ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Μελέτη βέλτιστης μεθόδου για την ανάκτηση Σιδήρου (Fe) από απόβλητο προϊόν βιομηχανίας σιδηρονικελίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΙΔΗΡΟΠΟΥΛΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

Επιβλέπουσα
Αν. Καθηγήτρια Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τομέα ΙΙΙ Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής, είχα δίπλα μου ανθρώπους να μου προσφέρουν καθοδήγηση και βοήθεια. Έτσι, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ελένη Μεταξά της οποίας η βοήθεια υπήρξε πολύτιμη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων καθώς και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Στέλιο Κουτσαυτάκη για τη βοήθεια στο θεωρητικό κομμάτι της διπλωματικής μου. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Χάιδω-Στεφανία Καραγιάννη για την υπομονή και την καθοδήγηση της κατά τη συγγραφή αυτής της διπλωματικής.

Περίληψη

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

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

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

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

Abstract

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

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

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

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

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ iii
Περίληψη iv
Abstract iv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ v
Εισαγωγή vii
1. ΝΙΚΕΛΙΟ 2
1.1 Πηγές νικελίου 2
Τις πηγές του νικελίου αποτελούν τρία κυρίως μεταλλεύματα: 2
1.2 Μεταλλουργικά προϊόντα νικελίου 6
1.2.1 Καθαρό νικέλιο 6
1.2.2 Σιδηρονικέλιο 7
1.2.3 Οξείδιο του νικελίου 7
1.2.4 Μέθοδοι εξαγωγής του νικελίου 8
1.2.5 Εξαγωγική μεταλλουργία του νικελίου 8
1.3 ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΑ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ -ΛΑΤΕΡΙΤΗΣ 10
1.3.1 Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών 12
1.4 Τα ελληνικά κοιτάσματα νικελιούχων μεταλλευμάτων 13
1.4.1 Μεταλλογένεση - Ορυκτολογική σύσταση 14
1.5 ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ [12][13] 15
1.5.1 Μετάλλευμα Καστοριάς 15
1.5.2 Ορυκτολογία - Πετρογραφία [14] 15
1.5.3 Χημική ανάλυση μεταλλεύματος Καστοριάς (ΜΕΚ) 17
1.5.4. Κοκομετρική ανάλυση δείγματος μεταλλεύματος Καστοριάς (ΜΕΚ) 19
2. Διεργασίες 23
2.1 Μεταλλουργικά προϊόντα[12][13] 23
2.2 Κατηγορίες μεταλλουργικών διεργασιών 24
2.3. Πυρομεταλλουργικές διεργασίες 25
2.4 Φρύξη 25
2.4.1 Είδη φρύξης 26
2.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ 26
2.6 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥ - ΜΕΘΟΔΟΣ L.M. (L. Moussoulos) 28
2.7 Παραγωγική δραστηριότητα της ΓΜΜ ΑΕ ΛΑΡΚΟ 28

2.7.1 Μεταλλευτική δραστηριότητα 29
2.7.2 Μεταλλουργική δραστηριότητα - Μια σύντομη περιγραφή της μεταλλουργικής επεξεργασίας και οργανωτικής διάρθρωσης του Μεταλλουργικού Συγκροτήματος Λάρυμνας (ΣΕΛ) 29
2.7.3 Περιγραφή τμημάτων - μεταλλουργικών διεργασιών 32
2.7.3.1 Τμήμα διακίνησης και προετοιμασίας πρώτων υλών 32
2.7.3.2 Τμήμα Περιστροφικών Καμίνων (Π/Κ) - Μέθοδος R-L (Rotary Kiln Reduction - Larco) 34
2.7.3.3 Τμήμα Ηλεκτροκαμίνων (Η/Κ) 42
2.7.3.4. Τμήμα Μεταλλακτών (Μ/Τ) 46
2.8. Κατανάλωση ενέργειας για παραγωγή νικελίου 48
2.9 Σκωρία ΛΑΡΚΟ 49
3. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού 52
3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)[26] 52
4. Η ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΝΙΚΕΛΙΟΥ 56
4.1 Εισαγωγή 56
4.2 Σίδηρος 57
4.3 Το σύστημα Fe-O 57
4.4 Θερμοδυναμική των αναγωγικών αντιδράσεων των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου 60
Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 70
1. ΣΚΟΠΟΣ 70
2. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ − ΟΡΓΑΝΑ 70
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ 71
4. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ 71
4. Επεξεργασία SEM 84
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 90
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 92

Εισαγωγή

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

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

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

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

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

Τα πειράματα περιλάμβαναν χώνευση της σκωρίας σε υδροχλωρικό (HCI) και θειικό οξύ (H_2SO_4) . Συνολικά έγιναν μετρήσεις για πέντε διαφορετικές μάζες σκωρίας (5gr, 7,5gr,10gr, 12,5gr και 15gr).

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

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΝΙΚΕΛΙΟ

1. ΝΙΚΕΛΙΟ[1][2]

Το νικέλιο (Ni) έχει ατομικό αριθμό Z = 28, ατομικό βάρος 58,71, ειδικό βάρος στους 20 °C 8,5 g/cm3, ειδική θερμότητα στους 17 °C 0,1034, σημείο τήξεως στους 1.450 °C και σημείο ζέσεως 2.150 °C. Ανακαλύφθηκε από τον Kronstedt το 1751 και παρήχθη από τον Bergman το 1775, κατά την κατεργασία σουηδικών μεταλλευμάτων κοβαλτίου. Η λεπτομερής όμως μελέτη των ιδιοτήτων του έγινε πολύ αργότερα, το 1804 από τον Richter.

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

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

1.1 Πηγές νικελίου[2][3][4][5][6]

Τις πηγές του νικελίου αποτελούν τρία κυρίως μεταλλεύματα:

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

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

Στα θειούχα μεταλλεύματα το κυρίαρχο ορυκτό του νικελίου είναι ο πετλανδίτης (NiS-FeS έως NiS_2-FeS). Γενικά, το νικέλιο ενυπάρχει στα σουλφίδια του σιδήρου, κυρίως στον πυρροτίνη (Fe_nS_{n+1}) και στον πυρίτη (FeS_2), καθώς και σε σουλφίδια του χαλκού, κυρίως στον χαλκοπυρίτη ($CuFeS_2$). Σχεδόν πάντοτε,

συνυπάρχουν ορυκτά κοβαλτίου, καθώς και ενώσεις των μετάλλων της ομάδας της πλατίνας (Pt, Os, Ir, Rh, Ru, Rd). Τα θειούχα μεταλλεύματα αποτελούν σήμερα τη μεγαλύτερη πηγή νικελίου, προέρχονται δε από βαθιές, δύσκολα να εξορυχτούν, αποθέσεις. Επειδή το κόστος της υπογείου εκμεταλλεύσεως αυξάνει σταθερά και η εκμετάλλευση των θειούχων γίνεται προβληματική, μεγάλη προσπάθεια έχει γίνει για την αξιοποίηση της άλλης πηγής νικελίου, τους λατερίτες.

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

Πίνακας 1.1: Παγκόσμια αποθέματα νικελίου (σε χιλιάδες τόνους)

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

Πίνακας 1.2: Επί τοις εκατό παγκόσμια αποθέματα νικελίου

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

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

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

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

Λόγω του τρόπου σχηματισμού τους, οι <u>λατεριτικές αποθέσεις</u> διαφέρουν ευρύτατα σε ότι αφορά στη χημική και στην ορυκτολογική τους σύσταση. Διακρίνονται οι <u>λειμωνιτικές αποθέσεις</u> και οι <u>πυριτικές</u>. Οι λειμωνιτικές έχουν ως χαρακτηριστικό το ότι περιέχουν πολύ σίδηρο και λίγο μαγνήσιο, το δε οξείδιο του

νικελίου βρίσκεται με τη μορφή στερεού διαλύματος στα οξείδια του σιδήρου. Οι πυριτικές έχουν πολύ πυριτικό και μαγνήσιο, χαμηλό όμως σίδηρο. Σε αυτές το νικέλιο, ο σίδηρος και το κοβάλτιο βρίσκονται σε διάφορες αναλογίες, αντικαθιστώντας μέρος του μαγνησίου. Γίνεται έτσι φανερό ότι το νικέλιο μπορεί να βρεθεί σε όλα τα ορυκτά που αποτελούν το λατερίτη (Πίνακας 1.3).

Πίνακας 1.3[3] :Προσεγγιστική επί τοις εκατό σύνθεση των δύο τύπων λατεριτών

	Ni	Co	Fe	MgO	SiO_2	Cr
Λειμωνιτικός οξειδωμένος τύπος	0,8-1,5	0,1-0,2	44-55	5	2-12	1,5-5
Πυριτικός τύπος	1,0-3,0	0,02-0,1	10-40	5-30	20-45	1-2

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

1.2 Μεταλλουργικά προϊόντα νικελίου[1]

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

1.2.1 Καθαρό νικέλιο

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

Πίνακας 1.4[4] :Εμπορικές ποιότητες καθαρού νικελίου

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

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

1.2.2 Σιδηρονικέλιο

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

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

Πίνακας 1.5[6] : Ποιότητες FeNi των κυριότερων παραγωγών

	SLN FN1	**SLN FN2**	**SLN FN3**	**SLN FN4**	**SLN FN-C**	**HANNA**	**LARCO**
(Ní + Co) %	20-30	20-30	20-30	20-28	22-28	49	25-30
Co %	0,60	0,60	0,60	0,60	0,65		
S max. %	0,04	0,04	0,04	0,28	0,07	0,005	0,04
C %	0,04	1,00	1,5-1,8	2,0	1,5-1,8	0,02	0,02
Si %	0,04		1,8-3	1,8-3	1,5-2,5	0,90	0,02
As %							0,20
Cu %						0,10	
P %	0,03		0,03	0,03	0,03	0,01	0,01
Cr %			1,2-1,8	1.2-1,8	1,4-1,8	0,02	0,02
Fe %	Υπόλ.	Υπόλ.	Υπόλ.	Υπόλ.	Υπόλ.	Υπόλ.	Υπόλ.

1.2.3 Οξείδιο του νικελίου

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

Πίνακας 1.6[3]: Εμπορικές ποιότητες οξειδίου του νικελίου των κυριότερων παραγωγών

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

1.2.4 Μέθοδοι εξαγωγής του νικελίου[3]

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

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

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

1.2.5 Εξαγωγική μεταλλουργία του νικελίου[2][7]

Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι

Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι αναφέρονται στην παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi) και matte. Στην περίπτωση του FeNi, το νικέλιο και ο σίδηρος ανάγονται και σε ρευστή κατάσταση διαχωρίζονται από τη σκουριά. Στην περίπτωση της matte απαιτείται η προσθήκη θείου στο τηγμένο σιδηρονικέλιο. Για να αποφευχθεί η

εκρηκτική έκλυση ατμού στην ηλεκτροκάμινο τήξης, αλλά και για καλύτερη εργονομία, ο τροφοδοτούμενος λατερίτης ξηραίνεται ή προθερμαίνεται περίπου μέχρι τους 900 °Cu.

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

- Τήξη της matte με Na_2SO_4 σε κάμινο ανάτηξης και δημιουργία δύο μη αναμίξιμων φάσεων στο τήγμα, CU_2S στην επιφάνεια και Ni_3S_2 στον πυθμένα .
- Αργή ψύξη της matte προς παραγωγή κρυστάλλων Cu_2S και εκφυλισμένης ευτηκτικής φάσης β - Ni_3S_2, η οποία με περαιτέρω βραδεία ψύξη μετασχηματίζεται σε α - Ni_3S_2 αποβάλλοντας Cu_2S που διαχέεται στους πλούσιους σε χαλκό κρυστάλλους. Ακολουθεί διαχωρισμός με θραύση, λειοτρίβηση και επίπλευση.
- Διεργασία καρβονυλίωσης, κατά την οποία η matte αφού στερεοποιηθεί θραύεται, λειοτριβείται και υποβάλλεται σε οξειδωτική φρύξη, απ' όπου παράγεται οξείδιο του νικελίου. Ακολουθεί αναγωγική φρύξη σε περιστροφικό κλίβανο φωταερίου, στους 400 °C. Το νικέλιο εξαερώνεται με μορφή $Ni(CO)_4$ με έκθεση του σε CO στους 50 °C και υψηλή πίεση, και αποσυντίθεται σε πύργο παρασκευής pellets νικελίου στους 180°C.

Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι

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

Στην εκχύλιση με αμμωνία, κατά τη μέθοδο Nicaro , απαιτείται προθέρμανση και αναγωγή του μεταλλεύματος , όπως και στην παραγωγή του FeNi. Όταν ο χαλκός και το κοβάλτιο βρίσκονται σε αξιόλογα ποσοστά, τότε η εκχύλιση γίνεται υπό πίεση όπου η αμμωνία διαλυτοποιεί το νικέλιο, τον χαλκό και το κοβάλτιο, δίνοντας αμίνες. Ακολουθεί υδρομεταλλουργικός διαχωρισμός και η ανάκτηση του νικελίου ολοκληρώνεται με αναγωγή, σε μορφή κόνεως, με υδρογόνο (μέθοδος Sherrit-Gordon).

Η μέθοδος εκχύλισης με οξύ περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση του νικελίου και κοβαλτίου σε θειικό οξύ, σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Κύρια λειτουργική

επιβάρυνση της μεθόδου είναι το κόστος του θειικού οξέος, του οποίου η κατανάλωση αυξάνει όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε μαγνήσιο.

1.3 ΝΙΚΕΛΙΟΥΧΑ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ -ΛΑΤΕΡΙΤΗΣ

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

Τα μαγματικά νικελιούχα σουλφίδια, με περιεκτικότητα 2-5% σε Ni, σχετίζονται με διεισδύσεις μεγάλων ή μικρών θολεϊτικών σωμάτων ή κοματιϊτών πλουσίων σε μαγνήσιο[8] .Περιέχουν πετλανδίτη - πυρροτίνη σαν κύρια ορυκτά του νικελίου, καθώς επίσης χαλκοπυρίτη και πυρίτη.[9]

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

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη λατεριτική αποσάθρωση εξαρτώνται, κατά κύριο λόγο, από το pH του περιβάλλοντος, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και το ιοντικό δυναμικό. Οι κυριότεροι παράγοντες που ρυθμίζουν την ένταση της αποσάθρωσης είναι το είδος του πετρώματος, η θερμοκρασία, οι βροχοπτώσεις, η γεωμορφολογία κ.ά. Οι συνθήκες αυτές, σε συνδυασμό με τις μεταβολές του pH και του δυναμικού, συντελούν στην απομάκρυνση υδατοδιαλυτών στοιχείων όπως καλίου, νατρίου, μαγνησίου, κ.ά. και στην παραμονή των αδιαλύτων σιδήρου και αλουμινίου. Έτσι, δημιουργείται επί τόπου ένα εμπλούτισμα οξειδίων σιδήρου και αλουμινίου (λατερίτες), πλούσιο είτε σε σίδηρο, οπότε καλείται <u>λατεριτικό σιδηρουετάλλευμα</u>, είτε σε αλουμίνιο, οπότε αναφερόμαστε στους βωξίτες.[9]

Το νικέλιο στους νικελιούχους λατερίτες βρίσκεται σε μικρά ποσά στο πλέγμα ορυκτών όπως ο ολιβίνης $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (0,3% Ni) και οι πυρόξενοι (0,03 - 0,06% Ni) αντικαθιστώντας το Mg. Ένας περιδοτίτης περιέχει περίπου 0,2% Ni , ενώ ένας

πτυροξενίτης 0,15% Ni. Οι σερπεντινίτες περιέχουν λίγο μεγαλύτερα ποσοστά νικελίου.[10]

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

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

❖ Η μετατροπή των υπερβασικών πετρωμάτων σε λατερίτες είναι μια περίπλοκη διαδικασία με κύρια χαρακτηριστικά τη διαλυτοποίηση και την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των $Si0_2$ και MgO, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου οξειδώνεται και παραμένει στα ανώτερα τμήματα του profile σαν Fe_2O_3 (αιματίτης) ή FeOOH (γκαιτίτης) ή και $Fe(OH)_3$**.** Εκτιμάται ότι περίπου το 90% του σιδήρου συγκεντρώνεται επί τόπου.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τις οποιεσδήποτε εξαλλοιώσεις των υπερβασικών πετρωμάτων λαμβάνονται υπόψη δύο σημαντικότατα φαινόμενα, η σερπεντινίωση και η λατεριτίωση, που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων SiO_2.[8]

❖ Οι νικελιούχοι λατερίτες παρουσιάζουν κατά κανόνα ομοιομορφία στην εμφάνιση τους, με ανάπτυξη χαρακτηριστικής ζώνωσης. Έτσι, ένα τυπικό λατεριτικό profile μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες ζώνες:

στην ανώτερη ζώνη ("A"), η οποία έχει υψηλή περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 και χαμηλή σε SiO_2 και MgO (λειμωνιτική ζώνη),

στην κατώτερη ζώνη ("B"), με υψηλές περιεκτικότητες σε SiO_2 και MgO και χαμηλή σε $Fe_20$3 (σαπρολιθική ζώνη).

Το νικέλιο ως επί το πλείστον συγκεντρώνεται στη ζώνη "B", απορροφάται όμως και κατά τον σχηματισμό των σιδηροξειδίων στη λειμωνιτική ζώνη (νικελιούχος λειμωνίτης, $(Fe,Ni)0(OH)\text{-}nH_20$). Η συνύπαρξη των δύο αυτών ζωνών δεν είναι

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

Συμπερασματικά λοιπόν θεωρείται ότι η ζώνη "Α" συνίσταται κυρίως από οξείδια - υδροξείδια σιδήρου, ενώ η "Β" κυρίως από πυριτικές ενώσεις.[8][9][10]

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

1.3.1 Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών

Η γνώση για το είδος των ορυκτών που επικρατούν, όπως επίσης και για το είδος των ορυκτών-φορέων του Ni ή τουλάχιστον των ορυκτών που σε αυτά κυρίως καταμερίζεται το Ni, λύνει κατά ένα μεγάλο ποσοστό το πρόβλημα, τόσο της κατανόησης του τρόπου σχηματισμού των λατεριτών, όσο και της επιλογής της μεταλλουργικής επεξεργασίας του μεταλλεύματος.

Γενικό χαρακτηριστικό των λατεριτικών κοιτασμάτων είναι η χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητα πολλών από τα νεοσχηματιζόμενα ορυκτά, γεγονός που συνεπάγεται μεγάλη κρυσταλλική αταξία και πολλές κρυσταλλικές ατέλειες. Στην εξέλιξη αυτή πολύ μεγάλη επίδραση έχει η μετανάστευση του κολλοειδούς SiO_2 το οποίο έχει μεγάλη απορροφητική ικανότητα και εξαιρετικά αναπτυγμένη επιφάνεια επαφής με τα διάφορα στερεά σωματίδια. Με την παρουσία του στο διάλυμα, τα οξείδια του σιδήρου καθιζάνουν σαν "άμορφα" ή "σχεδόν άμορφα". Η όλη εξέλιξη ευνοεί την αντικατάσταση ιόντων Fe^{3+} από Ni^{2+} με ταυτόχρονες αντισταθμιστικές αντικαταστάσεις Si^{4+} είτε Al^{3+} στο πλέγμα ορισμένων κρυστάλλων σιδηροξειδίων. Βασικό συστατικό της λειμωνιτικής ζώνης είναι τα οξείδια του σιδήρου, ένυδρα ή μη όπως ο γκαιτίτης, ο αιματίτης, ο λεπιδοκροκίτης και ένυδρα του αλουμινίου όπως ο

γυββσίτης. Συμμετέχουν επίσης ο μαγνητίτης, ο καολινίτης, ο μοντμοριλλονίτης, ο χρωμίτης, οι χρωμοσπινέλιοι και ένυδρα οξείδια του μαγγανίου. Το νικέλιο στη ζώνη αυτή σχετίζεται με τον γκαιτίτη, που αποτελεί ίσως τον κύριο φορέα του.[9]

Το κολλοειδές SiO_2 σε κατώτερα τμήματα του profile συνδεόμενο με Al και Mg-Ni θα σχηματίσει τα περισσότερα από τα νεοσχηματιζόμενα νικελιούχα πυριτικά ορυκτά, τα αναφερόμενα ως <u>ναρνιερίτες</u>. Στη σαπρολιθική ζώνη συγκεντρώνεται το μεγαλύτερο ποσοστό νικελίου υπό τη μορφή αυτή, δηλαδή των νικελιούχων πυριτικών ορυκτών (έναντι των ζωνών των οξειδίων). Η περιεκτικότητα σε Ni στα διάφορα πυριτικά ορυκτά μπορεί να φθάνει σε πολύ υψηλές τιμές, ταυτόχρονα δε μπορεί να είναι πολύ μεγάλος και ο καταμερισμός του Ni σε πυριτικές φάσεις.[8]

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

Τα πυριτικά ορυκτά είναι κυρίως φυλλοπυριτικά, γεγονός που οφείλεται στην ευκολία με την οποία η πυρίτια ($S1O_2$), αφού απελευθερωθεί από το μητρικό πέτρωμα στη ζώνη αποσάθρωσης , πολυμερίζεται στη "φυλλώδη" δομή των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Τα σπουδαιότερα από τα νικελιούχα πυριτικά ορυκτά που συναντώνται σε αυτή τη ζώνη είναι ο σερπεντίνης, ο μοντμοριλλονίτης, ο τάλκης, ο σεπιόλιθος και ο χλορίτης.[9] Στα ορυκτά του σερπεντίνη συμμετέχουν τόσο ο λιζαρδίτης, όσο και ο χρυσοτίλης, ενώ ο αντιγορίτης είναι σπάνιος.

1.4 Τα ελληνικά κοιτάσματα νικελιούχων μεταλλευμάτων

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

Έχουν εντοπιστεί και ερευνηθεί κατά καιρούς επαρκώς ή και ανεπαρκώς εμφανίσεις καθ' όλο το μήκος και εύρος της παραπάνω ζώνης. Από τις πραγματοποιηθείσες έρευνες συνάγεται το συμπέρασμα, ότι ο κύριος όγκος των αποθεμάτων είναι ο πιο

σημαντικός της παραπάνω μεταλλοφορίας και εντοπίζεται στις περιοχές της Κεντρικής Εύβοιας, της Λοκρίδας και της Καστοριάς.[8][9][11]

1.4.1 Μεταλλογένεση - Ορυκτολογική σύσταση

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

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

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

Τα σιδηρονικελιούχα ελληνικά μεταλλεύματα είναι, επομένως, ιζηματογενούς προέλευσης, αποτιθέμενα επί παλαιογεωγραφικών επιφανειών. Επικάθονται πάνω σε ιουρασικούς ασβεστόλιθους ή οφιόλιθους ή και στους δύο κατά περίπτωση. Καλύπτονται -εκτός από τις περιπτώσεις που οφείλονται σε τεκτονικά αίτια- από παχύ στρώμα ασβεστόλιθων ανωκρητιδικής ηλικίας.

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

Η μέση περιεκτικότητα σε νικέλιο των σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων κυμαίνεται από 0,8 -1,5% κ.β. περίπου. Κύριος φορέας του νικελίου είναι ο νικελιούχος χλωρίτης, ενώ έχουν εντοπιστεί μικρότερης σημασίας νικελιούχα ορυκτά, όπως οι νεπουίτης, τάλκης, μοντμοριλλονίτης, τακοβίτης κ.ά.[9] Το νικέλιο είναι τυχαίως κατανεμημένο εν γένει κατά το πάχος των κοιτασμάτων και μόνο για το

κοίτασμα του Αγ. Ιωάννη (Λοκρίδα) υφίσταται η νομοτέλεια της συγκεντρώσεως του στη βάση του κοιτάσματος, που είναι σύνηθες φαινόμενο για τα μεγάλα κοιτάσματα οξειδωμένων μεταλλευμάτων της Ν. Καληδονίας, της Κούβας κ.ά. και που επιτρέπει την εκλεκτική εκμετάλλευση τους.[11]

1.5 ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ [12][13]

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

1.5.1 Μετάλλευμα Καστοριάς

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

1.5.2 Ορυκτολογία - Πετρογραφία [14]

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

Ο λατερίτης Καστοριάς αποτελείται κυρίως από σιδηρονικελιούχο σερπεντίνη [Mg3Si20$_5$(0H)4], σιδηρονικελιούχο μαγνησιακό κρουστεντίτη, ασβεστίτη και χαλαζία. Με μικρά ποσά μετέχουν ο γκαιτίτης, ο αιματίτης, ο σαπωνίτης, ο χρωμίτης, ο τάλκης [$Mg_6Si_8O_2D(OH)_4$] και ο τρεμολίτης [$Ca_2Mg_5SiBO_{22}(OH)_2$].

