



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΜΕΣΩ
ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΗ ΣΚΩΡΙΑ ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΩΝ**

ΜΠΕΤΣΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

Υπεύθυνος: Άνθιμος Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2018



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

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΜΕΣΩ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΗ ΣΚΩΡΙΑ ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Μπέτσης Κωνσταντίνος

Υπεύθυνος: Α.Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις

Α. Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Α. Τσετσέκου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Η. Χαλικιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2018

Copyright©, Κωνσταντίνος Μπέτσης, 2018

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	11
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	13
ABSTRACT	15
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥ ΑΠΟ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ.....	19
2.1 Γενικά στοιχεία	19
2.2 Παραγωγή Νικελίου.....	20
2.2.1 Παγκόσμια παραγωγή νικελίου	20
2.2.2 Εγχώρια Παραγωγή Νικελίου.....	21
2.2.3 Παραγωγική διαδικασία.....	23
3 ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΗΣ ΟΒΜ	25
3.1 Πυρίμαχα μεταλλάκτη	27
3.1.1 Γενικά.....	27
3.1.2 Μορφές πυριμάχων.....	28
3.1.3 Κατηγορίες πυριμάχων	28
3.1.4 Ιδιότητες Πυριμάχων	28
3.1.5 Μαγνησιακά πυρίμαχα.....	33
4 ΣΚΩΡΙΑ	35
4.1 Δομή σκωρίας	36
4.2 Τριγωνικά Διαγράμματα.....	37
4.2.1 Θερμοκρασία τήξης	38
4.2.2 Ειδικό βάρος	38
4.2.3 Χημικός χαρακτήρας σκωρίας.....	38
4.2.4 Ιξώδες.....	39
4.2.5 Οξειδωτική και αναγωγική ικανότητα της σκωρίας.....	40
4.2.6 Θειοχωρητικότητα σκωρίας.....	40
4.2.7 Διαλυτική ικανότητα σκωρίας	41
4.2.8 Ειδική θερμότητα σκωρίας	41
4.2.9 Ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα της σκωρίας	41

4.2.10	Κατηγορίες σκωριών	42
4.2.10.1	Γεωσκωρίες	42
4.2.10.2	Σιδηροσκωρίες.....	43
4.2.10.3	Φωσφορούχες σκωρίες.....	45
4.2.10.4	Σκωρίες του συστήματος $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$	45
5	ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΑΓΝΗΣΤΙΑΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ	47
5.1	Διάβρωση πυριμάχων	47
5.2	Ο ρόλος του οξειδίου του σιδήρου στη διάβρωση.....	48
6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	51
6.1	Υλικά.....	51
6.1.1	Χαρακτηρισμός Σκωρίας	51
6.1.1.1	Χημική ανάλυση.....	51
6.1.1.2	Κοκκομετρία.....	52
6.1.1.3	Ορυκτολογική ανάλυση.....	52
6.1.2	Χαρακτηρισμός Πυρότουβλου	54
6.1.2.1	Χημική ανάλυση.....	54
6.1.2.2	Ορυκτολογική ανάλυση.....	55
6.2	Πειραματική διαδικασία	56
6.2.1	Χωνευτήρια.....	56
6.2.2	Εξοπλισμός – Πειραματική διαδικασία	57
6.2.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	58
6.3	Αποτελέσματα.....	59
6.3.1	Μορφολογία.....	59
6.3.2	Βάθος διείδυσης.....	62
6.3.3	Σημειακές αναλύσεις	63
6.3.3.1	Σκωρία.....	63
6.3.3.2	Πυρίμαχα.....	66
6.3.3.3	Ενδιάμεση ζώνη.....	66
6.3.4	Χαρτογράφηση (Mapping)	70
6.3.5	Γραμμικό Mapping	73
7	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ FACTSage.....	78
7.1	Γενικά.....	78
7.2	Σκωρία	78

7.3	Πυρότουβλο	85
7.4	Σύστημα πυρότουβλων - σκωρίας	86
8	ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	90
8.1	Μηχανισμός διάβρωσης πυριμάχων	90
8.2	Τελικά συμπεράσματα	91
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	93

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Παγκόσμια παραγωγή νικελίου έτους 2016	21
Πίνακας 3.1. Κατηγορίες πυριμάχων	29
Πίνακας 6.1. Χημική σύσταση σκωρίας.....	52
Πίνακας 6.2. Χημική σύσταση πυρότουβλου.....	54
Πίνακας 6.3. Ιδιότητες πυρότουβλου	55
Πίνακας 6.4. Συνθήκες δοκιμών προσβολής.....	57
Πίνακας 7.1. Σύσταση οξειδίων αντιπροσωπευτικών του μίγματος πυρότουβλων- σκωρίας προς εισαγωγή στο FactSage.....	86

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1. Μεταλλουργικό συγκρότημα Λάρυμνας της Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ	22
Σχήμα 2.2. Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας ΛΑΡΚΟ	22
Σχήμα 3.1. Μεταλλάκτης OBM.....	26
Σχήμα 3.2. Πυθμένας μεταλλάκτη OBM	26
Σχήμα 3.3. Διάγραμμα φάσεων FeO-Mg	33
Σχήμα 4.1. Μεταβολή ιξώδους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και περιεκτικότητα σε CaF ₂	40
Σχήμα 4.2. Διάγραμμα φάσεων γεωσκωριών	42
Σχήμα 4.3. Σιδηροσκωρίες	44
Σχήμα 4.4. Διμερές διάγραμμα FeO-SiO ₂	44
Σχήμα 4.5. Τριμερές διάγραμμα FeO-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	46
Σχήμα 6.1. Κοκκομετρία σκωρίας.....	52
Σχήμα 6.2. Ακτινοδιάγραμμα σκωρίας – Σύγκριση με βουστίτη.....	53
Σχήμα 6.3. Ακτινοδιάγραμμα σκωρίας – Σύγκριση με σπινέλιο.....	53
Σχήμα 6.4. Ακτινοδιάγραμμα σκωρίας – Σύγκριση με χρωμίτη	54
Σχήμα 6.5. Ακτινοδιάγραμμα μαγνησιακού πυρότουβλου – Σύγκριση με MgO.....	55
Σχήμα 6.6. Ακτινοδιάγραμμα μαγνησιακού πυρότουβλου – Σύγκριση με χαλαζία	56
Σχήμα 6.7. Βάθος διείδυσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το χρόνο προσβολής.....	62
Σχήμα 6.8. Ρυθμός διείδυσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το χρόνο προσβολής.....	63
Σχήμα 7.1. Τριμερές διάγραμμα FeO, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ όπου με το μαύρο στίγμα απεικονίζεται η σύσταση της σκωρίας του συστήματος.....	79

Σχήμα 7.2. Σταθερότητα φάσεων σκωρίας από τους 0 μέχρι τους 1800°C.....	79
Σχήμα 7.3. Συγκέντρωση των κύριων οξειδίων που περιέχονται στη φάση της υγρής σκωρίας (SLAGA#1) από τους 1100 μέχρι τους 1800°C	80
Σχήμα 7.4. Συγκέντρωση των οξειδίων που περιέχονται σε μικρές συγκεντρώσεις στη φάση της υγρής σκωρίας (SLAGA#1) από τους 1100 μέχρι τους 1800°C.....	81
Σχήμα 7.5. Συγκέντρωση των κύριων οξειδίων που περιέχονται στη φάση των στερεών οξειδίων (MeO_A#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C	81
Σχήμα 7.6. Συγκέντρωση των οξειδίων που περιέχονται σε μικρά ποσοστά στη φάση των στερεών οξειδίων (MeO_A#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C	82
Σχήμα 7.7. Συγκέντρωση των κύριων οξειδίων που περιέχονται στη φάση των σπινελίων (SPINA#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C	82
Σχήμα 7.8. Συγκέντρωση των οξειδίων που περιέχονται σε μικρότερο ποσοστό στη φάση των σπινελίων (SPINA#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C	83
Σχήμα 7.9. Συγκέντρωση των οξειδίων που περιέχονται σε μικρότερο ποσοστό στη φάση των σπινελίων (SPINA#2) από τους 0 μέχρι τους 1800°C	83
Σχήμα 7.10. Συγκέντρωση των κύριων συστατικών που περιέχονται στη φάση του ολιβίνης (OLIVA#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C	84
Σχήμα 7.11. Συγκέντρωση των συστατικών που περιέχονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις στη φάση του ολιβίνης (OLIVA#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C.....	84
Σχήμα 7.12. Συγκέντρωση των κύριων συστατικών που περιέχονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις στη φάση σπινελίων αλουμινίου (ALSP#1) από τους 0 μέχρι τους 200°C.....	85
Σχήμα 7.13. Φάσεις ισορροπίας μίγματος οξειδίων μετάλλων σύστασης ίσης με αυτήν του πυρότουβλου από τους 0 μέχρι τους 1800°C	85
Σχήμα 7.14. Φάσεις ισορροπίας μίγματος οξειδίων μετάλλων σύστασης ίσης με αυτήν μίγματος πυρότουβλου-σκωρίας σε συνάρτηση με το ποσοστό A στους 1600°C	87
Σχήμα 7.15. Φάσεις ισορροπίας μίγματος οξειδίων μετάλλων σύστασης ίσης με αυτήν μίγματος πυρότουβλου-σκωρίας σε συνάρτηση με το ποσοστό A στους 1650°C	87
Σχήμα 7.16. Ανάλυση φάσης οξειδίων μετάλλων (MeO_A#1) στα συστατικά της σε συνάρτηση με το ποσοστό A στο μίγμα σκωρίας – πυρότουβλου στους 1650°C.....	88
Σχήμα 7.17. Ανάλυση της φάσης της υγρής σκωρίας (SLAGA#1) στα συστατικά της σε συνάρτηση με το ποσοστό A στο μίγμα σκωρίας – πυρότουβλου στους 1650°C	88

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 6.1. Χωνευτήρια πυροτούβλων	56
Εικόνα 6.2. Εργαστηριακή κάμιнос αντίστασης Εργ. Μεταλλουργίας ΕΜΠ	57
Εικόνα 6.3. Πυρίμαχα μετά τις εργαστηριακές δοκιμές 1 (1600°C, αριστερά) και 4 (1650°C, δεξιά).....	58
Εικόνα 6.4. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 1 (1 ώρα - 1600°C).....	59
Εικόνα 6.5. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 2 (2 ώρες - 1600°C).....	60
Εικόνα 6.6. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 3 (4 ώρες - 1600°C).....	60
Εικόνα 6.7. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 4 (1 ώρα - 1650°C).....	60
Εικόνα 6.8. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 5 (2 ώρες - 1650°C).....	61
Εικόνα 6.9. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 6 (4 ώρες - 1650°C).....	61
Εικόνα 6.10. Σημειακή ανάλυση σκωρίας σε ανοιχτόχρωμους κόκκους στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C).....	64
Εικόνα 6.11. Σημειακή ανάλυση σκωρίας σε ανοιχτόχρωμους κόκκους στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C).....	64
Εικόνα 6.12. Σημειακή ανάλυση σκωρίας σε σκουρόχρωμους κόκκους στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C).....	65
Εικόνα 6.13. Σημειακή ανάλυση πυριμάχων στο Δείγμα 4 (1 ώρα - 1650°C).....	66
Εικόνα 6.14. Σημειακή ανάλυση ενδιάμεσης ζώνης στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C).....	67
Εικόνα 6.15. Στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας ανοιχτόχρωμου σχηματισμού στην ενδιάμεση ζώνη στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C).....	67
Εικόνα 6.16 Στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας ανοιχτόχρωμου σχηματισμού στην ενδιάμεση ζώνη στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C).....	68
Εικόνα 6.17. Στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας σκουρόχρωμου σχηματισμού στην ενδιάμεση ζώνη στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C).....	68
Εικόνα 6.18. Σημειακή ανάλυση πυριμάχων στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C).....	69
Εικόνα 6.19. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 1 (1 ώρα - 1600°C).....	71
Εικόνα 6.20. Ευμεγέθεις σχηματισμοί μικτών οξειδίων μαγνησίου-σιδήρου (λευκοί) στην ζώνη διείσδυσης (Δείγμα 1: 1 ώρα - 1600°C).....	72
Εικόνα 6.21. Mapping δείγματος 1 (1 ώρα - 1600°C).....	72
Εικόνα 6.22. Mapping δείγματος 2 (2 ώρες - 1600°C).....	72
Εικόνα 6.23. Mapping δείγματος 4 (1 ώρα - 1650°C).....	73
Εικόνα 6.24. Mapping δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C).....	73
Εικόνα 6.25. Στοιχειακή ανάλυση κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C).....	74

Εικόνα 6.26. Στοιχειακή ανάλυση Mg κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C).....	74
Εικόνα 6.27. Στοιχειακή ανάλυση Fe κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C).....	75
Εικόνα 6.28. Στοιχειακή ανάλυση O κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C).....	75
Εικόνα 6.29. Στοιχειακή ανάλυση Si κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C).....	76
Εικόνα 6.30. Στοιχειακή ανάλυση Ca κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C).....	76

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά τον πέμπτο και τελευταίο έτος των σπουδών μου. Μια εργασία που θα ήταν αδύνατον να ολοκληρωθεί χωρίς την βοήθεια αρκετών ανθρώπων.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή Άνθιμο Ξενίδη ο οποίος από την πρώτη στιγμή που σκέφτηκα το συγκεκριμένο θέμα μου έδωσε την ελευθερία να αναπτύξω το θέμα της διπλωματικής έτσι όπως έκρινα δημιουργώντας το πλάνο μου πάνω σε κάποιους βασικούς άξονες που είχαμε φτιάξει από κοινού. Παράλληλα, με βοήθησε στο να βρεθούν λύσεις σε όλα τα προβλήματα που προέκυπταν τόσο κατά την πειραματική διαδικασία όσο και κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής Καθ. Ηλιάνα Χαλικιά και Καθ. Αθηνά Τσετσέκου για την αξιολόγηση της εργασίας και τις προτάσεις βελτίωσής της.

Στη συνέχεια, θέλω να ευχαριστήσω τρεις ανθρώπους που η παρουσία τους ήταν καταλυτική στη σύλληψη του συγκεκριμένου θέματος. Πρώτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή διευθυντή του εργοστασίου της Γ.Μ.Μ.Ε. ΛΑΡΚΟ, Δρ. Ταμπύρη Στυλιανό που κατά την πρακτική μου άσκηση στο εργοστάσιο, το καλοκαίρι του 2017 μου έδωσε την δυνατότητα να αποκτήσω εμπειρία στο τμήμα της χαλυβουργίας και την πρώτη επαφή με το αντικείμενο που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Το μηχανικό του τμήματος της χαλυβουργίας, κύριο Μαρκόπουλο Χρήστο, που μου έδωσε να καταλάβω το πόσο σημαντικό είναι το πρόβλημα των πυριμάχων για την χαλυβουργία αλλά και τον τρόπο που πρέπει να επιλύονται τα προβλήματα ενός τμήματος σε ένα μεταλλουργικό εργοστάσιο από την πλευρά του μηχανικού. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κύριο Μιχαλοστάμο Ιωάννη, εργοδηγό του τμήματος της χαλυβουργίας, ο οποίος με την

καθημερινή τριβή στο τμήμα, μου μετέφερε γνώση γαι πολλά τεχνικά θέματα που απέκτησε κατά την πολύχρονη εμπειρία του στο χώρο.

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω επίσης τα άτομα που χωρίς αυτούς θα ήταν αδύνατη η εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Τον Δρ. Κούρτη Απόστολο, μέλος Ε.Δ.Ι.Π. που με βοήθησε στη χρήση του κλιβάνου αντιστάσεων για την πειραματική μου διαδικασία. Την ερευνήτρια Δρ. Μυστριώτη Χριστιάννα για τις πολλές ώρες που αφιέρωσε για την εξέταση των δειγμάτων μου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και την βοήθεια στην εξήγηση των αποτελεσμάτων. Τον ερευνητή Δρ. Κόλλια Κωνσταντίνο που και εκείνος με τη σειρά του, με βοήθησε για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ. Πέτρο Τσακίριδη και τον κ. Πάτση Παντελή από το ΙΓΜΕ για την προετοιμασία των δειγμάτων για το SEM και τον καθηγητή Φούρλαρη Γεώργιο για την παραχώρηση υλικών για την προετοιμασία των δειγμάτων. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Χατζηθεοδωρίδη Ηλία για τη βοήθεια του στην ερμηνεία των εικόνων SEM και των αποτελεσμάτων της μικροανάλυσης.

Σημαντική βοήθεια για την παρούσα διπλωματική έλαβα από τον κύριο Μπούκα Φίλιππο για την χρήση του φούρνου αντιστάσεων στην έδρα της εταιρείας ΤΕΡΝΑ Λευκόλιθοι στο Μαντούδι Ευβοίας αλλά και τον κύριο Τσελεμάρκο Θαλασσινό, Διευθυντή στο χημείο του εργοστασίου της Γ.Μ.Μ.Ε. ΛΑΡΚΟ για της χημικές αναλύσεις.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την στήριξη όλα αυτά τα χρόνια αλλά και όλους τους συμφοιτητές που συνεργάστηκα όλα τα χρόνια της φοίτησής μου στη σχολή Μηχανικών Μεταλλουργών Μεταλλείων .

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο εμπλουτισμός του κράματος σιδηρονικελίου γίνεται σε μεταλλάκτες και αποσκοπεί στην αύξηση της περιεκτικότητας σε νικέλιο σε τιμές τέτοιες που το κράμα να θεωρείται εμπορεύσιμο προϊόν. Σαν παραπροϊόν της διεργασίας, λαμβάνεται η σκωρία η οποία είναι πολύ διαβρωτική. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη κατανάλωση των πυριμάχων του μεταλλάκτη που οδηγεί στην καταστροφή της πυρίμαχης επένδυσης. Ως συνέπεια των παραπάνω είναι η αύξηση του κόστους παραγωγής στην χαλυβουργία. Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μελέτη των μηχανισμών διάβρωσης πυριμάχων υψηλής μαγνησίας από τη σκωρία μεταλλακτών παραγωγής σιδηρονικελίου.

Με στόχο την κατανόηση των μηχανισμών διάβρωσης των πυριμάχων, έλαβε χώρα η πειραματική διαδικασία, κατά την οποία μελετήθηκε η αλληλεπίδραση των πυριμάχων με τη σκωρία. Πιο συγκεκριμένα, σε δοκίμια πυριμάχων κυβικού σχήματος, με οπή κυλινδρικού σχήματος στο πάνω μέρος τους, προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα σκωρίας και τα δοκίμια αυτά παρέμειναν σε κλίβανο αντιστάσεων για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και θερμοκρασία. Κατόπιν, έγιναν τομές για τη μελέτη της διείσδυσης της σκωρίας στη μάζα του πυριμάχου. Η μελέτη των τομών αυτών έγινε με χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης εξοπλισμένου με μικροαναλυτή, ενώ για τη θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό FactSage 7.0. Για την εξαγωγή των τελικών συμπερασμάτων έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων που προήλθαν από τα πειραματικά δεδομένα, σε σχέση με τα θεωρητικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη θερμοδυναμική ανάλυση.

Από τη μελέτη αυτή έγινε σαφές ότι συστατικά της σκωρίας διεισδύουν επιλεκτικά εντός του πυριμάχου, δημιουργώντας νέες φάσεις. Αναγνωρίστηκαν οι φάσεις που δημιουργούνται κατά τη διάβρωση, η σύσταση και η μορφή τους, το πάχος της ζώνης

διείσδυσης και η ταχύτητα διείσδυσης. Με βάση τα ανωτέρω και σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής ανάλυσης στο FactSage, προτάθηκε ο μηχανισμός διάβρωσης των πυριμάχων που περιλαμβάνει την επιλεκτική διείσδυση συστατικών της σκωρίας, κυρίως του FeO, στη μάζα των πυριμάχων υποκαθιστώντας το περιεχόμενο MgO σε αυτά, περαιτέρω διάχυση σε στερεή κατάσταση του FeO και αύξηση της συγκέντρωσης του στον μαγνησιοβουσίτη με ταυτόχρονη ταπείνωση του σημείου τήξης του μαγνησιοβουσίτη και τέλος, τήξη του εμπλουτισμένου σε σίδηρο πυριμάχου και διαλυτοποίηση του στη μάζα της σκωρίας

ABSTRACT

The aim, of the enrichment process of liquid iron-nickel alloy produced in EAFs, is to increase its concentration of nickel, in such a value, that the alloy is a marketable product. The above process provides, as a by-product, slag, which is characterised by its corrosive character. This characteristic of slag causes a great consumption of firebricks, which leads to the corrosion of converter refractories. By this way, is inevitable that the total cost of production, in the steel working plant, will be increased. This Deploma Thesis focuses on the study of corrosion mechanism of high magnesia content converter firebricks, caused by ferronickel slag.

In order to understand the mechanisms of refractories corrosion, experiments were conducted to investigate the interaction of the refractories with the slag. In particular, in cubic-shaped refractory specimens with a cylindrical bore in their upper part, a specific amount of slag was introduced and samples remained in a resistance furnace at a specific temperature for a certain period of time. Then, sections of the specimens were produced to study the infiltration of the slag into the mass of the refractory. The study of these sections was carried out using a Scanning Electron Microscope equipped with a microanalyzer, while, for the thermodynamic analysis of the system, FactSage 7.0 software was used. In order to extract the final conclusions, the results obtained from the experimental data were compared with the theoretical results obtained from the thermodynamic analysis.

The study clearly demonstrated that components of the slag selectively infiltrate into the refractory and create new phases. Corrosion phases, their composition and form, infiltration zone thickness, and slag infiltration rate were identified. Based on the above and, in accordance with the results of the thermodynamic analysis in FactSage, the mechanism of refractories' corrosion was proposed. This mechanism includes selective infiltration of components of the slag, mainly FeO, into the mass of the refractories, substituting the MgO

content in them, further solid state diffusion of FeO and increase of its concentration in magnesiowustite while simultaneously lowering the melting point of magnesiowustite and, finally, melting of the iron-enriched refractory and its dissolution into the slag.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την παραγωγή σιδηρονικελίου, κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω επεξεργασία του μετά την πλήρη τήξη του στις ηλεκτρικές καμίνους τόξου. Η επεξεργασία αυτή γίνεται στην χαλυβουργία όπου γίνεται προσθήκη οξυγόνου με σκοπό τον καθαρισμό του σιδηρονικελίου και την απομάκρυνση σιδήρου ως οξείδιο του σιδήρου και επομένως την αύξηση της περιεκτικότητας σε νικέλιο. Όμως, η συγκεκριμένη διεργασία έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας του κράματος πάνω από τους 1600°C και την παραγωγή σκωρίας. Η σκωρία αυτή, που είναι πλούσια σε οξείδια του σιδήρου, δημιουργεί πρόβλημα στην πυρίμαχη επένδυση. Τα πυρίμαχα που χρησιμοποιούνται είναι υψηλής μαγνησίας καθώς η καθαρή μαγνησία έχει σημείο τήξης πάνω από τους 2824°C, και επειδή η παραγόμενη σκωρία είναι βασικής σύστασης, ενδείκνυται η χρήση πυριμάχων αυτού του τύπου. Η μελέτη λοιπόν των μηχανισμών διάβρωσης των πυριμάχων είναι αρκετά σημαντική αν αναλογιστεί κανείς πως το μεγαλύτερο κόστος στο τμήμα της χαλυβουργίας είναι αυτό που προέρχεται από τη δημιουργία και την επιδιόρθωση της πυρίμαχης επένδυσης στον μεταλλάκτη. Συνεπώς, ο στόχος στη χαλυβουργία είναι η μεγιστοποίηση της χρήσης των πυριμάχων η οποία επιτυγχάνεται με την ομοιόμορφη διάβρωσή τους αλλά και την επίτευξη ικανοποιητικού αριθμού χυτηρίων.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην παραγωγική διεργασία παραγωγής σιδηρονικελίου από μεταλλεύματα λατερίτη. Παρουσιάζονται στοιχεία για την αγορά νικελίου αλλά και για την θέση της Ελλάδας με την παρουσία της Γ.Μ.Μ.Ε. ΛΑΡΚΟ στην αγορά σιδηρονικελίου. Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζεται η διεργασία καθαρισμού και

εμπλουτισμού του παραγόμενου από την ηλεκτρική κάμινο σιδηρονικελίου στο μεταλλάκτη με την εμφύσηση οξυγόνου από τη βάση του. Αποτελείται από εξωτερικό κέλυφος χάλυβα επειδή όμως τροφοδοτείται με υγρό σιδηρονικέλιο και η θερμοκρασία κατά την εμφύσηση οξυγόνου διαρκώς αυξάνεται, χρησιμοποιούνται ειδικά πυρίμαχα που αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες. Η θεωρία για τα πυρίμαχα περιγράφεται εκτενώς στο τέταρτο κεφάλαιο. Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά σε δημοσιεύσεις από έρευνες που έχουν γίνει σε παρόμοια συστήματα πυριμάχων σκωρίας και παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο λαμβάνει χώρα η διάβρωση των πυριμάχων. Στο έκτο κεφάλαιο γίνεται χαρακτηρισμός των πρώτων υλών αλλά και περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και των πειραμάτων που προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές. Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής μελέτης του συστήματος με τη χρήση του λογισμικού FactSage 7.0. Τέλος, στο όγδοο κεφάλαιο έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση αυτά που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία και παρουσιάζονται τα τελικά συμπεράσματα υποδεικνύοντας το μηχανισμό διάβρωσης των πυριμάχων σε επαφή με τη σκωρία που προκύπτει από την χαλυβουργία.

2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥ ΑΠΟ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ

2.1 Γενικά στοιχεία

Η βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα στηρίζεται, ανέκαθεν, στα σιδηροκράματα, τα οποία προστίθενται στο ρευστό μέταλλο είτε για την αποξείδωση ή για την απόκτηση της επιθυμητής χημικής σύστασης του παραγόμενου χάλυβα. Τα πιο σημαντικά σιδηροκράματα που παράγονται παγκοσμίως είναι το σιδηρομαγγάνιο, το σιδηροπυρίτιο, το σιδοροχρώμιο και τέλος το σιδηρονικέλιο. Η χώρα μας έχει μια πολύ σημαντική θέση στην παραγωγή κοκκοποιημένου σιδηρονικελίου στην Ευρωπαϊκή Ένωση από την εκμετάλλευση των λατεριτικών κοιτασμάτων που διαθέτει και παράγει σιδηρονικέλιο σε περιεκτικότητες γύρω στο 20 % στην περιοχή της Λάρυμνας όπου υπάρχει το εργοστάσιο της ΓΜΜΕ ΛΑΡΚΟ.

Το νικέλιο ανακαλύφθηκε από τον Kronstedt το 1751 ενώ σε καθαρή μορφή παράχθηκε από τον Bergman το 1775 από την κατεργασία μεταλλευμάτων κοβαλτίου στη Σουηδία. Ουσιαστική μελέτη των ιδιοτήτων του νικελίου έγινε από τον Richter το 1804 (Ζευγώλης 2015). Όσον αφορά τις φυσικές του ιδιότητες, το νικέλιο έχει ατομικό αριθμό 28 με ατομικό βάρος 58,71, ειδικό βάρος στους 20°C 8,5 g/cm³ και σημείο τήξης τους 1453°C.

Ο λόγος που απαιτείται η παρουσία του νικελίου σε πολλές κατηγορίες χαλύβων σχετίζεται με τις ιδιότητες του νικελίου στα στερεά διαλύματα. Σαν χημικό στοιχείο έχει καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, είναι σκληρό, ελατό, όλκιμο ενώ έχει και μαγνητικές ιδιότητες. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του νικελίου είναι ότι μπορεί να διατηρήσει την αντοχή του, τη σκληρότητα και την αντίσταση στην οξείδωση και τη διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Συνεπώς όταν μια εταιρία παράγει χάλυβα με σκοπό την εφαρμογή του σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι σχεδόν αδύνατον να μην προσθέσει σημαντική ποσότητα νικελίου κατά το στάδιο της χαλυβοποίησης.

Η πιο παλιά εφαρμογή του νικελίου ήταν για την παραγωγή νομισμάτων. Η βασικότερη όλων είναι η χρήση του στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα, αλλά και γενικότερα νικελιούχων χαλύβων, όπου καταναλώνεται πάνω από το 70% της παγκόσμιας παραγωγής. Άλλα πεδία εφαρμογής του είναι η χρήση του στην παραγωγή διαφόρων τύπων κραμάτων, στις επινικελώσεις, στις μπαταρίες, στα ηλεκτρονικά, στα χημικά και στους καταλύτες.

Το σιδηρονικέλιο χρησιμοποιείται πρωτίστως στην κατασκευή ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, οι οποίοι είναι μη μαγνητικοί και περιέχουν μεταξύ 8,5% και 23% νικέλιο, ενισχύοντας την αντιδιαβρωτική τους αντίσταση. Είναι η πιο διαδεδομένη ευρέως ομάδα ανοξειδωτων χαλύβων, αναλογώντας το 70-75% της παγκόσμιας αγοράς.

2.2 Παραγωγή Νικελίου

Υπάρχουν δύο τύποι κοιτασμάτων από τα οποία προέρχεται το νικέλιο: (Brand N.W. 1998).

- Από τους λατερίτες, οι οποίοι συνεισφέρουν το κατά 60% στη παγκόσμια παραγωγή νικελίου που διακρίνονται σε τρεις τύπους: λειμωνιτικούς, ενδιάμεσους και σαπρολιθικός (γαρνιεριτικός). Οι σαπρολιθικοί λατερίτες είναι πλούσιοι σε οξειδία μαγνησίου και πυριτίου και φτωχοί σε σίδηρο, με ποσοστά νικελίου που κυμαίνονται από 1-5% σε 3-5%. Οι λειμωνιτικοί είναι πλούσιοι σε οξειδία σιδήρου και περιέχουν μικρό ποσοστό νικελίου που κυμαίνεται σε ποσοστό 1-2%.
- Από θειούχα μεταλλεύματα, τα οποία συνεισφέρουν το υπόλοιπο 40% στην παγκόσμια παραγωγή. Η σύσταση των θειούχων κοιτασμάτων αποτελείται από πυροτίνη ($Fe_{1-x}S$), πεντλαντίτης ($FeNi$)₉S₈, χαλκοπυρίτης ($CuFeS_2$) και μαγνητίτης (Fe_3O_2), με τον πεντλαντίτη να είναι το κύριο ορυκτό του νικελίου. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου από θειούχα κοιτάσματα είναι : Καναδάς, Αυστραλία, Ρωσία, Ν. Αφρική, Κίνα, Η.Π.Α.

2.2.1 Παγκόσμια παραγωγή νικελίου

Σε παγκόσμιο επίπεδο οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου είναι: η Νέα Καληδονία, ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ρωσία, η Κίνα, η Κολομβία, η Κούβα, η Ελλάδα και η Νότια Αφρική, ενώ μονάδες εμπλουτισμού νικελίου υπάρχουν και σε: Νορβηγία, Φιλανδία, Γαλλία, Ιαπωνία και στο Ηνωμένο Βασίλειο (Nickel Institute) Η παγκόσμια παραγωγή νικελίου για την περίοδο 2012-2014 παροσιάζεται στον Πίνακα 2.1.

Το 60% της παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται από κοιτάσματα λατεριτών, ενώ το 40% από κοιτάσματα θειούχων μεταλλευμάτων. Εκτεταμένοι πόροι νικελίου υπάρχουν επίσης στους ωλίθους των βυθών ωκεανών, όπου το νικέλιο βρίσκεται μαζί με μαγγάνιο. 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.

Πίνακας 2.1. Παγκόσμια παραγωγή νικελίου έτους 2016

<i>Χώρες</i>	<i>Παραγωγή (ton)</i>
Βραζιλία	139.000
Καναδάς	205.000
Κίνα	93.300
Κολομβία	84.000
Κούβα	68.200
Δομινικανή Δημοκρατία	15.200
Ινδονησία	228.000
Μαδαγασκάρη	8.250
Νέα Καληδονία	132.000
Φιλιππίνες	424.000
Ρωσία	255.000
Νότια Αφρική	45.900
Άλλες Χώρες	273.000
Παγκόσμιο Σύνολο	2.220.000

2.2.2 Εγγώρια Παραγωγή Νικελίου

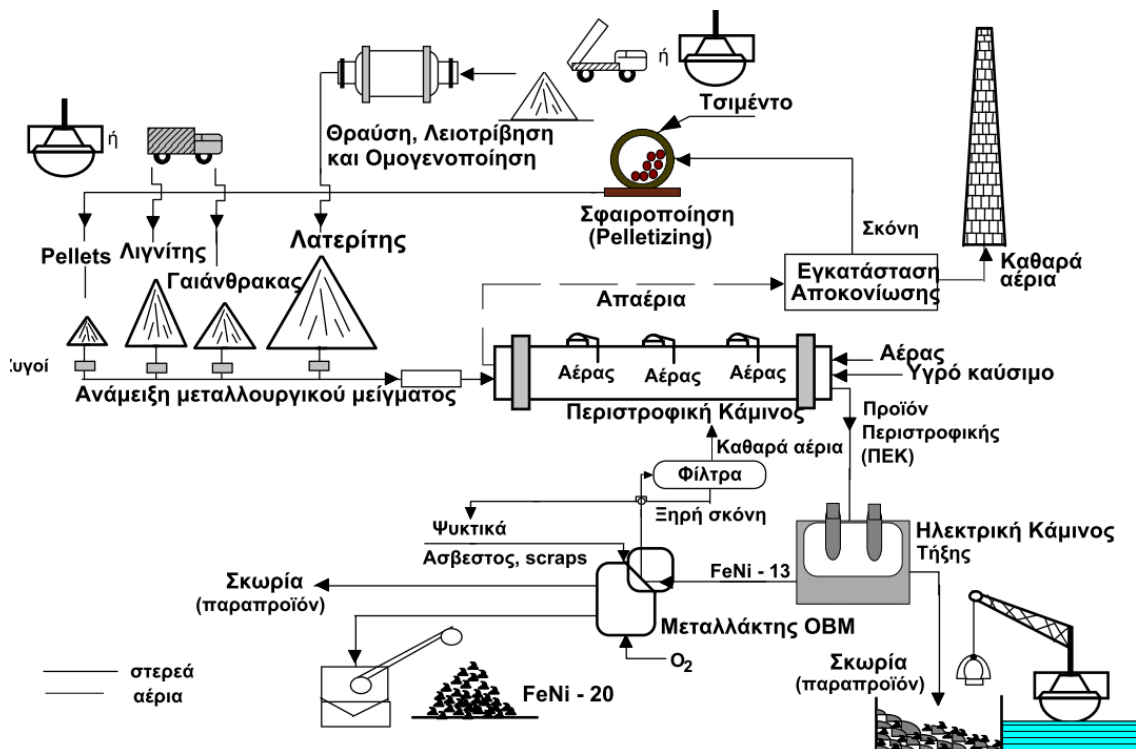
Στην Ελλάδα έχουν εντοπιστεί περισσότερες από 110 εμφανίσεις σιδηρονικελιούχων αποθέσεων, οι οποίες προέρχονται από λατεριτική αποσάθρωση οφιολίθων και περιέχουν επιπλέον χρώμιο (Cr) και κοβάλτιο (Co). Κάποιες από τις περιοχές είναι η Κοζάνη, Πέλλα, Όρος Πάρνηθας, Σκύρος και Μυτιλήνη. Όμως μόνο τα κοιτάσματα των περιοχών Αρτάκης Ευβοίας, Αγίου Ιωάννη Βοιωτίας, Λοκρίδας Φθιώτιδος και Καστοριάς θεωρούνται οικονομικά σημαντικά.

Η μοναδική εταιρία παραγωγής σιδηρονικελίου στην Ελλάδα είναι η ΓΜΜΑΕ ΛΑΡΚΟ. Η παραγωγή στηρίζεται στην εκμετάλλευση των κοιτασμάτων λατερίτη που βρίσκονται στην Εύβοια, στον Άι Γιάννη και στην Καστοριά. Αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες μεταλλουργικές βιομηχανίες της χώρας και είναι ο μοναδικός παραγωγός νικελίου εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η δυναμικότητα τροφοδοσίας του εργοστασίου είναι 2.500.000 t λατερίτη ετησίως και η μεταλλουργική του απόδοση είναι περίπου 82%. Η δυναμικότητα παραγωγής νικελίου εξαρτάται από την ποιότητα των μεταλλευμάτων που κατεργάζεται και για την περίπτωση τροφοδοσίας μόνο ελληνικών μεταλλευμάτων περιεκτικότητας σε Ni περίπου 1% ανέρχεται σε περίπου 18.000 t Ni ετησίως. Το σύνολο του προϊόντος εξάγεται με τη μορφή σιδηρονικελίου περιεκτικότητας περίπου 20% σε σιδηρονικέλιο σε χώρες παραγωγούς ανοξείδωτου χάλυβα.



Σχήμα 2.1. Μεταλλουργικό συγκρότημα Λάρυμνας της Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ

Η κατεργασία των μεταλλευμάτων λαμβάνει χώρα στο Μεταλλουργικό Συγκρότημα Λάρυμνας και περιλαμβάνει μονάδες αναγωγικής φρύξης σε περιστροφικές καμίνους, αναγωγικής τήξης σε ηλεκτρικές καμίνους εμβαπτιζόμενου τόξου και μεταλλαγής σε μεταλλάκτες τύπου OBM. Η μεταφορά των μεταλλευμάτων, ορυκτών καυσίμων αλλά και του προϊόντος κοκκοποιημένου σιδηρονικελίου γίνεται από το ιδιόκτητο λιμάνι. Στο διάγραμμα που ακολουθεί γίνεται παρουσίαση της παραγωγικής διαδικασίας στο συγκρότημα της ΛΑΡΚΟ στη Λάρυμνα (Σχήμα 2.2)



Σχήμα 2.2. Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας ΛΑΡΚΟ

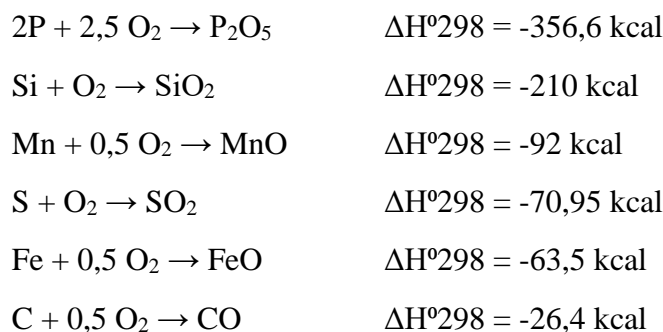
2.2.3 Παραγωγική διαδικασία

Η παραγωγική διαδικασία για την παραγωγή κοκκοποιημένου σιδηρονικελίου χωρίζεται σε τρία στάδια. Αρχικά το μεταλλουργικό μίγμα από φυσικού λατερίτη και στερεών ορυκτών καυσίμων τροφοδοτείται σε περιστροφικές καμίνους. Εκεί γίνεται μερική αναγωγή των οξειδίων (προαναγωγή) που περιέχονται στο μέταλλευμα. Το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των περιστροφικών καμίνων περιλαμβάνει από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος στην αρχή της καμίνου μέχρι τους περίπου 850°C στην έξοδο της καμίνου όπου βρίσκεται ο καυστήρας μαζούτ που τροφοδοτεί με επιπλέον θερμική ενέργεια την κάμινο.

Το προϊόν της περιστροφικής καμίνου οδηγείται σε ηλεκτρικές καμίνου εμβαπτιζόμενου τόξου ανοικτού λουτρού, όπου ολοκληρώνεται η αναγωγή των οξειδίων μέχρι του επιθυμητού βαθμού ενώ παράλληλα λαμβάνει χώρα και η τήξη του φορτίου οδηγώντας στην παραγωγή υγρού μετάλλου και σκωρίας. Ο διαχωρισμός των δύο φάσεων γίνεται λόγω διαφοράς στο ειδικό βάρος. Σε κάθε ηλεκτρική κάμινο, υπάρχουν δύο οπές με υψομετρική διαφορά 0.5 μέχρι 1 μέτρου που βρίσκονται υπό γωνία. Από την άνω οπή γίνεται απομάκρυνση της σκωρίας ενώ από την χαμηλότερη η παραλαβή του ρευστού σιδηρονικελίου.

