



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Τεχνική αξιολόγηση χρήσης τροπικών μεταλλευμάτων
στο Μεταλλουργικό Συγκρότημα Λάρυμνας**

Διπλωματική Εργασία

ΓΟΥΡΝΑ ΠΑΓΩΝΑ

Υπευθυνος Καθηγητης: Α.Ξενιδης, Καθ. ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2021



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

Τεχνική αξιολόγηση χρήσης τροπικών μεταλλευμάτων στο Μεταλλουργικό Συγκρότημα Λάρυμνας

Διπλωματική Εργασία

ΓΟΥΡΝΑ ΠΑΓΩΝΑ

Υπευθυνος Καθηγητης: Α.Ξενιδης, Καθ. ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις

Α. Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Η. Χαλικιά, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ν.Παπασιώπη, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα

Ιούλιος 2021

Copyright©, , 2021

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	12
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	13
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	14
2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥ ΑΠΟ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ.....	16
2.1 Νικέλιο - Γενικά στοιχεία.....	16
2.1.1 Προέλευση Νικελίου.....	16
2.1.2 Παγκόσμια παραγωγή νικελίου	17
2.1.3 Ελληνική Παραγωγή Νικελίου	18
2.1.4 Τιμή νικελίου και αποθεμάτων.....	18
2.2 Λατεριτικά Μεταλλεύματα	20
2.2.1 Γένεση λατεριτικών κοιτασμάτων	20
2.2.2 Ταξινόμηση νικελιούχων λατεριτικών κοιτασμάτων.....	21
2.2.3 Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών.....	21
2.2.4 Ελληνικά κοιτάσματα νικελιούχων μεταλλευμάτων	23
2.2.4.1 Λατεριτικά μεταλλεύματα της ζώνης Ανατολικής Ελλάδας.....	23
2.2.4.2 Λατεριτικά μεταλλεύματα Καστοριάς	24
2.2.5 Μέθοδοι εξαγωγής νικελίου	24
2.2.5.1 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι	25
2.2.5.2 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι	25
2.2.6 Πυρομεταλλουργικές διεργασίες	26
2.2.7 Φρύξη.....	26
2.2.7.1 Είδη φρύξης.....	26
2.2.8 Εκμετάλλευση νικελιούχων κοιτασμάτων	28
2.2.9 Κατανάλωση Ενέργειας για παραγωγή Νικελίου	29
3. ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ Α.Ε ΛΑΡΚΟ	31
3.1 Γενικά για την εταιρεία	31
3.2 Μεταλλεία	32
3.2.1 Μεταλλείο Ευβοίας.....	32
3.2.2 Μεταλλείο Αγ. Ιωάννη.....	32
3.3 Μεταλλείο Καστοριάς.....	32
3.4 Λιγνιτωρυχείο Σερβίων.....	33
3.5 Μεταλλουργικό Εργοστάσιο Λάρυμνας	33
3.6 Παραγωγή Σιδηρονικελίου- Μέθοδος L.M (Moussoulos).....	35

3.7	Παραγωγική δραστηριότητα της ΓΜΜ ΑΕ ΛΑΡΚΟ	36
3.7.1	Μεταλλευτική δραστηριότητα	36
3.7.2	Μεταλλουργική-Πυρομεταλλουργική μέθοδος της ΛΑΡΚΟ	36
3.7.3	Περιγραφή Τμημάτων- Μεταλλουργικών διεργασιών	37
3.7.3.1	Τμήμα διακίνησης και προετοιμασίας πρώτων υλών	37
3.7.4	Τμήμα Περιστροφικών Καμίνων (Π/Κ) - Μέθοδος R-L (Rotary Kiln Reduction-Larco)	38
3.7.4.1	Ανάμειξη των πρώτων υλών για τροφοδοσία Περιστροφικών Καμίνων (Π/Κ)	39
3.7.4.2	Περιγραφή Περιστροφικών Κλιβάνων (Π/Κ)	40
3.7.4.3	Προθέρμανση και αναγωγή μεταλλουργικού μίγματος στον Περιστροφικό κλίβανο	41
3.7.4.4	Παράγοντες που επηρεάζουν αναγωγή μεταλλουργικού μίγματος στους Περιστρεφόμενους Κλιβάνους.....	42
3.7.5	Τμήμα Pellets	43
3.7.6	Τμήμα Ηλεκτροκαμίνων (Η/Κ)	44
4.	ΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ FACTSage	49
5.	ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗΧΡΗΣΗ ΤΟΥ FACTSage	53
5.1	Γενικά.....	53
5.2	Μίγμα 1	54
5.2.1	Χημική ανάλυση σκωρίας	54
5.2.2	Θερμοδυναμική ανάλυση με το FactSage	55
5.3	Μίγμα 4	64
5.3.1	Χημική ανάλυση σκωρίας	64
5.3.2	Θερμοδυναμική ανάλυση με το FactSage	65
5.4	Μίγμα 5	74
5.4.1	Χημική ανάλυση σκωρίας	74
5.4.2	Θερμοδυναμική ανάλυση με το FactSage	75
5.5	Μίγμα 7	83
5.5.1	Χημική ανάλυση σκωρίας	83
5.5.2	Θερμοδυναμική ανάλυση με το FactSage	84
5.6	Μίγμα 8	94
5.6.1	Χημική ανάλυση σκωρίας	94
5.6.2	Θερμοδυναμική ανάλυση με το FactSage	95
6.	ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΣΕΝΑΡΙΩΝ	105

6.1	Γενικά.....	105
6.2	Σύγκριση μιγμάτων 1-5.....	105
6.3	Σύγκριση μιγμάτων 1-4.....	107
6.4	Σύγκριση μιγμάτων 1-8.....	109
6.5	Σύγκριση μιγμάτων 5-7.....	111
7.	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	114
8.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	119

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Παγκόσμια παραγωγή νικελίου και αποθεματικά για την περίοδο 2018-2020	17
Πίνακας 2.2 Σύνολο των παραγωγών εταιρειών πρωτογενούς νικελίου ανά τον κόσμο (Dalvi et al.,2004).....	28
Πίνακας 3.2. Χαρακτηριστικά Π/Κ	41
Πίνακας 5.1. Χημική ανάλυση μεταλλευμάτων (% ε.ξ.).....	53
Πίνακας 5.2. Εναλλακτικά σενάρια	53
Πίνακας 5.3. Μάζα στοιχείων στη σκωρία (g).....	54
Πίνακας 5.4. Υπολογιζόμενη χημική ανάλυση σκωρίας για τις διάφορες πιθανές αναλογίες FeO-Fe ₂ O ₃ (% κ.β).....	55
Πίνακας 5.5. Υπολογιζόμενη χημική ανάλυση σκωρίας για τις διάφορες πιθανές αναλογίες FeO-Fe ₂ O ₃ (% κ.β).....	65
Πίνακας 5.6. Υπολογιζόμενη χημική ανάλυση σκωρίας για τις διάφορες πιθανές αναλογίες FeO-Fe ₂ O ₃ (% κ.β).....	74
Πίνακας 5.7. Υπολογιζόμενη χημική ανάλυση σκωρίας για τις διάφορες πιθανές αναλογίες FeO-Fe ₂ O ₃ (% κ.β).....	84
Πίνακας 5.8. Υπολογιζόμενη χημική ανάλυση σκωρίας για τις διάφορες πιθανές αναλογίες FeO-Fe ₂ O ₃ (% κ.β).....	94

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1 Κορυφαίες εταιρείες νικελίου παγκοσμίως το 2019 με βάση την παραγωγή (www.statista.com)	18
Σχήμα 2.2. Καταγραφή ιστορικών τιμών σε ονομαστικές αξίες για την περίοδο 1990-2018 (International Nickel Study Group)	19
Σχήμα 2.3. Διάγραμμα ροής κατεργασίας λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων	27
Σχήμα 3.1. Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ	31
Σχήμα 3.2. Σχηματική αναπαράσταση των μεταλλείων του εργοστασίου της Λάρκο στον Ελλαδικό χάρτη	33
Σχήμα 3.3. Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας ΛΑΡΚΟ	34
Σχήμα 3.4. Εκφόρτωση πρώτων υλών στο λιμάνι της Λάρυμνας.....	38
Σχήμα 3.5. Πλατεία Α Υλών	38
Σχήμα 3.6. Διάταξη Π/Κ εργοστασίου ΛΑΡΚΟ	39
Σχήμα 3.7. Σιλό ανάμιξη πρώτων υλών.....	39
Σχήμα 3.8. Περιστροφικοί κλίβανοι	41
Σχήμα 3.9. Εσωτερικό Περιστροφικής Καμίνου.....	42
Σχήμα 3.10. Σύστημα αποκονίωσης εργοστασίου Λάρυμνας.....	43
Σχήμα 3.11. Ηλεκτρική Κάμιнос Παραγωγής FeNi	45
Σχήμα 4.1. Εκκίνηση προγράμματος FactSage (7.0).....	49
Σχήμα 4.2. Μενού λογισμικού FactSage όπου παρουσιάζονται οι ενότητες (modules) του προγράμματος.....	50
Σχήμα 4.3. Προσδιορισμός χημικών ενώσεων και μαζών του συστήματος,	51
Σχήμα 4.4. Επιλογή των βάσεων δεδομένων και συνθηκών της θερμοδυναμικής μελέτης.	51
Σχήμα 4.5. Παρουσίαση αποτελεσμάτων.	52
Σχήμα 5.1. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 100:0	56
Σχήμα 5.2. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 90:10	57
Σχήμα 5.3. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 80:20	57
Σχήμα 5.4. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 70:30	58
Σχήμα 5.5. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 60:40	59
Σχήμα 5.6. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 50:50	60
Σχήμα 5.7. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 40:60	60
Σχήμα 5.8. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 30:70	61
Σχήμα 5.9. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 20:80	62

Σχήμα 5.56. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 30:70	100
Σχήμα 5.57. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 20:80	101
Σχήμα 5.58. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 10:90	102
Σχήμα 5.59. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃ 0:100	102
Σχήμα 5.60. Θερμοκρασίας έναρξης τήξης σκωρίας σε συνάρτηση με την αναλογία FeO-Fe ₂ O ₃	104
Σχήμα 6.1. Συγκέντρωση σταθερών φάσεων σκωρίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. (σενάριο 1-5)	106
Σχήμα 6.2. Συγκέντρωση σταθερών φάσεων σκωρίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. (σενάριο 1-4)	109
Σχήμα 6.3. Συγκέντρωση σταθερών φάσεων σκωρίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. (σενάριο 1-8)	110
Σχήμα 6.4. Συγκέντρωση σταθερών φάσεων σκωρίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. (σενάριο 5-7)	112

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή έγινε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ, πολλά στοιχεία της όμως που αφορούν βιομηχανικές μετρήσεις και δοκιμές, διατέθηκαν από τους εργαζόμενους μηχανικούς της εταιρείας ΛΑΡΚΟ, τους οποίους ευχαριστώ θερμά.

Θα ήθελα αρχικά να αποδώσω θερμές ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Άνθιμο Ξενίδη, για την άψογα συντονισμένη και αποδοτική συνεργασία μας, την μετάδοση πολύτιμης γνώσης και πλούσιας βιοματικής εμπειρίας, το συνολικό χρόνο που διέθεσε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας αυτής, αλλά κυρίως για την βοήθεια του στο να κατανοήσω σε βάθος το θέμα της παρούσας διπλωματικής και κατ' επέκταση το τρόπο λειτουργίας μιας βιομηχανίας. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον υποψήφιο διδάκτορα Μπέτση Κωνσταντίνο για την βοήθειά του όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθ. Ηλιάνα Χαλικιά και την Καθ. Νυμφοδώρα Παπασιώπη, μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής για τον χρόνο που διέθεσαν και για τις παρατηρήσεις τους.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στο σύνολο των ανθρώπων που απαρτίζουν τη Σχολή Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών του ΕΜΠ, καθώς η ολοκλήρωση της συγγραφής της διπλωματικής εργασίας σηματοδοτεί και τη λήξη της θεωρητικής μου εκπαίδευσης και την αρχή μιας νέας διαδρομής.

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω τη συγγραφή της διπλωματικής αυτής εργασίας στην οικογένεια μου για την πίστη, την οικονομική και ψυχολογική στήριξη που επέδειξαν προς εμένα και τους είμαι ευγνώμων για αυτό.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κύριο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η τεχνική αξιολόγηση της δυνατότητας χρήσης μεταλλεύματος Γουατεμάλας για μερική ή ολική αντικατάσταση εγχώριων λατεριτικών μεταλλευμάτων κυρίως όσον αφορά τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης σκωρίας. Εξετάστηκαν οι σταθερές φάσεις που σχηματίζονται σε διάφορες θερμοκρασίες συμπεριλαμβανομένης και της υγρής σκωρίας καθόσον είναι αυτές που καθορίζουν την τεχνικά δυνατή λειτουργία της ηλεκτρικής καμίνου τόξου.

Στην συνέχεια από τα οκτώ (8) συνολικά σενάρια που εξετάστηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα σε προηγούμενες μελέτες, στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης αξιολογήθηκαν θερμοδυναμικά με τη χρήση του θερμοδυναμικού πακέτου FactSage 7.0 τα πέντε από αυτά (σενάρια 1, 4, 5, 7 και 8) εκ των οποίων το 1^ο αναφέρεται στην τρέχουσα λειτουργία του μεταλλουργικού συγκροτήματος Λάρυμνας και αποτελεί το βασικό σενάριο με το οποίο γίνονται οι συγκρίσεις και το 5^ο σενάριο αναφέρεται στην πλήρη αντικατάσταση της τροφοδοσίας του εργοστασίου με μέταλλευμα Γουατεμάλας, όπου για λόγους λειτουργικούς και υπήρξε μειωμένη προσθήκη γαιάνθρακα στα επίπεδα των 50 kg/tn φυσικού λατερίτη, αντί των 100 kg/tn του βασικού σεναρίου. Το σενάριο 4 αποτελεί σενάρια μερικής αντικατάστασης των εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας κατά 40% αντίστοιχα χωρίς αντίστοιχη μεταβολή της ποσότητας και της αναλογίας των καυσίμων που προστίθεται σε αυτό. Επιπλέον, το σενάριο 7 αναφέρεται σε παραλλαγές του 5^{ου} σεναρίου, όπου η προσθήκη γαιάνθρακα ήταν ακόμα μικρότερη. Τέλος το σενάριο 8 αναφέρεται σε παραλλαγές του πρώτου σεναρίου όπου η προσθήκη γαιάνθρακα ήταν 50kg/tn φυσικού λατερίτη, όση δηλαδή χρησιμοποιήθηκε και στην περίπτωση του βασικού σεναρίου της ολικής αντικατάστασης εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας.

Με βάση τα ανωτέρω είναι συμπεραίνεται ότι η ολική αντικατάσταση των εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας οδηγεί στον σχηματισμό περισσότερων δύστηκτων (κατά 100-200 °C) σκωριών με μεγαλύτερη θερμοκρασία έναρξης τήξης (κατά περίπου 80 °C), οι οποίες όμως τήκονται πλήρως στην θερμοκρασία τρέχουσας λειτουργίας των καμίνων στο μεταλλουργικό συγκρότημα Λάρυμνας (1450°C). Οπότε αναφορικά με την θερμοκρασία πλήρους τήξης της παραγόμενης σκωρίας δεν αναμένεται να υπάρξει πρόβλημα στην εύρυθμη λειτουργία των καμίνων.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο Μεταλλουργικό Συγκρότημα της Λάρυμνας, η εταιρεία ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ ακολουθεί μια συγκεκριμένη μέθοδο για την κατεργασία λατεριτών και παραγωγή κράματος σιδηρονικελίου. Η επεξεργασία του μεταλλεύματος πραγματοποιείται σε 4 κύριες φάσεις:

- 1η Φάση. Διακίνηση Α΄ Υλών και Ανάμιξη για προετοιμασία του Μεταλλουργικού Μίγματος (Μ.Μ.)
- 2η Φάση. Προθέρμανση και Προαναγωγή του Μεταλλεύματος σε Περιστροφικές Καμίνους (Π/Κ)
- 3η Φάση. Αναγωγική τήξη σε Ηλεκτρικές Καμίνους (Η/Κ)
- 4η Φάση. Εμπλουτισμός - Εξευγενισμός σε Μεταλλάκτες (Μ/Τ) ΟΒΜ

Η λειτουργία της Π/Κ πρέπει να είναι η ενδεδειγμένη, προκειμένου να μπορεί να τροφοδοτήσει με φρύγμα κατάλληλης ποιότητας την Η/Κ. Οποιοσδήποτε διαταραχές στην ομαλή λειτουργία της Π/Κ έχει σαν συνέπεια την αλλαγή στη σύσταση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του φρύγματος, που μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη τεχνικά άρτια, ενεργειακά αποδοτική και οικονομικά ανεκτή λειτουργία της Η/Κ.

Υπάρχουν ένα σύνολο παραμέτρων που επηρεάζουν την αποδοτική λειτουργία της Π/Κ. Σε αυτές συγκαταλέγονται

- (α) η σύνθεση του Φυσικού Λατερίτη (Φ.Λ.), που μπορεί να περιλαμβάνει μετάλλευμα από τρία διαφορετικά μεταλλεία (Αγίου Ιωάννη, Εύβοιας και Καστοριάς),
- (β) το είδος και η ποσότητα του καυσίμου (διάφοροι τύποι γαιανθράκων, λιγνιτών και κωκ),
- (γ) το είδος και η ποσότητα των ανακυκλώσιμων υλικών (pellets, χιτώνες),
- (δ) η ποσότητα και ποιότητα των υγρών καυσίμων που χρησιμοποιούνται και
- (ε) τα χαρακτηριστικά λειτουργίας (εισερχόμενος αέρας, θερμοκρασία κλπ).

Το παραγόμενο από τις ηλεκτρικές καμίνους σιδηρονικέλιο δεν θεωρείται ακόμα εμπορεύσιμο προϊόν. Αφενός η περιεκτικότητα του Νικελίου στο σιδηρονικέλιο που προκύπτει από τις ηλεκτρικές καμίνους είναι χαμηλή κυμαινόμενη σε ποσοστά 10-14 % ενώ οι εταιρίες παραγωγής ανοξείδωτου χάλυβα επιθυμούν ποσοστά περίπου 20%, και αφετέρου περιέχονται πολλές ακαθαρσίες όπως το θείο και ο φώσφορος

Ένας από τους βασικούς παράγοντες για τον καθορισμό του κόστους της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων είναι οι ενεργειακές απαιτήσεις, οι οποίες σχετίζονται με την απομάκρυνση από το μετάλλευμα όλης της φυσικής υγρασίας, τη διάσπαση των ανθρακικών ενώσεων και των ενώσεων που περιέχουν κρυσταλλικό νερό, την παροχή της απαιτούμενης ενέργειας για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων καύσης και αναγωγικής φρύξης και τέλος την αναγωγική τήξη του προϊόντος φρύξης σε θερμοκρασίες περίπου 1500°C. Πηγές της ενέργειας αυτής στην περίπτωση της εφαρμοζόμενης τεχνικής για την κατεργασία των λατεριτικών κοιτασμάτων είναι τόσο οι διάφοροι τύποι ορυκτών καυσίμων (στερεών, υγρών ή αερίων), όσο και η πολύ ακριβότερη ηλεκτρική ενέργεια.

Ωστόσο, οι απαιτήσεις της ενέργειας αλλά πολύ παραπάνω η τεχνο-οικονομικά αποδεκτή λειτουργία της μεταλλουργικής εγκατάστασης, σχετίζονται άμεσα με την ποιότητα και τα εγγενή χαρακτηριστικά του μεταλλεύματος που τροφοδοτείται σε αυτή. Λόγω της χαμηλής ποιότητας από πλευράς περιεκτικότητας νικελίου των εγχώριων κοιτασμάτων, εξετάστηκε από την εταιρία ο εμπλουτισμός τους με πλούσια μεταλλεύματα που στην συγκεκριμένη περίπτωση προέρχονται από μεταλλευτικούς χώρους της Γουατεμάλας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία προσεγγίζονται τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του μεταλλευτικού συγκροτήματος με τον υπολογισμό και την αποτύπωση των χαρακτηριστικών των εισερχομένων και εξερχομένων ρευμάτων, των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα και των ενεργειακών αναγκών, καθώς επίσης και των οικονομικών της παραμέτρων. Εξετάστηκαν 7 διαφορετικά σενάρια λειτουργίας εκ των οποίων το 1^ο αποτυπώνει την παρούσα κατάσταση λειτουργίας και το 2^ο την κατάσταση λειτουργίας όπου το μοναδικό μέταλλευμα που θα τροφοδοτηθεί στην εγκατάσταση είναι αυτό της Γουατεμάλας. Τα σενάρια 3 έως 5 προσεγγίζουν ενδιάμεσες καταστάσεις λειτουργίας, όπου προοδευτικά αυξάνεται η συμμετοχή μεταλλεύματος Γουατεμάλας στο μίγμα φυσικού λατερίτη. Τέλος τα σενάρια 6 και 7, αναφέρονται επίσης στην αποκλειστική χρήση μεταλλεύματος Γουατεμάλας αλλά, με μειωμένη ποσότητα προσθήκης άνθρακα στο μεταλλουργικό μίγμα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει επτά (7) συνολικά κεφάλαια (από το 2^ο έως και το 7^ο), που περιγράφονται συνοπτικά στις επόμενες παραγράφους:

Στο 2^ο κεφάλαιο, αναφέρεται η χρησιμότητα του νικελίου, τα βασικά χαρακτηριστικά αλλά και η εμβέλεια των χρήσεών του. Στη συνέχεια παρατίθεται γεωλογική μελέτη για λατεριτικά κοιτάσματα σε παγκόσμια, αλλά κυρίως σε ελληνική κλίμακα, καθώς και οι ορυκτολογικές φάσεις των δειγμάτων που εξετάστηκαν.

Στο 3^ο κεφάλαιο, παρουσιάζεται η γενική μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα της Εταιρείας ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ, με ιδιαίτερη έμφαση στο Τμήμα Περιτροφικών Καμίνων και Ηλεκτροκαμίνων.

Στο 4^ο κεφάλαιο περιγράφεται το πρόγραμμα FactSage for Windows έκδοση 7.0 το οποίο χρησιμοποιήθηκε για να γίνει η θερμοδυναμική ανάλυση. Το πρόγραμμα FactSage έχει σχεδιασθεί για διάφορα ήδη χημικών αντιδράσεων και υπολογισμών κατά την ισορροπία των συστημάτων.

Το 5^ο κεφάλαιο αναφέρεται στην θερμοδυναμική ανάλυση τους συστήματος με τη χρήση του FactSage και γίνεται η εξέταση των χαρακτηριστικών της σκωρίας της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτιζόμενου τόξου της εταιρείας ΛΑΡΚΟ που πρόκειται να σχηματισθεί με την ολική ή μερική αντικατάσταση των εγχώριων μεταλλευμάτων

Στο 6^ο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε συγκριτική αντιπαράθεση ανά δύο των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης των σταθερών φάσεων προκειμένου να αξιολογηθούν τα χαρακτηριστικά της σκωρίας που προκύπτουν από την μερική ή ολική αντικατάσταση των εγχώριων μεταλλευμάτων από μέταλλευμα Γουατεμάλας.

Τέλος, στο 7^ο κεφάλαιο συνοψίζονται τα κύρια αποτελέσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή.

2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΙΔΗΡΟΝΙΚΕΛΙΟΥ ΑΠΟ ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ

2.1 Νικέλιο - Γενικά στοιχεία

Το νικέλιο ανακαλύφθηκε από τον Kronstedt το 1751 ενώ σε καθαρή μορφή παράχθηκε από τον Bergman το 1775 από την κατεργασία μεταλλευμάτων κοβαλτίου στη Σουηδία. Ουσιαστική μελέτη των ιδιοτήτων του νικελίου έγινε από τον Richter το 1804 (Ζευγώλης 2015). Το νικέλιο ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης του Περιοδικού Πίνακα. Εμφανίζει μεταλλικές ιδιότητες και κατατάσσεται στην 24^η θέση της σειράς εμφάνισης των στοιχείων στο στερεό φλοιό της γης με εκτιμώμενη συγκέντρωση 0,008%. Όσον αφορά τις φυσικές του ιδιότητες του χημικού στοιχείου Νικέλιο (Ni) έχει ατομικό αριθμό 28, ατομικό βάρος 58,69 και πυκνότητα 8,9 g/cm³ (στους 20°C). Η θερμοκρασία τήξης του είναι 1453°C και θερμοκρασία βρασμού 2732°C. Το χρώμα του είναι λαμπερό αργυρόλευκο. Είναι ελατό και αντέχει σε μεγάλες πιέσεις. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του νικελίου είναι ότι μπορεί να διατηρήσει την αντοχή του, τη σκληρότητα και την αντίσταση στην οξείδωση και τη διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Χημικά, εμφανίζει μεγάλη συγγένεια με το σίδηρο, το κοβάλτιο και τον χαλκό. Μια από τις βασικές του ιδιότητες είναι η ικανότητά του να αντιδρά άμεσα με το μονοξείδιο του άνθρακα για να σχηματίσει ένα σύνθετο καρβονύλιο, το οποίο είναι ιδιαίτερα πτητικό σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Σε ορισμένο θερμοκρασιακό εύρος είναι ανθεκτικό στη διάβρωση του αέρα, του θαλασσινού νερού και στα μη-οξειδωτικά οξέα. Τέλος μια άλλη σημαντική ιδιότητα του νικελίου είναι η ανθεκτικότητά του στη διάβρωση από αλκάλια.

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

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

Η ετήσια παγκόσμια μεταλλευτική παραγωγή νικελίου ανέρχεται στους 1,1Mt, εκ των οποίων το 60% προέρχεται από λατεριτικά μεταλλεύματα και το υπόλοιπο από θειούχα ορυκτά.

2.1.1 Προέλευση Νικελίου

Υπάρχουν δύο τύποι κοιτασμάτων από τα οποία προέρχεται το νικέλιο (Government of South Australia, Primary Industries and Regions SA):

- Από τους λατερίτες, οι οποίοι συνεισφέρουν το κατά 60% στη παγκόσμια παραγωγή νικελίου που διακρίνονται σε τρεις τύπους:
 - λειμωνιτικός
 - ενδιάμεσος
 - σαπρολιθικός (γαρνιεριτικός).

Οι λειμονιτικοί είναι πλούσιοι σε οξειδία σιδήρου και ένα μικρό ποσοστό νικελίου που κυμαίνεται σε ποσοστό 1-2%. Οι σαπρολιθικοί λατερίτες είναι πλούσιοι σε οξειδία μαγνησίου και πυριτίου και φτωχοί σε σίδηρο, με ποσοστά νικελίου που κυμαίνονται από 1-5% σε 3-5%.

Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου είναι: Ρωσία, Αλβανία, Ελλάδα, Αυστραλία, Νέα Καληδονία, Κούβα.

- Από θειούχα μεταλλεύματα, τα οποία συνεισφέρουν το υπόλοιπο 40% στην παγκόσμια παραγωγή. Η σύσταση των θειούχων κοιτασμάτων αποτελείται από πυροτίνη ($Fe_{1-x}S$), πεντλαντίτης ($FeNi$)₉S₈, χαλκοπυρίτης ($CuFeS_2$) και μαγνητίτης (Fe_3O_2), με τον πεντλαντίτη να είναι το κύριο ορυκτό του νικελίου.

Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου από θειούχα κοιτάσματα είναι: Καναδάς, Αυστραλία, Ρωσία, Ν. Αφρική, Κίνα, Η.Π.Α.

2.1.2 Παγκόσμια παραγωγή νικελίου

Σε παγκόσμιο επίπεδο οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου είναι: η Νέα Καληδονία, ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ρωσία, η Κίνα, η Κούβα, η Ινδονησία, η Ελλάδα και η Νότια Αφρική, ενώ μονάδες εμπλουτισμού νικελίου υπάρχουν και σε: Νορβηγία, Φιλανδία, Γαλλία, Ιαπωνία και στο Ηνωμένο Βασίλειο (Nickel Institute). Η παγκόσμια παραγωγή νικελίου και τα αποθεματικά για την περίοδο 2018-2020 παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.1. Παγκόσμια παραγωγή νικελίου και αποθεματικά για την περίοδο 2018-2020

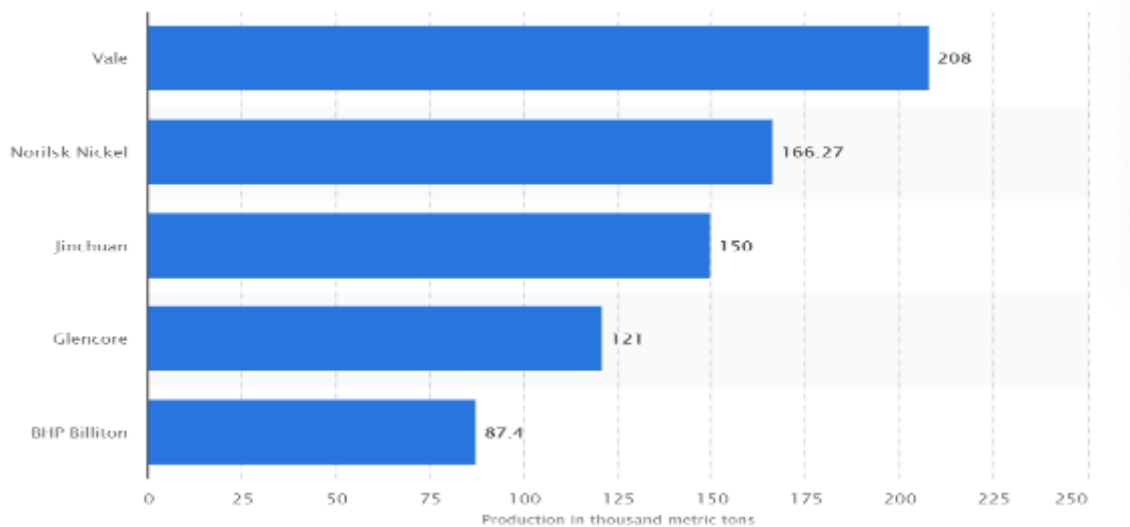
Χώρες	Παραγωγή 2018(ton)	Παραγωγή 2019(ton)	Παραγωγή 2020(ton)* ⁽¹⁾	Αποθεματικά(ton)
Ηνωμένες Πολιτείες	17.600	13.500	16.000	100.000
Αυστραλία	170.000	159.000	170.00	20.000.000
Βραζιλία	74.400	60.600	73.000	16.000.000
Καναδάς	205.000	181.000	150.000	2.800.000
Κίνα	110.000	120.000	120.000	2.800.000
Κούβα	51.000	49.200	49.000	5.500.000
Δομινικανή Δημοκρατία	Μη διαθέσιμο	56.900	47.000	Μη διαθέσιμο
Ινδονησία	606.000	853.000	760.000	21.000.000
Νέα Καληδονία	216.000	208.000	200.000	Μη διαθέσιμο
Φιλιππίνες	345.000	323.000	320.000	4.800.000
Ρωσία	272.000	279.000	280.000	6.900.000
Άλλες Χώρες	366.000	310.000	290.000	14.000.000
Παγκόσμιο Σύνολο* ⁽²⁾	2.400.000	2.610.000	2.500.000	94.000.000

Πηγή Στατιστικών Στοιχείων : <https://www.usgs.gov/>

*⁽¹⁾ κατά προσέγγιση

*⁽²⁾ Στρογγυλοποιημένος αριθμός

Το 60% της παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται από κοιτάσματα λατεριτών, ενώ το 40% από κοιτάσματα θειούχων μεταλλευμάτων. Εκτεταμένοι πόροι νικελίου υπάρχουν επίσης στους ωολίθους των βυθών ωκεανών, όπου το νικέλιο βρίσκεται μαζί με μαγγάνιο. Οι ωολίθοι είναι συγκεντρωμένοι σε ορισμένες περιοχές του θαλάσσιου βυθού, ειδικότερα στην ονομαζόμενη ζώνη του Ειρηνικού Ν.Α, της Χαβάης, καθώς και στον Β. Ατλαντικό.



Σχήμα 2.1 Κορυφαίες εταιρείες νικελίου παγκοσμίως το 2019 με βάση την παραγωγή (www.statista.com)

2.1.3 Ελληνική Παραγωγή Νικελίου

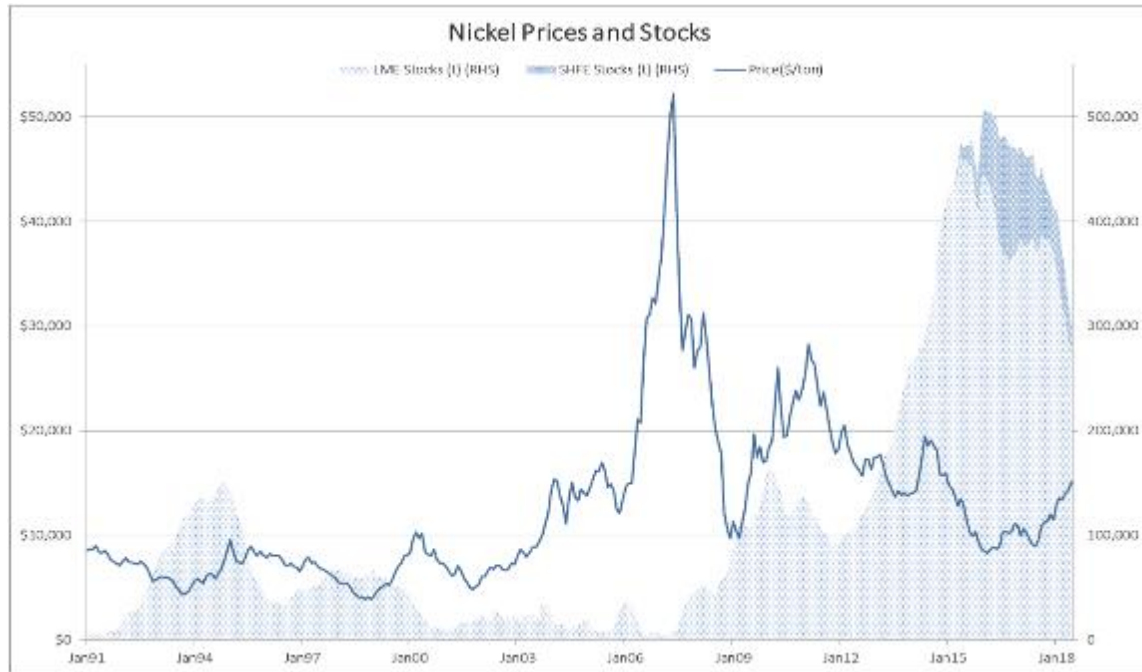
Στην Ελλάδα έχουν εντοπιστεί περισσότερες από 110 εμφανίσεις σιδηρονικελιούχων αποθέσεων, οι οποίες προέρχονται από λατεριτική αποσάθρωση οφιολίθων και περιέχουν επιπλέον χρώμιο (Cr) και κοβάλτιο (Co). Κάποιες από τις περιοχές είναι η Κοζάνη, Πέλλα, Όρος Πάρνηθας, Σκύρος και Μυτιλήνη. Όμως μόνο τα κοιτάσματα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

Η ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε, η μοναδική εταιρία παραγωγής σιδηρονικελίου στην Ελλάδα, μία από τις μεγαλύτερες μεταλλουργικές βιομηχανίες της χώρας και από τις μεγαλύτερες του είδους στην Ευρώπη, παραμένει ο μοναδικός παραγωγός νικελίου στην ΕΕ από εγχώρια μεταλλεύματα. Τα εκμεταλλεύσιμα με την πυρομεταλλουργική μέθοδο αποθέματα λατεριτή ανέρχονται σε 36 εκατ .t. Η συνολική ετήσια ποσότητα μεταλλεύματος που επεξεργάζεται το Εργοστάσιο της Λάρυμνας ανέρχεται στους 2.500.000 τόνους περίπου και το 85% της τροφοδοσίας μετατρέπεται σε σκουριά Η/Κ (ηλεκτροκαμίνων). Η ετήσια παραγωγή σε Νικέλιο (Ni) ανέρχεται σε 18000 - 20000 τόνους και καλύπτει το 6% περίπου της ζήτησης της Ευρωπαϊκής Αγοράς σε νικέλιο.

2.1.4 Τιμή νικελίου και αποθεμάτων

Η τιμή του νικελίου έχει δείξει μεγάλη μεταβλητότητα τα τελευταία σαράντα χρόνια. Το παρακάτω διάγραμμα του Σχήματος 2.1 καταγράφεται η ιστορική τιμή του νικελίου σε ονομαστικές αξίες από το 1990-2018. Στα τέλη της δεκαετίας του 1980 υπήρξε μια κορύφωση της τιμής του νικελίου. Κατά το πρώτο εξάμηνο του 1990 η οικονομική

κατάρρευση των χωρών του πρώην “Ανατολικού Μπλοκ”, οδήγησε σε αύξηση των εξαγωγών νικελίου με τιμή νικελίου χαμηλότερη από το κόστος παραγωγής του. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την μείωση παραγωγής νικελίου στη “Δύση”.



Σχήμα 2.2. Καταγραφή ιστορικών τιμών σε ονομαστικές αξίες για την περίοδο 1990-2018 (International Nickel Study Group)

Μέχρι το 2003 η τιμή του νικελίου παραμένει κάτω από \$10.000 ανά τόνο. Το 2005 η τιμή έφτασε τα \$14.000 ανά τόνο και κλιμακώθηκε δραματικά από το 2006, πριν κορυφωθεί κατά μέσο όρο στα \$52.179 ανά τόνο τον Μάιο του 2007. Μέχρι το τέλος του 2008 η τιμή μειώθηκε αρκετά, με αποκορύφωμα τον Δεκέμβριο, όπου η μέση τιμή νικελίου έφτασε στο χαμηλότερο επίπεδο των \$9.678. Στις αρχές του 2009 άρχισε πάλι να σκαρφαλώνει και να φτάνει \$24.103 μέχρι το τέλος του 2010. Το 2011 η τιμή συνεχίστηκε να ανεβαίνει μέχρι να φτάσει στο απόγειο της τον Μάρτιο, με την τιμή \$26.015. Η τιμή του μειώθηκε αρκετά από τότε μέχρι το τέλος του 2013, όπου παρέμεινε κάτω από \$14.000. Η απαγόρευση εξαγωγής μη μεταποιημένων μεταλλευμάτων στην Ινδονησία τον Ιανουάριο του 2014 είχε ως αρχική αντίδραση την αύξηση της τιμής του νικελίου λίγο κάτω από τα \$20.000 τον Ιούλιο του 2014. Ωστόσο από τότε σχεδόν κάθε μήνα παρατηρήθηκε πως η τιμή είχε πτωτική τάση έως τον Φεβρουάριο του 2016, όπου η τιμή διαμορφώθηκε περίπου στα \$8.300. Μετά από αυτό το κατώτατο σημείο, ακολούθησε ένα έτος αστάθειας με τιμή περίπου στα \$10.000 και από το τέλος του 2017, οι μέσες μηνιαίες τιμές ξεπέρασαν σταθερά τα \$10.000, δείχνοντας ανοδική τάση και κορύφωση στα \$15.111 τον Ιούνιο του 2018. (**International Nickel Study Group**). Τα αποθέματα νικελίου ήταν σχεδόν σταθερά κατά την περίοδο 2001-2005, όπου κυμαίνονταν στους 20.000 τόνους. Το 2005 τα αποθέματα αυξήθηκαν λίγο και μειώθηκαν ξανά τα 2006. Κατά την περίοδο 2007-2009 τα αποθέματα αυξήθηκαν ραγδαία, φτάνοντας τους 158.000 τόνους στο τέλος της περιόδου. Το 2010 και 2011 υπήρξε μείωση των αποθεμάτων, φτάνοντας τον Δεκέμβριο 2011 τους 91.000 τόνους. Από τις αρχές του 2012 έως τον Μάρτιο του 2016 υπήρξε μια μεγάλη περίοδος αποθήκευσης, φτάνοντας τους 470.000 τόνους τον Ιούνιο του 2015. Κατά το δεύτερο τρίμηνο του 2015, το Shanghai Futures Exchange (SHFE) ξεκίνησε τη σύμβαση νικελίου και τα αποθέματα εκεί αυξήθηκαν στους 73.000 τόνους τον Μάρτιο του 2016. Μέχρι το τέλος Μαρτίου 2016, τα αποθέματα

των LME και SHFE μαζί ήταν πάνω από 500.000 τόνους. Τότε ξεκίνησε μια περίοδος πώλησης του αποθέματος, η οποία έγινε πιο έντονη στις αρχές του 2018. Μέχρι το τέλος του 2018, τα καταχωρημένα αποθέματα σε αποθήκες LME και SHFE ήταν κάτω από 300.000 τόνους

2.2 Λατεριτικά Μεταλλεύματα

Τα λατεριτικά μεταλλεύματα αποτελούν για περισσότερο από έναν αιώνα βασική ορυκτή πρώτη ύλη για εξαγωγή του νικελίου, ξεκινώντας από την εξόρυξη και εκμετάλλευση στα τέλη του 19^{ου} αιώνα των λατεριτικών κοιτασμάτων της Νέας Καληδονίας προς εξαγωγή του λεγόμενου «λευκού μετάλλου». Ο όρος λατερίτης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Άγγλο F.H.Buchanan ο οποίος κατά την περιοδεία του σε επαρχία της Ινδίας παρατήρησε εμφανίσεις ενός γαιώδους πετρώματος με χρώμα κεραμιδι και το ονόμασε λατερίτη, από την λατινική λέξη later που σημαίνει κεραμίδι.

Σύμφωνα με το “ IGCP 129 - working group on laterites” το 1982 ο Schellmann, πρότεινε τον εξής ορισμό για τους λατερίτες:

«Λατερίτες είναι προϊόντα έντονης αποσάθρωσης πετρωμάτων σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αποτελούνται κυρίως από γκαιτίτη, αιματίτη, Al-υδροξείδια, καολινίτη και χαλαζία. Η σχέση $SiO_2:(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ ενός λατερίτη θα πρέπει να είναι μικρότερη από αυτή του καολινοποιημένου μητρικού πετρώματος, στο οποίο το συνολικό Al_2O_3 βρίσκεται υπό μορφή καολινίτη και ο συνολικός Fe_2O_3 υπό μορφή οξειδίων του σιδήρου. Η περιεκτικότητα του λατερίτη σε SiO_2 δεν θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα του περιεχομένου SiO_2 στον καολινίτη και στον πρωτογενή χαλαζία του μητρικού πετρώματος.»

Από τότε έχουν δοθεί διάφοροι ορισμοί για τα λατεριτικά μεταλλεύματα από τους διάφορους ερευνητές. Μία από αυτή είναι η ο εξής:

Λατερίτης είναι το προϊόν της επιτόπου χημικής αποσάθρωσης πυριτικών πετρωμάτων, η οποία γίνεται σε θερμά και υγρά κλίματα με την ενέργεια του διεισδύοντος ύδατος, οπότε προκύπτουν αποθέματα πλούσια σε οξείδια σιδήρου και αλουμινίου (Ζευγώλης, 2000).

2.2.1 Γένεση λατεριτικών κοιτασμάτων

Οι λατερίτες είναι πετρώματα που σχηματίζονται από χημική αποσάθρωση βασικών, υπερβασικών ή και όξινων πετρωμάτων σε τροπικό ή υποτροπικό περιβάλλον.

Κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες:

1. Νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα
2. Σιδηρολατεριτικά κοιτάσματα
3. Βωξίτες

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

Κατά τις διάφορες εξαλλοιώσεις των υπερβασικών πετρωμάτων λαμβάνονται υπόψη δύο σημαντικά φαινόμενα, τα οποία είναι: η σερπεντινίωση και η λατεριτίωση, που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων SiO_2 .

Τα **νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα** σχετίζονται με τη χημική αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων (δουνίτες, περιδοτίτες και των μεταμορφωμένων αναλόγων τους, τους σερπεντίνες) σε συνθήκες θερμού και υγρού κλίματος, με την επένεργεια κυρίως του διεισδύοντος ύδατος, οπότε προκύπτουν αποθέματα πλούσια σε οξειδία του σιδήρου και του αλουμινίου. Η περιεκτικότητά τους σε Ni κυμαίνεται από 0,8-3,0%. Ταξινομούνται σε πυριτικό υλικό (γαρνιεριτικό μέταλλευμα, σερπεντινικό μέταλλευμα) και υλικό οξειδίων (λειμωνιτικό μέταλλευμα, νικελιούχο σιδηρομέταλλευμα).

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 και η γεωμορφολογία. Οι συνθήκες αυτές σε συνδυασμό με τις μεταβολές του pH και του δυναμικού συντελούν στην απομάκρυνση υδατοδιαλυτών στοιχείων (όπως το κάλιο, το νάτριο και το μαγνήσιο) και στην παραμονή των μη διαλυτών στοιχείων (όπως σίδηρος και αλουμίνιο). Έτσι δημιουργείται επί τόπου ένα εμπλούτισμα οξειδίων σιδήρου και αλουμινίου (λατερίτες), πλούσιο είτε σε σίδηρο, όπου καλείται **λατεριτικό σιδηρομέταλλευμα**, είτε σε αλουμίνιο όπου είναι οι **βωξίτες**.

