



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ


ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ

Διπλωματική Εργασία

Μαράκη Καλλιόπη
Χανιά, 2018

Εξεταστική Επιτροπή:

Κομνίτσας Κων/νος, Καθηγητής (Επιβλέπων)
Αλεβίζος Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής
Κρητικάκη Άννα, ΕΔΙΠ



Στους γονείς
μου....

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αντικείμενο της εργασίας είναι η θερμική επεξεργασία των καταλοίπων βωξίτη (ερυθράς ιλύος).

Οι λόγοι επιλογής του συγκεκριμένου θέματος είναι το γεγονός ότι η ερυθρά ιλύς αποτελεί το κύριο απόβλητο από την επεξεργασία του βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Ο τεράστιος όγκος παραγωγής της και οι ιδιότητες που τη χαρακτηρίζουν (pH 12-13, μεγάλη ιοντική ισχύς κ.α) προκαλούν πολλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις στην περιοχή απόθεσής της. Η αξιοποίησή της με άλλες μεθόδους είναι μείζονος σημασίας στις σύγχρονες ερευνητικές μελέτες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε θερμική επεξεργασία ερυθράς ιλύος και μαγνητικός διαχωρισμός για τον εμπλουτισμό της σε περοβσκίτη. Οι πειραματικές διαδικασίες και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων, Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπρωτή καθηγητή κ. Γεώργιο Αλεβίζο, για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε στις αναλύσεις XRD.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Κρητικάκη Άννα κυρίως για την καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αλλά και για την πολύτιμη βοήθειά της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Αντώνη Στρατάκη, την κ. Πάολα Ροτόντο και το Δρ. Βαγγέλη Πετράκη για το χρόνο και τη βοήθεια που μου προσέφεραν για την εκτέλεση των πειραματικών αναλύσεων XRD, XRF και την πειραματική διαδικασία του μαγνητικού διαχωρισμού αντίστοιχα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστώ τους γονείς μου για τη στήριξη και την αγάπη που μου έχουν προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια καθώς επίσης τις κολλητές μου και το σύντροφό μου που μου πρόσφεραν πάντα μια αγκαλιά.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ενασχολήθηκε πάνω σε ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα της βιομηχανίας της αλουμίνας. Για την παραγωγή αλουμίνας με τη μέθοδο επεξεργασίας Bayer παράγονται μεγάλοι όγκοι καταλοίπων βωξίτη (ερυθράς ιλύος). Οι μεγάλες ποσότητες παράγωγης ερυθράς ιλύος (80.000.000t σε παγκόσμια κλίμακα), το μικρό μέγεθος κόκκων και το υψηλό pH (από 11 έως 13) προκαλούν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα στην περιοχή απόθεσής της. Λόγω αυτών των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της ερυθράς ιλύος γίνονται συνεχώς ερευνητικές μελέτες για την εύρεση τρόπων αξιοποίησής της.

Καθώς η ερυθρά ιλύς αποτελείται από μεταλλικά οξείδια, η παρούσα εργασία αποσκοπεί στον εμπλουτισμό των καταλοίπων του βωξίτη σε περοβσκίτη (CaTiO_3) . Ο τρόπος εμπλουτισμού που επιλέχτηκε ήταν με προσθήκη ποσότητας άνθρακα (5%C και 20%C) και θέρμανση του υλικού σε διαφορές θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 400°C έως 1200°C σε οξειδωτικό περιβάλλον και σε θερμοκρασίες από 400°C έως 1000°C σε αναγωγικό περιβάλλον. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η εύρεση ενός οικονομικού τρόπου εμπλουτισμού του οξειδίου του τιτανίου (TiO_2) που εμπεριέχεται στο ορυκτό περοβσκίτη. Ο τρόπος εμπλουτισμού του οξειδίου του τιτανίου που επιλέχτηκε ήταν ο υγρός μαγνητικός διαχωρισμός διαφορετικών εντάσεων ηλεκτρικού ρεύματος. Σε κάθε διαδικασία εμπλουτισμού του κάθε δείγματος πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
<i>1.1 Αντικείμενο Εργασίας</i>	<i>14</i>
<i>1.2 Περιγραφή υλικού</i>	<i>15</i>
<i>1.2.1 Βωξίτης</i>	<i>15</i>
<i>1.2.2 Στάδια δημιουργίας ερυθράς ιλύος από την διεργασία Bayer.....</i>	<i>16</i>
<i>1.2.3 Χημική και ορυκτολογική σύσταση E.I.....</i>	<i>17</i>
<i>1.2.4 Διαχείριση Ερυθράς ιλύος</i>	<i>18</i>
<i>1.2.5 Αξιοποίηση Ερυθράς ιλύος.....</i>	<i>19</i>
<i>1.2.5.1 Μεταλλουργικές χρήσεις.....</i>	<i>19</i>
<i>1.2.5.2 Παραγωγή τσιμέντου</i>	<i>19</i>
<i>1.2.5.3 Καταλύτης</i>	<i>19</i>
<i>1.2.5.4 Αδρανές υλικό</i>	<i>20</i>
<i>1.2.5.5 Υλικό προσρόφησης ή εξουδετέρωσης.....</i>	<i>20</i>
<i>1.2.5.6. Παραγωγή δομικών κεραμικών.....</i>	<i>20</i>
<i>1.2.5.7 Παραγωγή άλλων υλικών.....</i>	<i>20</i>
<i>1.2.5.8. Άλλες χρήσεις</i>	<i>21</i>
<i>1.2.6 Περοβσκήτης.....</i>	<i>21</i>
<i>1.2.6.1 Αξιοποίηση Περοβσκήτη</i>	<i>21</i>
<i>1.2.6.1.1 Καταλύτης</i>	<i>21</i>
<i>1.2.6.1.2 Αισθητήρας.....</i>	<i>22</i>
<i>1.2.6.2 Υαλοκεραμικό Περοβσκήτη.....</i>	<i>22</i>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	23
2.1 Προέλευση Δείγματος – Περιοχή Δειγματοληψίας.....	23
2.2 Ορυκτολογική Ανάλυση με Περιθλασίμετρο Ακτίνων-Χ (XRD).....	23
2.3 Χημική Ανάλυση με XRF.....	25
2.4 Κοκκομετρική ανάλυση με κοκκομετρικό αναλυτή Laser.....	27
2.5. Μαγνητικός διαχωρισμός.....	28
2.6 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA).....	30
2.7 Πειραματική διαδικασία.....	31
2.7.1 Παρασκευή δειγμάτων.....	31
2.7.2 Μορφοποίηση κυλινδρικών δοκιμίων	32
2.7.3 Θέρμανση δοκιμίων	33
2.7.4 Ορυκτολογικές και Χημικές αναλύσεις δοκιμίων	35
2.7.5 Προσδιορισμός Πορώδους, Πυκνότητας και Υδατοαπορροφητικότητας	36
2.7.5 Μαγνητικός διαχωρισμός.....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 :ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	39
3.1 Κοκκομετρική ανάλυση	39
3.2 Ορυκτολογική Ανάλυση.....	40
3.2.1 Ημιποσοτική ανάλυση ορυκτών που περιέχουν Ti.....	52
3.3 Αποτελέσματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης.....	57
3.4 Χημική ανάλυση(XRF)	59
3.5 Φυσικομηχανικές ιδιότητες	67
3.6 Μαγνητικός Διαχωρισμός	83
3.6.1 Δοκιμές Μαγνητικού διαχωρισμού E.I.	83
3.6.1.1 Αποτελέσματα ημιποσοτικής ανάλυσης και ορυκτολογικής εξέτασης.....	87
3.6.2 Μαγνητικός διαχωρισμός ερυθράς ιλύος που πυρώθηκε στους 800°C με παροχή αζώτου (AKE800).	89
3.6.2.1 Αποτελέσματα ημιποσοτικής ανάλυσης και ορυκτολογικής εξέτασης.....	92

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	94
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	96
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	97
<i>Ελληνική</i>	<i>97</i>
<i>Διεθνής.....</i>	<i>98</i>
<i>Διαδικτυακές Πηγές</i>	<i>102</i>
Παράρτημα	103

Κατάλογος Εικόνων

<i>Εικόνα 1 : Δείγμα βωξίτη από τη περιοχή Παρνασσού.....</i>	<i>15</i>
<i>Εικόνα 2 : Τα κυριότερα κοιτάσματα βωξίτη παγκοσμίως.....</i>	<i>16</i>
<i>Εικόνα 3 : Ερυθρά ιλύς (https://www.indiamart.com).....</i>	<i>18</i>
<i>Εικόνα 4 : Δείγμα περοβσκίτη από την πολιτεία Αρκάνσας ΗΠΑ.</i>	<i>21</i>
<i>Εικόνα 5: Περιθλασίμετρο D8 – Advance ακτίνων-Χ.....</i>	<i>23</i>
<i>Εικόνα 6: Ανάκλαση ακτίνων-Χ στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου</i>	<i>25</i>
<i>Εικόνα 7 :Τυπική διάταξη XRF.....</i>	<i>26</i>
<i>Εικόνα 8 : Κοκκομετρικός αναλυτής Laser.....</i>	<i>27</i>
<i>Εικόνα 9 : Υγρός μαγνητικός διαχωριστής.</i>	<i>29</i>
<i>Εικόνα 10 : Σκαρίφημα της συσκευή Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης DTA</i>	<i>30</i>
<i>Εικόνα 11: Δείγματα E.I. και άνθρακα πριν την κονιοποίηση.</i>	<i>31</i>
<i>Εικόνα 12: Δείγματα E.I. κονιοποιημένο με γουδί από αχάτη.</i>	<i>32</i>
<i>Εικόνα 13 : Υδραυλική πρέσα συμπίεσης.</i>	<i>32</i>
<i>Εικόνα 14: Μορφοποιημένα κυλινδρικά δοκίμια E.I.</i>	<i>33</i>
<i>Εικόνα 15 : Κλίβανος</i>	<i>34</i>
<i>Εικόνα 16 : Ψηφιακό παχύμετρο.....</i>	<i>34</i>

<i>Εικόνα 17: Δειγματοφορείς περιθλασίμετρου ακτίνων -X.</i>	35
<i>Εικόνα 18: Μεταλλικά καλούπια μορφοποίησης υλικού.</i>	35
<i>Εικόνα 19: Ταμπλέτες χημικής ανάλυσης XRF.</i>	36
<i>Εικόνα 20: Ζυγός ακριβείας.</i>	37
<i>Εικόνα 21: Ξηραντήρας.</i>	38
<i>Εικόνα 22 : Διαγράμματα ροής μαγνητικού διαχωρισμού μονού περάσματος και διαδοχικού περάσματος αντίστοιχα.</i>	83

Κατάλογος Πινάκων

<i>Πίνακας 1: Σχέση έντασης μαγνητικού πεδίου με την ένταση ηλεκτρικού πεδίου για κάθε πέρασμα.</i>	28
<i>Πίνακας 2: Ημιποσοτική ανάλυση δείγματος άκαυστης E.I.</i>	52
<i>Πίνακας 3 : Ημιποσοτική ανάλυση δειγμάτων E.I , E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αέρα.</i>	52
<i>Πίνακας 4 : Ημιποσοτική ανάλυση δειγμάτων E.I , E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου.</i>	54
<i>Πίνακας 5 : Χημικές αναλύσεις XRF δειγμάτων E.I μετά από έψηση με παροχή αέρα.</i>	59
<i>Πίνακας 6 : Χημικές αναλύσεις XRF δειγμάτων E.I μετά από έψηση με παροχή αζώτου.</i>	63
<i>Πίνακας 7 : Μεταβολές διαστάσεων και απώλεια βάρους δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα.</i>	67
<i>Πίνακας 8 : Μεταβολές διαστάσεων και απώλεια βάρους δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με παροχή αζώτου.</i>	70
<i>Πίνακας 9: Μετρήσεις πορώδους πυκνότητας και υδροαπορροφητικότητας στα δείγματα από E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.</i>	73
<i>Πίνακας 10 : Μετρήσεις πορώδους πυκνότητας και υδροαπορροφητικότητας στα δείγματα της E.I, της E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αζώτο.</i>	74
<i>Πίνακας 11 : Χημικές αναλύσεις XRF μαγνητικού διαχωρισμού στο άκαυστο δείγμα E.I σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος.</i>	84

Πίνακας 12 : Χημικές αναλύσεις XRF μαγνητικού διαχωρισμού στο άκαυστο δείγμα E.I σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος (διαδοχικό πέρασμα).....	85
Πίνακας 13 : Ημιοσοτική ορυκτολογική ανάλυση μαγνητικού διαχωρισμού στο άκαυστο δείγμα E.I σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος	87
Πίνακας 14: Ημιοσοτική ορυκτολογική ανάλυση μαγνητικού διαχωρισμού στο άκαυστο δείγμα E.I σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος (διαδοχικό πέρασμα).	87
Πίνακας 15 : Χημικές αναλύσεις XRF μαγνητικού διαχωρισμού στο κλάσμα AKE800 με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A.....	90
Πίνακας 16 : Κατανομή των οξειδίων των χημικών αναλύσεων XRF μαγνητικού διαχωρισμού στο κλάσμα AKE800 με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A.....	90
Πίνακας 17 : Ημιοσοτική ορυκτολογική ανάλυση μαγνητικού διαχωρισμού στο κλάσμα AKE800 σε ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A.	94
Πίνακας 18 : Μετρήσεις βάρους δειγμάτων E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.	103
Πίνακας 19 : Μετρήσεις βάρους δειγμάτων E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου	103
Πίνακας 20 : Μετρήσεις βάρους κυλινδρικών δοκιμίων E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.....	104
Πίνακας 21 : Μετρήσεις βάρους κυλινδρικών δοκιμίων E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου.	104

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Σχέση έντασης μαγνητικού πεδίου με την ένταση ηλεκτρικού πεδίου.	29
Σχήμα 2: Καμπύλη αθροιστικής κατανομής του διερχόμενου βάρους (%) του αρχικού κλάσματος E.I.	39
Σχήμα 3 : Ακτινοδιάγραμμα (XRD) αρχικής E.I.....	40
Σχήμα 4 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα στους 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C και 1200 °C.....	41
Σχήμα 5: Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I με 5%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα στους 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C και 1200 °C	42

Σχήμα 6: Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα στους 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C και 1200 °C.....	43
Σχήμα 7 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα στους 1000 °C	44
Σχήμα 8 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα στους 1200°C	45
Σχήμα 9 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I μετά από θέρμανση σε φούρνο με άζωτο στους 400 °C, 600 °C, 800 °C και 1000°C	46
Σχήμα 10 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I με 5%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με άζωτο στους 400 °C, 600 °C, 800 °C και 1000°C.....	47
Σχήμα 11 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με άζωτο στους 400 °C, 600 °C, 800 °C και 1000°C	48
Σχήμα 12 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με άζωτο στους 1000 °C.....	49
Σχήμα 13 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκίτη, ανατάση, ρουτίλιου και ψευδοβρουκίτη σε σχέση με την E.I μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C	53
Σχήμα 14 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκίτη, ανατάση, ρουτίλιου και ψευδοβρουκίτη σε σχέση με την E.I με 5%C μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C	53
Σχήμα 15 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκίτη, ανατάση, ρουτίλιου και ψευδοβρουκίτη σε σχέση με την E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C	54
Σχήμα 16 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκίτη, ανατάση και ρουτίλιου σε σχέση με την E.I μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C	55
Σχήμα 17 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκίτη, ανατάση και ρουτίλιου σε σχέση με την E.I με 5%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C.....	56
Σχήμα 18 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκίτη, ανατάση και ρουτίλιου σε σχέση με την E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C.....	56
Σχήμα 19 : Διάγραμμα DTA για E.I, E.I και 5%C και E.I και 20%C	57
Σχήμα 20: Χημικές αναλύσεις TiO ₂ % στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με αέρα σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.	60
Σχήμα 21 : Χημικές αναλύσεις TiO ₂ % στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με αέρα σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.	60

Σχήμα 22 : Χημικές αναλύσεις $\text{CaO}\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με αέρα σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.	61
Σχήμα 23 Χημικές αναλύσεις $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με αέρα σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.	61
Σχήμα 24 Χημικές αναλύσεις $\text{SiO}_2\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με αέρα σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.	62
Σχήμα 25: Χημικές αναλύσεις $\text{TiO}_2\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.	64
Σχήμα 26: Χημικές αναλύσεις $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.	64
Σχήμα 27 : Χημικές αναλύσεις $\text{CaO}\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.	65
Σχήμα 28 : Χημικές αναλύσεις $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.	65
Σχήμα 29: Χημικές αναλύσεις $\text{SiO}_2\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.	66
Σχήμα 30 : Μεταβολές διαμέτρων (%) των δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C.	68
Σχήμα 31 : Μεταβολές ύψους (%) των δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C.	68
Σχήμα 32 : Μεταβολές όγκου (%) των δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C	69
Σχήμα 33 : Μεταβολές διαμέτρων (%) των δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C	70
Σχήμα 34 : Μεταβολές ύψους (%) των δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C	71
Σχήμα 35 : Μεταβολές ύψους (%) των δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C	71
Σχήμα 36: Διάγραμμα πορώδους-θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.	74

Σχήμα 37 : Διάγραμμα πορώδους-θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I,E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου	75
Σχήμα 38: Διάγραμμα Πυκνότητας-Θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.....	76
Σχήμα 39: Διάγραμμα Πυκνότητας-Θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I,E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου	77
Σχήμα 40: Διάγραμμα Υδατ/τητας-Θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.....	78
Σχήμα 41 : Διάγραμμα Υδατ/τητας-Θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I,E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου	79
Σχήμα 42 : Διάγραμμα Πορώδους-Πυκνότητας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.....	80
Σχήμα 43: Διάγραμμα Πορώδους-Υδατοαπορροφητικότητας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα	80
Σχήμα 44: Διάγραμμα Πορώδους-Υδατοαπορροφητικότητας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου.	81
Σχήμα 45: Διάγραμμα Πορώδους-Υδατοαπορροφητικότητας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου.	82
Σχήμα 46: Χημικές αναλύσεις $TiO_2\%$ στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού E.I σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος (μονό πέρασμα).	86
Σχήμα 47 : Χημικές αναλύσεις $TiO_2\%$ στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού E.I σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος (διαδοχικό πέρασμα).	86
Σχήμα 48: Ακτινοδιάγραμμα (XRD) μαγνητικού διαχωρισμού E.I σε ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A.	88
Σχήμα 49: Χημική ανάλυση κλάσματος AKE800 με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A	91
Σχήμα 50: Χημική ανάλυση κλάσματος AKE800 και E.I. με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A	91
Σχήμα 51: Κατανομή οξειδίων κλάσματος AKE800 με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A	92
Σχήμα 52 : Ακτινοδιάγραμμα (XRD) μαγνητικού διαχωρισμού στο κλάσμα AKE800 σε ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A.....	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αντικείμενο Εργασίας

Το βιομηχανικό πρόβλημα το οποίο προσπαθεί να λύσει η παρούσα διπλωματική είναι η εύρεση μιας νέας μεθόδου αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος. Η ερυθρά ιλύς αποτελεί απόρριμμα της επεξεργασίας του βωξίτη χρησιμοποιώντας την μέθοδο Bayer για την παραγωγή αλουμίνας. Μέχρι το τέλος του 2011 η εταιρία "Αλουμίνιον της Ελλάδος" εναπόθετα τα κατάλοιπα βωξίτη στον πυθμένα της θάλασσας. Έπειτα η κυριότερη χρήση του τεράστιου όγκου παραγωγής της ερυθράς ιλύος είναι για αξιοποίησή της σε διάφορες εφαρμογές όπως στην κεραμοποιία και στην τσιμεντοβιομηχανία.

Γενικά, η ερυθρά ιλύ μπορεί να αξιοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την εξαγωγή και ανάκτηση κύριων ή δευτερευόντων συστατικών που την αποτελούν. Στην παρούσα εργασία ερευνήθηκε ο εμπλουτισμός σε περοβσκίτη. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η έρευνα της αύξησης του ποσοστού του περοβσκίτη με θέρμανση της Ε.Ι. σε διάφορες θερμοκρασίες αλλά και η έρευνα πάνω στη δημιουργία νέων φάσεων ορυκτών. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός των υλικών σε μαγνητικά και μη μαγνητικά προϊόντα. Με αυτό τον τρόπο ερευνήθηκε ο διαχωρισμός του περοβσκίτη από το υπόλοιπο υλικό της ερυθράς ιλύος.

Στη συνέχεια, περιγράφονται τα αρχικά θεωρητικά στοιχεία, όπως τα είδη των βωξιτών, η διαδικασία επεξεργασίας που πραγματοποιείται για την παραγωγή ερυθράς ιλύος, τα χαρακτηριστικά και οι χρήσεις της ερυθράς ιλύος καθώς και θεωρητικά στοιχεία για τον περοβσκίτη. Ακολουθεί η περιγραφή της πειραματικής μεθοδολογίας και συγκεκριμένα η κοκκομετρική, χημική και ορυκτολογική ανάλυσή του. Τέλος, παρουσιάζονται οι αναλύσεις και τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών εμπλουτισμού του υλικού καθώς και η αξιολόγησή του.

1.2 Περιγραφή υλικού

1.2.1 Βωξίτης

Ο βωξίτης (Εικόνα 1) είναι μέταλλευμα, μίγμα μεταλλικών οξειδίων, και αποτελεί βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμίνας και κατ' επέκταση αλουμινίου. Ανακαλύφθηκε το 1821 από το Γάλλο γεωλόγο Pierre Berthier στην πόλη Les Baux-de-Provence της νότιας Γαλλίας (Προβηγκία), από την οποία πήρε το όνομά του. Σχηματίζεται από την αποσάθρωση αργιλοπυριτικών πετρωμάτων, κυρίως μαγματογενούς προελεύσεως, θεωρούμενος έτσι ιζηματογενές πέτρωμα. (<http://el.wikipedia.org>)



Εικόνα 1 : Δείγμα βωξίτη από τη περιοχή Παρνασσού.

Η ορυκτολογική σύσταση των βωξιτών διαφέρει ανάλογα με το μέρος και τον τρόπο προέλευσης και σχηματισμού. Έτσι οι τύποι των βωξιτικών κοιτασμάτων είναι:

Οι λατεριτικοί βωξίτες δημιουργούνται από τη χημική αποσάθρωση αργιλοπυριτικών πετρωμάτων που έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε Fe. Η κύρια μάζα τους αποτελείται από γκιψίτη ή υδραργυλίτη $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. Περιέχουν Ti σε ποσοστό που αυξάνεται ανάλογα με το Al ενώ τα ποσοστά SiO_2 , αλκάλιο και αλκαλικές γαίες είναι πολύ χαμηλά. Μεγάλα κοιτάσματα λατεριτικών βωξιτών εμφανίζονται στην Αυστραλία, τη Γουινέα την Ινδία, τη Βραζιλία, τη Βόρειο Ιρλανδία και τις ΗΠΑ.

Οι καρστικοί βωξίτες απαντούν σε κενά καρστικοποιημένων ασβεστόλιθων, τα οποία γεμίζουν και έχουν μεταφερθεί εκεί με τη βοήθεια του νερού. Έχουν ακανόνιστη μορφή (συνήθως θύλακες, φακοί ή πολύπλοκες συμφύσεις).

Αποτελούνται κατά κύριο λόγο από βαιμίτη $\gamma\text{-Al(OH)}$ ή διάσπορο $\alpha\text{-AlO(OH)}$. Η περιεκτικότητα σε Fe είναι πολύ μεγάλη. Οι καρστικοί βωξίτες εμφανίζονται στις χώρες της Μεσογείου (Γαλλία, Ισπανία, Ελλάδα, Τουρκία) καθώς και στην Ουγγαρία και στη Ρουμανία. Επίσης αναφέρονται σε ΗΠΑ, Ρωσία, Αφρική, Ινδία και Ινδονησία.

Οι ιζηματογενείς βωξίτες είναι λιγότερο συνηθισμένοι και εμφανίζονται με τη μορφή στρωματοειδών συγκεντρώσεων σε ιζηματογενείς ακολουθίες. Αποτελούνται από θραύσματα άλλων λατεριτικών στρωμάτων που διαβρώθηκαν και μεταφέρθηκαν σε νέες θέσεις.



Εικόνα 2 : Τα κυριότερα κοιτάσματα βωξίτη παγκοσμίως (www.qed.princeton.edu).

1.2.2 Στάδια δημιουργίας ερυθράς ιλύος από τη διεργασία Bayer

Η Ε.Ι είναι το προϊόν από την επεξεργασία του βωξίτη για την παραγωγή αλουμίνας με χρήση της μεθόδου Bayer. Τα στάδια επεξεργασίας της Ε.Ι είναι:

- Θραύση βωξίτη: Ο βωξίτης θραύεται και λειοτριβείται ώστε το 60% του βάρους του να είναι μικρότερο από 63 μm . Ωστόσο, πρέπει να αποφευχθεί η δημιουργία υπερβολικά λεπτομερών κλασμάτων, καθώς η Ε.Ι μετά από την εκχύλιση καθιζάνει πολύ δύσκολα.
- Ανάμιξη-Εκχύλιση: Ύστερα ο λειοτριβημένος βωξίτης αναμιγνύεται με οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και αλκαλικό διάλυμα νατρίου (NaOH ή Na_2CO_3) που προέρχεται από τη συμπλήρωση των συσκευών εξατμίσεως σε καυστικό νάτριο. Έπειτα, γίνεται εκχύλιση μέσα σε αυτόκλειστα όπου

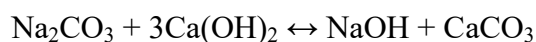
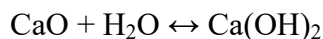
μεταφέρεται εκεί ο πολφός. Ανάλογα με την ορυκτολογική σύσταση του βωξίτη παραμένει εκεί 4 έως 8 ώρες σε θερμοκρασία 100-258°C και πίεση 25-40atm. Μετά την εκχύλιση το αλουμίνιο παίρνει την μορφή αργιλικού νατρίου. Τα υπόλοιπα οξείδια (E.I) του πολφού παραμένουν αδιάλυτα.

- Αραίωση: Ο πολφός, ύστερα, μεταφέρεται στα δοχεία αραίωσης όπου αναμιγνύεται με τα υγρά της E.I μετά από πλύση της σε θερμοκρασίες 95-105°C και συγκέντρωση αργιλικού διαλύματος Na₂O 100-160 g/l. Η αραίωση εφαρμόζεται για την αποφυγή της πρόωρης διάσπασης του αργιλικού διαλύματος.
- Διαχωρισμός E.I-Διήθηση: Μετά την αραίωση η περιεκτικότητα των στερεών σωματιδίων E.I στον πολφό είναι 50-60g/L. Το μεγαλύτερο ποσοστό των στερεών σωματιδίων E.I αποτελείται από πολύ λεπτομερή κοκκομετρικά κλάσματα μεγέθους 0,1 και 20μm. Ο διαχωρισμός της E.I από το αργιλικό διάλυμα γίνεται σε πυκνωτές και η έκπλυση σε μια σειρά 6 μηχανών έκπλυσης (πλυντήρια) όπου στη συνέχεια γίνεται η διήθησή του. Το αργιλικό διάλυμα που δημιουργείται περιέχει 20-100mg/L E.I. Για να μην υπάρξει πρόωρη διάσπαση του αργιλικού διαλύματος γίνεται διήθηση του αιωρήματος σε φίλτρα με θερμοκρασία 90 - 95°C. (Πασπαλιάρης, 1985).

