



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΑΡΓΙΛΙΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΒΩΞΙΤΙΚΩΝ
ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΛΙΚΩΝ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Παπαναστάση Σοφία

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος
Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΑΡΓΙΛΙΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΒΩΞΙΤΙΚΩΝ
ΚΑΤΑΛΟΠΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΛΙΚΩΝ
ΤΣΙΜΕΝΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Παπαναστάση Σοφία

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος
Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 17/03/2022

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

Σπυρίδων Παπαευθυμίου, Αναπλ. Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά τη χρονική περίοδο Μαρτίου 2021 – Φεβρουαρίου 2022.

Στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα, αρχικά, να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Δημήτριο Πάνια για την εύρεση και ανάθεση του θέματος της διπλωματικής εργασίας, καθώς και για την πολύτιμη επιστημονική καθοδήγησή του και αρωγή του κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια κ. Γεωργία Φλέσουρα για την καθοριστική συμβολή της στην εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Οφείλω σε εκείνη τις βαθύτατες ευχαριστίες μου για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε, τόσο για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, όσο και για τη συγγραφή της εργασίας αυτής και φυσικά για όλη τη στήριξη, τη συμπαράσταση, τις χρήσιμες συμβουλές και το ενδιαφέρον που επέδειξε σε όλες μου τις ανησυχίες.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον ερευνητή κ. Δημήτριο Σπάρη για την πολύτιμη συμβολή του στο σχεδιασμό και την εκτέλεση των πειραματικών διεργασιών και το χρόνο που αφιέρωσε, αλλά και για τη σημαντική βοήθειά του, τη συνεργασία και την καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Σαφέστατα σημαντική συνεισφορά είχε και το Διδακτικό και Τεχνικό Εργαστηριακό Προσωπικό της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών στη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας και αναλύσεων της εργασίας και ιδιαίτερα ο κ. Ηλίας Σαμμάς που βοήθησε στην εκτέλεση του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού και η κ. Κατερίνα Βαξεβανίδου που πραγματοποίησε τη χημική ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF) των υλικών. Σε αυτό το σημείο είναι αναγκαία και η αναφορά του εργαστηριακού προσωπικού του ιδρύματος της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ε.Α.Γ.Μ.Ε.) για τη διεξαγωγή των ορυκτολογικών αναλύσεων περίθλασης ακτίνων X (XRD).

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ από καρδιάς οφείλω στους γονείς μου για το συνεχή αγώνα που δίνουν όλα αυτά τα χρόνια, την έμπρακτη στήριξη, την παρότρυνση και την υπομονή που επέδειξαν, όχι μόνο κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη αργιλοθερμικής αναγωγής βωξιτικών καταλοίπων για την παραγωγή υλικών τσιμεντοβιομηχανίας. Αφορμή για τη συγκεκριμένη μελέτη υπήρξε η τεράστια ποσότητα (περίπου 150Mtp/χρόνο) των βωξιτικών καταλοίπων που παράγεται από τη Μέθοδο Bayer για την παραγωγή αλουμινίου, εκ της οποίας επαναχρησιμοποιείται ένα πολύ χαμηλό ποσοστό περίπου 8%. Ταυτόχρονα, ένα μείζον ζήτημα που ταλανίζει τα κράτη παγκοσμίως είναι η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη που συνδέεται άμεσα με την αύξηση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα. Από την άλλη, η παραγωγή τσιμέντου αποτελεί μία από τις πιο ρυπογόνες δραστηριότητες που αντιστοιχεί στο 8% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας και βιωσιμότητας, απαιτείται η αξιοποίηση των βωξιτικών καταλοίπων και η χρήση εναλλακτικών πρώτων υλών για την παραγωγή τσιμέντου.

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η αργιλοθερμική αναγωγή των βωξιτικών καταλοίπων σε επαγωγικό φούρνο. Στα πειράματα προστίθενται σκόνη αλουμινίου (Al) ως αναγωγικό μέσο και σκόνη οξειδίου του ασβεστίου (CaO) ως συλλίπασμα. Η χρήση των δύο αυτών υλικών στοχεύει στην τροποποίηση της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των βωξιτικών καταλοίπων για την παραγωγή μίας σκωρίας που θα μπορέσει να αποτελέσει πρώτη ύλη για την παραγωγή ασβεστοαργιλικών τσιμέντων. Αφού ολοκληρωθεί η αναγωγή στον επαγωγικό φούρνο, το υλικό τοποθετείται σε φούρνο αντιστάσεων για καλύτερο διαχωρισμό μετάλλου – σκωρίας. Το προϊόν της αναγωγής, αφού λειοτριβηθεί, προχωρά στο στάδιο του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού και έπειτα στο στάδιο της διήθησης.

Μέσω του θερμοχημικού λογισμικού FactSage πραγματοποιήθηκαν θερμοδυναμικοί υπολογισμοί προκειμένου να προσδιοριστεί η περιοχή, με τη βοήθεια του τριμερούς διαγράμματος $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, στην οποία δημιουργούνται οι απαιτούμενες για τα ασβεστοαργιλικά τσιμέντα φάσεις της σκωρίας. Στη συνέχεια, οι βέλτιστες προσθήκες αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος (16wt% Al, 18wt% Al, 15wt% CaO, 25wt% CaO, 35wt% CaO) προσδιορίστηκαν μέσω του στατιστικού μοντέλου JMP για την ελαχιστοποίηση του αριθμού των πειραμάτων.

Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων διεξήχθη με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και φθορισμό ακτίνων X (XRF). Έτσι, προσδιορίστηκε η ορυκτολογική και χημική ανάλυση της σκωρίας και της μεταλλικής φάσης που προέκυψε από κάθε πείραμα. Συνολικά, είχε προβλεφθεί πλήρης ανάκτηση του σιδήρου βάσει των θερμοδυναμικών υπολογισμών, αφού η προσθήκη του αναγωγικού μέσου, αλουμινίου, σε όλα τα πειράματα υπερέβη το στοιχειομετρικά απαιτούμενο. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι ο διαχωρισμός ήταν ικανοποιητικός για την παραγωγή μίας ασβεστοαργιλικής σκωρίας, αλλά όχι το ίδιο επιτυχής για την αξιοποίηση του παραγόμενου σιδήρου σε οικονομικά εκμεταλλεύσιμα προϊόντα. Οι σκωρίες με προσθήκη 15wt% CaO, έχοντας ως κύρια ορυκτολογική φάση το monocalcium aluminate (CA), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατο του ciment fondu, του πιο κοινού τύπου ασβεστοαργιλικών τσιμέντων, ενώ οι σκωρίες με προσθήκη 35wt% CaO, έχοντας ως κύρια ορυκτολογική φάση το μαγιενίτη (C_{12}A_7), παρουσιάζουν αυξημένη δραστηριότητα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε άλλους τύπους ασβεστοαργιλικών τσιμέντων.

ABSTRACT

The current thesis focuses on the aluminothermic reduction of bauxite residue for the production of cement materials. The most important motivation to pursue the study is the huge amount (about 150Mtn/year) of bauxite residue produced by the Bayer Method for aluminium production, out of which a very low percentage equal to 8% is reused. At the same time, a major issue plaguing countries around the world is the continuous rising global temperature, which is directly linked to the increased carbon dioxide emissions. On the other hand, cement production is one of the most polluting activities, accounting for 8% of carbon dioxide emissions. In the context of circular economy and sustainability, the utilization of bauxite residue and the use of alternative raw materials for the production of cement is required.

For the valorization of bauxite residue, aluminothermic reduction was performed in an induction furnace. Aluminum powder (Al) was used as a reducing agent and calcium oxide (CaO) powder as a flux. The use of these two materials aimed to modify the mineralogical and chemical composition of bauxite residue for the production of a slag that can be used as the raw material for the production of calcium aluminate cements. When bauxite residue reduction was completed, the material was placed in a resistance furnace to achieve metal-slag separation. The resulting product, after grinding, was separated via wet magnetic separation.

Through thermochemical calculation based on FactSage software the aimed compositions for bauxite residue transformation to a slag prone to be used in calcium aluminate cements, were defined. These entailed the addition of 16wt% Al and 18wt% Al, while for CaO 15,25 and 35wt% respectively were determined as optimum additions in bauxite residue. To reduce the amount of experiments performed, a statistical model was established through JMP software.

Non-magnetic and magnetic material characterization was performed by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF). Based on thermodynamic calculations, iron recovery was projected at almost 100%. The results showed the separation was satisfactory for the production of a calcium aluminate slag, but not for the valorization of the metallic concentrate in commercially exploitable products. Eventually, the addition of 15wt% CaO resulted in the production of a slag with monocalcium aluminate (CA) as the major mineral phase, that can be used as a substitute of ciment fondu, while the addition of 35wt% CaO formed a mayenitic slag, sufficiently to be used in other types of calcium aluminate cements.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	9
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	10
ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	11
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	12
ΛΙΣΤΑ ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΥ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	
13	
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
2. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	16
3. ΒΩΞΙΤΗΣ & ΒΩΞΙΤΙΚΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ.....	18
3.1. Βωξίτης.....	18
3.2. Αλουμίνα.....	20
3.3. Μέθοδος Bayer (Bayer Process).....	22
3.4. Βωξιτικά κατάλοιπα.....	25
3.5. Απόθεση βωξιτικών καταλοίπων	27
4. ΕΡΕΥΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΒΩΞΙΤΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ.....	28
4.1. Ανάκτηση σιδήρου από τα βωξιτικά κατάλοιπα	29
4.2. Μεταλλοθερμική αναγωγή	30
5. ΑΣΒΕΣΤΟΑΡΓΙΛΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ (CALCIUM ALUMINATE CEMENTS).....	32
5.1. Ιστορική αναδρομή	32
5.2. Χημική σύσταση.....	33
5.3. Ορυκτολογικές φάσεις	34
6. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ	36
7. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ.....	37
8. ΑΝΑΓΩΓΗ ΒΩΞΙΤΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΣΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΟΥΡΝΟ	38
8.1. Πρώτη ύλη	38
8.2. Πειραματική διάταξη.....	40
8.3. Πειραματική διαδικασία	41
8.3.1. Πειράματα στον επαγωγικό φούρνο.....	41
8.3.2. Λειτουργία	45
8.3.3. Υγρός μαγνητικός διαχωρισμός.....	47
9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ.....	50
9.1. Αποτελέσματα θερμοδυναμικών υπολογισμών	50
9.2. Προσθήκες αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος	51
9.3. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης	56

9.4. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης.....	59
10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	62
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	64

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Διάγραμμα παραγωγής αλουμινίου (Μέθοδος Bayer) [6].	14
Εικόνα 2. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου σύντηξης για την παραγωγή ασβεστοαργλικών τσιμέντων [12].	16
Εικόνα 3. Χάρτης της Ελλάδας με τις κύριες περιοχές παρουσίας κοιτασμάτων και εμφανίσεων βωξίτη. Σε κύκλο η περιοχή Γκιώνας, Οίτης και Παρνασσού, στην οποία υπάρχει εξορυκτική δραστηριότητα [17].	20
Εικόνα 4. Διάγραμμα ροής της Μεθόδου Bayer [18].	22
Εικόνα 5. Οι διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης ανάλογα με τον τύπο του βωξίτη [15].	23
Εικόνα 6. Τυπική ποσοτική ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων που βρίσκονται στα βωξιτικά κατάλοιπα [28].	26
Εικόνα 7. Χώρος απόθεσης βωξιτικών καταλοίπων, Aughinish, Ιρλανδία.	27
Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση αξιοποίησης των βωξιτικών καταλοίπων.	29
Εικόνα 9. Διάγραμμα Ellingham [41].	31
Εικόνα 10. Τριμερές διάγραμμα του συστήματος $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [46].	33
Εικόνα 11. Αρχική σελίδα του θερμοχημικού λογισμικού FactSage 7.0.	36
Εικόνα 12. Η βασική διάταξη του επαγωγικού φούρνου στο Εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας.	40
Εικόνα 13. Κέντρο ελέγχου του επαγωγικού φούρνου.	41
Εικόνα 14. Προετοιμασία δείγματος.	42
Εικόνα 15. Η έξοδος του νερού στον επαγωγικό φούρνο.	42
Εικόνα 16. Το γυαλί παρακολούθησης στον επαγωγικό φούρνο.	43
Εικόνα 17. Φωτογραφία κατά τη διάρκεια του πειράματος τη στιγμή που έχει αρχίσει η αντίδραση.	44
Εικόνα 18. Το χωνευτήριο με το δείγμα μετά το πέρας του πειράματος.	44
Εικόνα 19. Ο φούρνος αντιστάσεων του Εργαστηρίου Πυρομεταλλουργίας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.	45
Εικόνα 20. Ο σφαιρόμυλος στον οποίο πραγματοποιήθηκε η λειοτρίβηση.	45
Εικόνα 21. Το δείγμα στο δοχείο με τις αχάτινες σφαίρες πριν τη λειοτρίβηση.	46
Εικόνα 22. Το δείγμα μετά το στάδιο της λειοτρίβησης.	46
Εικόνα 23. Υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων.	48
Εικόνα 24. Το μέσο διαχωρισμού με πλέγματα και οι μαγνητικοί κόκκοι του υλικού.	48
Εικόνα 25. Διάταξη διήθησης	49
Εικόνα 26. Φωτογραφία κατά τη διάρκεια του σταδίου της διήθησης.	49

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Διαφορές στη σύνθεση των μεταλλευμάτων βωξίτη [19].	18
Πίνακας 2. Σύσταση του ελληνικού βωξίτη [17].	20
Πίνακας 3. Τυπική χημική σύσταση, εκφρασμένη ως οξείδια, που βρίσκεται στα βωξιτικά κατάλοιπα [28].	26
Πίνακας 4. Τύποι ασβεστοαργιλικών τσιμέντων [47].	34
Πίνακας 5. Η επί τοις εκατό σύσταση των κύριων οξειδίων, οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις και η απώλεια πύρωσης των βωξιτικών καταλοίπων που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη στην παρούσα εργασία.	39
Πίνακας 6. Σύσταση των ορυκτολογικών φάσεων στα βωξιτικά κατάλοιπα.	39
Πίνακας 7. Σχεδιασμός μειγμάτων με προσθήκες και βωξιτικά κατάλοιπα στα οποία πραγματοποιήθηκε αλουμινοθερμική αναγωγή.	53
Πίνακας 8. Ορυκτολογική σύσταση του ciment fondu.	56
Πίνακας 9. Χημική σύσταση του ciment fondu.	60
Πίνακας 10. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης μέσω XRF για την τροποποιημένη σκωρία κάθε πειράματος.	60
Πίνακας 11. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης μέσω XRF για το μαγνητικό κλάσμα κάθε πειράματος.	61

ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Χώρες με τα μεγαλύτερα αποθέματα βωξίτη παγκοσμίως για το 2020 (σε χιλιάδες μετρικούς τόνους) [21].	19
Διάγραμμα 2. Παγκόσμια παραγωγή αλουμίνας από το 2010 έως το 2019 (σε 1000 μετρικούς τόνους) [24].	21
Διάγραμμα 3. Παγκόσμια παραγωγή αλουμίνας ανά χώρα για το 2020 (σε 1000 μετρικούς τόνους) [25].	21
Διάγραμμα 4. Διάγραμμα φάσης CaO - Al ₂ O ₃ [46].	34
Διάγραμμα 5. Τριμερές διάγραμμα φάσεων του συστήματος CaO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ [46].	35
Διάγραμμα 6. Τριμερές διάγραμμα CaO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ , όπως προέκυψε από το λογισμικό FactSage.	51
Διάγραμμα 7. Τριμερές διάγραμμα CaO - Al ₂ O ₃ - SiO ₂ , στο οποίο παρουσιάζεται η περιοχή των ασβεστοαργιλικών τσιμέντων.	52
Διάγραμμα 8. Τριμερές διάγραμμα CaO - Al ₂ O ₃ - SiO ₂ , στο οποίο παρουσιάζεται με κόκκινο αστέρι η αρχική χημική σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων και τα σημεία των σκωριών που προκύπτουν με τις κατάλληλες προσθήκες αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος.	54
Διάγραμμα 9. Διμερές διάγραμμα Al ₂ O ₃ – CaO. Με διακεκομμένες κάθετες στον άξονα x γραμμές παρουσιάζεται η προβλεπόμενη από το FactSage σύσταση των μειγμάτων.	55
Διάγραμμα 10. Πρόβλεψη της ανάκτησης σιδήρου κάθε πειράματος μέσω του λογισμικού FactSage.	56
Διάγραμμα 11. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης της σκωρίας του Πειράματος 2 μέσω XRD.	57
Διάγραμμα 12. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης της σκωρίας των Πειραμάτων 3 (μπλε) και 4 (πορτοκαλί) μέσω XRD.	57
Διάγραμμα 13. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης της σκωρίας των Πειραμάτων 1 (μπλε) και 5 (πορτοκαλί) μέσω XRD.	58

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Γενικευμένο διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.	17
Σχήμα 2. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.	37

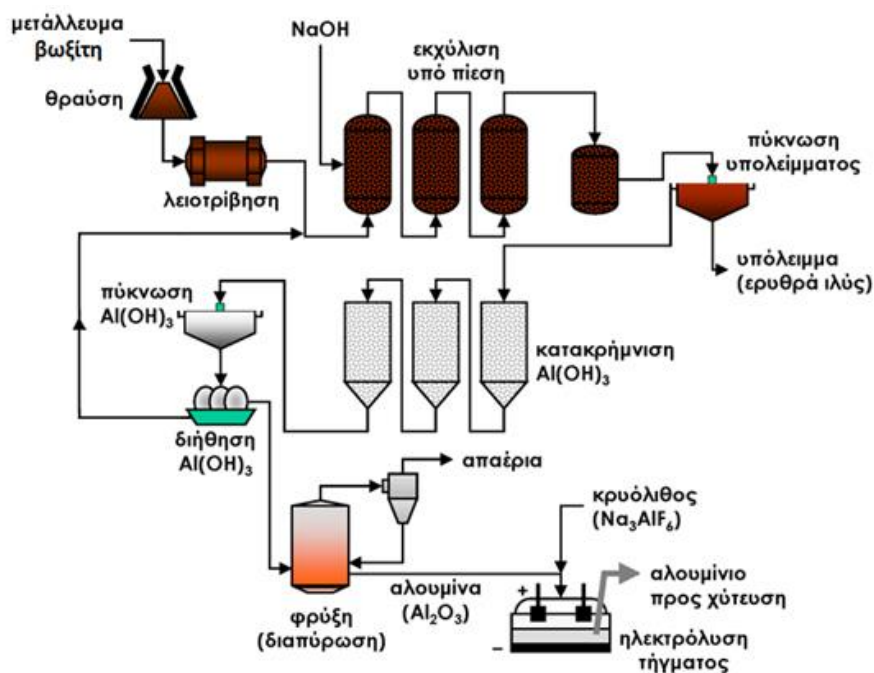
ΛΙΣΤΑ ΣΥΝΤΟΜΕΥΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΥ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

CaO	οξείδιο του ασβεστίου
Al ₂ O ₃	οξείδιο του αλουμινίου
SiO ₂	οξείδιο του πυριτίου
CA	monocalcium aluminate
C ₃ A	tricalcium aluminate
CA ₂	calcium dialuminate
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	gehlenite (γκελενίτης)
C ₁₂ A ₇	mayenite (μαγιενίτης)
XRD	X-Ray Diffraction (περίθλαση ακτίνων X)
XRF	X-Ray Fluorescence (φθορισμός ακτίνων X)

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου αποτελεί έναν από τους μεγαλύτερους καταναλωτές ενέργειας στον κόσμο, φτάνοντας το 2019 τα 10.736MJ ανά τόνο αλουμίνης [1]. Οι εκπομπές των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου (Green House Gas Emissions) που σχετίζονται με την παγκόσμια παραγωγή αλουμινίου αντιστοιχούν στο 1% περίπου των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου [2].

Η παραγωγή του πρωτογενούς αλουμινίου βασίζεται σε δύο τύπους βιομηχανικής παραγωγής: (i) στην παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνης (Al_2O_3) από βωξίτη σύμφωνα με τη μέθοδο Bayer και (ii) στην ηλεκτρολυτική αναγωγή της αλουμίνης σε αλουμίνιο, σύμφωνα με τη μέθοδο Hall – Héroult [3]. Αν και η ηλεκτρολυτική μέθοδος Hall – Héroult έχει μεγάλη κατανάλωση ενέργειας και εκπομπή άνθρακα (το 80% της συνολικής ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή αλουμινίου το 2012 αφορούσε στη μέθοδο Hall – Héroult [4]), το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της υδρομεταλλουργικής μεθόδου Bayer είναι εξίσου βαρύ. Η μέθοδος Bayer, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1, είναι μία διεργασία κατά την οποία εξάγεται αλουμίνη από μετάλλευμα βωξίτη μέσω εκχύλισης σε υψηλή θερμοκρασία και μέσω ελεγχόμενης καταβύθισης [5]. Η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί κατά μέσο όρο 2,65kg μεταλλεύματος βωξίτη για την παραγωγή 1kg αλουμίνης, ενώ ο πολφός περιέχει το υπόλοιπο μετάλλευμα, το οποίο αφαιρείται κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού στερεών – υγρών [3].



Εικόνα 1. Διάγραμμα παραγωγής αλουμινίου (Μέθοδος Bayer) [6].

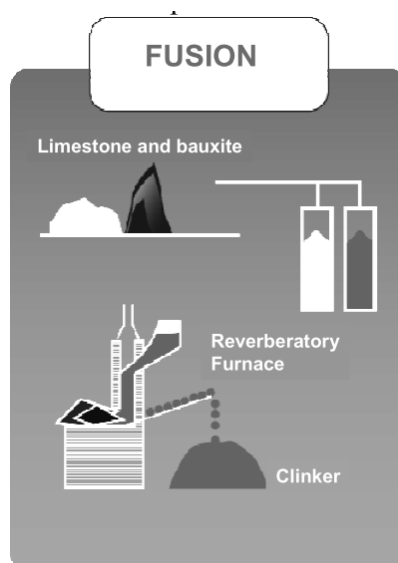
Το παραπροϊόν αυτό ονομάζεται βωξιτικό κατάλοιπο ή ερυθρά ιλύς (bauxite residue or red mud) και η παραγωγή του φτάνει περίπου 1-1,5 τόνους ανά τόνο παραγόμενης αλουμίνης [3]. Σύμφωνα με τη σύσταση του βωξίτη, τα βωξιτικά κατάλοιπα αποτελούνται κυρίως από διαφορετικές ποσότητες οξειδίων και υδροξειδίων, όπως του αλουμινίου (γιββσίτης

(Al(OH)₃) διάσπορο (α-(AlO(OH)), βοαιμίτης (γ-(AlO(OH))), του σιδήρου (γκαιτίτης (α-FeO(OH)), αιματίτης (Fe₂O₃)), κ.ά. [7]. Τα βωξιτικά κατάλοιπα είναι ισχυρά αλκαλικά, ηλεκτρικά αγώγιμα και χαρακτηρίζονται, επίσης, από ένα χαμηλού επιπέδου φυσικό ραδιενεργό περιεχόμενο που βρίσκεται στο αρχικό μέταλλευμα βωξίτη [3], [8].

Τα βωξιτικά κατάλοιπα παράγονται με ρυθμούς 7 εκατομμυρίων τόνων ετησίως στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), ενώ το ποσό που ανακυκλώνεται είναι μικρότερο από 200 χιλ. τόνους ανά έτος αντίστοιχα. Η Ευρώπη έχει έρθει αντιμέτωπη με πολλά προβλήματα με την πάροδο των χρόνων όσον αφορά στο θέμα των πρώτων υλών, καθώς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από χώρες σαν την Κίνα. Στο πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας [9], η εφαρμογή μεθόδων παραγωγής με σημαντικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο είναι αδύνατη. Συνεπώς, καθίσταται η ανάγκη για βελτιστοποιημένες διεργασίες περιβαλλοντικά φιλικές, αλλά και για τη χρήση δευτερευόντων πρώτων υλών, με σκοπό την αποτροπή της εξάντλησης των πόρων.