Το νικέλιο στους νικελιούχους λατερίτες βρίσκεται σε μικρά ποσά στο πλέγμα ορυκτών όπως ο ολιβίνης $(Mg,Fe)_2SiO_4$ με ποσοστό νικελίου 0,3% Ni και πυρόξενοι με ποσοστό νικελίου 0,3-0,6% Ni αντικαθιστώντας το Mg.

2.2.2 Ταξινόμηση νικελιούχων λατεριτικών κοιτασμάτων

Στα λατεριτικά εδάφη διακρίνονται τρεις ζώνες, η εξέλιξη των οποίων, από την επιφάνεια προς τους βαθύτερους ορίζοντες, δίνεται από τον *Golightly* (1979) ως εξής:

- Ζώνη λειμωνίτη
- Αργιλική ζώνη
- Ζώνη σαπρολίτη

Τα λατεριτικά νικελιούχα κοιτάσματα ταξινομούνται σε τρεις κυρίως τύπους (*Brand et al. (1998)*, *Gleeson et al. (2003)*):

- Ένυδρα-πυριτικά (Hydrous Mg silicate) κοιτάσματα,
- Άργιλο - πυριτικά (Clay silicate) κοιτάσματα
- Κοιτάσματα Οξειδίων (Oxide)

2.2.3 Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών

Η γνώση για το είδος του ορυκτού μέσα στο οποίο κατανέμεται το νικέλιο (Ni) είναι σημαντική καθώς συμβάλλει στην επιλογή κατάλληλης μεταλλουργικής μεθόδου επεξεργασίας του μεταλλεύματος.

Με βάση τα κύρια ορυκτά νικελίου, τα λατεριτικά κοιτάσματα διακρίνονται τρεις κατηγορίες:

- **Τύπος Α:** Πυριτικά κοιτάσματα του νικελίου, με κύριες ορυκτολογικές φάσεις νικελιο-μαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά, τα οποία κατά κύριο λόγο βρίσκονται σε μεγάλο βάθος στη σαπρολιθική ζώνη.
- **Τύπος Β:** Πυριτικά κοιτάσματα του νικελίου, με κύριες ορυκτολογικές φάσεις σμεκτιτικού τύπου αργιλικά ορυκτά, τα οποία κατά κύριο λόγο βρίσκονται στα επάνω τμήματα της σαπρολιθικής ζώνης.
- **Τύπος Γ:** Οξειδωμένα κοιτάσματα, με κύριες ορυκτολογικές φάσεις υδροξειδία του σιδήρου, τα οποία σχηματίζουν ένα στρώμα στο όριο μεταξύ λειμωνιτικού και σαπρολιθικού ορίζοντα.

Γενικό χαρακτηριστικό των λατεριτικών κοιτασμάτων είναι η χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητα πολλών από τα νεοσχηματιζόμενα ορυκτά, γεγονός που συνεπάγεται μεγάλη κρυσταλλική αταξία και πολλές κρυσταλλικές αταξίες. Στην εξέλιξη αυτή βασική επίδραση έχει η μετανάστευση του κολλοειδούς SiO_2 , το οποίο έχει μεγάλη ροφητική ικανότητα και εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια επαφής με διάφορα στερεά σωματίδια. Με την παρουσία του στο διάλυμα, τα οξείδια του σιδήρου καθιζάνουν σαν «άμορφα». Η όλη διαδικασία ευνοεί την αντικατάσταση ιόντων Fe^{3+} από Ni^{2+} με ταυτόχρονες αντισταθμιστικές αντικαταστάσεις Si^{4+} είτε Al^{3+} στο πλέγμα ορισμένων κρυστάλλων στα οξείδια του σιδήρου.

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

Οι λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου: οι οποίοι σχηματίζονται στο δάπεδο του λατεριτικού κοιτάσματος και μάλιστα στη ζώνη επαφής αυτού με το υγιές πέτρωμα, εκεί που συμβαίνει και η εξουδετέρωση του μεταλλοφόρου όξινου διαλύματος. Αποτέλεσμα αυτής της εξουδετέρωσης είναι η εκλεκτική κατακρήμνιση του νικελίου (Ni) μαζί με ποσοστό μαγνησίου (Mg), ενώ ένα μέρος παραμένει διαλυμένο και απομακρύνεται. Τα μεταλλεύματα του τύπου αυτού είναι σχετικά πλούσια σε νικέλιο, οξείδιο του μαγνησίου και οξείδιο του πυριτίου και φτωχά σε σίδηρο.

Οι λατερίτες λειμωνιτικού τύπου: οι οποίοι σχηματίζονται στην οροφή του λατεριτικού κοιτάσματος, όπου ο σίδηρος (Fe) και το μαγγάνιο (Mn) οξειδώνονται γρήγορα και κατακρημνίζονται επί τόπου ως υδροξειδία συμπαρασύροντας ταυτόχρονα το περισσότερο κοβάλτιο και μέρος του νικελίου. Τα μεταλλεύματα αυτά έχουν ως κύριο συστατικό τον γκαιτίτη, είναι πλούσιο σε σίδηρο (Fe), και σχετικά φτωχά σε νικέλιο (Ni), σε οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και σε διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2).

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

Τα πυριτικά ορυκτά είναι κυρίως φυλλοπυριτικά, γεγονός που οφείλεται στην ευκολία με την οποία η πυριτία (SiO_2), αφού απελευθερωθεί από το μητρικό πέτρωμα στη ζώνη αποσάθρωσης, πολυμερίζεται στη «φυλλώδη» δομή των φυλλοπυριτικών ορυκτών.

2.2.4 Ελληνικά κοιτάσματα νικελιούχων μεταλλευμάτων

Στον Ελλαδικό χώρο θεωρείται, ότι οι ευνοϊκές συνθήκες για τον σχηματισμό λατεριτών υπήρξαν κατά την διάρκεια του Κατώτερου Κρητιδικού και αφορούσαν:

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

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

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

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

2.2.4.1 Λατεριτικά μεταλλεύματα της ζώνης Ανατολικής Ελλάδας

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

Μελέτη των ορυκτολογικών- ορυκτοχημικών αναλύσεων σε αντιπροσωπευτικά δείγματα λατεριτών της Ζώνης Ανατολικής Ελλάδας, χρησιμοποιώντας μεθόδους μικροσκοπικής ανάλυσης με (πολωτικό μικροσκόπιο), περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ(XRD), θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-DTA), φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF), μικροανάλυσης με ηλεκτρονικό αναλυτή, καθώς και υγρών μεθόδων διαλυτοποίησης των οξειδίων του σιδήρου προκειμένου να διαχωριστεί το μετάλλευμα σε ομάδες ορυκτών (μέθοδος MEEHRA-JACKSON), έδειξαν ότι η ορυκτολογική σύσταση κατά κύριο λόγο έχει ως εξής:

1. **Αιματίτης** (Fe_2O_3) και **χαλαζίας** (SiO_2): Αποτελούν τα βασικότερα ορυκτολογικά συστατικά των νικελιούχων μεταλλευμάτων. Η αναλογία αιματίτη προς χαλαζία ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή ή από ή από σημείο σε σημείο στο ίδιο κοιτάσμα.
2. **Νικελιούχος χλωρίτης** (Mg, Ni, Al, Fe) $_6O_{10}(OH)_8$: Συμμετέχει κατά κύριο λόγο στη συνδετική ύλη του μεταλλεύματος και δευτερευόντως στους πισσόλιθους. Αποτελεί τη βασική ορυκτολογική φάση στην οποία ενδομείται το νικέλιο, σε ποσοστό περίπου 77%. Ακολουθεί ο αιματίτης, ο οποίος συμβάλλει μόνο στο 18% της μεταλλοφορίας του νικελίου. Επιπρόσθετα, ανιχνεύθηκαν κατά την ορυκτολογική

εξέταση των δειγμάτων της ίδιας προέλευσης και ορισμένα άλλα νικελιούχα ορυκτά, με σύσταση και δομή ανάλογη με αυτή του νικελιούχου χλωρίτη.

3. Τα κυριότερα από τα δευτερεύοντα ορυκτολογικά συστατικά των λατεριτικών μεταλλευμάτων είναι ο **χρωμίτης** ($Fe_2Cr_2O_4$) και ο **ασβεστίτης** ($CaCO_3$).

2.2.4.2 Λατεριτικά μεταλλεύματα Καστοριάς

Το σιδηρονικελιούχο μέταλλευμα της Καστοριάς έχει ως υποκείμενο λιθολογικό σχηματισμό αποσαθρωμένο σερπεντινωμένο περιδοτίτη. Είναι κατά κύριο λόγο μέταλλευμα συμπαγούς τύπου και κατά περίπτωση πισσολιθικού. Τα υπερβασικά πετρώματα τα οποία υπόκεινται άμεσα του μεταλλεύματος έχουν υποστεί έντονη αποσάθρωση και είναι εμπλουτισμένα με σίδηρο και νικέλιο. Σχηματίζουν έτσι τη σαπρολιθική ζώνη, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ του υποκείμενου μητρικού πετρώματος και του υπερκείμενου λατερίτη σε ένα λατεριτικό προφίλ.

Αντίστοιχη ορυκτολογική μελέτη δειγμάτων λατερίτη Καστοριάς με αυτή των λατεριτών της Ζώνης Ανατολικής Ελλάδας, έδειξε ότι τα βασικά ορυκτολογικά συστατικά είναι:

1. **Χαλαζίας και ασβεστίτης**
2. **Γκαιτίτης** ($\alpha\text{-FeOOH}$): Αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση του σιδήρου, σε αντίθεση με τα αιματιτικού τύπου λατεριτικά μεταλλεύματα Εύβοιας και Λοκρίδας.
3. **Σερπεντίνη** (Mg,Fe,Ni) $_6SiO_{12}(OH)_6$: Αποτελεί όπως και τα ορυκτά της ομάδας των σεπτελχωριτών την κύρια ορυκτολογική φάση στην οποία ενδομείται το νικέλιο, σε ποσοστό άνω του 80%. Τα ορυκτά της ομάδας των σεπτελχωριτών (αμεσίτης, γκριναλίτης, κροστενδίτης, χαμοσίτης) είναι φυλλοπυριτικά με κρυσταλλική δομή όμοια με εκείνη του σερπεντίνη και χημική σύσταση ανάλογη με εκείνη των χλωριτών.
4. **Χρωμίτης**: Είναι το βασικότερο από τα δευτερεύοντα ορυκτά του μεταλλεύματος.

2.2.5 Μέθοδοι εξαγωγής νικελίου

Η ανάκτηση του νικελίου από τους λατερίτες είναι δύσκολη λόγω της πολύπλοκης ορυκτολογικής τους σύστασης. 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. Επιπλέον δυσκολίες παρουσιάζονται από το γεγονός ότι μέσα στο μέταλλευμα υπάρχουν και άλλα μέταλλα, τα οποία δεν μπορούν να εξαχθούν οικονομικά, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το χρώμιο.

Γενικά, η πολυμορφία των μεταλλευμάτων οδήγησε στην ανάπτυξη μιας ποικιλίας μεθόδων εξαγωγής νικελίου, μερικές από τις οποίες βρίσκονται σε εμπορική λειτουργία και είναι Πυρομεταλλουργικές, Υδρομεταλλουργικές, ή συνδυασμοί Πυρομεταλλουργίας 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 (Τζουβελάκης 1981).

2.2.5.1 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι

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

Όσον αφορά στα μικτά θειούχα μεταλλεύματα σιδήρου-νικελίου-χαλκού, η διαδικασία αποτελείται από τήξη, και στη συνέχεια μεταλλαγή της matte που λαμβάνεται, έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο σίδηρος. Τελικά παράγεται matte με 50% Ni και 25% Cu.

Για την επίτευξη του τελικού στόχου υπάρχουν πολλές τεχνικές, όπως:

- ✓ Τήξη της matte με θειικό νάτριο (Na_2SO_4) σε κάμινο ανάτηξης και δημιουργία δύο μη αναμίξιμων φάσεων στο τήγμα, θειούχος χαλκός (Cu_2S) στην επιφάνεια και θειούχο τρισθενές νικέλιο (Ni_3S_2) στον πυθμένα.
- ✓ Αργή ψύξη της matte προς παραγωγή κρυστάλλων Cu_2S και εκφυλισμένης ευτηκτικής φάσης $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$, η οποία με περαιτέρω βραδεία ψύξη μετασχηματίζεται σε $\alpha\text{-Ni}_3\text{S}_2$ αποβάλλοντας 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, από την οποία παράγεται οξείδιο του νικελίου. Ακολουθεί αναγωγική φρύξη σε περιστροφικό κλίβανο φωταερίου, στους 400°C. Το νικέλιο εξαερώνεται με μορφή καρβονυλίου του νικελίου $\text{Ni}(\text{CO})_4$ με έκθεσή του σε μονοξείδιο του άνθρακα CO στους 50°C και υψηλή πίεση, και αποσυντίθεται σε πύργο παρασκευής pellets νικελίου στους 180°C.

2.2.5.2 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι

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 (Larco)

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, απαιτείται προθέρμανση και αναγωγή του μεταλλεύματος, όπως και στην παραγωγή σιδηρονικελίου (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 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.

2.2.6 Πυρομεταλλουργικές διεργασίες

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

<i>Διεργασίες χωρίς τήξη</i>	<i>Διεργασίες με τήξη</i>
Ξήρανση	Απλή Τήξη
Πύρωση	Ουδέτερη Τήξη
Φρύξη	Αναγωγική Τήξη
	Εξάτμιση, Απόσταξη

2.2.7 Φρύξη

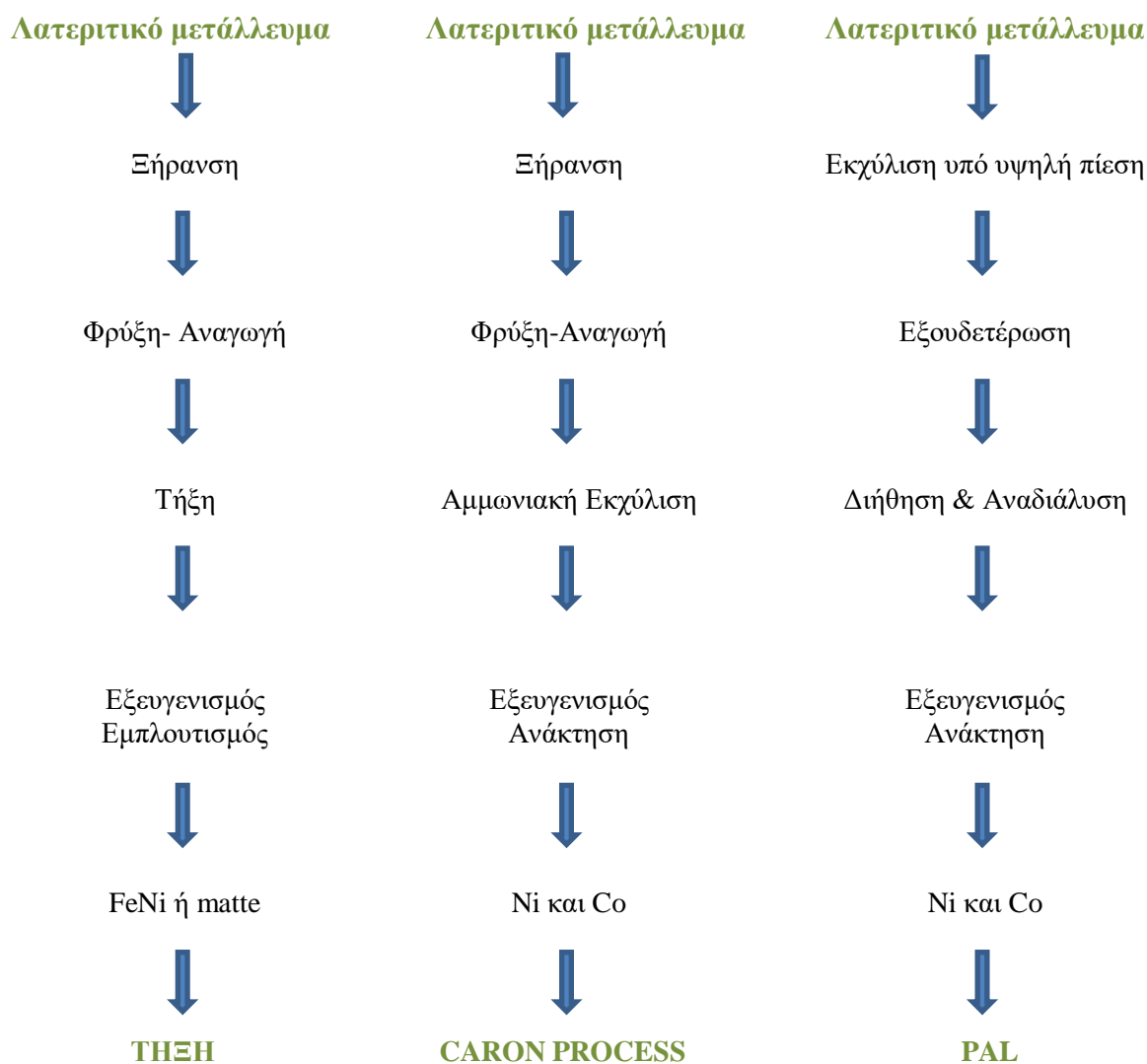
Φρύξη καλείται η θερμική διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση ένωσης ή αντικατάστασης. Κατά την αντίδραση ή τις αντιδράσεις, ένα ξένο στοιχείο ή ένωση αντιδρά με στοιχείο ή ένωση του μεταλλεύματος. Με τη Φρύξη επιδιώκεται αλλαγή στο χημικό χαρακτήρα της πρώτης ύλης (μεταλλεύματος ή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

Κατά τη Φρύξη το μέταλλευμα θερμαίνεται με την ξένη ουσία (όπως οξυγόνο, υδρατμός, άνθρακας, χλωριούχο νάτριο), έτσι ώστε να λάβει χώρα χημική αντίδραση, η οποία συνοδεύεται συνήθως από την αποβολή πτητικής ένωσης. Συχνά το μέταλλευμα ή το συμπύκνωμα βρίσκεται σε τέτοια χημική μορφή που δεν είναι εύκολη και οικονομική η εξαγωγή του μετάλλου μόνο με τήξη. Τότε είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η Φρύξη, με αποτέλεσμα οι χημικές ενώσεις να 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 υφίστανται ένα μέταλλευμα (όπως ο νικελιούχος λατερίτης κατά την παραγωγή του νικελίου) ή ένα συμπύκνωμα (όπως ο γαληνίτης, PbS, κατά την παραγωγή του μολύβδου).

2.2.7.1 Είδη φρύξης

Υπάρχουν διάφορα είδη φρύξης, όπως:

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



Σχήμα 2.3. Διάγραμμα ροής κατεργασίας λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων

2.2.8 Εκμετάλλευση νικελιούχων κοιτασμάτων

Η εκμετάλλευση νικελιούχων κοιτασμάτων πραγματοποιείται σε 22 χώρες παγκοσμίως.

Πίνακας 2.2 Σύνολο των παραγωγών εταιρειών πρωτογενούς νικελίου ανά τον κόσμο (Dalvi et al.,2004)

Μονάδα Λειτουργίας	Εταιρεία	Χώρα	Προϊόν	Διεργασία
Doniambo	SLN/Eramet	Ν.Καληδονία	Fe-Ni	Τήξη
Hyuga	SMM/Nippon, Steel/Mitsui	Ιαπωνία	Fe-Ni	Τήξη
Oheyama	NipponYakin Kogyo	Ιαπωνία	Fe-Ni	Krupp-Renn
Hachinohe	Pacific Metal Co	Ιαπωνία	Fe-Ni	Τήξη
Saganosaki	Nippon Mining Co	Ιαπωνία	Fe-Ni	Τήξη
Ufaley		Ρωσία	Fe-Ni	Τήξη
Yuzuralnickel		Ρωσία	Fe-Ni	Τήξη
Riddle	Hanna Mining, Co/Cominco	Η.Π.Α	Fe-Ni	Τήξη
Morro Do Niquel	Morro Do Niquel SA	Βραζιλία	Fe-Ni	Τήξη
Larymna	Larco	Ελλάδα	Fe-Ni	Τήξη
Nicaro	Freeport	Κούβα	NiO	Caron
Moa Bay	Freeport Sulfur	Κούβα	Σουλφίδια	HPAL
Bonao	Falconbridge	Δομηνικανή Δημοκρατία	Fe-Ni	Τήξη
Exmibal	Inco	Γουατεμάλα	Matte	Τήξη
Pomalaa	P.T. Aneka Tambang	Ινδονησία	Fe-Ni	Τήξη
Sorrowako	P.T. Inco/Inco	Ινδονησία	Matte	Τήξη
Greenvalel Yabulu	Freeportl Meetals Expl	Αυστραλία	Μπριγκέτες	Caron
Godemin	Anglo American	Βραζιλία	Fe-Ni	Τήξη
Niquelandia/Sa o Paulo	Votorantiml, Tocantins	Βραζιλία	Electronicke l	Caron
Gerra Matoso	Hanna/Billiton	Κολομβία	Fe-Ni	Τήξη
Επέκταση	QNI/BHP-Billiton		Fe-Ni	
Kosovo	SAP-Kosova	Πρ.Γιουγκοσλαβια	Fe-Ni	Τήξη

Μονάδα Λειτουργίας	Εταιρεία	Χώρα	Προϊόν	Διεργασία
Puda Gorda	Union del Niquel	Κούβα	Οξ. Του Ni	Caron
Murrin Murrin	Anaconda Niquel	Αυστραλία	Μπριγκέτες	HPAL
Gawse	Centaur	Αυστραλία	Electro Ni	HPAL
Bulong	Resolute/Preston Resources	Αυστραλία	Electro Ni	HPAL
Loma de Niquel	Anglo American	Βενεζουέλα	Fe-Ni	Τήξη

Το είδος της τροφοδοτούμενης λατεριτικής πρώτης ύλης, με βάση κατά κύριο λόγο τον ορυκτολογικό χαρακτήρα αυτής, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα επιλογής της ακολουθούμενης βιομηχανικής μεθόδου κατεργασίας. Υπάρχει μια γενική διαπίστωση ότι οι λατερίτες λειμωνιτικού τύπου είναι περισσότερο κατάλληλοι για υδρομεταλλουργική κατεργασία, ενώ οι λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου για πυρομεταλλουργική κατεργασία (Dalvi et al., 2004).

Ένας από τους βασικούς παράγοντες καθορισμού του κόστους μιας μεθόδου κατεργασίας είναι οι ενεργειακές απαιτήσεις. Σε αυτό το σημείο υπεισέρχεται εντονότερα το θέμα της επιλογής της κατάλληλης πρώτης ύλης καθώς και οι απαιτήσεις σε πάγιο κεφαλαιουχικό εξοπλισμό. Ιδίως στην περίπτωση της πυρομεταλλουργικής μεθόδου κατεργασίας λατεριτών, οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι αρκετά υψηλές, δεδομένου ότι θα πρέπει αφενός να απομακρυνθεί όλη η φυσικά και χημικά ενωμένη υγρασία της πρώτης ύλης και αφετέρου να ακολουθήσει φρυξή, τήξη και αναγωγή προς διαχωρισμό της μεταλλικής φάσης από τη σκωρία σε θερμοκρασίες έως και 1600° C περίπου. Κάτι τέτοιο προϋποθέτει τη χρήση τόσο ηλεκτρικής ενέργειας όσο και ορυκτών καυσίμων (στερεών, υγρών ή αέριων). Ως εκ τούτου, η θερμοκρασία τήξης της πρώτης ύλης, η οποία είναι συνάρτηση της ορυκτολογίας αλλά και του λόγου SiO₂/MgO για διάφορα επίπεδα περιεχόμενου FeO στην παραγόμενη σκωρία, καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την οικονομικότητα ή μη της μεθόδου.

2.2.9 Κατανάλωση Ενέργειας για παραγωγή Νικελίου

Η κατανάλωση ενέργειας για παραγωγή νικελίου προέρχεται από δύο τομείς:

- Την εξόρυξη και προετοιμασία μεταλλεύματος και
- Την κυρίως κατεργασία για ανάκτηση μεταλλικού νικελίου

Η κατανάλωση ενέργειας ανά χιλιόγραμμο ανακτωμένου μετάλλου εξαρτάται από:

- Την περιεκτικότητα της πρώτης ύλης 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 οξείδιο ή θειούχο. Δηλαδή της ελάχιστης θεωρητικά ενέργειας που χρειάζεται για να διασπαστεί το οξείδιο ή το θειούχο νικέλιο στα επιμέρους συστατικά του.

3. ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ Α.Ε ΛΑΡΚΟ

3.1 Γενικά για την εταιρεία

Η ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε είναι ο μοναδικός φορέας αξιοποίησης των σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων της χώρας μας και ο μοναδικός παραγωγός νικελίου στην Ευρώπη από κοιτάσματα κοινοτικού χώρου(Σχήμα 3.1). Δραστηριοποιείται σε επτά νομούς της χώρας και απασχολεί 1200 άμεσα και 1500 έμμεσα εργαζόμενους. Ιδρύθηκε ως θυγατρική της εταιρείας Λιπασμάτων, το 1963 και το 1966 χάραξε ένα καινούριο δρόμο παραγωγής νικελίου (εκμετάλλευση μεταλλείων Εύβοιας και παραγωγή σιδηρονικελίου, αντί της παραγωγής ηλεκτρολυτικού νικελίου από τα μεταλλεύματα του Αγίου Ιωάννη Λοκρίδος). Έτσι κατέκτησε μια σοβαρή θέση ανάμεσα στους σημαντικούς παραγωγούς νικελίου. Η μονάδα λειτουργίας βρίσκεται στη Λάρυμνα Φθιώτιδος.



Σχήμα 3.1. Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ

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

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

Δύο στοιχεία θα πρέπει να τονιστούν για την παραγωγή σιδηρονικελίου στην Ελλάδα. Το πρώτο είναι στη ΛΑΡΚΟ γίνεται κατεργασία του φτωχότερου λατερίτη στον κόσμο, με περιεκτικότητα σε νικέλιο 1% περίπου, και το δεύτερο στοιχείο είναι ότι είναι η μοναδική

στον κόσμο περίπτωση της άκρως αντικοινωνικής εκμεταλλεύσεως των υπογείων κοιτασμάτων λατερίτη, που γίνεται από την εταιρεία στα μεταλλεία της στον Άγιο Ιωάννη.

3.2 Μεταλλεία

Η ΛΑΡΚΟ συνολικά διαθέτει τρία Μεταλλεία και ένα Λιγνιτωρυχείο

3.2.1 Μεταλλείο Ευβοίας

Η ΛΑΡΚΟ διαθέτει πέντε Μεταλλεία επιφανειακής εκμετάλλευσης στην περιοχή της Εύβοιας. Τα Μεταλλεία διαθέτουν σύγχρονο χωματοουργικό εξοπλισμό επιφανειακών εκμεταλλεύσεων, δύο εγκαταστάσεις θραύσης και κοσκίνισης των μεταλλευμάτων, μονάδα εμπλουτισμού, και εγκαταστάσεις ομογενοποίησης και φόρτωσης πλοίων.

Για τη μεταφορά του μεταλλεύματος από το Τριβείο στις εγκαταστάσεις εμπλουτισμού και ομογενοποίησης, υπάρχει ενιαίο σύστημα μεταφορικής ταινίας, μήκους 7,5 km, το οποίο αξιοποιεί τη, υψομετρική διαφορά για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η ετήσια παραγωγή ανέρχεται σε 1,2-1,5 εκατομμύρια τόνους. Η περιεκτικότητα σε νικέλιο είναι 1-1,03%.

3.2.2 Μεταλλείο Αγ. Ιωάννη

Τα Μεταλλεία Αγ. Ιωάννη βρίσκονται στο Νέο Κόκκινο του Νομού Βοιωτίας, 7km από το Μεταλλουργικό Εργοστάσιο της Λάρυμνας. Είναι τα παλαιότερα Μεταλλεία της Εταιρείας και λειτουργούν με μια υπόγεια και τρεις επιφανειακές εκμεταλλεύσεις. Μια τέταρτη επιφανειακή εκμετάλλευση δημιουργήθηκε ως επέκταση σε υπάρχουσες επιφανειακές εκμεταλλεύσεις.

Το πρώτο υπόγειο μεταλλείο στην περιοχή άρχισε να λειτουργεί στις αρχές του προηγούμενου αιώνα. Τα Μεταλλεία είναι εξοπλισμένα με σύγχρονο υπόγειο και επιφανειακό εξοπλισμό και πρόσθετες μονάδες διατηρητικών μηχανημάτων. Επιπλέον, υπάρχουν δύο εγκαταστάσεις θραύσης- κοσκίνισης καθώς και μονάδα εμπλουτισμού και μονάδα ομογενοποίησης του μεταλλεύματος. Η ετήσια παραγωγή μετά τον μαγνητικό διαχωρισμό ανέρχεται σε 700.000 τόνους μεταλλεύματος περιεκτικότητας σε νικέλιο είναι περίπου 0,9% ή και χαμηλότερη.

3.3 Μεταλλείο Καστοριάς

Τα Μεταλλεία Καστοριάς βρίσκονται κοντά στα Αλβανικά σύνορα και άρχισαν να λειτουργούν την δεκαετία του 1990. Τα Μεταλλεία είναι επιφανειακά και λειτουργούν με εργολαβικά συνεργεία εξόρυξης και αποκάλυψης.

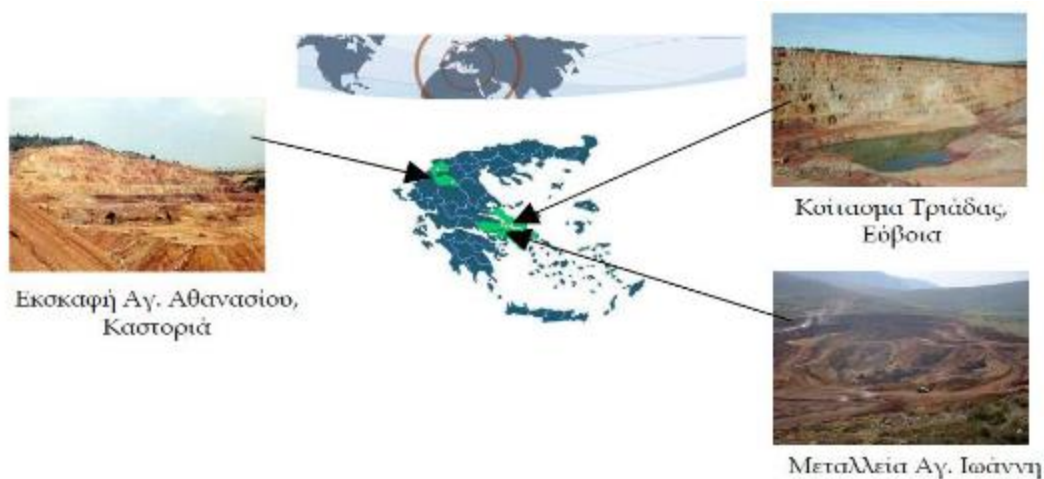
Υπάρχουν τρεις περιοχές με αποθέματα στην Καστοριά, εκ των οποίων δύο μόνο εκμεταλλεύονται σε μόνιμη βάση. Εξαιτίας του υψόμετρου και των καιρικών συνθηκών το Μεταλλείο Κούκος μπορεί να εκμεταλλευτεί μόνο κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού.

Τα Μεταλλεία της Καστοριάς διαθέτουν εγκαταστάσεις θραύσης-κοσκίνισης και εμπλουτισμού του μεταλλεύματος. Η ετήσια παραγωγή τους ανέρχεται περίπου σε 300.000 τόνους μεταλλεύματος περιεκτικότητας σε νικέλιο που κυμαίνεται από 0,87-1,45%.

3.4 Λιγνιτωρυχείο Σερβίων

Το Λιγνιτωρυχείο Σερβίων, βρίσκεται στα Σέρβια του Νομού Κοζάνης. Η κάλυψη των αναγκών του Μεταλλουργικού Εργοστασίου της Λάρυμνας οδήγησε τη ΛΑΡΚΟ στην ανάπτυξη έντονων μεταλλευτικών δραστηριοτήτων στην περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας, με σκοπό την αναζήτηση κατάλληλων στερεών καυσίμων. Η εκμετάλλευση του ορυχείου είναι επιφανειακή. Ο λιγνίτης θραύεται και κοσκινίζεται στο μέγεθος των 50mm. Η ετήσια παραγωγή του κυμαίνεται περίπου στους 250.000-300.000 τόνου λιγνίτη, ανάλογα με τις ανάγκες τις εταιρείας.

Η σχηματική αναπαράσταση μεταλλείων εργοστασίου Λάρυμνας στον Ελλαδικό χάρτη παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα 3.2



Σχήμα 3.2. Σχηματική αναπαράσταση των μεταλλείων του εργοστασίου της Λάρκο στον Ελλαδικό χάρτη

3.5 Μεταλλουργικό Εργοστάσιο Λάρυμνας

Οι Μεταλλουργικές εγκαταστάσεις του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ βρίσκονται στη Λάρυμνα στο Νομό Φθιώτιδας, 130 km περίπου, Β/ΒΑ της Αθήνας. Στο Μεταλλουργικό Εργοστάσιο γίνεται πυρομεταλλουργική επεξεργασία των Ελληνικών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων (λατεριτών) με στόχο την παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi), περιεκτικότητας 18-24% περίπου σε νικέλιο που αποτελεί πρώτη ύλη για τις βιομηχανίες παραγωγής ανοξειδωτού χάλυβα στον Ευρωπαϊκό χώρο. 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 επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων.

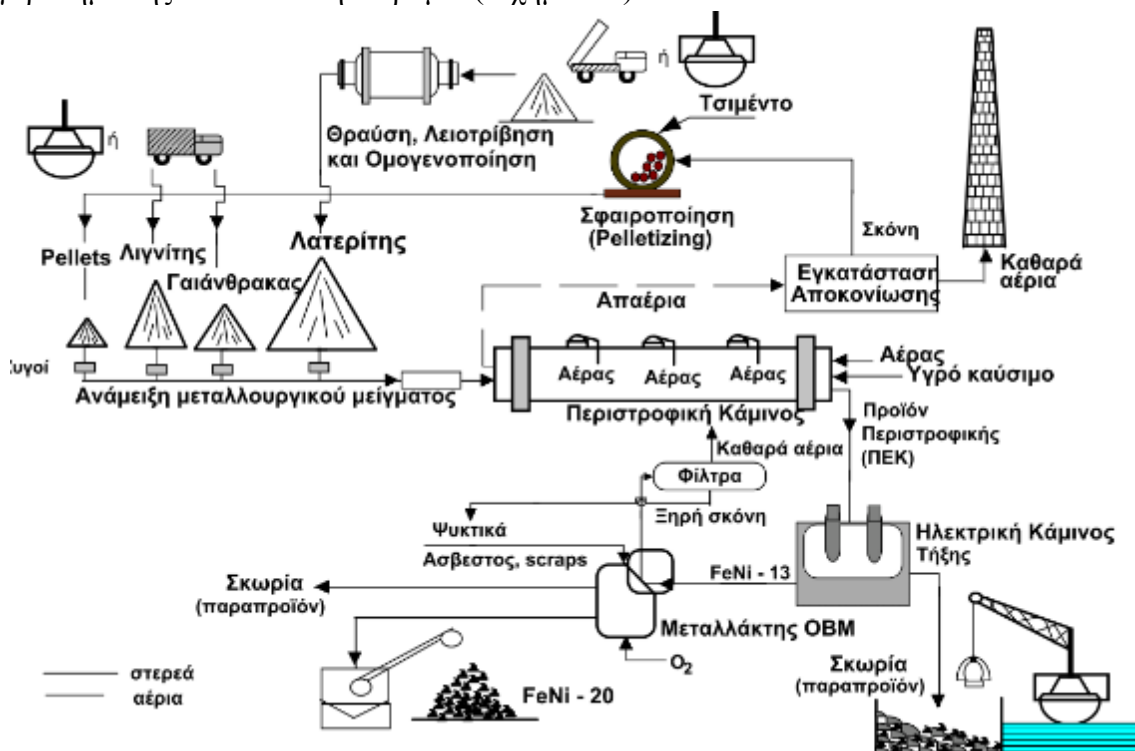
Το εργοστάσιο –από πλευράς τομέων ευθύνης της παραγωγικής διαδικασίας- αποτελείται από τέσσερα τμήματα, των οποίων η διάκριση και το αντικείμενο ασχολίας τους έχει ως εξής:

- **Τμήμα ΠΟ:** Ασχολείται με τη διακίνηση και αποθήκευση του μεταλλεύματος και των στερεών καυσίμων. Επίσης, ασχολείται με τη θραύση και τη λειοτριβήση 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 των πρώτων υλών και τη δημιουργία μίγματος, όπως επίσης και με την προαναγωγή σε Π/Κ και 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 σιδηρονικελίου (FeNi) περιεκτικότητας (13% περίπου σε νικέλιο, Ni), και την παραγωγή της σκωρίας των Η/Κ.
- **Τμήμα Π3:** Στο Τμήμα αυτό γίνεται ο εμπλουτισμός με εμφύσηση O₂, σε μεταλλάκτη τύπου OBM, του σιδηρονικελίου (FeNi) των Η/Κ. Παράγεται FeNi με 20%, περίπου Ni. Επίσης, το Τμήμα Π3 ασχολείται με την παραγωγή, θραύση, μαγνητικό διαχωρισμό και διακίνηση την πλούσια σε νικέλιο (Ni) σκωρίας των μεταλλακτών.

Το τελικό προϊόν διατίθενται κοκκοποιημένο στην αγορά.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί γίνεται παρουσίαση της παραγωγικής διαδικασίας στο συγκρότημα της ΛΑΡΚΟ στη Λάρυμνα(Σχήμα 3.3)



Σχήμα 3.3. Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας ΛΑΡΚΟ

Η συνολική ετήσια ποσότητα μεταλλεύματος που επεξεργάζεται το Εργοστάσιο της Λάρυμνας ανέρχεται στους 2.500.000 τόνους περίπου. Η ετήσια παραγωγή σε Νικέλιο(Ni) ανέρχεται σε 18000-20000 τόνους και καλύπτει το 6% περίπου της ζήτησης της Ευρωπαϊκής Αγοράς σε νικέλιο.

Στον εργοστασιακό χώρο έχει δοθεί επίσης ,ιδιαίτερη έμφαση στη βελτίωση της μορφής του προϊόντος, στην προστασία του περιβάλλοντος, στην ανακύκλωση και διάθεση των παραπροϊόντων. Έτσι σε αντικατάσταση των χελωνών, σήμερα παράγεται μόνο κοκκοποιημένο σιδηρονικέλιο (ferro-nickel). Παράλληλα, επιτεύχθηκε η ανακύκλωση των κόνεων των περιστροφικών καμίνων (Π/Κ) σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% και διάθεση

στην αγορά του 50% περίπου, των παραγόμενων σκωριών. Το τμήμα Έρευνας και Ανάπτυξης της Εταιρίας επικεντρώνεται στην προσπάθεια αξιοποίησης των στερεών αποβλήτων και ειδικότερα των στείρων του εμπλουτισμού και της σκουριάς των Ηλεκτρικών Καμίνων με στόχο την διάθεσή τους ως παραπροϊόντα.

Η σκουριά των Η/Κ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εξής:

- Υλικό αμμοβολής
- Στην βιομηχανία τσιμέντων
- Τσιμέντο Portland. Χρησιμοποιείται εδώ και δύο δεκαετίες, ως βελτιωτικό του κοινού τσιμέντου
- Αλουμινούχο τσιμέντο υψηλών προδιαγραφών και ειδικών σιδηροκραμάτων
- Σε αντλιοσθητικούς ασφαλτοτάπητες
- Σε βιομηχανίες οικοδομικών υλικών (κεραμικά, πυρίμαχα, αντλιοσθητικές πλάκες πεζοδρομίων).

Η σκουριά των Ηλεκτροκαμίνων της ΛΑΡΚΟ είναι άριστο υλικό που θα μπορούσε να αντικαταστήσει το αμμώδες υλικό της κεραμικής βιομηχανίας για την παραγωγή οικοδομικών υλικών, (τούβλα, κεραμίδια) δίνοντας τους υψηλότερη μηχανική αντοχή. Η σκουριά μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

- Στη βιομηχανία πυρίμαχων, όπως πυρότουβλα προοριζόμενα για θερμοσυσσωρευτές, τζάκια
- Στη βιομηχανία πλακιδίων-οικοδομικών υλικών για την κατασκευή αντλιοσθητικών πλακών πεζοδρομήσεων και συναφών οικοδομικών υλικών (σωλήνες απορροής, τσιμεντόπλινθες).

Η χρήση της σκουριάς στις παραπάνω περιπτώσεις έχει σημαντική συμβολή στην προστασία του περιβάλλοντος δεδομένου ότι μικρότερες ποσότητες πρώτων υλών θα αντληθούν από το περιβάλλον για την παραγωγή των παραπάνω υλικών. Τέλος, στον τομέα της προστασίας του περιβάλλοντος πραγματοποιήθηκαν σημαντικά έργα, όπως η τοποθέτηση ηλεκτρόφιλτρων και σακκόφιλτρων για τη συλλογή των κόνεων και κατασκευή κεντρικής καμινάδας για τα καπναέρια των Π/Κ, ύψους 155m.

3.6 Παραγωγή Σιδηρονικελίου- Μέθοδος L.M (Moussoulos)

Η μέθοδος L.M αναπτύχθηκε στην Ελλάδα και βρήκε εφαρμογή στο Μεταλλουργικό Συγκρότημα της Λάρυμνας Λοκρίδος (ΛΑΡΚΟ) για την αξιοποίηση των γύρω από την περιοχή ιδιόμορφων λατεριτικών μεταλλευμάτων. Σε αντίθεση με τους συνήθεις λατερίτες, τα ελληνικά μεταλλεύματα έχουν χαμηλή περιεκτικότητα ύδατος και σχετικά υψηλή περιεκτικότητα αλουμίνας (Al_2O_3).

Εκτεταμένες, βιομηχανικής κλίμακας, δοκιμές απέδειξαν ότι το πεδίο εφαρμογής της μεθόδου εκτείνεται και πέρα των ελληνικών λατεριτών, καλύπτοντας όλους τους τύπους του μεταλλεύματος από τον κλασσικό λατερίτη μέχρι των μειγμάτων αυτού με γαρνιερίτη, τα οποία απαντώνται αρκετά συχνά στην πράξη.

Βάση της μεθόδου L.M είναι η εκλεκτική αναγωγή του μεταλλεύματος. Κατόπιν θραύσεως, αυτό υποβάλλεται σε ελεγχόμενη ανθρακοθερμική αναγωγή εντός περιστροφικού κλιβάνου.

Το προϊόν αναμιγνύεται με κατάλληλη ποσότητα μεταλλεύματος και τήκεται σε ειδική για την περίπτωση ηλεκτρική κάμινο, όπου λαμβάνεται σιδηρούχος σκωρία και πλούσιο κράμα σιδηρονικελίου (FeNi). Αυτό καθαρίζεται και εμπλουτίζεται σε οποιαδήποτε επιθυμητή περιεκτικότητα. Κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις περιεκτικότητας, ο σίδηρος της σκωρίας της ηλεκτρικής καμίνου μπορεί να αποτελέσει αντικείμενο επωφελούς αξιοποίησεως.

3.7 Παραγωγική δραστηριότητα της ΓΜΜ ΑΕ ΛΑΡΚΟ

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

3.7.1 Μεταλλευτική δραστηριότητα

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

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

Τα ελληνικά νικελιούχα μεταλλεύματα, όπως έχει αναφερθεί, περιέχουν 1%, περίπου, Νικέλιο(Ni), 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 αρχή 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.

3.7.2 Μεταλλουργική-Πυρομεταλλουργική μέθοδος της ΛΑΡΚΟ

Η Πυρομεταλλουργική μέθοδος της ΛΑΡΚΟ ανήκει στις μεθόδους που συνδυάζουν προαναγωγική φρύξη σε περιστροφική κάμινο με αναγωγική τήξη σε ηλεκτρική κάμινο και εξευγενισμό του παραγόμενου μετάλλου σε μεταλλάκτη με εμφύσηση οξυγόνου. Ειδικότερα, τα στάδια της μεθόδου είναι (Κομνίτσας, 2005):

- ✓ Θραύση και ομοιογενοποίηση των λατεριτικών νικελιούχων μεταλλευμάτων και ελεγχόμενη ανάμειξή τους με στερεά καύσιμα για τη δημιουργία μείγματος καθορισμένης σύστασης.
- ✓ Θέρμανση μέχρι τους 870°C περίπου και μερική αναγωγή των μεταλλευμάτων του μεταλλουργικού μείγματος σε Π/Κ.
- ✓ Αναγωγική θέρμανση και τήξη μέχρι τους 1450°C του προϊόντος εξαγωγής των περιστροφικών καμίνων σε ηλεκτρική κάμινο (Η/Κ) εμβαπτισμένου τόξου ανοιχτού λουτρού για την παραγωγή τηγμένου κράματος Fe-Ni (12-16% Ni) και θαλάσσια

απόρριψη της παραγόμενης σκωρίας στον Ευβοϊκό Κόλπο μετά από κοκκοποίηση της με θαλασσινό νερό.

