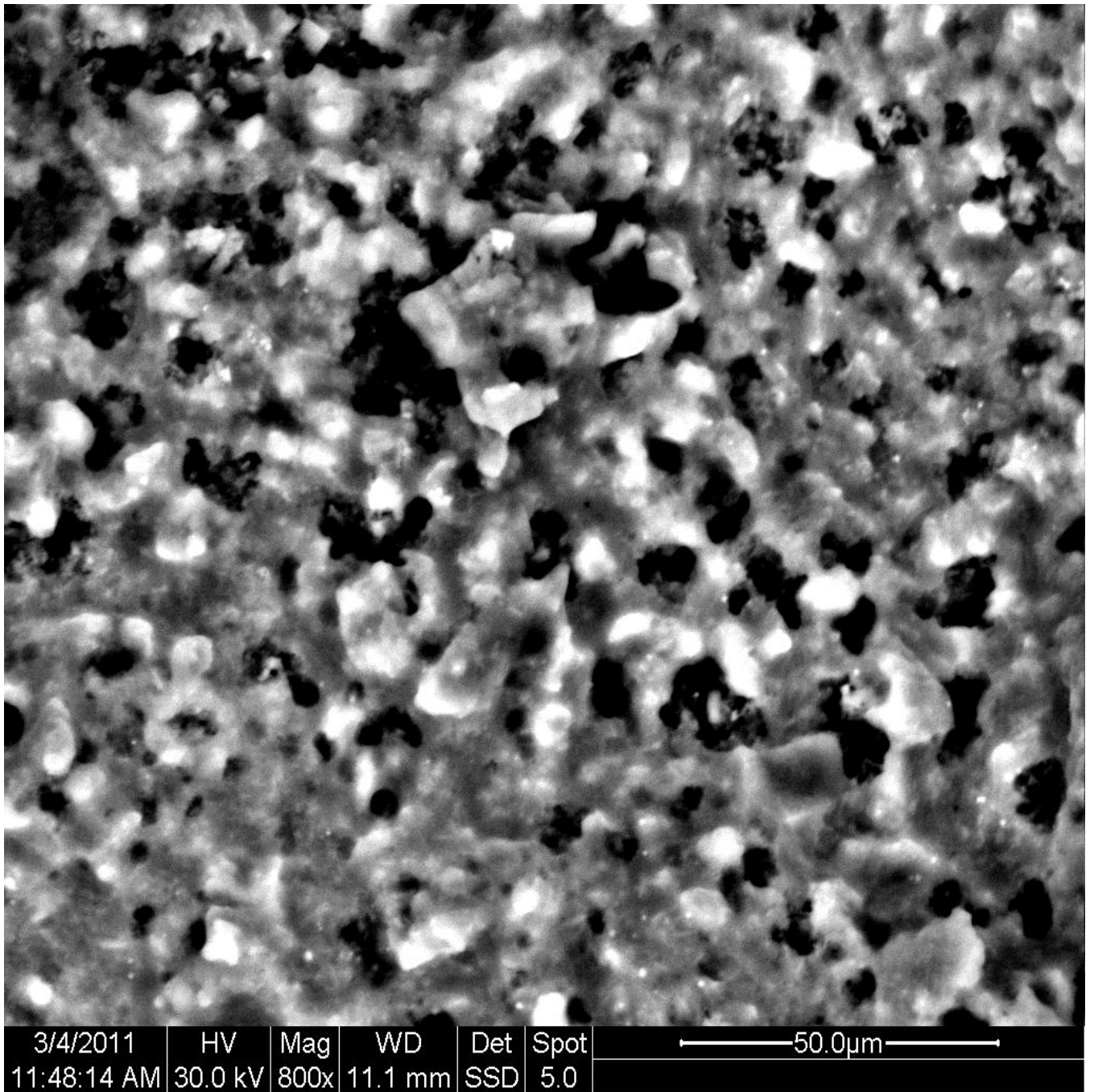


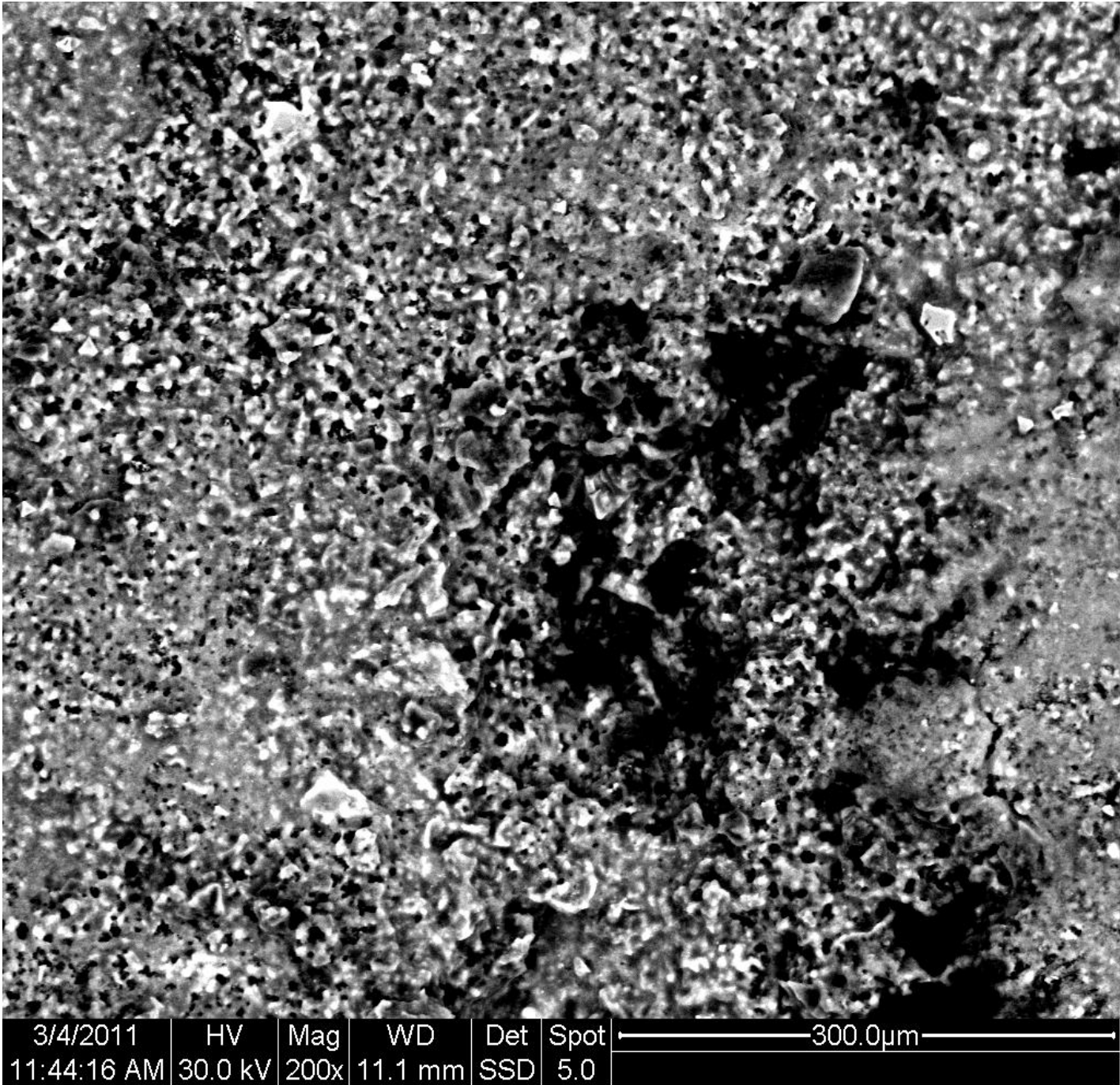