Ο σερπεντίνης είναι το κυρίαρχο ορυκτό στον παραπάνω σχηματισμό. Σε μερικές περιπτώσεις αντικαθίσταται από τον κρουνστεντίτη, ο οποίος είναι ένα πλούσιο σε σίδηρο πυριτικό ορυκτό. Ο ασβεστίτης εμφανίζεται ως φλεβικό ορυκτό και ως μικρά εγκλείσματα μέσα στο πλέγμα του σερπεντίνη, ενώ η περιεκτικότητα του στο ορυκτό είναι μεγαλύτερη από 20%. Λόγω της εμφάνισης του ασβεστίτη με τη

μορφή φλεβιδίων και εγκλεισμάτων στο σερπεντινικό πλέγμα, είναι δυσχερής η αποδέσμευση του από το μετάλλευμα. Τέλος, ο χαλαζίας ο οποίος, ως ένα βαθμό, αντικαθιστά ψευδομορφιακά τον σερπεντίνη, βρίσκεται συχνά συσχετισμένος με τον ασβεστίτη. Επίσης, συναντάται συχνά ως μικρά εγκλείσματα στο πλέγμα του σερπεντίνη.

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

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

Ο κρουνστεντίτης έχει γενικό τύπο $(Fe_8^{2+}Fe_4^{3+})(Si_4Fe4^{3+})O_{20}(OH)i6$. Κάποιο ποσοστό από το Fe^{2+} μπορεί να αντικατασταθεί από Mg. Επίσης, ο λόγος $Si:Fe^{3+}$ λαμβάνει τιμές από 1:1 έως 3:1. Ο κρουνστεντίτης είναι ένα σιδηρονικελιούχο μαγνησιακό ορυκτό στο κοίτασμα της Καστοριάς που η χημική του σύνθεση ποικίλλει. Το περιεχόμενο $Si0_2$ κυμαίνεται από 12,82 έως 23,47%, το MgO από 3,15 έως 8,69% και το NiO από 2,78 έως 11,5%. Αυτό το ορυκτό και ο χλωρίτης αποτελούν τους κύριους φορείς νικελίου στο μετάλλευμα της Καστοριάς.

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

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

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

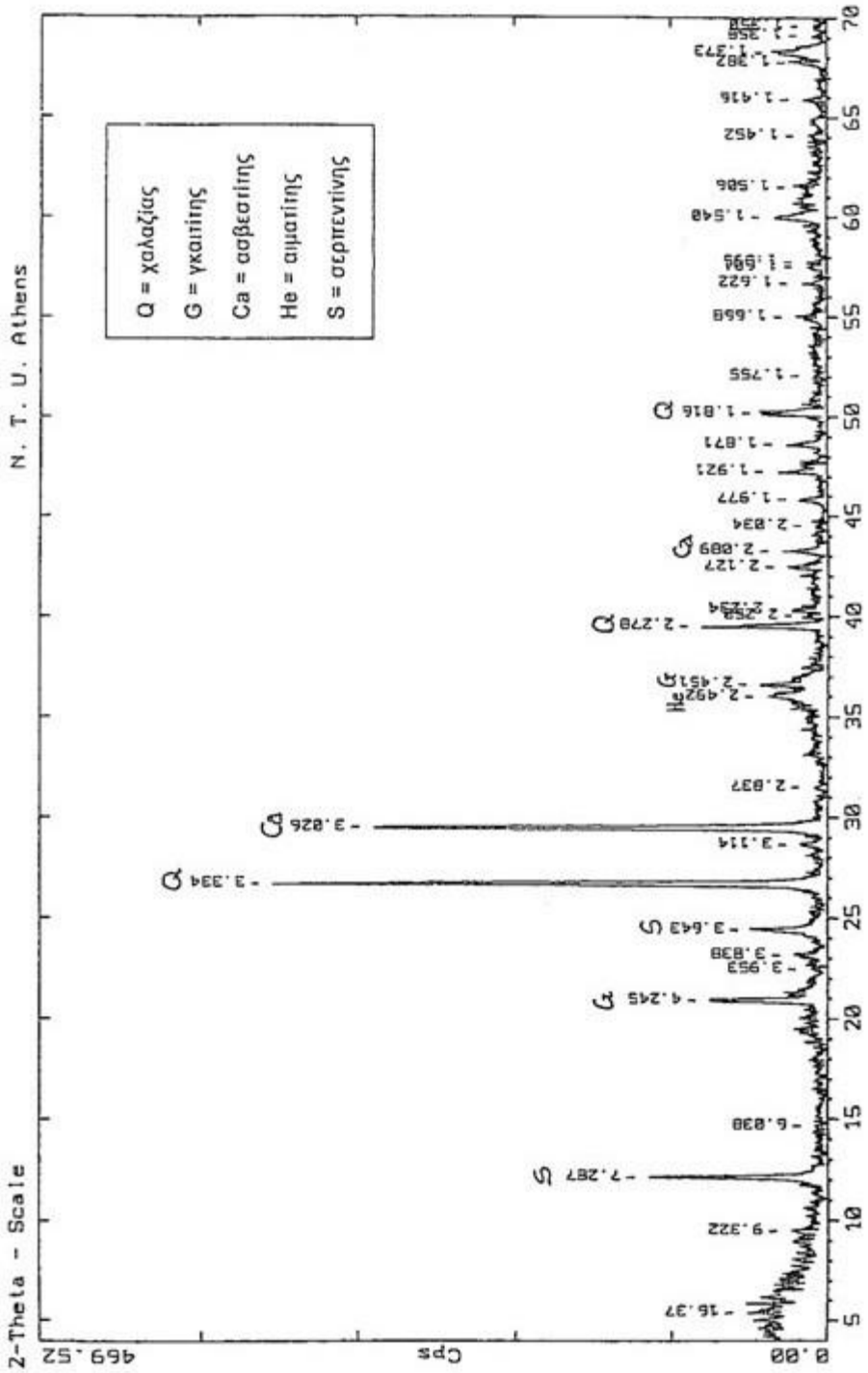
1.5.3 Χημική ανάλυση μεταλλεύματος Καστοριάς (ΜΕΚ)

Η γενική χημική ανάλυση του ΜΕΚ δίνεται στον Πίνακα 1.7.

Πίνακας 1.7: Χημική ανάλυση μεταλλεύματος Καστοριάς

Συστατικά	**% κ.β.**
Fe_20_3	14,36
Nitot	1,21
Co	0,04
CaO	9,52
MgO	16,60
Al_20_3	0,76
Cr_20_3	0,87
Mn_30_4	0,23
S	0,01
C ($C0_3^{=}$)	2,41
SiG_2	37,66
Α.Π. (στους 1000°C)	16,10
Σύνολο	**99,77**
Fe_{tot}	**10,04**

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



Εικόνα 1.1: Ακτινόγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για το μετάλλευμα της Καστοριάς

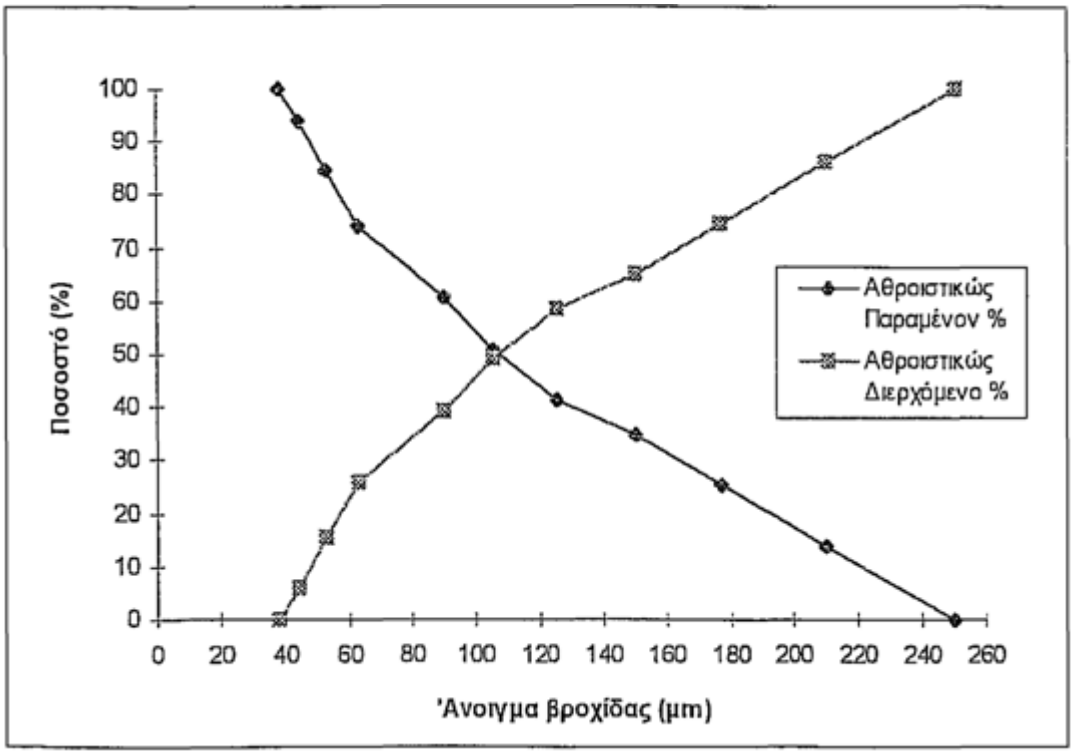
1.5.4. Κοκομετρική ανάλυση δείγματος μεταλλεύματος Καστοριάς (ΜΕΚ)

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

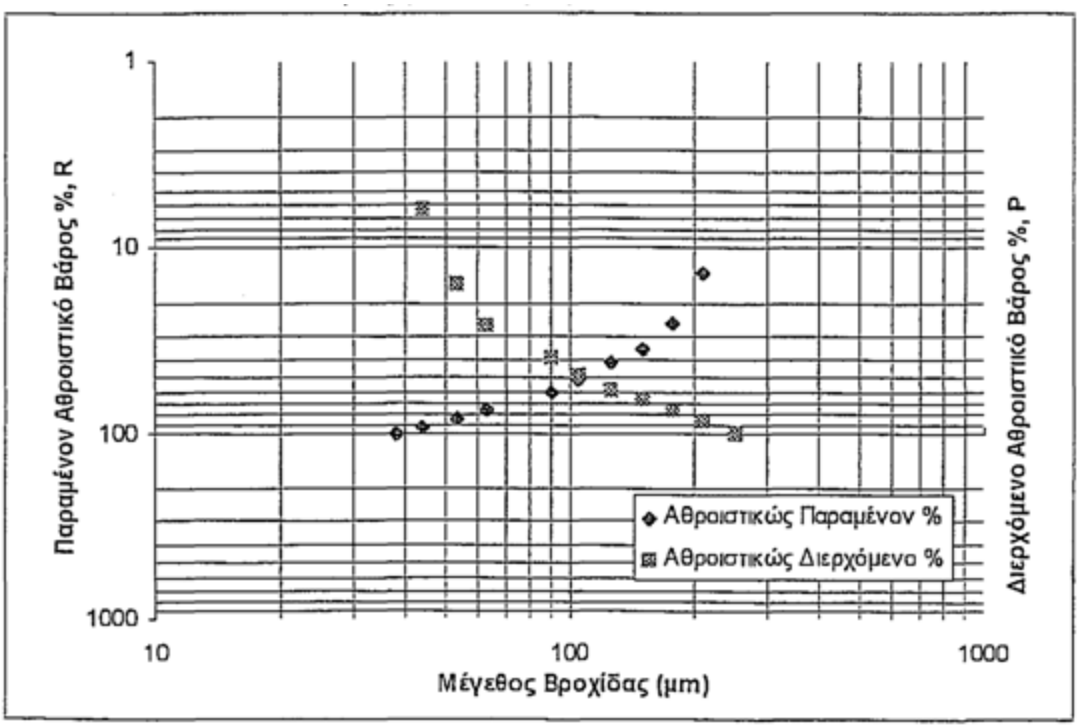
Πίνακας 1.8: Κοκκομετρική ανάλυση μεταλλεύματος Καστοριάς με κοκκομετρία -60 +400 mesh

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

Ποσοστό απωλειών κοσκίνισης: 1,73%



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



Εικόνα 1.3: Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης Rosin- Rammler για το δείγμα μεταλλεύματος Καστοριάς με κοκκομετρία -60 + 400 mesh

Πίνακας 1.9: Κοκκομετρική ανάλυση μεταλλεύματος Καστοριάς με κοκκομετρία -270 +400mesh

Κοκκομετρικό Κλάσμα		**Βάρος**	**Ποσοστό**	**Αθροιστικώς Παραμένον**	**Αθροιστικώς Διερχόμενο**
(mesh)	(μιτι)	**(9)**	**(%)**	**(%)**	**(%)**
+270	+53	0,00	0.00	0.00	100.00
-270 +325	-53 +44	11.17	68.82	68.82	31.18
-325 +400	-44 +38	5.06	31.18	100.00	0.00
Σύνολο		16.23	100.00		

Ποσοστό απωλειών κοσκίνισης; 0,5%

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

2. Διεργασίες[12][13]

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

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

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

2.1 Μεταλλουργικά προϊόντα[12][13]

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

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

Τα κράματα είναι το δεύτερο σημαντικό προϊόν του μεταλλουργικού εργοστασίου Και προορίζονται για χρήση ως έχουν ή αποτελούν πρώτη ύλη παραγωγής άλλου προϊόντος. Τα σιδηροκράματα (σιδηρομαγγάνιο, σιδηροπυριτίο, σιδηρονικέλιο κ.ά.) αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία κραμάτων που χρησιμοποιεί η ίδια η σιδηρομεταλλουργία είτε για την παραγωγή χάλυβα είτε για την πραγματοποίηση διαφόρων διεργασιών π.χ. για την αποξείδωση μεταλλικών λουτρών.

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

2.2 Κατηγορίες μεταλλουργικών διεργασιών [12][13]

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

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

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

2.3. Πυρομεταλλουργικές διεργασίες[13]

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

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

2.4 Φρύξη[12][13]

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

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

2.4.1 Είδη φρύξης[12][13]

Υπάρχουν διάφορα είδη φρύξης, όπως:

- Η οξειδωτική φρύξη, η οποία εφαρμόζεται κυρίως σε θειούχα μεταλλεύματα ή συμπυκνώματα και μπορεί να είναι μερική ή ολική.
- Η θειωτική φρύξη, που σκοπό έχει τη μετατροπή θειούχων μεταλλικών ενώσεων σε θειικές, συνήθως πριν από μια υδρομεταλλουργική κατεργασία.
- Η χλωριωτική φρύξη, με σκοπό τη δημιουργία χλωριούχων ενώσεων που μπορούν να συμπυκνωθούν από την αέρια φάση (αν είναι πτητικές) ή να εκχυλιστούν από τη στερεά φάση (αν είναι υδατοδιαλυτές).
- Η συσσωματική φρύξη, η οποία επεμβαίνει συγχρόνως στο χημικό και στο μηχανικό χαρακτήρα της πρώτης ύλης. Συνδυάζεται, συνήθως, με την οξειδωτική φρύξη και εφαρμόζεται στα θειούχα μεταλλεύματα (ή συμπυκνώματα).
- Η αναγωνική φρύξη, που έχει σκοπό την αναγωγή ανωτέρου οξειδίου σε κατώτερο ή την παραγωγή μετάλλου σε στερεή κατάσταση με τη βοήθεια αναγωγικού μέσου. Όταν πραγματοποιείται ελεγχόμενη μετατροπή (αναγωγή) του αιματίτη (Fe_2O_3) σε μαγνητίτη (Fe_3O_4), ώστε να εφαρμοστεί μαγνητικός διαχωρισμός, λέμε ότι έχουμε μαγνητική φρύξη.
- Η εξαεριωτική φρύξη, κατά την οποία επέρχεται οξείδωση και απομάκρυνση άλλων στοιχείων σε μορφή πτητικών οξειδίων ή μετάλλων.

2.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΙΚΕΛΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ[2][3][15][16]

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

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

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

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

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

Πίνακας 2.1: Ενέργεια Παραγωγικής Διαδικασίας

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

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

Η μέθοδος L.M. αναπτύχθηκε στην Ελλάδα και βρήκε εφαρμογή στο Μεταλλουργικό Συγκρότημα της Λάρυμνας Λοκρίδας (ΛΑΡΚΟ) για την αξιοποίηση των γύρω από την περιοχή απαντώντων ιδιόμορφων λατεριτικών μεταλλευμάτων. Σε αντίθεση με τους συνήθεις λατερίτες, τα ελληνικά μεταλλεύματα έχουν χαμηλή περιεκτικότητα ύδατος και σχετικά υψηλή Al_20_3. Εκτεταμένες, βιομηχανικής κλίμακας, δοκιμές απέδειξαν ότι το πεδίο εφαρμογής της μεθόδου εκτείνεται και πέρα των ελληνικών λατεριτών, καλύπτοντας όλους τους τύπους μεταλλεύματος από τον κλασσικό λατερίτη μέχρι των μιγμάτων αυτού με γαρνιερίτη, τα οποία απαντώνται αρκετά συχνά στην πράξη.

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

2.7 Παραγωγική δραστηριότητα της ΓΜΜ ΑΕ ΛΑΡΚΟ

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

2.7.1 Μεταλλευτική δραστηριότητα[16]

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

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

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

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

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

Το βιομηχανικό συγκρότημα που είναι εγκατεστημένο στη Λάρυμνα αποτελεί τη Μεταλλουργική Μονάδα της ΛΑΡΚΟ Α.Ε. Είναι ο κύριος κορμός της εταιρείας, όπου γίνεται η αξιοποίηση των λατεριτών με τις κατάλληλες πυρομεταλλουργικές μεθόδους για την απόληψη του FeNi από τον όγκο του τροφοδοτούμενου μεταλλεύματος. Κύριοι προμηθευτές αυτών των μεταλλευμάτων είναι τα ορυχεία της εταιρείας, που βρίσκονται στην περιοχή της Β. Εύβοιας και στη θέση Αγ. Ιωάννη Βοιωτίας. Τα τελευταία χρόνια έχουν επίσης τροφοδοτηθεί με επιτυχία στο ΣΕΛ ποσότητες μεταλλεύματος από κοιτάσματα του νομού Καστοριάς. Η μεταλλουργική επεξεργασία των λατεριτών βασίζεται στο συνδυασμό περιστροφικών καμίνων (Rotary Kilns), ηλεκτρικών καμίνων (Electric Furnaces) και μεταλλακτών τύπου OBM (Converters). Η εφαρμοζόμενη μέθοδος εξαγωγής του κράματος FeNi είναι πυρομεταλλουργική, γνωστή ως μέθοδος S-L (Smelting Nickel - Larco) και πρόκειται

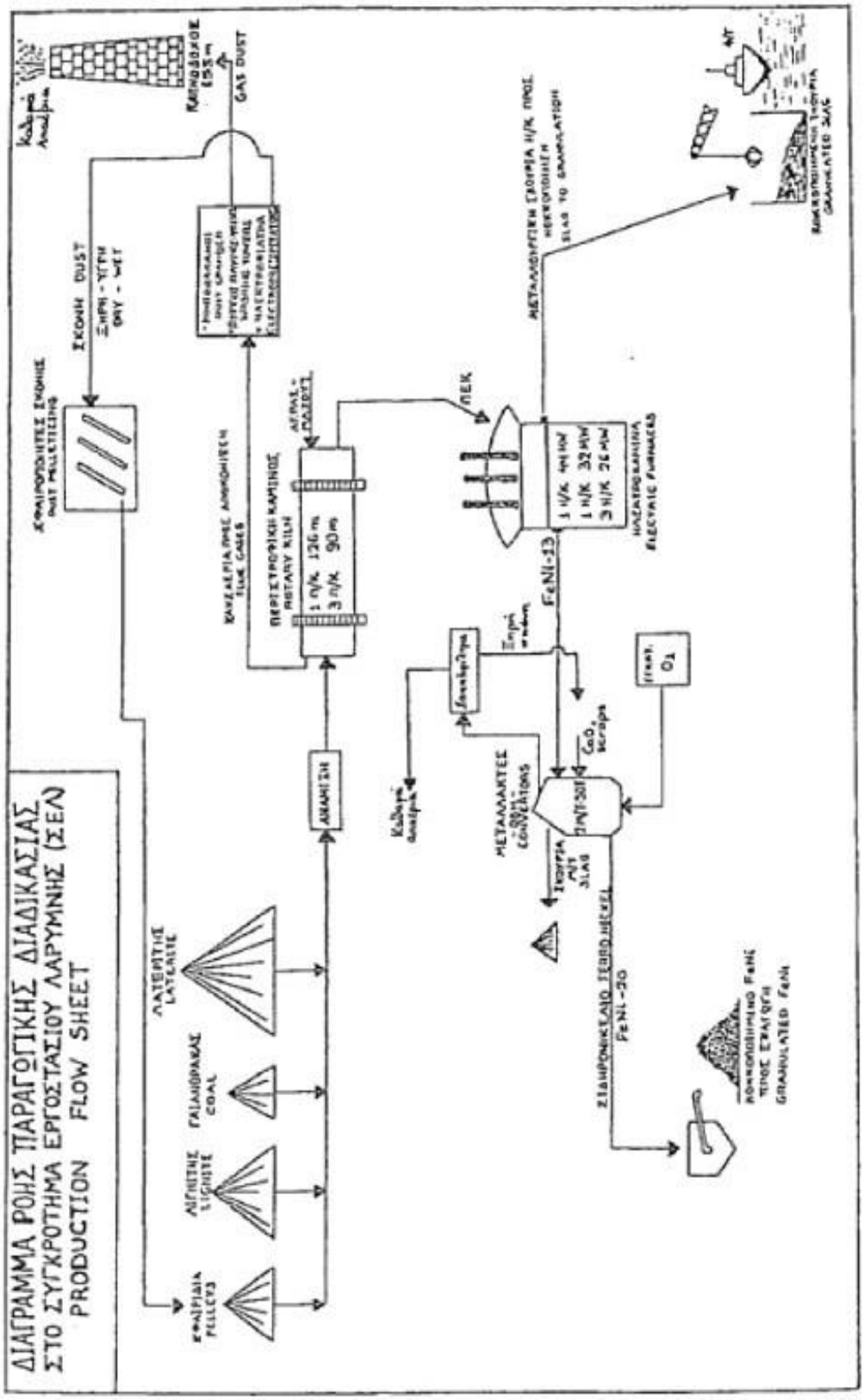
για εξέλιξη της μεθόδου L-M, προσαρμοσμένη στις ειδικές συνθήκες για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων.