Το παραγόμενο από τις ηλεκτρικές καμίνους σιδηρονικέλιο δεν θεωρείται ακόμα εμπορεύσιμο προϊόν. Αφενός η περιεκτικότητα του Νικελίου στο σιδηρονικέλιο που προκύπτει από τις ηλεκτρικές καμίνους είναι χαμηλή κυμαινόμενη σε ποσοστά 10-14 % ενώ οι εταιρίες παραγωγής ανοξειδωτού χάλυβα επιθυμούν ποσοστά περίπου 20%, και αφετέρου περιέχονται πολλές ακαθαρσίες όπως το θείο και ο φώσφορος. Ένα βασικό πρόβλημα που υπάρχει στα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα νικελίου στον κόσμο, το οποίο δεν απαντάται στους Ελληνικούς λατερίτες, είναι και η περιεκτικότητα σε αρσενικό. Το αρσενικό δημιουργεί μεγάλο πρόβλημα λόγω των ιδιοτήτων του στον παραγόμενο χάλυβα ενώ η απομάκρυνσή του από το σιδηρονικέλιο που παράγεται είναι σχεδόν ανέφικτη.

Για να αυξηθεί η περιεκτικότητα σε νικέλιο πρέπει να απομακρυνθεί σημαντική ποσότητα σιδήρου από το τήγμα. Στο, ουσιαστικά, τελικό στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας έχουμε τον εμπλουτισμό του μετάλλου με νικέλιο και την απομάκρυνση των ακαθαρσιών. Το ρευστό μέταλλο οδηγείται με κάδους από τις ηλεκτρικές καμίνους στους μεταλλάκτες. Αφού γίνει η απόχυση του μετάλλου, στη συνέχεια προστίθενται scrap και ασβέστης ενώ μετά αρχίζει η εμφύσηση του οξυγόνου. Με την εμφύσηση του οξυγόνου ο σίδηρος οξειδώνεται προς βουσίτη και αιματίτη ενώ παράλληλα γίνεται και απομάκρυνση φωσφόρου, θείου, πυριτίου, μαγγανίου και άνθρακα σύμφωνα με τις παρακάτω εξώθερμες στο σύνολο τους αντιδράσεις:



Είναι αντιληπτό ότι το νικέλιο δεν οξειδώνεται σε αυτό το στάδιο όσο υπάρχει σίδηρος στο σύστημα επειδή ο σίδηρος έχει μεγαλύτερη χημική συγγένεια από το νικέλιο, άρα αντιδρά πρώτο.

Πολλές φορές, μπορεί να χρειαστεί να γίνει εκ νέου προσθήκη με scrap γιατί υπάρχει ανάγκη για εμφύσηση μεγαλύτερης ποσότητας οξυγόνου για να επιτευχθεί μεγαλύτερη περιεκτικότητα νικελίου στο τελικό προϊόν. Αφού επιτευχθεί ο στόχος ποιότητας του σιδηρονικελίου, πριν αδειάσει το ρευστό μεταλλικό φορτίο του μεταλλάκτη στον κάδο μετάλλου, αποχύνεται η παραχθείσα σκωρία του μεταλλάκτη στους κάδους σκωρίας. Πρέπει να τονιστεί ότι στις περιπτώσεις που χρειαστεί να προστεθούν scrap για δεύτερη φορά, πριν γίνει η προσθήκη, απομακρύνεται και πάλι η σκωρία που έχει παραχθεί.

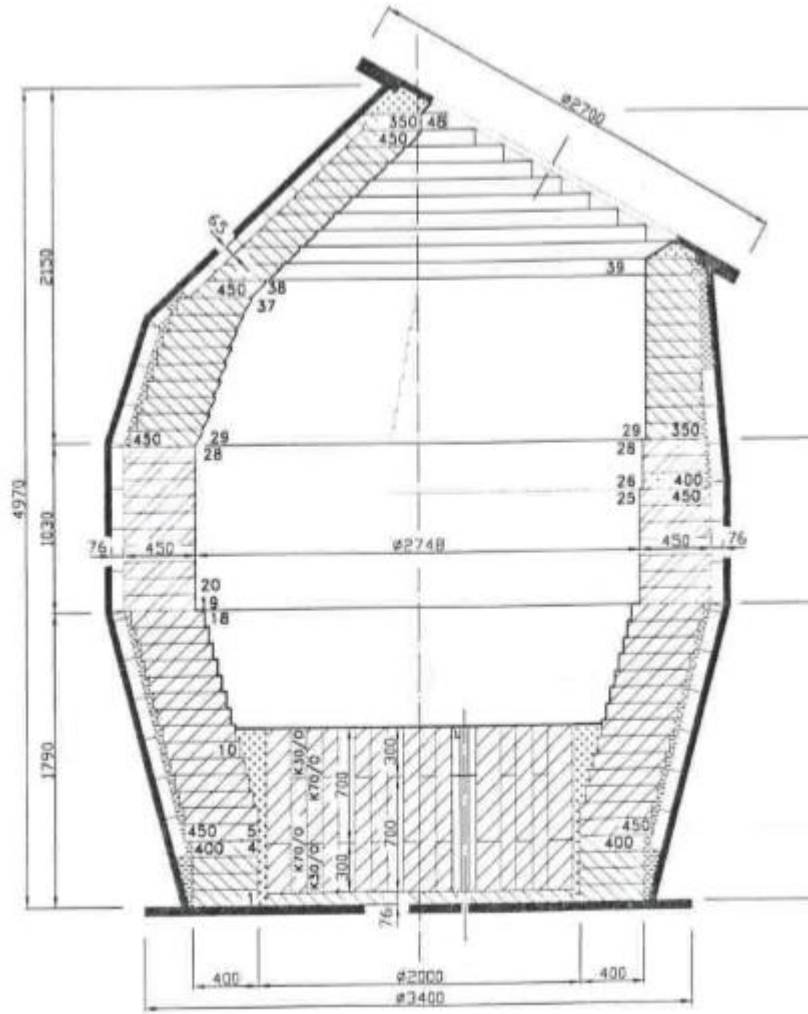
Στη συνέχεια το τηγμένο μέταλλο με την απαιτούμενη σύσταση οδηγείται προς κοκκοποίηση σε δεξαμενή θαλασσινού νερού. Το νερό δεν είναι στάσιμο αλλά τροφοδοτείται διαρκώς δημιουργώντας δύνη έτσι ώστε να είναι ομαλή η μετάδοση της θερμότητας προς αυτό και να αποφευχθούν εκρήξεις που μπορεί να δημιουργηθούν από την επαφή του νερού με το υπέρθερμο ρευστό μέταλλο.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, όλες οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες με αποτέλεσμα να αυξάνεται η θερμοκρασία του μεταλλικού λουτρού και της σκωρίας και να παραμένουν εν διαλύσει όλα τα στοιχεία αλλά και να γίνει ομογενοποίηση των φάσεων. Μοιραία όμως η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργεί αρνητικά στην πυρίμαχη δομή του μεταλλάκτη. Για να αποφευχθεί όσο γίνεται η μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας προστίθενται στον μεταλλάκτη επιπλέον scrap τα οποία απορροφούν μέρος της θερμότητας του λουτρού. Τα ως άνω scrap παράγονται σε διάφορα στάδια (ηλεκτρικές κάμινοι, σκωρία ηλεκτρικών καμίνων, σκωρία μεταλλακτών, μονάδα κοκκοποίησης) μέσα από το εργοστάσιο, η δε ανακύκλωση τους στο μεταλλάκτη συμβάλει στην επίτευξη υψηλότερου βαθμού μεταλλουργικής απόδοσης.

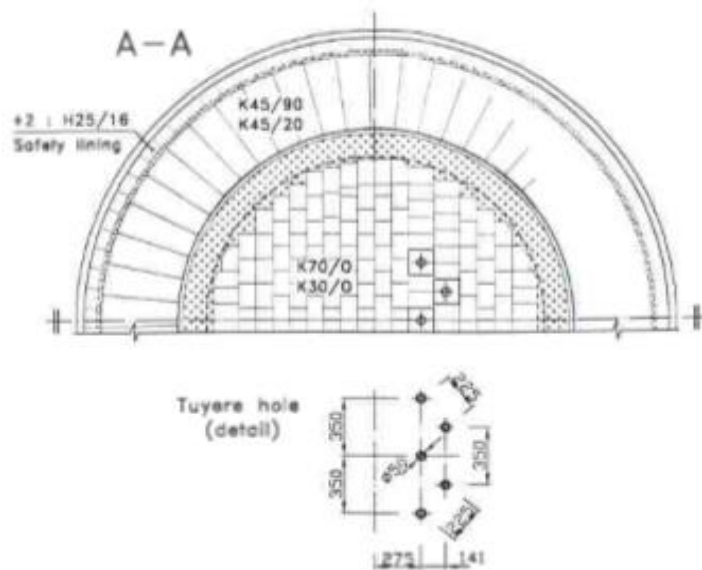
3 ΜΕΤΑΛΛΑΚΤΗΣ ΟΒΜ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η συμπεριφορά των πυρότουβλων σε επαφή με σκωρίες μεταλλακτών τύπου ΟΒΜ, οπότε το κεφάλαιο εστιάζεται σε αυτόν τον τύπο μεταλλακτών όπου η εμφύσηση του οξυγόνου γίνεται από το κάτω μέρος του μεταλλάκτη. Ο μεταλλάκτης αποτελείται από χαλύβδινο κέλυφος με εσωτερική επένδυση από ειδικά μαγνησιακά συνήθως πυρότουβλα.

Η κίνηση του μεταλλάκτη είναι μόνο περιστροφική και γίνεται με χρήση ειδικού υδραυλικού μηχανισμού που ελέγχει την κίνησή του. Τα ακροφύσια, που βρίσκονται στον πάτο του μεταλλάκτη, είναι 5 σε σχηματισμό W στο δεξί μέρος του μεταλλάκτη όπως παρουσιάζεται σε τομή. Τα ακροφύσια αποτελούνται από δύο ομόκεντρους σωλήνες από όπου σε φάση λειτουργίας από μεν τον εμφυσάτε προπάνιο ενώ από τον εσωτερικό γίνεται εμφύσηση οξυγόνου,. Ο λόγος που χρησιμοποιείται προπάνιο είναι για την ψύξη των ακροφυσίων. Το προπάνιο σε αυτές τις θερμοκρασίες, περίπου 1500-1600°C, διασπάται σε άνθρακα και υδρογόνο και η αντίδραση αυτή είναι ενδόθερμη απορροφώντας με αυτόν τον τρόπο θερμότητα από την περιοχή των ακροφυσίων προστατεύοντας τα. Το τμήμα ανάμεσα στη μέση του μεταλλάκτη όπου βρίσκεται ο άξονας περιστροφής (παίδια) και το επίπεδο των ακροφυσίων ονομάζεται κοιλιά του μεταλλάκτη.



Σχήμα 3.1. Μεταλλάκτης OBM



Σχήμα 3.2. Πυθμένας μεταλλάκτη OBM

3.1 Πυρίμαχα μεταλλάκτη

3.1.1 Γενικά

Πυρίμαχο υλικό ορίζουμε μια μη μεταλλική μάζα η οποία έχει υψηλό σημείο τήξης και έχει την ικανότητα να διατηρήσει της ιδιότητές της σε μεγάλες θερμοκρασίες. Τα πυρίμαχα χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ή την επένδυση καμίνων αλλά και για την προστασία υλικών τα οποία εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες (Τσετσέκου 2007).

Τα πυρίμαχα αποτελούνται από διάφορα οξειδία και συνδετική ύλη. Τα κύρια οξειδία που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία τους είναι τα οξειδία του πυριτίου, του αργιλίου, του μαγνησίου, του χρωμίου και του ασβεστίου. Επίσης, εκτός από οξειδία, χρησιμοποιούνται και κάποιες άλλες ενώσεις. Τέτοιες είναι τα βορίδια, τα νιτρίδια, τα καρβίδια, πυριτίδια αλλά και κάποια χημικά στοιχεία όπως ο άνθρακας, το βολφράμιο και το ιρίδιο (Τσετσέκου 2007). Σαν συνδετική ύλη χρησιμοποιούνται διάφορα οργανικά όπως η πίσσα αλλά και διάφορες χημικές ενώσεις. Είναι φυσικό επακόλουθο, ανάλογα τη σύσταση των οξειδίων, τα πυρίμαχα να λειτουργούν με διαφορετικό τρόπο ανάλογα το περιβάλλον έκθεσής τους. Με τον ίδιο τρόπο όπως ορίζονται τα διάφορα οξειδία σε όξινα, ουδέτερα και βασικά, με τον ίδιο τρόπο κατατάσσονται τα πυρίμαχα σε τρεις κατηγορίες. Όταν λοιπόν στη μάζα ενός πυρότουβλου κυριαρχούν τα όξινα οξειδία, τότε η επένδυση που δημιουργείται από τα πυρίμαχα αυτά, είναι όξινη επένδυση ενώ όταν κυριαρχούν τα βασικά οξειδία, τότε τα πυρίμαχα έχουν βασικό χαρακτήρα. Με ανάλογο τρόπο έχουμε και τα ουδέτερα πυρίμαχα. Υπάρχουν βέβαια και πυρότουβλα που προορίζονται για ειδικές χρήσεις όπως τα πυρίμαχα από οξειδίο της ζirkονίας.

Η χρήση των πυριμάχων γίνεται όταν κατά την επεξεργασία ενός υλικού απαιτείται η παραμονή του σε θερμοκρασίες άνω των 1000 °C για αρκετή ώρα. Τα πυρίμαχα ανήκουν στην κατηγορία των κεραμικών και όπως τα κεραμικά αποτελούνται από διάφορες φάσεις. Οι δημιουργούμενες φάσεις προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των διάφορων οξειδίων μεταξύ τους σε δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης με σκοπό την μέγιστη θερμοδυναμική σταθερότητα. Αυτό σημαίνει πως από την πληθώρα των φάσεων που μπορούν να λάβουν χώρα, μετά το πέρας της διαδικασίας θα κυριαρχήσουν οι φάσεις αυτές που θα είναι πιο σταθερές. Οι διάφορες λοιπόν φάσεις έχουν διαφορετικό σημείο τήξης η καθεμία. Αυτό δεδομένα δημιουργεί πρόβλημα στον προσδιορισμό του σημείου τήξεως του πυριμάχου. Γι' αυτό τον λόγο στα πυρίμαχα δεν αναφερόμαστε στο σημείο τήξης του πυριμάχου αλλά στο σημείο μαλακύνσεως του υλικού. Σαν σημείο μαλακύνσεως του υλικού θεωρούμε τη θερμοκρασία εκείνη που το πυρίμαχο υποχωρεί υπό την επίδραση του ίδιου του του βάρους.

Με την πάροδο των χρόνων έχει υπάρξει μεγάλη βελτίωση στη συμπεριφορά των πυριμάχων. Αυτό προέκυψε από την χρήση των διάφορων διαγραμμάτων φάσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι κατασκευαστές πυριμάχων να είσαι σε θέση να γνωρίζουν ποιες είναι οι φάσεις που υπάρχουν στα πυρίμαχα με σκοπό την πρόβλεψη στη συμπεριφορά του κάτω από δεδομένες συνθήκες έκθεσης. Παράλληλα με την έρευνα στα φαινόμενα της πυροσυσσωμάτωσης αλλά και της κρυστάλλωσης των διάφορων φάσεων, ανάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για της μηχανικές ιδιότητες των πυριμάχων αλλά και για το πορώδες, που παίζει πολύ σημαντικό ρόλο κυρίως στον χημισμό του πυριμάχου διότι

λειτουργεί ως διάυλος μεταξύ του υγρού μετάλλου ή της σκωρίας με τον πυρήνα του πυριμάχου. Τέλος δεν πρέπει να αγνοούμε την εμπειρική γνώση που υπάρχει σε θέματα πυριμάχων που έχουν βοηθήσει πολύ κυρίως στην κατανόηση των μηχανισμών διάβρωσης των πυριμάχων.

3.1.2 Μορφές πυριμάχων.

Τα πυρίμαχα υλικά έχουν διάφορες μορφές. Τα πιο διαδεδομένα είναι τα πυρότουβλα τα οποία είναι μορφοποιημένα σε διάφορα σχήματα. Τα πυρότουβλα χρησιμοποιούνται για το κύριο χτίσιμο των επιφανειών του αντιδραστήρα και καλύπτουν το μεγαλύτερο μέρος της επένδυσης. Κατά το χτίσιμο της επένδυσης όμως είναι φυσικό να υπάρχουν και μέρη τα οποία δεν έχουν καλυφθεί επαρκώς με πυρίμαχη ύλη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την χρήση πυριμάχων με τη μορφή κονιάματος. Με αυτόν τον τρόπο πληρώνουν τα κενά και παρόλο που έχουν χαμηλή αντοχή στην αρχή, με την βαθμιαία αύξηση της θερμοκρασίας, αποκτούν τις κατάλληλες αντοχές για την ευστοχία της επένδυσης. Σαν πυρόχωμα χρησιμοποιούνται λεπτομερή κονιάματα μουλίτη, χαλαζία, μαγνησιακά αλλά και χρωμιτικά.

Μια άλλη μορφή πυριμάχων είναι τα πυρίμαχα μονολοθικών επενδύσεων. Σε αυτή την μορφή διακρίνονται τα πλαστικά πυρίμαχα, τα υλικά Rammimg, τα χυτευόμενα πυρίμαχα, τα μίγματα εκτοξεύσεως και διάφορα χονδρόκοκκα υλικά. Τα υλικά αυτά είναι έτοιμα για χρήση και καλύπτουν όλες τις κατηγορίες των πυριμάχων. Η χρήση τους γίνεται με μηχανικά μέσα και χρησιμοποιούνται μαζί με άλλα πυρίμαχα υλικά. Από αυτά πρέπει να γίνει ιδιαίτερη μνεία στα μίγματα εκτοξεύσεως. Το μίγμα αυτό χρησιμοποιείται και κατά την διάρκεια της μεταλλουργικής διεργασίας υπό τη μορφή gunning. Με αυτόν τον τρόπο σε τυχόν σημεία με αυξημένη κατανάλωση σε πυρίμαχα, γίνεται προσθήκη πυρίμαχης ύλης για να αντισταθμιστεί αυτή η κατανάλωση. Η εκτόξευση γίνεται με μίγμα πυροχώματος και νερού υπό πίεση και στην συνέχεια έχουμε εξάτμιση του νερού ενώ το πυρόχωμα κολλάει στα σημεία αυτά. Τέλος, όταν υπάρχει ανάγκη για πιο περίπλοκο σχήμα πυρίμαχης ύλης, έχουμε τα πυρίμαχα σχήματα τα οποία απευθύνονται για συγκεκριμένες χρήσεις.

3.1.3 Κατηγορίες πυριμάχων

Έχει αναφερθεί ήδη ότι τα πυρίμαχα κατατάσσονται σε κατηγορίες ανάλογα την χημική σύσταση. Αυτό γίνεται καθώς η χημική ανάλυση των πυριμάχων, βοηθά στην κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς τους. Οι τρεις βασικές κατηγορίες πυριμάχων είναι τα όξινα, τα βασικά και τα ενδιάμεσα. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι κατηγορίες αυτές μαζί με την ανάλυση των κύριων οξειδίων τους.

3.1.4 Ιδιότητες Πυριμάχων

Για κάθε βιομηχανική εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών απαιτείται ειδική μελέτη του προβλήματος για την χρήση πυριμάχων τέτοιων ώστε κατά τη διάρκεια της διεργασίας να διατηρούν τις χημικές αλλά και τις φυσικές τους ιδιότητες στις εκάστοτε θερμοκρασίες. Η επιλογή των κατάλληλων πυριμάχων καθορίζεται από τις συνθήκες λειτουργίας της καμίνου. Για κάθε εφαρμογή σημαντικό ρόλο έχουν μία ή δύο ιδιότητες π.χ. υψηλή πυριμαχικότητα, αντοχή στη διάβρωση της σκωρίας. Άρα η επιλογή περιορίζεται σημαντικά. Κρίνεται αναγκαίο λοιπόν σε αυτό το σημείο, να γίνει αναφορά στις ιδιότητες

εκείνες των πυριμάχων που λειτουργούν σαν προδιαγραφές για την εκάστοτε εφαρμογή τους.

Πίνακας 3.1. Κατηγορίες πυριμάχων

Κατηγορίες	Περιεκτικότητα	Χημισμός
Πυριτικά	93-97% SiO ₂ 0,5-3% Al ₂ O ₃	Όξινα
Πυρίμαχης Αργίλου	40-60% SiO ₂ 25-45% Al ₂ O ₃	Όξινα
Σιλλιμανιτικά	30-50% SiO ₂ 45-65 % Al ₂ O ₃	Όξινα
Μουλιτικά	20-30% SiO ₂ 65-75 % Al ₂ O ₃	Όξινα
Βωξιτικά	3-20% SiO ₂ 75-90% Al ₂ O ₃	Όξινα
Κορουνδιακά	0-10% SiO ₂ 90-100% Al ₂ O ₃	Όξινα
Φορστεριτικά	55-58 % MgO 33% SiO ₂	Όξινα
Χρωμιτικά	40-45% Cr ₂ O ₃ 10-20% MgO 12-25% Fe ₂ O ₃ 10-30% Al ₂ O ₃	Ουδέτερα
Χρωμομαγνησιακά	35-50% MgO 22-30% Cr ₂ O ₃	Ουδέτερα
Μαγνησιοχρωμιτικά	50-85% MgO 10-20% Cr ₂ O ₃	Ουδέτερα
Δολομιτικά	32-40% MgO 40-55% CaO	Ουδέτερα
Μαγνησιακά	85-96% MgO	Βασικά

Ένα πρώτο βήμα για τον προσδιορισμό των προδιαγραφών ενός πυριμάχου είναι η χημική αλλά και η ορυκτολογική ανάλυσή του. Η κύρια ταξινόμηση των πυριμάχων, όπως είναι ήδη γνωστό, γίνεται με βάση τη χημική ανάλυση του πυριμάχου στα οξείδια που περιέχει. Έτσι μπορεί να γίνει μια ασφαλή προσέγγιση του τρόπου συμπεριφοράς του πυριμάχου κατά την μεταλλουργική διεργασία. Η χημική ανάλυση όμως αναφέρεται στο σύνολο της μάζας του πυριμάχου και δίνει μια μέση σύσταση, αγνοώντας το τι συμβαίνει τοπικά, δηλαδή στην μικροδομή, του πυριμάχου. Κατά συνέπεια αυτού, παρόλο που είναι γνωστή η χημική σύσταση του πυριμάχου, δεν είναι γνωστές οι φάσεις που δημιουργούνται κατά την παραγωγή του πυριμάχου από τις αλληλεπιδράσεις των οξειδίων μεταξύ τους. Γι' αυτό τον λόγο, εκτός από τη χημική ανάλυση, διενεργείται και η ορυκτολογική ανάλυση του πυριμάχου. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται αναγνώριση τόσο των φάσεων που υπάρχουν στη

μάζα του πυριμάχου όσο σε ποιο σημείο της μικροδομής του πυριμάχου βρίσκονται και με ποιες άλλες φάσεις βρίσκονται σε επαφή που στη συνέχεια δύναται να αλληλοεπιδράσουν κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

Σημαντικό ρόλο στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυριμάχων και των τηγμένων φάσεων, κυρίως όσον αφορά τη διείδυση του υλικού, είναι το πορώδες. Κατά την παρασκευή των πυριμάχων, στο στάδιο της κρυστάλλωσής τους, είναι φυσιολογικό να παραμείνει ποσότητα αερίων στη μάζα των πυριμάχων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πόρων. Διακρίνονται οι κλειστοί πόροι που βρίσκονται στο εσωτερικό των πυριμάχων και οι ανοιχτοί πόροι που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια των πυριμάχων. Όταν βρεθεί τηγμένο υλικό στην επιφάνεια των πυριμάχων, χρησιμοποιεί τους πόρους σαν διάυλο και εισχωρεί στο εσωτερικό του πυριμάχου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η διάβρωση του πυριμάχου κυρίως λόγω των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στη τηγμένη φάση και τις διάφορες ορυκτολογικές φάσεις που απαρτίζουν το πυρίμαχο. Για τον χαρακτηρισμό των πυριμάχων και για να προβλέπεται καλύτερα η επίδραση του πορώδους του πυριμάχου, ορίζεται ως φαινόμενο πορώδες ο λόγος του όγκου των ανοιχτών πόρων προς το συνολικό όγκο του πυριμάχου ενώ σαν ολικό πορώδες ο λόγος του όγκου των συνολικών πόρων προς τον όγκο του πυριμάχου.

Είναι εμφανές από τα παραπάνω, ότι το πορώδες έχει πολύ σημαντικό ρόλο στον χαρακτηρισμό του πυριμάχου. Επειδή το πορώδες λαμβάνει χώρο στη μάζα του πυριμάχου, αυτό στην συνέχεια επιδρά στην πυκνότητα του πυριμάχου. Έτσι ορίζεται ως πραγματική πυκνότητα ενός πυριμάχου ο λόγος της μάζας του στερεού προς τον πραγματικό όγκο του στερεού, χωρίς δηλαδή να συμπεριληφθούν οι όγκοι των επιμέρους πόρων στον όγκο του στερεού. Σαν φαινόμενη πυκνότητα ορίζεται η μάζα του στερεού προς τον συνολικό όγκο του στερεού, συμπεριλαμβανομένων το σύνολο των πόρων. Τέλος όσον αφορά το ειδικό βάρος του πυριμάχου, σαν πραγματικό ειδικό βάρος ορίζουμε τη μάζα του πυριμάχου προς τη μάζα του νερού που καταλαμβάνεται στον όγκο του στερεού, ενώ σαν φαινόμενο ειδικό βάρος ορίζεται ο λόγος της μάζας του στερεού προς τη μάζα του νερού που καταλαμβάνεται στο σύνολο του όγκου, του στερεού και των πόρων.

Εκτός από τις τηγμένες φάσεις, τα πυρίμαχα έρχονται σε επαφή και με διάφορα αέρια. Αέρια που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι πάρα πολλά αλλά κυρίως όταν γίνεται αναφορά για αναγωγή οξειδίων μετάλλων για την παραγωγή καθαρού μετάλλου ή εμπλουτισμένων κραμάτων, τα κύρια αναγωγικά αέρια είναι το οξυγόνο, ο αέρας και κάποιες φορές αλλά σπάνια γίνεται η χρήση μονοξειδίου του άνθρακα. Ως εκ τούτου, ορίζεται η διαπερατότητα ενός πυριμάχου από αέριο σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$K = \frac{M \cdot Q \cdot L}{A \cdot \Delta P}$$

όπου,

K = διαπερατότητα σε centidarcys

M = ιξώδες του αερίου σε cP

Q = παροχή αερίου σε ml/sec

A = επιφάνεια δοκιμίου σε cm^2

L = μήκος δοκιμίου σε cm

ΔP = πτώση πίεσης κατά μήκος του δοκιμίου σε atm

Κάθε ουσία έχει ένα συγκεκριμένο σημείο τήξης. Στην περίπτωση όμως των κεραμικών υλικών όμως οι δομικές μονάδες των υλικών αυτών είναι διάφορα οξειδία αμετάλλων που το καθένα έχει διαφορετικό σημείο τήξης. Εκτός αυτού, τα οξειδία αυτά αντιδρούν το ένα με το άλλο δημιουργώντας διαφορετικές φάσεις, που η κάθε μία της έχει διαφορετικές φυσικές ιδιότητες, όπως και διαφορετικό σημείο τήξης. Άρα το να γίνει αναφορά σε σημείο τήξης ενός πυριμάχου θα ήταν ουσιαστικά αδύνατο να γίνει ο προσδιορισμός του. Γι' αυτόν τον λόγο τα πυρίμαχα δεν έχουν σημείο τήξης αλλά σημείο μαλακύνσεως, το οποίο χαρακτηρίζει την πυριμαχικότητα του πυριμάχου. Σημείο μαλακύνσεως, λοιπόν, θεωρείται η θερμοκρασία εκείνη στην οποία το ίδιο το πυρίμαχο υποχωρεί υπό την επίδραση του ίδιου του βάρους. Είναι λογικό στο σημείο μαλακύνσεως να μην υπάρχουν τηγμένες φάσεις και γενικά το σημείο μαλακύνσεως είναι πολύ χαμηλότερο από το σημείο ολοκληρωτικής τήξης του υλικού. Στην περίπτωση όμως που το ιξώδες είναι αρκετά μεγάλο, όπως στα όξινα πυρότουβλα, υπάρχει η δυνατότητα θέρμανσής τους σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξης κυρίως στα χαλαζιακά πυρότουβλα. Επειδή τα πυρότουβλα κατά τη διάρκεια της πυρομεταλλουργικής διεργασίας δέχονται φορτία από τις τηγμένες φάσεις, γίνεται προσδιορισμός και της πυριμαχικότητας των πυριμάχων υπό την επίδραση του φορτίου. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται πειραματικά με την παραμονή ενός δοκιμίου σε ορισμένη θερμοκρασία και με την επίδραση συγκεκριμένης τάσης συμπίεσης. Μετά το πέρας της διαδικασίας μετρούνται όλες οι διαστάσεις του πυροτούβλου για να γίνει με ακρίβεια η συμπεριφορά του, η οποία είναι πολύ σημαντική ιδιαίτερα για τα πυρότουβλα που προορίζονται για τις βάσεις των καμινών. Τέλος, γίνεται ένας συνδυασμός της μεθοδολογίας των παραπάνω μετρήσεων με σκοπό τον υπολογισμό της θραύσεως δοκιμίου σε υψηλή θερμοκρασία για να υπολογιστεί το μέτρο θραύσεως του πυριμάχου εν θερμώ. (Κοντόπουλος 1983)

Ένα μεγάλο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι επενδύσεις κατά τη λειτουργία των καμινιών, είναι οι θερμοκρασιακοί αιφνιδιασμοί. Ιδιαίτερα κατά την πρώτη λειτουργία, όπου τα πυρίμαχα αποκτούν μεγάλη θερμοκρασία, οι τάσεις από την διαστολή είναι αρκετά μεγάλες. Αν η προθέρμανση δεν γίνει με τον κατάλληλο ρυθμό, οι τάσεις αυτές μπορούν να οδηγήσουν σε ρωγματώσεις των πυριμάχων. Έτσι δημιουργείται μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής ανάμεσα στη ρευστή φάση και τα πυρότουβλα με αποτέλεσμα την αυξημένη διάβρωση της επένδυσης που σε ακραία περίπτωση μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία της επένδυσης. Γι' αυτό το λόγο κρίνεται αναγκαία η γνώση της αντοχής των πυριμάχων σε θερμοκρασιακούς αιφνιδιασμούς για την σωστή προθέρμανσή τους. Το πρόβλημα είναι ακόμα μεγαλύτερο στις περιπτώσεις που η επένδυση είναι όξινη καθώς τα τετράεδρα πυριτίου έχουν μειωμένη αντοχή στις θερμοκρασιακές μεταβολές.

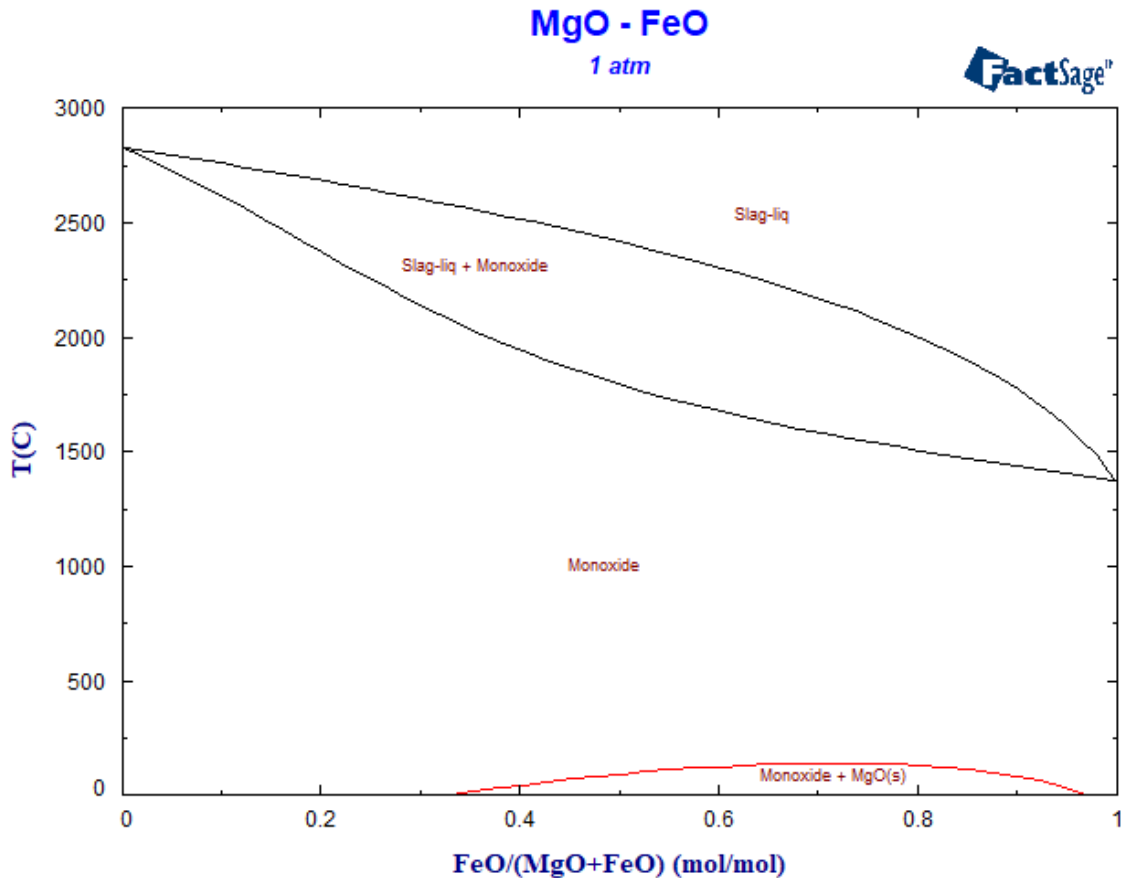
Κατά την θέρμανση των πυριμάχων, όπως κάθε υλικό σώμα, διαστέλλονται αλλά γίνεται και μεταφορά θερμότητας. Το ποσό της θερμότητας που μεταφέρεται, σχετίζεται με τη θερμική αγωγιμότητα των πυριμάχων. Η θερμική αγωγιμότητα σχετίζεται με την ευκολία μεταφοράς θερμότητας διαμέσου ενός υλικού. Η μελέτη της συγκεκριμένης ιδιότητας έχει πολλές δυσκολίες καθώς είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί σταθερός ρυθμός παροχής θερμότητας σε ένα πυρίμαχο. Για καλύτερη απόδοση και για την αποφυγή τυχόν

παραμορφώσεων στο κέλυφος της επένδυσης, τα πυρίμαχα πρέπει να έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Με αυτόν τον τρόπο υπάρχουν μικρότερες θερμικές απώλειες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και με δεδομένο μάλιστα με τη μεγάλη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα, αν τα πυρίμαχα έχουν μεγάλη θερμική αγωγιμότητα τότε μεγάλο τμήμα της θερμότητας θα έφτανε στο κέλυφος του αντιδραστήρα που είναι από χάλυβα, υλικό με σαφώς μικρότερο σημείο τήξης από τα πυρίμαχα. Στην περίπτωση της διαστολής των πυριμάχων, αν δεν γίνει πρόβλεψη κατά το χτίσιμο της επένδυσης, είναι πιθανόν να δημιουργηθούν μηχανικές τάσεις από μεγάλη διαστολή των πυριμάχων. Στην περίπτωση που δημιουργούνται νέες φάσεις που οδηγούν στη μείωση των διαστάσεων των πυροτούβλων, δημιουργούνται κενά στην επένδυση τα οποία αν δεν πληρωθούν με κατάλληλη ποσότητα θα είναι σημεία με αυξημένη φθορά.

Όμως η θερμοκρασία στο εσωτερικό των καμινίων δεν είναι σταθερή. Για παράδειγμα, στους μεταλλάκτες παραγωγής σιδηρονικελίου OBM, κατά την λειτουργία τους η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει στους 1700°C ενώ όταν δεν υπάρχει υλικό η θερμοκρασία μπορεί να πέσει ακόμα και στους 1350-1400°C. Κατά την αναθέρμανσή τους, τα πυρίμαχα μεταβάλλουν απειροστά τις διαστάσεις τους. Υπάρχει περίπτωση μάλιστα να υπάρξει και μετασχηματισμός των φάσεων του πυριμάχου που να οδηγήσει στην αλλαγή των διαστάσεων. Αν αυτή η μεταβολή είναι αρκετά μεγάλη κατά την επόμενη διεργασία θα αναπτυχθούν μηχανικές τάσεις ανάμεσα στα πυρότουβλα της επένδυσης με αποτέλεσμα την περαιτέρω καταπόνησή της.

Εκτός από τις μετρήσεις των αντοχών των πυροτούβλων σε μεγάλη θερμοκρασία, πρέπει να είναι γνωστές και οι φυσικές ιδιότητες των υλικών σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, όπως η αντοχή των πυριμάχων σε εκτριβή. Τα πυρίμαχα κατά τη χρήση τους δέχονται πολλές φορές δυνάμεις τριβής στη μάζα τους. Ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία, οι τριβές που δέχονται έχουν σαν αποτέλεσμα τη διάβρωσή τους. Η αντοχή σε τριβή εξαρτάται από την εσωτερική σκληρότητα και το μέγεθος των κόκκων του υλικού, το πορώδες του υλικού αλλά τη συνδετική ύλη του πυριμάχου.

Ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα στη διάβρωση των πυριμάχων, είναι και η αντοχή τους στις παραγόμενες σκωρίες. Έχει ήδη αναφερθεί πως η επιλογή των πυριμάχων γίνεται με βάση τη χημική συμπεριφορά τους με το παραγόμενο προϊόν. Όμως η σκωρία που παράγεται κατά τη μεταλλουργική διεργασία δεν αλληλοεπιδρά με την επένδυση με τον ίδιο τρόπο. Με δεδομένο μάλιστα ότι στη σκωρία καταλήγουν διαφορετικά ή επιβλαβή για το μέταλλο ενώσεις, ο χημισμός ανάμεσα στη σκωρία και το μέταλλο διαφέρουν αρκετά. Ο μοναδικός τρόπος προσδιορισμού της αντοχής των πυριμάχων στη σκωρία είναι με την μελέτη των διαγραμμάτων φάσεων ανάμεσα στα πυρίμαχα και το κύριο οξείδιο της σκωρίας. Για παράδειγμα, σε σκωρίες εμπλουτισμού σιδηροκραμάτων όπου το κύριο συστατικό είναι ο βουστίτης, η χρήση βασικής επένδυσης κρίνεται ως μια πολύ καλή επιλογή καθώς με την χρήση του παρακάτω διαγράμματος φάσεων φαίνεται ότι το οξείδιο του μαγνησίου είναι αρκετά σταθερό κατά την αλληλεπίδραση με τον βουστίτη. Συνεπώς σε κάθε μεταλλουργική διεργασία είναι σημαντικό να είναι γνωστή τόσο η χημική αλληλεπίδραση των πυριμάχων με το μέταλλο όσο και με την παραγόμενη σκωρία για την αποφυγή δυσάρεστων επιπτώσεων στην παραγωγική διαδικασία.



