



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

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χρήση Υδρογόνου Για Την Αναγωγική Φρύξη Μεταλλευμάτων.



Σπουδαστής: **Παλαβός – Χέσπερ Βαγγέλης**

Επιβλέπων: Άνθιμος Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2023



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χρήση Υδρογόνου για την Αναγωγική Φρύξη Μεταλλευμάτων

Σπουδαστής: **Παλαβός – Χέσπερ Βαγγέλης**

Επιβλέπων: Άνθιμος Ξενίδης, Καθ. ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις

Α. Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Α. Πέππας, Επ. Καθ. ΕΜΠ

Δ. Πάνιας, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα

Οκτώβριος 2023

Copyright©, Παλαβός – Χέσπερ Βαγγέλης, 2023

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved

Πίνακας Περιεχομένων

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	6
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	6
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	7
ABSTRACT	9
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	10
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	13
2.1 Γενικά χαρακτηριστικά του νικελίου.....	13
2.2 Χρήσεις	13
2.3 Προέλευση νικελίου.....	15
2.4 Παγκόσμια βιομηχανία νικελίου	15
2.5 Τιμή νικελίου και αποθεμάτων.....	16
3 ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ	17
3.1 Δημιουργία λατεριτικών κοιτασμάτων	17
3.2 Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών	18
3.3 Ελληνικά κοιτάσματα νικελιούχων μεταλλευμάτων	19
3.3.1 Λατεριτικά μεταλλεύματα της ανατολικής Ελλάδας.....	20
3.3.2 Λατεριτικά μεταλλεύματα Καστοριάς.....	20
3.4 Μέθοδοι εξαγωγής νικελίου	21
3.5 Εξαγωγική μεταλλουργία νικελίου	21
3.5.1 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι.....	21
3.5.2 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι	22
4 ΑΝΑΓΩΓΗ ΛΕΙΜΟΝΙΤΙΚΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΜΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ.....	23
4.1 Βιβλιογραφική έρευνα για την αναγωγή των νικελιούχων λατεριτών με υδρογόνο.....	24
5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.	26
5.1 Φάσεις και ορυκτά του σιδήρου και του νικελίου.....	26
5.2 Γενικά θερμοδυναμικά στοιχεία αναγωγής των οξειδίων.....	28
5.3 Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου με CO.....	31
5.4 Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου παρουσία H ₂	32
6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	34
6.1 Προετοιμασία και χαρακτηρισμός πρώτων υλών.....	34
6.1.1 Πρώτη ύλη.....	34

6.1.2	Θραύση και λειοτρίβιση.....	34
6.2	Δειγματοληψία.....	35
6.3	Χημική ανάλυση.....	36
6.3.1	Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF).....	36
6.3.2	Μέθοδοι διαλυτοποίησης – Σύντηξη με βόρακα.....	36
6.4	Ορυκτολογική ανάλυση	37
6.5	Πειραματική διάταξη δοκιμών αναγωγικής φρύξης με υδρογόνο	37
6.6	Πειραματικός σχεδιασμός	39
6.7	Πειραματική διαδικασία.....	39
6.8	Μέθοδοι ανάλυσης των φρυγμάτων.	40
6.8.1	Ανάλυση με μέθοδο Mössbauer για σταθερό χρόνο.....	40
6.8.2	Δοκιμές εκχύλισης.....	41
7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	43
7.1	Χημική ανάλυση.....	43
7.2	Ορυκτολογική ανάλυση – Μέθοδος XRD	44
7.3	Ορυκτολογική ανάλυση – Μέθοδος Rietveld	44
7.4	Αποτελέσματα δοκιμών φρύξης.....	45
7.4.1	Ορυκτολογικές φάσεις φρυγμάτων (XRD).....	45
7.4.2	Ανάλυση με μέθοδο Rietveld – Μεταβολή της Θερμοκρασίας φρύξης	47
7.4.3	Ανάλυση με μέθοδο Rietveld – Μεταβολή του χρόνου φρύξης.....	49
7.4.4	Ανάλυση φρυγμάτων με τη μέθοδο Mössbauer – Μεταβολή της θερμοκρασίας	52
7.4.5	Ανάλυση φρυγμάτων με τη μέθοδο Mössbauer – Μεταβολή του χρόνου αντίδρασης	55
7.5	Προσδιορισμός του βαθμού αναγωγής.....	57
7.6	Υδρομεταλλουργική Επεξεργασία.....	59
7.6.1	Χημική ανάλυση φρύγματος.....	59
7.6.2	Αποτελέσματα δοκιμής εκχύλισης με θειικό οξύ.....	60
7.6.3	Αποτελέσματα δοκιμής εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ.....	61
8	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	62
9	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	65
10	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	66
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	69

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 6.1. Χονδρομερές ακατέργαστο μέταλλευμα λατερίτη από τα βρυσάκια, Εύβοιας.	34
Εικόνα 6.2. Εργαστηριακός θραυστήρας σιαγόνων (αριστερά) και συσκευή Lab Technics LM2 Laboratory Pulverising Mill (δεξιά).....	35
Εικόνα 6.3. Δείγμα του μεταλλεύματος μετά τις κατεργασίες θραύσης και λειοτρίβησης.	35
Εικόνα 6.4. Η σωληνωτή κάμιнос που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα, σε λειτουργία.	39
Εικόνα 6.5. Σκαφίδιο αλουμίνας με το προς αναγωγή υλικό	39
Εικόνα 6.6. Διάταξη του εκχυλιστήρα	42

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Παγκόσμια παραγωγή νικελίου και αποθέματα.....	15
Πίνακας 7.1. Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων (%) από την σύντηξη με βόρακα και από τη μέθοδο XRF	43
Πίνακας 7.2. Αποτελέσματα μεθόδου Rietveld για το μέταλλευμα	45
Πίνακας 7.3. Αποτελέσματα μεθόδου Rietveld για μεταβαλλόμενη θερμοκρασία.....	48
Πίνακας 7.4. Αποτελέσματα μεθόδου Rietveld για μεταβαλλόμενο χρόνο.....	50
Πίνακας 7.5. Αποτελέσματα μεθόδου Mössbauer για μεταβαλλόμενη θερμοκρασία.....	54
Πίνακας 7.6. Αποτελέσματα μεθόδου Mössbauer για μεταβαλλόμενο χρόνο αντίδρασης.....	56
Πίνακας 7.7. Βαθμός αναγωγής φρυγμάτων για μεταβαλλόμενη θερμοκρασία.....	58
Πίνακας 7.8. Βαθμός αναγωγής φρυγμάτων για μεταβαλλόμενη θερμοκρασία.....	58
Πίνακας 7.9. Αποτελέσματα Χημικής Ανάλυσης	59
Πίνακας 7.10. Μετρήσεις pH, συναρτήσει χρόνου για εκχύλισης με θειικό οξύ.....	60
Πίνακας 7.11. Μετρήσεις pH, συναρτήσει χρόνου για εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ..	61

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1. Χρήσεις νικελίου.....	14
Σχήμα 2.2. Τιμή νικελίου τα τελευταία 25 έτη.....	16
Σχήμα 4.1. Πειραματική διάταξη (Wijenayake et al., 2021).....	24
Σχήμα 4.2. Πειραματική διάταξη (Liu et al., 2021).....	25
Σχήμα 5.1. Διάγραμμα φάσεων Fe-O (Gupta, 2003).....	27
Σχήμα 5.2. Διάγραμμα φάσεων στο σύστημα Ni-O (Levinet.al, 1964).....	28
Σχήμα 5.3. Διάγραμμα Ellingham για τα μέταλλα (Guptra, 2003).....	29
Σχήμα 5.4. Επίδραση του πρόσημου των ΔΗ και ΔS στις ευθείες των διαγραμμάτων Ellingham (Gupta, 2003)	30
Σχήμα 5.5. Κλίσεις των ευθειών στο διάγραμμα Ellingham (Gupta, 2003).....	30
Σχήμα 5.6. Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου παρουσία CO-CO ₂	32
Σχήμα 5.7. Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου παρουσίας H ₂	33
Σχήμα 7.1. Ορυκτολογική ανάλυση πρώτης ύλης λατερίτη	44
Σχήμα 7.2. Αποτελέσματα Rietveld για το μετάλλευμα.	44
Σχήμα 7.3. Αποτελέσματα XRD για θερμοκρασίες 300-500 °C (t=2h) (1-Χαλαζίας, 2-Αιματίτης, 3-Χλωρίτης, 4-Τάλκης, 5-Μαγνησιούχος ασβεστίτης, 6- Χρωμίτης, 7-Μαγνητίτης και 8-Μεταλλικός Σίδηρος)	45
Σχήμα 7.4. Αποτελέσματα XRD για χρόνους 30 - 240 min (T=500 °C), (1- Χαλαζίας, 2-Αιματίτης, 3-Χλωρίτης, 4-Τάλκης, 5-Μαγνησιούχος ασβεστίτης, 6-Χρωμίτης, 7-Μαγνητίτης και 8-Μεταλλικός Σίδηρος).....	46
Σχήμα 7.5. Αποτελέσματα Rietveld για 300 °C	47
Σχήμα 7.6. Αποτελέσματα Rietveld για 350 °C	47
Σχήμα 7.7. Αποτελέσματα Rietveld για 400 °C	47
Σχήμα 7.8. Αποτελέσματα Rietveld για 450 °C	48
Σχήμα 7.9. Αποτελέσματα Rietveld για 500 °C	48
Σχήμα 7.10. Μεταβολή της σύστασης των φάσεων του σιδήρου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (t = 120 min).....	48
Σχήμα 7.11. Μεταβολή της σύστασης των μη σιδηρούχων φάσεων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (t = 120 min)	49
Σχήμα 7.12. Αποτελέσματα Rietveld για 0,5 min.....	49
Σχήμα 7.13. Αποτελέσματα Rietveld για 60 min	50

Σχήμα 7.14. Αποτελέσματα Rietveld για 120 min.....	50
Σχήμα 7.15. Αποτελέσματα Rietveld για 240 min.....	50
Σχήμα 7.16. Μεταβολή της σύστασης των φάσεων του σιδήρου σε συνάρτηση με το χρόνο αναγωγής με υδρογόνο (Θερμοκρασία 500°C)	51
Σχήμα 7.17. Μεταβολή της σύστασης των μη σιδηρούχων φάσεων σε συνάρτηση με το χρόνο αναγωγής με υδρογόνο (Θερμοκρασία 500°C).....	51
Σχήμα 7.18. Αποτελέσματα τις μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 300 °C	52
Σχήμα 7.19. Αποτελέσματα τις μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 350 °C	52
Σχήμα 7.20. Αποτελέσματα τις μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 400 °C	53
Σχήμα 7.21. Αποτελέσματα τις μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 450 °C	53
Σχήμα 7.22. Αποτελέσματα τις μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 500 °C	53
Σχήμα 7.23. Μεταβολή του ποσοστού των διαφόρων μορφών του σιδήρου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (t = 120 min).....	54
Σχήμα 7.24. Αποτελέσματα τις μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 30 λεπτά	55
Σχήμα 7.25. Αποτελέσματα τις μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 60 λεπτά	55
Σχήμα 7.26. Αποτελέσματα τις μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 240 λεπτά.....	56
Σχήμα 7.27. Μεταβολή του ποσοστού των διαφόρων μορφών του σιδήρου σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης (T = 500°C)	57
Σχήμα 7.28. Μεταβολή του βαθμού αναγωγής σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (t=120 min)	58
Σχήμα 7.29. Μεταβολή του βαθμού αναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης (T=500°C).....	59
Σχήμα 7.30. Εκχύλιση μετάλλων σε διάλυμα θεικού οξέος σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης	60
Σχήμα 7.31. Εκχύλιση μετάλλων σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης.....	61

ABSTRACT

This thesis studies the application of hydrogen in mining metallurgy and more specifically in iron ore, which is crucial for Europe's transition to a climate-neutral continent by 2050. In this context, the use of hydrogen as a reducing agent in metallurgy is essential to replace conventional methods using mineral coal, as the by-product of this process is water vapour. Research studies show that the production of ferronickel from laterite ore, using hydrogen, is possible either through a complex pyrometallurgical/hydrometallurgical process or through a direct pyrometallurgical process using additives. This study focuses on the evaluation of ore reduction using hydrogen as the reducing agent, at low temperatures, and the extractability of the results obtained. A Greek hematitic nickel-containing laterite from the LARCO GMMSA company from the BRYSAKIA mine was used. The material, after being properly pre-treated, was fed into a tubular furnace, without the presence of atmospheric air, into which a H₂/N₂ mixture is introduced. The products of this process were analyzed by XRD and by Rietveld, Mössbauer spectroscopy methods. Finally, tests were carried out to determine the chemical composition and extractability of the material in order to investigate the possibility of further hydrometallurgical treatment for the production of nickel and cobalt. A total of nine experiments were carried out to compare the effect of temperature and duration of the experiment on the final product. Based on the experimental results, it is concluded that the hematite (Fe⁺³) phase progressively transforms into magnetite (Fe⁺³/Fe⁺²) and wustite (Fe⁺²) at temperatures above 350 °C, while a secondary metallic iron phase starts to form at 450 °C. For the reduction at 500 °C the hematite phase is reduced to magnetite and wustite from the first 30 minutes, while the metallic iron phase shows rapid formation after 120 minutes.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά την εφαρμογή του υδρογόνου στην εξορυκτική μεταλλουργία και πιο συγκεκριμένα στα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα, τα οποία είναι ζωτικής σημασίας για τη μετάβαση της Ευρώπης σε μια κλιματικά ουδέτερη ήπειρο έως το 2050. Σε αυτό το πλαίσιο, η χρήση υδρογόνου ως αναγωγικό μέσο στη μεταλλουργία είναι απαραίτητη για να αντικαταστήσει τις συμβατικές μεθόδους με τον ορυκτό άνθρακα, καθώς το παραπροϊόν αυτής της διεργασίας είναι υδρατμοί. Ερευνητικές μελέτες δείχνουν ότι η παραγωγή σιδηρονικελίου από λατεριτικό μέταλλευμα, με τη χρήση υδρογόνου, είναι δυνατή είτε μέσω μιας σύνθετης πυρομεταλλουργικής / υδρομεταλλουργικής διεργασίας είτε μέσω μιας άμεσης πυρομεταλλουργικής διεργασίας με τη χρήση πρόσθετων στοιχείων. Η παρούσα μελέτη επικεντρώνεται στην αξιολόγηση της αναγωγής του μεταλλεύματος με τη χρήση υδρογόνου ως το αναγωγικό μέσο, σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς και στην εκχυλισιμότητα του παραγόμενου φρύγματος. Χρησιμοποιήθηκε ένας ελληνικός αιματιτικός (hematitic) νικελιούχος λατερίτης της εταιρείας ΛΑΡΚΟ GMMSA από το μεταλλείο ΒΡΥΣΑΚΙΑ. Το υλικό αφού δέχτηκε την κατάλληλη προ επεξεργασία, διοχετεύτηκε σε σωληνωτό φούρνο, χωρίς παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, στον οποίο εισάγεται μίγμα H_2/N_2 . Τα προϊόντα αυτής της διεργασίας αναλύθηκαν σε XRD και από τις μεθόδους Rietveld, Mössbauer spectroscopy. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης και της εκχυλισιμότητας του υλικού, ώστε να ερευνηθεί η πιθανότητα περαιτέρω υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας για την παραγωγή νικελίου και κοβαλτίου. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν εννιά πειράματα ώστε να πραγματοποιηθεί σύγκριση της επίδρασης της θερμοκρασίας και της διάρκειας του πειράματος στο τελικό προϊόν. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, προκύπτει πως η φάση αιματίτη ($Fe+3$) μετατρέπεται προοδευτικά σε μαγνητίτη ($Fe+3/Fe+2$) και βουσίτιη ($Fe+2$) σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των $350\text{ }^\circ C$, ενώ μια δευτερεύουσα φάση μεταλλικού σιδήρου αρχίζει να σχηματίζεται στους $450\text{ }^\circ C$. Για την πραγματοποίηση της αναγωγής στους $500\text{ }^\circ C$ η φάση του αιματίτη ανάγεται σε μαγνητίτη και βουσίτιη από τα πρώτα 30 λεπτά, ενώ η μεταλλική φάση του σιδήρου παρουσιάζει ραγδαίο σχηματισμό μετά το πέρας των 120 λεπτών.

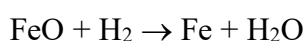
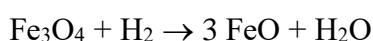
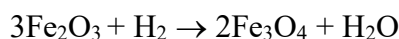
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα σιδηρονικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα αποτελούν μια σημαντική πηγή σιδήρου, νικελίου, καθώς και άλλων μετάλλων όπως το κοβάλτιο, που είναι από τα πιο σημαντικά μέταλλα και διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο σε πολλές εφαρμογές όπως στην κατασκευαστική, στη φαρμακευτική βιομηχανία, στην παραγωγή ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και στην κατασκευή μπαταριών. (C. Liu, 2022) (B. Lla, 2021) (Y. Sun, 2020) (X. Zhang, 2017).

Στην βιομηχανία εφαρμόζονται κατά βάση δύο τρόποι για την εκμετάλλευση των σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων, με πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Η αναγωγή των μεταλλικών οξειδίων πραγματοποιείται με τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών και διάφορων χημικών ενώσεων αντίστοιχα. Με την πυρομεταλλουργική μέθοδο, ο λατερίτης θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερες των 1000°C, με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου από τα μεταλλικά οξείδια. Γι' αυτό χρησιμοποιείται ορυκτός άνθρακας, ο οποίος δεσμεύει το οξυγόνο και παράγει μονοξείδια-διοξείδια του άνθρακα, ενώ τα μεταλλικά οξείδια ανάγονται στην μεταλλική τους μορφή. Αυτή είναι η επικρατέστερη μέθοδος σήμερα (J. Jin, 2022).

Επειδή οι παραπάνω διαδικασίες είναι εξαιρετικά ρυπογόνες και η ποσότητα CO₂/CO που απελευθερώνεται είναι μεγάλη, υπάρχει ανάγκη για αναζήτηση μεθόδων φιλικότερων προς το περιβάλλον. Η ανάγκη μετάβασης προς πράσινες τεχνολογίες αναδεικνύεται ως κρίσιμη για την διατήρηση του περιβάλλοντος και την βιώσιμη ανάπτυξη. Η πράσινη μετάβαση αποτελεί μια κρίσιμη παγκόσμια πρόκληση που απαιτεί τη μετάβαση από παραδοσιακές, ρυπογόνες τεχνολογίες σε περιβαλλοντικά φιλικές εναλλακτικές λύσεις. Σε αυτό το πλαίσιο, η χρήση του υδρογόνου αναδεικνύεται ως αναπόφευκτη και κρίσιμη για την πραγματοποίηση αυτής της μετάβασης. Το υδρογόνο, ως αναγωγικό μέσο στη μεταλλουργία, προσφέρει πληθώρα από οφέλη. Είναι μια απόλυτα καθαρή πηγή ενέργειας, καθώς η καύση του παράγει μόνο νερό ως προϊόν, βοηθώντας έτσι στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή και η αιολική ενέργεια, ενισχύοντας την βιώσιμη ενέργεια και την ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών.

Η αναγωγή των σιδηρονικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων με αναγωγικό μέσο το υδρογόνο, πραγματοποιείται με θέρμανση του φρύγματος σε επαγωγικό φούρνο με παροχή υδρογόνου και συνήθως κάποιου αδρανούς αερίου. Ως παραπροϊόν αυτής της διεργασίας, είναι η παραγωγή υδρατμών. Η αναγωγή του μεταλλεύματος ακολουθεί τις παρακάτω αντιδράσεις:



Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκαν οι κύριες αλλαγές που υφίσταται μετάλλευμα λατερίτη λειμωνιτικού τύπου από την περιοχή Βρυσάκια των μεταλλείων της Εύβοιας (ΜΕΕ) κατά την αναγωγική του φρύξη με χρήση υδρογόνου ως αναγωγικού μέσου σε ήπιες συνθήκες. Οι δοκιμές αναγωγικής φρύξης έγιναν σε σωληνωτή κάμινο υπό διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου αντίδρασης και οι κύριες παράμετροι που εξετάστηκαν ως προς τη μεταβολή τους είναι η ορυκτολογική σύσταση των φρυγμάτων σε σχέση με την πρώτη ύλη, η σχετική αναλογία των ορυκτών του σιδήρου όπως αυτή προσδιορίστηκε με την μέθοδο Mossbauer, αλλά και η εκχυλισσιμότητα των κύριων στοιχείων εφαρμόζοντας συγκεκριμένες και σταθερές παραμέτρους εκχύλισης. Τα προκαταρκτικά αυτά αποτελέσματα αξιολογήθηκαν κυρίως ως προς την δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου ως προκαταρκτικό στάδιο για περαιτέρω κατεργασία των λατεριτών.

Με βάση τα ανωτέρω, η παρούσα εργασία έχει διαρθρωθεί σε 10 κεφάλαια.

Στο πρώτο κεφάλαιο, αναφέρεται η χρησιμότητα του νικελίου, τα βασικά του χαρακτηριστικά, αλλά και το εύρος των χρήσεων του. Στη συνέχεια, παρατίθεται γεωλογική μελέτη για τα λατεριτικά κοιτάσματα, σε παγκόσμια, αλλά κυρίως σε ελληνική κλίμακα, καθώς και οι ορυκτολογικές φάσεις των τριών δειγμάτων που εξετάστηκαν.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, περιγράφεται η θερμοδυναμική μελέτη των αντιδράσεων αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια εκτενής βιογραφική ανασκόπηση της αναγωγικής φρύξης λατεριτών και πιο συγκεκριμένα, με υδρογόνου ως αναγωγικού μέσου και παρουσιάζονται οι κύριες μέθοδοι που εξετάστηκαν σε παγκόσμιο επίπεδο και τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, αναλύονται οι στόχοι και τα προβλήματα τα οποία έρχεται να λύσει η αναγωγή με υδρογόνο, ως εναλλακτική μέθοδος, σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολούθηθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία και δίδονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού του αρχικού υλικού κυρίως ως προς τη χημική και ορυκτολογική του ανάλυση.

Τέλος, στο τελευταίο κεφάλαιο, δίδονται τα αναλυτικά αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή.

2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 Γενικά χαρακτηριστικά του νικελίου

Το νικέλιο (Ni) αναγνωρίστηκε ως ανεξάρτητο στοιχείο το 18ο αιώνα αν και έχει πάνω από 4000 χρόνια που εμφανίζεται στην κατασκευή μεταλλικών αντικειμένων. Ιδιαίτερο οικονομικό ενδιαφέρον παρουσιάζει στα μέσα του 19ου αιώνα όταν αναπτύχθηκε μια μέθοδος παραγωγής ανοξειδωτού χάλυβα με βάση την επινικέλωση από τον Άγγλο Faraday. Το νικέλιο με το κοβάλτιο και το σίδηρο σχηματίζουν την όγδοη ομάδα της τέταρτης περιόδου του περιοδικού συστήματος των στοιχείων. Είναι αργυρόλευκο, σκληρό, ελατό μέταλλο με ατομικό βάρος 58.71 και δομή ατόμου που αποτελείται από μίγμα 5 σταθερών ισότοπων:

Ni 58 68,077%

Ni 60 26,233%

Ni 61 1,140%

Ni 62 3,634%

Ni 64 0,926%

Έχει αριθμό πρωτονίων/ηλεκτρονίων 28 και νετρονίων 31, το κρυσταλλικό σύστημα είναι κυβικό, η ηλεκτροαρνητικότητα (κλίμακα Pauling) 1.91 και η πυκνότητα του μεταλλικού νικελίου σε θερμοκρασία 200 °C είναι 8.9 g/cm³. Το σημείο τήξης βρίσκεται στους 1453 °C και το σημείο ζέσης στους 2913 °C και στη φύση εμφανίζεται συνήθως ως δισθενές. Μία βασική ιδιότητα του νικελίου είναι να αντιδρά άμεσα με το μονοξειδίο του άνθρακα και να σχηματίζει ένα σύνθετο κορβονύλιο το οποίο είναι ιδιαίτερα πτητικό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως επίσης χαρακτηριστικό του νικελίου είναι η αντοχή του στη διάβρωση από τα αλκάλια. Επιπρόσθετα το νικέλιο σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος παρουσιάζει ανθεκτικότητα στη διάβρωση του αέρα, του θαλασσινού νερού και των μη οξειδωτικών οξέων. Βασική αιτία που το νικέλιο καθίσταται ως ένα από τα πολύτιμα μέταλλα παραμερίζοντας τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα είναι η υψηλή αντοχή, η σκληρότητα και η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων όταν χρησιμοποιείται ως στοιχείο κραμάτωσης.

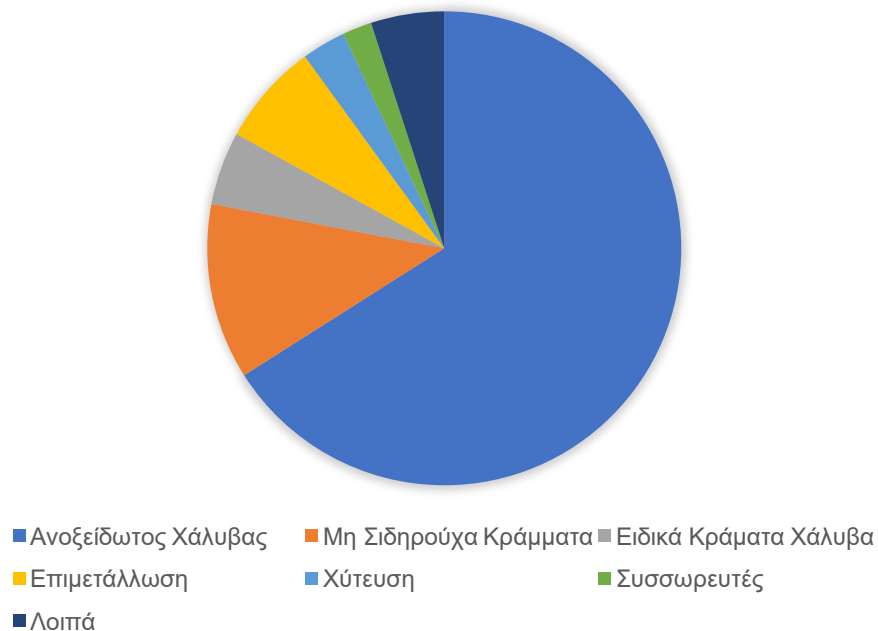
2.2 Χρήσεις

Η παλαιότερη χρήση του νικελίου ήταν στην παραγωγή νομισμάτων. Σήμερα η μεγαλύτερη ποσότητα του παραγόμενου νικελίου σε ποσοστό περίπου 70% χρησιμοποιείται για την παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Οι ανοξειδωτοι χάλυβες χωρίζονται στους ωστενιτικούς και στους φερριτικούς.

Στους πρώτους που καταλαμβάνουν τα 2/3 της συνολικής παραγωγής ανοξειδωτού χάλυβα, οι σειρές που παρουσιάζουν πολύ υψηλή αντοχή στη διάβρωση και μηχανική αντοχή είναι οι 200 και 300, όπου περιέχουν νικέλιο 1-6% και 8-14% αντίστοιχα. Μια νέα κατηγορία ανοξειδωτών χάλυβων είναι οι υπερωστενιτικοί που περιέχουν 4 υψηλότερες περιεκτικότητες νικελίου και έχουν ειδικές χρήσεις. Λόγω των υψηλών προδιαγραφών χρησιμοποιούνται στους τομείς της υγιεινής όπως των τροφίμων, στην ποτοποιία και την ιατρική, όπως επίσης και στην κατασκευή οικιακών κατασκευών.