1.2.3 Χημική και ορυκτολογική σύσταση E.I

Η εύρεση της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των φτωχών συστατικών της E.I είναι πολύ δύσκολος. Οι κυριότερες φάσεις που εμφανίζονται είναι:

- Αιματίτης (α-Fe₂O₃). Αρχικό συστατικό που προϋπήρχε στο βωξίτη.
- Ασβεστίτης (CaCO₃). Από το βωξίτη και το CaO που προστέθηκε στη μέθοδο Bayer.



- Διάσπορο α-AlO(OH), Αποτελεί το διάσπορο που προϋπήρχε στο βωξίτη και δεν αντέδρασε.
- SiO₂ Αρχικό συστατικό του βωξίτη.
- Οξείδια Ca-Al και σύνθετα οξείδια Si-Na-Mg-Ca-Al που σχηματίστηκαν κατά την κατεργασία του βωξίτη.



Εικόνα 3 : Ερυθρά ιλύς (<https://www.indiamart.com>)

1.2.4 Διαχείριση Ερυθράς ιλύος

Η διάθεση ερυθράς ιλύος (Ε.Ι) δημιουργεί σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα προβλήματα αυτά, οφείλονται κυρίως στην υψηλή αλκαλικότητα του πολφού, στη δυσκολία απομάκρυνσης του περιεχομένου ύδατος, στον υψηλό παραγόμενο όγκο, στην ύπαρξη βαρέων μετάλλων και στη λεπτομερή κοκκομετρία της. Η απόθεση του μεγάλου όγκου ερυθράς ιλύος παγκοσμίως γίνεται με τους παρακάτω τρόπους:

- Απόθεση του αραιού πολφού Ε.Ι σε κατάλληλα διαμορφωμένους χώρους στο έδαφος .
- Απευθείας απόρριψη στη θάλασσα,
- Απόθεση σε παραλίες πίσω από αναχώματα
- Απόθεση Ε.Ι υψηλής πυκνότητας πολφού σε ασφαλείς στεγανούς χώρους και
- Προσπάθεια αξιοποίησης ερευνητικά για την παραγωγή χρήσιμου υλικού.

1.2.5 Αξιοποίηση Ερυθράς ιλύος

Το κατάλοιπο του βωξίτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στη Μεταλλουργία για την ανάκτηση χρήσιμων συστατικών που εμπεριέχει. Κυρίως, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για παραγωγή τσιμέντου αλλά και σε άλλες εφαρμογές. Όμως το σημαντικό πρόβλημα που παρουσιάζεται κατά την επεξεργασία της ερυθράς ιλύος είναι ότι μπορεί πιθανόν να παράγονται νέα απόβλητα που επιφέρουν άλλα περιβαλλοντικά προβλήματα και απαιτούν διαφορετικούς τρόπους διαχείρισης.

1.2.5.1 Μεταλλουργικές χρήσεις

Πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί για την επιτυχή ανάκτηση κύριων και δευτερευόντων συστατικών της Ε.Ι. Ωστόσο, οι διεργασίες ανάκτησης της Ε.Ι είναι οικονομικά ασύμφορες για την αξιοποίησή της καθώς και ο μεγάλος όγκος της παραμένει σημαντικό ζήτημα. Μέθοδο αντιμετώπισης αποτελούν οι διεργασίες για ανάκτηση περισσότερων χρήσιμων συστατικών Ε.Ι. Όμως, πρέπει να τονιστεί ότι το υπόλειμμα μπορεί να είναι εμπλουτισμένο σε βλαβερά συστατικά όπως βαρέα μέταλλα και φυσικά ραδιενεργά στοιχεία. Οι κύριες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην ανάκτηση οξειδίων σιδήρου, βαναδίου, τιτανίου, αργιλίου, χρωμίου καθώς και σπανίων γαιών (Liu et al., 2015; Smirnov et al, 1997).

1.2.5.2 Παραγωγή τσιμέντου

Η κυριότερη αξιοποίηση των μεγάλων όγκων ερυθράς ιλύος είναι για την παραγωγή τσιμέντου. Η ερυθρά ιλύς αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή δομικών υλικών. Όμως το κυριότερο πρόβλημα που εμφανίζει η εφαρμογή αυτή είναι ότι κατά την επεξεργασία της Ε.Ι είναι πιθανόν να σημειωθεί αυξημένο ποσοστό περιεκτικότητας βαρέων μετάλλων (Mymrin. et. al., 2017).

1.2.5.3 Καταλύτης

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα στη δυνατότητα χρήσης της Ε.Ι ως καταλύτη είναι εκτεταμένη. Μετά από επεξεργασία της Ε.Ι χρησιμοποιείται στην αποχλωρίωση και υδρογόνωση οργανικών ενώσεων, στην καταλυτική οξείδωση οργανικών ενώσεων, στην καταλυτική καύση του CH₄ (Deng. et. al., 2018; Paredes. et. al., 2004),

στη μετατροπή παραπροϊόντων πλαστικού και ορυκτέλαιου από αστικά απόβλητα σε καύσιμο και σε άλλες διεργασίες (Lopez A. et. al., 2011).

1.2.5.4 Αδρανές υλικό

Η Ε.Ι χρησιμοποιείται και ως αδρανές υλικό (filler). Οι κύριες εφαρμογές της είναι ως υπόστρωμα σε δρόμους, στην αποκατάσταση μεταλλείων, και σε μικρής υδροδιαπερατότητας εφαρμογές (XYTA και XATA). Η αξία της Ε.Ι διαφέρει ανάλογα με την εφαρμογή (Zhang J. et. al., 2018).

1.2.5.5 Υλικό προσρόφησης ή εξουδετέρωσης

Τα τελευταία χρόνια οι έρευνες πάνω στο πεδίο αυτό είναι πολύ συχνές, πάντα υπό το πρίσμα της περιβαλλοντικής νομοθεσίας και ευαισθητοποίησης. Η ερυθρά ιλύς, ως υλικό προσρόφησης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κατακράτηση CO₂ και SO₂ αερίων και υγρών ρευμάτων. Στα υγρά ρεύματα, η σημαντικότερη εφαρμογή της ερυθράς ιλύος είναι στην αδρανοποίηση όξινων εκχυλισμάτων, “acid mine drainage” (Komnitsas, et al., 2004). Επιπλέον χρήσεις αφορούν την απομάκρυνση Pb και N από λύματα (Sahu, et al., 2013). Τέλος, χρησιμοποιείται και για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων (Xie, et al., 2018, Garau, et al., 2007).

1.2.5.6 Παραγωγή δομικών κεραμικών

Σημαντική χρήση της Ε.Ι, όπως και για την παραγωγή τσιμέντου, αποτελεί η παραγωγή δομικών κεραμικών, όπως πλακιδίων, κεραμιδιών και τούβλων. Αυτές οι παραγωγές είναι εύκολο να εφαρμοστούν σε πολλές χώρες (Wang et al., 2018).

1.2.5.7 Παραγωγή άλλων υλικών

Οι εφαρμογές παραγωγής άλλων υλικών έχουν μικρή ικανότητα απορρόφησης Ε.Ι και απαιτούν σταθερά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Στον τομέα των κεραμικών, οι εργασίες που έχουν διεξαχθεί αποτελούν την παραγωγή γεωπολυμερών (Ascensão et al., 2017; Lemougna et al., 2017) και υαλοκεραμικών (Guo, et al., 2014). Στον τομέα των πλαστικών, η Ε.Ι χρησιμοποιείται για την παραγωγή σύνθετων υλικών.

1.2.5.8. Άλλες χρήσεις

Λόγω της αλκαλικής της φύσης η ερυθρά ιλύς έχει χρησιμοποιηθεί σε όξινα εδάφη (Li, et al., 2018) και σε αμμώδη εδάφη για τη μεγαλύτερη κατακράτηση του Pb (Zhou, et al., 2018). Τέλος, η ερυθρά ιλύς συμβάλλει στη λύση του προβλήματος για την απορρόφηση του SO₂ και H₂S που εμπεριέχονται στα αέρια που παράγουν οι βιομηχανίες.

1.2.6 Περοβσκίτης

Ο περοβσκίτης αποτελεί οξείδιο του ασβεστίου και του τιτανίου (CaTiO₃). Έλαβε το όνομά του από τον Ρώσο ορυκτολόγο Count Lev Aleksevich Perovski. Το 1839 ανακαλύφθηκε και περιγράφηκε από τον Gustav Rose σε δείγματα από τα Ουράλια Όρη. Οι ορυκτοί περοβσκίτες, στους οποίους συμπεριλαμβάνεται και το MgSiO₃, αποτελούν τα πιο πλούσια συστατικά του γήινου μανδύα και πιστεύεται ότι κρύβουν πολλά από τα μυστικά για τον σχηματισμό της γης (Hazen R., 1988).

Ο περοβσκίτης κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα. Έχει χρώμα καφεκόκκινο έως κίτρινο, σκληρότητα 5-5,5 MOHS και ειδικό βάρος 3.98–4.26.



Εικόνα 4 : Δείγμα περοβσκίτη από την πολιτεία Αρκάνσας ΗΠΑ (<https://en.wikipedia.org.gr>).

1.2.6.1 Αξιοποίηση Περοβσκίτη

Τα τελευταία χρόνια οι ερευνητικές μελέτες πάνω στην αξιοποίηση του περοβσκίτη είναι πολύ εκτεταμένες. Ο περοβσκίτης χρησιμοποιείται κυρίως ως καταλύτης για αέρια και ως αισθητήρας ανίχνευσης.

1.2.6.1.1 Καταλύτης

Από το 1971 ο περοβσκίτης έχει ερευνηθεί για τη χρήση του ως καταλύτης. Ο περοβσκίτης χρησιμοποιείται ως καταλύτης για τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, για

την οξείδωση των υδρογονανθράκων και του μονοξειδίου του άνθρακα. (Pan et. al., 2018; Valderrama et.al., 2018; Libby et. al., 1971).

1.2.6.1.2 Αισθητήρας

Σημαντική αξιοποίηση του περοβσκίτη αποτελεί η χρήση του ως αισθητήρας ανίχνευσης αερίων όπως μεθανόλης και οξυγόνου. (Wang et. al., 2017).

1.2.6.2 Υαλοκεραμικό Περοβσκίτη

Η έρευνα πάνω στο πρόβλημα αποθήκευσης ενέργειας είναι πολύ εκτεταμένη τα τελευταία χρόνια. Τα υαλοκεραμικά αποτελούν πολυκρυσταλλικά υλικά που σχηματίζονται με ελεγχόμενη θερμική κρυστάλλωση συγκεκριμένων υάλων. Τα υαλοκεραμικά περοβσκίτη έχουν προσελκύσει την προσοχή πολλών ερευνητών και επιστημόνων λόγω της συχνής τους χρήσης σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Η χρήση τους επικεντρώνεται στην ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας που διαθέτουν λόγω της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς, της χαμηλής απώλειας ενέργειας και της υψηλής μηχανικής αντοχής. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πυκνωτές υψηλής ισχύος και πυκνωτές πολλαπλών στρώσεων και συμπαγή τύπου (φωτοβολταϊκά). (Yadav et al., 2014).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Προέλευση Δείγματος – Περιοχή Δειγματοληψίας

Το δείγμα ερυθράς ιλύος που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία προέρχεται από κοιτάσματα μεταλλεύματος βωξίτη Βοιωτίας και Φωκίδας που στάλθηκε από την εταιρία Αλουμίνιον της Ελλάδος. Το δείγμα αυτό αποτελεί κατάλοιπο της διεργασίας Bayer για την παραγωγή αλουμίνας στο εργοστάσιο εμπλουτισμού της εταιρίας.

2.2 Ορυκτολογική Ανάλυση με Περιθλασίμετρο Ακτίνων-X (XRD)

Η ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων ερυθράς ιλύος έγινε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη μέθοδο περιθλασίμετρου ακτίνων-X (X-Ray Diffraction Analysis) τύπου D8 – Advance της Bruker AXS.



Εικόνα 5: Περιθλασίμετρο D8 – Advance ακτίνων-X.

Με τη μέθοδο του περιθλασίμετρου ακτίνων-X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. (Κωστάκης, 2005)

Το σύστημα περιθλασίμετρου ακτίνων -X αποτελείται από:

- Μια μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης
- Μια λυχνία ακτίνων -X

-
- Ένα γωνιόμετρο
 - Έναν απαριθμητή ακτίνων-X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων και
 - Τέλος, μια μονάδα υπολογιστή για την αξιολόγηση των δεδομένων.

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών cm^2 , έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξεως 1g, την οποία κατανέμουμε έτσι στην κοιλότητα του πλακιδίου σχηματίζοντας επίπεδη επιφάνεια (Κωστάκης, 2005).

Το πλακίδιο τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου. Η θέση του περιθλασίμετρου βρίσκεται πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X έτσι ώστε το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Παράλληλα, ο απαριθμητής περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ($2\theta/\text{min}$) και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα (θ/min). Η ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή με την περιστροφή του δείγματος έχει ως αποτέλεσμα ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό καταγράφεται η ακτινοβολία που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος.

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X διέπεται από το νόμο του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

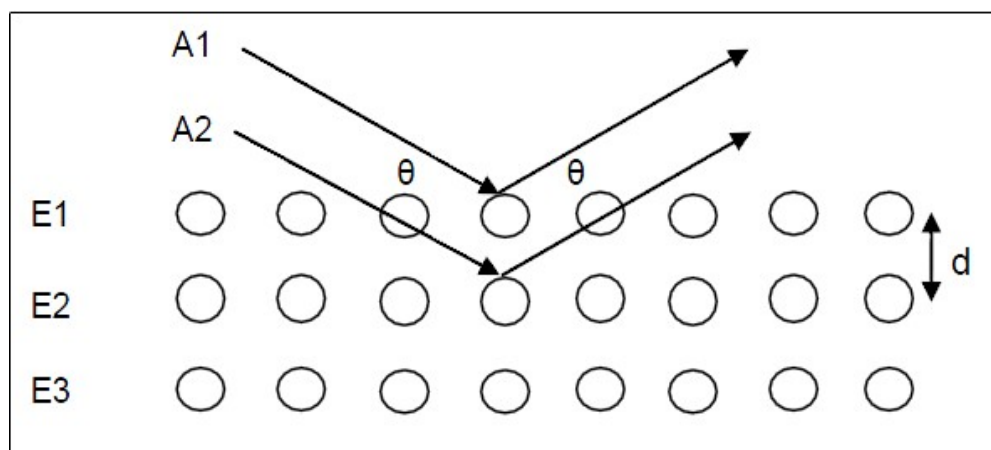
όπου, n : τάξη ανάκλασης

λ : μήκος κύματος

θ : γωνία πρόσπτωσης

d : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου.

Το ζητούμενο μέγεθος στην περιθλασιμετρία ακτίνων-X είναι το d , το μετρούμενο μέγεθος είναι το 2θ και το γνωστό μέγεθος είναι το λ .



Εικόνα 6: Ανάκλαση ακτίνων-Χ στα πλεγμιατικά επίπεδα ενός κρυστάλλου

Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας χαλκού (Cu) με ένταση ρεύματος $I = 35\text{mA}$ και τάση $U = 35\text{KV}$ και φίλτρο νικελίου (Ni). Οι γωνίες που έγινε η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων είναι μεταξύ $4 - 70^\circ 2\theta$.

2.3 Χημική Ανάλυση με XRF

Η χημική ανάλυση της E.I παρέχει τη δυνατότητα εύρεσης των περιεκτικοτήτων των δειγμάτων προς ανάλυση σε κύρια στοιχεία με τη μορφή οξειδίων. Οι χημικές αναλύσεις, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Για τη διεξαγωγή των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε η εξής διαδικασία:

- Λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος από το υλικό προς ανάλυση.
- Λήψη 4,5-5g δείγματος.
- Προσθήκη 0.5g Wax.
- Ανακατεύουμε το δείγμα με το Wax και φτιάχνουμε την ταμπλέτα.

Εάν βομβαρδιστεί ένα άτομο ενός στοιχείου με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε τα άτομα διεγείρονται, δηλαδή ηλεκτρόνια μετακινούνται από τις εσωτερικές στις εξωτερικές στιβάδες. Έτσι, δημιουργούνται κενές θέσεις ηλεκτρονίων, τις οποίες καλύπτουν ηλεκτρόνια που πέφτουν από τις εξωτερικές στιβάδες. Η μετάπτωση των ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ακτίνων-Χ ενέργειας ίσης με τη διαφορά ενέργειας των δυο στιβάδων. Η διέγερση του δείγματος γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-Χ ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε.

Καθώς το δείγμα διεγέρθηκε, εκπέμπει ακτίνες-Χ των στοιχείων που το αποτελούν. Το γωνιόμετρο του φασματομέτρου σαρώνει μια συγκεκριμένη περιοχή 2θ , έτσι παρατηρούνται ανακλάσεις εφόσον ισχύει πάντα η εξίσωση του Bragg (1). Στη συνέχεια, λύνοντας την εξίσωση του Bragg ως προς λ , με $2d$ σταθερό και θ που μετράται, προσδιορίζεται το αντίστοιχο χημικό στοιχείο (Περδικάτης και Πεντάρη, 2003).

Οι χημικές αναλύσεις του XRF πραγματοποιήθηκαν με χρήση αυτοματοποιημένου φασματοσκοπίου ακτίνων-Χ φθορισμού τύπου Brucker S2 (Εικόνα) με συνθήκες μέτρησης: λυχνία Pd, $U=15\text{kV}$, Al φίλτρο ($500\mu\text{m}$) για τα βαριά και $U=20\text{kV}$ για τα ελαφρά στοιχεία και $I=100\text{mA}$.



Εικόνα 7 :Τυπική διάταξη XRF (www.omega.physics.uoi.gr)

2.4 Κοκκομετρική ανάλυση με κοκκομετρικό αναλυτή Laser

Η κοκκομετρική κατανομή της ερυθράς ιλύος πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας κοκκομετρικό αναλυτή Laser του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης (Εικόνα 8). Το δείγμα ευρίσκεται μέσα σε υγρό μέσο με τη μορφή ομογενούς εναιωρήματος. Η ακτίνα-X προσπίπτουσα στους κόκκους του εναιωρήματος σκεδάζεται και διαθλάται. Η γωνία εκτροπής της δέσμης εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου, δηλαδή όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του κόκκου, τόσο μικρότερη είναι η γωνία εκτροπής της δέσμης ακτίνων -X και αντίστροφα. Ο αναλυτής αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες:

α) Οπτική μονάδα μέτρησης: Περιλαμβάνει έναν πομπό για τη μονάδα του Laser, έναν δέκτη για τη μονάδα του ανιχνευτή, ένα κελί μέτρησης και ένα φακό που χρησιμοποιείται για να αναλύει κόκκους με μέγεθος 0,5-880 μ m.

β) Μονάδα αιώρησης του δείγματος: Στη μονάδα αυτή το προς εξέταση υλικό διασπείρεται μέσα σε νερό. Η μονάδα αιώρησης δείγματος περιλαμβάνει, ένα σύστημα υπερήχων και ανάδευσης για τη διάσπαση των συνεκτικών υλικών και για την αποφυγή συσσωμάτωσης των κόκκων. Με τη βοήθεια μιας αντλίας το αιώρημα κυκλοφορεί μεταξύ του κελιού μέτρησης και της δεξαμενής καθ' όλη τη διαδικασία της μέτρησης.

γ) Λειτουργικό πρόγραμμα της Malvern



Εικόνα 8 : Κοκκομετρικός αναλυτής Laser.

2.5. Μαγνητικός διαχωρισμός

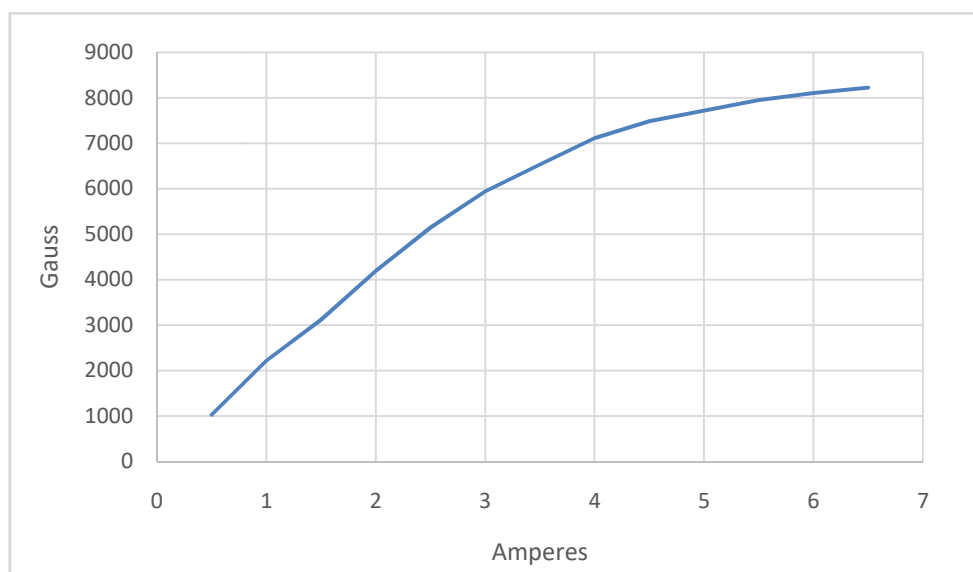
Ο μαγνητικός διαχωρισμός αποτελεί μέθοδο εμπλουτισμού και εφαρμόζεται για την ανάκτηση μαγνητικών ορυκτών από τα στείρα μη μαγνητικά ορυκτά. Επιλέχθηκε ο υγρός διαχωρισμός αντί του ξηρού καθώς η ερυθρά ιλύς αποτελείται κυρίως από λεπτομερή υλικό και εμπεριέχει 30% υγρασία κατά την παραγωγή.

Αρχικά το υλικό εισάγεται στο μαγνητικό διαχωριστή μέσω μιας ειδικής χωνοειδούς μορφής εισόδου σταδιακά και σε μικρές ποσότητες. Έπειτα το υλικό εισέρχεται σε μια διάταξη η οποία αποτελείται από ένα διαμπερές ορθογώνιο μεταλλικό όπου μέσα σε αυτό τοποθετούνται μεταλλικές σφαίρες. Οι μεταλλικές σφαίρες συγκρατούνται μέσα στο μεταλλικό ορθογώνιο λόγω του πλέγματος που υπάρχει στο κάτω μέρος. Η διάταξη αυτή μαγνητίζεται από τον ηλεκτρομαγνήτη και οι μεταλλικές σφαίρες συγκρατούν τους μαγνητικούς κόκκους. Οι κόκκοι που δε μαγνητίστηκαν συλλέγονται σε ένα δοχείο που βρίσκεται κάτω από τη μεταλλική διάταξη. Τέλος, για τη συλλογή του μαγνητικού υλικού αποφορτίζεται ο ηλεκτρομαγνήτης και με έκπλυση των μεταλλικών σφαιρών με νερό πραγματοποιείται η συλλογή.

Η σχέση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος με την ένταση του μαγνητικού πεδίου που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 1 και στο σχήμα 1 παρακάτω.

Πίνακας 1: Σχέση έντασης μαγνητικού πεδίου με την ένταση ηλεκτρικού πεδίου για κάθε πέρασμα.

Ένταση ηλεκτρικού ρεύματος (Amperes)	Ένταση μαγνητικού πεδίου (Gauss)
0	180
0,5	1029
1	2218
1,5	3123
2	4192
2,5	5148
3	5948
3,5	6538
4	7118
4,5	7488
5	7718
5,5	7950
6	8108
6,5	8228



Σχήμα 1: Σχέση έντασης μαγνητικού πεδίου με την ένταση ηλεκτρικού πεδίου.



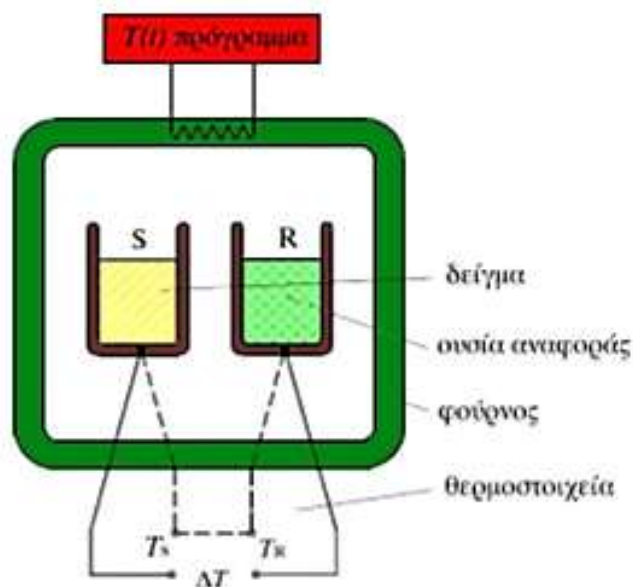
Εικόνα 9 : Υγρός μαγνητικός διαχωριστής.

2.6 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

Η μέθοδος της διαφορικής χημικής ανάλυσης είναι μία τεχνική στην οποία καταγράφεται η διαφορά θερμότητας (έκλυση ή απορρόφηση) μεταξύ του εκάστοτε δείγματος και ενός υλικού αναφοράς συναρτήσει είτε του χρόνου είτε της θερμοκρασίας καθώς και τα δυο αυτά δείγματα υποβάλλονται σε ακριβώς ίδια θερμική επεξεργασία σε ένα περιβάλλον θερμαινόμενο ή ψυχόμενο με ελεγχόμενο ρυθμό. Η καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιείται ως «αποτύπωμα» για λόγους ταυτοποίησης του δείγματος.

Το όργανο DTA αποτελείται από τις ακόλουθες βασικές μονάδες:

- Ζεύγος θερμοστοιχείων που περιλαμβάνουν βάση στήριξης των δειγμάτων, δειγματοφορείς και ένα μεταλλικό ή κεραμικό πλαίσιο.
- Ένα φούρνο.
- Μια συσκευή προγραμματισμού και ελέγχου της θερμοκρασίας.
- Και τέλος, ένα καταγραφικό σύστημα.



Εικόνα 10 : Σκαρίφημα της συσκευής Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης DTA (opencourses.auth.gr).

2.7 Πειραματική διαδικασία

2.7.1 Παρασκευή δειγμάτων

Για την παρασκευή των δειγμάτων οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ερυθρά ιλύς και ο άνθρακας. Αρχικά η Ε.Ι κονιοποιήθηκε μέσα σε γουδί από αχάτη ώστε να αποφευχθεί η ύπαρξη συσσωματωμάτων. Στη συνέχεια, ζυγίστηκαν οι μάζες των πρώτων υλών και αναμείχτηκαν μεταξύ τους σύμφωνα με τις παρακάτω αναλογίες.

- Δημιουργία 9 δειγμάτων 25g το καθένα Ε.Ι.
- Δημιουργία 9 δειγμάτων 25g το καθένα με ανάμιξη Ε.Ι και άνθρακα (95% Ε.Ι+5%C)
- Δημιουργία 9 δειγμάτων 25g το καθένα με ανάμιξη Ε.Ι και άνθρακα (80% Ε.Ι+20%C)



Εικόνα 11: Δείγματα Ε.Ι. και άνθρακα πριν την κονιοποίηση.



Εικόνα 12: Δείγματα E.I. κονιοποιημένο με γουδί από αχάτη.