Σχήμα 3.3. Διάγραμμα φάσεων FeO-Mg

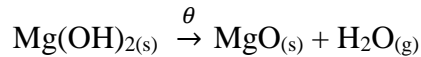
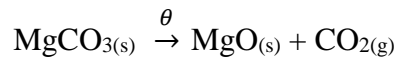
3.1.5 Μαγνησιακά πυρίμαχα

Από όλες τις κατηγορίες των πυρίμαχων, η πιο σημαντική κατηγορία με βάση τη παρούσα μελέτη είναι τα πυρίμαχα μαγνησίας. Τα πυρίμαχα αυτά έχουν πολύ μεγάλο σημείο τήξης και αυτό συμβαίνει καθώς το κύριο οξείδιο είναι το οξείδιο του μαγνησίου και πιο συγκεκριμένα το περικόλαστο με σημείο τήξης μεγαλύτερο από τους 2800°C. Χρησιμοποιούνται σε καμίνια όπου, μετά από ειδική μελέτη του προβλήματος, απαιτείται βασική επένδυση. Τα μαγνησιακά πυρίμαχα έχουν μεγάλη αντοχή στη χημική διάβρωση αλλά λόγω της μεγάλης συντελεστή διαστολής που έχουν, έχει ως αποτέλεσμα την μειωμένη αντοχή των πυριμάχων σε εναλλαγές της θερμοκρασίας. Όσο μεγαλύτερη καθαρότητα έχει το πυρίμαχο σε μαγνησία, τόσο καλύτερη πυριμαχικότητα έχει. Πρέπει να τονιστεί ότι από τα υπόλοιπα οξείδια που μπορούν να υπάρχουν στα πυρίμαχα αυτά, ο βουστίτης παρόλο που σε μικρές ποσότητες βοηθά στην πυροσυσσωμάτωση του υλικού, σε μεγαλύτερη ποσότητα λαμβάνει χώρα η ταπείνωση του σημείου μαλακύνσεως του πυριμάχου (Σχήμα 3.3).

Για την παρασκευή πυροτούβλων υψηλής μαγνησίας, χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες το μαγνησίτης ή λευκόλιθος, ο βρουκίτης και η συνθετική μαγνησία. Ο λευκόλιθος είναι ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου και τα καλύτερα, από άποψης ποιότητας, κοιτάσματα βρίσκονται στα Βαλκάνια. Οι μαγνησίτες αυτής της περιοχής είναι συμπαγείς, σκληροί και έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο. Για την παραγωγή πυριμάχων υψηλής μαγνησίας στη βόρεια Αμερική και κυρίως στον Καναδά, χρησιμοποιήθηκαν τα κοιτάσματα βρουκίτη

που πρόκειται για υδροξείδιο του μαγνησίου. Τέλος, η συνθετική ή θαλάσσια μαγνησία λειτουργεί σαν μια πάρα πολύ καλή πρώτη ύλη διότι είναι πάρα πολύ καθαρή και παράγεται από την αντίδραση θαλασσινού νερού μαζί με ψημένο δολομίτη.

Είναι εμφανές ότι από τις παραπάνω πρώτες ύλες πρέπει να λάβει χώρα θερμική διάσπαση των ενώσεων αυτών με σκοπό την παραγωγή σε πρώτη φάση, καυστικής μαγνησίας. Με θέρμανση των πρώτων υλών σε θερμοκρασία μικρότερη από τους 1000°C, και με βάση τη χημική σύσταση των ορυκτών, έχουμε τις δύο παρακάτω αντιδράσεις:



Η παραγόμενη μαγνησία αν έρθει σε επαφή με το νερό ενυδατώνεται και παράγεται βρουκίτης. Για να προκύψει ένα χημικά αδρανές προϊόν και μια καλή πρώτη ύλη για την παραγωγή πυριμάχων υψηλής μαγνησίας πρέπει να γίνει παραγωγή της δίπυρης μαγνησίας. Για την παραγωγή της χρησιμοποιούνται κυρίως περιστροφικές κάμινοι σε θερμοκρασία περίπου 2000° C. Έτσι επιτυγχάνεται καλύτερη πυροσυσσωμάτωση και μείωση των πόρων του υλικού. Μετά το πέρας της διεργασίας, παράγεται δίπυρη μαγνησία με πολύ καλές ιδιότητες για την παραγωγή πυρίμαχης μάζας με υψηλή πυριμαχικότητα.

Τα πυρότουβλα υψηλής μαγνησίας για να αποκτήσουν την τελική τους μορφή περνούν από κάποια στάδια. Έχοντας ως πρώτη ύλη για τα πυρότουβλα τη δίπυρη μαγνησία, αρχικά γίνεται λειοτρίβηση του υλικού και ταξινόμησή του στα διάφορα κλάσματα. Η κατηγοριοποίηση κατά μέγεθος κόκκων γίνεται ώστε κατά την ανάμιξη να επιτευχθεί η μέγιστη πυκνότητα του υλικού κατά την μετέπειτα συμπίεση της πυρίμαχης μάζας. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη υλικών για την βελτίωση των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης, όπως η οξειδία του σιδήρου, ή για καλύτερη αντοχή στους θερμικούς αιφνιδιασμούς με τη χρήση αλουμίνας. Πάντοτε όμως γίνεται και προσθήκη νερού που δεν ξεπερνά όμως το 5% της μάζας του πυριμάχου. Αφού παραχθεί η πυρίμαχη μάζα, στη συνέχεια μορφοποιείται με την χρήση υδραυλικής πρέσας αποκτώντας το κατάλληλο σχήμα. Κατά τις προηγούμενες εργασίες, η πυρίμαχη μάζα έχει σημαντική ποσότητα υγρασίας που πρέπει να απομακρυνθεί. Η απομάκρυνση της υγρασίας πρέπει να γίνει με αργό ρυθμό που φτάνει τις 24 ώρες και η θερμοκρασία δεν ξεπερνά τους 90°C. Η παραγωγή των πυριμάχων υψηλής μαγνησίας τελειώνει με την τελική έψηση των πυριμάχων. Η έψηση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες από τους 1550-1800°C και με χρόνο παραμονής μεταξύ 3-5 ημερών. Μετά το πέρας της παραπάνω διεργασίας, τα μαγνησιακά πυρότουβλα είναι έτοιμα για χρήση.

4 ΣΚΩΡΙΑ

Κατά την διάρκεια μιας πυρομεταλλουργικής διεργασίας, δημιουργείται μια ειδική φάση που ονομάζεται σκωρία. Η ειδική αυτή φάση διαχωρίζεται σε σχέση με το τηγμένο μέταλλο λόγω διαφοράς ειδικού βάρους αλλά και μη αναμιξιμότητας με τη μεταλλική φάση. Η σκωρία περιέχει κυρίως οξειδία μαζί με θειούχες και αλογονούχες ενώσεις, τα οποία θεωρούνται στείρα για το προϊόν που θέλουμε να παράγουμε, μαζί με μικρή ποσότητα μετάλλου η οποία θεωρείται απώλεια για το τελικό προϊόν.

Εκτός από τον καθαρισμό του μετάλλου, η παραγόμενη σκωρία σε ορισμένες περιπτώσεις οδηγεί στον εμπλουτισμό της μεταλλικής φάσης σε χρήσιμο μέταλλο. Αυτό λαμβάνει χώρα κυρίως κατά την εμφύσηση οξυγόνου σε μεταλλάκτη OBM στο Μεταλλουργικό Συγκρότημα Λάρυμνας. Στην περίπτωση αυτή, η εμφύσηση του οξυγόνου στον μεταλλάκτη οδηγεί στην οξείδωση του μεταλλικού σιδήρου σε βουστίτη. Το χρήσιμο συστατικό έχει μικρότερη χημική συγγένεια με το οξυγόνο και γι' αυτόν τον λόγο δεν αντιδρά με το οξυγόνο αλλά περαμένει εν διαλύσει στο τηγμένο μέταλλο. Με την απομάκρυνση λοιπόν του βουστίτη στη σκωρία, η ποσότητα του χρήσιμου συστατικού παραμένει η ίδια αλλά η ποσότητα της μεταλλικής φάσης μειώνεται. Αυτή η μείωση της μάζας του κράματος οδηγεί την περιεκτικότητα του χρήσιμου συστατικού να αυξάνεται.

Σε κάθε πυρομεταλλουργική διεργασία, υπάρχει η δυνατότητα ρύθμισης της παραγόμενης σκωρίας με την χρήση συλλιπάσματος. Τα συλλιπάσματα μπορεί να είναι οξειδία ή ανθρακικές ενώσεις του ασβεστίου, οξειδία του πυριτίου ή αλογονούχες ενώσεις. Η επιλογή καθορίζεται από τη χημική σύσταση και επομένως από τις ιδιότητες της σκωρίας που πρέπει να παραχθεί. Η χρήση τους λαμβάνει χώρα ώστε οι ακαθαρσίες της μεταλλικής φάσης να γίνουν εύτηκτες και να σχηματίσουν την σκωρία.

Όπως έχει αναφερθεί, εκτός από τις ακαθαρσίες στη σκωρία υπάρχει και ποσότητα χρήσιμου συστατικού. Αυτές οι ποσότητες προκύπτουν από τη διαλυτότητα του μετάλλου

σε κάποια φάση που δημιουργήθηκε ή από τον μηχανικό συμπαρασυρμό από την σκωρία. Οι ποσότητες αυτές καθορίζουν και την περαιτέρω εκμετάλλευση της σκωρίας. Στην περίπτωση που η απώλεια σε χρήσιμο μέταλλο είναι μεγάλη, γίνεται επεξεργασία της σκωρίας με σκοπό την ανάκτηση ενός μέρους από το μέταλλο ενώ στην περίπτωση που η σύσταση της σκωρίας είναι τέτοια που μπορεί να θεωρηθεί εμπορεύσιμο προϊόν, γίνεται προσπάθεια για την αξιοποίησή της με αυτόν τον τρόπο. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που η σκωρία περιέχει οξειδία ασβεστίου, πυριτίου και αλουμινίου ανήκει στην κατηγορία των γαιωσκωριών και χρησιμοποιείται κυρίως σαν αδρανές ή σαν προϊόν αμμοβολής ενώ στην περίπτωση που περιέχει μεγάλη ποσότητα βουστίτη, οξείδιο του πυριτίου και του οξείδιο του ασβεστίου, χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή τσιμέντου (Συγκούνα-Νέου 2005).

Η σκωρία εκτός από τον καθαρισμό του μετάλλου, λειτουργεί ευεργετικά στον χημισμό του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία της σκωρίας πάνω από το μέταλλο δημιουργεί ένα κάλυμμα το οποίο δεν επιτρέπει στο οξυγόνο της ατμόσφαιρας να εισχωρήσει και να αντιδράσει με την ρευστή φάση παράγοντας μεγάλη μάζα από οξειδία. Επιπρόσθετα, το κάλυμμα αυτό βοηθά στη μείωση των θερμικών απωλειών καθώς συγκρατεί μέρος της θερμότητας από το μέταλλο στο περιβάλλον. Τέλος, στην περίπτωση των καμίνων ηλεκτρικού τόξου, η σκωρία, ως σώμα, λειτουργεί σαν αντίσταση για το ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται από τα ηλεκτρόδια όταν τα τελευταία βυθίζονται στη σκωρία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ηλεκτρικού τόξου για την θέρμανση του λουτρού και την τήξη του συνόλου της μάζας εντός της καμίνου.

Ανάλογα τις ανάγκες της μεταλλουργικής διεργασίας, απαιτείται διαφορετική σκωρία. Είναι εμφανές ότι η σκωρία πρέπει να έχει συγκεκριμένες φυσικές αλλά και χημικές ιδιότητες για να υπάρξουν συνθήκες εύρυθμης λειτουργίας εντός του αντιδραστήρα επηρεάζοντας τις διάφορες θερμοδυναμικές ιδιότητες, όπως την ενεργότητα των συστατικών. Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζονται τόσο από τη χημική σύσταση της σκωρίας όσο και από τη δομή της που είναι συνάρτηση των φάσεων που δημιουργούνται.

4.1 Δομή σκωρίας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η σκωρία αποτελείται κυρίως από οξειδία. Συνεπώς η δομή της σκωρίας επηρεάζεται ουσιαστικά από την δομή των οξειδίων που την αποτελούν. Σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα, τα μεταλλικά κατιόντα περιβάλλονται από ανιόντα οξυγόνου, ο αριθμός των οποίων εξαρτάται από το φορτίο και την ιοντική ακτίνα του κάθε μετάλλου. Όσα περισσότερα ηλεκτρόνια έχει χάσει ένα μεταλλικό ιόν από τις εξωτερικές του στοιβάδες, τόσο μεγαλύτερη έλξη ασκεί στα υπόλοιπα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα η ιοντική του ακτίνα να γίνεται μικρότερη. Η δομή των οξειδίων μπορεί να είναι κυβική, οκταεδρική, τετραεδρική και τριγωνική και αντίστοιχα ο αριθμός σύνταξης, δηλαδή ο αριθμός των ατόμων του οξυγόνου ανά μεταλλικό κατιόν, είναι 8,6,4,3. Τα οξειδία με μεγάλη ιοντική ακτίνα όπως το Ca^{2+} και το Mg^{2+} έχουν οκταεδρική δομή ενώ τα οξειδία ιόντων όπως Si^{4+} , P^{5+} και Al^{3+} αποκτούν τετραεδρική δομή. Τα τετράεδρα για να αποκτήσουν εξαγωνική δομή στον χώρο, συνδέονται με κοινή κορυφή όπως λαμβάνει χώρα στο SiO_2 όπου το κάθε άτομο πυριτίου συνδέεται με 4 άτομα οξυγόνου και το κάθε άτομο του οξυγόνου συνδέεται με 2 άτομα πυριτίου (Συγκούνα-Νέου 2005).

Αν η σκωρία βρίσκεται σε θερμοκρασία πάνω από την θερμοκρασία τήξης της, τότε κρυσταλλικό πλέγμα δεν υφίσταται. Τα ιόντα συνεχίζουν να υπάρχουν με τη διαφορά ότι είναι πιο ελεύθερα κατανομημένα στον χώρο με μεταβλητό αριθμό σύνταξης. Η μοναδική περίπτωση να υπάρχει κρυσταλλική δομή σε τηγμένη σκωρία, είναι όταν οι δεσμοί είναι πάρα πολύ ισχυροί όπως συμβαίνει στην πυριτία. Σε αυτή την περίπτωση με την σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας αρχίζουν με αργό ρυθμό να σπάνε οι δεσμοί ανάμεσα στο οξυγόνο και το δεύτερο άτομο του πυριτίου μέχρι το τελικό στάδιο στο οποίο η θερμοκρασία είναι αρκετά μεγάλη και στο τήγμα υπάρχουν μόνο ανιόντα $(\text{SiO}_4)^{4-}$ και κατιόντα Si^{4+} .

Για να γίνει κατανοητή αρχικά η δομή και στη συνέχεια η συμπεριφορά των διάφορων οξειδίων της σκουριάς, θεωρείται ότι η σκωρία αρχικά αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου. Κάθε άτομο του πυριτίου κατέχει την κεντρική θέση στο τετράεδρο, ενώ τα 4 άτομα του οξυγόνου είναι τοποθετημένα στις 4 κορυφές. Επειδή το κάθε άτομο του οξυγόνου ενώνεται με δύο άτομα πυριτίου, αυτή η ένωση ονομάζεται γέφυρα μεταξύ των δύο ατόμων. Τα βασικά οξείδια της σκουριάς πηγαίνουν και σπάνε τις γέφυρες αυτές και εισχωρούν στα τετράεδρα του πυριτίου. Όσο πιο βασική είναι η σκωρία, τόσες περισσότερες γέφυρες σπάνε.

Εκτός από τα βασικά και τα όξινα οξείδια, σε κάθε σκωρία υπάρχουν και τα επαμφοτερίζον οξείδια. Τα οξείδια αυτά άλλοτε δρουν σαν όξινα οξείδια και άλλοτε σαν βασικά. Ο τρόπος λοιπόν που ενεργούν στην δομή της σκουριάς είναι συνάρτηση με τον αν θα συμπεριφερθούν σαν όξινα ή σαν βασικά οξείδια. Ένα γνωστό επαμφοτερίζον οξείδιο είναι το Al_2O_3 . Όταν δρα σαν όξινο οξείδιο, αντικαθιστά το πυρίτιο δημιουργώντας νέες γέφυρες οξυγόνου λόγω του μεγαλύτερου αριθμού σύνταξης, όπως συμβαίνει στα διάφορα αργιλοπυριτικά ορυκτά. Όταν βρίσκεται σε όξινο περιβάλλον, λειτουργεί σαν βασικό οξείδιο, με αποτέλεσμα την θραύση των γεφυρών οξυγόνου.

4.2 Τριγωνικά Διαγράμματα.

Για την καλύτερη μελέτη και κατανόηση του τρόπου συμπεριφοράς της κάθε σκουριάς, γίνεται χρήση των τριγωνικών διαγραμμάτων. Ένα τριγωνικό διάγραμμα είναι ένα τρίγωνο στο οποίο κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε ένα όξινο, ένα βασικό και ένα επαμφοτερίζον οξείδιο. Η κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα 100% του συγκεκριμένου οξειδίου που βρίσκεται στην κορυφή και μειώνεται μέχρι να φτάσει η περιεκτικότητα του οξειδίου σε μηδενική τιμή στην κορυφή που θα συναντήσει την 100% περιεκτικότητα του άλλου οξειδίου. Στο εσωτερικό του διαγράμματος έχουμε της ισοθερμοκρασιακές καμπύλες αλλά και τις διάφορες φάσεις που μπορούν να δημιουργηθούν από τη σύνθεση των οξειδίων.

Γνωρίζοντας τη σύσταση της σκουριάς στα τρία βασικά οξείδια, η σκωρία αντιστοιχεί σε ένα σημείο στο τριγωνικό διάγραμμα. Όμως είναι σχεδόν αδύνατο η σκωρία να περιέχει μόνο τρία οξείδια. Σε αυτήν την περίπτωση, ομαδοποιούνται τα διάφορα οξείδια ανάλογα με την συμπεριφορά τους. Έτσι η περιεκτικότητα των τριών κύριων οξειδίων είναι το άθροισμα της ποσότητας των τριών κατηγοριών των οξειδίων. Για να γίνει εφικτός ο προσδιορισμός της νέας περιεκτικότητας των κύριων οξειδίων πολλαπλασιάζουμε τη μάζα ενός δευτερεύον οξειδίου με τον λόγο των μοριακών βαρών του κύριου με το δευτερεύον

οξειδίου. Το ίδιο συμβαίνει με όλα τα οξείδια μετά την ομαδοποίησή τους και στο τέλος έχουμε τις ανεπτυγμένες συντεταγμένες.

Ιδιότητες σκωρίας.

Η γνώση των ιδιοτήτων της σκωρίας είναι πολύ ιδιαίτερη για τον τρόπο που συμπεριφέρεται τόσο για τη φυσική όσο και για την χημική δραστηριότητά της μέσα σε έναν αντιδραστήρα.

4.2.1 Θερμοκρασία τήξης

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, η σκωρία αποτελείται από ένα σύνολο διαφόρων οξειδίων. Είναι λογικό το κάθε οξείδιο να έχει διαφορετική θερμοκρασία τήξης από τα άλλα οξείδια. Για να γίνει ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας τήξης της σκωρίας, λαμβάνουμε τον μέσο όρο των θερμοκρασιών τήξης και πήξης των οξειδίων. Ένας ακόμα θεωρητικός υπολογισμός είναι με βάση τις ισοθερμοκρασιακές καμπύλες του τριγωνικού διαγράμματος. Πειραματικά, με την χρήση θερμαινόμενης τράπεζας μικροσκοπίου και την προσθήκη μικρής ποσότητας σκωρίας στο κέντρο της, μπορεί να υπολογιστεί με την οπτική παρατήρηση με το μικροσκόπιο και την μέτρηση της θερμοκρασίας με ειδικό πυρόμετρο. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι με την προσθήκη κατάλληλου συλλιπάσματος υπάρχει η δυνατότητα να ρυθμιστεί η θερμοκρασία τήξης σε συγκεκριμένη τιμή.

4.2.2 Ειδικό βάρος

Το ειδικό βάρος της σκωρίας παίζει βασικό ρόλο στον διαχωρισμό της από την μεταλλική φάση. Όσο μεγαλύτερη διαφορά υπάρχει ανάμεσα στο ειδικό βάρος της σκωρίας και στο ειδικό βάρος του μετάλλου, τόσο πιο εύκολος είναι ο διαχωρισμός τους. Συνήθως το ειδικό βάρος της σκωρίας κυμαίνεται από 3,5 μέχρι 4,5. Ουσιαστική επιρροή στην τιμή αυτή, παίζουν τα οξείδια του σιδήρου. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα από αυτά τα οξείδια τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του ειδικού βάρους.

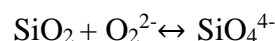
4.2.3 Χημικός χαρακτήρας σκωρίας

Γνωρίζοντας τη χημική αλλά και την ορυκτολογική σύσταση της σκωρίας, μπορεί να εκτιμηθεί ο χημικός της χαρακτήρας. Πιο συγκεκριμένα, τα ορυκτά δίνουν μια ποιοτική ανάλυση ενώ η σύσταση των οξειδίων είναι περισσότερο ποσοτική. Από την ποσοτική ανάλυση και ομαδοποίηση των οξειδίων σε βασικά, όξινα και επαμφοτερίζον οξέα, προκύπτει η χημική συμπεριφορά της σκωρίας. Ένα οξείδιο θεωρείται βασικό όταν είναι δότης ιόντων οξυγόνου ενώ όξινο είναι αυτό που λειτουργεί σαν δέκτης ιόντων οξυγόνου. Είναι κατανοητό πως τα επαμφοτερίζον οξείδια ανάλογα με το περιβάλλον είτε θα δέχονται είτε θα δίνουν ιόντα οξυγόνου. Οι αντιδράσεις των οξειδίων είναι οι εξής:

- CaO, Βασικό οξείδιο

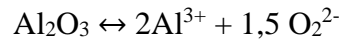


- SiO₂, Όξινο οξείδιο

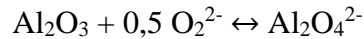


- Al₂O₃, Επαμφοτερίζον οξείδιο

Σε όξινο περιβάλλον λειτουργεί σαν βάση:



Ενώ σε βασικό περιβάλλον λειτουργεί σαν όξινο οξειδίο:



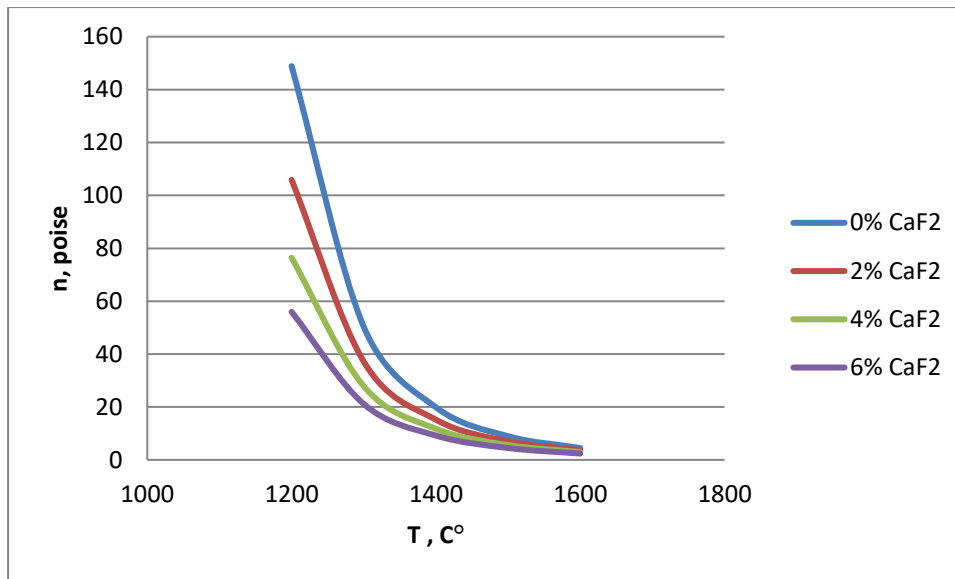
Για μεγαλύτερη ευκολία, χρησιμοποιείται ο δείκτης βασικότητας. Ο δείκτης βασικότητας είναι ο λόγος των βασικών οξειδίων προς τα όξινα οξείδια. Αν ο λόγος αυτός είναι μεγαλύτερος της μονάδας, δηλαδή υπερισχύουν τα βασικά οξείδια, τότε η σκωρία είναι βασικής σύστασης. Αν ο λόγος είναι μικρότερος της μονάδας, τότε η σκωρία είναι όξινη. Για να είναι ο υπολογισμός αυτός επιστημονικά ορθός, έχει προταθεί στον αριθμητή να βρίσκεται η ποσότητα του οξειδίου του ασβεστίου ενώ στον παρονομαστή η ποσότητα του οξειδίου του πυριτίου. Επειδή όμως υπάρχουν και άλλα όξινα και βασικά οξείδια, οι τιμές του αριθμητή και του παρονομαστή υπολογίζονται εκ νέου με τον ίδιο τρόπο όπως και στα τριγωνικά διαγράμματα για τον προσδιορισμό των ανηγμένων συντεταγμένων με τα ισοδύναμα βάρη. Όσον αφορά τα επαμφοτερίζον οξείδια όπως το οξείδιο του αργιλίου, η περιεκτικότητά του στο μίγμα καθορίζει και τον χημικό του χαρακτήρα. Αν η περιεκτικότητα είναι κάτω από 15 % θεωρείται όξινο, σε τιμές περιεκτικότητας πάνω από 18% θεωρείται βασικό ενώ στις ενδιάμεσες τιμές θεωρείται ουδέτερο οξείδιο και δεν λαμβάνεται υπόψιν στον δείκτη βασικότητας.

Υπάρχει η πιθανότητα να αλλάξει ο χημικός χαρακτήρας της παραγόμενης σκωρίας με την προσθήκη κατάλληλου συλλιπάσματος.

4.2.4 Ιξώδες

Το ιξώδες είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα της σκωρίας. Εκτός από τη ροή της σκουριάς, το ιξώδες επηρεάζει και τον διαχωρισμό των τηγμένων φάσεων μέσα στην κάμινο. Ουσιαστική αλλαγή στο ιξώδες της σκωρίας προκύπτει με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπου το ιξώδες μειώνεται εκθετικά με την αύξησή της. Εκτός όμως από το είδος της σκωρίας και η σύστασή της παίζει πολύ μεγάλο ρόλο. Έχει γίνει αναφορά ότι στις βασικές σκωρίες, τα βασικά οξείδια σπάνε τις γέφυρες οξυγόνου ανάμεσα στα όξινα οξείδια, κυρίως στα τετράεδρα πυριτίου. Όσοι περισσότερες γέφυρες σπάνε, τόσο μεγάλη ρευστότητα έχει το τήγμα. Στην αντίθετη περίπτωση που τα όξινα οξείδια υπερισχύουν των βασικών, δημιουργούνται μεγάλες αλυσίδες από τετράεδρα πυριτίου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας σε σκωρία όξινης σύστασης, οι μεγάλες αλυσίδες που ασκούν αντίσταση στη ροή της σκωρίας διασπώνται εν μέρει με αποτέλεσμα να υπάρχει μεν μείωση του ιξώδους της σκωρίας, αλλά αυτή η αύξηση είναι σχετικά μικρή σε σχέση με την αντίστοιχη μείωση που θα είχε η ίδια αύξηση της θερμοκρασίας σε μία βασική σκωρία. Ένα βασικό πλεονέκτημα των όξινων σκωριών είναι ότι αυτές οι αλυσίδες πολλές φορές βοηθούν στην αυτοεπένδυση του αντιδραστήρα, μειώνοντας την κατανάλωση των πυριμάχων.

Ένα ευρέως γνωστό συλλίπασμα για τη ρύθμιση του ιξώδους είναι το φθοριούχο ασβέστιο. Τα φθοριόντα καταστρέφουν το πλέγμα που έχουν σχηματίσει τα οξείδια, με αποτέλεσμα την μείωση του ιξώδους. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή του ιξώδους με την προσθήκη ποσότητας φθοριούχου ασβεστίου με διάφορες περιεκτικότητες, για σκωρία με 40% SiO₂, 16% Al₂O₃ και 44% CaO (Συγκούνα-Νέου 2005).



Σχήμα 4.1. Μεταβολή ιξώδους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και περιεκτικότητα σε CaF₂

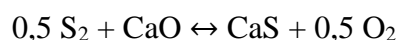
4.2.5 Οξειδωτική και αναγωγική ικανότητα της σκωρίας

Μια σκωρία μπορεί να δρα είτε οξειδωτικά είτε αναγωγικά. Όταν η σκωρία μεταφέρει οξυγόνο προς το μέταλλο δρα οξειδωτικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να οξειδώνονται οι προσμίξεις που υπάρχουν στο τηγμένο μέταλλο και στη συνέχεια να μεταφέρονται στη σκωρία, ενώ το στοιχείο που ήταν ενωμένο με το οξυγόνο που προκάλεσε την οξείδωση, καταλήγει στο μέταλλο. Ένα τέτοιο οξειδωτικό μέσο είναι ο βουστίτης. Ιδιαίτερα στις σκωρίες χαλυβουργίας όπου υπάρχουν μεγάλες ποσότητες βουστίτη στη σκωρία, λαμβάνει χώρα η αντίδραση του μαγγανίου με το οξυγόνο του βουστίτη που βρίσκεται στη σκωρία, με αποτέλεσμα την δημιουργία οξειδίου του μαγγανίου που πηγαίνει στη σκωρία, ενώ ο σίδηρος που ήταν στη σκωρία καταλήγει στη ρευστή μεταλλική φάση. Η σκωρία μπορεί να λειτουργήσει ως αναγωγικό μέσο όταν περιέχει διάφορα καρβίδια.

4.2.6 Θειοχωρητικότητα σκωρίας

Ένα από τα χημικά στοιχεία που είναι ανεπιθύμητα στη μεταλλουργία σιδήρου είναι το θείο. Όταν το θείο ενώνεται με τον σίδηρο δημιουργεί θειούχο σίδηρο. Η ένωση αυτή έχει μικρότερο σημείο τήξης από το μεταλλικό σίδηρο και κατά την κρυστάλλωσή του, το θείο τοποθετείται περιμετρικά από τον κρύσταλλο του μετάλλου, με αποτέλεσμα ο χάλυβας να έχει μειωμένες τις μηχανικές του ιδιότητες.

Είναι εμφανές ότι κατά την μεταλλουργική διεργασία, πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη η αποθείωση. Το πρόβλημα αυτό γίνεται ακόμα μεγαλύτερο στην περίπτωση που γίνεται επεξεργασία με σουλφίδια. Ο κύριος τρόπος απομάκρυνσης του θείου, είναι μέσω της σκωρίας. Το θείο αντιδρά με το οξείδιο του ασβεστίου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Ο λόγος της περιεκτικότητας σε θείο στη σκουριά προς το θείο που βρίσκεται στο μέταλλο, ονομάζεται συντελεστής κατανομής του θείου και είναι ένας τρόπος έκφρασης της αποθειωτικής δράσης της σκωρίας. Για καλύτερη κατανόηση όμως της συμπεριφοράς της σκωρίας απέναντι στο θείο κρίνεται αναγκαίο να γίνει αναφορά στην θειοχωρητικότητα.

Θειοχωρητικότητα ονομάζεται η ικανότητα της σκωρίας να προσλαμβάνει το θείο από το μέταλλο και να πηγαίνει στη σκωρία. Μαθηματικά η θειοχωρητικότητα ισούται με τον λόγο της ενεργότητας του οξειδίου του αβεστίου προς τον συντελεστή θερμοδυναμικής ενεργότητας του θείου στη σκωρία. Όσο μεγαλύτερη είναι η θειοχωρητικότητα της σκωρίας τόσο μεγαλύτερη είναι και η περιεκτικότητα της σκωρίας σε θείο. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι όσο πιο βασικό είναι ένα οξείδιο τόσο μεγαλύτερη είναι θειοχωρητικότητα, για παράδειγμα μια σκωρία με 60% FeO έχει μικρότερη θειοχωρητικότητα σε σχέση με την αντίστοιχη σκωρία η οποία έχει ως βασικό οξείδιο CaO σε περιεκτικότητα 60%.

4.2.7 Διαλυτική ικανότητα σκωρίας

Η σκωρία μέσα σε έναν αντιδραστήρα βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με το μέταλλο. Η σκωρία καθαρίζει το μέταλλο από ανεπιθύμητες ενώσεις. Για να γίνει ο καθαρισμός αυτός, πρέπει η σκωρία να είναι σε θέση να διαλύσει αυτές τις ενώσεις. Αν οι ενώσεις αυτές δεν είναι διαλυτές στη σκωρία, τότε δύσκολα θα γίνουν μέρος αυτής. Η διαλυτότητα της σκωρίας είναι συνάρτηση της σύστασής της αλλά και της θερμοκρασίας της.

4.2.8 Ειδική θερμότητα σκωρίας

Η ειδική θερμότητα της σκωρίας είναι ένα μέγεθος το οποίο ουσιαστικά βοηθά στον υπολογισμό των θερμικών ισοζυγίων. Πειραματικά, είναι σχεδόν ανέφικτος ο υπολογισμός της. Θεωρητικά μπορεί να γίνει ο υπολογισμός της με το άθροισμα του γινομένου για του κάθε οξειδίου επί το μοριακό κλάσμα του συγκεκριμένου οξειδίου (Συγκούνα-Νέου 2005), δηλαδή :

$$C_T = X_{CA} + y_{CB} + z_{CC} + \dots\dots\dots$$

με A,B,C.... τα οξείδια της σκωρίας, ενώ x,y,z τα μοριακά κλάσματα των οξειδίων ($x + y + z \dots = 1$) .

4.2.9 Ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα της σκωρίας

Η τηγμένη σκωρία όπως είναι ήδη γνωστό, περιέχει και ιόντα. Τα ιόντα αυτά προκύπτουν από τα περιεχόμενα σε αυτή οξείδια, ειδικότερα από τα βασικά οξείδια τα οποία λειτουργούν ως δότες ιόντων οξυγόνου και έχουν μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με τη σκωρία όξινης σύστασης, της οποίας η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνει με την προσθήκη βασικών οξειδίων. Ακόμα πρέπει να αναφερθεί ότι εκτός από τον αριθμό των ιόντων, κυρίαρχο ρόλο παίζει και το μέτρο της αντίστασης στην κίνηση των ιόντων. Μια σκωρία με μεγάλες πυριτικές αλυσίδες και μεγάλο ιξώδες είναι λογικό να εμφανίζει χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τέλος ανεξάρτητα από την φύση και τις ιδιότητες της σκωρίας έχει παρατηρηθεί ότι όταν η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

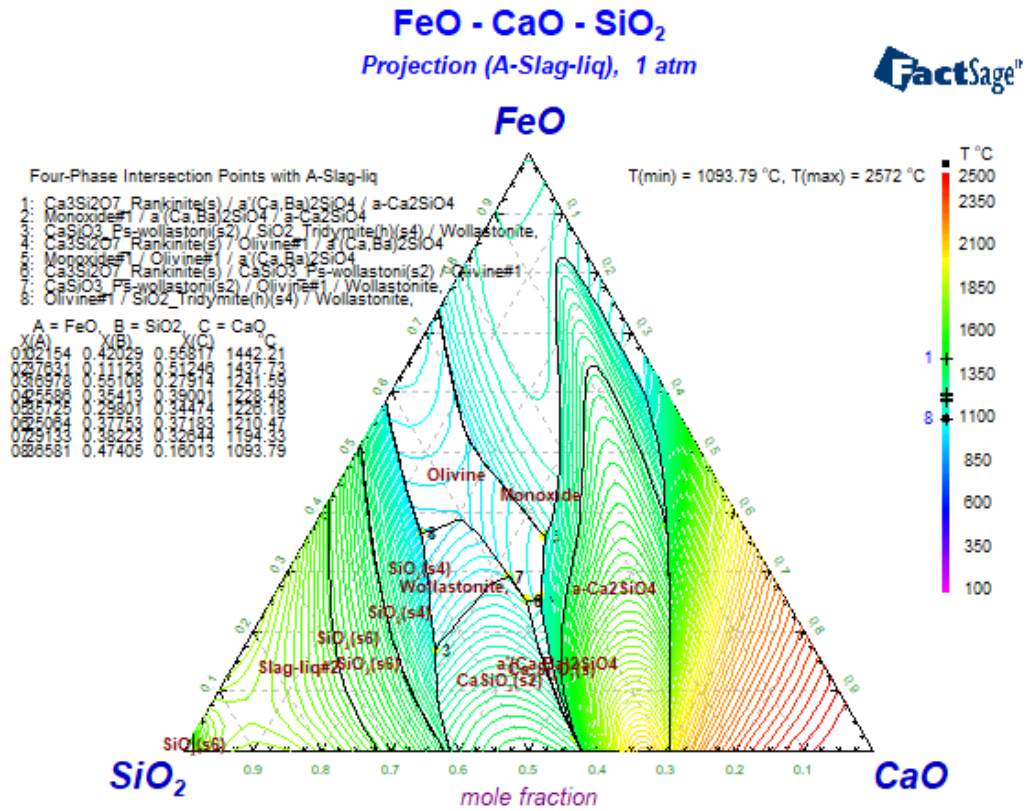
σε οξειδία. Το σημείο τήξης της συγκεκριμένης σκωρίας είναι περίπου οι 1450 °C αλλά όταν η περιεκτικότητα του CaO είναι μεγαλύτερη από 50% το σημείο τήξης φτάνει στους 2130 °C με την δημιουργία της σταθερής ένωσης του ορθοπυριτικού ασβεστίου ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Με την προσθήκη μικρής ποσότητας του οξειδίου του αργιλίου παρατηρείται μικρή μείωση της θερμοκρασίας τήξης. Αυτό λαμβάνει χώρα διότι όταν υπάρχει μικρή περιεκτικότητα οξειδίου του αργιλίου, το αργίλιο δημιουργεί γέφυρες οξυγόνου, δηλαδή δρα σαν όξινο οξείδιο. Όμως με την αύξηση της ποσότητας παρατηρείται απότομη αύξηση της θερμοκρασίας τήξης της σκωρίας. Όσον αφορά την ρευστότητα των σκωριών αυτών, η ρευστότητα μεταβάλλεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε CaO.

Ένα από τα δευτερεύοντα οξειδία που διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο είναι το οξείδιο του μαγνησίου. Η παρουσία του συγκεκριμένου οξειδίου οδηγεί στην δημιουργία σπινελίου και περικλάστου. Με την αύξηση του σημείου τήξης της σκωρίας από την ποσότητα του οξειδίου αυτού, έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση των φάσεων αυτών που με τη σειρά τους αυξάνουν το σημείο τήξης. Η επίδραση του οξειδίου του μαγνησίου στο ιξώδες της σκωρίας είναι ίδια με την επίδραση του οξειδίου αν ήταν οξείδιο του ασβεστίου.