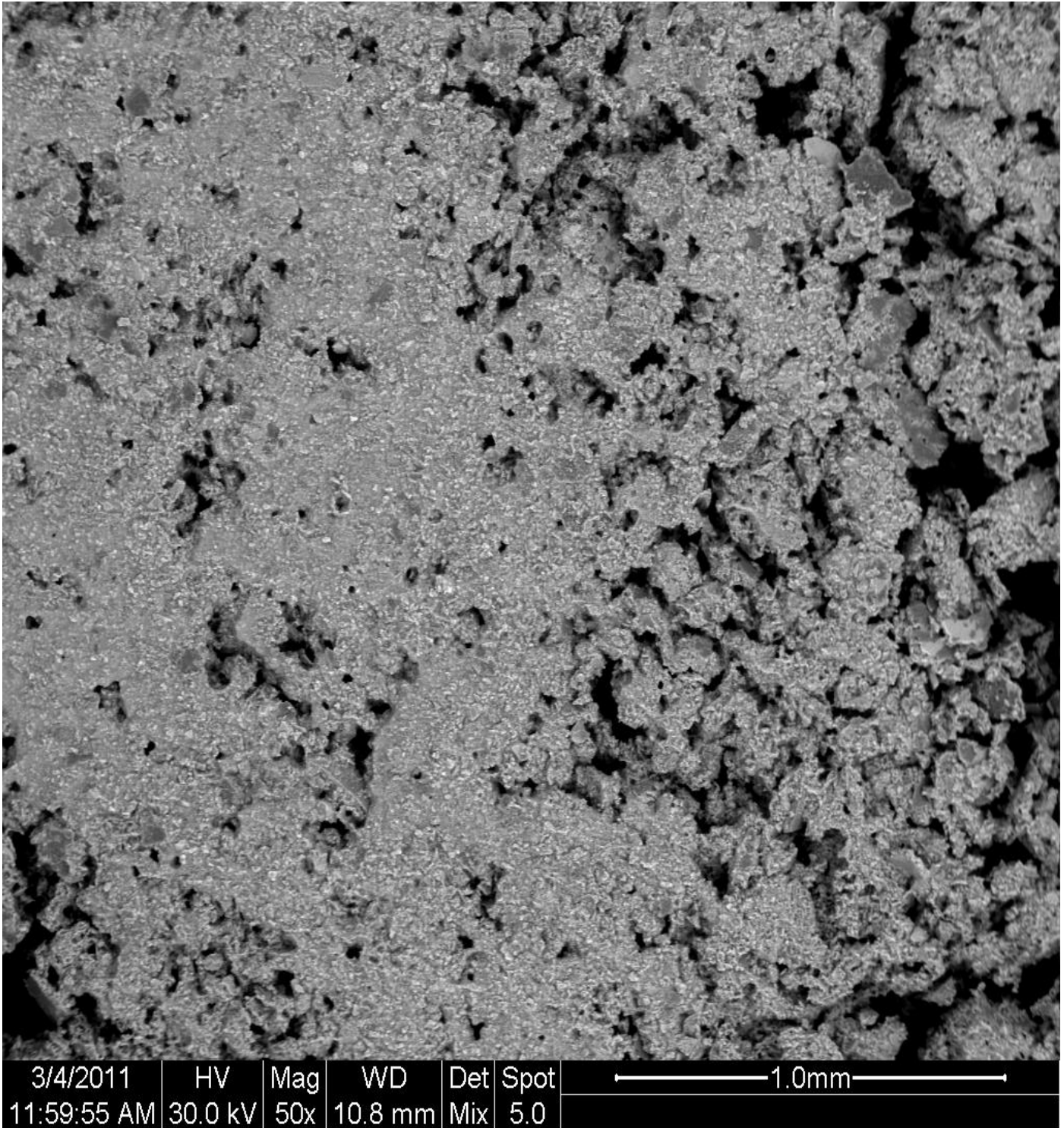
3/4/2011	HV	Mag	WD	Det	Spot	← 50.0μm →
11:51:39 AM	30.0 kV	800x	11.2 mm	SSD	5.0	