2.7.2 Μορφοποίηση κυλινδρικών δοκιμίων

Για τη δημιουργία κυλινδρικών δοκιμίων των δειγμάτων E.I, E.I+5%C και E.I+20%C εφαρμόστηκε η μέθοδος μονοαξονικής συμπίεσης χρησιμοποιώντας υδραυλική πρέσα. Η μορφοποίηση των δειγμάτων έγινε σε μεταλλικό καλούπι. Αρχικά, τοποθετήθηκε στο καλούπι το δείγμα πρώτων υλών και έπειτα εφαρμόστηκε πάνω του ένα έμβολο συμπίεσης. Στην συνέχεια, το καλούπι μαζί με το έμβολο τοποθετήθηκαν στην υδραυλική πρέσα συμπίεσης όπου και πραγματοποιήθηκε η συμπίεση του δείγματος. Η δύναμη συμπίεσης για τη μορφοποίηση του δείγματος ήταν 30bar. Τέλος, αφαιρέθηκε από την υδραυλική πρέσα το καλούπι με το έμβολο και έγινε η εξώθηση του υλικού.



Εικόνα 13 : Υδραυλική πρέσα συμπίεσης.



Εικόνα 14: Μορφοποιημένα κυλινδρικά δοκίμια E.I.

2.7.3 Θέρμανση δοκιμίων

Αρχικά στα μορφοποιημένα δοκίμια μετρήθηκαν το βάρος και οι διαστάσεις (ύψος και διάμετρος). Στη συνέχεια, τα κυλινδρικά δοκίμια θερμάνθηκαν σε πορσελάνινες κάψες σύμφωνα με τα παρακάτω:

- Θέρμανση 3 δοκιμίων (1 δοκίμιο E.I, 1 δοκίμιο E.I+5%C, 1 δοκίμιο E.I+20%C) σε κλίβανο με παροχή αέρα στους 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C και 1200°C αντίστοιχα.
- Θέρμανση 3 δοκιμίων (1 δοκίμιο E.I, 1 δοκίμιο E.I+5%C, 1 δοκίμιο E.I+20%C) σε κλίβανο με παροχή αζώτου στους 400°C, 600°C, 800°C και 1000°C αντίστοιχα.

Σε όλα τα δοκίμια ο χρόνος θέρμανσης τους ήταν 1 ώρα και η πτώση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε εντός του κλιβάνου μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο ρυθμός ανόδου και καθόδου της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με ρυθμό 10C/min. Στη συνέχεια, τα δοκίμια απομακρύνθηκαν από τον κλίβανο και μετρήθηκε ξανά το βάρος και οι διαστάσεις τους (ύψος και διάμετρος) χρησιμοποιώντας ψηφιακό παχύμετρο.

Κωδικοί ονομασίας κυλινδρικών δοκιμίων μετά τη θέρμανσή τους:
RKE400, RKE600, RKE800, RKE1000, RKE1200: Δείγματα E.I στους 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000°C, 1200°C αντίστοιχα.

RE5C400, RE5C600, RE5C800, RE5C1000, RE5C1200: Δείγματα E.I με 5%C στους 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C αντίστοιχα.

RE20C400, RE20C600, RE20C800, RE20C1000, RE20C1200: Δείγματα Ε.Ι με 20%C στους 400°C, 600°C, 800 °C , 1000°C, 1200°C αντίστοιχα

Κωδικοί ονομασίας κυλινδρικών δοκιμίων μετά τη θέρμανσή τους με παροχή αζώτου:

AKE400, AKE600, AKE800, AKE1000: Δείγματα ερυθράς ιλύος στους 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000°C αντίστοιχα

AE5C400, AE5C600, AE5C800, AE5C1000: Δείγματα ερυθράς ιλύος με 5%C στους 400 °C, 600 °C, 800°C , 1000°C αντίστοιχα.

AE20C400, AE20C600, AE20C800, AE20C1000: Δείγματα ερυθράς ιλύος με 20%C στους 400 °C, 600 °C, 800°C , 1000°C αντίστοιχα



Εικόνα 15 : Κλίβανος



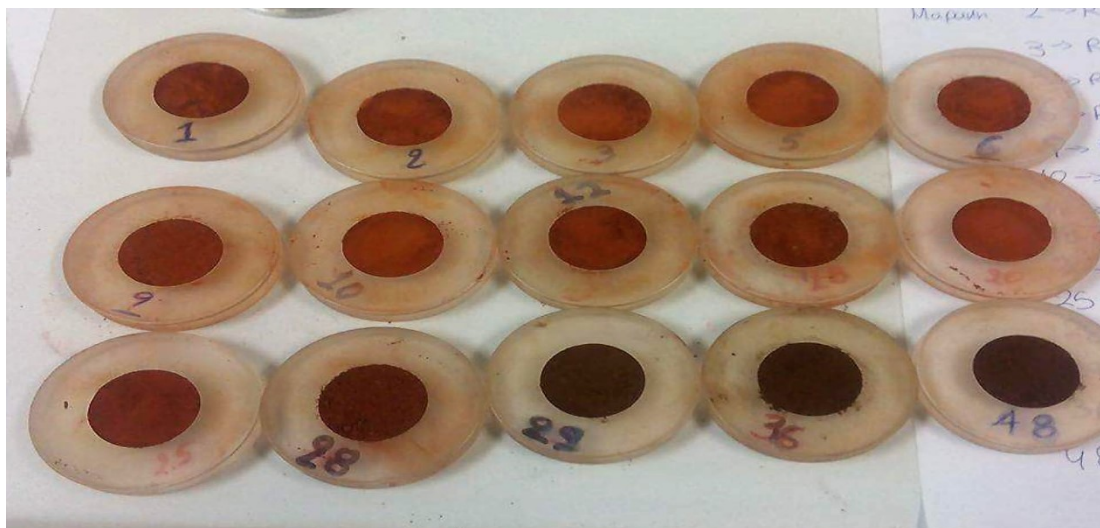
Εικόνα 16 : Ψηφιακό παχύμετρο

2.7.4 Ορυκτολογικές και Χημικές αναλύσεις δοκιμίων

Για τις ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις λειοτριβήθηκε μια ποσότητα 1g για τα XRD και 5g για τα XRF από κάθε δοκίμιο.

Η λειοτριβημένη κονία για τις ορυκτολογικές αναλύσεις τοποθετήθηκε ομοιόμορφα σε πλαστικούς δειγματοφορείς δημιουργώντας μια επίπεδη επιφάνεια. Η ανάλυση του δείγματος πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2.2.

Η λειοτριβημένη κονία 5g για τις χημικές αναλύσεις αναμειγνύεται με 0,5g Wax και τοποθετήθηκε σε μεταλλικά καλούπια για τη μορφοποίησή τους στην υδραυλική πρέσα όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2.3.



Εικόνα 17: Δειγματοφορείς περιθλασίμετρου ακτίνων -X.



Εικόνα 18: Μεταλλικά καλούπια μορφοποίησης υλικού.



Εικόνα 19: Ταμπλέτες χημικής ανάλυσης XRF.

2.7.5 Προσδιορισμός Πορώδους, Πυκνότητας και Υδατοαπορροφητικότητας

Το πορώδες, η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα των κυλινδρικών δοκιμίων προσδιορίστηκαν με βάση την πειραματική μέθοδο DIN EN 993-1. Αρχικά προσδιορίστηκε η μάζα m_1 του κυλινδρικού δοκιμίου με το ζυγό, με ακρίβεια 0,01g, και ύστερα το δοκίμιο τοποθετήθηκε εντός του ξηραντήρα όπου για 1 ώρα εφαρμόστηκε κενό για την αφαίρεση του αέρα από τους πόρους του. Έπειτα προστέθηκε απιονισμένο νερό ώστε να καλυφτεί όλο το ύψος των δοκιμίων. Στη συνέχεια, προσδιορίστηκε η φαινόμενη μάζα m_2 των εμβαπτιζομένων κυλινδρικών δοκιμίων με ζύγιση του δίσκου του ζυγού μαζί με το δοκίμιο εντός του δοχείου με νερό. Τέλος, τα δοκίμια αφού σκουπίστηκαν ζυγίστηκαν ξανά με το ζυγό ακριβείας 0,01g.

Ο υπολογισμός του πορώδους, της πυκνότητας και της υδροαπορροφητικότητας των δοκιμίων ερυθράς ιλύος (E.I), ερυθράς ιλύος με 5%C και ερυθράς ιλύος με 20%C υπολογίστηκαν με τις ακόλουθες σχέσεις:

Το φαινόμενο πορώδες (π_a):

$$\pi_a = \left[\frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \right] * 100 \quad (\%)$$

Η πυκνότητα (ρ_b):

$$\rho = \left[\frac{m_1}{m_3 - m_2} \right] * \rho_{\text{lig}} \quad (g/cm^3)$$

Η υδροαπορροφητικότητα (w):

$$w = \left[\frac{m_3 - m_1}{m_1} \right] * 100 \quad (\%)$$

όπου,

m_1 : μάζα ξηρών δοκιμίων (ακρίβεια 0.01g).

m_2 : μάζα των εμβαπτισμένων δοκιμίων σε ζυγό εντός δοχείου με νερό.

m_3 : εμβαπτισμένη μάζα σε ζυγό εκτός νερού.

ρ_{lig} : πυκνότητα υγρού (νερό) σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, υπολογίζεται από πίνακες.



Εικόνα 20: Ζυγός ακριβείας.



Εικόνα 21: Ξηραντήρας.

2.7.5 Μαγνητικός διαχωρισμός

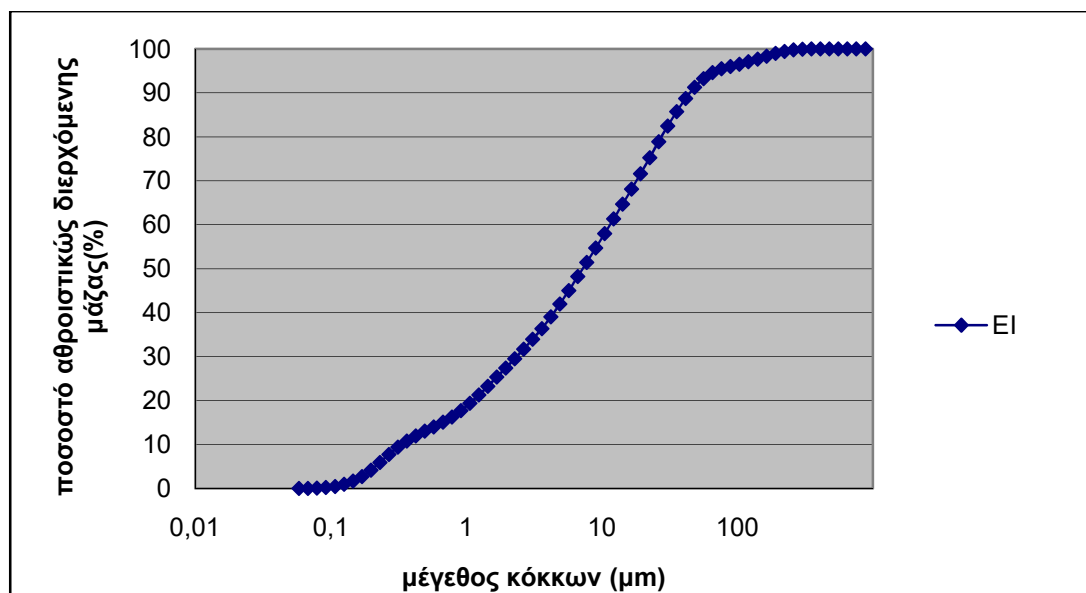
Αρχικά παρασκευάστηκε το κατάλληλο δείγμα για το μαγνητικό διαχωρισμό. Η ένταση του υγρού διαχωριστή ήταν 6A και η πειραματική διαδικασία έγινε όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2.5. Έπειτα έγινε διήθηση υπό κενό των προϊόντων του μαγνητικού διαχωρισμού για να διαχωριστούν τα στερεά από το νερό και στη συνέχεια ξηράνθηκε για 24 ώρες σε θερμοκρασία 70°C. Μετά την ξήρανση των προϊόντων έγινε ζύγιση προϊόντων. Τέλος, τα προϊόντα αυτά αναλύθηκαν ορυκτολογικά (XRD) και χημικά (XRF).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 :ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑΤΩΝ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται, αναλύονται και συγκρίνονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών που πραγματοποιήθηκαν και στα 27 δείγματα για την ορυκτολογική και χημική τους σύσταση. Στη συνέχεια, έγινε προσδιορισμός πορώδους, πυκνότητας και υδατοαπορροφητικότητας όλων των δειγμάτων. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός για τον εμπλουτισμό των δειγμάτων σε περοβσκήτη.

3.1 Κοκκομετρική ανάλυση

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η κοκκομετρική ανάλυση της κονιοποιημένης ερυθράς ιλύος, όπως παραλήφθηκε, με χρήση κοκκομετρικού αναλυτή Laser.

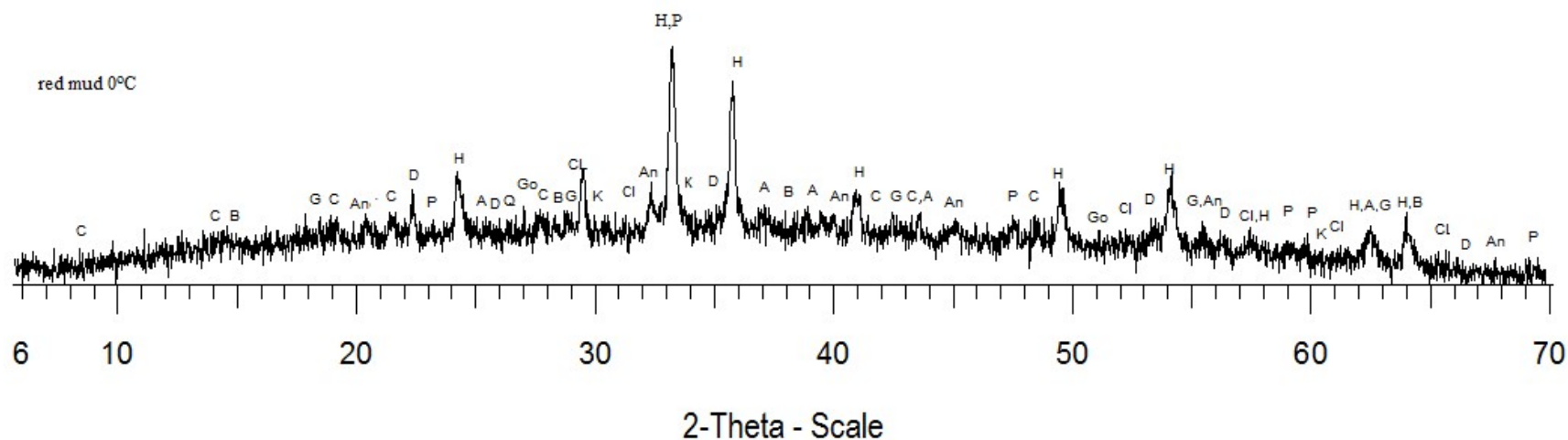


Σχήμα 2: Καμπύλη αθροιστικής κατανομής του διερχόμενου βάρους (%) του αρχικού κλάσματος E.I.

Από το Σχήμα 2 παρατηρούμε ότι η κοκκομετρία της αρχικής ερυθράς ιλύος είναι $d_{50}=7.22\mu\text{m}$ και $d_{90}=44.54\mu\text{m}$.

3.2 Ορυκτολογική Ανάλυση

Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα της ορυκτολογικής σύστασης της άκαυστης ερυθράς ιλύος.

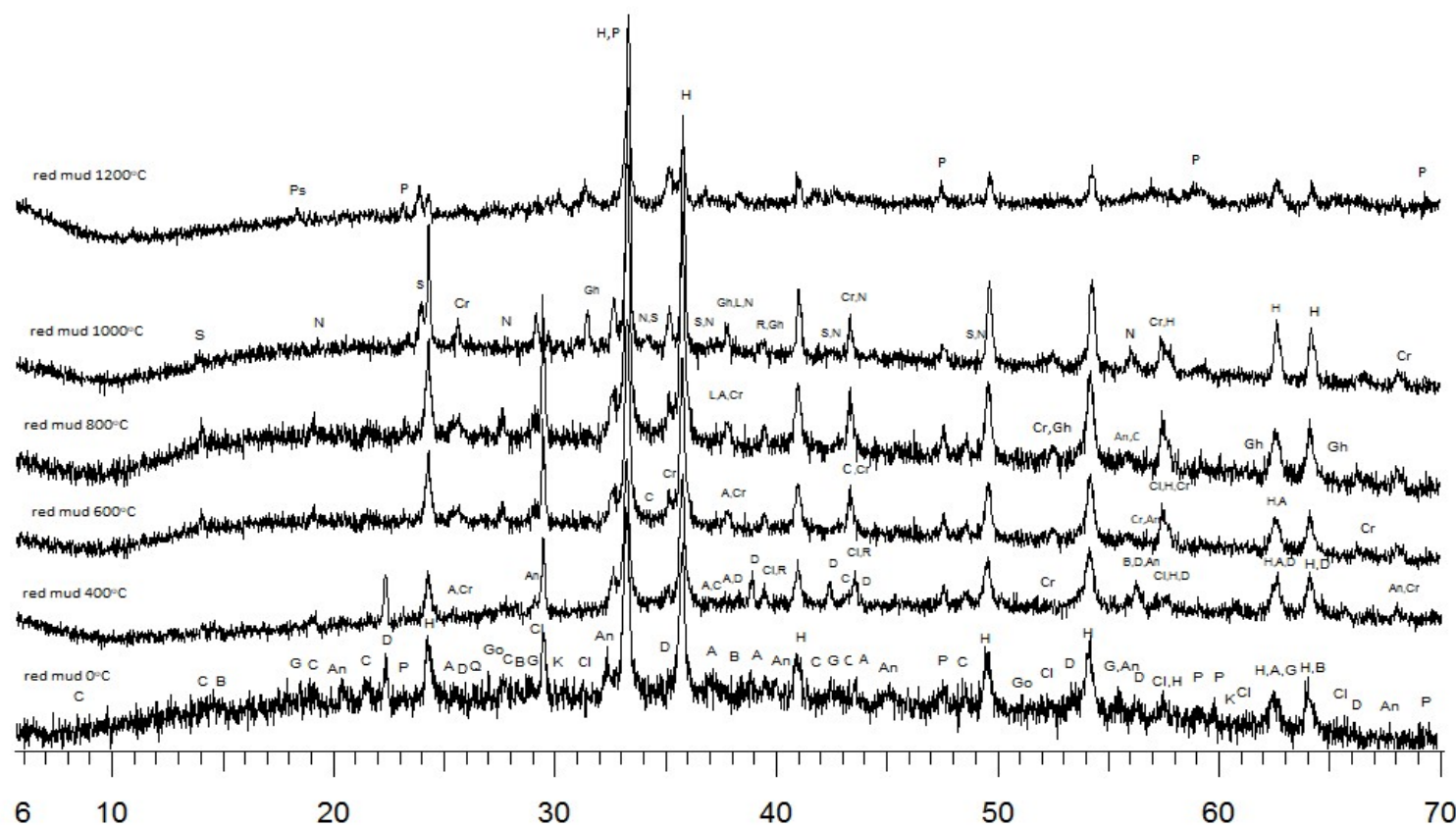


Σχήμα 3 : Ακτινοδιάγραμμα (XRD) αρχικής E.I.: A: anatase (TiO_2), An: andradite ($\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$), B: boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), Cl: calcite (CaCO_3), C: cancrinite ($\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$), D: diasporite ($\text{AlO}(\text{OH})$), G: gibbsite ($\text{AlO}(\text{OH})$), Go: goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), H: hematite (Fe_2O_3), K: kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), P: perovskite (CaTiO_3), Q: quartz (SiO_2)

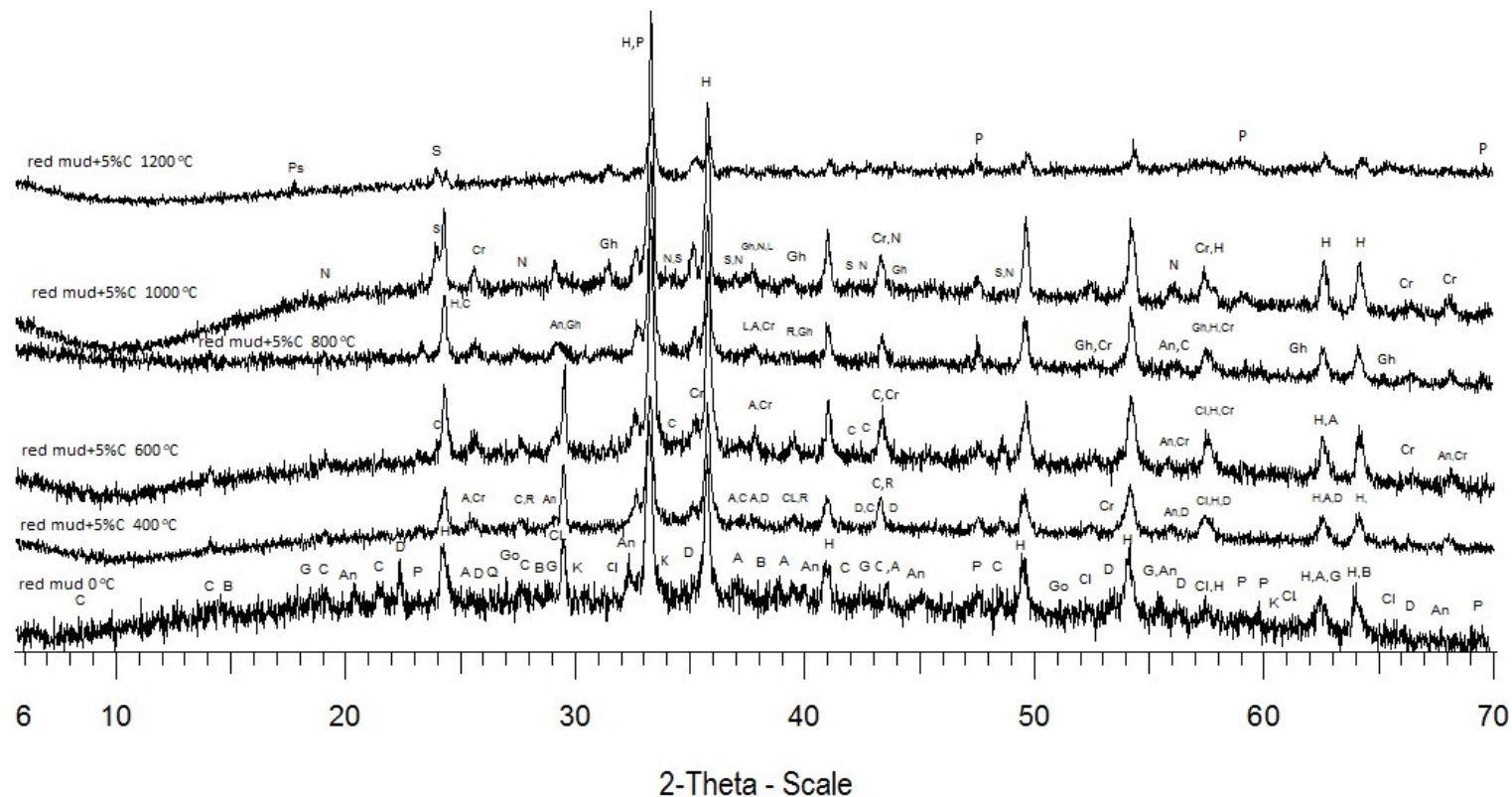
Στο Σχήμα 3 παρατηρούμε ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις της ερυθράς ιλύος είναι ο Αιματίτης (Fe_2O_3), ο Κανκρινίτης ($\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$), ο Περοβσκίτης (CaTiO_3), το Διάσπορο ($\text{AlO}(\text{OH})$) και ο Ασβεστίτης (CaCO_3).

Οι δευτερεύουσες φάσεις είναι ο Γκιψίτης ($\text{AlO}(\text{OH})$), ο Γκαιτίτης ($\text{FeO}(\text{OH})$), ο Ανατάσης (TiO_2), ο Βαιμίτης ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), ο Καολινίτης ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), ο Ανδραδίτης $\text{An}(\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4})$ και ο Χαλαζίας (SiO_2).

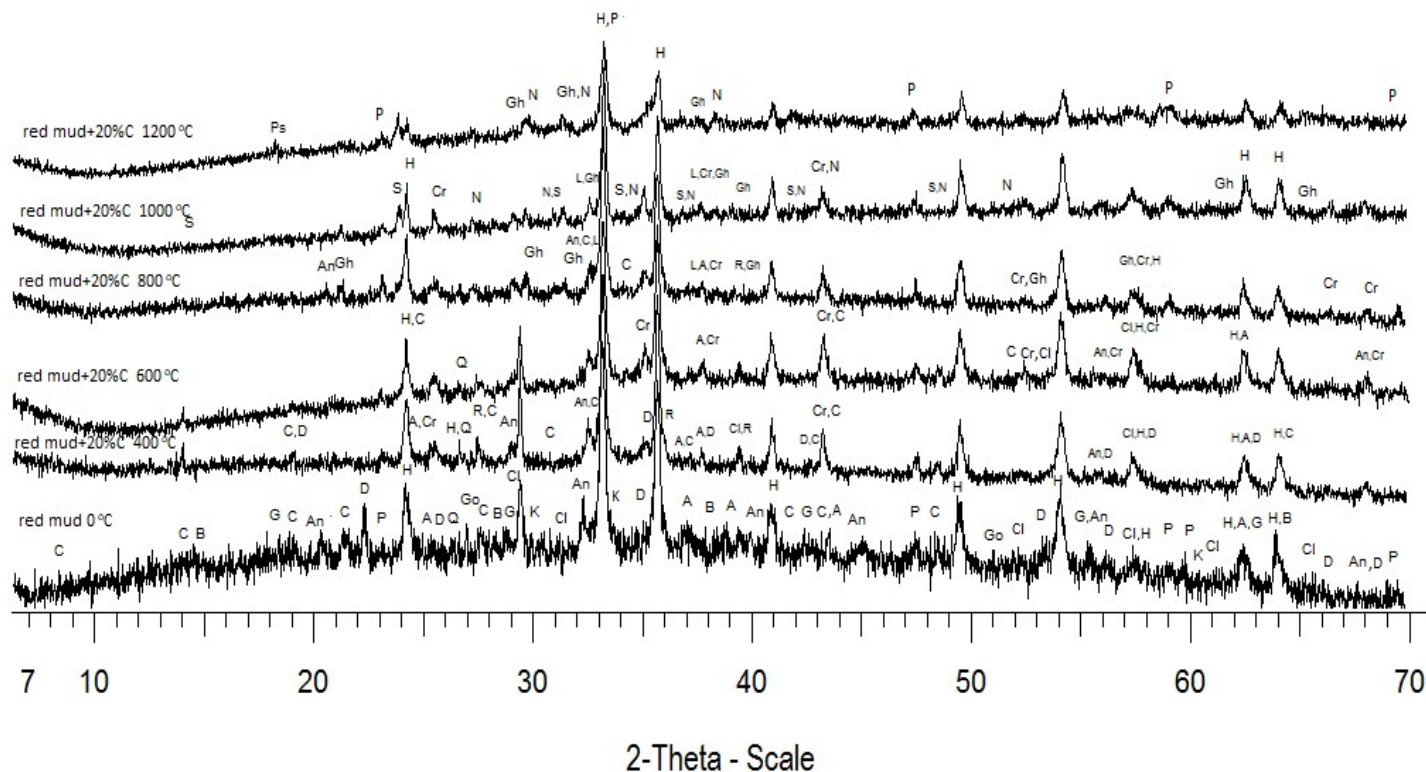
Παρακάτω παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα που ελήφθησαν για τα 27 δείγματα έπειτα από επεξεργασία τους στο λογισμικό EVA.