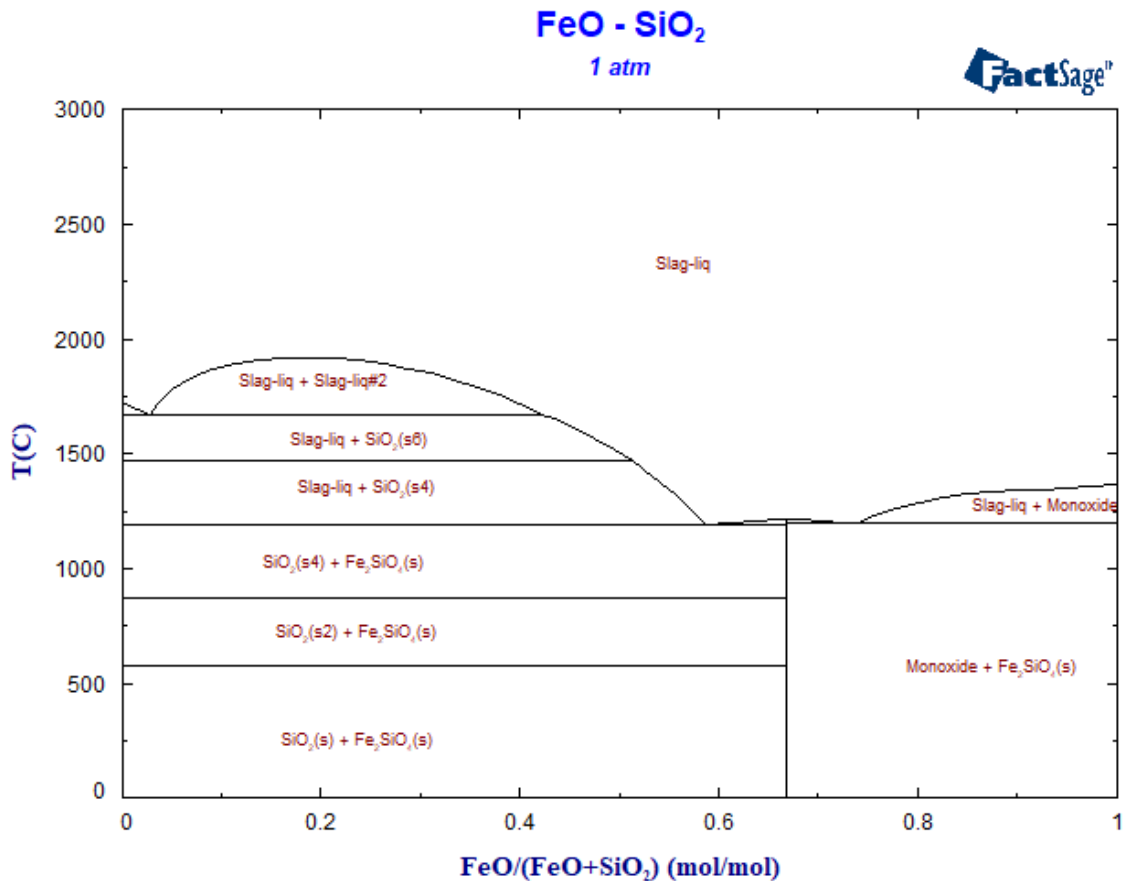
4.2.10.2 Σιδηροσκωρίες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι σκωρίες από τα χαλυβουργία, οι σκωρίες από την παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων και του εμπλουτισμού των σιδηροκραμάτων. Τα τρία κύρια οξειδία του συστήματος αυτού είναι τα CaO, SiO₂ και το FeO σε σύσταση 90% (Σχήμα 4.3) ενώ τα δευτερεύοντα είναι τα οξειδία του μαγνησίου, του αργιλίου και του ψευδαργύρου. Γι' αυτόν τον λόγο οι επενδύσεις των καμινίων που παράγεται, χρησιμοποιούνται πυρίμαχα υψηλής ποιότητας. Αυτό έχει σημαντικό οικονομικό αντίκτυπο. Για να αντιμετωπίσουν αυξημένες τοπικές καταναλώσεις στη δομή των καμινίων ή του μεταλλάκτη, γίνεται με την χρήση πυροχώματος αργίλου με εκτόξευση, το γνωστό και ως gunning. Για να γίνει μελέτη της συγκεκριμένης σκωρίας γίνεται καταρχήν χρήση του διμερούς διαγράμματος SiO₂ – FeO (Σχήμα 4.4). Από το συγκεκριμένο διάγραμμα εμφανίζεται ότι η περιοχή μέγιστης ευτηκτότητας αντιστοιχεί στον ορθοπυριτικό σίδηρο σε θερμοκρασία περίπου 1350°C. Στη συνέχεια στους 1600°C. Όταν το οξείδιο του πυριτίου έχει περιεκτικότητα πάνω από 30%, το ιξώδες αυξάνεται ανεξάρτητα από τον λόγο των οξειδίων του σιδήρου προς του ασβεστίου. Όσον αφορά τα δευτερεύοντα οξειδία, το οξείδιο του αργιλίου με περιεκτικότητα από 5-15% μειώνει το σημείο τήξης της σκωρίας ενώ το οξείδιο του μαγνησίου σε υψηλές περιεκτικότητες αυξάνει το σημείο τήξης της σκωρίας. Τέλος το οξείδιο του ψευδαργύρου αυξάνει το ιξώδες της σκωρίας.

Η μεγάλη διαβρωτική ικανότητα των σκωριών αυτών οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα βουσίτη. Σε πολύ βασικές σκωρίες, το FeO μαζί με το CaO, η θερμοδυναμική ενεργότητα του βουσίτη έχει αρνητική απόκλιση με αποτέλεσμα την δημιουργία φερριτών.



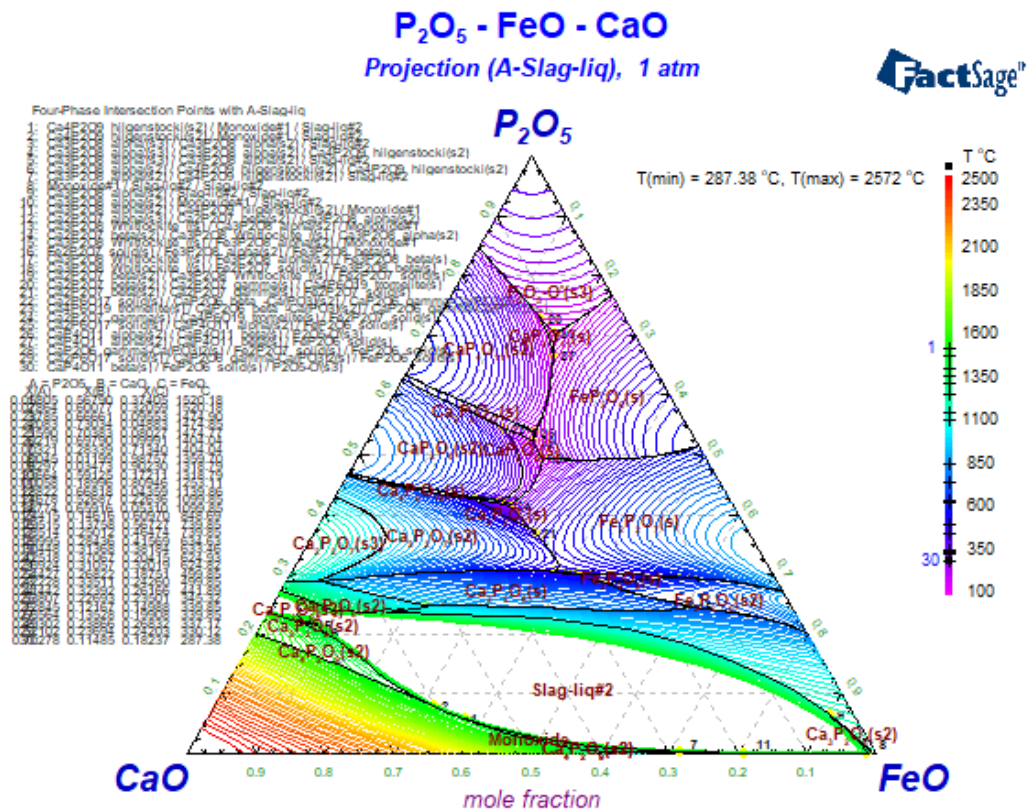
Σχήμα 4.3. Σιδηροσκωρίες



Σχήμα 4.4. Διμερές διάγραμμα FeO-SiO₂

4.2.10.3 Φωσφορούχες σκωρίες

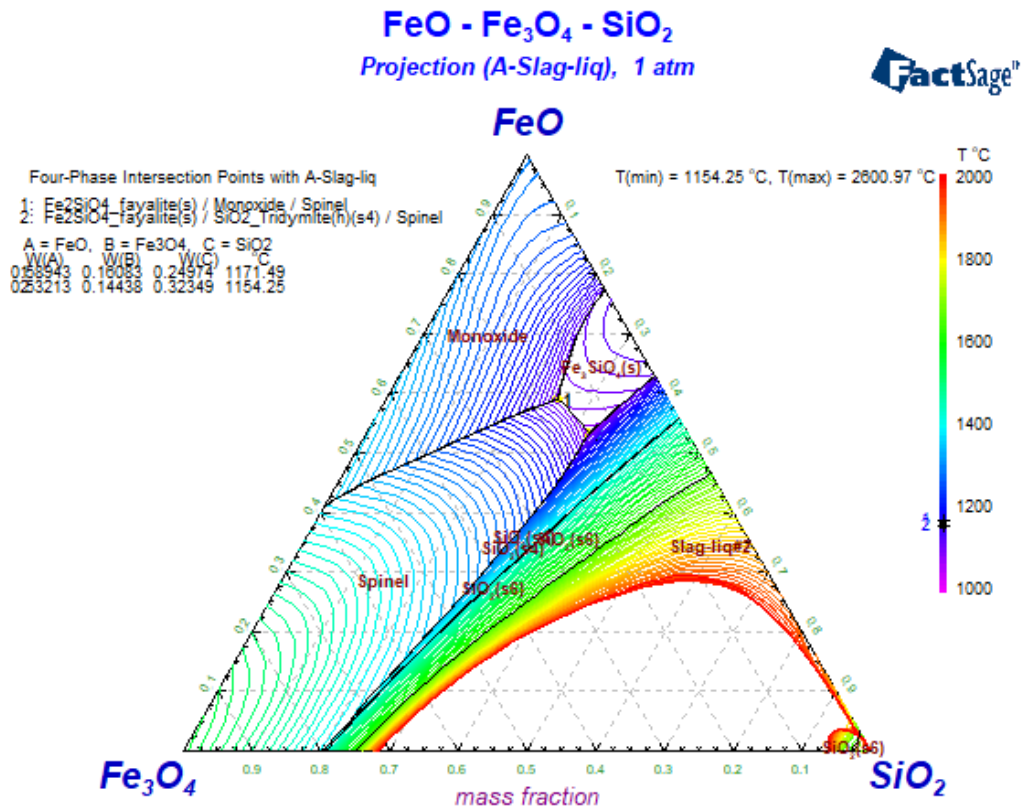
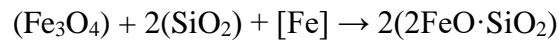
Οι φωσφορούχες σκωρίες παράγονται κυρίως κατά την χαλυβοποίηση. Πολλές φορές τα σκραπ που χρησιμοποιούνται στις χαλυβουργίες περιέχουν μεγάλη ποσότητα από φώσφορο. Το στοιχείο αυτό επιδρά δυσμενώς στις μηχανικές ιδιότητες των χαλύβων. Έτσι τα διάφορα χαλυβουργεία, κατά την μεταλλαγή αποσκοπούν στην αποφωσφορίωση. Οι σκωρίες που προκύπτουν περιέχουν εκτός από οξείδιο του φωσφόρου, οξείδια του σιδήρου και του ασβεστίου και είναι μη αναμίξιμα για μια μεγάλη περιοχή του τριμερούς διαγράμματος. Δημιουργούνται δύο κύριες φάσεις. Η μία φάση αποτελείται κυρίως από βουσίτη και μικρές ποσότητες από τα άλλα δύο οξείδια ενώ η δεύτερη φάση είναι το φωσφορικό τριασβέστιο ($3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) και μικρή ποσότητα από FeO .



4.2.10.4 Σκωρίες του συστήματος $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$

Σε αυτό το σύστημα ανήκουν οι σκωρίες που προκύπτουν από τον εμπλουτισμό των σιδηροκραμάτων. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η σκωρία που παράγεται από την ΛΑΡΚΟ κατά το τελικό στάδιο της επεξεργασίας του σιδηρονικελίου. Το σιδηρονικέλιο που παράγεται από τα καμίνια ηλεκτρικού τόξου, έχει περιεκτικότητα σε νικέλιο κάτω από 14%. Οι κανόνες εμπορίας όμως του κράματος αυτού απαιτεί περιεκτικότητα σε νικέλιο μεγαλύτερη από 16-17%. Με την χρήση των μεταλλακτών και την εμφύσηση οξυγόνου, απομακρύνεται ποσότητα του μεταλλικού σιδήρου με την μορφή του βουσίτη που καταλήγει στη σκωρία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της μεταλλικής φάσης σε νικέλιο, το οποίο παραμένει εν διαλύσει στη μεταλλική φάση. Εκτός από βουσίτη παράγεται και μαγνητίτης, που είναι μαγνητικός. Όμως η παρουσία του μαγνητίτη

περιορίζεται κυρίως από την περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση με την παρουσία και του μεταλλικού σιδήρου που καταλήγουν στη σκωρία:



Σχήμα 4.5. Τριμερές διάγραμμα FeO-Fe₃O₄-SiO₂

Αν η υπάρχει μεγάλη ποσότητα από οξείδιο του πυριτίου η παραγόμενη ποσότητα μαγνητίτη στη σκωρία είναι μικρή αλλά στην περίπτωση που επικρατούν έντονες οξειδωτικές συνθήκες τότε μπορεί να επέλθει κορεσμός του της σκωρίας σε μαγνητίτη.

5 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΑΓΝΗΣΤΙΑΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ

5.1 Διάβρωση πυριμάχων

Τα πυρίμαχα χρησιμοποιούνται για την επένδυση κλιβάνων που πρόκειται να εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Εκτός από τις θερμοκρασίες, οι τηγμένες ενώσεις δημιουργούν ένα χημικό περιβάλλον αρκετά διαβρωτικό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ανάμεσα στις τηγμένες ενώσεις και τη πυρίμαχη επένδυση με τη σταδιακή μείωση της μάζας των πυριμάχων με ταυτόχρονη παραγωγή διαφορετικών φάσεων. Οι φάσεις που προκύπτουν εξαρτώνται άμεσα από τη χημική ισορροπία στην ζώνη επαφής τους. Άρα η διάβρωση των πυριμάχων μπορεί να χαρακτηριστεί από ένα σύνολο τοπικών χημικών ισορροπιών και αυτό γίνεται κατανοητό από το γεγονός πως σπάνια επιτυγχάνεται ομοιόμορφη φθορά των πυριμάχων.

Μεγάλο ρόλο στην διάβρωση των πυριμάχων, έχει το πορώδες. Αν η επιφάνεια των πυριμάχων δεν έχει πόρους, τότε το φαινόμενο της διάβρωσης λαμβάνει χώρα μόνο στο μέτωπο της επένδυσης. Στην αντίθετη περίπτωση που υπάρχουν πόροι, δίνεται η δυνατότητα στα ρευστά να διεισδύσουν στο εσωτερικό της πυρίμαχης μάζας. Με τον τρόπο αυτό, γίνονται χημικές αντιδράσεις τόσο στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό των πυριμάχων, με αποτέλεσμα το πάχος της πυρίμαχης επένδυσης να μειώνεται με ταχύτερο ρυθμό. Αυτό οδήγησε τους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι τα πυρίμαχα υλικά πρέπει να έχουν μεγάλη πυκνότητα για την επίτευξη μικρότερου πορώδους.

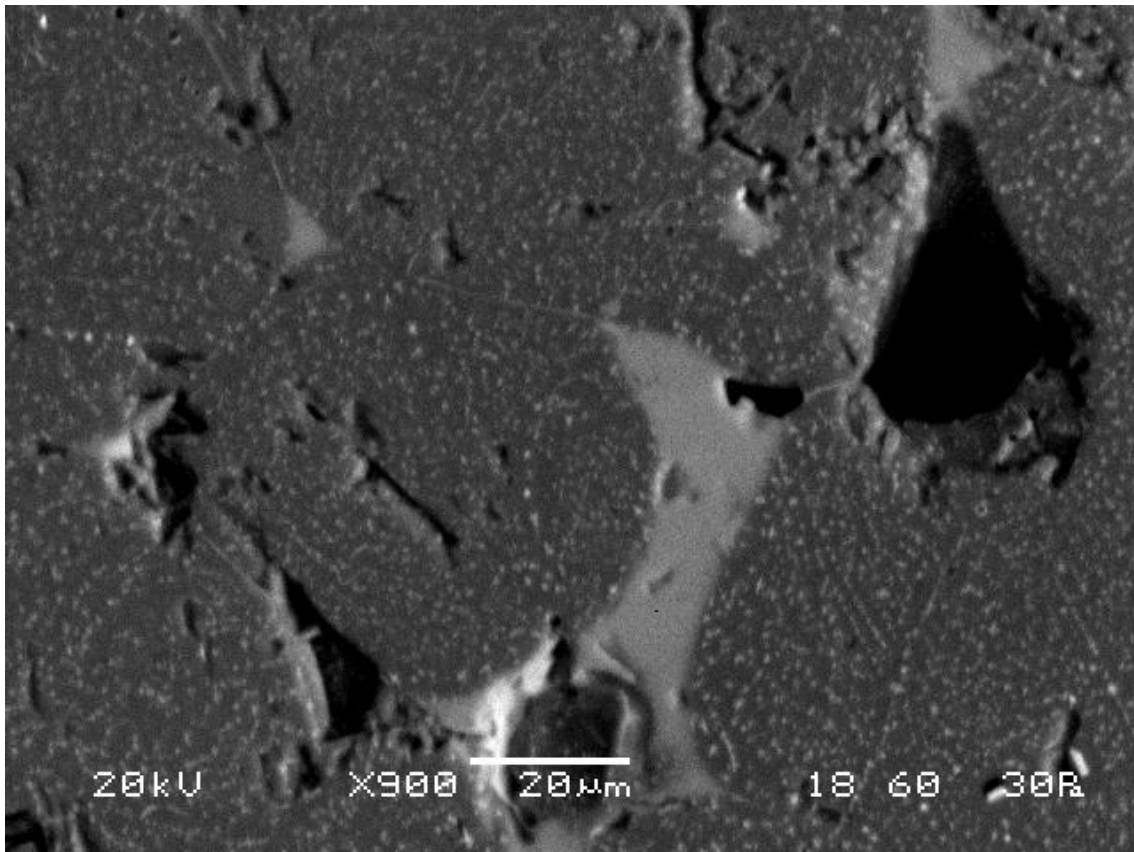
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα πυρίμαχα χρησιμοποιούνται για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Στην επιφάνεια επαφής πυριμάχου-τηγμένης σκωρίας, τα πυρίμαχα έχουν την μέγιστη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία όμως δεν είναι σταθερή σε όλη τη μάζα της αλλά δημιουργείται μια βάρθρωση της θερμοκρασίας. Συνεπώς είναι αρκετά πιθανό, οι τηγμένες ενώσεις που εισχωρούν στο εσωτερικό της επένδυσης, να στερεοποιηθούν όταν βρεθούν σε

περιοχή της πυρίμαχης επένδυσης όπου η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης της σκωρίας.

Κατά την δημιουργία της πυρίμαχης επένδυσης των καμίνων, έχει προηγηθεί μελέτη των τηγμένων φάσεων που θα παραχθούν κατά τη διαδικασία. Στην περίπτωση που η σκωρία είναι βασικής σύστασης, τότε και η επένδυση πρέπει να είναι βασική. Μια τυπική βασική επένδυση, περιέχει οξείδιο του μαγνησίου σε ποσοστό πάνω από 93%, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό περιέχει οξείδια του πυριτίου, του ασβεστίου, του αργιλίου όπως επίσης μικρές ποσότητες οξειδίου του σιδήρου και συγκολλητικής ουσίας. Όταν λαμβάνει χώρα η πυρροσυσσωμάτωση της μάζα, παράγεται ολιβίνης με χημική σύσταση Ca_2SiO_4 που ενώνεται με τους κόκκους του οξειδίου του μαγνησίου. Οι διάφορες αναλογίες CaO/SiO_2 επιδρούν στις θερμοκρασίες διάβρωσης. Όσο πιο μεγάλος είναι ο λόγος, δηλαδή όσο πιο βασική είναι η σκωρία, τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία που λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Ως παράδειγμα αναφέρονται ότι για λόγο $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,5$ παράγεται Merwinite ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) στην διεπιφάνεια πυριμάχου-σκωρίας στους 1575°C , ενώ για λόγο $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 2$ η χαμηλότερη ευτηκτική θερμοκρασία είναι αυτή των 1790°C .

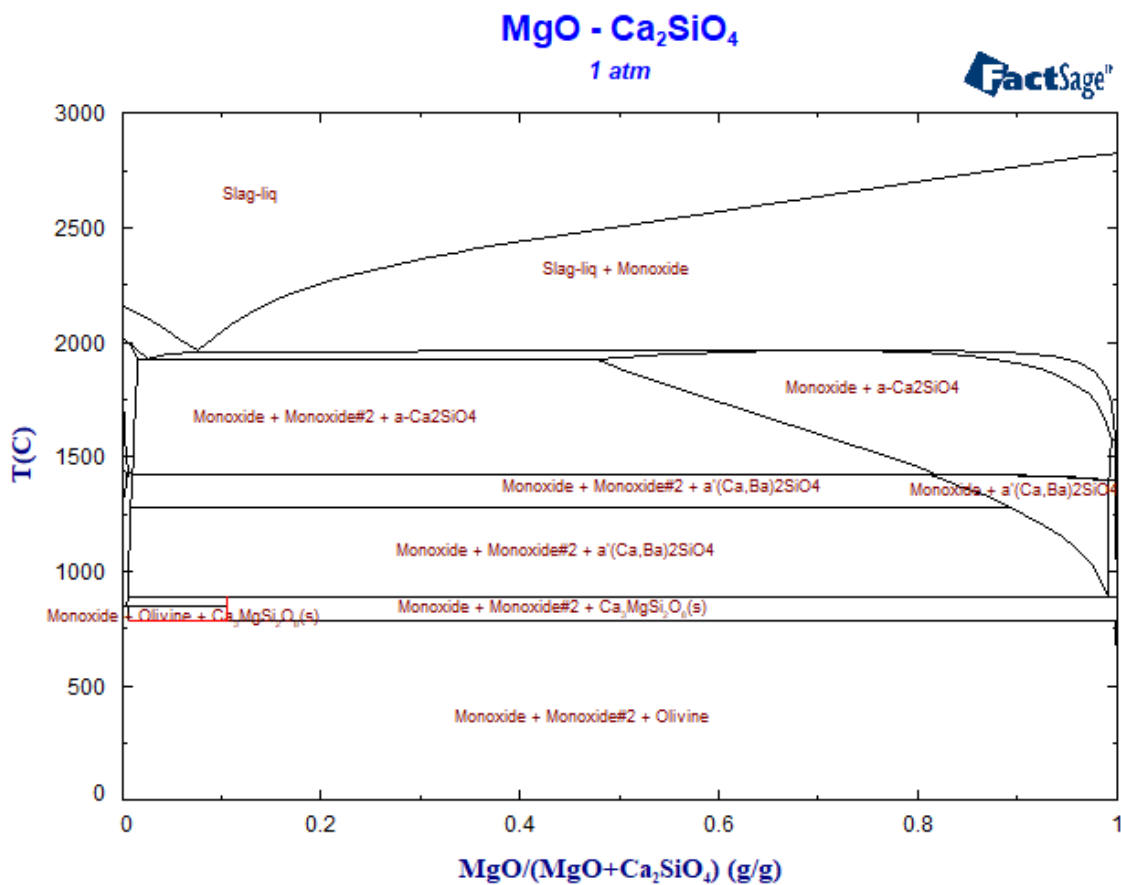
5.2 Ο ρόλος του οξειδίου του σιδήρου στη διάβρωση

Με βάση το τριμερές διάγραμμα $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ είναι εμφανές ότι οι θερμοκρασίες τήξης είναι αρκετά υψηλές. Η παρουσία όμως σημαντικής ποσότητας βουσίτη, οδηγεί στην ταπείνωση των θερμοκρασιών τήξεως. Αυτό συμβαίνει καθώς ο σίδηρος δημιουργεί μεικτές ενώσεις του σιδήρου με χαμηλότερο σημείο τήξης όπως οι ενώσεις $(\text{MgO},\text{FeO})(\text{Al}_2\text{O}_3,\text{Fe}_2\text{O}_3)$ και $(2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$



Στην παραπάνω εικόνα εμφανίζονται τα όρια των κόκκων περικλάστου. Αυτά είναι εμφανή μετά από την θερμική διεργασία που επιτελέστηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

Έχει αναφερθεί ότι η σκωρία διεισδύει στο εσωτερικό της πυρίμαχης μάζας μέσω των πόρων. Στην περίπτωση που η σκωρία είναι πλούσια σε οξειδία του σιδήρου, λαμβάνει χώρα η παραγωγή φερρίτη διασβεστίου και πυριτικού διασβεστίου στα όρια των κόκκων του οξειδίου του μαγνησίου. Παρόλο που οι ενώσεις $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ και MgO συνυπάρχουν στην πυρίμαχη μάζα, κάτω από τις συνθήκες αυτές πραγματοποιείται η διαλυτοποίηση του MgO στο πυριτικό διασβέστιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ότι η διάβρωση των μαγνησιακών πυριμάχων να μπορεί να αναπαρασταθεί ως διάλυμα MgO σε $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. (Brosnan 1998)



Η χημική διάβρωση των πυριμάχων μαγνησίας είναι ένα βασικό πρόβλημα στις διεργασίες της πυρομεταλλουργίας. Σύμφωνα με μια ομάδα ερευνητών από το Leoben της Αυστρίας, ιδιαίτερα για την παραγωγή σιδηρονικελίου, η σταθερότητα των πυριμάχων είναι αρκετά σημαντική. Όταν γίνεται αναφορά στον όρο σταθερότητα πυριμάχων τονίζεται η προσπάθεια επίτευξης ομοιογενούς διάβρωσης της πυρίμαχης μάζας με στόχο την πλήρη αξιοποίηση της πυρίμαχης επένδυσης.

Η συγκεκριμένη ομάδα θεώρησε ότι η διάβρωση των πυριμάχων χωρίζεται σε 4 στάδια.

1. Διαβροχή του πυριμάχου από τη τηγμένη σκωρία
2. Διείσδυση της σκωρίας λόγω του πορώδους
3. Διάσπαση των χημικών δεσμών της πυρίμαχης μάζας
4. Διάβρωση από την κίνηση των ρευστών (Christoph Wagner 2017)

Στα πειράματά τους χρησιμοποίησαν σκωρία με 50% SiO₂, 30% Fe₂O₃ και 20% MgO ενώ τα πυρίμαχα ήταν υψηλής μαγνησίας, με το ποσοστό σε οξείδιο του μαγνησίου να φτάνει στο 99,3%. Στη συνέχεια, τοποθέτησαν ποσότητα σκωρίας κυλινδρικής μορφής, με ύψος 3 mm και διάμετρο 3 mm, στην επιφάνεια του πυριμάχου. Το σύστημα σκωρία-πυρίμαχο θερμάνθηκε με σταθερό ρυθμό 10 K/min από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι και την θερμοκρασία των 1650°C όπου παρέμεινε για 1 ώρα και μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος, έγινε απενεργοποίηση του κλιβάνου με σκοπό την ψύξη του δοκιμίου με αργό ρυθμό στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (Stefan Luidold, 2016).

Μετά την πειραματική διαδικασία, έλαβε χώρα η ανάλυση των πειραμάτων. Η ανάλυση βασίστηκε στην ανάλυση με μικροσκόπιο SEM αλλά και με τη χρήση μικροσκοπίου Hot-Stage που έχει τη δυνατότητα λήψης φωτογραφίας από την επιφάνεια ενός δείγματος ενώ αυτό βρίσκεται σε κλίβανο σε υψηλή θερμοκρασία. Τέλος έγινε χρήση του λογισμικού FactSage 7.0 για τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς του συστήματος αυτού.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η ομάδα ερευνητών συμπέρανε ότι η διάβρωση των μαγνησιακών πυριμάχων γίνεται σε στάδια. Αρχικά παράγεται ολιβίνης από την διάχυση των τετράεδρων πυριτίου στους κόκκους του οξειδίου του μαγνησίου. Εκτός από το οξείδιο του μαγνησίου, το πυρίτιο δημιουργεί ολιβίνη και με το ασβέστιο. Για να προσδιοριστεί ο τύπος του παραγόμενου ολιβίνης πρέπει να γίνει χρήση του τριμερούς διαγράμματος MgO-SiO₂-CaO, με τον λόγο CaO/SiO₂ να έχει πολύ σημαντικό ρόλο στην δημιουργία της νέας φάσης (Benavidez et al., 2015). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αρχική δημιουργία μαγνησιούχων ορυκτών του πυριτίου και εν συνεχεία τον εμπλουτισμό των κόκκων MgO με σίδηρο για την δημιουργία μαγνησιοβουστίτη (Sagadin, 2017).

Σε όλες τις μελέτες συστημάτων προσβολής πυριμάχων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία εξετάζονται σκωρίες που οι συγκεντρώσεις οξειδίων Si και Ca είναι μεγάλες, σε αντίθεση με τις σκωρίες μεταλλακτών παραγωγής σιδηρονικελίου, όπου κυρίαρχο συστατικό είναι το FeO και τα οξείδια του Si και του Ca είναι σε μικρές συγκεντρώσεις κάτω του 6%. Αυτό, δημιουργεί διαφορετικές συνθήκες διάβρωσης με περισσότερο επιθετικό χαρακτήρα λόγω της διαβρωτικότητας του FeO που δεν μελετήθηκε λεπτομερώς μέχρι σήμερα.

6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Υλικά

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η επίδραση που έχει η σκωρία μεταλλακτών παραγωγής σιδηρονικελίου στα μαγνησιακά πυρότουβλα που χρησιμοποιούνται στους μεταλλάκτες. Χρησιμοποιήθηκε πραγματική σκωρία που προήλθε από τους μεταλλάκτες OBM της Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ και πυρότουβλα που χρησιμοποιούνταν την ίδια περίοδο ως πυρίμαχη επένδυση στον ίδιο μεταλλάκτη.

6.1.1 Χαρακτηρισμός Σκωρίας

6.1.1.1 *Χημική ανάλυση*

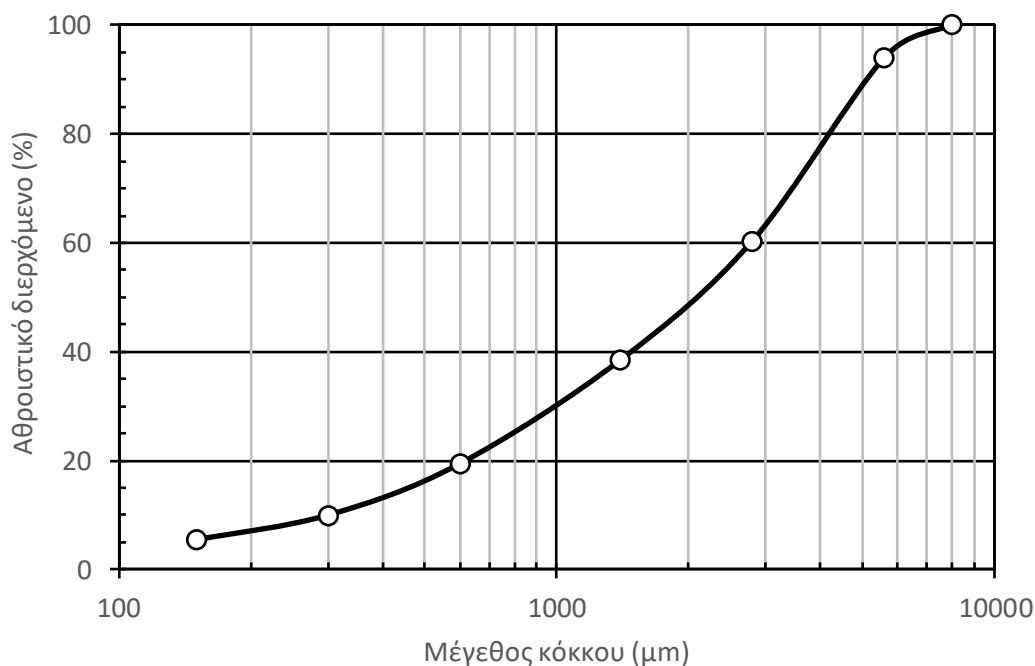
Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους στον μεταλλάκτη OBM γίνεται παρατεταμένη εμφύσηση οξυγόνου για την οξειδωση σημαντικής ποσότητας σιδήρου με στόχο τον εμπλουτισμό του τήγματος σιδηρονικελίου σε νικέλιο, οπότε η σκωρία μεταλλακτών περιέχει μεγάλη ποσότητα οξειδίων του σιδήρου. Παράλληλα, εμπεριέχει οξείδιο του ασβεστίου που προστίθεται ως συλλίπασμα για την αποθείωση του σιδηρονικελίου αλλά και άλλα οξείδια που προέρχονται είτε από την σκωρία ηλεκτροκαμίνων που ένα μικρό τμήμα της μπορεί να καταλήγει με το μέταλλο στους μεταλλάκτες είτε από τα σκραπ που τροφοδοτούνται στον μεταλλάκτη ή τέλος από την καταστροφή της πυρίμαχης επένδυσης. Στον επόμενο πίνακα δίδεται η χημική σύσταση της σκωρίας.

Πίνακας 6.1. Χημική σύσταση σκωρίας

Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
FeO	64,35
Fe ₂ O ₃	17,64
NiO	0,42
CoO	0,04
SiO ₂	6,28
CaO	5,93
MgO	2,85
Al ₂ O ₃	1,59
Cr ₂ O ₃	0,82
MnO	0,08

6.1.1.2 Κοκκομετρία

Η σκωρία είναι ένα σχετικά χοντρόκοκκο υλικό με τιμή d_{50} περίπου 2 mm. Η κοκκομετρία εμφανίζεται στο παρακάτω διάγραμμα αθροιστικού διερχόμενου βάρους.

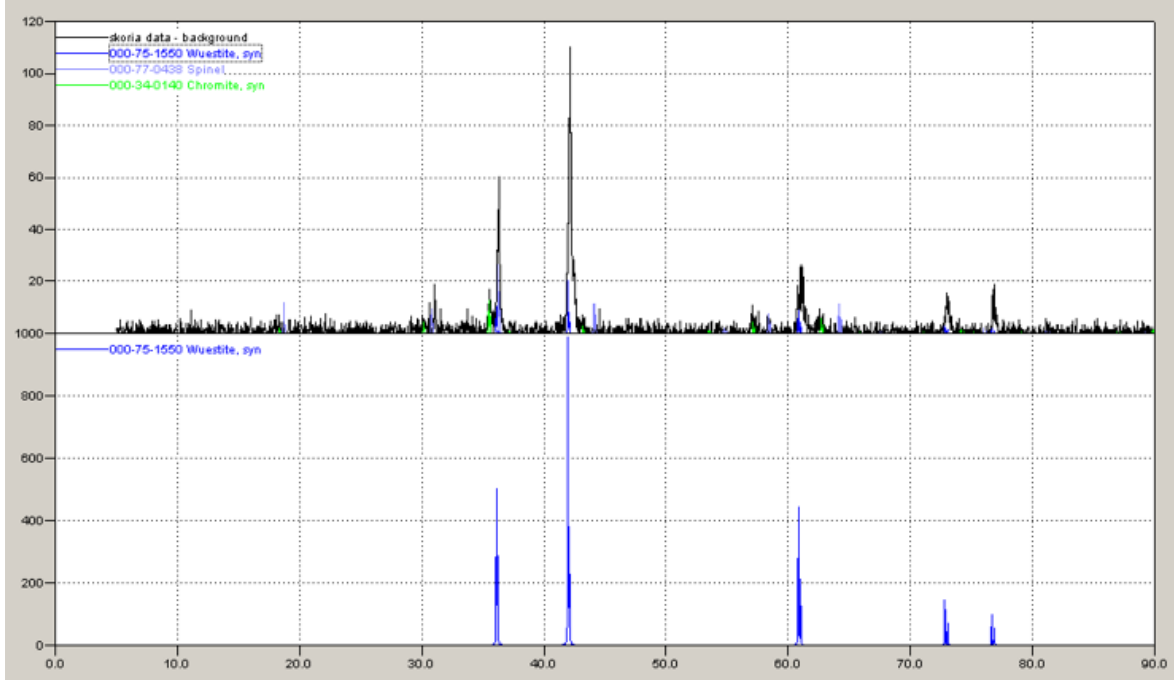
**Σχήμα 6.1.** Κοκκομετρία σκωρίας

6.1.1.3 Ορυκτολογική ανάλυση

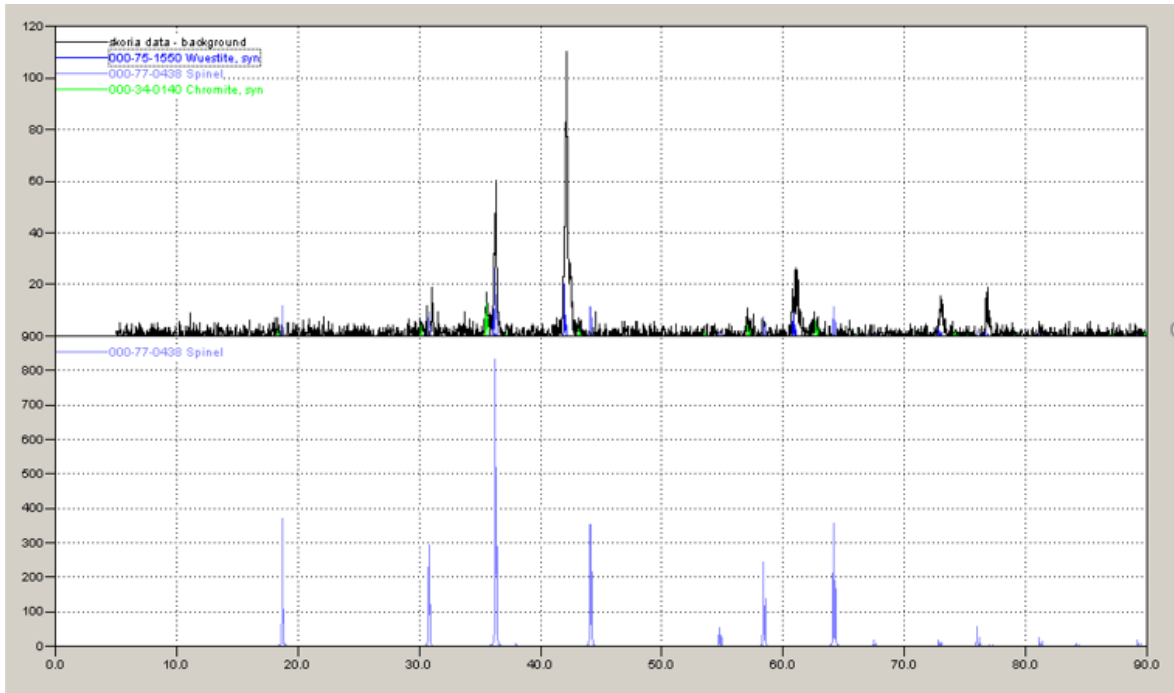
Η ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος σκωρίας μεταλλακτών έγινε με το περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) Bruker D8 Focus της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ μετά από λειοτρίβηση του υλικού. Το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε και η

σύγκριση του με πρότυπα ακτινοδιάγραμμα των ορυκτών που αναγνωρίστηκαν παρουσιάζονται στα επόμενα σχήματα (Σχήμα 7.2, 7.3 και 7.4).

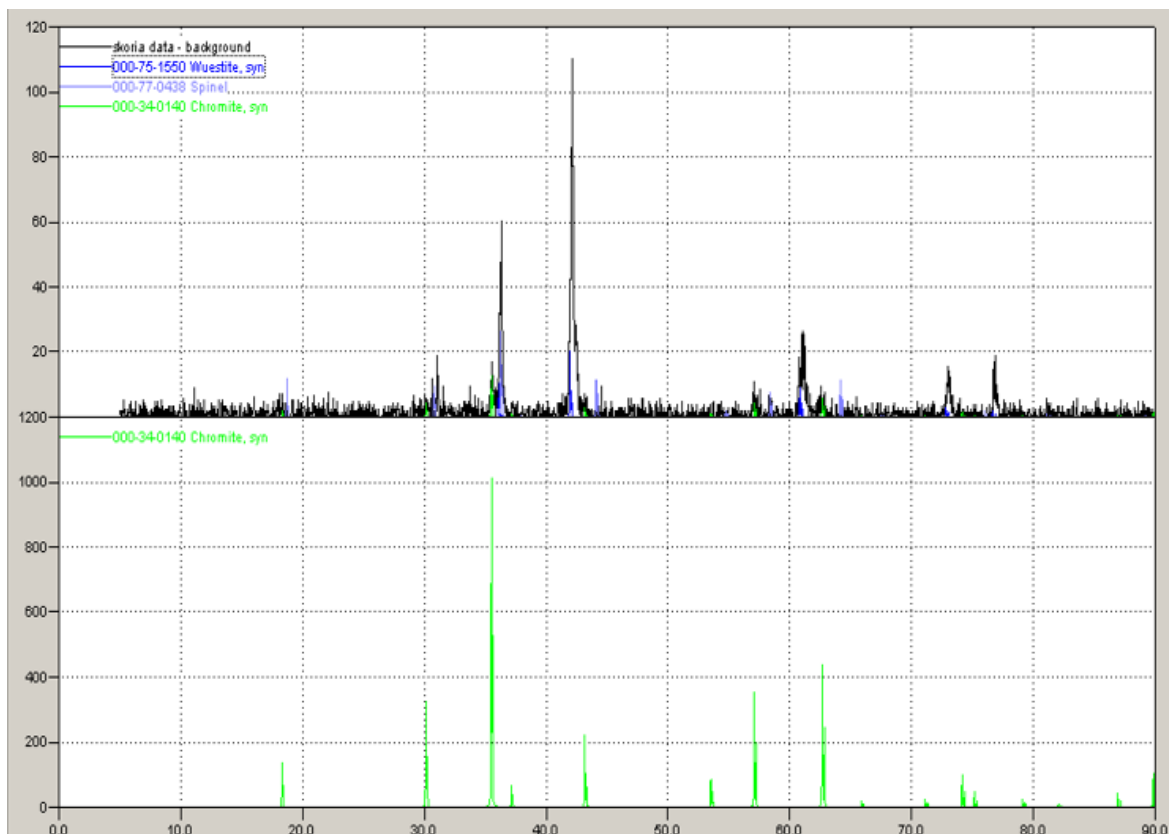
Από το διάγραμμα της έντασης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ ταυτοποιείται ότι το δείγμα σκωρίας μεταλλακτών περιέχει βουστίτη, σπινέλιο αλλά και χρωμίτη.