Φωτογραφία 3.3

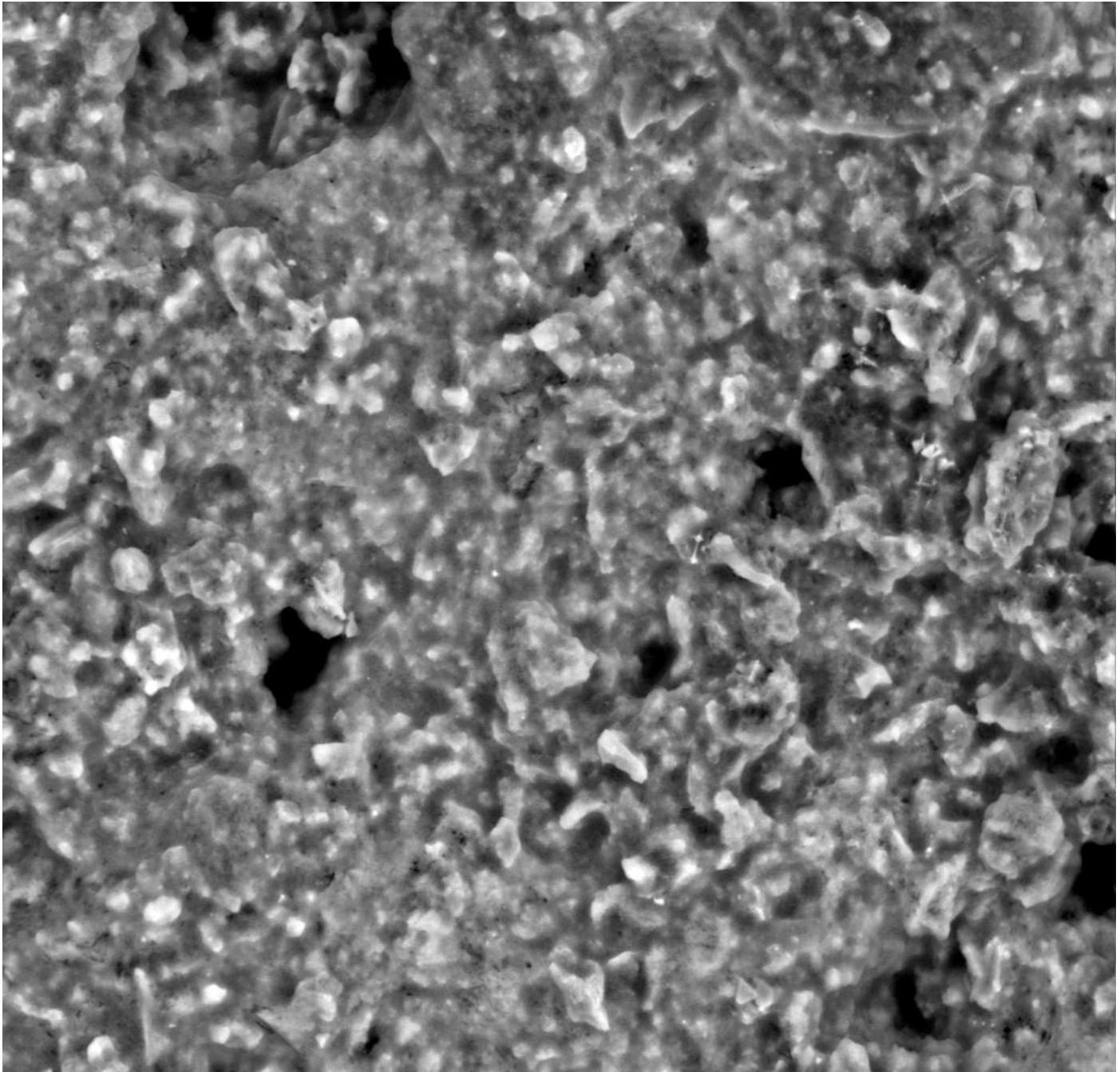




Φωτογραφία 3.5



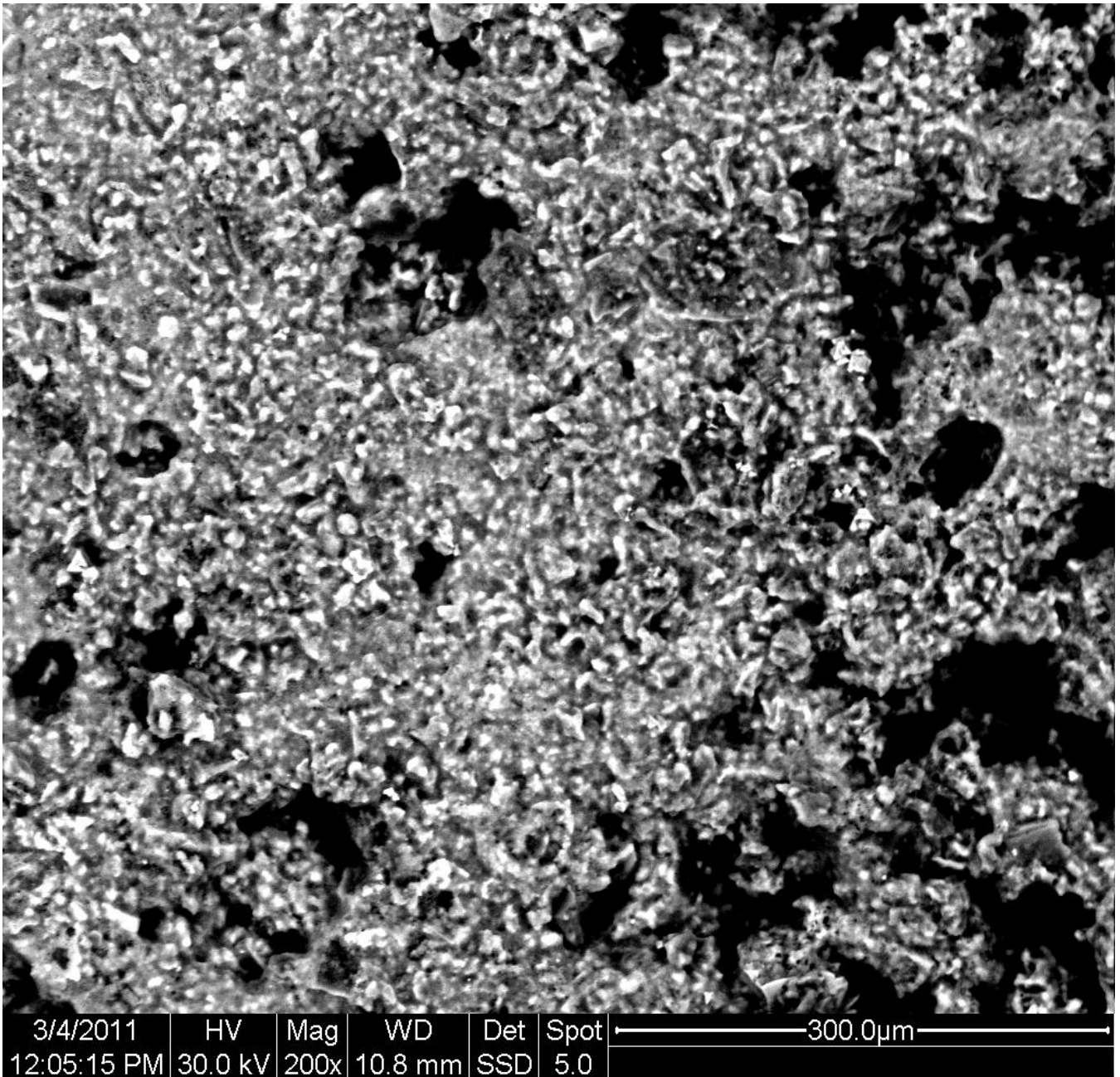
Φωτογραφία 3.6



3/4/2011	HV	Mag	WD	Det	Spot	← 100.0μm →
12:07:37 PM	30.0 kV	400x	10.9 mm	Mix	5.0	



Φωτογραφία 3.7



Οι φωτογραφίες 3.1 έως και 3.4 έχουν παρθεί ΠΡΙΝ την πειραματική διεργασία που ακολουθήθηκε ενώ οι υπόλοιπες πάρθηκαν ΜΕΤΑ το πέρας των πειραμάτων. Παρατηρούμε ότι στις πρώτες υπάρχουν μεγάλες διακριτές μαύρες περιοχές που πρόκειται για περιοχές που καταλαμβάνονται από οξείδια του Σιδήρου. Αντιθέτως στις φωτογραφίες που ελήφθησαν μετά το πέρας των πειραμάτων (όπου ο Σίδηρος είχε ανακτηθεί) οι περιοχές αυτές είναι δυσδιάκριτες, μικρότερες, πολλές φορές «κρυμμένες σε κοιλότητες ή ακόμα και ανύπαρκτες .