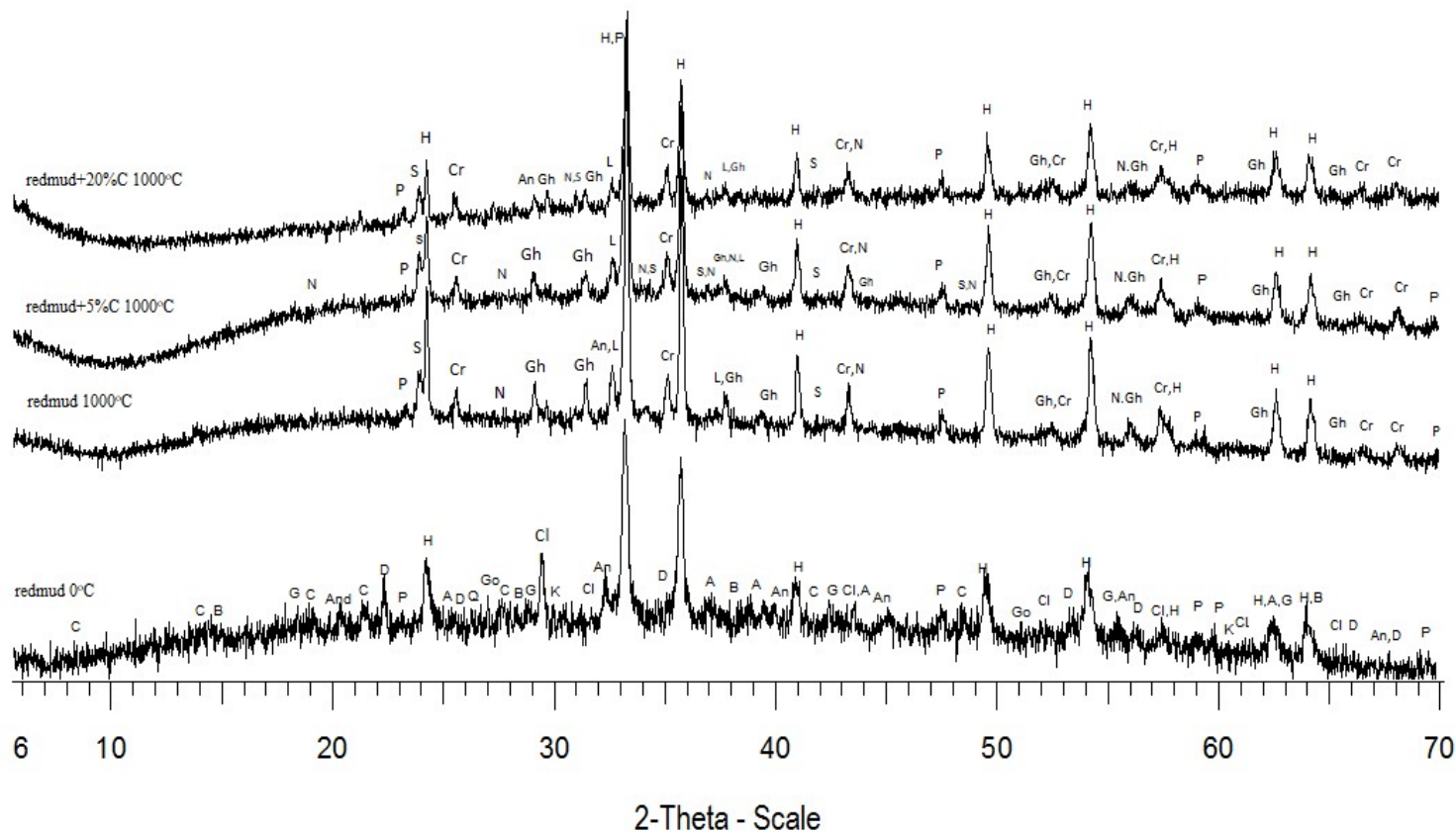
Σχήμα 4 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα στους 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C και 1200 °C : A: anatase (TiO_2), An: andradite $\text{An}(\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4})$, B: boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), C: cancrinite ($\text{Na}_6(\text{A}_{16}\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$), Cl: calcite (CaCO_3), Cr: corundum ($\text{syn-Al}_2\text{O}_3$), D: diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$), G: gibbsite ($\text{AlO}(\text{OH})$), Gh: gehlenite ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$), Go: goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), H: hematite (Fe_2O_3), K: kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), L: lime (CaO), N: nepheline ($\text{KNa}(\text{AlSiO}_4)_4$), P: perovskite (CaTiO_3), Ps: pseudobrookite (Fe_2TiO_5), Q: quartz (SiO_2), R: rutile (TiO_2), S: sodalite ($\text{KNa}_3\text{Al}_3\text{Cl}(\text{SiO}_2)_3/\text{Na}_6(\text{SiO}_2)_6(\text{AlO}_2)_6\cdot 2\text{KCl}$)



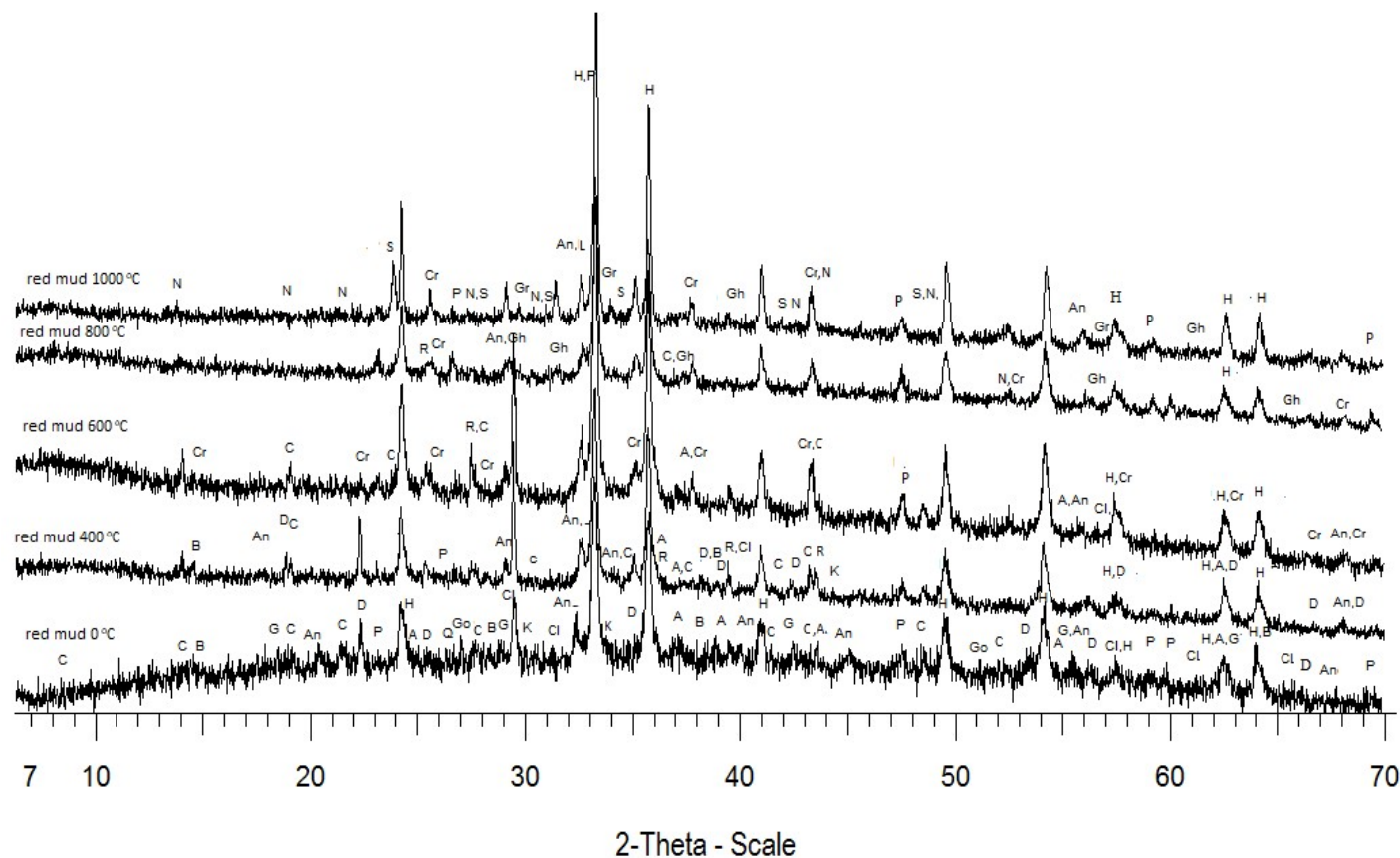
Σχήμα 5: Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I με 5%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα στους 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C και 1200°C : A: anatase (TiO_2), An: andradite $\text{An}(\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4})$, B: boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), C: cancrinite $(\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2)$, Cl: calcite (CaCO_3), Cr: corundum ($\text{syn-Al}_2\text{O}_3$), D: diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$), G: gibbsite ($\text{AlO}(\text{OH})$), Gh: gehlenite ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$), Go: goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), H: hematite (Fe_2O_3), K: kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), L: lime (CaO), N: nepheline ($\text{KNa}(\text{AlSiO}_4)_4$), P: perovskite (CaTiO_3), Ps: pseudobrookite (Fe_2TiO_5), Q: quartz (SiO_2), R: rutile (TiO_2), S: sodalite ($\text{KNa}_3\text{Al}_3\text{Cl}(\text{SiO}_2)_3/\text{Na}_6(\text{SiO}_2)_6(\text{AlO}_2)_6 \cdot 2\text{KCl}$).



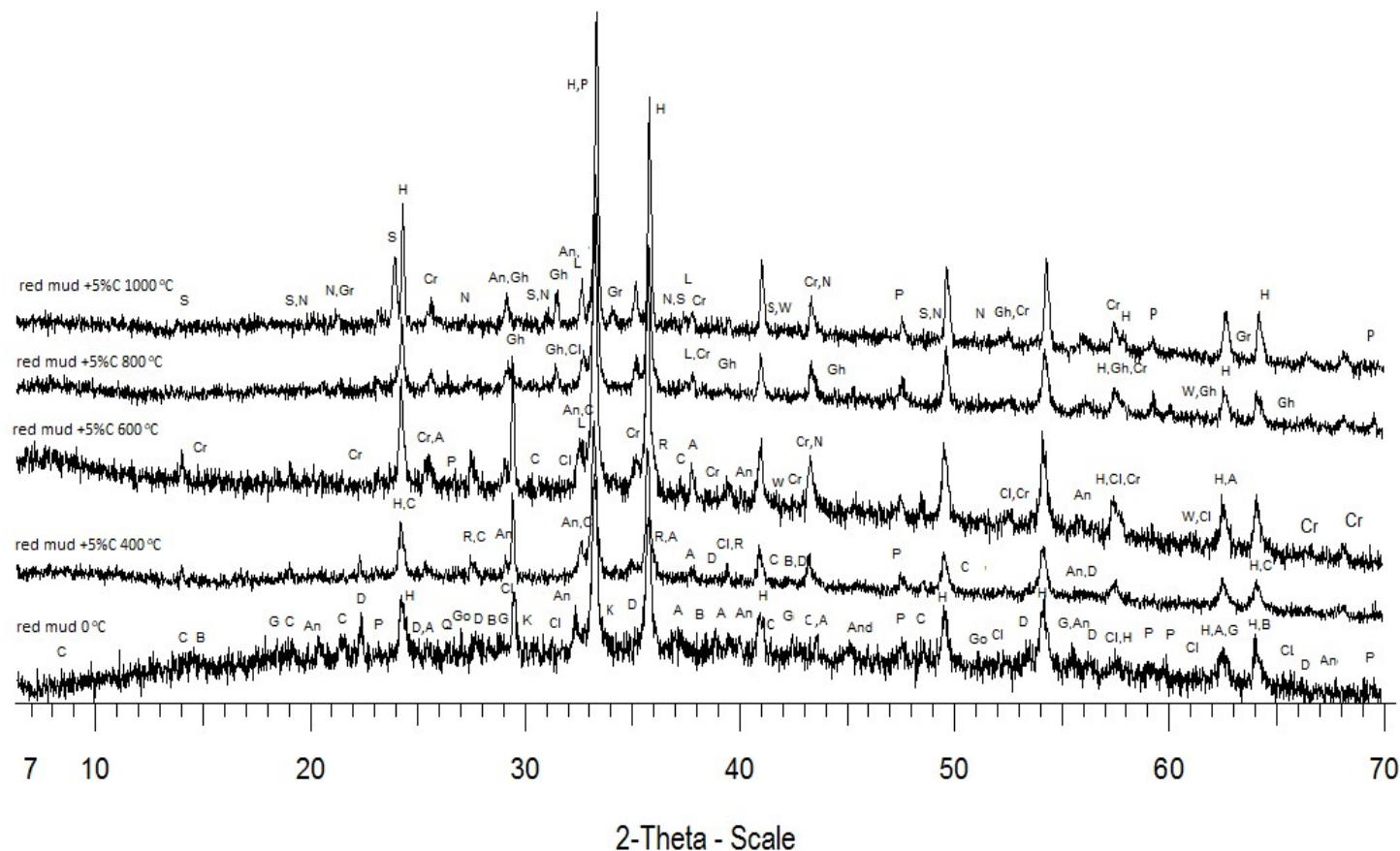
Σχήμα 6: Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα στους 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C και 1200 °C : A: anatase (TiO_2), An: andradite $\text{An}(\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4})$, B: boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), C: cancrinite ($\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$), Cl: calcite (CaCO_3), Cr: corundum ($\text{syn-Al}_2\text{O}_3$), D: diaspor ($\text{AlO}(\text{OH})$), G: gibbsite ($\text{AlO}(\text{OH})$), Gh: gehlenite ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$), Go: goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), H: hematite (Fe_2O_3), K: kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), L: lime (CaO), N: nepheline ($\text{KNa}(\text{AlSiO}_4)_4$), P: perovskite (CaTiO_3), Ps: pseudobrookite (Fe_2TiO_5), Q: quartz (SiO_2), R: rutile (TiO_2), S: sodalite ($\text{KNa}_3\text{Al}_3\text{Cl}(\text{SiO}_2)_3/\text{Na}_6(\text{SiO}_2)_6(\text{AlO}_2)_6 \cdot 2\text{KCl}$)



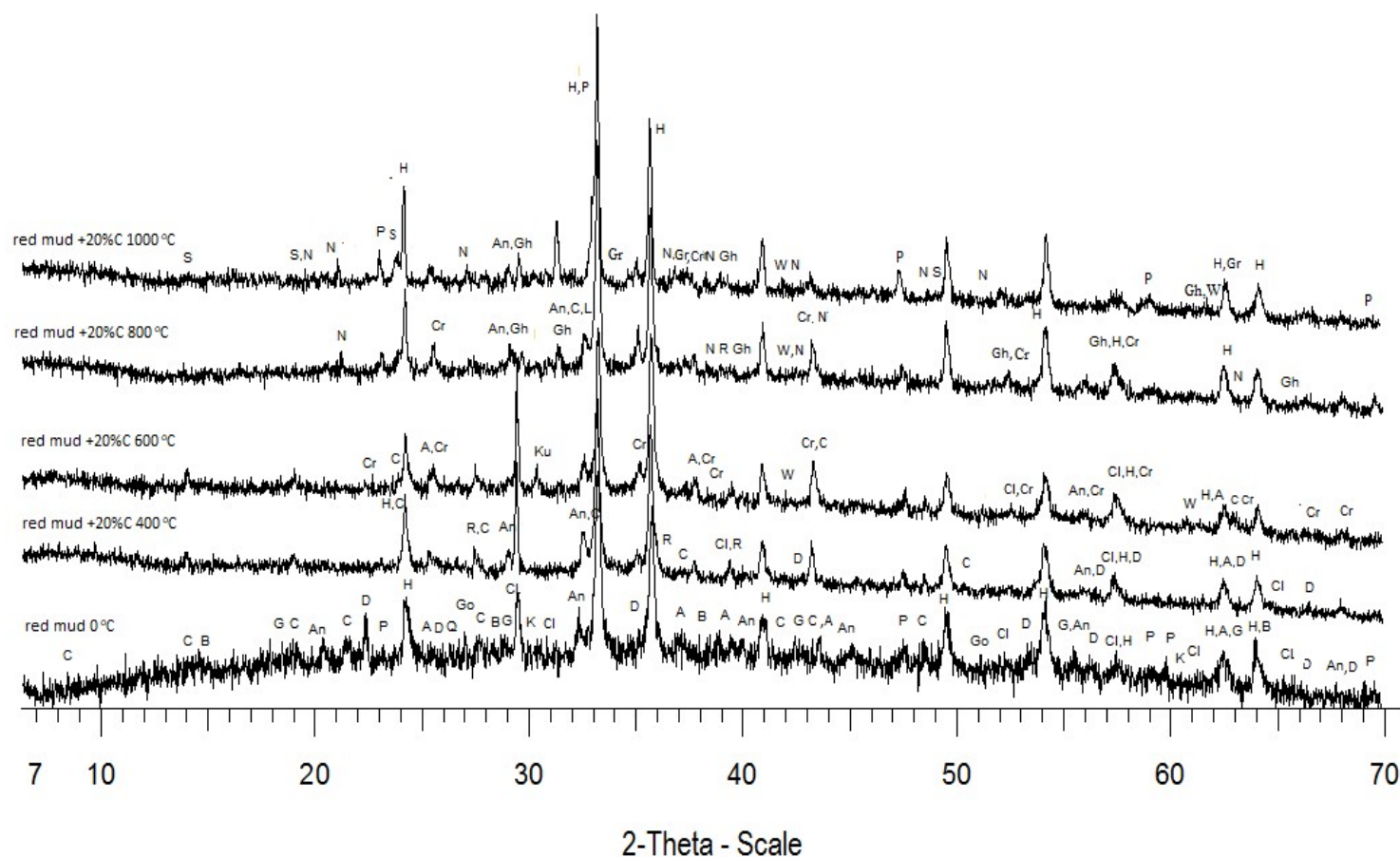
Σχήμα 7 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I, EI με 5%C EI με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα στους 1000 °C : A: anatase (TiO_2), An: andradite $\text{An}(\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4})$, B: boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), C: cancrinite $(\text{Na}_6(\text{A}_{16}\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2)$, Cl: calcite (CaCO_3), Cr: corundum ($\text{syn-Al}_2\text{O}_3$), D: diaspor ($\text{AlO}(\text{OH})$), G: gibbsite ($\text{AlO}(\text{OH})$), Gh: gehlenite ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$), Go: goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), H: hematite (Fe_2O_3), K: kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), L: lime (CaO), N: nepheline ($\text{KNa}(\text{AlSiO}_4)_4$), P: perovskite (CaTiO_3), Q: quartz (SiO_2), R: rutile (TiO_2), S: sodalite ($\text{KNa}_3\text{Al}_3\text{Cl}(\text{SiO}_2)_3/\text{Na}_6(\text{SiO}_2)_6(\text{AlO}_2)_6 \cdot 2\text{KCl}$)



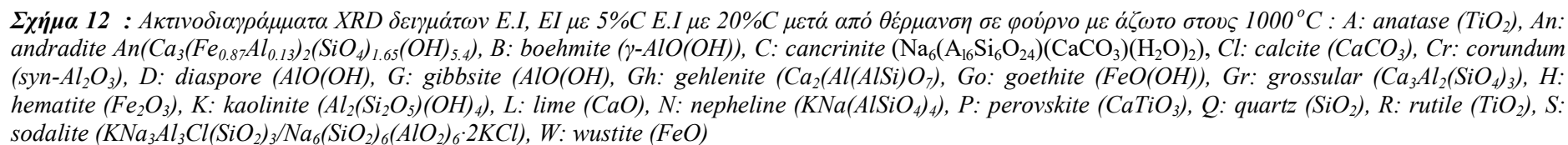
Σχήμα 9 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I μετά από θέρμανση σε φούρνο με άζωτο στους 400 °C, 600 °C, 800 °C και 1000 °C: A: anatase (TiO_2), An: andradite $\text{An}(\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4})$, B: boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), C: cancrinite $(\text{Na}_6(\text{A}_{16}\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2)$, Cl: calcite (CaCO_3), Cr: corundum ($\text{syn-Al}_2\text{O}_3$), D: diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$), G: gibbsite ($\text{AlO}(\text{OH})$), Gh: gehlenite ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$), Go: goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), H: hematite (Fe_2O_3), K: kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), L: lime (CaO), N: nepheline ($\text{KNa}(\text{AlSiO}_4)_4$), P: perovskite (CaTiO_3), Q: quartz (SiO_2), R: rutile (TiO_2), S: sodalite ($\text{KNa}_3\text{Al}_3\text{Cl}(\text{SiO}_2)_3/\text{Na}_6(\text{SiO}_2)_6(\text{AlO}_2)_6 \cdot 2\text{KCl}$)



Σχήμα 10 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I με 5%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με άζωτο στους 400°C, 600°C, 800°C και 1000°C: A: anatase (TiO_2), An: andradite $\text{An}(\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4})$, B: boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), C: cancrinite ($\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$), Cl: calcite (CaCO_3), Cr: corundum ($\text{syn-Al}_2\text{O}_3$), D: diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$), G: gibbsite ($\text{AlO}(\text{OH})$), Gh: gehlenite ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$), Go: goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), Gr: grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), H: hematite (Fe_2O_3), K: kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), L: lime (CaO), N: nepheline ($\text{KNa}(\text{AlSiO}_4)_4$), P: perovskite (CaTiO_3), Q: quartz (SiO_2), R: rutile (TiO_2), S: sodalite ($\text{KNa}_3\text{Al}_3\text{Cl}(\text{SiO}_2)_3/\text{Na}_6(\text{SiO}_2)_6(\text{AlO}_2)_6 \cdot 2\text{KCl}$), W: wustite (FeO)

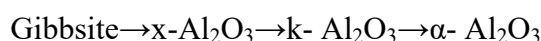


Σχήμα 11 : Ακτινοδιαγράμματα XRD δειγμάτων E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με άζωτο στους 400 °C, 600 °C, 800 °C και 1000 °C: A: anatase (TiO_2), An: andradite $\text{An}(\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4})$, B: boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), C: cancrinite $(\text{Na}_6(\text{A}_{16}\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2)$, Cl: calcite (CaCO_3), Cr: corundum ($\text{syn-Al}_2\text{O}_3$), D: diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$), G: gibbsite ($\text{AlO}(\text{OH})$), Gh: gehlenite ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$), Go: goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), Gr: grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), H: hematite (Fe_2O_3), K: kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), L: lime (CaO), N: nepheline ($\text{KNa}(\text{AlSiO}_4)_4$), P: perovskite (CaTiO_3), Q: quartz (SiO_2), R: rutile (TiO_2), S: sodalite ($\text{KNa}_3\text{Al}_3\text{Cl}(\text{SiO}_2)_3/\text{Na}_6(\text{SiO}_2)_6(\text{AlO}_2)_6\cdot 2\text{KCl}$), W: wustite (FeO)

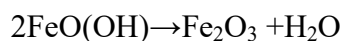


Από τα παραπάνω ακτινοδιαγράμματα παρατηρούμε τις ορυκτολογικές φάσεις που δημιουργούνται έπειτα από θέρμανση δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C σε φούρνο με χρήση αζώτου και αέρα στις θερμοκρασίες 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000°C και 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000°C και 1200°C αντίστοιχα.

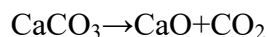
Στα σχήματα 4, 5, 6, 9, 10 και 11 παρατηρούμε ότι σε όλες τις συνθήκες σχηματίζονται ίδιες φάσεις ορυκτών. (Rivas Mercury J. M.et. al.,2011; Liao C. Z.et al. 2015). Ο Γκιψίτης (AlO(OH)) σε θερμοκρασία 200°C διασπάται και δημιουργείται Βαιμίτης (γ-AlO(OH)). Έπειτα, στους 300°C ο Βαιμίτης (γ-AlO(OH)) διασπάται και δημιουργείται Διάσπορο (α-AlO(OH)) και στους 400°C το Διάσπορο διασπάται και δημιουργείται Κορούνδιο (Al₂O₃). Η χημική αντίδραση της διάσπασης είναι



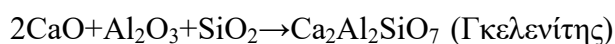
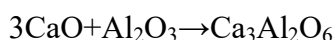
Στους 340-400°C ο Γκαιτίτης (FeO(OH)) διασπάται και δημιουργείται Αιματίτης (Fe₂O₃). Η χημική αντίδραση της διάσπασης είναι



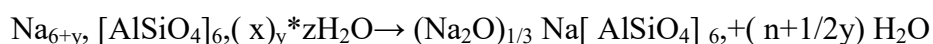
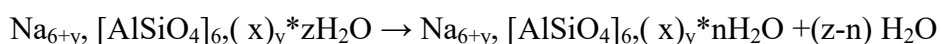
Στους 400-600°C παρατηρούμε ότι ο Ανατάσης (TiO₂) ανάγεται σε Ρουτίλιο (TiO₂). Στους 800°C βλέπουμε ότι ο Ασβεστίτης χάνεται. Ο Ασβεστίτης (CaCO₃) διασπάται και δημιουργείται οξείδιο του ασβεστίου. Η χημική αντίδραση της διάσπασης είναι



Επιπλέον στους 800°C παρατηρούμε να δημιουργείται Γκελενίτης (Ca₂Al₂SiO₇). Οι χημικές αντιδράσεις δημιουργίας του είναι



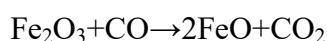
Τέλος, στους 1000°C παρατηρούμε ότι ο Κανκρινίτης (Na₆Ca₂Al₆Si₆O₂₄(CO₃)₂) διασπάται και δημιουργούνται νέες φάσεις ορυκτών. όπως Νεφελίνης (KNa₃[(AlSiO₄)₆]) και Σοδάλιθος (Na₈[Cl₂/(AlSiO₄)₆]). Οι χημικές αντιδράσεις δημιουργίας τους είναι:



Στα σχήματα 4, 5, 6, 9, 10 και 11 παρατηρούμε διαφορές στην ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων.

Στα σχήματα 4, 5, 6 και 8 παρατηρούμε ότι στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα στους 1200°C δημιουργείται Ψευδοβρουκίτης (Fe_2TiO_5) καθώς διασπάται ένα μέρος του αιματίτη (Fe_2O_3) και αντιδρά με το Ρουτίλιο (TiO_2) το οποίο μετά τους 1000°C διασπάται. (Carneiroa et. al, 2018).

Επιπλέον, στα σχήματα 10, 11 και 12 παρατηρούμε ότι στα δείγματα E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με παροχή αζώτου στους 600°C ο Αιματίτης (Fe_2O_3) ανάγεται και δημιουργείται Βουστίτης (FeO). (Monazam et al., 2009). Η χημική αντίδραση της διάσπασης του Αιματίτη με την προσθήκη άνθρακα είναι:



Τέλος, στα σχήματα 9, 10, 11 και 12 παρατηρούμε ότι στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με παροχή αζώτου στους 1000°C να δημιουργείται Γροσσουλάριος ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$). (Zhang et. al., 2011; Li et. al., 2016). Ο Γροσσουλάριος είναι ένας αργιλικός γρανάτης όπως είναι ο Ανδραδίτης ($\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$). Δημιουργήθηκε λόγω της διάσπασης ποσότητας του Κανκρινίτη και του Σοδάλιθου.