Υπό το πρίσμα της κυκλικής οικονομίας και βιωσιμότητας βάσει των στόχων που έχουν τεθεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, πλήθος ερευνητικών έργων έχουν διεξαχθεί σχετικά με την αξιοποίηση των βωξιτικών καταλοίπων ως πρώτη ύλη για την κατασκευή διαφόρων υλικών, όπως κεραμικά, γεωπολυμερή ή τσιμέντα [7], αλλά και για την εξαγωγή μετάλλων από αυτά.

Η ανάγκη για την αναζήτηση εναλλακτικών τσιμέντων οδήγησε στην ανάπτυξη ασβεστοαργιλικών τσιμέντων (calcium aluminate cements) που έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε θειικά περιβάλλοντα, συγκριτικά με το τσιμέντο Portland. Το τσιμέντο Portland είναι ευαίσθητο στην έκθεση σε υδατικά διαλύματα θεικών αλάτων που υπάρχουν σε ορισμένα εδάφη και υπόγεια ύδατα και η προσβολή αυτή μπορεί να οδηγήσει σε εκτεταμένη ρωγμάτωση, απώλεια αντοχής του σκυροδέματος, ακόμα και σε πλήρη καταστροφή του υλικού [10]. Τα ασβεστοαργιλικά τσιμέντα ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται ευρέως στο Ηνωμένο Βασίλειο μετά το τέλος του Α΄ Παγκοσμίου Πολέμου. Πολλές έρευνες άρχισαν περίπου το 1850, με το πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας να κατοχυρώνεται το 1888. Τα ασβεστοαργιλικά τσιμέντα παράγονται κυρίως από ασβεστόλιθο και βωξίτη μέσω μεθόδων τήξης ή σύντηξης σε ειδικές καμίνους (όπως tank kiln, rotary kiln, top load kiln) [11]. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την παρασκευή τους είναι η μέθοδος σύντηξης (fusion process), κατά την οποία παράγεται κλίνκερ από ασβεστόλιθο και βωξίτη με τη χρήση έμφλογου θολωτής καμίνου (reverberatory furnace), όπως φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 2 [12].



Εικόνα 2. Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου σύντηξης για την παραγωγή ασβεστοαργιλικών τσιμέντων [12].

Το στάδιο που συμβάλλει περισσότερο στις αυξημένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα είναι αυτό της σύντηξης, κατά το οποίο γίνεται χρήση υψηλών θερμοκρασιών (1000 - 1300°C) και υψηλή κατανάλωση ενέργειας [13]. Από την άλλη, η παραγωγή του κλίνκερ για τα ασβεστοαργιικά τσιμέντα ενέχει τη χρήση ασβεστολίθου και βωξίτη, πρώτες ύλες που προκύπτουν από εξόρυξη μεταλλευμάτων. Επιπρόσθετα, η βιομηχανία τσιμέντου είναι υπεύθυνη για το 5–7% των συνολικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα [14], συμβάλλοντας στην παγκόσμια υπερθέρμανση και στην εξάντληση των πόρων. Συνεπώς, τα βωξιτικά κατάλοιπα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως δευτερογενή υλικά για την παραγωγή ασβεστοαργιλικών τσιμέντων.

2. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η παρούσα έρευνα έχει ως στόχο να μετατρέψει τα βωξιτικά κατάλοιπα σε υλικά τσιμεντοβιομηχανίας (ασβεστοαργιικά τσιμέντα – calcium aluminate cements) και να καταστεί η όλη διεργασία κυκλική, αφού σκοπός της αποτελεί η ανακύκλωση του παραπροϊόντος της Μεθόδου Bayer.

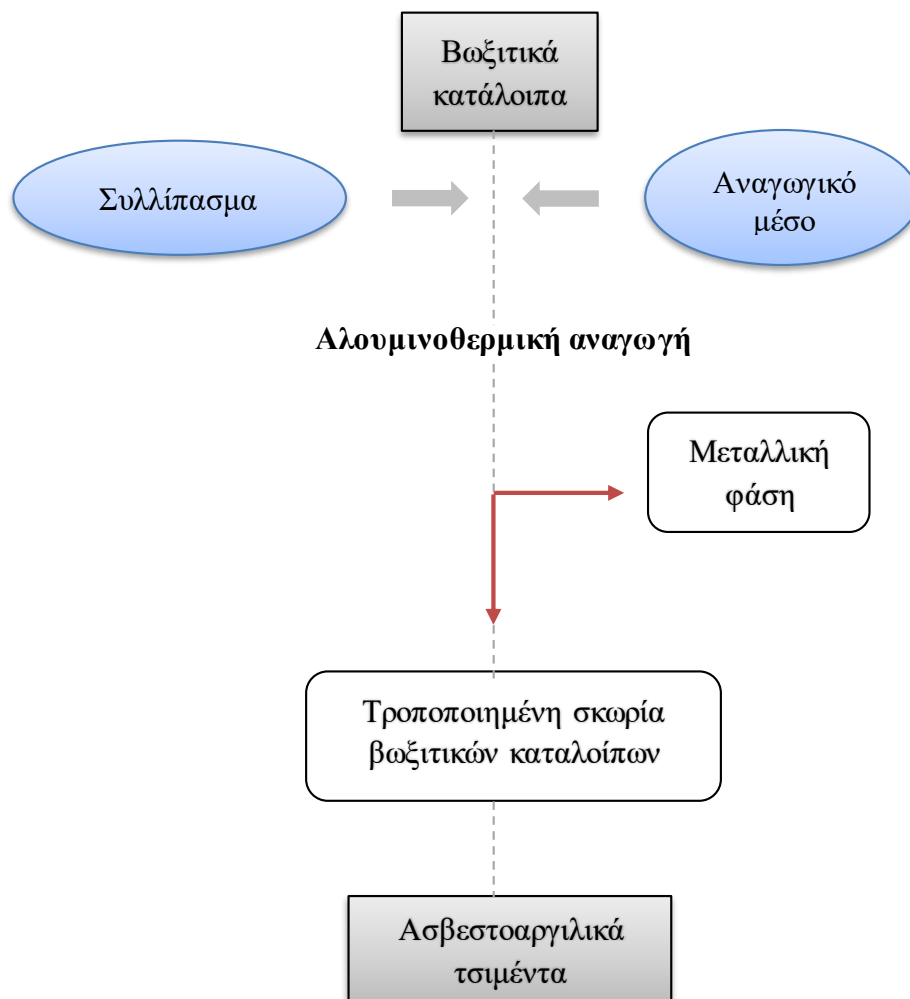
Έμφαση, κυρίως, δίνεται στη διεργασία (αλουμινοθερμική αναγωγή – aluminothermic reduction), η οποία θέτει ως στόχο της την τροποποίηση της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των βωξιτικών καταλοίπων. Η τροποποίηση αυτή επιτυγχάνεται με την προσθήκη αναγωγικού μέσου (σκόνη αλουμινίου (Al)) και συλλιπάσματος (οξείδιο ασβεστίου (CaO)).

Ένα ακόμα πλεονέκτημα της θερμικής κατεργασίας είναι η αύξηση της δραστηριότητας (reactivity) λόγω της αλλαγής της ορυκτολογικής σύστασης και η μείωση της αλκαλικότητας (alkalinity). Η υψηλή αλκαλικότητα των βωξιτικών καταλοίπων όταν αυτά χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή σκυροδέματος για παράδειγμα, επιδρά αρνητικά στις μηχανικές αντοχές του σκυροδέματος λόγω της απελευθέρωσης αλκαλικών ειδών και άλλων αντιδράσεων με τα ποζολανικά υλικά.

Συνεπώς, τρεις είναι οι βασικοί άξονες της παρούσας εργασίας:

- Πλήρης βιβλιογραφική μελέτη βωξιτικών καταλοίπων και ασβεστοαργιλικών τσιμέντων (state of the art)
- Πραγματοποίηση μεταλλοθερμικής αναγωγής των βωξιτικών καταλοίπων
- Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών και των τροποποιημένων προϊόντων, όσον αφορά στη χημική και ορυκτολογική σύσταση.

Σχήμα 1. Γενικευμένο διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.



3. ΒΩΞΙΤΗΣ & ΒΩΞΙΤΙΚΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ

3.1. Βωξίτης

Το όνομα του βωξίτη προέρχεται από την περιγραφή, του γεωλόγου Pierre Berthier το 1821, μίας καθίζησης που συνέβη κοντά στο χωριό Les Baux στην Προβηγκία της Γαλλίας. Ο όρος χρησιμοποιείται για τα ιζηματογενή πετρώματα που περιέχουν οικονομικά εκμεταλλεύσιμες ποσότητες των ορυκτών αργιλίου γιββσίτη, βοαιμίτη και διάσπορο [15].

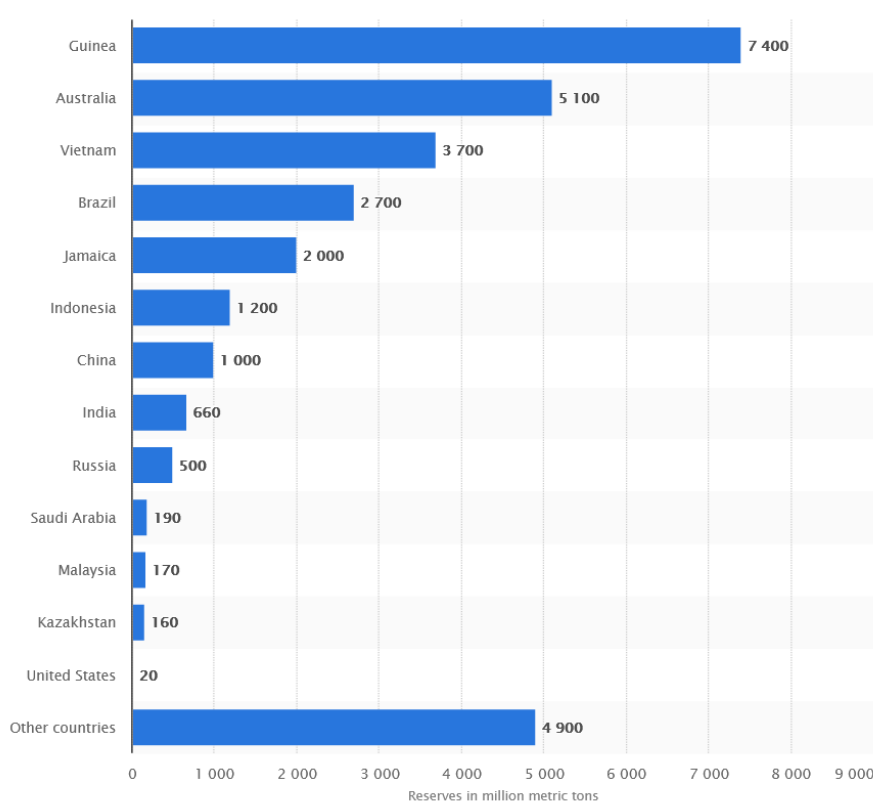
Ο βωξίτης είναι το πιο κοινό μέταλλευμα αλουμινίου και περίπου το 98% της πρωτογενούς παραγωγής αλουμινίου βασίζεται σε αυτόν [16]. Το 1982 ο Ούγγρος κοιτασματολόγος Gergely Bardossy πρότεινε την ταξινόμηση των βωξιτών σε δύο κύριους τύπους κοιτασμάτων: κοιτάσματα λατεριτικού βωξίτη και κοιτάσματα καρστικού βωξίτη. Τα πρώτα δημιουργούνται *in situ* από τη λατεριτική αποσάθρωση πετρωμάτων πλούσιων σε αργιλοπυριτικά ορυκτά, ενώ τα δεύτερα από τη διάβρωση των λατεριτικών βωξιτών, τη μεταφορά του υλικού και την απόθεσή του σαν κλαστικό ίζημα σε μηχανικές παγίδες καρστικών ασβεστολίθων [17].

Οι βωξίτες αποτελούνται γενικά από μείγματα των ορυκτών γιββσίτη ($Al(OH)_3 \cdot 3H_2O$ ή $\gamma-Al(OH)_3$), βοαιμίτη ($AlO(OH) \cdot 2H_2O$ ή $\gamma-AlOOH$) και διάσπορου ($AlO(OH) \cdot H_2O$ ή $\alpha-AlOOH$), αργιλικά ορυκτά, όπως καολινίτη [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$], χαλαζία (SiO_2) και ανατάση, ρουτίλιο και μπροκίτη (TiO_2). Άλλα ορυκτά που μπορεί να μετέχουν στη σύσταση του βωξίτη είναι οξειδία του σιδήρου, με βασικότερο τον γκαιτίτη ($\alpha-FeOOH$). Μερικές φορές υπάρχουν μικρές ποσότητες αιματίτη (Fe_2O_3), μαγνητίτη (Fe_3O_4), ιμμενίτη ($FeTiO_3$) και κορουνδίου (Al_2O_3). Εκτός από αυτά τα μέταλλα, οι βωξίτες περιέχουν, συνήθως, ίχνη οξειδίων του ζirkονίου, του βαναδίου, του γαλλίου, του χρωμίου και του μαγγανίου [18]. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι διαφορές στη σύνθεση των τριών διαφορετικών τύπων βωξίτη.

Πίνακας 1. Διαφορές στη σύνθεση των μεταλλευμάτων βωξίτη [19].

	Unit	Gibbsite (Hydrargillite)	Böhmite (Gibbsite–Böhmite Mixtures)	Diaspore
Process		Bayer	Bayer	Soda-Lime Sinter
Composition		$\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$	$\beta-Al_2O_3 \cdot H_2O$
Alumina content	%	45–65	47–85	47–85
Silica	%	1–5	2–5	4–16
Alumina/silica ratio		19	12	~4
Crystal system		Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
Density	g/cm ³	2.42	3.01	3.44
Temperature, rapid dehydration	°C	150	200–250	~450
Na ₂ O in liquor	g/l	120–150	205–245	240–360
Pressure	MPa	1	1	~3,5
Energy	GJ/t	7.5–12	11–16	34–45
Comments		Sandy alumina, lower soda loss, normal organics	Floury alumina, high soda loss with DSP, high organic oxalate	Floury alumina, high fines, high –45 μm

Περισσότεροι από 160 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι βωξίτη εξορύσσονται κάθε χρόνο. Οι ηγέτες στην παραγωγή βωξίτη περιλαμβάνουν την Αυστραλία, την Κίνα, τη Βραζιλία, την Ινδία και τη Γουινέα. Τα αποθέματα βωξίτη εκτιμώνται σε 55 έως 75 δισεκατομμύρια μετρικούς τόνους, κυρίως καταναμεμένα σε Αφρική, Ωκεανία, Νότια Αμερική και Καραϊβική και Ασία [20]. Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζονται οι χώρες με τα μεγαλύτερα αποθέματα βωξίτη παγκοσμίως για το 2020 (σε εκατομμύρια μετρικούς τόνους) με τη Γουινέα και την Αυστραλία να είναι οι πρώτες.

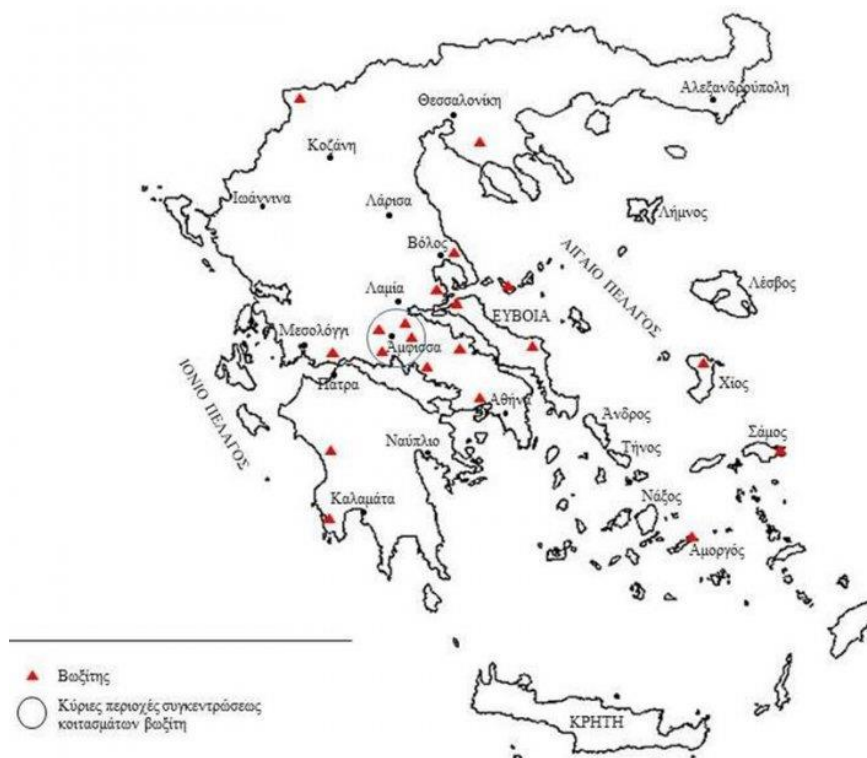


Διάγραμμα 1. Χώρες με τα μεγαλύτερα αποθέματα βωξίτη παγκοσμίως για το 2020 (σε χιλιάδες μετρικούς τόνους) [21].

Τα κοιτάσματα βωξίτη της Ελλάδας είναι καρστικού τύπου και τα μεγαλύτερα στον ελλαδικό χώρο απαντούν στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας (Γκιώνα – Ελικώνας, Οίτη, Παρνασσός) [17]. Στην Εικόνα 3 φαίνεται ο χάρτης της Ελλάδας με τις κύριες περιοχές παρουσίας κοιτασμάτων και εμφανίσεων βωξίτη και ο Πίνακας 2 παρουσιάζει την τυπική σύσταση του ελληνικού βωξίτη. Η ελληνική παραγωγή βωξίτη το 2017 ανήλθε σε 1.927.093 τόνους, από τους οποίους 1.341.000 τόνοι τροφοδότησαν το «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ της ΕΛΛΑΔΟΣ» (ΑτΕ) και 586.093 τόνοι διοχετεύτηκαν στη διεθνή αγορά για χρήσεις όπως την παραγωγή αλουμινούχων τσιμέντων, τις μεταλλουργίες σιδήρου (ως συλλίπασμα), την παραγωγή πετροβάμβακα και την παραγωγή λειαντικών μέσων [22].

Πίνακας 2. Σύσταση του ελληνικού βωξίτη [17].

Χημική ένωση	Περιεκτικότητα (%)
Al_2O_3	49 – 65
Fe_2O_3	18 – 24
CaO	0 – 5
SiO_2	2 – 10
TiO_2	0.5 – 3

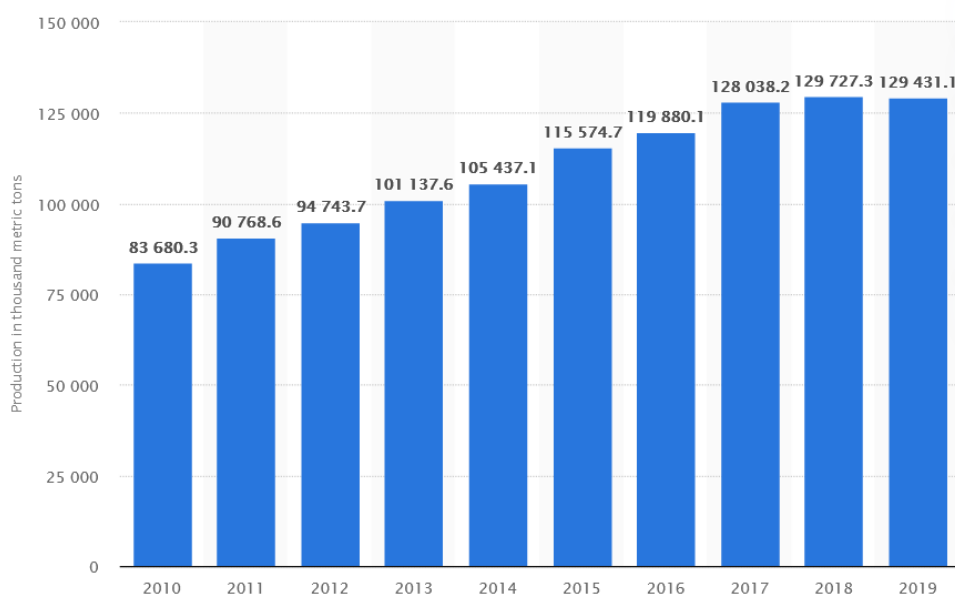


Εικόνα 3. Χάρτης της Ελλάδας με τις κύριες περιοχές παρουσίας κοιτασμάτων και εμφανίσεων βωξίτη. Σε κύκλο η περιοχή Γκιώνας, Οίτης και Παρνασσού, στην οποία υπάρχει εξορυκτική δραστηριότητα [17].

3.2. Αλουμίνα

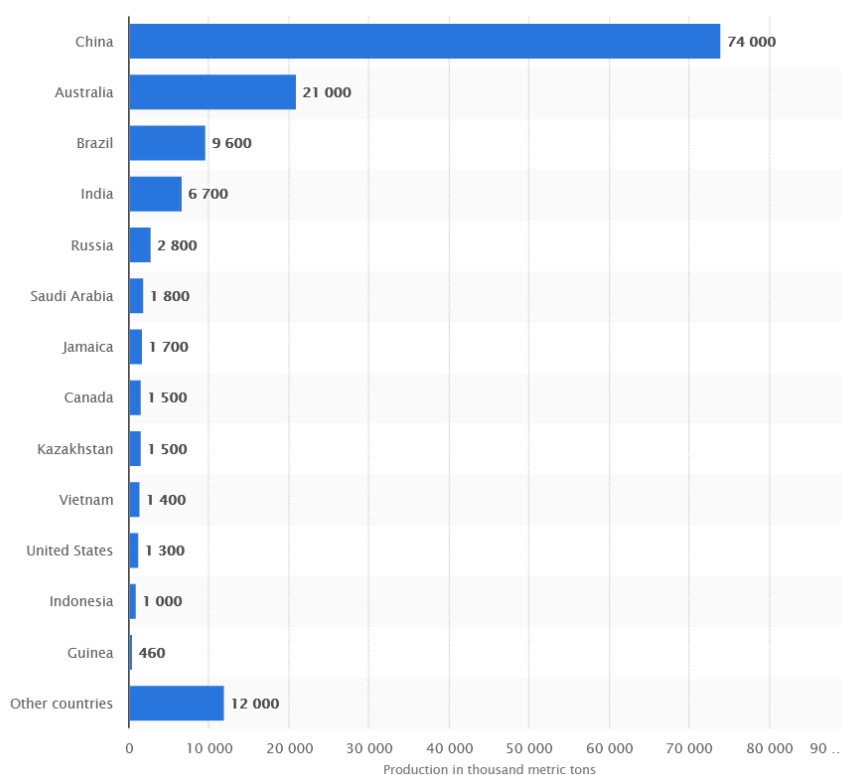
Το βιομηχανικό προϊόν που παράγεται από το μέταλλευμα του βωξίτη είναι η αλουμίνα (Al_2O_3), η οποία εξάγεται μέσω της μεθόδου Bayer. Η αλουμίνα, εκτός από τη χρήση της στην παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου, έχει και άλλες βιομηχανικές χρήσεις, όπως ως υλικό πλήρωσης στα πλαστικά και στα διυλιστήρια για τη μετατροπή επικίνδυνων αποβλήτων υδρόθειου σε στοιχειακό θείο [23].

Η παγκόσμια παραγωγή αλουμίνας έχει αυξηθεί κατακόρυφα την τελευταία δεκαετία, φτάνοντας το 2019 σχεδόν τους 130.000 μετρικούς τόνους. Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζεται αναλυτικά η παγκόσμια παραγωγή αλουμίνας από το 2010 έως και το 2019.



Διάγραμμα 2. Παγκόσμια παραγωγή αλουμίνιας από το 2010 έως το 2019 (σε 1000 μετρικούς τόνους) [24].

Η Κίνα, ως παγκόσμια δύναμη, κατέχει την πρώτη θέση στην παραγωγή αλουμίνιας, φτάνοντας το 2020 τους 74.000 μετρικούς τόνους, ενώ η Αυστραλία κατέχει τη δεύτερη θέση με παραγωγή 21.000 τόνων αλουμίνιας. Στο Διάγραμμα 3 παρουσιάζεται η παγκόσμια παραγωγή ανά χώρα για το 2020.