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

- ***Τμήμα ΠΟ****: Ασχολείται με τη διακίνηση και αποθήκευση του μεταλλεύματος και των στερεών καυσίμων. Επίσης, ασχολείται με τη θραύση και λειοτρίβηση του μεταλλεύματος από τα μεταλλεία του Αγ. Ιωάννη, καθώς και με τη διακίνηση της σκωρίας των Η/Κ και των χιτώνων των Π/Κ.*
- ***Τμήμα Π1****: Ασχολείται με την ανάμιξη πρώτων υλών και τη δημιουργία μίγματος, όπως επίσης και με την προαναγωγή σε Π/Κ για την παραγωγή ΠΕΚ (Προϊόν Εξαγωγής της Καμίνου). Ακόμη, στην αρμοδιότητα του Τμήματος είναι η εγκατάσταση Pellets από το κύκλωμα αποκονίωσης των Π/Κ.*
- ***Τμήμα Π2****: Ασχολείται με την τήξη και την αναγωγή του ΠΕΚ σε Η/Κ για την παραγωγή FeNi (περιεκτικότητας 13% σε Ni, περίπου), και την παραγωγή της σκωρίας των Η/Κ.*
- ***Τμήμα Π3****: Στο τμήμα αυτό γίνεται ο εμπλουτισμός, με εμφύσηση 0_2 σε μεταλλάκτη τύπου OBM, του FeNi των Η/Κ. Παράγεται FeNi με 20%, περίπου, Ni. Επίσης, το τμήμα Π3 ασχολείται με την παραγωγή, θραύση, μαγνητικό διαχωρισμό και διακίνηση της πλούσιας σε Ni σκωρίας των μεταλλακτών.*

Το τελικό προϊόν διατίθεται κοκκοποιημένο στην αγορά.[18]

Στο διάγραμμα που ακολουθεί γίνεται παρουσίαση της παραγωγικής διαδικασίας στο συγκρότημα της ΛΑΡΚΟ στη Λάρυμνα (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας στο συγκρότημα εργοστασίου Λάρυμνας

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

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

2.7.3 Περιγραφή τμημάτων - μεταλλουργικών διεργασιών

2.7.3.1 Τμήμα διακίνησης και προετοιμασίας πρώτων υλών

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

Το μετάλλευμα της Καστοριάς είναι πλουσιότερο σε νικέλιο από αυτό του Αγ. Ιωάννη και αυτό είναι πιο πλούσιο σε νικέλιο από το μετάλλευμα της Ευβοίας. Η περιεκτικότητα σε Ni του ΜΕΚ είναι 1,4%, κατά μέσο όρο, του ΜΕΙ 1,15% και του ΜΕΕ 1%. Το μετάλλευμα Ευβοίας έρχεται στο εργοστάσιο με κοκκομετρία -25mm, ενώ αυτό του Αγ. Ιωάννη λειοτριβείται σε κλειστό κύκλωμα και δίνει τελικό προϊόν κοκκομετρίας - 35mm περίπου. Μια τυπική χημική σύσταση του ΜΕΕ δίνεται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2[18]: Τυπική χημική σύσταση του ΜΕΕ

FeO (%)	$Fe_{to}t$ (%)	Ni (%)	Co (%)	SiO_2 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al_2O_3 (%)	Cr_2O_3 (%)	S (%)	Mn_3O_4 (%)
43,50	**30,40**	**1,00**	**0,06**	**30,80**	**2,50**	**3,20**	**6,05**	**2,55**	**0,10**	**0,30**

Απώλεια πύρωσης: 5,60%

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

Πίνακας 2.3[18]: Τυπική χημική σύσταση του λιγνίτη

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

Μια τυπική ανάλυση του γαιάνθρακα είναι η παρακάτω:

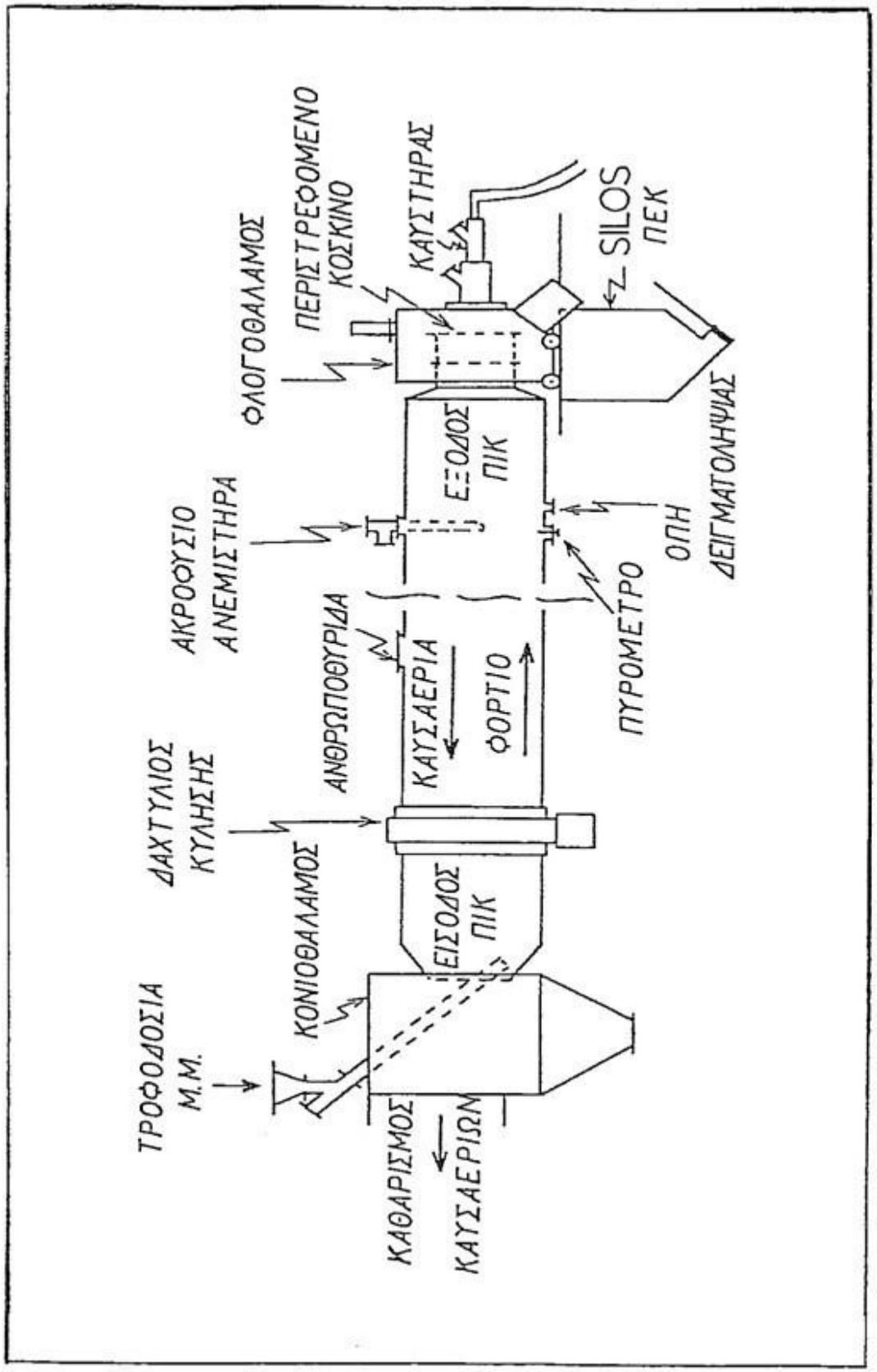
Πίνακας 2.4[18]: Τυπική χημική σύσταση του γαιάνθρακα

Υγρασία (%)	**Τέφρα (%)**	**Πτητικά (%)**	**Cfix (%)**	**Α.Θ.Δ. (kcal/kg)**
8,23	21,62	25,50	52,89	5557

Οι πρώτες ύλες μεταφέρονται από τους αποθηκευτικούς χώρους του Εργοστασίου σε σιλό που βρίσκονται στην περιοχή της ανάμιξης. Ανάλογα με τις αναλύσεις των πρώτων υλών, από κάθε σιλό εξάγεται προκαθορισμένη ποσότητα, Ρυθμιζόμενη με τη βοήθεια δοσομετρικού ζυγού. Το μεταλλουργικό μίγμα που προκύπτει οδηγείται με κλειστές μεταφορικές ταινίες στα σιλό των πύργων τροφοδοσίας και τροφοδοτείται στις 4 περιστροφικές καμίνους . Στο τμήμα πρώτων υλών γίνεται και η διακίνηση της σκόνης που συλλέγεται στις Γ, καταστάσεις "ξηρής" και "υγρής" αποκονίωσης των Π/Κ. Η σκόνη αυτή είναι υλικό παρόμοιο με το μίγμα πρώτων υλών. Επίσης, το τμήμα αυτό ασχολείται και με τη διακίνηση της σκωρίας των Η/Κ, αλλά και με τους χιτώνες των Π/Κ. Η σκωρία των Η/Κ εξερχόμενη ρευστή, ψύχεται και κοκκοποιείται ταυτόχρονα με εκτόξευση θαλασσινού νερού. Ένα μέρος από αυτή απορρίπτεται στη θάλασσα και το υπόλοιπο πωλείται ως υλικό αμμοβολής ή ως αδρανές υλικό σε τσιμεντοβιομηχανίες. Οι χιτώνες είναι συσσωματώματα που δημιουργούνται στη ζώνη υψηλών θερμοκρασιών των Π/Κ. Διαχωρίζονται στην έξοδο της Π/Κ με κόσκινο από το ΠΕΚ και διακινούνται μέσω του τμήματος για επανατροφοδότηση μετά από θραύση.[17][18][19][20]

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

Σύμφωνα με την προηγούμενη ενότητα, το μεταλλουργικό μίγμα συγκεντρώνεται σε σιλό και τροφοδοτείται στις τέσσερις περιστροφικές καμίνους. Οι τελευταίες έχουν συνολική ικανότητα τροφοδοσίας 475 t/h (125, 80, 90 και 180 t/h). Κατά μήκος των Π/Κ υπάρχουν πυρόμετρα για την παρακολούθηση, τον έλεγχο και τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του φορτίου. Υπάρχουν επίσης ανεμιστήρες με μεταβαλλόμενη παροχή 3έρα για τη διατήρηση του διαγράμματος των θερμοκρασιών και κατάλληλες οπές δειγματοληψίας και ανθρωποθυρίδες.[18] Στην Εικόνα 2.2 δίνεται σχηματική παράσταση της Π/Κ.

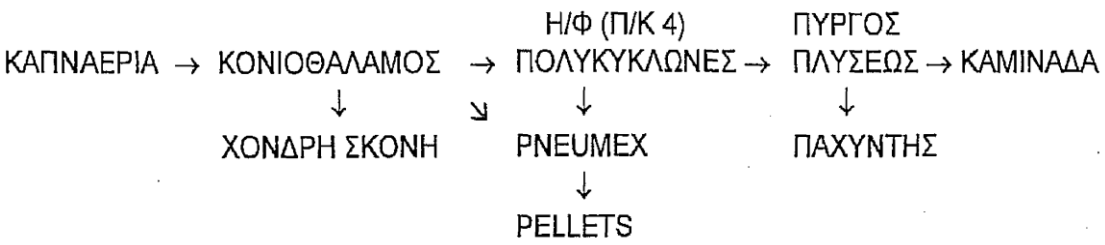


Εικόνα 2.2: Σχηματική παράσταση περιστροφικής καμίνου (Π/Κ)

Συνεπώς, το νικελιούχο λατεριτικό μετάλλευμα ύστερα από λειοτρίβηση σε μέγεθος κόκκου -15mm αναμιγνύεται με τα στερεά καύσιμα (λιγνίτης, γαιάνθρακας) και τα συσφαιρώματα (pellets) και τροφοδοτείται στην Π/Κ.[22] Εκεί προθερμαίνεται και ανάγονται εκλεκτικά τα οξείδια Ni και Fe.

Ο λατερίτης και τα καύσιμα περιέχουν λεπτόκοκκο υλικό. Σε αυτό προστίθεται και εκείνο που παράγεται με την ανάδευση στις περιστροφικές καμίνους. Μέρος από αυτή τη σκόνη (6,5% περίπου του λατερίτη) παρασύρεται από τα απαέρια της καμίνου, που κινούνται σε αντιρροή με το φορτίο. Η συγκέντρωση της σκόνης φτάνει τα 100-120 g/Nm^3 των απαερίων και αποτελεί πλούσια πρώτη ύλη, τόσο σε Ni, όσο και σε C. Η ανάλυση της σκόνης αυτής δίνεται στον Πίνακα 5.4, ενώ στον Πίνακα 5.5 δίνεται η ανάλυση των αερίων μετά τον καθαρισμό. Η συγκράτηση της σκόνης γίνεται με συνδυασμό ξηρής και υγρής αποκονίωσης στις Π/Κ No 1, 2 και 3 και με ξηρή αποκονίωση στη No 4. Τα διαγράμματα ροής του κυκλώματος αποκονίωσης των Π/Κ 1,2,3 καθώς και της No 4, δίνονται στις Εικόνες 2.3 και 2.4 αντίστοιχα.[20][22][23]

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



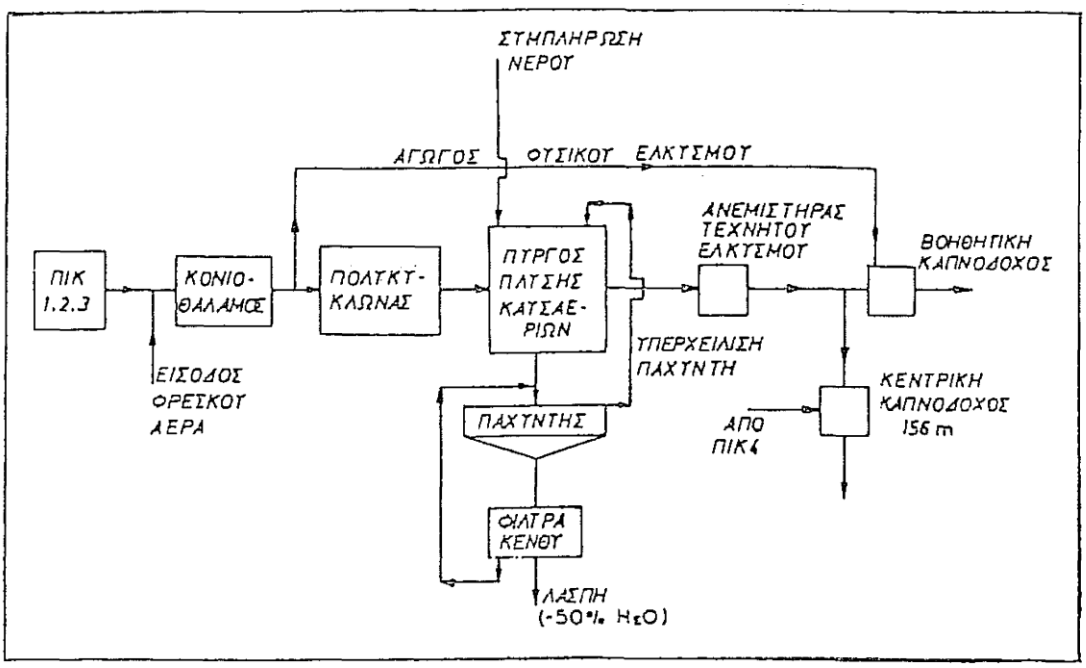
Μετά τον κονιοθάλαμο συγκρατείται το 99% της συνολικής σκόνης. Η σκόνη της ξηρής αποκονίωσης οδηγείται σε αναμικτήρια (mixer) όπου αναμιγνύεται με τσιμέντο (8% περίπου) και νερό (10% περίπου). Από εκεί τροφοδοτείται στους δίσκους πελλετο- ποίησης. Η σφαιροποίηση του μίγματος οφείλεται στην "Αρχή της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

Πίνακας 2.5[19]: Χημική και κοκκομετρική ανάλυση της σκόνης των περιστροφικών καμίνων

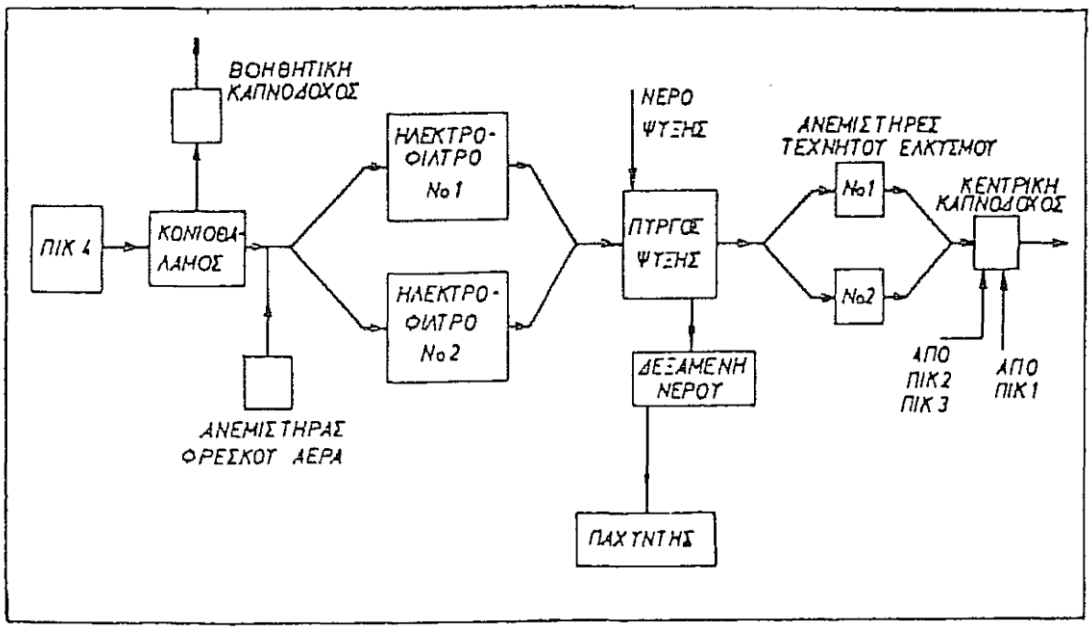
Χημική Ανάλυση			Κοκκομετρική Ανάλυση	
Συστατικό	**Σκόνη Ξηρής Αποκονίωσης (%)**	**Σκόνη Υγρής Αποκονίωσης (%)**	**Μέγεθος Κόκκου (μm)**	**Βάρος (%)**
C	9,5	9,0	+200	2
FeO	13,0	21,0	-200 +90	2
Fe_20_3	18,0	19,0	-90 +60	3
Fe_{tol}	20,0	19,0	-60 +40	4
Ni	1,10	1,20	-40 +30	15
$Si0_2$	35,0	35,0	-30 +28,07	2
CaO	4,6	4,6	-28,07 +21,90	10
MgO	4,6	5,0	-21,90 +16,53	9
Al_2O_3	12,0	12,5	-16,53 +11,54	9
Cr_z0_3	3,0	2,4	-11,54 +6,74	16
S	0,7	1,0	-6,74 +4,87	12
Υγρασία Υγρής Σκόνης:45,9% (ΜΟ 9 μετρήσεων)			-4,87 +2,81	10
			' -2,81	6

Πίνακας 2.6[19]: Χημική ανάλυση των αερίων των περιστροφικών καμίνων (επί ξηρού)

Συστατικό	%
CO2	20
CO	0,5
02	1,5
N2	78
S02	0-0,3

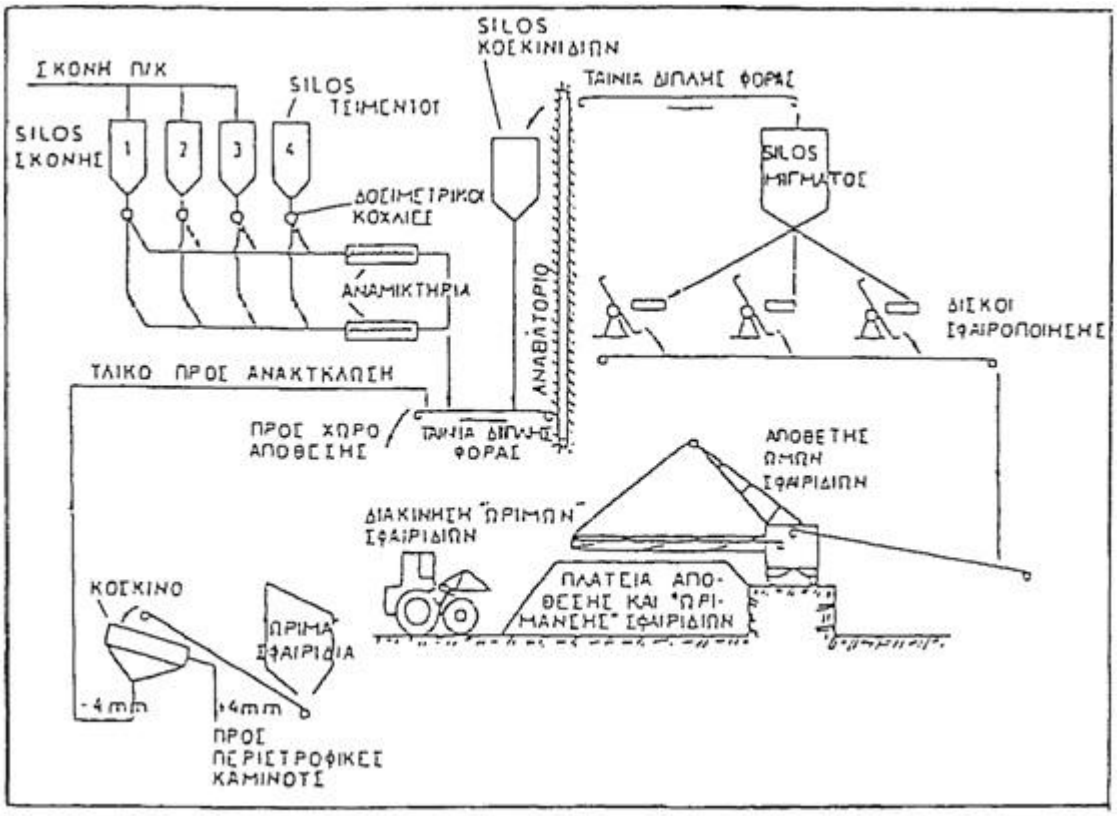


Εικόνα 2.3: Διάγραμμα ροής εγκατάστασης αποκονίωσης στις Π/Κ 1,2,3.[20]

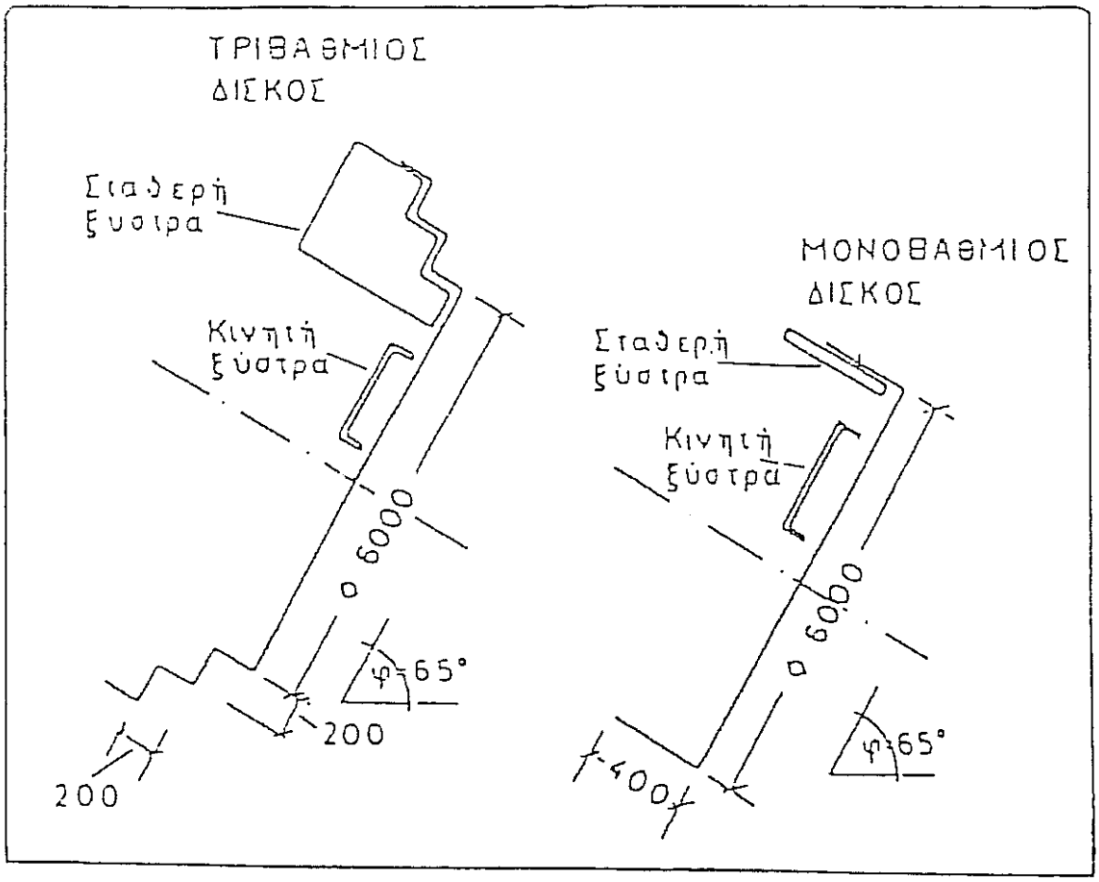


Εικόνα 2.4: Διάγραμμα ροής εγκατάστασης αποκονίωσης της Π/Κ 4.[20]

Το διάγραμμα ροής της εγκατάστασης συσφαίρωσης της ξηρής σκόνης δίνεται στην Εικόνα 2.5. Οι δίσκοι σφαιροποίησης της σκόνης είναι τρεις, τύπου flying saucer. Έχουν διάμετρο 6m ο καθένας, κλίση 65° ως προς το οριζόντιο επίπεδο και τριτοβάθμιο ή μονοβάθμιο πλευρικό τοίχωμα (Εικόνα 2.6). Περιστρέφονται με ταχύτητα 9 στροφές/λεπτό και το μίγμα τροφοδοτείται στο κέντρο του δίσκου. Η συσφαίρωση υποβοηθείται με καταιονισμό νερού. Η ορθή λειτουργία κάθε δίσκου απαιτεί την παρουσία επί τόπου χειριστή, ο οποίος ελέγχει οπτικά τα παραγόμενα σφαιρίδια και επεμβαίνει στην ποσότητα του προστιθέμενου νερού ή του μίγματος στο δίσκο.[19][23]