3.2.1 Ημιποσοτική ανάλυση ορυκτών που περιέχουν Ti

Στους πίνακες 2, 3 και 4 παρατίθενται τα αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης με χρήση λογισμικού EVA για τα ορυκτά που περιέχουν τιτάνιο (Περοβσκίτη, Ανατάση, Ρουτίλιο και Ψευδοβρουκίτη).

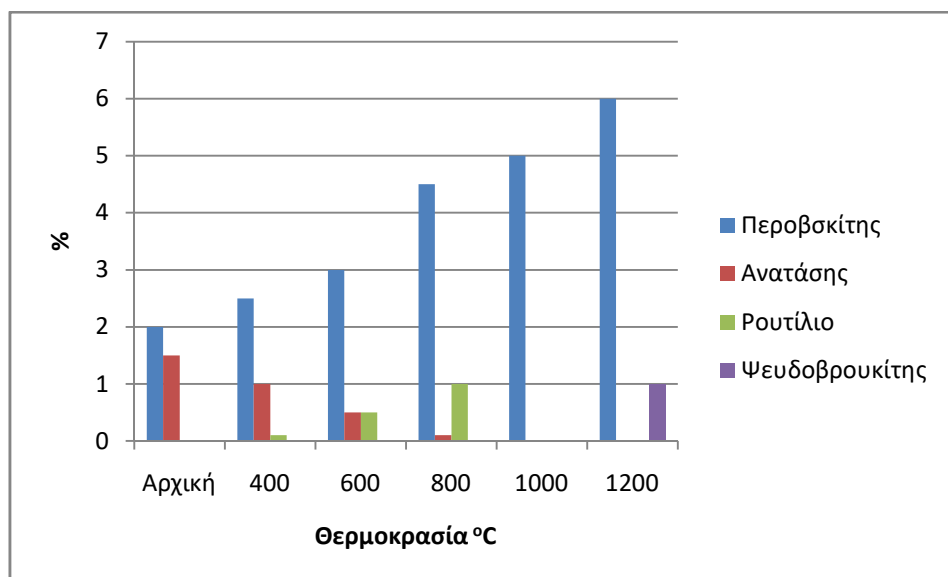
Πίνακας 2: Ημιποσοτική ανάλυση δείγματος αρχικής E.I.

Δείγμα	Περοβσκίτης (%)	Ανατάσης (%)	Ρουτίλιο (%)
E.I	2	1,5	-

Πίνακας 3 : Ημιποσοτική ανάλυση δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αέρα.

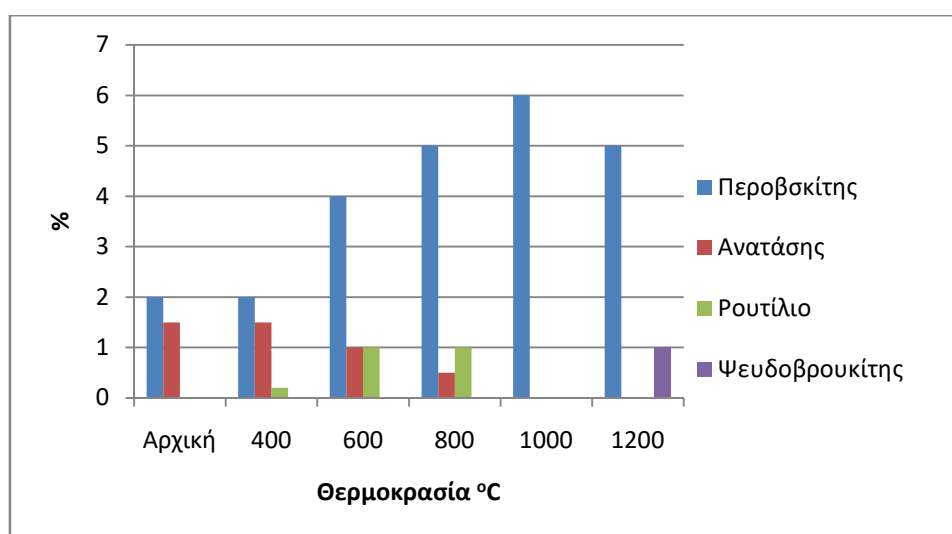
Δείγματα	Περοβσκίτης (%)	Ανατάσης (%)	Ρουτίλιο (%)	Ψευδοβρουκίτης (%)
RKE400	2,5	1	0,1	-
RKE600	3	0,5	0,5	-
RKE800	4,5	0,1	1	-
RKE1000	5	-	-	-
RKE1200	6	-	-	1
RE5C400	2	1,5	0,2	-
RE5C600	4	1	1	-
RE5C800	5	0,5	1	-
RE5C1000	6	-	-	-
RE5C1200	5	-	-	1
RE20C400	3	1	0,2	-
RE20C600	4	1	1	-
RE20C800	6	0,5	1	-
RE20C1000	6,5	-	-	-
RE20C1200	5	-	-	1

Παρακάτω δημιουργήθηκαν τα ραβδογράμματα των τιμών του παραπάνω πίνακα ώστε να γίνει ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με βάση τα ορυκτά που περιέχουν τιτάνιο.



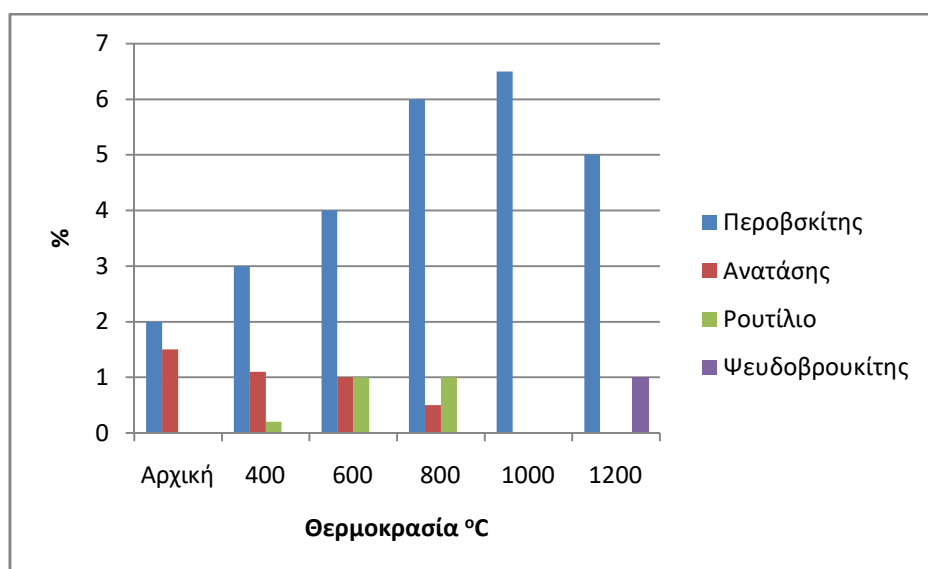
Σχήμα 13 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκήτη, ανατάσης, ρουτίλιου και ψευδοβρουκίτη σε σχέση με την E.I μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C

Στο Σχήμα 13 παρατηρούμε ότι ο περοβσκήτης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 2% σε 6%. Ο ανατάσης παρατηρούμε ότι μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 1,5% σε 0,1% έως τους 800°C και στη συνέχεια χάνεται. Επιπλέον, το ρουτίλιο παρατηρούμε ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 0% σε 1% έως τους 800°C και στη συνέχεια χάνεται. Η αύξηση του ρουτίλιου οφείλεται στη μετατροπή του ανατάσης σε αυτό. Τέλος, στους 1200°C παρατηρούμε τη δημιουργία ψευδοβρουκίτη (Fe_2TiO_5) καθώς διασπάται ένα μέρος του αιματίτη (Fe_2O_3) και αντιδρά με το ρουτίλιο και τον περοβσκήτη. (Carneiro et. al, 2018).



Σχήμα 14 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκήτη, ανατάσης, ρουτίλιου και ψευδοβρουκίτη σε σχέση με την E.I με 5%C μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C

Στο Σχήμα 14 παρατηρούμε ότι ο περοβσκίτης αυξάνεται από 2% έως 6% μέχρι τους 1000°C ενώ στους 1200°C μειώνεται σε 5%. Ο ανατάσης παρατηρούμε ότι μειώνεται από 1,5% σε 0,5% μέχρι τους 800°C όπου στη συνέχεια χάνεται. Επίσης το ρουτίλιο αυξάνεται από 0% έως 1%. Τέλος, στους 1200°C όπως και στο παραπάνω πίνακα παρατηρούμε τη δημιουργία ψευδοβρουκίτη.



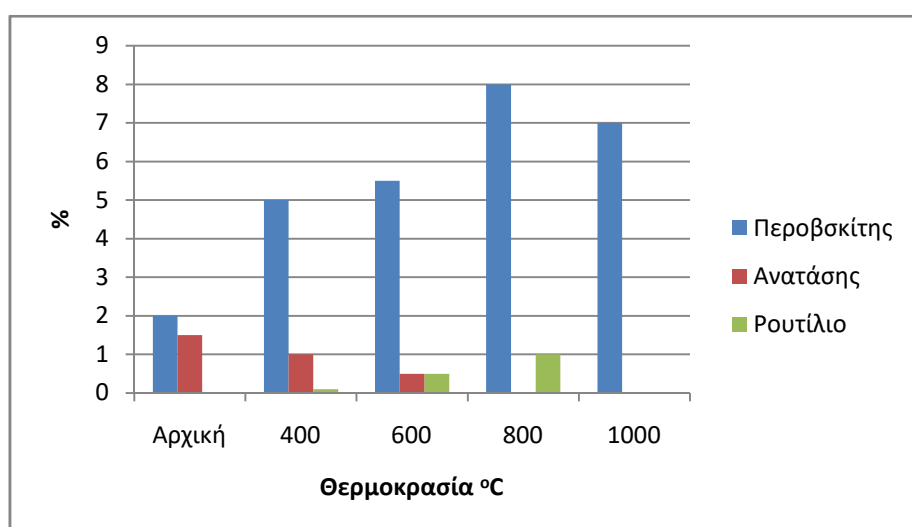
Σχήμα 15 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκίτη, ανατάση, ρουτίλιου και ψευδοβρουκίτη σε σχέση με την E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C

Στο Σχήμα 15 παρατηρούμε ότι ο περοβσκίτης αυξάνεται από 2% έως 6,5% μέχρι τους 1000°C ενώ στους 1200°C μειώνεται σε 5%. Ο ανατάσης παρατηρούμε ότι μειώνεται από 1,5% σε 0,5% μέχρι τους 800°C όπου στη συνέχεια χάνεται. Επίσης το ρουτίλιο αυξάνεται από 0% έως 1% μέχρι τους 800°C . Τέλος, στους 1200°C όπως και στους παραπάνω πίνακες παρατηρούμε τη δημιουργία ψευδοβρουκίτη.

Πίνακας 4 : Ημιποσοτική ανάλυση δειγμάτων E.I , E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου.

Δείγματα	Περοβσκίτης (%)	Ανατάσης (%)	Ρουτίλιο (%)
ΑΚΕ400	5	1	0,1
ΑΚΕ600	5,5	0,5	0,5
ΑΚΕ800	8	-	1
ΑΚΕ1000	7	-	-
ΑΕ5C400	3	2	0,3
ΑΕ5C600	5,5	0,5	0,5
ΑΕ5C800	6	-	1
ΑΕ5C1000	6	-	-
ΑΕ20C400	4	1,5	0,3
ΑΕ20C600	3	0,5	0,5
ΑΕ20C800	4	-	1
ΑΕ20C1000	4	-	-

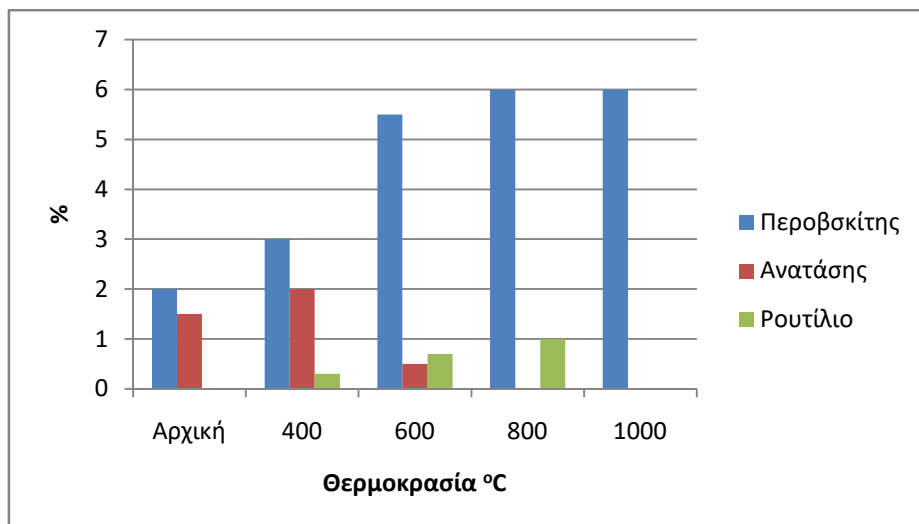
Παρακάτω δημιουργήθηκαν τα ραβδογράμματα των τιμών του πίνακα 4 ώστε να γίνει ευκολότερα ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με βάση τα ορυκτά που περιέχουν τιτάνιο.



Σχήμα 16 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκίτη, ανατάση και ρουτίλιου σε σχέση με την E.I μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C

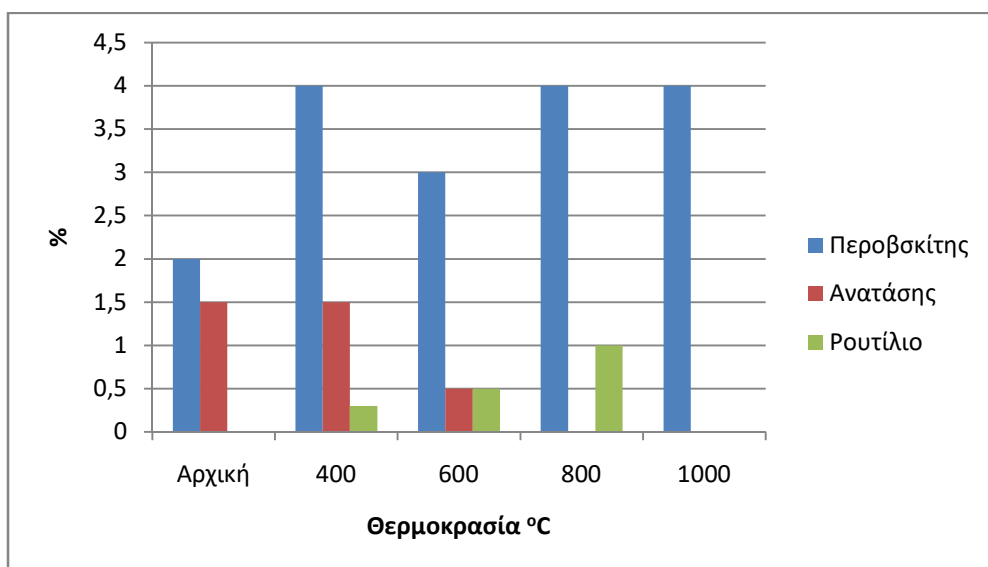
Στο Σχήμα 16 παρατηρούμε ότι ο περοβσκίτης αυξάνεται από 2% σε 8% μέχρι τους 800°C και στη συνέχεια μειώνεται σε 7%. Ο ανατάσης παρατηρούμε ότι

μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 1,5% σε 0,5% έως τους 600°C και στη συνέχεια χάνεται. Επιπλέον, το ρουτίλιο παρατηρούμε ότι αυξάνεται από 0% σε 1% έως τους 800°C και στη συνέχεια χάνεται. Η αύξηση οφείλεται στη μετατροπή του ανατάσης σε ρουτίλιο.



Σχήμα 17 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκίτη, ανατάσης και ρουτίλιου σε σχέση με την E.I με 5%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C

Στο Σχήμα 17 παρατηρούμε ότι ο περοβσκίτης αυξάνεται από 2% σε 6% μέχρι τους 800°C και στη συνέχεια παραμένει σταθερός. Ο ανατάσης παρατηρούμε ότι μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 1,5% σε 0,5% έως τους 600°C και στη συνέχεια χάνεται. Επιπλέον, το ρουτίλιο παρατηρούμε ότι αυξάνεται από 0% σε 1% έως τους 800°C.



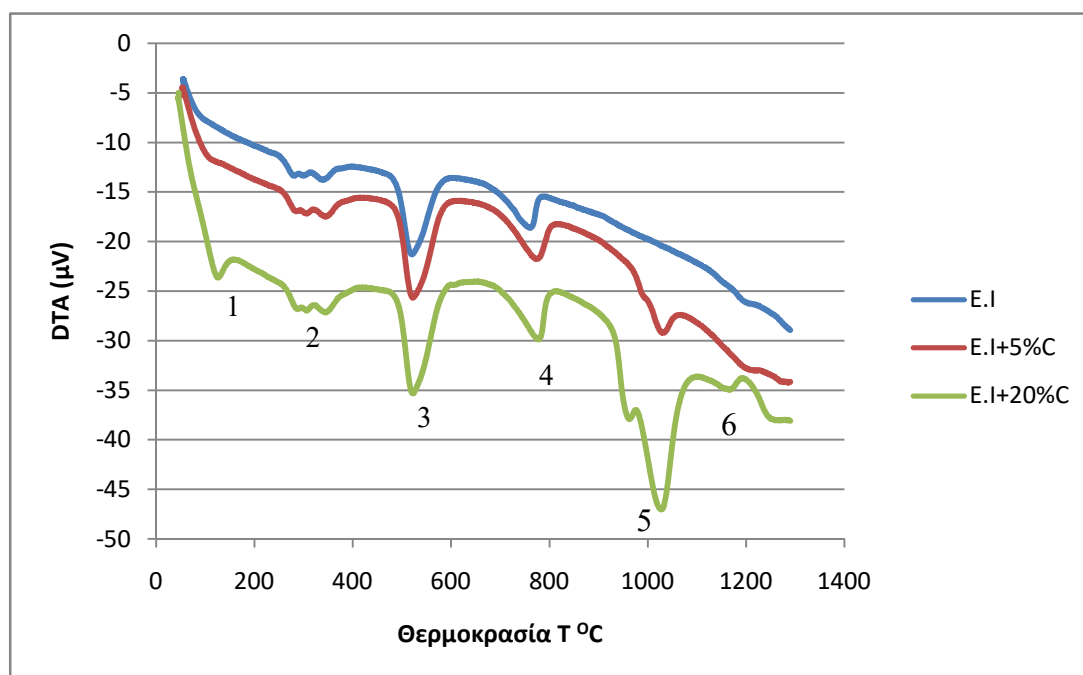
Σχήμα 18 : Μεταβολή περιεκτικότητας περοβσκίτη, ανατάσης και ρουτίλιου σε σχέση με την E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C

Στο Σχήμα 18 παρατηρούμε ότι ο περοβσκίτης αυξομειώνεται και στους 800°C γίνεται 4%. Ο ανατάσης παρατηρούμε ότι μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 1,5% σε 0,5% έως τους 600°C και στη συνέχεια χάνεται. Επιπλέον, το ρουτίλιο παρατηρούμε ότι αυξάνεται από 0% σε 1% έως τους 800°C και στην συνέχεια χάνεται.

Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε ότι τα μεγαλύτερα ποσοστά σε περοβσκίτη προσδιορίστηκαν στα E.I μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου. Συγκεκριμένα, το μεγαλύτερο δείγμα σε ποσοστό περοβσκίτη (8%) παρατηρούμε ότι είναι η E.I έπειτα από θέρμανση της στους 800°C (AKE800).

3.3 Αποτελέσματα διαφορικής θερμικής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DSC) για τα δείγμα ερυθράς ιλύος (E.I), ερυθράς ιλύος με 5%C και ερυθράς ιλύος με 20%C φαίνονται στο Σχήμα 13 παρακάτω.



Σχήμα 19 : Διάγραμμα DTA για E.I, E.I και 5%C και E.I και 20%C

Στο Σχήμα 19 παρατηρούμε 6 ενδόθερμες κορυφές των δειγμάτων E.I, E.I και 5%C και E.I και 20%C μετά από θέρμανση μέχρι τους 1300°C.

Οι κοινές νέες φάσεις των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C παρατηρούμε ότι είναι: Στην κορυφή 1 στους 100°C έχουμε την απομάκρυνση του

νερού. Στο δείγμα E.I με 20% η καμπύλη είναι εντονότερη λόγω ύπαρξης υγρασίας στον άνθρακα. Στην κορυφή 2 στους 345°C έχουμε διάσπαση του γκαιτίτη σε αιματίτη. Παράλληλα στους 300 - 400°C έχουμε διάσπαση του γκιψίτη σε διάσπορο. Στην κορυφή 3 μετά τους 450-500°C έχουμε διάσπαση του διάσπορου σε κορούνδιο. Στην κορυφή 4 στους 800°C έχουμε δημιουργία φάσεων γκελενίτη και ο ασβεστίτης διασπάται σε οξείδιο του ασβεστίου. Στην κορυφή 5 στους 950 - 1000°C έχουμε διάσπαση του κανκρινίτη και δημιουργία σοδάλιθου. Τέλος, στην κορυφή 6 αρχίζει η πυροσυσσωμάτωση των δειγμάτων.

Οι διαφορετικές νέες φάσεις του δείγματος E.I με τα δείγματα E.I με 5%C και E.I με 20%C που παρατηρούμε είναι: Στην κορυφή 3 στους 600°C στα δείγματα E.I με 5%C και E.I με 20%C ο αιματίτης ανάγεται και δημιουργείται βουστίτης. Επιπλέον, στην κορυφή 5 στους 1000°C ποσότητα του κανκρινίτη και του σοδάλιθου διασπάστηκε και δημιουργήθηκε ο γροσσουλάριος. Τέλος, στην κορυφή 6 στους 1200°C στα δείγματα με E.I , E.I με 5%C και E.I με 20%C δημιουργείται ψευδοβρουκίτης.

Το διάγραμμα DTA επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα των ακτινοδιαγραμμάτων της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD όπως αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 3.2.

3.4 Χημική ανάλυση(XRF)

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των 27 δειγμάτων με μορφή οξειδίων (%w/w) και στην συνέχεια τα σχετικά διαγράμματα κατανομής των κυρίαρχων οξειδίων (Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 και TiO_2).

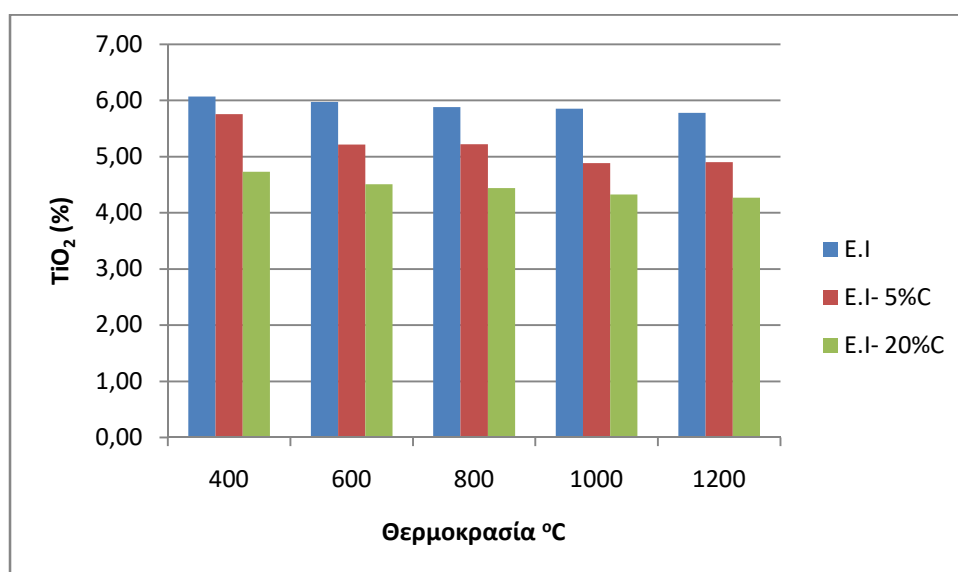
Πίνακας 5 : Χημικές αναλύσεις XRF δειγμάτων Ε.Ι, Ε.Ι με 5%C και Ε.Ι με 20%C μετά από έψηση με παροχή αέρα.

Δείγματα	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	TiO_2 (%)	Na_2O (%)	SO_3 (%)	K_2O (%)	Cr_2O_3 (%)	ZrO_2 (%)	BaO (%)	V_2O_5 (%)	CoO (%)	P_2O_5 (%)	MgO (%)	NiO (%)	As_2O_3 (%)	Nd_2O_3 (%)	MnO (%)	Cl (%)	Απώλεια βάρους(%)	Σύνολο
RKE400	50,84	10,22	12,93	5,75	6,07	1,82	0,70	0,28	0,28	0,21	0,05	0,14	0,13	0,06	0,09	0,10	0,08	0	0	0,05	8,82	99,72
RKE600	50,77	9,77	12,92	5,48	5,97	2,16	0,72	0,30	0,35	0,21	0,12	0,17	0,17	0,06	0,18	0,11	0,08	0,16	0,06	0,05	9,9	99,72
RKE800	50,65	9,38	12,33	5,34	5,88	1,87	0,70	0,28	0,32	0,19	0,13	0,16	0,16	0,07	0,17	0,11	0,08	0,15	0,06	0,00	15,15	99,67
RKE1000	50,45	9,32	12,01	5,33	5,86	1,65	0,75	0,28	0,32	0,19	0,14	0,16	0,16	0,07	0,08	0,11	0,07	0,165	0,06	0,074	17,46	99,72
RKE1200	49,72	9,22	11,92	5,30	5,78	1,60	0,66	0,23	0,3	0,21	0,00	0,14	0,00	0,08	0,08	0,1	0,07	0	0	0	22,08	99,76
RE5C400	46,71	8,71	11,89	5,10	5,76	1,96	0,84	0,30	0,33	0,20	0,09	0,16	0,16	0,07	0,17	0,11	0,08	0,14	0,060	0,043	14,76	99,76
RE5C600	46,42	8,66	11,62	5,02	5,22	1,89	0,80	0,28	0,31	0,17	0,08	0,14	0,14	0,07	0,24	0,09	0,07	0,13	0,055	0	21,4	99,8
RE5C800	46,29	8,87	11,49	5,03	5,22	1,25	0,81	0,27	0,26	0,17	0,12	0,13	0,12	0,06	0,08	0,09	0,07	0	0	0	22,1	99,71
RE5C1000	46,21	8,41	10,35	4,93	4,89	1,32	0,78	0,25	0,26	0,17	0,15	0,13	0,10	0,07	0,07	0,08	0,07	0	0	0	26,64	99,65
RE5C1200	45,68	8,34	10,24	4,83	4,90	1,5	0,82	0,26	0,26	0,16	0,00	0,13	0,00	0,07	0,06	0,1	0,08	0	0	0	27,10	99,72
RE20C400	40,17	7,83	9,87	4,95	4,73	2,19	1,14	0,30	0,28	0,16	0,09	0,10	0,13	0,04	0,22	0,09	0,06	0,09	0,051	0,05	26,78	99,73
RE20C600	39,86	7,52	9,91	5,10	4,51	1,68	1,20	0,29	0,24	0,15	0,13	0,13	0,10	0,06	0,14	0,08	0,06	0	0	0,049	30,1	99,7
RE20C800	39,75	7,47	9,89	4,86	4,44	1,53	0,90	0,27	0,25	0,15	0,08	0,13	0,13	0,07	0,13	0,08	0,06	0,11	0,047	0	33,3	99,74
RE20C1000	36,70	7,36	8,87	4,45	4,33	1,29	0,90	0,24	0,22	0,15	0,08	0,11	0,08	0,06	0,06	0,07	0,06	0	0	0	35,3	99,76
RE20C1200	38,97	7,37	7,84	4,39	4,27	0,00	0,90	0,23	0,21	0,15	0,00	0,11	0,00	0,06	0,1	0,07	0,07	0	0	0	35,4	99,72

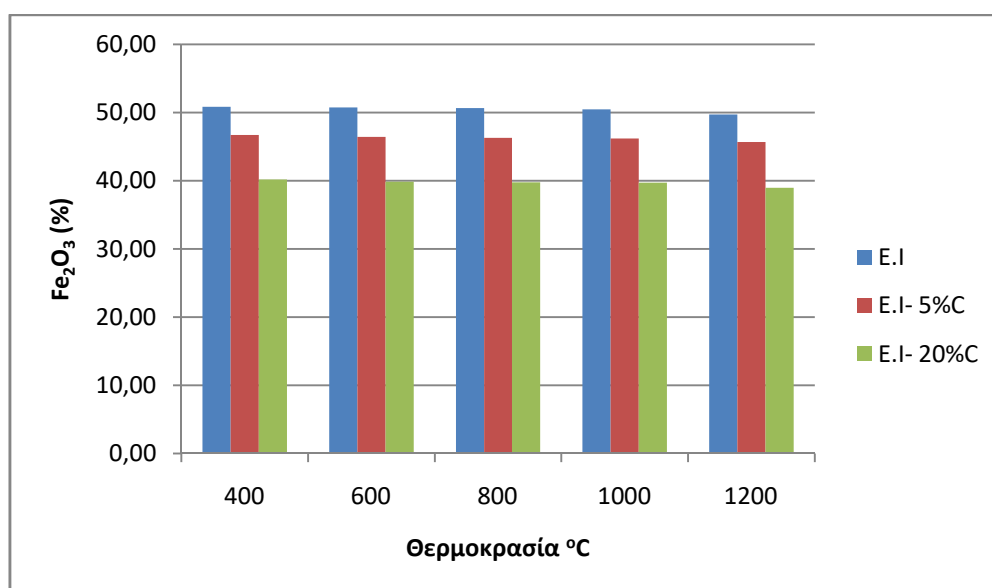
RKE400, RKE600, RKE800, RKE1000, RKE1200: Δείγματα Ε.Ι στους 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000°C, 1200°C αντίστοιχα.