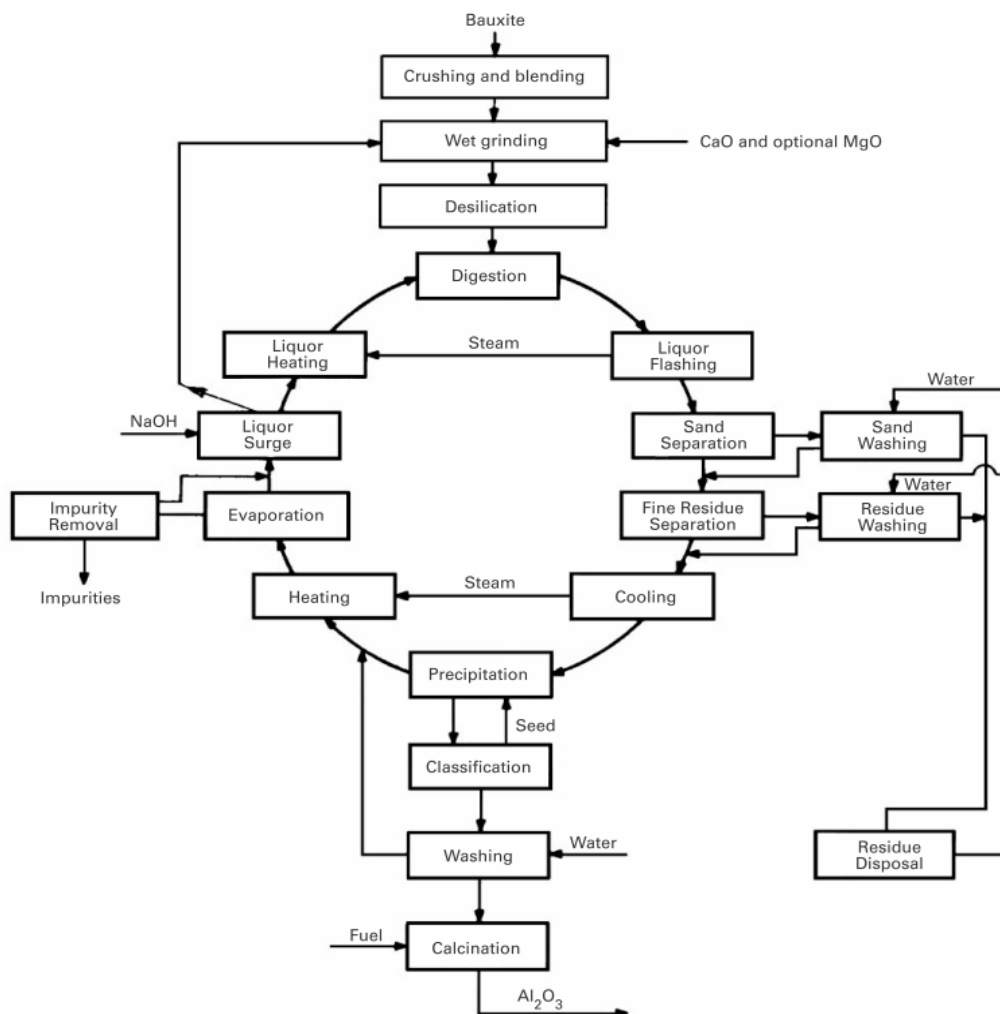
Διάγραμμα 3. Παγκόσμια παραγωγή αλουμίνιας ανά χώρα για το 2020 (σε 1000 μετρικούς τόνους) [25].

3.3. Μέθοδος Bayer (Bayer Process)

Ο Karl Josef Bayer κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1888 μια διαδικασία με το όνομά του, η οποία εξακολουθεί να χρησιμοποιείται αποκλειστικά για εξαγωγή καθαρής αλουμίνας από μετάλλευμα βωξίτη [18]. Η μέθοδος Bayer είναι μία διεργασία κατά την οποία εξάγεται αλουμίνα από μετάλλευμα βωξίτη μέσω εκχύλισης σε υψηλή θερμοκρασία και μέσω ελεγχόμενης καταβύθισης [5].

Τα βασικά χαρακτηριστικά που εκμεταλλεύεται η μέθοδος Bayer είναι ότι τα αργιλικά ορυκτά (γιββσίτης, βοαιμίτης, διάσπορο) μπορούν να διαλυθούν σε καυστικό νάτριο (NaOH) και τα άλλα συστατικά του βωξίτη είναι σχεδόν αδρανή κατά τη διαδικασία. Αυτά τα χαρακτηριστικά επιτρέπουν το σχηματισμό διαλύματος αργλικού νατρίου (NaAlO_2), το διαχωρισμό των ακαθαρσιών και την καταβύθιση καθαρού υδροξειδίου του αλουμινίου (Al(OH)_3) από το διάλυμα [15].

Στην Εικόνα 4 φαίνεται το διάγραμμα ροής της μεθόδου Bayer όπως εφαρμόζεται, ενώ στη συνέχεια αναλύονται ξεχωριστά τα βήματα της διεργασίας.



Εικόνα 4. Διάγραμμα ροής της Μεθόδου Bayer [18].

- **Προετοιμασία βωξίτη**

Η μέθοδος Bayer ξεκινά με την προετοιμασία του βωξίτη, όπου πραγματοποιείται θραύση και λειοτρίβηση του μεταλλεύματος. Στόχος αυτού του σταδίου είναι να επιτευχθεί ομοιομορφία προκειμένου να μην υπάρχουν πολύ ψιλά τεμάχια, τα οποία στα επόμενα στάδια της διεργασίας θα εμποδίσουν τη γρήγορη καθίζηση των βωξιτικών καταλοίπων [26]. Η ομοιομορφία επιτυγχάνεται με την ανάμειξη βωξιτών από διαφορετικές πηγές [15].

Η θραύση πραγματοποιείται σε μέγεθος κάτω των 2cm σε σφυρόμυλους ή σιαγονωτούς θραυστήρες. Προτού ξεκινήσει η διεργασία, λειοτριβείται περαιτέρω σε μέγεθος μικρότερο από 0,15cm. Παλαιότερα, η λειοτρίβηση πραγματοποιούνταν σε ξηρούς κλειστούς μύλους. Στις πιο σύγχρονες εγκαταστάσεις, ο βωξίτης αναμιγνύεται με ένα προσθετικό διάλυμα, όπως καυστική σόδα, και λειοτριβείται ως πολφός σε ραβδόμυλους ή σφαιρόμυλους. Ο πολφός μπορεί να περάσει από υδροκυκλώνες, με τα λεπτά σωματίδια να προχωρούν και τα χονδροειδή να επιστρέφουν στους μύλους. Στην υγρή λειοτρίβηση, η τροφοδοσία βωξίτη και η ροή του διαλύματος ελέγχονται για να διατηρηθεί η περιεκτικότητα σε στερεά του πολφού μεταξύ 45 και 55% [15].

- **Εκχύλιση**

Κατά το στάδιο της εκχύλισης, τα υδροξείδια του αλουμινίου που περιέχονται στο βωξίτη πρέπει να διαλυθούν σε ισχυρά αλκαλικό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH).

Ο πολφός των μεταλλικών στοιχείων που φέρουν αλουμίνιο στο βωξίτη αντλείται σε ένα χωνευτήριο, όπου η ένωση που περιέχει αλουμίνιο, αργλικό νάτριο (NaAlO_2), διαλυτοποιείται και εκχυλίζεται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου στους 110-270°C υπό πίεση (ανάλογα με τον τύπο του βωξίτη). Αυτές οι συνθήκες διατηρούνται για χρόνο που κυμαίνεται από μισή ώρα έως αρκετές ώρες [19].

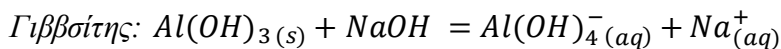
Οι συνθήκες της εκχύλισης μπορούν και να διαφέρουν εντελώς. Ο πρώτος παράγοντας αφορά στο αν το διαθέσιμο αλουμίνιο βρίσκεται σε μορφή γιββσίτη, βοαιμίτη, διασπόρου ή ενός μείγματος των ορυκτών αυτών, καθώς ο βαθμός διαλυτοποίησης των τριών είναι αρκετά διαφορετικός. Για παράδειγμα, ο βοαιμίτης εκχυλίζεται σε σχετικά ήπιες συνθήκες, παράγοντας μια ενδιάμεση συγκέντρωση Al_2O_3 , ενώ ο γιββσίτης προστίθεται στη ροή για να αυξήσει τη συγκέντρωση Al_2O_3 στο επιθυμητό επίπεδο [15]. Στην Εικόνα 5 φαίνονται οι διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης ανάλογα με τον τύπο βωξίτη.

Bauxite type	Temperature, K	c_{NaOH} , g/L	Final $c_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, g/L
gibbsitic	380	260	165
	415	105–145	90–130
boehmitic	470	150–250	120–160
	510	105–145	90–130
diaspore *	535	150–250	100–150

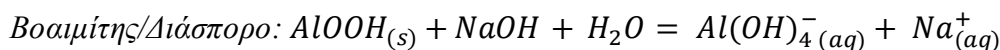
Εικόνα 5. Οι διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης ανάλογα με τον τύπο του βωξίτη [15].

Οι βασικές χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της εκχύλισης είναι οι εξής:

Εξίσωση 1

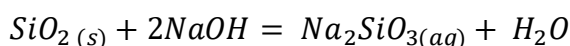


Εξίσωση 2

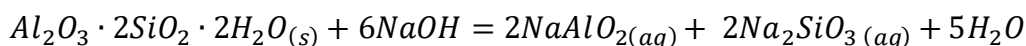


Οι δευτερεύουσες χημικές αντιδράσεις σχετίζονται με τη συμπεριφορά του σιδήρου (Fe), του τιτανίου (Ti) και του πυριτίου (Si). Τα δύο πρώτα στοιχεία παραμένουν αδιάλυτα, ενώ το πυρίτιο διαλύεται εν μέρει σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

Εξίσωση 3



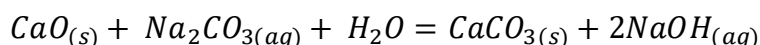
Εξίσωση 4



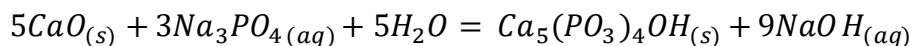
Τα διαλυτά προϊόντα ($NaAlO_2$ και Na_2SiO_3) αντιδρούν μεταξύ τους, σχηματίζοντας μία σειρά αργιλοπυριτικών δυσδιάλυτων ιζημάτων που έχουν ζεολιθική δομή του τύπου $Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH)_2$.

Επίσης, προστίθενται 1-2% οξειδίου του ασβεστίου (CaO), όπου το ασβέστιο αντιδρά με τις ανθρακικές και φωσφορικές ενώσεις και ελέγχει τις συγκεντρώσεις τους κατά τη διάρκεια της εκχύλισης:

Εξίσωση 5



Εξίσωση 6



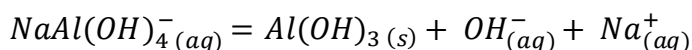
- **Διαχωρισμός καταλοίπων**

Το επόμενο βήμα στη διαδικασία είναι ο διαχωρισμός του στερεών υπολειμμάτων βωξίτη από το διάλυμα. Τα στερεά μετά την εκχύλιση περιέχουν σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 100μm, τα οποία αποκαλούνται «άμμος» και πολύ λεπτότερα σωματίδια με μέγεθος μικρότερα από 10μm. Η άμμος διαχωρίζεται πρώτα μέσα σε υδροκυκλώνες, μετά πλένεται με νερό κατά αντιροή για να απομακρυνθεί το αργιλικό διάλυμα που τυχόν έχει συγκρατηθεί και τελικά απορρίπτεται στους χώρους απόθεσης στερεών παραπροϊόντων. Τα λεπτομερή σωματίδια καθιζάνουν σε παχυντές δίνοντας ένα παραπροϊόν, τα βωξιτικά κατάλοιπα [15].

- **Καταβύθιση ένυδρης αλουμίνας**

Σκοπός του σταδίου καταβύθισης ή διάσπασης του αργιλικού διαλύματος είναι η ανάκτηση του περιεχομένου εν διαλύσει σε αυτό αλουμινίου. Έπειτα από την ψύξη του διαλύματος, η διάσπασή του, δηλαδή η καταβύθιση των κρυστάλλων υδροξειδίου αλουμινίου, πραγματοποιείται σε ειδικά δοχεία διάσπασης, σύμφωνα με την Εξίσωση 7 [26].

Εξίσωση 7

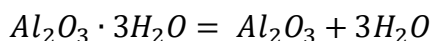


Η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσα στους κρυσταλλωτήρες, οι οποίοι είναι μεγάλα κυλινδρικά δοχεία όπου γίνεται ανάδευση με πεπιεσμένο αέρα ή μηχανικά.

- **Θερμική διάσπαση ένυδρης αλουμίνας**

Στο τελευταίο στάδιο πραγματοποιείται η θερμική διάσπαση της ένυδρης αλουμίνας με σκοπό την παραγωγή αλουμίνας που ικανοποιεί τις προδιαγραφές για μεταλλουργική χρήση. Η αντίδραση που πραγματοποιείται σε αυτό το στάδιο φαίνεται στην Εξίσωση 8.

Εξίσωση 8



Το υδροξείδιο του αλουμινίου ($Al(OH)_3$) που παράχθηκε στο προηγούμενο στάδιο, οδηγείται σε περιστροφικούς κλιβάνους ή σε καμίνους ρευστοαίωρησης και η διεργασία διεξάγεται σε θερμοκρασία 1100°C, με αποτέλεσμα να απομακρυνθεί το νερό και να μετατραπεί σε α - Al_2O_3 .

3.4. Βωξιτικά κατάλοιπα

Τα βωξιτικά κατάλοιπα είναι ισχυρά αλκαλικά στερεά απόβλητα που απορρίπτονται κατά τη βιομηχανική παραγωγή αλουμίνας. Το χρώμα τους είναι κόκκινο λόγω των πλούσιων οξειδίων του σιδήρου (III) που αποτελούν περίπου το 20-40% της μάζας του. Η ιδιότητα αυτή εξηγεί την άλλη ονομασία τους, ερυθρά ιλύς (red mud). Για 1 τόνο αλουμίνας που παράγεται, απορρίπτονται περίπου 1,5 τόνοι βωξιτικών καταλοίπων [27].

Η σύσταση και οι ιδιότητες των βωξιτικών καταλοίπων εξαρτώνται από τις πηγές μεταλλεύματος βωξίτη και τις διαδικασίες παραγωγής. Τα βωξιτικά κατάλοιπα που παράγονται από τη μέθοδο Bayer έχουν πολύ υψηλό περιεχόμενο Fe_2O_3 και Al_2O_3 [27] (Πίνακας 3) και αντίστοιχα αυτό αποτυπώνεται στην ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση (Πίνακας 4) με τις φάσεις πλούσιες σε σίδηρο, ασβέστιο και αργίλιο να υπερτερούν.

Πίνακας 3. Τυπική χημική σύσταση, εκφρασμένη ως οξειδία, που βρίσκεται στα βωξιτικά κατάλοιπα [28].

Συστατικό	Εύρος περιεκτικότητας %
Fe ₂ O ₃	5.0 – 60.0
Al ₂ O ₃	5.0 – 30.0
TiO ₂	0.3 – 15.0
CaO	2.0 – 14.0
SiO ₂	3.0 – 50.0
Na ₂ O	1.0 – 10.0
Loss on Ignition (LOI)	5.0 – 20.0

Ένα ευρύ φάσμα άλλων συστατικών μπορεί, επίσης, να υπάρχει σε χαμηλά επίπεδα όπου αυτά θα είναι πάντοτε ως μεταλλικά οξειδία, π.χ. αρσενικό, βηρύλλιο, κάδμιο, χρώμιο, χαλκός, γάλλιο, μόλυβδος, μαγγάνιο, υδράργυρος, νικέλιο, κάλιο, σκάνδιο, θόριο, ουράνιο, βανάδιο, ψευδάργυρος, ζιρκόνιο και σπάνιες γαίες (REEs). Μη μεταλλικά στοιχεία που ενδέχεται να προκύψουν είναι φωσφόρος, άνθρακας και θείο. Τα ορυκτά που περιέχονται είναι πολύπλοκα και περιλαμβάνουν μερικά που υπάρχουν στο βωξίτη και άλλα που παράγονται κατά τη διάρκεια των σταδίων της μεθόδου Bayer [28].

Component	Typical range (wt%)
Sodalite (3Na ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·Na ₂ SO ₄)	4–40
Al-goethite ((Fe,Al) ₂ O ₃ ·nH ₂ O)	1–55
Haematite (Fe ₂ O ₃)	10–30
Magnetite (Fe ₃ O ₄)	0–8
Silica (SiO ₂) crystalline and amorphous	3–20
Calcium aluminate (3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O)	2–20
Boehmite (AlOOH)	0–20
Titanium Dioxide (TiO ₂) anatase and rutile	2–15
Muscovite (K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O)	0–15
Calcite (CaCO ₃)	2–20
Kaolinite (Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O)	0–5
Gibbsite (Al(OH) ₃)	0–5
Perovskite (CaTiO ₃)	0–12
Cancrinite (Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·2CaCO ₃)	0–50
Diaspore (AlOOH)	0–5

Εικόνα 6. Τυπική ποσοτική ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων που βρίσκονται στα βωξιτικά κατάλοιπα [28].

Σύμφωνα με τα στατιστικά στοιχεία, το παγκόσμιο απόθεμα των βωξιτικών καταλοίπων έφθασε σχεδόν τους 4 δισεκατομμύρια τόνους έως το 2015, καθώς και με την ετήσια παραγωγή να αυξάνεται κατά περίπου 150 εκατομμύρια τόνους. Στην Κίνα, τα βωξιτικά κατάλοιπα που αποτίθενται είναι 88 εκατομμύρια τόνοι ετησίως και το συνολικό απόθεμα υπερβαίνει τους 0,6 δισεκατομμύρια τόνους [27].

Δεδομένης της υψηλής αλκαλικότητας και των περιεχομένων ραδιενεργών στοιχείων και πιθανώς επιβλαβών στοιχείων (PHEs), η απόθεση βωξιτικών καταλοίπων μπορεί να προκαλέσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως ρύπανση των υπόγειων υδάτων και της ατμόσφαιρας από τη διασκόρπιση λεπτόκοκκων σωματιδίων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η απόθεση απαιτεί κοστοβόρα κατασκευή και κατάλληλη συντήρηση των φραγμάτων βωξιτικών καταλοίπων, προκειμένου να αποκλειστεί τυχόν διαρροή αυτών [27].

3.5. Απόθεση βωξιτικών καταλοίπων

Η απόθεση των βωξιτικών καταλοίπων παραμένει μείζον πρόβλημα, παρόλο που η διαχείριση και οι μέθοδοι απόθεσής τους έχουν εξελιχθεί ανά τις δεκαετίες. Στα πρώτα εργοστάσια αλουμίνας, τα βωξιτικά κατάλοιπα συσσωρεύονταν επί τόπου ή σε περιοχή κοντά στο εργοστάσιο. Επίσης, συχνά χρησιμοποιούνταν χώροι που προηγουμένως ήταν ορυχεία ή λατομεία, ενώ σε πολλές περιπτώσεις η απόθεση των βωξιτικών καταλοίπων πραγματοποιούνταν σε κοντινές εκβολές ή λιμνοθάλασσες. Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνταν κυρίως σε εργοστάσια της Ευρώπης, όπως στη Γερμανία, στη Γαλλία και στο Ηνωμένο Βασίλειο [28].

Το μεγαλύτερο μέρος του αποθέματος των βωξιτικών καταλοίπων μέχρι το 1980 αποθηκεύτηκε σε λιμνοθάλασσες, πρακτική που εξακολουθεί να πραγματοποιείται σε μερικές εγκαταστάσεις. Ο πολφός σε αυτή τη μέθοδο αντλείται με περιεκτικότητα σε στερεά 18-30% , σε χώρους αποθήκευσης που δημιουργούνται από φράγματα και άλλα χωματουργικά έργα για ασφαλή συγκράτηση. Παραδείγματα απόθεσης σε λιμνοθάλασσα αποτελούν τα Stade στη Γερμανία, Burnside στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής και Vaudreuil στον Καναδά. Η αλκαλικότητα, όμως, των βωξιτικών καταλοίπων ελλοχεύει κινδύνους για την ασφάλεια και το περιβάλλον, καθώς άνθρωποι και ζωικοί οργανισμοί μπορεί να έρθουν σε επαφή με αλκαλικό υγρό.



Εικόνα 7. Χώρος απόθεσης βωξιτικών καταλοίπων, Aughinish, Ιρλανδία.

Μία ακόμη τεχνική που εφαρμόστηκε για αρκετά χρόνια σε πολλές εγκαταστάσεις ήταν η απόθεση σε θάλασσα ή ποτάμι. Στην Ελλάδα, καθώς και σε Γαλλία και Ιαπωνία, τα βωξιτικά κατάλοιπα απορρίπτονταν στη θάλασσα είτε μέσω αγωγών είτε μέσω πλοίων. Άλλες εγκαταστάσεις απέρριπταν τα βωξιτικά κατάλοιπα σε ποτάμια, όπως το Μισισσιπή. Πλέον καμία εγκατάσταση δεν ακολουθεί τη μέθοδο απόθεσης σε ποτάμι και στο τέλος του 2015 σταμάτησαν και οι θαλάσσιες αποθέσεις των βωξιτικών καταλοίπων [28].

Άλλη περίπτωση απόθεσης αποτελεί η μέθοδος της ξηρής στοίβαξης (Dry stacking), η οποία εφαρμόστηκε σε Γερμανία, Ηνωμένο Βασίλειο και Τζαμάικα [28]. Σε αυτή την περίπτωση, τα βωξιτικά κατάλοιπα μετά την πλύση πυκνώνονται (48-55% στερεά ή και περισσότερα), αποτίθενται και αφήνονται να στερεοποιηθούν και να στεγνώσουν, προτού καλυφθούν με το επόμενο στρώμα [29].

Σήμερα στην Ελλάδα, αλλά και σε Βραζιλία, Τουρκία και Κίνα, χρησιμοποιούνται πρέσες φίλτρων (plate and frame presses) που αναφέρεται ότι μειώνουν σε μεγάλο βαθμό την υγρασία του υλικού [28].

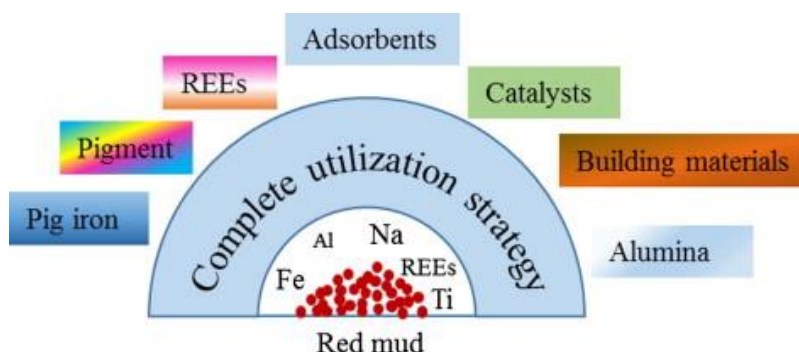
Τα βωξιτικά κατάλοιπα έχουν επιφέρει μεγάλη οικονομική επιβάρυνση και σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Σε περιοχές που πραγματοποιείται απόθεση αυτών, η χλωρίδα της περιοχής δεν ευδοκιμεί, μπορούν εύκολα να δημιουργηθούν κατολισθήσεις και το περιβάλλον γύρω από την περιοχή καταστρέφεται. Μία τέτοια περίπτωση τεράστιας οικολογικής καταστροφής είναι η κατάρρευση του φράγματος βωξιτικών καταλοίπων τον Οκτώβριο του 2010 στο Αζκα της Ουγγαρίας, όπου απελευθερώθηκαν περίπου 700.000m³, κατέκλυσαν το χωριό Kolontar και κύλησαν στους ποταμούς Torna Creek, Marcal και Raba. Η διαρροή προκάλεσε το θάνατο 10 ανθρώπων και μία πολύ μεγάλη περιβαλλοντική καταστροφή [27], [28].