Εικόνα 2.5: Διάγραμμα ροής της εγκατάστασης συσφαίρωσης



Εικόνα 2.6: Δίσκοι συσφαίρωσης που είναι εγκατεστημένοι στο εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ.[23]

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

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$
$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$$
$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$$
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$
$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe3O4 + CO_2$$
$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$$
$$NiO + CO \rightarrow Ni + CO_2$$
$$CoO + CO \rightarrow Co + CO_2$$

Μέρος του NiO ανάγεται στην Π/Κ, ενώ το υπόλοιπο στην Η/Κ κατά την τήξη. Έτσι το ΠΕΚ περιέχει Νί σε μεταλλική μορφή, αλλά και ως οξείδιο, και τον Fe μερικώς ανηγμένο από αιματίτη (Fe_3O_4) σε βουστίτη (FeO).[18]

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

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

Τη λειτουργία των Π/Κ επηρεάζουν πολλές παράμετροι που σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με βασικές θερμοδυναμικές παραμέτρους όπως πίεση, θερμοκρασία, μεταλλουργικό μίγμα. Πολλές από τις παραμέτρους χρειάζονται ποικιλία χειρισμών για την αντιμετώπιση τους. Επίσης, ο τρόπος λειτουργίας των περιστροφικών επηρεάζει άμεσα την παραγωγικότητα του εργοστασίου. Για παράδειγμα, όσο καλύτερη είναι η ποιότητα του ΠΕΚ, τόσο πιο ομαλή και πιο οικονομική είναι η λειτουργία των Η/Κ. Με τον όρο "ποιότητα του ΠΕΚ" χαρακτηρίζεται ο βαθμός αναγωγής και η θερμοκρασία του. Μεγαλύτερος βαθμός αναγωγής και θερμοκρασία σημαίνει καλύτερη ποιότητα του ΠΕΚ. Ανεξάρτητα των δυσχερειών, στόχος είναι η αύξηση της παραγωγικότητας και της ποιότητας του ΠΕΚ με το μικρότερο κόστος.[17][10]

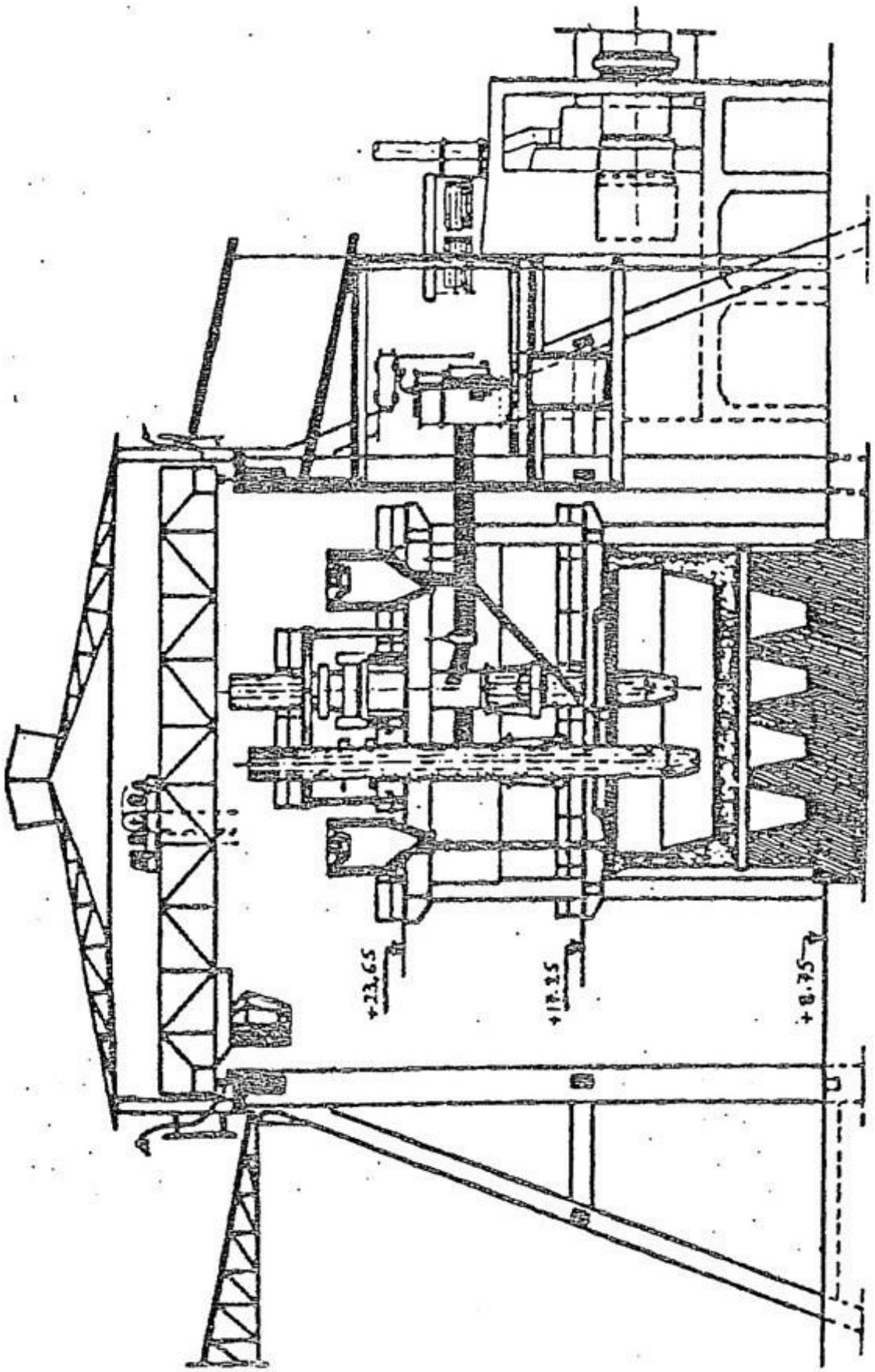
2.7.3.3 Τμήμα Ηλεκτροκαμίνων (Η/Κ)[18][22]

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

Η ηλεκτρική κάμινος (Εικόνα 2.7) είναι μια θερμική συσκευή που χρησιμοποιείται για την τήξη μετάλλων και μεταλλευμάτων ή συμπυκνωμάτων. Η απαιτούμενη ενέργεια τήξης είναι ηλεκτρική και προσάγεται στο φορτίο είτε με ακτινοβολία είτε με "εμβάπτιση" των ηλεκτροδίων στη σκωρία Στη δεύτερη κατηγορία εντάσσονται και οι ηλεκτροκάμινοι τήξης του ΣΕΛ, όπου ουσιαστικά η σκωρία παίζει το ρόλο θερμαντικού στοιχείου ή απλά αντίστασης.

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

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



Εικόνα 2.7: Ηλεκτρική Κάμινος Παραγωγής FeNi

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

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

Στην ηλεκτροκάμινο επιτυγχάνονται δύο βασικές διεργασίες:

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

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

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

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

$$3\langle Fe_2O_3\rangle + \langle C\rangle = 2\langle Fe_3O_4\rangle + CO$$
$$\langle Fe_3O_4\rangle + \langle C\rangle = 2\langle FeO\rangle + CO$$
$$\langle FeO\rangle + \langle C\rangle = \langle Fe\rangle + CO$$
$$\langle FeO\rangle + CO = \langle Fe\rangle + CO_2$$
$$CO_2 + \langle C\rangle = 2CO$$
$$\langle Fe\rangle = [Fe]$$
$$\langle FeO\rangle = (FeO)$$
$$\langle Fe_3O_4\rangle + [Fe] = 4\,(FeO)$$
$$\langle NiO\rangle + \langle C\rangle = \langle Ni\rangle + CO$$
$$\langle NiO\rangle + CO = \langle Ni\rangle + CO_2$$
$$\langle Ni\rangle = [Ni]$$
$$\langle NiO\rangle = (NiO)$$
$$(NiO) + [Fe] = [Ni] + (FeO)$$

$$(NiO) + \langle C\rangle = [Ni] + CO$$
$$(FeO) + \langle C\rangle = [Fe] + CO$$
$$(FeO) + \langle C\rangle_H/a = [Fe] + CO$$
$$(NiO) + \langle C\rangle_H/a = [Ni] + CO$$

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

- κράματος FeNi με 13% Ni περίπου,
- σκωρίας,
- απαερίων πλούσιων σε CO και C02.

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

$$FeO + C\ Fe + CO$$

και η αντίδραση

$$(NiO) + Fe \longrightarrow (FeO) + Ni$$

προχωρεί προς τα δεξιά, συνεπώς επέρχεται αύξηση της περιεκτικότητας σε Ni. Για χαμηλή ισχύ στις Η/Κ, ο λόγος (Ni)/Ni ελαττώνεται και αυξάνεται έτσι η απόδοση σε Ni. Η σκωρία είναι πλούσια σε FeO και $Si0_2$ και περιέχει μικρές ποσότητες CaO, MgO, Al_2O_3 , Cr_2O_3.

Γενικά οι σκωρίες του εν λόγω συστήματος έχουν σημείο τήξης 1250-1350 °C έναντι των 1550 °C, περίπου, του μετάλλου και ρέουν εύκολα στις θερμοκρασίες των

Η/Κ. Το γεγονός αυτό επιβάλλει τη λειτουργία της καμίνου με ανοικτό λουτρό για προστασία από βίαιες εκτονώσεις αερίων, αφού τα Η/Δ πρέπει να βυθιστούν μέσα στη φάση της σκωρίας.Στον Πίνακα 2.7 δίνεται μια τυπική ανάλυση FeNi-13, ενώ στον Πίνακα 2.8 δίνεται μια τυπική ανάλυση σκωρίας.

Πίνακας 2.7[18] : Τυπική χημική ανάλυση FeNi-13

Συστατικό	Ni	Co	S	P	C	Si	Μη	Cr	Fe	As	Co
%κ.β.	112,68	0,480	0,300	0,025	0,020	0,016	0,002	0,032	86,360	0,045	0,040

Πίνακας 2.8 [18] : Τυπική χημική ανάλυση σκωρίας Η/Κ

Συστατικό	**C**	**FeO**	**Fe_20_3**	**Ni**	**Co**	**SiO_2**	**CaO**	**MgO**	**Al_2O_3**	**Cr_2O_3**	**Mn_3O_4**	**S**	**Σύνολο**	**Fe_{tot}**
% κ.β.	0,10	35,90	2,80	0,15	0,02	35,13	5.75	5.35	9,65	3,20	0,50	0,30	98,85	29,90

2.7.3.4. Τμήμα Μεταλλακτών (Μ/Τ)[18][22]

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

Το αργό σιδηρονικέλιο που παράγεται στις Η/Κ μεταφέρεται ως τήγμα στους μεταλλάκτες τύπου ΟΒΜ, όπου γίνεται η κάθαρση του και εμπλουτίζεται σε Νί με την ταυτόχρονη οξείδωση του Fe. Ειδικότερα, ο εμπλουτισμός και η κάθαρση του αργού FeNi επιτυγχάνεται με την εμφύσηση οξυγόνου (O_2) από 5 ακροφύσια τα οποία βρίσκονται στον πυθμένα του μεταλλάκτη σε διάταξη σχήματος W. Επίσης, γίνεται εμφύσηση προπανίου από τον δακτύλιο του ομόκεντρου σωλήνα, για την προστασία των πυριμάχων του πυθμένα και του ακροφυσίου.

Η εμφύσηση O_2, για τον εμπλουτισμό του FeNi σε Ni, στηρίζεται στη μεγαλύτερη χημική συγγένεια που έχει ο Fe με το O_2, από ότι με το Ni. Έτσι, ένα μεγάλο μέρος του σιδήρου οξειδώνεται προς FeO ή Fe_2O_3, αλλά και μέρος νικελίου οξειδώνεται προς NiO. Μετά από κάθε κύκλο εμφύσησης O_2 γίνεται αποσκωρίωση και στη συνέχεια γίνεται πάλι εμφύσηση O_2. Τελικά, όταν επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία σιδήρου - νικελίου, το κράμα πηγαίνει προς τη χυτευτική μηχανή.

Οι σημαντικότερες αντιδράσεις οξείδωσης που συμβαίνουν στον μεταλλάκτη είναι:

$$Fe + {}^{1}/_{2}O_2 \text{ -> } (FeO)$$

$$2Fe + 3/2\ O_2 \text{ -> } (Fe_2O_3)$$

$$Ni + {}^{1}/_{2}O_2 \text{ -» } (NiO)$$

$$CaO + FeS \text{ -> } FeO + CaS$$

$$5FeO + 2P \text{ -> } P_2O_5 + Fe$$

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

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

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

Μια τυπική ανάλυση σκωρίας από τους μέταλλακτες OBM είναι:

Πίνακας 2.9[18]: Ανάλυση σκωρίας από τους μέταλλακτες OBM

Συστατικό	**FeO**	**Fe_2O_3**	**CaO**	**MgO**	**Ni**	**$NiO+S+Al_2O_3+Cr_2O_3+SiO_2$**
%κ.β.	74,80	9,45	7,55	5,45	0,20	2,75

Επίσης στον Πίνακα 2.10 δίνονται τυπικές αναλύσεις των προϊόντων των OBM,

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.10[18]: Χημική ανάλυση προϊόντος μεταλλάκτη OBM

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

2.8. Κατανάλωση ενέργειας για παραγωγή νικελίου

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

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

Μια συγκριτική εικόνα των ενεργειακών αναγκών διαφόρων μετάλλων δίνεται στον Πίνακα 2.11. Ο πίνακας σε ότι αφορά το νικέλιο, αναφέρεται σε κατεργασία θειούχου μεταλλεύματος. Από τη στήλη (β) της κύριας κατεργασίας βλέπουμε, ότι η απαιτούμενη ενέργεια για το νικέλιο είναι η μισή της απαιτούμενης ενέργειας για το αλουμίνιο, η διπλή της απαιτούμενης για το χαλκό και τον ψευδάργυρο και η τετραπλάσια της απαιτούμενης για το χάλυβα. Σε ότι αφορά όμως την κατεργασία λατεριτικών μεταλλευμάτων, αυτή είναι δύο με τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτήν που αναφέρεται στον πίνακα για τα θειούχα μεταλλεύματα και αντιπροσωπεύει το 30% της τιμής του νικελίου (αναφερόμαστε πάντα για το σύνολο της απαιτούμενης ενέργειας σε καύσιμα και ηλεκτρική ενέργεια, εκφρασμένη σε kWh).

Πίνακας 2.11: Ενέργεια Παραγωγικής Διαδικασίας

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

2.9 Σκωρία ΛΑΡΚΟ

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

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

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

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

3. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)[26]

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

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

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

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

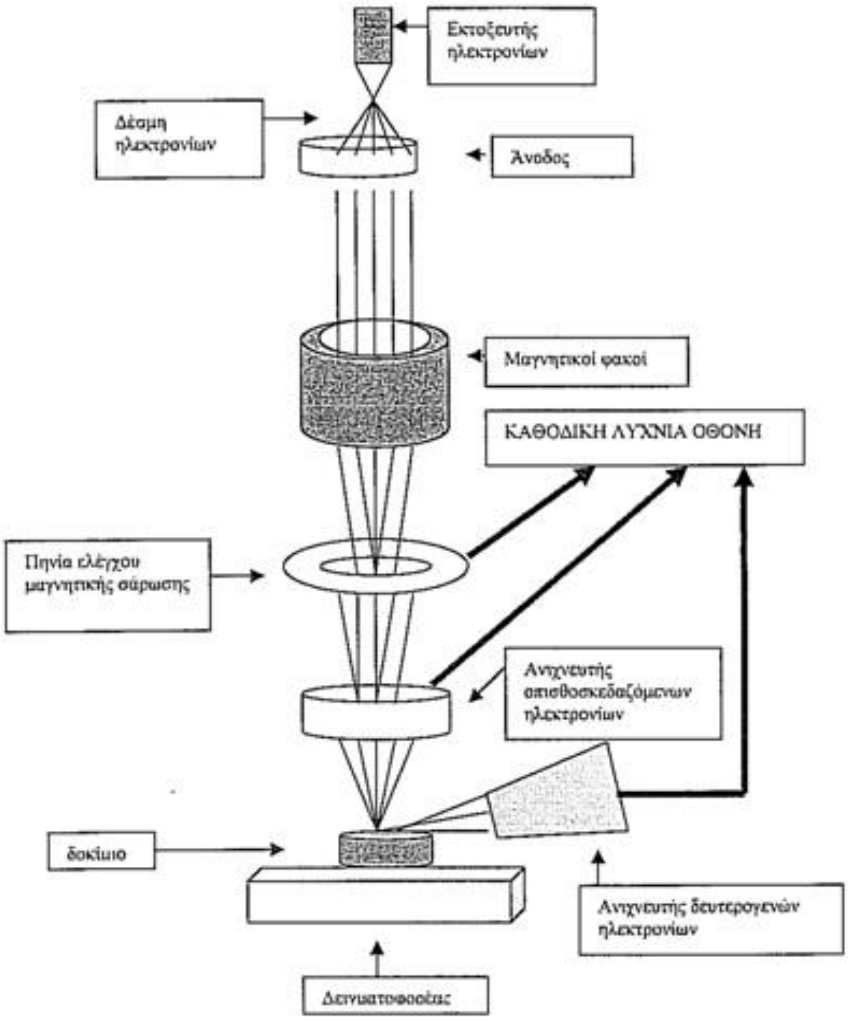
Συγκεκριμένα, η μικροσκοπία SEM χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των υλικών. Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενούς δέσμης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (250 eV) κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων στα διάφορα μέρη του εξεταζόμενου δείγματος και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

Οργανολογία

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

- ❖ Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- ❖ Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- ❖ Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Στο σχήμα 3.1 παρατίθεται το διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου.



Εικόνα 3.1: Διάγραμμα λειτουργίας Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Η ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

4. Η ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

4.1 Εισαγωγή [21][27][28]

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

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

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

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

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

προς επιτάχυνση ή (όπου είναι σκόπιμο) προς επιβράδυνση των χημικών αντιδράσεων.

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

4.2 Σίδηρος [21][29]

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

Σε αντιστοιχία με την τελευταία παρατήρηση, ο Fe κρυσταλλώνεται έως τους 911 °C στο κυβικό χωροκεντρωμένο, έπειτα μεταπίπτει στο κυβικό εδροκεντρωμένο διατηρώντας αυτή τη δομή έως τους 1400 °C, ενώ από τους 1400 °C το σύστημα κρυστάλλωσης αλλάζει ξανά προς το κυβικό χωροκεντρωμένο, έως τους 1539 °C όπου

τήκεται. Αυτές οι αλλοτροπικές μεταβολές του Fe κατά τη θέρμανση ή ψύξη δίνουν στον Fe πολλές από τις χρήσιμες φυσικές του ιδιότητες.

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

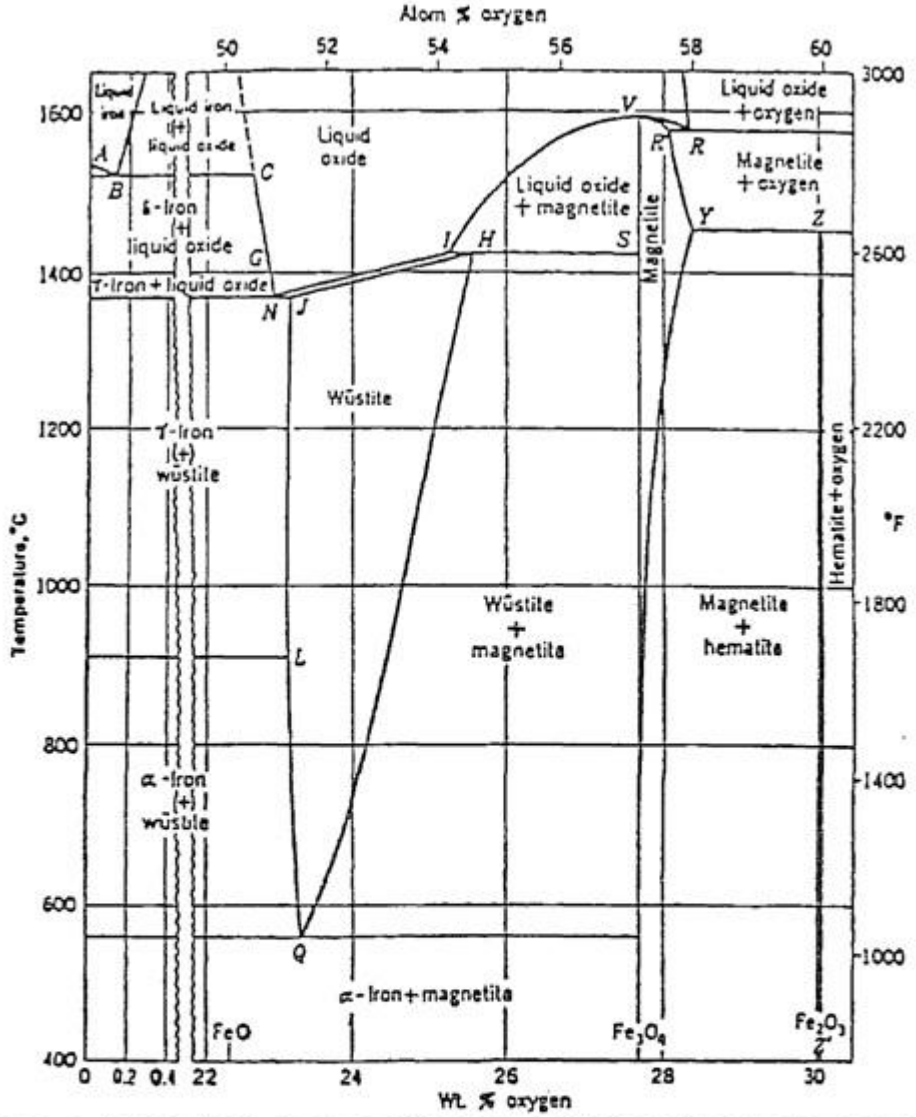
4.3 Το σύστημα Fe-O[29][30]

Η θερμοδυναμική του συστήματος σίδηρος - οξυγόνο μελετήθηκε λεπτομερειακά από τους Darken και Garry. Στην Εικόνα 4.1 δίνεται η σύσταση των φάσεων ισορροπίας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, για ολική πίεση 1 atm. Στην ίδια εικόνα δίνονται επίσης οι θερμοκρασίες, οι περιεκτικότητες σε οξυγόνο και οι λόγοι ισορροπίας P_{co}/P_{co_2}, για καθορισμένα σημεία του διαγράμματος. Το οξυγόνο είναι διαλυτό στον σίδηρο μόνο μέχρις ενός περιορισμένου βαθμού. Στην ευτηκτική

θερμοκρασία 1524 °C, η μέγιστη διαλυτότητα είναι 0,16% O, πάνω από την οποία σχηματίζεται ξεχωριστή φάση υγρού οξειδίου που περιέχει 22,6% O.

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

- Στερεός μεταλλικός σίδηρος, ο οποίος υποδιαιρείται σε Fe-α, Fe-γ και Fe-δ στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα 2.2.
- Οξείδιο του δισθενούς σιδήρου, FeO ή βουστίτης. Ο βουστίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα του τύπου NaCl (κυβικό εδροκεντρομένο πλέγμα οξυγόνου, όπου τα ιόντα Fe βρίσκονται στα διαστήματα μεταξύ των μεγαλύτερων ιόντων οξυγόνου). Ο βουστίτης είναι ασταθής κάτω από τους 560 °C και έχει μεταβλητή σύσταση με συνήθη έλλειψη ατόμων Fe. Ο χημικός του τύπος είναι πιο ακριβής με τη μορφή Fe_xO. Το x υπολογίζεται από το διάγραμμα στην Εικόνα 4.1.
- Μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου Fe_3O_4 ή μαγνητίτης ($FeO\text{-}Fe_2O_3$). Πρόκειται για ένα μαγνητικό ορυκτό με 72,4% Fe και 27,6% O_2 όταν είναι καθαρό. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, όπου τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα κυβικό εδροκεντρομένο πλέγμα και τα μικρότερα ιόντα Fe είναι κατανεμημένα στα διαστήματα μεταξύ των ατόμων οξυγόνου. Συνήθεις προσμίξεις του μαγνητίτη είναι τα στοιχεία Ti, Mg, Al, Ni, Cr, V και Mn.
- Οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, Fe_2O_3 ή αιματίτης. Αποτελεί το πιο σημαντικό ορυκτό του σιδήρου. Όταν είναι καθαρός περιέχει 70% περίπου Fe και 30% O_2. Ο σίδηρος στον αιματίτη βρίσκεται στο υψηλότερο επίπεδο οξείδωσης. Κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα του τύπου κορουνδίου. Το κρυσταλλικό πλέγμα περιέχει 18 ιόντα O_2 τοποθετημένα στο κυβικό εδροκεντρομένο και 12 ιόντα Fe^{3+} που καταλαμβάνουν τα 2/3 των οκταεδρικών ενδιάμεσων θέσεων.