RE5C400, RE5C600, RE5C800, RE5C1000, RE5C1200: Δείγματα Ε.Ι με 5%C στους 400°C, 600°C, 800°C , 1000°C, 1200°C αντίστοιχα.

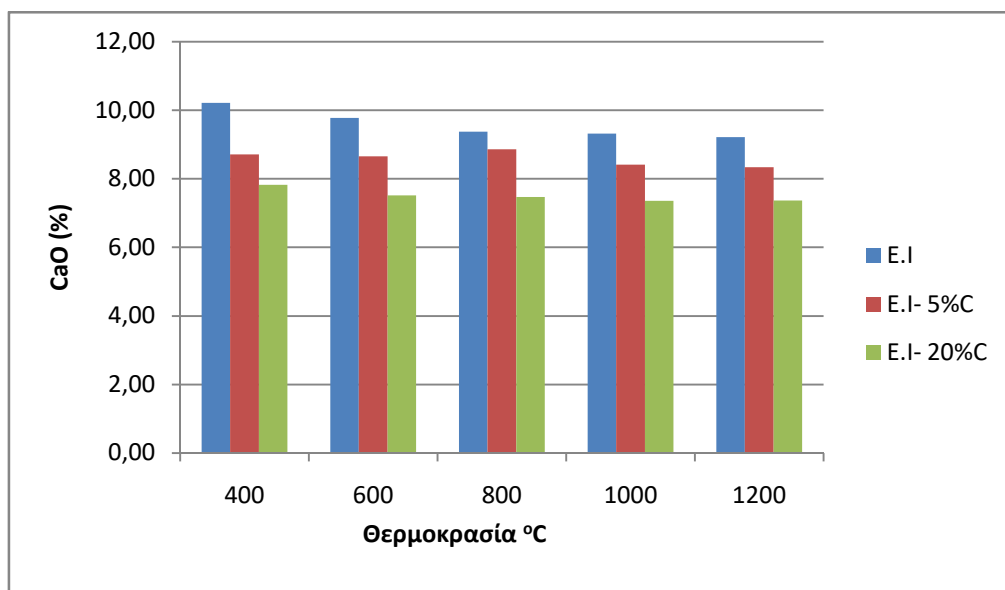
RE20C400, RE20C600, RE20C800, RE20C1000, RE20C1200: Δείγματα Ε.Ι με 20%C στους 400°C, 600°C, 800 °C , 1000°C, 1200°C αντίστοιχα



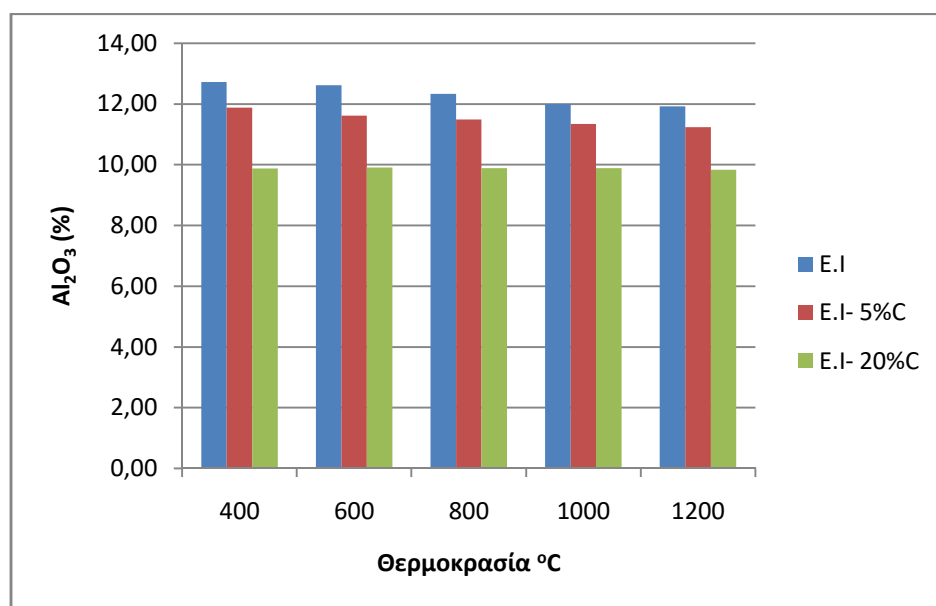
Σχήμα 20: Χημικές αναλύσεις $TiO_2\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με αέρα σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.



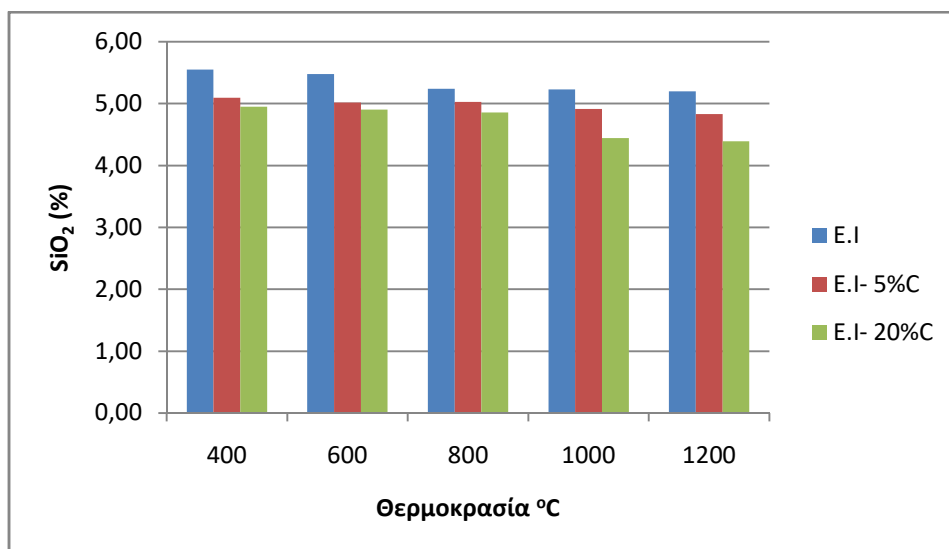
Σχήμα 21 : Χημικές αναλύσεις $TiO_2\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με αέρα σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.



Σχήμα 22 : Χημικές αναλύσεις $\text{CaO}\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με αέρα σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.



Σχήμα 23 Χημικές αναλύσεις $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με αέρα σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.



Σχήμα 24 Χημικές αναλύσεις $\text{SiO}_2\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με αέρα σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.

Στα σχήμα 20-24 παρατηρούμε ότι οι μεταβολές ανά κατηγορία δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C στα κυρίαρχα οξείδια είναι πολύ μικρές με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης παρατηρούμε ότι η ύπαρξη άνθρακα μειώνει όλα τα ποσοστά των χημικών αναλύσεων των οξειδίων.

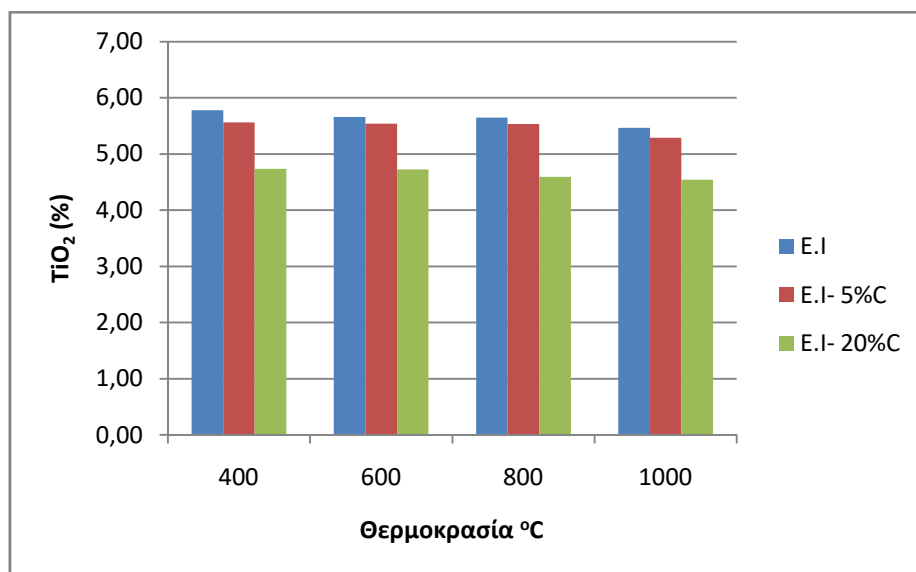
Πίνακας 6 : Χημικές αναλύσεις XRF δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από έψηση με παροχή αζώτου.

Δείγματα	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	BaO (%)	V ₂ O ₅ (%)	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MgO (%)	NiO (%)	As ₂ O ₃ (%)	Nd ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	Cl (%)	Σύνολο	Απώλεια βάρους(%)
ΑΚΕ400	50,67	9,83	12,45	5,48	5,78	2,24	0,65	0,30	0,35	0,21	0,12	0,17	0,17	0,06	0,18	0,12	0,08	0,16	0,06	0,04	99,73	10,43
ΑΚΕ600	50,57	9,35	12,62	5,19	5,66	1,97	0,60	0,28	0,33	0,20	0,11	0,15	0,17	0,06	0,26	0,11	0,08	0,15	0,06	0,04	99,77	14,23
ΑΚΕ800	50,40	9,59	12,09	5,35	5,65	1,95	0,81	0,29	0,33	0,19	0,17	0,17	0,16	0,08	0,17	0,11	0,08	0,17	0,07	0,00	99,84	15,31
ΑΚΕ1000	50,38	9,43	12,25	5,20	5,46	1,75	0,76	0,28	0,32	0,18	0,14	0,16	0,16	0,08	0,17	0,10	0,08	0,14	0,06	0,00	99,72	16,41
ΑΕ5C400	47,38	9,18	11,53	5,38	5,56	1,93	0,98	0,31	0,32	0,19	0,06	0,16	0,16	0,07	0,17	0,11	0,08	0,16	0,06	0,05	99,75	15,96
ΑΕ5C600	46,37	9,23	12,01	5,30	5,54	2,09	0,80	0,29	0,32	0,18	0,13	0,16	0,16	0,08	0,17	0,11	0,08	0,14	0,06	0,00	99,79	16,49
ΑΕ5C800	45,57	9,44	11,12	5,24	5,53	1,37	0,73	0,27	0,27	0,19	0,16	0,15	0,09	0,07	0,16	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00	99,70	19,30
ΑΕ5C1000	45,55	9,18	10,97	4,98	5,29	1,60	0,92	0,28	0,32	0,18	0,12	0,16	0,15	0,06	0,08	0,10	0,08	0,14	0,06	0,00	99,81	19,90
ΑΕ20C400	40,27	7,84	9,69	5,19	4,74	1,84	1,44	0,34	0,28	0,18	0,08	0,14	0,15	0,04	0,15	0,10	0,07	0,15	0,06	0,04	99,80	26,40
ΑΕ20C600	39,02	7,75	9,57	4,93	4,73	1,55	0,98	0,29	0,27	0,15	0,06	0,13	0,13	0,06	0,21	0,09	0,06	0,13	0,05	0,05	99,75	29,63
ΑΕ20C800	38,40	7,69	10,07	4,90	4,59	1,32	0,82	0,27	0,27	0,15	0,10	0,13	0,13	0,08	0,14	0,08	0,06	0,13	0,06	0,00	99,80	30,31
ΑΕ20C1000	38,29	7,89	9,53	4,83	4,54	1,44	0,93	0,34	0,25	0,16	0,12	0,12	0,10	0,08	0,07	0,08	0,08	0,00	0,00	0,00	99,83	31,27

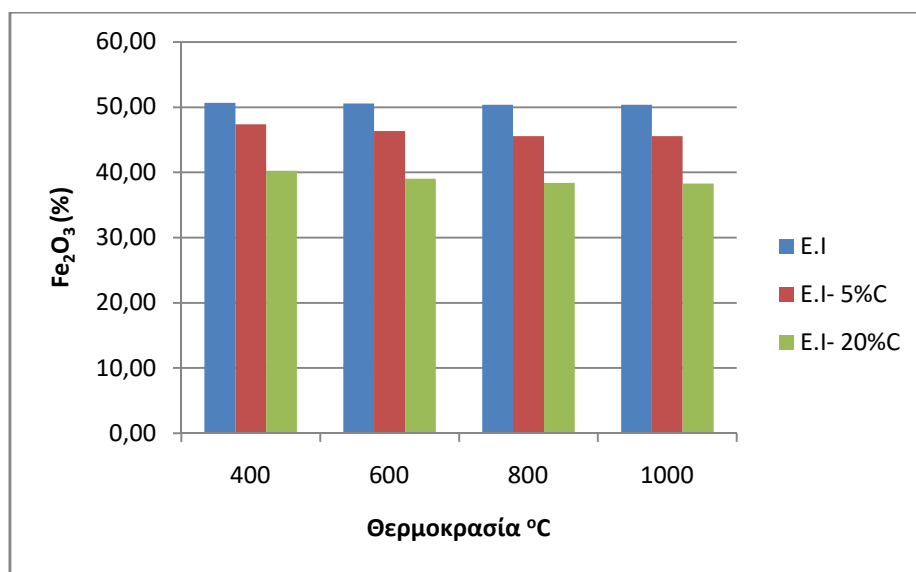
ΑΚΕ400, ΑΚΕ600, ΑΚΕ800, ΑΚΕ1000: Δείγματα ερυθράς ιλύος στους 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000°C αντίστοιχα.

ΑΕ5C400, ΑΕ5C600, ΑΕ5C800, ΑΕ5C1000: Δείγματα ερυθράς ιλύος με 5%C στους 400 °C, 600 °C, 800°C , 1000°C αντίστοιχα.

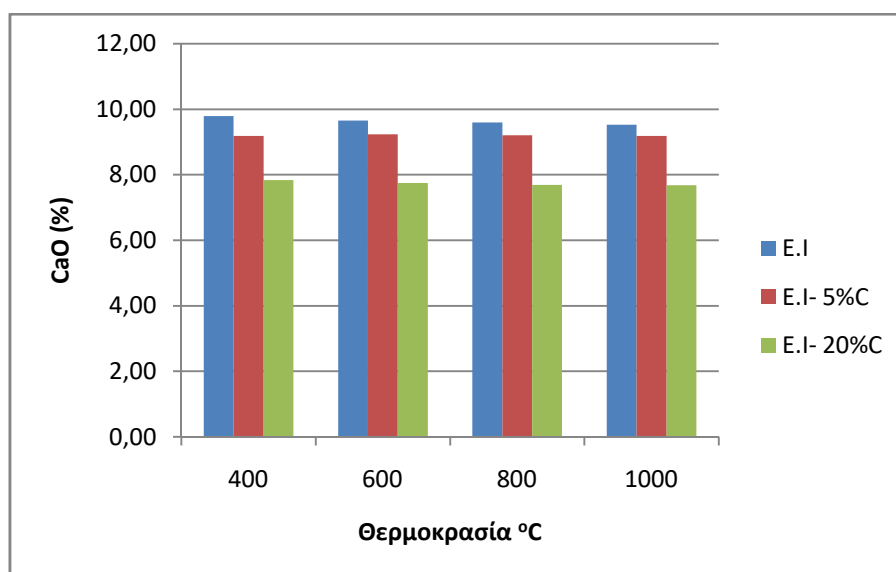
ΑΕ20C400, ΑΕ20C600, ΑΕ20C800, ΑΕ20C1000: Δείγματα ερυθράς ιλύος με 20%C στους 400 °C, 600 °C, 800°C , 1000°C αντίστοιχα



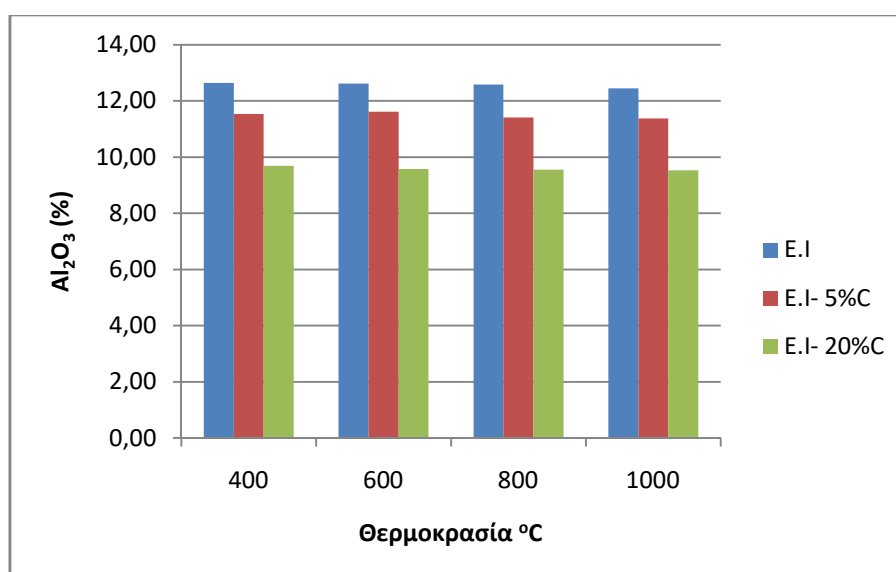
Σχήμα 25: Χημικές αναλύσεις $TiO_2\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.



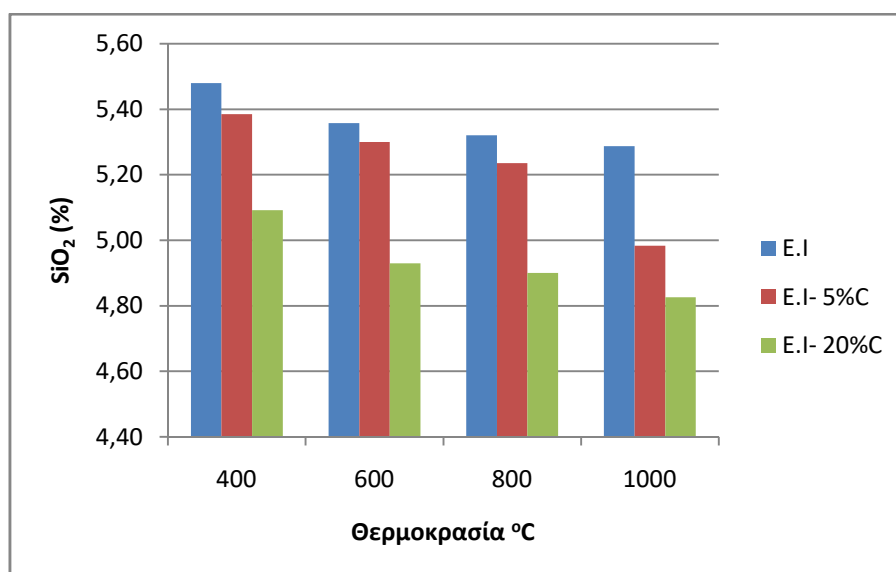
Σχήμα 26: Χημικές αναλύσεις $Fe_2O_3\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.



Σχήμα 27 : Χημικές αναλύσεις $\text{CaO}\%$ στα δείγματα *E.I*, *E.I με 5%C* και *E.I με 20%C* μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.



Σχήμα 28 : Χημικές αναλύσεις $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ στα δείγματα *E.I*, *E.I με 5%C* και *E.I με 20%C* μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.



Σχήμα 29: Χημικές αναλύσεις $\text{SiO}_2\%$ στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400 - 1200°C.

Στα σχήμα 25-29 παρατηρούμε ότι οι μεταβολές ανά κατηγορία δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C στα κυρίαρχα οξείδια είναι πολύ μικρές με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης παρατηρούμε ότι η ύπαρξη άνθρακα μειώνει όλα τα ποσοστά των χημικών αναλύσεων των οξειδίων.

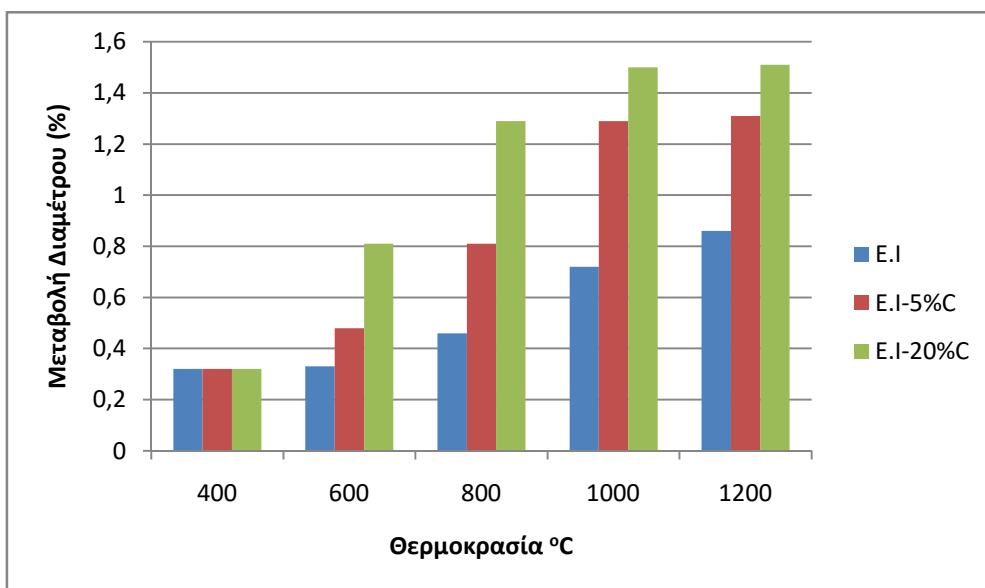
3.5 Φυσικομηχανικές ιδιότητες

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται οι ποσοστιαίες μεταβολές ύψους διαμέτρου και όγκου των δοκιμίων. Επίσης, παρουσιάζονται και αναλύονται τα ποσοστά πορώδους, πυκνότητας και υδροαπορροφητικότητας όλων των δοκιμίων.

Πίνακας 7 : Μεταβολές διαστάσεων και όγκου E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα.

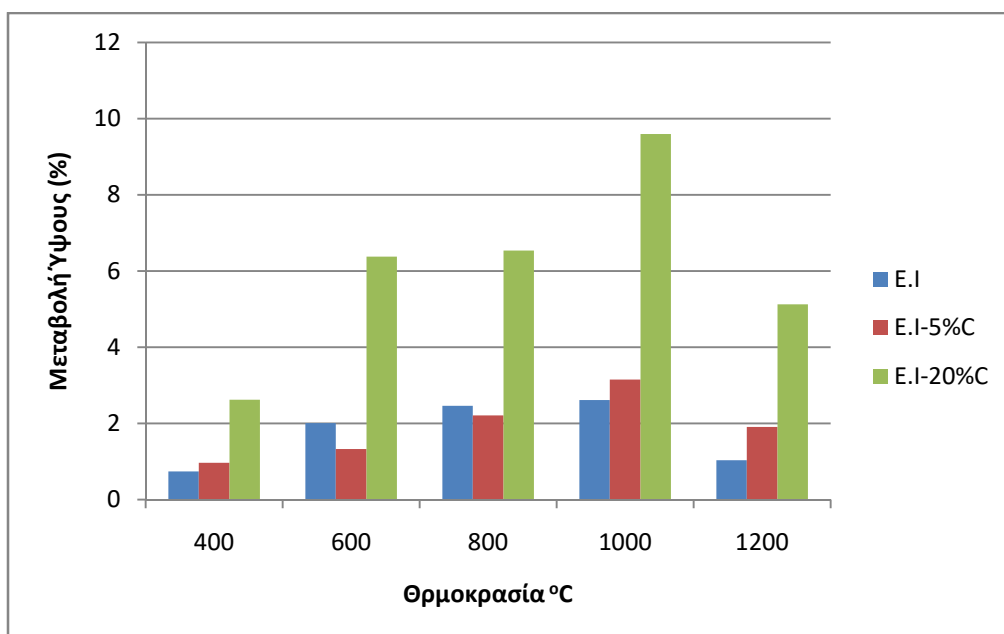
Δείγματα	Μεταβολή Διαμέτρου (%)	Μεταβολή Ύψος (%)	Μεταβολή Όγκου (%)
RKE400	0,32	0,74	1,70
RKE600	0,33	2,01	2,10
RKE800	0,46	2,46	2,64
RKE1000	0,72	2,61	2,87
RKE1200	0,86	1,03	1,23
RE5C400	0,32	0,97	1,61
RE5C600	0,48	1,33	1,95
RE5C800	0,81	2,21	4,72
RE5C1000	1,29	3,15	4,70
RE5C1200	1,31	1,91	2,85
RE20C400	0,32	2,62	7,11
RE20C600	0,81	6,38	7,20
RE20C800	1,29	6,54	7,88
RE20C1000	1,5	9,6	7,93
RE20C1200	1,51	5,13	5,05

Παρακάτω δημιουργήθηκαν τα ραβδογράμματα των τιμών του παραπάνω πίνακα ώστε να γίνει ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με βάση τις μεταβολές των διαστάσεων και όγκου.



Σχήμα 30 : Μεταβολές διαμέτρων (%) των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C.