Οι φερριτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες ανήκουν στη σειρά 400, είναι χάλυβες με κύρια φάση το φερρίτη (α -Fe) και περιέχουν 10.5-27% χρώμιο αλλά ελάχιστο ή καθόλου νικέλιο.

Πέραν όμως της παραγωγής ανοξειδωτού χάλυβα το νικέλιο χρησιμοποιείται στα κράματα σιδήρου, σε ειδικά κράματα νικελίου με εφαρμογή σε ειδικές χρήσεις και σε επιμεταλλώσεις. Ταυτόχρονα όμως εφαρμόζεται σε πολλούς τομείς της ηλεκτρονικής, των μεταφορών, των τηλεπικοινωνιών, των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών και στη χημική βιομηχανία.



Σχήμα 2.1. Χρήσεις νικελίου

Η εμφανής μεγάλη ποικιλία προϊόντων πρωτογενούς νικελίου δίνει τη δυνατότητα διαχωρισμού τους βάσει της περιεκτικότητάς τους σε νικέλιο σε δύο κατηγορίες:

Κατηγορία 1: περιεκτικότητα σε Ni 99% ή περισσότερο Κάθοδοι νικελίου (99.96 Ni) Pellets Ni. Παράγονται κυρίως κατά τη μέθοδο της καρβονυλίωσης. Σκόνη νικελίου. Παράγεται κατά τη μέθοδο της αμμωνιακής εκχύλισης (Sheritt). Μπρικέττες νικελίου Ροδέλες.

Κατηγορία 2: περιεκτικότητα σε Ni λιγότερο από 99% Σιδηρονικέλιο: 20-29% Ni Ανοξειδωτος Χάλυβας 66% Μη Σιδηρούχα Κράματα 12% Ειδικά Κράματα Χάλυβα 5% Επιμετάλλωση 7% Χύτευση 3% Συσσωρευτές 2% Λοιπές 5% 5 Οξειδίο του νικελίου-sinter: 75-90% Ni.

2.3 Προέλευση νικελίου

Υπάρχουν δύο τύποι κοιτασμάτων, από τα οποία προέρχεται το νικέλιο: (Government of South Australia, n.d.)

- Από τους **λατερίτες**, οι οποίοι συνεισφέρουν κατά 60% στη παγκόσμια παραγωγή νικελίου. Οι σημαντικότερες χώρες παραγωγής νικελίου είναι: Ρωσία, Αλβανία, Ελλάδα, Αυστραλία, Νέα Καληδονία, Κούβα. Οι τρεις τύποι λατερίτη του νικελίου είναι οι εξής: λειμωνιτικός, ενδιάμεσος και σαπρολιθικός (γαρνιεριτικός). Οι σαπρολιθικοί λατερίτες είναι πλούσιοι σε οξείδια μαγνησίου και πυριτίου και φτωχοί σε σίδηρο, με ποσοστά νικελίου που κυμαίνονται από 1-5% σε 3-5%. Οι λειμωνιτικοί είναι πλούσιοι σε οξείδια σιδήρου και ένα μικρό ποσοστό νικελίου που κυμαίνεται σε ποσοστό 1-2%.
- Από θειούχα μεταλλεύματα, τα οποία συνεισφέρουν το υπόλοιπο 40% στην παγκόσμια παραγωγή. Η σύσταση των θειούχων κοιτασμάτων αποτελείται από πυροτίνη ($Fe_{1-x}S$), πεντλαντίτης ($FeNi_9S_8$), χαλκοπυρίτης ($CuFeS_2$) και μαγνητίτης (Fe_3O_4), με τον πεντλαντίτη να είναι το κύριο ορυκτό του νικελίου. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου από θειούχα κοιτάσματα είναι: Καναδάς, Αυστραλία, Ρωσία, Ν. Αφρική, Κίνα, Η.Π.Α.

2.4 Παγκόσμια βιομηχανία νικελίου

Σε παγκόσμιο επίπεδο οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου είναι η Νέα Καρληδόνα, ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ρωσία, η Κίνα, η Κολομβία, η Κούβα, η Ελλάδα και η Νότια Αφρική, ενώ μονάδες εμπλουτισμού νικελίου υπάρχουν και σε Νορβηγία, Φιλανδία, Γαλλία, Ιαπωνία και στο Ηνωμένο Βασίλειο (Nickel Institute, n.d.)

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η κατάταξη και η παγκόσμια παραγωγή νικελίου, σε συνδυασμό με τα αποθέματα αυτών των χωρών για το έτος 2021 (Natural resources Canada, n.d.)

Πίνακας 2.1. Παγκόσμια παραγωγή νικελίου και αποθέματα

Κατάταξη	Χώρα	Τόνοι (x1000)	Αποθέματα (εκ. τόνοι)
1	Ινδονησία	1000	20000
2	Φιλιππίνες	370	5000
3	Ρωσία	250	7500
4	Νέα Καληδονία	190	-
5	Αυστραλία	160	20000
6	Καναδάς	134	2000
7	Κίνα	120	3000
8	Βραζιλία	100	15000
9	ΗΠΑ	18	1000
-	Άλλα	410	20000
Σύνολο		2750	93500

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

Οι ωόλιθοι είναι συγκεντρωμένοι σε ορισμένες περιοχές του θαλάσσιου βυθού, ειδικότερα στην ονομαζόμενη ζώνη του Ειρηνικού Ν.Α, της Χαβάης, καθώς και στον Β. Ατλαντικό.

2.5 Τιμή νικελίου και αποθεμάτων

Η τιμή του νικελίου έχει δείξει μεγάλη μεταβλητότητα τα τελευταία πενήντα χρόνια. Στα τέλη της δεκαετίας του 1980, υπήρξε μια κορύφωση της τιμής του νικελίου, καθώς και στο πρώτο εξάμηνο του 1990 οι ανατροπές των πρώην σοσιαλιστικών χωρών, οδήγησαν σε αύξηση των εξαγωγών νικελίου σε τιμές χαμηλότερες από το κόστος παραγωγής του. Αυτό είχε ως απότοκο την μείωση της παραγωγής του μετάλλου.

Παρατίθεται παρακάτω, η διακύμανση της τιμής του νικελίου τα τελευταία 25 χρόνια (Trading economics, n.d.)



Σχήμα 2.2. Τιμή νικελίου τα τελευταία 25 έτη

3 ΛΑΤΕΡΙΤΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ

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

Στο διεθνές συνέδριο των μεθόδων λατεριτίωσης, που έγινε στο Trivandrum της Ινδίας το 1979, ο W. Schellman πρότεινε τον εξής ορισμό για τους λατερίτες:

«Λατερίτες ονομάζονται τα προϊόντα έντονης εναέριας αποσάθρωσης πετρωμάτων, των οποίων οι περιεκτικότητες σε σίδηρο και αργίλιο είναι 9 μεγαλύτερες από της περιεκτικότητες των προϊόντων καολινιτίωσης και τα οποία αποτελούνται κυρίως από: καολινίτη, γκαιτίτη, αιματίτη, γυψίτη και χαλαζία.»

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

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

3.1 Δημιουργία λατεριτικών κοιτασμάτων

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

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

Η μετατροπή των υπερβασικών πετρωμάτων σε λατερίτες είναι μια περίπλοκη διαδικασία με κύρια χαρακτηριστικά τη διαλυτοποίηση και την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του SiO₂ και MgO, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου οξειδώνεται και παραμένει στα ανώτερα τμήματα του φλοιού σαν Fe₂O₃ (αιματίτης) ή FeOOH (γκαιτίτης) ή και Fe(OH)₃. Εκτιμάται ότι περίπου το 90% του σιδήρου συγκεντρώνεται επί τόπου.

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

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

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη λατεριτική αποσάθρωση εξαρτώνται, κατά κύριο λόγο, από το pH του περιβάλλοντος, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, και το ιοντικό δυναμικό. Οι κυριότεροι παράγοντες που ρυθμίζουν την ένταση της αποσάθρωσης είναι το είδος του πετρώματος, η θερμοκρασία, οι βροχοπτώσεις και η γεωμορφολογία. Οι συνθήκες αυτές σε συνδυασμό με τις μεταβολές του pH και του δυναμικού συντελούν στην απομάκρυνση υδατοδιαλυτών στοιχείων (όπως το κάλιο, το νάτριο και το μαγνήσιο) και στην παραμονή των μη διαλυτών στοιχείων (όπως σίδηρος και αλουμίνιο). Έτσι δημιουργείται επί τόπου ένα εμπλούτισμα οξειδίων σιδήρου και αλουμινίου (λατερίτες), πλούσιο είτε σε σίδηρο, όπου καλείται λατεριτικό σιδηρομέταλλευμα, είτε σε αλουμίνιο όπου είναι οι βωξίτες (M. Valix, 2002).

Το νικέλιο στους νικελιούχους λατερίτες βρίσκεται σε μικρά ποσά στο πλέγμα ορυκτών όπως ο ολιβίνης $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ με ποσοστό νικελίου 0.3% Ni και πυρόξενιοι με ποσοστό νικελίου 0,3-0,6%Ni αντικαθιστώντας το Mg.

3.2 Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών

Η γνώση για το είδος του ορυκτού μέσα στο οποίο κατανέμεται το νικέλιο (Ni) είναι σημαντική καθώς συμβάλλει στην επιλογή κατάλληλης μεταλλουργικής μεθόδου επεξεργασίας του μεταλλεύματος. Με βάση τα κύρια ορυκτά νικελίου, τα λατεριτικά κοιτάσματα διακρίνονται τρεις κατηγορίες:

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

Γενικό χαρακτηριστικό των λατεριτικών κοιτασμάτων είναι η χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητα πολλών από τα νεοσχηματιζόμενα ορυκτά, γεγονός που συνεπάγεται μεγάλη κρυσταλλική αταξία και πολλές κρυσταλλικές αταξίες. Στην εξέλιξη αυτή βασική επίδραση έχει η μετανάστευση του κολλοειδούς SiO_2 , το οποίο έχει μεγάλη ροφητική ικανότητα και εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια επαφής με διάφορα στερεά σωματίδια. Με την

παρουσία του στο διάλυμα, τα οξείδια του σιδήρου καθιζάνουν σαν «άμορφα». Η όλη διαδικασία ευνοεί την αντικατάσταση ιόντων Fe^{3+} από Ni^{2+} με ταυτόχρονες αντισταθμιστικές αντικαταστάσεις Si^{4+} είτε Al^{3+} στο πλέγμα ορισμένων κρυστάλλων στα οξείδια του σιδήρου.

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

- Λατερίτες **γαρνιεριτικού τύπου**: οι οποίοι σχηματίζονται στο δάπεδο του λατεριτικού κοιτάσματος και μάλιστα στη ζώνη επαφής αυτού με το υγιές πέτρωμα, εκεί που συμβαίνει και η εξουδετέρωση του μεταλλοφόρου όξινου διαλύματος. Αποτέλεσμα αυτής της εξουδετέρωσης είναι η εκλεκτική κατακρήμνιση του νικελίου (Ni) μαζί με ποσοστό μαγνησίου (Mg), ενώ ένα μέρος παραμένει διαλυμένο και απομακρύνεται. Τα μεταλλεύματα του τύπου αυτού είναι σχετικά πλούσια σε νικέλιο, οξείδιο του μαγνησίου και οξείδιο του πυριτίου και φτωχά σε σίδηρο.
- Λατερίτες **λειμωνιτικού τύπου**: οι οποίοι σχηματίζονται στην οροφή του λατεριτικού κοιτάσματος, όπου ο σίδηρος (Fe) και το μαγγάνιο (Mn) οξειδώνονται γρήγορα και κατακρημνίζονται επί τόπου ως υδροξείδια συμπαρασύροντας ταυτόχρονα το περισσότερο κοβάλτιο και μέρος του νικελίου. Τα μεταλλεύματα αυτά έχουν ως κύριο συστατικό τον γκαιτίτη, είναι πλούσια σε σίδηρο (Fe), και σχετικά φτωχά σε νικέλιο (Ni), σε οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και σε διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2).

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

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

3.3 Ελληνικά κοιτάσματα νικελιούχων μεταλλευμάτων

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

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

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

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

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

3.3.1 Λατεριτικά μεταλλεύματα της ανατολικής Ελλάδας

Τα σιδηρονικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα σε Εύβοια και Λοκρίδα σχηματίστηκαν κατά την απόθεση αυτών ως χημικών ιζημάτων κατά την Κενομάνια Επίκλυση. Κατά κύριο λόγο, οι υποκείμενοι των λατεριτικών μεταλλευμάτων σχηματισμοί είναι λατεριτιωμένοι οφιόλιθοι, σερπεντινωμένοι λερζόλιθοι ή και καρστικοποιημένοι ασβεστόλιθοι Ιουρασικής ηλικίας. Οι υπερκείμενοι λιθολογικοί μετασχηματισμοί είναι ως επί το πλείστον ασβεστόλιθοι του Άνω Κρητιδικού. Μελέτη των ορυκτολογικών- ορυκτοχημικών αναλύσεων σε αντιπροσωπευτικά δείγματα λατεριτών της Ζώνης Ανατολικής Ελλάδας, χρησιμοποιώντας μεθόδους μικροσκοπικής ανάλυσης με (πολωτικό μικροσκόπιο), περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ(XRD), θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TGDTA), φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF), μικροανάλυσης με ηλεκτρονικό αναλυτή, καθώς και υγρών μεθόδων διαλυτοποίησης των οξειδίων του σιδήρου προκειμένου να διαχωριστεί το μέταλλευμα σε ομάδες ορυκτών (μέθοδος MEEHRAJACKSON), έδειξαν ότι η ορυκτολογική σύσταση κατά κύριο λόγο έχει ως εξής:

Αιματίτης (Fe_2O_3) και **χαλαζίας** (SiO_2): Αποτελούν τα βασικότερα ορυκτολογικά συστατικά των νικελιούχων μεταλλευμάτων. Η αναλογία αιματίτη προς χαλαζία ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή ή από ή από σημείο σε σημείο στο ίδιο κοίτασμα.

Νικελιούχος χλωρίτης (Mg,Ni,Al,Fe) $_6O_{10}(OH)_8$: Συμμετέχει κατά κύριο λόγο στη συνδετική ύλη του μεταλλεύματος και δευτερευόντως στους πισσόλιθους. Αποτελεί τη βασική ορυκτολογική φάση στην οποία ενδομεείται το νικέλιο, σε ποσοστό περίπου 77%. Ακολουθεί ο αιματίτης, ο οποίος συμβάλλει μόνο στο 18% της μεταλλοφορίας του νικελίου. Επιπρόσθετα, ανιχνεύθηκαν κατά την ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων της ίδιας προέλευσης και ορισμένα άλλα νικελιούχα ορυκτά, με σύσταση και δομή ανάλογη με αυτή του νικελιούχου χλωρίτη.

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

3.3.2 Λατεριτικά μεταλλεύματα Καστοριάς

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

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

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

3.4 Μέθοδοι εξαγωγής νικελίου

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

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

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

3.5 Εξαγωγική μεταλλουργία νικελίου

3.5.1 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι

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

Όσον αφορά στα μικτά θειούχα μεταλλεύματα σιδήρου-νικελίου-χαλκού, η διαδικασία αποτελείται από τήξη, και στη συνέχεια μεταλλαγή της matte που λαμβάνεται, έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο σίδηρος.

Τελικά παράγεται matte με 50% Ni και 25% Cu. Για την επίτευξη του τελικού στόχου υπάρχουν πολλές τεχνικές, όπως:

- Τήξη της matte με θειικό νάτριο (Na_2SO_4) σε κάμινο ανάτηξης και δημιουργία δύο μη αναμιξιμων φάσεων στο τήγμα, θειούχος χαλκός (Cu_2S) στην επιφάνεια και θειούχο τρισθενές νικέλιο (Ni_3S_2) στον πυθμένα.
- Αργή ψύξη της matte προς παραγωγή κρυστάλλων Cu_2S και εκφυλισμένης ευτηκτικής φάσης $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$, η οποία με περεταίρω βραδεία ψύξη μετασχηματίζεται σε $\alpha\text{-Ni}_3\text{S}_2$ αποβάλλοντας Cu_2S , που διαχέεται στους πλούσιους σε χαλκό κρυστάλλους. Ακολουθεί διαχωρισμός με θραύση, λειοτρίβηση και επίπλευση.
- Διεργασία καρβονυλίωσης, κατά την οποία η matte αφού στερεοποιηθεί θραύεται, λειοτριβείται και υποβάλλεται σε οξειδωτική φρύξη, από την οποία παράγεται οξειδίο του νικελίου. Ακολουθεί αναγωγική φρύξη σε περιστροφικό κλίβανο φωταερίου, στους 400°C . Το νικέλιο εξαερώνεται με μορφή καρβονυλίου του νικελίου $\text{Ni}(\text{CO})_4$ με έκθεσή του σε μονοξείδιο του άνθρακα CO στους 50°C και υψηλή πίεση, και αποσυντίθεται σε πύργο παρασκευής pellets νικελίου στους 180°C .

3.5.2 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι

Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι αναδεικνύονται ως αποτελεσματικές και βιώσιμες λύσεις για την κατεργασία του λατερίτη. Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν την εκχύλιση με αμμωνία και την εκχύλιση με θειικό οξύ, πραγματοποιούμενες σε υψηλές θερμοκρασίες και πίεση.

Στην περίπτωση της εκχύλισης με αμμωνία, απαιτείται αρχική προθέρμανση του μεταλλεύματος και αναγωγή των μετάλλων. Αυτή η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτήν που χρησιμοποιείται στην παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi). Όταν τα ποσοστά χαλκού και κοβαλτίου στο μεταλλεύμα είναι υψηλά, η εκχύλιση πραγματοποιείται υπό πίεση, όπου η αμμωνία διαλυτοποιεί το νικέλιο, τον χαλκό και το κοβάλτιο, δημιουργώντας αμίνες. Έπειτα, ακολουθεί ο υδρομεταλλουργικός διαχωρισμός, και η ανάκτηση των μετάλλων ολοκληρώνεται με αναγωγή σε μορφή κόνεως, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Sherrit-Gordon.

Αντίστοιχα, η μέθοδος εκχύλισης με οξύ περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση του νικελίου και του κοβαλτίου σε θειικό οξύ, επίσης σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η κύρια πρόκληση αυτής της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος του θειικού οξέος, το οποίο αυξάνει όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε μαγνήσιο.

Συνολικά, οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι αποτελούν κρίσιμη τεχνολογία για την επεξεργασία του λατερίτη, με την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου να εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της σύστασης του μεταλλεύματος

4 ΑΝΑΓΩΓΗ ΛΕΙΜΟΝΙΤΙΚΩΝ ΛΑΤΕΡΙΤΩΝ ΜΕ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

Όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες, η διαδικασία κατεργασίας λατεριτών αντιμετωπίζει πολλές προκλήσεις λόγω της πολύπλοκης ορυκτολογίας τους και της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε σίδηρο. Στα τελευταία χρόνια, η χρήση του υδρογόνου ως αναγωγικού μέσου έχει αναδειχθεί ως μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την εξαγωγή των μεταλλικών στοιχείων από αυτό το μέταλλευμα, με σημαντική επίδραση στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και την αύξηση της ανάκτησης.

Σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους εξαγωγής των λατεριτών, η χρήση υδρογόνου προσφέρει πολλά οφέλη στο περιβάλλον. Καταρχάς, η καύση του υδρογόνου όπως και η αντίδραση του με οξείδια μετάλλων παράγει μόνο νερό ως παραπροϊόν, μειώνοντας σημαντικά τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου σε αντίθεση με τα παραδοσιακά αναγωγικά μέσα που προέρχονται από ορυκτά καύσιμα και απελευθερώνουν σημαντικές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα. Αυτή η απόδοση του υδρογόνου στη μείωση των εκπομπών συνδέεται άμεσα με τις βιώσιμες πρακτικές προστασίας του περιβάλλοντος.

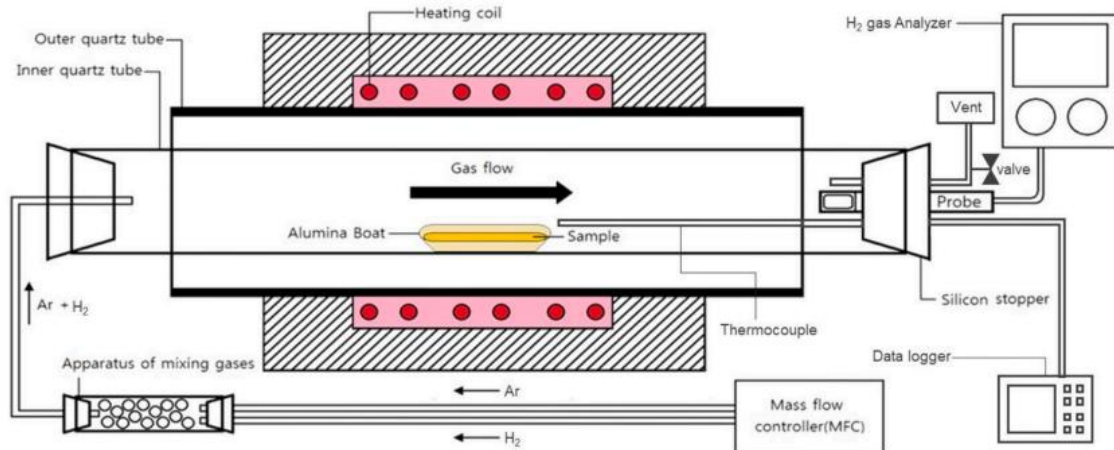
Επιπλέον, το υδρογόνο διαθέτει ανώτερες θερμοδυναμικές ιδιότητες για την αναγωγή λειμωνιτικών λατεριτών σε σύγκριση με τα συμβατικά αναγωγικά μέσα, όπως ο άνθρακας. Το υδρογόνο προσδίδει υψηλή θερμότητα κατά την καύση και απαιτεί χαμηλότερες θερμοκρασίες για την αντίδραση, με αποτέλεσμα τη μείωση σημαντικά των ενεργειακών αναγκών και την επίτευξη βελτιωμένης ενεργειακής απόδοσης. Αυτό είναι κρίσιμο, ιδιαίτερα σε έναν κόσμο που εξελίσσεται διαρκώς στον τομέα της ενέργειας, όπου η ελαχιστοποίηση της ενεργειακής κατανάλωσης αποτελεί βασικό στόχο για την επίτευξη της βιωσιμότητας.

Ένα ακόμη καίριο ζήτημα που συνδέεται με την εξαγωγή μετάλλων από λειμωνιτικό λατερίτη είναι ο σχηματισμός σταθερών οξειδίων του σιδήρου, που αποτρέπει την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων όπως το νικέλιο και το κοβάλτιο. Το υδρογόνο, όταν χρησιμοποιείται ως αναγωγικό μέσο, επιτρέπει την επιλεκτική αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου σε μεταλλικό σίδηρο. Αυτή η διαδικασία αναγωγής διευκολύνει την εξαγωγή των πολύτιμων μετάλλων από τη φάση του ανηγμένου σιδήρου, βελτιώνοντας έτσι την ανάκτηση τους.

Συνολικά, η χρήση του υδρογόνου ως αναγωγικού μέσου προσφέρει μια φιλική προς το περιβάλλον και βιώσιμη προσέγγιση για την κατεργασία των λατεριτικών μεταλλευμάτων, βελτιώνοντας την απόδοση, μειώνοντας τις εκπομπές και συμβάλλοντας στην επίτευξη περιβαλλοντικών και ενεργειακών στόχων (T. Utigard R. A., 1993).

4.1 Βιβλιογραφική έρευνα για την αναγωγή των νικελιούχων λατεριτών με υδρογόνο

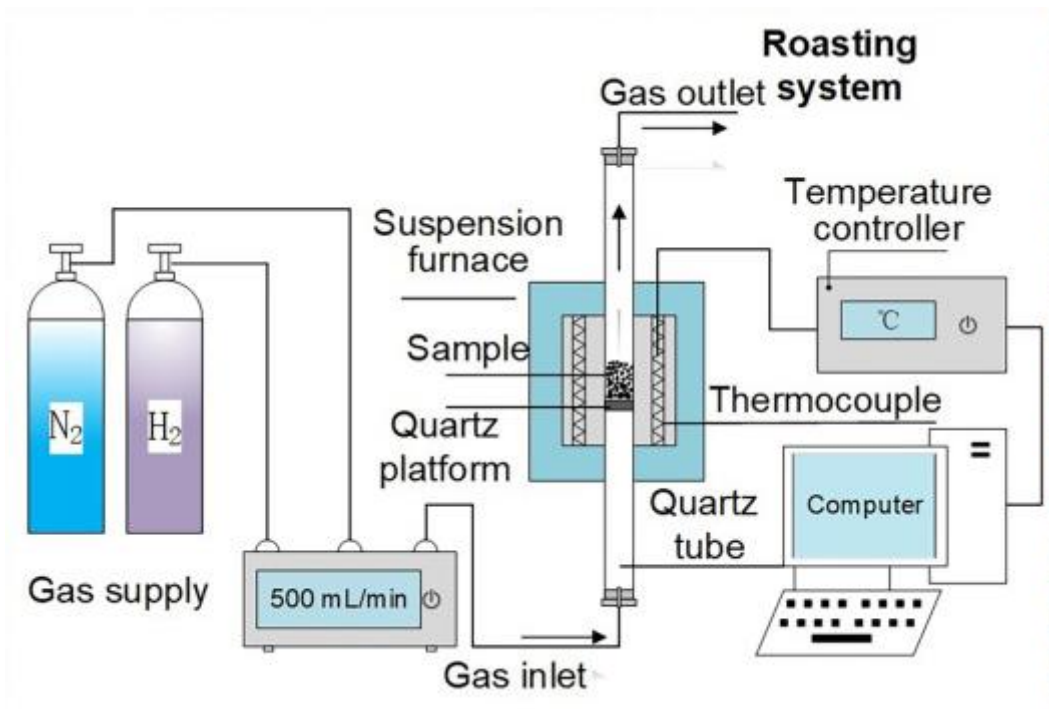
Σε μια επιστημονική έρευνα που διενεργήθηκε από τους Wijenayake και άλλους (Ref) χρησιμοποιήθηκε σωληνωτή κάμιнос για την αναγωγή λατερίτη. Το δείγμα του μεταλλεύματος προστέθηκε σε ένα χωνευτήριο αλουμίνιας με τρόπο που εξασφάλιζε αρκετή επιφάνεια επαφής με το υδρογόνο. Χρησιμοποιήθηκε μίγμα αερίου υδρογόνου και αργού σε διάφορες αναλογίες. Η διάρκεια του πειράματος ήταν μία ώρα και πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 650°C. Ως αποτέλεσμα, παρατηρήθηκε ότι σχεδόν όλος ο σίδηρος, μετά την αναγωγή, βρίσκεται στη μεταλλική του μορφή.



Σχήμα 4.1. Πειραματική διάταξη (Wijenayake et al., 2021)

Σημειώνεται επίσης πως κάποια μέρη του σιδήρου παραμένουν ως FeO(OH) και NiFe₂O₄ ακόμα και μετά την αναγωγή, πιθανώς εξαιτίας της έλλειψης επαρκούς χρόνου για την πλήρη αναγωγή του σιδηρομεταλλεύματος ή λόγω μη κατάλληλης κατανομής στο χωνευτήριο (Janaka Jayamini Wijenayake, Production of ferronickel from limonitic laterite ore using hydrogen reduction and cementation, 2021). Αυτή η έρευνα αναδεικνύει τη σημασία των πειραματικών παραμέτρων και της παρακολούθησης της διαδικασίας αναγωγής στην επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων στην αναγωγή μεταλλευμάτων.