- ✓ Εξευγενισμός του τηγμένου κράματος Fe-Ni (12-16% Ni) των ηλεκτρικών καμίνων σε μεταλλάκτες OBM με εμφύσηση οξυγόνου και προσθήκη ασβέστη σε θερμοκρασίες μέχρι 1700°C για την παραγωγή κοκκοποιημένου κράματος Fe-Ni (18-24% Ni) με χρήση θαλασσινού νερού.

Το βασικό προϊόν της παραγωγικής διαδικασίας είναι το κοκκοποιημένο FeNi 22%, ενώ παραπροϊόντα αποτελούν οι παραγόμενες σκωρίες από τις Η/Κ (ηλεκτροκαμίνους) και τους μεταλλάκτες OBM. Η καθαρότητα του κράματος FeNi (22%) (P=0,015%, S=0,04% και C=0,02%), η αυξημένη περιεκτικότητά του σε Fe (75-80%), η περιεκτικότητά του σε Co (περίπου 1,1%) που δεν κοστολογείται (αξίας ίσης με το 30-50% της αξίας του νικελίου) και η κοκκοποιημένη μορφή στην οποία διατίθενται καθιστούν το ελληνικό σιδηρονικέλιο από τις πιο ελκυστικές πρώτες ύλες στην μεταλλουργία παραγωγής ανοξειδωτων χαλύβων, που απορροφά το 45% της παγκόσμιας παραγωγής νικελίου.

3.7.3 Περιγραφή Τμημάτων- Μεταλλουργικών διεργασιών

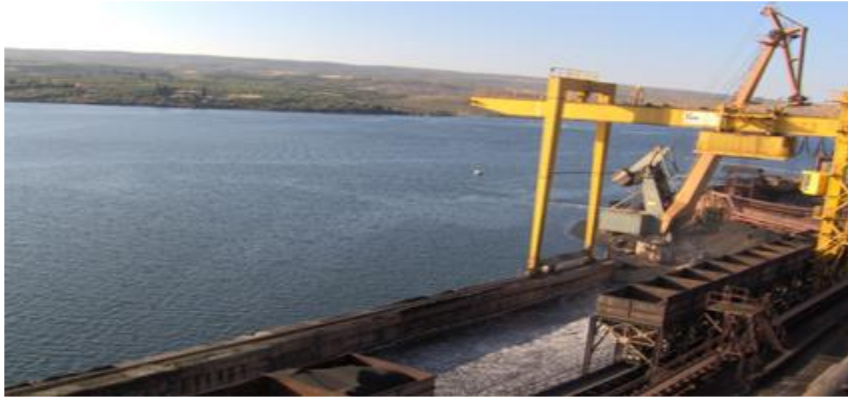
3.7.3.1 Τμήμα διακίνησης και προετοιμασίας πρώτων υλών

Στις αρμοδιότητες του τμήματος αυτού ανήκει:

- Η διακίνηση, η αποθήκευση και η τροφοδοσία του μεταλλεύματος και των στερεών καυσίμων στα σιλό ανάμιξης για την τροφοδοσία των περιστροφικών καμίνων.
- Η διακίνηση της σκουριάς των μεταλλακτών καθώς και των χιτώνων των Π/Κ.
- Η διακίνηση και η φόρτωση του τελικού προϊόντος.

Το συγκεκριμένο τμήμα απαρτίζεται από τις εξής εγκαταστάσεις:

- Το λιμάνι όπου γίνεται η εκφόρτωση των πρώτων υλών και φόρτωση των προϊόντων του εργοστασίου (Σχήμα 3.4).
- Την πλατεία Α υλών, στην οποία γίνεται η πρωτογενής αποθήκευση των μεταλλευμάτων (MEI, MEE, MEK, MET, MEG) καθώς και των στερεών καυσίμων (Σχήμα 3.4).
- Δίκτυο ταινιόδρομων ρυθμιζόμενης ταχύτητας οι οποίοι συνδέονται με ηλεκτρονικούς ταινιοζυγούς αυτόματης ζύγισης.
- Πλήρως αυτοματοποιημένο σύστημα ελέγχου του δικτύου μέσω κεντρικού πίνακα, για άμεση ρύθμιση των τροφοδοτούμενων ποσοτήτων.



Σχήμα 3.4. Εκφόρτωση πρώτων υλών στο λιμάνι της Λάρυμνας



Σχήμα 3.5. Πλατεία Α Υλών

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

Το τμήμα των Περιστροφικών Καμίνων αποτελεί ένα από τα βασικότερα τμήματα του εργοστασίου, στο οποίο πραγματοποιείται ξήρανση και προθέρμανση του μεταλλουργικού μίγματος καθώς και μερική αναγωγή των οξειδίων νικελίου Ni και σιδήρου Fe εντός των περιστροφικών κλιβάνων (Π/Κ). Οι κλιβανοί έχουν διαταχθεί με την ακόλουθη σειρά από τη θάλασσα προς το βουνό: Π/Κ4- Π/Κ1- Π/Κ2-Π/Κ3 (Σχήμα 3.6). Το προϊόν εξαγωγής αποτελεί την τροφοδοσία των ηλεκτροκαμίνων και αναφέρεται ως ΠΕΚ (Προϊόν Εξαγωγής Καμίνου). Η προ επεξεργασία του μεταλλουργικού μίγματος στην Περιστροφική Κάμινο

(Π/Κ) έχει ως στόχο:

- Την επίτευξη ικανοποιητικού βαθμού αναγωγής ο οποίος κυμαίνεται περίπου στο 55-65%.
- Το ποσοστό του άνθρακα που περιέχεται στο ΠΕΚ κυμαίνεται από 2-3% ώστε να ολοκληρωθεί η αναγωγή του λατερίτη στις Ηλεκτρικές Καμίνους (Η/Κ).



Σχήμα 3.6. Διάταξη Π/Κ εργοστασίου ΛΑΡΚΟ

3.7.4.1 Ανάμιξη των πρώτων υλών για τροφοδοσία Περιστροφικών Καμίνων (Π/Κ)

Η ανάμιξη των πρώτων υλών (Σχήμα 3.7) για την παραγωγή του μεταλλουργικού μίγματος αποτελεί βασική λειτουργία του εργοστασίου, καθώς σε αυτό το στάδιο καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό η ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Υπάρχουν δύο εγκαταστάσεις ανάμιξης με ξεχωριστά συστήματα ταινιόδρομων η κάθε μία, που οδηγούν τα συστατικά του μεταλλουργικού μίγματος από τα σιλό τους, στα σιλό μίγματος που βρίσκονται στους πύργους τροφοδοσίας των Π/Κ. Τα δύο συστήματα αυτά είναι η «Παλαιά Ανάμιξη», η οποία τροφοδοτεί τις Π/Κ2 και Π/Κ3 και η «Νέα Ανάμιξη», η οποία τροφοδοτεί τις Π/Κ1 και Π/Κ4.

Μια συνήθη ποσοστιαία του μεταλλεύματος που τροφοδοτείται στις Π/Κ είναι: ΜΕΕ 65%, ΜΕΙ 25% και ΜΕΚ 10%. Οι αναλογίες των καυσίμων είναι συνήθως σταθερές. Για την συμπλήρωση του μεταλλουργικού μίγματος προστίθενται περίπου 100-150kg pellets/t φυσικού λατερίτη.



Σχήμα 3.7. Σιλό ανάμιξη πρώτων υλών

3.7.4.2 Περιγραφή Περιστροφικών Κλιβάνων (Π/Κ)

Το κύριο μέρος κάθε περιστροφικού κλιβάνου (Σχήμα 3.8) αποτελείται από τα παρακάτω μέρη:

- Το **κυλινδρικό σώμα** το οποίο είναι κατασκευασμένο από χάλυβα ειδικού τύπου, είναι κυλινδρικό και εσωτερικά έχει επένδυση από πυρίμαχα τούβλα (Τα πυρότουβλα είναι συμπαγή , μεγαλύτερα και πιο βαριά από τα κοινά τούβλα, ενώ το κονίαμα του χρησιμοποιείται για τη δόμησή τους γίνεται με πυρόχωμα, την άργιλο δηλαδή από την οποία παράγεται και το ίδιο το πυρότουβλο. Η άργιλος αυτή έχει μεγάλο σημείο τήξης και γι αυτό τα καθιστά ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες). Κατά μήκος του σώματος κάθε Περιστροφικού κλιβάνου υπάρχουν:
 - Ανεμιστήρες με ακροφύσια στην εξωτερική τους επιφάνεια τα οποία τροφοδοτούν το μίγμα με αέρα και πλευρικοί ανεμιστήρες για μεταβαλλόμενη παροχή αέρα, που αποσκοπούν στην διατήρηση του διαγράμματος θερμοκρασιών.
 - Δακτύλιοι κίνησης.
 - Πυρόμετρα για την παρακολούθηση, τον έλεγχο και τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του φορτίου κατά μήκος του.
1. **Σύστημα κίνησης της Π/Κ:** η κίνηση της Περιστροφικής Καμίνου επιτυγχάνεται μέσω οδοντωτής στεφάνης που βρίσκεται στο μέσο του κυρίως σώματος της Π/Κ, με δυνατότητα μεγάλου εύρους στροφών.
 2. **Σταθμούς κύλισης:** Σε αυτούς εδράζεται και εδράζεται ο κλίβανος.
 3. **Φλογοθάλαμο με τον καυστήρα:** ο καυστήρας βρίσκεται μέσα στον φλογοθάλαμο και παρέχει ελεγχόμενη φλόγα τόσο κατά μήκος όσο και κατά πλάτος. Ο ρόλος του καυστήρα είναι η θέρμανση του φορτίου και η ανύψωση της θερμοκρασίας του ΠΕΚ στην έξοδο. Τα χαρακτηριστικά των τεσσάρων Περιστροφικών Κλιβάνων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4



Σχήμα 3.8. Περιστροφικοί κλίβανοι

Πίνακας 3.1. Χαρακτηριστικά Π/Κ

Χαρακτηριστικά Π/Κ	Έτος κατασκευής	Μήκος(m)	Εσωτερική Διάμετρος (m)	Ικανότητα επεξεργασίας μεταλλουργικού μίγματος(t/h)
No.4	1978	125	6.1	220
No.1	1973	90	5.2	125
No.2	1956	90	4.2	100
No.3	1971	90	4.2	95

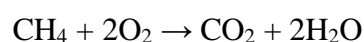
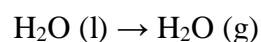
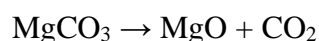
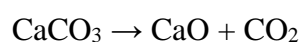
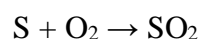
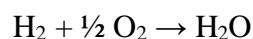
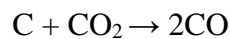
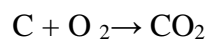
3.7.4.3 Προθέρμανση και αναγωγή μεταλλουργικού μίγματος στον Περιστροφικό κλίβανο

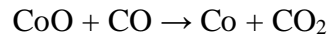
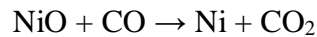
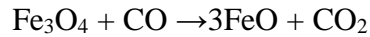
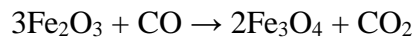
Μέσα στον Περιστροφικό κλίβανο (Σχήμα 3.8) πραγματοποιείται διαδοχική ξήρανση και προθέρμανση του μίγματος, καθώς επίσης και μερική αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου. Η ξήρανση του μεταλλουργικού μίγματος πραγματοποιείται σε μικρή απόσταση από το σημείο εισαγωγής του, καθώς η θερμοκρασία του φορτίου παραμένει σταθερή στους 400°C. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα την προθέρμανση του υλικού και την έναυση των στερεών καυσίμων.

Με την έναυση των καυσίμων ξεκινάει και η μερική αναγωγή των οξειδίων του Fe, καθώς παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας του κλιβάνου, η οποία φτάνει τους 850-900°C στο στόμιο εξαγωγής του ΠΕΚ από την Π/Κ. Η θερμότητα που προστίθεται για την θέρμανση και την αναγωγή του μεταλλουργικού μίγματος οφείλεται κυρίως στην καύση των στερεών καυσίμων και στον καυστήρα που βρίσκεται στο στόμιο εξαγωγής της Περιστροφικής Καμίνου (Π/Κ).

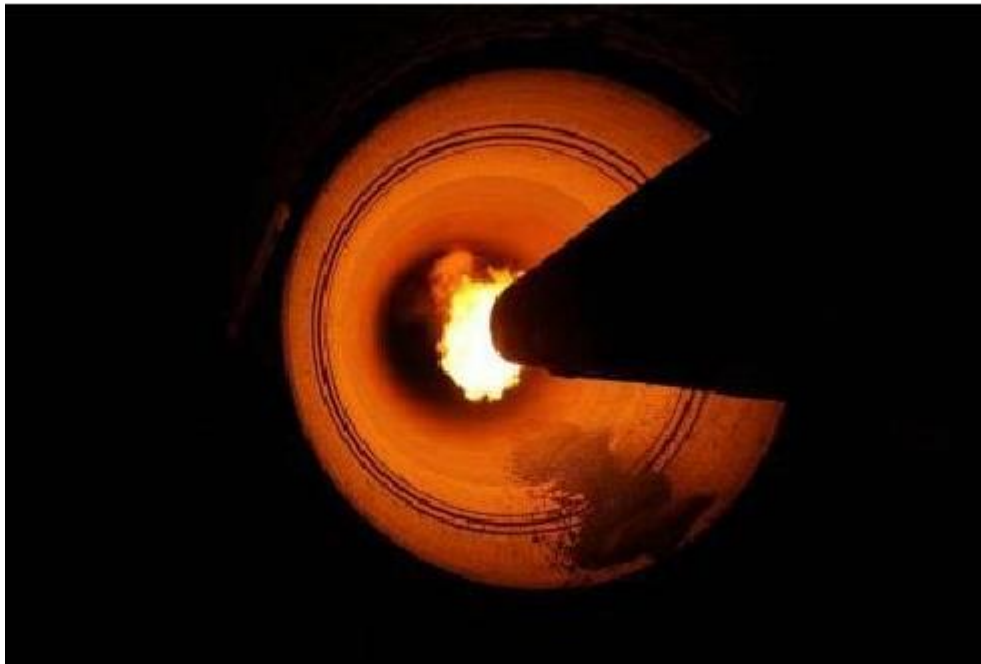
Για την καύση των στερεών καυσίμων απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ύπαρξη αέρα, ο οποίος διοχετεύεται στους περιστροφικούς κλιβάνους τόσο από το στόμιο εξαγωγής όσο και από μία σειρά πλευρικών ανεμιστήρων που βρίσκονται κατά μήκος του κλιβάνου.

Οι κυριότερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εντός των Περιστροφικών Καμίνων (Π/Κ) είναι οι εξής:





Το βασικότερο σημείο της μεταλλουργικής διεργασίας στην Π/Κ είναι ο έλεγχος της καύσης του στερεού καυσίμου, ώστε το παραγόμενο CO να ανάγει το μέταλλευμα, δηλαδή να επιτυγχάνεται ο επιθυμητός **βαθμός αναγωγής**, ο οποίος αναφέρεται στον λόγο του Fe υπό μορφή $\text{Fe}_{\text{II}} + \text{Fe}_{\text{m}}$ προς τον συνολικό Fe (Fe_{tot}) στο μίγμα. Στην περιοχή που πραγματοποιείται η αναγωγή επικρατούν δύο διαφορετικές συνθήκες. Μία οξειδωτική ατμόσφαιρα από τα αέρια των καυστήρων στην επιφάνεια του φορτίου, και μία αναγωγική ατμόσφαιρα CO στο εσωτερικό του φορτίου. Επίσης, ο τρόπος λειτουργίας των περιστροφικών καμίνων επηρεάζει άμεσα την παραγωγικότητα του εργοστασίου. Για παράδειγμα, όσο καλύτερη είναι η ποιότητα του ΠΕΚ, τόσο πιο ομαλή και οικονομική είναι η λειτουργία των Ηλεκτρικών Καμίνων (Η/Κ). Με το 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.



Σχήμα 3.9. Εσωτερικό Περιστροφικής Καμίνου

3.7.4.4 *Παράγοντες που επηρεάζουν αναγωγή μεταλλουργικού μίγματος στους Περιστρεφόμενους Κλιβάνους*

- **Χρόνος παραμονής μεταλλουργικού μίγματος:** Επηρεάζεται από την ταχύτητα περιστροφής του κλιβάνου, καθώς και από την καύση των στερεών καυσίμων και από την μερική αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου.

- **Κοκκομετρία μεταλλεύματος:** Όσο μικρότερο μέγεθος έχουν τα σωματίδια του μεταλλεύματος τόσο πιο πολύ ανάγεται, καθώς η αναγωγή συνεχίζει και προς το εσωτερικό των κόκκων.
- **Είδος στερεών καυσίμων:** Για την επίτευξη μεγαλύτερου βαθμού αναγωγής των οξειδίων και την οικονομικότερη λειτουργία των Περιτροφικών Καμίνων γίνεται συνδυασμός καυσίμων. Έτσι επιτυγχάνεται η αρχική άνοδος της θερμοκρασίας και η δημιουργία της πρώτης αναγωγικής ατμόσφαιρας, και στη συνέχεια κατά την καύση των λιγότερο ενεργών καυσίμων διατηρούνται οι συνθήκες και στο υπόλοιπο τμήμα του κλιβάνου.
- **Καθαρισμός καπναερίων:** Ο μεγάλος όγκος καπναερίων που παράγονται από τις Περιτροφικές Καμίνους αποτελεί σημαντικό πρόβλημα κατά την παραγωγική διαδικασία. Για λόγους ασφαλείας του περιβάλλοντος πραγματοποιείται παρακράτηση της σκόνης πριν απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα.

Το μεγαλύτερο μέρος της σκόνης παρασύρεται από τα καπναέρια, ενώ οι μεγαλύτεροι κόκκοι σκόνης παρακρατούνται στον κονιοθάλαμο. Τα καπναέρια αφού περάσουν από τις εγκαταστάσεις αποκονίωσης (Σχήμα 3.11) οδηγούνται στην κεντρική καμινάδα του εργοστασίου, ύψους 156 μέτρων.



Σχήμα 3.10. Σύστημα αποκονίωσης εργοστασίου Λάρυμνας

Στους Περιτροφικούς Κλιβάνους βελτιώνεται η φύση των ορυκτών της τροφοδοσίας των Ηλεκτρικών Κλιβάνων με τον σχηματισμό κατώτερων οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου. Κάθε Π/Κ έχει δυνατότητα επιλογής τόσο του είδους, όσο και των αναλογιών των εισαγόμενων ορυκτών, καθώς και τη δυνατότητα συνεχούς τροφοδοσίας και μεγάλη δυναμικότητα παραγωγής. Οι Π/Κ παρουσιάζουν μικρό αναλογικά με την παραγωγικότητα ποσοστό φθοράς της πυρίμαχης επένδυσης, καθώς και χαμηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης.

3.7.5 Τμήμα Pellets

Βασικός σκοπός των εργασιών που επιτελούνται στο τμήμα αυτό είναι η συσσωμάτωση της συλλεγόμενης σκόνης των καπναερίων από τις Περιτροφικές Καμίνους, η οποία

διοχετεύεται, με τη μορφή λάσπης (πολφού), ή ξηρού λεπτόκοκκου υλικού, και περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Μεταφορά της σκόνης και της λάσπης από τους τόπους συλλογής στις θέσεις αποθήκευσης.
- Πύκνωση του πολφού μέσω παχυντή (εγκατάσταση στην οποία γίνεται η μερική πύκνωση του τροφοδοτούμενου υλικού 15% κατά βάρος σε στερεά, απομακρύνοντας το μεγαλύτερο μέρος νερού και αφήνοντας τα στερεά να καθιζάνουν σε μορφή πυκνότερου πολφού)
- Αποθήκευση και διατήρηση των αποθεμάτων στις επιμέρους πρώτες ύλες.
- Ανάμειξη των πρώτων υλών.
- Σφαιροποίηση
- Ταξινόμηση, αποθήκευση, ωρίμανση και διοχέτευση των pellets στο παραγωγικό κύκλωμα.

Οι λόγοι που επιβάλλουν ως συμφέρουσα την ανακύκλωση του υλικού αυτού είναι οι εξής:

- Εκμετάλλευση του περιεχόμενου Νί στη σκόνη και καλύτερη αξιοποίηση των αποθεμάτων που υπάρχουν.
- Μείωση αναγκών τροφοδοσίας σε ακατέργαστες πρώτες ύλες (καύσιμα-μετάλλευμα), με συνεπαγόμενη μείωση στο κόστος προμήθειας των υλικών αυτών.
- Αύξηση βαθμού απόδοσης των περιστροφικών καμίνων λόγω ποιοτικότερης τροφοδοσίας.
- Εκμετάλλευση των ψιλόκοκκων υλικών της σκόνης, με σύγχρονη προσπάθεια προστασίας του περιβάλλοντος.
- Μείωση συνολικού λειτουργικού κόστους της συνολικής προαναγωγικής διεργασίας, λόγω του συγκριτικά χαμηλότερου κόστους σφαιροποίησης και ανακύκλωσης του υλικού.

3.7.6 Τμήμα Ηλεκτροκαμίνων (Η/Κ)

Η βασική αρχή λειτουργίας των ηλεκτρικών κλιβάνων είναι η ολοκλήρωση της αναγωγής των οξειδίων τόσο του νικελίου όσο και του σιδήρου με κατανάλωση ενέργειας, και ο διαχωρισμός σε δύο ρευστές φάσεις, οι οποίες είναι η μεταλλική κραματική φάση του σιδηρονικελίου (μέταλλο) που είναι το κύριο προϊόν του εργοστασίου της Λάρυμνας, και η σκουριά που απορρίπτεται.

Ο αριθμός των Η/Κ ανέρχεται σε 5 οι οποίες παρουσιάζουν διαφορές στην ισχύ, τη δυναμικότητα, και στο σύστημα λειτουργίας. Το τμήμα πλαισιώνεται με βοηθητικό εξοπλισμό για την εξυπηρέτηση και την εύρυθμη λειτουργία των Η/Κ, το οποίο αποτελείται από το σύστημα των γερανών, τους κάδους μεταφοράς του ΠΕΚ (Bennes), το κύριο και εφεδρικό αντλιοστάσιο.

Η Ηλεκτρική Κάμιнос (Σχήμα 3.11) είναι μια θερμική συσκευή που χρησιμοποιείται για την τήξη μετάλλων, 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 οι ηλεκτροκάμινοι τήξης του συγκροτήματος της Λάρυμνας, όπου η σκωρία παίζει το ρόλο του θερμαντικού στοιχείου.



Σχήμα 3.11. Ηλεκτρική Κάμινος Παραγωγής FeNi

Οι φάσεις που υπάρχουν εντός των Η/Κ είναι οι εξής: το τροφοδοτούμενο από την Π/Κ ΠΕΚ (στερεή φάση), το ρευστό FeNi και η ρευστή φάση της σκωρίας. Καθώς η θερμοκρασία μέσα στην Η/Κ αυξάνεται και μέχρι τους 1150°C, που είναι η θερμοκρασία τήξης του ΠΕΚ, παρατηρείται και κατακρήμνιση των κόκκων του νικελίου (Ni) και σιδήρου (Fe) στο λουτρό λόγω της διαφοράς ειδικού βάρους μεταξύ μετάλλων και οξειδίων τους. Η ολοκλήρωση της αναγωγής των οξειδίων του Fe οφείλεται κυρίως στο Cfix που παρέμεινε χωρίς να αντιδράσει εντός των Π/Κ, στο ΠΕΚ, καθώς και στον άνθρακα που προέρχεται από τα ηλεκτρόδια και εκλύεται με τη μορφή του CO.

Τα προϊόντα που προκύπτουν από τις διεργασίες που γίνονται εντός των Η/Κ είναι τα εξής:

- Το κράμα του FeNi που αντιστοιχεί στο 12-15% του ΠΕΚ
- Η σκωρία που αντιστοιχεί στο 75-80% του ΠΕΚ και
- Τα καπναέρια που αποτελούνται κυρίως από CO, CO₂, O₂ και N₂ που αντιστοιχούν στο 8-10 % του ΠΕΚ.

Τεχνολογία ηλεκτρικών κλιβάνων

Ο βασικός εξοπλισμός αποτελείται από 5 χαμηλούς φρεατώδεις ηλεκτρικούς κλιβάνους, που είναι σταθεροί και εμβαπτιζόμενοι τόξου. Η τροφοδοσία τους γίνεται με εναλλασσόμενο τριφασικό ρεύμα, το οποίο άγεται μέσω τριών αυτοψηνόμενων ηλεκτροδίων γραφίτη (H/Δ), τύπου SODEBERG. Η συνολική ισχύς των ηλεκτρικών κλιβάνων της ΛΑΡΚΟ ανέρχεται στα 183 MW.

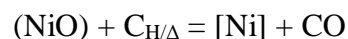
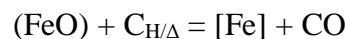
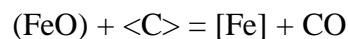
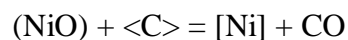
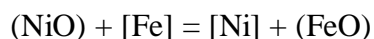
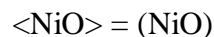
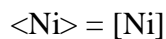
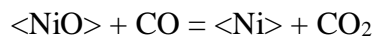
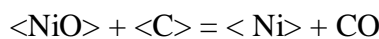
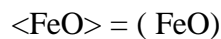
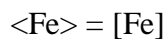
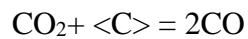
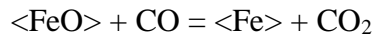
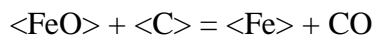
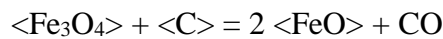
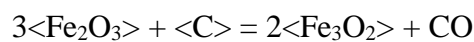
Οι παραπάνω ηλεκτρικοί κλιβανοί είναι ανοιχτού τύπου, καθώς το σημείο τήξης του μεταλλικού λουτρού, είναι υψηλότερο από το σημείο τήξης της σκωρίας. Στο εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ όμως τα ορυκτά της τροφοδοσίας έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και υψηλή σε σίδηρο, με αποτέλεσμα την παραγωγή σιδηροπυριτικής σκωρίας, η οποία έχει σημείο τήξης χαμηλότερο από εκείνο του FeNi. Αυτό έχει ως απότοκο τα ηλεκτρόδια να βυθίζονται σε βάθος 50-80 cm μέσα στη σκωρία.

Η ρύθμιση της θερμοκρασίας των ηλεκτρικών κλιβάνων, επιτυγχάνεται με την ανάλογη βύθιση των ηλεκτροδίων στη σκωρία και τον έλεγχο της τροφοδοσίας, με στόχο η

θερμοκρασία της μεταλλικής φάσης να διατηρείται κοντά στους 1500-1550°C και της σκωρίας στους 1300-140°C.

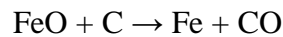
Η θερμοκρασία τροφοδοσίας του ΠΕΚ στην Η/Κ είναι 800-850°C. Στους 1150°C αρχίζει η τήξη του ΠΕΚ και μέχρι την ολοκλήρωσή της λαμβάνει χώρα η αναγωγή των οξειδίων του Fe και Ni σε στερεά κατάσταση, ενώ πάνω από τη θερμοκρασία αυτή οι αντιδράσεις αναγωγής γίνονται μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Ταυτόχρονα με την τήξη του ΠΕΚ γίνεται και η καταβύθιση των κόκκων Ni και Fe. Η αναγωγή των οξειδίων Fe και Ni πραγματοποιείται κυρίως με την βοήθεια του άνθρακα που υπάρχει στο ΠΕΚ, αλλά και από τον άνθρακα που περιέχεται στην πάστα των ηλεκτροδίων, όπως επίσης και από το CO που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα της καμίνου.

Οι κυριότερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εντός των Ηλεκτρικών Καμίνων (Η/Κ) είναι οι εξής:

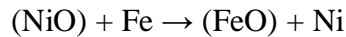


Η παραλαβή του κράματος γίνεται περιοδικά και οδηγείται στο τμήμα μεταλλακτών σε θερμοκρασία 1550°C, ενώ η σκωρία εξέρχεται σε θερμοκρασία 1250- 1400°C. Η σκωρία με την έξοδό της από την Η/Κ κοκκοποιείται με ρεύμα νερού και οδηγείται στο τμήμα διακίνησης. Εφόσον η τροφοδοσία διατηρείται σταθερή, ο χρόνος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

Αύξηση της διάρκειας παραμονής της σκωρίας στην Η/Κ, συνεπάγεται μείωση της περιεκτικότητας του FeO:



και η αντίδραση:



προχωράει προς τα δεξιά, συνεπώς επέρχεται αύξησης της περιεκτικότητας του Ni. Για χαμηλή ισχύ στις H/K, ο λόγος (Ni)/ Ni ελαττώνεται και έτσι αυξάνεται η περιεκτικότητα του Ni.

Σκωρία Ηλεκτροκαμίνων ΛΑΡΚΟ

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

Η σκωρία των Ηλεκτροκαμίνων κατά τη βιομηχανική παραγωγή σιδηρονικελίου στη ΛΑΡΚΟ, είναι πλούσια σε FeO και SiO₂ και περιέχει μικρές ποσότητες CaO, MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃. Χρησιμοποιείται ως προϊόν 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 επίδρασή της στην αύξηση αντοχής του τσιμέντου.

Κατά τη διάρκεια του 2006, πραγματοποιήθηκαν για πρώτη φορά στην ιστορία της ΛΑΡΚΟ εξαγωγές στην Β Αμερική. Στην ελληνική βιομηχανία τσιμέντου, οι τοπικές πωλήσεις σε εταιρίες που δραστηριοποιούνται στον τομέα αμμοβολής, ενισχύθηκαν.

Στόχος της ΛΑΡΚΟ είναι η διακίνηση μεγαλύτερων ποσοτήτων σκωρίας προς πώληση, αφού η αξία των παραπροϊόντων αυτών είναι εξαιρετικά χαμηλή, και μόνο σε μεγάλες ποσότητες μπορούν να μεταφερθούν και να πωληθούν.

Τεχνικά χαρακτηριστικά H/K:

Μηχανικό Μέρος

Ένας φρεατώδεις ηλεκτρικός κλίβανος αποτελείται από:

- Την βάση
- Το χωνευτήριο
- Το κάτω και άνω κέλυφος
- Τον θόλο και τα εξαρτήματα στήριξής του
- Τα συστήματα ανάρτησης και κίνησης ηλεκτροδίων
- Τα Silos και τους σωλήνες τροφοδοσίας
- Την καμινάδα εξαγωγής των καπναερίων
- Τις εγκαταστάσεις αποσκωρίωσης και απομετάλλωσης

- Τα λοιπά βοηθητικά συστήματα όπως: πυρόμετρα για την παρακολούθηση των θερμοκρασιών των τοιχωμάτων του πυθμένα και του θόλου, σπές παρατήρησης και σύστημα αποκονίωσης.

Ηλεκτρικό Μέρος

Το ηλεκτρικό μέρος περιλαμβάνει τις διατάξεις με τις οποίες γίνεται η ρευματοδότηση από το δίκτυο υψηλής τάσης της ΔΕΗ στα ηλεκτρόδια και διαχωρίζεται στα εξής τμήματα:

- *Κύκλωμα υψηλής τάσης* :Περιλαμβάνει διάφορες συνδέσεις για την παροχή ρεύματος της ΔΕΗ στον μετασχηματιστή του τμήματος.
- *Μετασχηματιστής*: Διάταξη που μετασχηματίζει την τάση του δικτύου στις απαιτούμενες τιμές για την λειτουργία των Η/Κ.
- *Κύκλωμα χαμηλής τάσης*: Αποτελεί κύκλωμα μεταφοράς ρεύματος από τον μετασχηματιστή στα ηλεκτρόδια.

Σύστημα ψύξης

Το σύστημα ψύξης των ηλεκτρικών κλιβάνων είναι απαραίτητο τόσο για την των μεταλλικών τοιχωμάτων, όσο και των πυρίμαχων από την υπερθέρμανση και διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους κατηγορίες:

- *Κύκλωμα θαλασσινών υδάτων*: Τα τμήματα που ψύχονται με αυτόν τον τρόπο είναι το κέλυφος του κλιβάνου, η καμινάδα, και τα λούκια της σκωρίας στην αποσκωρίωση.
- *Κύκλωμα αποσκληρυμένων υδάτων*: Η ψύξη με αποσκληρυμένα ύδατα προστατεύει τις εγκαταστάσεις από φθορές και βοηθά στην ελάττωση κατανάλωσης υδάτων, αφού πρόκειται για κλειστό σύστημα ψύξης.

4. ΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ FACTSage

Το FactSage(7.0), είναι ένα από τα μεγαλύτερα προγράμματα βάσης δεδομένων στη χημική θερμοδυναμική, παρουσιάστηκε το 2001 και είναι η συνεργασία των θερμοχημικών πακέτων FACT-Win / F * A * C * T και ChemSage / SOLGASMIX. Το FactSage είναι αποτέλεσμα πάνω από 20 ετών συνεργατικών προσπαθειών μεταξύ Thermfact / CRCT (Μόντρεαλ, Καναδάς) και GTT-Technologies (Ααχεν, Γερμανία).

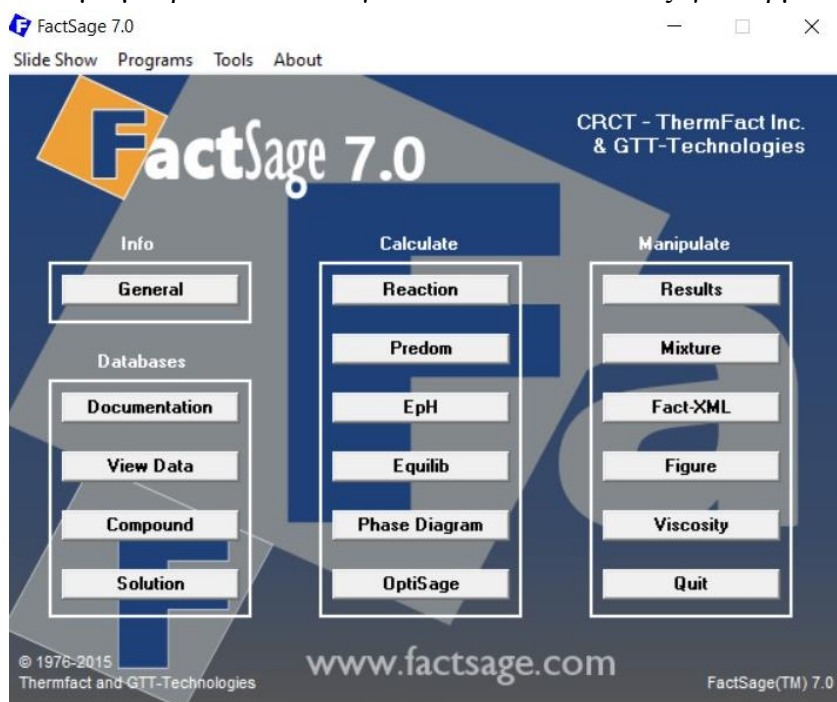
Το πακέτο FactSage εκτελείται σε έναν υπολογιστή που λειτουργεί με Microsoft Windows® και αποτελείται από μια σειρά με ενότητες πληροφοριών, βάσης δεδομένων, υπολογισμού και χειρισμού που έχουν πρόσβαση σε διάφορες καθαρές ουσίες και βάσεις δεδομένων διαλύματος. Το FactSage έχει αρκετές εκατοντάδες βιομηχανικούς, κυβερνητικούς και ακαδημαϊκούς χρήστες στην επιστήμη υλικών, την πυρομεταλλουργία, την υδρομεταλλουργία, την ηλεκτρομεταλλουργία, τη διάβρωση, την τεχνολογία γυαλιού, την καύση, την κεραμική, τη γεωλογία κ.λπ.

Οι χρήστες έχουν πρόσβαση σε βάσεις δεδομένων θερμοδυναμικών δεδομένων για χιλιάδες ενώσεις, καθώς και σε αξιολογημένες και βελτιστοποιημένες βάσεις δεδομένων για εκατοντάδες διαλύματα μετάλλων, διαλύματα υγρών και στερεών οξειδίων, ματ, λιωμένα κ στερεά και υδατικά διαλύματα κ.λπ. Το λογισμικό FactSage αυτόματα έχει πρόσβαση σε αυτές τις βάσεις δεδομένων. Οι αξιολογημένες βάσεις δεδομένων για οξείδια, σκωρίες, κ.λπ. έχουν αναπτυχθεί με δεδομένα βιβλιογραφίας χρησιμοποιώντας προηγμένες τεχνικές μοντελοποίησης, πολλές από τις οποίες έχουν αναπτυχθεί στο CRCT. Το FactSage μπορεί επίσης να αποκτήσει πρόσβαση στις βάσεις δεδομένων για λύσεις κραμάτων που αναπτύχθηκαν από τον διεθνή όμιλο SGTE, καθώς και στις βάσεις δεδομένων για χάλυβες, κράματα ελαφρού μετάλλου και άλλα συστήματα κραμάτων που αναπτύχθηκαν από την ομάδα Spencer, GTT-Technologies και το CRCT.



Σχήμα 4.1. Εκκίνηση προγράμματος FactSage (7.0)

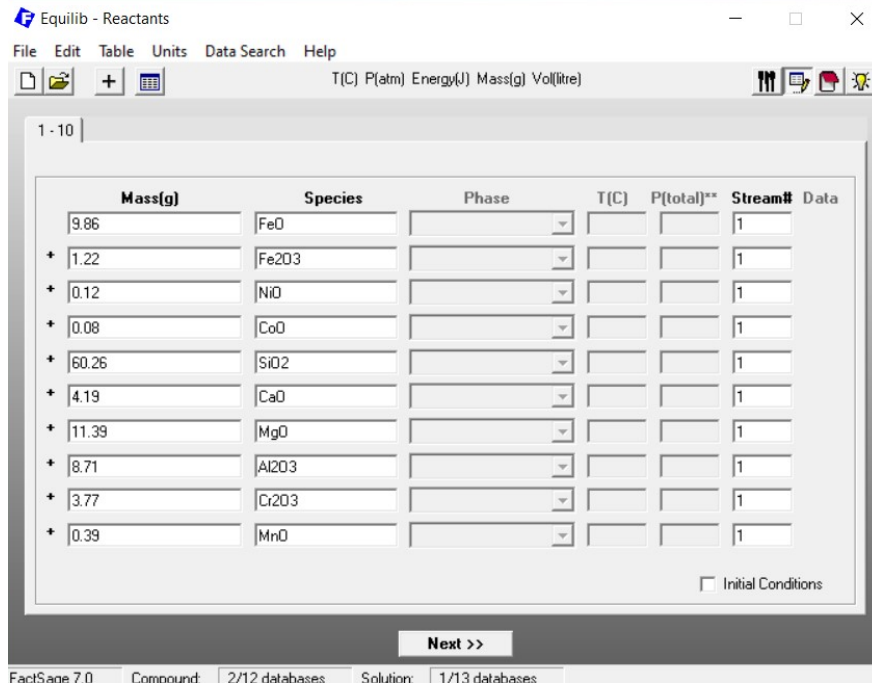
Με το FactSage μπορούν να υπολογιστούν οι συνθήκες για ισορροπίες πολλαπλών φάσεων, πολλών συνιστωσών, με μεγάλη ποικιλία λειτουργιών εξόδου, κάτω από μεγάλο εύρος περιορισμών. Ακόμα μπορούν να υπολογιστούν πολύπλοκα ισοζύγια θερμότητας.



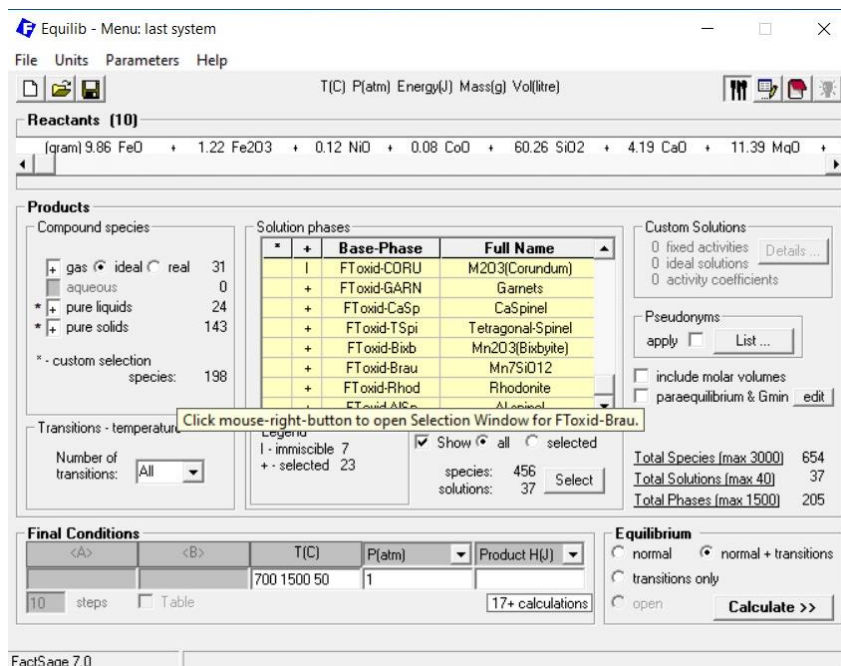
Σχήμα 4.2. Μενού λογισμικού FactSage όπου παρουσιάζονται οι ενότητες (modules) του προγράμματος.

Η ενότητα **Equilib** (Σχήμα 4.2) αποτελεί το βασικό υποπρόγραμμα ενεργειακής ελαχιστοποίησης Gibbs του FactSage και το πιο δημοφιλές πρόγραμμα. Υπολογίζει τις συγκεντρώσεις χημικών ειδών όταν συγκεκριμένα στοιχεία ή ενώσεις αντιδρούν (ή αντιδρούν εν μέρει) για να φθάσουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο χρήστης κάνει τρεις καταχωρήσεις όπως φαίνεται στο Παράθυρο Αντιδραστηρίων Equilib (Σχήμα 4.3) και στο Παράθυρο Μενού (Σχήμα 4.4)

- 1^η καταχώρηση: Ορίζονται τα αντιδραστήρια.(Σχήμα 4.3)
- 2^η καταχώρηση: Επιλέγονται οι βάσεις δεδομένων.(Σχήμα 4.4)
- 3^η καταχώρηση: Ορίζονται οι τελικές συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης ή άλλοι περιορισμοί και στη συνέχεια γίνεται ο υπολογισμός («Calculate»). (Σχήμα 4.4)

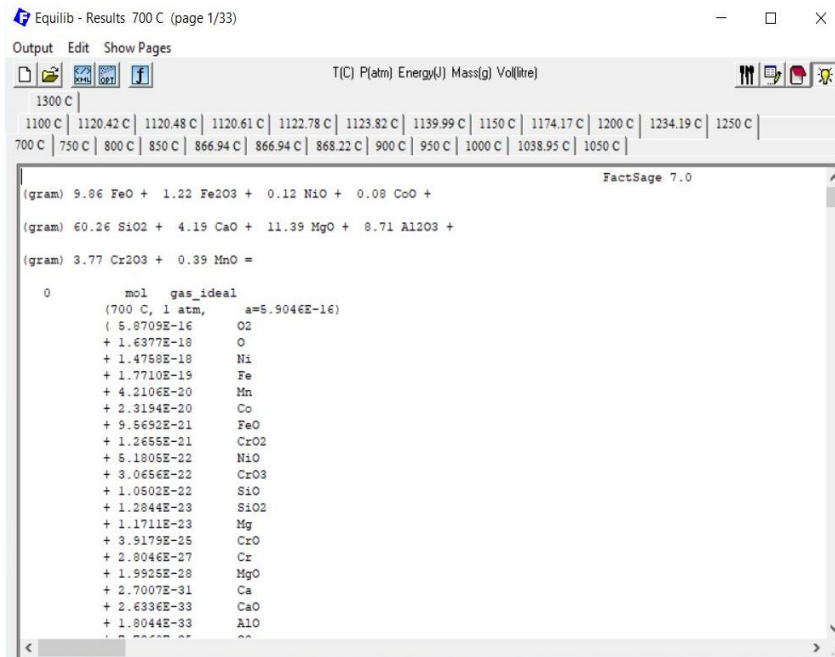


Σχήμα 4.3. Εισαγωγή χημικών ενώσεων και μαζών του συστήματος.



Σχήμα 4.4. Επιλογή των βάσεων δεδομένων και συνθηκών της θερμοδυναμικής μελέτης.

Όταν ολοκληρωθεί ο υπολογισμός, εμφανίζεται αυτόματα το παράθυρο αποτελεσμάτων όπου το Equilib παρέχει τα προϊόντα ισορροπίας της αντίδρασης και όπου τα αποτελέσματα μπορούν να εμφανίζονται σε μορφές εξόδου $F * A * C * T$ και ChemSage. Οι ποσότητες του προϊόντος ισορροπίας είναι θετικές, ικανοποιούν τους περιορισμούς της ισορροπίας μάζας σε σχέση με τα συστατικά του συστήματος και αντιστοιχούν στην χαμηλότερη δυνατή ενέργεια Gibbs για τη συγκεκριμένη επιλογή πιθανών προϊόντων.



Σχήμα 4.5. Παρουσίαση αποτελεσμάτων.