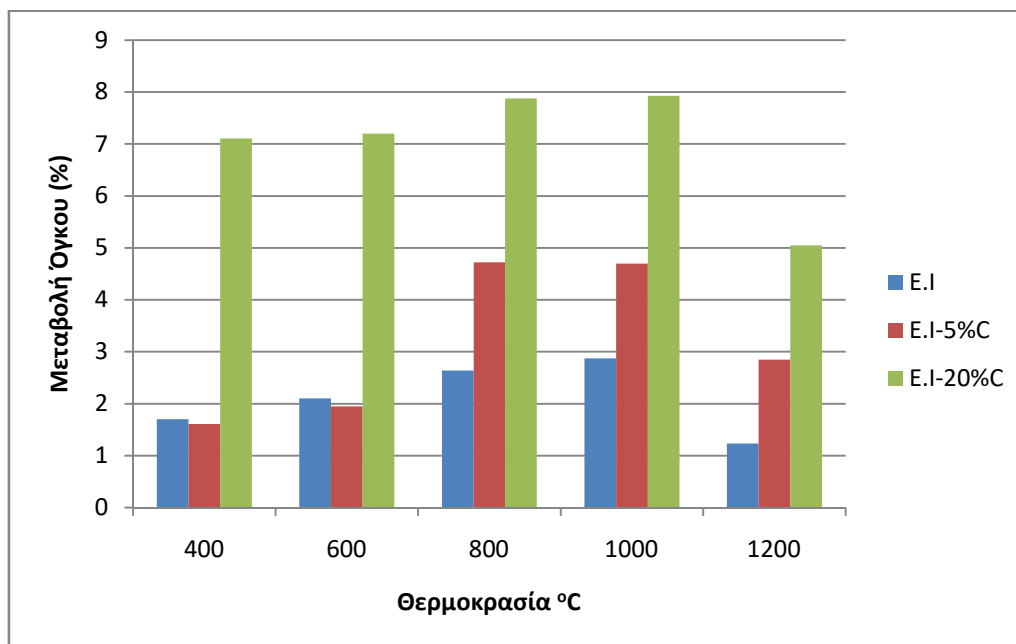
Στο Σχήμα 30 παρατηρούμε ότι στα δοκίμια E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C το ποσοστό μεταβολής της διαμέτρου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον παρατηρούμε ότι η προσθήκη άνθρακα στην E.I προκαλεί μεγάλη αύξηση των ποσοστών των μεταβολών των διαμέτρων των δοκιμίων.



Σχήμα 31 : Μεταβολές ύψους (%) των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C.

Στο Σχήμα 31 παρατηρούμε ότι στα δοκίμια E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C το ποσοστό μεταβολής του ύψους αυξάνεται έως τους 1000°C και στη συνέχεια μειώνεται. Τέλος, παρατηρούμε ότι η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας άνθρακα (20%)

προκαλεί μεγάλες μεταβολές ύψους στο δοκίμιο μας σε σχέση τα δοκίμια με μικρότερη περιεκτικότητα (5%).



Σχήμα 32 : Μεταβολές όγκου (%) των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε θερμοκρασίες 400-1200°C

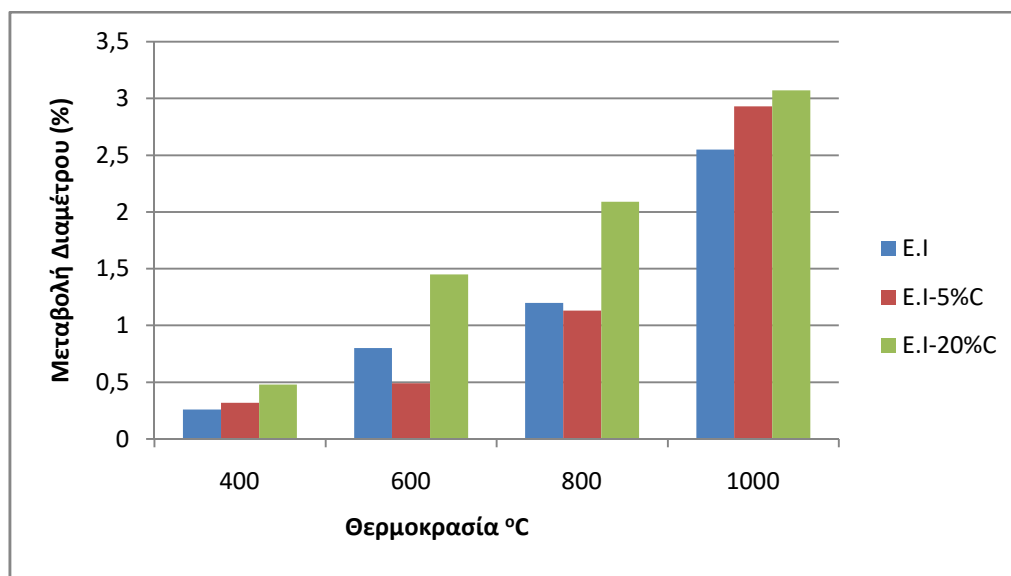
Στο Σχήμα 32 παρατηρούμε ότι στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C το ποσοστό μεταβολής του όγκου αυξάνεται έως τους 1000°C και στη συνέχεια στους 1200°C μειώνεται. Στην θερμοκρασία αυτή είναι λογική η μείωση του ποσοστού όγκου αλλά και ύψους, όπως παρατηρήθηκε στο σχήμα 31, καθώς εκεί γίνεται η πυροσυσσωμάτωση των υλικών μας όπως φαίνεται και στο σχήμα 19.

Γενικά παρατηρούμε ότι στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με αέρα παρουσιάζονται πιο μεγάλες μεταβολές στον όγκο και μικρότερες μεταβολές στην διάμετρο. Επιπλέον, η απότομη μείωση των ποσοστών του όγκου και του ύψους στην θερμοκρασία 1200°C πιθανόν να προκαλέσει αύξηση της πυκνότητας. Τέλος, παρατηρούμε ότι οι μεταβολές στα δοκίμια που υπάρχει άνθρακας είναι πιο μεγάλες από αυτές στα δοκίμια με μόνο E.I.

Πίνακας 8 : Μεταβολές διαστάσεων και όγκου δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε φούρνο με παροχή αζώτου.

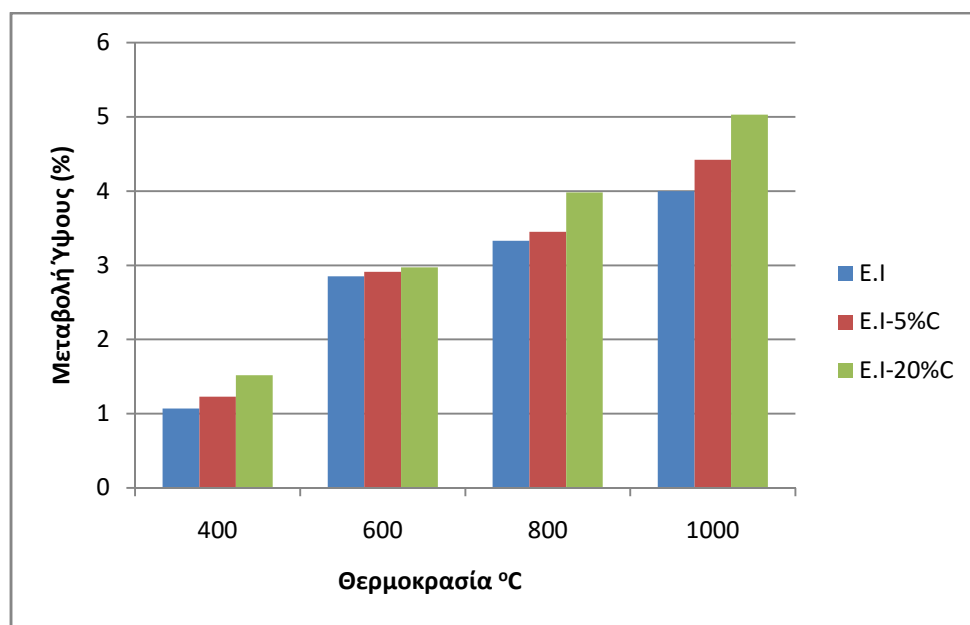
Δείγματα	Μεταβολή Διαμέτρου (%)	Μεταβολή Ύψους (%)	Μεταβολή Όγκου (%)
ΑΚΕ400	0,26	1,07	1,39
ΑΚΕ600	0,8	2,85	5,04
ΑΚΕ800	1,2	3,33	5,20
ΑΚΕ1000	2,55	4	7,12
ΑΕ5C400	0,32	1,23	2,19
ΑΕ5C600	0,49	2,91	3,24
ΑΕ5C800	1,13	3,45	5,63
ΑΕ5C1000	2,93	4,42	8,45
ΑΕ20C400	0,48	1,52	2,47
ΑΕ20C600	1,45	2,97	5,76
ΑΕ20C800	2,09	3,98	6,43
ΑΕ20C1000	3,07	5,03	8,87

Παρακάτω δημιουργήθηκαν τα ραβδογράμματα των τιμών του πίνακα 8 ώστε να γίνει ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με βάση τις μεταβολές των διαστάσεων και όγκου.



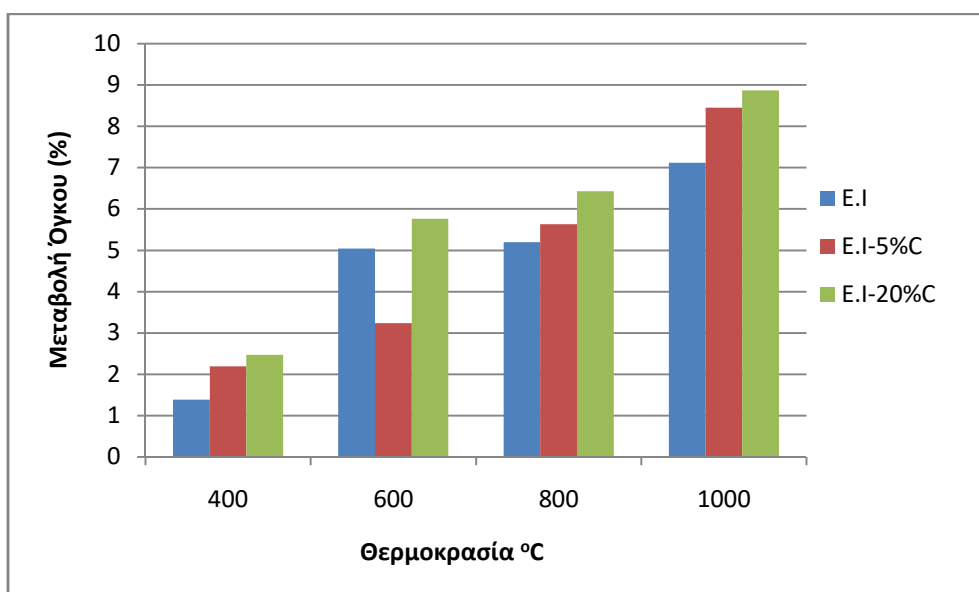
Σχήμα 33 : Μεταβολές διαμέτρων (%) των δειγμάτων E.I, EI με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C

Στο Σχήμα 33 παρατηρούμε ότι στα δοκίμια E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C το ποσοστό μεταβολής της διαμέτρου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον παρατηρούμε ότι η προσθήκη άνθρακα στην E.I προκαλεί αύξηση των ποσοστών των μεταβολών των διαμέτρων των δοκιμίων.



Σχήμα 34 : Μεταβολές ύψους (%) των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C

Στο Σχήμα 34 παρατηρούμε ότι στα δοκίμια E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C το ποσοστό μεταβολής του ύψους μεγαλώνει όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Τέλος, παρατηρούμε ότι η ύπαρξη ποσότητας άνθρακα δεν επηρέασε σημαντικά τα ποσοστά των μεταβολών ύψους.



Σχήμα 35 : Μεταβολές ύψους (%) των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C E.I με 20%C μετά από θέρμανση με παροχή αζώτου σε θερμοκρασίες 400-1200°C

Στο Σχήμα 35 παρατηρούμε ότι στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C το ποσοστό μεταβολής του όγκου αυξάνεται έως τους 1000°C. Τέλος, παρατηρούμε ότι η ύπαρξη ποσότητας άνθρακα δεν επηρέασε σημαντικά τα ποσοστά των μεταβολών όγκου.

Συγκρίνοντας τους πίνακες 7 και 8 παρατηρούμε ότι οι μεγαλύτερες μεταβολές υπάρχουν στα δείγματα που έχουν θερμανθεί σε φούρνο με παροχή αζώτου.

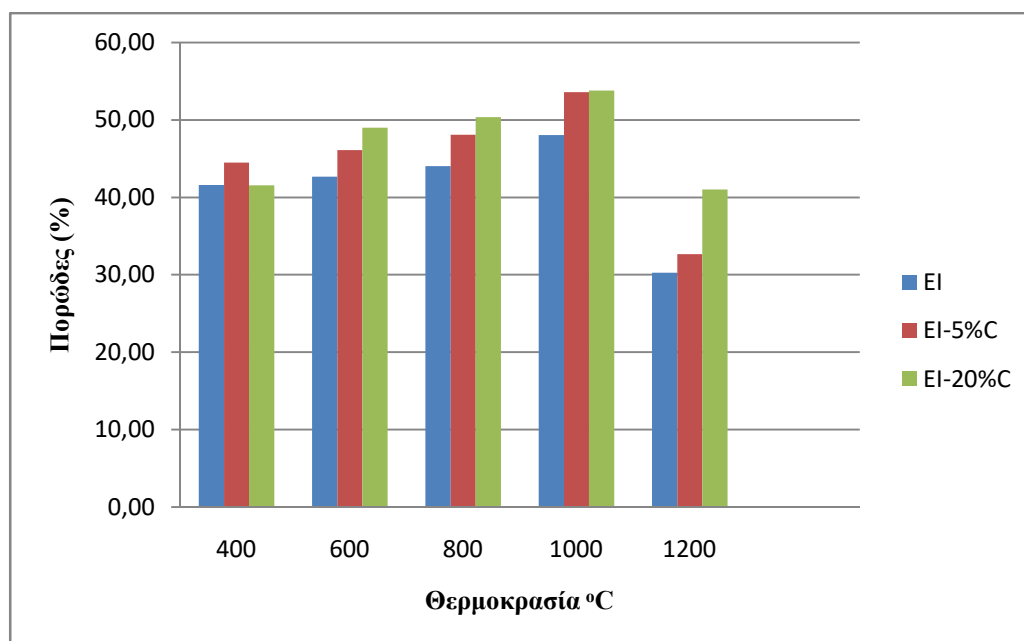
Στους Πίνακες 9 και 10 παρουσιάζονται οι τιμές των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε αέρα και σε άζωτο αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές, υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τους τύπους του κεφαλαίου 2.7.5 σελ.36. Στην συνέχεια, δημιουργήθηκαν ραβδογράμματα για κάθε ιδιότητα έτσι ώστε να γίνει ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με βάση τις ιδιότητες τους.

Πίνακας 9: Μετρήσεις πορώδους πυκνότητας και υδατοαπορροφητικότητας στα δείγματα από E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.

Δείγματα	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Υδατ/τητα (%)
RKE400	41,61	2,04	20,35
RKE600	42,66	2,00	21,32
RKE800	44,04	1,99	22,03
RKE1000	48,04	1,86	25,71
RKE1200	30,27	2,47	12,21
RE5C400	44,49	1,70	26,98
RE5C600	46,10	1,68	27,09
RE5C800	48,09	1,66	28,71
RE5C1000	53,57	1,49	35,75
RE5C1200	32,65	2,24	14,52
RE20C400	41,55	1,41	31,07
RE20C600	49,01	1,33	34,70
RE20C800	50,37	1,28	39,39
RE20C1000	53,78	0,98	54,97
RE20C1200	41,04	1,77	23,10

Πίνακας 10 : Μετρήσεις πορώδους πυκνότητας και υδατοαπορροφητικότητας στα δείγματα της E.I, της E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με άζωτο

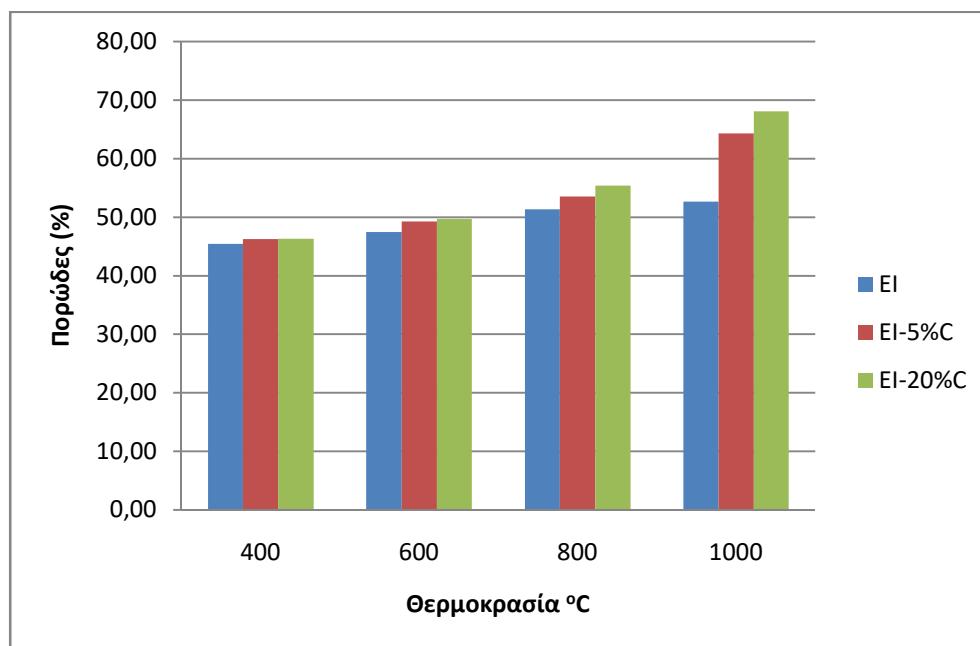
Δείγματα	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Υδατ/τητα (%)
ΑΚΕ400	45,45	1,87	24,26
ΑΚΕ600	47,46	1,78	26,60
ΑΚΕ800	51,34	1,74	29,39
ΑΚΕ1000	52,65	1,71	30,77
ΑΕ5C400	46,28	1,74	26,48
ΑΕ5C600	49,29	1,58	31,16
ΑΕ5C800	53,53	1,51	35,26
ΑΕ5C1000	64,29	1,08	59,26
ΑΕ20C400	46,30	1,28	36,94
ΑΕ20C600	49,73	1,25	38,82
ΑΕ20C800	55,40	1,19	46,32
ΑΕ20C1000	68,06	1,04	65,28



Σχήμα 36: Διάγραμμα πορώδους-θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.

Στο Σχήμα 36 παρουσιάζονται οι τιμές του πορώδους των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα. Σε όλα τα δείγματα παρατηρούμε πως το πορώδες από τους 400°C έως τους 1000°C αυξάνεται ενώ στους 1200°C μειώνεται. Η μείωση είναι λογική καθώς τα δείγματα μας στην θερμοκρασία αυτή πυροσυσσωματώνονται. Τέλος, παρατηρείται ότι η ύπαρξη άνθρακα προκαλεί μεγαλύτερες μεταβολές (αύξηση) των τιμών του πορώδους για

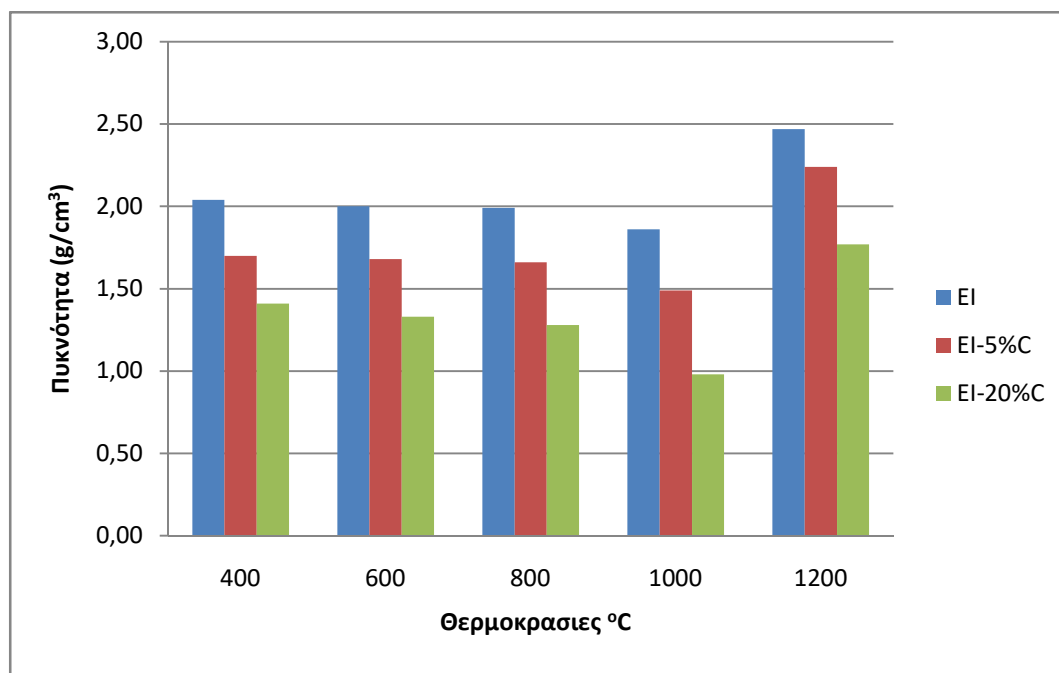
κάθε θερμοκρασία έψησης σε σχέση με τα δείγματα E.I. Η μεγαλύτερη τιμή (53,78%) πορώδους παρατηρείται στο δείγμα E.I με 20%C στους 1000°C και η μικρότερη τιμή (30,27%) στο δείγμα E.I με 20%C στους 1200°C.



Σχήμα 37 : Διάγραμμα πορώδους-θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου

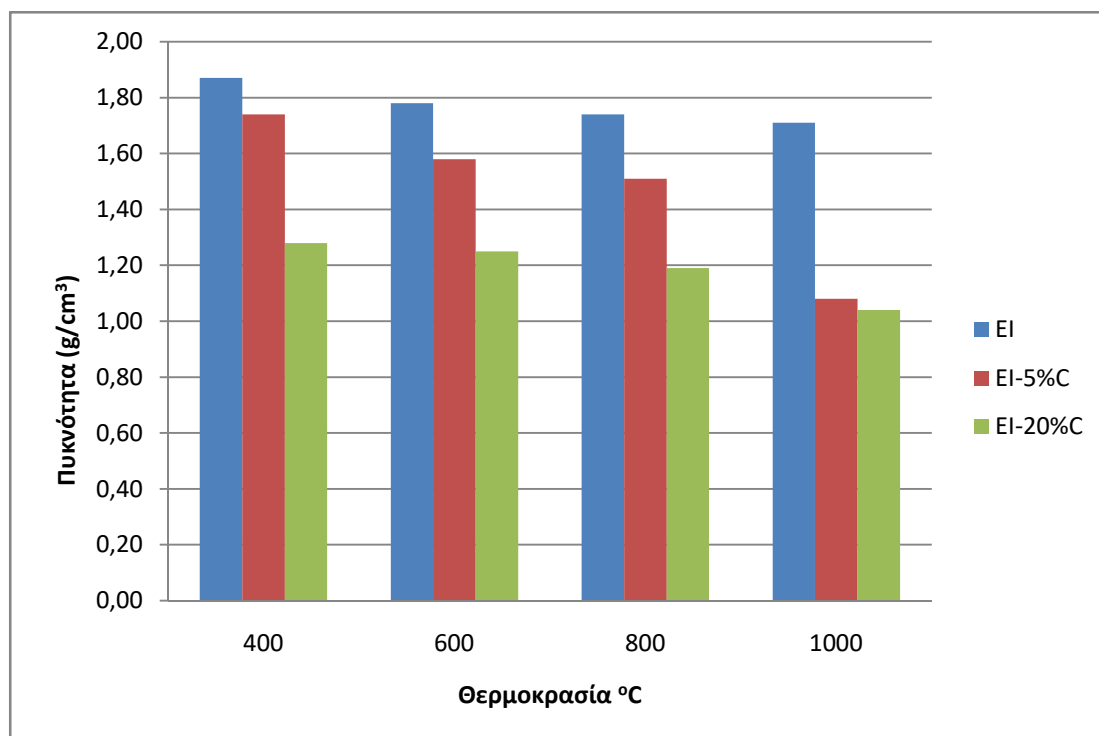
Στο Σχήμα 37 παρουσιάζονται οι τιμές του πορώδους των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου. Σε όλα τα δείγματα παρατηρούμε πως το πορώδες αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Τέλος, όπως και στα δείγματα που έχουν θερμανθεί με αέρα, παρατηρείται ότι η ύπαρξη άνθρακα προκαλεί μεγαλύτερες μεταβολές (αύξηση) των τιμών του πορώδους για κάθε θερμοκρασία έψησης σε σχέση με τα δείγματα E.I. Η μεγαλύτερη τιμή (68,06%) πορώδους παρατηρείται στο δείγμα E.I με 20%C στους 1000°C και η μικρότερη τιμή (45,45%) στο δείγμα E.I στους 400°C.

Συγκρίνοντας τα σχήματα 36 - 37 προκύπτει ότι τα δοκίμια που έχουν θερμανθεί με παροχή αζώτου έχουν μεγαλύτερες τιμές πορώδους σε σχέση με τα δείγματα που έχουν θερμανθεί σε αέρα.



Σχήμα 38: Διάγραμμα Πυκνότητας-Θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.

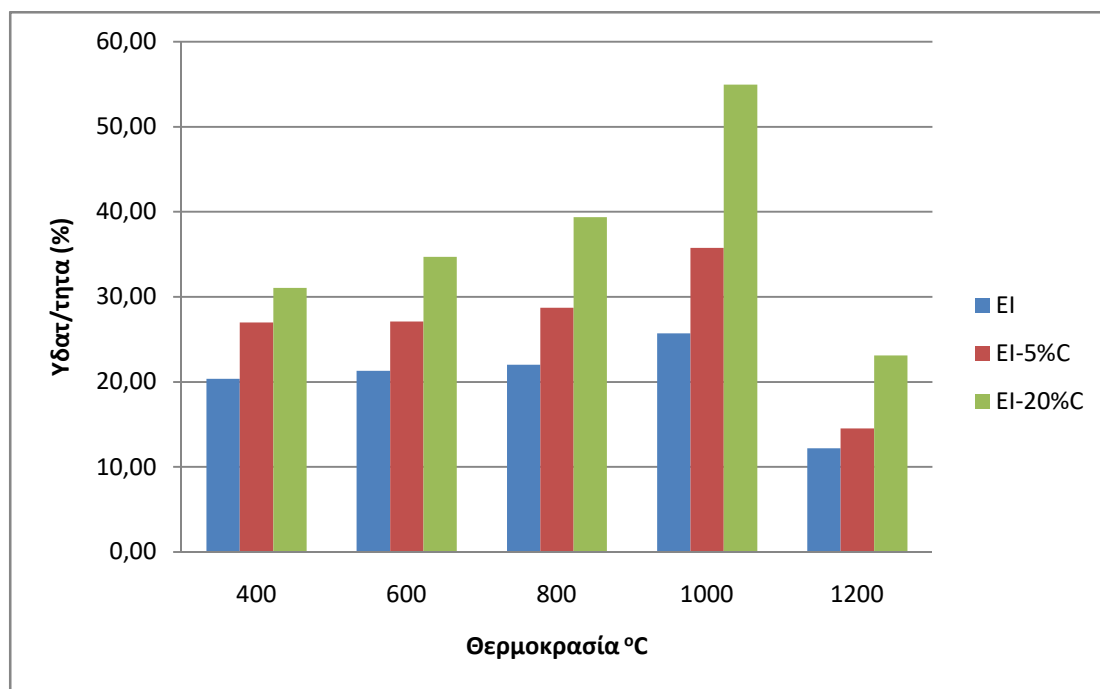
Στο Σχήμα 38 παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα. Σε όλα τα δείγματα παρατηρούμε πως η πυκνότητα από τους 400°C έως τους 1000°C μειώνεται ενώ στους 1200°C αυξάνεται. Η αύξηση της πυκνότητας στους 1200°C οφείλεται στην πύκνωση των υλικών των δειγμάτων η οποία πιθανώς να οδηγήσει σε μεγάλη μείωση της υδατοαπορροφητικότητας. Επίσης, η αύξηση αυτή ήταν λογική καθώς στους 1200°C το πορώδες όπως φαίνεται στο σχήμα μειώθηκε. Γενικά, οι δυο αυτές ιδιότητες είναι αντιστρόφως ανάλογες, δηλαδή όταν το πορώδες ενός υλικού μειώνεται η πυκνότητα αυξάνεται καθώς γίνεται πιο συμπαγές το υλικό και λιγότερο αραιό. Τέλος, παρατηρούμε ότι η προσθήκη άνθρακα στα δείγματα προκαλεί μεγαλύτερες μεταβολές (μείωση) των τιμών του πορώδους για κάθε θερμοκρασία έψησης σε σχέση με τα δείγματα E.I. Η μεγαλύτερη τιμή (2,47%) πυκνότητας παρατηρείται στο δείγμα E.I με 20%C στους 1200°C και η μικρότερη τιμή (0,98%) στο δείγμα E.I με 20%C στους 1000°C.