Σχήμα 6.2. Ακτινοδιάγραμμα σκωρίας – Σύγκριση με βουστίτη



Σχήμα 6.3. Ακτινοδιάγραμμα σκωρίας – Σύγκριση με σπινέλιο



Σχήμα 6.4. Ακτινοδιάγραμμα σκωρίας – Σύγκριση με χρωμίτη

6.1.2 Χαρακτηρισμός Πυρότουβλου

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν πυρότουβλα τύπου B της εταιρίας CIMM Group Co. με έδρα την Κίνα και είναι υψηλής μαγνησίας.

6.1.2.1 Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση και οι ιδιότητές τους παρουσιάζονται στους επόμενους πίνακες.

Πίνακας 6.2. Χημική σύσταση πυρότουβλου

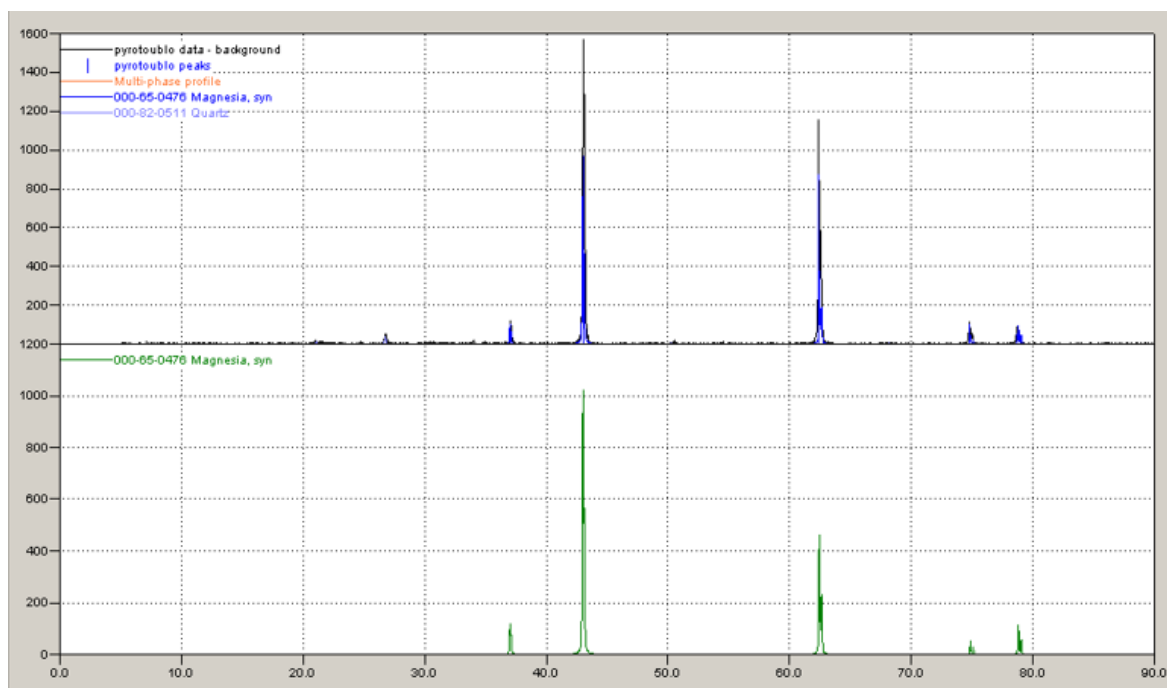
Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
MgO	96
SiO ₂	1,3
CaO	1,4
Fe ₂ O ₃	0,9
Al ₂ O ₃	0,4

Πίνακας 6.3. Ιδιότητες πυρότουβλου

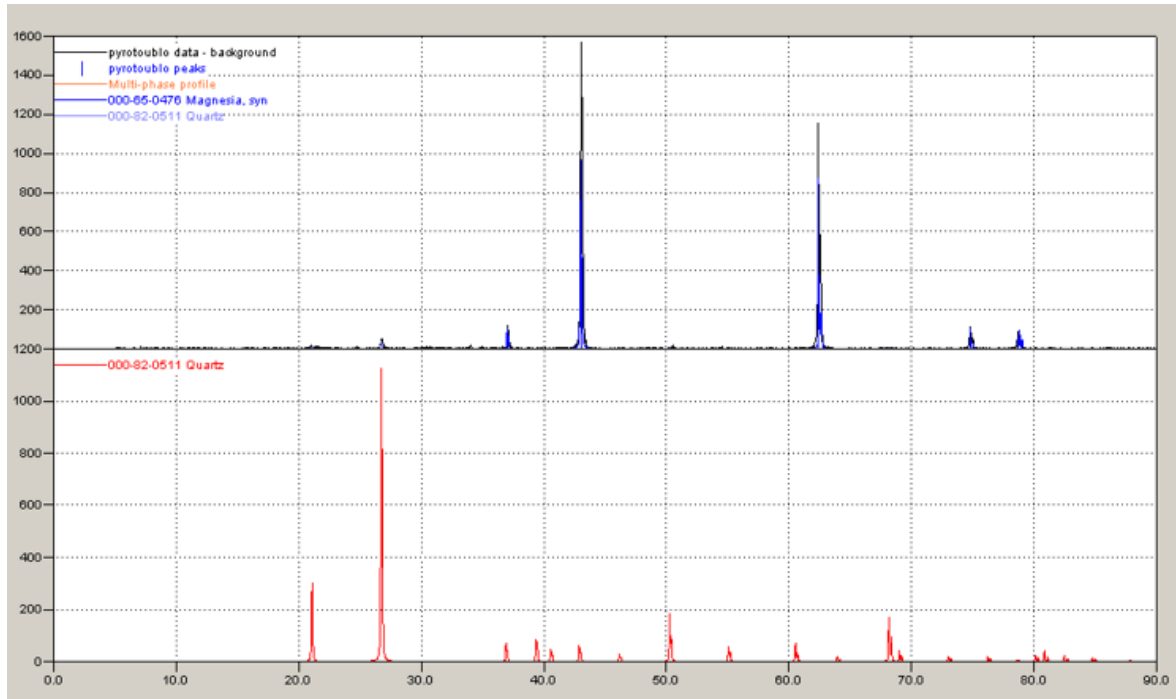
Ιδιότητα	Τιμή
Ολικό πορώδες	$\leq 17\%$
Πυκνότητα	2,98-3,10 g/cm ³
Αντοχή θραύσεως εν ψυχρώ	≥ 650 kg/cm ²
Πυριμαχικότητα υπό φορτίο	≥ 1700 °C

6.1.2.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Στη συνέχεια δείγμα πυρότουβλου λειοτριβήθηκε και υποβλήθηκε σε δοκιμές περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ. Η ανάλυση των ακτινοδιαγραμμάτων που προέκυψαν έδειξαν την ταυτοποίηση του περικλάστου κατά κύριο λόγο και με μικρότερο βαθμό εμπιστοσύνης του χαλαζία.



Σχήμα 6.5. Ακτινοδιάγραμμα μαγνησιακού πυρότουβλου – Σύγκριση με MgO



Σχήμα 6.6. Ακτινοδιάγραμμα μαγνησιακού πυρότουβλου – Σύγκριση με χαλαζία

6.2 Πειραματική διαδικασία

6.2.1 Χωνευτήρια

Για την εκτέλεση των δοκιμών προσβολής πυριμάχων χρησιμοποιήθηκαν τα μαγνησιακά πυρίμαχα για να κατασκευαστούν ειδικά χωνευτήρια κυβικού σχήματος ακμής 7cm με κυλινδρική οπή διαμέτρου 4,5cm και βάθους 5cm. Η τελική όψη του χωνευτηρίου που δημιουργήθηκε από μαγνησιακά πυρότουβλα, δίδεται στην Εικόνα 6.1.



Εικόνα 6.1. Χωνευτήρια πυροτούβλων

6.2.2 Εξοπλισμός – Πειραματική διαδικασία

Οι δοκιμές προσβολής των πυριμάχων / χωνευτηρίων από τη σκωρία μεταλλακτών πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακή κάμινο αντίστασης THERMAWAT στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ (Εικόνα 6.2)



Εικόνα 6.2. Εργαστηριακή κάμινο αντίστασης Εργ. Μεταλλουργίας ΕΜΠ

Σε κάθε πειραματική δοκιμή το χωνευτήριο πληρώθηκε με σκωρία μάζας περίπου 100 γραμμαρίων. Στη συνέχεια τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φούρνο αντίστασης με ρυθμό προθέρμανσης 4,5 °C/λεπτό. Μετά την προθέρμανση τα δοκίμια αφέθηκαν στην επιθυμητή τελική θερμοκρασία (1600 ή 1650 °C) για χρονικό διάστημα 1, 2 ή 4 ωρών. Συνολικά προέκυψαν έξι (6) δοκίμια όπως παρουσιάζονται στον επόμενο Πίνακα.

Πίνακας 6.4. Συνθήκες δοκιμών προσβολής

Αριθμός Δοκιμίου	Θερμοκρασία προσβολής (°C)	Χρόνος παραμονής (h)
1	1600	1
2	1600	2
3	1600	4
4	1650	1
5	1650	2
6	1650	4

Η μορφή των πυρίμαχων μετά την ολοκλήρωση της δοκιμής προσβολής δίδεται στην επόμενη εικόνα.



Εικόνα 6.3. Πυρίμαχα μετά τις εργαστηριακές δοκιμές 1 (1600°C, αριστερά) και 4 (1650°C, δεξιά)

Μετά την παρέλευση του επιθυμητού χρόνου παραμονής, διακόπηκε η παροχή ενέργειας και το σύστημα καμίνου-δοκιμίου απέκτησε τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά από περίπου μια (1) ημέρα.

Αφού λήφθηκαν τα παραπάνω δοκίμια, έγιναν τομές κατά μήκος της διαμέτρου της οπής του δοκιμίου όπου συνυπάρχουν η σκωρία και το πυρότουβλο. Οι τομές έγιναν, όπως και στην περίπτωση κοπής των πυρίμαχων για την κατασκευή των χωνευτηρίων, χωρίς τη χρήση νερού για τη αποφυγή αντίδρασης του οξειδίου του μαγνησίου με το νερό.

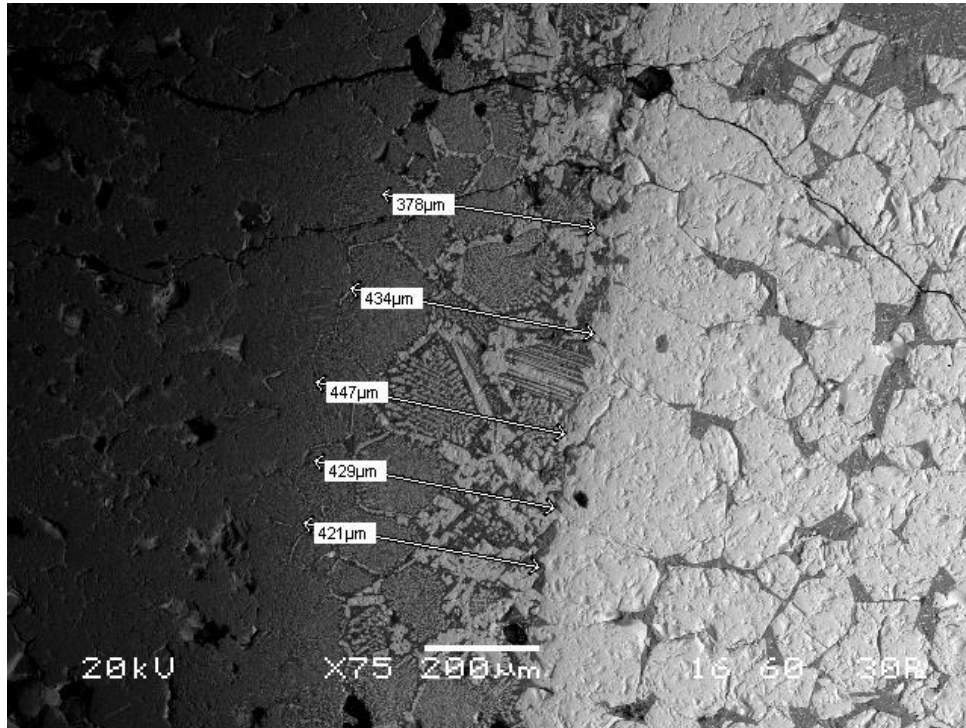
6.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Ακολούθησε μακροσκοπική περιγραφή για την διεύθυνση της σκωρίας στα πυρίμαχα. Στη συνέχεια ένα μέρος από τις τομές χρησιμοποιήθηκε για να γίνει εγκιβωτισμός σε ρητίνες και λεπτές στιλπνές τομές για να είναι εφικτή η μελέτη στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM τύπου JEOL6380LV της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, το οποίο έχει τη δυνατότητα μεγέθυνσης από 10 μέχρι 300.000 φορές για μορφολογική παρατήρηση δειγμάτων και λήψη εικόνων μεγάλης ευκρίνειας δευτερογενών (Secondary Electron Images) και πισωσκεδαζομένων (Backscattered Electron Images) ηλεκτρονίων. Επιπλέον, είναι εφοδιασμένο με σύστημα για στοιχειακή μικροανάλυση με φασματομέτρο ακτίνων X διασπαρμένης ενέργειας (EDS, Energy Dispersive System), για ποιοτική και ποσοτική μικροανάλυση και χαρτογράφηση κατανομής στοιχείων (element mapping).

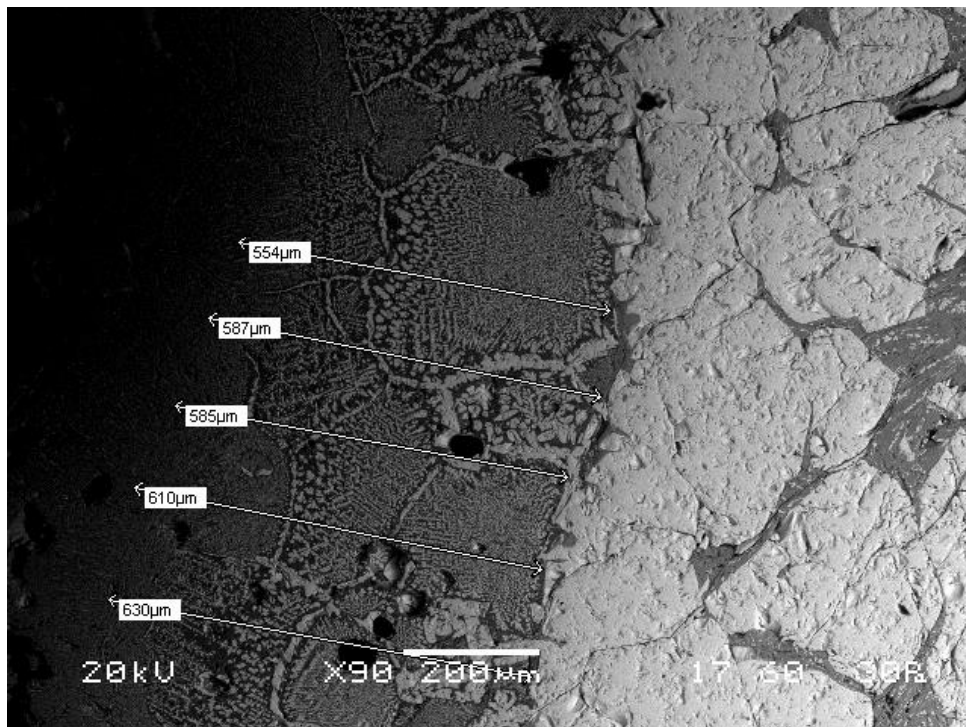
6.3 Αποτελέσματα

6.3.1 Μορφολογία

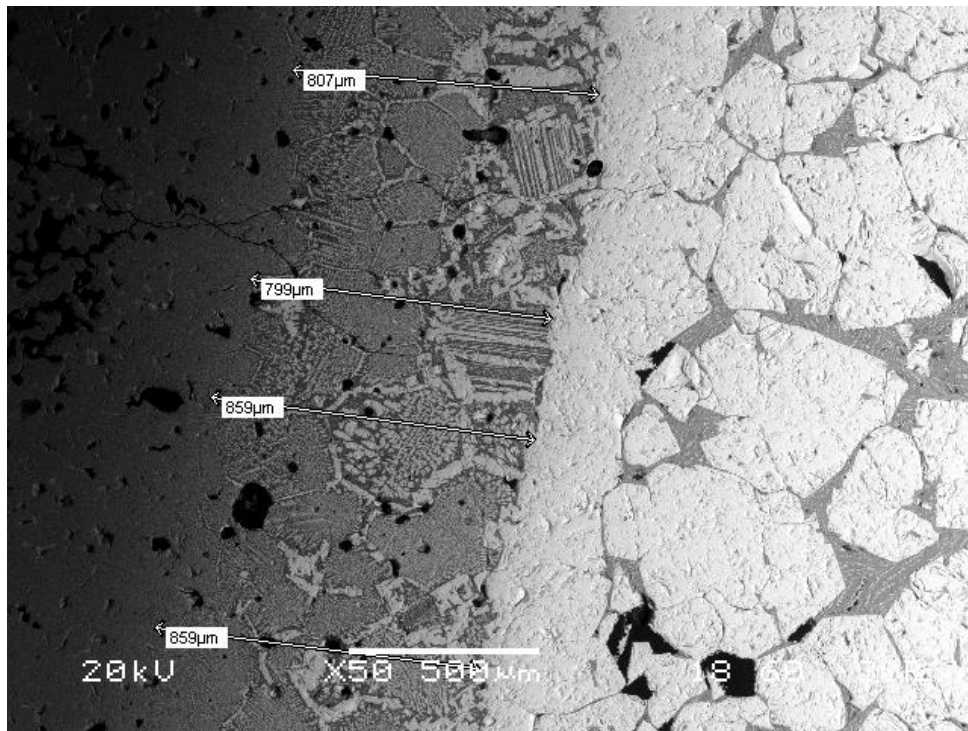
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες που λήφθηκαν από το SEM σε μεγεθύνσεις από 35 έως και 90 και για τα έξι δείγματα προσβολής που προετοιμάστηκαν.



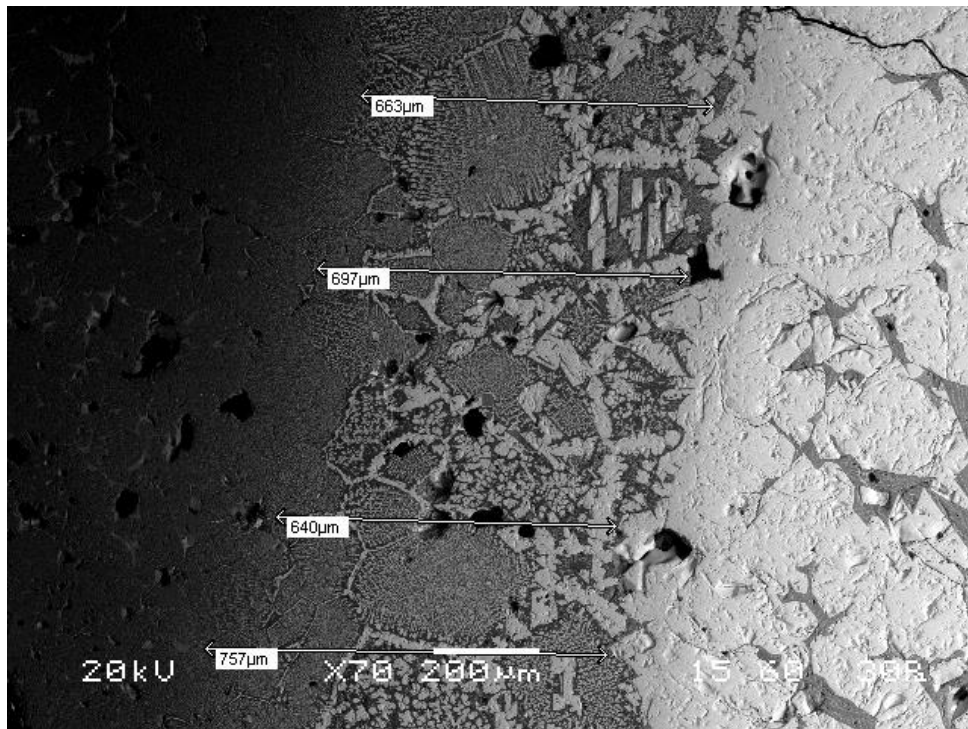
Εικόνα 6.4. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 1 (1 ώρα - 1600°C)



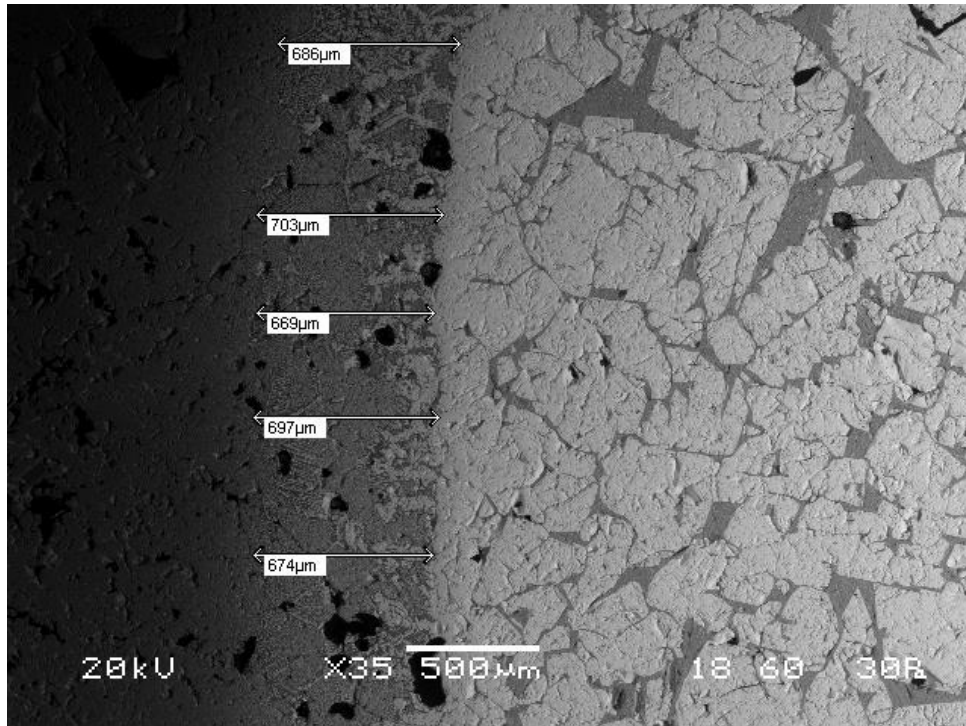
Εικόνα 6.5. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 2 (2 ώρες - 1600°C)



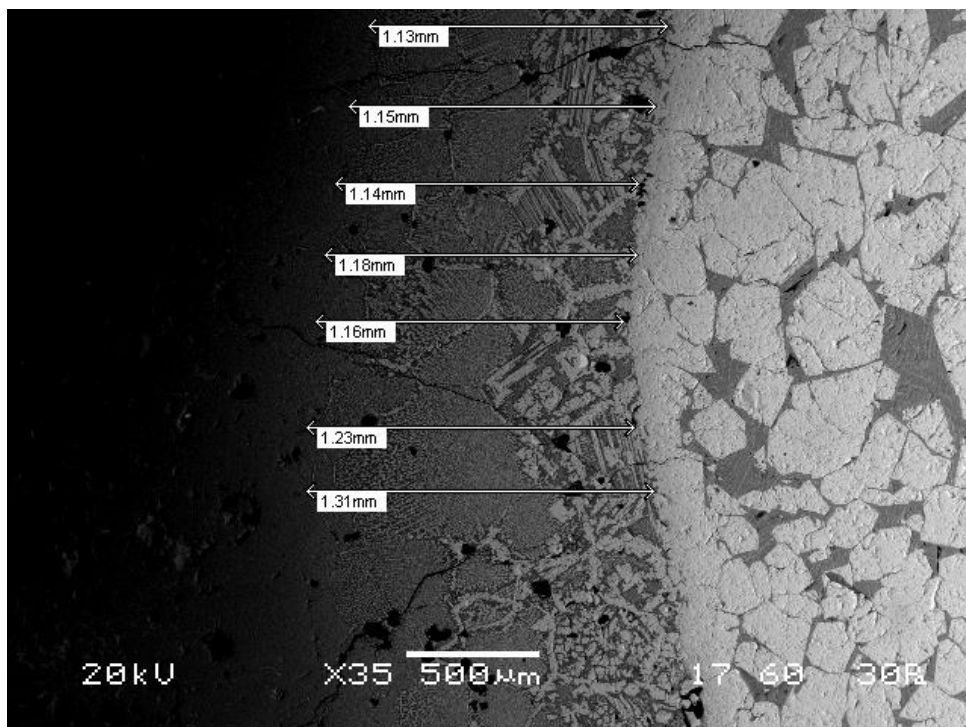
Εικόνα 6.6. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 3 (4 ώρες - 1600°C)



Εικόνα 6.7. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 4 (1 ώρα - 1650°C)



Εικόνα 6.8. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 5 (2 ώρες - 1650°C)



Εικόνα 6.9. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 6 (4 ώρες - 1650°C)

Από τις εικόνες αυτές οι κύριες μακροσκοπικές παρατηρήσεις είναι:

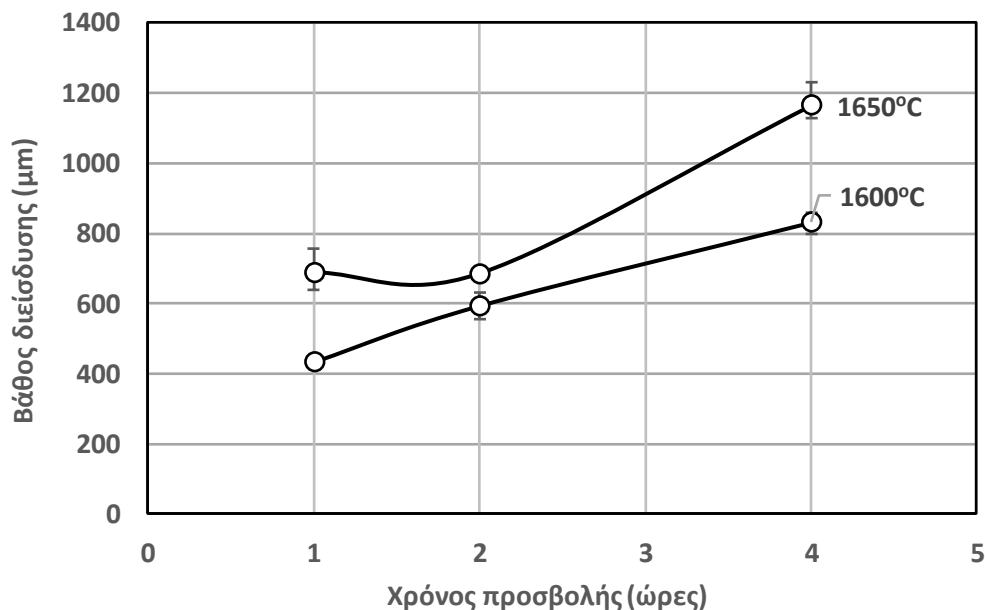
- Σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχουν σχεδόν σαφή τα όρια επαφής σκωρίας-πυρότουβλου. Η σκωρία που βρίσκεται στο δεξιό τμήμα της κάθε εικόνας είναι λευκότερη λόγω γης παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων σιδήρου σε αυτήν σε

αντίθεση με το πυρότουβλο που βρίσκεται στο αριστερό τμήμα και έχει σκουρόχρωμη απόχρωση.

- Υπάρχει σε όλες τις περιπτώσεις η ζώνη επίδρασης (ενδιάμεση ζώνη) όπου οξείδια του σιδήρου από τη σκωρία έχουν διεισδύσει στην περιοχή των πυριμάχων. Το βάθος της διείσδυσης όπως θα δειχθεί σε επόμενες παραγράφους εξαρτάται από τις εργαστηριακές παραμέτρους προσβολής που εξετάστηκαν.
- Υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην μορφή της ζώνη διείσδυσης πλησίον της περιοχής της σκωρίας από αυτήν που είναι απομακρυσμένη. Οι διαφοροποιήσεις αυτές παρατηρούνται και στο ίδιο βάθος διείσδυσης. Γενικά το προφίλ της διείσδυσης εξαρτάται από τις παραμέτρους προσβολής.

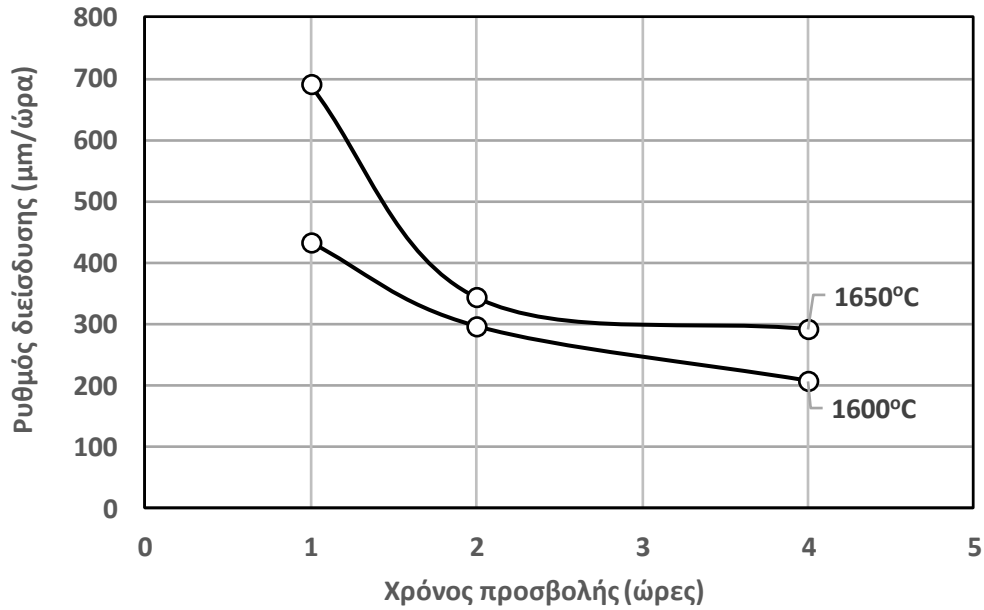
6.3.2 Βάθος διείσδυσης

Αρχικά από τις εικόνες SEM, υπολογίστηκε το βάθος διείσδυσης της σκωρίας στο πυρίμαχο, όπως εμφανίζεται στις εικόνες 7.3 - 7.8. Από τις μετρήσεις αυτές προσδιορίστηκαν οι μέσοι όροι και τα σφάλματα υπολογισμού που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.7.



Σχήμα 6.7. Βάθος διείσδυσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το χρόνο προσβολής

Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό ο βαθμός διείσδυσης όπως αναμενόταν αυξάνεται με το χρόνο προσβολής αλλά και τη θερμοκρασία. Ωστόσο, παρατηρείται ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση με αύξηση του χρόνου από 1 σε 2 ώρες στους 1600°C, ενώ ο ρυθμός διείσδυσης της σκωρίας μειώνεται με την αύξηση του χρόνου προσβολής (Σχήμα 6.8).



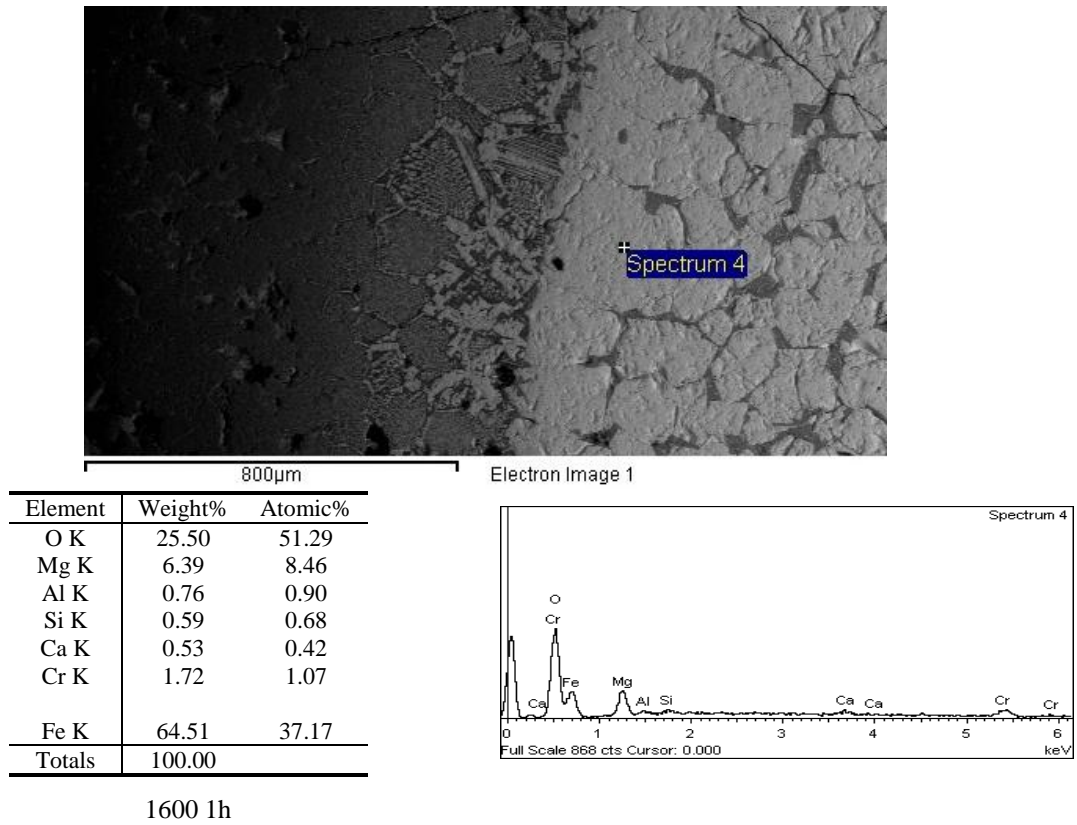
Σχήμα 6.8. Ρυθμός διείσδυσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το χρόνο προσβολής

6.3.3 Σημειακές αναλύσεις

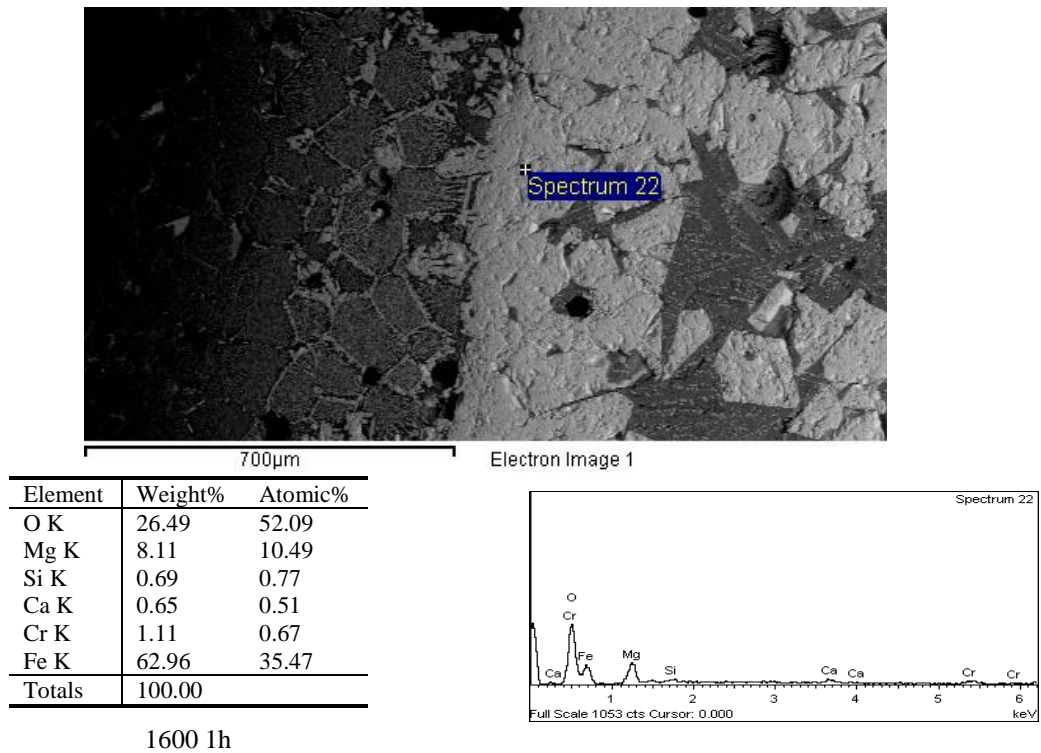
Στη συνέχεια έγιναν σημειακές στοιχειακές αναλύσεις σε όλα τα δείγματα προσβολής πυροτούβλων με σκωρία, στη σκωρία, στο πυρότουβλο και στη ζώνη διείσδυσης. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται ορισμένα από τα αποτελέσματα των σημειακών στοιχειακών αναλύσεων.

6.3.3.1 Σκωρία

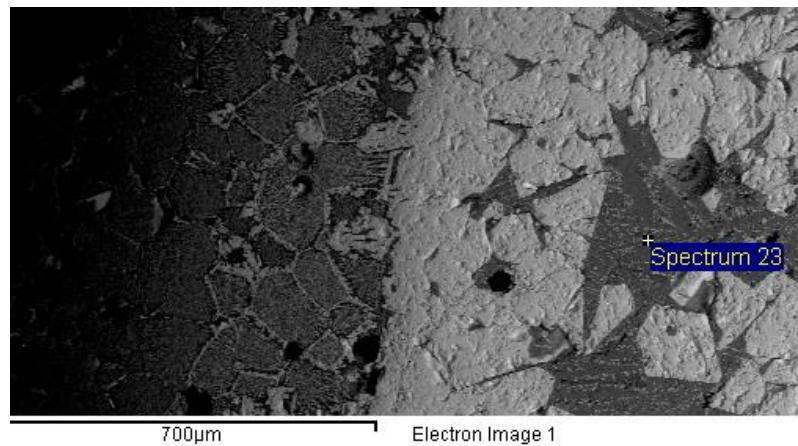
Σημειακές αναλύσεις στην περιοχή της σκωρίας δίδονται στις επόμενες εικόνες.