Σε μια άλλη έρευνα που διενεργήθηκε από τους (Danfeng Xu, Effect of nickel laterite agglomerate properties on their leaching performance, 2013) πραγματοποιήθηκε αναγωγική φρύξη λειμωνίτη σε κάμινο ρευστοαιώρησης για την μαγνήτιση των οξειδίων του σιδήρου λόγω μετατροπής τους σε μαγνητίτη ή/και μεταλλικό σίδηρο και στη συνέχεια εφαρμογή μαγνητικού διαχωρισμού του φρύγματος για παραγωγή συμπυκνώματος σιδήρου. Χρησιμοποιήθηκαν 15 γραμμάρια λειμωνίτη σε χωνευτήριο από χαλαζία. Αρχικά, η κάμιнос πληρώθηκε με άζωτο για να απομακρυνθεί το οξυγόνο, για λόγους ασφάλειας. Μετά τη θέρμανση της κάμιнос στη επιθυμητή θερμοκρασία (450-600°C), προστέθηκε μείγμα αερίου υδρογόνου / αζώτου σε ποσοστό υδρογόνου από 5% έως 40%. Η δοκιμή διήρκησε έως 25 λεπτά. Στη συνέχεια, η κάμιнос ψύχθηκε με άζωτο μέχρι τους 20°C. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, η παροχή των αερίων ήταν 500ml/min.



Σχήμα 4.2. Πειραματική διάταξη (Liu et al., 2021)

Παρατηρήθηκε ότι οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της φρύξης σε ρευστοστερεή κλίση για την παραγωγή μαγνητικού υλικού (fluidization magnetization roasting) είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος αναγωγής, καθώς και η συγκέντρωση του υδρογόνου. Με στόχο τη μερική αναγωγή του μεταλλεύματος σε μαγνητίτη, προτείνονται οι ακόλουθες βέλτιστες συνθήκες:

- 20 λεπτά χρόνος αναγωγής
- 20% αναλογία υδρογόνου

Επιπλέον, παρατηρήθηκε μικρή διαφορά στην ποιότητα του συμπυκνώματος σιδήρου για θερμοκρασίες 450-550°C, αλλά η ποιότητα αυξήθηκε ραγδαία για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 550°C. Αντίθετα, η ανάκτηση σιδήρου αυξάνεται μέχρι τους 525°C και στη συνέχεια φαίνεται να μειώνεται. Έτσι, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ιδανική θερμοκρασία είναι 525°C, που οδηγεί σε ποιότητα σιδήρου 59,81% και ανάκτηση 89,61% (Liu et al., 2023).

Επίσης, οι De Graaf και Antola και συνεργάτες τους (1979) διενέργησαν συγκρίσεις μεταξύ της χρήσης υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα για την αναγωγή ενός λειμονιτικού λατερίτη. Σε θερμοκρασίες κάτω από 650°C, το μονοξείδιο του άνθρακα φαίνεται να παρέχει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα από παρόμοια ποσότητα υδρογόνου, παράγοντας σιδηρονικέλιο υψηλότερης συγκέντρωσης νικελίου, αλλά με χαμηλότερη ανάκτηση νικελίου. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία, τα δύο αέρια φαίνεται να συμπεριφέρονται παρόμοια. Σημειώνεται ότι η βέλτιστη θερμοκρασία αναγωγής με υδρογόνο είναι η 550-650°C (Graaf J. D., 1979) (OLLI ANTOLA L. H., 1994).

5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.

Ο σκοπός της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας των σιδηρονικελιούχων λατεριτών είναι η εξαγωγή του σιδήρου και νικελίου από τα οξειδιά τους. Για να επιτευχθεί αυτός ο σκοπός, απαιτείται η κατανόηση της θερμοδυναμικής των αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της θερμικής μεταλλουργικής επεξεργασίας. Στην ενότητα αυτή, θα εξετασθούν τα συστήματα Fe-O και Ni-O, καθώς και τους κυριότερους ορυκτολογικούς μετασχηματισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της θερμικής μεταλλουργικής επεξεργασίας (T. Utigard G. P., 2005).

Για την καλύτερη κατανόηση, εξετάζονται πιο λεπτομερώς οι διάφορες πτυχές της θερμοδυναμικής σχετικά με τα αναφερόμενα συστήματα:

- **Σύστημα Fe-O (Σίδηρος-Οξυγόνο):** Κατά την θέρμανση των σιδηρονικελιούχων λατεριτών, τα οξειδία του σιδήρου (Fe) υφίστανται αναγωγικές αντιδράσεις με το υδρογόνο (H₂) ή το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Κατά τη διάρκεια αυτών των αντιδράσεων, το οξείδιο του σιδήρου μετατρέπεται σε κατώτερα οξειδία και τελικά σε μεταλλικό σίδηρο. Η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής με τα αναγωγικά αέρια και η συγκέντρωση των αερίων είναι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα αυτών των αντιδράσεων.
- **Σύστημα Ni-O (Νικέλιο-Οξυγόνο):** Κατά την θέρμανση, τα οξειδία του νικελίου (Ni) υφίστανται αναγωγικές αντιδράσεις με τον υδρογόνο ή το μονοξείδιο του άνθρακα. Αυτές οι αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη μετατροπή των οξειδίων του νικελίου σε μεταλλικό νικέλιο. Και εδώ, η θερμοκρασία, ο χρόνος και η συγκέντρωση των αερίων παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποδοτικότητα των αντιδράσεων.

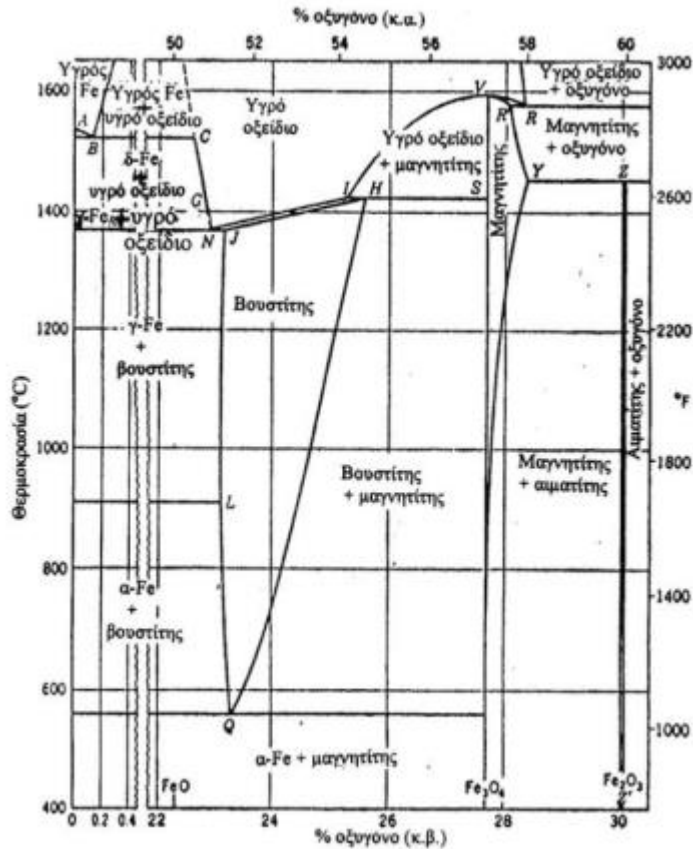
Η μελέτη αυτών των συστημάτων και των σχετικών ορυκτολογικών μετασχηματισμών είναι ουσιώδης για την βελτιστοποίηση της πυρομεταλλουργικής διαδικασίας και την επίτευξη υψηλών επιπέδων απόδοσης στην εξαγωγή σιδήρου και νικελίου από τους λατερίτες.

5.1 Φάσεις και ορυκτά του σιδήρου και του νικελίου.

Το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων στο σύστημα Fe-O παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τις διάφορες φάσεις του σιδήρου σε σχέση με τη θερμοκρασία και τη συνθετική σύνθεση του οξειδίου. Οι διάφορες φάσεις του **καθαρού σιδήρου** που παρουσιάζονται στο διάγραμμα είναι οι εξής:

1. **Fe-α:** Αυτή είναι η στερεά μεταλλική φάση του σιδήρου που υπάρχει σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 911°C. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα.

2. **Fe-γ:** Αυτή η στερεά μεταλλική φάση του σιδήρου υπάρχει σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 911°C έως 1383°C. Κρυσταλλώνεται επίσης στο κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα.
3. **Fe-δ:** Αυτή η στερεά μεταλλική φάση του σιδήρου υπάρχει σε θερμοκρασίες από 1383°C έως 1539°C και κρυσταλλώνεται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα.



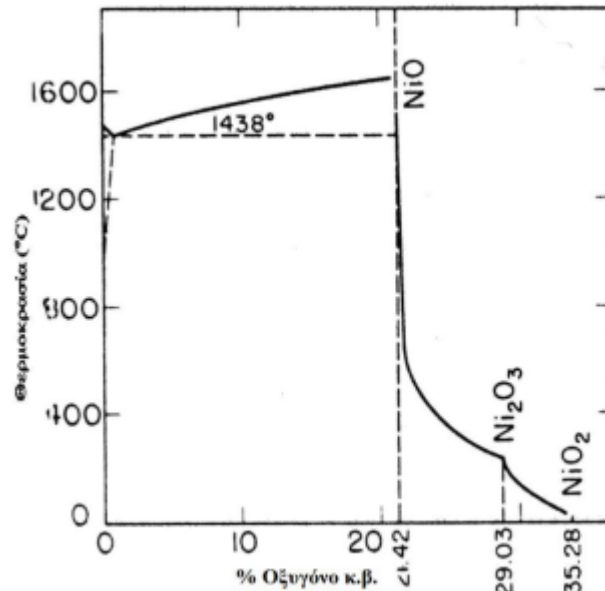
Σχήμα 5.1. Διάγραμμα φάσεων Fe-O (Gupta, 2003)

Ο σίδηρος σχηματίζει με το οξυγόνο διάφορα οξείδια ή και με την παρουσία του νερού ένυδρα οξείδια του σιδήρου που δίδονται στη συνέχεια:

1. **Αιματίτης (Fe₂O₃):** Ο αιματίτης είναι το κύριο ορυκτό του λατερίτη. Βρίσκει κύρια εφαρμογή στην παραγωγή σιδήρου ανάγοντας τα οξείδιά του.
2. **Μαγνητίτης (Fe₃O₄):** Ο μαγνητίτης είναι ένα μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου που περιέχει FeO και Fe₂O₃. Είναι γνωστός για τη μαγνητική του ιδιότητα και χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή μαγνητών.
3. **Βουσιτίτης (Fe_xO):** Ο βουσιτίτης είναι μία ενδιάμεση ασταθής φάση του μαγνητίτη.
4. **Λειμωνίτης (Fe₂O₃·3H₂O):** Είναι ένα ένυδρο οξείδιο του σιδήρου και έχει τρεις μοριακές στοιχειώδεις σκέλες νερού.
5. **Γκαιτίτης (Fe₂O₃·H₂O):** Είναι ένας ακόμα λειμωνίτης, αλλά με μία μοριακή στοιχειώδη σκέλη νερού.

Όλα αυτά τα διαφορετικά οξειδία και φάσεις του σιδήρου είναι σημαντικά στο χώρο της εξαγωγικής μεταλλουργίας και η κατανόηση των ισορροπιών τους είναι ουσιώδης για την επεξεργασία των σιδηρονικελιούχων λατεριτών (M. Rhamdhani, 2009).

Αντίστοιχα το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων στο σύστημα Ni-O είναι απλούστερο και από αυτό προκύπτει ότι το Ni υπάρχει στις φάσεις: NiO, Ni₂O₃, NiO₂.



Σχήμα 5.2. Διάγραμμα φάσεων στο σύστημα Ni-O (Levinet.al, 1964)

5.2 Γενικά θερμοδυναμικά στοιχεία αναγωγής των οξειδίων.

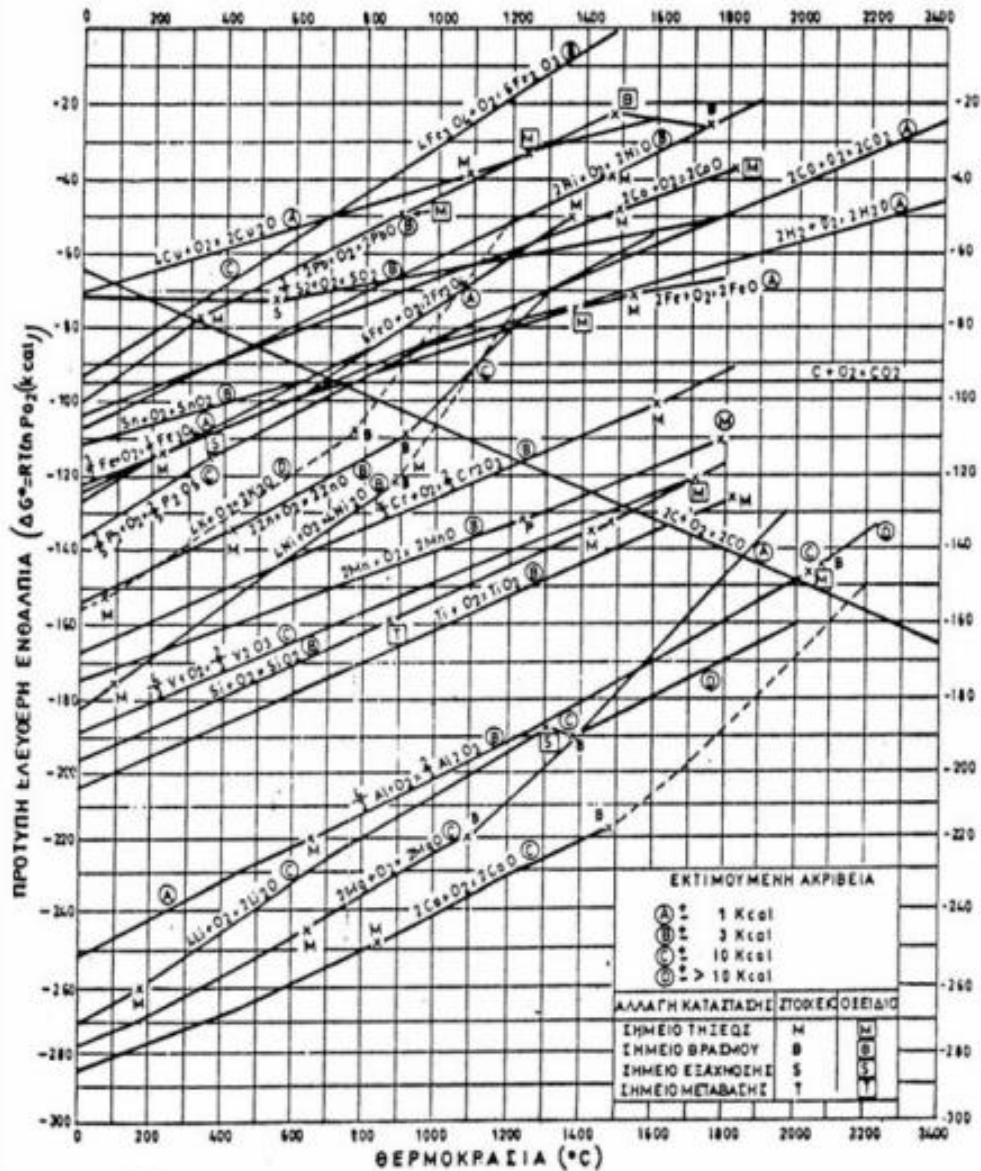
Τα συνήθη αναγωγικά μέσα τα οποία χρησιμοποιούνται στη μεταλλουργία για την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου είναι ο στερεός άνθρακας και τα αναγωγικά αέρια (CO, H₂ ή μίγματα αυτών). Η χημική θερμοδυναμική είναι εκείνη η οποία παρέχει το θεωρητικό υπόβαθρο για την πρόβλεψη με βεβαιότητα της δυνατότητας ή μη πραγματοποίησης των αναγωγικών αντιδράσεων υπό ορισμένες συνθήκες. Ο βαθμός απόδοσης των χημικών αντιδράσεων της αναγωγής μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια της χημικής ισορροπίας, η οποία μελετά συστήματα στα οποία έχει αποκατασταθεί ισορροπία μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας ΔG (ή ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs) υπό σταθερή πίεση χρησιμοποιείται από τη χημική θερμοδυναμική ως κριτήριο για την πραγματοποίηση ή μη μιας χημικής αντίδρασης. Το διάγραμμα του Ellingham αποτελεί τη γραφική παράσταση της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας ΔG⁰ με θερμοκρασία T, με βάση την εξίσωση:

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

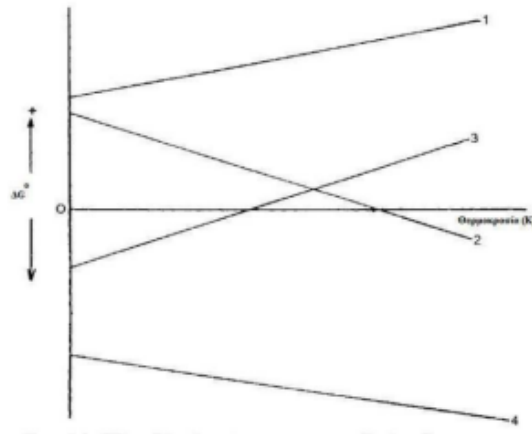
Το μεγάλο πλεονέκτημα του εν λόγω διαγράμματος, το οποίο καθιστά σημαντικό εργαλείο για τη θεωρητική και θερμοδυναμική μελέτη των διαφόρων μεταλλουργικών διεργασιών, είναι ότι δείχνει άμεσα ποια μέταλλα σχηματίζουν σταθερότερες ενώσεις από άλλα. Και επειδή το ΔG⁰ είναι το μέτρο της χημικής συγγένειας των μετάλλων με το οξυγόνο, τα πλέον ενεργά μέταλλα έχουν την μικρότερη πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία σχηματισμού στο διάγραμμα, ενώ τα πλέον αδρανή έχουν τη μεγαλύτερη πρότυπη ελεύθερη

ενθαλπία σχηματισμού και βρίσκονται στην κορυφή. Δηλαδή, όσο μικρότερη είναι η τιμή του ΔG^0 τόσο σταθερό είναι το οξείδιο. Προϋπόθεση βέβαια για την ισχύ της σχέσης είναι ότι δε πραγματοποιείται αλλαγή φάσης (τήξη, βρασμός, εξάχνωση, αλλοτροπική μεταβολή). Στην περίπτωση αυτή η εντροπία μεταβάλλεται, με συνέπεια την αλλαγή της κλίσης των ευθειών στο διάγραμμα.



Σχήμα 5.3. Διάγραμμα Ellingham για τα μέταλλα (Guptra, 2003)

Όπως προκύπτει από την παραπάνω εξίσωση, πρόκειται για ένα διάγραμμα το οποίο αποτελείται από ευθείες γραμμές με κλίση $-\Delta S_f^0$ και αποκοπτόμενο τμήμα ΔH_f^0 . Επομένως, όταν η εντροπία αυξάνει (δηλαδή $\Delta S < 0$), τότε η κλίση των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham είναι αρνητική. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στις γραμμές 2 και 4 στο παρακάτω σχήμα.

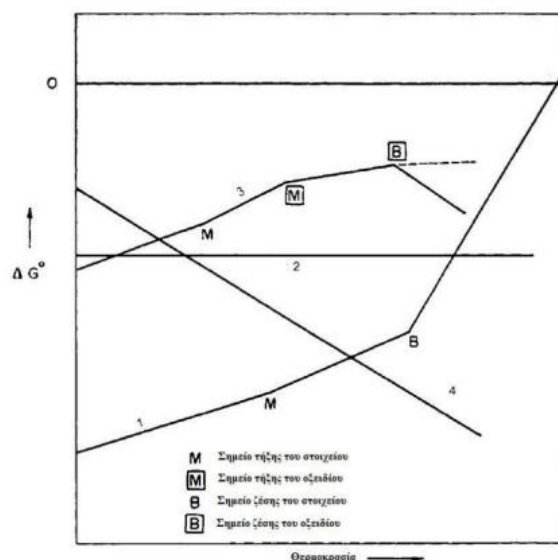


Σχήμα 5.4. Επίδραση του πρόσημου των ΔH και ΔS στις ευθείες των διαγραμμάτων Ellingham (Gupta, 2003)

Η 2^η γραμμή αντιστοιχεί σε μια ενδόθερμη αντίδραση στην περίπτωση κατά την οποία η εντροπία αυξάνει, ενώ η γραμμή 4 αντιστοιχεί σε μία εξώθερμη αντίδραση.

Όταν η εντροπία μιας αντίδρασης μειώνεται (δηλαδή το $\Delta S < 0$), τότε η κλίση των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham είναι θετική. Αυτό φαίνεται από τις γραμμές 1 και 3 στο ίδιο Σχήμα, οι οποίες αναφέρονται σε ενδόθερμη και εξώθερμη αντίδραση αντίστοιχα, στην περίπτωση κατά την οποία η εντροπία μιας αντίδρασης μειώνεται.

Η επίδραση της αλλαγής φάσης ενός μετάλλου ή ενός οξειδίου στην κλίση των ευθειών του διαγράμματος Ellingham, αποτυπώνεται στο παρακάτω σχήμα. Συγκεκριμένα, όταν ένα μέταλλο αλλάζει φάση με αύξηση της θερμοκρασίας, τότε η εντροπία του αυξάνει κατά ένα ποσό ίσο με το πηλίκο της ενθαλπίας προς την απόλυτη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αλλαγή φάσης. Όταν αλλάζει η φάση ενός αντιδρώντος, τότε η αύξηση της εντροπίας των αντιδρώντων συνεπάγεται αύξηση της κλίσης της ευθείας στο διάγραμμα του Ellingham. Η αντίστοιχη μεταβολή φάσης των προϊόντων συνεπάγεται μείωση της κλίσης των ευθειών στο ίδιο διάγραμμα, λόγω της αύξησης της εντροπίας των προϊόντων.



Σχήμα 5.5. Κλίσεις των ευθειών στο διάγραμμα Ellingham (Gupta, 2003)

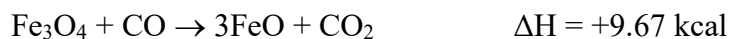
Στην περίπτωση κατά την οποία η αλλαγή φάσης περιλαμβάνει ζέση και όχι τήξη, τότε οι μεταβολές των κλίσεων των ευθειών στο διάγραμμα του Ellingham είναι πολύ πιο απότομες από ό,τι ισχύει για την τήξη. Στο παραπάνω σχήμα, οι γραμμές 2 και 4 δείχνουν την μεταβολή η οποία σημειώνεται στις ευθείες του διαγράμματος για δύο ειδικές περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση (Γραμμή 2), δεν υπάρχει καμία μεταβολή της εντροπίας κατά την οξείδωση του μετάλλου, καθώς και καμία αλλαγή φάσης του μετάλλου ή του οξειδίου στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Η Γραμμή 4 αντιστοιχεί στην οξείδωση του μετάλλου, που αποτέλεσμα έχει την αύξηση της εντροπίας. Τότε η κλίση της ευθείας, θα είναι αρνητική και το οξείδιο θα είναι περισσότερο σταθερό με την αύξηση της θερμοκρασίας.

5.3 Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου με CO

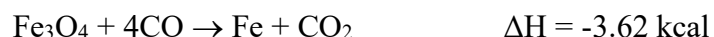
Η αναγωγή του αιματίτη (Fe_2O_3) στην παρουσία του αερίου CO σε υψηλές θερμοκρασίες όντως λαμβάνει χώρα σε τρία διαδοχικά στάδια, και τα στάδια αυτά είναι τα εξής:

1. **Fe_2O_3 (αιματίτης) \rightarrow Fe_3O_4 (μαγνητίτης):** Κατά το πρώτο στάδιο, το αέριο CO ανάγει τον αιματίτη (Fe_2O_3) σε μαγνητίτη (Fe_3O_4). Κατά αυτήν τη διαδικασία, μερικά από τα άτομα σιδήρου αποδίδουν οξυγόνο και μετατρέπονται στη μορφή Fe^{3+} σε Fe^{2+} , δημιουργώντας τον μαγνητίτη.
2. **Fe_3O_4 (μαγνητίτης) \rightarrow FeO (βουσίτης):** Στο δεύτερο στάδιο, ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) ανάγεται σε βουσίτη (FeO) με την προσθήκη CO. Κατά αυτήν τη διαδικασία, μερικά από τα εναπομείναντα Fe^{3+} αποδίδουν οξυγόνο και μετατρέπονται σε Fe^{+2} , μειώνοντας τον αριθμό οξειδωτικής κατάστασης.
3. **FeO (βουσίτης) \rightarrow Fe (σιδήρος μεταλλικός):** Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο, ο βουσίτης (FeO) ανάγεται σε μεταλλικό σίδηρο (Fe) με την προσθήκη CO. Σε αυτό το στάδιο, ο Fe^{+2} ανάγεται σε μεταλλικό σίδηρο με ταυτόχρονη αφαίρεση από το CO του οξυγόνου του βουσίτη.

Αυτή η σειρά αναγωγών στην παρουσία του αερίου CO επιτρέπει τη μετατροπή του αιματίτη σε μεταλλικό σίδηρο, με ενδιάμεσες φάσεις (μαγνητίτης και βουσίτης) κατά τη διαδικασία. Οι τρεις (3) αντιδράσεις αναγωγής και οι πρότυπες ενθαλπίες τους παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω:



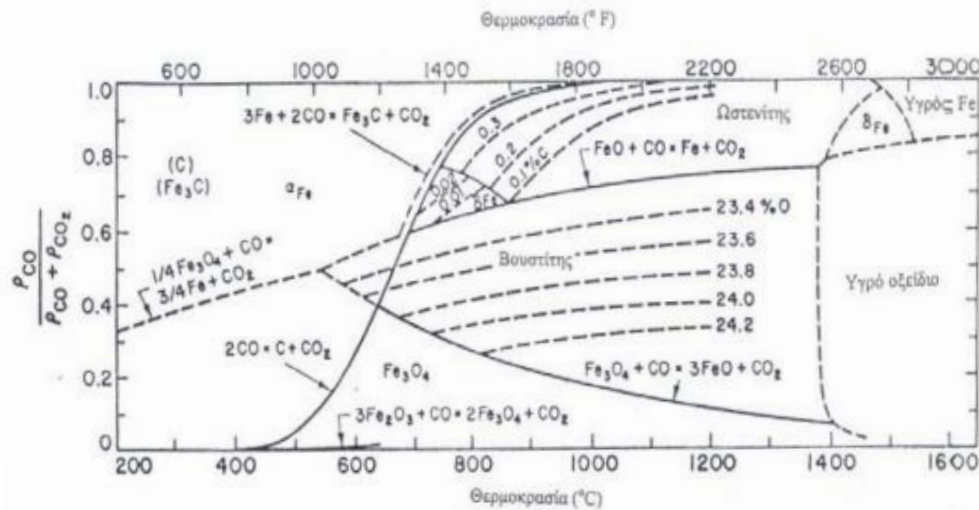
Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 570°C οι αντιδράσεις αναγωγής του μαγνητίτη και του βουσίτη, αντικαθίστανται από την απευθείας αντίδραση αναγωγής του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο όπως ακολουθεί:



Διευκρινίζεται ότι οι ενεργότητες των στερεών αντιδρώντων και προϊόντων λαμβάνονται ίσες με την μονάδα, ενώ οι ενεργότητες των αερίων θεωρούνται ίσες με τις μερικές τους πιέσεις, οπότε και η έκφραση της σταθεράς των αναγωγικών αντιδράσεων είναι αυτή η οποία παρουσιάζεται στην εξίσωση:

$$\Delta G_T = -RT \log K_p = -4,575 \cdot T \cdot \log \left(\frac{(p_{CO_2})^\mu}{(p_{CO})^\nu} \right),$$

όπου μ και ν οι συντελεστές που συνοδεύουν το CO_2 και CO αντίστοιχα που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ίσοι με 1, οπότε, η ελεύθερη ενθαλπία υπό σταθερή πίεση είναι ανάλογη με το πηλίκο p_{CO_2}/p_{CO} . Δεδομένου ότι η παραπάνω εξίσωση ισχύει για κάθε μία από τις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου, υπολογίζεται για κάθε θερμοκρασία η σύσταση των αερίων στην κατάσταση ισορροπίας. Κατ' αυτόν τον τρόπο προκύπτουν οι καμπύλες ισορροπίας των οξειδίων του σιδήρου με το αέριο μίγμα $CO-CO_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.