Με γνώμονα τις επιπτώσεις που επιφέρει η απόθεση των βωξιτικών καταλοίπων, τόσο οικονομικά, όσο και περιβαλλοντικά, και λαμβάνοντας υπόψη ότι για 1 τόνο αλουμίνας παράγονται 1-1,5 τόνους βωξιτικού καταλοίπου, είναι επιτακτική η ανάγκη για την αξιοποίησή της.

4. ΕΡΕΥΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΒΩΞΙΤΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις που έχει να αντιμετωπίσει τόσο η Ευρώπη, όσο και ο υπόλοιπος πλανήτης είναι η κλιματική αλλαγή. Υπό αυτό το πρίσμα, η ΕΕ μέσω της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας θέτει ως στόχο τη μετατροπή της Ευρώπης σε κλιματικά ουδέτερη ήπειρο μέχρι το 2050. Στο πλαίσιο της Πράσινης Συμφωνίας, μία από τις βασικές προτεραιότητες αποτελεί η κυκλική οικονομία για την αντιστροφή της κλιματικής αλλαγής και την ανάπτυξη βιώσιμων δραστηριοτήτων. Στην Ελλάδα καταγράφονται χαμηλές επιδόσεις συγκριτικά με τις υπόλοιπες ευρωπαϊκές χώρες σε τομείς της κυκλικής οικονομίας, όπως είναι η διαχείριση αποβλήτων. Έτσι, η αξιοποίηση της κυκλικής οικονομίας είναι σημαντική για τη χώρα μας και σε οικονομικό, αλλά και σε περιβαλλοντικό επίπεδο [30].

Η επιτακτική ανάγκη για τη μετατόπιση στην κυκλική οικονομία, επιτάσσει την αξιοποίηση των παραπροϊόντων της βιομηχανίας ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Οι μέχρι τώρα ερευνητικές προσπάθειες αξιοποίησης των βωξιτικών καταλοίπων δείχνουν τη χρήση τους ως πρώτη ύλη για οικοδομικά υλικά, όπως τσιμέντο [8] ή ανόργανων πολυμερών (inorganic polymers, που ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των alkali activated materials) [7], αλλά και ως πηγή για την ανάκτηση βασικών και δευτερευόντων μετάλλων, όπως σίδηρος [31]–[33] και αλουμίνιο [34], νάτριο, τιτάνιο και σπάνιες γαίες [35].



Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση αξιοποίησης των βωξιτικών καταλοίπων.

4.1. Ανάκτηση σιδήρου από τα βωξιτικά κατάλοιπα

Σκοπός των μεθόδων ανάκτησης σιδήρου είναι η τήξη των βωξιτικών καταλοίπων υπό αναγωγικές συνθήκες, με αποτέλεσμα την παραγωγή μεταλλικού σιδήρου ή σιδηροκραμάτων και η μετέπειτα αξιοποίηση της σκωρίας. Η ανάκτηση του σιδήρου από τα βωξιτικά κατάλοιπα πραγματοποιείται είτε μέσω αναγωγικής φρύξης (solid-state reduction) είτε μέσω αναγωγικής τήξης (smelting) [36].

Σε πολλές μεταλλουργικές μεθόδους, η αναγωγή οξειδίων αποτελεί την αντίδραση παραγωγής, για παράδειγμα παραγωγή χυτοσιδήρου με αναγωγή οξειδωμένου σιδηρομεταλλεύματος. Ως αναγωγικά μέσα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ο άνθρακας, αναγωγικά αέρια (CO, H₂) ή κάποιο μέταλλο με μεγάλη συγγένεια με το οξυγόνο [37].

Καθώς τα βωξιτικά κατάλοιπα περιέχουν υψηλό ποσοστό σε οξείδιο του σιδήρου πάνω από 30wt% [31], [38], [39], η ανάκτηση του μετάλλου κρίνεται χρήσιμη για την παραγωγή χυτοσιδήρου ή τη χρήση του ως πρώτη ύλη για παραγωγή χάλυβα. Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για την ανάκτηση του σιδήρου από τα βωξιτικά κατάλοιπα με διάφορες μεθόδους.

Οι Liu et al. (2008) [32] μελέτησαν την ανάκτηση σιδήρου με άμεση αναγωγική φρύξη (direct reduction roasting) ακολουθούμενη από μαγνητικό διαχωρισμό και την κατασκευή δομικών υλικών από τα αλουμινοπυριτικά κατάλοιπα του διαχωρισμού. Στη διεργασία χρησιμοποιήθηκαν βωξιτικά κατάλοιπα ως πρώτη ύλη, άνθρακας ως αναγωγικό μέσο και προστέθηκαν ως συλλιπάσματα ανθρακικό ασβέστιο και ανθρακικό μαγνήσιο. Η θερμοκρασία φρύξης, ο χρόνος αναγωγής, η αναλογία άνθρακα προς βωξιτικά κατάλοιπα και το περιεχόμενο των προσθετικών ήταν τέσσερις βασικοί παράγοντες που επηρέασαν την ανάκτηση σιδήρου. Μέσω μιας σειράς πειραμάτων, επιτεύχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης αναγωγής ως εξής: θερμοκρασία φρύξης 1300°C, χρόνος αναγωγής 110 λεπτά,

αναλογία άνθρακα, προσθετικών και βωξιτικών καταλοίπων 18:6:100.

Οι Balomenos et al. (2011) [31] στην έρευνά τους είχαν ως στόχο να μετατρέψουν τα βωξιτικά κατάλοιπα σε οικονομικά συμφέροντα προϊόντα, συγκεκριμένα σε πετροβάμβακα, μέσω ανθρακοθερμικής αναγωγής με σκοπό την παραγωγή χυτοσιδήρου και σκωρίας. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αναγωγική τήξη στους 1600°C, τα βωξιτικά κατάλοιπα αναμείχθηκαν με κοκ και συλλιπάσματα.

Οι Zhu et al. (2012) [33] μελέτησαν και εκείνοι την ανάκτηση σιδήρου από τα βωξιτικά κατάλοιπα με τη μέθοδο αναγωγικής φρύξης και με προσθήκη ανθρακικού νατρίου και μαγνητικού διαχωρισμού. Η τροφοδότηση των βωξιτικών καταλοίπων στην κάμινο πραγματοποιήθηκε με τη μορφή σφαιριδίων (pellets), ακολουθώντας μαγνητικό διαχωρισμό χαμηλής έντασης του μεταλλικού σιδήρου από τη σκωρία, για την παραγωγή τελικού συμπυκνώματος σιδήρου. Το τελικό προϊόν κρίθηκε κατάλληλο για χρήση στην κατασκευή χάλυβα από ηλεκτρική κάμινο τόξου για την αντικατάσταση σπογγώδους σιδήρου ή scrap χάλυβα.

4.2. Μεταλλοθερμική αναγωγή

Όπως έχει και προηγουμένως αναφερθεί, η αξιοποίηση των βωξιτικών καταλοίπων έχει μεγάλη οικονομική και περιβαλλοντική σημασία. Στόχος είναι η χρήση των βωξιτικών καταλοίπων ως πρώτη ύλη στην παραγωγή άλλων υλικών.

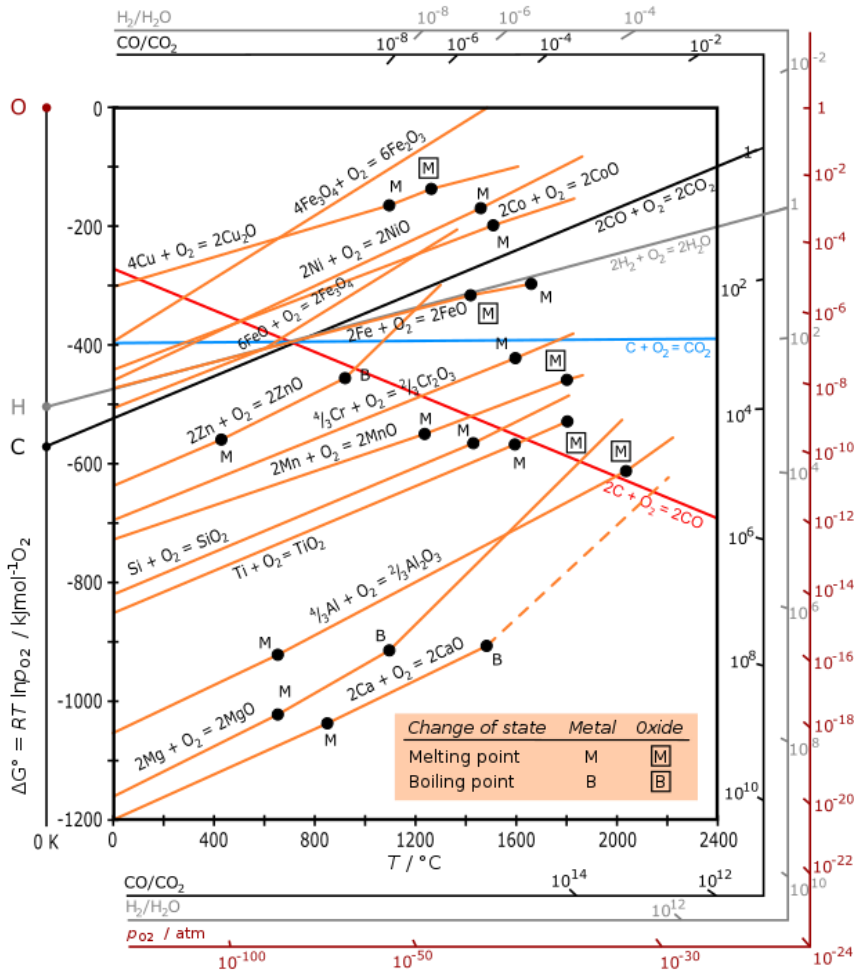
Η μέθοδος αναγωγής εξαρτάται από τη φύση του μεταλλεύματος, καθώς και από το μέταλλο που θα παραχθεί. Έτσι, υπάρχουν διάφορες μέθοδοι αναγωγής, όπως η αναγωγή σε υψικάμινο (blast furnace reduction), τήξη σε ηλεκτρική κάμινο τόξου (electric arc furnace smelting), αναγωγή με αέριο (gaseous reduction) κ.ά. [40].

Μία άλλη κατηγορία αναγωγής οξειδίων είναι η μεταλλοθερμική αναγωγή (metallothermic reduction), η οποία πραγματοποιείται με βάση την Εξίσωση 9.

Εξίσωση 9

$M_1O_2 + M_2 = M_2O_2 + M_1$, όπου M_1 και M_2 μέταλλα.

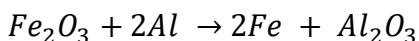
Για να πραγματοποιηθεί η μεταλλοθερμική αναγωγή σε μία θερμοκρασία T , θα πρέπει η χημική συγγένεια του M_2 με το οξυγόνο σε αυτή τη θερμοκρασία να είναι μεγαλύτερη από του M_1 . Αν ένα στοιχείο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή ενός συγκεκριμένου οξειδίου σε θερμοκρασία T , μπορεί να βρεθεί εύκολα μέσω του διαγράμματος Ellingham (Εικόνα 9) [37].



Εικόνα 9. Διάγραμμα Ellingham [41].

Η μεταλλοθερμική αναγωγή είναι εξώθερμη αντίδραση και αυτοσυντηρούμενη αφού ξεκινήσει. Για παράδειγμα, η αργιλοθερμική αναγωγή χρησιμοποιεί το αλουμίνιο ως αναγωγικό μέσο λόγω της δραστηκότητάς του [42]. Για την αργιλοθερμική αναγωγή των οξειδίων σιδήρου χρησιμοποιείται σκόνη αλουμινίου ως αναγωγικός παράγοντας, σε ορισμένες περιπτώσεις μία πηγή άνθρακα και συλλίπασμα για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και της παραγόμενης σκωρίας [43]. Η αργιλοθερμική αναγωγή με αναγωγικό μέσο το αλουμίνιο πραγματοποιείται με βάση την Εξίσωση 10. Από το Διάγραμμα Ellingham, παρατηρείται ότι η χημική συγγένεια του αλουμινίου με το οξυγόνο είναι μεγαλύτερη από του σιδήρου και συνεπώς, το αλουμίνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του τρισθενούς οξειδίου του σιδήρου σε θερμοκρασία T.

Εξίσωση 10



Συγκριτικά με άλλες μεθόδους αναγωγής, όπως είναι η ανθρακοθερμική αναγωγή, η μεταλλοθερμική αναγωγή μπορεί να σπάσει χημικούς δεσμούς σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες. Παραδείγματος χάρη, το διοξείδιο του πυριτίου μπορεί να αναχθεί σε πυρίτιο και το διοξείδιο του άνθρακα σε στερεό άνθρακα, αντιδράσεις που θα μπορούσαν να είναι πιο δύσκολες με άλλες μεθόδους. Επίσης, στη μεταλλοθερμική αναγωγή υπάρχει μία ευρεία

επιλογή μετάλλων ως αναγωγικά μέσα, όπως αλουμίνιο, ασβέστιο, λίθιο, νάτριο, μαγνήσιο κ.ά. και η επιλογή αυτή μπορεί να είναι πολύ χρήσιμη, καθώς το αναγωγικό μέσο μπορεί να καθορίσει τις τελικές ιδιότητες των παραγόμενων προϊόντων. Τέλος, η μεταλλοθερμική αναγωγή είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος, διότι κατά τη διάρκεια αυτής δεν παράγονται CO₂ αέρια. [44].

Υπό αυτό το πρίσμα, η μεταλλοθερμική αναγωγή είναι πολλά υποσχόμενη και καινοτόμα. Έχουν ήδη πραγματοποιηθεί ορισμένες προσπάθειες μεταλλοθερμικής αναγωγής για παραγωγή κραμάτων, αλλά μόνο λίγες αφορούν στα βωξιτικά κατάλοιπα ως πρώτη ύλη.

Οι Puri et al. (2004) στη μελέτη τους είχαν στόχο την παραγωγή σιδηροσιταναίου μέσω αργιλοθερμικής διεργασίας, χρησιμοποιώντας τα βωξιτικά κατάλοιπα με Fe₂O₃ και TiO₂. Τα βωξιτικά κατάλοιπα λειοτριβήθηκαν σε διάφορα μεγέθη και έπειτα, αναμείχθηκαν σε δύο στάδια: αρχικά προστέθηκε σκόνη αλουμινίου (aluminium powder) και χλωρικό κάλιο (KClO₃) ως θερμική ενίσχυση και σε δεύτερο στάδιο προστέθηκαν τα συλλιπάσματα οξειδίου ασβεστίου (CaO) και φθοριούχο ασβέστιο (CaF₂). Το μείγμα προθερμάνθηκε για 2 ώρες στους 400°C. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η ανάκτηση των στοιχείων εξαρτάται από την κοκκομετρία. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι μείωση κοκκομετρικού μεγέθους συνεπάγεται αύξηση διεπιφάνειας, άρα μεγαλύτερη δραστηριότητα. [38].

Μία ακόμα έρευνα πραγματοποιήθηκε από τον Atasoy (2011) [36], όπου εφάρμοσε την αργιλοθερμική μέθοδο στα βωξιτικά κατάλοιπα με σκοπό την ανάκτηση σημαντικών στοιχείων. Τα βωξιτικά κατάλοιπα που χρησιμοποιήθηκαν, αναμείχθηκαν με σκόνη αλουμινίου και άνθρακα. Το μείγμα ομογενοποιήθηκε για 6 ώρες και στη συνέχεια, παρέμεινε σε ηλεκτρική κάμινο για 3 ώρες στους 1000°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στο ανηγμένο δείγμα δημιουργήθηκε ένα στρώμα οξειδίων και πιο συγκεκριμένα, όλα τα σιδηρούχα ανήχθησαν σε Fe, FeAlSi και Fe₃C.

Η μεταλλοθερμική αναγωγή έχει επίσης χρησιμοποιηθεί και από τους Ochoa et al. (2016) [45] για την παραγωγή σιδηροχρωμίου σε χαμηλές θερμοκρασίες από scrap μαγνησίου, παράγοντας σιδηροχρωμίο χωρίς άνθρακα. Από τη μελέτη προέκυψε ότι όσο μεγαλύτερα είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος αναγωγής και η ποσότητα μαγνησίου, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό ανάκτησης κράματος σιδήρου – χρωμίου.

5. ΑΣΒΕΣΤΟΑΡΓΙΛΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ (CALCIUM ALUMINATE CEMENTS)

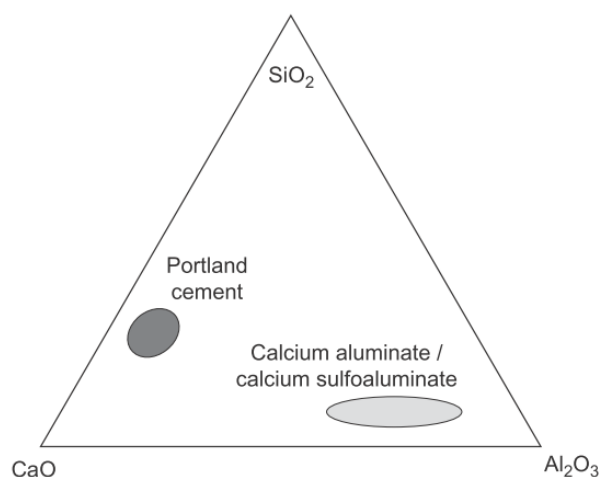
5.1. Ιστορική αναδρομή

Η ανάπτυξη των ασβεστοαργιλικών τσιμέντων (Calcium Aluminate Cements - CAC) ξεκίνησε περίπου στα τέλη του 19^{ου} με αρχές του 20^{ου} αιώνα, αρχικά ως απάντηση στην κακή ανθεκτικότητα των τσιμέντων Portland σε θεικά περιβάλλοντα. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πολλές έρευνες και κατοχυρώθηκαν διπλώματα ευρεσιτεχνίας σε διάφορες χώρες, όπως Γαλλία, Ηνωμένο Βασίλειο, Γερμανία και Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Ωστόσο, η ανάπτυξη του ασβεστοαργιλικού τσιμέντου σε βιομηχανική κλίμακα έχει συνδεθεί κυρίως με το έργο του Jules Bied στα εργαστήρια της εταιρείας Lafarge στη Γαλλία, ο οποίος πέτυχε

την κατοχύρωση διπλώματος ευρεσιτεχνίας το 1908. Σε αυτό το έργο, ο βωξίτης ή άλλο αργιλικό και σιδηρούχο υλικό χαμηλής περιεκτικότητας σε διοξείδιο του πυριτίου συντήχθηκε με ασβεστόλιθο και το αποτέλεσμα ήταν η κατασκευή ενός «λιωμένου τσιμέντου» (ciment fondu στα γαλλικά). Παρόλο που ο στόχος του έργου ήταν η εύρεση ενός τσιμέντου ανθεκτικού σε θειικά περιβάλλοντα, εντέλει διαπιστώθηκε ότι η σκλήρυνση του νέου αυτού τσιμέντου πραγματοποιήθηκε πολύ γρηγορότερα από του τσιμέντου Portland. Η εμπορευματοποίηση των ασβεστοαργιλικών τσιμέντων ξεκίνησε το 1918 και αργότερα, εκτεταμένη ήταν η χρήση τους στην οδοποιία. Μετά το 1980 άρχισε να αυξάνεται η εφαρμογή τους σε πυρίμαχα σκυροδέματα (refractory castables), καθώς πλεονεκτούν σε αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και έχουν την ικανότητα να θερμαίνονται και να ψύχονται επανειλημμένα (ιδιότητα που δεν έχουν τα τσιμέντα Portland) [46].

5.2. Χημική σύσταση

Τα ασβεστοαργιλικά τσιμέντα είναι μία πολύ σημαντική κατηγορία τσιμέντων και αποτελούν μία σχετικά μεγάλη οικογένεια, με το φάσμα των συνθέσεων που τα καλύπτουν να είναι πολύ ευρύτερο από ό,τι για το τσιμέντο Portland, όπως φαίνεται στην Εικόνα 10 [46].



Εικόνα 10. Τριμερές διάγραμμα του συστήματος CaO - SiO₂ - Al₂O₃ [46].

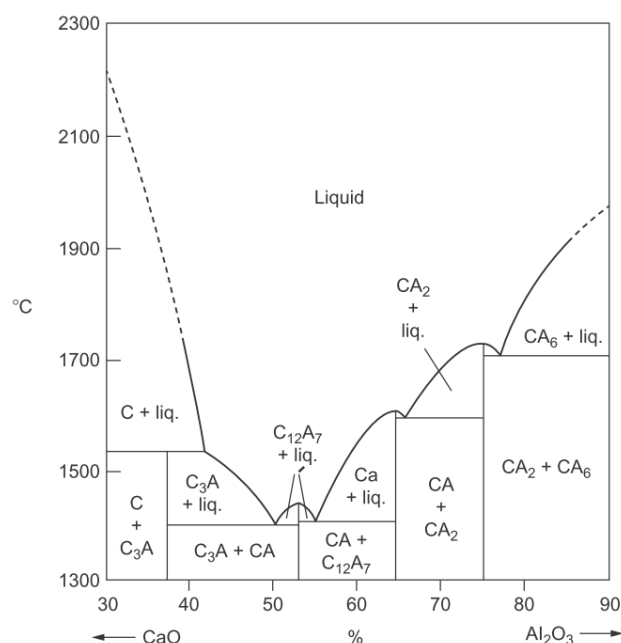
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4, οι πρώτες ύλες παραγωγής ασβεστοαργιλικών τσιμέντων είναι οι ερυθροί και λευκοί βωξίτες και η αλουμίνα. Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε οξείδιο του σιδήρου και πυριτίου, διακρίνονται τέσσερις τύποι ασβεστοαργιλικών τσιμέντων, όπως φαίνονται στον Πίνακα 4 [47]. Ο κύριος παράγοντας που διέπει αυτή την κατηγοριοποίηση είναι οι απαιτήσεις της αγοράς για πυρίμαχα προϊόντα που να έχουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας στην ανάπτυξη τσιμέντων με υψηλότερη περιεκτικότητα σε αλουμίνα και χαμηλότερα περιεχόμενα ακαθαρσιών, ιδίως διοξείδιο του πυριτίου και σιδήρου [46].

Πίνακας 4. Τύποι ασβεστοαργιλικών τσιμέντων [47].