Εικόνα 6.10. Σημειακή ανάλυση σκωρίας σε ανοιχτόχρωμους κόκκους στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C)

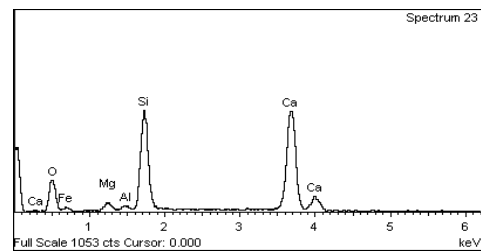


Εικόνα 6.11. Σημειακή ανάλυση σκωρίας σε ανοιχτόχρωμους κόκκους στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C)



Element	Weight%	Atomic%
O K	38.15	59.05
Mg K	1.75	1.79
Al K	0.75	0.69
Si K	17.49	15.43
Ca K	25.72	15.89
Fe K	16.13	7.15
Totals	100.00	

1600 1h



Εικόνα 6.12. Σημειακή ανάλυση σκωρίας σε σκουρόχρωμους κόκκους στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C)

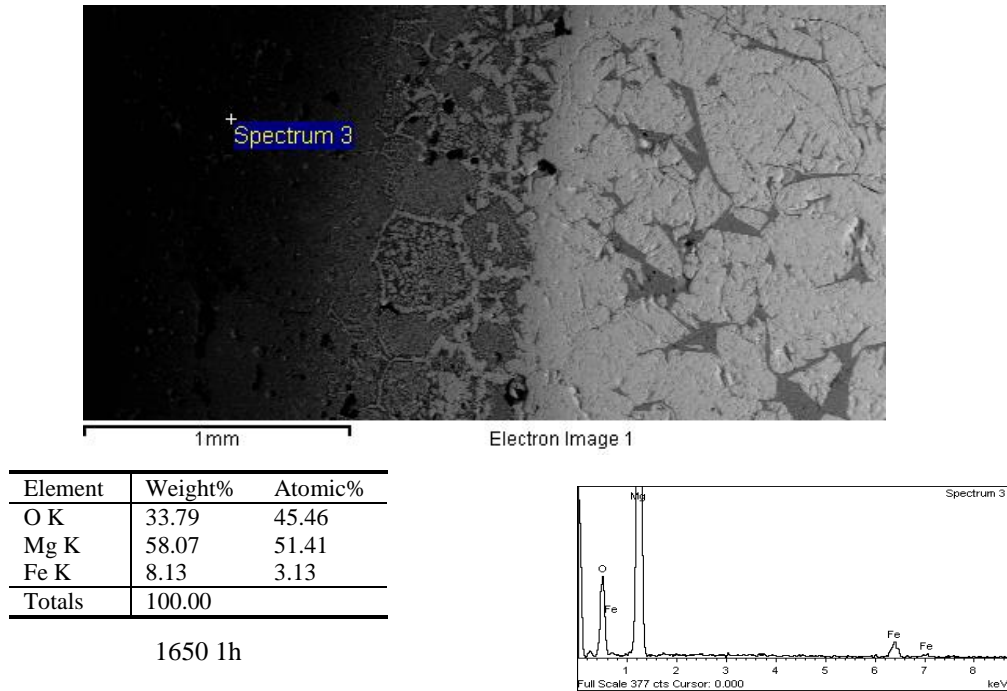
Από την αξιολόγηση των εικόνων και μικροαναλύσεων που έχουν γίνει στη σκωρία προκύπτουν τα εξής:

- Οι ανοιχτόχρωμοι σχηματισμοί στη σκωρία αντιστοιχούν σε περιοχές αυξημένης περιεκτικότητας σιδήρου. Η ατομική αναλογία του σιδήρου και στις δύο σημειακές αναλύσεις ανοιχτόχρωμων σχηματισμών έδωσαν ατομική περιεκτικότητα σε σίδηρο όμοια με αυτήν που έχει προκύψει από τις χημικές αναλύσεις της σκωρίας (36% στην αρχική σκωρία έναντι 37 (Εικόνα 6.10) και 35,5% (Εικόνα 6.11) των μικροαναλύσεων).
- Η περιεκτικότητα των άλλων στοιχείων (Si, Ca και Al) είναι μικρότερη στους ανοιχτόχρωμους σχηματισμούς από όσο στην αρχική ανάλυση της σκωρίας. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στον σχηματισμό πυριτικών ενώσεων με μικρή συγκέντρωση σιδήρου που εμφανίζονται ως σκουρόχρωμα συμπλέγματα. Αντίθετα, η περιεκτικότητα του Mg εμφανίζεται πολύ μεγαλύτερη της αρχικής συγκέντρωσης Mg στη σκωρία (8,46 και 10,49% έναντι 2,3% κ.α. στην αρχική σκωρία). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην διάλυση MgO από τα πυρότουβλα, όπως υποδεικνύεται από τη διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του Mg κοντά στο πυρότουβλο(10,49%) έναντι αυτής μακρύτερα (8,46%).
- Οι σκουρόχρωμοι σχηματισμοί στη σκωρία αντιστοιχούν σε πυριτικές ενώσεις που εκλεκτικά σχηματίστηκαν κατά την διαδικασία ψύξης της σκωρίας. Διακρίνονται από υψηλή περιεκτικότητα Ca και Si, με λόγο 1:1. Λόγω όμως της συνύπαρξης και μικρών λευκόχρωμων σχηματισμών που αποδίδονται στην παρουσία σιδήρου, η ακριβής ανάλυση των σκουρόχρωμων σχηματισμών εντός της σκωρίας δεν μπορεί

να γίνει με ασφάλεια. Το μαγνήσιο βρίσκεται σε μικρότερη ατομική αναλογία από αυτή της αρχικής σκωρίας.

6.3.3.2 Πυρίμαχα

Εκτός από τη σκωρία, έγινε σημειακή στοιχειακή ανάλυση στο πυρίμαχο και τα αποτελέσματα δίνονται στην επόμενη εικόνα.

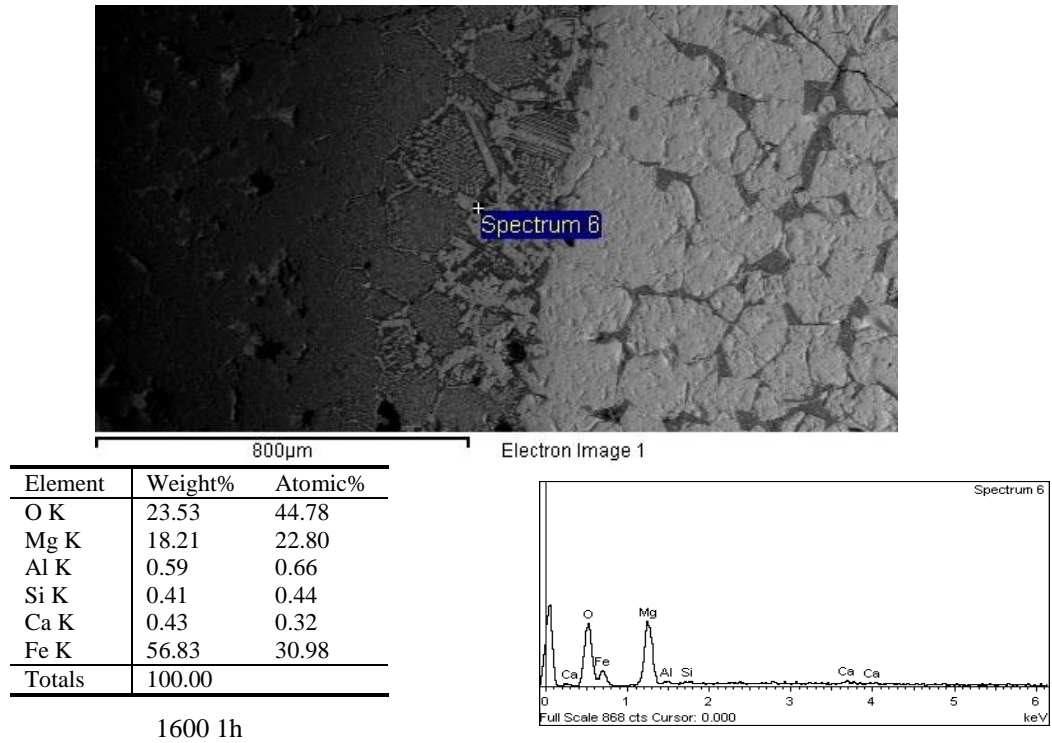


Εικόνα 6.13. Σημειακή ανάλυση πυριμάχων στο Δείγμα 4 (1 ώρα - 1650°C)

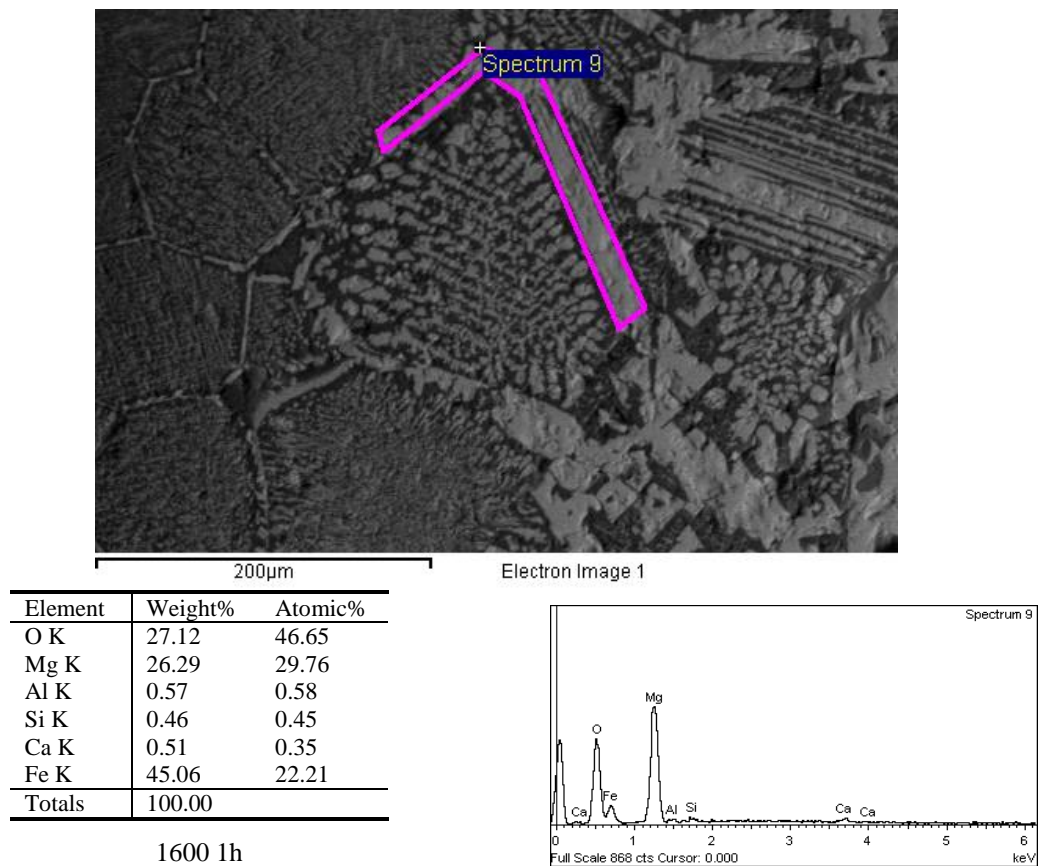
Όπως φαίνεται από την εικόνα αυτή υπάρχει το πυρίμαχο αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από MgO. Ανιχνεύτηκε και μικρή ποσότητα σιδήρου.

6.3.3.3 Ενδιάμεση ζώνη

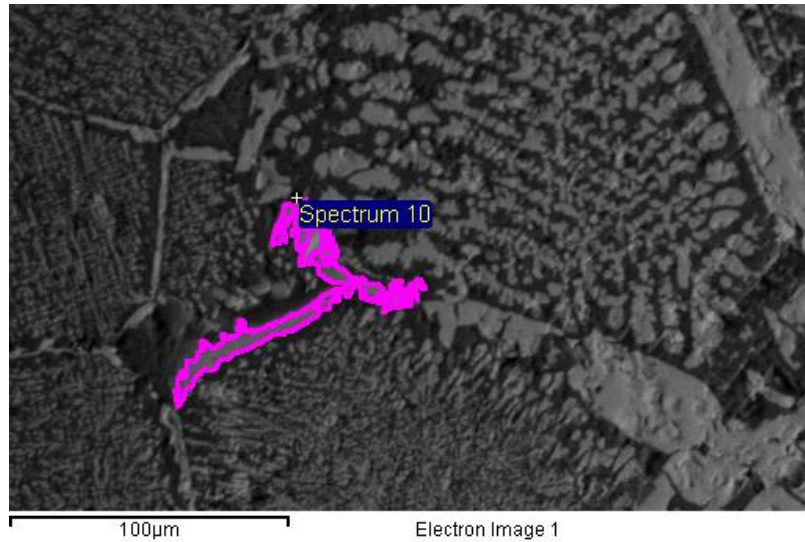
Η ενδιάμεση ζώνη χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη διάφορων σχηματισμών που διαφοροποιούνται ως προς το χρώμα και τη μορφή τους. Έγιναν σημειακές αναλύσεις σε διάφορα σημεία, τα αποτελέσματα των οποίων δίδονται στις επόμενες εικόνες.



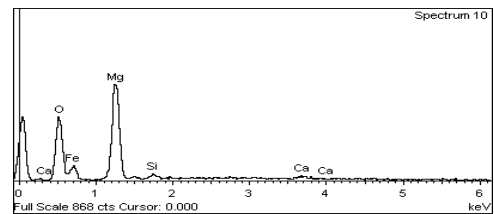
Εικόνα 6.14. Σημειακή ανάλυση ενδιάμεσης ζώνης στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C)



Εικόνα 6.15. Στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας ανοιχτόχρωμου σχηματισμού στην ενδιάμεση ζώνη στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C)

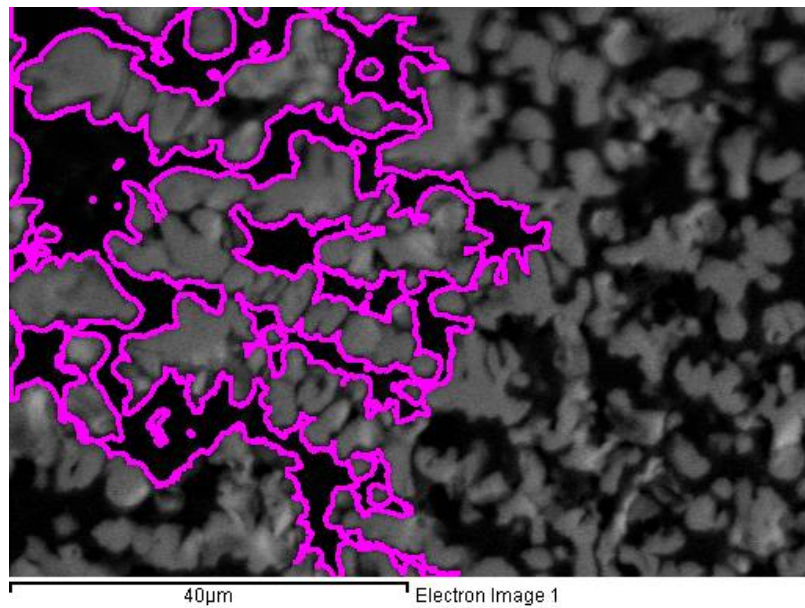


Element	Weight%	Atomic%
O K	27.12	46.31
Mg K	27.50	30.90
Si K	1.04	1.01
Ca K	0.50	0.34
Fe K	43.85	21.45
Totals	100.00	

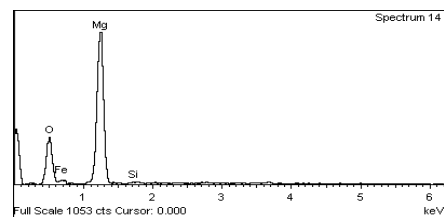


1650 1h

Εικόνα 6.16 Στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας ανοιχτόχρωμου σχηματισμού στην ενδιάμεση ζώνη στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C)

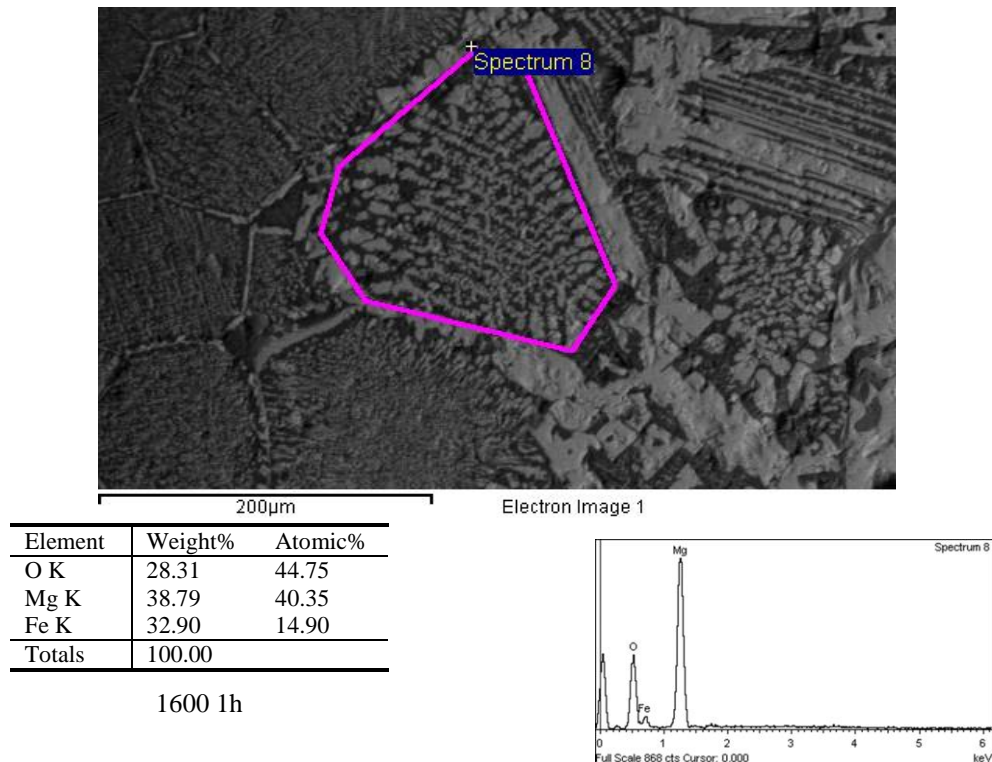


Element	Weight%	Atomic%
O K	28.96	43.21
Mg K	47.21	46.35
Si K	0.61	0.52
Fe K	23.21	9.92
Totals	100.00	



1650 1h

Εικόνα 6.17. Στοιχειακή ανάλυση επιφάνειας σκουρόχρωμου σχηματισμού στην ενδιάμεση ζώνη στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C)



Εικόνα 6.18. Σημειακή ανάλυση πυριμάχων στο Δείγμα 1 (1 ώρα - 1600°C)

Από τις παραπάνω εικόνες στοιχειακής ανάλυσης προκύπτουν τα εξής:

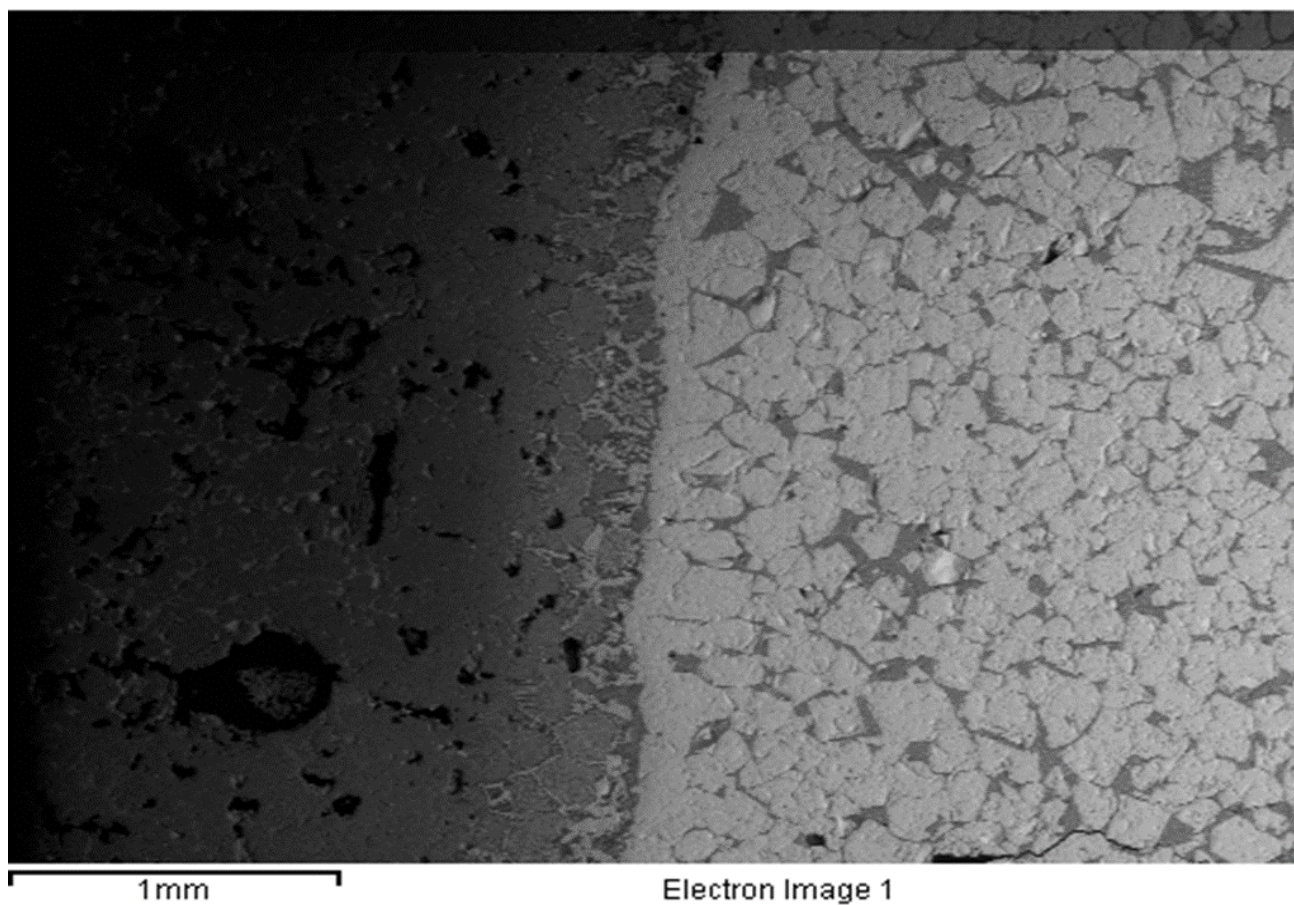
- Η ενδιάμεση ζώνη χαρακτηρίζεται από σημαντικές διακυμάνσεις ως προς το χρώμα, τη μορφή των κόκκων και τον προσανατολισμό τους. Σχηματίζονται χαρακτηριστικές κυψελίδες με λευκόχρωμο υλικό στα άκρα τους και μίγμα λευκόχρωμων και σκουρόχρωμων κόκκων στο εσωτερικό. Το πάχος του περιβλήματος των κυψελίδων είναι μεγαλύτερο πλησιάζοντας προς την σκωρία.
- Σχεδόν πάντοτε τα μόνα στοιχεία που ανιχνεύονται είναι το μαγνήσιο, ο σίδηρος και το οξυγόνο. Τα άλλα στοιχεία που υπάρχουν στη σκωρία όταν ανιχνεύονται είναι σε ποσοστά μικρότερα από 1%.
- Η συγκέντρωση του μαγνησίου στους λευκόχρωμους σχηματισμούς είναι περίπου 30% και ο σίδηρος περίπου 22%. Ελαφρά αυξημένο ποσοστό σιδήρου (23,5%) μετρήθηκε και στους λευκούς σχηματισμούς που βρίσκονται μέσα στις κυψελίδες. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που ο σίδηρος φτάνει και σε ποσοστό 31% έναντι 23% του μαγνησίου (Εικόνα 6.14).
- Όσον αφορά τους σκουρόχρωμους σχηματισμούς μέσα στις κυψελίδες έχουν ποσοστό σιδήρου 10 έως 12 % και μαγνησίου 42-46%. Σε περιπτώσεις που οι σχηματισμοί αυτοί βρίσκονται κοντά στη σκωρία το ποσοστό του σιδήρου είναι μεγαλύτερο.
- Η στοιχειακή ανάλυση της περιοχής εντός της κυψελίδας (Εικόνα 6.18) έδωσε συγκεντρώσεις σιδήρου και μαγνησίου περίπου 15 και 40% αντίστοιχα, που αντιστοιχούν στο μέσο όρο συγκεντρώσεων σκουρόχρωμων και λευκόχρωμων σχηματισμών.

6.3.4 Χαρτογράφηση (Mapping)

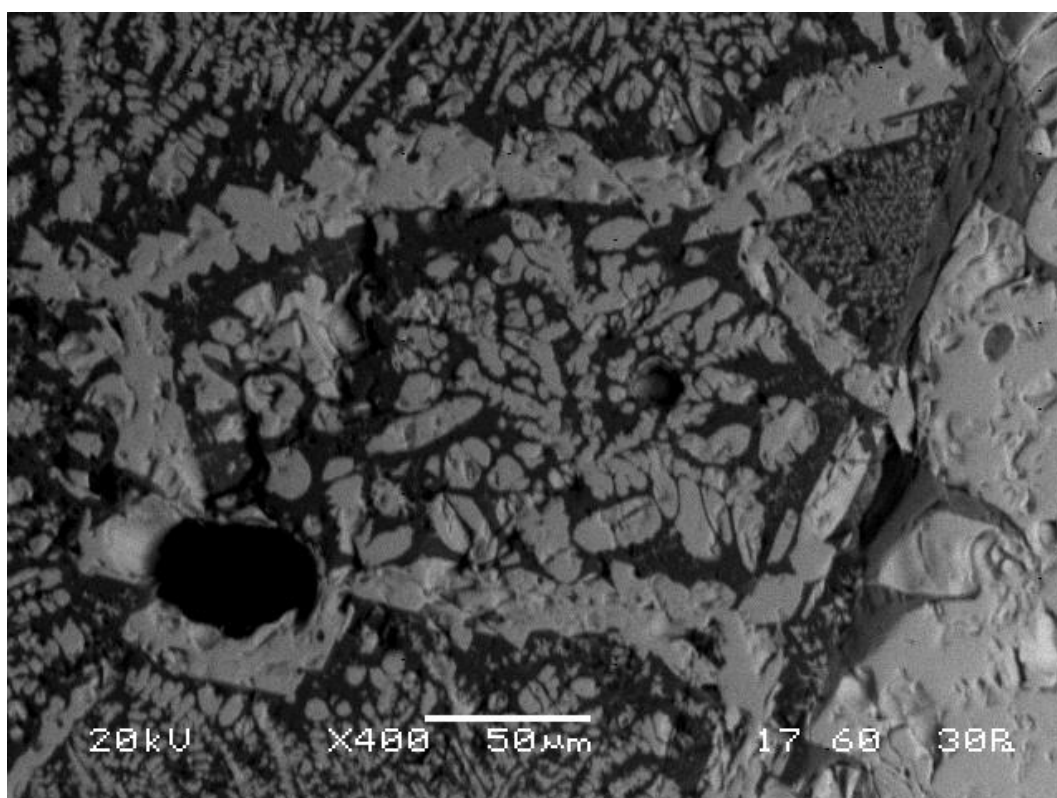
Στη συνέχεια προκειμένου να αποτυπωθεί η χωρική κατανομή των βασικών στοιχείων σε όλες τις ζώνες έγινε χαρτογράφηση (mapping) στα δοκίμια 1, 2, 4 και 5 που αφορούν την προσβολή του υλικού στους 1600°C και 1650°C για 1 και 2 ώρες. Τα τέσσερα χημικά στοιχεία που εξετάστηκαν είναι το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το πυρίτιο και το ασβέστιο.

Στην Εικόνα 6.19 παρουσιάζεται η επιφάνεια του πρώτου δοκιμίου όπου έγινε η σάρωση. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενες παραγράφους Με μια πρώτη ματιά διακρίνεται αριστερά η πυρίμαχη μάζα, δεξιά η μεταλλουργική σκωρία και στη μέση η ενδιάμεση κατάσταση. Σε αυτή τη ζώνη ο σίδηρος της σκωρίας αντιδρά με το μαγνήσιο του πυριμάχου. Για την ακρίβεια, ο σίδηρος, που σε εκείνη τη φάση όπου έλαβε χώρα το πείραμα βρίσκεται σε ρευστή κατάσταση, διεισδύει στο εσωτερικό του πυριμάχου αρχικά μέσω των ανοικτών πόρων στην επιφάνεια του πυριμάχου. Η διείσδυση σε δεύτερο χρόνο συνεχίζεται μέσω μηχανισμών διάχυσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή αντικατάσταση του μαγνησίου από άτομα σιδήρου, με τα άτομα του μαγνησίου να ακολουθούν αντίστροφη πορεία προς την σκωρία. Τα χαρακτηριστικά του σχηματιζόμενου μικτού οξειδίου σιδήρου μαγνησίου είναι τέτοια που δεν οδηγούν στην διαλυτοποίηση του στη σκωρία. Ωστόσο, η αύξηση της θερμοκρασίας και η διατήρηση της σε υψηλά επίπεδα ευνοεί την περαιτέρω διάχυση του σιδήρου προς τη μάζα του πυριμάχου και την ταπείνωση του σημείου τήξης όπως περιγράφεται στο **Σχήμα 3.3**. Η διαρκής διάχυση του σιδήρου στη ζώνη διείσδυσης έχει σαν αποτέλεσμα κατ' αρχήν στη δημιουργία λεπτής δενδριτικής δομής η οποία όμως διευρύνεται για να δώσει ευμεγέθεις σχηματισμούς από οξειδία σιδήρου-μαγνησίου χαρακτηριστικής λευκόχρωμης μορφής όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.20.

Εκτός από τη διείσδυση του σιδήρου υπάρχει και μικρή διείσδυση του πυριτίου αλλά και του ασβεστίου.

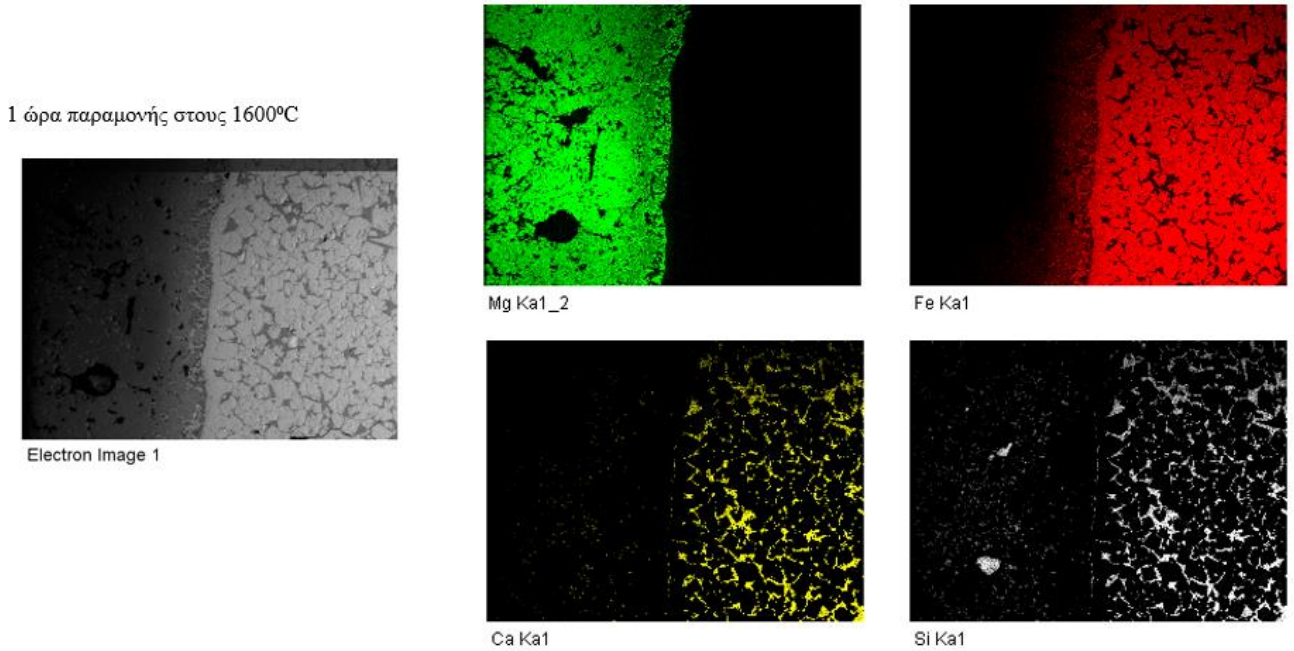


Εικόνα 6.19. Τομή πυριμάχου-σκωρίας δείγματος 1 (1 ώρα - 1600°C)

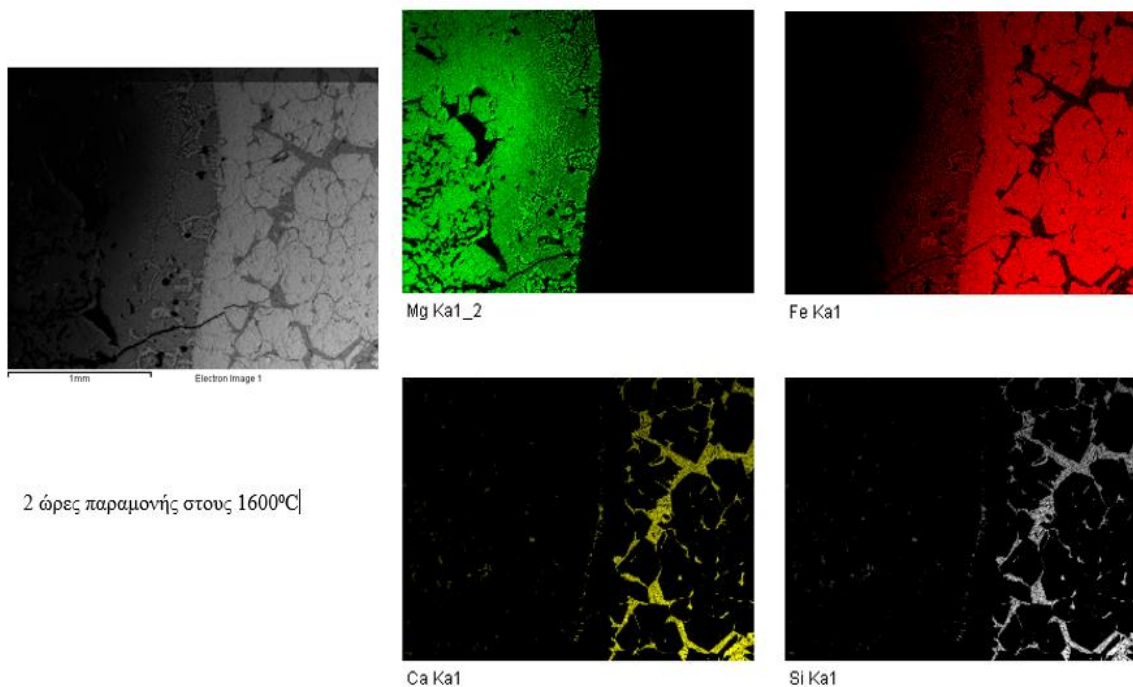


Εικόνα 6.20. Ευμεγέθεις σχηματισμοί μικτών οξειδίων μαγνησίου-σιδήρου (λευκοί) στην ζώνη διείσδυσης (Δείγμα 1: 1 ώρα - 1600°C)

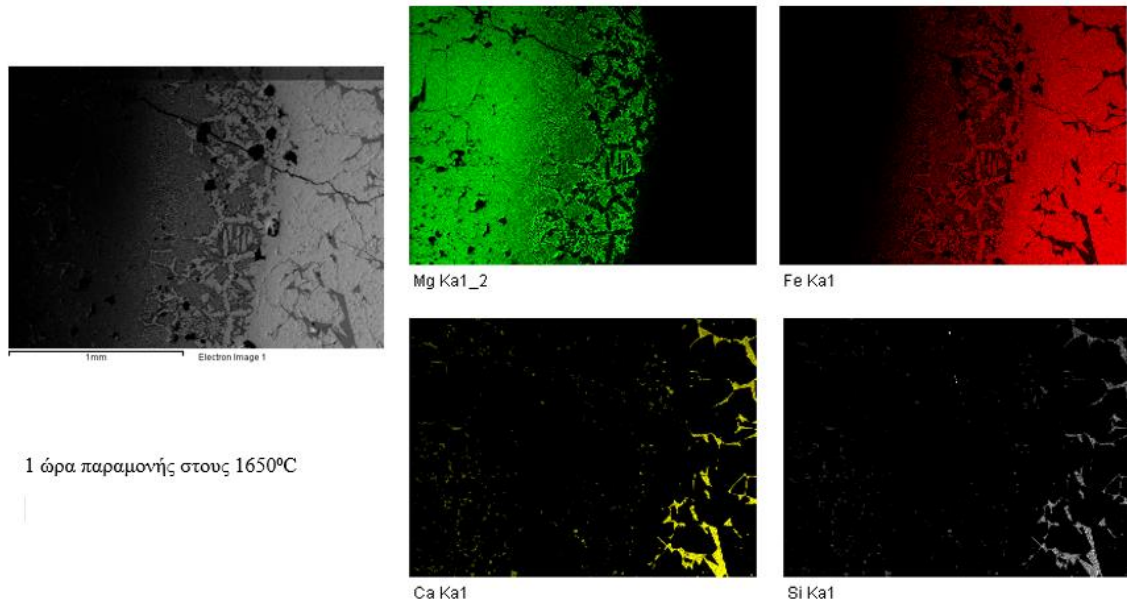
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα γραφήματα κατανομής των χημικών στοιχείων για τα τέσσερα δοκίμια που εξετάστηκαν.



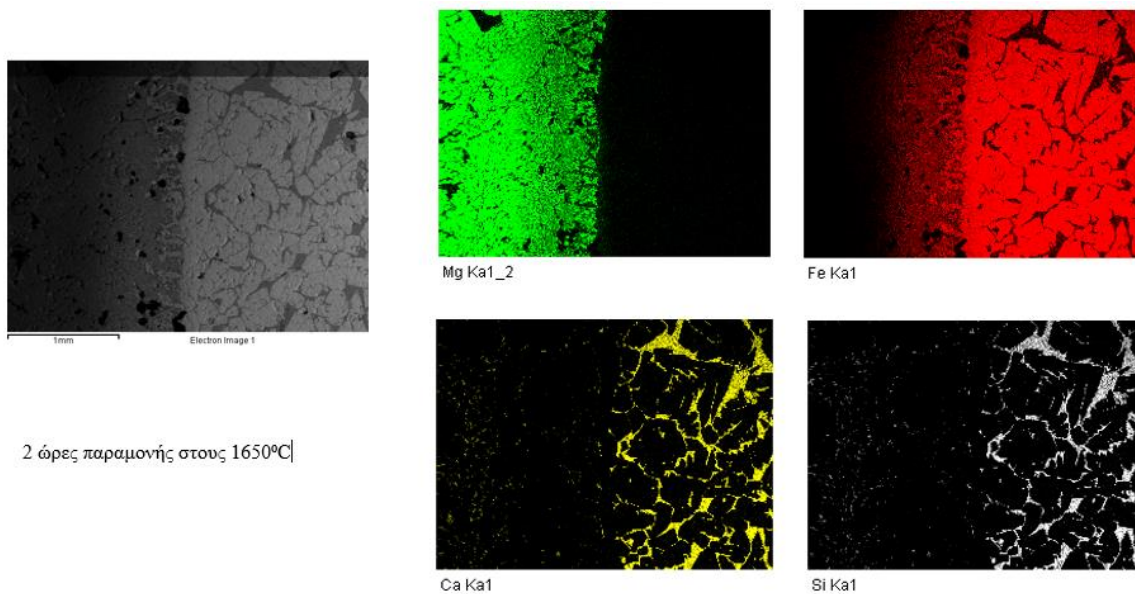
Εικόνα 6.21. Mapping δείγματος 1 (1 ώρα - 1600°C)



Εικόνα 6.22. Mapping δείγματος 2 (2 ώρες - 1600°C)



Εικόνα 6.23. Mapping δείγματος 4 (1 ώρα - 1650°C)

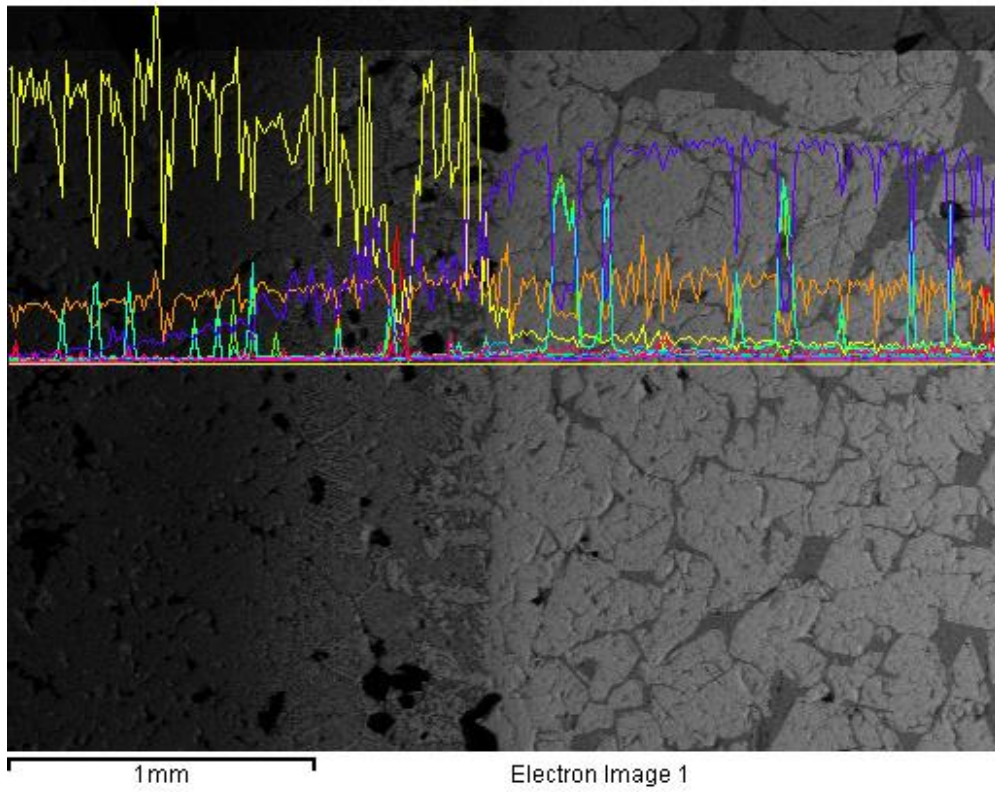


Εικόνα 6.24. Mapping δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C)

Όπως φαίνεται από τα σχήματα αυτά είναι εμφανής η σταδιακή μείωση του Mg και η αύξηση του σιδήρου με τη μετάβαση από τη μάζα του πυρότουβλου προς τη σκωρία. Η ζώνη διείσδυσης είναι επίσης εμφανής σε όλες τις περιπτώσεις. Είναι επίσης εμφανής η δημιουργία ασβεστοπυριτικών ενώσεων μετά την ψύξη της σκωρίας.