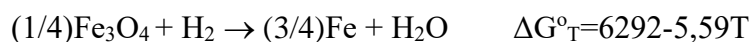
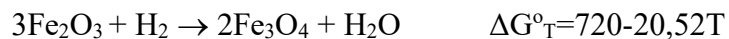


Σχήμα 5.6. Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου παρουσία $CO-CO_2$

5.4 Αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου παρουσία H_2 .

Η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου είναι μια σημαντική διαδικασία στη μεταλλουργική βιομηχανία. Στόχος αυτής της διαδικασίας είναι η εξαγωγή του σιδήρου και του νικελίου από τα οξειδία τους, κάτι που απαιτεί μια καλή κατανόηση της θερμοδυναμικής των αντιδράσεων που διαδραματίζονται (A. Rashed, 1997).

Σε αυτό το πλαίσιο, η διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην ανάλυση της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου σε παρουσία υδρογόνου (H_2). Η θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος αυτού, έγινε με βάση τα δεδομένα της ελεύθερης ενέργειας (cal/mole) των ακόλουθων αντιδράσεων αναγωγής:

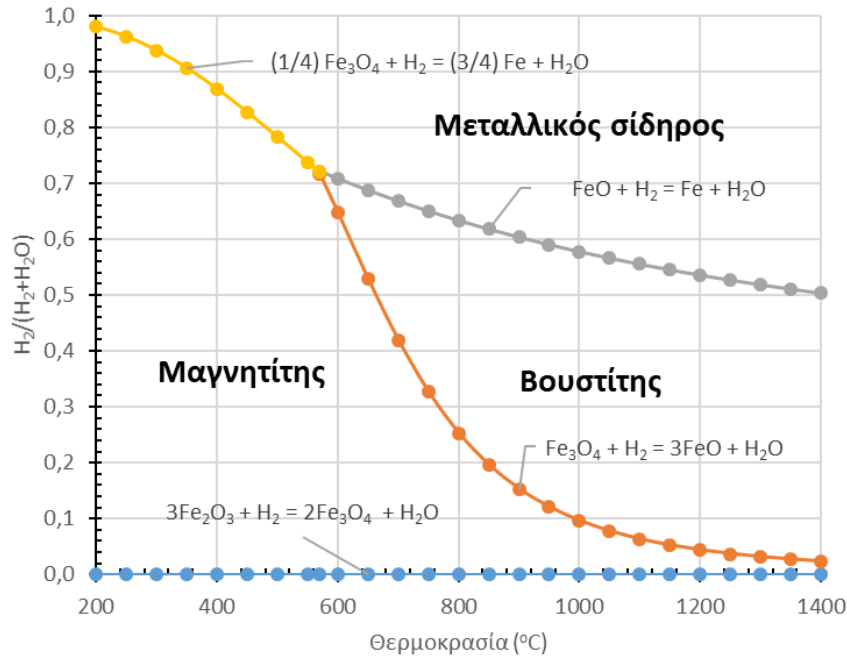


Λαμβάνοντας υπόψη ότι $\Delta G^\circ_T = -RT \log K_p = -4,575 \cdot T \cdot \log \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right)$, προκύπτει η σχέση:

$$\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = 10^{\frac{\Delta G^\circ_T}{4,575T}} \quad \eta$$

$$\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O} + p_{H_2}} = \frac{10^{\frac{\Delta G_T^0}{4,575T}}}{1 + 10^{\frac{\Delta G_T^0}{4,575T}}}$$

Η γραφική παράσταση της οποίας για όλες τις επιμέρους αντιδράσεις των οξειδίων του σιδήρου δίδεται στο επόμενο διάγραμμα



Σχήμα 5.7. Καμπύλες ισορροπίας του σιδήρου και των οξειδίων του σιδήρου παρουσίας H_2

Όπως προκύπτει από τη σύγκριση των σχημάτων 5.6 και 5.7, υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση των περιοχών σταθερότητας των φάσεων και τα όρια συγκεντρώσεων του αναγωγικού μέσου για την επίτευξη συγκεκριμένου οξειδίου. Πιο συγκεκριμένα, η περιοχή σταθερότητας του μαγνητίτη είναι μεγαλύτερη όταν πρόκειται για το σύστημα αναγωγής με υδρογόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο μαγνητίτης παραμένει η κυρίαρχη στην ισορροπία φάση για συγκεντρώσεις υδρογόνου μέχρι και πάνω από 70% υδρογόνο στην αέρια φάση για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 570°C, σε αντίθεση με το σύστημα αναγωγής με CO η περιεκτικότητα του οποίου θα πρέπει να είναι κάτω του 40% για την μη περαιτέρω αναγωγή του μαγνητίτη. Με δεδομένο ότι στο σύστημα του υδρογόνου δεν υπάρχει αντίδραση ανάλογη της αντίδρασης Boudouard η αναγωγή είναι θερμοδυναμικά δυνατή και κάτω από τους 700°C για το βουσίτη και κάτω από τους 650°C για το μαγνητίτη.

6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1 Προετοιμασία και χαρακτηρισμός πρώτων υλών

6.1.1 Πρώτη ύλη

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε σιδηρονικελιούχο μετάλλευμα από την εταιρία ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε. και που εξορύχτηκε από τα Μεταλλεία Ευβοίας (ΜΕΕ) στην περιοχή Βρυσάκια. Προτού πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε πειραματική διεργασία, είναι απαραίτητο να γίνει μηχανική προπαρασκευή της πρώτης ύλης, καθώς αρχικά βρισκόταν σε σε χονδρομερή τεμάχια.



Εικόνα 6.1. Χονδρομερές ακατέργαστο μετάλλευμα λατερίτη από τα βρυσάκια, Εύβοιας.

6.1.2 Θραύση και λειοτρίβιση

Για την πραγματοποίηση των κατεργασιών της θραύσης και της λειοτρίβισης, αξιοποιήθηκε ο εργαστηριακός εξοπλισμός του εργαστηρίου Μηχανικής Προπαρασκευής και Εμπλουτισμού μεταλλευμάτων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών. Το πρώτο βήμα ήταν η ελάττωση του μεγέθους του λατερίτη ώστε από χονδρόκοκκο, να αποκτήσει κατάλληλη κοκκομετρία, πιο λεπτομερή, για τις επόμενες διεργασίες. Όσον αφορά την ελάττωση του μεγέθους, χρησιμοποιήθηκαν εργαστηριακοί θραυστήρες σιαγόνων, όπου εισήχθησαν περίπου 10 κιλά μεταλλεύματος. Το λήφθέν μετάλλευμα είχε μέγεθος μικρότερο των 250 μm. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε

λειοτριβίση με χρήση LabTechnics LM2 Laboratory Pulverising Mill, με μέγιστο μέγεθος κόκκων 63 μm .



Εικόνα 6.2. Εργαστηριακός θραυστήρας σιαγόνων (αριστερά) και συσκευή Lab Technics LM2 Laboratory Pulverising Mill (δεξιά).

6.2 Δειγματοληψία

Μετά το πέρας της μηχανική προπαρασκευής, ακολούθησε η απαραίτητη αντιπροσωπευτική δειγματοληψία, η οποία έγινε με τον εργαστηριακό δειγματολήπτη Jones. Η πρώτη ύλη, τροφοδοτείται στο μηχάνημα, διαχωρίζεται με τυχαίο τρόπο σε δύο ισοβαρή υποδείγματα από τα οποία στη συνέχεια επιλέγεται η μία για να επαναληφθεί η διαδικασία μέχρι την τελική ποσότητα που επιθυμείται. Τα εναπομείναντα δείγματα αποτελούν το αντίδειγμα. Το τελικό παραληφθέν δείγμα, το οποίο χρησιμοποιήθηκε εν τέλη ως η πρώτη ύλη των πειραμάτων ζυγίστηκε ως το 1/8 της αρχικής ποσότητας και ήταν περίπου 1kg.



Εικόνα 6.3. Δείγμα του μεταλλεύματος μετά τις κατεργασίες θραύσης και λειοτριβίσης.

6.3 Χημική ανάλυση

Στη συνέχεια, χρειάζεται το δείγμα να υποστεί χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής και της χημικής του σύστασης. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν οι μέθοδοι φθορισμού ακτίνων (XRF) καθώς, η μέθοδος υγρής χημικής διαλυτοποίησης (σύντηξη με βόρακα) και στη συνέχεια ποσοτική ανάλυση σε φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης AAS για ακριβέστερα αποτελέσματα.

6.3.1 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF) είναι μία αναλυτική τεχνική που εφαρμόζεται ευρέως στην επιστημονική κοινότητα και στη βιομηχανία για την ανάλυση χημικής σύνθεσης υλικών. Κατά τη λειτουργία της, η τεχνική XRF βασίζεται στην ικανότητα ορισμένων χημικών στοιχείων να εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία φθορισμού όταν εκτίθενται σε ακτίνες X υψηλής ενέργειας. Η διαδικασία ανάλυσης ξεκινά με τη χρήση μιας πηγής ακτινοβολίας X, η οποία συνήθως είναι ένας ακτινοβολητής με γνωστές γραμμές εκπομπής. Οι ακτίνες X διεισδύουν στο δείγμα και αλληλεπιδρούν με τα ατομικά στοιχεία που περιέχονται σε αυτό. Αυτή η αλληλεπίδραση οδηγεί στην εκπομπή ακτινοβολίας φθορισμού με χαρακτηριστικές ενεργειακές γραμμές, οι οποίες καταγράφονται από έναν ανιχνευτή. Με την ανάλυση των ενεργειακών γραμμών, μπορεί να προσδιοριστεί η παρουσία και η συγκέντρωση χημικών στοιχείων στο δείγμα. Αυτό επιτυγχάνεται με τη σύγκριση των ενεργειακών γραμμών που προκύπτουν από το δείγμα με γνωστά πρότυπα.

Η μέθοδος XRF είναι γρήγορη, μη καταστροφική και μπορεί να χρησιμοποιηθεί επί τόπου για ανάλυση υλικών. Η τεχνική XRF έχει εφαρμογές σε πολλούς τομείς, όπως η ανακύκλωση υλικών, η γεωχημεία, η αρχαιολογία, η μεταλλουργία και η ποιότητα τροφίμων. Αποτελεί πολύτιμο εργαλείο για την παρακολούθηση και τον προσδιορισμό της σύνθεσης υλικών που είναι σημαντικά για την ποιότητα, την ασφάλεια και την απόδοση προϊόντων στην καθημερινή ζωή.

6.3.2 Μέθοδοι διαλυτοποίησης – Σύντηξη με βόρακα

Οι μέθοδοι διαλυτοποίησης και στη συνέχεια ενόργανης ανάλυσης των υγρών δειγμάτων που προκύπτουν αποτελούν μια περισσότερο ασφαλή μέθοδο ανάλυσης στερεών δειγμάτων. Επιλέχθηκε η μέθοδος σύντηξης με βόρακα για τη διαλυτοποίηση του δείγματος. Ζυγίστηκαν 1,2g μίγματος αποτελούμενο από Na_2CO_3 , K_2CO_3 και $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ σε ίσες αναλογίες, καθώς και 0,1g από το μέταλλευμα του λατερίτη με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων. Το αντιδραστήριο και το δείγμα τοποθετούνται σε καθαρή πλατίνα όπου και πραγματοποιείται πολλή καλή ομογενοποίηση τους με ανάδευση του μίγματος. Το μίγμα μαζί με την πλατίνα εισάγονται σε προθερμασμένο φούρνο στους 1000°C όπου και παραμένουν για συνολικό χρόνο μίας ώρας. Με το πέρας της σύντηξης, απομακρύνεται η πλατίνα και τοποθετείται σε ζέον ποτήρι ζέσεως που περιέχει διάλυμα HCl 37% ώστε να διαλυτοποιηθεί το τήγμα. Αφού μειωθεί η θερμοκρασία του διαλύματος ακολουθεί ογκομέτρηση στα 200 ml και διήθηση για αποτροπή ενδεχόμενων σωματιδίων που δεν έχουν διαλυτοποιηθεί κατά την σύντηξη και που θα επηρεάσουν τις χημικές αναλύσεις.

Τέλος, πραγματοποιούνται οι αραιώσεις του τελικού διαλύματος σε αναλογίες 1:10, 1:100, 1:10 Cs, 1:100 Cs με την μικρή ποσότητα κεσίου σε δύο αραιώσεις να βοηθάει στην ανίχνευση ορισμένων στοιχείων, και οδηγούνται προς χημική ανάλυση (Richardson, 2003).

6.4 Ορυκτολογική ανάλυση

Για τον προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων του νικελιούχου μεταλλεύματος, έγινε χρήση του περιθλασίμετρου ακτίνων MiniFlex 600 της Rigaku, εφοδιασμένο με λυχνία χαλκού ισχύος 600W. Λεπτομέρειες της μεθόδου XRD και των εφαρμογών της δίδονται στο Παράρτημα. Η ποιοτική ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης υλοποιήθηκε στο λογισμικό DIFFRAC. EVA V5.1 της Bruker.

Προκειμένου να γίνει η ποσοτική ανάλυση των φάσεων που υπάρχουν στο υλικό, πριν και μετά τις διεργασίες φρύξης εφαρμόστηκε η μέθοδος Rietveld refinement με τη χρήση του λογισμικού DIFFRAC.TOPAS V6 της Bruker. Κατά την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν τα πρότυπα φάσεων από τις βάσεις δεδομένων PDF-4+ 2022 και PDF-4 Minerals 2022 της ICDD. Η μέθοδος Rietveld αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο ανάλυσης πολυκρυσταλλικών υλικών και έχει ευρεία εφαρμογή στην κρυσταλλογραφία.

Η μέθοδος Rietveld λειτουργεί προσαρμόζοντας ένα μαθηματικό μοντέλο στα πειραματικά δεδομένα από ένα προβολικό διάγραμμα διάθλασης, όπως αυτά που προέκυψαν από τις αναλύσεις XRD. Στόχος είναι η προσδιορισμός της τρισδιάστατης κατανομής των ηλεκτρονίων στον κρυσταλλικό χώρο και οι θέσεις των ατόμων στον κρυσταλλικό πλέγμα.

Συγκεκριμένα, η μέθοδος Rietveld αναλύει τα πειραματικά δεδομένα του προβολικού διαγράμματος διάθλασης για ένα συγκεκριμένο κρυσταλλικό υλικό και προσαρμόζει μια θεωρητική καμπύλη διάθλασης στα δεδομένα. Αυτή η καμπύλη περιλαμβάνει πληροφορίες σχετικά με τη θέση και την ένταση των διάφορων διακυμάνσεων της πυκνότητας ηλεκτρονίων στον κρυσταλλικό χώρο. Καθώς η μέθοδος προσαρμόζει τη θεωρητική καμπύλη στα πειραματικά δεδομένα, μπορεί να προσδιορίσει τις δομικές παραμέτρους του κρυσταλλικού υλικού με υψηλή ακρίβεια.

Με αυτήν την μέθοδο, είναι δυνατόν να αναλυθεί λεπτομερώς τη δομή ενός κρυσταλλικού υλικού, προσδιορίζοντας τις θέσεις των ατόμων, τις θέσεις των πυρήνων, τις θέσεις των στοιχείων του πλέγματος και άλλες δομικές παραμέτρους της κρυσταλλικής δομής. Αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην επιστήμη των υλικών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσδιορισμό δομικών ιδιοτήτων υλικών, όπως κρυσταλλικές δομές, τάσεις παραμόρφωσης και μετατροπές φάσης. Με βάση τα αποτελέσματα της μπορεί να προσεγγιστεί με αρκετή ακρίβεια η ορυκτολογική σύσταση υλικού που αποτελείται από μίγμα κρυσταλλικών φάσεων

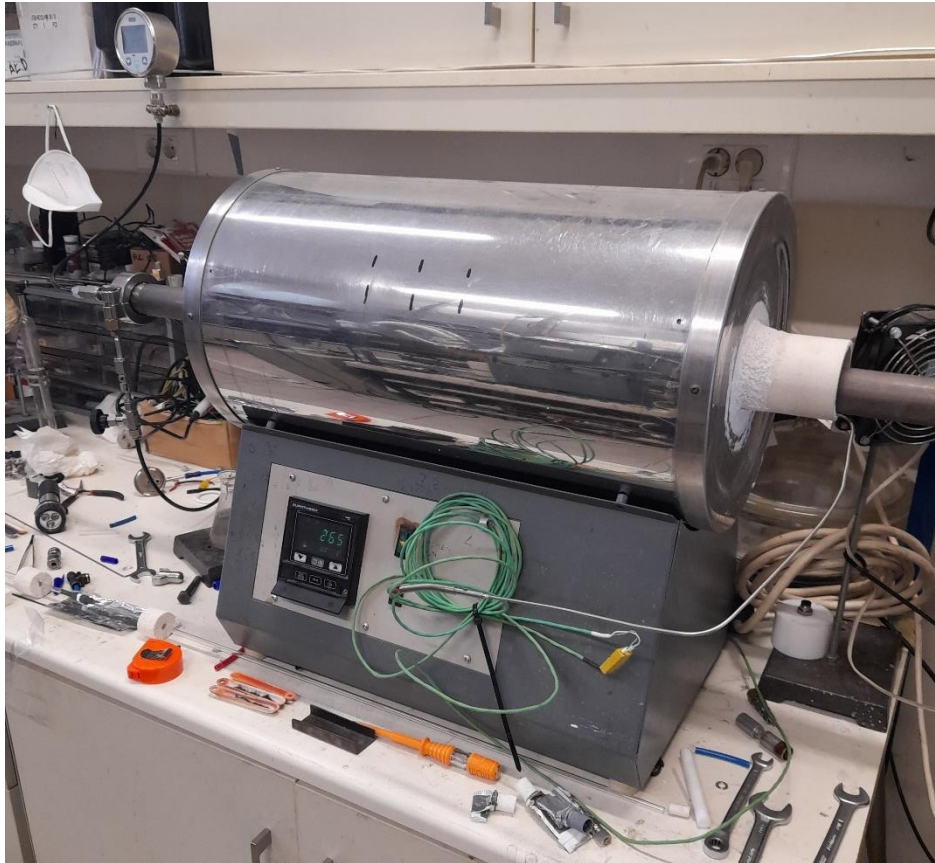
6.5 Πειραματική διάταξη δοκιμών αναγωγικής φρύξης με υδρογόνο

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα αναγωγικής φρύξης μεταλλευμάτων χρησιμοποιώντας υδρογόνο ως αναγωγικό μέσο σε μίγμα αζώτου - υδρογόνου. Αυτά τα πειράματα διεξήχθησαν στο χώρο του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ". Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει τα εξής κύρια στοιχεία:

1. **Σωληνωτή κάμινος:** Η κάμινος αυτή είναι εξοπλισμένη με ηλεκτρικές αντιστάσεις που χρησιμοποιούνται για να εξασφαλιστεί ομοιόμορφη θερμοκρασία μέσα στον θάλαμο όπου βρίσκεται το αλουμινένιο σκαφίδο και το υλικό που πρόκειται να υποστεί αναγωγή. Τα άκρα του φούρνου σφραγίζονται κατά τη λειτουργία του για να αποτραπούν διαρροές και απώλειες υλικού. Επιπλέον, στα άκρα του φούρνου υπάρχουν σωλήνες για την εισροή και την εκροή του αναγωγικού αερίου.
2. **Σκαφίδιο αλουμίνιας (δειγματοφορέας):** Το σκαφίδο αυτό είναι κατασκευασμένο από αλουμίνιο και έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες και να μην υποστέλλεται ή υφίσταται παραμορφώσεις όταν έρχεται σε επαφή με το υδρογόνο και τα υπόλοιπα αέρια. Το σκαφίδο τοποθετείται στην σωληνωτή κάμινο στο κέντρο της προκειμένου να γίνει η άνοδος της θερμοκρασίας του υλικού και η αναγωγική φρύξη του.
3. **Ηλεκτρικός πίνακας ελέγχου:** Ο ηλεκτρικός πίνακας ελέγχου χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, της αναλογίας των αερίων που εισέρχονται στο φούρνο, καθώς και της διάρκειας του πειράματος. Αυτός ο πίνακας επιτρέπει την προσαρμογή και τον έλεγχο των παραμέτρων που επηρεάζουν τη διαδικασία αναγωγής.

Με αυτήν την εξοπλισμένη πειραματική διάταξη, είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν πειράματα αναγωγικής φρύξης με ελεγχόμενες συνθήκες, οι οποίες είναι απαραίτητες για τη μελέτη της διαδικασίας αναγωγής των μεταλλευμάτων.

Στις παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η σωληνωτή κάμινος σε λειτουργία το σκαφίδο αλουμίνιας με το υλικό προς αναγωγή.



Εικόνα 6.4. Η σωληνωτή κάμινος που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα, σε λειτουργία.



Εικόνα 6.5. Σκαφίδιο αλουμίνας με το προς αναγωγή υλικό

6.6 Πειραματικός σχεδιασμός

Οι μεταβλητές που εξετάστηκαν ως προς την επίδραση τους στην αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος με υδρογόνο περιλαμβάνονται:

(α) Η **θερμοκρασία**: Εκτελέστηκαν πέντε (5) πειραματικές δοκιμές σε θερμοκρασίες 300, 350, 400, 450 και 500 °C. Ο χρόνος αντίδρασης διατηρήθηκε σταθερός ίσος με 2 ώρες

(β) Η **χρονική διάρκεια της φρύξης**: Διενεργήθηκαν τέσσερις (4) συνολικά πειραματικές δοκιμές διάρκειας 30, 60, 120 και 240 ωρών. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία 500 °C.

6.7 Πειραματική διαδικασία

Για κάθε πείραμα, χρησιμοποιήθηκαν 4 γραμμάρια δείγματος λατερίτη, τα οποία τοποθετήθηκαν στο σκαφίδιο (χωνευτήριο) αλουμίνας. Στη συνέχεια, το χωνευτήριο αλουμίνας τοποθετήθηκε στο φούρνο για τη διεξαγωγή του κάθε πειράματος. Η όλη πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Αρχικά, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε **προθέρμανση** στους 110 °C. Αυτή η διαδικασία είχε ως στόχο την εξάτμιση οποιασδήποτε υγρασίας παραμένει από τα προηγούμενα στάδια προπαρασκευής των δειγμάτων.
2. Ακολούθησε η τοποθέτηση του σκαφιδίου με τον λατερίτη στη σωληνωτή κάμινο.
3. Στεγανή σφράγιση των άκρων της καμίνου
4. Διοχέτευση του εσωτερικού χώρου του φούρνου με αέριο άζωτο, προκειμένου να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας, αποτρέποντας έτσι τυχόν αυτανάφλεξη του υδρογόνου σε περίπτωση επαφής με οξυγόνο.
5. Μετά από δέκα λεπτά, καθώς όλος ο αέρας είχε απομακρυνθεί, ξεκίνησε η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι να φτάσει στην επιθυμητή τιμή.
6. Στη συνέχεια, άρχισε η εισροή του αερίου μίγματος υδρογόνου / άζωτου σε αναλογία 60/240 αντίστοιχα. Τα αέρια ήταν σε περίσσεια 200% ως προς την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα του υδρογόνου για να ολοκληρωθεί η

πλήρης αναγωγή του λατερίτη προς μεταλλικές φάσεις και εισέρχονταν στο φούρνο με ροή 300 ml/min.

7. Το πείραμα ολοκληρώθηκε κατόπιν της λήξης του χρόνου, με τη διακοπή της ροής του υδρογόνου, και φυσική ψύξη του φούρνου ώστε να φτάσει στη θερμοκρασία δωματίου, διατηρώντας συνεχή εισροή αζώτου.

6.8 Μέθοδοι ανάλυσης των φρυγμάτων.

Στο φρύγμα που προέκυψε μετά από κάθε πειραματική δοκιμή ακολούθησε:

- (α) Ορυκτολογική ανάλυση με XRD
- (β) Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld
- (γ) Ταυτοποίηση των ειδών του σιδήρου στο φρύγμα με τη μέθοδο Mössbauer

Επιπλέον, προκειμένου να αξιολογηθεί περαιτέρω η φρύξη λατεριτών με υδρογόνο, πραγματοποιήθηκε και δοκιμή εκχύλισης με δύο (2) διαλύματα οξέων (διάλυμα HCl και H₂SO₄) σε ένα μόνο δείγμα φρυγματος, που αντιστοιχεί στη δοκιμή φρύξης στους 500°C για 2 ώρες, όπως αυτή παρουσιάζεται στη συνέχεια. Στο δείγμα αυτό προηγήθηκε η υγρή χημική του ανάλυση σύμφωνα με τη διαδικασία της παραγράφου 6.3.2. Στην περίπτωση αυτή διαλυτοποιήθηκε 0,1082 g του δείγματος και το διάλυμα που προέκυψε οδηγήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 200 ml στο οποίο έγιναν χημικές αναλύσεις στην Ατομική Απορρόφηση.

6.8.1 Ανάλυση με μέθοδο Mössbauer για σταθερό χρόνο

Πέραν από την ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις με τη μέθοδο φασματοσκοπίας Mössbauer για τον προσδιορισμό των ειδών του σιδήρου στο αρχικό δείγμα αλλά και στα φρύγματα.

Η μέθοδος Mössbauer spectroscopy είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταλλικών ατόμων με τα πυρήνα τους σε συγκεκριμένα χημικά περιβάλλοντα. Αυτή η τεχνική είναι κυρίως εφαρμόσιμη σε μεταλλικά συστήματα, κυρίως στα μεταλλικά ισότοπα με κυρίαρχη χρήση στον χώρο της χημείας και της φυσικής. Η μέθοδος Mössbauer spectroscopy λειτουργεί με τη χρήση πυρηνικής απορρόφησης ακτίνων γ. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, τα μεταλλικά άτομα απορροφούν και εκπέμπουν γ-ακτίνες, και η ενέργεια τους εξαρτάται από το χημικό περιβάλλον και την ατομική διάταξη των μεταλλικών ατόμων. Αυτό επιτρέπει να μελετηθούν οι κβαντικές καταστάσεις των πυρήνων και να παραχθούν πληροφορίες σχετικά με τις δομικές και χημικές ιδιότητες των μετάλλων.