Τύπος	Χημική σύσταση, %				Πρώτη ύλη
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	
1	37 – 40	11 – 17	3 – 8	36 – 40	Ερυθρός βωξίτης
2	48 – 51	1 – 1.5	5 – 8	39 – 40	Ερυθρός βωξίτης
3	51 – 60	1 – 2.5	3 – 6	30 – 40	Λευκός βωξίτης
4	78 – 80	0 – 0.5	0 – 0.5	17 - 27	Αλουμίνα

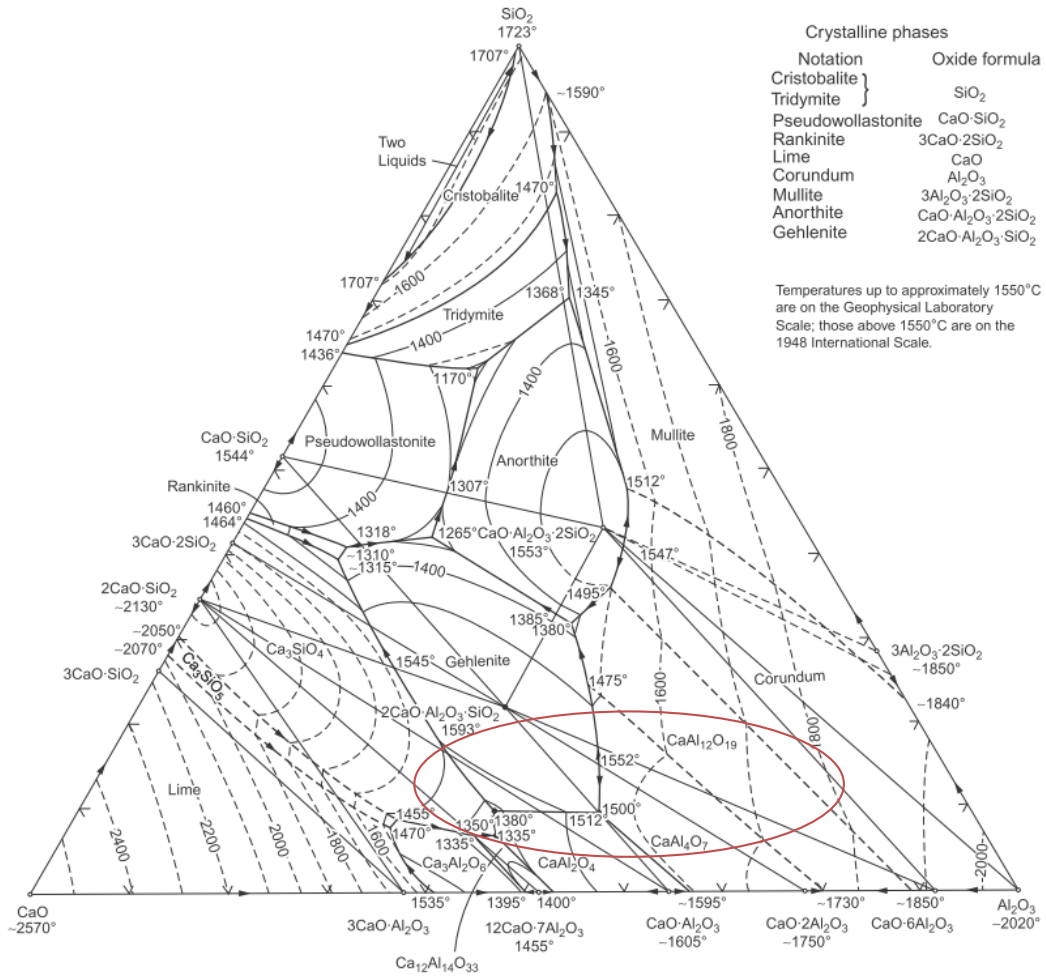
5.3. Ορυκτολογικές φάσεις

Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσης $CaO - Al_2O_3$, στο οποίο υπάρχουν πέντε ενδιάμεσες ασβεστοαργιλικές φάσεις μεταξύ ασβεστολίθου και αλουμίνας: C_3A , $C_{12}A_7$, CA , CA_2 και CA_6 . Η δραστηριότητα των φάσεων μειώνεται όσο μειώνεται η περιεκτικότητα σε οξείδιο ασβεστίου [46].



Διάγραμμα 4. Διάγραμμα φάσης $CaO - Al_2O_3$ [46].

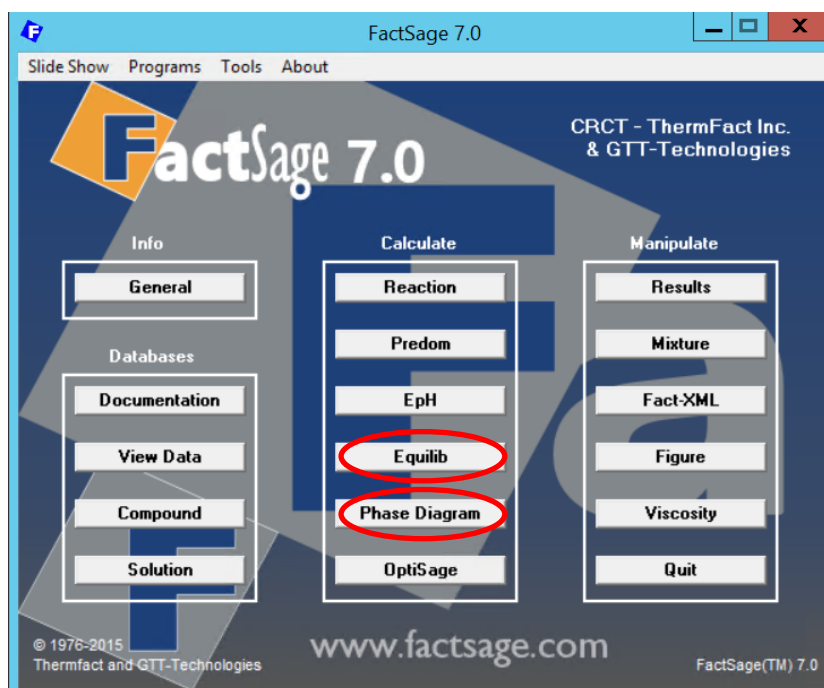
Σε περίπτωση παρουσίας οξειδίου του πυριτίου στην πρώτη ύλη, όπως στη χρήση των βωξιτικών καταλοίπων, το σύστημα που μετέχει στο σχεδιασμό των ασβεστοαργιλικών τσιμέντων είναι το σύστημα $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ που παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5. Οι φάσεις που προκύπτουν από το παραπάνω σύστημα είναι οι: CA , CA_2 , $C_{12}A_7$, C_2S , C_2AS και παρουσιάζονται στην κυκλωμένη περιοχή του Διαγράμματος 5.



Διάγραμμα 5. Τριμερές διάγραμμα φάσεων του συστήματος CaO – Al₂O₃ – SiO₂ [46].

6. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το FactSage, το οποίο αποτελεί ένα ολοκληρωμένο θερμοχημικό πακέτο λογισμικού και βάσης δεδομένων. Το σημείο τήξης της σκωρίας, το αποτέλεσμα της επίδρασης των συλλιπασμάτων στην τήξη της σκωρίας και η φάση ισορροπίας σε διαφορετικές θερμοκρασίες υπολογίστηκαν με το FactSage 7.0 (Εικόνα 11) και πιο συγκεκριμένα με τις ενότητες Equilib και Phase Diagram. Τα οξείδια που βρίσκονται σε μεγάλο ποσοστό στη σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων, όπως τα Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO και TiO_2 , λήφθηκαν υπόψη στους υπολογισμούς.



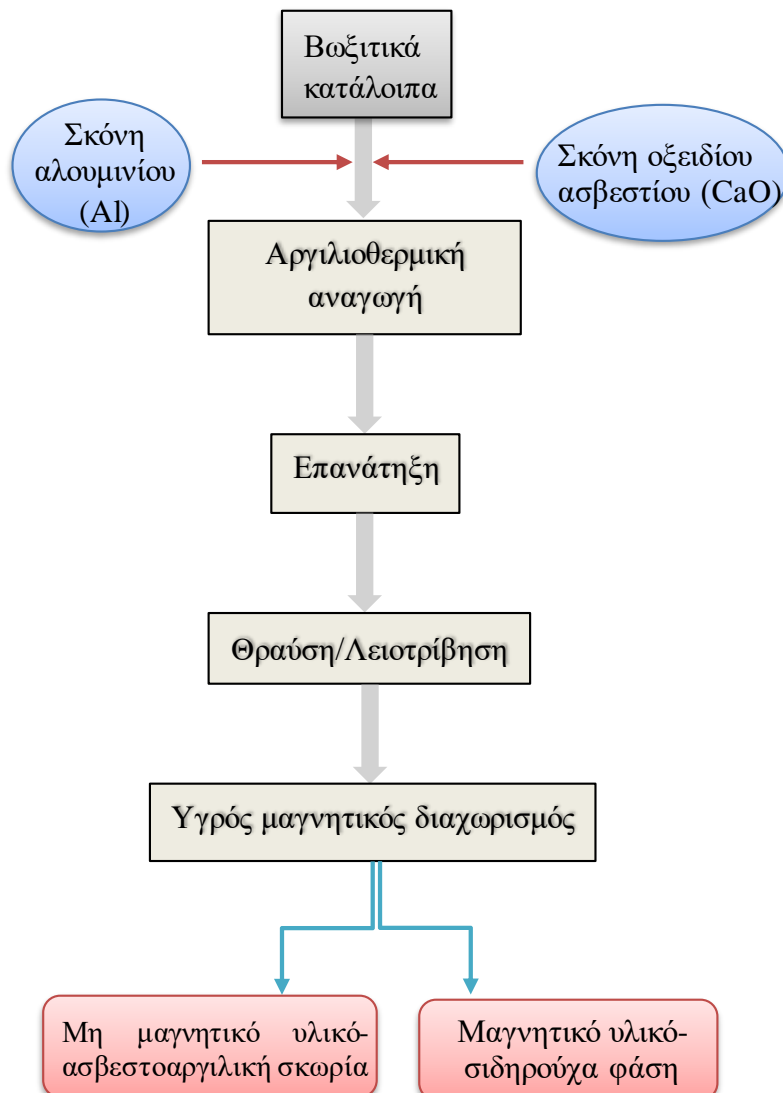
Εικόνα 11. Αρχική σελίδα του θερμοχημικού λογισμικού FactSage 7.0.

Ανάμεσα στις διάφορες βάσεις δεδομένων του λογισμικού, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι FactPS (FACT Pure Substances), FToxid (FACT Oxide) και FSstel. Η βάση δεδομένων FactPS (FACT Pure Substances) περιέχει δεδομένα καθαρών ουσιών για σχεδόν 5000 ενώσεις και τα περισσότερα από τα δεδομένα για τις ενώσεις που έχουν αξιολογηθεί και βελτιστοποιηθεί προκειμένου να είναι θερμοδυναμικά συμβατές με τις υπόλοιπες βάσεις δεδομένων [48]. Η FToxid (FACT Oxide) περιλαμβάνει δεδομένα για καθαρά οξείδια και διαλύματα οξειδίων και αποτελεί τη βάση δεδομένων για σκωρίες, ορυκτά, κεραμικά, πυρίμαχα κ.ά. [48], [49]. Η FSstel παρέχει υπολογισμούς που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα διεργασιών παραγωγής χάλυβα, όπως διαγράμματα φάσης σε μεγάλο φάσμα συνθέσεων χάλυβα, προϋποθέσεις για τη θερμική επεξεργασία για την παραγωγή της επιθυμητής σύστασης κ.ά. Με το συνδυασμό των τριών αυτών λειτουργιών προσδιορίστηκε η ποσότητα των συλλιπασμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τις φάσεις που σχηματίζονται.

7. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Ο κύριος στόχος της παρούσας εργασίας είναι η επεξεργασία της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των βωξιτικών καταλοίπων, προκειμένου να παραχθεί μία σκωρία που θα αποτελέσει πρόδρομο στην παραγωγή ασβεστοαργιλικών τσιμέντων, και ταυτόχρονα η ανάκτηση του μεταλλικού σιδήρου. Αρχικά, για την πραγματοποίηση της αργιλοθερμικής αναγωγής γίνεται προσθήκη στα βωξιτικά κατάλοιπα, σκόνης αλουμινίου (Al) και οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και το δείγμα ομογενοποιείται, τήκεται και ψύχεται αργά με σκοπό το σχηματισμό των ασβεστοαργιλικών φάσεων (Διαγράμματα 4 & 5). Λόγω απουσίας διαχωρισμού της μεταλλικής φάσης και της σκωρίας, το τήγμα επανατήκεται σε φούρνο αντιστάσεων προκειμένου να επιτευχθεί ένας πιο ικανοποιητικός διαχωρισμός. Αργότερα, μέσω υγρού μαγνητικού διαχωρισμού προκύπτει ο διαχωρισμός της σκωρίας και της μεταλλικής φάσης. Η διαδικασία απεικονίζεται στο Διάγραμμα ροής του Σχήματος 2 και οι πειραματικές διαδικασίες περιγράφονται παρακάτω εκτενώς.

Σχήμα 2. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.



Σε πρώτο στάδιο, τα βωξιτικά κατάλοιπα και το οξείδιο ασβεστίου έχουν υποστεί ξήρανση στους 105°C, ώστε στο δείγμα να μην περιέχεται υγρασία. Έπειτα, πραγματοποιείται μείξη 70g δείγματος (βωξιτικά κατάλοιπα – σκόνη αλουμινίου – οξείδιο ασβεστίου), το οποίο προστίθεται σε χωνευτήριο από γραφίτη. Το χωνευτήριο τοποθετείται σε επαγωγικό φούρνο για να πραγματοποιηθεί η αργιλοθερμική αναγωγή. Κατά τη διάρκεια της αναγωγής δίνεται σταδιακά μεγαλύτερη ισχύς ρεύματος, ξεκινώντας από τα 1kW και φτάνοντας μέχρι τα 5kW. Η μέτρηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με τη χρήση οπτικού πυρομέτρου (IMPAC Pyrometer, IGA 6/23), τοποθετημένο στην επιφάνεια του γυαλιού παρακολούθησης του δείγματος μέσα στο φούρνο. Η πειραματική διαδικασία της αναγωγής στον επαγωγικό φούρνο διαρκεί περίπου 20 με 25 λεπτά. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία, το χωνευτήριο με το δείγμα αφαιρείται από τον επαγωγικό φούρνο και εν συνεχεία, τοποθετείται σε φούρνο αντιστάσεων, προκειμένου να βελτιωθεί ο διαχωρισμός σκωρίας - μετάλλου. Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10°C/min έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία +100°C από το σημείο τήξης που έχει προκύψει από τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς και έπειτα, αφήνεται για 1 ώρα σε αυτή τη θερμοκρασία. Επιπρόσθετα, και στους δύο φούρνους (επαγωγικό και αντιστάσεων) τροφοδοτείται άζωτο με ρυθμό 5L/min, προκειμένου να αποφευχθούν οι οξειδωτικές συνθήκες. Ύστερα από το πέρας αυτής της διαδικασίας, το χωνευτήριο με το δείγμα αφαιρείται από το φούρνο αντιστάσεων και αφήνεται να κρυώσει.

Την επόμενη μέρα, το δείγμα αφαιρείται από το χωνευτήριο και περνά στο στάδιο της θραύσης και της λειοτρίβησης. Ακολουθεί ο μαγνητικός διαχωρισμός, όπου λαμβάνονται το μη μαγνητικό υλικό (σκωρία) και το μαγνητικό υλικό (σιδηρούχα φάση) που έχουν προκύψει από την αναγωγή. Στη συνέχεια, δίδονται για ορυκτολογική και χημική ανάλυση με τις μεθόδους XRD και XRF αντίστοιχα.

8. ΑΝΑΓΩΓΗ ΒΩΞΙΤΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΣΕ ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΟΥΡΝΟ

8.1. Πρώτη ύλη

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την πειραματική διαδικασία είναι τα βωξιτικά κατάλοιπα από το Αλουμίνιο της Ελλάδος. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζεται η επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητα (wt%) των κύριων οξειδίων της πρώτης ύλης, καθώς και η απώλεια πύρωσης. Πριν το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό (χημική και ορυκτολογική ανάλυση) των βωξιτικών καταλοίπων, τοποθετήθηκαν για 24 ώρες σε πυριαντήριο στους 105°C.

Πίνακας 5. Η επί τοις εκατό σύσταση των κύριων οξειδίων, οι αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις και η απώλεια πύρωσης των βωξιτικών καταλοίπων που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη στην παρούσα εργασία.

Σύσταση	wt%
Fe ₂ O ₃	39,13 ± 1,25
Al ₂ O ₃	23,81 ± 0,52
CaO	8,07 ± 0,11
SiO ₂	7,68 ± 0,08
TiO ₂	5,03 ± 0,01
Na ₂ O	3,44 ± 0,07
LOI	10

Τα κύρια οξείδια που περιέχονται στα βωξιτικά κατάλοιπα είναι το οξείδιο του σιδήρου (Fe₂O₃), οξείδιο του αλουμινίου (Al₂O₃), οξείδιο του πυριτίου (SiO₂) και οξείδιο του ασβεστίου (CaO). Από την ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου XRD, οι κύριες φάσεις των βωξιτικών καταλοίπων είναι ο αιματίτης, ο κατοΐτης, ο κανκρινίτης και το διάσπορο. Στον Πίνακα 6 παρατίθεται η επί τοις εκατό κατά βάρος σύσταση (wt%) των φάσεων αυτών στα βωξιτικά κατάλοιπα.

Πίνακας 6. Σύσταση των ορυκτολογικών φάσεων στα βωξιτικά κατάλοιπα.

Ορυκτολογική φάση	Χημική ένωση	wt%
Αιματίτης	Fe ₂ O ₃	30,6
Κατοΐτης	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄)(OH) ₈	19,1
Κανκρινίτης	Na ₆ Ca ₂ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(CO ₃) ₂	13,6
Διάσπορο	AlO(OH)	11,6
Γιββσίτης	Al(OH) ₃	7,5
Γκαιτίτης	FeOOH	6,2
Καλσίτης	CaCO ₃	4,41
Χαμοσίτης	(Fe ²⁺ , Mg, Al, Fe ³⁺) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH, O) ₈	3,2
Βοαμίτης	AlO(OH)	2,5
Χαλαζίας	SiO ₂	0,90
Περοβσκίτης	CaTiO ₃	0,31
Ανατάσης	TiO ₂	0,28

8.2. Πειραματική διάταξη

Η αργιλιοθερμική αναγωγή πραγματοποιήθηκε στον επαγωγικό φούρνο του Εργαστηρίου Πυρομεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών. Η βασική διάταξη του φούρνου φαίνεται στην Εικόνα 12.

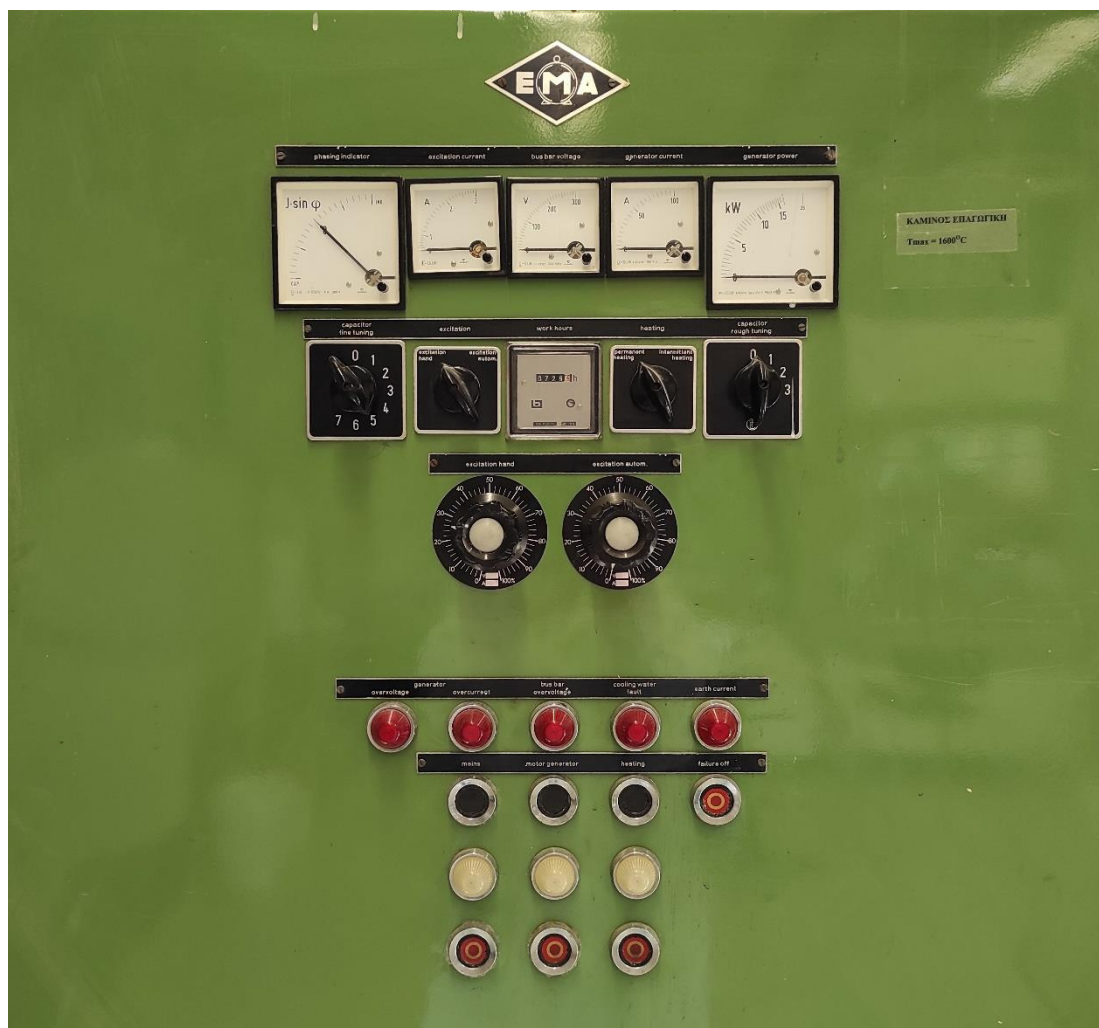


Εικόνα 12. Η βασική διάταξη του επαγωγικού φούρνου στο Εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας.

Ο επαγωγικός φούρνος αποτελείται από ένα υδρόψυκτο κυλινδρικό πηνίο και λειτουργεί με αφαιρούμενο χωνευτήριο. Τα χωνευτήρια που χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα πειράματα ήταν κατασκευασμένα από γραφίτη, ως ηλεκτρικά αγωγίμα, και τοποθετούνταν μέσα στο πηνίο όπου τήκεται το υλικό. Στο πηνίο υπάρχει επένδυση (aluminium wool) προκειμένου να προστατεύεται και να μειώνονται οι απώλειες θερμότητας. Επιπρόσθετα, στον επαγωγικό φούρνο υπάρχει θερμοστοιχείο για εμβάπτιση ή απομάκρυνση από το χωνευτήριο, το οποίο είναι υδραυλικά κινούμενο μέσω ειδικού μοχλού.

Η λειτουργία του επαγωγικού φούρνου βασίζεται στην ηλεκτρομαγνητική επαγωγή και στο φαινόμενο Joule. Η μεταφορά της ενέργειας στο αντικείμενο που πρόκειται να θερμανθεί γίνεται μέσω της ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής. Το μαγνητικό πεδίο, διερχόμενο μέσα από το υλικό, παράγει ηλεκτρικά ρεύματα τα οποία στη συνέχεια το θερμαίνουν μέσω του φαινομένου Joule.

Οι τιμές έντασης και ισχύος ρυθμίζονται από το κέντρο ελέγχου του επαγωγικού φούρνου, το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 13.



Εικόνα 13. Κέντρο ελέγχου του επαγωγικού φούρνου.

8.3. Πειραματική διαδικασία

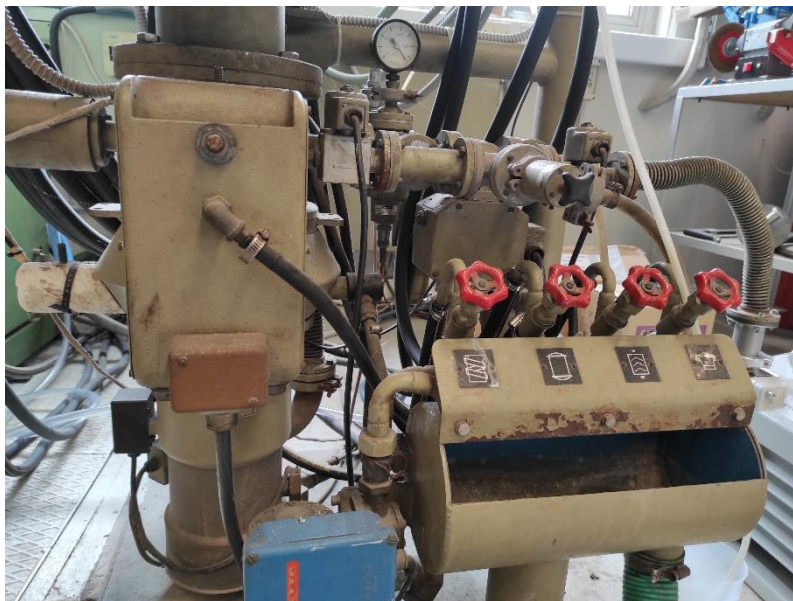
8.3.1. Πειράματα στον επαγωγικό φούρνο

Για την πειραματική διαδικασία ζυγίζονται ξεχωριστά τα τρία υλικά (βωξιτικά κατάλοιπα, σκόνη αλουμινίου και οξείδιο του ασβεστίου) με σύνολο δείγματος 70gr (Εικόνα 14). Στη συνέχεια, τα τρία υλικά αναμειγνύονται μεταξύ τους και τοποθετούνται στο γραφιτένιο χωνευτήριο και επιπρόσθετα δημιουργούνται μερικές οπές στο δείγμα προκειμένου τα αέρια να βρίσκουν δίοδο και να απελευθερώνονται ευκολότερα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι τα χωνευτήρια που χρησιμοποιήθηκαν, αποτελούνται από κρυσταλλικό φυσικό γραφίτη ως κύρια πρώτη ύλη και επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν στον επαγωγικό φούρνο, καθώς έχουν καλή θερμική αγωγιμότητα και συμβάλλουν στη μείωση του χρόνου τήξης.