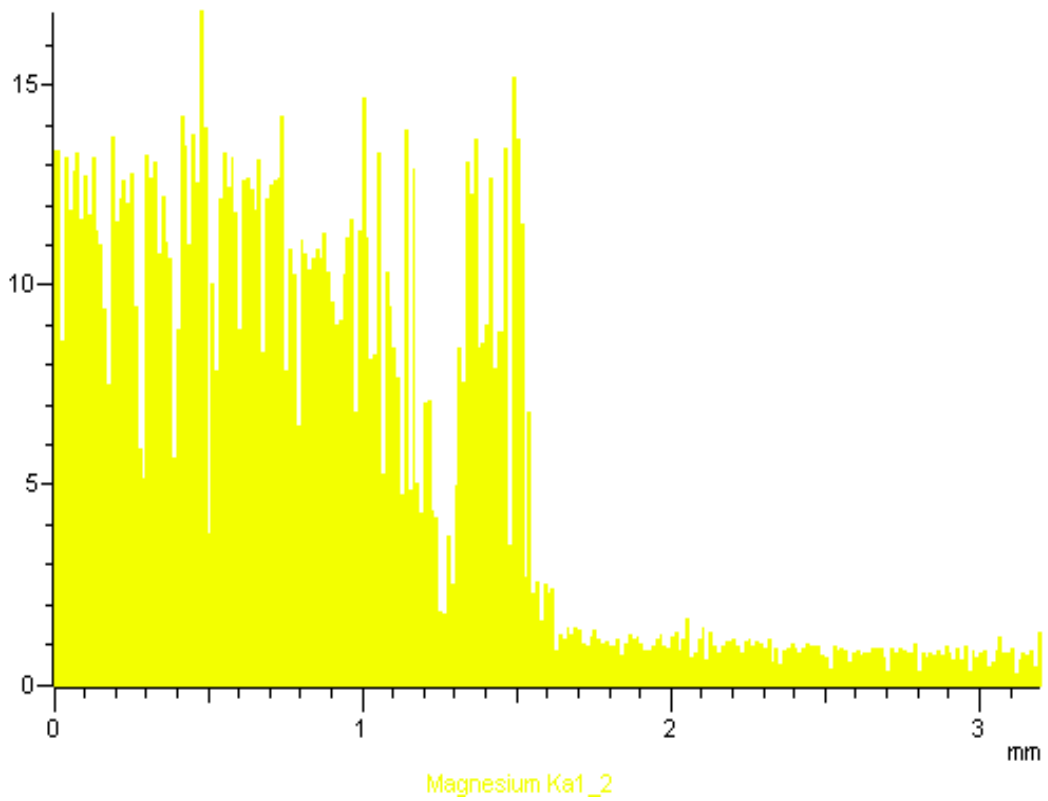
6.3.5 Γραμμικό Mapping

Πραγματοποιήθηκε στοιχειομετρική ανάλυση κατά μήκος μιας γραμμής περίπου κάθετης στη διεπιφάνεια σκωρίας πυριμάχου. Τα αποτελέσματά της φαίνονται στις παρακάτω εικόνες.

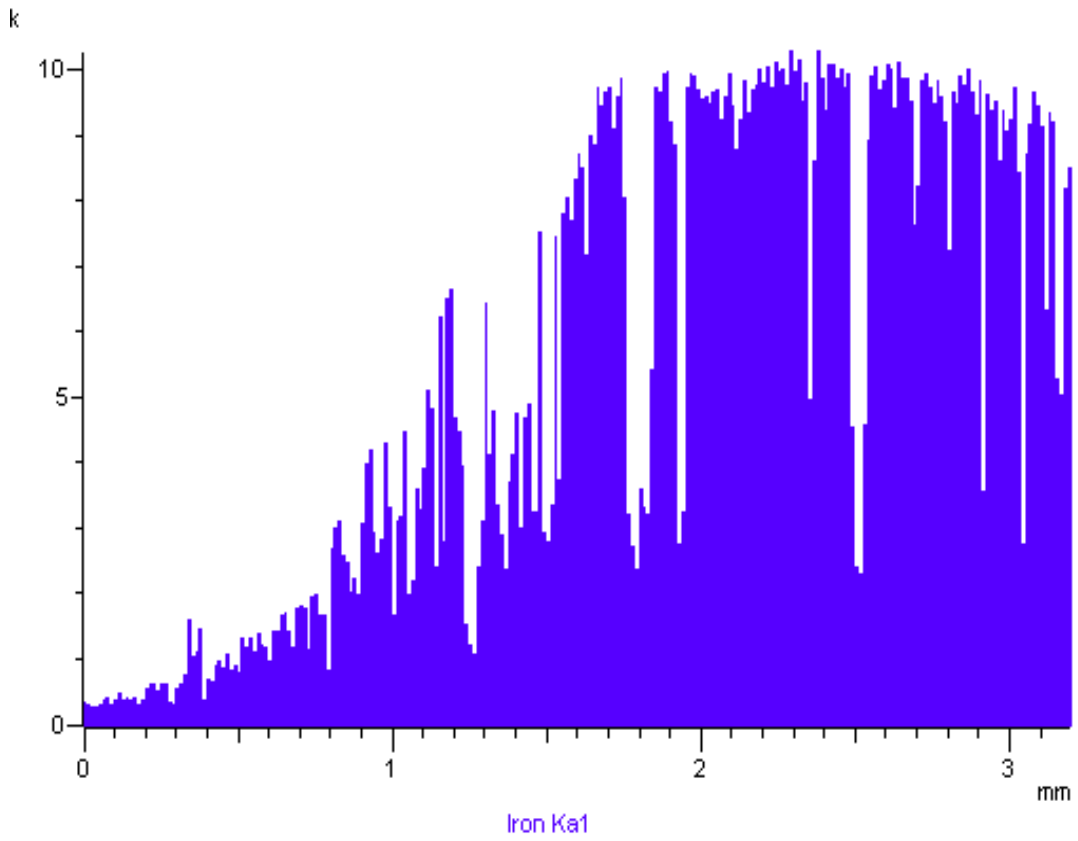


Εικόνα 6.25. Στοιχειακή ανάλυση κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C)

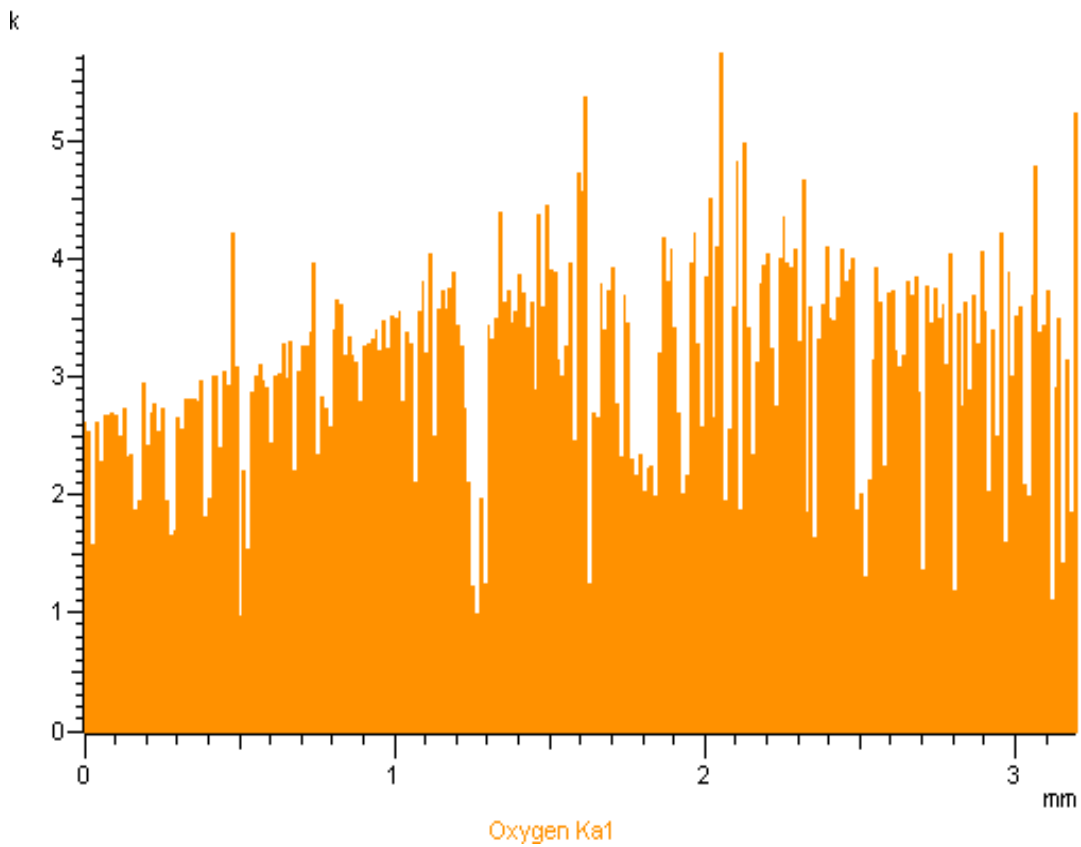
k



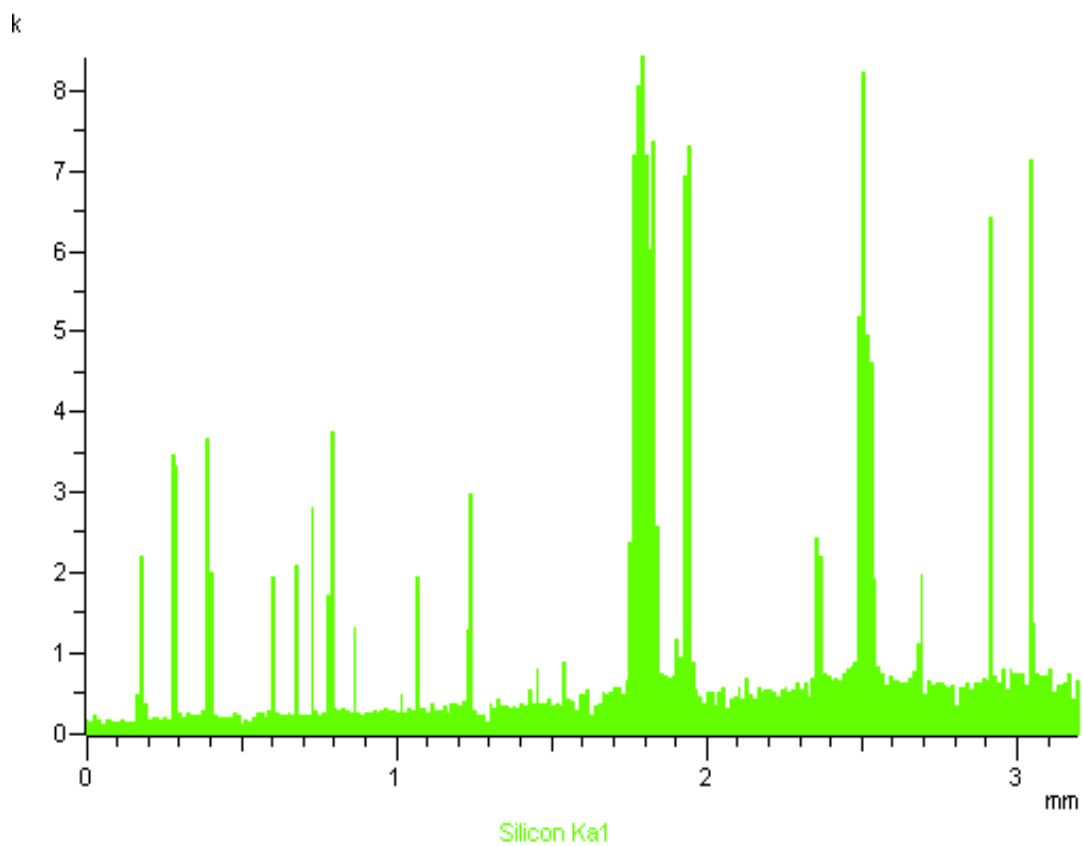
Εικόνα 6.26. Στοιχειακή ανάλυση Mg κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C)



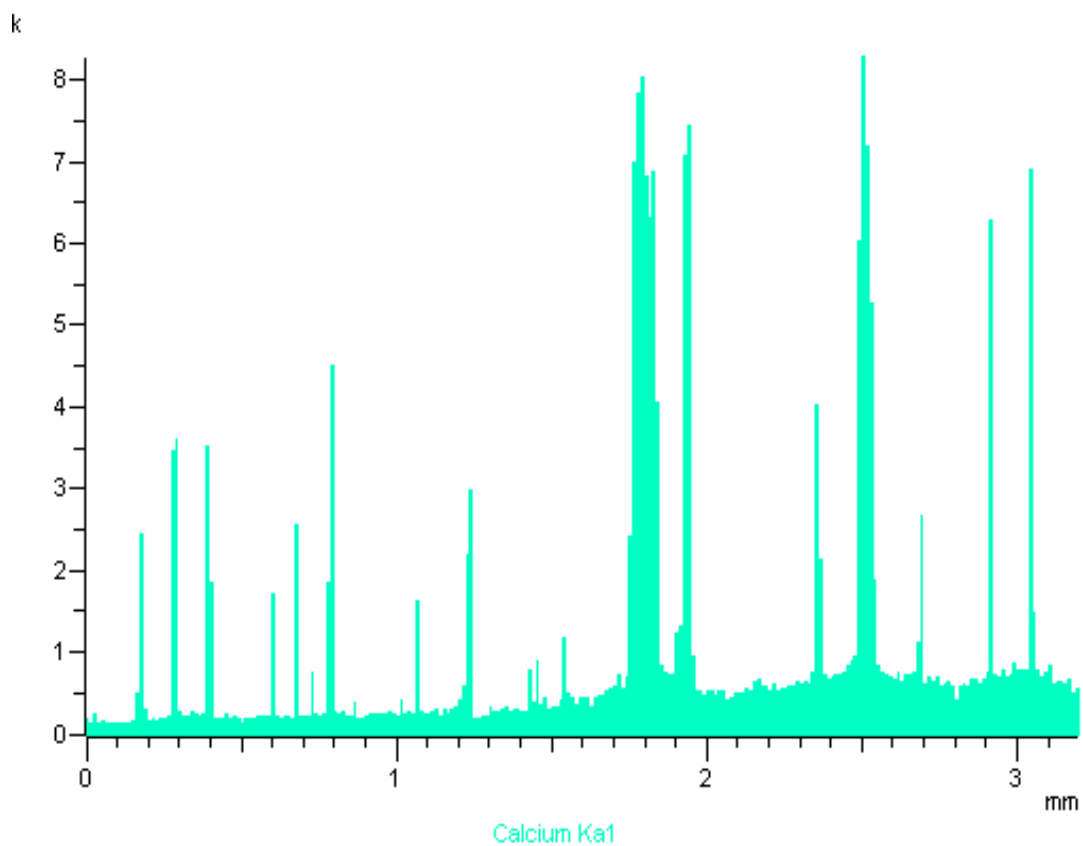
Εικόνα 6.27. Στοιχειακή ανάλυση Fe κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C)



Εικόνα 6.28. Στοιχειακή ανάλυση O κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C)



Εικόνα 6.29. Στοιχειακή ανάλυση Si κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C)



Εικόνα 6.30. Στοιχειακή ανάλυση Ca κατά μήκος γραμμής δείγματος 2 (2 ώρες - 1650°C)

Όπως εμφανίζεται στα παραπάνω σχήματα:

- Υπάρχει μετάπτωση της παρουσίας του μαγνησίου από ψηλά επίπεδα σε χαμηλά κατά την μετάβαση από το πυρίμαχο στη σκωρία με ταυτόχρονη αντίστροφη πορεία του σιδήρου. Υπάρχουν διακυμάνσεις στις τιμές του σιδήρου και του μαγνησίου, που οφείλονται αφενός στην αλλαγή της σύστασης του πυριμάχου στην ενδιάμεση ζώνη και αφετέρου σε ατέλειες του δείγματος.
- Υπάρχει μεγάλη συσχέτιση των τιμών ασβεστίου και πυριτίου, κυρίως στην περιοχή της σκωρίας που υποδεικνύει τον σχηματισμό ασβεστοπυριτικών ενώσεων κατά την στερεοποίησή της.

7 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ FACTSage.

7.1 Γενικά

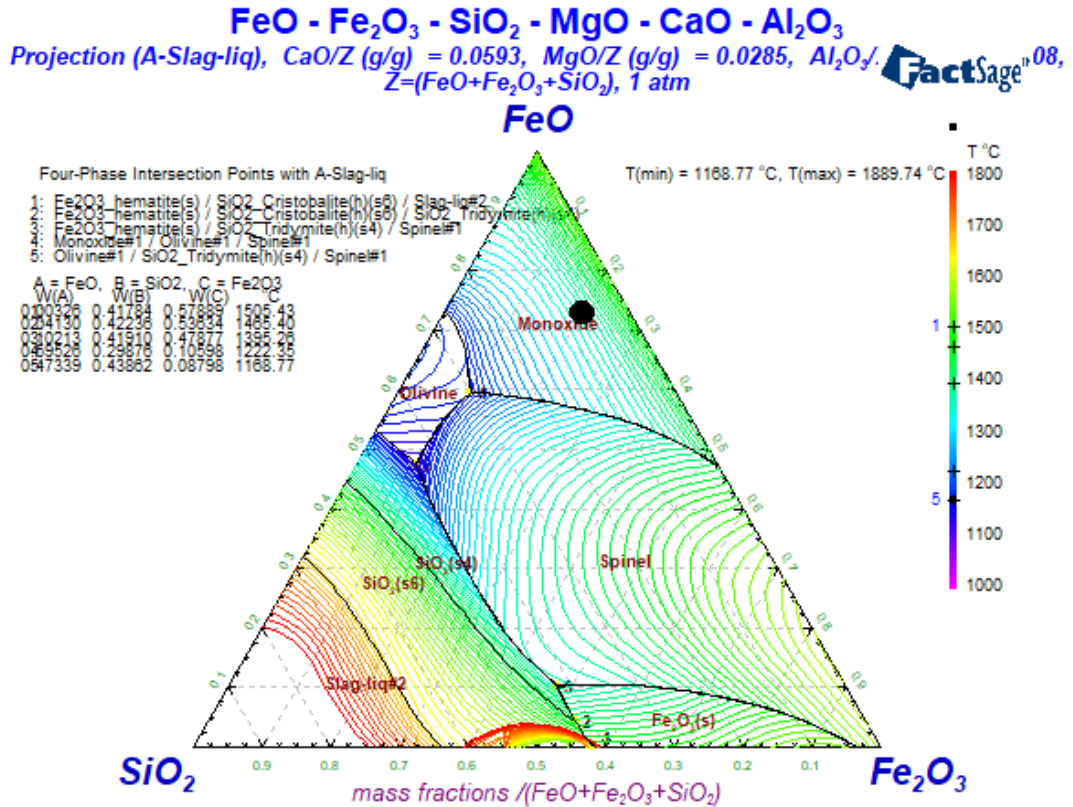
Για την περαιτέρω μελέτη της διάβρωσης μαγνησιούχων πυριμάχων από τη σκωρία έγιναν θερμοδυναμικοί υπολογισμοί με τη χρήση του λογισμικού FactSage. Οι υπολογισμοί αυτοί αφορούσαν στην πρόβλεψη των φάσεων που σχηματίζονται στη σκωρία κατά τη ψύξη της και των φάσεων που προκύπτουν από την επαφή σκωρίας με πυρίμαχα. Εκτιμήθηκαν επίσης και οι θερμοκρασίες τήξης των υπό εξέταση συστημάτων.

7.2 Σκωρία

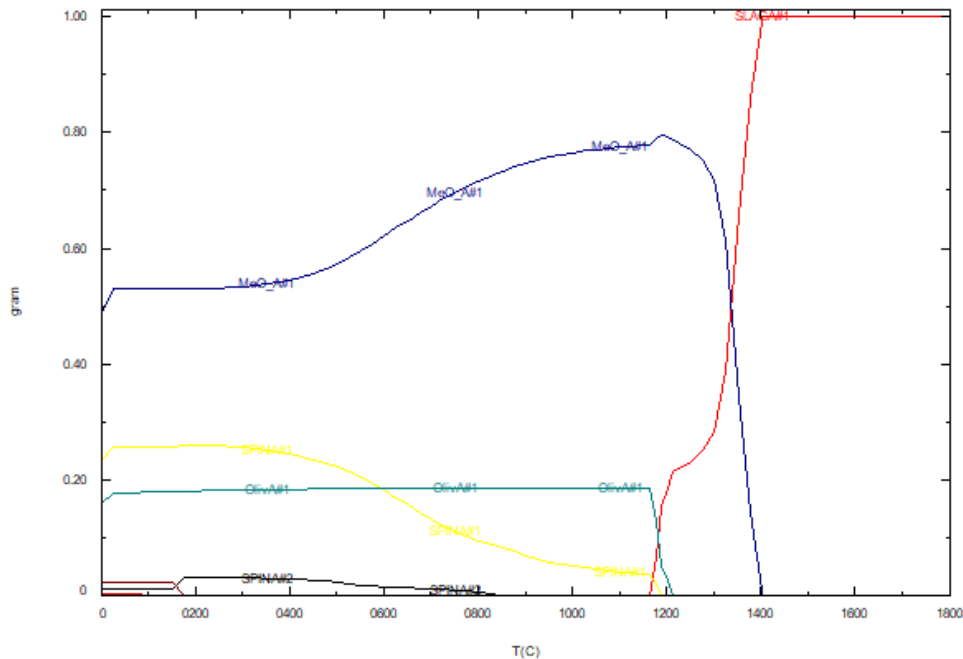
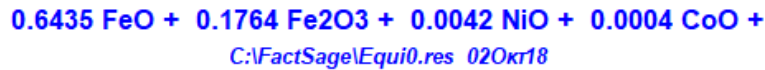
Με βάση τη χημική σύσταση της σκωρίας κατασκευάστηκε το τριγωνικό διάγραμμα FeO-Fe₂O₃-SiO₂. Αντίθετα, η περιεκτικότητα σε οξειδία του μαγνησίου, του ασβεστίου και του αργιλίου θεωρήθηκε σταθερή και ίση με την περιεκτικότητά τους στη σκωρία.

Με βάση τη χημική ανάλυση της σκωρίας το ανηγμένο ποσοστό των FeO, Fe₂O₃ και SiO₂ είναι 72,9, 20 και 7,1 % αντίστοιχα, οπότε από το τριμερές διάγραμμα προκύπτει ότι το σύστημα βρίσκεται στην περιοχή σταθερότητας μονοξειδίων και η θερμοκρασία τήξης είναι 1398 °C.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η συμπεριφορά των οξειδίων που υπάρχουν στη σκωρία από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 1800 °C με βήμα 25°C και λήφθηκε το παρακάτω γράφημα.



Σχήμα 7.1. Τριμερές διάγραμμα FeO, Fe₂O₃, SiO₂ όπου με το μαύρο στίγμα απεικονίζεται η σύσταση της σκωρίας του συστήματος.

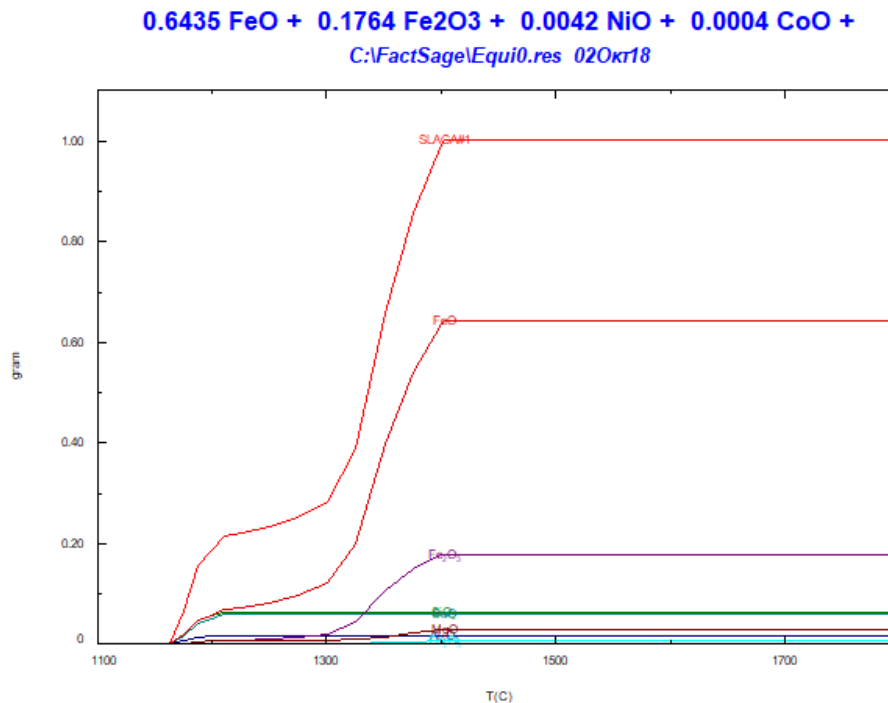


Σχήμα 7.2. Σταθερότητα φάσεων σκωρίας από τους 0 μέχρι τους 1800°C

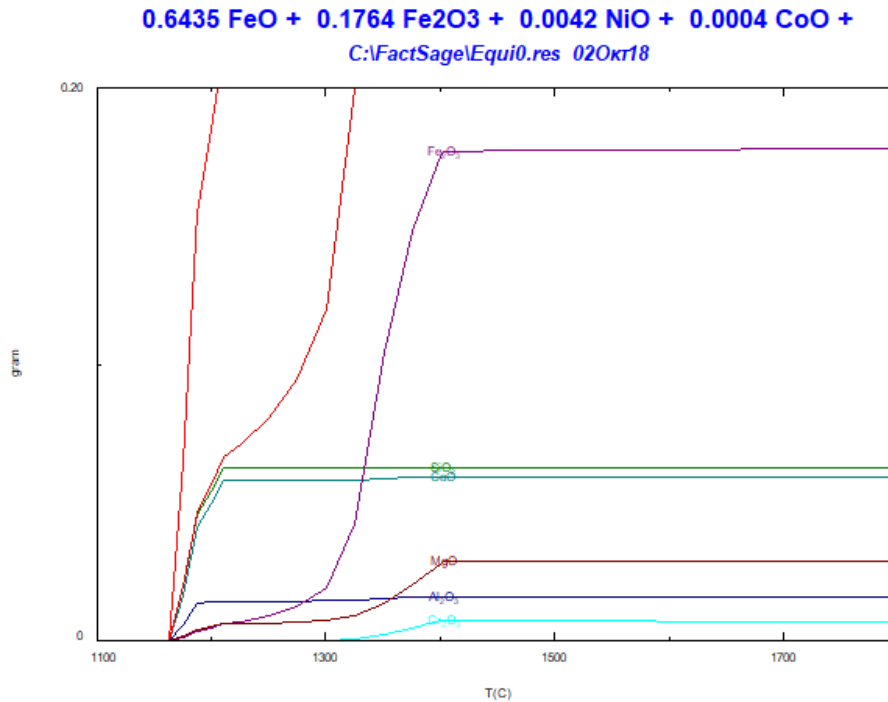
Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες στο σύστημα κυριαρχεί η στερεή φάση μίγματος στερεών οξειδίων (φάση MeO_A#1 στο διάγραμμα), ενώ σε χαμηλότερα ποσοστά εμφανίζονται δύο διαφορετικές φάσεις σπινελίων (SPINA#1 και SPINA#2) και ολιβίνης (OLIVA#1). Σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, κάτω από τους 200 °C εμφανίζονται και σπινέλιοι αλουμινίου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται η σταδιακή παραγωγή υγρής σκωρίας, με σημείο έναρξης της τήξης τους 1162,98 °C. Σε αυτή τη θερμοκρασία λαμβάνει χώρα η τήξη του ολιβίνης και των σπινελίων προς παραγωγή ρευστής σκωρίας αλλά και αύξηση της ποσότητας του μείγματος των οξειδίων. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι τους 1187,2°C όπου το μείγμα στερεών οξειδίων αποκτά τη μέγιστη τιμή του, ίση με 0,795 γραμμάρια. Στη συνέχεια ακολουθεί η σταδιακή τήξη του μείγματος των στερεών οξειδίων μέχρις ότου όλη η ποσότητα μετατραπεί σε υγρή μεταλλουργική σκωρία (φάση SLAGA#1 στο διάγραμμα). Στην θερμοκρασία των 1402,32 °C το σύστημα αποτελείται μόνο από φάση υγρής σκωρίας.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι ενώσεις από τις οποίες συνίστανται οι διάφορες φάσεις του συστήματος στις διάφορες θερμοκρασίες.

Το πρώτο γράφημα αναφέρεται στη φάση της υγρής σκωρίας. Από το γράφημα αυτό απουσιάζουν οι ενώσεις CoO, NiO, MnO, CrO, Cr₂O₃, Mn₂O₃ καθώς οι ποσότητές τους είναι μικρότερες από 0,01 γραμμάρια. Για την καλύτερη κατανόηση του τρόπου μεταβολής της σύστασης της σκωρίας παρατίθενται δύο διαγράμματα. Το πρώτο διάγραμμα έχει τιμή στον άξονα των Y 1,1 γραμμάρια ενώ στο δεύτερο διάγραμμα εστιάζει σε τιμές μέχρι 0,2 γραμμάρια.

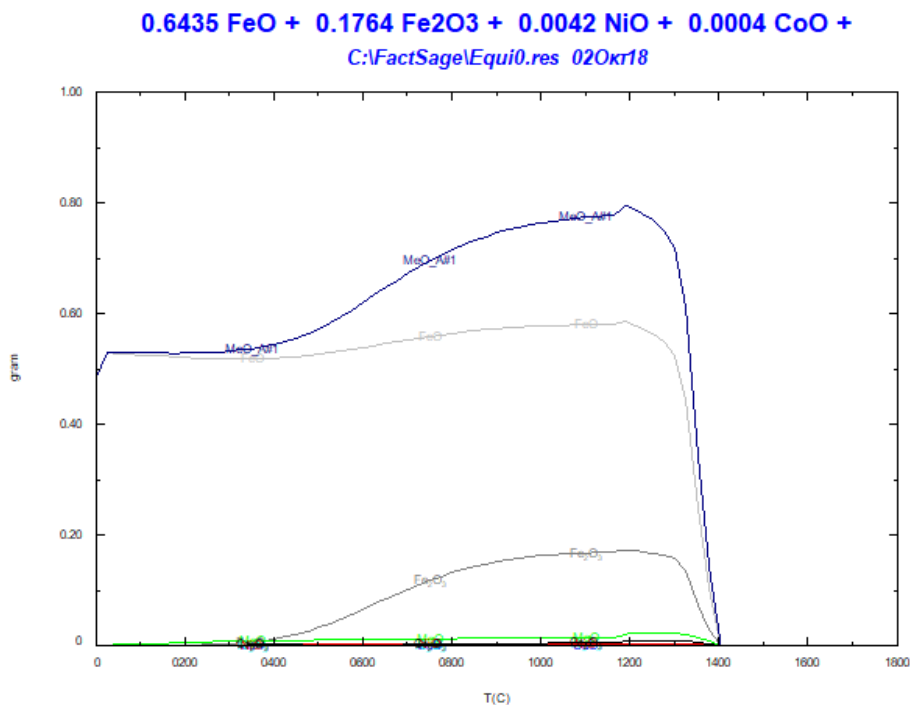


Σχήμα 7.3. Συγκέντρωση των κύριων οξειδίων που περιέχονται στη φάση της υγρής σκωρίας (SLAGA#1) από τους 1100 μέχρι τους 1800°C

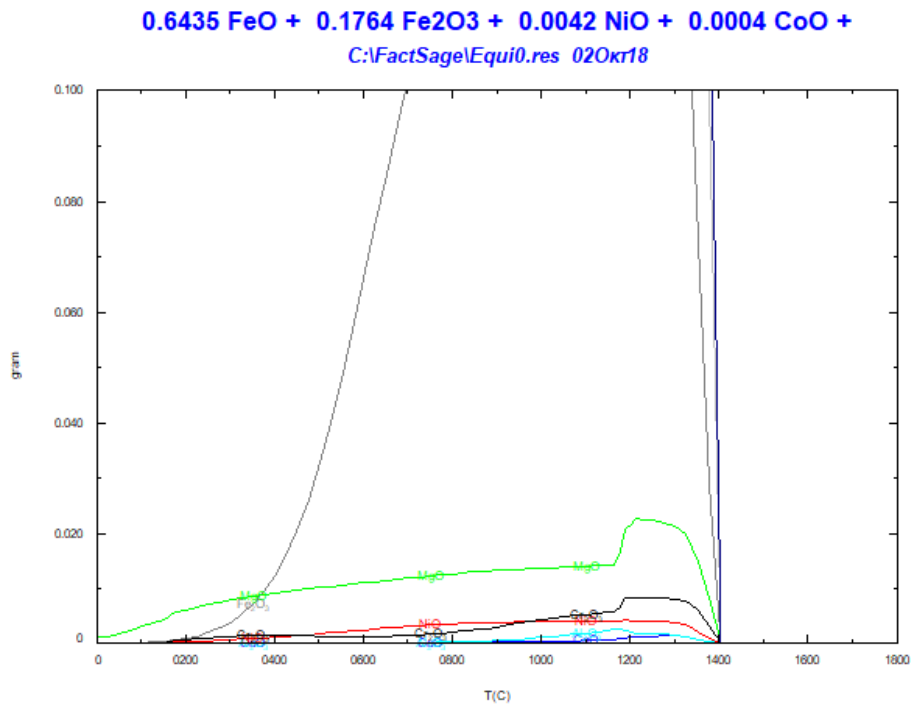


Σχήμα 7.4. Συγκέντρωση των οξειδίων που περιέχονται σε μικρές συγκεντρώσεις στη φάση της υγρής σκωρίας (SLAGA#1) από τους 1100 μέχρι τους 1800°C

Στη συνέχεια αναλύεται η φάση των στερεών οξειδίων. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα των μικρών και μεγάλων συγκεντρώσεων ακολουθείται η ίδια λογική παρουσίασης με δύο γραφήματα με το πρώτο να έχει μέγιστη ποσότητα το 1 γραμμάριο ενώ στο δεύτερο η είναι τα 0,1 γραμμάρια.

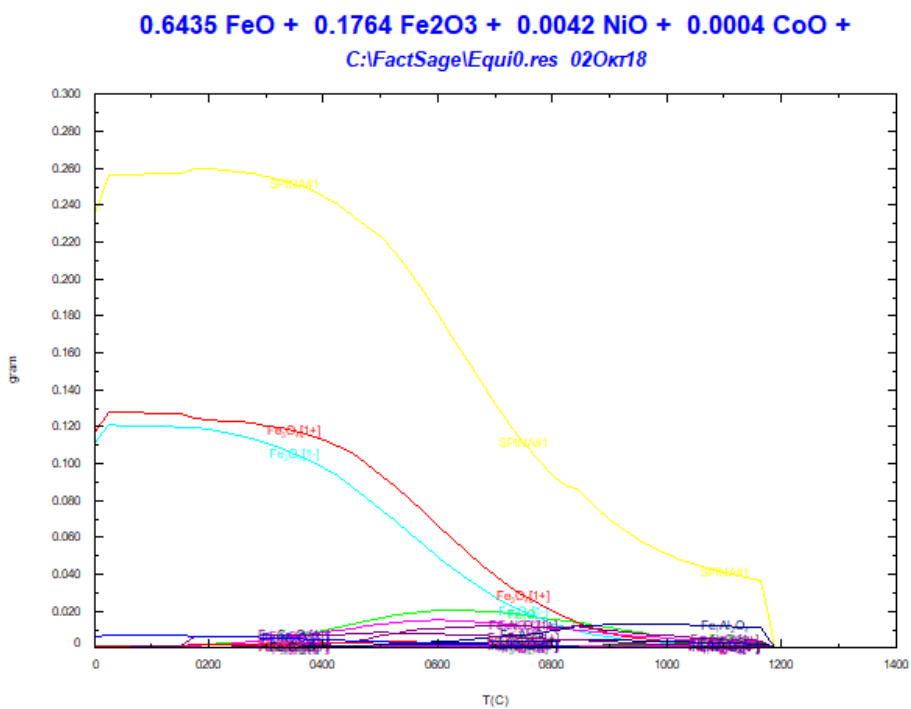


Σχήμα 7.5. Συγκέντρωση των κύριων οξειδίων που περιέχονται στη φάση των στερεών οξειδίων (MeO_A#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C

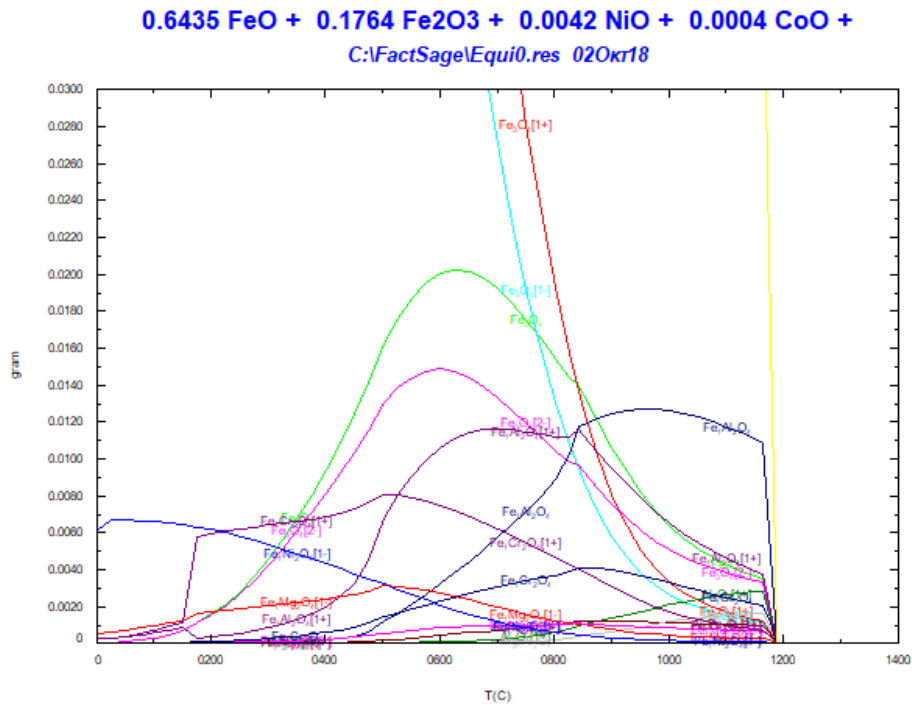


Σχήμα 7.6. Συγκέντρωση των οξειδίων που περιέχονται σε μικρά ποσοστά στη φάση των στερεών οξειδίων (MeO_A#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C

Όσον αφορά την πρώτη κατηγορία σπινελίων, λόγω της μικρής μάζας τους εμφανίζεται ως μέγιστη ποσότητα τα 0,3 γραμμάρια στο πρώτο γράφημα ενώ στο δεύτερο τα 0,03 γραμμάρια. Στα γραφήματα παρουσιάζονται οι σπινέλιοι με ποσότητα μεγαλύτερη από 0,001 γραμμάρια.