Η μέθοδος Mössbauer spectroscopy είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μελέτη του σιδήρου και των σιδηρούχων υλικών. Κατά τη χρήση αυτής της τεχνικής για το σίδηρο, μπορούν να παραχθούν πληροφορίες σχετικά με την ατομική διάταξη και τις ηλεκτρονικές καταστάσεις των σιδηρούχων ατόμων στο υλικό. Συγκεκριμένα, η Mössbauer spectroscopy μπορεί να μας παρέχει πληροφορίες για τις εξής πτυχές του σιδηρού:

1. **Χημική Φύση:** Μπορεί να διαφοροποιήσει τον σίδηρο σε διάφορες χημικές καταστάσεις, όπως Fe²⁺ και Fe³⁺, και να παρακολουθήσει το ποσοστό των διάφορων

καταστάσεων. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην κατανόηση των χημικών αλληλεπιδράσεων του σιδήρου σε ένα υλικό.

2. **Δομική Διάταξη:** Μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη δομική διάταξη των ατόμων σιδήρου στο υλικό. Αυτό είναι σημαντικό για την κατανόηση της μικροδομής του υλικού.
3. **Μαγνητικές Ιδιότητες:** Μπορεί να μελετήσει τις μαγνητικές ιδιότητες του σιδήρου, όπως η μαγνητική στιγμή και η θερμική διανομή των μαγνητικών ιδιοτήτων σε διάφορες θερμοκρασίες.

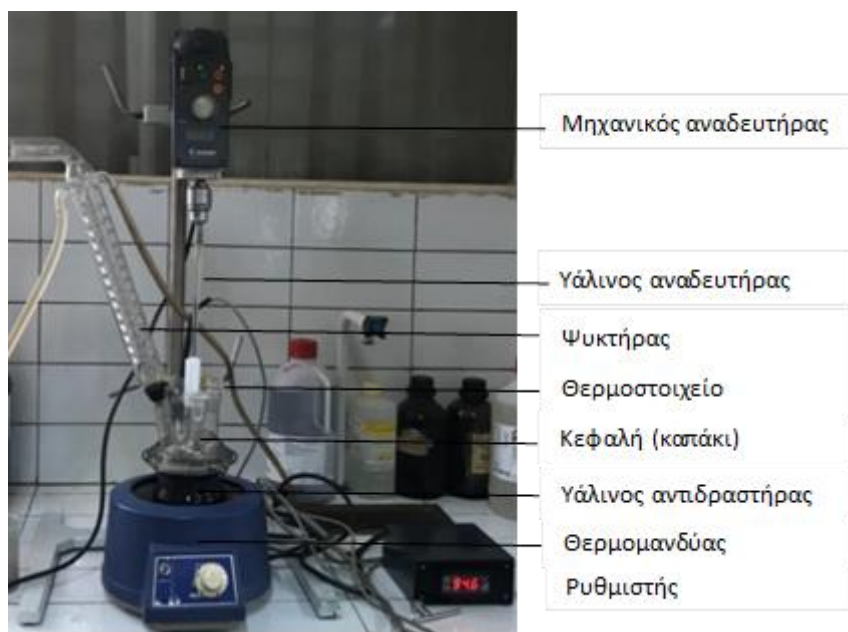
Με αυτόν τον τρόπο, η Mössbauer spectroscopy παρέχει αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με τον σίδηρο και τις σιδηρούχες ενώσεις, βοηθώντας στην κατανόηση των ιδιοτήτων και των χημικών διεργασιών που σχετίζονται με αυτά τα υλικά.

6.8.2 Δοκιμές εκχύλισης

Προκειμένου να εξαχθούν αρχικά συμπεράσματα για τις αλλαγές που υπεισέρχονται στις πρώτες ύλες κατά την φρύξη κυρίως όσον αφορά την εκχυλισσιμότητα στοιχείων ενδιαφέροντος όπως το Ni και το Co αλλά και ο σίδηρος και το μαγνήσιο, πραγματοποιήθηκε μια δοκιμή εκχυλισσιμότητας στο φρύγμα που παρήχθη μετά από αναγωγή στη σωληνωτή κάμινο στους 500 °C για 2 ώρες.

Για την εκτέλεση της δοκιμής εκχυλισσιμότητας με θειικό οξύ ελήφθη μία μικρή ποσότητα φρύγματος ίση με 1,62 g που προστέθηκε σε υάλινο εκχυλιστήρα των 250 ml (Εικόνα 6.6) όπου είχε ήδη προστεθεί διάλυμα θειικού οξέος που παρήχθη με την προσθήκη 0,88 ml διαλύματος πυκνού H₂SO₄ (18 M) σε 100 ml νερού. Από τον εκχυλιστήρα λαμβανόταν δείγματα υγρού ανά 45 min, στα οποία γίνονταν μετρήσεις pH και στη συνέχεια διηθούνταν ώστε να απομακρύνονται οι στερεές φάσεις, πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις 20 και 100 φορές και γινόταν χημική ανάλυση στα στοιχεία ενδιαφέροντος με τη μέθοδο της Ατομικής Απορρόφησης. Μετά τη λήψη των δύο πρώτων δειγμάτων και επειδή εκτιμήθηκε ότι χρειάζεται επιπλέον ποσότητα οξέος, γινόταν η προσθήκη σε κάθε δειγματοληψία 0,88 ml διαλύματος πυκνού H₂SO₄. Σημειώνεται ότι η ποσότητα του θειικού οξέος υπολογίστηκε αρχικά θεωρητικά με βάση την απαιτούμενη ποσότητα για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις, και προστέθηκε επιπλέον περίσσεια 10%.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και σε δεύτερη δοκιμή εκχύλισης όπου χρησιμοποιήθηκε 1,5 g στερεού λατερίτη στο οποίο προστέθηκε διάλυμα HCl που παρήχθη με την προσθήκη 2,5 ml διαλύματος πυκνού HCl (12 M) σε 100 ml νερό. Και σε αυτήν την περίπτωση η προσθήκη του HCl ήταν σε περίσσεια 10% της θεωρητικά απαιτούμενης. Οι συνθήκες της εκχύλισης ήταν παρόμοιες με το θειικό οξύ ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα.



Εικόνα 6.6. Διάταξη του εκχυλιστήρα

7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση του σιδηρονικελιούχου λατερίτη εκτελέστηκε με δύο τρόπους στο ίδιο δείγμα, αρχικά με την διαδικασία διαλυτοποίησης του στερεού με βόρακα μέσω σύντηξης και με τη μέθοδο φθορισμού ακτινών Χ. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις μετρήσεις παρουσιάζονται ως εξής:

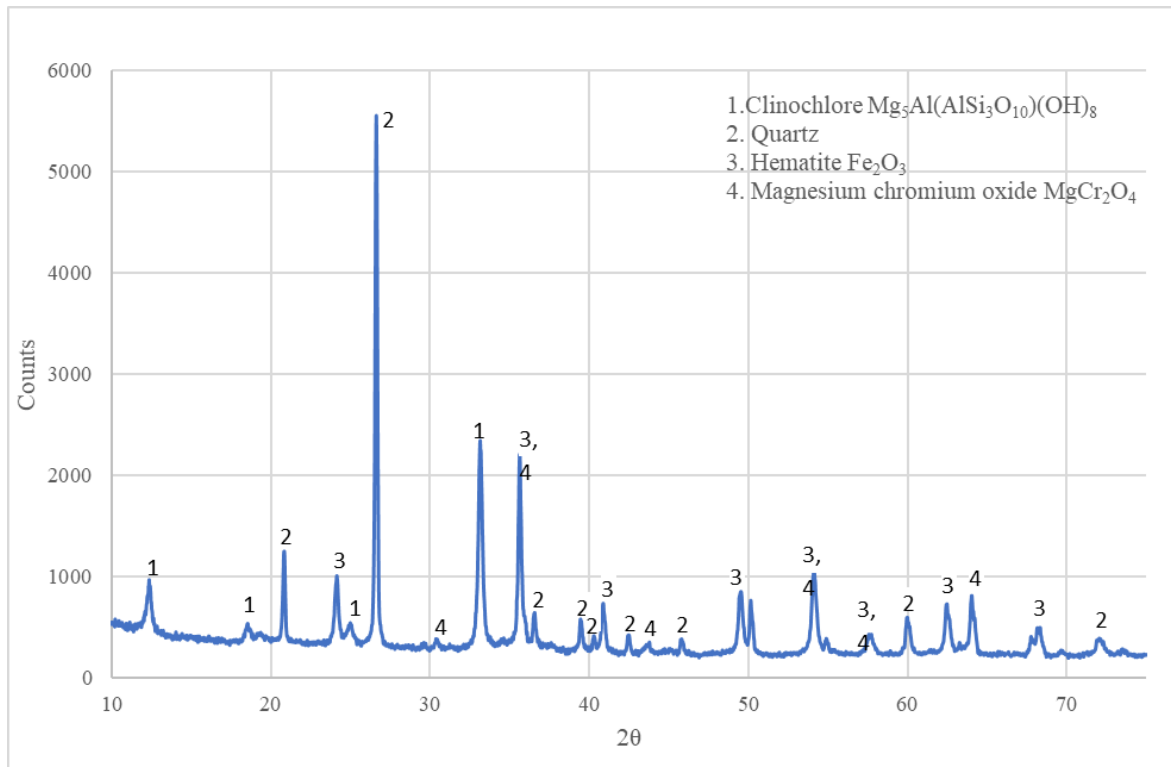
Πίνακας 7.1. Ποσοστιαία σύσταση χημικών στοιχείων (%) από την σύντηξη με βόρακα και από τη μέθοδο XRF

<i>Χημικό στοιχείο</i>	<i>Σύντηξη με Βόρακα (%)</i>	<i>XRF (%)</i>
Ca	0,71	0,45
Fe	42,10	30,10
Mg	2,71	4,29
Ni	1,18	1,086
Co	0,06	0,079
Cr	2,36	1,7
Mn	0,11	0,08
Al	2,45	2,043
Si	20,33	15,00

Το μετάλλευμα όπως φαίνεται διαθέτει μια χαμηλή προς μεσαία περιεκτικότητα σε νικέλιο και χαρακτηρίζεται αρκετά φτωχό σε κοβάλτιο. Για τα στοιχεία Ni και Co τα ποσοστά και στις δύο μεθόδους εμφανίζουν μια λογική συμφωνία. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ατομική απορρόφηση χαρακτηρίζονται ως περισσότερο ακριβή και αξιόπιστα, ενώ τα αποτελέσματα του XRF διαφοροποιούνται σημαντικά κυρίως για την περίπτωση του Fe και του Si, γιατί δεν έχει γίνει ρύθμιση (calibration) του εξοπλισμού για αυτά τα συγκεκριμένα μεταλλεύματα. Όλοι οι υπολογισμοί που απαιτήθηκαν στις επόμενες δοκιμές εκχύλισης βασίζονται στην χημική σύσταση που παρουσιάζεται από τα αποτελέσματα της μεθόδου AAS με εξαίρεση αυτήν για το σίδηρο που έχει ληφθεί ως ορθό το αποτέλεσμα του XRF.

7.2 Ορυκτολογική ανάλυση – Μέθοδος XRD

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του αρχικού δείγματος λατερίτη από την περιοχή Βρυσάκια των Μεταλλείων Ευβοίας δίδεται στο επόμενο σχήμα

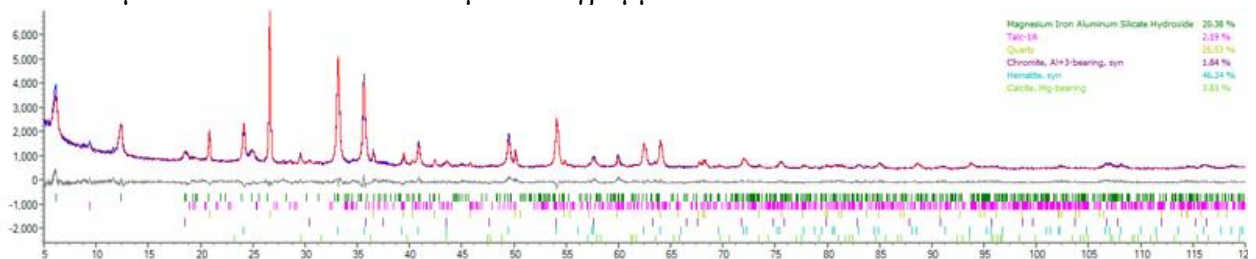


Σχήμα 7.1. Ορυκτολογική ανάλυση πρώτης ύλης λατερίτη

Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό οι κυριότερες ορυκτές φάσεις που εντοπίζονται είναι το κλινόχλωρο $Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$, ο χαλαζίας SiO_2 , ο αιματίτης Fe_2O_3 όπως και οξείδια μαγνησίου χρωμίου $MgCr_2O_4$.

7.3 Ορυκτολογική ανάλυση – Μέθοδος Rietveld

Τα αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld που έγινε στο δείγμα λατερίτη έδωσε τα αποτελέσματα που δίδονται στο επόμενο διάγραμμα



Σχήμα 7.2. Αποτελέσματα Rietveld για το μέταλλευμα.

Με τα αποτελέσματα να συνοψίζονται στον επόμενο Πίνακα

Πίνακας 7.2. Αποτελέσματα μεθόδου Rietveld για το μετάλλευμα

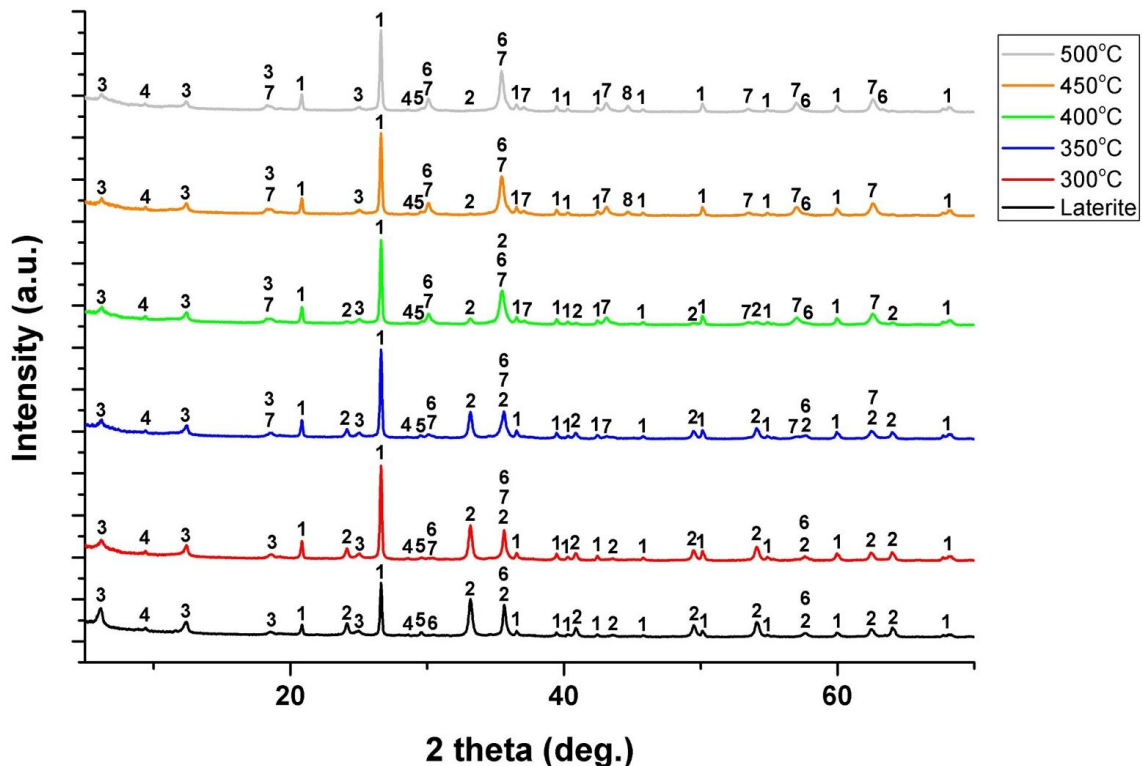
Ορυκτό	Ποσοστό (%)
Αιματίτης	46,2
Χλωρίτης	20,4
Χαλαζίας	25,5
Χρωμίτης	1,84
Τάλκης	2,19
Μαγνησιούχος ασβεστίτης	3,83

Όπως εμφανίζεται στον Πίνακα, η συμμετοχή του σιδήρου στο μετάλλευμα είναι με τη μορφή του αιματίτη, σε ποσοστά περίπου 46,2%, ακολουθούμενη από τον χλωρίτη και χαλαζία σε ποσοστά της τάξης των 25%. Με τη μέθοδο Rietveld ταυτοποιήθηκαν δύο ακόμα φάσεις: ο τάλκης και ο μαγνησιούχος ασβεστίτης σε μικρά όμως ποσοστά και επομένως με μεγάλη αβεβαιότητα ως προς την ποσοτικοποίηση τους.

7.4 Αποτελέσματα δοκιμών φρύξης

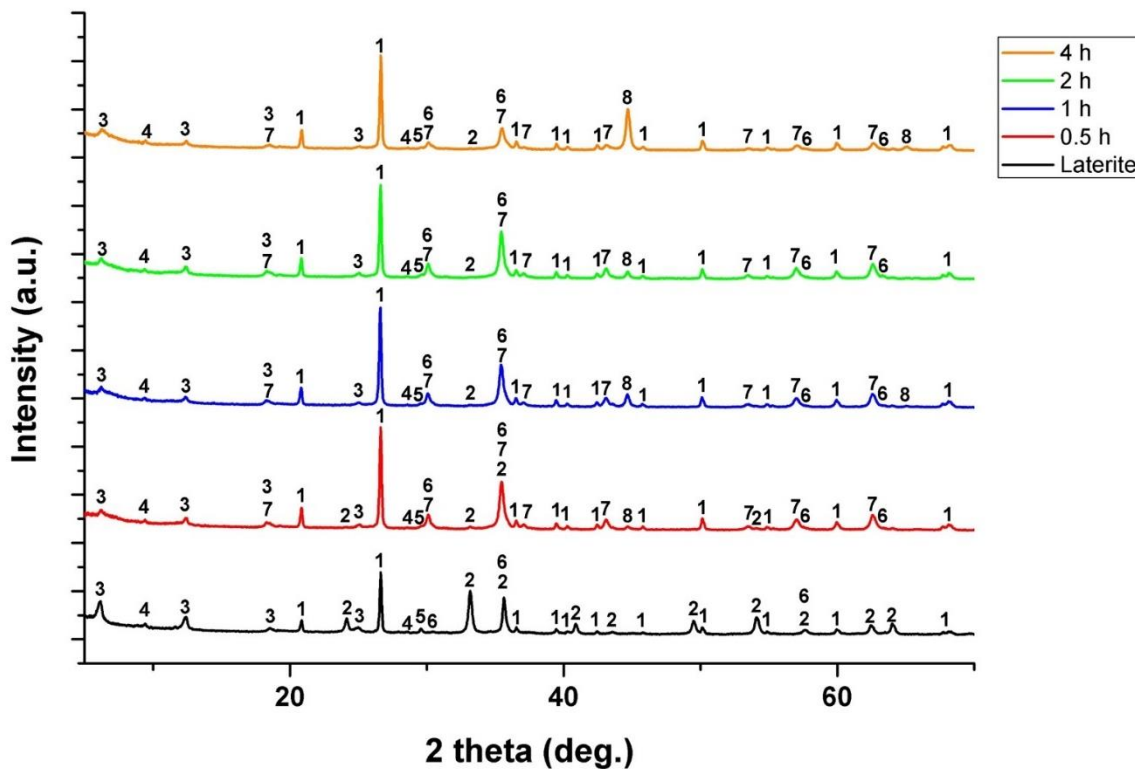
7.4.1 Ορυκτολογικές φάσεις φρυγμάτων (XRD)

Στα δείγματα, μετά το πέρας της αναγωγής, υπέστησαν ανάλυση με τη μέθοδο XRD, τα αποτελέσματα της οποίας δίνονται στην παρακάτω εικόνα για διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικό χρόνο διάρκειας του πειράματος, αντίστοιχα.



Σχήμα 7.3. Αποτελέσματα XRD για θερμοκρασίες 300-500 °C (t=2h) (1-Χαλαζίας, 2-Αιματίτης, 3-Χλωρίτης, 4-Τάλκης, 5-Μαγνησιούχος ασβεστίτης, 6-Χρωμίτης, 7-Μαγνητίτης και 8-Μεταλλικός Σίδηρος)

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα αυτό, η κορυφή του αιματίτη (2) μειώνεται σταδιακά και πρακτικά μηδενίζεται μετά τους 400°C. Ταυτόχρονα, ανιχνεύεται μαγνητίτης (κορυφή 7) ακόμα και από τους 300°C με την ένταση του να αυξάνεται διαδοχικά μέχρι και τους 500°C. Ο μεταλλικός σίδηρος (κορυφή 8) ανιχνεύεται μόνο στους 450 και 500°C. Ο χλωρίτης (κορυφή 3) ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα, ωστόσο, η ένταση των κορυφών του μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας γεγονός που υποδηλώνει την πιθανή μερική διάσπαση του. Κάτι αντίστοιχο, δεν παρατηρείται με τον τάλκη (κορυφή 4) που η ένταση των κορυφών του είναι πολύ μικρή και δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθούν πιθανές διακυμάνσεις σε αυτές. παραμένει περίπου σταθερή. Ο χαλαζίας (κορυφή 1) ανιχνεύεται σε όλα τα φρύγματα με ένταση κορυφών υψηλότερη από τον αρχικό λατερίτη. Ο ασβεστίτης (κορυφή 5) ανιχνεύεται με μικρή ένταση κορυφής στον αρχικό λατερίτη, αλλά η ένταση του στα φρύγματα μειώνεται διαδοχικά με την αύξηση της θερμοκρασίας φρύξης, γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή μερική διάσπαση του. Τέλος, ο χρωμίτης (κορυφή 6) ανιχνεύεται με χαμηλή ένταση κορυφών που ταυτίζεται και με κορυφές άλλων φάσεων και δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στην ένταση των κορυφών.



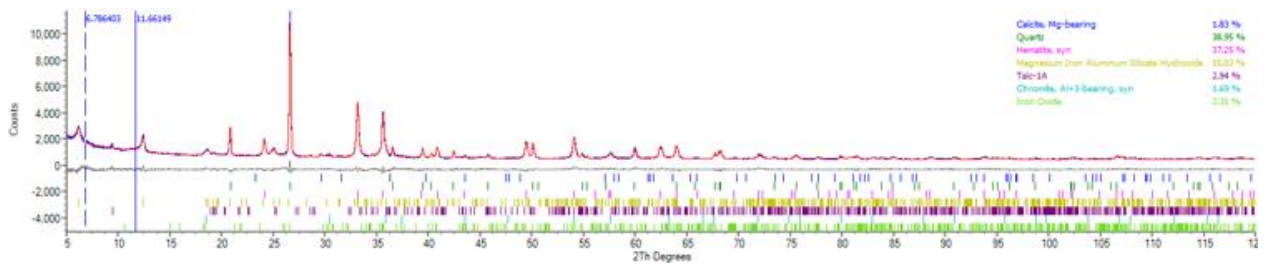
Σχήμα 7.4. Αποτελέσματα XRD για χρόνους 30 - 240 min ($T=500$ °C), (1-Χαλαζίας, 2-Αιματίτης, 3-Χλωρίτης, 4-Τάλκης, 5-Μαγνησιούχος ασβεστίτης, 6-Χρωμίτης, 7-Μαγνητίτης και 8-Μεταλλικός Σίδηρος)

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα αυτό για θερμοκρασία φρύξης 500°C η κορυφή του αιματίτη (2) μειώνεται αμέσως σε πολύ χαμηλά επίπεδα ακόμα και στα 30 min, ενώ οριακά ανιχνεύεται σε μεγαλύτερους χρόνους. Αντίθετα, εμφανίζεται μαγνητίτης (κορυφή 7) ακόμα και σε χρόνο αντίδρασης 30 min. Ο μεταλλικός σίδηρος (κορυφή 8) ανιχνεύεται επίσης σε χρόνο αντίδρασης 30 min, αλλά αυξάνεται η ένταση των κορυφών διαδοχικά με πάρα πολύ μεγάλη ένταση σε χρόνο αντίδρασης 240 min.. Ο χλωρίτης (κορυφή 3) ανιχνεύεται σε όλα

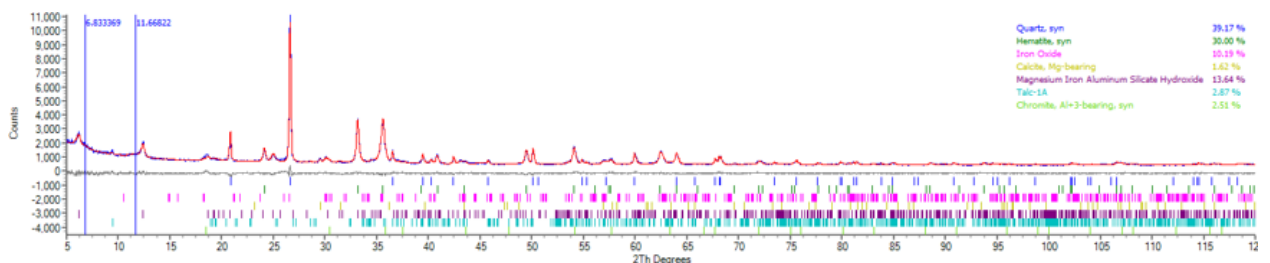
τα δείγματα, ωστόσο, η ένταση των κορυφών του μειώνεται σημαντικά με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης γεγονός που επίσης υποδηλώνει την πιθανή μερική διάσπαση του. Ως προς τον τάλκη (κορυφή 4) και με δεδομένο ότι η ένταση των κορυφών του είναι πολύ μικρή, δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθούν πιθανές διακυμάνσεις. Ο χαλαζίας (κορυφή 1) ανιχνεύεται σε όλα τα φρύγματα με ένταση κορυφών υψηλότερη από τον αρχικό λατερίτη και η ένταση της κορυφής του αυξάνει με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης. Ο ασβεστίτης (κορυφή 5) ανιχνεύεται με μικρή ένταση κορυφής στον αρχικό λατερίτη, αλλά η ένταση του στα φρύγματα μειώνεται διαδοχικά με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης, γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή μερική διάσπαση του. Τέλος, ο χρωμίτης (κορυφή 6) ανιχνεύεται με χαμηλή ένταση κορυφών που ταυτίζεται και με κορυφές άλλων φάσεων και δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στην ένταση των κορυφών.

7.4.2 Ανάλυση με μέθοδο Rietveld – Μεταβολή της Θερμοκρασίας φρύξης

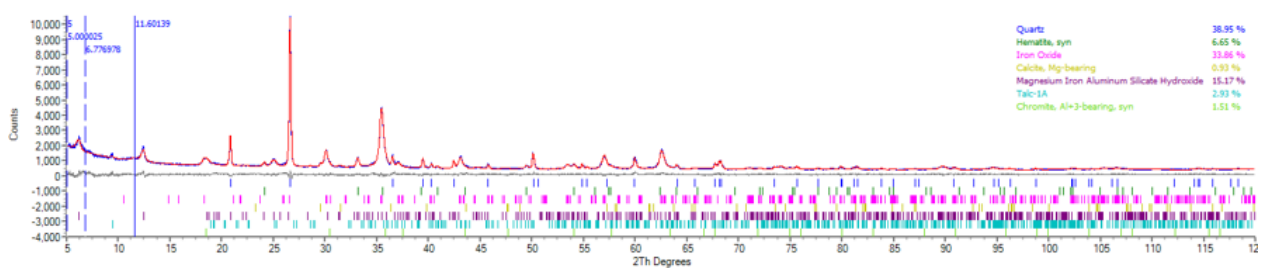
Στη συνέχεια, τα δεδομένα διαγράμματα XRD χρησιμοποιήθηκαν για να πραγματοποιηθούν αναλύσεις με τη μέθοδο Rietveld. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld για διάφορες θερμοκρασίες.