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

* Values for pure iron.

Εικόνα 4.1: Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων για το σύστημα Fe-O

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

- Ο γκαιτίτης (Fe_2O_3-H_2O ή FeOOH), που είναι ένας ένυδρος τύπος αιματίτη και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται συχνά ο όρος "λειμωνίτης". Το χρώμα του γκαιτίτη κυμαίνεται μεταξύ καφέ και κόκκινου.
- Ο λειμωνίτης, του οποίου το χρώμα είναι κίτρινο. Η χημική του σύσταση ορισμένες φορές αναφέρεται ως Fe_2O_3-$3H_2O$ ή $Fe(OH)_3$ αλλά οι αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων Χ δείχνουν ότι γκαιτίτης και λειμωνίτης είναι όμοιοι.
- Ο σιδηρίτης ($FeCO_3$), ο οποίος περιέχει 48,2% Fe όταν είναι καθαρός.
- Ο σιδηροπυρίτης ή μαρκασίτης FeS_2, ο οποίος χρησιμοποιείται ως πηγή Fe σε ειδικές περιπτώσεις, επειδή το S είναι ανεπιθύμητο στα προϊόντα από σίδηρο και χάλυβα.
- Ο πυρροτίνης $Fe_{11}S_{12}$, ο οποίος -όπως και ο βουστίτης- έχει έλλειψη ατόμων Fe λόγω "οπών" κατιόντων στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Επίσης, όπως και ο σιδηροπυρίτης, ο πυρροτίνης χρησιμοποιείται σπάνια ως πηγή Fe. Ο πυρροτίνης είναι μαγνητικός.

4.4 Θερμοδυναμική των αναγωγικών αντιδράσεων των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου

Στην αναγωγική φρύξη των λατεριτικών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, είναι οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του Fe και του Ni. Η αναγωγή αυτή μπορεί να διεξαχθεί με την παρουσία διαφόρων αναγωγικών μέσων. Τα πιο συνηθισμένα αναγωγικά μέσα είναι ο άνθρακας (C), το CO, το H_2 και τα μίγματα των αερίων αυτών. Στην παρούσα εργασία μελετάται η αναγωγή με χρήση γαιάνθρακα ως αναγωγικού καυσίμου. Επομένως, αναγωγικό μέσο στην περίπτωση αυτή αποτελεί ο C είτε ως στερεός C είτε ως CO.

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

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

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

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

Σε μια <u>αυθόρμητη χημική αντίδραση</u> η εντροπία της αντίδρασης θα αυξηθεί (ΔS > O). Συνεπώς ο όρος ΤΔS θα αυξηθεί. Άρα το ΔG θα μειωθεί, ανεξάρτητα αν το ΔΗ είναι θετικό (ενδόθερμη αντίδραση) ή αρνητικό (εξώθερμη αντίδραση). Δηλαδή, αν το *ΔG* μιας χημικής αντίδρασης είναι αρνητικό (ΔG < O) σημαίνει ότι η αντίδραση θα προχωρήσει αυθόρμητα, υπό τον όρο βέβαια ότι δεν υπάρχουν κινητικά εμπόδια. Εάν ΔG > O, η αντίδραση είναι θερμοδυναμικά αδύνατη να πραγματοποιηθεί, ενώ εάν ΔG = O, η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία.

Το αν η αντίδραση είναι θερμοδυναμικά δυνατή ή όχι εξαρτάται από τη <u>χημική συγγένεια</u> (ΔΑ), δηλαδή από την τάση των στοιχείων να ενωθούν μεταξύ τους στις εξεταζόμενες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και σύστασης (ΔΑ = *-ΔG).*

Η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας ενός σώματος που εκφράζεται στους 25 °C (298 K) και για 1 mole αναφέρεται ως <u>πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία</u> σχηματισμού του σώματος *(ΔG^0).* Η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας *(ΔG)* μιας χημικής αντίδρασης είναι το αλγεβρικό άθροισμα των ελεύθερων ενθαλπιών των σωμάτων που συμμετέχουν σε αυτή. Λαμβάνοντας υπόψη και την τιμή της <u>πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας</u> (Τ = 25 °C, για το σχηματισμό 1 mole ενός σώματος) προκύπτει ότι:

$\Delta G^0 = \Sigma G_T{}^\circ$ προϊόντων - ΣG° αντιδρώντων

ή

$\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT\ln Kp$, όπου K_P η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης για θερμοκρασία Τ, οπότε,

$$\Delta G_T = \Delta G_T{}^\circ + RT(\Sigma n \ln P_{\pi\rho} - \Sigma \eta \ln P_{\alpha\nu\tau.}),$$

όπου P οι μερικές πιέσεις και n οι στοιχειομετρικοί συντελεστές.

Έτσι λοιπόν, εάν είναι γνωστή η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας μιας αντίδρασης στη θερμοκρασία Τ, μπορεί να υπολογιστεί και η

σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης στη θερμοκρασία αυτή (δηλαδή η έκταση στην οποία μπορεί να λάβει χώρα η αντίδραση στη θερμοκρασία Τ). Η σχέση μεταξύ της σταθεράς ισορροπίας K_P και του ΔG^0 είναι :

$$\log K_p = -\Delta G_T^0 / 4.575 * T$$

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

$$\Delta G° = \Delta H_T° - T\Delta S_T^0$$

της αντίδρασης οξείδωσης των στοιχείων προς οξείδια:

$$\chi M + O_2 = M_\chi O_2 \text{ (I)},$$

σε συντεταγμένες ΔG^0, Τ (Εικόνα 6.2).

Σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή, όπου δεν επέρχεται αλλαγή κατάστασης (αλλοτροπική μεταβολή, τήξη, εξάτμιση) στα δρώντα και στο προϊόν, η γραφική παράσταση είναι ευθεία με κλίση $-\Delta S^0$ και αποτέμνουσα στον άξονα των τεταγμένων ΔH^0. Στο διάγραμμα παρατηρείται κάποια παραλληλία των γραμμών μέχρι αλλαγής της κατάστασης και αυτό οφείλεται στο ότι η τιμή της εντροπίας εξαρτάται κύρια από την τιμή της εντροπίας του οξυγόνου, που είναι η ίδια για την οικογένεια αυτών των γραμμών:

$$-\Delta S°(\text{I}) = xS°(M) + S°(O_2) - S°(M_xO_2) \approx S°(O_2)$$

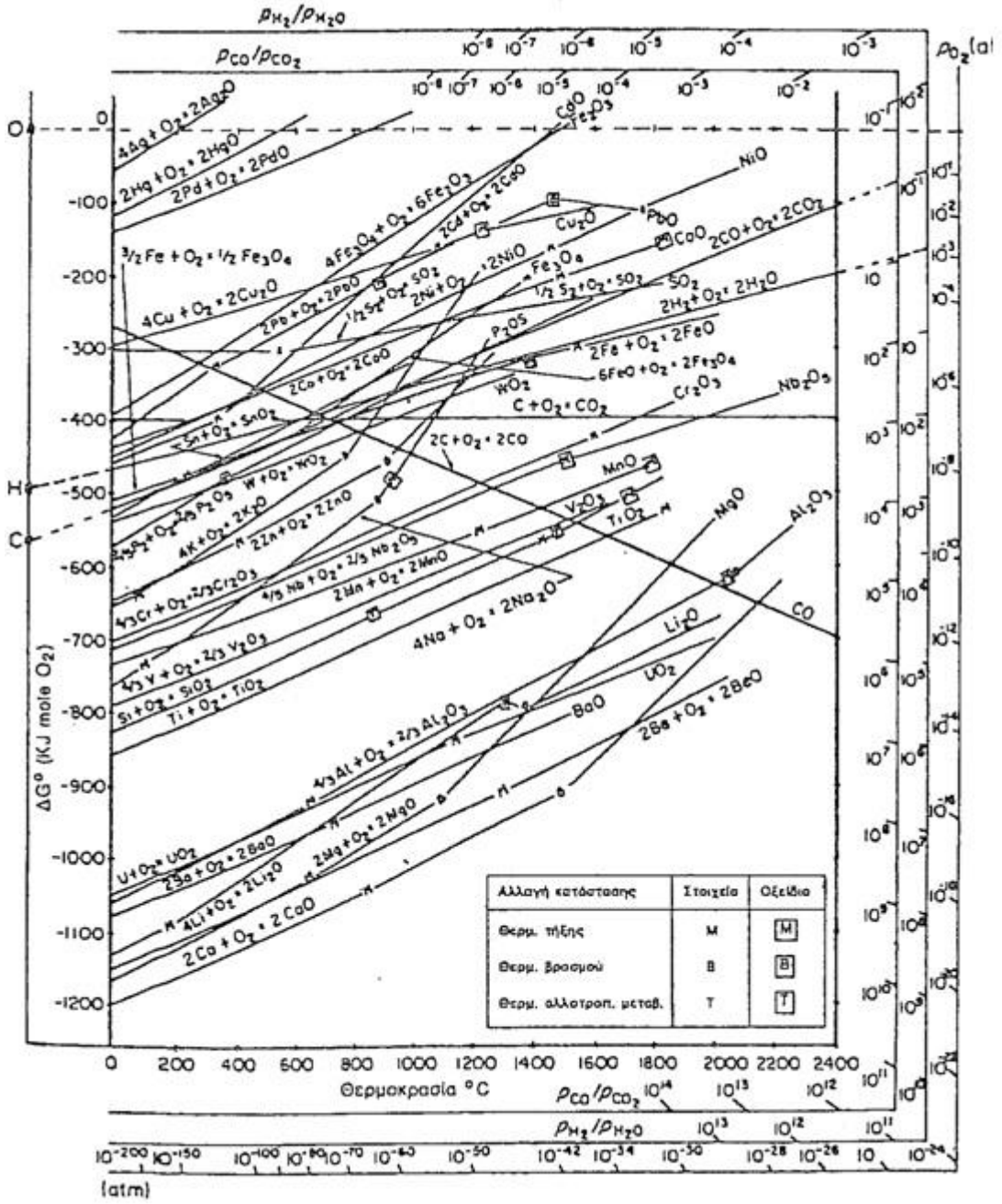
Η αλλαγή στην κλίση της ευθείας επέρχεται στη θερμοκρασία όπου λαμβάνει χώρα αλλαγή στην κατάσταση κάποιου σώματος, δρώντος ή προϊόντος. Η προς τα πάνω φορά των γραμμών του διαγράμματος δείχνει ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η σταθερότητα των οξειδίων, αφού μειώνεται η χημική συγγένεια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

Εξαίρεση αποτελούν οι γραμμές σχετικές με τις αναδράσεις του άνθρακα:

$$2\langle C\rangle + (O_2) = 2(CO) \text{ και } \langle C\rangle + (O_2) = (C0_2),$$

όπου για τη μεν πρώτη, η ευθεία της γραφικής της παράστασης έχει φορά από πάνω προς τα κάτω ($-\Delta S^0 < O$), ενώ της δεύτερης είναι σχεδόν οριζόντια ($-\Delta S^0 \approx 0$).

Δηλαδή, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τη χημική συγγένεια του C προς το O_2 με παραγωγή CO.



Εικόνα 4.2: Πρότυπη Ενθαλπία Σχηματισμού των οξειδίων σε συνάρτηση με τη Θερμοκρασία

Στο θερμοδυναμικό αυτό δεδομένο βασίζεται η αναγωγή των διαφόρων οξειδίων όταν θερμανθούν με C. Στην Εικόνα 4.3 δίνεται το διάγραμμα Ellingham για τα στοιχεία και τις ενώσεις που ενδιαφέρουν στην άμεση αναγωγή (αναγωγή με στερεό

C). Από το διάγραμμα προκύπτει η ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού των οξειδίων σε οποιαδήποτε θερμοκρασία, βάσει των δεδομένων θερμοδυναμικών στοιχείων. Το διάγραμμα του Ellingham μας πληροφορεί επίσης ποιά είναι η θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης αναγωγής ενός οξειδίου από άνθρακα σε πρότυπες συνθήκες. Το σημείο τομής των γραμμών των αντιδράσεων:

$$\chi M + O_2 = M_\chi O_2 \text{ και } 2C + O_2 = 2CO$$

δίνει τη θερμοκρασία αυτή.

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

I. Αναγωγή του οξειδίου από CO, το οποίο σχηματίζεται από την αεριοποίηση του C από CO_2 (έμμεση αναγωγή):

$MO(_S) + CO_{(g)} = M + CO_{2(g\}} CO_2 (_g) + C(s) = 2CO (g)$ (αντίδραση Boudouard)

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

$(n + 2m)\ MO_{(s)} + (\eta + m)\ C_{(S)} = (n + 2m)\ M + nCO_{(g)} + mCO_{2(g)}$

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

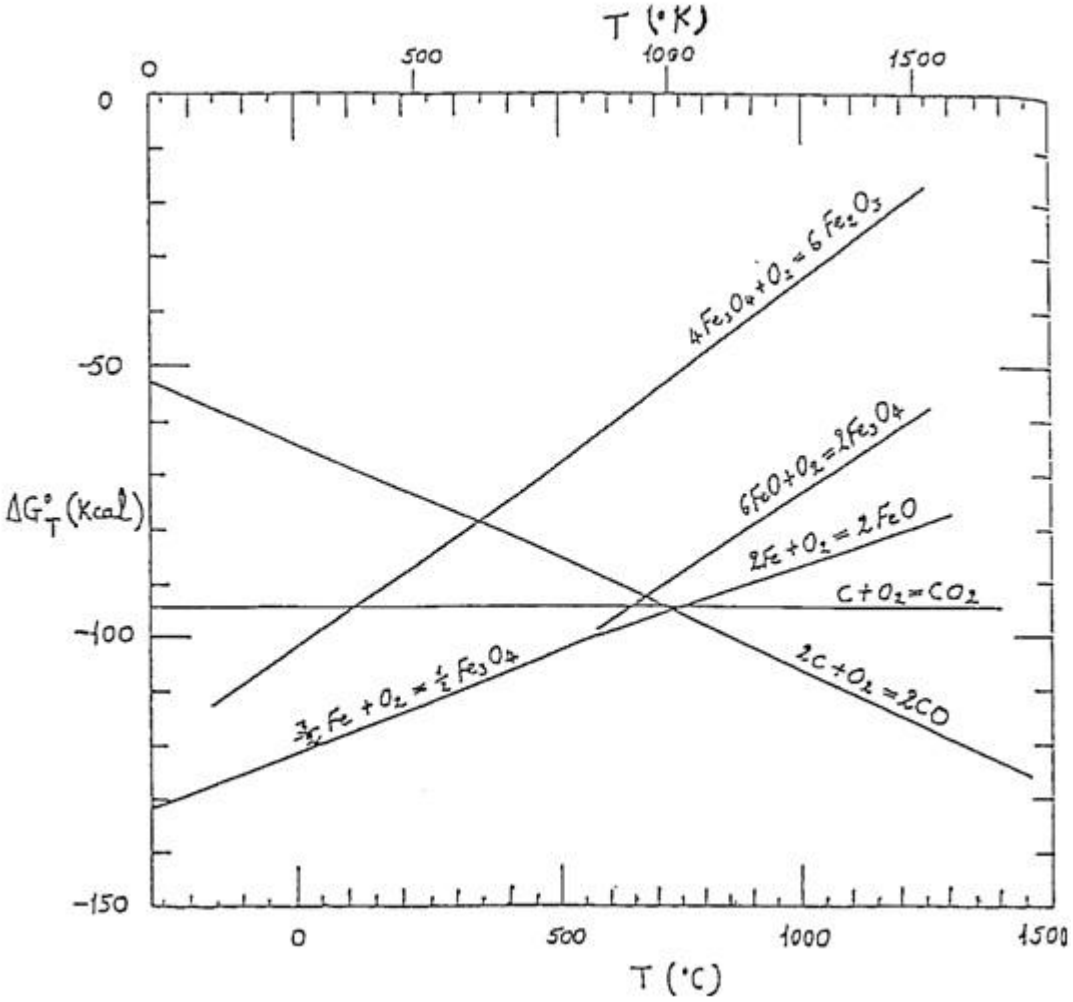
$MO_{(s)} = MO_{(g)}$

$(n + 2m)\ MO(_g) + (n + m)C_{(s)} = (n + 2m)M + nCO_{(g)} + mC0_{2(g)})$

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

$2M\ 0(s) = M(_s) + 0_{2(g\}}$

$(n + m)C_{(}s_{)} + (n + 2m)0_{2(g)} = nCO_{(g)} + mC0_{2(g[}$ [21][31]



Εικόνα 4.3: Διάγραμμα του Ellingham για τα οξείδια του Fe που ενδιαφέρουν την άμεση αναγωγή

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

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

Συγκεκριμένα, όταν η θερμοκρασία είναι άνω των 570 °C, έχει παρατηρηθεί ότι η αναγωγή του αιματίτη (Fe_2O_3) από το CO συμβαίνει σε τρία διαδοχικά στάδια ως εξής:

αιματίτης (Fe_2O_3) —* μαγνητίτης (Fe_3O_4) —► βουστίτης (FeO) —► Fe°

1^0 στάδιο 2° στάδιο 3° στάδιο

Οι τρεις αντιδράσεις αναγωγής και η πρότυπη ενθαλπία τους είναι:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 \qquad \Delta H^0 = -12{,}53 \text{ kcal}$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 \qquad \Delta H° = +9{,}67 \text{ kcal}$$

$$FeO + CO = Fe° + CO_2 \qquad \Delta H° = -4{,}43 \text{ kcal}$$

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

$$CO_2 + C = 2CO$$

Η σχέση CO / CO_2 στην τελική κατάσταση ελέγχεται από την Boudouard, εξαρτώμενη από τις συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα. Στη γενική περίπτωση η αέρια φάση θα πρέπει να περιέχει CO και CO_2. Αυτό επιτυγχάνεται στις καμίνους που τροφοδοτούνται με αέρα (π.χ. στην περιστροφική κάμινο), οπότε το οξυγόνο που περιέχει, καίγοντας τον άνθρακα δίνει τα αέρια CO και CO_2. Στις χαμηλές θερμοκρασίες επειδή η αέρια φάση θα είναι πλούσια σε CO_2, η άμεση αναγωγή μπορεί να παρασταθεί ως εξής:

$$2MO + C = 2M + CO_2,$$

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

$$MO + C = M + CO.$$

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

$$3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_4 + CO \qquad \Delta H^0 = +28{,}38 \text{ kcal}$$

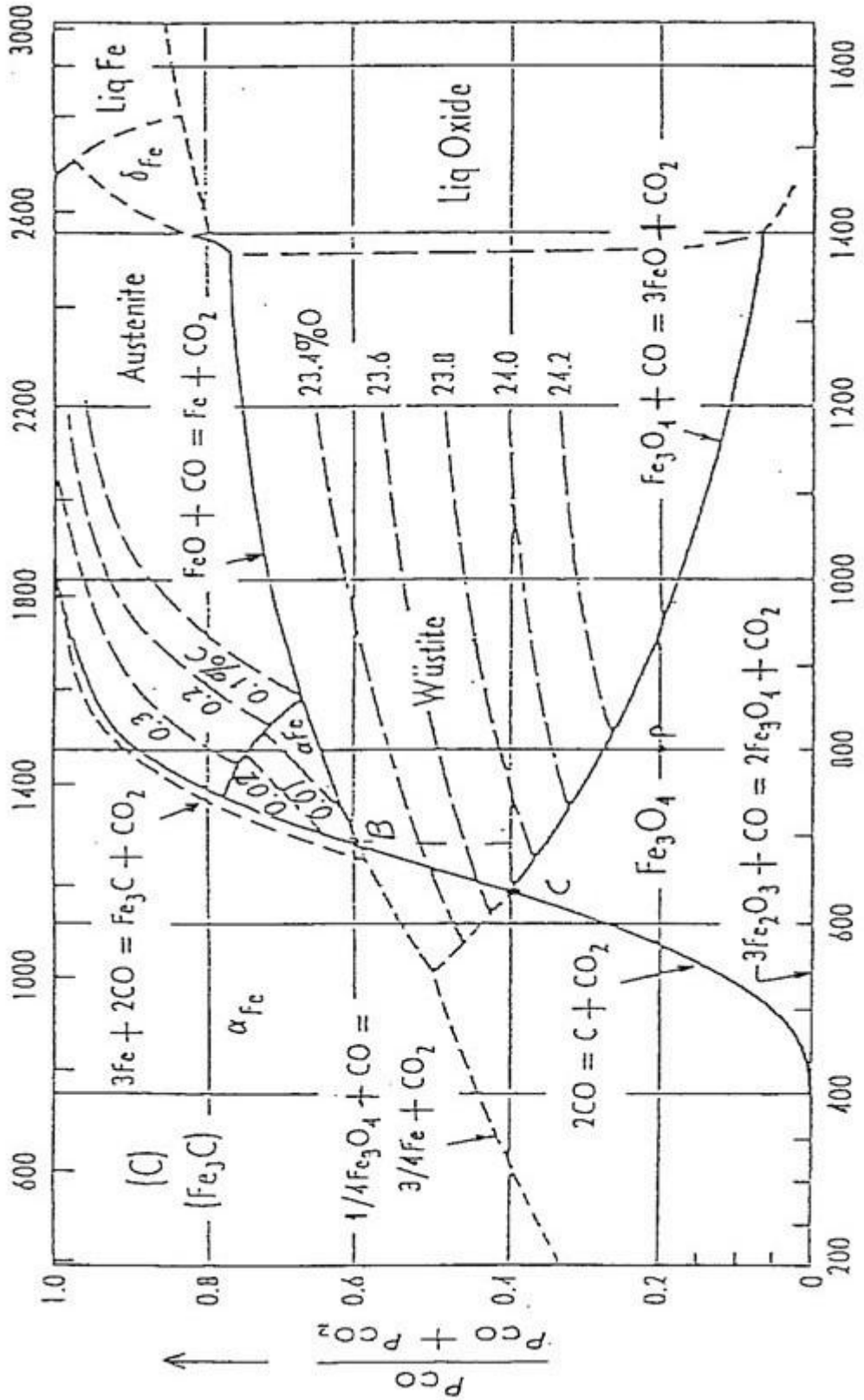
$$Fe_3O_4 + C = 3FeO + CO \qquad \Delta H^0 = +49{,}98 \text{ kcal}$$

$$FeO + C = Fe + CO \qquad \Delta H° = +37{,}38 \text{ kcal}$$

Οι αντιδράσεις αυτές είναι ενδόθερμες και επομένως ευνοούνται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Επειδή δε παράγεται CO, σύμφωνα με τον κανόνα του Le Chatelier οι άμεσες αναγωγές ευνοούνται με τη μείωση της πιέσεως. [21]

Η Εικόνα 4.4 δίνει συγκριτικά τις καμπύλες ισορροπίας αναγωγής με CO των οξειδίων του σιδήρου. Σύμφωνα με τις καμπύλες αυτές προκύπτει, ότι η αναγωγή του οξειδίου και η αντίδραση Boudouard διεξάγονται συγχρόνως μόνο αν ξεκινούν από μια ορισμένη για κάθε οξείδιο χαρακτηριστική θερμοκρασία:

- ✓ FeO περίπου στους 700 °C (σημείο B),
- ✓ Fe_3O_4 περίπου στους 650 °C (σημείο 0). Όταν φτάσουμε σε αυτές τις θερμοκρασίες ο άνθρακας αρχίζει να μετέχει στην αντίδραση της άμεσης αναγωγής.[30]



Εικόνα 4.4: Καμπύλες Ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του, παρουσία CO- CO2 σε ολική πίεση 1 atm.

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η εύρεση και η μελέτη των βέλτιστων συνθηκών για την ανάκτηση του εναπομείναντος σιδήρου (Fe) σε σκωρία, προερχόμενη από την διεργασία παραγωγής νικελίου (Ni) από λατερίτη στις εγκαταστάσεις της βιομηχανίας «ΛΑΡΚΟ», κατόπιν επεξεργασίας αυτής (χωνεύσεως): (α) με πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος του εμπορίου (37% w/w) με ή χωρίς θέρμανση, (β) με πυκνό διάλυμα θειικού οξέος του εμπορίου (98% w/w) με θέρμανση και (γ) με πρόσφατα παρασκευασμένο μίγμα H_2SO_4-H_2O, σε δύο διαφορετικές αναλογίες ανάμιξης. Κατά την εν λόγω επεξεργασία, ποσότητα του περιεχομένου στην σκωρία σιδήρου διαλυτοποιείται από το οξύ και παραλαμβάνεται από αυτό υπό την μορφή ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+}.

2. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ − ΟΡΓΑΝΑ

- Σκωρία ηλεκτρικού καμινιού προερχόμενη από την διεργασία παραγωγής νικελίου (Ni) από λατερίτη στις εγκαταστάσεις της βιομηχανίας ΛΑΡΚΟ.
- Πυκνό υδροχλωρικό οξύ ($HCl_{(aq.)}$) της εταιρίας Sigma-Aldrich (Hydrochloric acid, min. 37%).
- Πυκνό θειικό οξύ ($H_2SO_{4(aq.)}$) της εταιρίας Alpha-Chemica (Sulphuric acid, min. 98%).
- Απιονισμένο νερό του Εργαστηρίου που ανταποκρίνεται στην προδιαγραφή EN 1008.
- Οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό των ιόντων σιδήρου έγινε με την χρήση του φωτόμετρου της εταιρίας HACH, μοντέλο DR 2800.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η εν λόγω χώνευση πραγματοποιήθηκε για μια συγκεκριμένη αναλογία ανάμιξης σκωρίας/οξέος (10,0g σκωρίας/150mL οξέος), με διάρκεια χώνευσης, συνολικά, τρεις ώρες. Όσον αφορά, δε, στην περίπτωση της χώνευσης της σκωρίας με το πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, το οξύ προσετίθετο ανά μικρές και σταθερές ποσότητες, σε τακτά χρονικά διαστήματα, συγκεκριμένα 10mL/10min. Σε κάθε περίπτωση, το προς χώνευση μίγμα τελούσε υπό συνεχή και ήπια ανάδευση, σε κλειστή γυάλινη σφαιρική φιάλη. Στις περιπτώσεις, δε, όπου το μίγμα θερμαινόταν εξωτερικά, αυτό γινόταν μέσα σε υδρόλουτρο και μέχρι μέγιστη θερμοκρασία τους 80^0C. Η χώνευση της σκωρίας με τα μίγματα H_2SO_4-H_2O έγινε με την *in situ* δημιουργία αυτών· δηλαδή, ρίχνουμε πρώτα στη σκωρία συγκεκριμένο όγκο νερού (70 ή 80mL) και επ' αυτού προσθέτουμε συγκεκριμένο όγκο πυκνού θειϊκού οξέος του εμπορίου (80 ή 70mL, αντίστοιχα), ούτως ώστε να εκμεταλλευτούμε την υψηλή παραγόμενη θερμότητα κατά την ανάμιξη των δύο αυτών υγρών ουσιών.

Κατά την διάρκεια των τριών ωρών, που διαρκούσε κάθε πείραμα χώνευσης, γινόταν λήψη 1,0mL διαλύματος από την υπερκείμενη του στερεού στιβάδα που είχε δημιουργηθεί κάθε φορά, ανά 10 ή 30 min, ανάλογα με την περίπτωση, αρχής γενομένης από τα πρώτα 20 min στην περίπτωση της χώνευσης με το υδροχλωρικό οξύ, ή από τα πρώτα 30 min προκειμένου για τη χώνευση με το θειϊκό οξύ. Οι μετρήσεις που ελήφθησαν καταγράφονται στους Πίνακες 1 και 2, αντίστοιχα. Σημειωτέον ότι, κάθε δείγμα του 1,0 mL υπερκείμενης υγρής στοιβάδας χώνευσης που ελήφθη, υπέστη αραίωση 1:25000, δηλαδή αραιώθηκε αρχικά με απιονισμένο νερό μέχρι όγκου 50mL και από το εν λόγω διάλυμα ελήφθη όγκος 1,0mL που αραιώθηκε στα 500mL. Για τις μετρήσεις ιόντων σιδήρου με το φασματοφωτόμετρο HACH, ως «άγνωστο» διάλυμα εθεωρείτο το τελικό αραιωμένο διάλυμα όγκου 500mL *($C_{τελ.}$=25000·$C_{αρχ.}$)*.

4. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα της επεξεργασίας τους, για κάθε πείραμα χώνευσης της σκωρίας με οξύ που έγινε στην εργασία αυτή, παρατίθενται αναλυτικά στους Πίνακες και τα Σχήματα που ακολουθούν. Περαιτέρω, παρατίθενται και φωτογραφίες που ελήφθησαν για την επεξεργασμένη και μη, σκωρία, με μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης .

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Κινητική της κατεργασίας της σκωρίας με πυκνό υδροχλωρικό οξύ, του οποίου η προσθήκη γίνεται σταδιακά (10mL/10min), είτε χωρίς θέρμανση (δείγμα Κ1), είτε με θέρμανση του μίγματος (δείγμα Κ2) σκωρίας-οξέος. Οι εν λόγω μετρήσεις αφορούν στον διαλυμένο (ολικό) σίδηρο.

t (min)	$C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ (mg/L)	t (min)	$C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ (mg/L)
	δείγμα Κ1 [$V_{HCl(αρχ.)}$ (150mL) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 15,0] (ΧΩΡΙΣ θέρμανση και με σταδιακή προσθήκη οξέος: 10mL/10min)		δείγμα Κ2 [$V_{HCl(αρχ.)}$ (150mL) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 15,0] (ΜΕ θέρμανση και με σταδιακή προσθήκη οξέος: 10mL/10min)
20	0,382	20	0,426
30	0,473	30	0,535
40	0,531	40	0,612
50	0,592	50	0,671
60	0,643	60	0,743
70	0,693	70	0,802
80	0,731	80	0,864
90	0,780	90	0,910
100	0,812	100	0,963
110	0,854	110	1,01
120	0,906	120	1,04
130	0,921	130	1,09
140	0,950	140	1,13
150	0,982	150	1,18
160	1,03	160	1,22
170	1,07	170	1,27
180	1,12	180	1,31

ΠΙΝΑΚΑΣ 2. Κινητική της κατεργασίας της σκωρίας με θειϊκό οξύ, είτε πυκνό (δείγμα Α), είτε σε ανάμιξη με απιονισμένο νερό σε δύο διαφορετικές αναλογίες (80:70, δείγμα Β και 70:80, δείγμα Γ). Η προσθήκη είτε του πυκνού οξέος, είτε του μίγματος οξέος-νερού έγινε εφάπαξ. Στην περίπτωση της κατεργασίας της σκωρίας με το πυκνό θειϊκό οξύ (δείγμα Α), το μίγμα θερμαινόταν σε υδρόλουτρο στους 70^{0}C. Στην περίπτωση της κατεργασίας της σκωρίας με καθένα από τα μίγματα οξέος-νερού, θέρμανση σε υδρόλουτρο έγινε μετά την παρέλευση δύο ωρών, καθόσον στα μίγματα αυτά (Β και Γ) είχαμε ενδογενώς παραγόμενη θερμότητα από την ανάμιξη οξέος-νερού. Οι εν λόγω μετρήσεις αφορούν στον διαλυμένο (ολικό, δισθενή και τρισθενή) σίδηρο.

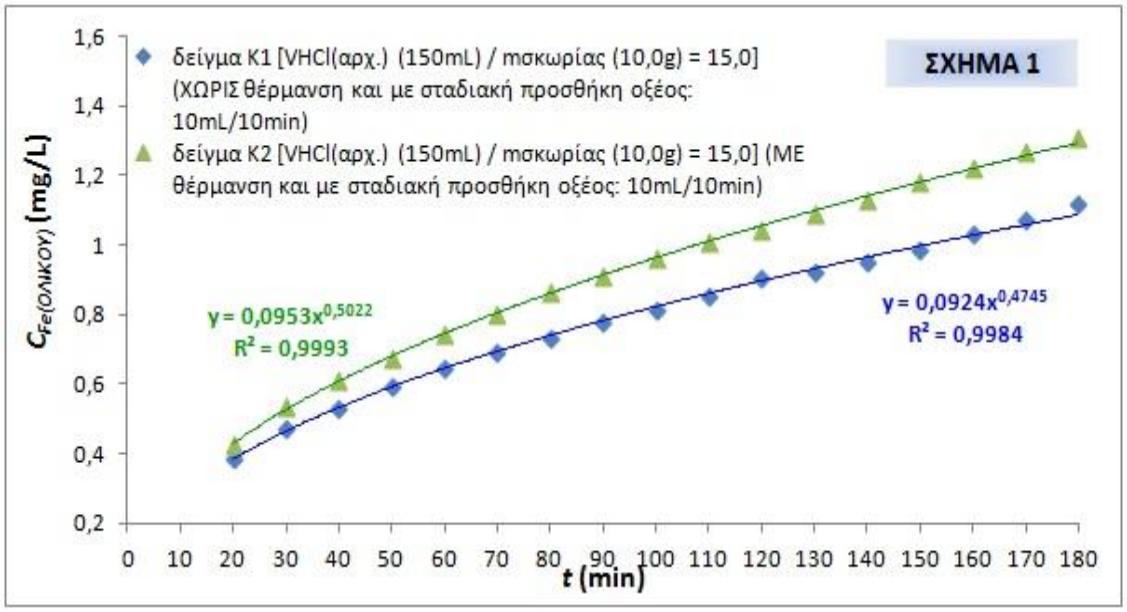
t (min)	$C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ (mg/L)	t (min)	$C_{Fe(II)}$ (mg/L)	t (min)	$C_{Fe(III)} = [C_{Fe(ΟΛ.)} - C_{Fe(II)}]$ (mg/L)
	δείγμα Α [$V_{leachingagent}$ (150mL π.H_2SO_4) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]: $C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ mg/L		**δείγμα Α [$V_{leachingagent}$ (150mL π.H_2SO_4) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]: $C_{Fe(II)}$ mg/L**		**δείγμα Α [$V_{leachingagent}$ (150mL π.H_2SO_4) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]: $C_{Fe(III)}$ mg/L**
30	**0,1575**	30	**0,147**	30	**0,0105**
60	**0,2104**	60	**0,1988**	60	**0,0116**
90	**0,2554**	90	**0,2412**	90	**0,0137**
120	**0,2986**	120	**0,2898**	120	**0,0158**
150	**0,3313**	150	**0,3098**	150	**0,0215**
180	**0,3671**	180	**0,3377**	180	**0,0294**
	δείγμα Β [$V_{leachingagent}$ (80mL π.H_2SO_4 + 70mL H_2O) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]: $C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ mg/L		**δείγμα Β [$V_{leachingagent}$ (80mL π.H_2SO_4 + 70mL H_2O) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]: $C_{Fe(II)}$ mg/L**		**δείγμα Β [$V_{leachingagent}$ (80mL π.H_2SO_4 + 70mL H_2O) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]: $C_{Fe(III)}$ mg/L**
30	**0,263**	30	**0,105**	30	**0,158**
60	**0,368**	60	**0,199**	60	**0,169**
90	**0,525**	90	**0,315**	90	**0,210**
120	**0,578**	120	**0,283**	120	**0,295**
150	**0,683**	150	**0,213**	150	**0,469**
180	**0,893**	180	**0,158**	180	**0,735**
	δείγμα Γ [$V_{leachingagent}$ (70mL π.H_2SO_4 + 80mL H_2O) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]: $C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ mg/L		**δείγμα Γ [$V_{leachingagent}$ (70mL π.H_2SO_4 + 80mL H_2O) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]: $C_{Fe(II)}$ mg/L**		**δείγμα Γ [$V_{leachingagent}$ (70mL π.H_2SO_4 + 80mL H_2O) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]: $C_{Fe(III)}$ mg/L**
30	**0,306**	30	**0,300**	30	**0,00640**
60	**0,386**	60	**0,371**	60	**0,0157**
90	**0,431**	90	**0,403**	90	**0,0285**
120	**0,525**	120	**0,420**	120	**0,105**
150	**0,630**	150	**0,381**	150	**0,250**
180	**0,683**	180	**0,315**	180	**0,368**

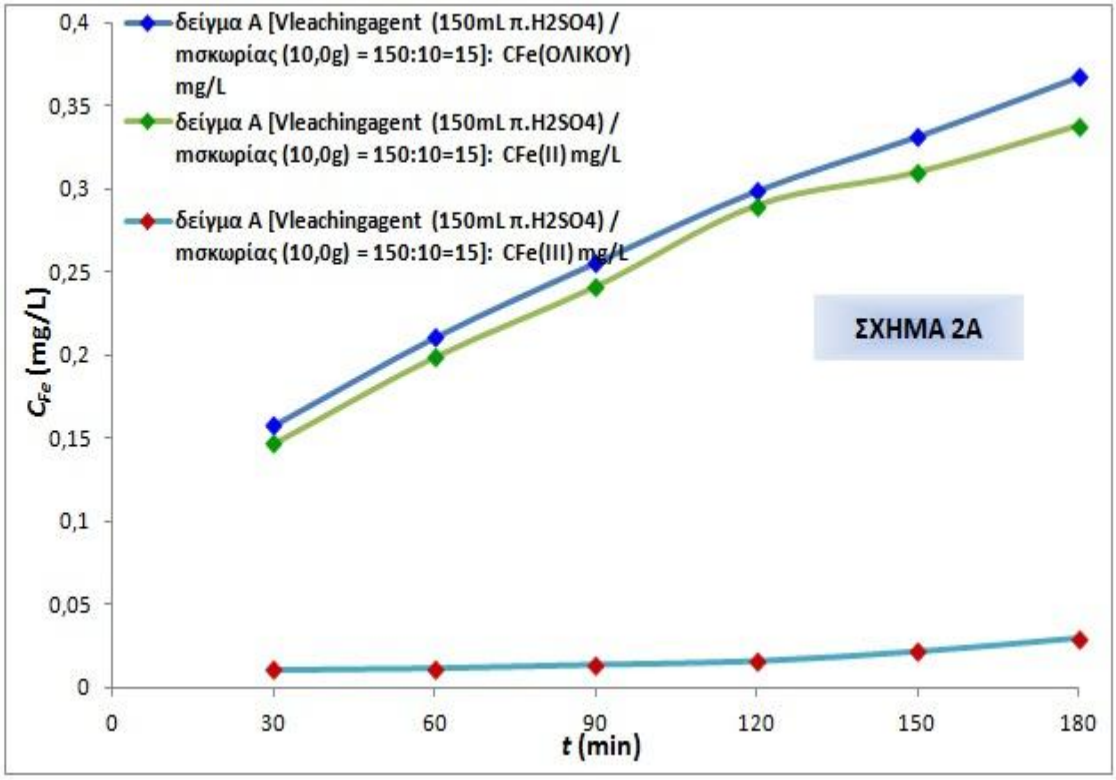
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. Συνοπτική απεικόνιση πειραματικών κινητικών εξισώσεων διαλυτοποίησης του περιεχομένου στην σκωρία σιδήρου, κατά την κατεργασία αυτής με πυκνό υδροχλωρικό οξύ

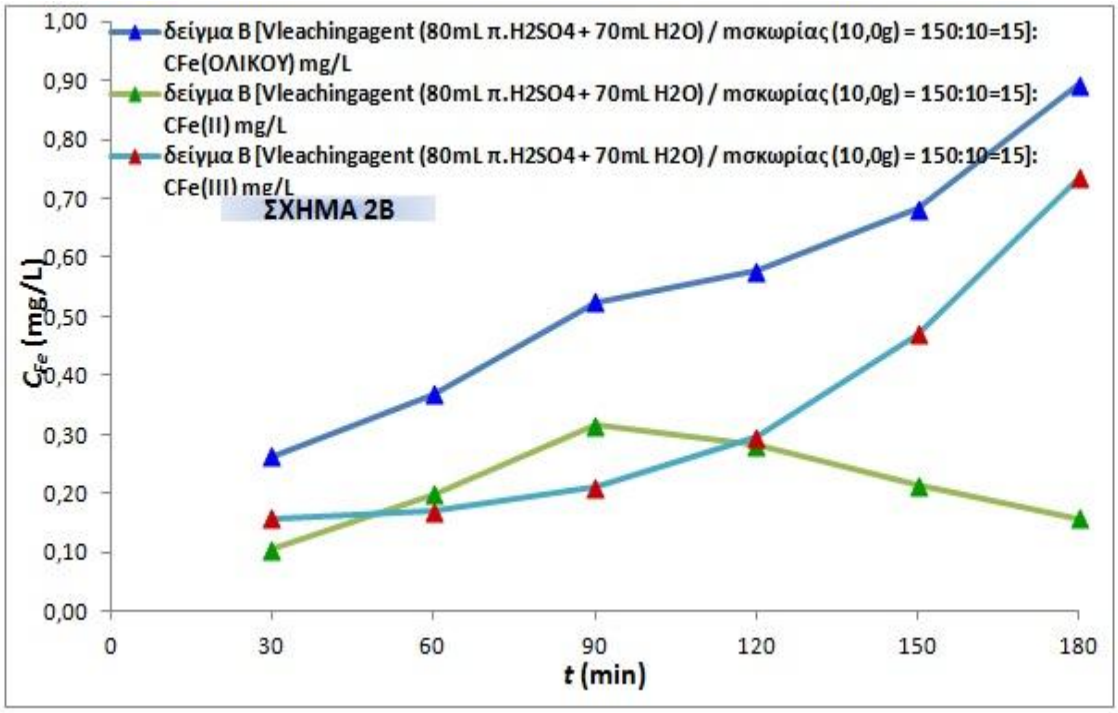
ΔΕΙΓΜΑ ΠΥΚΝΟΥ HCl(aq.) / ΣΚΩΡΙΑΣ	ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΚΩΡΙΑΣ ΣΤΟ $HCl_{(aq.)}$
δείγμα **K1** [$V_{HCl(αρχ.)}$ (150mL) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 15] (ΧΩΡΙΣ θέρμανση και με σταδιακή την προσθήκη του οξέος: 10mL/10min)	$C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ (mg/L) = $0,0924\cdot[t\ (min)]^{0,4745}$ (R^2=0,9984)
δείγμα **K2** [$V_{HCl(αρχ.)}$ (150mL) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 15] (ΜΕ θέρμανση και με σταδιακή την προσθήκη του οξέος: 10mL/10min)	$C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ (mg/L) = $0,0953\cdot[t\ (min)]^{0,5022}$ (R^2=0,9993)
Προηγούμενη μελέτη με την ΕΦ'ΑΠΑΞ προσθήκη ίσου όγκου (150mL) του πυκνού οξέος στη σκωρία (σε διάφορες μάζες αυτής και χωρίς θέρμανση) έδωσε την εξής κινητική εξίσωση διαλυτοποίησης του (ολικού) σιδήρου ➔	$C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ (mg/L) = $0,1038\cdot[t\ (min)]^{0,4481}$ (R^2=0,9697)

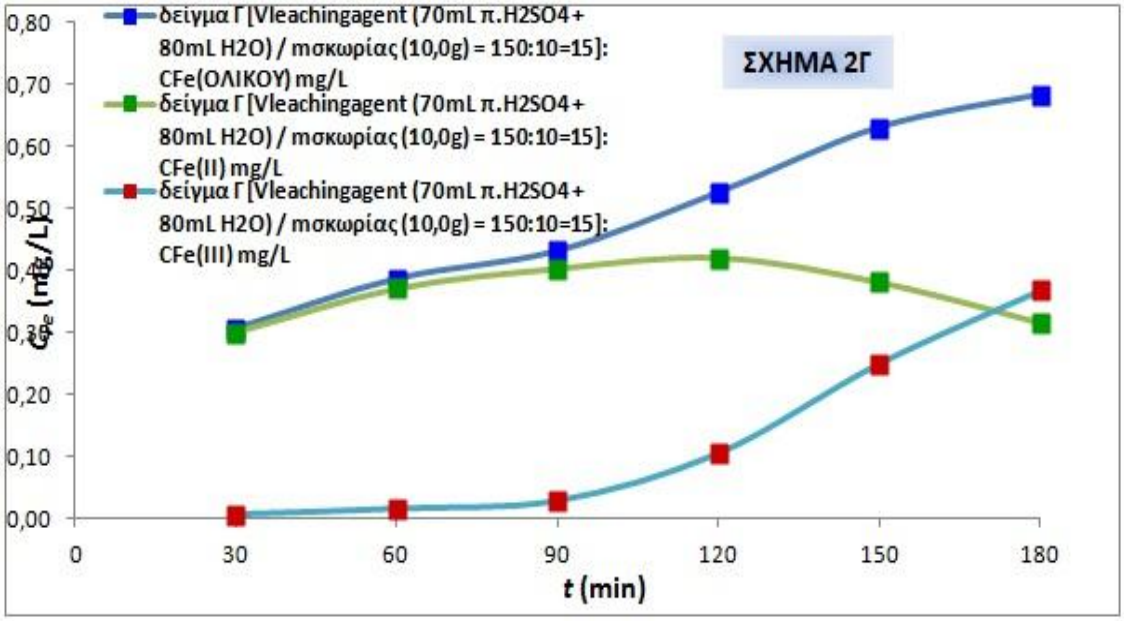
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. Συνοπτική απεικόνιση πειραματικών κινητικών εξισώσεων διαλυτοποίησης του περιεχομένου στην σκωρία σιδήρου, κατά την κατεργασία αυτής με θειικό οξύ

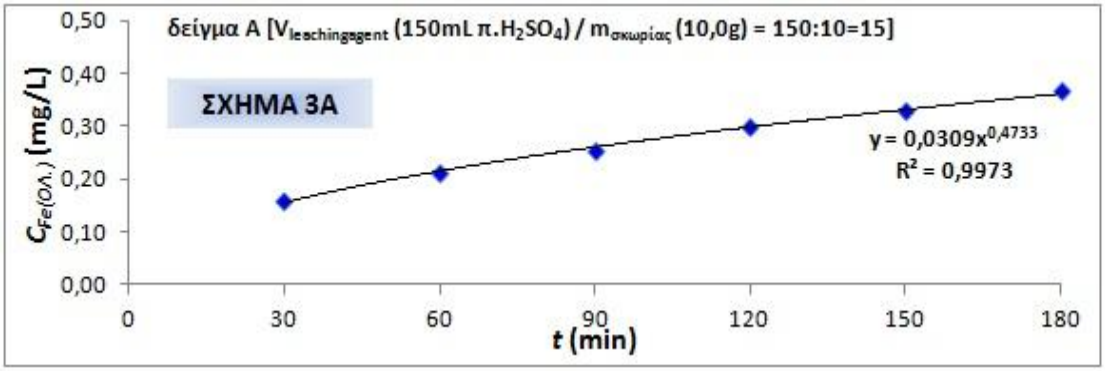
ΔΕΙΓΜΑ $H_2SO_{4(aq.)}$ / ΣΚΩΡΙΑΣ	**ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΚΩΡΙΑΣ ΣΤΟ $H_2SO_{4(aq.)}$**
δείγμα **Α** [(150 mL πυκνό $H_2SO_{4(aq.)}$ / (10 g σκωρίας)]	$C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ (mg/L) =0,0309·[t (min)]^{0,4733} (R^2=0,9973) $C_{Fe(II)}$ (mg/L) =0,0292·[t (min)]^{0,4721} (R^2=0,9965) $C_{Fe(III)}$ (mg/L) =0,00783·exp[**0,0068**·t (min)] (R^2=0,9556)
δείγμα **Β** [(80 mL H_2SO_4 + 70 mL H_2O) / (10 g σκωρίας)]	$C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ (mg/L) = 0,0270·[t (min)]^{0,6536} (R^2=0,9742) $C_{Fe(II)}$ (mg/L) = (-3,0·10^{-5})·[t (min)]^2 + 0,00647·[t (min)] -0,0637 (R^2=0,9103) $C_{Fe(III)}$ (mg/L) =0,0948·exp[**0,0106**·t (min)] (R^2=0,9448)
δείγμα **Γ** [(70 mL H_2SO_4 + 80 mL H_2O) / (10 g σκωρίας)]	$C_{Fe(ΟΛΙΚΟΥ)}$ (mg/L) = 0,0624·[t (min)]^{0,4512} (R^2=0,9587) $C_{Fe(II)}$ (mg/L) = (-2,0·10^{-5})·[t (min)]^2 + 0,00415·[t (min)] + 0,191 (R^2=0,9911) $C_{Fe(III)}$ (mg/L) = 0,00278·exp[**0,0284**·t (min)] (R^2=0,9837)