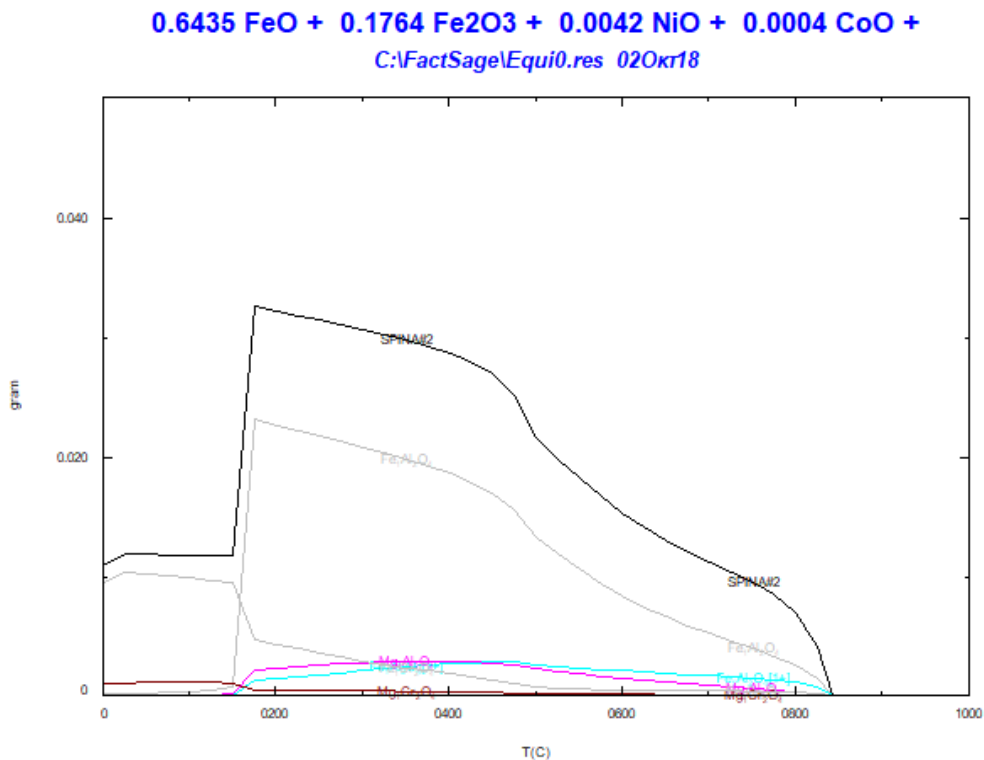


Σχήμα 7.7. Συγκέντρωση των κύριων οξειδίων που περιέχονται στη φάση των σπινελίων (SPINA#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C



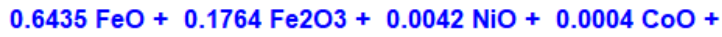
Σχήμα 7.8. Συγκέντρωση των οξειδίων που περιέχονται σε μικρότερο ποσοστό στη φάση των σπινελίων (SPINA#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C

Στη δεύτερη κατηγορία σπινελίων που περιγράφονται στα διαγράφονται ως SPINA#2 παρουσιάζεται ένα γράφημα. Εξαιτίας της πάρα πολύ μικρής μάζας των σπινελίων αυτών, που δεν ξεπερνά τα 0,05 γραμμάρια, εμφανίζονται μόνο οι ενώσεις με μάζα μεγαλύτερη από 0,001 γραμμάρια.

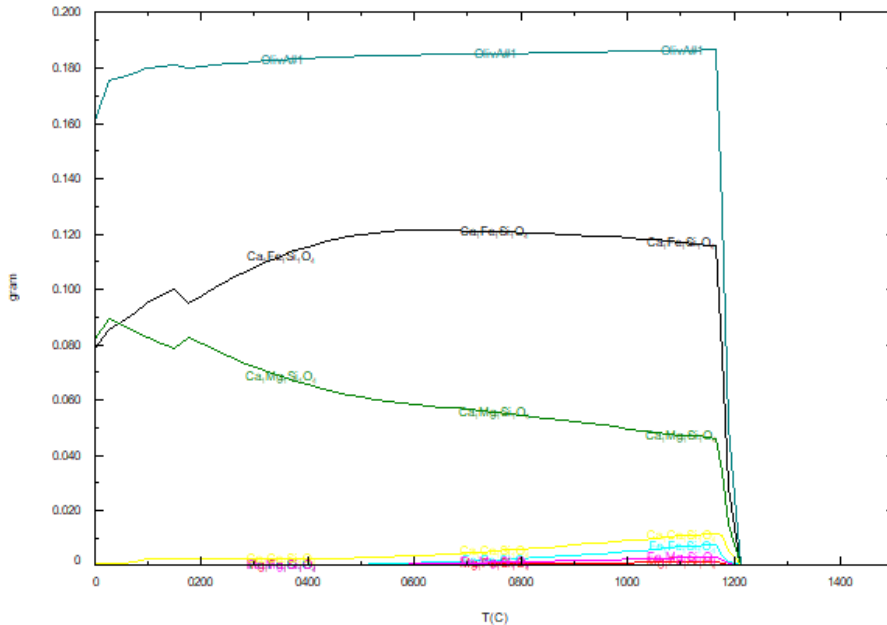


Σχήμα 7.9. Συγκέντρωση των οξειδίων που περιέχονται σε μικρότερο ποσοστό στη φάση των σπινελίων (SPINA#2) από τους 0 μέχρι τους 1800°C

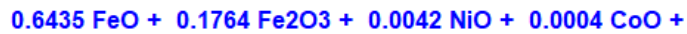
Επόμενη φάση ορυκτών που εμφανίστηκε στο υπό μελέτη σύστημα είναι ο ολιβίνης (φάση OLIVA#1). Με την ίδια λογική, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε δυο διαγράμματα με 0,2 και 0,02 γραμμάρια ως μέγιστη ποσότητα αντίστοιχα. Στα γραφήματα παρουσιάζονται τα συστατικά της φάσης του ολιβίνης που έχουν μάζα μεγαλύτερη από 0,001 γραμμάρια.



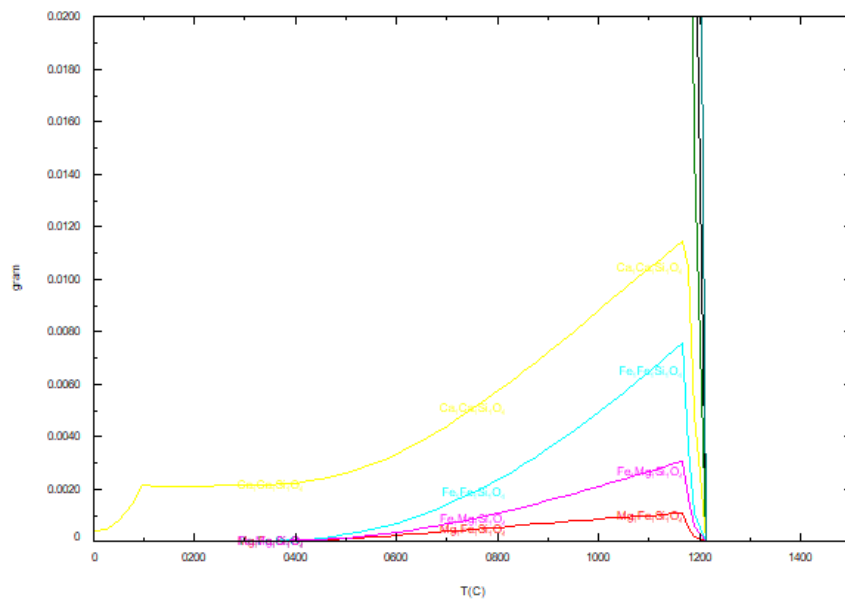
C:\FactSage\Equi0.res 02Οκτ18



Σχήμα 7.10. Συγκέντρωση των κύριων συστατικών που περιέχονται στη φάση του ολιβίνης (OLIVA#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C



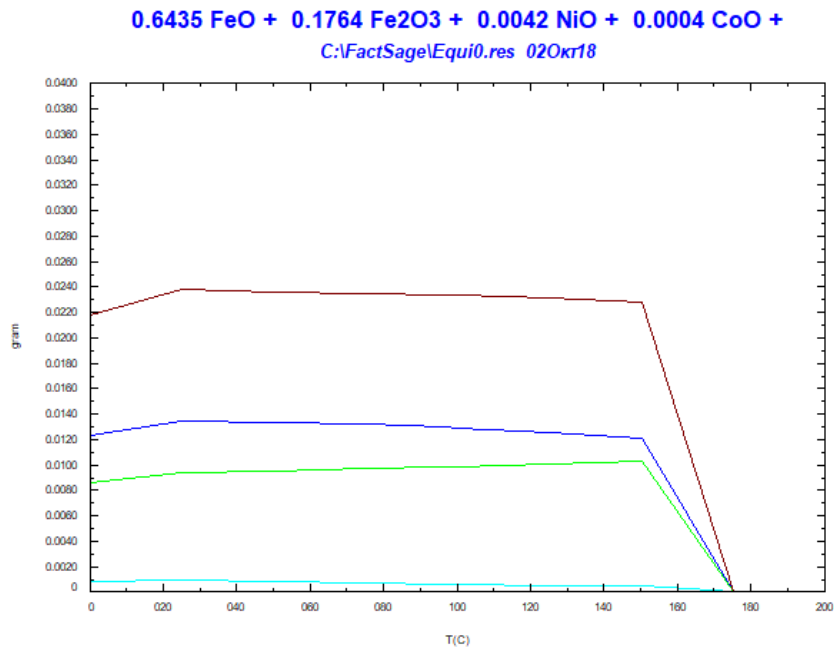
C:\FactSage\Equi0.res 02Οκτ18



Σχήμα 7.11. Συγκέντρωση των συστατικών που περιέχονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις στη φάση του ολιβίνης (OLIVA#1) από τους 0 μέχρι τους 1800°C

Τελευταία ομάδα ορυκτών που βρίσκονται στο σύστημα είναι οι σπινέλιοι αλουμινίου. Η παρουσία τους στο μείγμα είναι μικρή ενώ μετά τους 200°C έχουν μετατραπεί σε ολιβίνη.

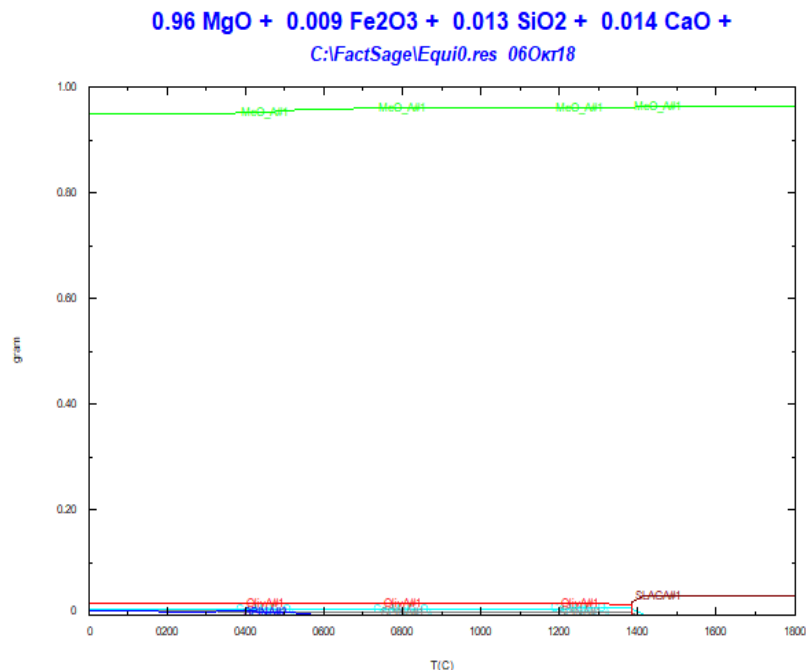
Ως μέγιστη ποσότητα λαμβάνονται τα 0,04 γραμμάρια και στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζονται όλοι τα συστατικά της φάσης αυτής.



Σχήμα 7.12. Συγκέντρωση των κύριων συστατικών που περιέχονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις στη φάση σπινελίων αλουμινίου (ALSP#1) από τους 0 μέχρι τους 200°C

7.3 Πυρότουβλο

Εκτός από τη σκωρία, για να γίνει κατανοητή η αλληλεπίδραση μεταξύ σκωρίας και πυρότουβλου, έγινε στη συνέχεια ταυτοποίηση των φάσεων που σχηματίζονται σε ορισμένη θερμοκρασία μίγμα οξειδίων αναλογίας όμοιας με τη σύσταση των πυροτούβλων. Το αποτέλεσμα που προέκυψε δίδεται στο επόμενο διάγραμμα.



Σχήμα 7.13. Φάσεις ισορροπίας μίγματος οξειδίων μετάλλων σύστασης ίσης με αυτήν του πυρότουβλου από τους 0 μέχρι τους 1800οC

Όπως φαίνεται από το σχήμα κύρια φάση είναι η φάση οξειδίων που συμβολίζεται ως MeO_A#1 που περιέχει ως κύριο συστατικό το MgO.

7.4 Σύστημα πυρότουβλων - σκωρίας

Εκτός από την πειραματική διαδικασία που έλαβε χώρα, έγινε προσπάθεια προσομοίωσης του συστήματος πυρότουβλων - σκωρίας με τη χρήση του FactSage. Ουσιαστικά πρόκειται για το συνδυασμό της ανάλυσης της θερμοδυναμικής ισορροπίας των οξειδίων των μετάλλων που περιέχονται στη σκωρία και στο πυρότουβλο.

Η διάβρωση των πυριμάχων εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως η θερμοκρασία και η σύσταση των πυριμάχων και της σκωρίας. Όμως επειδή όπως αποδείχθηκε από τις αναλύσεις στο SEM υπάρχει διείσδυση των συστατικών της σκωρίας, κυρίως των οξειδίων του σιδήρου, στα πυρίμαχα, με αποτέλεσμα την τροποποίηση των φάσεων σε αυτά, είναι σημαντική επίσης και η σχετικά ποσότητα της σκωρίας έναντι των πυριμάχων. Για το λόγο αυτό εξετάζεται το σύστημα πυροτούβλων-σκωρίας σε αναλογίες πυροτούβλων από 0 (μόνο πυρότουβλο) έως 100% (μόνο σκωρία). Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της μεταβλητής A στο FactSage. Επειδή όμως στο σύστημα εισάγονται, όχι τα πυρότουβλα ή η σκωρία ως μεμονωμένα συστατικά, αλλά ως μίγμα οξειδίων σύστασης όμοιας με τα πυρότουβλα ή τη σκωρία, και επειδή υπάρχουν κοινά οξείδια στο πυρότουβλο και στη σκωρία, υπολογίζεται η σύσταση των οξειδίων σύμφωνα με τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 7.1. Σύσταση οξειδίων αντιπροσωπευτικών του μίγματος πυρότουβλων-σκωρίας προς εισαγωγή στο FactSage

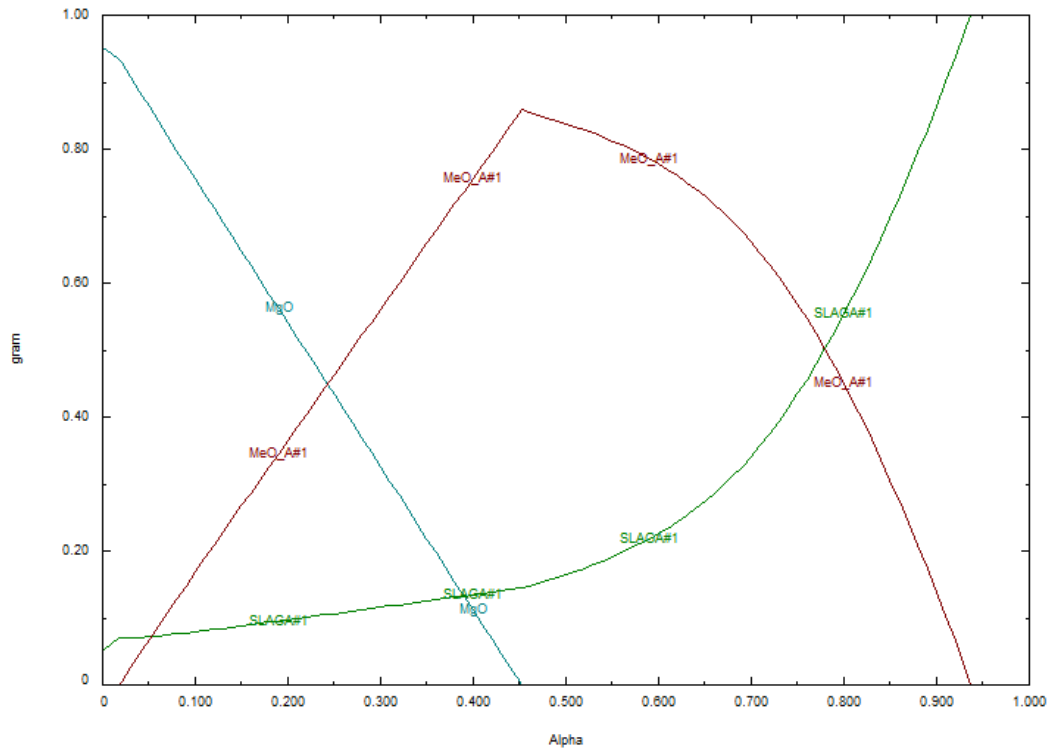
Οξείδιο	Πυρίμαχα	Σκωρία	Πυρίμαχα x (1-A)	Σκωρία x A	Σύνολο
FeO	0	0,6395	0	0,6395A	0,6395
Fe ₂ O ₃	0,009	0,1738	0,009(1-A)	0,1738A	0,009+0,1648A
NiO	0	0,0042	0	0,0042A	0,0042A
CoO	0	0,0004	0	0,0004A	0,0004A
SiO ₂	0,013	0,0628	0,013(1-A)	0,0628A	0,013+0,0498A
CaO	0,014	0,0593	0,014(1-A)	0,0593A	0,014+0,0453A
MgO	0,96	0,0285	0,96(1-A)	0,0285A	0,96-0,9315A
Al ₂ O ₃	0,004	0,0159	0,004(1-A)	0,0159A	0,004+0,0119A
Cr ₂ O ₃	0	0,0082	0	0,0082A	0,0082A
MnO	0	0,0008	0	0,0008A	0,0008A
Σύνολο	1	1	1-A	A	1

Είναι προφανές ότι για A=0 η σύσταση του μίγματος οξειδίων αντιστοιχεί με αυτήν του πυρότουβλου ενώ για A=1 η σύσταση είναι ίδια με αυτή της σκωρίας.

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις, εισήχθησαν τα δεδομένα στο λογισμικό FactSage, έγιναν οι υπολογισμοί και τέλος, η γραφική απεικόνιση των φάσεων που προέκυψαν σε συνάρτηση με τη σχετική συμμετοχή (μεταβλητή A) του πυρότουβλου ή της σκωρίας στο μίγμα των οξειδίων για θερμοκρασίας 1600 και 1650°C που παρουσιάζονται στα επόμενα σχήματα.

6435A> FeO + <0.009+0.1674A> Fe2O3 + <0.0042A> NiO + <0.013+0.0498A> Si

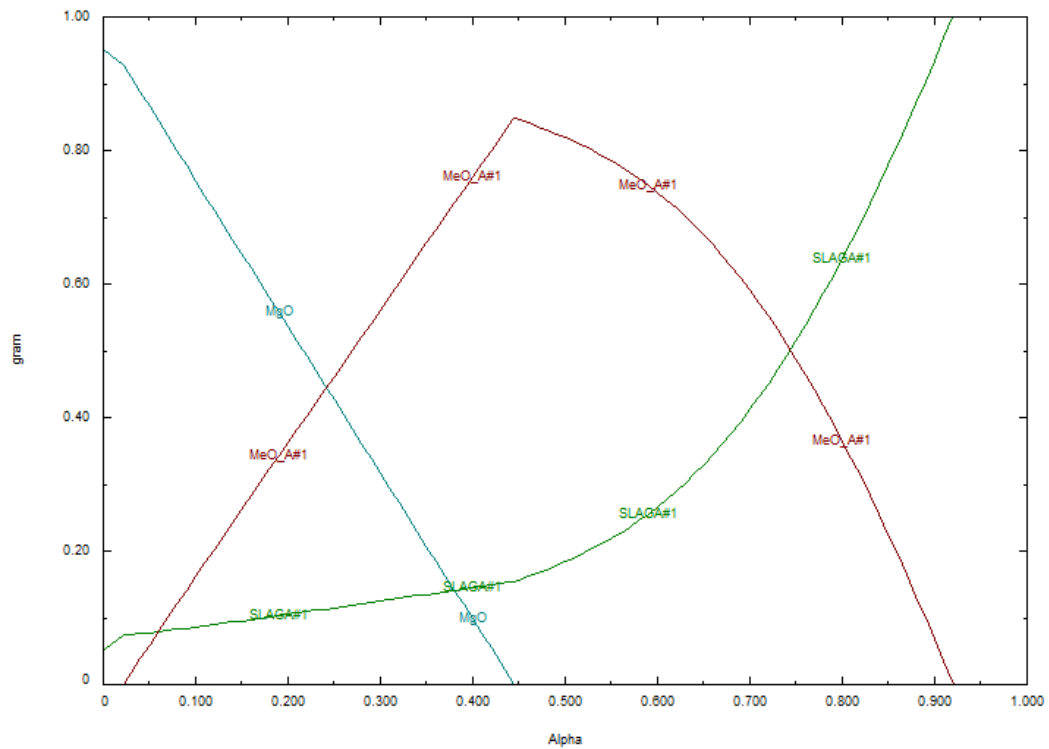
C:\FactSage\Equi0.res 05Οκτ18



Σχήμα 7.14. Φάσεις ισορροπίας μίγματος οξειδίων μετάλλων σύστασης ίσης με αυτήν μίγματος πυρότουβλου-σκωρίας σε συνάρτηση με το ποσοστό A στους 1600°C

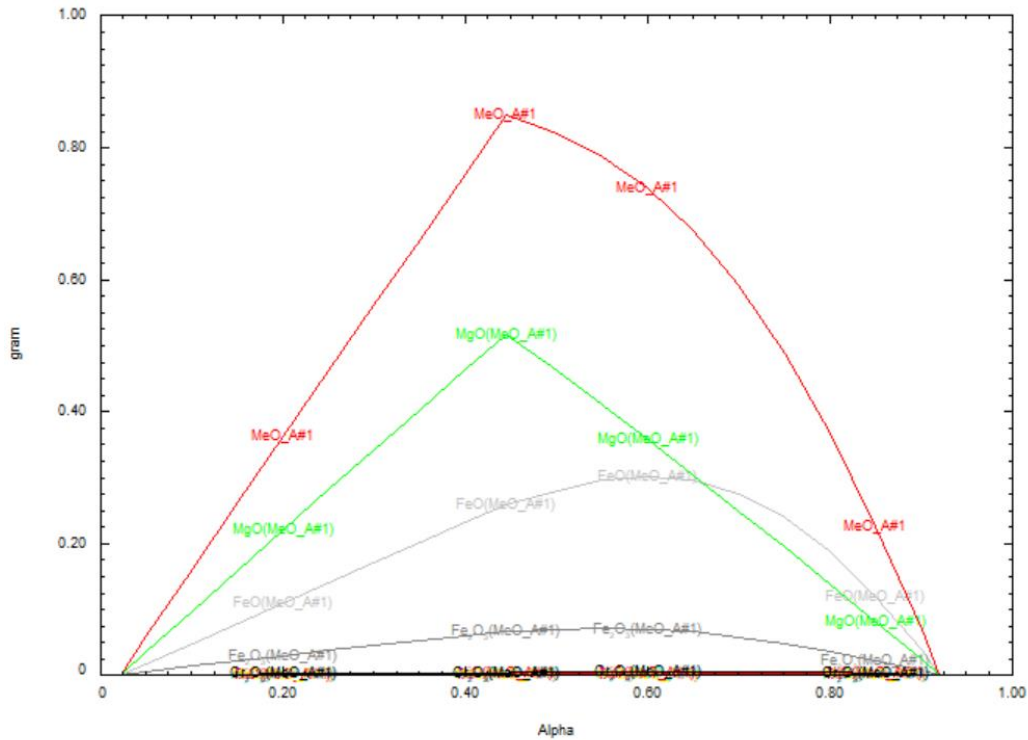
6435A> FeO + <0.009+0.1674A> Fe2O3 + <0.0042A> NiO + <0.013+0.0498A> Si

C:\FactSage\Equi0.res 05Οκτ18



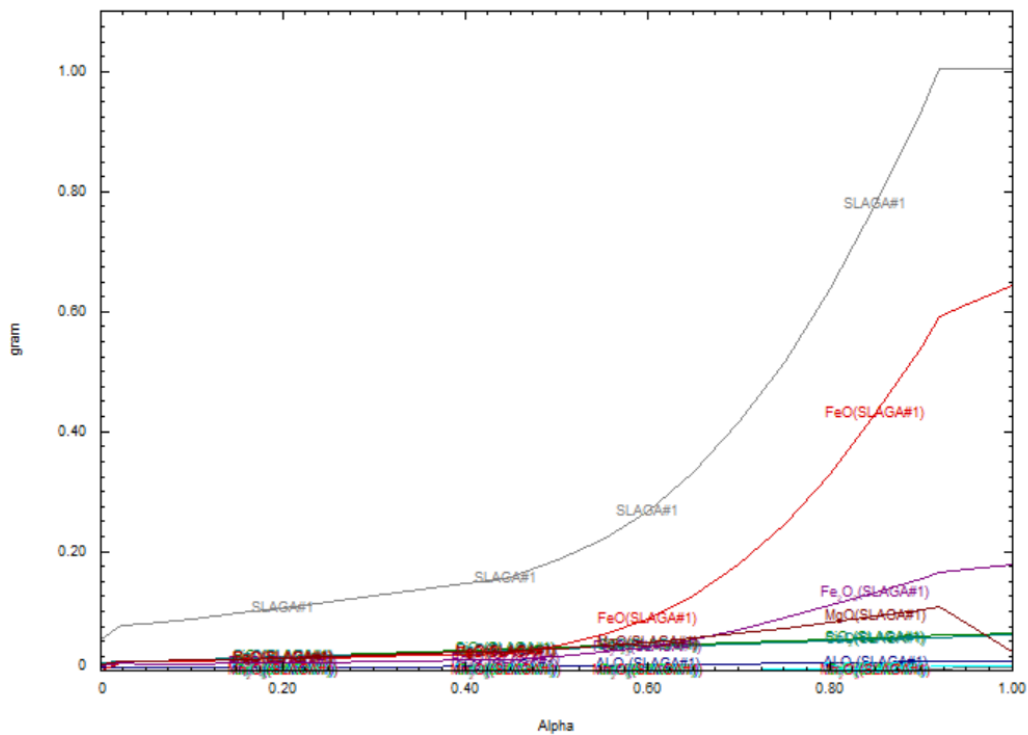
Σχήμα 7.15. Φάσεις ισορροπίας μίγματος οξειδίων μετάλλων σύστασης ίσης με αυτήν μίγματος πυρότουβλου-σκωρίας σε συνάρτηση με το ποσοστό A στους 1650°C

0.6435A> FeO + <0.009+0.1674A> Fe2O3 + <0.0042A> NiO + <0.0004A> CoO
 C:\FactSage\Equi0.res 17Οκτ18



Σχήμα 7.16. Ανάλυση φάσης οξειδίων μετάλλων (MeO_A#1) στα συστατικά της σε συνάρτηση με το ποσοστό A στο μίγμα σκωρίας – πυρότουβλου στους 1650°C

0.6435A> FeO + <0.009+0.1674A> Fe2O3 + <0.0042A> NiO + <0.0004A> CoO
 C:\FactSage\Equi0.res 17Οκτ18



Σχήμα 7.17. Ανάλυση της φάσης της υγρής σκωρίας (SLAGA#1) στα συστατικά της σε συνάρτηση με το ποσοστό A στο μίγμα σκωρίας – πυρότουβλου στους 1650°C

Όπως φαίνεται από τα διάγραμμα αυτά στο σύστημα εμφανίζονται τρεις μόνον φάσεις:

- α) το καθαρό οξείδιο του μαγνησίου, που ουσιαστικά είναι η κύρια φάση στο πυρότουβλο ($A=0$), που μειώνεται γραμμικά με την αύξηση του ποσοστού της σκωρίας και μηδενίζεται για τιμή $A=0,452$ στους 1600 και 0,438 στους 1650°C.
- β) μίγμα οξειδίων που συμβολίζεται με MeO_A#1, στο οποίο συμπεριλαμβάνονται κατά κύριο λόγο οξείδιο του μαγνησίου, δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου. Η ποσότητα αυτής της φάσης ξεκινάει για ποσοστό σκωρίας 0,025% και αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης της σκωρίας μέχρι περίπου ποσοστού 0,452 και 0,438% για τους 1600 και 1650°C αντίστοιχα. Στη συνέχεια, με περαιτέρω αύξηση του ποσοστού της σκωρίας μειώνεται μεταβαίνοντας στην φάση της υγρής σκωρίας.
- γ) υγρή σκωρία που συμβολίζεται ως SLAGA#1. Η φάση αυτή εμφανίζεται και στις δύο θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, σε πολύ μικρό ποσοστό στα πυρότουβλα, αλλά στη συνέχεια αύξηση της με την αύξηση του συντελεστή A που αντιστοιχεί πρακτικά στο ποσοστό συμμετοχής της σκωρίας στο σύστημα.

Παρατηρείται επίσης ότι οι διαφορές ισορροπίας των φάσεων αυτών στις δύο θερμοκρασίες που μελετήθηκαν είναι πολύ μικρή, πρακτικά ασήμαντη.

8 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά της σκωρίας μεταλλακτών σε επαφή με πυρίμαχα υψηλής μαγνησίας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη αυτή περιλάμβανε την εκτέλεση δοκιμών διάβρωσης πυριμάχων και εξέτασης στο SEM και με τη χρήση του μικροαναλυτή των αλλαγών φάσεων στα πυρίμαχα, στη σκωρία και στη ζώνη διείσδυσης της σκωρίας. Παράλληλα έγινε θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος σκωρίας-πυρότουβλων με χρήση του προγράμματος FactSage.

8.1 Μηχανισμός διάβρωσης πυριμάχων

Με βάση τη μορφή των σχηματισμών από τις εικόνες του SEM, τα αποτελέσματα των σημειακών στοιχειακών αναλύσεων, της γραμμικής μικροανάλυσης και της επιφανειακής κατανομής των στοιχείων σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς αλλά και δημοσιεύσεις ερευνητών σε όμοια άλλα όχι στα ίδια συστήματα, ως προς τον μηχανισμό διάβρωσης των πυριμάχων προκύπτουν τα εξής:

- Τα πυρίμαχα αλληλοεπιδρούν με τη σκωρία τόσο στην επιφάνειά τους όσο και μέσω των πόρων που έχουν στη μάζα τους. Οι πόροι του υλικού αποτελούν σημεία ευκολότερης διείσδυσης της διαβρωτικής σκωρίας και επιτάχυνσης των διαδικασιών διάβρωσης. Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, αυτό όντας γνωστό στους παραγωγούς πυριμάχων, περιορίζεται με την εφαρμογή υψηλών πιέσεων με χρήση συνδετικού υλικού κατά τη διαδικασία παραγωγής των πυριμάχων.
- Ο σίδηρος που βρίσκεται στην υγρή σκωρία σε μεγάλα ποσοστά, αντικαθιστά άτομα του μαγνησίου στο περικόλαστο δημιουργώντας μαγνησιοβουσίτη με γενικό τύπο $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$. Η ένωση αυτή έχει ταυτοποιηθεί και ως φάση από το FactSage που συμβολίζεται ως MeO_A#1 στα διαγράμματα. Από τις φωτογραφίες που λήφθηκαν

από το μικροσκόπιο SEM, παρατηρήθηκε μια κυψελοειδής μορφή στην διεπιφάνεια του πυρότουβλου με τη σκωρία τα περιθώρια της οποίας συνίστανται από μαγνησιοβουσίτη και παρουσιάζουν αυξημένη περιεκτικότητα σε οξειδία του σιδήρου. Αντίθετα, το εσωτερικό των κυψελίδων παρουσιάζει ανομοιογένεια με διαφορετικούς βαθμούς υποκατάστασης του MgO από το FeO που αποτυπώνονται ως λευκόχρωμοι και σκουρόχρωμοι σχηματισμοί.

- Η συγκέντρωση του FeO εντός της περιοχής των πυροτούβλων αυξάνεται πλησιάζοντας την διεπιφάνεια σκωρίας-πυρότουβλου. Από το διμερές διάγραμμα MgO-FeO (Σχήμα 3.3) είναι εμφανές ότι όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του FeO τόσο χαμηλότερο είναι το σημείο τήξης του μαγνησιοβουσίτη. Επομένως, αρκούντως μεγάλη υποκατάσταση του MgO από το FeO οδηγεί σε υψηλή συγκέντρωση FeO στο μαγνησιοβουσίτη και επομένως στη διάλυση του στη σκωρία και καταστροφή των πυριμάχων.
- Συμπερασματικά, ο μηχανισμός διάβρωσης περιλαμβάνει τα εξής στάδια: α) διείσδυση του FeO είτε μέσω των πόρων είτε μέσω της επιφάνειας επαφής και υποκατάσταση του MgO από το FeO, β) περαιτέρω διάχυση σε στερεή κατάσταση του FeO και αύξηση της συγκέντρωσης του στον μαγνησιοβουσίτη, γ) ταυτόχρονη ταπείνωση του σημείου τήξης του μαγνησιοβουσίτη και δ) τήξη του εμπλουτισμένου σε σίδηρο πυριμάχου και διαλυτοποίηση του στη μάζα της σκωρίας.

Σημειώνεται ότι στον ως άνω μηχανισμό δεν φαίνεται να συμμετάσχουν τα οξειδία του πυριτίου και του ασβεστίου που συνυπάρχουν στη σκωρία, σε αντίθεση με μηχανισμούς που προτάθηκαν από άλλους ερευνητές οι οποίοι όμως μελέτησαν σκωρίες με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου και πυριτίου.

8.2 Τελικά συμπεράσματα

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Τα πυρίμαχα διαβρώνονται σημαντικά με την επαφή τους με τη σκωρία μεταλλακτών. Έχει παρατηρηθεί μια ζώνη διείσδυσης συστατικών της σκωρίας, κυρίως FeO, στη μάζα των πυριμάχων που υποκαθιστά το MgO σε αυτά. Το πάχος της ζώνης διείσδυσης αυξάνει με το χρόνο επαφής και με τη θερμοκρασία και φθάνει μέχρι τα 1,3 mm σε 4 ώρες κατεργασίας. Ο ρυθμός αύξησης του πάχους της ζώνης μειώνεται με το χρόνο επαφής.
- Στη ζώνη επαφής υπάρχουν διάφοροι σχηματισμοί κυψελοειδούς μορφής στο εξωτερική της οποίας υπάρχουν λευκόχρωμοι σχηματισμοί με αυξημένη περιεκτικότητα οξειδίων του σιδήρου και στο εσωτερικό εναλλαγές σκουρόχρωμων σχηματισμών με λευκόχρωμους που αντιστοιχούν σε οξειδία σιδήρου-μαγνησίου υψηλής και χαμηλής περιεκτικότητας σε MgO αντίστοιχα.
- Η θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος πυριμάχων-σκωρίας έδειξε τον σχηματισμό φάσεων καθαρού περικλαστου, μικτών οξειδίων μετάλλων και υγρής σκωρίας, ανάλογα με την αναλογία πυριμάχου-σκωρίας.

- Η ορυκτολογική ανάλυση της σκωρία πριν την κατεργασία έδειξε την παρουσία φάσεων βουστίτη, σπινέλιο και χρωμίτη. Η θερμοδυναμική ανάλυση έχει δείξει ότι για τη συγκεκριμένη σύσταση της σκωρίας ανάλογα την θερμοκρασία σχηματίζονται οι φάσεις των μικτών οξειδίων, σπινελίων και ρευστής σκωρίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Τον σχηματισμό ασβεστοπυριτικών φάσεων στη σκωρία έδειξε και η στοιχειακή ανάλυση στο SEM. Από την χαρτογράφηση στο SEM παρατηρήθηκε ότι το πυρίτιο της σκωρίας ενώνεται ουσιαστικά μόνο με το ασβέστιο δημιουργώντας τις διάφορες μεικτές φάσεις. Ενδιαφέρον παρουσιάζει μάλιστα το γεγονός ότι το πυρίτιο με το ασβέστιο δημιουργούν μια διαχωριστική γραμμή ανάμεσα στην ενδιάμεση ζώνη και τη σκωρία του συστήματος που μελετήθηκε.
- Με βάση τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής προτάθηκε ότι, ο μηχανισμός διάβρωσης των πυριμάχων περιλαμβάνει τα εξής στάδια: α) διείσδυση του FeO είτε μέσω των πόρων είτε μέσω της επιφάνειας επαφής και υποκατάσταση του MgO από το FeO, β) περαιτέρω διάχυση σε στερεή κατάσταση του FeO και αύξηση της συγκέντρωσης του στον μαγνησιοβουστίτη, γ) ταυτόχρονη ταπείνωση του σημείου τήξης του μαγνησιοβουστίτη και δ) τήξη του εμπλουτισμένου σε σίδηρο πυριμάχου και διαλυτοποίηση του στη μάζα της σκωρίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- A.Brosnan, Denis. "Corrosion of Refractories." *Refractories Handbook*, n.d.
- Brand N.W., Butt, C .R.M., and Elias M. "Nickel Laterites:classification and features." *Journal of Australian Geology & Geophysics*, 1998: 81-88.
- Christoph Sagadin, Stefan Luidold, Christoph Wagner, Alfred Spanring and Thomas Kremmer. "Phase Reactions Between Refractory and High-Acidic Synthetic CaO-Ferronickel Slag." *JOM*, 2017.
- Christoph Wagner, Christine Wenzl, Dean Gregurek, Daniel Kreuzer, Stefan Luidold and Holger Schnideritsch. "Thermodynamic and Experimental Investigations of High-Temperature Refractory Corrosion by Molten Slags." *CrossMark*, February 2017: 119-131.
- Edgardo Benavidez, Elena Brandaleze, Leonardo Musante, Pablo Galliano. "Corrosion Study of MgO-C Bricks in Contact with Steelmaking Slag." *International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials, SAM-CONAMET 2013*, 2015: 228-235.
- Stefan Luidold, Christine Wenzl, Christoph Wagner, Christoph Sagadin. "High temperature corrosion mechanisms of refractories and ferro-alloy slags." *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of The 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, 2016: 55-61.
- Α.Τσετσέκου. *Σημειώσεις μαθήματος 9ου εξαμήνου <<Πυρίμαχα>>* . Αθήνα, 2007.

Ζευγώλης, Εμμανουήλ. *ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ: Θεωρία και Τεχνολογία*. Αθήνα: Εκδοτικός Όμιλος Ίων, 2015.

Κοντόπουλος, Αντώνιος. *Εισαγωγή στα πυρίμαχα υλικά*. ΑΘΗΝΑ: ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π., 1983.

Συγκούνα-Νέου, Παρασκευή. *Εξαγωγική Μεταλλουργία - Πυρομεταλλουργικές και Υδρομεταλλουργικές Διεργασίες*. ΑΘΗΝΑ, n.d.