Τέλος Equilib χρησιμοποιεί τον αλγόριθμο ελαχιστοποίησης ενέργειας Gibbs και τις θερμοχημικές λειτουργίες του ChemSage και προσφέρει μεγάλη ευελιξία στον τρόπο με τον οποίο μπορούν να πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί. Μπορεί να επεξεργαστεί τα αποτελέσματα με πολλούς τρόπους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέγοντας στον άξονα χ την θερμοκρασία (°C) και στον άξονα ψ την μάζα (gram.) δημιουργήθηκαν διαγράμματα φάσης.

5. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ FACTSage

5.1 Γενικά

Κύριο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εξέταση των χαρακτηριστικών της σκωρίας της ηλεκτρικής καμίνου εμβαπτιζόμενου τόξου της εταιρείας ΛΑΡΚΟ που πρόκειται να σχηματισθεί με την ολική ή μερική αντικατάσταση των εγχώριων μεταλλευμάτων Αγίου Ιωάννη, Ευβοίας και Καστοριάς από τροπικά μεταλλεύματα Γουατεμάλας. Τα μεταλλεύματα αυτά διαφέρουν σημαντικά ως προς τη σύστασή τους η οποία δίδεται αναλυτικά στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Χημική ανάλυση μεταλλευμάτων (% ε.ξ.)

Συστατικό	MEE (% ε.ξ.)	MEI (% ε.ξ.)	MEK (% ε.ξ.)	MEΓ (% ε.ξ.)
H ₂ O	4,49	6,96	11,72	48,04
C	0,44	0,71	1,36	0,14
S	0,06	0,06	0,03	0,22
FeO	0,00	0,00	0,00	0,43
Fe ₂ O ₃	44,96	47,91	24,53	16,45
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00
NiO	1,28	1,11	1,55	2,24
CoO	0,07	0,07	0,07	0,52
SiO ₂	33,90	24,85	32,45	45,40
CaO	2,35	3,23	6,86	0,41
MgO	3,63	3,05	16,50	22,12
Al ₂ O ₃	5,50	8,65	1,51	3,39
Cr ₂ O ₃	2,98	2,63	1,16	0,92
MnO	0,34	0,29	0,46	0,19
As ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,03
Απώλεια πύρωσης	4,48	7,43	13,51	7,55
Σύνολο	100,00	100,00	100,00	100,00

Εξετάστηκαν πειραματικά στα πλαίσια προηγούμενων εργασιών οκτώ (8) συνολικά σενάρια αντικατάστασης εγχώριων μεταλλευμάτων που συνοψίζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2. Εναλλακτικά σενάρια

A/A	MEE* (% ε.ξ.)	MEI (% ε.ξ.)	MEK (% ε.ξ.)	MEΓ (% ε.ξ.)	Γαι. (kg/tn ΞΛ)	Pellets (kg/tn ΞΛ)
1	60	20	20	0	100	150
2	60	20	0	20	100	150
3	60	10	0	30	100	150
4	60	0	0	40	100	150
5	0	0	0	100	50	150
6	0	0	0	100	40	150
7	0	0	0	100	30	150
8	60	20	20	0	50	150

* MEE: Μετάλλευμα Ευβοίας, MEI: Μετάλλευμα Αγίου Ιωάννη, MEK: Μετάλλευμα Καστοριάς, MEG: Μετάλλευμα Γουατεμάλας, Γαι.: Γαιάνθρακας

Πραγματοποιήθηκαν πειραματικές δοκιμές αναγωγικής τήξης σε θερμοκρασία 1600°C περίπου 60 g μεταλλουργικού μείγματος που προέκυψε με αναμίξεις μεταλλευμάτων MEE, MEI, MEK και Γουατεμάλας, με γαιάνθρακα και pellets σε αναλογίες που περιγράφονται από τον Πίνακα 5.2. Ακολούθως έγινε πειραματικός προσδιορισμός της σύστασης του παραχθέντος μετάλλου και όπου ήταν δυνατόν και της σκωρίας (NTUA 2019). Με βάση τα αποτελέσματα αυτών των προσδιορισμών υπολογίστηκε το βάρος του κάθε στοιχείου στη σκωρία που δίδεται στους επομένους πίνακες οι οποίοι αποτελούν τα βασικά στοιχεία εισόδου για τον υπολογισμό της σύστασης της σκωρίας και θερμοδυναμική της ανάλυση σε διάφορες θερμοκρασίες με το πρόγραμμα FactSage.

Πίνακας 5.3. Μάζα στοιχείων στη σκωρία (g)

Στοιχείο	Μίγμα 1	Μίγμα 2	Μίγμα 3	Μίγμα 4	Μίγμα 5	Μίγμα 6	Μίγμα 7	Μίγμα 8
Fe	2.6856	2.1845	1.0780	0.8448	1.7430	3.2346	4.4289	10.6267
Ni	0.0304	0.0390	0.0345	0.0341	0.1026	0.1442	0.2406	0.1026
Co	0.0204	0.0204	0.0204	0.0204	0.0000	0.0002	0.0000	0.0082
Si	8.8846	9.3417	9.4392	9.5371	11.6774	11.7567	11.8361	9.1640
Ca	1.0749	0.8232	0.7779	0.7329	0.2427	0.2430	0.2428	1.1098
Mg	2.1664	2.3881	2.9203	3.4525	6.8452	6.9012	6.9604	2.2534
Al	1.4547	1.5683	1.4626	1.3570	1.1770	1.1785	1.1798	1.4730
Cr	0.8146	0.7833	0.7111	0.6025	0.3772	0.3913	0.3798	0.9047
Mn	0.0948	0.0861	0.0856	0.0850	0.0885	0.0886	0.0894	0.0991
As	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Στην ανάλυση που ακολουθεί εξετάστηκαν οι σκωρίες που προκύπτουν μόνο από τα μίγματα 1, 4, 5, 7 και 8.

Με βάση το βάρος των στοιχείων που περιέχονται στην κάθε σκωρία προσδιορίστηκε η χημική της ανάλυση εκφρασμένη ως οξείδια μετάλλων και στη συνέχεια δημιουργήθηκαν στο FactSage οι συνθέσεις της κάθε σκωρίας για τις οποίες προσδιορίστηκαν οι φάσεις που σχηματίζονται σε κάθε διαφορετική θερμοκρασία. Με δεδομένο ότι ο σίδηρος μπορεί να εμφανιστεί είτε με την δισθενή ή την τρισθενή του μορφή (FeO ή Fe₂O₃) έγινε ανάλυση ευαισθησίας όπου ως μεταβαλλόμενη παράμετρος ήταν το ποσοστό του σιδήρου που εμφανίζεται με την μορφή του FeO, η οποία μεταβαλλόταν από το 100% έως το 0% με βήμα 10%.

Στη συνέχεια αφού επιλέχθηκε η αναλογία FeO προς Fe₂O₃ 90% έγινε σύγκριση ανά δύο των αποτελεσμάτων των επικρατουσών φάσεων στο σύστημα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

5.2 Μίγμα 1

5.2.1 Χημική ανάλυση σκωρίας

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της σκωρίας εκφρασμένη ως οξείδια στοιχείων που προέκυψε από την κατεργασία του μίγματος 1 δίδεται στον επόμενο Πίνακα 5.4.

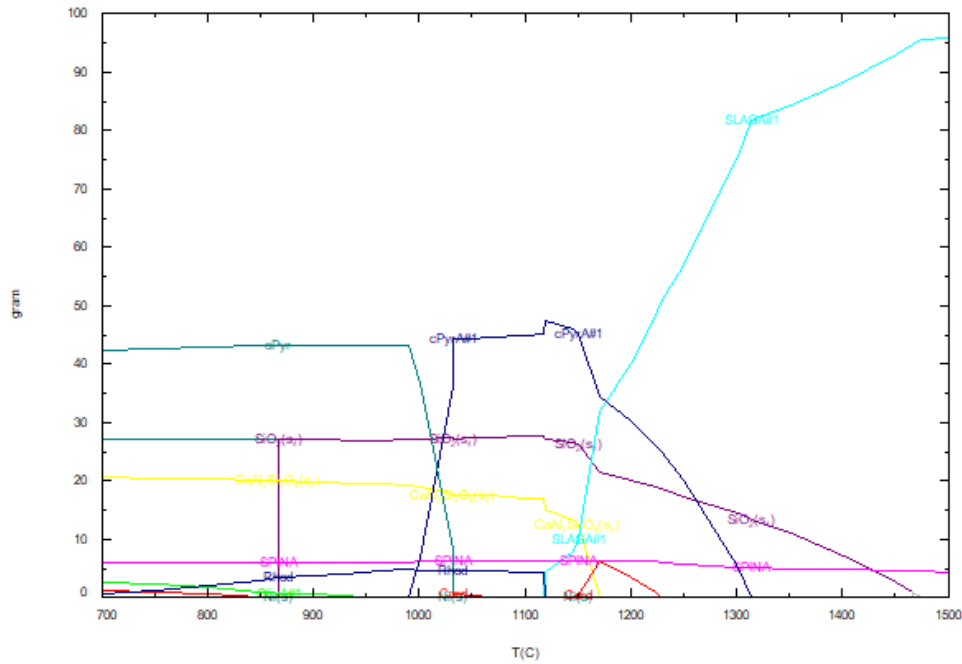
Πίνακας 5.4. Υπολογιζόμενη χημική ανάλυση σκωρίας για τις διάφορες πιθανές αναλογίες FeO-Fe₂O₃ (% κ.β)

Συστ.	Αναλογίες FeO-Fe ₂ O ₃ (% κ.β)										
	100-0	90-10	80-20	70-30	60-40	50-50	40-60	30-70	20-80	10-90	0-100
FeO	10,97	9,86	8,75	7,65	6,55	5,45	4,36	3,26	2,17	1,08	0,00
Fe ₂ O ₃	0	1,22	2,43	3,64	4,85	6,06	7,26	8,46	9,66	10,85	12,04
NiO	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
CoO	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
SiO ₂	60,34	60,26	60,19	60,12	60,04	59,97	59,90	59,82	59,75	59,68	59,61
CaO	4,20	4,19	4,18	4,18	4,17	4,17	4,16	4,16	4,15	4,15	4,14
MgO	11,40	11,39	11,38	11,36	11,35	11,33	11,32	11,31	11,29	11,28	11,27
Al ₂ O ₃	8,72	8,71	8,70	8,69	8,68	8,67	8,66	8,65	8,64	8,63	8,62
Cr ₂ O ₃	3,78	3,77	3,77	3,77	3,76	3,76	3,75	3,75	3,74	3,74	3,73
MnO	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,38	0,38	0,38
As ₂ O ₃	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σύν.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5.2.2 Θερμοδυναμική ανάλυση με το FactSage

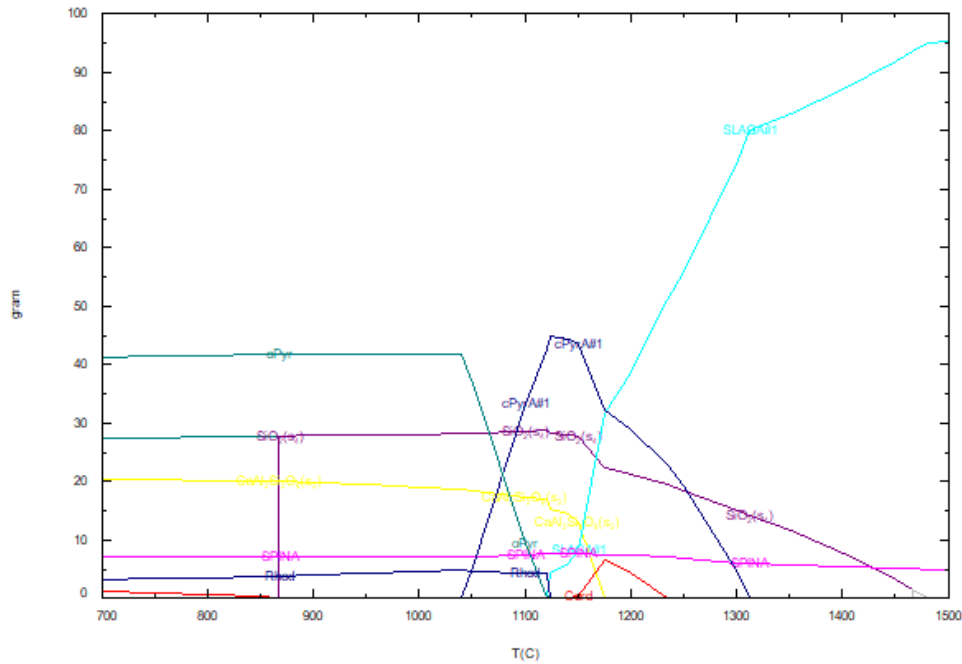
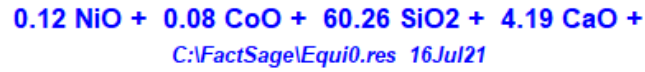
Με βάση τη θερμοδυναμική ανάλυση που έγινε με το πρόγραμμα FactSage, όπου εισήχθησαν τα συστατικά της σκωρίας που προκύπτει από το μίγμα 1, οι φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία που προκύπτει από το μίγμα 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις διάφορες αναλογίες οξειδίων του σιδήρου των φάσεων απεικονίζονται στα επόμενα σχήματα 5.1 – 5.11.

0.12 NiO + 0.08 CoO + 60.34 SiO₂ + 4.20 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



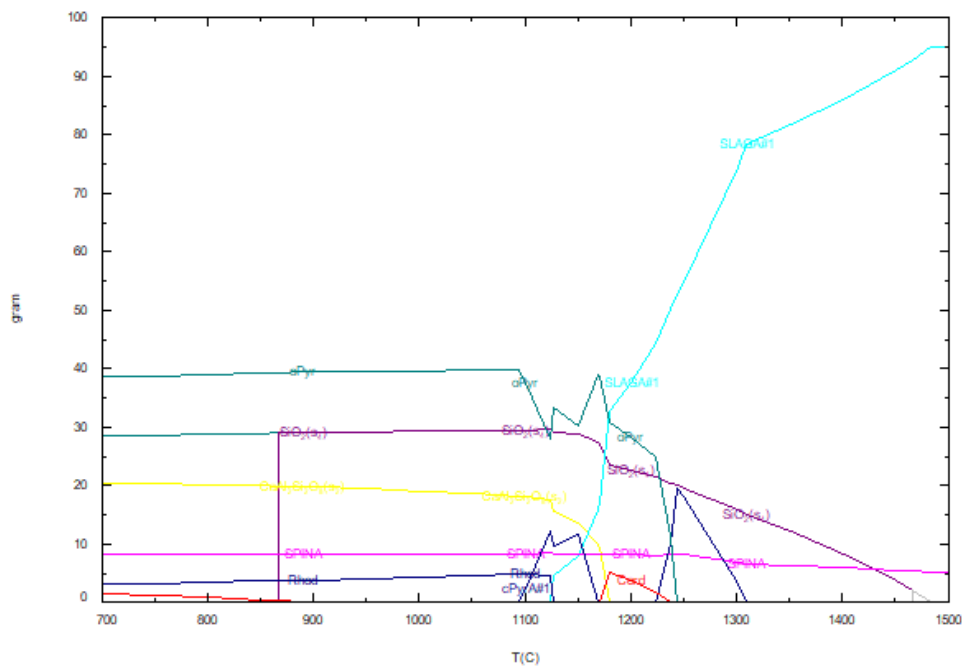
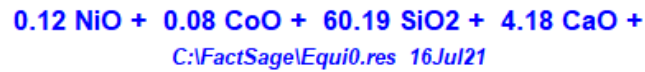
Σχήμα 5.1. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 100:0

Σύμφωνα με το σχήμα 5.1 σε θερμοκρασίες κάτω από τους 1000°C η κύρια φάση της σκωρίας είναι ο ορθοπυρόξενος (oPyr) και ακολουθούν το SiO₂ με την μορφή αρχικά του χαλαζία ο οποίος αλλάζει φάση στους 866,64°C και μετατρέπεται σε τριδύμητη, καθώς και ο ανορθίτης. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μέχρι τους 1200 oC περίπου υπερισχύει ο κλινοπυρόξενος (cPyrA#1) ενώ σε ακόμη μεγαλύτερες η σκωρία η οποία εμφανίζεται από τους 1118,80°C. Παρατηρείται επίσης η παρουσία σπινελίου αποτελούμενη κυρίως από χρωμίτη (FeCr₂O₄) ή μαγνησιοχρωμίτη (MgCr₂O₄) σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών ακόμα και στις πολύ ψηλότερες που εξετάστηκαν (1500°C).



Σχήμα 5.2. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 90:10

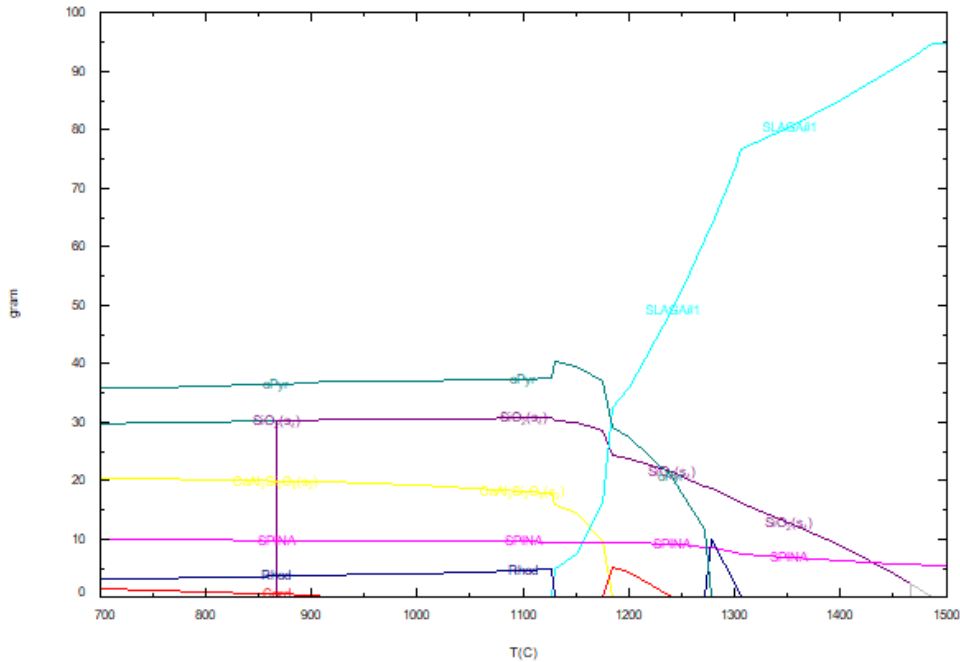
Σύμφωνα με το σχήμα 5.2 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με την αναλογία 100:0 είναι η μικρότερη περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου. Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1120.21°C).



Σχήμα 5.3. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 80:20

Σύμφωνα με το σχήμα 5.3 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με την αναλογία 100:0 και με την αναλογία 90:10 είναι ακόμα μικρότερη η περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου (cPyA#1). Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1126,06°C).

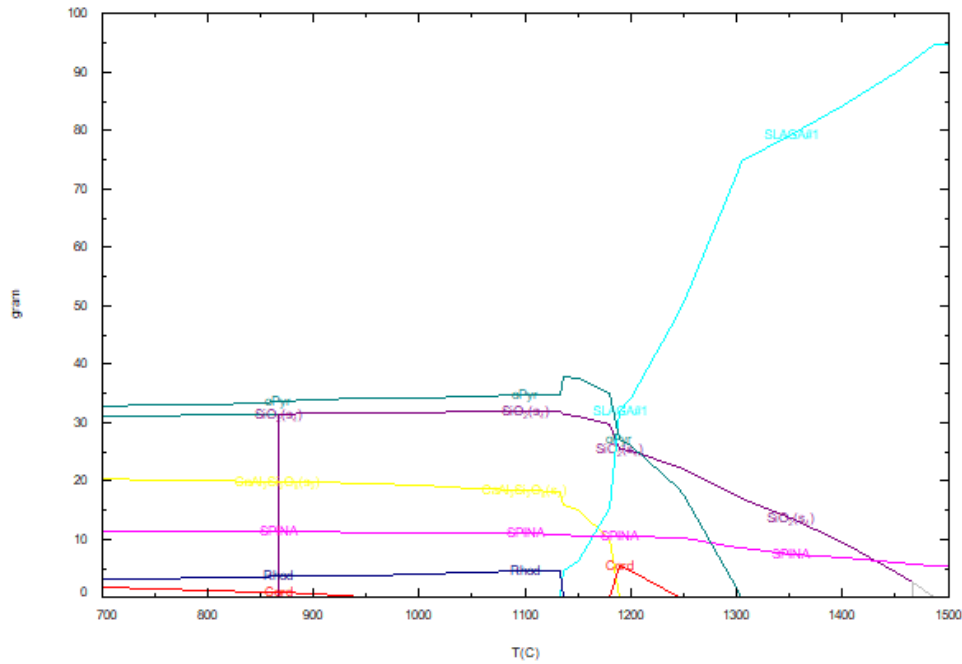
0.12 NiO + 0.08 CoO + 60.12 SiO₂ + 4.18 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



Σχήμα 5.4. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 70:30

Σύμφωνα με το σχήμα 5.4 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με τις προηγούμενες αναλογίες είναι ότι δεν παρατηρείται καθόλου περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η συγκέντρωση της φάσης του σπινελίου (SPINA) είναι μεγαλύτερη ενώ σε υψηλότερες μειώνεται σε επίπεδα όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις. Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1129,98°C).

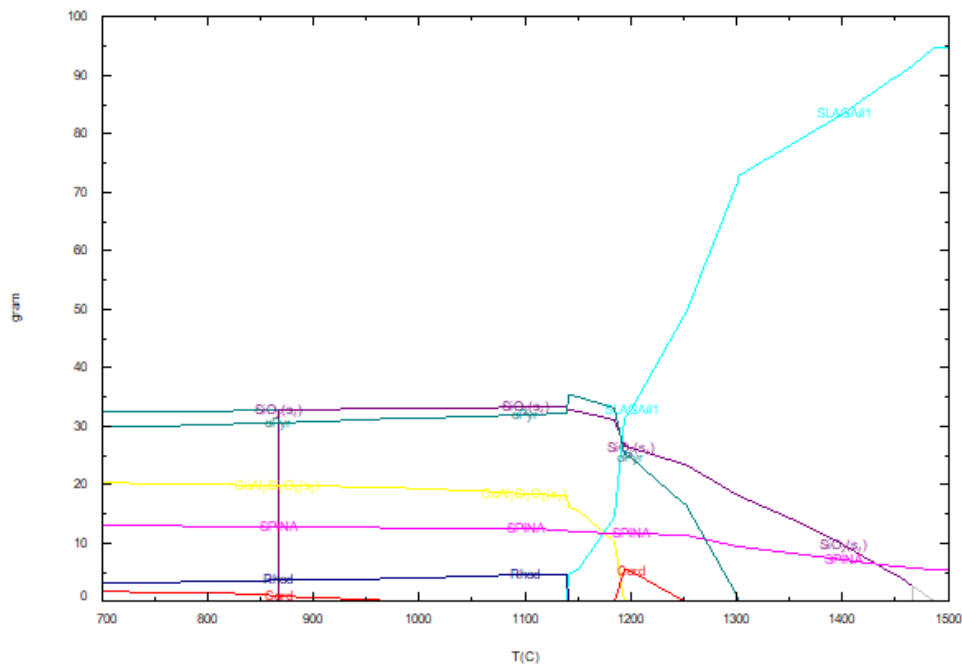
0.12 NiO + 0.08 CoO + 60.04 SiO₂ + 4.17 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



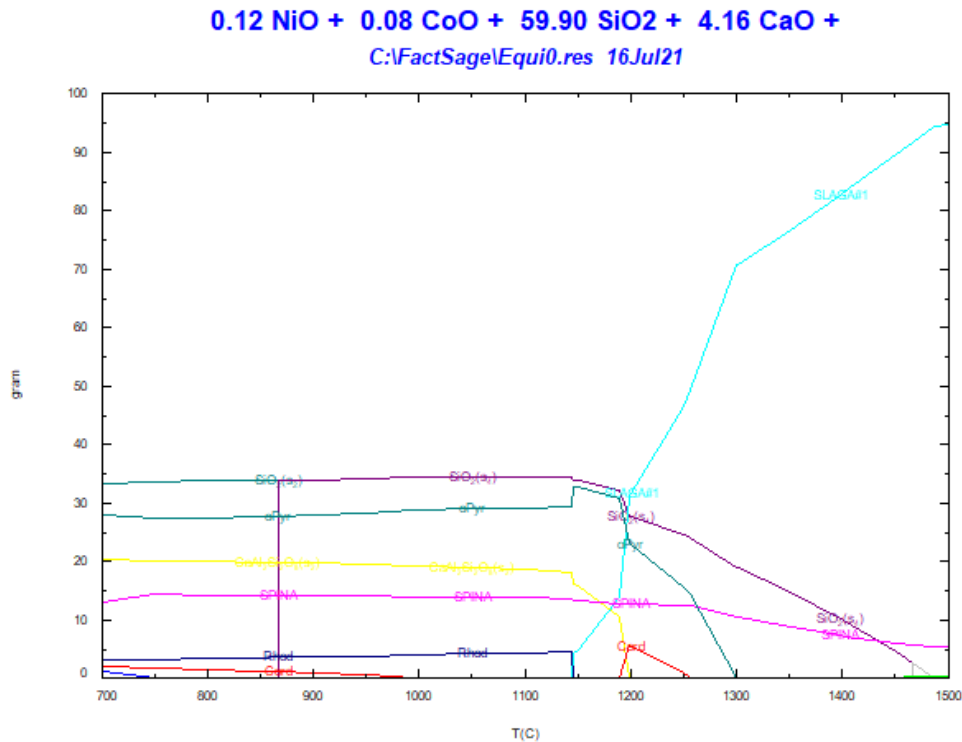
Σχήμα 5.5. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 60:40

Σύμφωνα με το σχήμα 5.5 δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με την προηγούμενη αναλογία, μόνο μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του σπινελίου και της θερμοκρασίας έναρξης τήξης της σκωρίας σε λίγο μεγαλύτερη θερμοκρασία (1135,20°C).

0.12 NiO + 0.08 CoO + 59.97 SiO₂ + 4.17 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



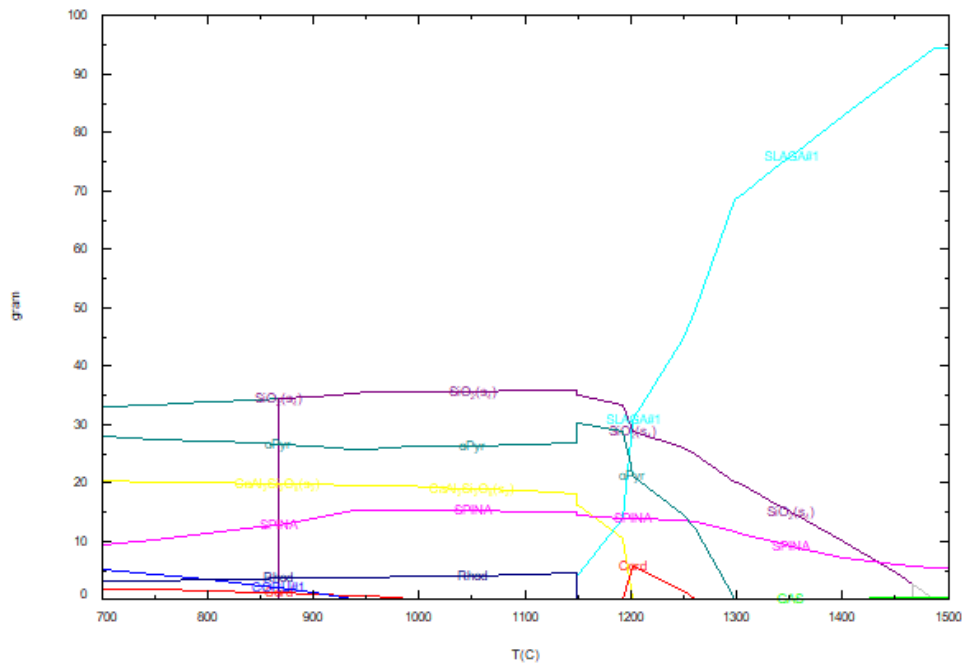
Σχήμα 5.6. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 50:50



Σχήμα 5.7. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 40:60

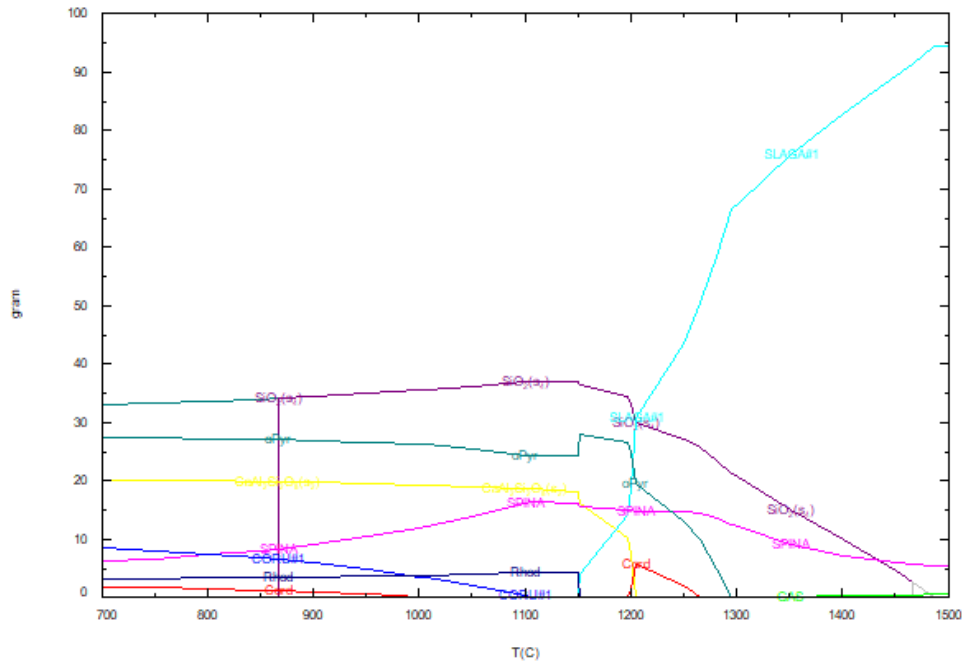
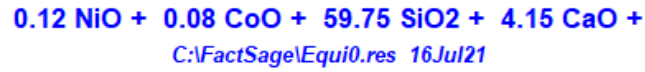
Οι ίδιες με την προηγούμενη περίπτωση τάση ακολουθείται και στην αναλογία FeO-Fe₂O₃ 50:50 και 40:60. Μειώθηκε ελαφρά η συγκέντρωση του ορθοπυρόξενου, αυξήθηκε η συγκέντρωση του SiO₂ και του σπινέλιου, ενώ η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας συνέχισε την μικρή της αύξηση (1140,35°C και 1144,99°C αντίστοιχα).

0.12 NiO + 0.08 CoO + 59.82 SiO₂ + 4.16 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



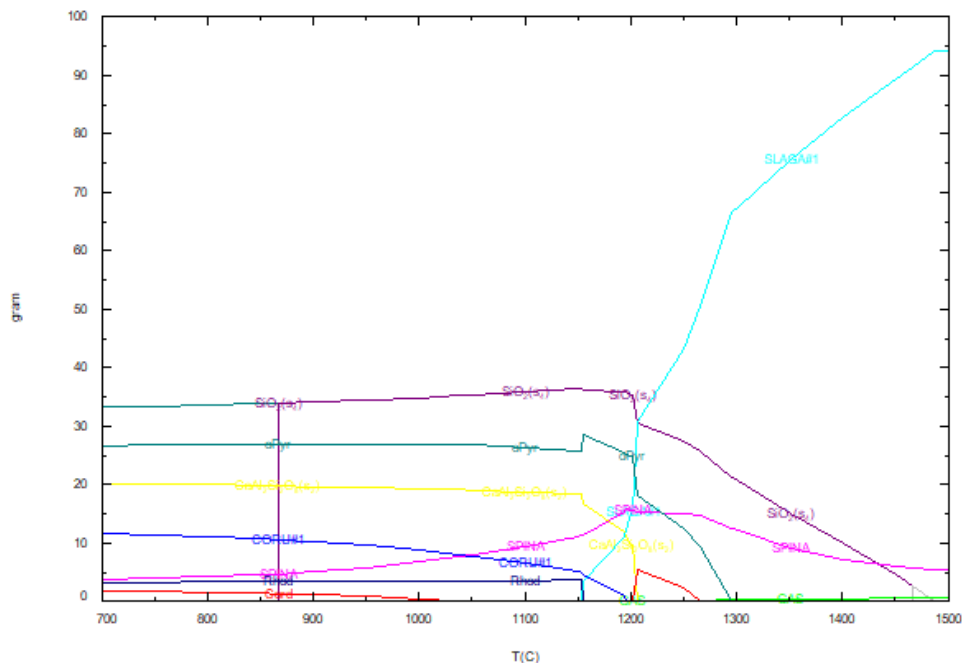
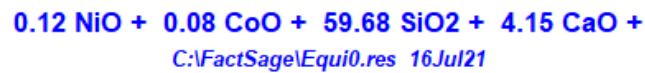
Σχήμα 5.8. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 30:70

Σε σχέση με τα προηγούμενα σε αναλογία FeO-Fe₂O₃ 30:70 παρατηρήθηκε ο σχηματισμός της συγκέντρωσης του κορουνδίου (CORU#1) σε χαμηλές θερμοκρασίες και η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας είχε μεγαλύτερη τιμή (1148,64°C)

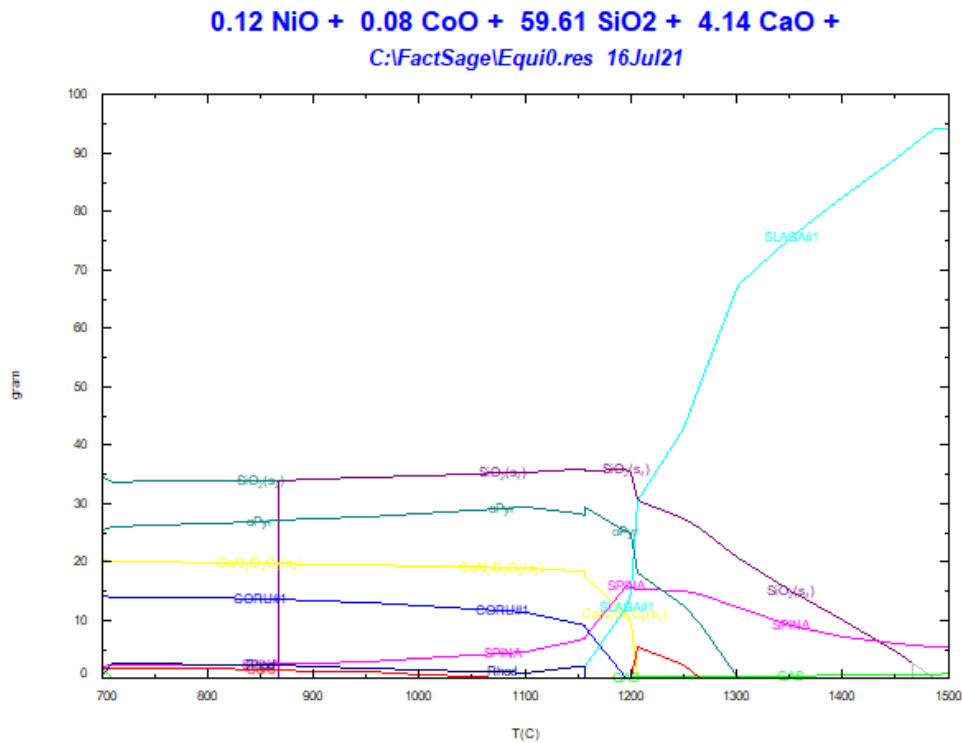


Σχήμα 5.9. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 20:80

Η ίδια με την προηγούμενη περίπτωση τάση ακολουθείται και σε αναλογία FeO-Fe₂O₃ 20:80 ενώ η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας αύξάνεται (1150°C)



Σχήμα 5.10. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 10:90



Σχήμα 5.11. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 1 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 0:100

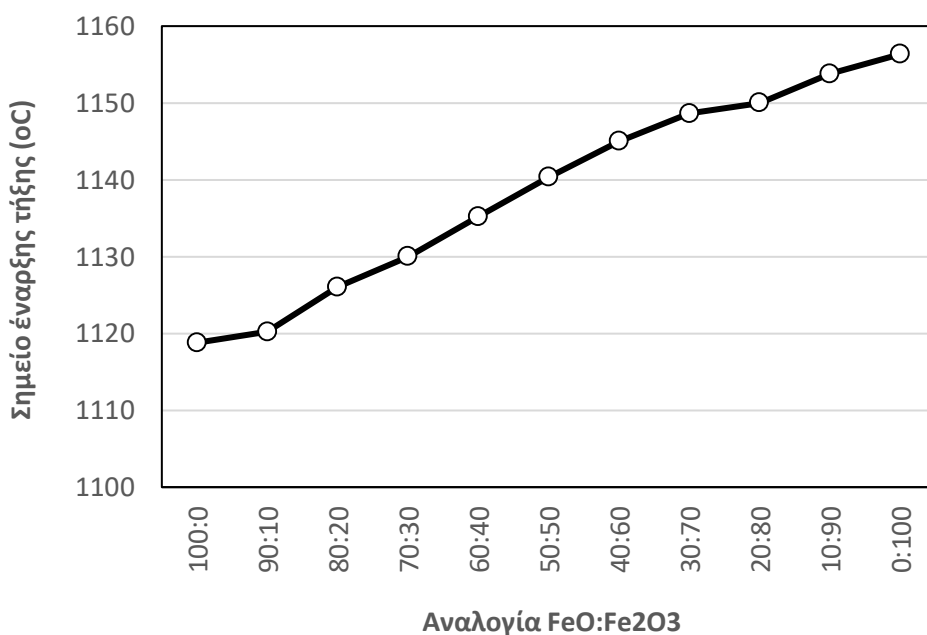
Σύμφωνα με το σχήματα 5.10 και 5.11 στην αναλογία FeO-Fe₂O₃ 10:90 και 0:100 η μόνη αλλαγή η οποία παρατηρείται είναι αύξηση της συγκέντρωσής του σπινελίου ενώ η τιμή θερμοκρασίας έναρξης τήξης της σκωρίας μεγάλωσε (1153,79°C και 1156,34°C αντίστοιχα)

Συμπερασματικά με βάση την ως άνω ανάλυση προκύπτουν τα εξής:

- Ο ορθοπυρόξενος υπάρχει σε θερμοκρασίες κάτω των 1300°C. Για δεδομένη αναλογία FeO-Fe₂O₃ η συγκέντρωσή του παραμένει περίπου σταθερή στους μέχρι τους 1200°C και στην συνέχεια μέχρι τους 1300°C μειώνεται μέχρι τον μηδενισμό της. Η συγκέντρωσή του μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας Fe₂O₃.
- Ο κλινοπυρόξενος εμφανίζεται σε θερμοκρασίες περίπου από 1000-1300 °C αλλά μειώνεται δραματικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του Fe₂O₃ της σκωρίας και παύει να υπάρχει όταν η αναλογία FeO-Fe₂O₃ είναι μικρότερη από την αναλογία 70:30.
- Το SiO₂ εμφανίζεται με την μορφή του χαλαζία σε χαμηλές θερμοκρασίες και αλλάζει φάση σε τριδυμήτη στους 866.64 °C. Σε θερμοκρασίες περίπου 1200 °C ξεκινάει η τήξη και η διάλυση του στην σκωρία που ολοκληρώνεται ανάλογα με την περίπτωση σε θερμοκρασίες 1450-1500 °C. Η αύξηση της σχετικής συγκέντρωσης

του Fe_2O_3 στην σκωρία οδηγεί την αύξηση της περιεκτικότητας του SiO_2 στις χαμηλές θερμοκρασίες.

- Ο σπινέλιος παραμένει σταθερός σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος και σε μεγάλες συγκεντρώσεις FeO παραμένει ως σταθερή ξεχωριστή στερεή φάση ακόμα και στους $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Με την αύξηση της σχετικής συγκέντρωσης του Fe_2O_3 αυξάνει σε αρχικά η συγκέντρωση του σπινελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες που αποτελείται κυρίως από χρωμίτη και μαγνησιοχρωμίτη, αλλά σε υψηλότερες μειώνεται. Περαιτέρω αύξησης της συγκέντρωσης του Fe_2O_3 πέραν της αναλογίας $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 20:80 οδηγεί στην μείωση της συγκέντρωσης του σπινελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας αυξάνεται με την αύξηση της προσθήκης από τους $1118,80-1156,34\text{ }^\circ\text{C}$ όπως εμφανίζεται στο σχήμα 5.12



Σχήμα 5.12. Θερμοκρασίας έναρξης τήξης σκωρίας σε συνάρτηση με την αναλογία $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$

5.3 Μίγμα 4

5.3.1 Χημική ανάλυση σκωρίας

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της σκωρίας εκφρασμένα ως οξειδία στοιχείων που προέκυψε από την κατεργασία του μίγματος 4 δίδεται στον επόμενο Πίνακα 5.5.

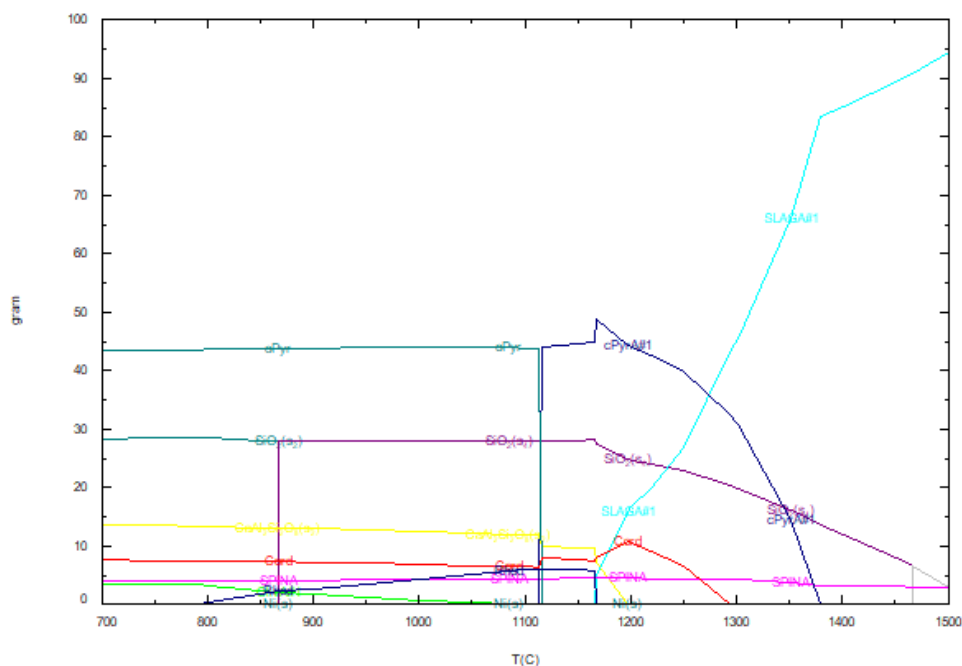
Πίνακας 5.5. Υπολογιζόμενη χημική ανάλυση σκωρίας για τις διάφορες πιθανές αναλογίες FeO-Fe₂O₃ (% κ.β)

Συστ.	Αναλογίες FeO-Fe ₂ O ₃ (% κ.β)										
	100-0	90-10	80-20	70-30	60-40	50-50	40-60	30-70	20-80	10-90	0-100
FeO	3,42	3,08	2,74	2,39	2,05	1,71	1,37	1,02	0,68	0,34	0,00
Fe ₂ O ₃	0	0,38	0,76	1,14	1,52	1,90	2,28	2,66	3,04	3,41	3,79
NiO	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
CoO	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
SiO ₂	64,28	64,26	64,23	64,21	64,18	64,16	64,14	64,11	64,09	64,06	64,04
CaO	2,84	2,84	2,84	2,84	2,83	2,83	2,83	2,83	2,83	2,83	2,83
MgO	18,04	18,03	18,02	18,02	18,01	18,00	18,00	17,99	17,98	17,98	17,97
Al ₂ O ₃	8,08	8,07	8,07	8,07	8,07	8,06	8,06	8,06	8,05	8,05	8,05
Cr ₂ O ₃	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77	2,77	2,76	2,76
MnO	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,34	0,34	0,34	0,34
As ₂ O ₃	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σύν.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5.3.2 Θερμοδυναμική ανάλυση με το FactSage

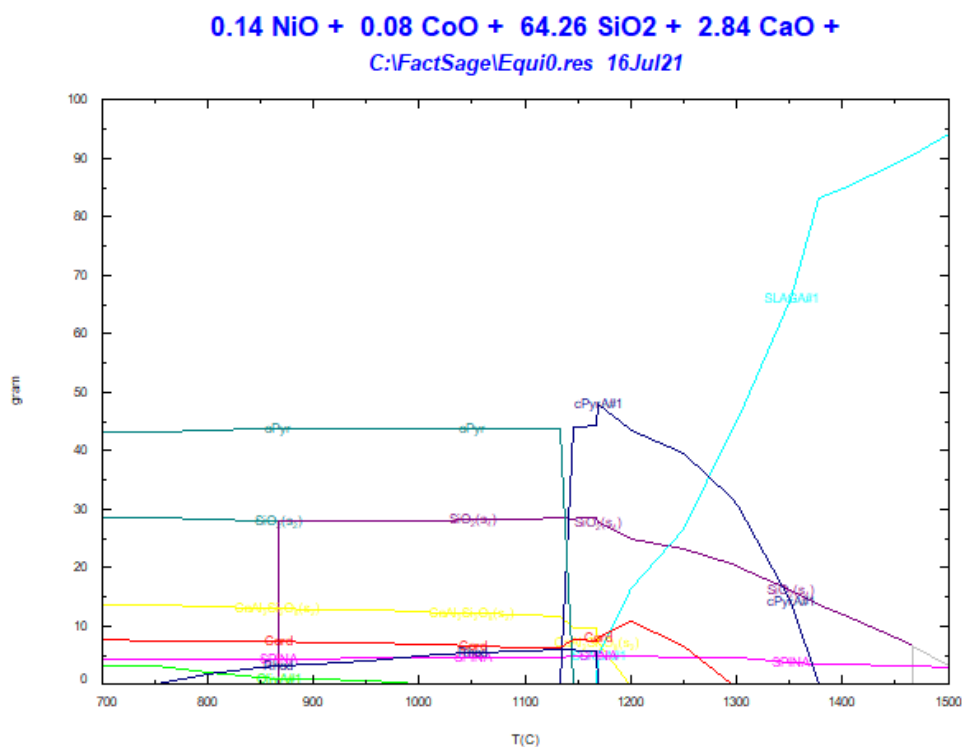
Με βάση τη θερμοδυναμική ανάλυση που έγινε με το πρόγραμμα FactSage, όπου εισήχθησαν τα συστατικά της σκωρίας που προκύπτει από το μίγμα 4, οι φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία που προκύπτει από το μίγμα 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις διάφορες αναλογίες οξειδίων του σιδήρου των φάσεων απεικονίζονται στα επόμενα σχήματα 5.13 – 5.23.