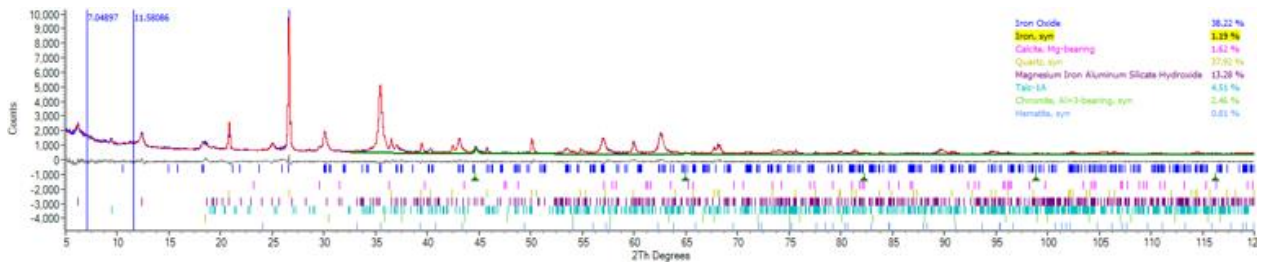
Σχήμα 7.5. Αποτελέσματα Rietveld για 300 °C



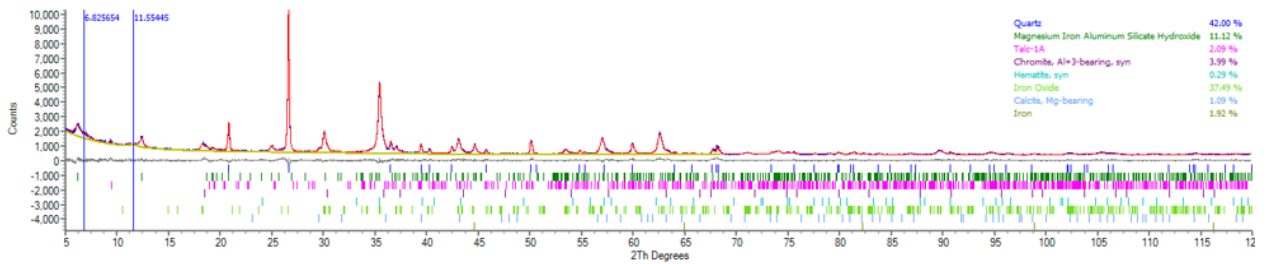
Σχήμα 7.6. Αποτελέσματα Rietveld για 350 °C



Σχήμα 7.7. Αποτελέσματα Rietveld για 400 °C



Σχήμα 7.8. Αποτελέσματα Rietveld για 450 °C

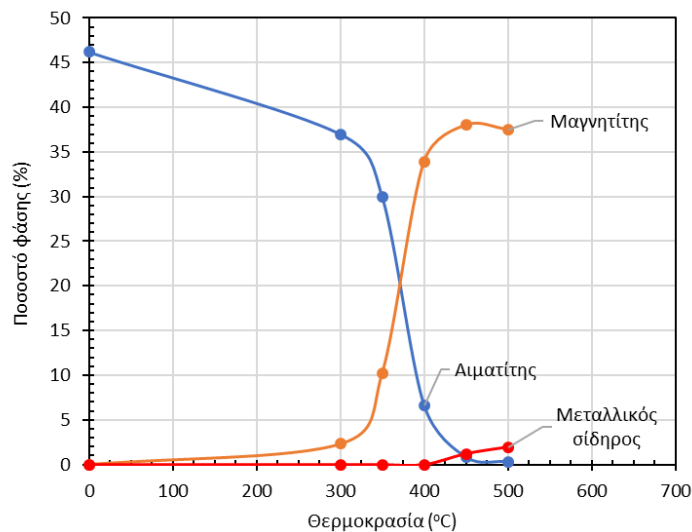


Σχήμα 7.9. Αποτελέσματα Rietveld για 500 °C

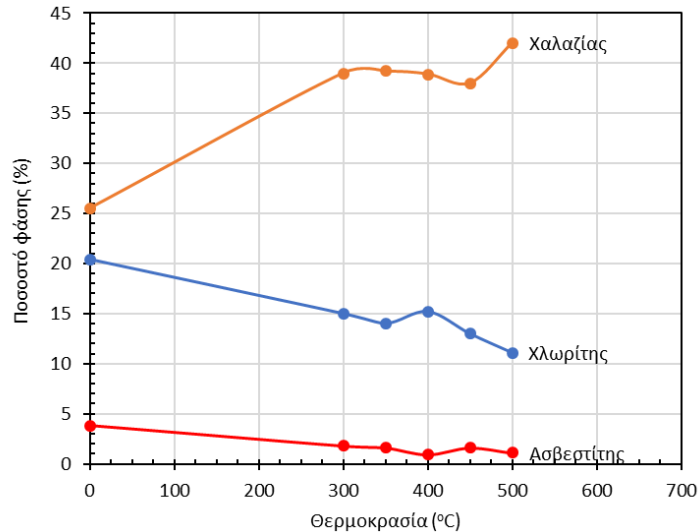
Τα αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld για τα φρύγματα που παρήχθησαν σε συγκεκριμένο χρόνο αλλά σε διάφορες θερμοκρασίες δίδονται στον επόμενο Πίνακα και σχήματα.

Πίνακας 7.3. Αποτελέσματα μεθόδου Rietveld για μεταβαλλόμενη θερμοκρασία.

Κατεργασία	Φάσεις							
	Αιματίτης	Μαγνητίτης	Μετ. Fe	Χλωρίτης	Ασβεστίτης	Χαλαζίας	Τάλκης	Χρωμίτης
Λατερίτης	46,2	0	0	20,4	3,83	25,5	2,19	1,84
300	37	2,3	0	15	1,8	39	2,9	1,7
350	30	10,2	0	14	1,62	39,2	2,9	2,5
400	6,65	33,9	0	15,2	0,93	38,9	2,9	1,51
450	0,81	38	1,19	13	1,6	38	4,5	2,5
500	0,29	37,5	1,92	11,1	1,09	42	2,1	4



Σχήμα 7.10. Μεταβολή της σύστασης των φάσεων του σιδήρου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ($t = 120 \text{ min}$)



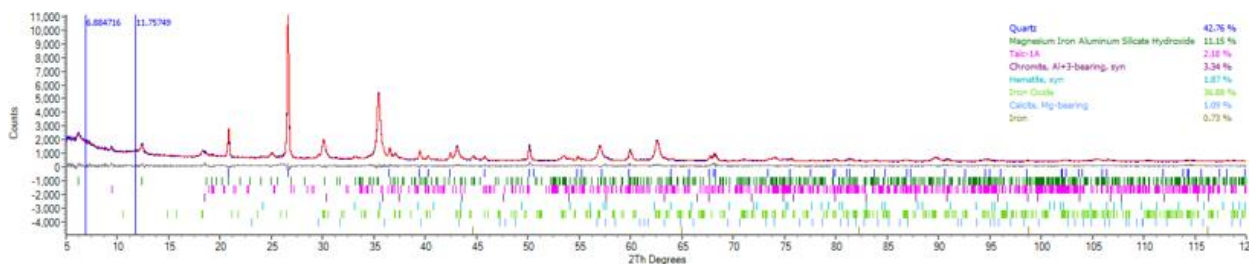
Σχήμα 7.11. Μεταβολή της σύστασης των μη σιδηρούχων φάσεων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ($t = 120 \text{ min}$)

Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης τα κύρια αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld όπως αυτή εφαρμόστηκε στα δείγματα που προέκυψαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες φρύξης, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα

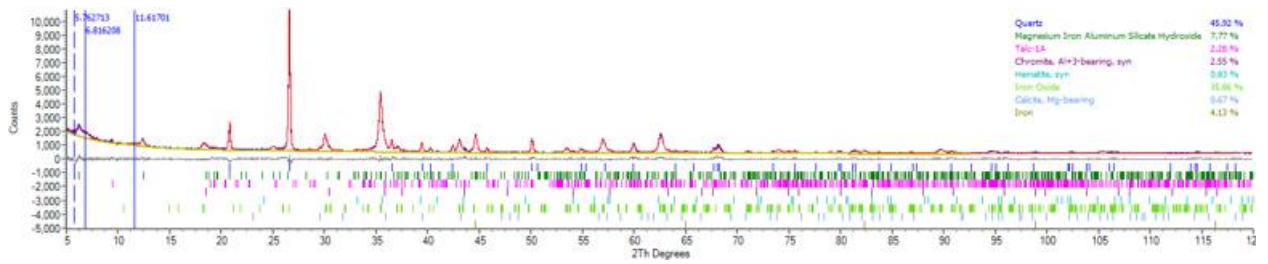
- Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε στην αναγωγή του αιματίτη προς μαγνητίτη κυρίως και στις υψηλές θερμοκρασίες προς μεταλλικό σίδηρο.
- Ο μεταλλικός σίδηρος εμφανίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 400°C
- Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε μείωση της περιεκτικότητας του χλωρίτη υποδεικνύοντας την πιθανή διάσπαση του, και ταυτόχρονα αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλαζία. Επίσης, παρατηρήθηκε μείωση της περιεκτικότητας του ασβεστίτη, που εξακολουθεί να υπάρχει ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες

7.4.3 Ανάλυση με μέθοδο Rietveld – Μεταβολή του χρόνου φρύξης

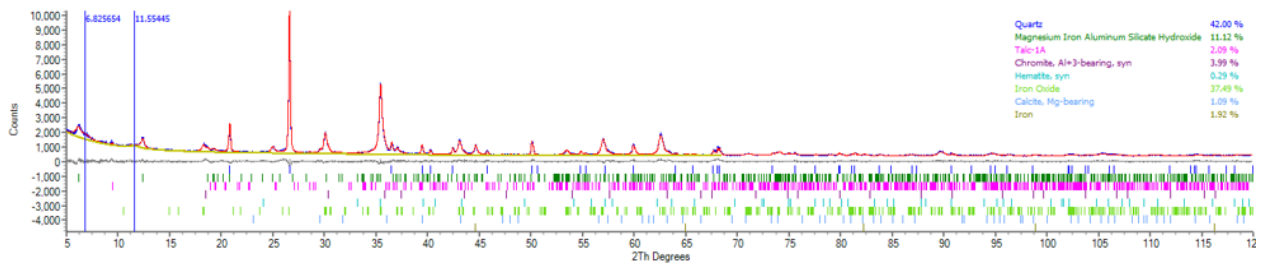
Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld Spectroscopy των φρυγμάτων που παρήχθησαν σταθερή θερμοκρασία (500°C) και μεταβαλλόμενο χρόνο διάρκειας του πειράματος από 30 λεπτά μέχρι 4 ώρες.



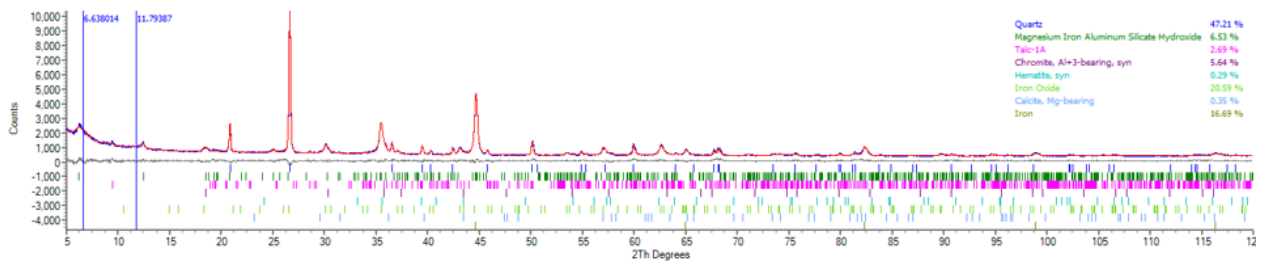
Σχήμα 7.12. Αποτελέσματα Rietveld για 0,5 min.



Σχήμα 7.13. Αποτελέσματα Rietveld για 60 min



Σχήμα 7.14. Αποτελέσματα Rietveld για 120 min

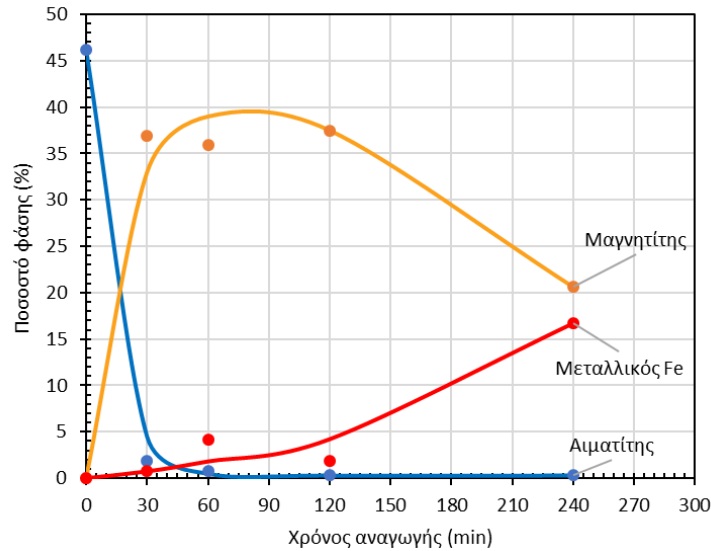


Σχήμα 7.15. Αποτελέσματα Rietveld για 240 min

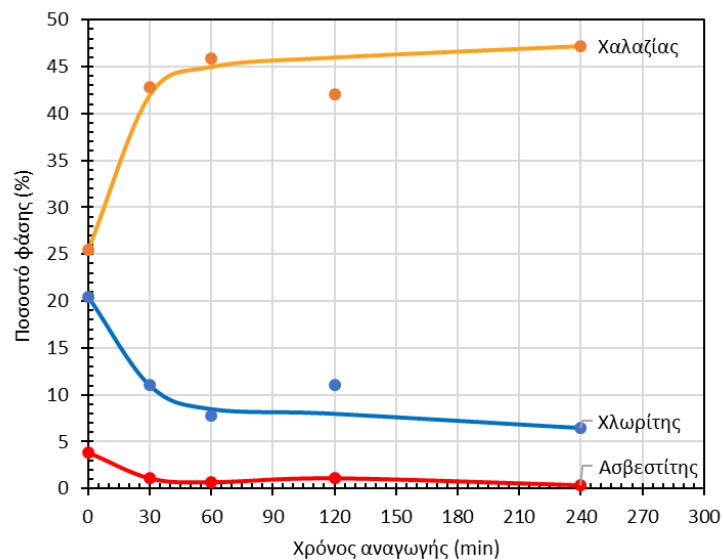
Τα αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld για τα φρύγματα που παρήχθησαν σε συγκεκριμένη θερμοκρασία αλλά σε διαφορετικούς χρόνους δίδονται στον επόμενο Πίνακα και σχήματα

Πίνακας 7.4. Αποτελέσματα μεθόδου Rietveld για μεταβαλλόμενο χρόνο.

Χρόνος (min)	Φάσεις							
	Αιματίτης	Μαγνητίτης	Μετ. Fe	Χλωρίτης	Ασβεστίτης	Χαλαζίας	Τάλκης	Χρωμίτης
Λατερίτης 0	46,2	0	0	20,4	3,83	25,5	2,19	1,84
30	1,87	36,9	0,73	11,1	1,09	42,8	2,2	3,3
60	0,83	35,9	4,13	7,8	0,67	45,9	2,9	2,5
120	0,29	37,5	1,92	11,1	1,09	42	2,1	4
240	0,29	20,6	16,69	6,5	0,35	47,2	2,69	5,6



Σχήμα 7.16. Μεταβολή της σύστασης των φάσεων του σιδήρου σε συνάρτηση με το χρόνο αναγωγής με υδρογόνο (Θερμοκρασία 500°C)



Σχήμα 7.17. Μεταβολή της σύστασης των μη σιδηρούχων φάσεων σε συνάρτηση με το χρόνο αναγωγής με υδρογόνο (Θερμοκρασία 500°C)

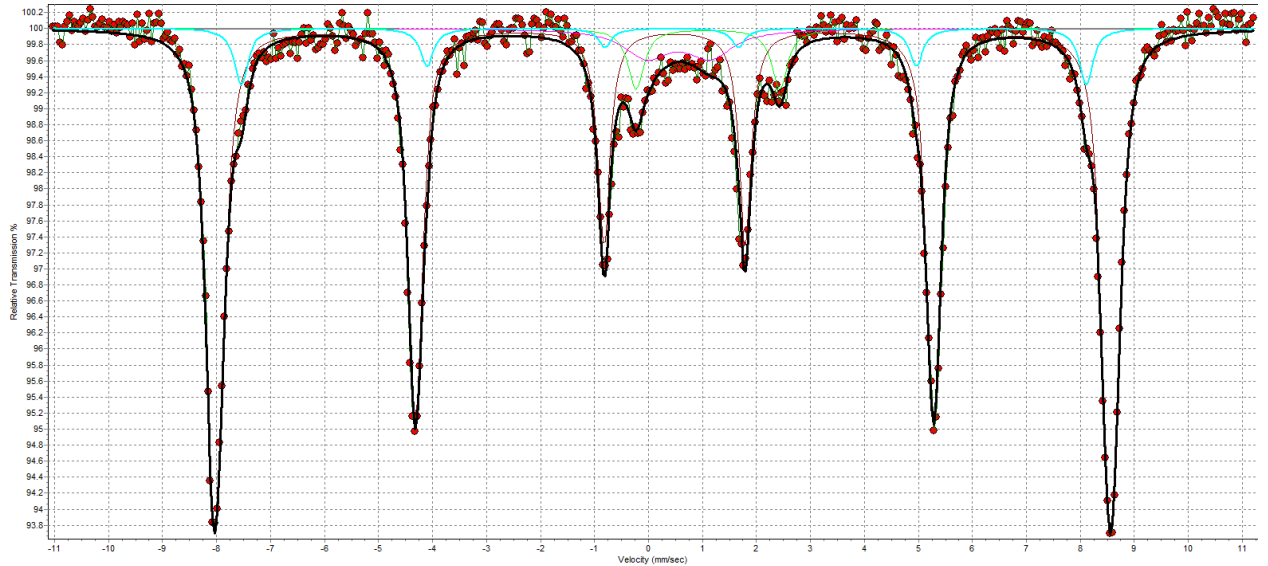
Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης τα κύρια αποτελέσματα της ανάλυσης Rietveld όπως αυτή εφαρμόστηκε στα δείγματα που προέκυψαν σε διαφορετικούς χρόνους αναγωγικής φρύξης στη θερμοκρασία των 500°C, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα

- Ακόμα και στους μικρότερους χρόνους που εξετάστηκαν υπήρξε σχεδόν πλήρης αναγωγή του αιματίτη προς μαγνητίτη. Όμως, σε χρόνους μεγαλύτερους των 2 ωρών, υπήρξε σημαντική αναγωγή του σιδήρου από το υδρογόνο προς μεταλλικό σίδηρο.
- Η αύξηση του χρόνου αντίδρασης οδήγησε σε μείωση της περιεκτικότητας του χλωρίτη υποδεικνύοντας την πιθανή διάσπαση του, και ταυτόχρονα αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλαζία. Επίσης, παρατηρήθηκε μείωση της

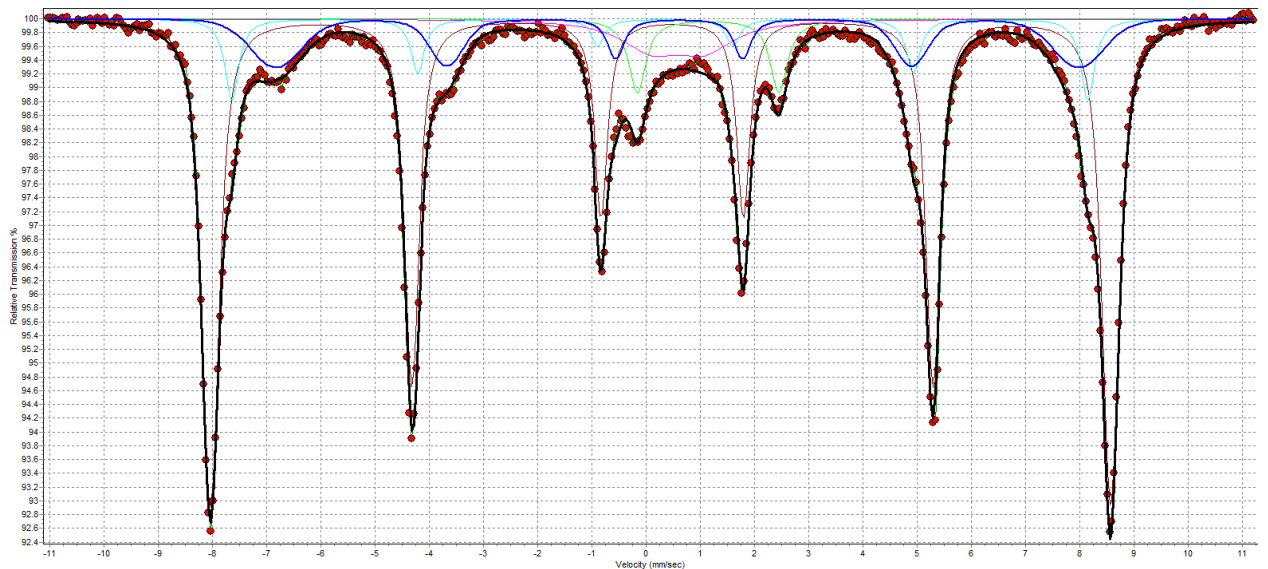
περιεκτικότητας του ασβεστίτη, που σχεδόν μηδενίζεται σε υψηλούς χρόνους
αντίδρασης

7.4.4 Ανάλυση φρυγμάτων με τη μέθοδο Mössbauer – Μεταβολή της θερμοκρασίας

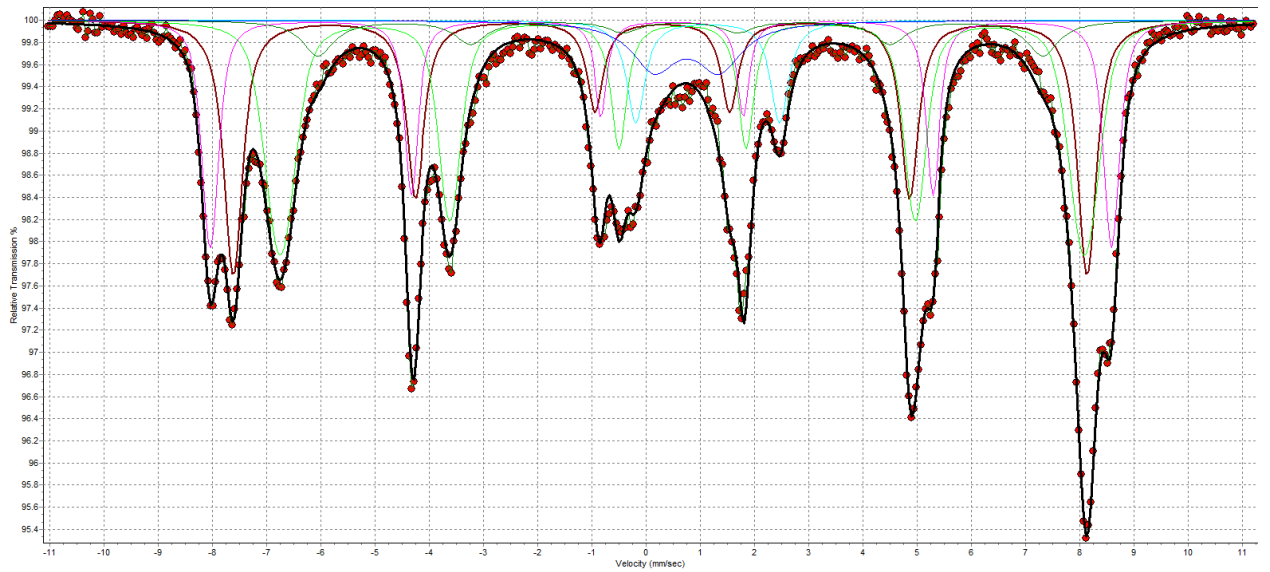
Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα της μεθόδου για διαφορετικές θερμοκρασίες.