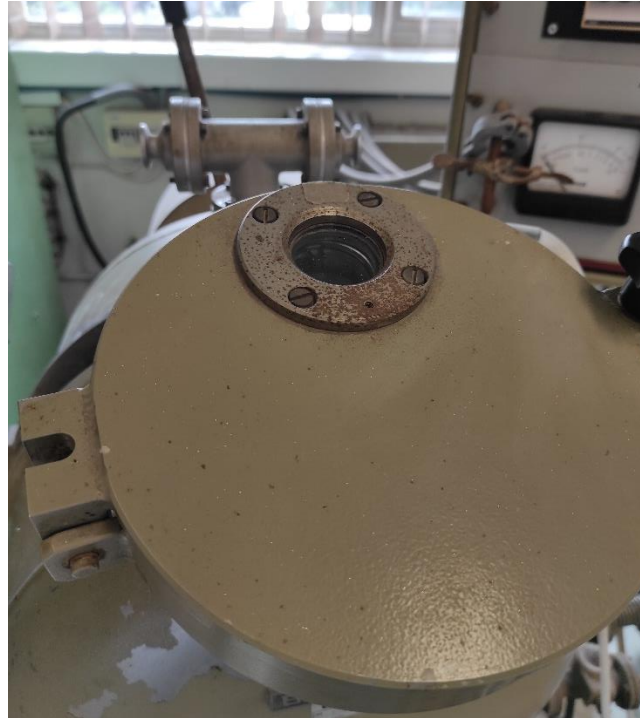
Εικόνα 14. Προετοιμασία δείγματος.

Προτού ξεκινήσει το πείραμα, ενεργοποιείται η παροχή του αζώτου και η παροχή νερού (Εικόνα 15) στον επαγωγικό φούρνο. Οι τιμές στο κέντρο ελέγχου θα πρέπει να είναι ρυθμισμένες στο 0. Το χωνευτήριο τοποθετείται μέσα στο πηνίο, ο θάλαμος σφραγίζεται και το πείραμα ξεκινά με την ενεργοποίηση του επαγωγικού φούρνου.



Εικόνα 15. Η έξοδος του νερού στον επαγωγικό φούρνο.

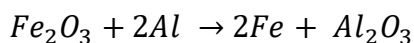
Αρχικά, δίνεται τιμή ισχύος στα 1kW μέχρις ότου να αρχίσει να θερμαίνεται το πηνίο. Μετά το πέρας περίπου 2-3 λεπτών, δίνεται τιμή ισχύος στα 2kW. Η θερμοκρασία παρατηρείται μέσω οπτικού πυρομέτρου από το ειδικό γυαλί παρακολούθησης του επαγωγικού φούρνου, όπως επίσης και η πορεία του πειράματος (Εικόνα 16).

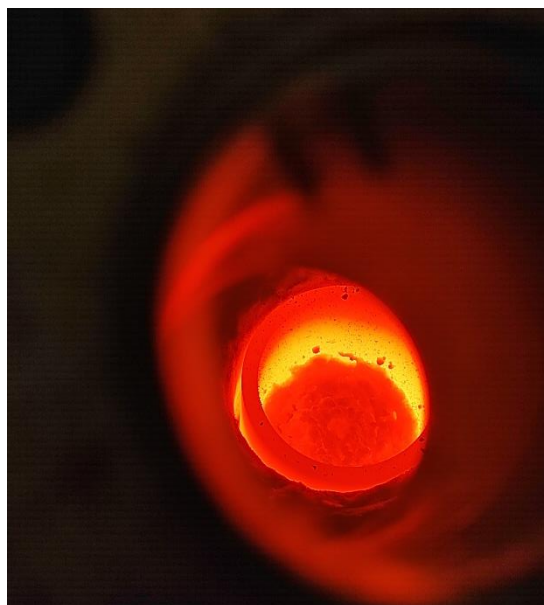


Εικόνα 16. Το γυαλί παρακολούθησης στον επαγωγικό φούρνο.

Γενικά, δίνεται μεγαλύτερη ισχύς περίπου ανά 2-3 λεπτά. Παρατηρείται από το οπτικό πυρόμετρο ότι η αντίδραση πραγματοποιείται ενδεικτικά σε θερμοκρασία περίπου 700-800°C και με ισχύ 2,5-3kW. Στο σημείο αυτό εξέρχονται αέρια από τον επαγωγικό φούρνο για ορισμένα δευτερόλεπτα λόγω της απότομης αύξησης της θερμοκρασίας από την εξώθερμη αντίδραση (Εξίσωση 11). Το δείγμα αφήνεται για λίγα λεπτά ακόμα και έπειτα ο φούρνος και η παροχή αζώτου κλείνουν. Η παροχή νερού παραμένει σε λειτουργία προκειμένου να κρυώσει το πηνίο. Αφού ο επαγωγικός φούρνος κρυώσει λίγο και το δείγμα έχει αφηθεί να ηρεμήσει εντός του πηνίου, το χωνευτήριο που περιέχει το δείγμα αφαιρείται από το πηνίο και τοποθετείται στην άκρη έως ότου κρυώσει για να συνεχιστεί η διαδικασία (Εικόνα 18).

Εξίσωση 11.





Εικόνα 17. Φωτογραφία κατά τη διάρκεια του πειράματος τη στιγμή που έχει αρχίσει η αντίδραση.



Εικόνα 18. Το χωνευτήριο με το δείγμα μετά το πέρας του πειράματος.

Στη συνέχεια, το χωνευτήριο τοποθετείται σε φούρνο αντιστάσεων (Εικόνα 19). Στο φούρνο αντιστάσεων χρησιμοποιείται ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας ίσος με $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, και αφού φτάσει 100°C πάνω από τη θερμοκρασία πρόβλεψης από το FactSage, αφήνεται εκεί για 1 ώρα. Ο φούρνος αντιστάσεων χρησιμοποιείται, διότι από τον επαγωγικό φούρνο δεν προκύπτει καλός διαχωρισμός του μετάλλου και της σκωρίας λόγω των δινορευμάτων που παράγονται από το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο.

Αφαίρεση του χωνευτηρίου γίνεται όταν ο φούρνος έχει κρυώσει. Το δείγμα που έχει προκύψει από το πείραμα σπάει με σφυρί και φυλάσσεται σε ειδικό σακουλάκι για να προχωρήσει στο στάδιο της λειοτρίβησης.



Εικόνα 19. Ο φούρνος αντιστάσεων του Εργαστηρίου Πυρομεταλλουργίας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

8.3.2. Λειοτρίβηση

Το επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας είναι η λειοτρίβηση. Η λειοτρίβηση πραγματοποιείται σε σφαιρόμυλο του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας (Εικόνα 20) με μέσο θραύσης των τεμαχίων του δείγματος αχάτινες σφαίρες.



Εικόνα 20. Ο σφαιρόμυλος στον οποίο πραγματοποιήθηκε η λειοτρίβηση.

Αρχικά, τοποθετούνται 40ml από το δείγμα στο δοχείο του σφαιρόμυλου μαζί με τις αχάτινες σφαίρες (Εικόνα 21). Το δοχείο καλύπτεται με το ειδικό καπάκι και τοποθετείται εντός του σφαιρόμυλου. Ο σφαιρόμυλος ρυθμίζεται στα 500rpm για 10 λεπτά. Οι σφαίρες στο δοχείο υπόκεινται σε επάλληλες περιστροφικές κινήσεις, τις λεγόμενες δυνάμεις Coriolis. Η διαφορά στις ταχύτητες μεταξύ των σφαιρών και του δοχείου παράγει μια αλληλεπίδραση μεταξύ δυνάμεων τριβής και κρούσης, η οποία απελευθερώνει υψηλές δυναμικές ενέργειες. Η αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών των δυνάμεων παράγει τον υψηλό βαθμό μείωσης του μεγέθους [50].



Εικόνα 21. Το δείγμα στο δοχείο με τις αχάτινες σφαίρες πριν τη λειοτρίβηση.

Μετά το πέρας της λειοτρίβησης, το δοχείο αφαιρείται από το σφαιρόμυλο, το λειοτριβημένο δείγμα κοσκινίζεται, έως ότου το μέγεθος των κόκκων μειωθεί κάτω από 150 μ m.



Εικόνα 22. Το δείγμα μετά το στάδιο της λειοτρίβησης.

8.3.3. Υγρός μαγνητικός διαχωρισμός

Για το διαχωρισμό του μαγνητικού μέρους (μεταλλικός σίδηρος) από το υπόλοιπο υλικό, πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός. Ο μαγνητικός διαχωρισμός αποτελεί τη μέθοδο εμπλουτισμού που εκμεταλλεύεται τη διαφορά στις μαγνητικές ιδιότητες των ορυκτών και εφαρμόζεται για την ανάκτηση μαγνητικών ορυκτών από τα μη μαγνητικά. Ο μαγνητικός διαχωρισμός χωρίζεται σε ξηρό και σε υγρό. Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, πραγματοποιήθηκε υγρός μαγνητικός διαχωρισμός, καθώς το υλικό που χρησιμοποιείται είναι αρκετά λεπτόκοκκο.

Ο μαγνητικός διαχωρισμός έγινε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων σε υγρό μαγνητικό διαχωριστή υψηλής έντασης που φαίνεται στην Εικόνα 23.

Στο μηχάνημα αυτό τοποθετήθηκε ως μέσο διαχωρισμού το πλέγμα (Εικόνα 24) που αποτελείται από σιδερένια σύρματα παράλληλα μεταξύ τους. Το μαγνητικό πεδίο δημιουργείται με ηλεκτρικό ρεύμα που μπορεί να πάρει τιμές από 0 έως 10 DC Amperes. Οι γραμμές του μαγνητικού πεδίου που δημιουργείται συγκλίνουν προς το μέσο διαχωρισμού με αποτέλεσμα να αυξάνεται η δύναμη έλξης των μαγνητικών κόκκων στην επιφάνεια του μέσου διαχωρισμού.

Για την τροφοδοσία του υλικού στο μαγνητικό διαχωριστή δημιουργήθηκε πολφός με 10g δείγματος σε 0,5L απιονισμένου νερού. Η απομάκρυνση του υλικού πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Αρχικά, όσο ο μαγνητικός διαχωριστής βρίσκεται σε λειτουργία και καθώς ο πολφός είναι σε ανάδευση, οι μαγνητικοί κόκκοι αυτού συγκεντρώνονται στο μέσο διαχωρισμού (Εικόνα 24), ενώ το μη μαγνητικό μέρος του υλικού περνά στο κάτω μέρος του μαγνητικού διαχωριστή και απορρίπτεται σε δοχείο συλλογής. Για να διασφαλιστεί η όσο το δυνατό αποτελεσματική απομάκρυνση του μαγνητικού μέρους από το μη μαγνητικό, δηλαδή του μεταλλικού σιδήρου από την τροποποιημένη σκωρία των βωξιτικών καταλοίπων, η διέλευση του μη μαγνητικού μέρους από το διαχωριστή πραγματοποιείται εις διπλούν.



Εικόνα 23. Υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων.



Εικόνα 24. Το μέσο διαχωρισμού με πλέγματα και οι μαγνητικοί κόκκοι του υλικού.

Με το πέρας του μαγνητικού διαχωρισμού, οι δύο πολφοί που δημιουργήθηκαν, αυτός με το μαγνητικό και αυτός με το μη μαγνητικό μέρος, περνούν στο στάδιο της διήθησης (Εικόνα 26), με σκοπό την απόρριψη του νερού. Τα δύο υλικά μετά τη διήθηση ξηραίνονται για 24 ώρες, ώστε να είναι έτοιμα για ορυκτολογική ανάλυση μέσω της μεθόδου XRD και για χημική ανάλυση με τη μέθοδο XRF.



Εικόνα 25. Διάταξη διήθησης.



Εικόνα 26. Φωτογραφία κατά τη διάρκεια του σταδίου της διήθησης.

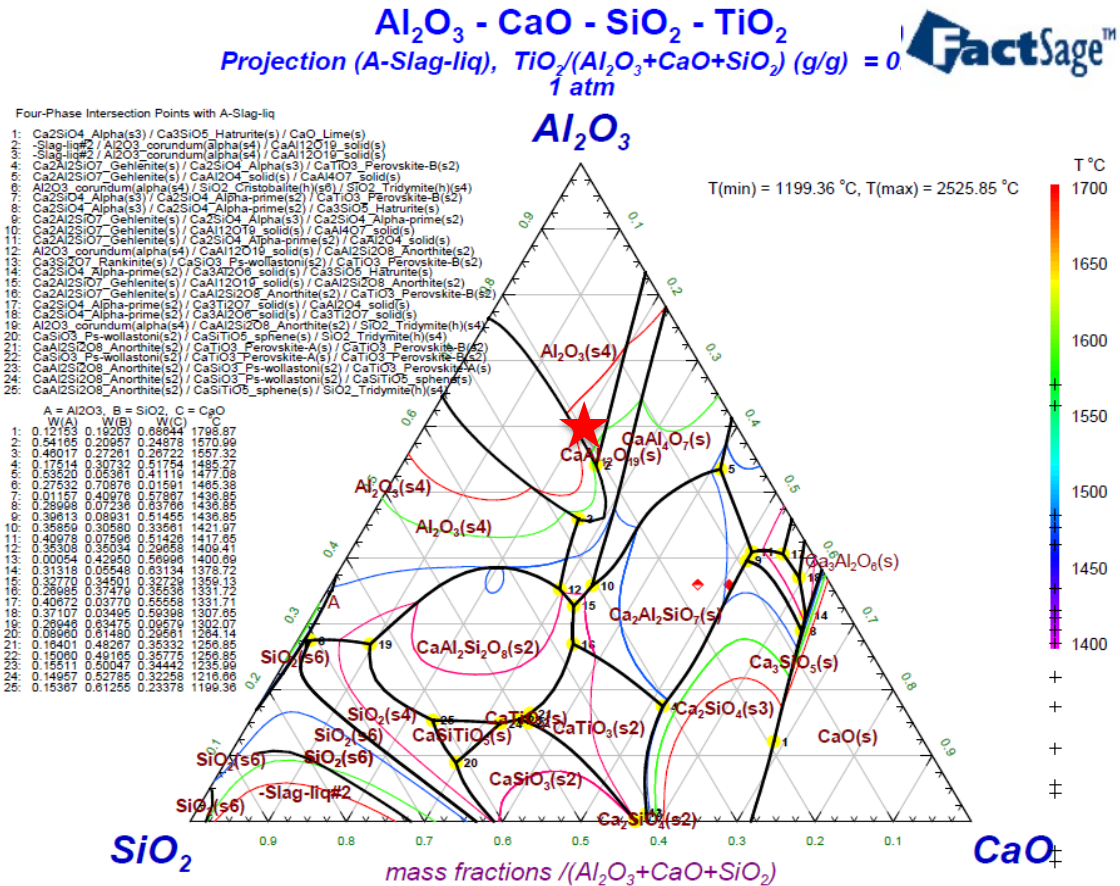
9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, η χημική σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων είναι πλούσια σε οξείδιο σιδήρου (Fe_2O_3), εν αντιθέσει της χημικής σύστασης των ασβεστοαργιλικών τσιμέντων, τα οποία αποτελούνται κυρίως από οξείδιο αλουμινίου (Al_2O_3) και οξείδιο ασβεστίου (CaO).

9.1. Αποτελέσματα θερμοδυναμικών υπολογισμών

Η σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της εργασίας μπορεί να εντοπιστεί στο τριμερές διάγραμμα $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Διάγραμμα 6). Για τη δημιουργία του Διαγράμματος 6 χρησιμοποιήθηκε η λειτουργία Phase Diagram του λογισμικού FactSage. Η ενότητα Phase Diagram επιτρέπει τον υπολογισμό της σύστασης, το σχεδιασμό και την επεξεργασία μονομερών, διμερών, τριμερών και πολυσύνθετων διαγραμμάτων φάσεων, όπου οι άξονες μπορεί να είναι συνδυασμοί θερμοκρασίας, πίεσης, όγκου, σύστασης κ.λπ. [51]. Ο σχεδιασμός του τριμερούς διαγράμματος βασίστηκε στην πρόβλεψη (projection) των φάσεων που δημιουργούνται στο θερμοκρασιακό εύρος 1400-1700°C, κρατώντας σταθερή, ίση με 5,03wt%, την περιεκτικότητα του οξειδίου του τιτανίου (TiO_2), όπως μετρήθηκε από τη χημική ανάλυση των βωξιτικών καταλοίπων.

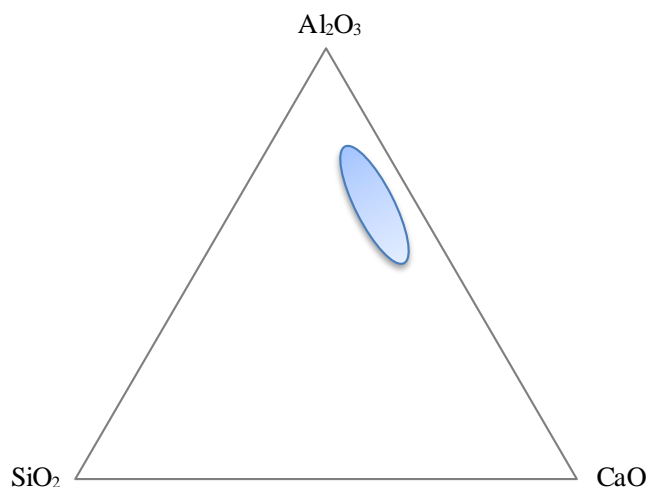
Το οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) δε λήφθηκε υπόψη, αφού ανάγεται σε μεταλλικό σίδηρο κατά την αργιλιοθερμική αναγωγή, όπως επίσης και το οξείδιο του νατρίου (Na_2O) λόγω της πτητικότητάς του κατά την τήξη.



Διάγραμμα 6. Τριμερές διάγραμμα CaO – Al₂O₃ – SiO₂, όπως προέκυψε από το λογισμικό FactSage.

9.2. Προσθήκες αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος

Όπως παρουσιάστηκε και στην Παράγραφο 5.2, η περιοχή που βρίσκεται η σύσταση των ασβεστοαργιλικών τσιμεντών φαίνεται στο Διάγραμμα 7. Έχοντας ήδη προσδιορίσει το σημείο που βρίσκεται η αρχική σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων στο τριμερές διάγραμμα (Διάγραμμα 6), στόχος είναι η τροποποίηση της σύστασης προκειμένου το σημείο αυτό να βρίσκεται εντός της περιοχής των ασβεστοαργιλικών τσιμεντών. Η τροποποίηση αυτή θα επιτευχθεί με την προσθήκη αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος: αλουμινίου και οξειδίου του ασβεστίου αντίστοιχα. Ο κύριος λόγος προσθήκης αλουμινίου στα βωξιτικά κατάλοιπα είναι η αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου (Fe₂O₃) σε μεταλλικό σίδηρο, καθώς επίσης και η δημιουργία ασβεστοαργιλικών φάσεων σε συνδυασμό με την προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου.



Διάγραμμα 7. Τριμερές διάγραμμα CaO - Al₂O₃ - SiO₂, στο οποίο παρουσιάζεται η περιοχή των ασβεστοαργιλικών τσιμέντων.

Για την εύρεση των βέλτιστων ποσοστών προσθήκης αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος στα βωξιτικά κατάλοιπα, χρησιμοποιήθηκε η λειτουργία Equilib του λογισμικού FactSage. Η ενότητα Equilib βασίζεται στην ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs και υπολογίζει τις συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων ή ενώσεων όταν αυτά αντιδρούν για να φτάσουν σε μία κατάσταση χημικής ισορροπίας [52]. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το Equilib ικανοποιούν τους περιορισμούς του ισοζυγίου μάζας με βάση τα συστατικά που έχουν δοθεί στο σύστημα και αντιστοιχούν στη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια Gibbs για αυτή την επιλογή των πιθανών προϊόντων [52]. Το στοιχειομετρικά απαιτούμενο αλουμίνιο για την αναγωγή του σιδήρου υπολογίστηκε στα 13,23 wt%, και για τα πειράματα επιλέχθηκε περίσσεια αλουμινίου σε 2,77 και 4,77 wt%, που αντιστοιχούν σε 16 και 18 wt% αλουμίνιο. Οι προσθήκες συλλιπάσματος που προέκυψαν με τη λειτουργία Equilib, με σκοπό τη δημιουργία κατάλληλων ασβεστοαργιλικών φάσεων, είναι 15 – 35 wt% CaO. Πιο συγκεκριμένα, στον Πίνακα 7 παρατίθενται οι συνταγές που επιλέχθηκαν για την αργιλιθερμική αναγωγή.

Ο συνδυασμός των προσθηκών και κατά συνέπεια η επιλογή των συγκεκριμένων συνταγών ανάμειξης, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού ανάλυσης πειραμάτων JMP (JMP Pro 16 by SAS). Το στατιστικό αυτό λογισμικό χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την ελαχιστοποίηση των πειραμάτων και την εξέταση των δύο ανεξάρτητων μεταβλητών (προσθήκη αλουμινίου και προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου) ταυτόχρονα ως προς τη μεταβολή της εξαρτημένης μεταβλητής που ορίστηκε το ποσοστό των ασβεστοαργιλικών φάσεων που προκύπτει από κάθε μείγμα. Για τις δύο ανεξάρτητες ποιοτικές μεταβλητές επιλέχθηκε ο τύπος των διακριτών μεταβλητών (discrete), αφού συγκεκριμένες τιμές προσθηκών υπολογίστηκαν κατά την προσομοίωση των πειραμάτων αργιλιθερμικής αναγωγής από το FactSage. Η ενότητα που χρησιμοποιήθηκε από το JMP είναι ο «σχεδιασμός των πειραμάτων» (DOE, Design of experiments) και το μοντέλο πρόβλεψης βασίστηκε στη μέθοδο των τυπικών ελαχίστων τετραγώνων (standard least square).

Πίνακας 7. Σχεδιασμός μειγμάτων με προσθήκες και βωξιτικά κατάλοιπα στα οποία πραγματοποιήθηκε αλουμινοθερμική αναγωγή.