0.14 NiO + 0.08 CoO + 64.28 SiO₂ + 2.84 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



Σχήμα 5.13. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 100:0

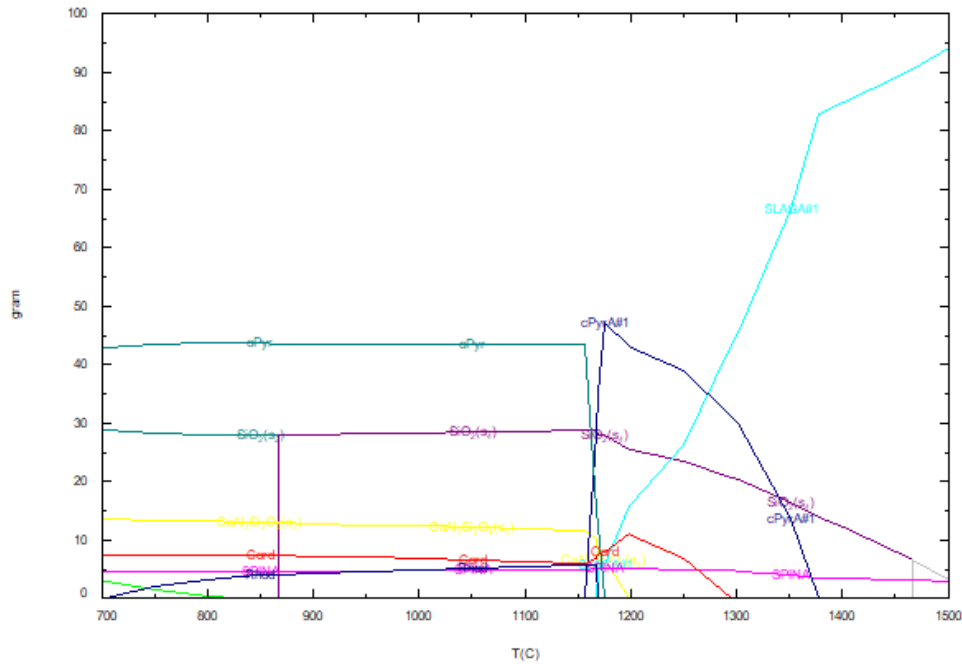
Σύμφωνα με το σχήμα 5.13 σε θερμοκρασίες κάτω από τους 1000°C η κύρια φάση της σκωρίας είναι ο οθροπυρόξενος (oPyx) και ακολουθούν το SiO₂ με την μορφή αρχικά του χαλαζία ο οποίος αλλάζει φάση στους 866,64°C και μετατρέπεται σε τριδυμήτη, καθώς και ο ανορθίτης. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μέχρι τους 1300 °C περίπου υπερισχύει ο κλινοπυρόξενος (cPyx#1) ενώ σε ακόμη μεγαλύτερες η σκωρία η οποία εμφανίζεται από τους 1167,57°C. Παρατηρείται επίσης η παρουσία σπινελίου αποτελούμενη κυρίως από χρωμίτη (FeCr₂O₄) ή μαγνησιοχρωμίτη (MgCr₂O₄) σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών ακόμα και στις πολύ ψηλότερες που εξετάστηκαν (1500°C).



Σχήμα 5.14. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 90:10

Σύμφωνα με το σχήμα 5.14 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με την αναλογία 100:0 είναι η μικρότερη περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου. Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1168,24°C).

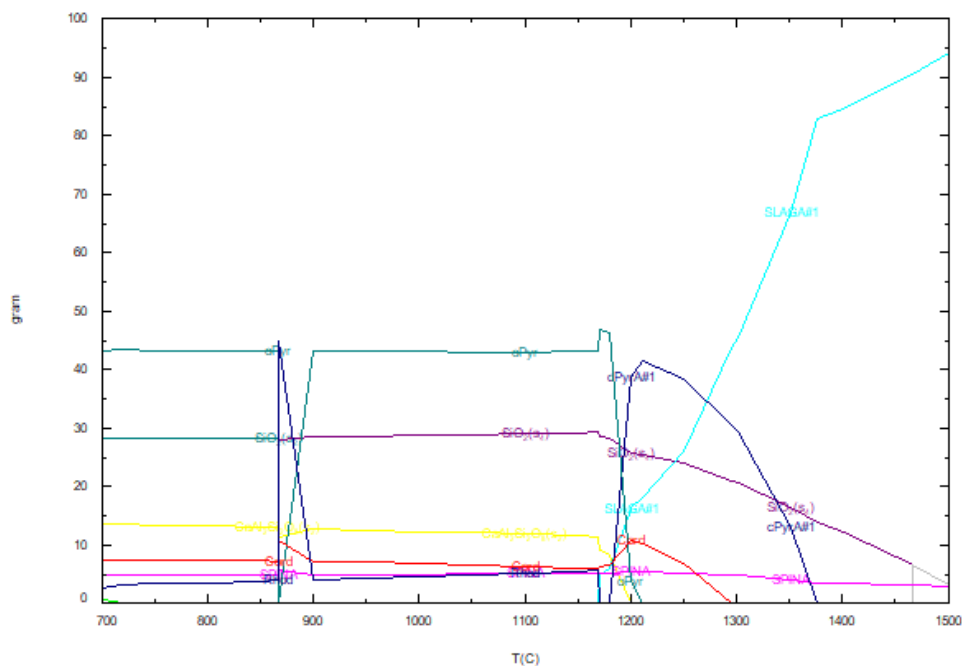
0.14 NiO + 0.08 CoO + 64.23 SiO₂ + 2.84 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



Σχήμα 5.15. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 80:20

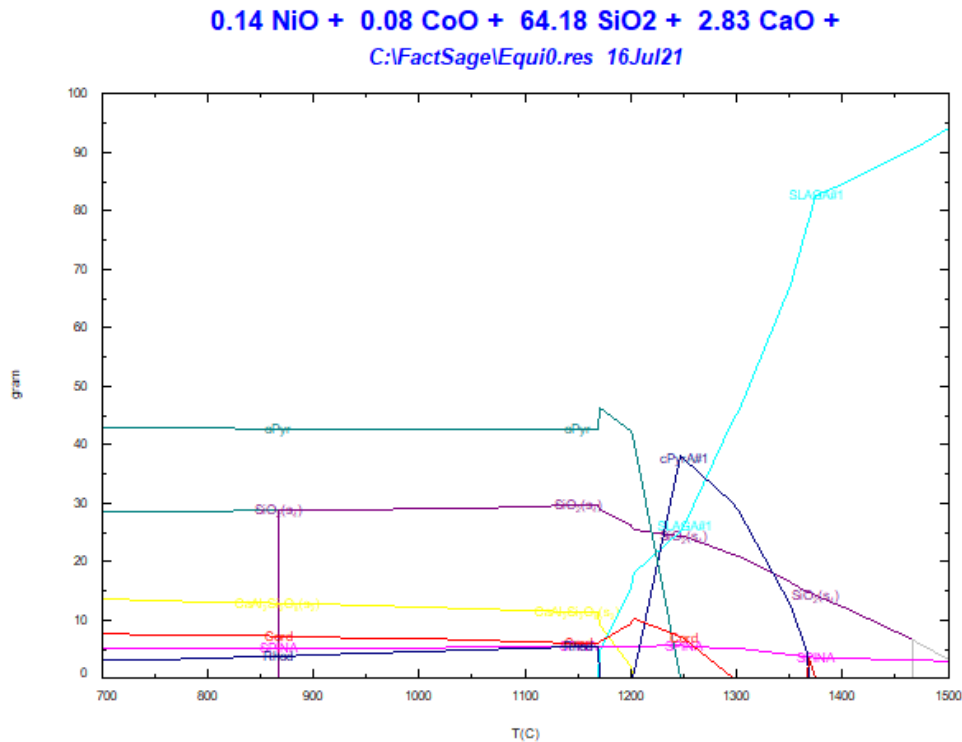
Σύμφωνα με το σχήμα 5.15 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με την αναλογία 100:0 και με την αναλογία 90:10 είναι ακόμα μικρότερη η περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου (cPyA#1). Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1168,85°C).

0.14 NiO + 0.08 CoO + 64.21 SiO₂ + 2.84 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



Σχήμα 5.16. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 70:30

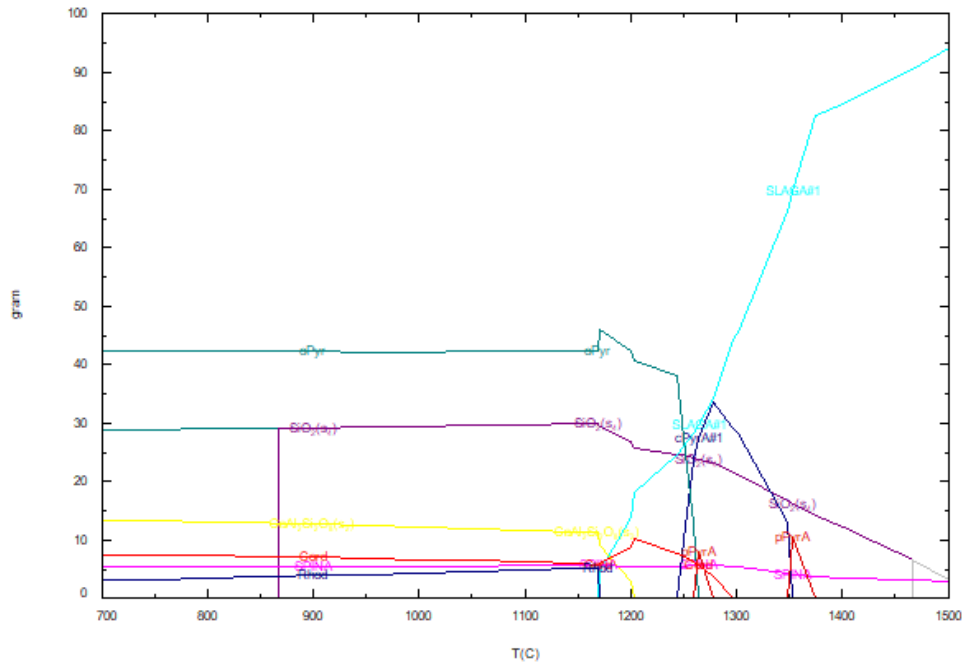
Σύμφωνα με το σχήμα 5.16 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με τις προηγούμενες αναλογίες είναι . Παρατηρείται ακόμη η περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου μειωμένη. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η συγκέντρωση της φάσης του σπινελίου (SPINA) είναι μεγαλύτερη ενώ σε υψηλότερες μειώνεται σε επίπεδα όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις. Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1169,5°C).



Σχήμα 5.17. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 60:40

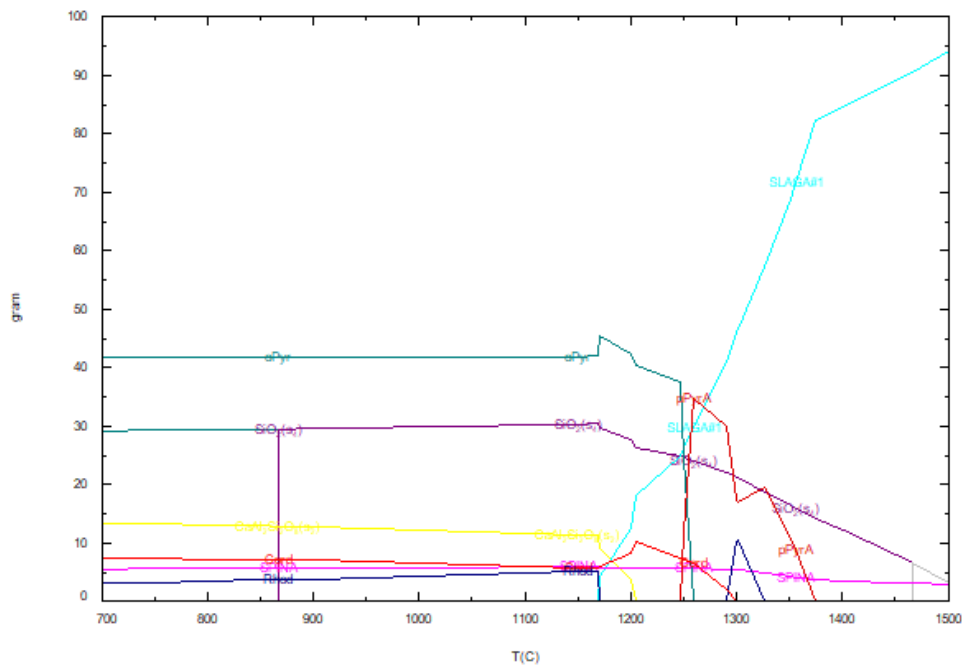
Σύμφωνα με το σχήμα 5.17 δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με την αναλογία αναλογία FeO-Fe₂O₃ 80:20, η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας σε λίγο μεγαλύτερη θερμοκρασία (1169,77°C).

0.14 NiO + 0.08 CoO + 64.16 SiO₂ + 2.83 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



Σχήμα 5.18. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 50:50

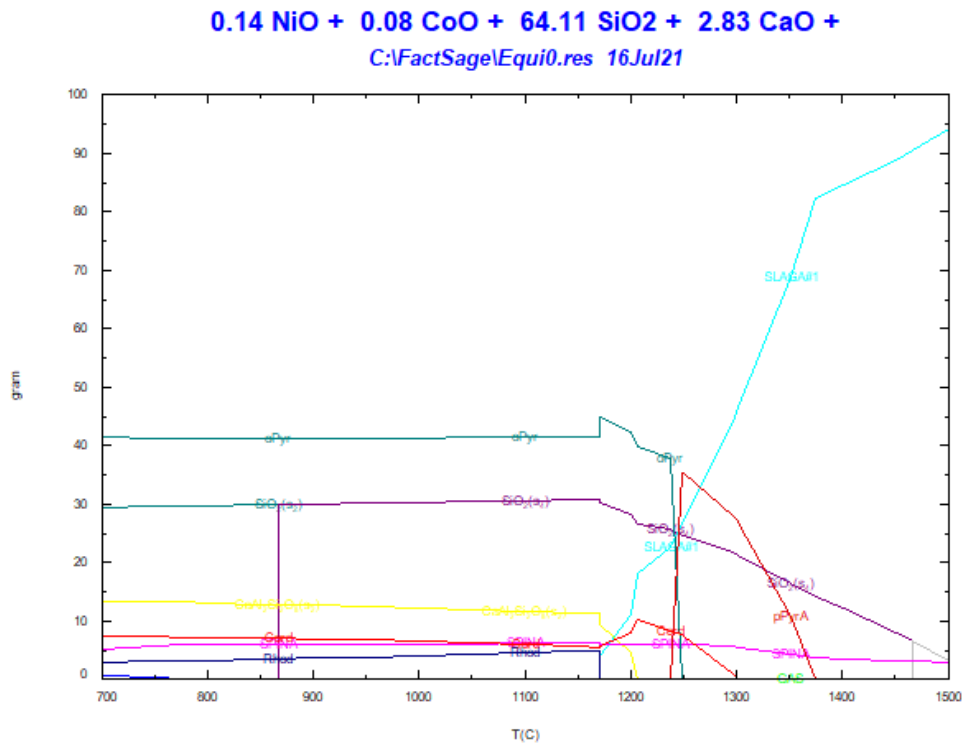
0.14 NiO + 0.08 CoO + 64.14 SiO₂ + 2.83 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



Σχήμα 5.19. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 40:60

Στην αναλογία FeO-Fe₂O₃ 50:50 έχουμε εμφάνιση συγκέντρωσης πρωτοπυρόξενου και με την αναλογία 40:60 αυξάνεται η περιοχή σταθερότητας του πρωτοπυρόξενου, σε αντίθεση

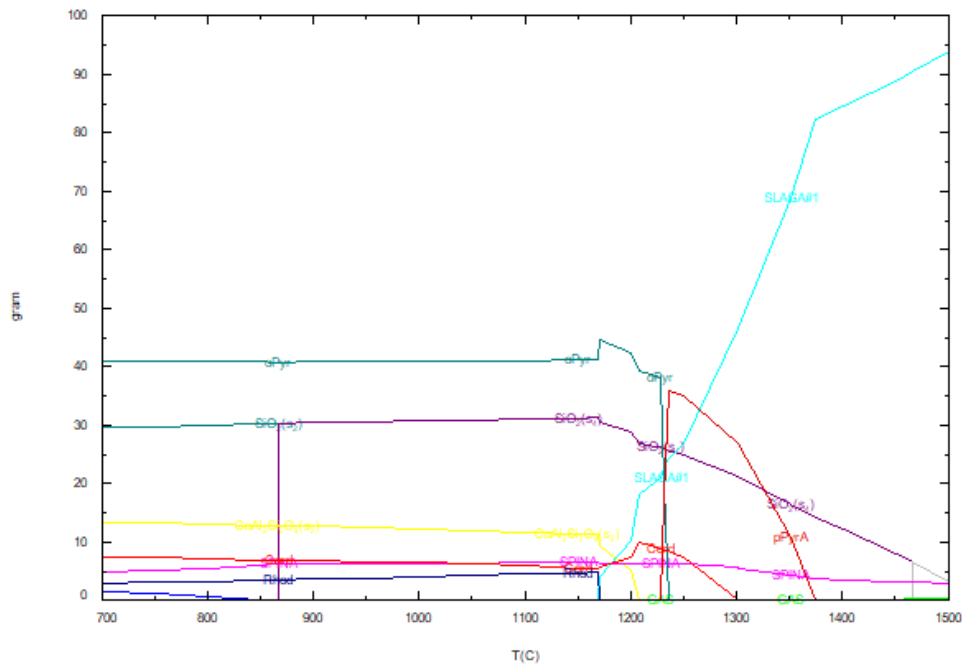
με την περιοχή συγκέντρωσης του κλινοπυρόξενου η οποία μειώνεται αντίστοιχα. Η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας συνέχισε την μικρή της αύξηση (1170,02°C και 1170,20°C αντίστοιχα).



Σχήμα 5.20. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 30:70

Σε σχέση με τα προηγούμενα σε αναλογία FeO-Fe₂O₃ 30:70 δεν παρατηρείται καθόλου περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου και η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας είχε σταθερή τιμή (1170,20°C)

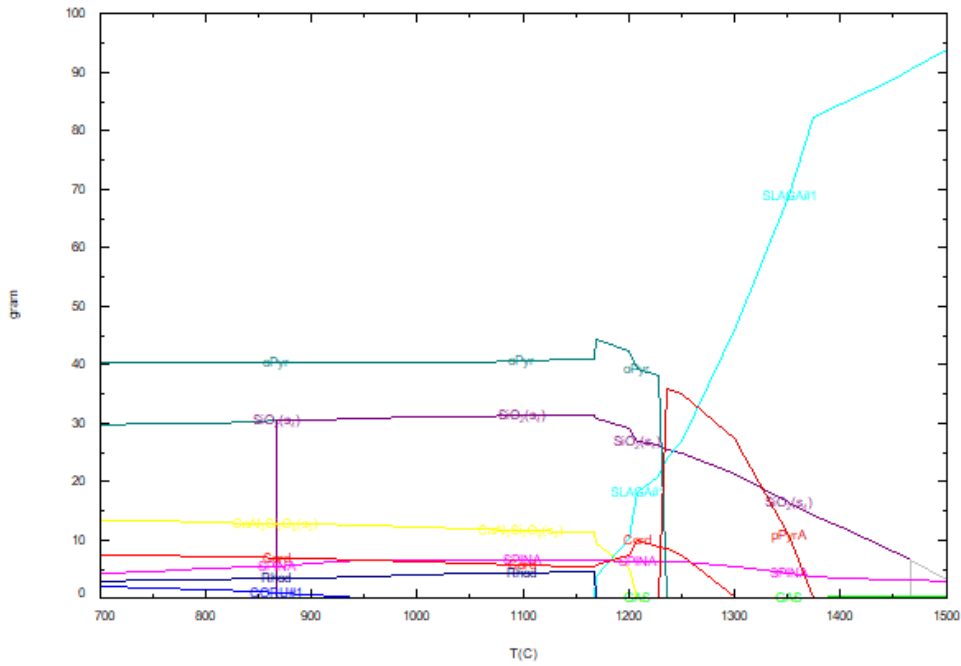
0.14 NiO + 0.08 CoO + 64.09 SiO₂ + 2.83 CaO +
 C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



Σχήμα 5.21. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 20:80

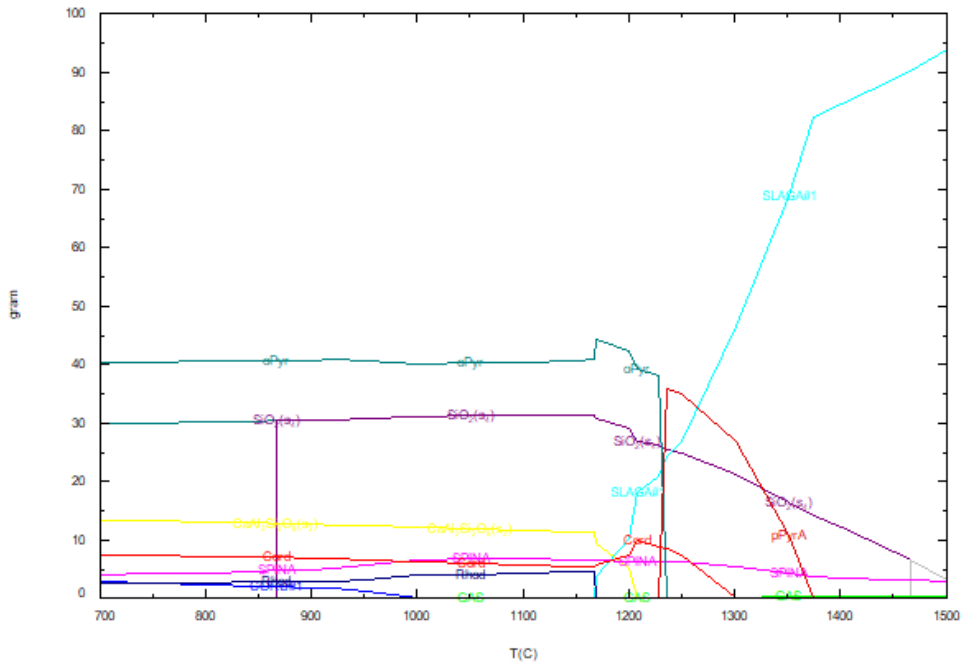
Η ίδια με την προηγούμενη περίπτωση τάση ακολουθείται και σε αναλογία FeO-Fe₂O₃ 20:80 ενώ η τιμή θερμοκρασίας της έναρξης τήξης της σκωρίας παρουσιάζει μία μικρή μείωση σε σχέση με την προηγούμενη αναλογία (1169,66°C)

0.14 NiO + 0.08 CoO + 64.06 SiO₂ + 2.83 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



Σχήμα 5.22. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 10:90

0.14 NiO + 0.08 CoO + 64.04 SiO₂ + 2.83 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21

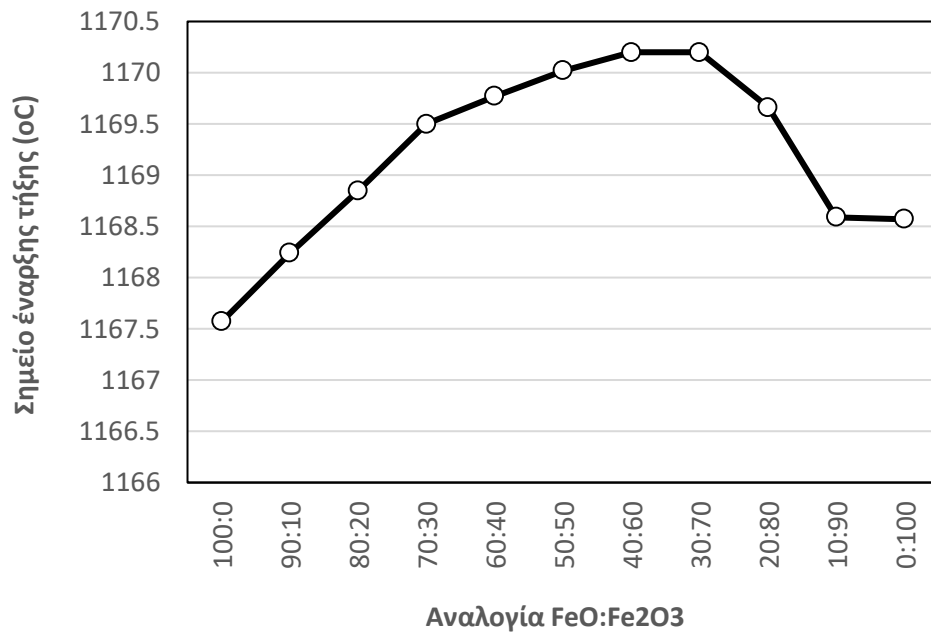


Σχήμα 5.23. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 4 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 0:100

Σύμφωνα με το σχήματα 5.22 και 5.23 στην αναλογία FeO-Fe₂O₃ 10:90 και 0:100 η μόνη αλλαγή η οποία παρατηρείται είναι αύξηση της συγκέντρωσής του σπινελίου ενώ η τιμή θερμοκρασίας έναρξης τήξης της σκωρίας μειώθηκε ελάχιστα (1168,59°C και 1168,57°C αντίστοιχα)

Συμπερασματικά με βάση την ως άνω ανάλυση προκύπτουν τα εξής:

- Ο ορθοπυρόξενος υπάρχει σε θερμοκρασίες κάτω των 1300°C. Για δεδομένη αναλογία FeO-Fe₂O₃ η συγκέντρωσή του παραμένει περίπου σταθερή μέχρι τους 1200°C και στην συνέχεια μέχρι τους 1300°C μειώνεται μέχρι τον μηδενισμό της. Η συγκέντρωσή του μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας Fe₂O₃.
- Ο κλινοπυρόξενος εμφανίζεται σε θερμοκρασίες περίπου από 1000-1300 °C αλλά μειώνεται δραματικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του Fe₂O₃ της σκωρίας και παύει να υπάρχει όταν η αναλογία FeO-Fe₂O₃ είναι μικρότερη από την αναλογία 40:60.
- Το SiO₂ εμφανίζεται με την μορφή του χαλαζία σε χαμηλές θερμοκρασίες και αλλάζει φάση σε τριδυμήτη στους 866.64 °C. Σε θερμοκρασίες περίπου 1200 °C ξεκινάει η τήξη και η διάλυση του στην σκωρία που ολοκληρώνεται ανάλογα με την περίπτωση σε θερμοκρασίες 1450-1500 °C. Η αύξηση της σχετικής συγκέντρωσης του Fe₂O₃ στην σκωρία οδηγεί την αύξηση της περιεκτικότητας του SiO₂ στις χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ο σπινέλιος παραμένει σταθερός σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος και σε μεγάλες συγκεντρώσεις FeO παραμένει ως σταθερή ξεχωριστή στερεή φάση ακόμα και στους 1500 °C. Με την αύξηση της σχετικής συγκέντρωσης του Fe₂O₃ αυξάνει αρχικά η συγκέντρωση του σπινελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες που αποτελείται κυρίως από χρωμίτη και μαγνησιοχρωμίτη, αλλά σε υψηλότερες μειώνεται..
- Η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας αυξάνεται με την αύξηση της προσθήκης από τους 1167,80 – 1170,20 °C και μετά την αναλογία 30:70 μειώνεται ελάχιστα από τους 1170,20-1168,57 °C όπως εμφανίζεται στο σχήμα 5.24



Σχήμα 5.24. Θερμοκρασίας έναρξης τήξης σκωρίας σε συνάρτηση με την αναλογία FeO-Fe₂O₃

5.4 Μίγμα 5

5.4.1 Χημική ανάλυση σκωρίας

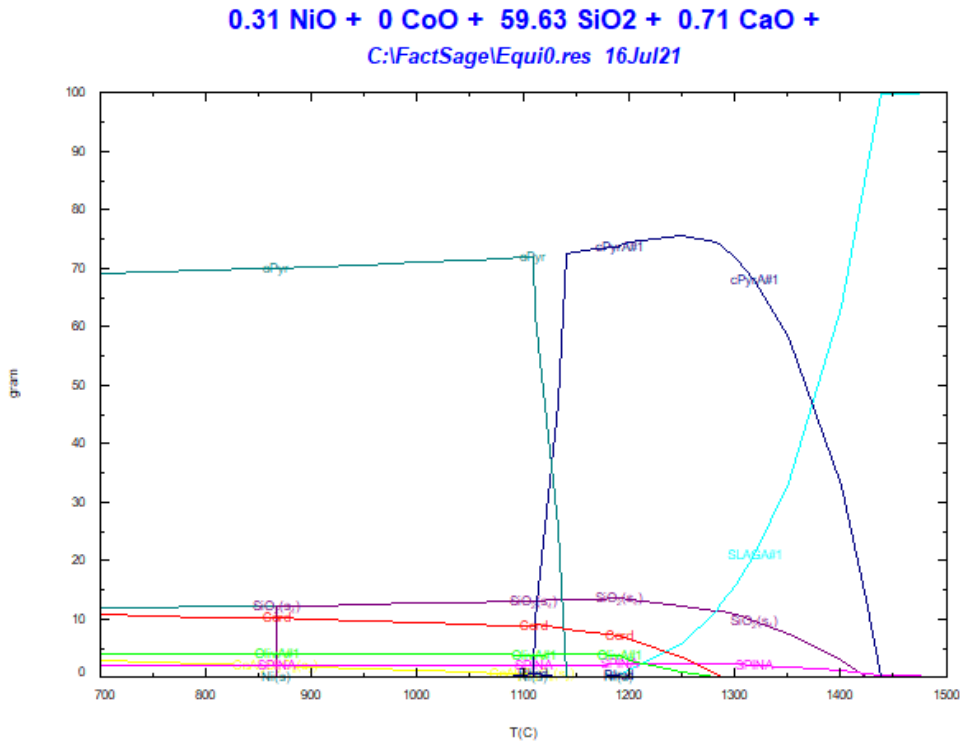
Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της σκωρίας εκφρασμένη ως οξειδία στοιχείων που προέκυψε από την κατεργασία του μίγματος 5 δίδεται στον επόμενο Πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6. Υπολογιζόμενη χημική ανάλυση σκωρίας για τις διάφορες πιθανές αναλογίες FeO-Fe₂O₃ (% κ.β)

Συστ.	Αναλογίες FeO-Fe ₂ O ₃ (% κ.β)										
	100-0	90-10	80-20	70-30	60-40	50-50	40-60	30-70	20-80	10-90	0-100
FeO	5,35	4,81	4,28	3,74	3,20	2,67	2,13	1,60	1,07	0,53	0,00
Fe ₂ O ₃	0	0,59	1,19	1,78	2,37	2,97	3,56	4,15	4,74	5,33	5,91
NiO	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	59,63	59,60	59,56	59,53	59,49	59,45	59,42	59,38	59,35	59,31	59,28
CaO	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
MgO	27,10	27,08	27,06	27,05	27,03	27,01	27,00	26,98	26,97	26,95	26,93
Al ₂ O ₃	5,31	5,31	5,30	5,30	5,30	5,29	5,29	5,29	5,28	5,28	5,28
Cr ₂ O ₃	1,32	1,32	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31
MnO	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
As ₂ O ₃	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σύν.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

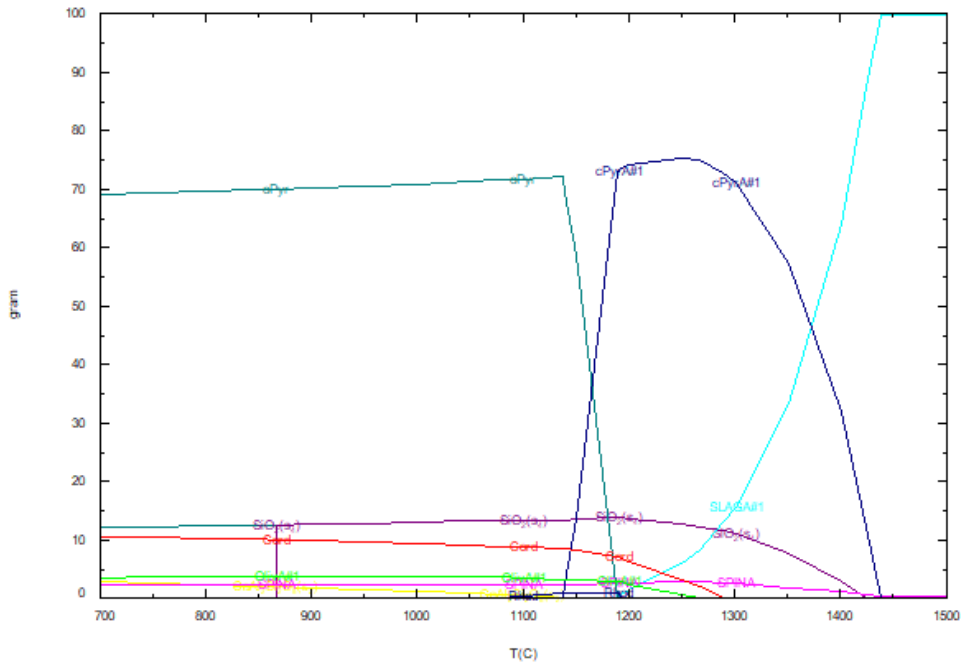
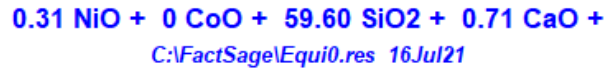
5.4.2 Θερμοδυναμική ανάλυση με το FactSage

Με βάση τη θερμοδυναμική ανάλυση που έγινε με το πρόγραμμα FactSage, όπου εισήχθησαν τα συστατικά της σκωρίας που προκύπτει από το μίγμα 5, οι φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία που προκύπτει από το μίγμα 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις διάφορες αναλογίες οξειδίων του σιδήρου των φάσεων απεικονίζονται στα επόμενα σχήματα 5.25 – 5.36.



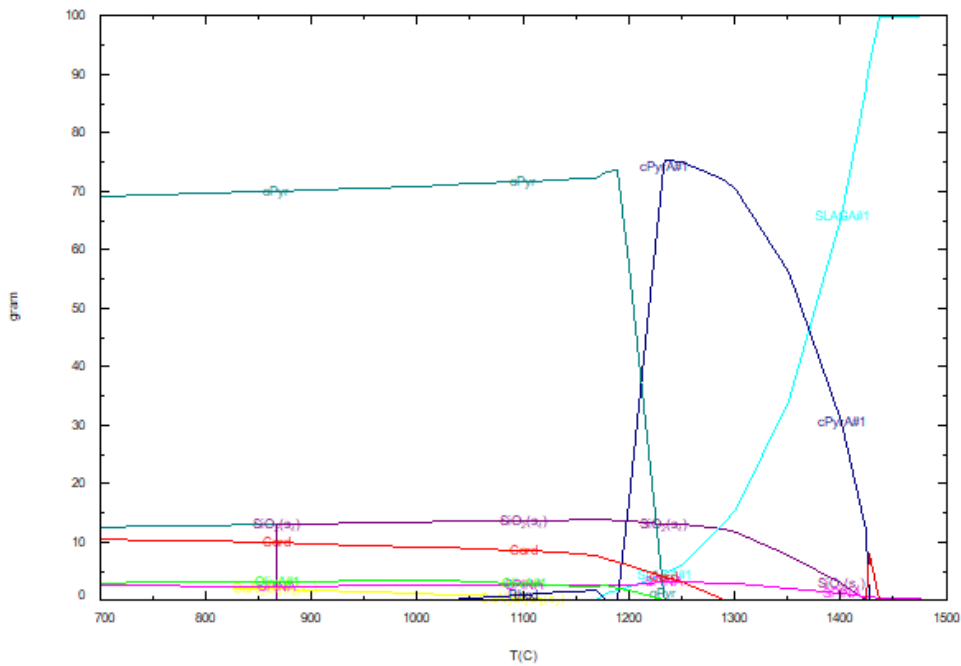
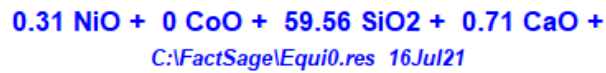
Σχήμα 5.25. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 100:0

Σύμφωνα με το σχήμα 5.25 σε θερμοκρασίες κάτω από τους 1000°C η κύρια φάση της σκωρίας είναι ο ορθοπυρόξενος (oPyg) και ακολουθούν το SiO₂ με την μορφή αρχικά του χαλαζία ο οποίος αλλάζει φάση στους 866,64°C και μετατρέπεται σε τριδυμήτη, καθώς και ο ανορθίτης. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μέχρι τους 1300°C περίπου υπερισχύει ο κλινοπυρόξενος (cPyA#1) ενώ σε ακόμη μεγαλύτερες η σκωρία η οποία εμφανίζεται από τους 1192,30°C. Παρατηρείται επίσης η παρουσία σπινελίου αποτελούμενη κυρίως από χρωμίτη (FeCr₂O₄) ή μαγνησιοχρωμίτη (MgCr₂O₄) μέχρι τους 1450 περίπου °C, ενώ πρακτικά μηδενίζεται διαλυόμενος στη σκωρία στους 1500°C.



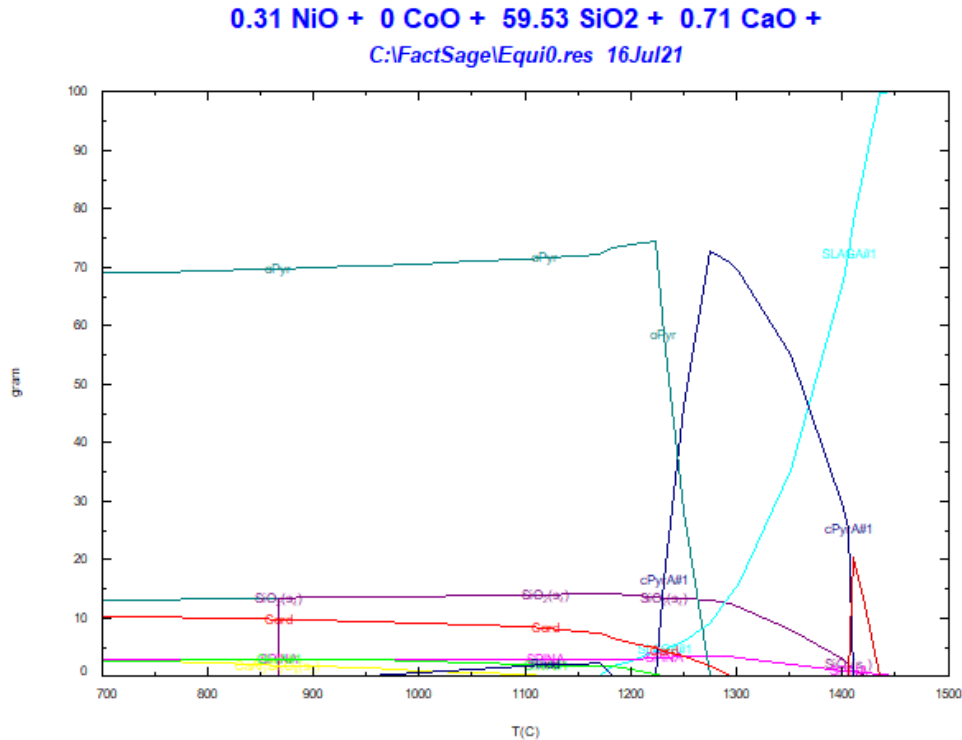
Σχήμα 5.26. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 90:10

Σύμφωνα με το σχήμα 5.26 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με την αναλογία 100:0 είναι η μικρότερη περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου. Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1192.56°C).



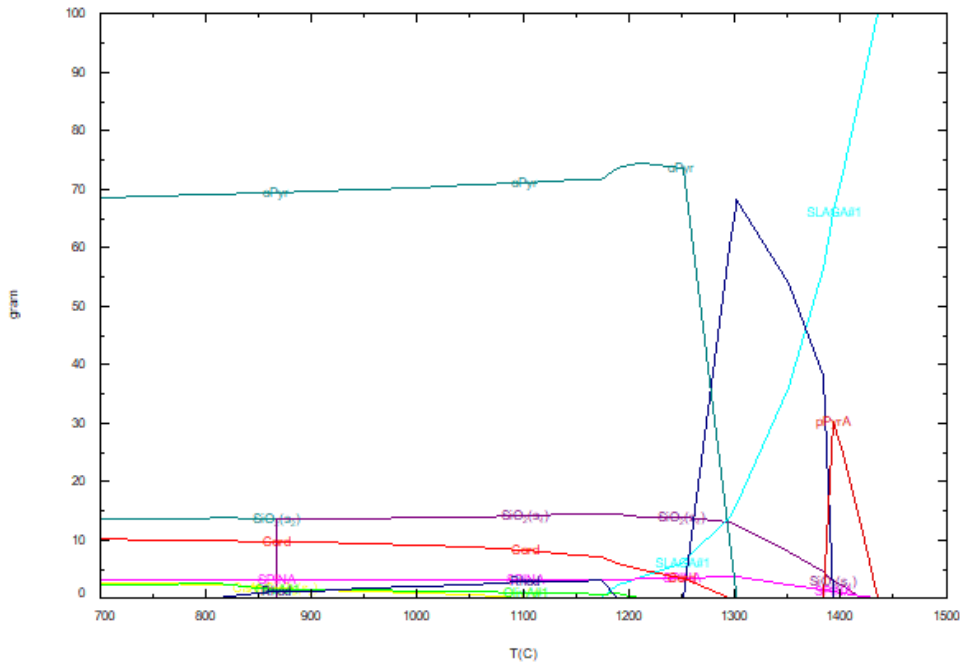
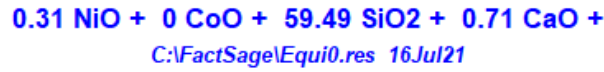
Σχήμα 5.27. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 80:20

Σύμφωνα με το σχήμα 5.27 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με την αναλογία 100:0 και με την αναλογία 90:10 είναι ακόμα μικρότερη η περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου (cPyA#1). Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1192,90°C).



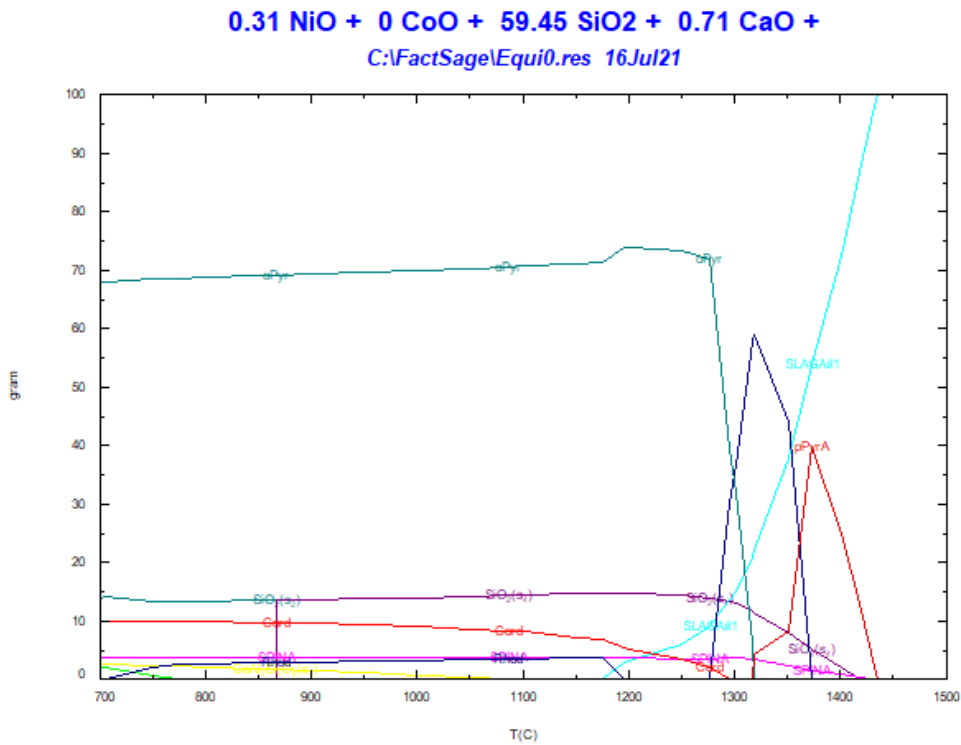
Σχήμα 5.28. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 70:30

Σύμφωνα με το σχήμα 5.28 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με τις προηγούμενες αναλογίες είναι ότι παρατηρείται συγκέντρωση πρωτοπυρόξενου στους 1450 °C περίπου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η συγκέντρωση της φάσης του σπινελίου (SPINA) είναι μεγαλύτερη ενώ σε υψηλότερες μειώνεται σε επίπεδα όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις. Επιπλέον ακόμα μικρότερη είναι η περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου σε σχέση με τις προηγούμενες αναλογίες. Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1193°C).