#### 4.Προτάσεις/Συμπεράσματα

Το ποσοστό ανάκτησης (διαλυτοποίησης) του περιεχομένου στην σκωρία σιδήρου, κατά την κατεργασία αυτής με πυκνό υδροχλωρικό οξύ δεν φαίνεται να εξαρτάται από την αναλογία ανάμιξης οξέος/σκωρίας και φαίνεται να είναι σταθερό και ίσο, κατά μέσο όρο, με την τιμή 5,60%.(Πίνακας 2.1.2).

Παρόλα αυτά μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η μέγιστη ανάκτηση παρουσιάζεται για αναλογία ανάμιξης οξέος/σκωρίας ίση με 5. Παρατηρούμε επίσης ότι όσο αυτός ο λόγος ελαττώνεται ή αυξάνεται, η διαλυτοποίηση μειώνεται.

Όλες οι σειρές πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν σε διάρκεια δύο (2) ωρών, παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερη ήταν η διάρκεια της ανάδευσης τόσο μεγαλύτερη διαλυτοποίηση είχαμε ανεξαρτήτως της αναλογίας οξέος/σκωρίας. Θα μπορούσαμε να προτείνουμε την πραγματοποίηση αντιστοίχων πειραμάτων για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα αν και από ότι μπορούμε να διαπιστώσουμε από την κινητική της αντίδρασης η ανάκτηση δεν θα είναι σημαντικά μεγαλύτερη.

Για την διεξαγωγή της πειραματικής διεργασίας επιλέχθηκε το πυκνό υδροχλωρικό οξύ (HCl). Η επιλογή αυτή έγινε γιατί θέλαμε να πετύχουμε την μεγαλύτερη δυνατή ανάκτηση με τη διεργασία με όσο χαμηλότερο κόστος ήταν δυνατόν. Το υδροχλωρικό οξύ (HCl) όχι μόνο είναι σχετικά φθηνό αντιδραστήριο αλλά μπορεί να ανακτηθεί πλήρως μετά το πέρας των εκάστοτε πειραμάτων, καθώς σε θερμοκρασία 110°C δημιουργεί αζεότροπο μίγμα με το νερό, με μια απλή κλασματική απόσταξη. Αυτό που θα παρουσίαζε ενδιαφέρον θα ήταν βέβαια η διεξαγωγή αντίστοιχης πειραματικής διαδικασίας με αραιό θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Καλό θα ήταν να περιοριστούμε σε αυτό καθώς η χρήση του τελευταίου υπό πυκνή μορφή ή κάποιου άλλου οξέος όπως για παράδειγμα του νιτρικού (HNO<sub>3</sub>) θα προκαλέσει περίπλοκες οξειδαναγωγικές αντιδράσεις που θα δυσχεράνουν τόσο τις μετρήσεις όσο και την απόδοση.

Μία άλλη πρόταση θα ήταν η αντικατάσταση του υδροχλωρικού οξέως μετά την λήψη του εκάστοτε δείγματος με νέο "παρθένο" υδροχλωρικό οξύ. Με αυτόν τον τρόπο ενδεχομένως να επιτευχθεί μεγαλύτερη διαλυτοποίηση

Τέλος λαμβάνοντας υπόψη τις φωτογραφίες που πάρθηκαν από το SEM μετά την πειραματική διαδικασία θα μπορούσαμε να προτείνουμε επανάληψη των πειραμάτων αλλά αυτή τη φορά με εντονότερη ανάδευση καθώς είναι ξεκάθαρο ότι ο σίδηρος που δεν διαλυτοποιήθηκε εν τέλει, παρέμεινε σε κοιλότητες και ανωμαλίες στη μικροδομή της σκωρίας στις οποίες το υδροχλωρικό οξύ προφανώς δεν μπορούσε να φτάσει υπο αυτή την ανάδευση.