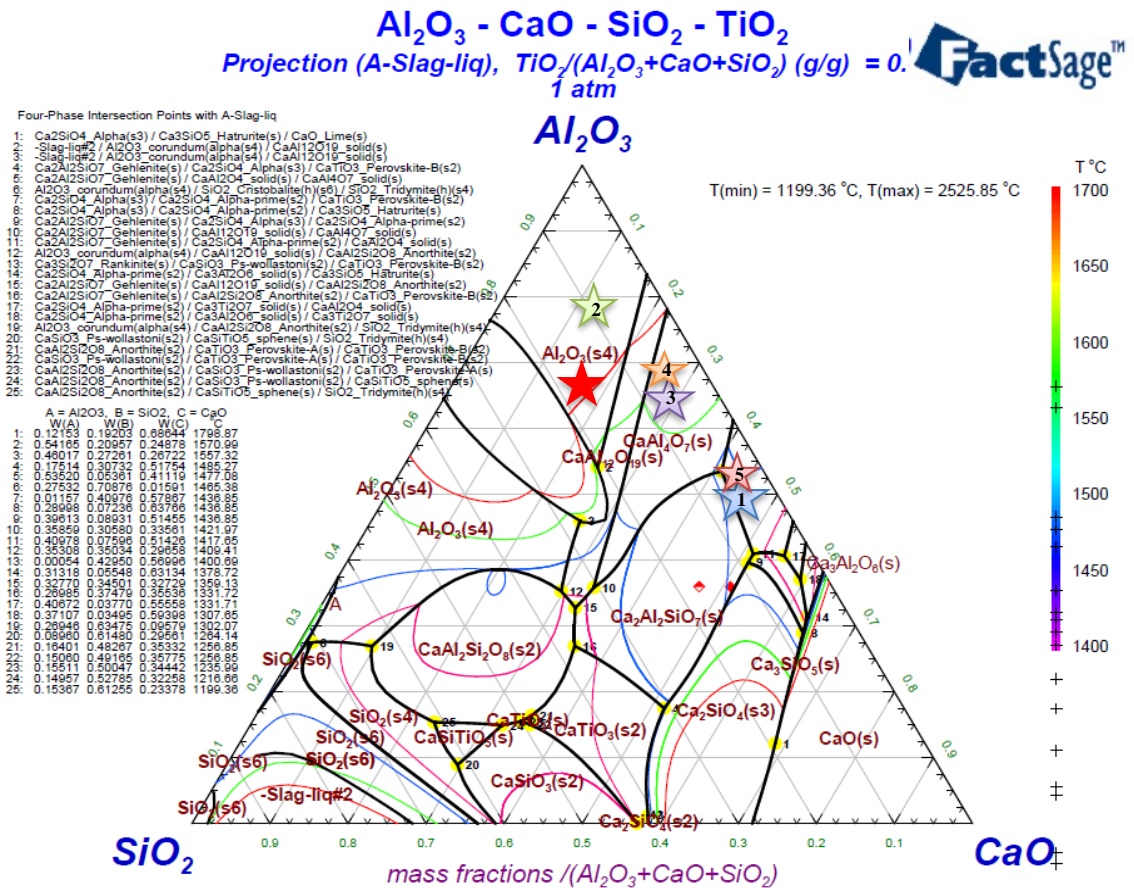
Αριθμός μείγματος/πειράματος	Κωδικός ονομασίας πειράματος	wt% προσθήκη Al	Βάρος σκόνης Al (g)	wt% προσθήκη CaO	Βάρος σκόνης CaO (g)	Συνολικό βάρος μείγματος (g)
1	16Al_35CaO	16	11,22	35	24,5	70
2	16Al	16	11,20	0	0	70
3	16Al_15CaO	16	11,22	15	10,5	70
4	18Al_15CaO	18	12,61	15	10,5	70
5	18Al_35CaO	18	12,60	35	24,5	70

Σύμφωνα με αυτές τις προσθήκες, στο τριμερές διάγραμμα (Διάγραμμα 8) προστέθηκαν τα σημεία των σκωριών που προκύπτουν μετά την αργιλιθερμική αναγωγή βάσει της πρόβλεψης της χημικής σύστασης της τελικής σκωρίας από το FactSage, στο σύστημα CaO - Al₂O₃ - SiO₂. Με κόκκινο αστέρι παρουσιάζεται η αρχική χημική σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων, ενώ τα υπόλοιπα αφορούν στις χημικές συστάσεις των μειγμάτων του Πίνακα 7, έχοντας δοθεί σε καθένα από αυτά ο αριθμός μείγματος/πειράματος. Συγκρίνοντας το Διάγραμμα 7 που απεικονίζει την περιοχή των ασβεστοαργιλικών τσιμέντων και το Διάγραμμα 8, παρατηρείται ότι το μόνο σημείο που βρίσκεται εκτός της περιοχής από τα μείγματα/πειράματα που επιλέχθηκαν να πραγματοποιηθούν είναι το 2 (πράσινο αστέρι στο Διάγραμμα 8), στο οποίο απουσιάζει η προσθήκη συλλιπάσματος, οξειδίου του ασβεστίου. Όλα τα υπόλοιπα σημεία, σύμφωνα με τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, βρίσκονται εντός της περιοχής δημιουργίας ασβεστοαργιλικών φάσεων, κατάλληλων για τα ασβεστοαργιλικά τσιμέντα.

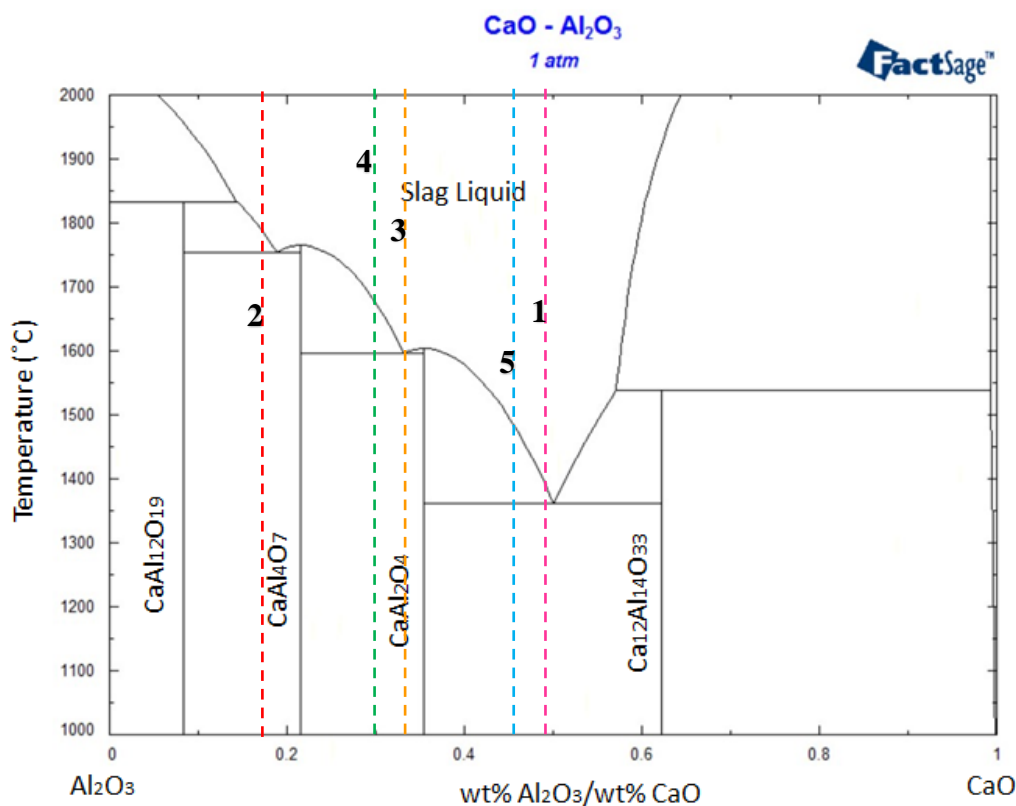
Οι ασβεστοαργιλικές αυτές φάσεις, αφορούν κυρίως στις CA (monocalcium aluminate), C₃A (tricalcium aluminate), CA₂ (calcium dialuminate), Ca₂Al₂SiO₇ (gehlenite), C₁₂A₇ (mayenite). Στο FactSage, και πιο συγκεκριμένα στη βάση δεδομένων (FactPS) του συστήματος CaO - Al₂O₃, οι διαθέσιμες φάσεις σε θερμοκρασία T και πίεση 1atm είναι οι CaO, C₃A, CA, CA₂, CaAl₁₂O₁₉ (CA6) και Al₂O₃, ενώ η φάση C₁₂A₇, του μαγιενίτη, δεν υπάρχει στη βάση δεδομένων λόγω πιθανόν της μετασταθούς συμπεριφοράς. Οι Imlach et al. (1971) [53] ανέφεραν πως η μετασταθής φάση C₁₂A₇ δε σχηματίζεται στο σύστημα CaO - Al₂O₃ κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Ωστόσο, υπάρχουν πολλοί ερευνητές που δεν έχουν αναφερθεί στη μετασταθή συμπεριφορά του μαγιενίτη κατά τη διάρκεια εκχύλισης και άλλοι που επιτυχώς κατάφεραν να δημιουργήσουν τη σταθερή φάση του μαγιενίτη, είτε από διεργασίες φρύξης, είτε από διεργασίες σύντηξης [54].

Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, πραγματοποιήθηκαν πριν από την πειραματική διαδικασία προκειμένου να προβλεφθούν οι ορυκτολογικές φάσεις που πρέπει να αναμένονται με το πέρας των πειραμάτων και αναλύσεων. Για το λόγο αυτό, επιπρόσθετα του Διαγράμματος 8, σχεδιάστηκε στο FactSage με τη βοήθεια της ενότητας Phase Diagram, το διμερές διάγραμμα φάσης CaO-Al₂O₃ (Διάγραμμα 9), προκειμένου να απεικονισθούν πιο ξεκάθαρα σε αυτό οι αναμενόμενες ασβεστοαργιλικές φάσεις. Φαίνεται, λοιπόν, πως τα μείγματα 1 & 5 (με προσθήκη 35wt% CaO) ανήκουν στην περιοχή σχηματισμού κύριας φάσης του C₁₂A₇ (mayenite), ενώ σε αντίθεση το χαμηλότερο ποσοστό

προσθήκης συλλιπάσματος ίσο με 15wt% CaO (μείγματα 3 & 4) ανήκουν στην περιοχή σχηματισμού του CA (monocalcium aluminate). Απώλεια προσθήκης συλλιπάσματος και κατά συνέπεια ποσοστό CaO ίσο με το περιεχόμενο στα βωξιτικά κατάλοιπα ($8,07 \pm 0,11$ wt%) συνεπάγεται τη δημιουργία της φάσης CaAl_2O_7 , η οποία δε συναντάται ως κύρια φάση στα ασβεστοαργιλικά τσιμέντα.



Διάγραμμα 8. Τριμερές διάγραμμα $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, στο οποίο παρουσιάζεται με κόκκινο αστέρι η αρχική χημική σύσταση των βωξιτικών καταλοίπων και τα σημεία των σκωριών που προκύπτουν με τις κατάλληλες προσθήκες αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος.

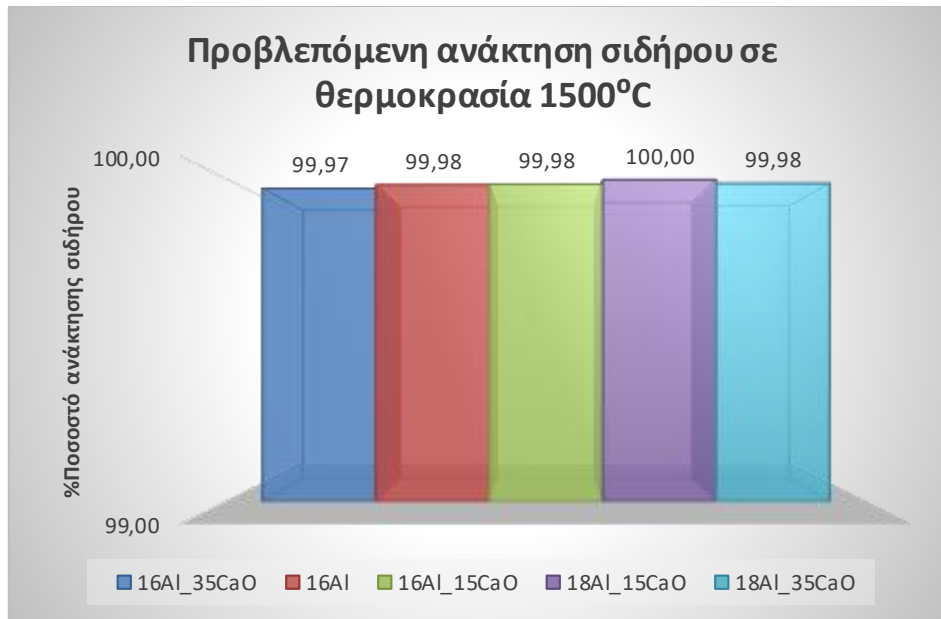


Διάγραμμα 9. Διμερές διάγραμμα $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Με διακεκομμένες κάθετες στον άξονα x γραμμές παρουσιάζεται η προβλεπόμενη από το FactSage σύσταση των μειγμάτων.

Εκτός από την παραγωγή μίας σκωρίας της οποίας, τόσο η χημική, όσο και η ορυκτολογική σύσταση, θα περιορίζονται στα κύρια οξειδία των ασβεστοαργιλικών τσιμέντων ($\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), στόχος της παρούσας εργασίας είναι η εξέταση ανάκτησης της σιδηρούχας φάσης των βωξιτικών καταλοίπων και η αξιολόγηση πιθανής οικονομικής αξίας.

Προκειμένου να επιβεβαιωθούν στο FactSage οι ποσότητες του αναγωγικού μέσου (αλουμινίου) που επιλέχθηκαν για την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου στα βωξιτικά κατάλοιπα, σχεδιάστηκε το Διάγραμμα 10 στο οποίο παρουσιάζονται οι προβλέψεις μέσω του FactSage της ανάκτησης του παραγόμενου σιδήρου σε θερμοκρασία 1500°C . Για τη δημιουργία του Διαγράμματος 10 έγινε αναγωγή στα 100 της χημικής σύστασης των βωξιτικών καταλοίπων και των προσθηκών για κάθε πείραμα ξεχωριστά.

Έτσι, είναι εμφανές, με βάση το Διάγραμμα 10, ότι η προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου οδηγεί στη μέγιστη ανάκτηση σιδήρου. Αυτό συμβαίνει, διότι σε όλα τα πειράματα το ποσοστό προσθήκης του αλουμινίου είναι υψηλότερο από το στοιχειομετρικά απαιτούμενο.



Διάγραμμα 10. Πρόβλεψη της ανάκτησης σιδήρου κάθε πειράματος μέσω του λογισμικού FactSage.

Παρατηρώντας τα Διαγράμματα 8-10, τα οποία βασίζονται στις προβλέψεις από το FactSage, συμπεραίνεται ότι με τις κατάλληλες προσθήκες αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος προκύπτουν σκωρίες, οι οποίες βρίσκονται στην περιοχή των ασβεστοαργιλικών τσιμεντών. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι για τα μείγματα στα οποία έχει γίνει προσθήκη σε CaO ίση με 15wt% αναμένεται ως κύρια φάση η CA (monocalcium aluminate), ενώ σε μεγαλύτερη προσθήκη CaO, ίση με 35wt%, αναμένεται ως κύρια φάση η C₁₂A₇ (mayenite). Το πείραμα χωρίς προσθήκη συλλιπάσματος αναμένεται να βρίσκεται εκτός της περιοχής των κατάλληλων για τα τσιμέντα ασβεστοαργιλικών φάσεων. Για όλα τα πειράματα αναμένεται η αναγωγή του σιδήρου να είναι πλήρης (Διάγραμμα 10).

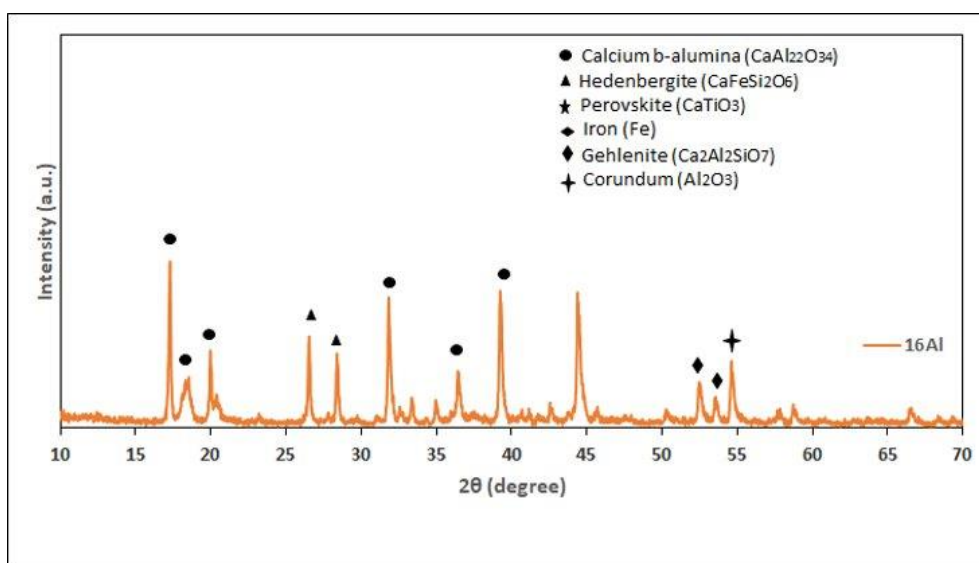
9.3. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 5, τα ασβεστοαργιικά τσιμέντα διακρίνονται σε τύπους ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε οξείδιο αλουμινίου και οξείδιο ασβεστίου. Το βασικότερο αυτών αποτελεί το λεγόμενο ciment fondu, του οποίου η ορυκτολογική σύσταση παρουσιάζεται στον Πίνακα 8 (αποτελέσματα από το δελτίο υλικού ciment fondu της εταιρείας Kerneos [55]).

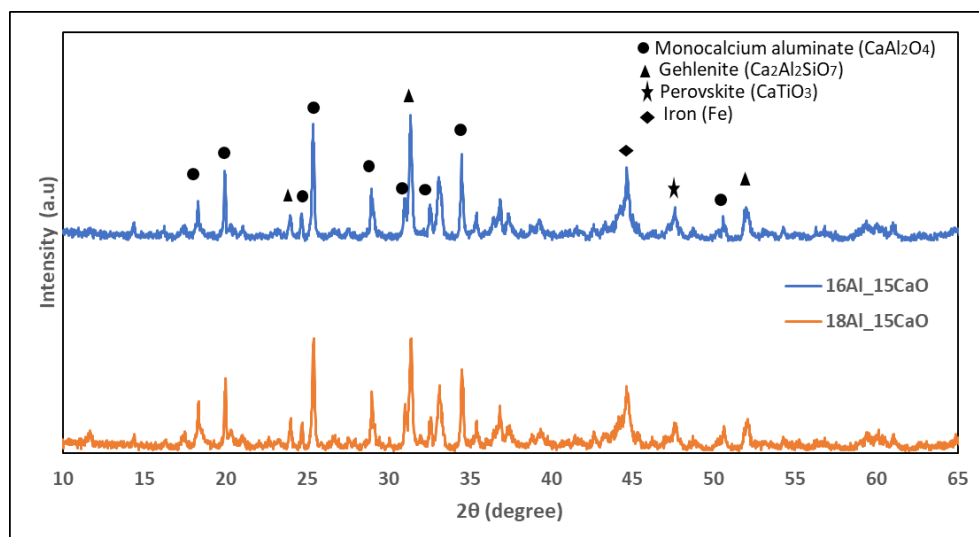
Πίνακας 8. Ορυκτολογική σύσταση του ciment fondu.

Κύρια ορυκτολογική φάση	Δευτερεύουσες φάσεις
CA (calcium aluminate)	C ₁₂ A ₇ (mayenite)
	C ₂ S (gehlenite)
	Ferrites
	C ₄ AF (tetra calcium aluminoferrite)

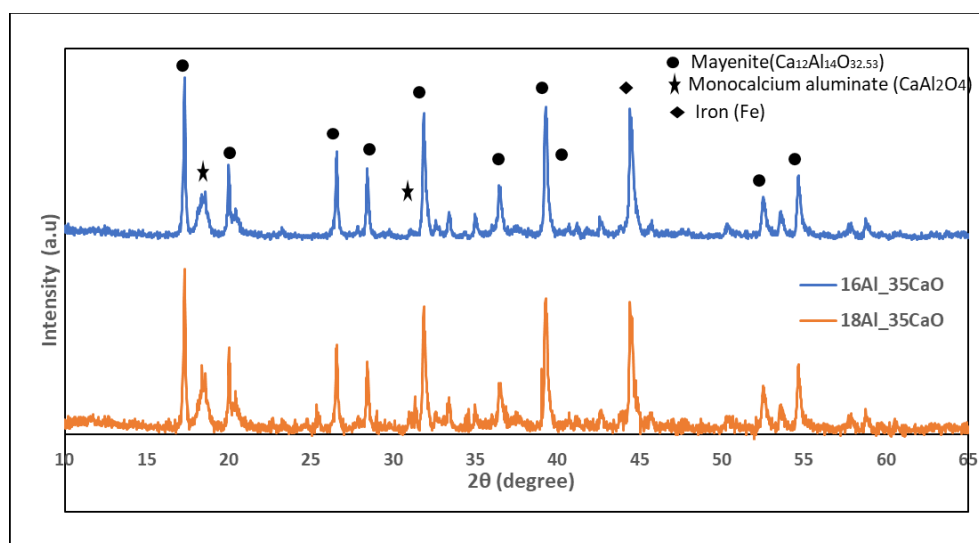
Έπειτα από το πέρας της πειραματικής διαδικασίας, τα δείγματα προχώρησαν σε ορυκτολογική ανάλυση μέσω της μεθόδου XRD, η οποία πραγματοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.). Στο Διάγραμμα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης για τη σκωρία του Πειράματος 2 με μοναδική προσθήκη 16wt% αλουμινίου και στα Διαγράμματα 12 και 13 έχουν τοποθετηθεί αντίστοιχα τα αποτελέσματα των πειραμάτων ίδιου ποσοστού προσθήκης οξειδίου του ασβεστίου, ανεξάρτητα του ποσοστού προσθήκης αλουμινίου.



Διάγραμμα 11. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης της σκωρίας του Πειράματος 2 μέσω XRD.



Διάγραμμα 12. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης της σκωρίας των Πειραμάτων 3 (μπλε) και 4 (πορτοκαλί) μέσω XRD.



Διάγραμμα 13. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης της σκωρίας των Πειραμάτων 1 (μπλε) και 5 (πορτοκαλί) μέσω XRD.

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης γίνεται αντιληπτό ότι πρόκειται για σκωρίες εξαιρετικά κρυσταλλικές και αυτό οφείλεται στο γεγονός της αργής ψύξης που έπεται της αργλιοθερμικής αναγωγής. Αφού ολοκληρωθεί η αργλιοθερμική αναγωγή και ο φούρνος σταματήσει πλέον να λειτουργεί, το υλικό αφήνεται να κρυσώσει. Πρακτικά αυτό σημαίνει, δηλαδή, ότι το υλικό αφήνεται να ψυχθεί αργά και δεν υπόκειται σε κάποια απότομη ψύξη. Έτσι, κατά τη διάρκεια της αργής αυτής ψύξης οι φάσεις του υλικού δεν έχουν σταθεροποιηθεί, αλλά συνεχίζουν να σχηματίζονται.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 11, προκύπτει ότι η κύρια ασβεστοαργιλική φάση της σκωρίας του πειράματος 2 είναι αυτή της calcium b-alumina (CaAl_2O_4). Στο Διάγραμμα 8 φαίνεται ότι το σημείο 2 έχει προβλεφθεί στην περιοχή του κορουνδίου (Al_2O_3), φάση η οποία εμφανίζεται στην ανάλυση της σκωρίας αλλά σε μικρότερη ποσότητα. Μία ακόμη φάση που έχει δημιουργηθεί στη σκωρία του πειράματος 2 είναι η φάση του εδενβεργίτη ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$). Η συγκεκριμένη φάση αποτελεί το πλούσιο σε σίδηρο μέλος της ομάδας των πυρόξενων. Έτσι, μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα ότι στη σκωρία του πειράματος 2 υπάρχουν σιδηρούχα προϊόντα και ο σίδηρος δεν έχει αναχθεί πλήρως. Η φάση του περοβσκίτη (CaTiO_3) που παρατηρείται είναι μία ενδεχομένως αναμενόμενη φάση, καθώς το οξείδιο του τιτανίου βρίσκεται σε υψηλό ποσοστό στην πρώτη ύλη (βωξιτικά κατάλοιπα) και δεν απομακρύνεται με κάποιον τρόπο κατά τη διάρκεια της αργλιοθερμικής αναγωγής. Για αυτό το λόγο και στους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς η ποσότητα του οξειδίου του τιτανίου κρατείται σταθερή. Επίσης, παρατηρείται και η φάση του γκελενίτη ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), παρόλο που το σημείο 2 στο Διάγραμμα 8 δεν έχει προβλεφθεί κοντά στην περιοχή της φάσης αυτής.