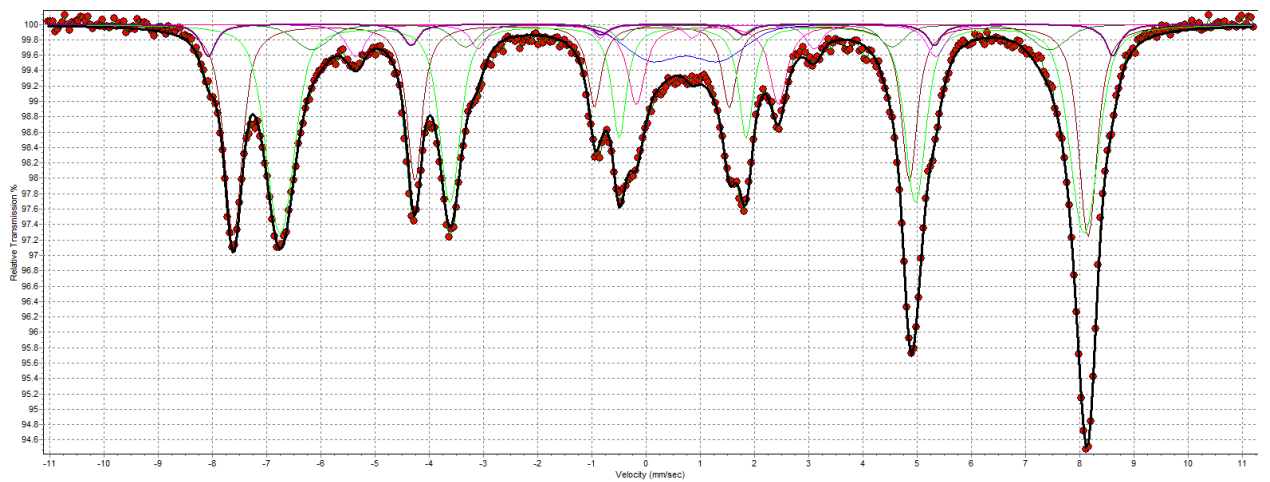
Σχήμα 7.18. Αποτελέσματα της μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 300 °C



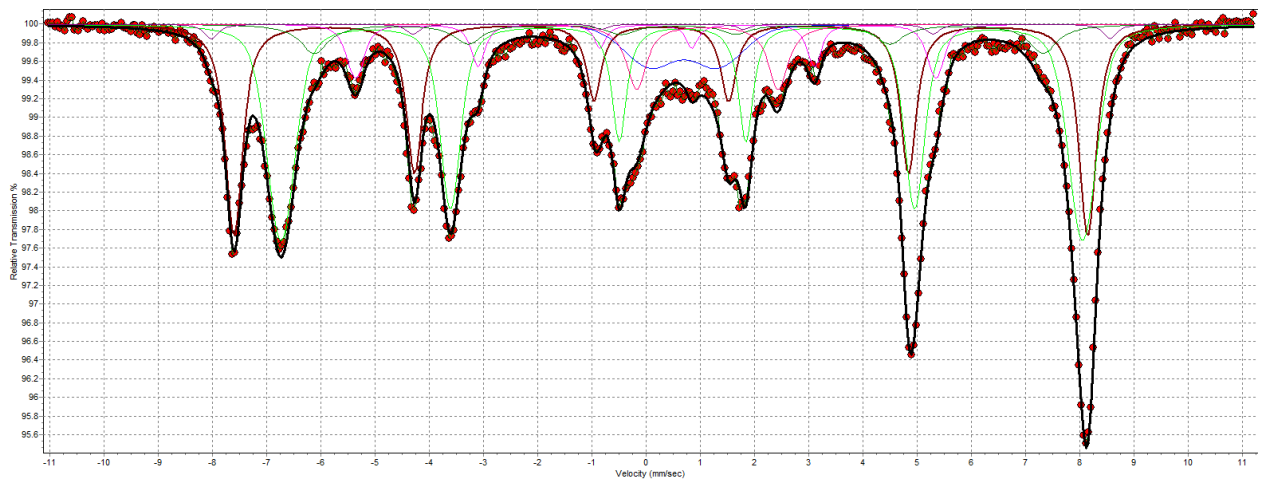
Σχήμα 7.19. Αποτελέσματα της μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 350 °C



Σχήμα 7.20. Αποτελέσματα της μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 400 °C



Σχήμα 7.21. Αποτελέσματα της μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 450 °C

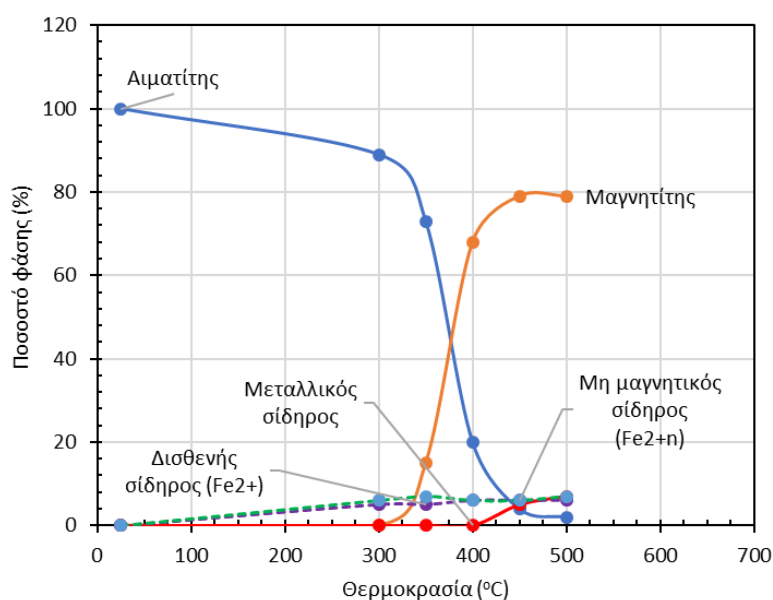


Σχήμα 7.22. Αποτελέσματα της μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 500 °C

Τα αποτελέσματα της μεθόδου Mössbauer για τα φρύγματα που παρήχθησαν σε συγκεκριμένο χρόνο αντίδρασης αλλά σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναγωγής συνοψίζονται στον επόμενο Πίνακα

Πίνακας 7.5. Αποτελέσματα μεθόδου Mössbauer για μεταβαλλόμενη θερμοκρασία

Θερμοκρασία αναγωγής	Μορφή σιδήρου					Άθροισμα
	Μαγνητίτης	Αιματίτης	Μεταλλικός σίδηρος	Δισθενής σίδηρος (Fe ²⁺)	Μη μαγνητικός σίδηρος (Fe ²⁺ⁿ)	
300	-	89	-	5	6	100
350	15	73	-	5	7	100
400	68	20	-	6	6	100
450	79	4	5	6	6	100
500	79	2	7	6	7	100



Σχήμα 7.23. Μεταβολή του ποσοστού των διαφόρων μορφών του σιδήρου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ($t = 120 \text{ min}$)

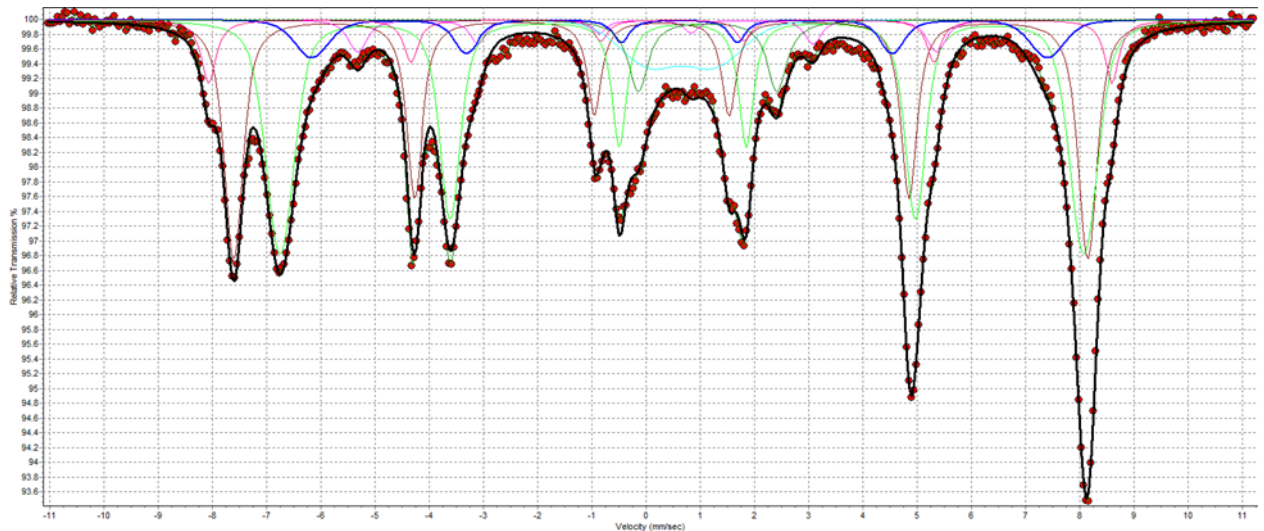
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μεθόδου της φασματοσκοπίας Mossbauer όπως αυτή εφαρμόστηκε στα δείγματα που προέκυψαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες φρύξης, προκύπτουν όμοια συμπεράσματα με αυτά της μεθόδου Rietveld τα οποία συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε στην αναγωγή του αιματίτη. Το 89% του συνολικού σιδήρου στο δείγμα φρύξης στους 300°C παρέμεινε με την μορφή του αιματίτη, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό στους 500°C ήταν μόλις 2%.
- Η αναγωγή του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο αρχίζει στους 400°C και μόνο το 7% του συνολικού σιδήρου βρίσκεται με τη μορφή του μεταλλικού σιδήρου στους 500°C

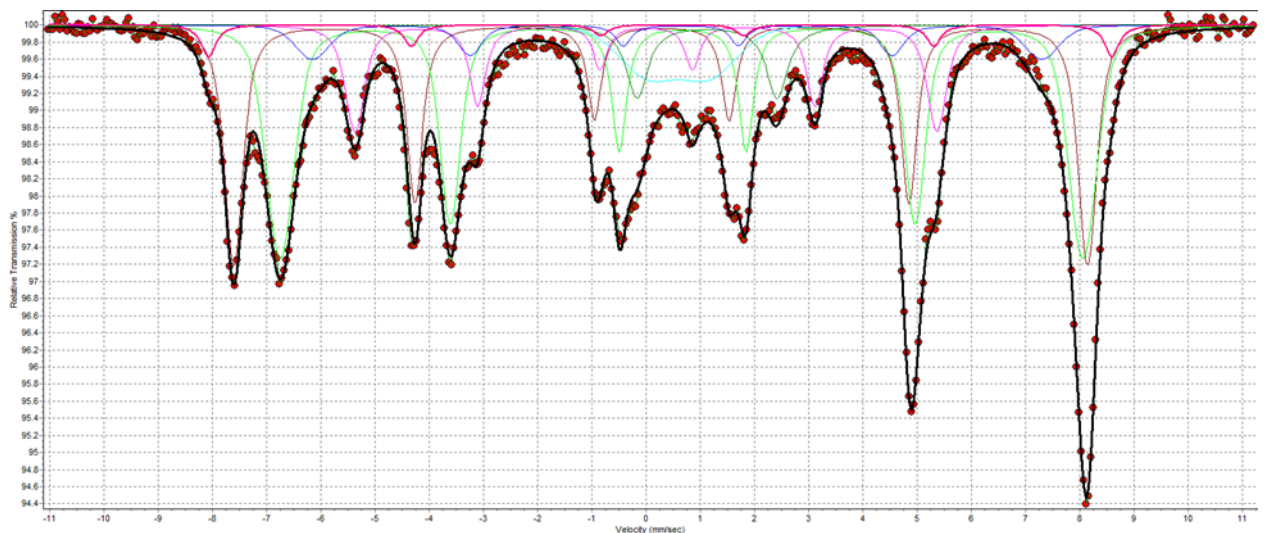
- Το 5-7% του σιδήρου βρίσκεται με τη μορφή του μη μαγνητικού δισθενούς σιδήρου (βουσίτιη) και μη μαγνητικού οξειδίου ανώτερου σθένους (μη μαγνητικός σίδηρος Fe²⁺ⁿ)

7.4.5 Ανάλυση φρυγμάτων με τη μέθοδο Mössbauer – Μεταβολή του χρόνου αντίδρασης

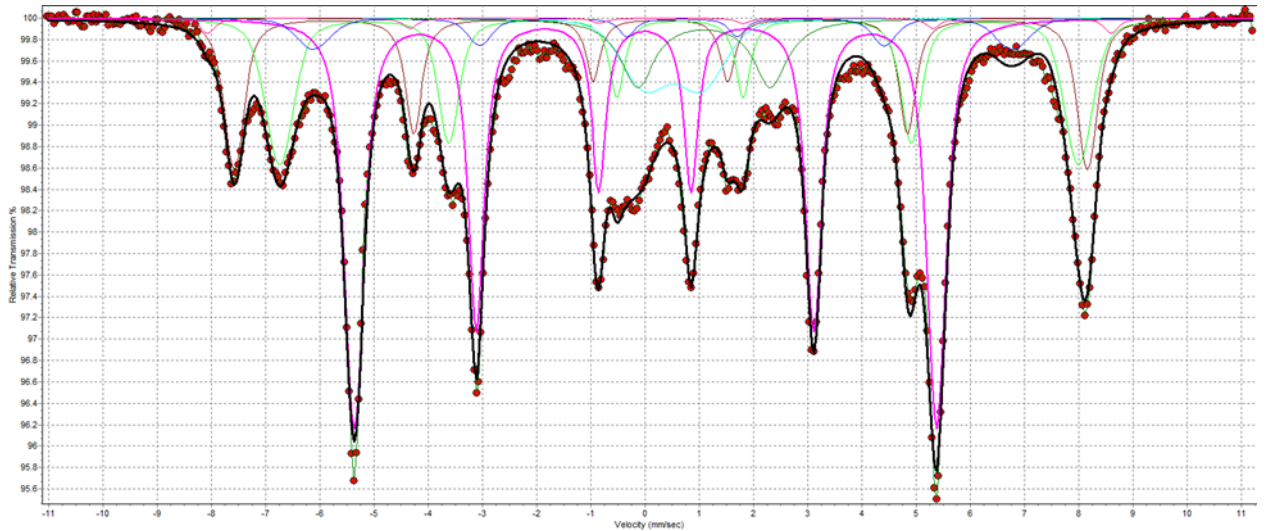
Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της μεθόδου Mössbauer για διαφορετικούς χρόνους, από 30, 60 και 240 λεπτά με σταθερή θερμοκρασία τους 500°C



Σχήμα 7.24. Αποτελέσματα της μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 30 λεπτά



Σχήμα 7.25. Αποτελέσματα της μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 60 λεπτά

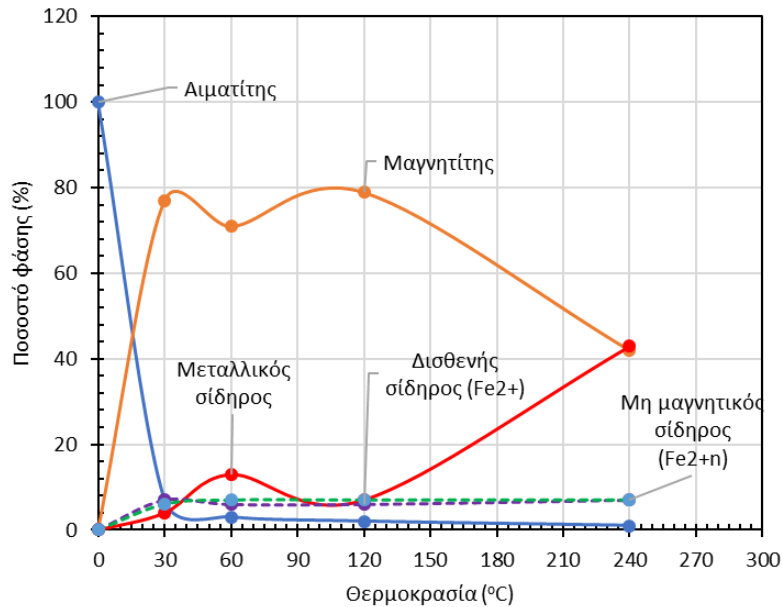


Σχήμα 7.26. Αποτελέσματα της μεθόδου Mössbauer spectroscopy για 240 λεπτά

Τα αποτελέσματα της μεθόδου Mössbauer για τα φρύγματα που παρήχθησαν σε συγκεκριμένη θερμοκρασία αλλά σε διαφορετικούς χρόνους αναγωγής δίδονται στον επόμενο Πίνακα

Πίνακας 7.6. Αποτελέσματα μεθόδου Mössbauer για μεταβαλλόμενο χρόνο αντίδρασης

Χρόνος αναγωγής (h)	Μορφή σιδήρου					Άθροισμα
	Μαγνητίτης	Αιματίτης	Μεταλλικός σίδηρος	Δισθενής σίδηρος (Fe ²⁺)	Μη μαγνητικός σίδηρος (Fe ²⁺ⁿ)	
0.5	77	7	4	7	6	100
1	71	3	13	6	7	100
2	79	2	7	6	7	100
4	42	1	43	7	7	100



Σχήμα 7.27. Μεταβολή του ποσοστού των διαφόρων μορφών του σιδήρου σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης ($T = 500^{\circ}\text{C}$)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μεθόδου της φασματοσκοπίας Mossbauer όπως αυτή εφαρμόστηκε στα δείγματα που προέκυψαν σε διαφορετικούς χρόνους αναγωγικής φρύξης με υδρογόνο σε σταθερή θερμοκρασία 500°C , προκύπτουν όμοια συμπεράσματα με αυτά της μεθόδου Rietveld τα οποία συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Η μετατροπή του αιματίτη προς μαγνητίτη γίνεται γρήγορα και σε χρόνο αντίδρασης 30 min μόνο το 7% του συνολικού σιδήρου παραμένει με τη μορφή του αιματίτη..
- Η αναγωγή του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο αρχίζει επίσης σε μικρούς χρόνους αντίδρασης, αλλά σε χρόνο 240 min στους 500°C , το 43% του συνολικού σιδήρου έχει ήδη μετατραπεί προς μεταλλικό σίδηρο.
- Σε όλες τις περιπτώσεις το 6-7% του σιδήρου βρίσκεται με τη μορφή του μη μαγνητικού δισθενούς σιδήρου (βουσιτίτη) και μη μαγνητικού οξειδίου ανωτέρου σθένους (μη μαγνητικός σίδηρος Fe²⁺ⁿ)

7.5 Προσδιορισμός του βαθμού αναγωγής

Σε συνέχεια, προκειμένου να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα των φάσεων που προέκυψαν με τις μεθόδους Rietveld και Mossbauer προσδιορίστηκε ο βαθμός οξείδωσης (B.O.) και ο βαθμός αναγωγής (B.A.) του μεταλλεύματος λατερίτη, όπως αυτό προκύπτει από τις σχέσεις:

$$B.O. (\%) = \frac{O \text{ ενωμένο με το Fe στο υλικό}}{O \text{ που θα ήταν ενωμένο με το Fe αν όλος ο Fe ήταν στη μορφή του αιματίτη}} \times 100$$

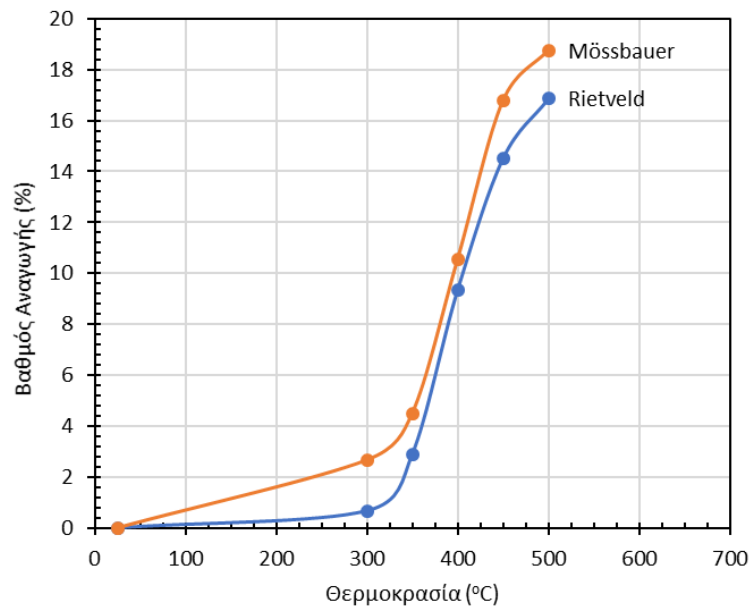
και

$$B.A. (\%) = 100 - B.O. (\%)$$

Με βάση τα δεδομένα των Πινάκων 7.3-7.6 που αφορούν τις φάσεις του σιδήρου προκύπτουν από τις ως άνω δύο σχέσεις οι βαθμοί αναγωγής των φρυγμάτων για τις δύο μεθόδους που συνοψίζονται στον επόμενο πίνακα

Πίνακας 7.7. Βαθμός αναγωγής φρυγμάτων για μεταβαλλόμενη θερμοκρασία

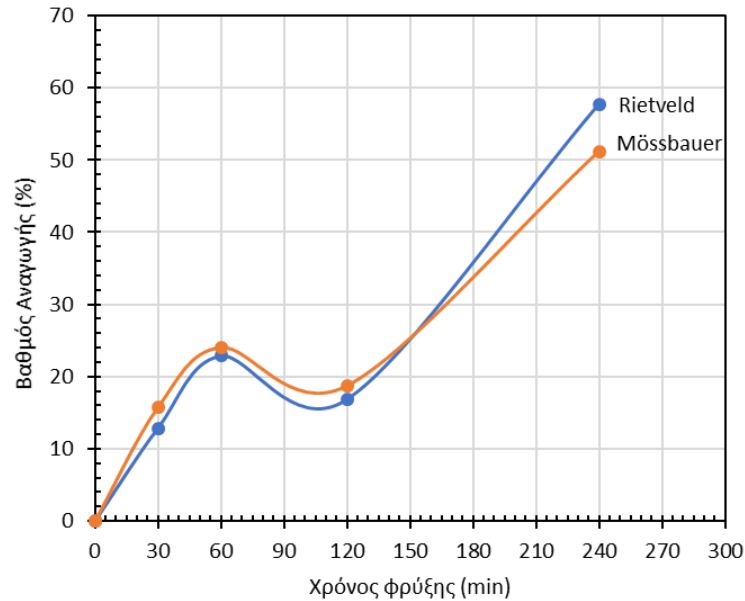
Θερμοκρασία φρύξης (°C)	Βαθμός Αναγωγής	
	Rietveld	Mössbauer
25	0,00	0,00
300	0,67	2,67
350	2,89	4,50
400	9,34	10,56
450	14,51	16,78
500	16,87	18,76



Σχήμα 7.28. Μεταβολή του βαθμού αναγωγής σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ($t=120 \text{ min}$)

Πίνακας 7.8. Βαθμός αναγωγής φρυγμάτων για μεταβαλλόμενη θερμοκρασία

Χρόνος αντίδρασης (min)	Βαθμός Αναγωγής	
	Rietveld	Mössbauer
0	0,00	0,00
30	12,86	15,73
60	22,86	24,06
120	16,87	18,76
240	57,69	51,17



Σχήμα 7.29. Μεταβολή του βαθμού αναγωγής σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης ($T=500^{\circ}\text{C}$)

Όπως φαίνεται από τα προηγούμενα σχήματα και τους πίνακες, υπάρχει πολύ μεγάλη ομοιότητα στον προσδιορισμό του βαθμού αναγωγής με τις δύο μεθόδους που εφαρμόστηκαν. Όπως αναμενόταν ο βαθμός αναγωγής του υλικού εξαρτάται από τη θερμοκρασία, όμως μόλις πλησίασε το 20% στη μέγιστη θερμοκρασία που εφαρμόστηκε σε χρόνο αντίδρασης 2 ωρών. Αντίθετα, ενώ ο βαθμός αναγωγής αυξάνεται επίσης με το χρόνο αντίδρασης, αυτός υπερέβη το 50% σε χρόνο αντίδρασης τεσσάρων ωρών με ανοδική τάση. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι θα μπορούσε να αυξηθεί ακόμα περισσότερο με την αύξηση του χρόνου παραμονής. Όμως η επιλογή του τελικού χρόνου αντίδρασης και της θερμοκρασίας αναγωγής θα εξαρτηθεί από το εκάστοτε επιδιωκόμενο αποτέλεσμα σε συνδυασμό με τις διεργασίες που θα ακολουθήσουν σε ένα ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής.

7.6 Υδρομεταλλουργική Επεξεργασία

7.6.1 Χημική ανάλυση φρύγματος

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του φρύγματος που παρήχθη στους 500°C σε χρόνο αντίδρασης 2 ωρών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 7.9. Αποτελέσματα Χημικής Ανάλυσης

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (%)	Συστατικό	Περιεκτικότητα (%)
Al	2,29	Al_2O_3	4,33
Ca	0,41	CaO	0,55
Co	0,05	CoO	0,07
Cr	2,20	Cr_2O_3	3,21

Fe	30,57	Fe ₃ O ₄	42,25
Mg	2,27	MgO	3,76
Mn	0,11	MnO	0,14
Ni	1,01	NiO	1,28
Si	19,21	SiO ₂	41,09

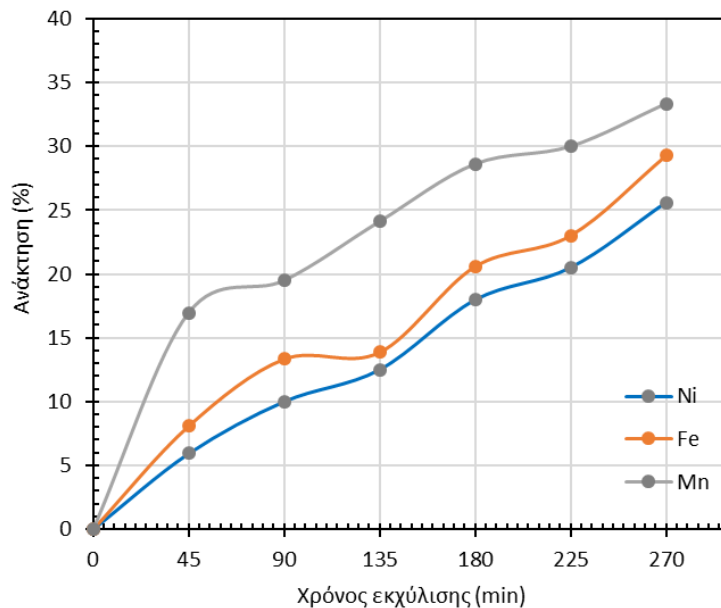
7.6.2 Αποτελέσματα δοκιμής εκχύλισης με θειικό οξύ

Τα αποτελέσματα μέτρησης του pH σε διάφορους χρόνους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7.10. Μετρήσεις pH, συναρτήσει χρόνου για εκχύλισης με θειικό οξύ

Χρόνος αντίδρασης (min)	45	90	135*	180*	225*	270
pH	2,45	2,4	2,5	1,5	1,2	1,4

* Προσθήκη 0,88ml διαλύματος πυκνού θειικού οξέος (18M)



Σχήμα 7.30. Εκχύλιση μετάλλων σε διάλυμα θειικού οξέος σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης

Όπως εμφανίζεται στα προηγούμενα σχήματα η ανάκτηση όλων των μετάλλων που διερευνήθηκαν δεν έχει ολοκληρωθεί. Η αύξηση του χρόνου με την ταυτόχρονη προσθήκη θειικού οξέος θα ευνοήσει περαιτέρω την ανάκτηση των στοιχείων. Η μέγιστη ανάκτηση του νικελίου και του σιδήρου ήταν πάνω από το 25%. Παρατηρείται επίσης, ότι η ανάκτηση του νικελίου και του σιδήρου ακολουθούν παράλληλη πορεία και δεν παρατηρείται καμιά εκλεκτικότητα στην εκχύλιση.

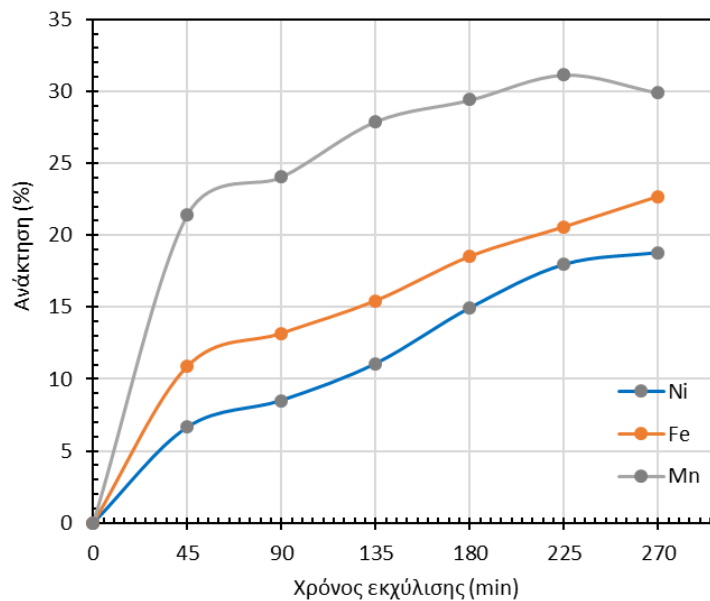
7.6.3 Αποτελέσματα δοκιμής εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ

Τα αποτελέσματα μέτρησης του pH σε διάφορους χρόνους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7.11. Μετρήσεις pH, συναρτήσει χρόνου για εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ

Χρόνος αντίδρασης (min)	5	90*	135*	180*	225*	270
pH	2,5	1,6	1,8	1,8	1,9	1,7

* Προσθήκη 2,5ml διαλύματος πυκνού υδροχλωρικού οξέος (12M)



Σχήμα 7.31. Εκχύλιση μετάλλων σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης

Όπως εμφανίζεται στα προηγούμενα σχήματα η ανάκτηση όλων των μετάλλων που διερευνήθηκαν κατά την εκχύλιση τους δεν έχει ολοκληρωθεί. Όπως και στην περίπτωση του θεικού οξέος, η αύξηση του χρόνου με την ταυτόχρονη προσθήκη υδροχλωρικού οξέος θα ευνοήσει περαιτέρω την ανάκτηση των στοιχείων. Η μέγιστη ανάκτηση του νικελίου και του σιδήρου ήταν πάνω από το 22% για το σίδηρο και 18% για το νικέλιο. Παρατηρείται επίσης, ότι η ανάκτηση του νικελίου και του σιδήρου ακολουθούν και σε αυτήν την περίπτωση παράλληλη πορεία και δεν παρατηρείται καμιά εκλεκτικότητα στην εκχύλιση.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων με θεικό και υδροχλωρικό οξύ, προκύπτει ότι έχουν όμοια συμπεριφορά, με τη διαφορά ότι κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό και για μεγάλους χρόνους αντίδρασης, η ανάκτηση μετάλλων είναι χαμηλότερη από αυτήν του θεικού οξέος, γεγονός που αποδίδεται στα υψηλότερα τελικά pH των διαλυμάτων όταν χρησιμοποιείται υδροχλωρικό οξύ.