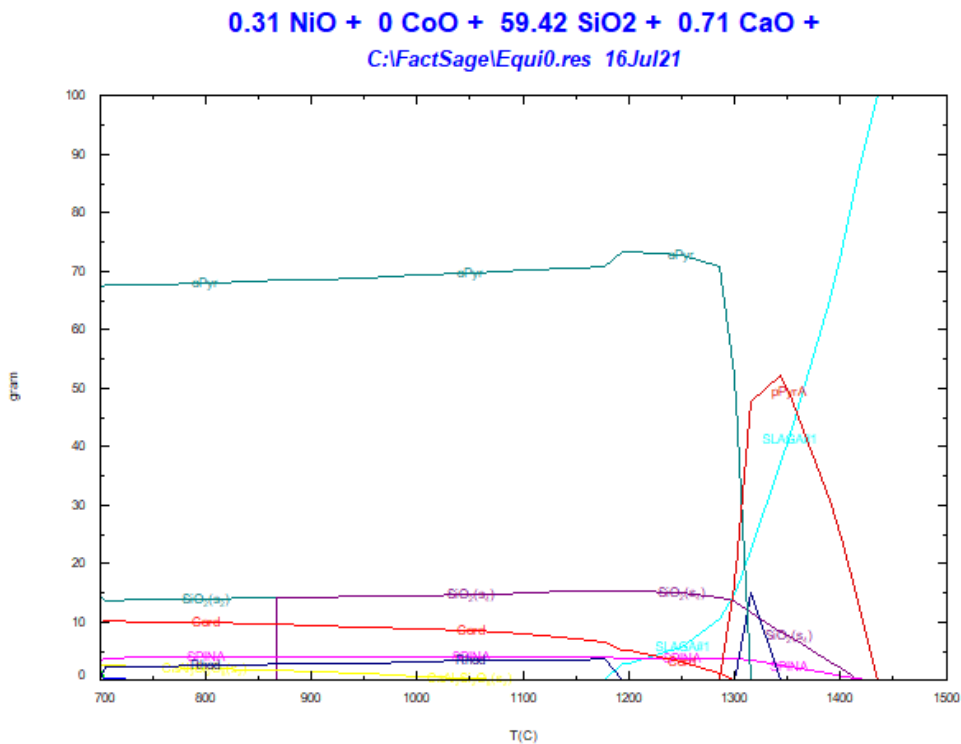


Σχήμα 5.29. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 60:40

Σύμφωνα με το σχήμα 5.29 δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με την προηγούμενη αναλογία, μόνο μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του πρωτοπυρόξενου και της θερμοκρασίας έναρξης τήξης της σκωρίας σε λίγο μεγαλύτερη θερμοκρασία (1193,15°C).



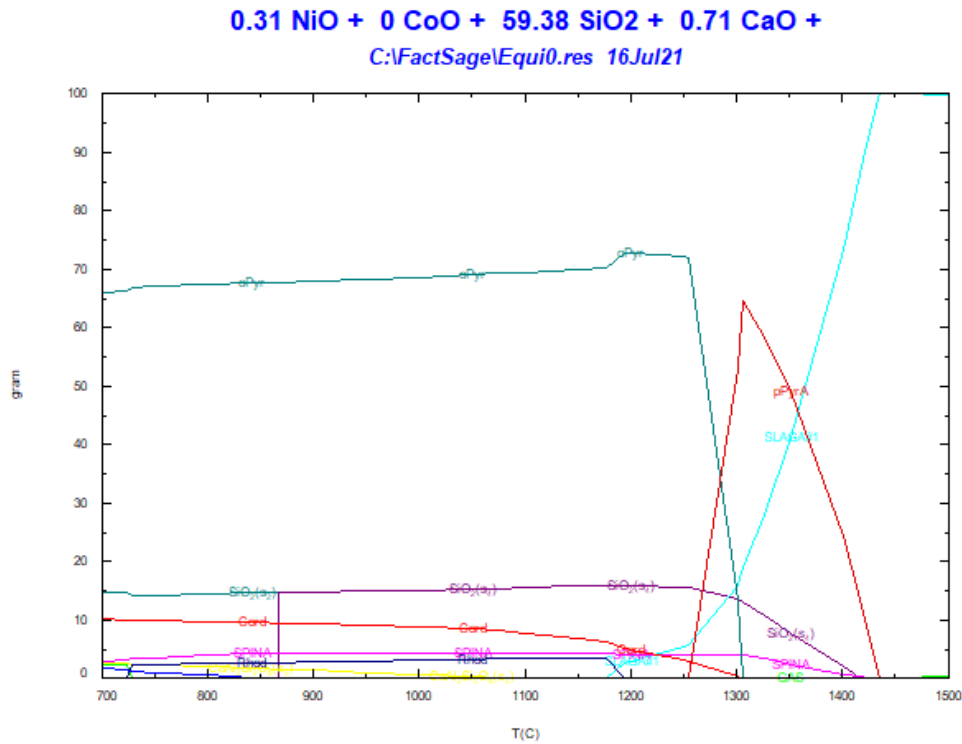
Σχήμα 5.30. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 50:50



Σχήμα 5.31. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 40:60

Οι ίδιες με την προηγούμενη περίπτωση τάση ακολουθείται και στην αναλογία FeO-Fe₂O₃ 50:50 και 40:60. Μειώθηκε σημαντικά η συγκέντρωση του κλινοπυρόξενου, αυξήθηκε η

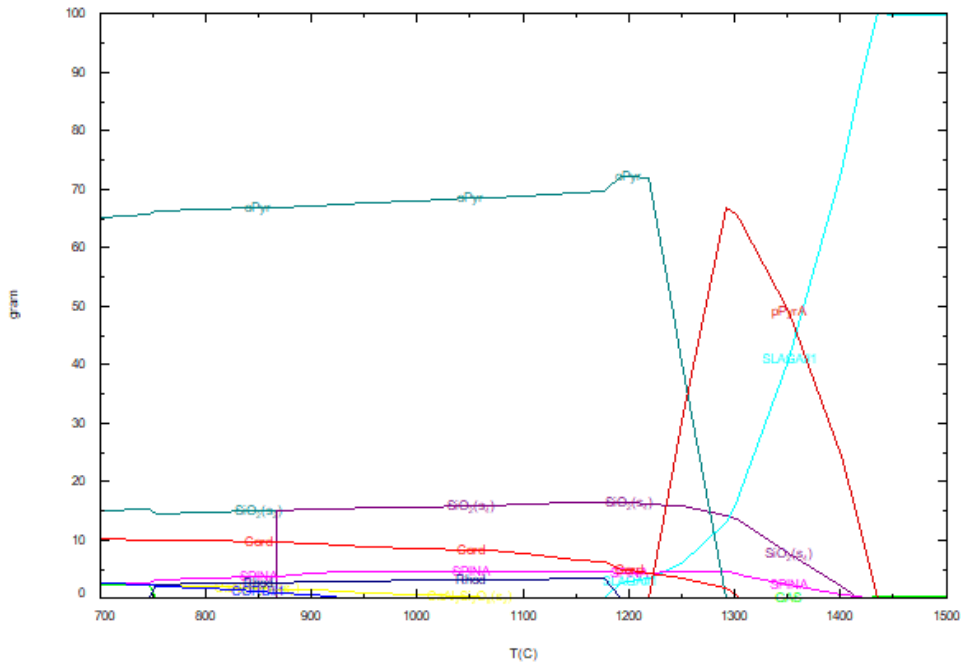
συγκέντρωση του πρωτοπυρόξενου, ενώ η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας συνέχισε την μικρή της αύξηση (1193,50°C και 1193,85°C αντίστοιχα).



Σχήμα 5.32. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 30:70

Σύμφωνα με το σχήμα 5.32 ο κλινοπυρόξενος παύει να υπάρχει, παρατηρείται ακόμα μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του πρωτοπυρόξενου και της θερμοκρασίας έναρξης τήξης της σκωρίας σε λίγο μεγαλύτερη θερμοκρασία (1194,15°C).

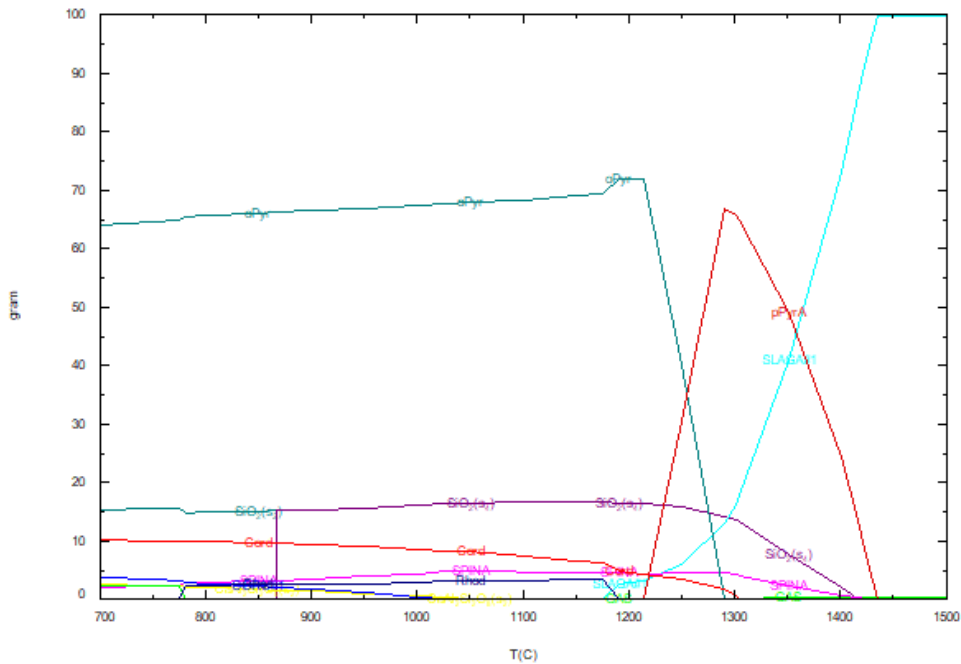
0.31 NiO + 0 CoO + 59.35 SiO₂ + 0.71 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



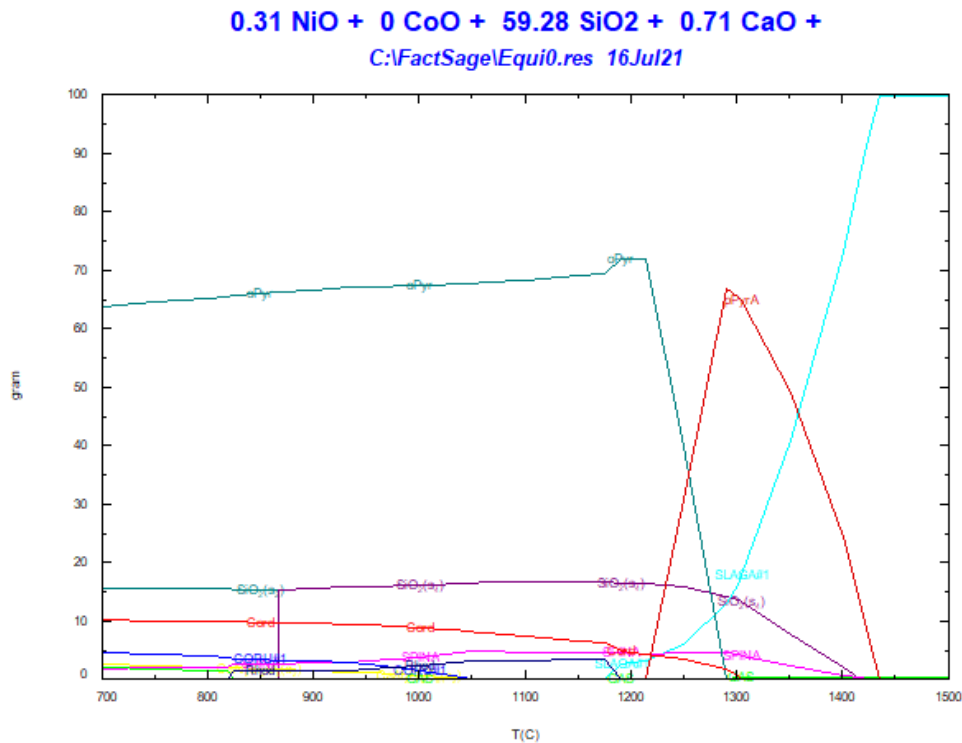
Σχήμα 5.33. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 20:80

Η ίδια με την προηγούμενη περίπτωση τάση ακολουθείται και σε αναλογία FeO-Fe₂O₃ 20:80 ενώ η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας αύξάνεται (1194,45°C)

0.31 NiO + 0 CoO + 59.31 SiO₂ + 0.71 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 16Jul21



Σχήμα 5.34. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 10:90



Σχήμα 5.35. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 5 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 0:100

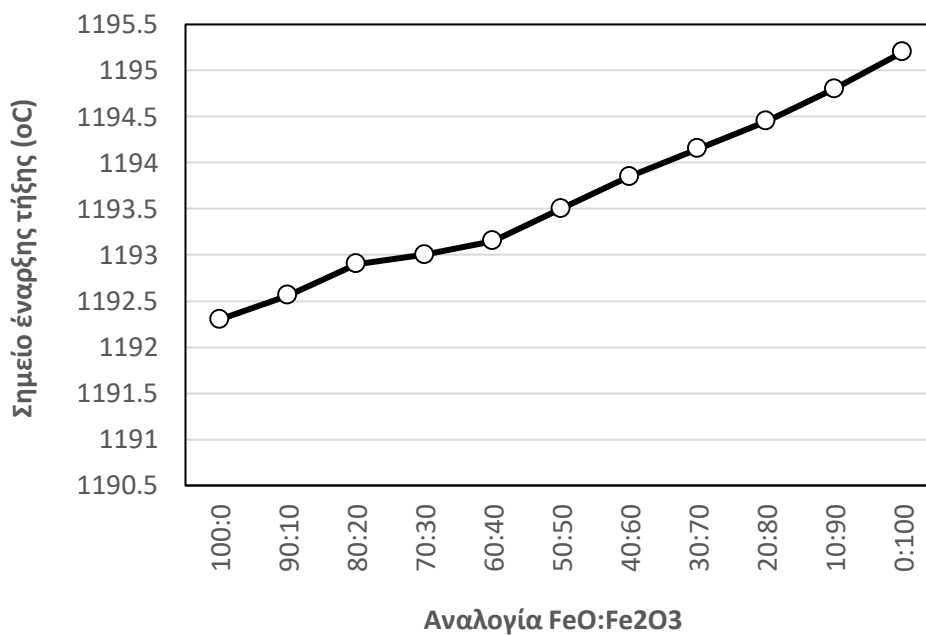
Σύμφωνα με τα σχήματα 5.34 και 5.35 στην αναλογία FeO-Fe₂O₃ 10:90 και 0:100 η μόνη αλλαγή η οποία παρατηρείται είναι αύξηση της συγκέντρωσής του σπινελίου ενώ η τιμή θερμοκρασίας έναρξης τήξης της σκωρίας μεγάλωσε (1194,80°C και 1195,20°C αντίστοιχα)

Συμπερασματικά με βάση την ως άνω ανάλυση προκύπτουν τα εξής:

- Ο ορθοπυρόξενος υπάρχει σε θερμοκρασίες κάτω των 1300°C. Για δεδομένη αναλογία FeO-Fe₂O₃ η συγκέντρωσή του παραμένει περίπου σταθερή στους μέχρι τους 1200°C και στην συνέχεια μέχρι τους 1300°C μειώνεται μέχρι τον μηδενισμό της. Η συγκέντρωσή του μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας Fe₂O₃.
- Ο κλινοπυρόξενος εμφανίζεται σε θερμοκρασίες περίπου από 1000-1350 °C αλλά μειώνεται δραματικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του Fe₂O₃ της σκωρίας και παύει να υπάρχει όταν η αναλογία FeO-Fe₂O₃ είναι μικρότερη από την αναλογία 40:60.
- Το SiO₂ εμφανίζεται με την μορφή του χαλαζία σε χαμηλές θερμοκρασίες και αλλάζει φάση σε τριδυμήτη στους 866.64 °C. Σε θερμοκρασίες περίπου 1200 °C ξεκινάει η τήξη και η διάλυση του στην σκωρία που ολοκληρώνεται ανάλογα με την περίπτωση σε θερμοκρασίες 1450-1500 °C. Η αύξηση της σχετικής συγκέντρωσης

του Fe_2O_3 στην σκωρία οδηγεί την αύξηση της περιεκτικότητας του SiO_2 στις χαμηλές θερμοκρασίες.

- Ο σπινέλιος παραμένει σταθερός σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος και σε μεγάλες συγκεντρώσεις FeO παραμένει ως σταθερή ξεχωριστή στερεή φάση ακόμα και στους $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Με την αύξηση της σχετικής συγκέντρωσης του Fe_2O_3 αυξάνει σε αρχικά η συγκέντρωση του σπινελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες που αποτελείται κυρίως από χρωμίτη και μαγνησιοχρωμίτη, αλλά σε υψηλότερες μειώνεται..
- Η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας αυξάνεται με την αύξηση της προσθήκης από τους $1192,30- 1195,20\text{ }^\circ\text{C}$ όπως εμφανίζεται στο σχήμα 5.36.



Σχήμα 5.36. Θερμοκρασίας έναρξης τήξης σκωρίας σε συνάρτηση με την αναλογία $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

5.5 Μίγμα 7

5.5.1 Χημική ανάλυση σκωρίας

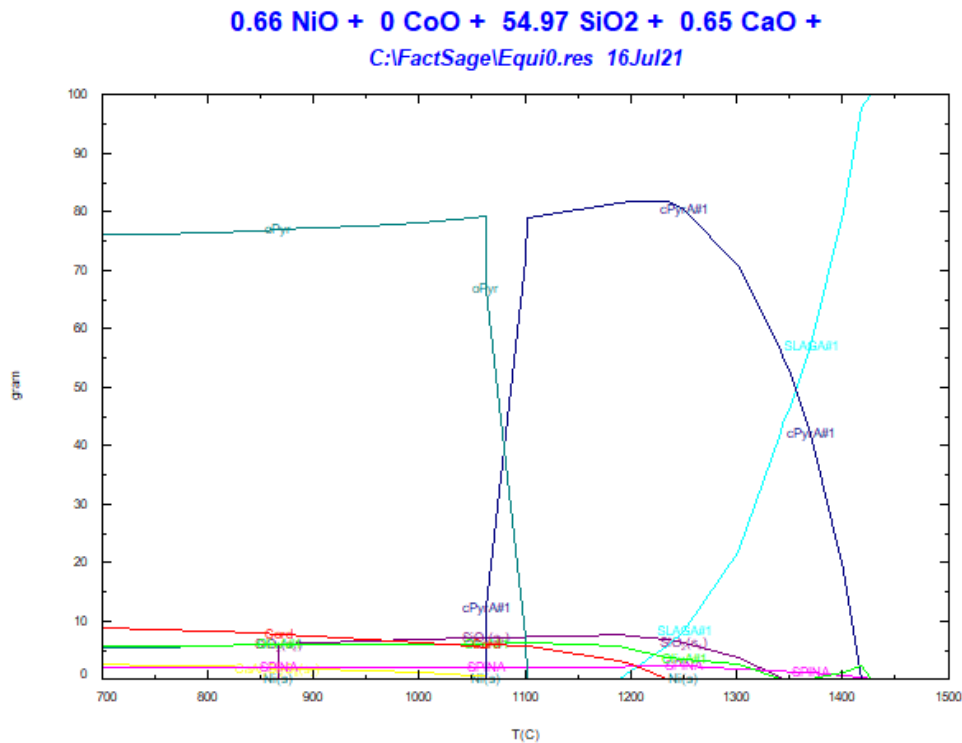
Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της σκωρίας εκφρασμένη ως οξειδία στοιχείων που προέκυψε από την κατεργασία του μίγματος 7 δίδεται στον επόμενο Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7. Υπολογιζόμενη χημική ανάλυση σκωρίας για τις διάφορες πιθανές αναλογίες FeO-Fe₂O₃ (% κ.β)

Συστ.	Αναλογίες FeO-Fe ₂ O ₃ (% κ.β)										
	100-0	90-10	80-20	70-30	60-40	50-50	40-60	30-70	20-80	10-90	0-100
FeO	12,37	11,12	9,87	8,62	7,38	6,14	4,91	3,68	2,45	1,22	0,00
Fe ₂ O ₃	0	1,37	2,74	4,11	5,47	6,83	8,18	9,53	10,88	12,22	13,56
NiO	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
CoO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	54,97	54,89	54,82	54,74	54,67	54,59	54,52	54,44	54,37	54,29	54,22
CaO	0,65	0,65	0,65	0,65	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
MgO	25,06	25,02	24,99	24,95	24,92	24,88	24,85	24,82	24,78	24,75	24,72
Al ₂ O ₃	4,84	4,83	4,83	4,82	4,81	4,81	4,80	4,79	4,79	4,78	4,77
Cr ₂ O ₃	1,21	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,19	1,19	1,19	1,19
MnO	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
As ₂ O ₃	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σύν.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

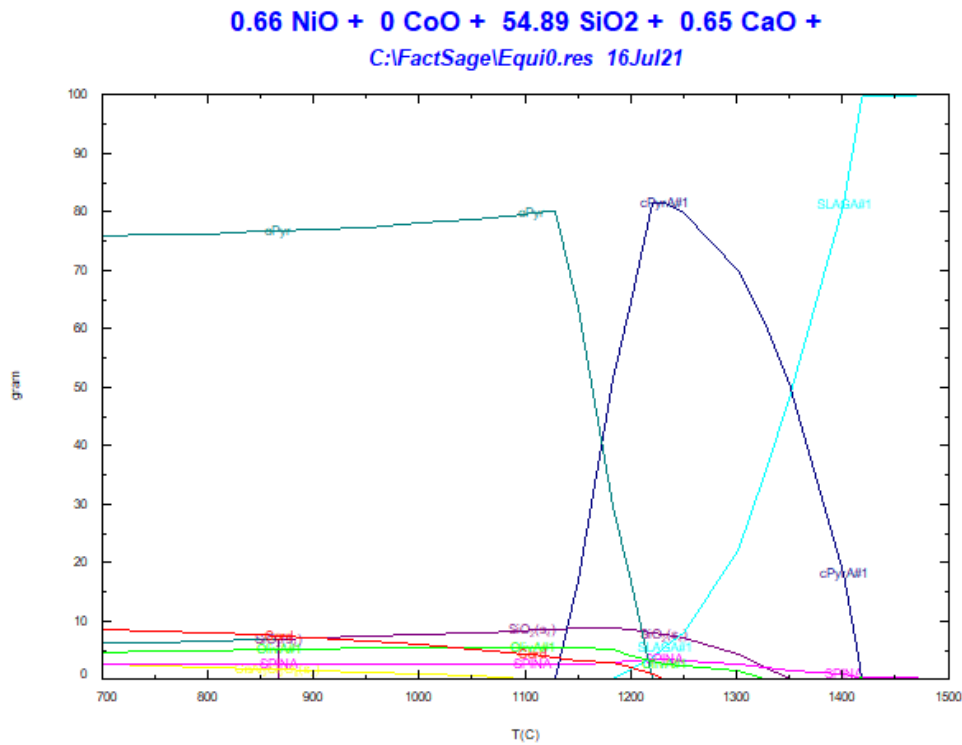
5.5.2 Θερμοδυναμική ανάλυση με το FactSage

Με βάση τη θερμοδυναμική ανάλυση που έγινε με το πρόγραμμα FactSage, όπου εισήχθησαν τα συστατικά της σκωρίας που προκύπτει από το μίγμα 7, οι φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία που προκύπτει από το μίγμα 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις διάφορες αναλογίες οξειδίων του σιδήρου των φάσεων απεικονίζονται στα επόμενα σχήματα 5.37 – 5.46.



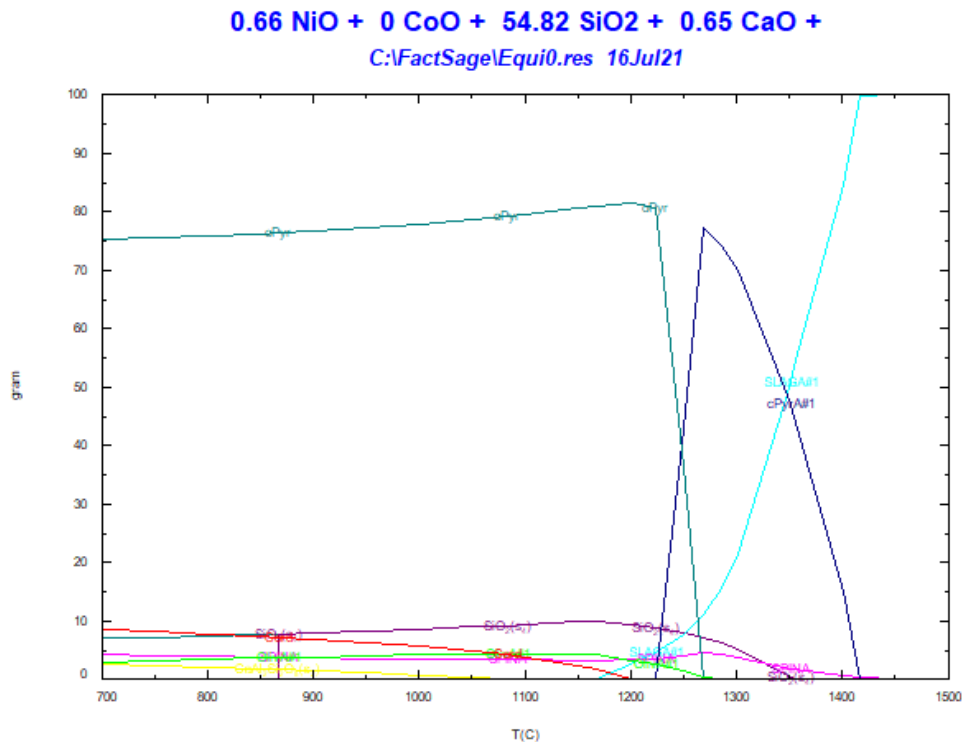
Σχήμα 5.37. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 100:0

Σύμφωνα με το σχήμα 5.37 σε θερμοκρασίες κάτω από τους 1050°C η κύρια φάση της σκωρίας είναι ο ορθοπυρόξενος (oPyr) και ακολουθούν το SiO₂ με την μορφή αρχικά του χαλαζία ο οποίος αλλάζει φάση στους 866,64°C και μετατρέπεται σε τριδυμήτη, καθώς και ο ανορθίτης και το κορούνδιο. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μέχρι τους 1300°C περίπου υπερισχύει ο κλινοπυρόξενος (cPyrA#1) ενώ σε ακόμη μεγαλύτερες η σκωρία η οποία εμφανίζεται από τους 1192,30°C. Παρατηρείται επίσης η παρουσία σπινελίου αποτελούμενη κυρίως από χρωμίτη (FeCr₂O₄) ή μαγνησιοχρωμίτη (MgCr₂O₄) σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών ακόμα και στις πολύ ψηλότερες που εξετάστηκαν (1500°C).



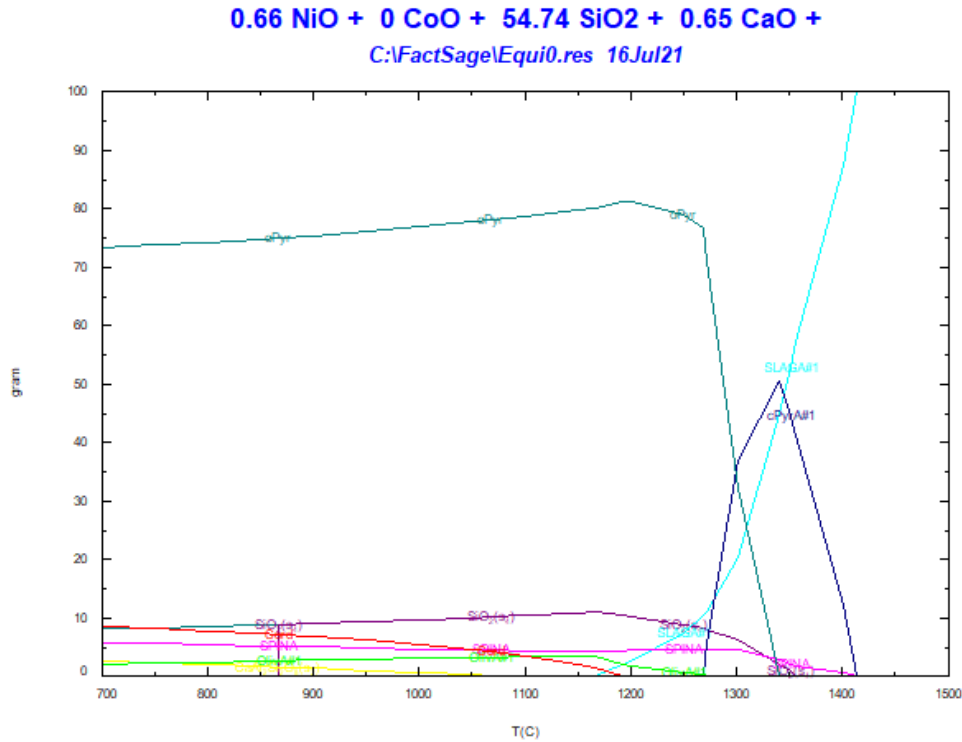
Σχήμα 5.38. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 90:10

Σύμφωνα με το σχήμα 5.38 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με την αναλογία 100:0 είναι η μικρότερη περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου. Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες (1188.1°C).



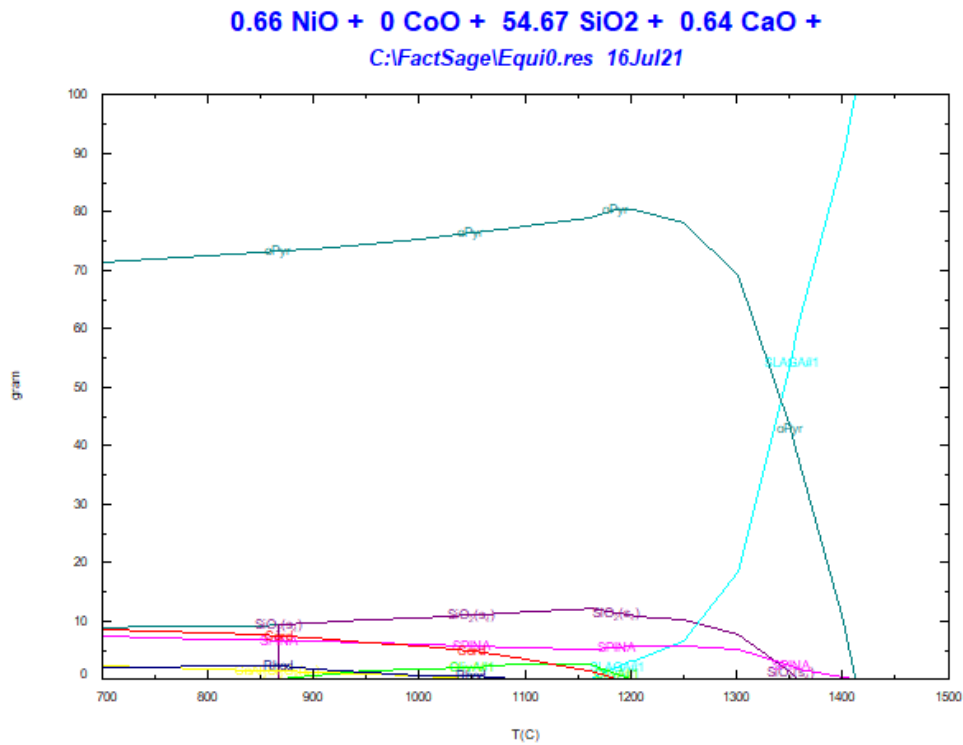
Σχήμα 5.39. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 80:20

Σύμφωνα με το σχήμα 5.39 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με την αναλογία 100:0 και με την αναλογία 90:10 είναι ακόμα μικρότερη η περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου (cPyA#1). Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες (1182,20°C).



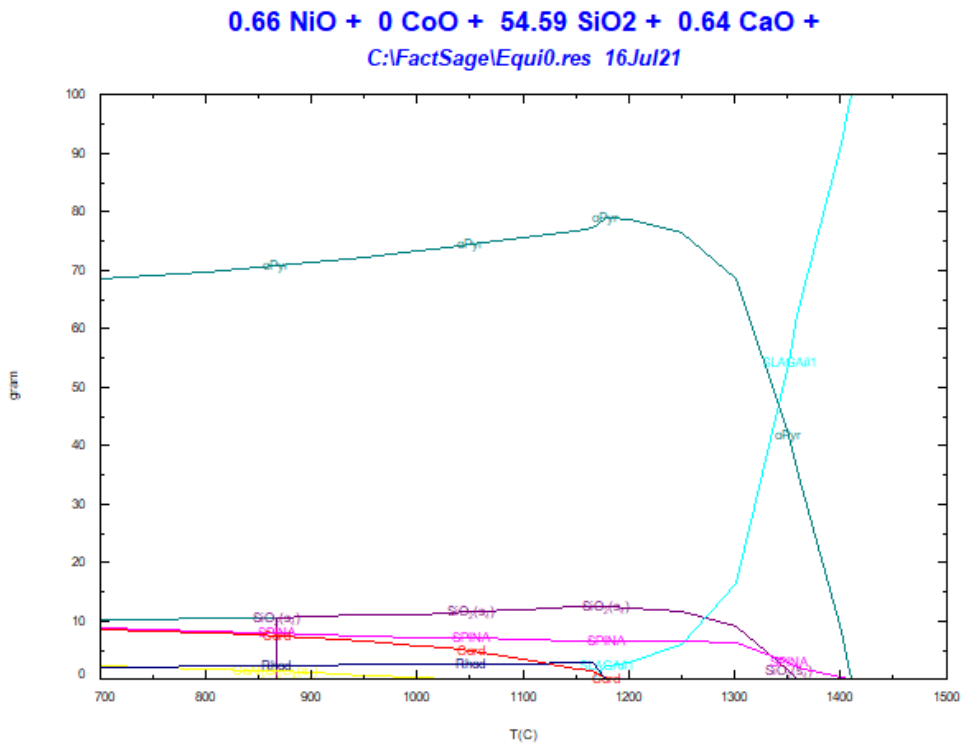
Σχήμα 5.40. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 70:30

Σύμφωνα με το σχήμα 5.40 παρατηρείται μικρότερη περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η συγκέντρωση της φάσης του σπινελίου (SPINA) είναι μεγαλύτερη ενώ σε υψηλότερες μειώνεται σε επίπεδα όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις. Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες (1180°C).

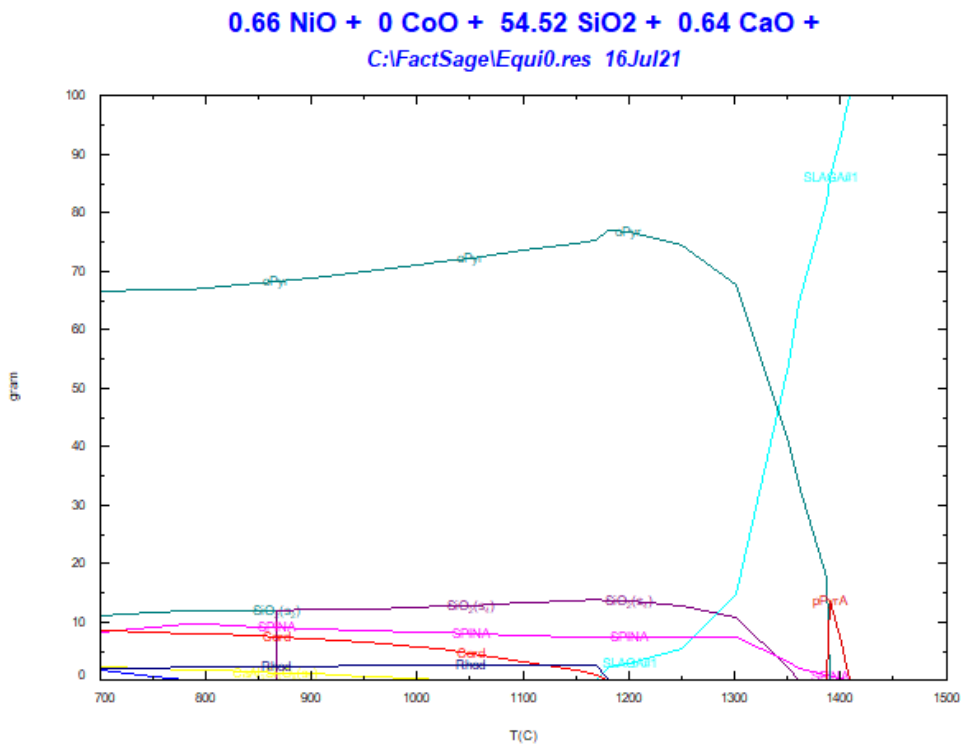


Σχήμα 5.41. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 60:40

Σύμφωνα με το σχήμα 5.41 παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με την προηγούμενη αναλογία καθώς ο κλινοπυρόξενος παύει να υπάρχει. Επίσης μια μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του σπινελίου και της θερμοκρασίας έναρξης τήξης της σκωρίας σε λίγο μικρότερη θερμοκρασία (1178,95°C).



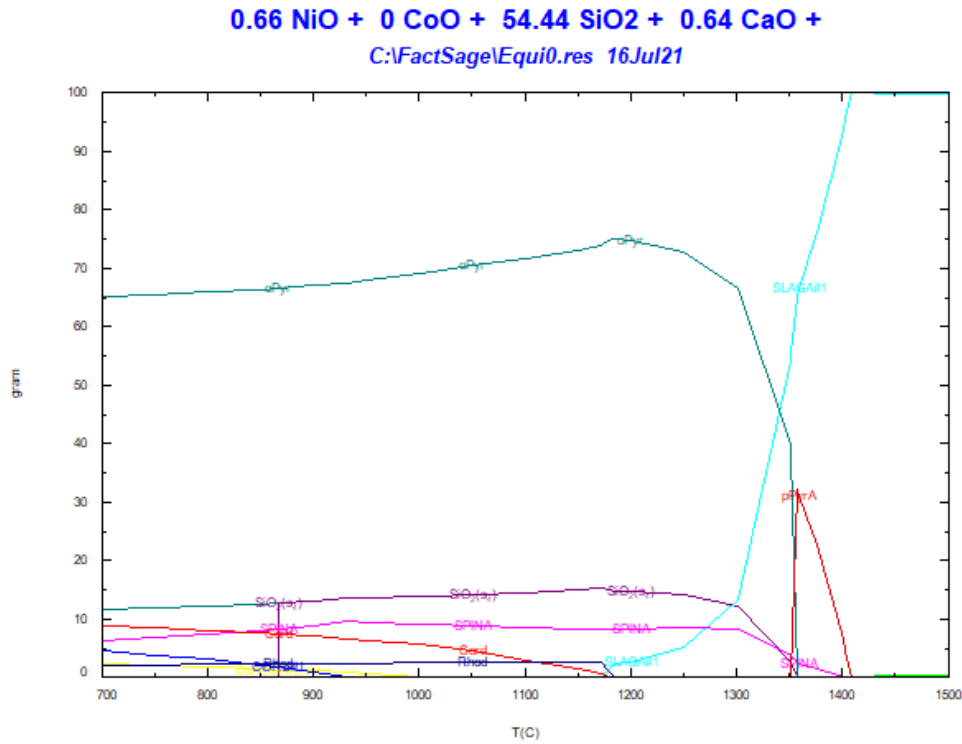
Σχήμα 5.42. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 50:50



Σχήμα 5.43. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 40:60

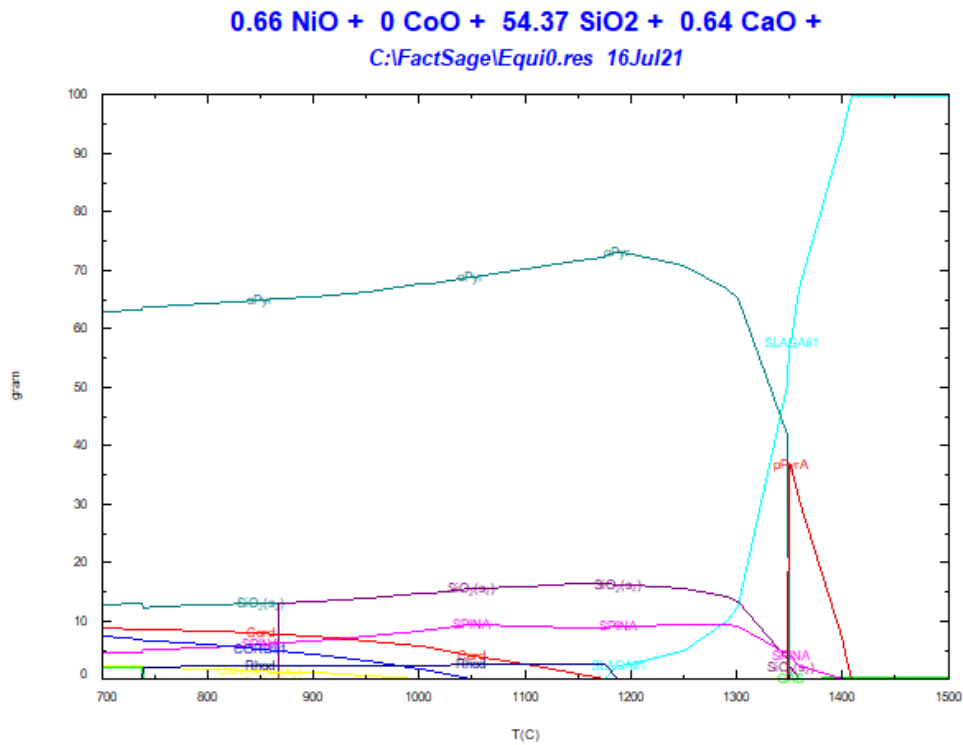
Οι ίδιες με την προηγούμενη περίπτωση τάση ακολουθείται και στην αναλογία FeO-Fe₂O₃ 50:50 και 40:60. Μειώθηκε ελαφρά η συγκέντρωση του ορθοπυρόξενου, αυξήθηκε η

συγκέντρωση του SiO₂ και του σπινέλιου, ενώ η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας συνέχισε την μικρή της μείωση (1176,10°C και 1175,40°C αντίστοιχα). Στο σχήμα 5,43 παρατηρείται συγκέντρωση πρωτοπυρόξενου.