## Συνοπτικά:

### Συμπεράσματα

- Η ανάκτηση του Σιδήρου είναι της τάξης του 5,6% .
- Το ποσοστό της ανάκτησης εξαρτάται από το λόγο  $m_{\text{σκωρίας}}/V_{\text{HCl}}$  μέχρι την τιμή 5.
- Η ανάκτηση δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τον χρόνο όπως διαπιστώνεται από την κινητική μελέτη της αντίδρασης
- Για το χαμηλό ποσοστό της ανάκτησης πρέπει να ευθύνεται η μεταλλουργική φάση των ενώσεων του Σιδήρου (Fe) λόγω των υψηλών θερμοκρασιών των διεργασιών που προηγήθηκαν ( φρύξη).
- Ο Σίδηρος που διαλυτοποιήθηκε με το υδροχλωρικό οξύ θα μπορούσε να χαρακτηριστεί χαλαρά συνδεδεμένος στη μεταλλουργική φάση.
- Πιθανότατα να χρειάζεται μια προκαταρτική διεργασία π.χ. ένα είδος «χώνευσης» με την προσθήκη πιθανότατα κάποιου «καταλύτη» που θα καταστήσει την διαλυτοποίησή του πιο αποτελεσματική.

### Προτάσεις

- Να γίνει προεργασία πριν την χρήση HCl .
- Να γίνουν πειράματα με σκωρία μεταλλακτών (OBM)
- Να χρησιμοποιηθεί αραιό και ψυχρό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Να γίνεται πιο έντονη ανάδευση.
- Να χρησιμοποιείται κάθε 10 λεπτά καινούρια ποσότητα HCl.

# Βιβλιογραφία

1. Μούσουλος, Α: "Μεταλλουργία του Νικελίου", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1973.
2. Ζευγώλης, Μ. Ν., Γαϊτάνος, Ι.: "Νικέλιο. Μια γενική θεώρηση", Μεταλλειολογικά-Μεταλλουργικά Χρονικά, 59, 1984, σ. 21 - 27.
3. Τζουβελέκης, Κ. Ε.: "Κατεργασία των νικελιούχων λατεριτών και η θέση του νικελίου στην παγκόσμια αγορά", Τεχνικά Χρονικά, Ιανουάριος - Φεβρουάριος, 1981, σ. 171-185.
4. Μούσουλος, Λ.: "Εξαγωγική Μεταλλουργία ΙΙ, Μεταλλουργία του Σιδήρου (Σίδηρος - Χυτοσίδηρος - Χάλυψ - Σιδηροκράματα)", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1978.
5. Diaz, C. M., Landolt, C. A., Vahed, A., Warner, A. E. M., Taylor, J. C: "A Review of Nickel Pyrometallurgical Operations", Journal of Metals, September, 1988, p. 28-33.
6. Καταπτότης, Μ. Ν.: "Αναγωγική φρύξη σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος με χρήση λιγνίτη", Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1998.
7. Gilchrist, J. D.: "Extraction Metallurgy", Pergamon Press, 1989.
8. Μήτσης, Π. Ι.: "Ορισμένα ειδικά ορυκτολογικά χαρακτηριστικά Ni-Λατεριτών", Μεταλλειολογικά - Μεταλλουργικά Χρονικά, 65, 1987, σ. 25-28.
9. Χαλίκια, Η.: "Κινητική της εξαγωγής του νικελίου από αιματιτικό λατερίτη κατά την εκχύλιση του με θειικό οξύ σε ατμοσφαιρική ρύπανση", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1987.
10. Guilbert and Part: "Geology of ore deposits", Ν. Υ., 1986.
11. Τσαγκαράβης, Δ. Ε.: "Το νικέλιο από παγκοσμίου σκοπιάς. Κοιτάσματα και εκμεταλλεύσεις των εις Ελλάδα. Εξέλιξις και συμβολή των εις την εθνικήν οικονομία\*. Προοπταί και κατευθύνσεις της εκμεταλλεύσεως δια το μέλλον", Τεχνικά Χρονικά Ιανουάριος- Φεβρουάριος, 1981, σ. 186-203.
12. Νέου - Συγκούνα, Π.: "ΕΞΑΓΩΓΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ - Πυρομεταλλουργικές και Υδρομεταλλουργικές διεργασίες", Ε.Μ.Π, Αθήνα.
13. Ζευγώλης, Μ. Ν.: "ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1989.