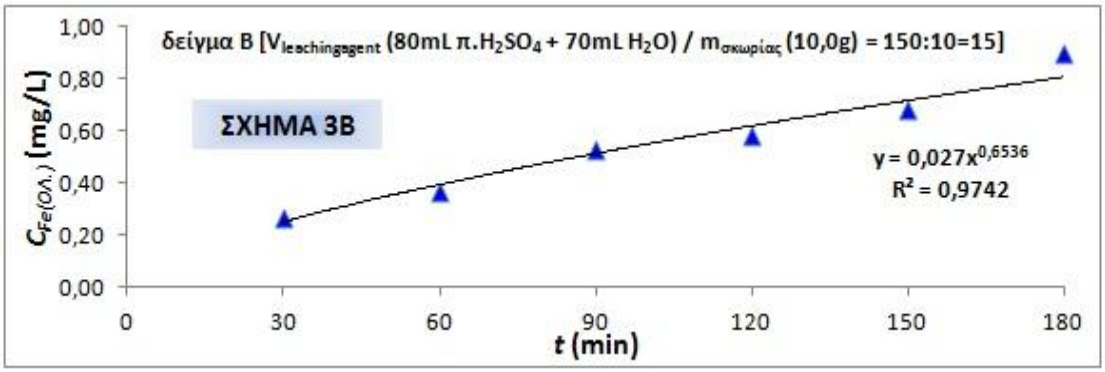

ΣΧΗΜΑ 1
δείγμα Κ1 [VHCl(αρχ.) (150mL) / μσκωρίας (10,0g) = 15,0] (ΧΩΡΙΣ θέρμανση και με σταδιακή προσθήκη οξέος: 10mL/10min)
δείγμα Κ2 [VHCl(αρχ.) (150mL) / μσκωρίας (10,0g) = 15,0] (ΜΕ θέρμανση και με σταδιακή προσθήκη οξέος: 10mL/10min)
y = 0,0953x^0,5022
R² = 0,9993
y = 0,0924x^0,4745
R² = 0,9984
C_Fe(ΟΛΙΚΟΥ) (mg/L)
t (min)
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180

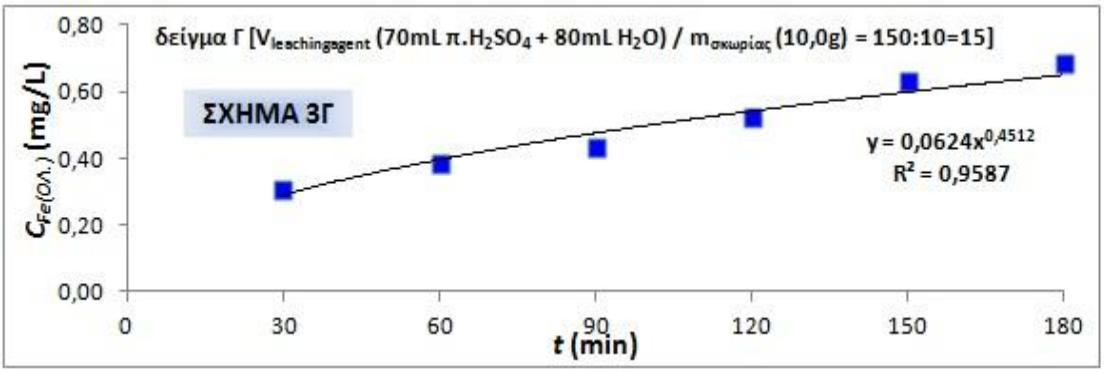

δείγμα A [Vleachingagent (150mL π.H2SO4) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]: CFe(ΟΛΙΚΟΥ) mg/L
δείγμα A [Vleachingagent (150mL π.H2SO4) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]: CFe(II) mg/L
δείγμα A [Vleachingagent (150mL π.H2SO4) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]: CFe(III) mg/L
ΣΧΗΜΑ 2A
C_{Fe} (mg/L)
t (min)
0,4
0,35
0,3
0,25
0,2
0,15
0,1
0,05
0
0
30
60
90
120
150
180

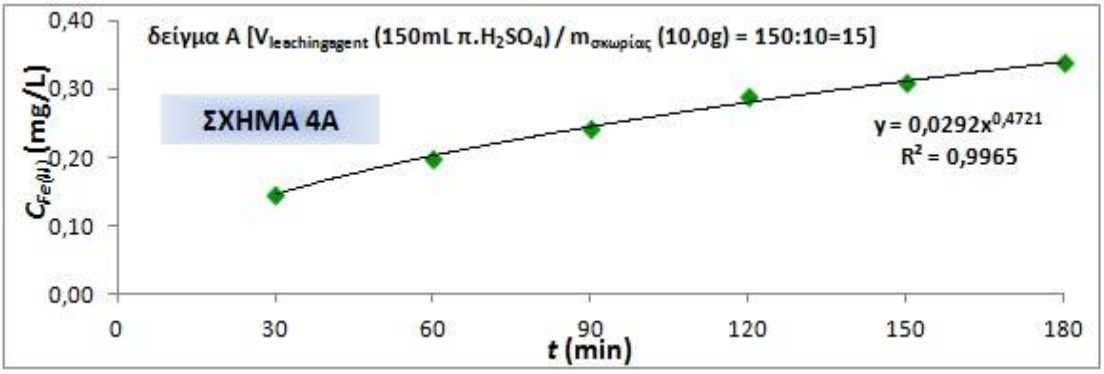

δείγμα B [Vleachingagent (80mL π.H2SO4 + 70mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]: CFe(ΟΛΙΚΟΥ) mg/L
δείγμα B [Vleachingagent (80mL π.H2SO4 + 70mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]: CFe(II) mg/L
δείγμα B [Vleachingagent (80mL π.H2SO4 + 70mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]: CFe(III) mg/L
ΣΧΗΜΑ 2B
C_{Fe} (mg/L)
t (min)
1,00
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
0
30
60
90
120
150
180

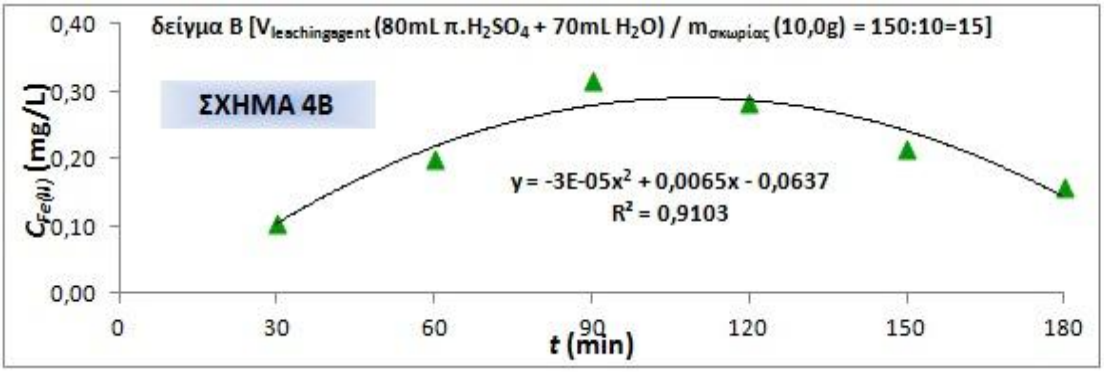

ΣΧΗΜΑ 2Γ
δείγμα Γ [Vleachingagent (70mL π.H2SO4 + 80mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]: CFe(ΟΛΙΚΟΥ) mg/L
δείγμα Γ [Vleachingagent (70mL π.H2SO4 + 80mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]: CFe(II) mg/L
δείγμα Γ [Vleachingagent (70mL π.H2SO4 + 80mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]: CFe(III) mg/L
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
0
30
60
90
120
150
180
t (min)

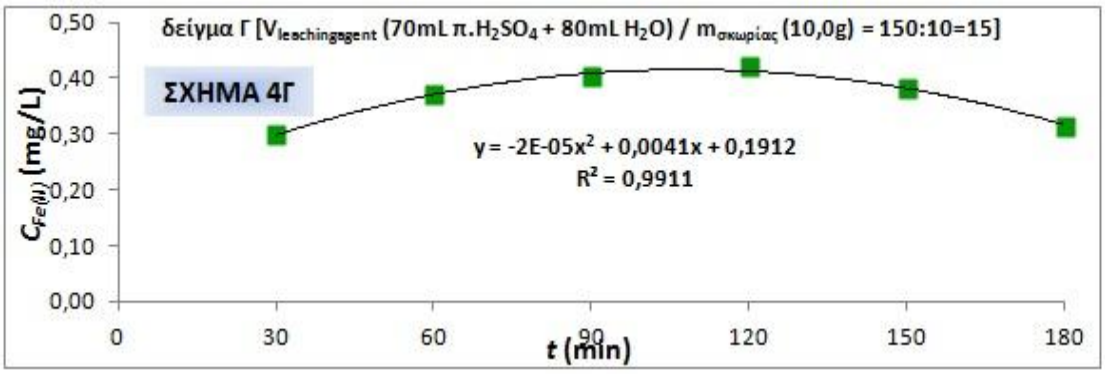

δείγμα Α [$V_{leachingagent}$ (150mL π.H_2SO_4) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]
ΣΧΗΜΑ 3Α
$y = 0,0309x^{0,4733}$
$R^2 = 0,9973$
$C_{Fe(ΟΛ.)}$ (mg/L)
t (min)
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
0
30
60
90
120
150
180

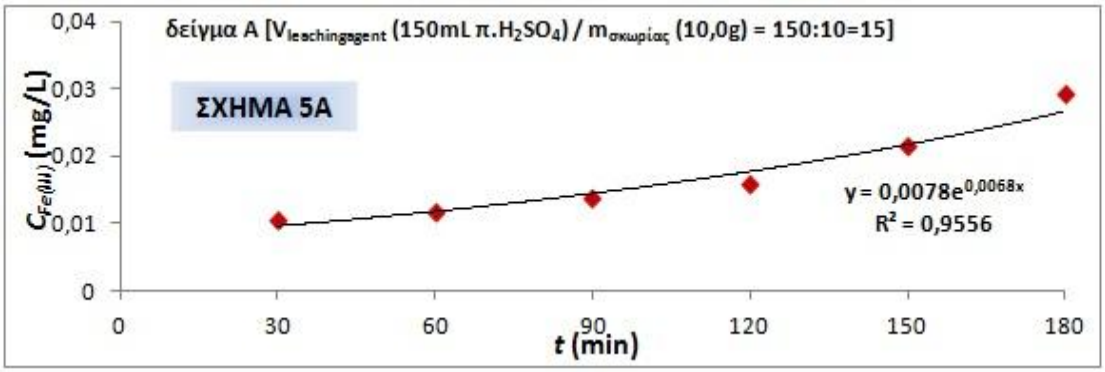

δείγμα Β [$V_{leachingagent}$ (80mL π.H_2SO_4 + 70mL H_2O) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]
ΣΧΗΜΑ 3Β
$y = 0,027x^{0,6536}$
$R^2 = 0,9742$
$C_{Fe(ΟΛ.)}$ (mg/L)
t (min)
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
0
30
60
90
120
150
180

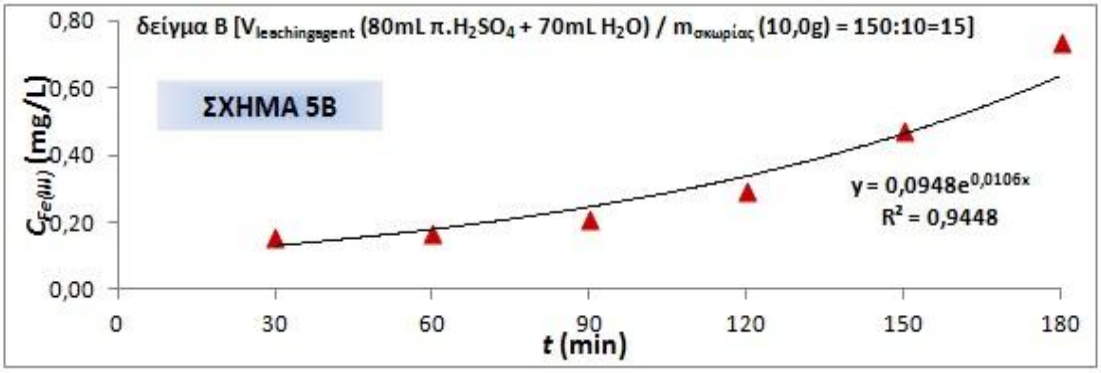

δείγμα Γ [$V_{leachingagent}$ (70mL π.H_2SO_4 + 80mL H_2O) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]
ΣΧΗΜΑ 3Γ
$y = 0,0624x^{0,4512}$
$R^2 = 0,9587$
$C_{Fe(ΟΛ.)}$ (mg/L)
t (min)
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
0
30
60
90
120
150
180

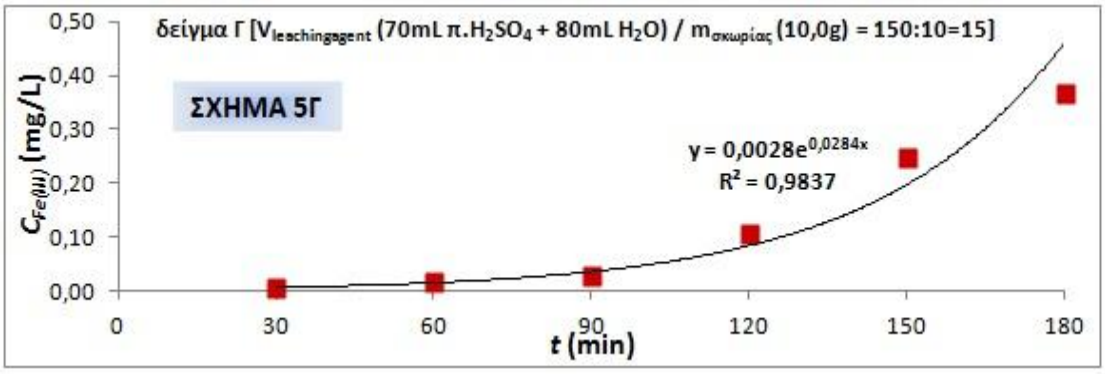

δείγμα Α [V leachingagent (150mL π.H2SO4) / m σκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
ΣΧΗΜΑ 4Α
y = 0,0292x^0,4721
R² = 0,9965
C Fe(II) (mg/L)
t (min)
0,00
0,10
0,20
0,30
0,40
0
30
60
90
120
150
180

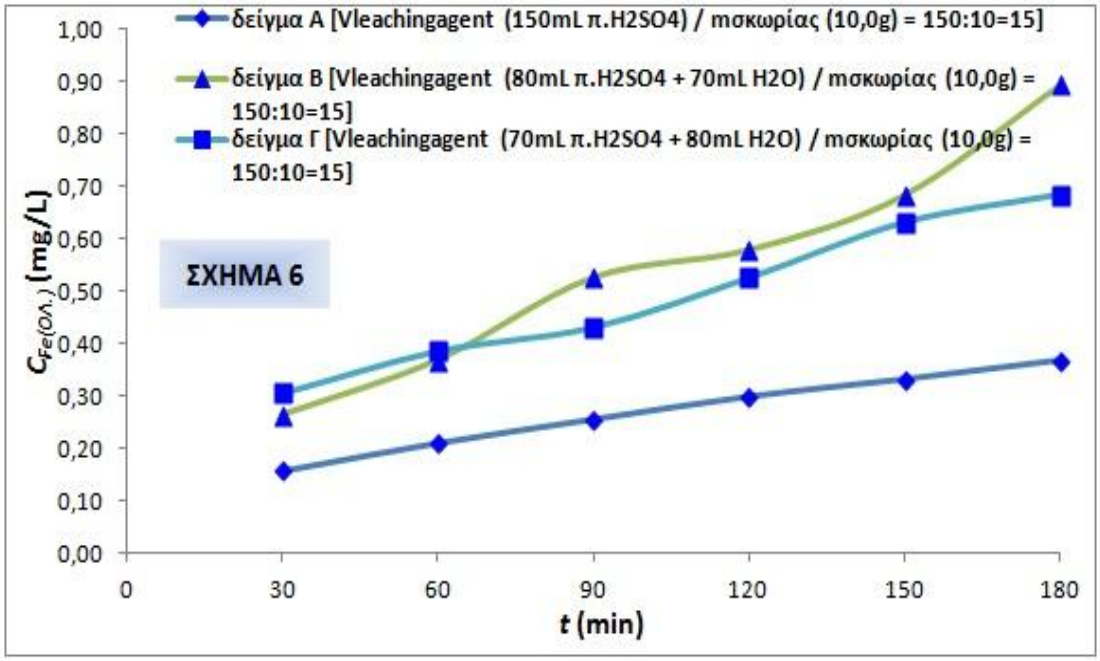

δείγμα Β [V leachingagent (80mL π.H2SO4 + 70mL H2O) / m σκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
ΣΧΗΜΑ 4Β
y = -3E-05x² + 0,0065x - 0,0637
R² = 0,9103
C Fe(II) (mg/L)
t (min)
0,00
0,10
0,20
0,30
0,40
0
30
60
90
120
150
180

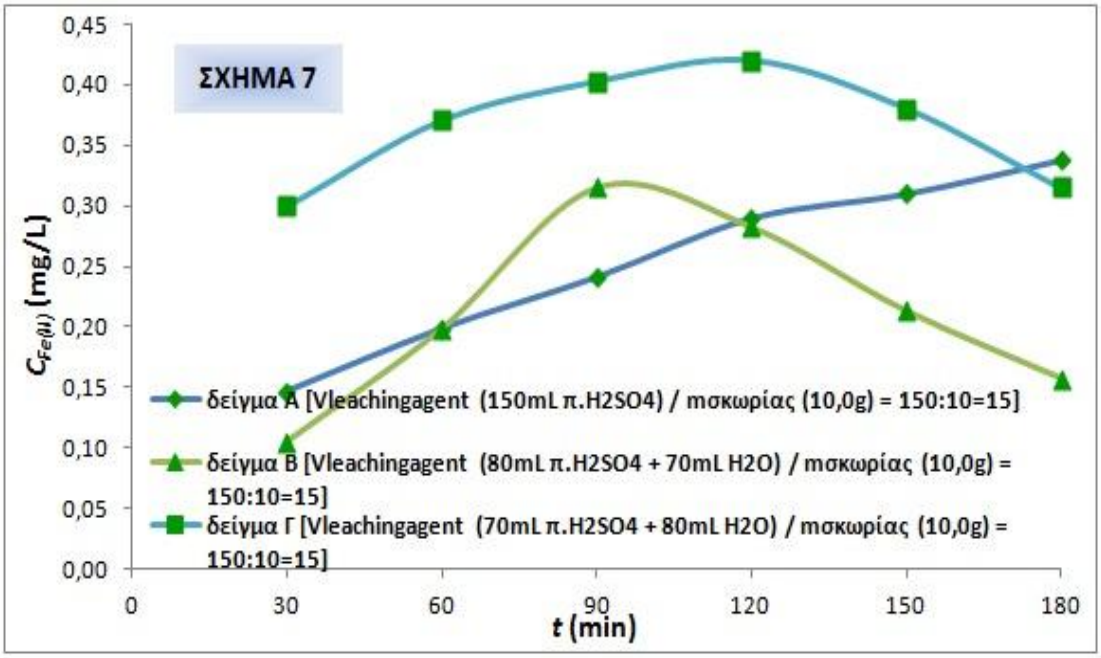

δείγμα Γ [V leachingagent (70mL π.H2SO4 + 80mL H2O) / m σκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
ΣΧΗΜΑ 4Γ
y = -2E-05x² + 0,0041x + 0,1912
R² = 0,9911
C Fe(II) (mg/L)
t (min)
0,00
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0
30
60
90
120
150
180

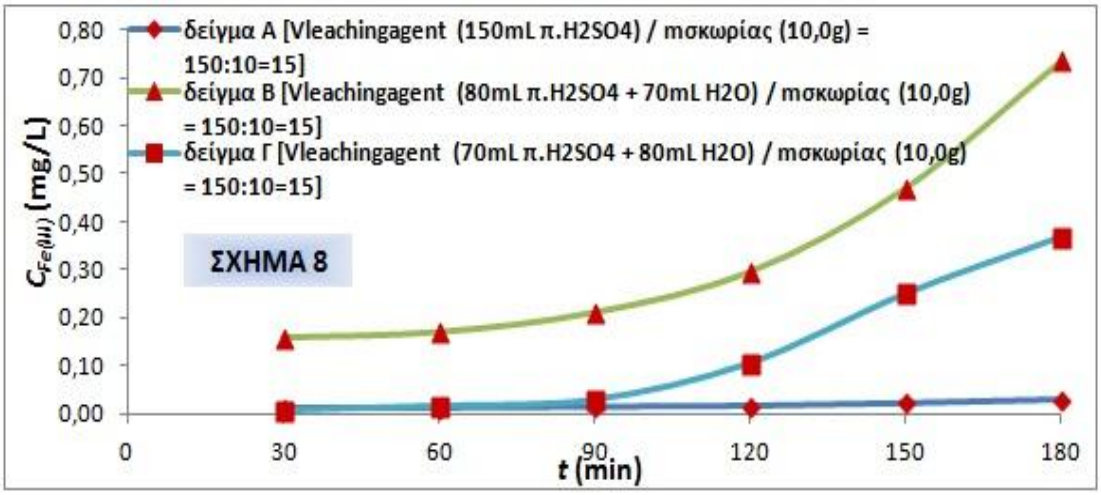

δείγμα Α [$V_{leachingagent}$ (150mL π.H_2SO_4) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]
ΣΧΗΜΑ 5Α
$C_{Fe(III)}$ (mg/L)
0,04
0,03
0,02
0,01
0
0
30
60
90
120
150
180
t (min)
y = 0,0078e^0,0068x
R² = 0,9556


δείγμα Β [$V_{leachingagent}$ (80mL π.H_2SO_4 + 70mL H_2O) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]
ΣΧΗΜΑ 5Β
$C_{Fe(III)}$ (mg/L)
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
0
30
60
90
120
150
180
t (min)
y = 0,0948e^0,0106x
R² = 0,9448

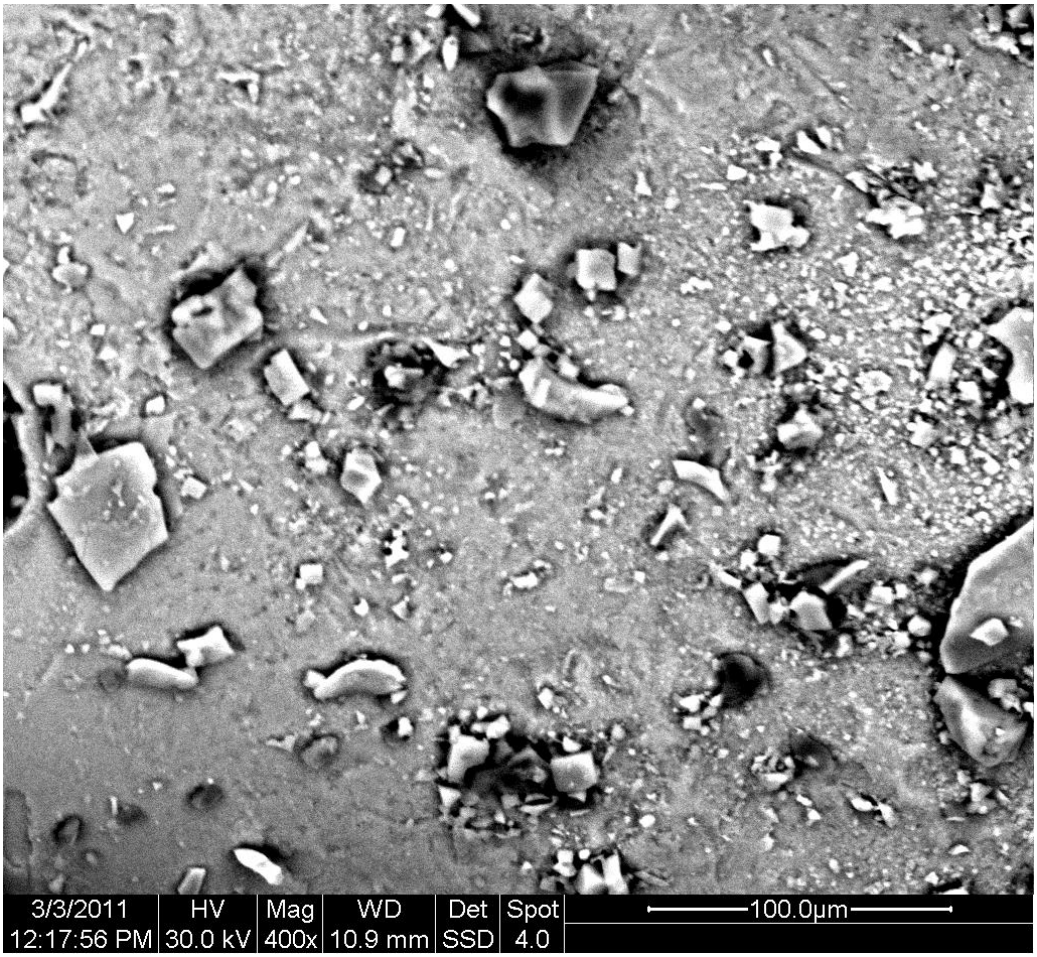

δείγμα Γ [$V_{leachingagent}$ (70mL π.H_2SO_4 + 80mL H_2O) / $m_{σκωρίας}$ (10,0g) = 150:10=15]
ΣΧΗΜΑ 5Γ
$C_{Fe(III)}$ (mg/L)
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
0
30
60
90
120
150
180
t (min)
y = 0,0028e^0,0284x
R² = 0,9837