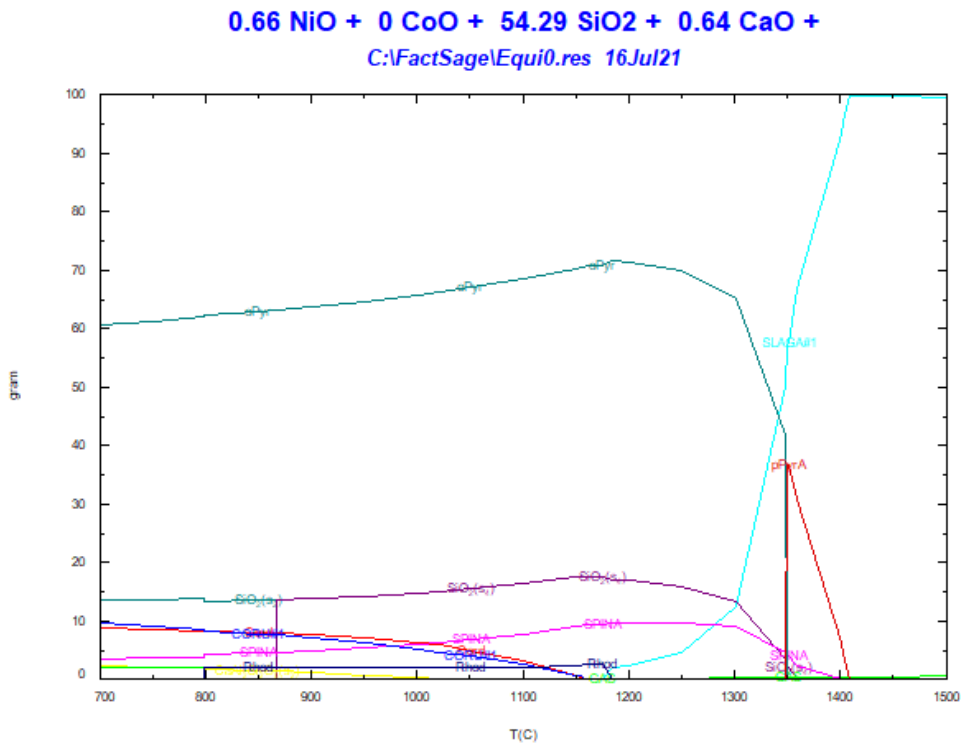
Σχήμα 5.44. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 30:70

Σε σχέση με τα προηγούμενα σε αναλογία FeO-Fe₂O₃ 30:70 δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή ενώ η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας είχε λίγο μικρότερη τιμή (1174,35°C)

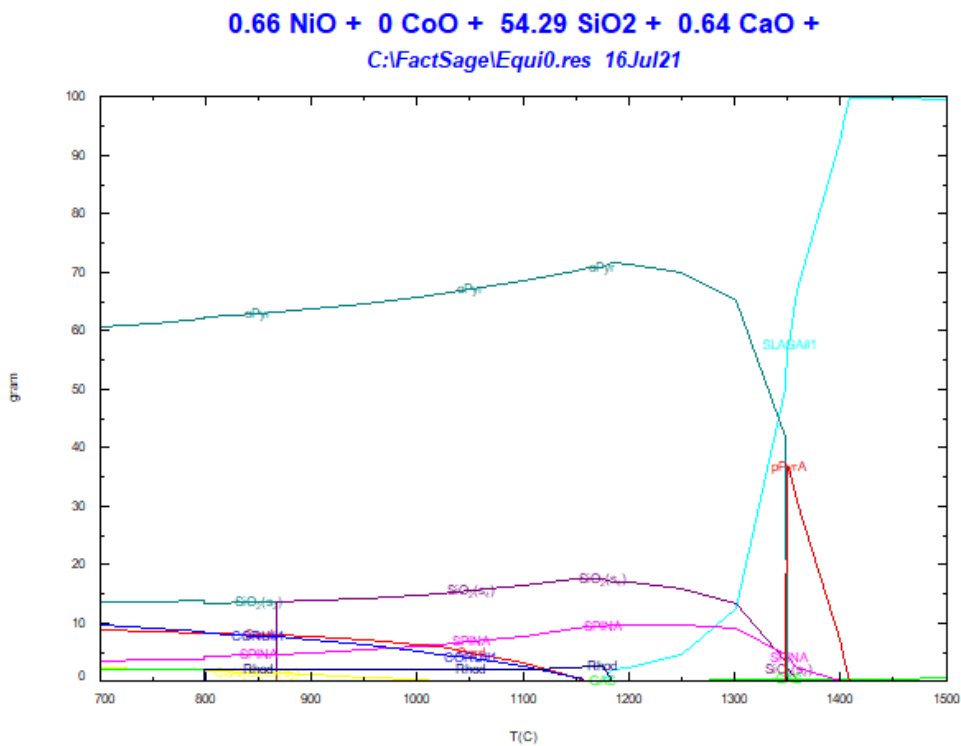


Σχήμα 5.45. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 20:80

Η ίδια με την προηγούμενη περίπτωση τάση ακολουθείται και σε αναλογία FeO-Fe₂O₃ 20:80 με αυξημένη την συγκέντρωση του πρωτοπυρόξενου ενώ η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας μειώνεται (1173°C)



Σχήμα 5.46. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 10:90

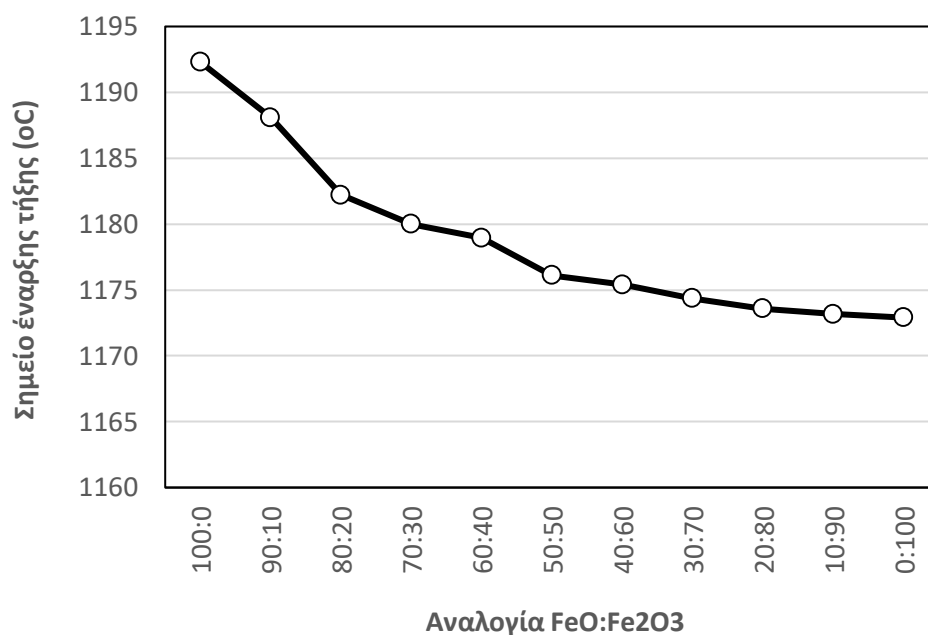


Σχήμα 5.47. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 7 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 0:100

Σύμφωνα με το σχήματα 5.46 και 5.47 στην αναλογία FeO-Fe₂O₃ 10:90 και 0:100 η μόνη αλλαγή η οποία παρατηρείται είναι αύξηση της συγκέντρωσής του σπινελίου ενώ η τιμή θερμοκρασίας έναρξης τήξης της σκωρίας μειώθηκε (1173,16°C και 1172,90°C αντίστοιχα)

Συμπερασματικά με βάση την ως άνω ανάλυση προκύπτουν τα εξής:

- Ο ορθοπυρόξενος υπάρχει σε θερμοκρασίες κάτω των 1300°C. Για δεδομένη αναλογία FeO-Fe₂O₃ η συγκέντρωσή του παραμένει περίπου σταθερή στους μέχρι τους 1200°C και στην συνέχεια μέχρι τους 1300°C μειώνεται μέχρι τον μηδενισμό της. Η συγκέντρωσή του μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας Fe₂O₃.
- Ο κλινοπυρόξενος εμφανίζεται σε θερμοκρασίες περίπου από 1000-1300 °C αλλά μειώνεται δραματικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του Fe₂O₃ της σκωρίας και παύει να υπάρχει όταν η αναλογία FeO-Fe₂O₃ είναι μικρότερη από την αναλογία 70:30.
- Το SiO₂ εμφανίζεται με την μορφή του χαλαζία σε χαμηλές θερμοκρασίες και αλλάζει φάση σε τριδυμήτη στους 866.64 °C. Σε θερμοκρασίες περίπου 1300 °C ξεκινάει η τήξη και η διάλυση του στην σκωρία που ολοκληρώνεται ανάλογα με την περίπτωση σε θερμοκρασίες 1450-1500 °C. Η αύξηση της σχετικής συγκέντρωσης του Fe₂O₃ στην σκωρία οδηγεί την αύξηση της περιεκτικότητας του SiO₂ στις χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ο σπινέλιος παραμένει σταθερός σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος και σε μεγάλες συγκεντρώσεις FeO παραμένει ως σταθερή ξεχωριστή στερεή φάση ακόμα και στους 1500 °C. Με την αύξηση της σχετικής συγκέντρωσης του Fe₂O₃ αυξάνει σε αρχικά η συγκέντρωση του σπινελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες που αποτελείται κυρίως από χρωμίτη και μαγνησιοχρωμίτη, αλλά σε υψηλότερες μειώνεται. Περαιτέρω αύξησης της συγκέντρωσης του Fe₂O₃ πέραν της αναλογίας FeO-Fe₂O₃ 20:80 οδηγεί στην μείωση της συγκέντρωσης του σπινελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας μειώνεται με την αύξηση της προσθήκης από τους 1192,30-1172,90°C όπως εμφανίζεται στο σχήμα 5.48



Σχήμα 5.48. Θερμοκρασίας έναρξης τήξης σκωρίας σε συνάρτηση με την αναλογία FeO-Fe₂O₃

5.6 Μίγμα 8

5.6.1 Χημική ανάλυση σκωρίας

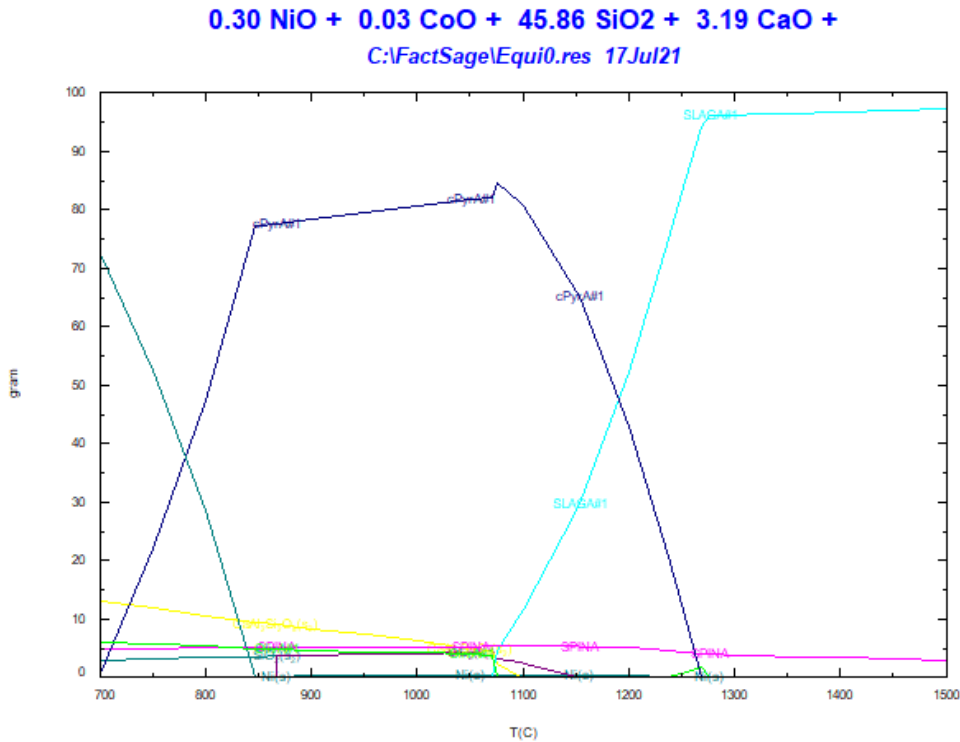
Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης της σκωρίας εκφρασμένη ως οξειδία στοιχείων που προέκυψε από την κατεργασία του μίγματος 8 δίδεται στον επόμενο Πίνακα 5.8.

Πίνακας 5.8. Υπολογιζόμενη χημική ανάλυση σκωρίας για τις διάφορες πιθανές αναλογίες FeO-Fe₂O₃ (% κ.β)

Συστ.	Αναλογίες FeO-Fe ₂ O ₃ (% κ.β)										
	100-0	90-10	80-20	70-30	60-40	50-50	40-60	30-70	20-80	10-90	0-100
FeO	32,00	28,70	25,42	22,17	18,93	15,72	12,53	9,37	6,22	3,10	0,00
Fe ₂ O ₃	0	3,54	7,06	10,56	14,03	17,47	20,89	24,29	27,67	31,02	34,34
NiO	0,30	0,30	0,30	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
CoO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
SiO ₂	45,86	45,70	45,54	45,38	45,22	45,06	44,90	44,75	44,59	44,44	44,28
CaO	3,19	3,18	3,17	3,16	3,15	3,14	3,13	3,12	3,11	3,09	3,08
MgO	8,73	8,70	8,67	8,64	8,61	8,58	8,55	8,52	8,49	8,46	8,43
Al ₂ O ₃	6,50	6,48	6,45	6,43	6,41	6,39	6,36	6,34	6,32	6,30	6,28
Cr ₂ O ₃	3,08	3,07	3,06	3,05	3,04	3,02	3,01	3,00	2,99	2,98	2,97
MnO	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,29	0,29	0,29	0,29
As ₂ O ₃	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σύν.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5.6.2 Θερμοδυναμική ανάλυση με το FactSage

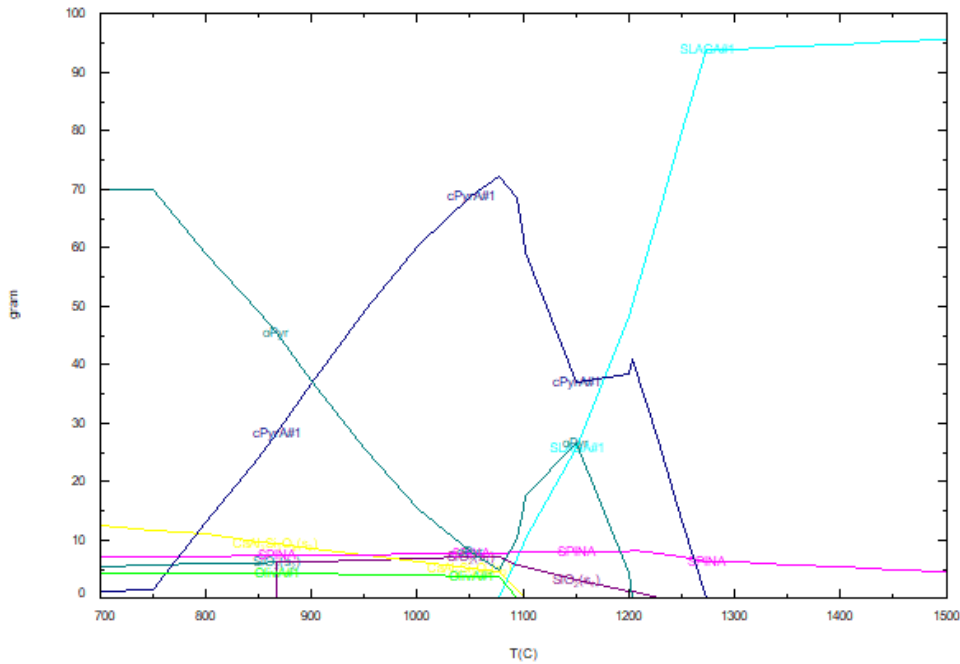
Με βάση τη θερμοδυναμική ανάλυση που έγινε με το πρόγραμμα FactSage, όπου εισήχθησαν τα συστατικά της σκωρίας που προκύπτει από το μίγμα 8, οι φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία που προκύπτει από το μίγμα 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις διάφορες αναλογίες οξειδίων του σιδήρου των φάσεων απεικονίζονται στα επόμενα σχήματα 5.49 – 5.60.



Σχήμα 5.49. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 100:0

Σύμφωνα με το σχήμα 5.49 σε θερμοκρασίες κάτω από τους 1100°C η κύρια φάση της σκωρίας είναι ο κλινοπυρόξενος (cPyr) και ακολουθούν το SiO₂ με την μορφή αρχικά του χαλαζία ο οποίος αλλάζει φάση στους 866,64°C και μετατρέπεται σε τριδύμητη, καθώς και ο ανορθίτης. Σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες η σκωρία εμφανίζεται από τους 1074,89°C. Παρατηρείται επίσης η παρουσία σπινελίου αποτελούμενη κυρίως από χρωμίτη (FeCr₂O₄) ή μαγνησιοχρωμίτη (MgCr₂O₄) σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών ακόμα και στις πολύ ψηλότερες που εξετάστηκαν (1500°C).

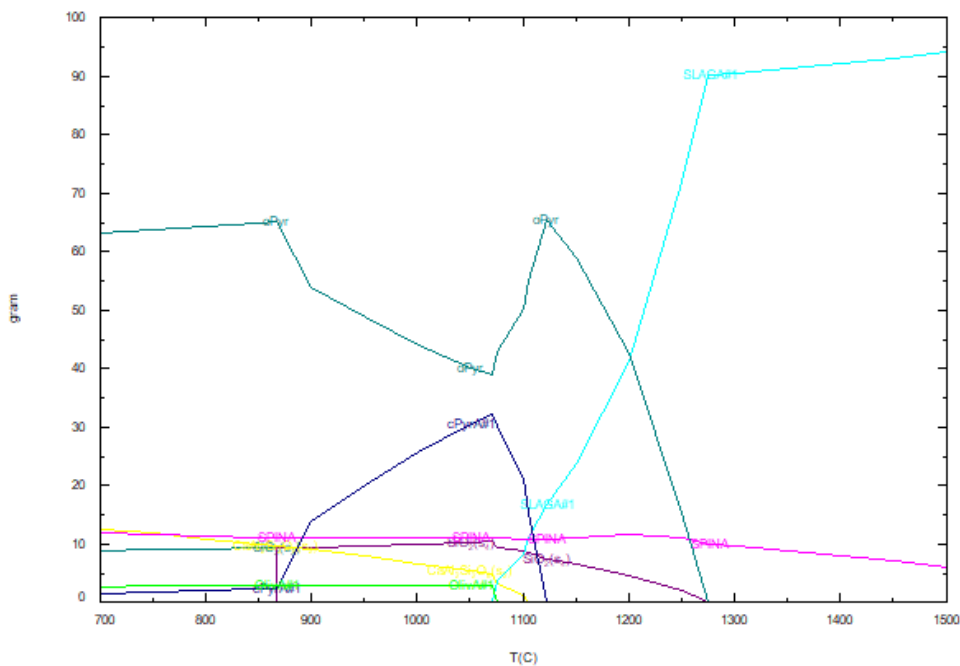
0.30 NiO + 0.03 CoO + 45.70 SiO₂ + 3.18 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 17Jul21



Σχήμα 5.50. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 90:10

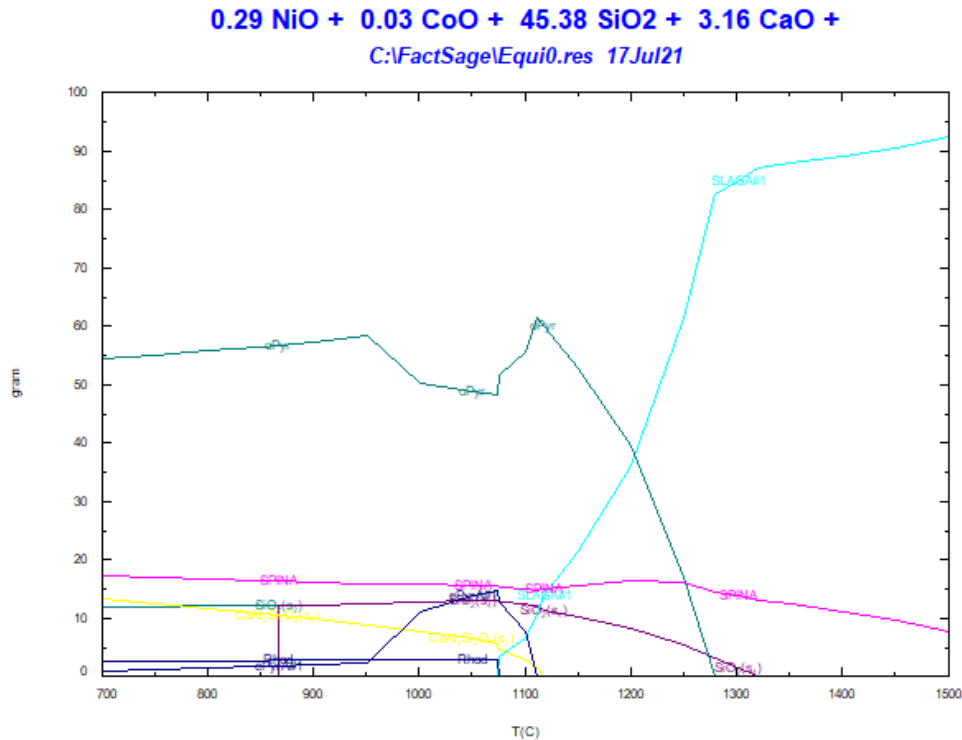
Σύμφωνα με το σχήμα 5.50 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με την αναλογία 100:0 είναι η μικρότερη περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου και η εμφάνιση μικρής περιοχής σταθερότητας του ορθοπυρόξενου σε χαμηλές θερμοκρασίες (800 °C). Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1093.08°C).

0.30 NiO + 0.03 CoO + 45.54 SiO₂ + 3.17 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 17Jul21



Σχήμα 5.51. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 80:20

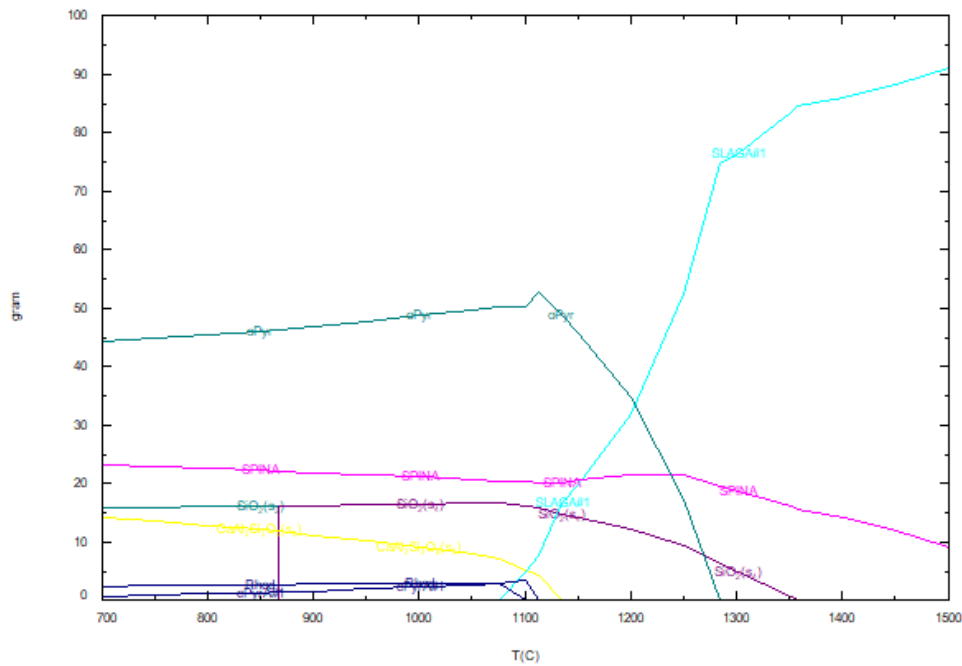
Σύμφωνα με το σχήμα 5.51 η κύρια διαφοροποίηση σε σχέση με την αναλογία 100:0 και με την αναλογία 90:10 είναι ακόμα μικρότερη η περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου (cPyA#1) και η αύξηση της περιοχής σταθερότητας του ορθοπυρόξενου. Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε θερμοκρασίες (1074,70°C).



Σχήμα 5.52. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 70:30

Σύμφωνα με το σχήμα 5.52 η διαφορά σε σχέση με τις προηγούμενες αναλογίες είναι η μικρότερη περιοχή σταθερότητας του κλινοπυρόξενου. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η συγκέντρωση της φάσης του σπινελίου (SPINA) είναι μεγαλύτερη ενώ σε υψηλότερες μειώνεται σε επίπεδα όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις. Επίσης η υγρή σκωρία εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (1075,39°C).

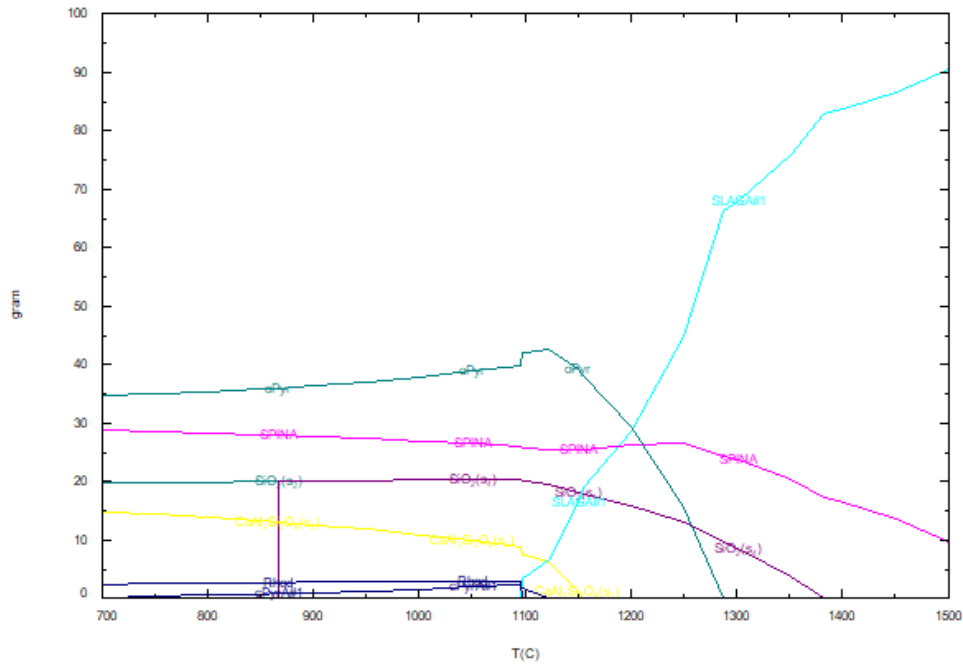
0.29 NiO + 0.03 CoO + 45.22 SiO₂ + 3.15 CaO +
 C:\FactSage\Equi0.res 17Jul21



Σχήμα 5.53. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 60:40

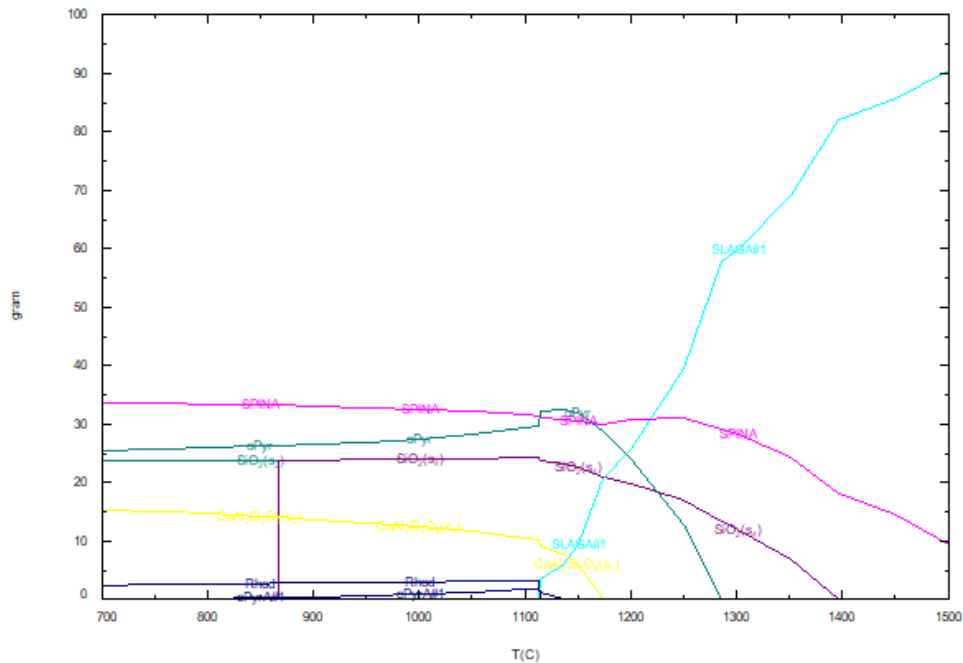
Σύμφωνα με το σχήμα 5.53 σε θερμοκρασίες κάτω από τους 1100°C η κύρια φάση της σκωρίας είναι ο οθροπυρόξενος (oPyr). Παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του σπινελίου και της θερμοκρασίας έναρξης τήξης της σκωρίας σε λίγο μεγαλύτερη θερμοκρασία (1100°C).

0.29 NiO + 0.03 CoO + 45.06 SiO₂ + 3.14 CaO +
 C:\FactSage\Equi0.res 17Jul21



Σχήμα 5.54. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 50:50

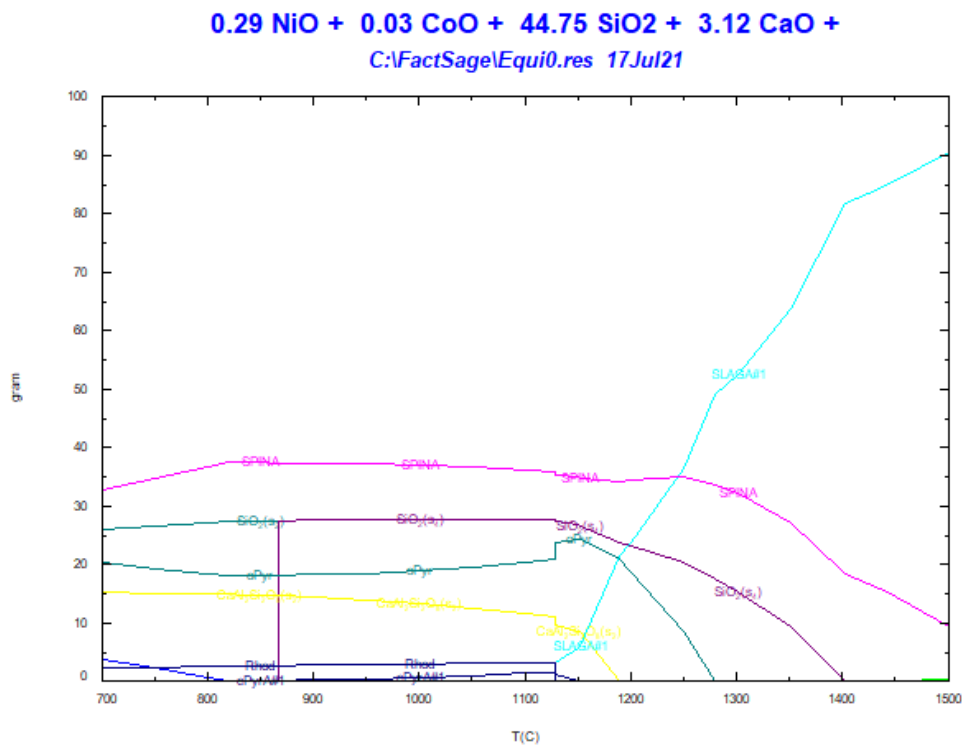
0.29 NiO + 0.03 CoO + 44.90 SiO₂ + 3.13 CaO +
 C:\FactSage\Equi0.res 17Jul21



Σχήμα 5.55. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 40:60

Οι ίδιες με την προηγούμενη περίπτωση τάση ακολουθείται και στην αναλογία FeO-Fe₂O₃ 50:50 και 40:60. Μειώθηκε ελαφρά η συγκέντρωση του ορθοπυρόξενου, αυξήθηκε η

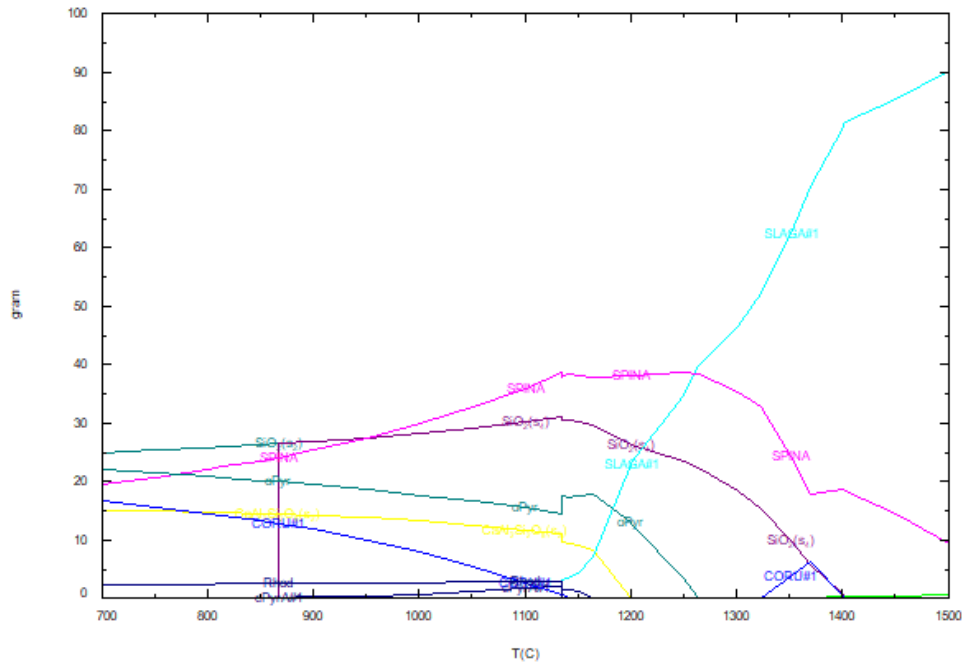
συγκέντρωση του SiO₂ και του σπινέλιου, ενώ η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας συνέχισε την μικρή της αύξηση (1097,48°C και 1113,73°C αντίστοιχα).



Σχήμα 5.56. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 30:70

Σε σχέση με τα προηγούμενα σε αναλογία FeO-Fe₂O₃ 30:70 δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή σε σχέση με τις προηγούμενες και η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας είχε μεγαλύτερη τιμή (1150,00°C)

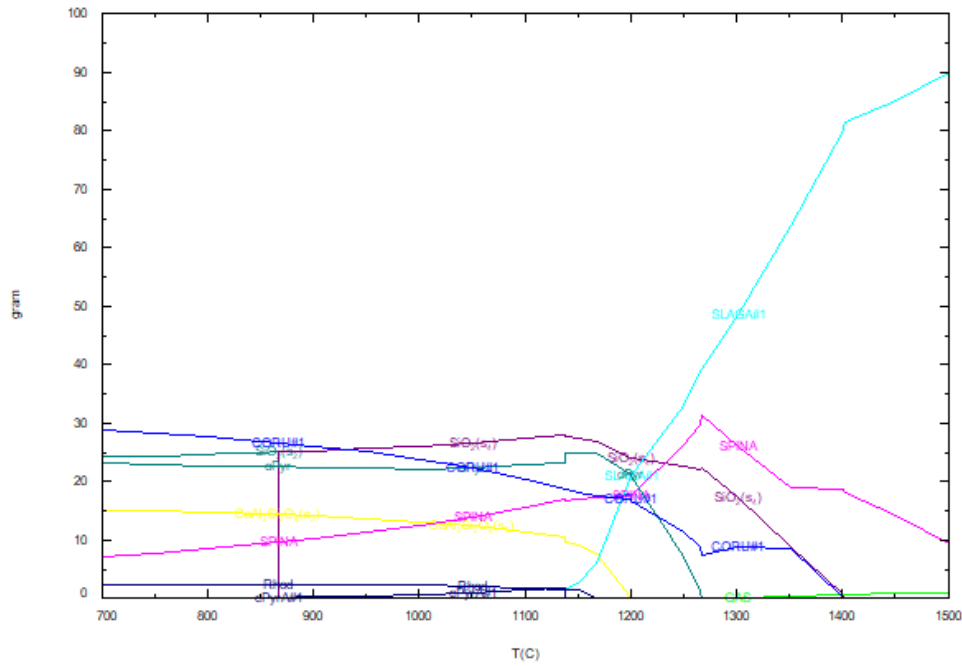
0.29 NiO + 0.03 CoO + 44.59 SiO₂ + 3.11 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 17Jul21



Σχήμα 5.57. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 20:80

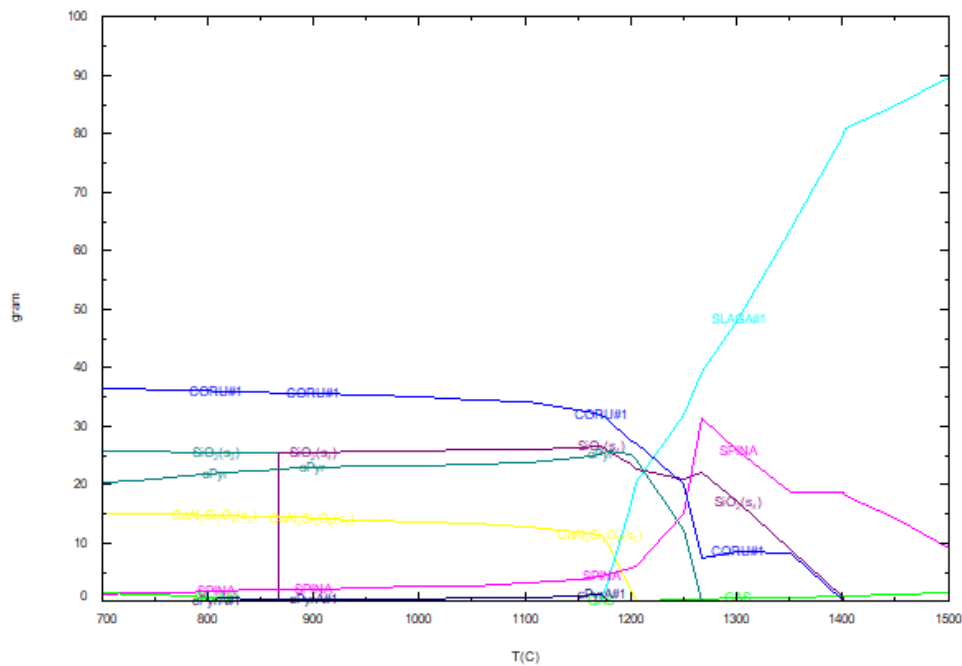
Η ίδια με την προηγούμενη περίπτωση τάση ακολουθείται και σε αναλογία FeO-Fe₂O₃ 20:80 με την συγκέντρωση του σπινελίου να αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία σε αναλογία. Παρατηρήθηκε ακόμη ο σχηματισμός της συγκέντρωσης του κορουντίου (CORU#1) σε χαμηλές θερμοενώ η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας μειώνεται (1134,16°C)

0.29 NiO + 0.03 CoO + 44.44 SiO₂ + 3.09 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 17Jul21



Σχήμα 5.58. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 10:90

0.29 NiO + 0.03 CoO + 44.28 SiO₂ + 3.08 CaO +
C:\FactSage\Equi0.res 17Jul21

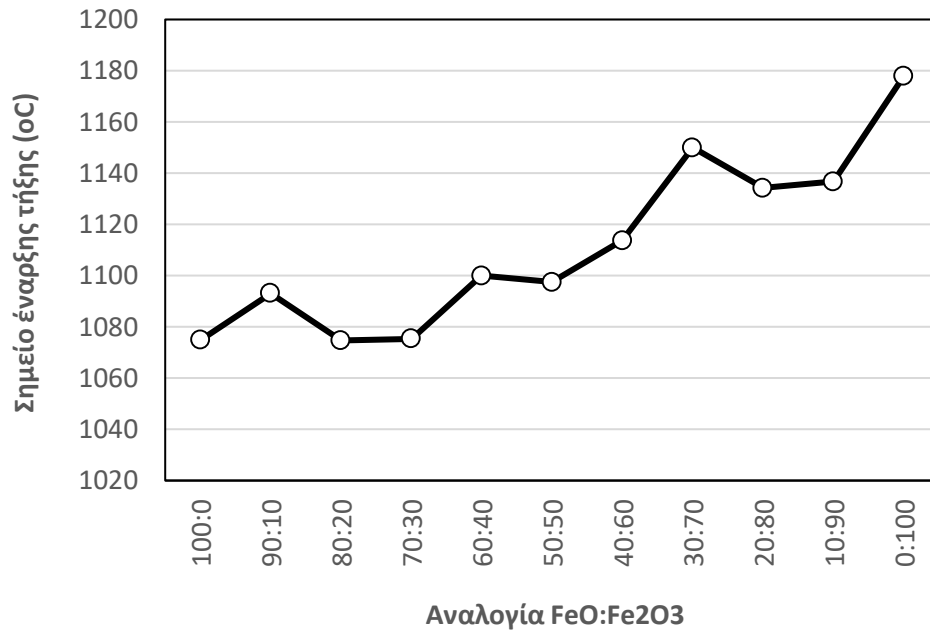


Σχήμα 5.59. Φάσεις που σχηματίζονται στη σκωρία του μίγματος 8 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για αναλογία FeO-Fe₂O₃ 0:100

Σύμφωνα με το σχήματα 5.58 και 5.59 στην αναλογία FeO-Fe₂O₃ 10:90 και 0:100 η μόνη αλλαγή η οποία παρατηρείται είναι αύξηση της συγκέντρωσής του σπινελίου ενώ η τιμή θερμοκρασίας έναρξης τήξης της σκωρίας μεγάλωσε (1136,74°C και 1177,79°C αντίστοιχα)

Συμπερασματικά με βάση την ως άνω ανάλυση προκύπτουν τα εξής:

- Ο ορθοπυρόξενος υπάρχει σε θερμοκρασίες κάτω των 1300°C. Για δεδομένη αναλογία FeO-Fe₂O₃ η συγκέντρωσή του παραμένει περίπου σταθερή μέχρι τους σε θερμοκρασίες κάτω των 1000 °C και στην συνέχεια μέχρι τους 1300°C μειώνεται μέχρι τον μηδενισμό της. Η συγκέντρωσή του μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας Fe₂O₃.
- Ο κλινοπυρόξενος εμφανίζεται σε θερμοκρασίες περίπου από 900-1300 °C αλλά μειώνεται δραματικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του Fe₂O₃ της σκωρίας.
- Το SiO₂ εμφανίζεται με την μορφή του χαλαζία σε χαμηλές θερμοκρασίες και αλλάζει φάση σε τριδυμήτη στους 866.64 °C. Σε θερμοκρασίες περίπου 1200 °C ξεκινάει η τήξη και η διάλυση του στην σκωρία που ολοκληρώνεται ανάλογα με την περίπτωση σε θερμοκρασίες 1450-1500 °C. Η αύξηση της σχετικής συγκέντρωσης του Fe₂O₃ στην σκωρία οδηγεί την αύξηση της περιεκτικότητας του SiO₂ στις χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ο σπινέλιος παραμένει σταθερός σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος και σε μεγάλες συγκεντρώσεις FeO παραμένει ως σταθερή ξεχωριστή στερεή φάση ακόμα και στους 1500 °C. Με την αύξηση της σχετικής συγκέντρωσης του Fe₂O₃ αυξάνει σε αρχικά η συγκέντρωση του σπινελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες που αποτελείται κυρίως από χρωμίτη και μαγνησιοχρωμίτη, αλλά σε υψηλότερες μειώνεται. Περαιτέρω αύξησης της συγκέντρωσης του Fe₂O₃ πέραν της αναλογίας FeO-Fe₂O₃ 20:80 οδηγεί στην μείωση της συγκέντρωσης του σπινελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας από τους 1074,89- 1177,79 °C εμφανίζεται στο σχήμα 5.60.



Σχήμα 5.60. Θερμοκρασίας έναρξης τήξης σκωρίας σε συνάρτηση με την αναλογία FeO-Fe₂O₃

6. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΣΕΝΑΡΙΩΝ

6.1 Γενικά

Προκειμένου να αξιολογηθούν τα χαρακτηριστικά της σκωρίας που προκύπτουν από την μερική ή ολική αντικατάσταση των εγχώριων μεταλλευμάτων από μετάλλευμα Γουατεμάλας πραγματοποιήθηκε συγκριτική αντιπαράθεση ανά δύο των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης των σταθερών φάσεων. Τα ζεύγη που επιλέχθηκαν για αυτήν την αντιπαράθεση είναι τα εξής:

- **Μίγμα 1 - Μίγμα 5.** Αυτή η επιλογή έχει γίνει για να συγκριθεί η **ολική αντικατάσταση** εγχώριων μεταλλευμάτων με μετάλλευμα Γουατεμάλας σε σχέση με την τρέχουσα λειτουργία του μεταλλουργικού συγκροτήματος της Λάρυμνας που περιγράφεται από το σενάριο 1 (μίγμα 1).
- **Μίγμα 1 - Μίγμα 4.** Αυτή η επιλογή έχει γίνει για να συγκριθεί η **μερική αντικατάσταση κατά 40%** εγχώριων μεταλλευμάτων με μετάλλευμα Γουατεμάλας σε σχέση με την τρέχουσα λειτουργία του μεταλλουργικού συγκροτήματος της Λάρυμνας που περιγράφεται από το σενάριο 1 (μίγμα 1).
- **Μίγμα 1 - Μίγμα 8.** Ο σχεδιασμός για την ολική **αντικατάσταση** εγχώριων μεταλλευμάτων με μετάλλευμα Γουατεμάλας προέβλεπε την χρήση της μισής ποσότητας άνθρακα από αυτόν της τρέχουσας λειτουργίας (50 αντί για 100kg γαιάνθρακα ανά τόνο λατερίτη). Αν και είναι αδύνατον να μπορέσει να γίνει αναγωγή των εγχώριων μεταλλευμάτων με την μισή ποσότητα γαιάνθρακα εν τούτοις το σενάριο αυτό (σενάριο 8) εξετάστηκε πειραματικά και αξιολογείται και θερμοδυναμικά στην παρούσα εργασία. Έτσι η σύγκριση αυτή έγινε για να ελεγχθούν οι διαφοροποιήσεις που θα υπήρχαν στην σκωρία αν χρησιμοποιούταν η μισή ποσότητα άνθρακα σε σχέση με την τρέχουσα λειτουργία του μεταλλουργικού συγκροτήματος της Λάρυμνας που περιγράφεται από το σενάριο 1 (μίγμα 1).
- **Μίγμα 5 – Μίγμα 7.** Η σύγκριση αυτήν έγινε για να ελεγχθεί η σύσταση της σκωρίας στην περίπτωση **ολικής αντικατάστασης** με μεταλλεύματα Γουατεμάλας αλλά με χρήση πολύ **λιγότερης ποσότητας γαιάνθρακα** (30kg/tn) σε σχέση με την αρχική ποσότητα γαιάνθρακα (50kg/tn) που επιλέχθηκε ως το απαιτούμενο για την αναγωγή των μεταλλευμάτων Γουατεμάλας σύμφωνα με τον αρχικό σχεδιασμό (σενάριο 5).