Στο Διάγραμμα 12 που αφορά σε ποσοστό 15wt% προσθήκης οξειδίου του ασβεστίου, παρατηρείται ότι η κύρια φάση των δύο αυτών σκωριών είναι το CA (monocalcium aluminate CaAl_2O_4). Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει την πρόβλεψη που είχε ήδη γίνει μέσω θερμοδυναμικών υπολογισμών και φαίνεται από τα Διαγράμματα 8 και 9 ότι τα πειράματα 3 και 4 βρίσκονται στην περιοχή σχηματισμού του CA σαν κύρια φάση. Μία ακόμη φάση που έχει δημιουργηθεί στις δύο σκωρίες είναι αυτή του γκελενίτη ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), φάση αναμενόμενη λόγω της περιεκτικότητας σε πυρίτιο. Επίσης, παρατηρείται η φάση του

περοβσκήτη (CaTiO_3) που αποτελεί άλλη μία αναμενόμενη φάση για τους λόγους που αναφέρθηκαν και παραπάνω στην ανάλυση του Διαγράμματος 11. Τέλος, στα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης παρατηρούνται φάσεις μεταλλικού σιδήρου. Αυτό σημαίνει ότι ο υγρός μαγνητικός διαχωρισμός, αν και εφαρμόστηκε εις διπλούν, δεν ήταν επαρκής για τον πλήρη διαχωρισμό του σιδηρούχου προϊόντος από τη σκωρία.

Στο Διάγραμμα 13 που αφορά σε ποσοστό 35wt% προσθήκης οξειδίου του ασβεστίου η κύρια φάση των δύο σκωριών είναι το C_{12}A_7 (μαγιενίτης). Η συγκεκριμένη φάση, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, είχε προβλεφθεί από τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, καθώς τα σημεία 1 και 5 στο Διάγραμμα 8 βρίσκονται στην περιοχή της φάσης του μαγιενίτη μαζί και με τη φάση του CA (CaAl_2O_4) που φαίνεται, επίσης, στα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης.

Συμπεραίνεται ότι οι προβλέψεις που πραγματοποιήθηκαν μέσω των θερμοδυναμικών υπολογισμών του FactSage συνάδουν αρκετά με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης. Στην περίπτωση προσθήκης αλουμινίου χωρίς την προσθήκη συλλιπάσματος, εμφανίζεται ασβεστοαργιλική φάση που ήταν εξαρχής και ο στόχος, η οποία όμως δεν είναι κατάλληλη για την προσθήκη του συγκεκριμένου μείγματος στα ασβεστοαργιλικά τσιμέντα π.χ. στο ciment fondu. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι ανεξάρτητα του ποσοστού προσθήκης του αλουμινίου, το 15wt% προσθήκης οξειδίου του ασβεστίου οδηγεί σε μία σκωρία με κύρια φάση το CA, ενώ μία μεγαλύτερη προσθήκη της τάξης του 35wt% καταλήγει σε μία μαγιενιτική σκωρία. Η προσθήκη του αλουμινίου δεν επηρεάζει τόσο το αποτέλεσμα, διότι σε όλα τα μείγματα έχει χρησιμοποιηθεί περίσσεια του αναγωγικού μέσου, δηλαδή ποσοστό υψηλότερο του στοιχειομετρικού που έχει υπολογιστεί στα 13,23wt%. Οι κυρίαρχες αυτές φάσεις που προκύπτουν σε κάθε περίπτωση αποτελούν φάσεις του βασικότερου τύπου ασβεστοαργιλικού τσιμέντου, του ciment fondu.

9.4. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης

Η χημική σύσταση του ciment fondu παρουσιάζεται στον Πίνακα 9. Στον Πίνακα 10 παρατίθενται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης μέσω της μεθόδου XRF που πραγματοποιήθηκε εις διπλούν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας και αφορούν στο μη μαγνητικό μέρος, δηλαδή στη σκωρία, που προέκυψε από τον υγρό μαγνητικό διαχωρισμό. Αξίζει να σημειωθεί ότι η σύγκριση της χημικής σύστασης του ciment fondu μπορεί να γίνει για επιλεγμένες σκωρίες, και πιο συγκεκριμένα για εκείνες των πειραμάτων 3 και 4, κι αυτό γιατί στις συγκεκριμένες σκωρίες έχει σχηματιστεί η κύρια ορυκτολογική φάση των ασβεστοαργιλικών τσιμέντων, το CA (monocalcium aluminate). Οι άλλες σκωρίες, των πειραμάτων 1 και 5, είναι οι μαγιενιτικές σκωρίες, οι οποίες είναι κατάλληλες για άλλο τύπο ασβεστοαργιλικών τσιμέντων.

Πίνακας 9. Χημική σύσταση του ciment fondu.

Χημική ένωση	wt%
Al ₂ O ₃	> 37
CaO	< 41
SiO ₂	< 6
Fe ₂ O ₃	< 18,5
MgO	< 1,5
TiO ₂	< 4
Na ₂ O+0,659K ₂ O	< 0,4

Πράγματι, η σύσταση των πειραμάτων 4 και 5 κυμαίνεται γύρω από τη σύσταση του ciment fondu και θα μπορούσε να αποτελέσει πρώτη ύλη, παρόλο που περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό αλκαλικών.

Πίνακας 10. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης μέσω XRF για την τροποποιημένη σκωρία κάθε πειράματος.

Αριθμός πειράματος	Κωδικός ονομασίας πειράματος	Χημική σύσταση (wt%)						
		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O+0,659K ₂ O
1	16Al_35CaO	40,76± 0,03	41,89 ± 0,37	4,94 ± 0,04	8,76 ± 0,05	0,64 ± 0,01	2,66 ± 0,04	0,35 ± 0,10
2	16Al	57,32 ± 1,66	9,94 ± 0,40	8,89 ± 0,27	15,54 ± 0,35	0,39 ± 0,06	4,96 ± 0,23	2,89 ± 0,03
3	16Al_15CaO	48,51 ± 0,95	24,80 ± 0,59	7,22 ± 0,11	13,00 ± 0,37	0,42 ± 0,05	4,56 ± 0,15	1,49 ± 0,05
4	18Al_15CaO	49,82 ± 0,81	24,65 ± 0,01	6,86 ± 0,08	12,32 ± 0,05	0,42 ± 0,03	4,36 ± 0,02	1,56 ± 0,11
5	18Al_35CaO	40,15 ± 1,24	46,30 ± 0,57	1,82 ± 0,06	9,50 ± 0,45	0,67 ± 0,02	1,21 ± 0,03	0,35 ± 0,05

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης μέσω XRF του μαγνητικού μέρους, δηλαδή της μεταλλικής φάσης, που προέκυψε από τον υγρό μαγνητικό διαχωρισμό. Σε αυτό το σημείο επισημαίνεται ότι στη μεταλλική φάση του πειράματος 5 δεν πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση, καθώς η ποσότητα του μαγνητικού υλικού που είχε προκύψει από το διαχωρισμό επαρκούσε μόνο για ορυκτολογική ανάλυση μέσω της μεθόδου XRD.

Πίνακας 11. Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης μέσω XRF για το μαγνητικό κλάσμα κάθε πειράματος.

Αριθμός πειράματος	Κωδικός ονομασίας πειράματος	Χημική σύσταση (wt%)				
		<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>
1	16Al_35CaO	31,28 ± 0,03	27,46 ± 0,04	34,42 ± 0,04	2,65 ± 0,007	4,19 ± 0,01
2	16Al	47,35 ± 0,04	34,40 ± 0,04	9,34 ± 0,019	4,67 ± 0,011	4,25 ± 0,009
3	16Al_15CaO	37,62 ± 0,03	33,16 ± 0,04	21,86 ± 0,03	4,03 ± 0,009	3,34 ± 0,008
4	18Al_15CaO	38,69 ± 0,03	32,68 ± 0,04	21,62 ± 0,03	3,71 ± 0,009	3,31 ± 0,008

Παρατηρώντας τον Πίνακα 11 είναι φανερό ότι το σιδηρούχο υλικό που προκύπτει, περιέχει σίδηρο σε ποσοστό μόνο άνω του 30%. Όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενα Κεφάλαια, στόχος της πειραματικής διαδικασίας ήταν η δημιουργία μίας ασβεστοαργιλικής σκωρίας και η εξαγωγή του σιδήρου, αλλά ενδεχομένως και η αξιολόγηση μιας πιθανής εκμετάλλευσης του παραγόμενου σιδήρου.

Γίνεται αντιληπτό από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης ότι το ποσοστό του σιδήρου, προκειμένου να εκμεταλλευθεί στη συνέχεια, θα πρέπει να είναι σαφώς υψηλότερο. Είναι γνωστό ότι σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή του χυτοσιδήρου χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη της τροφοδοσίας σιδηρομεταλλεύματα με ποσοστό σιδήρου άνω του 50% και το παραγόμενο προϊόν χυτοσιδήρου είναι ένα κράμα με ποσοστό σιδήρου άνω του 90% και πολύ χαμηλό ποσοστό πυριτίου ($\leq 1\%$). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, το χαμηλό ποσοστό σιδήρου σε συνδυασμό με το υψηλό ποσοστό σε ασβέστιο και πυρίτιο αποδεικνύει ότι ο διαχωρισμός μετάλλου – σκωρίας δεν είναι επιτυχής. Το χαμηλό αυτό ποσοστό σιδήρου μπορεί να οφείλεται, επίσης, στο γεγονός ότι ένα μέρος του σιδήρου έχει εγκλωβιστεί στα οξείδια που βρίσκονται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα στη σκωρία. Από τη μία πλευρά, ο διαχωρισμός είναι ικανοποιητικός για την παραγωγή μίας σκωρίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη σε ασβεστοαργιλικά τσιμέντα και δεν περιέχει σίδηρο, αλλά από την άλλη, δεν φαίνεται επαρκής για την παραγωγή ενός οικονομικά εκμεταλλεύσιμου προϊόντος. Συνεπώς, μία λύση για την αργιλοθερμική αναγωγή θα ήταν η χρήση διαφορετικού φούρνου. Ο επαγωγικός φούρνος που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία είναι κατασκευασμένος ώστε να πραγματοποιεί την αναγωγή σε πολύ γρήγορο χρόνο, αλλά λόγω των δινορευμάτων ο μεταλλικός σίδηρος δε διαχωρίζεται από τη σκωρία.

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας εργασίας αποτέλεσε, στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, η παραγωγή μίας σκωρίας από την αναγωγή των βωξιτικών καταλοίπων για χρήση σε ασβεστοαργιλικά υλικά. Η πειραματική διεργασία βασίστηκε στην αργιλιοθερμική αναγωγή των βωξιτικών καταλοίπων με τη χρήση των κατάλληλων προσθηκών. Βασικό παράγοντα της εργασίας αποτέλεσε το θερμοχημικό λογισμικό FactSage, μέσω του οποίου πραγματοποιήθηκαν προβλέψεις των φάσεων που δημιουργούνται στη σκωρία σε υψηλές θερμοκρασίες.

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της ορυκτολογικής και χημικής ανάλυσης των πειραμάτων, συνδυαστικά με τις προβλέψεις των θερμοδυναμικών υπολογισμών, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί που προέκυψαν παρουσιάζουν ότι με τις κατάλληλες προσθήκες αναγωγικού μέσου και συλλιπάσματος, η σκωρία που δημιουργείται είναι ασβεστοαργιλική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή τσιμέντων.
2. Η προσθήκη μόνο αναγωγικού μέσου (αλουμινίου) καταλήγει στη δημιουργία ασβεστοαργιλικής φάσης CaAl_4O_7 , η οποία όμως δεν κρίνεται κατάλληλη για τα ασβεστοαργιλικά τσιμέντα.
3. Η προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου ως συλλίπασμα κρίνεται, λοιπόν, απαραίτητη για τη δημιουργία είτε CA , είτε C_{12}A_7 , ασβεστοαργιλικές φάσεις που περιέχονται, είτε στο *ciment fondu*, είτε σε άλλα ασβεστοαργιλικά τσιμέντα, αντίστοιχα. Έχει μάλιστα αποδειχθεί ότι οι μαγιενιτικές σκωρίες έχουν μεγαλύτερη δραστηριότητα σε σχέση με τις αντίστοιχες των *ciment fondu*.
4. Με 15wt% προσθήκη CaO δημιουργείται επιτυχώς σκωρία κατάλληλη για το *ciment fondu*, ενώ με 35wt% προσθήκη προκύπτει μαγιενιτική σκωρία κατάλληλη για άλλους τύπους ασβεστοαργιλικών τσιμέντων.
5. Η παρουσία μεταλλικού σιδήρου σε κάποιες από τις σκωρίες μπορεί να οφείλεται στον κακό διαχωρισμό μετάλλου – σκωρίας, είτε αυτός σχετίζεται με τη μέθοδο μαγνητικού διαχωρισμού που επιλέχθηκε στην παρούσα εργασία, είτε με τη χρήση επαγωγικού φούρνου. Ενδεχομένως μία πρόταση για περαιτέρω μελέτη να αποτελεί η χρήση διαφορετικού είδους φούρνου, για παράδειγμα ηλεκτρικής καμίνου. Ο επαγωγικός φούρνος από τη φύση του πραγματοποιεί τη διεργασία σε πολύ γρήγορο χρόνο, μειώνοντας ενδεχομένως την κατανάλωση ενέργειας, δεν είναι όμως κατάλληλος για το διαχωρισμό της σκωρίας από τη μεταλλική φάση. Μία ακόμη πρόταση μπορεί να αποτελέσει η χρήση κάποιου οξειδωτικού μέσου, όπως χλωρικό κάλιο (KClO_3) ή υπερχλωρικό κάλιο (KClO_4), για θερμική ενίσχυση.
6. Το μαγνητικό μέρος που λαμβάνεται, δηλαδή η σιδηρούχα φάση, δεν έχει οικονομική αξία. Ίσως μια επανάληψη αυτής με κατάλληλες προσθήκες να δημιουργούσε ένα οικονομικά εκμεταλλεύσιμο κράμα. Ωστόσο, η επιλογή ενός φούρνου που θα χάριζε επαρκή διαχωρισμό της μεταλλικής φάσης από τη σκωρία κρίνεται η πιο κατάλληλη επιλογή.

7. Η πλήρης ταυτοποίηση των θερμοδυναμικών υπολογισμών και των πειραματικών αποτελεσμάτων κρίνει απαραίτητο το σχεδιασμό μιας πυρομεταλλουργικής διεργασίας μέσω του FactSage.
8. Τέλος, η ενσωμάτωση στα πρώτα στάδια του θερμοδυναμικού, κυρίως, και στατιστικού σχεδιασμού έδωσε τη δυνατότητα μείωσης του αριθμού πειραμάτων και κατά συνέπεια του κόστους με το οποίο αυτά συνδέονται για το εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας στην παρούσα φάση, και για μια ολόκληρη μονάδα παραγωγής σε δεύτερη φάση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] “Metallurgical Alumina Refining Energy Intensity,” *World Aluminium*, 2020. <https://www.world-aluminium.org/statistics/metallurgical-alumina-refining-energy-intensity/#data>.
- [2] H. Ritchie and M. Roxer, “Emissions by sector,” *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector#energy-electricity-heat-and-transport-73-2>.
- [3] E. Balomenos, I. Gianopoulou, D. Panias, and I. Paspaliaris, “A novel red mud treatment process,” *Travaux*, vol. 36, no. 40, pp. 255–266, 2011.
- [4] D. Paraskevas, K. Kellens, A. Van De Voorde, W. Dewulf, and J. R. Duflou, “Environmental Impact Analysis of Primary Aluminium Production at Country Level,” *Procedia CIRP*, vol. 40, pp. 209–213, 2016, doi: 10.1016/j.procir.2016.01.104.
- [5] E. Balommenos, D. Kastritis, D. Panias, I. Paspaliaris, and D. Boufounos, “The Enexal Bauxite Residue Treatment Process: Industrial Scale Pilot Plant Results,” *Light Met. 2014*, vol. 9781118889, pp. 141–147, 2014, doi: 10.1002/9781118888438.ch25.
- [6] “Μεταλλουργία - Μεταλλουργικές διεργασίες.” <https://www.orykta.gr/ekmetalleus-emploutismos/metallourgikes-diergasies/83-metallourgia-metallourgikes-diergasies>.
- [7] T. Hertel, B. Blanpain, and Y. Pontikes, “A Proposal for a 100 % Use of Bauxite Residue Towards Inorganic Polymer Mortar,” *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, no. 4, pp. 394–404, 2016, doi: 10.1007/s40831-016-0080-6.
- [8] Y. Pontikes and G. N. Angelopoulos, “Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 73, pp. 53–63, 2013, doi: 10.1016/j.resconrec.2013.01.005.
- [9] Ευρωπαϊκή Επιτροπή, “Ανακοίνωση της Επιτροπής προς το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο, το Συμβούλιο, την Ευρωπαϊκή Οικονομική και Κοινωνική Επιτροπή και την Επιτροπή των Περιφερειών Η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία,” 2019.
- [10] A. M. Ramezani-pour, “Sulfate Resistance and Properties of Portland - Limestone Cements,” *Univ. Toronto*, p. 185, 2012.
- [11] H. Pöllmann, “Calcium aluminate cements - Raw materials, differences, hydration and properties,” *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 74, no. Kiskyras 1960, pp. 1–82, 2012, doi: 10.2138/rmg.2012.74.1.
- [12] E. Henry-Lanier, B. Espinosa, and C. Eychenne-Baron, “Environmental footprint of calcium aluminate cements (CAC),” *Proc. Int. Conf. Calcium Aluminates*, no. May 2014, pp. 3–16, 2014.
- [13] R. Roberta, R. Simões, and J. De Anchieta, “Preparation of Refractory Calcium Aluminate Cement using the Sonochemical Process,” vol. 16, no. 4, pp. 731–739, 2013, doi: 10.1590/S1516-14392013005000041.
- [14] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, and E. Gartner, “Cement and carbon emissions,” *Mater. Struct. Constr.*, vol. 47, no. 6, pp. 1055–1065, 2014, doi: 10.1617/s11527-013-0114-5.
- [15] L. Lytvynov, “Aluminum oxide,” *Single Cryst. Electron. Mater. Growth Prop.*, pp. 447–485, 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-102096-8.00013-6.
- [16] H.-G. Schwarz, “Aluminum Production and Energy,” *Encycl. Energy*, vol. 1, pp. 81–95, 2004, doi: 10.1016/b0-12-176480-x/00372-7.
- [17] “Βωξίτης.” <https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleytika-orykta/131-boxitis>.
- [18] W. Haupin, “Aluminum Production and Refining,” *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, pp.

- 132–141, 2001, doi: 10.1016/b0-08-043152-6/00029-2.
- [19] A. T. Tabereaux and R. D. Peterson, *Aluminum Production*, vol. 3, no. V. Elsevier Ltd., 2014.
- [20] The Aluminium Association, “Bauxite.” <https://www.aluminum.org/industries/production/bauxite>.
- [21] M. Garside, “Countries with the largest bauxite reserves 2020,” 2021. <https://www.statista.com/statistics/271671/countries-with-largest-bauxite-reserves/>.
- [22] Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, “Βωξίτης-Αλουμίνα-Αλουμίνιο,” [Online]. Available: <https://www.sme.gr/portfolio-items/βωξίτης/>.
- [23] The Aluminium Association, “Alumina Refining.” <https://www.aluminum.org/industries/production/alumina-refining>.
- [24] M. Garside, “Global alumina production 2010-2019,” 2020. <https://www.statista.com/statistics/799525/global-alumina-production/>.
- [25] M. Garside, “Alumina production worldwide by country 2020,” 2021. <https://www.statista.com/statistics/264963/global-alumina-production-by-country/>.
- [26] Ι. Α. Σοφράς, “Ανθρακοθερμική αναγωγή ερυθράς ύλης και ανάκτηση αλουμινίου από τη σκωρία με υδρομεταλλουργικές μεθόδους,” *Διπλωματική εργασία*, 2016.
- [27] L. Wang, N. Sun, H. Tang, and W. Sun, “A review on comprehensive utilization of red mud and prospect analysis,” *Minerals*, vol. 9, no. 6, 2019, doi: 10.3390/min9060362.
- [28] K. Evans, “The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue,” *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, no. 4, pp. 316–331, 2016, doi: 10.1007/s40831-016-0060-x.
- [29] The International Aluminium Institute, “Bauxite Residue Management.” <https://bauxite.world-aluminium.org/refining/bauxite-residue-management.html>.
- [30] “Η Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία : Στόχοι και προκλήσεις για βιώσιμη ανάπτυξη,” pp. 1–28, 2021, [Online]. Available: https://www.sev.org.gr/Uploads/Documents/53583/2021-01-28_SEV_SRGreenDeal_final.pdf.
- [31] E. Balomenos, I. Gianopoulou, D. Panias, and I. Paspaliaris, “A novel red mud treatment process: process design and preliminary results,” *Trav. ICSOBA*, vol. 36, no. 40, pp. 255–266, 2011.
- [32] W. Liu, J. Yang, and B. Xiao, “Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 474–478, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.122.
- [33] D. qing Zhu, T. jun Chun, J. Pan, and Z. He, “Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt,” *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 19, no. 8, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1016/S1006-706X(12)60131-9.
- [34] R. Zhang, S. Zheng, S. Ma, and Y. Zhang, “Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 189, no. 3, pp. 827–835, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.03.004.
- [35] C. R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans, and T. Van Gerven, “Recovery of Rare Earths and Major Metals from Bauxite Residue (Red Mud) by Alkali Roasting, Smelting, and Leaching,” *J. Sustain. Metall.*, vol. 3, no. 2, pp. 393–404, 2017, doi: 10.1007/s40831-016-0103-3.
- [36] A. Atasoy, “Reduction of Ferric Oxides In The Red Mud by The Aluminothermic Process,” *6 th Int. Adv. Technol. Symp.*, no. May, pp. 16–18, 2011.
- [37] Π. Νέου-Συγκούνα, *Εξαγωγική Μεταλλουργία - Πυρομεταλλουργικές και Υδρομεταλλουργικές Διεργασίες*. Αθήνα.
- [38] D. Puri, V. K. Tewari, and S. Prakash, “Some observations on the role of charge particle size in aluminothermic processing of red mud,” *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 57, no. 2,

- pp. 195–199, 2004.
- [39] T. Hertel, A. Van den Bulck, B. Blanpain, and Y. Pontikes, “An integrated process for iron recovery and binder production from bauxite residue (red mud),” *Mater. Lett.*, vol. 264, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.127273.
- [40] M. Shamsuddin, *Physical Chemistry of Metallurgical Processes*. Wiley, 2016.
- [41] “Ellingham diagram.” https://www.wikiwand.com/en/Ellingham_diagram.
- [42] T. Earth, “1. Pyrometallurgical Extraction,” pp. 1–4.
- [43] M. Cojocar, M. Branzei, and T. A. Coman, “Thermodynamics of Iron Metallothermy,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 1114, pp. 112–117, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1114.112.
- [44] Z. Xing, J. Lu, and X. Ji, “A Brief Review of Metallothermic Reduction Reactions for Materials Preparation,” *Small Methods*, vol. 2, no. 12, pp. 1–13, 2018, doi: 10.1002/smt.201800062.
- [45] R. Ochoa, A. Flores, J. Torres, J. Guía, and R. Muñiz, “Kinetic study on the metallothermic reduction of chromite ore using magnesium scrap,” *Can. Metall. Q.*, vol. 55, no. 2, pp. 210–220, 2016, doi: 10.1080/00084433.2016.1146432.
- [46] J. H. Ideker, K. L. Scrivener, H. Fryda, and B. Touzo, *Calcium aluminate cements*. 2019.
- [47] W. Kurdowski, *Cement and Concrete Chemistry*. 2014.
- [48] C. W. Bale *et al.*, “FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016,” *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 54, pp. 35–53, 2016, doi: 10.1016/j.calphad.2016.05.002.
- [49] “THE FACT FToxid OXIDE DATABASES.” <https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/>.
- [50] Retsch, “Planetary Ball Mill PM 100.” <https://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/planetary-ball-mill-pm-100/function-features/>.
- [51] “FactSage Modules - The Phase Diagram Module.” https://www.factsage.com/fs_pd.php.
- [52] “FactSage Modules - The Equilib Module.” https://www.factsage.com/fs_equilib.php.
- [53] J. A. Imlach, L. S. Dent Glasser, and F. P. Glasser, “EXCESS OXYGEN AND THE STABILITY OF ‘12CaO·7Al₂O₃,’” vol. 379, no. 1, pp. 350–379, 1971.
- [54] W. Bo, Z. Jianxin, Z. Shufeng, and S. Huilan, “Effect of Calcium / Aluminium Ratio on Crystal Structure and Al₂O₃ Leaching Property of 12CaO · 7Al₂O₃,” pp. 87–90, 2014.
- [55] Kerneos, “Ciment Fondu,” 2018.