8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν πειράματα που εξετάζουν τον βαθμό αναγωγής του λειμονιτικού λατερικού μεταλλεύματος με τη χρήση υδρογόνου ως αναγωγικού μέσου. Αυτή η μελέτη απαιτεί την πραγματοποίηση πειραμάτων υπό διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και χρονικής διάρκειας, προκειμένου να διερευνηθεί η αναγωγική συμπεριφορά του μεταλλεύματος.

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων επιλέχθηκαν να εφαρμοστούν οι εξής μέθοδοι

- (α) Ορυκτολογική ανάλυση με XRD και σύγκριση των διαγραμμάτων XRD των φρυγμάτων με αυτά του αρχικού λατερίτη
- (β) Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld
- (γ) Ταυτοποίηση των ειδών του σιδήρου στο φρύγμα με τη μέθοδο φασματοσκοπίας Mössbauer
- (δ) Δοκιμές εκχύλισης ενός φρύγματος με δύο (2) διαλύματα οξέων (διάλυμα HCl και H₂SO₄).

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από τις ως άνω αναλύσεις και δοκιμές στην πρώτη ύλη και στα φρύγματα συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Από την ταυτοποίηση των διαγραμμάτων XRD προέκυψε ότι **με την αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγικής φρύξης** με υδρογόνο μειώνεται σταδιακά η ένταση της κορυφής του **αιματίτη** και πρακτικά μηδενίζεται μετά τους 400°C και αυξάνεται η ένταση των κορυφών του **μαγνητίτη** ενώ ο **μεταλλικός σίδηρος** ανιχνεύεται μόνο στους 450 και 500°C. Ο **χλωρίτης** ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα, ωστόσο, η ένταση των κορυφών του μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας γεγονός που υποδηλώνει την πιθανή μερική διάσπαση του. Ο **χαλαζίας** ανιχνεύεται σε όλα τα φρύγματα με ένταση κορυφών υψηλότερη από τον αρχικό λατερίτη. Τέλος, ο **ασβεστίτης** ανιχνεύεται με μικρή ένταση κορυφής στον αρχικό λατερίτη, αλλά η ένταση του στα φρύγματα μειώνεται διαδοχικά με την αύξηση της θερμοκρασίας φρύξης, γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή μερική διάσπαση του.
- Ως προς την επίδραση του χρόνου αντίδρασης, η ορυκτολογική ανάλυση έδειξε ότι η κορυφή του **αιματίτη** μειώνεται αμέσως σε πολύ χαμηλά επίπεδα ακόμα και στα 30 min, ενώ οριακά ανιχνεύεται σε μεγαλύτερους χρόνους, ενώ αντίθετα, εμφανίζεται **μαγνητίτης** και **μεταλλικός σίδηρος** ακόμα και σε χρόνο αντίδρασης 30 min με εντάσεις που αυξάνονται σημαντικά με το χρόνο αντίδρασης. Ο **χλωρίτης** και ο **χαλαζίας** ανιχνεύονται σε όλα τα δείγματα, ωστόσο, η ένταση των κορυφών του **χλωρίτη** μειώνεται σημαντικά ενώ του **χαλαζία** αυξάνει με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης. Ο **ασβεστίτης** ανιχνεύεται με μικρή ένταση κορυφής στον αρχικό λατερίτη, αλλά η ένταση του στα φρύγματα μειώνεται διαδοχικά με την

αύξηση του χρόνου αντίδρασης, γεγονός που υποδεικνύει την πιθανή μερική διάσπαση του.

- Η ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld όπως αυτή εφαρμόστηκε στα δείγματα που προέκυψαν στα δείγματα φρύξης, ποσοτικοποίησε την μεταβολή των φάσεων του σιδήρου και την αναγωγή του αιματίτη προς μαγνητίτη και στις υψηλές θερμοκρασίες αλλά και στον μικρότερο χρόνο που εξετάστηκε ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες υπήρξε η αναγωγή προς μεταλλικό σίδηρο. Στην ανώτερη θερμοκρασία που εξετάστηκε ο αιματίτης προσδιορίστηκε μόλις σε ποσοστό 0,29%, ο μαγνητίτης 37,5% και ο μεταλλικός σίδηρος 1,92% του φρύγματος. Η περαιτέρω αύξηση του χρόνου αντίδρασης στις 4 ώρες είχε σαν συνέπεια την μείωση του ποσοστού του μαγνητίτη και την αύξηση του μεταλλικού σιδήρου σε ποσοστά άνω του 15%. Η αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου αντίδρασης οδηγεί σε μείωση της περιεκτικότητας του χλωρίτη υποδεικνύοντας την πιθανή διάσπαση του, και ταυτόχρονα αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλαζία.
- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μεθόδου της φασματοσκοπίας Mössbauer όπως αυτή εφαρμόστηκε στα δείγματα φρύξης, προκύπτουν συμπεράσματα σε εξαιρετική συμφωνία με αυτά της μεθόδου Rietveld. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε στην αναγωγή του αιματίτη που ενώ το 89% του συνολικού σιδήρου στο δείγμα φρύξης στους 300°C να παραμένει με την μορφή του αιματίτη, το ποσοστό αυτό στους 500°C να είναι μόλις 2%. Επίσης, αποδείχθηκε ότι η αναγωγή του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο αρχίζει στους 400°C και μόνο το 7% του συνολικού σιδήρου βρίσκεται με τη μορφή του μεταλλικού σιδήρου στους 500°C. Αποδείχθηκε επίσης, ότι η μετατροπή του αιματίτη προς μαγνητίτη γίνεται γρήγορα και σε χρόνο αντίδρασης 30 min μόνο το 7% του συνολικού σιδήρου παραμένει με τη μορφή του αιματίτη, ενώ η αναγωγή του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο αρχίζει επίσης σε μικρούς χρόνους αντίδρασης, αλλά σε χρόνο 240 min στους 500°C, το 43% του συνολικού σιδήρου έχει ήδη μετατραπεί προς μεταλλικό σίδηρο. Τέλος, η μέθοδος Mössbauer έδειξε ότι σε όλες τις περιπτώσεις το 6-7% του σιδήρου βρίσκεται με τη μορφή του μη μαγνητικού δισθενούς σιδήρου (βουσιτίτη) και μη μαγνητικού οξειδίου ανωτέρου σθένους (μη μαγνητικός σίδηρος Fe²⁺ⁿ)
- Ο βαθμός αναγωγής όπως προσδιορίστηκε βασιζόμενος στα αποτελέσματα των μεθόδων Rietveld και Mössbauer παρουσίασε πολύ μεγάλες ομοιότητες. Όπως αναμενόταν ο βαθμός αναγωγής του υλικού εξαρτάται από τη θερμοκρασία, όμως μόλις πλησίασε το 20% στη μέγιστη θερμοκρασία που εφαρμόστηκε σε χρόνο αντίδρασης 2 ωρών. Αντίθετα, ενώ ο βαθμός αναγωγής αυξάνεται επίσης με το χρόνο αντίδρασης, αυτός υπερέβη το 50% σε χρόνο αντίδρασης τεσσάρων ωρών με ανοδική τάση. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι θα μπορούσε να αυξηθεί ακόμα περισσότερο με την αύξηση του χρόνου παραμονής. Όμως η επιλογή του τελικού χρόνου αντίδρασης και της θερμοκρασίας αναγωγής θα εξαρτηθεί από το εκάστοτε επιδιωκόμενο αποτέλεσμα σε συνδυασμό με τις διεργασίες που θα ακολουθήσουν σε ένα ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής.
- Οι δοκιμές εκχυλισιμότητας που εφαρμόστηκαν μόνο σε ένα δείγμα φρύγματος (φρύξη στους 500°C και χρόνο αντίδρασης 2 ώρες) έδειξαν ότι για τις συγκεκριμένες συνθήκες εκχύλισης (HCl και H₂SO₄, λόγω υγρού προς στερεά

1,5/100, συγκέντρωση οξέος 0,15 M) η ανάκτηση όλων των μετάλλων που διερευνήθηκαν δεν έχει ολοκληρωθεί. Η αύξηση του χρόνου με την ταυτόχρονη προσθήκη θεικού οξέος θα ευνοήσει περαιτέρω την ανάκτηση των στοιχείων. Η μέγιστη ανάκτηση του νικελίου και του σιδήρου ήταν πάνω από το 25%. Παρατηρείται επίσης, ότι η ανάκτηση του νικελίου και του σιδήρου ακολουθούν παράλληλη πορεία και δεν παρατηρείται καμιά εκλεκτικότητα στην εκχύλιση.

- Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων με θεικό και υδροχλωρικό οξύ, προκύπτει ότι έχουν όμοια συμπεριφορά, με τη διαφορά ότι κατά την εκχύλιση με υδροχλωρικό και για μεγάλους χρόνους αντίδρασης, η ανάκτηση μετάλλων είναι χαμηλότερη από αυτήν του θεικού οξέος, γεγονός που αποδίδεται στα υψηλότερα τελικά pH των διαλυμάτων όταν χρησιμοποιείται υδροχλωρικό οξύ

9 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

Η διπλωματική αυτή αποτελεί ουσιαστικά μια αρχική αναγνωριστική εργασία για τη συμπεριφορά των διαφόρων φάσεων των λειμωνιτικών λατεριτικών μεταλλευμάτων κατά την αναγωγή τους με υδρογόνο, έτσι ώστε να αναγνωριστούν πιθανές λύσεις αξιοποίησης τους. Επομένως, χρήζει περαιτέρω δράσεων προκειμένου να καλυφθούν τα κενά της γνώσης και να εξετασθούν εναλλακτικές αξιοποίησης τους. Ως προτάσεις για περαιτέρω δράσεις αναφέρονται οι εξής:

Εκτέλεση πειραματικών δοκιμών αναγωγής μεγαλύτερης κλίμακας. Η μικρή ποσότητα τελικού φρύγματος που προέκυπτε δεν έδινε τη δυνατότητα διεξοδικής ανάλυσης του

Εκτέλεση πειραματικών δοκιμών αναγωγής με διαφορετικά ποσοστά περιεκτικότητας υδρογόνου στο μίγμα αερίων.

Εξέταση των δειγμάτων φρύξης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Εξέταση των μεταβολών που υφίστανται οι φάσεις εκείνες του λατερίτη που φιλοξενούν το νικέλιο (χλωρίτες και οξειδία του σιδήρου) και η αλλαγή των μορφών που εμφανίζεται το νικέλιο κατά τη φρύξη. Αιτιολόγηση της μείωσης του ποσοστού των χλωριτών

Θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος φρύξης για την καλύτερη κατανόηση των μεταβολών των φάσεων εκτός από αυτές του σιδήρου

Εφαρμογή δοκιμών εκχυλισιμότητας σε όλα τα δείγματα φρυγμάτων που παρήχθησαν για την συγκριτική τους αξιολόγηση

10 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- A. Rashed, Y. K. (1997). KINETICS OF REDUCTION OF NICKEL OXIDE WITH HYDROGEN GAS IN THE 230-452°C RANGE. *Chemical Engineering Communications*.
- B. Lla, A. X. (2021). Comparing strategies for iron enrichment from Zn- and Pb-bearing refractory iron ore using reduction roasting magnetic separation. *Powder Technol.*, σσ. 333-341, 393.
- C. Liu, J. D. (2022). Reverse froth flotation. *Miner. Eng.*
- C., H. (2009). The basics of Crystallography and Diffraction. 3rd ed. *Oxford University Press*, 27, 92-98.
- Danfeng Xu, L. X.-M. (n.d.).
- Danfeng Xu, L. X.-M. (2013). Effect of nickel laterite agglomerate properties on their leaching performance. *Advanced Powder Technology*, 750-756.
- DS., S. (7 - 10). The Elementary scattering theory for x-ray and neutron users. *Oxford University Press*, 2011.
- Fultz B, H. J. (2013). TEM and diffractometry of Materials. *Springer*.
- Government of South Australia*. (n.d.). Ανάκτηση από Department of Primary Industries and Regions: <https://pir.sa.gov.au/>
- Graaf, J. D. (1979, October). The treatment of lateritic nickel ores — a further study of the caron process and other possible improvements. Part I. Effect of reduction conditions. *Hydrometallurgy*.
- Graaf, J. D. (1979). The treatment of lateritic nickel ores — a further study of the Caron process and other possible improvements. Part I. Effect of reduction conditions. *Hydrometallurgy*.
- Hassan Y, A.-E. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and applications. *National Research Center, Egypt, Critical Reviews in Analytical Chemistry*.
- J. Jin, X. Z. (2022). Clean utilization of limonite ore by suspension and magnetization roasting technology. *Minerals*.
- Janaka Jayamini Wijenayake, S.-Y. L.-H.-S. (2021). Production of ferronickel from limonitic laterite ore using hydrogen . *Hydrometallurgy*.
- Janaka Jayamini Wijenayake, S.-Y. L.-H.-S. (2021). Production of ferronickel from limonitic laterite ore using hydrogen reduction and cementation. *Hydrometallurgy*.

- Li Fei, y. J. (2015). Study on the structure of aqueous potassium chloride solutions using the X ray diffraction and Raman spectroscopy methods. *Journal of Molecular Structure*, 1081. 38-43.
- M. Rhamdhani, P. H. (2009). Nickel laterite Part 2 – thermodynamic analysis of phase transformations occurring during reduction roasting. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*.
- M. Valix, W. C. (2002). Study of phase transformation of laterite ores at high temperature. *Minerals Engineering*.
- Murray C.E., e. a. (2012). Understanding Stress Gradients in Microelectronics Metallization Powder Diffraction. 27. 92-98.
- Natural resources Canada*. (n.d.). Ανάκτηση από Government of Canada: <https://natural-resources.canada.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/nickel-facts/20519#L2>
- Nickel Institute*. (n.d.). Ανάκτηση από <https://nickelinstitute.org/en/>
- OLLI ANTOLA, L. H. (1994, Jul 1). Nickel Ore Reduction by Hydrogen and Carbon Monoxide Containing Gases. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.
- OLLI ANTOLA, L. H. (1994). Nickel Ore Reduction by Hydrogen and Carbon Monoxide Containing Gases. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*.
- Pengfei Liu, X. Z. (2023). Fluidization magnetization roasting of limonite ore using H₂ as a reductant: *Powder Technology*.
- Pengfei Liu, X. Z. (2023, January 15). Fluidization magnetization roasting of limonite ore using H₂ as a reductant: Phase transformation, structure evolution, and kinetics. *Powder Technology*.
- Richardson, J. (2003). X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. *Applied Catalysis A-general*.
- S. Song, S. L.-V. (2002). Magnetic separation of hematite and limonite fines as hydrophobic flocs from iron ores. σσ. 415-422.
- T. Utigard, G. P. (2005). Hydrogen reduction of industrial nickel oxides. *Canadian Metallurgical Quarterly*.
- T. Utigard, R. A. (1993). Gaseous reduction of laterite ores. *Metallurgical transactions B*.
- Trading economics*. (n.d.). Ανάκτηση από Nickel: <https://tradingeconomics.com/commodity/nickel>
- U. Yildiz, D. B. (2018). A novel reagent-assisted mechanochemical method for nickel recovery from lateritic ore. *J. Clean. Prod.*, σσ. 616-632.
- V.S., S. (2009). XRD and Mineralogical Study of Soil: A review. *S. Appl.Chem. Res.*, 9.41-51.
- X. Zhang, Y. Z. (2017). A novel macromolecular depressant for reverse flotation: a synthesis and depressing mechanism in the separation of hematite and quartz. *Sep. Purif. Technol.*, σσ. 175-181.

Y. Sun, X. Z. (2020). Iron recovery from refractory limonite ore using suspension magnetization roasting: a pilot-scale study. *J. Clean. Prod.*

Ζευγώλης, Ε. Ν. (2000). *Μεταλλουργία Σιδήτου, θεωρία και τεχνολογία*. Αθήνα: ΕΚΔΟΤΙΚΟΣ ΟΜΙΛΟΣ ΙΩΝ.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Αρχή λειτουργίας

Όταν ακτίνες X προσπίπτουν στα άτομα στερεού, σκεδάζονται από τα ηλεκτρόνια των ατόμων. Οι σκεδαζόμενες ακτίνες εκπέμπονται από τα άτομα του στερεού προς διάφορες κατευθύνσεις, επομένως παρατηρείται ενισχυτική και αποσβεστική συμβολή. Αν το στερεό έχει κανονική ατομική δομή η συμβολή είναι ενισχυτική και συνδέεται άμεσα και η περιοδική δομή των κρυστάλλων του υλικού με τα πρότυπα μοτίβα της περίθλασης ακτίνων X. Η περιοδικότητα κατά μακριές επαναλαμβανόμενες αποστάσεις προκαλεί περίθλαση κατά μικρές γωνίες ενώ κατά βραχείες επαναλαμβανόμενες αποστάσεις προκαλεί περίθλαση κατά μεγάλες γωνίες (Fultz B, 2013).

Η θέση κορυφών της περίθλασης χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί το σχήμα και το μέγεθος μιας ενιαίας κυψελίδας της κανονικής δομής ενώ η ένταση της κορυφής για να προσδιοριστεί η ατομική θέση μέσα στην κυψελίδα και ο ατομικός αριθμός.

Ισχύει ο νόμος του Bragg για την περίθλαση μονοχρωματικών ακτίνων X από κρύσταλλο:

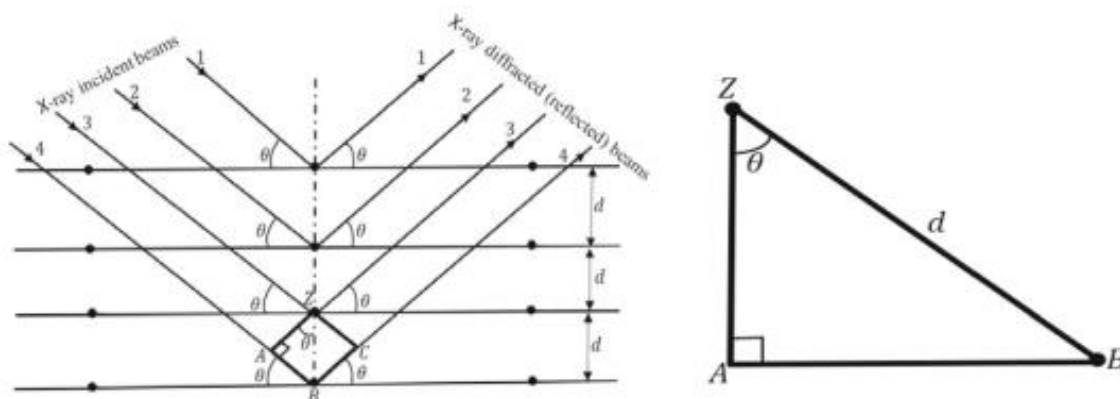
$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

d = η απόσταση διαδοχικών επιπέδων

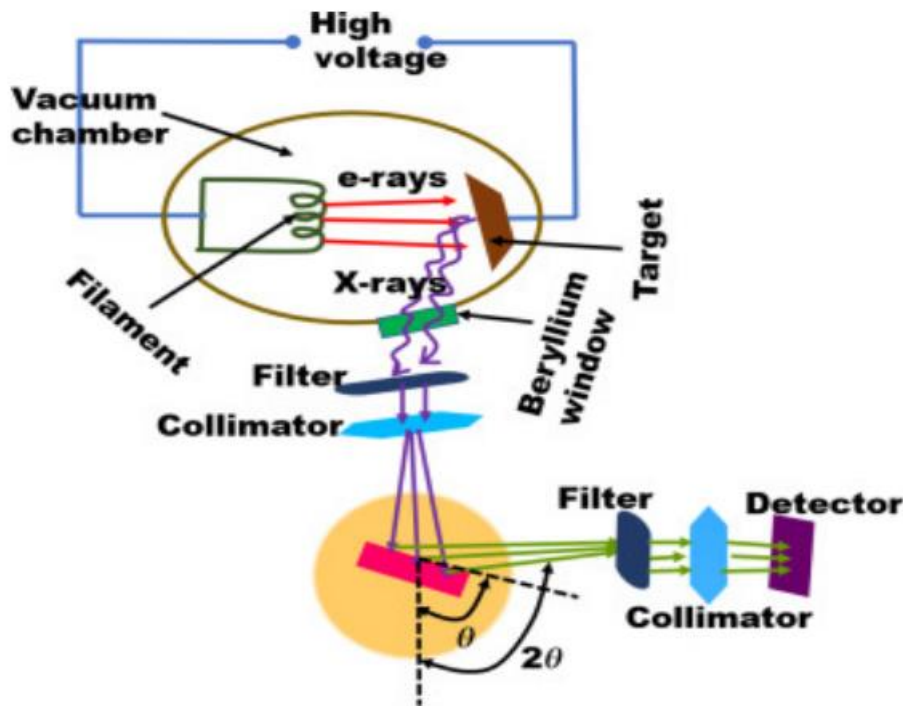
θ = η γωνία περίθλασης

hkl = τα επίπεδα του κρυστάλλου με απόσταση μεταξύ επιπέδων d_{hkl}

(DS., 7 - 10)



Εικόνα I.1: Σχηματική αναπαράσταση περίθλασης ακτίνων X και πυθαγόρειο θεώρημα.



Εικόνα 1.2: Περιθλασίμετρο ακτίνων X (Hammond C, "The basics of Crystallography and Diffraction" 2009)

Οργανολογία XRD

Τα XRD αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία:

- Σωλήνα ακτίνων X
- Υποδοχέα δείγματος
- Ανιχνευτή ακτίνων X

Οι ακτίνες X παράγονται στον καθοδικό σωλήνα ως αποτέλεσμα της θέρμανσης του πλέγματος κατά την οποία παράγονται ηλεκτρόνια, τα οποία επιταχύνονται προς ένα στόχο, με εφαρμογή τάσης και στη συνέχεια βομβαρδίζουν το δείγμα. Αν τα ηλεκτρόνια έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να μεταθέσουν τα ηλεκτρόνια εσωτερικών στιβάδων του υλικού, παράγονται χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων X.

Η ανίχνευση των περιθλώμενων ακτίνων X γίνεται από ανιχνευτές (Geiger) και καταγράφονται ταυτόχρονα η θέση και η ένταση των κορυφών των ακτίνων X. Ο υποδοχέας του δείγματος και ο ανιχνευτής ακτίνων X συνδέονται μηχανικά έτσι ώστε ο υποδοχέας να στραφεί κατά θ και ο ανιχνευτής κατά 2θ . Έτσι έχει πάντα τη δυνατότητα να ανιχνεύει τις περιθλώμενες κατά Bragg ακτίνες (C., 2009).

Πλεονεκτήματα XRD

- ✓ Μη καταστρεπτική ισχυρή και ταχεία (<20min) τεχνική για την ταυτοποίηση άγνωστων ανόργανων υλικών.
- ✓ Παρέχει οριστικό προσδιορισμό μεταλλευμάτων και ορυκτών (mineral).
- ✓ Το δείγμα παρασκευάζεται εύκολα.
- ✓ Διατίθενται ευρύτητα .
- ✓ Η ανάλυση δεδομένων είναι άμεση και υπάρχουν πρότυπα για χιλιάδες στερεά υλικά.

Μειονεκτήματα XRD

- ✓ Απαιτούνται ομογενή και μιας φάσης πρότυπα για την ταυτοποίηση αγνώστου δείγματος.
- ✓ Απαιτείται πρόσβαση σε τράπεζα δεδομένων standard υλικών.
- ✓ Απαιτείται αρκετό υλικό, το όριο ανίχνευσης είναι περίπου 3% του δείγματος.
- ✓ Αν πρόκειται για μη-ισομετρικούς κρυστάλλους, η ανάλυση είναι περίπλοκη για υπάρχει περίπτωση να επικαλύπτονται κορυφές.
- ✓

Εφαρμογές XRD

- ✓ Προσδιορισμός κρυσταλλικών φάσεων.
- ✓ Προσδιορισμός δομικών ιδιοτήτων (παράμετροι πλέγματος, μέγεθος κόκκων, σύσταση φάσεων, θερμική διαστολή, προτιμώμενος προσανατολισμός κ.α.).
- ✓ Μέτρηση πάχους λεπτών φιλμς και πολλαπλών στρωμάτων.
- ✓ Προσδιορισμός ατομικής τακτοποίησης.
- ✓ Απεικόνιση και χαρακτηρισμός ατελειών.

Στην πράξη αξιοποιείται στην Φαρμακευτική Βιομηχανία, όπου η περίθλαση – X από λυοφιλοποιημένα φάρμακα βοηθά στην διερεύνηση της μορφολογίας και του βαθμού κρυσταλλικότητας των ουσιών, επομένως παρέχει αδιαμφισβήτητο προσδιορισμό της πολυμορφίας του φαρμάκου (Hassan Y, 2015)

Γεωλογικές εφαρμογές

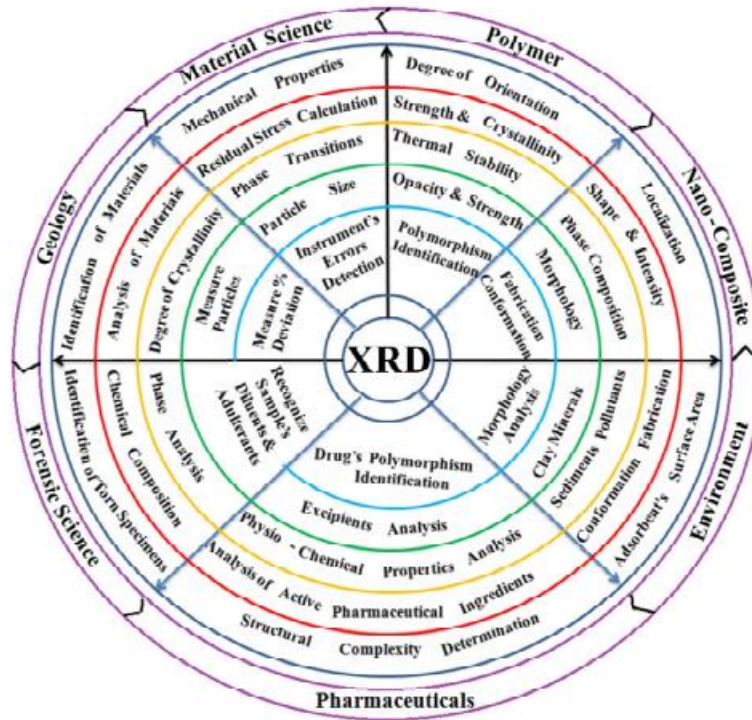
Το XRD αποτελεί θεμελιώδες εργαλείο για την διερεύνηση μεταλλευμάτων και ορυκτών. Ορισμένα από αυτά αναγνωρίζονται εύκολα από τα χρώματα ή την κρυσταλλική τους δομή, αλλά τις περισσότερες φορές το XRD αποτελεί το κύριο όργανο ταυτοποίησης (Murray C.E., 2012) (V.S., 2009).

Βιομηχανία Μικροηλεκτρονικής

Η βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής χρησιμοποιεί πυρίτιο και αρσενικό για την παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Η XRD τοπογραφία εύκολα ανιχνεύει κ αποτυπώνει την ύπαρξη ατελειών μέσα στον κρύσταλλο.

Διάβρωση Υλικών

Το XRD είναι η μόνη αναλυτική μέθοδος που δίνει πληροφορίες σχετικές με την σύσταση των φάσεων στερεών υλικών.



Εικόνα 1.3: Εφαρμογές XRD