Οι συγκρίσεις αυτές έγιναν θεωρώντας ότι η αναλογία $FeO - Fe_2O_3$ 90-100. Δεδομένου ότι οι βιομηχανικές μετρήσεις έχουν δείξει ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό του σιδήρου στην σκωρία είναι με την μορφή Fe_2O_3 .

6.2 Σύγκριση μιγμάτων 1-5

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των διαφόρων φάσεων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για αναλογία $FeO:Fe_2O_3$ 90:10 δίνονται στα επόμενα σχήματα



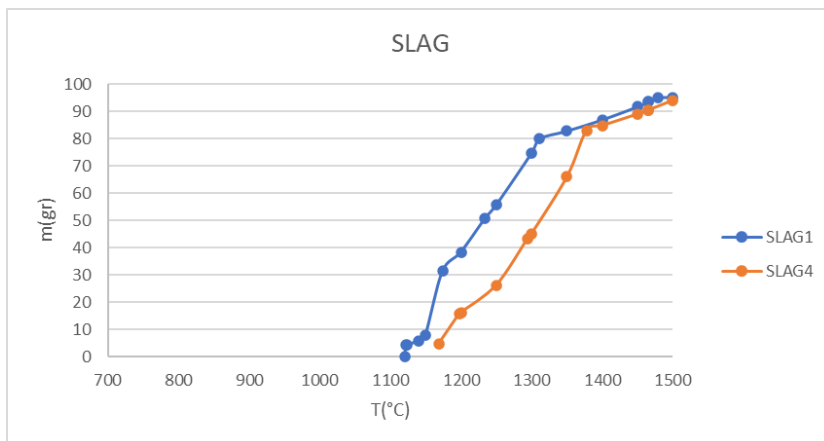
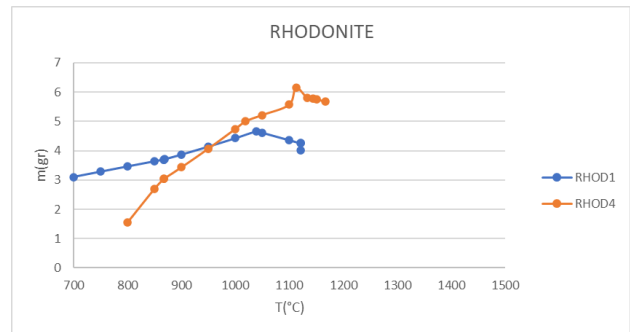
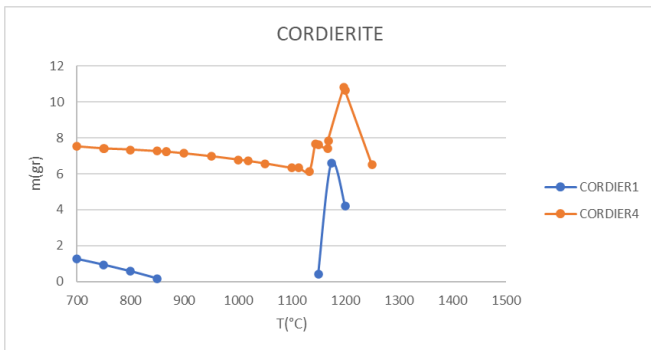
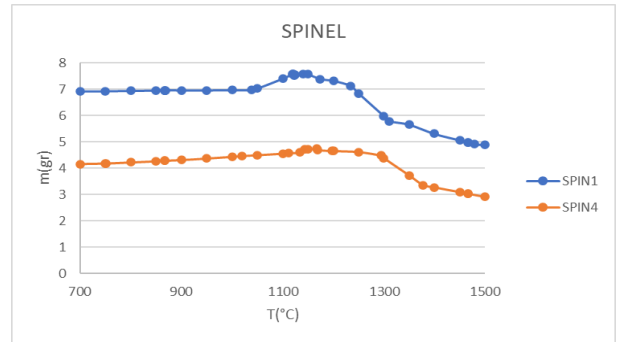
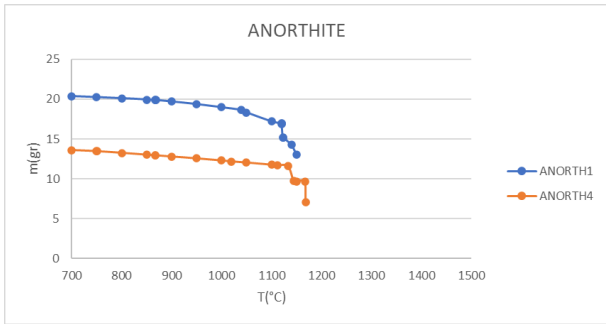
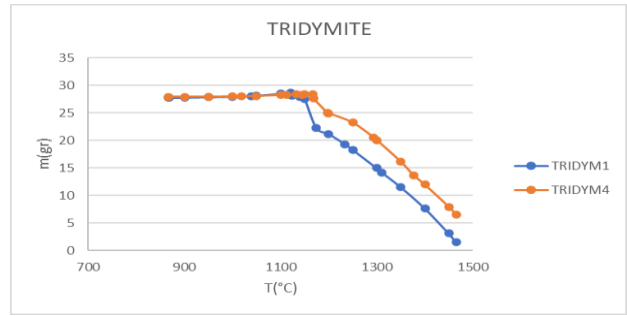
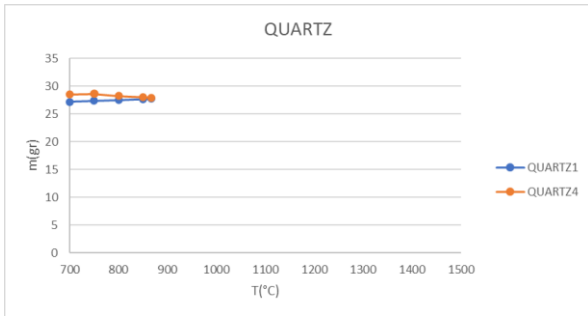
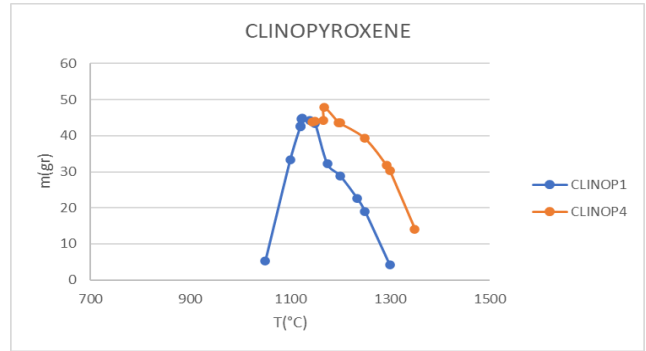
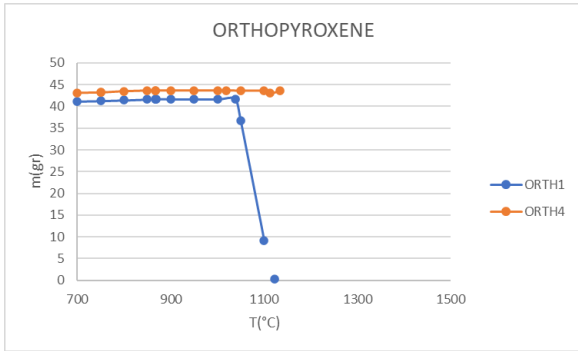
Σχήμα 6.1. Συγκέντρωση σταθερών φάσεων σκωρίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. (σενάριο1-5)

Όπως προκύπτει από το σχήμα 6.1 υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση της συγκέντρωσης των σταθερών φάσεων μεταξύ των σκωριών της τρέχουσας λειτουργίας του Μεταλλουργικού συγκροτήματος της Λάρυμνας με αυτές της Γουατεμάλας. Πιο συγκεκριμένα:

- Η συγκέντρωση του ορθοπυρόξενου, κλινοπυρόξενου, αλλά και κορδιερίτη είναι πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση των μεταλλευμάτων Γουατεμάλας λόγω της πολύ μεγαλύτερης συγκέντρωσής τους σε μαγνήσιο και πυρίτιο.
- Η συγκέντρωση του SiO_2 του ανορθίτη και του σπινέλιου είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση των εγχώριων μεταλλευμάτων (μίγμα 1). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πλειονότητα των πυριτικών δεσμεύεται με την μορφή του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου. Ο σπινέλιος είναι με την μορφή του χρωμίτη ή του μαγνησιοχρωμίτη και με δεδομένο ότι η συγκέντρωση του χρωμίου είναι πολύ μεγαλύτερη στα εγχώρια μεταλλεύματα είναι αντίστοιχα μεγαλύτερη και η συγκέντρωση του σπινελίου στη σκωρία. Ο χρωμίτης δεν διαλυτοποιείται πλήρως στην σκωρία των εγχώριων μεταλλευμάτων ακόμα και σε μεγάλες θερμοκρασίες, κατά τις οποίες το στερεό κλάσμα παραμένει σημαντικό.
- Η σκωρία στην περίπτωση των μεταλλευμάτων Γουατεμάλας είναι πολύ πιο δύστηκτη. Ξεκινάει η εμφάνισή της στους 1200°C και ολοκληρώνεται στους 1400°C . Σε γενικές γραμμές η σκωρία Γουατεμάλας είναι $100\text{-}200^\circ\text{C}$ πιο δύστηκτη από την σκωρία των εγχώριων μεταλλευμάτων.

6.3 Σύγκριση μιγμάτων 1-4

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των διαφόρων φάσεων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για αναλογία $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 90:10 δίνονται στα επόμενα σχήματα



Σχήμα 6.2. Συγκέντρωση σταθερών φάσεων σκωρίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.
(σενάριο 1-4)

Όπως προκύπτει από το σχήμα 6.2 υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση της συγκέντρωσης των σταθερών φάσεων μεταξύ των σκωριών της τρέχουσας λειτουργίας του Μεταλλουργικού συγκροτήματος της Λάρυμνας με την **μερική αντικατάσταση κατά 40%** μεταλλευμάτων Γουατεμάλας. Πιο συγκεκριμένα:

- Η συγκέντρωση του ορθοπυρόξενου, κλινοπυρόξενου, αλλά και κορδιερίτη είναι ελαφρώς μεγαλύτερη στην περίπτωση της μερικής αντικατάστασης 40% εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσής τους σε μαγνήσιο και πυρίτιο, αλλά είναι μικρότερη από τις αντίστοιχες τιμές συγκέντρωσης και περιοχής σταθερότητας από την περίπτωση της ολικής αντικατάστασης με μεταλλεύματα Γουατεμάλας.
- Η συγκέντρωση του ανορθίτη και του σπινέλιου είναι μικρότερη στην περίπτωση της μερικής αντικατάστασης κατά 40% εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας (μίγμα 4). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μεγαλύτερο μέρος των πυριτικών δεσμεύεται με την μορφή του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου. Ο σπινέλιος έχει χαμηλότερη συγκέντρωση κατά την αντικατάσταση των εγχώριων μεταλλευμάτων κατά 40%, ενώ στις μεγάλες θερμοκρασίες εξακολουθεί να παραμένει σημαντικό στερεό κλάσμα (περίπου 3%) με την μορφή του σπινελίου (κυρίως χρωμίτης και μαγνησιοχρωμίτης) που αντιστοιχεί περίπου στο 60% της συγκέντρωσης που παραμένει στο στερεό κλάσμα όταν δεν έχει γίνει καμιά αντικατάσταση και έχει συγκέντρωση 5%.
- Η συγκέντρωση του SiO_2 και στις δύο περιπτώσεις παραμένει σχεδόν σταθερό και δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση με εξαίρεση τη συγκέντρωση του τριδυμίτη που παραμένει σταθερός σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες κατά έως και 50°C .
- Η σκωρία στην περίπτωση της μερικής αντικατάστασης 40% εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας είναι πολύ πιο δύστηκτη. Ξεκινάει η εμφάνισή της στους 1180°C και ολοκληρώνεται στους 1500°C . Σε γενικές γραμμές η σκωρία που προκύπτει με μερική αντικατάσταση (40%) μεταλλευμάτων Γουατεμάλας είναι κατά $50-100^\circ\text{C}$ πιο δύστηκτη από την σκωρία των εγχώριων μεταλλευμάτων.

6.4 Σύγκριση μιγμάτων 1-8

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των διαφόρων φάσεων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για αναλογία $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 90:10 δίνονται στα επόμενα σχήματα



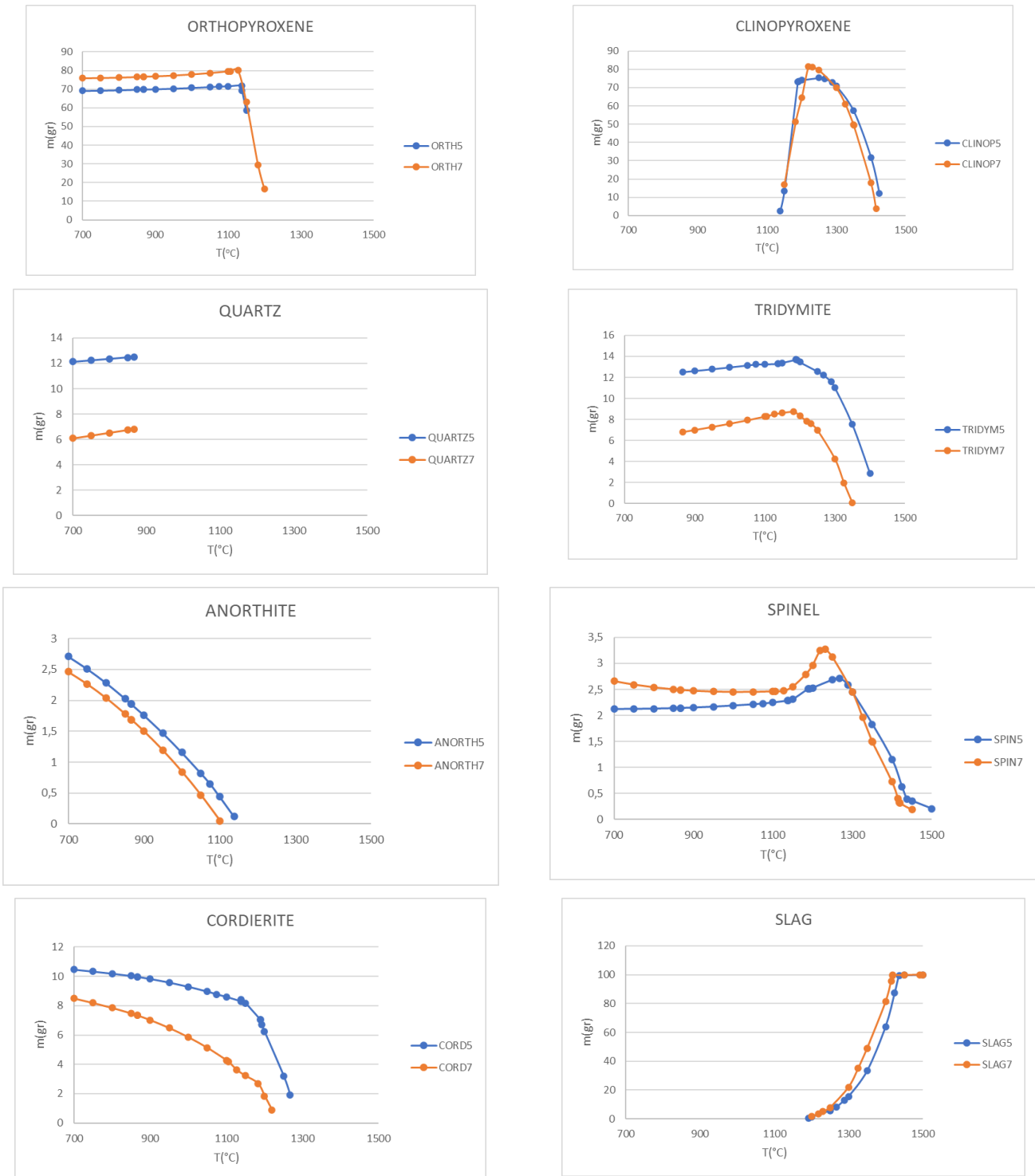
Σχήμα 6.3. Συγκέντρωση σταθερών φάσεων σκωρίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. (σενάριο1-8)

Όπως προκύπτει από το σχήμα 6.3 υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση της συγκέντρωσης των σταθερών φάσεων μεταξύ των σκωριών της τρέχουσας λειτουργίας του Μεταλλουργικού συγκροτήματος της Λάρυμνας με την μισή ποσότητα γαιάνθρακα (50kg/tn) από αυτόν της τρέχουσας λειτουργίας. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη συγκέντρωση FeO στην σκωρία το οποίο αλλάζει σημαντικά τις σταθερές φάσεις σε κάθε θερμοκρασία και επομένως και τις ιδιότητές της Πιο συγκεκριμένα:

- Η συγκέντρωση του ορθοπυρόξενου, κλινοπυρόξενου είναι στην περίπτωση των εγχώριων μεταλλευμάτων με την μισή ποσότητα γαιάνθρακα μεγαλύτερη σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της ενσωμάτωσης μεγαλύτερου ποσοστού του FeO σε αυτές.
- Η συγκέντρωση του SiO₂ και του ανορθίτη είναι μικρότερη στην περίπτωση των εγχώριων μεταλλευμάτων με 50kg/tn γαιάνθρακα (μίγμα 8). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πλειονότητα των πυριτικών δεσμεύεται με την μορφή του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου που λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας του FeO απαιτούν μεγαλύτερη ποσότητα SiO₂. Στον σπινέλιο που είναι με την μορφή του χρωμίτη ή του μαγνησιοχρωμίτη, το χρώμιο είναι αυτό που κυρίως καθορίζει την συγκέντρωσή του. Επίσης η παρουσία του Fe₂O₃ συνεισφέρει στον σχηματισμό του δημιουργώντας όμως δομές πιο διαλυτές σε υψηλές θερμοκρασίες. Γενικά δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στην συγκέντρωσή του.
- Η σκωρία στην περίπτωση των εγχώριων μεταλλευμάτων με την μισή ποσότητα γαιάνθρακα είναι πιο δύστηκτη. Ξεκινάει η εμφάνισή της στους 1100°C και ολοκληρώνεται στους 1400 °C. Σε γενικές γραμμές η σκωρία με εγχώρια μεταλλεύματα και μισή ποσότητα άνθρακα είναι 50-100 °C πιο δύστηκτη από την σκωρία των εγχώριων μεταλλευμάτων με ολόκληρη την ποσότητα γαιάνθρακα. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στην μεγαλύτερη συγκέντρωση του FeO σε αυτήν που όπως είναι γνωστό οδηγεί στις σκωρίες χαμηλότερου σημείου τήξης.

6.5 Σύγκριση μιγμάτων 5-7

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των διαφόρων φάσεων σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για αναλογία FeO:Fe₂O₃ 90:10 δίνονται στα επόμενα σχήματα



Σχήμα 6.4. Συγκέντρωση σταθερών φάσεων σκωρίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. (σενάριο 5-7)

Όπως προκύπτει από το σχήμα 6.4 υπάρχει διαφοροποίηση της συγκέντρωσης των σταθερών φάσεων μεταξύ των σκωριών της ολικής αντικατάστασης εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα της Γουατεμάλας με χρήση της απαιτούμενης δοσολογίας γαιάνθρακα (50 kg/tn) σε σχέση με αυτές με επίσης ολική αντικατάσταση μεταλλευμάτων αλλά με πολύ λιγότερη ποσότητα γαιάνθρακα (30kg/tn). Πιο συγκεκριμένα:

- Η συγκέντρωση του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου είναι στην περίπτωση των μεταλλευμάτων Γουατεμάλας με 30 kg/tn γαιάνθρακα μεγαλύτερη σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της ενσωμάτωσης μεγαλύτερου ποσοστού του FeO σε αυτές.
- Η συγκέντρωση του SiO₂ και του ανορθίτη είναι μικρότερη στην περίπτωση των μεταλλευμάτων Γουατεμάλας με 30 kg/tn γαιάνθρακα (μίγμα 7). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πλειονότητα των πυριτικών δεσμεύεται με την μορφή του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου που λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας του FeO απαιτούν μεγαλύτερη ποσότητα SiO₂. Στον σπινέλιο που είναι με την μορφή του χρωμίτη ή του μαγνησιοχρωμίτη, το χρώμιο είναι αυτό που κυρίως καθορίζει την συγκέντρωση του. Επίσης, η παρουσία του Fe₂O₃ συνεισφέρει στον σχηματισμό του δημιουργώντας όμως δομές πιο διαλυτές σε υψηλές θερμοκρασίες. Γενικά δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στην συγκέντρωσή του.
- Η σκωρία στην περίπτωση των μεταλλευμάτων Γουατεμάλας και στα δύο σενάρια είναι δύστηκτη. Ξεκινάει η εμφάνισή της στους 1200°C και ολοκληρώνεται στους 1400°C. Όμως, με τη χρήση μικρότερης ποσότητας γαιάνθρακα στο μεταλλουργικό μίγμα προκύπτει ελαφρώς πιο εύτηκτη σκωρία. Αυτό αποδίδεται στην μη ικανοποιητική λόγω έλλειψης άνθρακα αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και επομένως μεγαλύτερη συγκέντρωση του FeO στην σκωρία που όπως είναι γνωστό οδηγεί σε χαμηλότερα σημεία τήξης.

7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία έγινε τεχνική αξιολόγηση της δυνατότητας χρήσης μεταλλεύματος Γουατεμάλας για μερική ή ολική αντικατάσταση εγχώριων λατεριτικών μεταλλευμάτων κυρίως όσον αφορά τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης σκωρίας. Εξετάστηκαν οι σταθερές φάσεις που σχηματίζονται σε διάφορες θερμοκρασίες συμπεριλαμβανομένης και της υγρής σκωρίας καθόσον είναι αυτές που καθορίζουν την τεχνικά δυνατή λειτουργία της ηλεκτρικής καμίνου τόξου.

Εξετάστηκαν σε πειραματική εργαστηριακή κλίμακα οκτώ (8) συνολικά σενάρια σε προηγούμενες μελέτες, από τα οποία στο πλαίσιο της παρούσας μελέτες αξιολογήθηκαν θερμοδυναμικά με τη χρήση του θερμοδυναμικού πακέτου FactSage 7.0 τα στο πέντε από αυτά (σενάρια 1, 4, 5, 7 και 8) εκ των οποίων το 1^ο αναφέρεται στην τρέχουσα λειτουργία του μεταλλουργικού συγκροτήματος Λάρυμνας και αποτελεί το βασικό σενάριο με το οποίο γίνονται οι συγκρίσεις και το 5^ο σενάριο αναφέρεται στην πλήρη αντικατάσταση της τροφοδοσίας του εργοστασίου με μέταλλευμα Γουατεμάλας, όπου για λόγους λειτουργικούς και καθ' υπόδειξη των τεχνικών συμβούλων της εταιρείας Telf υπήρξε μειωμένη προσθήκη γαιάνθρακα στα επίπεδα των 50 kg/tn φυσικού λατερίτη, αντί των 100 kg/tn του βασικού σεναρίου. Το σενάριο 4 αποτελεί σενάρια μερικής αντικατάστασης των εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας κατά 40% αντίστοιχα χωρίς αντίστοιχη μεταβολή της ποσότητας και της αναλογίας των καυσίμων που προστίθεται σε αυτό. Επιπλέον, το σενάριο 7 αναφέρεται σε παραλλαγές του 5^{ου} σεναρίου, όπου η προσθήκη γαιάνθρακα ήταν ακόμα μικρότερη. Τέλος το σενάριο 8 αναφέρεται σε παραλλαγές του πρώτου σεναρίου όπου η προσθήκη γαιάνθρακα ήταν 50kg/tn φυσικού λατερίτη, όση δηλαδή χρησιμοποιήθηκε και στην περίπτωση του βασικού σεναρίου της ολικής αντικατάστασης εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας.

Τα κύρια αποτελέσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή είναι:

- Το μέταλλευμα της Γουατεμάλας είναι ένα σαπρολιθικού τύπου μέταλλευμα, με μικρότερη συγκέντρωση σιδήρου άρα και μικρό ειδικό βάρος, αλλά και πολύ υψηλή θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό διαφοροποιεί πολύ τη συμπεριφορά του σε σχέση με την υπάρχουσα βιομηχανική πρακτική ξεπερνώντας σε πολλές περιπτώσεις τις δυνατότητες και τα όρια των εγκαταστάσεων
- Στα **εγχώρια μεταλλεύματα** σε θερμοκρασίες κάτω από τους 1000°C και υποθέτοντας ότι το σύνολο του σιδήρου βρίσκεται στη δισθενή του μορφή, η κύρια φάση της σκωρίας είναι ο οθροπυρόξενος και ακολουθούν το SiO₂ με την μορφή αρχικά του χαλαζία ο οποίος αλλάζει φάση στους 866,64°C και μετατρέπεται σε τριδυμήτη, καθώς και ο ανορθίτης. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μέχρι τους 1200 °C περίπου υπερισχύει ο κλινοπυρόξενος ενώ σε ακόμη μεγαλύτερες εμφανίζεται η σκωρία από τους 1118,80°C. Παρατηρείται επίσης η παρουσία σπινελίου αποτελούμενη κυρίως από χρωμίτη (FeCr₂O₄) ή μαγνησιοχρωμίτη (MgCr₂O₄) σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών ακόμα και στις πολύ ψηλότερες που εξετάστηκαν (1500°C). Το στερεό κλάσμα ανέρχεται στους 1500°C σε περίπου 5% και συνίσταται κυρίως από χρωμιούχο σπινέλιο.
- Αν η ποσότητα του οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου (Fe₂O₃) σε σχέση με τον ολικό σίδηρο (FeO+Fe₂O₃) αυξάνει τότε

- Η συγκέντρωσή του ορθοπυρόξενου μειώνεται ενώ η συγκέντρωση του κλινοπυρόξενου μειώνεται δραματικά και παύει να υπάρχει όταν η αναλογία $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ είναι μικρότερη από την αναλογία 70:30. Επίσης, αυξάνει η συγκέντρωση του SiO_2 σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τρισθενούς σιδήρου, αυξάνει η συγκέντρωση του σπινελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά σε υψηλότερες μειώνεται. Αύξηση της συγκέντρωσης του Fe_2O_3 πέραν της αναλογίας $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 20:80 οδηγεί στην μείωση της συγκέντρωσης του σπινελίου σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Αυξάνεται η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας από τους 1118,80 (100% FeO) - 1156,34 °C (100% Fe_2O_3)
- Όταν η τροφοδοσία είναι με **αποκλειστικά μεταλλεύματα Γουατεμάλας**, με την απαιτούμενη ποσότητα γαιάνθρακα (50kg/t) και υποθέτοντας ότι το σύνολο του σιδήρου στη σκωρία είναι με τη δισθενή του μορφή, κάτω από τους 1000°C η κύρια φάση της σκωρίας είναι ο ορθοπυρόξενος και ακολουθούν το SiO_2 με την μορφή αρχικά του χαλαζία ο οποίος αλλάζει φάση στους 866,64°C και μετατρέπεται σε τριδυμήτη, καθώς και ο ανορθίτης. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μέχρι τους 1300°C περίπου υπερισχύει ο κλινοπυρόξενος ενώ σε ακόμη μεγαλύτερες η σκωρία η οποία εμφανίζεται από τους 1192,30°C. Παρατηρείται επίσης η παρουσία σπινελίου αποτελούμενη κυρίως από χρωμίτη (FeCr_2O_4) ή μαγνησιοχρωμίτη (MgCr_2O_4) μέχρι τους 1450 περίπου °C, ενώ πρακτικά μηδενίζεται διαλυόμενος στη σκωρία στους 1500°C.
- Αν η ποσότητα του οξειδίου του τρισθενούς σιδήρου (Fe_2O_3) σε σχέση με τον ολικό σίδηρο ($\text{FeO+Fe}_2\text{O}_3$) αυξάνει τότε:
 - Η συγκέντρωσή του ορθοπυρόξενου μειώνεται ενώ η συγκέντρωση του κλινοπυρόξενου μειώνεται δραματικά και παύει να υπάρχει όταν η αναλογία $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ είναι μικρότερη από την αναλογία 40:60. Επίσης, αυξάνει η συγκέντρωση του SiO_2 σε χαμηλές θερμοκρασίες.
 - Η συγκέντρωση του σπινελίου για δεδομένη θερμοκρασία παραμένει σταθερή.
 - Μεταβάλλεται ελαφρά θετικά η θερμοκρασία έναρξης τήξης της σκωρίας από τους 1192,30 (100% FeO) - 1195,20 °C (100% Fe_2O_3)
- **Συγκρίνοντας τις δύο σκωρίες** (αποκλειστικώς από **εγχώρια μεταλλεύματα** ή από **μεταλλεύματα Γουατεμάλας**), παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση της συγκέντρωσης των σταθερών φάσεων. Πιο συγκεκριμένα:
 - Η συγκέντρωση του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου, είναι πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση των μεταλλευμάτων Γουατεμάλας λόγω της πολύ μεγαλύτερης συγκέντρωσής τους σε μαγνήσιο και πυρίτιο.
 - Η συγκέντρωση του SiO_2 του ανορθίτη και του σπινελίου είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση των εγχώριων μεταλλευμάτων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πλειονότητα των πυριτικών δεσμεύεται με την μορφή του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου. Ο σπινέλιος είναι με την μορφή του χρωμίτη ή του μαγνησιοχρωμίτη και με δεδομένο ότι η συγκέντρωση του χρωμίου είναι πολύ μεγαλύτερη στα εγχώρια μεταλλεύματα είναι αντίστοιχα μεγαλύτερη και η

συγκέντρωση του σπινελίου στη σκωρία. Ο χρωμίτης δεν διαλυτοποιείται πλήρως στην σκωρία των εγχώριων μεταλλευμάτων ακόμα και σε μεγάλες θερμοκρασίες, κατά τις οποίες το στερεό κλάσμα παραμένει σημαντικό.

- Η σκωρία στην περίπτωση των μεταλλευμάτων Γουατεμάλας είναι πολύ πιο δύστηκτη. Ξεκινάει η εμφάνισή της στους 1192,30 - 1195,20 °C και ολοκληρώνεται στους 1400 °C. Σε γενικές γραμμές η σκωρία Γουατεμάλας είναι 100-200 °C πιο δύστηκτη από την σκωρία των εγχώριων μεταλλευμάτων.
- Η **μερική αντικατάσταση κατά 40%** των εγχώριων μεταλλευμάτων από μεταλλεύματα Γουατεμάλας οδήγησε σε διαφοροποίηση της συγκέντρωσης των σταθερών φάσεων των αντίστοιχων σκωριών. Πιο συγκεκριμένα:
 - Η συγκέντρωση του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου είναι ελαφρώς μεγαλύτερη στην περίπτωση της μερικής αντικατάστασης 40% εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσής τους σε μαγνήσιο και πυρίτιο, αλλά είναι μικρότερη από τις αντίστοιχες τιμές συγκέντρωσης και περιοχής σταθερότητας από την περίπτωση της ολικής αντικατάστασης με μεταλλεύματα Γουατεμάλας.
 - Η συγκέντρωση του ανορθίτη και του σπινελίου είναι μικρότερη στην περίπτωση της μερικής αντικατάστασης κατά 40% εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μεγαλύτερο μέρος των πυριτικών δεσμεύεται με την μορφή του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου. Ο σπινέλιος έχει χαμηλότερη συγκέντρωση κατά την αντικατάσταση των εγχώριων μεταλλευμάτων κατά 40%, ενώ στις μεγάλες θερμοκρασίες εξακολουθεί να παραμένει σημαντικό στερεό κλάσμα (περίπου 3%) με την μορφή του σπινελίου (κυρίως χρωμίτης και μαγνησιοχρωμίτης) που αντιστοιχεί περίπου στο 60% της συγκέντρωσης που παραμένει στο στερεό κλάσμα όταν δεν έχει γίνει καμιά αντικατάσταση και έχει συγκέντρωση 5%.
 - Η συγκέντρωση του SiO₂ και στις δύο περιπτώσεις παραμένει σχεδόν σταθερό και δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση με εξαίρεση τη συγκέντρωση του τριδυμίτη που παραμένει σταθερός σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες κατά έως και 50°C.
 - Η σκωρία στην περίπτωση της μερικής αντικατάστασης 40% εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας είναι πολύ πιο δύστηκτη. Ξεκινάει η εμφάνισή της στους 1180°C και ολοκληρώνεται στους 1500 °C. Σε γενικές γραμμές η σκωρία που προκύπτει με μερική αντικατάσταση (40%) μεταλλευμάτων Γουατεμάλας είναι κατά 50-100 °C πιο δύστηκτη από την σκωρία των εγχώριων μεταλλευμάτων.
- Η **προσθήκη της μισής ποσότητας γαιάνθρακα (50kg/tn)** από αυτόν της τρέχουσας λειτουργίας για την αναγωγή **εγχώριων μεταλλευμάτων** έχει σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη συγκέντρωση FeO στην σκωρία το οποίο αλλάζει σημαντικά τις σταθερές φάσεις σε κάθε θερμοκρασία και επομένως και τις ιδιότητές της. Πιο συγκεκριμένα:
 - Η συγκέντρωση του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου είναι στην περίπτωση των εγχώριων μεταλλευμάτων με την μισή ποσότητα γαιάνθρακα μεγαλύτερη

σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της ενσωμάτωσης σε αυτές τις φάσεις μεγαλύτερου ποσοστού του FeO.

- Η συγκέντρωση του SiO₂ και του ανορθίτη είναι μικρότερη στην περίπτωση των εγχώριων μεταλλευμάτων με 50kg/tn γαιάνθρακα. Αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι η πλειονότητα των πυριτικών δεσμεύεται με την μορφή του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου που λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας του FeO απαιτούν μεγαλύτερη ποσότητα SiO₂. Στον σπινέλιο που είναι με την μορφή του χρωμίτη ή του μαγνησιοχρωμίτη, το χρώμιο είναι αυτό που κυρίως καθορίζει την συγκέντρωσή του. Επίσης η παρουσία του Fe₂O₃ συνεισφέρει στον σχηματισμό του δημιουργώντας όμως δομές πιο διαλυτές σε υψηλές θερμοκρασίες. Γενικά δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στην συγκέντρωσή του.
- Η σκωρία στην περίπτωση των εγχώριων μεταλλευμάτων με την μισή ποσότητα γαιάνθρακα είναι πιο δύστηκτη. Ξεκινάει η εμφάνισή της στους 1100°C και ολοκληρώνεται στους 1400 °C. Σε γενικές γραμμές η σκωρία με εγχώρια μεταλλεύματα και μισή ποσότητα άνθρακα είναι 50-100 °C πιο δύστηκτη από την σκωρία των εγχώριων μεταλλευμάτων με ολόκληρη την ποσότητα γαιάνθρακα. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στην μεγαλύτερη συγκέντρωση του FeO σε αυτήν που όπως είναι γνωστό οδηγεί στις σκωρίες χαμηλότερου σημείου τήξης.
- Η **χρήση μικρότερης ποσότητας γαιάνθρακα (30 kg/tn)** από την απαιτούμενη (50 kg/tn) κατά την ολική αντικατάσταση εγχώριων μεταλλευμάτων με **μεταλλεύματα Γουατεμάλας** οδήγησε σε διαφοροποίηση της συγκέντρωσης των σταθερών φάσεων των σκωριών που παράγονται. Πιο συγκεκριμένα:
 - Αυξήθηκε η συγκέντρωση του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου λόγω της ενσωμάτωσης μεγαλύτερου ποσοστού του FeO σε αυτές.
 - Μειώθηκε η συγκέντρωση του SiO₂ και του ανορθίτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πλειονότητα των πυριτικών δεσμεύεται με την μορφή του ορθοπυρόξενου και κλινοπυρόξενου που λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας του FeO απαιτούν μεγαλύτερη ποσότητα SiO₂. Στον σπινέλιο που είναι με την μορφή του χρωμίτη ή του μαγνησιοχρωμίτη, το χρώμιο είναι αυτό που κυρίως καθορίζει την συγκέντρωσή του. Επίσης, η παρουσία του Fe₂O₃ συνεισφέρει στον σχηματισμό του δημιουργώντας όμως δομές πιο διαλυτές σε υψηλές θερμοκρασίες. Γενικά δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση στην συγκέντρωσή του λόγω της μειωμένης προσθήκης γαιάνθρακα.
 - Με τη χρήση μικρότερης ποσότητας γαιάνθρακα στο μεταλλουργικό μίγμα προκύπτει ελαφρώς πιο εύτηκτη σκωρία. Αυτό αποδίδεται στην μη ικανοποιητική λόγω έλλειψης άνθρακα αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και επομένως μεγαλύτερη συγκέντρωση του FeO στην σκωρία που όπως είναι γνωστό οδηγεί σε χαμηλότερα σημεία τήξης.

Με βάση τα ανωτέρω είναι φανερό ότι με ολική αντικατάσταση των εγχώριων μεταλλευμάτων με μεταλλεύματα Γουατεμάλας οδηγεί στον σχηματισμό περισσότερων δύστηκτων (κατά 100-200 °C) σκωριών με μεγαλύτερη θερμοκρασία έναρξης τήξης (κατά

περίπου 80 °C), οι οποίες όμως τήκονται πλήρως στην θερμοκρασία τρέχουσας λειτουργίας των καμίνων στο μεταλλουργικό συγκρότημα Λάρυμνας (1450°C). Οπότε αναφορικά με την θερμοκρασία πλήρους τήξης της παραγόμενης σκωρίας δεν αναμένεται να υπάρξει πρόβλημα στην εύρυθμη λειτουργία των καμίνων.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Brand N.W., Butt, C.R.M., and Elias M. (1998). Nickel Laterites: classification and features, *Journal of Australian Geology & Geophysics*, 17 (4), pp. 81-88
- Diaz, C.M., Landolt, C.A. Vahed, A., Warner, A.E.M and Talor, J.C. (1988). A Review of Nickel Pyrometallurgical Operations, *Journal of Metals* (September), pp. 28-33.
- El-Geassy, A-H., Nasr, I.M., Omar, A.A. and Mousa, E.S.A. (2008). Influence of SiO₂ and/or MnO₂ on the reduction behaviour and structure changes of Fe₂O₃ compacts with CO gas, *ISIJ International*, 48 (10), pp.1359-1367.
- Kawahara, M., Toguri, J.M. and Bergman, R.A. (1988). Reducibility of Laterite Ores, *Metallurgical Transactions B*, April, 19(B), pp. 181-185.
- Li, S. and Coley, K.S. (2000) Kinetics and Mechanism of Reduction of Laterite Ore High in Serpentine, *J.M. Toguri Symposium, Fundamentals of Metallurgical Processing*, (ed. G. Kaiura, C. Pickles, T. Utigard and A. Vahed), Canada, pp.179-192.
- O' Conor, F, Cheung, W.H. and Valix, M. (2006). Reduction Roasting of Limonite Ores: Effect of Dehydroxylation, *International Journal of Mineral Processing*, 80, pp. 88-99.
- Swamy, Y.V., Kar, B.B. and Mohanty, J.K. (2003). Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites, *Hydrometallurgy*, 69, pp. 89-98.
- Unesco – IUGS, (1979). *International Seminar on Lateritisation Processes*, Abstracts of Papers. Trivandrum, India.
- Valix, M. and Cheung, W.H. (2002). Effect of Sulfur on the Mineral Phases at High Temperature Reduction, *Minerals Engineering*, 15, pp. 523-530.
- Valix, M. and Cheung, W.H. (2002). Study of Phase Transformation of Laterite Ores at High Temperature, *Minerals Engineering*, 15, pp. 607-612.
- Zevgolis, E., Zografidis, C., Halikia, I. and Perraki, M. (2009). Roasting reduction kinetics of an Indonesian nickeliferous laterite ore, *Proceedings of the 3rd International Conference AMIREG: Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management*, Athens, pp. 459-465.
- Zevgolis, E.N., Zografidis, C. and Halikia I. (2009). The Reducibility of the Greek Nickeliferous Laterites: A Review. *Mineral Processing and extractive metallurgy*, in press.
- Zevgolis, E.N., Zografidis, C., Halikia, I. and Devlin, E. (2009). Roasting reduction study of Greek nickeliferous laterites, *Proceedings of the 138th TMS Congress*, San Francisco, California, pp. 493-500.
- Zevgolis, E.N., Zografidis, C., Perraki, T. and Devlin, E. (2009). Phase transformations of nickeliferous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide, *Journal of Thermal Analysis*, in press.

- Αλμπαντάκης, Ν. (1984). Νικελιούχα Ορυκτά στα Κοιτάσματα της Ζώνης Ανατολικής Ελλάδας, *Ορυκτός Πλούτος*, 31, σελ. 9-32.
- Ζευγώλης, Ε. Ν. (1982). Συμβολή στη Μελέτη των Προβλημάτων της Περιστροφικής Καμίνου Αναγωγής των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών, Διατριβή για Υφηγεσία, ΕΜΠ, Αθήνα.
- Ζευγώλης, Ε. Ν. (1985). Η Λειτουργία των Ηλεκτροκαμίνων Αναγωγικής Τήξης των Ελληνικών Νικελιούχων Λατεριτών, *Ορυκτός Πλούτος*, 38, σελ. 29-40.
- Ζευγώλης, Ε.Ν. (1986). Η Σημασία της Κοκκομετρίας Σιδηρομεταλλεύματος κατά την Αναγωγική Φρύξη σε Περιστροφική Κάμινο, *Ορυκτός Πλούτος*, 45, σελ. 103-110.
- Ζευγώλης, Ε.Ν. (1988). Η Επίπτωση της Κοκκομετρίας στην Παραγωγή Σιδηροκράματος με τη Μέθοδο της Περιστροφικής Καμίνου – Ηλεκτροκαμίνου, *Ορυκτός Πλούτος*, 54, σελ. 39-46.
- Ζευγώλης, Ε.Ν. (1992). Μοντελοποίηση των Διαστάσεων των Περιστροφικών Καμίνων Αναγωγικής Φρύξης, *Τιμητική Έκδοση για τον Ομότιμο καθηγητή του ΕΜΠ. Α. Μούσουλο*, Εκδόσεις ΕΜΠ, σελ. 77-97.
- Ζευγώλης, Ε.Ν. (1997). Το Σιδηρονικέλιο και η Συμβολή του στην Οικονομική και Τεχνολογική Ανάπτυξη της Χώρας. *Δίημερο για τα 50 χρόνια του Τμήμ. Μηχ. Μεταλλείων–Μεταλλουργών*, ΕΜΠ, Μάρτιος.
- Ζευγώλης, Ε.Ν. (2003). Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος στη Βιομηχανία, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
- Ζευγώλης, Ε.Ν. (2004). Μεταλλουργία Σιδήρου - Χυτοσιδήρου. Θεωρία και Τεχνολογία, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
- Ζευγώλης, Ε.Ν. και Κοντός, Ι.Α. (2000). Η Διεθνής Εικόνα του Νικελίου και η Θέση της Ελληνικής Βιομηχανίας Σιδηρονικελίου σε Αυτή, *Πρακτικά του 3ου Συνεδρίου του Ορυκτού Πλούτου, Τεχνικό Επιμελητήριο της Ελλάδος*, Αθήνα, 22-24 Νοεμβρίου, σελ. 199-208.
- Ζωγραφίδης Χ.(2009). Μελέτη της φυσικοχημικής συμπεριφοράς νικελιούχων λατεριτών με στόχο την ενεργειακή βελτιστοποίηση της πυρομεταλλουργικής τους κατεργασίας.
- Μπόσκος, Ε., Ορφανουδάκη, Α. και Περράκη, Θ. (2000). Κατανομή του Νικελίου στις Ορυκτολογικές Φάσεις Fe-Ni- ούχων Λατεριτών του Ελλαδικού Χώρου, *Πρακτικά του 3ου Συνεδρίου του Ορυκτού Πλούτου, Τεχνικό Επιμελητήριο της Ελλάδος*, Αθήνα, 22-24 Νοεμβρίου, σελ. 107-115.
- Thyssenkrupp-Christian Brinkmann, Bernd Limbach (2018). Offgas System Measurement at General Mining & Metallurgical LARCO S.A. Larymna / Greece
- NTUA (2019). Experimental tests and theoretical calculations for the use of Guatemalan laterite as a feed material to the Larymna metallurgical plant (Guatrial) - Final project report on experimental tests.