δείγμα A [Vleachingagent (150mL π.H2SO4) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
δείγμα B [Vleachingagent (80mL π.H2SO4 + 70mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
δείγμα Γ [Vleachingagent (70mL π.H2SO4 + 80mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
ΣΧΗΜΑ 6
$C_{Fe(ολ.)}$ (mg/L)
1,00
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
0
30
60
90
120
150
180
t (min)

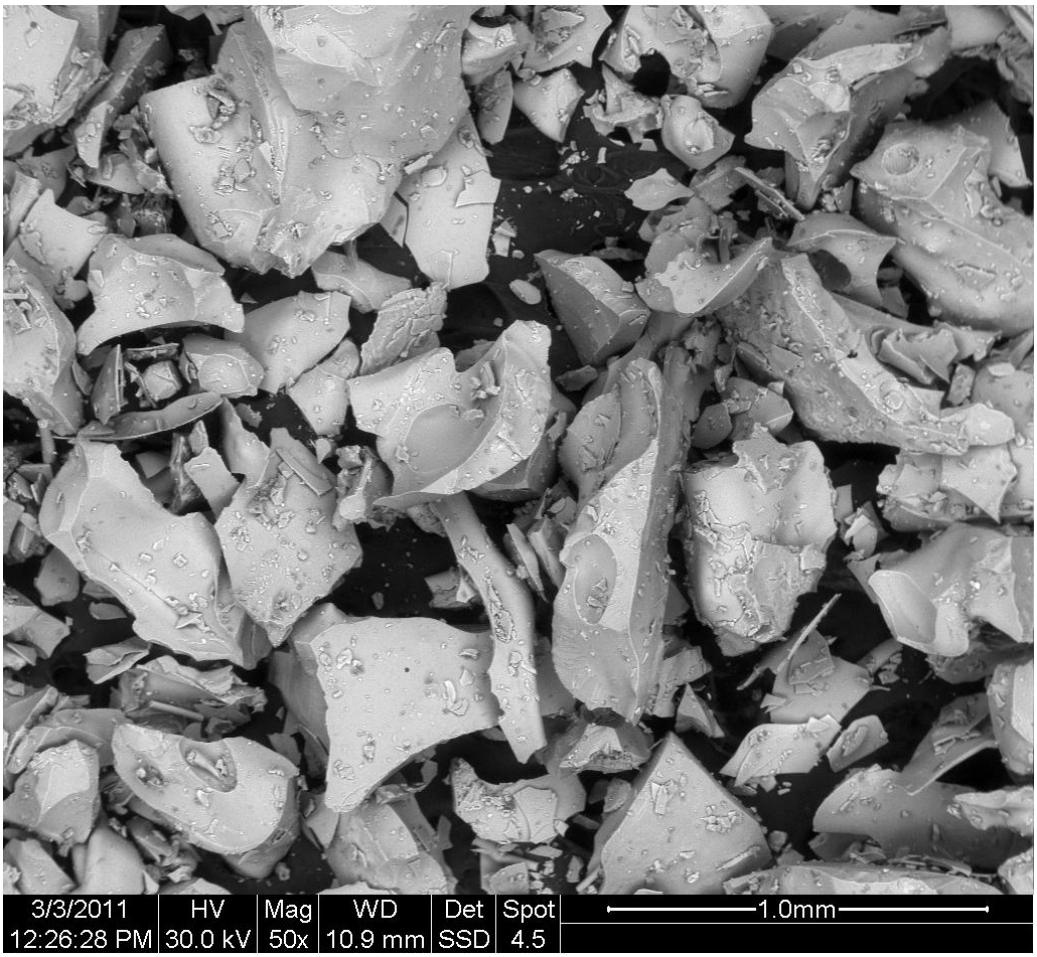

ΣΧΗΜΑ 7
$C_{Fe(II)}$ (mg/L)
0,45
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
δείγμα A [Vleachingagent (150mL π.H2SO4) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
δείγμα B [Vleachingagent (80mL π.H2SO4 + 70mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
δείγμα Γ [Vleachingagent (70mL π.H2SO4 + 80mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
0
30
60
90
120
150
180
t (min)


δείγμα Α [Vleachingagent (150mL π.H2SO4) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
δείγμα Β [Vleachingagent (80mL π.H2SO4 + 70mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
δείγμα Γ [Vleachingagent (70mL π.H2SO4 + 80mL H2O) / μσκωρίας (10,0g) = 150:10=15]
ΣΧΗΜΑ 8
$C_{Fe(III)}$ (mg/L)
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
0
30
60
90
120
150
180
t (min)

4. Επεξεργασία SEM

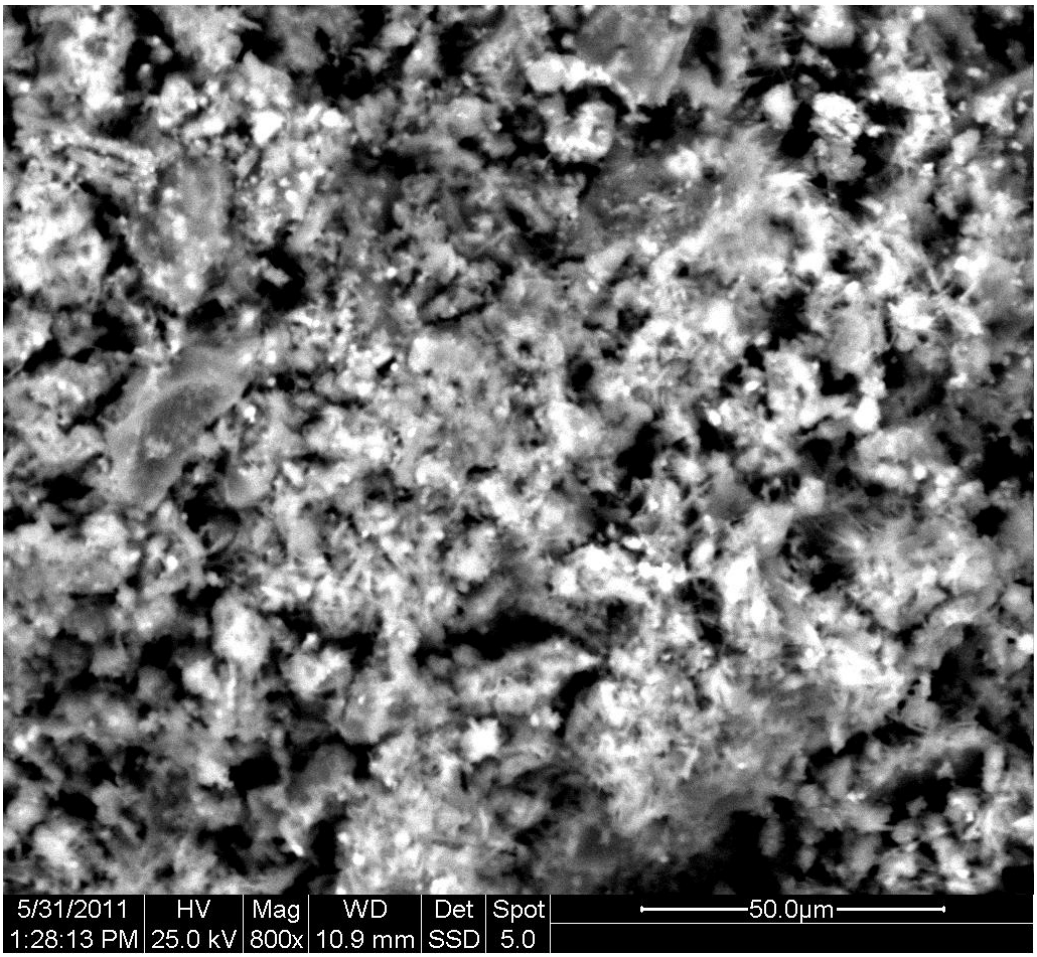


Δείγμα ακατέργαστης σκωρίας

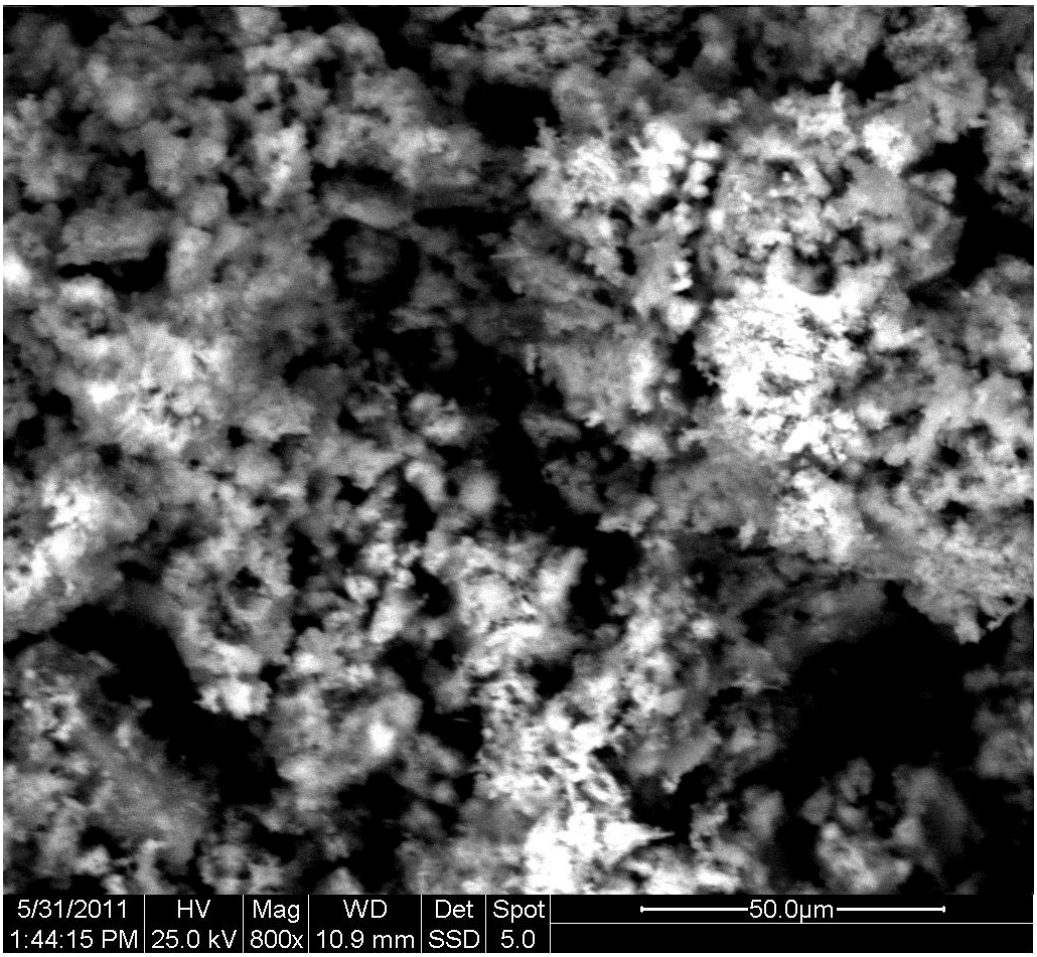


Δείγμα ακατέργαστης σκωρίας

Δείγμα ακατέργαστης σκωρίας



Δείγμα σκωρίας επεξεργασμένο με HCL



Δείγμα σκωρίας επεξεργασμένο με H_2SO_4

Οι μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα που προέκυψαν από τη χώνευση της σκωρίας με το υδροχλωρικό οξύ (HCl(aq.)), αφορούν μόνο σε ολικό σίδηρο και όχι στα επιμέρους ιόντα αυτού, καθόσον στα όξινα με υδροχλωρικό οξύ διαλύματα ο σίδηρος υφίσταται, κατεξοχήν, ως τρισθενής ($Fe^{3+}_{(aq.)}$). Αντίθετα, στα δείγματα που προέκυψαν από τη χώνευση της σκωρίας με το θειϊκό οξύ ($H_2SO_{4(aq.)}$), ο διαλυτοποιημένος σίδηρος υφίσταται, κυρίως, ως δισθενής ($Fe^{2+}_{(aq.)}$). Η εν λόγω διαφορά στις υφιστάμενες μορφές του σιδήρου στα εν λόγω όξινα διαλύματα είναι *κινητικής* φύσεως.

Περαιτέρω και όσον αφορά στην *κινητική* των αντιδράσεων διαλυτοποίησης του περιεχομένου στη σκωρία σιδήρου από τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν, πρόκειται για υπερβολικές, ή εκθετικές ή/και παραβολικές συναρτήσεις του χρόνου, με αρκετά καλούς συντελεστές συσχέτισης *(R^2=0,9103-0,9993)*.

Η χώνευση της σκωρίας με τα μίγματα H_2SO_4-H_2O, τα οποία δημιουργούνται *in situ* − δηλαδή στη σκωρία ρίχνουμε πρώτα συγκεκριμένο όγκο νερού (70 ή 80mL) και επ' αυτού προσθέτουμε συγκεκριμένο όγκο πυκνού θειϊκού οξέος του εμπορίου (80 ή 70mL, αντίστοιχα) −, έχει το πλεονέκτημα οτι ***δεν*** απαιτεί θέρμανση του μίγματος, τουλάχιστον για τα πρώτα 90min, δεδομένου οτι κατά την ανάμιξη H_2SO_4-H_2O παράγεται σημαντική θερμότητα, γεγονός που επιταχύνει την όλη διεργασία και δεν απαιτεί την έξωθεν προσφορά θερμότητας στο σύστημα. Από την άλλη και όπως η ημιποσοτική ανάλυση που παρείχε η μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης, η χρησιμοποίηση τέτοιων μιγμάτων αυξάνει το ποσοστό διαλυτοποίησης του περιεχομένου στη σκωρία σιδήρου. Συγκεκριμένα και προκειμένου για το μίγμα 80mL H_2SO_4 – 70mL H_2O, επιτυγχάνουμε αποτελέσματα πλησίον αυτών με τη χρήση πυκνού υδροχλωρικού οξέος. Σε καμία περίπτωση, όμως, ο περιεχόμενος στη σκωρία σίδηρος δεν διαλυτοποιείται πέραν του 6%, περίπου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5. Εκατοστιαίες περιεκτικότητες του περιεχομένου στην σκωρία σιδήρου, πριν και μετά την κατεργασία αυτής με υδροχλωρικό ή θειϊκό οξύ (leaching agents), καθώς και του διαλυτοποιημένου σιδήρου, για τα διάφορα δείγματα σκωρίας/leaching agent$_{(aq.)}$

ΔΕΙΓΜΑ	**% ΣΙΔΗΡΟΣ ΣΚΩΡΙΑΣ**	**% ΟΛΙΚΟΣ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΜΕΝΟΣ ΣΙΔΗΡΟΣ**
Σκωρία (ως έχει)	23,47	–
δείγμα Κ1 [V_{HCl} (mL) / $m_{σκωρίας}$ (g) = 15]	17,92	5,55
δείγμα Κ2 [V_{HCl} (mL) / $m_{σκωρίας}$ (g) = 15]	17,64	5,83
δείγμα Α [V_{H2SO4} (mL) / $m_{σκωρίας}$ (g) = 15]	19,85	3,62
δείγμα Β [$V_{H2SO4(80)-H2O(70)}$ (mL) / $m_{σκωρίας}$ (g) = 15]	18,59	4,88
δείγμα Γ [$V_{H2SO4(70)-H2O(80)}$ (mL) / $m_{σκωρίας}$ (g) = 15]	18,94	4,53

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Στα μίγματα H_2SO_4-H_2O έχουμε *ενδογενώς* παραγόμενη θερμότητα κατά την *in situ* δημιουργία τους πάνω στην προς χώνευση σκωρία.
2. Όσον αφορά στη χώνευση της σκωρίας με τα μίγματα H_2SO_4-H_2O, ο βέλτιστος συνδυασμός κινητικής και ποσοστού διαλυτοποίησης του περιεχομένου στη σκωρία σιδήρου φαίνεται να επιτυγχάνεται με το μίγμα 80mL H_2SO_4–70mL H_2O.
3. Για το χαμηλό ποσοστό της ανάκτησης πρέπει να ευθύνεται η μεταλλουργική φάση των ενώσεων του σιδήρου λόγω των υψηλών θερμοκρασιών των διεργασιών που προηγήθηκαν (φρύξη)
4. Κινητικοί λόγοι, καθώς επίσης και τα μετρούμενα ποσοστά διαλυτοποίησης του περιεχομένου στη σκωρία σιδήρου, υποδεικνύουν ότι το πυκνό υδροχλωρικό οξύ του εμπορίου (εν ψυχρώ ή, καλύτερα, εν θερμώ), όπως και το *in situ* παρασκευασθέν μίγμα 80mL H_2SO_4–70mL H_2O, εξασφαλίζουν τα καλύτερα αποτελέσματα, χωρίς και πάλι να υπερβαίνουν το 6%, περίπου.

Προτάσεις για συνέχιση έρευνας

1. Μια πιο ενδελεχής διερεύνηση της βέλτιστης αναλογίας ανάμιξης H_2SO_4-H_2O
2. Ένας πιθανός συνδυασμός χώνευσης της σκωρίας και με τα δύο οξέα HCl-H_2SO_4 μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερα αποτελέσματα.
3. Η χώνευση να γίνεται μετά από παραμονή της σκωρίας σε νερό με η χωρίς ανάδευση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Μούσουλος, Α: "Μεταλλουργία του Νικελίου", Ε Μ.Π., Αθήνα, 1973.
2. Ζευγώλης. Μ. Ν., Γαϊτάνος, Ι.: "Νικέλιο. Μια γενική θεώρηση", Μεταλλειολογικά-Μεταλλουργικά Χρονικά, 59; 1984, σ. 21 - 27.
3. Τζουβελέκης, Κ. Ε.: "Κατεργασία των νικελιούχων λατεριτών και η θέση του νικελίου στην παγκόσμια αγορά", Τεχνικά Χρονικά, Ιανουάριος - Φεβρουάριος, 1981, σ. 171-185.
4. Μούσουλος, Α.: "Εξαγωγική Μεταλλουργία ΙΙ, Μεταλλουργία του Σιδήρου (Σίδηρος - Χυτοσίδηρος - Χάλυψ - Σιδηροκράματα)", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1978.
5. Diaz, C. M., Landolt, C. A., Vahed, A., Warner, A. E. M., Taylor, J. C: "A Review of Nickel Pyrometallurgicai Operations", Journal of Metals, September, 1988, p. 28-33.
6. Καταπότης, Μ. Ν.: "Αναγωγική φρύξη σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος με χρήση λιγνίτη", Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1998.
7. Gilchrist, J. D.: "Extraction Metallurgy", Pergamon Press, 1989.
8. Μήτσης, Π. L: "Ορισμένα ειδικά ορυκτολογικά χαρακτηριστικά Ni- Λατεριτών", Μεταλλειολογικά - Μεταλλουργικά Χρονικά, 65, 1987, σ. 25- 28.
9. Χαλίκια, Η.: "Κινητική της εξαγωγής του νικελίου από αιματιτικό λατερίτη κατά την εκχύλιση του με θειικό οξύ σε ατμοσφαιρική ρύπανση", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1987.
10. Guilbert and Part: "Geology of ore deposits", N. Y., 1986.
11. Τσαγκαράβης. Δ. Ε.: 'Το νικέλιο από παγκοσμίου σκοπιάς. Κοιτάσματα και εκμεταλλεύσεις των εις Ελλάδα. Εξέλιξις και συμβολή των εις την εθνικήν οικονομία*. Προοπτικαί και κατευθύνσεις της εκμεταλλεύσεωςδια το μέλλον", Τεχνικά Χρονικά Ιανουάριος- Φεβρουάριος, 1981, σ. 186-203.
12. Νέου - Συγκούνα, Π.: "ΕΞΑΓΩΓΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ - Πυρομεταλλουργικές και Υδρομεταλλουργικές διεργασίες", Ε.Μ.Π, Αθήνα.
13. Ζευγώλης, Μ. Ν.: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1989.
14. Skarpelis, N., Laskou, M., Alevisos, G.: "A New Approach to the Metallurgical Treatment of Nickeliferrous laterites. Mineralogy and Geochemistry of the Nickeliferrous Lateritic Iron-ores of Kastoria, NW Greece", Periodic Progress Report, Project N° BE-8188.
15. Σακκάς, Κ. Π., Γαϊτάνος. Ι. Φ.: Ή ΛΑΡΚΟ στη δεκαετία 1979-1988", Ορυκτός Πλούτος, 60, 1989, σ. 53-67.

16. Ζευγώλης. Μ. Ν.: "Η ΓΜΜ ΑΕ ΛΑΡΚΟ. Ανάπτυξη και προοπτικές", Ορυκτός Πλούτος, 99,1996, σ.39-49.
17. Ζευγώλης, Μ. Ν., Χαλίκια, Η., Σκαρτάδος, Κ.: Εφαρμογή των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας στις ηλεκτρικές καμίνους αναγωγικής τήξης των νικελιούχων λατεριτών", Μεταλλειολογικά - Μεταλλουργικά Χρονικά, 2,1996.
18. Σκαρτάδος, Κ.: "Εφαρμογή των Ισοζυγίων Μάζας και Ενέργειας στις Ηλεκτρικές Καμίνους των Νικελιούχων Λατεριτών", Διπλωματική Εργασία, 1994.
19. Ζευγώλης, Μ. Ν.: "Προστασία του περιβάλλοντος στη μεταλλουργία και τεχνολογία των υλικών", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1990.
20. Ζευγώλης, Μ. Ν.: "Κατεργασία αερίων αποβλήτων στη μεταλλουργία και εφαρμογές από το εργοστάσιο παραγωγής σιδηρονικελίου της ΛΑΡΚΟ ΑΕ ", Μεταλλειολογικά - Μεταλλουργικά Χρονικά, 56, 1984, σ. 47 - 63.
21. Ζευγώλης, Μ. Ν.: "Η Φυσικοχημεία της Άμεσης Αναγωγής των Σιδηρομεταλλευμάτων", Ε.Μ.Π, Αθήνα, 1995.
22. Αρχείο μεταλλουργικού συγκροτήματος της ΛΑΡΚΟ στη Λάρυμνα.
23. Κοσμάς, Ι., Ρηγόπουλος, Η.: "Αναγωγιμότητα σφαιριδίων σκόνης από περιστροφικές καμίνους προαναγωγής λατερίτη", Διπλωματική Εργασία, Δεκέμβριος, Αθήνα, 1991.
24. http://www.larco.gr/el.index.php
25. Κώνστας Νικόλαος , «Μελέτη διάβρωσης οπλισμένου σκυροδέματος με πρόσθετο παραπροϊόν βιομηχανίας σιδηρονικελίου», Ε.Μ.Π. , Αθήνα 2011
26. Μ.Όξενκιουν-Πετροπούλου «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης». Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006. ISBN: 960-266-147-X
27. Κοντόπυλος, Α. : «Μεταλλουργική Θερμοδυναμική»,Ε.Μ.Π. ,Αθήνα , 1985
28. Χαλίκια, Κ: "Χημική Κινητική Εφαρμογή στη Μεταλλουργία", Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1995.
29. Stephenson. R. L. , Smaller, R. M.: "Direct Reduced Iron - Technology and Economics of Production and Use". The Iron and Steel Society of AIME, USA, 1980.
30. Βαζαρλής. Ηλ. : «Μαθήματα Μεταλλουργίας Σιδήρου», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1991.
31. Kolchin. O. P.: «The Mechanism of Reduction of Metals from their Oxides by Carbon». Mech. Kinet. Vosstanov. Metal. Mater. Simp. 1968, Moskow- Nauka, 1970. NIM Trans. 244, p. 40-48.
32. www.wikipedia.com
33. Παπαδοπούλου Λουίζα-Μαγδαληνή,Πορτοκάλογλου Γρηγόριος, «Πυρομεταλλουργική Κατεργασία Λατερίτη Καστοριάς», Ε.Μ.Π. , Αθήνα 1998