14. Skarpelis, N., Laskou, M., Alevisos, G.: "A New Approach to the Metallurgical Treatment of Nickeliferrous laterites. Mineralogy and Geochemistry of the Nickeliferrous Lateritic Iron-ores of Kastoria, NW Greece", Periodic Progress Report, Project N° BE-8188.
15. Σακκάς, Κ. Π., Γαϊτάνος, Ι. Φ.: "Η ΛΑΡΚΟ στη δεκαετία 1979-1988", Ορυκτός Πλούτος, 60, 1989, σ. 53-67.
16. Ζευγώλης, Μ. Ν.: "Η ΓΜΜ ΑΕ ΛΑΡΚΟ. Ανάπτυξη και προοπτικές", Ορυκτός Πλούτος, 99, 1996, σ.39-49.
17. Ζευγώλης, Μ. Ν., Χαλίκια, Η., Σκαρτάδος, Κ.: "Εφαρμογή των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας στις ηλεκτρικές καμίλους αναγωγικής τήξης των νικελιούχων λατεριτών", Μεταλλειολογικά - Μεταλλουργικά Χρονικά, 2, 1996.
18. Σκαρτάδος, Κ.: "Εφαρμογή των Ισοζυγίων Μάζας και Ενέργειας στις Ηλεκτρικές Καμίλους των Νικελιούχων Λατεριτών", Διπλωματική Εργασία, 1994.
19. Ζευγώλης, Μ. Ν.: "Προστασία του περιβάλλοντος στη μεταλλουργία και τεχνολογία των υλικών", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1990.
20. Ζευγώλης, Μ. Ν.: "Κατεργασία αερίων αποβλήτων στη μεταλλουργία και εφαρμογές από το εργοστάσιο παραγωγής σιδηρονικελίου της ΛΑΡΚΟ ΑΕ ", Μεταλλειολογικά - Μεταλλουργικά Χρονικά, 56, 1984, σ. 47 - 63.
21. Ζευγώλης, Μ. Ν.: "Η Φυσικοχημεία της Άμεσης Αναγωγής των Σιδηρομεταλλευμάτων", Ε.Μ.Π, Αθήνα, 1995.
22. Αρχείο μεταλλουργικού συγκροτήματος της ΛΑΡΚΟ στη Λάρυμνα.
23. Κοσμάς, Ι., Ρηγόπουλος, Η.: "Αναγωγιμότητα σφαιριδίων σκόνης από περιστροφικές καμίλους προαναγωγής λατερίτη", Διπλωματική Εργασία, Δεκέμβριος, Αθήνα, 1991.
24. <http://www.larco.gr/el.index.php>
25. Κώνστας Νικόλαος , «Μελέτη διάβρωσης οπλισμένου σκυροδέματος με πρόσθετο παραπροϊόν βιομηχανίας σιδηρονικελίου», Ε.Μ.Π. , Αθήνα 2011

26. Μ.Όξενκιουν–Πετροπούλου «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης».

Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006. ISBN: 960-266-147-X

27. Κοντόπουλος, Α. : «Μεταλλουργική Θερμοδυναμική», Ε.Μ.Π. , Αθήνα , 1985

28. Χαλίκια, Κ: "Χημική Κινητική Εφαρμογή στη Μεταλλουργία", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1995.

29. Stephenson. R. L. , Smailer, R. M. : "Direct Reduced Iron - Technology and Economics of Production and Use". The Iron and Steel Society of AIME, USA, 1980.

30. Βαζαρλής. Ηλ. : Μαθήτα Μεταλλουργίας Σιδήρου", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1991.

31. Kolchin. O. P.: «The Mechanism of Reduction of Metals from their Oxides by Carbon». Mech. Kinet. Vosstanov. Metal. Mater. Simp. 1968, Moskow- Nauka, 1970. NIM Trans. 244, p. 40 - 48.

32. [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)

33. Παπαδοπούλου Λουίζα-Μαγδαληνή, Πορτοκάλογλου Γρηγόριος,  
«Πυρομεταλλουργική Κατεργασία Λατερίτη Καστοριάς», Ε.Μ.Π. , Αθήνα 1998