Σχήμα 39: Διάγραμμα Πυκνότητας-Θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου

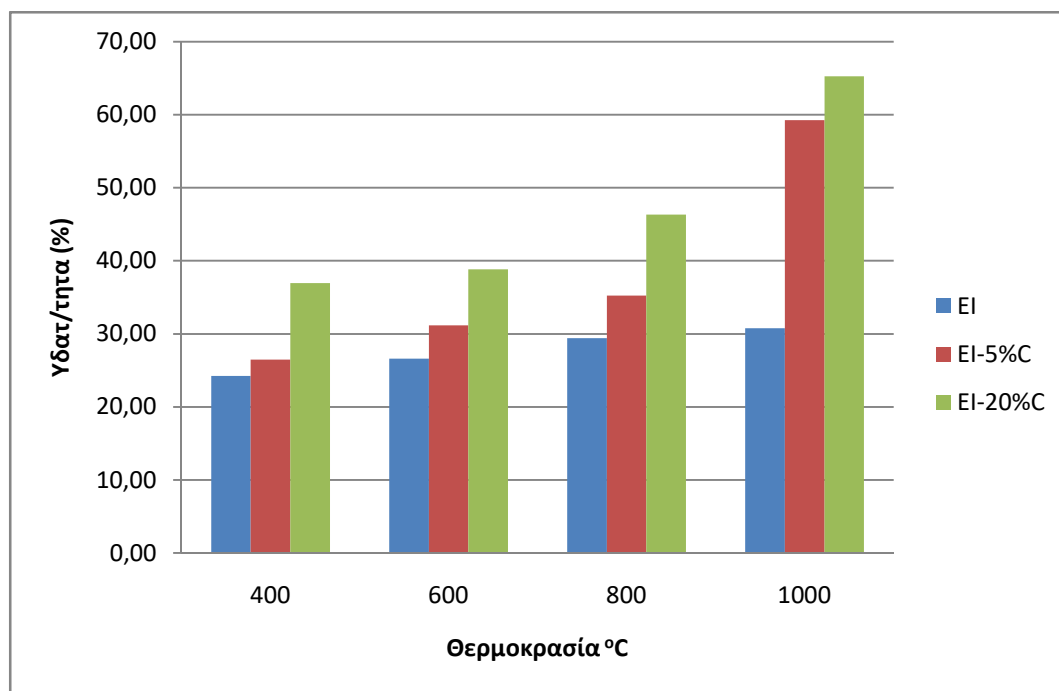
Στο Σχήμα 39 παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου. Σε όλα τα δείγματα παρατηρούμε πως η πυκνότητα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας θέρμανσης των δειγμάτων. Επίσης η μείωση αυτή ήταν λογική καθώς το πορώδες όπως φαίνεται στο σχήμα αυξάνεται. Τέλος, παρατηρούμε ότι η προσθήκη άνθρακα στα δείγματα προκαλεί μεγαλύτερες μεταβολές (μείωση) των τιμών του πορώδους ανά θερμοκρασία έψησης σε σχέση με τα δείγματα E.I. Η μεγαλύτερη τιμή (1,87%) πυκνότητας βρίσκεται στο δείγμα E.I στους 400°C και η μικρότερη τιμή (1,04%) στο δείγμα E.I με 20%C στους 1000°C

Συγκρίνοντας τα σχήματα 38 - 39 προκύπτει ότι τα δοκίμια που έχουν θερμανθεί σε αέρα έχουν μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας σε σχέση με τα δείγματα που έχουν θερμανθεί με παροχή αζώτου.



Σχήμα 40: Διάγραμμα Υδατ/τητας-Θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.

Στο Σχήμα 40 παρουσιάζονται οι τιμές της υδατοαπορροφητικότητας των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από έψησα σε φούρνο με αέρα. Σε όλα τα δείγματα παρατηρούμε πως η υδατοαπορροφητικότητα από τους 400°C έως τους 1000°C αυξάνεται ενώ στους 1200°C μειώνεται σε μεγάλο ποσοστό. Η αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας στους 1200°C οφείλεται στην πύκνωση των υλικών των δειγμάτων. Γενικά παρατηρούμε ότι η υδατοπορροφητικότητα είναι ανάλογη με το πορώδες αφού η αύξηση του πορώδους προκαλεί αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας. Αυτό προκύπτει καθώς η αύξηση των κενών (αύξηση πορώδους) ενός δείγματος μπορούν να απορροφήσουν μεγαλύτερες ποσότητες νερού σε σχέση με τα δείγματα με χαμηλό ποσοστό πορώδους. Τέλος, παρατηρούμε ότι η προσθήκη άνθρακα στα δείγματα προκαλεί μεγαλύτερες μεταβολές (αύξηση) των τιμών του πορώδους για κάθε θερμοκρασία έψησης σε σχέση με τα δείγματα E.I. Η μεγαλύτερη τιμή (54,97%) υδατοαπορροφητικότητας παρατηρείται στο δείγμα E.I με 20%C στους 1000°C και η μικρότερη τιμή (12,21%) στο δείγμα E.I στους 1200°C.

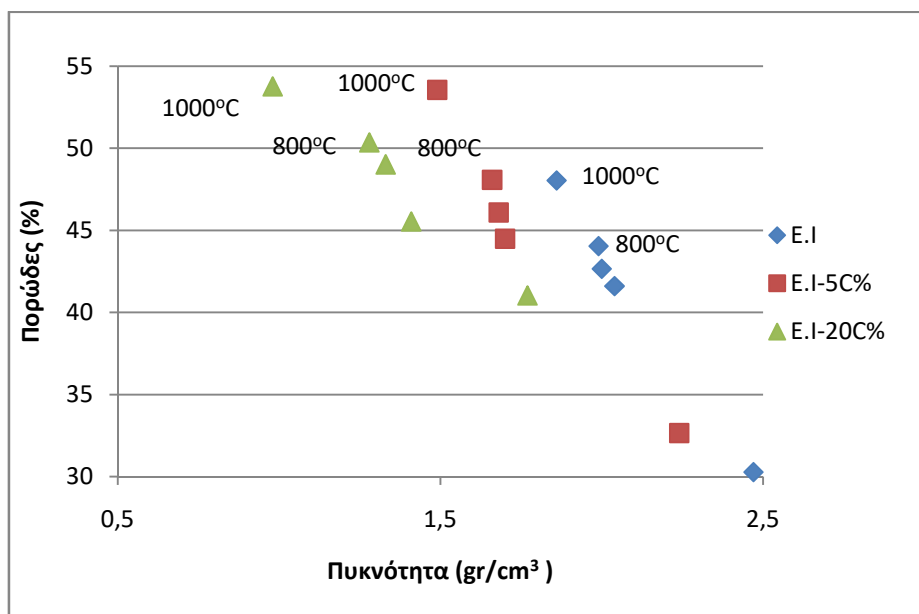


Σχήμα 41 : Διάγραμμα Υδατ/τητας-Θερμοκρασίας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου

Στο Σχήμα 41 παρουσιάζονται οι τιμές της υδατοαπορροφητικότητας των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από έψηση σε φούρνο με παροχή αζώτου. Σε όλα τα δείγματα παρατηρούμε πως η υδατοαπορροφητικότητα αυξάνεται ενώ στους 1200°C με την αύξηση της θερμοκρασίας σε μεγάλο ποσοστό. Επίσης η μείωση αυτή ήταν λογική καθώς το πορώδες όπως φαίνεται στο σχήμα αυξάνεται. Τέλος, παρατηρούμε ότι η προσθήκη άνθρακα στα δείγματα προκαλεί μεγαλύτερες μεταβολές (αύξηση) των τιμών του πορώδους ανά θερμοκρασία έψησης σε σχέση με τα δείγματα E.I. Η μεγαλύτερη τιμή (65,28%) υδατοαπορροφητικότητας βρίσκεται στο δείγμα E.I με 20%C στους 1000°C και η μικρότερη τιμή (24,26%) στο δείγμα E.I στους 400°C.

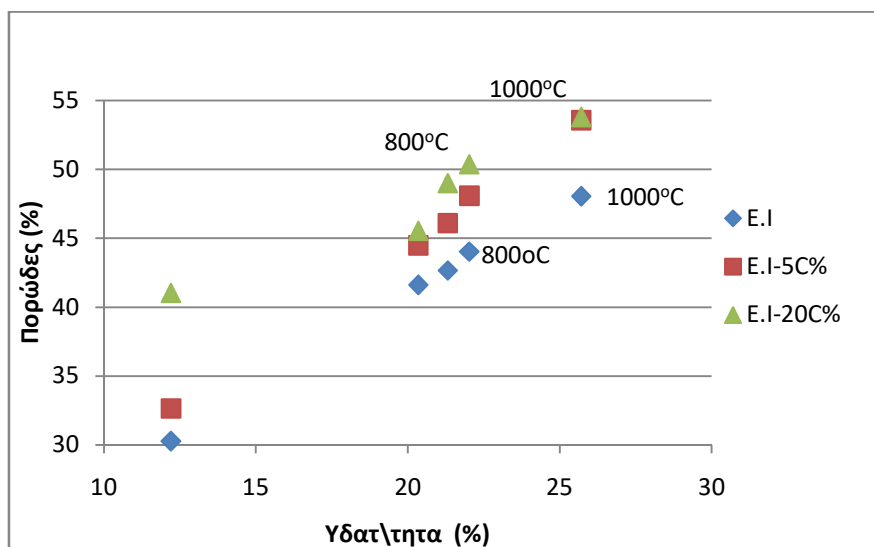
Συγκρίνοντας τα σχήματα 40 - 41 προκύπτει ότι τα δοκίμια που έχουν θερμανθεί με παροχή αζώτου έχουν μεγαλύτερες τιμές υδατοαπορροφητικότητας σε σχέση με τα δείγματα που έχουν θερμανθεί σε αέρα.

Στα σχήματα παρακάτω παρουσιάζονται οι συσχετίσεις μεταξύ των τιμών των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανση σε αέρα και σε άζωτο αντίστοιχα.



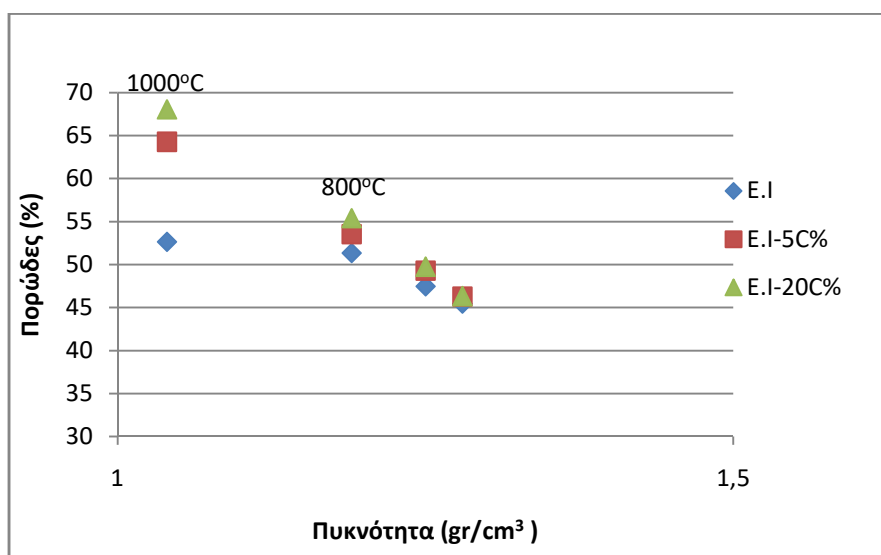
Σχήμα 42 : Διάγραμμα Πορώδους-Πυκνότητας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.

Στο Σχήμα 42 παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται το πορώδες η πυκνότητα μειώνεται έως τους 1000°C. Στη συνέχεια, στους 1200°C παρατηρούμε μείωση του πορώδους και κατά συνέπεια αύξηση της τιμής της πυκνότητας. Τέλος παρατηρούμε ότι η προσθήκη ποσότητας άνθρακα αυξάνει γενικώς τα ποσοστά των δυο αυτών φυσικών ιδιοτήτων.



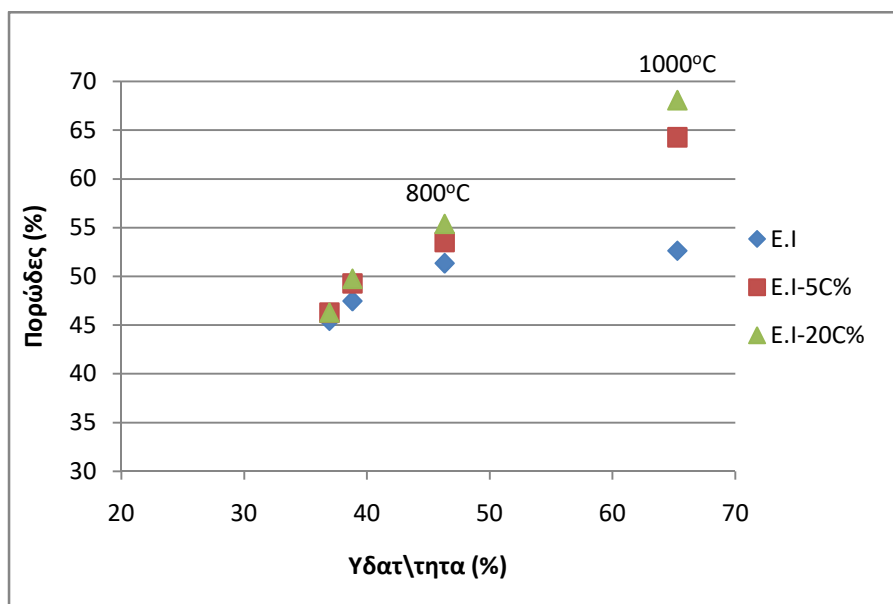
Σχήμα 43: Διάγραμμα Πορώδους-Υδατοαπορροφητικότητας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα

Στο Σχήμα 43 παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται το πορώδες αυξάνεται και η υδατοαπορροφητικότητα των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανσή τους έως τους 1000°C. Στη συνέχεια, στους 1200°C παρατηρούμε μείωση του πορώδους και κατά συνέπεια μείωση των τιμών της υδατοαπορροφητικότητας. Τέλος παρατηρούμε, όπως και στον παραπάνω σχήμα, ότι η προσθήκη ποσότητας άνθρακα αυξάνει γενικώς τα ποσοστά των δυο αυτών φυσικών ιδιοτήτων.



Σχήμα 44: Διάγραμμα Πορώδους-Πυκνότητας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου.

Στο Σχήμα 44 παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται το πορώδες η πυκνότητα μειώνεται στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανσή τους με παροχή αζώτου έως τους 1000°C. Επιπλέον παρατηρούμε ότι η προσθήκη ποσότητας άνθρακα αυξάνει ελάχιστα τα ποσοστά των δυο αυτών φυσικών ιδιοτήτων έως τους 800°C. Έπειτα όμως οι τιμές των δειγμάτων E.I με 5%C και E.I με 20%C είναι πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές των δειγμάτων E.I.



Σχήμα 45: Διάγραμμα Πορώδους-Υδατοαπορροφητικότητας για τα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου.

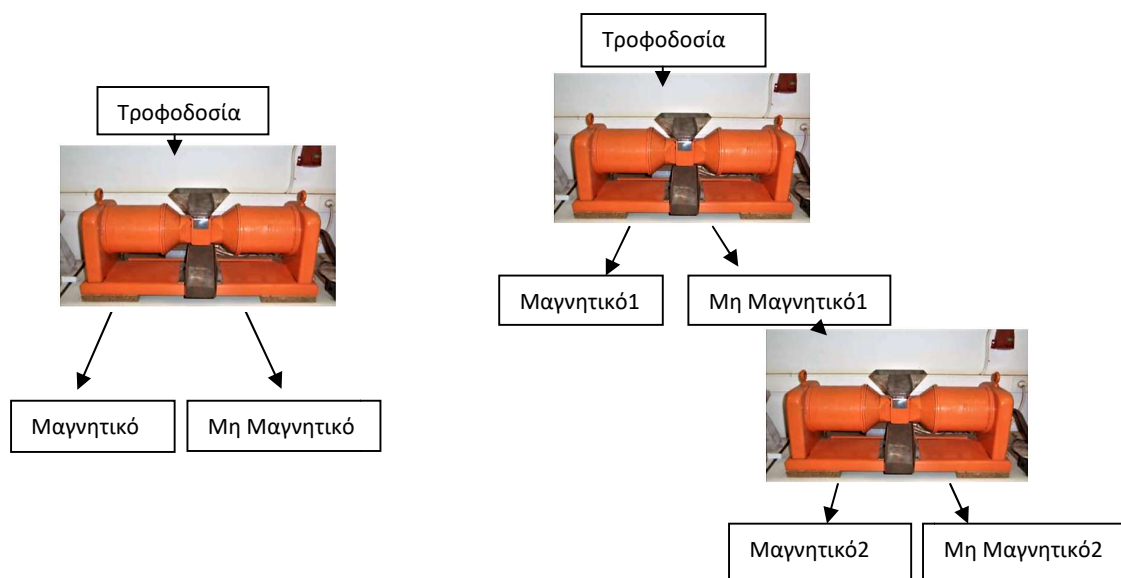
Στο Σχήμα 45 παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται το πορώδες η υδατοαπορροφητικότητα αυξάνεται στα δείγματα E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από θέρμανσή τους με παροχή αζώτου έως τους 1000°C. Επιπλέον παρατηρούμε, όπως και στο παραπάνω σχήμα, ότι η προσθήκη ποσότητας άνθρακα αυξάνει ελάχιστα τα ποσοστά των δυο αυτών φυσικών ιδιοτήτων έως τους 800°C. Έπειτα όμως οι τιμές των δειγμάτων E.I με 5%C και E.I με 20%C παρατηρούμε ότι είναι πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές των δειγμάτων E.I.

3.6 Μαγνητικός Διαχωρισμός

3.6.1 Δοκιμές Μαγνητικού διαχωρισμού E.I.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα του εμπλουτισμού της ερυθράς ιλύος με μαγνητικό διαχωρισμό. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για να διαπιστωθεί ποια ένταση ηλεκτρικού ρεύματος μπορεί να δώσει καλύτερα αποτελέσματα διαχωρισμού με βάση την περιεκτικότητα σε περοβσκήτη και σε οξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Οι εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος με τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές του μαγνητικού διαχωρισμού ήταν 1,5A, 3A και 6A. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός με διαδοχικά περάσματα σε ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A, 3A και 1,5A.

Όλα τα μαγνητικά και μη μαγνητικά προϊόντα ζυγίστηκαν και αναλύθηκαν. Τα αποτελέσματα φαίνονται στους παρακάτω πίνακες με μορφή πινάκων, ραβδογραμμάτων και ακτινοδιαγραμμάτων. Στους πίνακες 11 και 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μαγνητικών διαχωρισμών καθώς και η χημική ανάλυση XRF σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος για μονό και διαδοχικό πέρασμα αντίστοιχα.



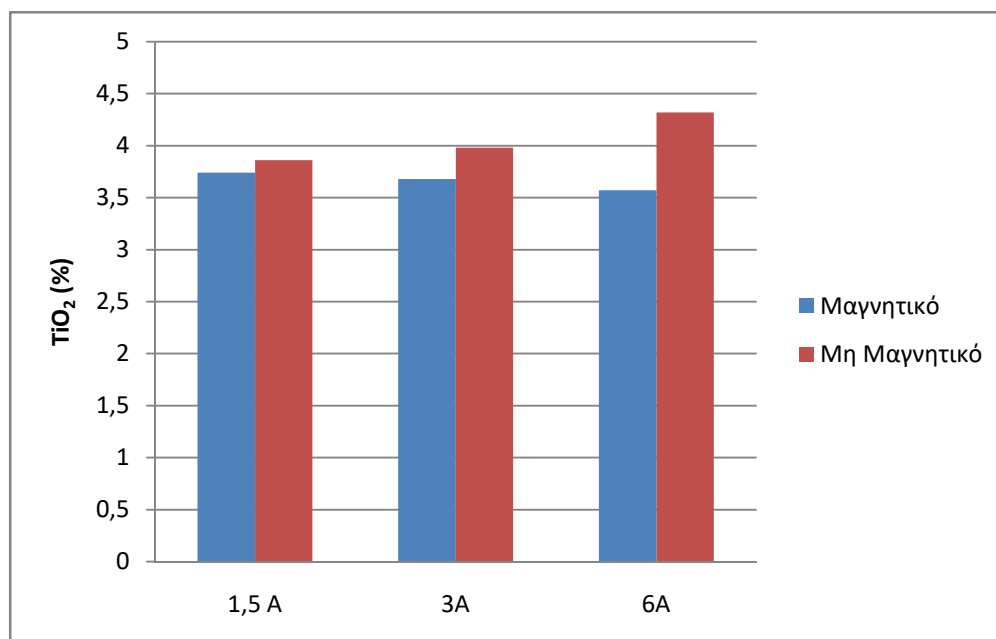
Εικόνα 22 : Διαγράμματα ροής μαγνητικού διαχωρισμού μονού περάσματος και διαδοχικού περάσματος αντίστοιχα.

Πίνακας 11 : Χημικές αναλύσεις XRF μαγνητικού διαχωρισμού Ε.Ι σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος.

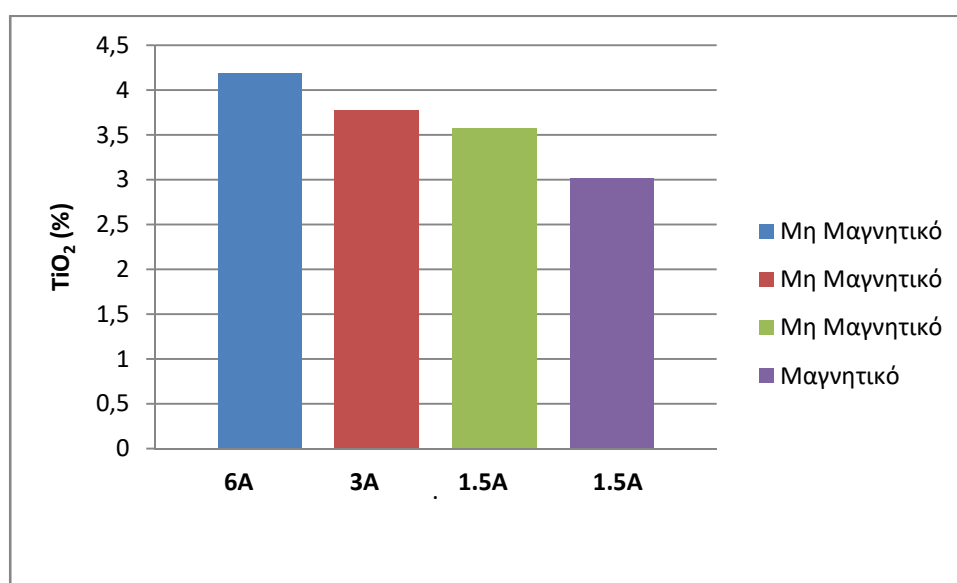
	Βάρος (g)	Βάρος (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	BaO (%)	V ₂ O ₅ (%)	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MgO (%)	NiO (%)	As ₂ O ₃ (%)	Nd ₂ O ₃ (%)	Σύνολο	Απώλεια βάρους(%)
Μαγνητικό (1,5Α)	14,21	25,11	64,43	7,23	12,07	5,29	3,74	0,61	0,37	0,28	0,38	0,19	0,22	0,19	0,22	0,08	0,20	0,13	0,09	0,21	99,77	9,83
Μη μαγνητικό (1,5Α)	42,37	75,74	55,38	10,57	14,61	6,29	3,86	0,83	0,44	0,30	0,39	0,24	0	0,18	0,19	0,07	0,30	0,13	0,09	0,16	99,70	12,03
Μετρούμενη τροφή	58,58	100,00	57,70	9,71	13,96	6,03	3,83	0,72	0,42	0,29	0,39	0,23	0,06	0,18	0,20	0,07	0,27	0,13	0,09	0,17	0	0
Μαγνητικό (3Α)	16,93	58,08	61,79	8,30	13,28	5,38	3,68	0,52	0,36	0,29	0,38	0,20	0,14	0,19	0,22	0,07	0,20	0,13	0,09	0,21	99,69	12,38
Μη μαγνητικό (3Α)	12,22	41,92	51,96	11,75	14,50	7,10	3,98	1,1	0,52	0,33	0,35	0,27	0,12	0,16	0,11	0,07	0,30	0,11	0,09	0	99,84	12,92
Μετρούμενη τροφή	29,15	100,00	57,78	19,71	13,78	6,08	3,80	0,74	0,43	0,31	0,37	0,23	0,13	0,18	0,18	0,07	0,24	0,12	0,09	0,12	0	0
Μαγνητικό (6Α)	22,39	74,61	63,28	7,39	13,07	5,13	3,57	0,6	0,34	0,28	0,37	0,19	0,19	0,19	0,23	0,08	0,30	0,13	0,09	0,23	99,70	10,76
Μη μαγνητικό (6Α)	7,62	25,39	50,07	12,52	15,08	7,21	4,32	1,3	0,49	0,30	0,35	0,28	0	0,16	0,12	0,06	0,30	0,12	0,09	0	99,64	14,01
Μετρούμενη τροφή	30,01	100,00	58,12	9,39	13,85	5,94	3,86	0,87	0,40	0,29	0,36	0,23	0,12	0,18	0,19	0,07	0,30	0,13	0,09	0,14	0	0

Πίνακας 12 : Χημικές αναλύσεις XRF μαγνητικού διαχωρισμού E.I σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος (διαδοχικό πέρασμα).

	Βάρος (g)	Βάρος (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	BaO (%)	V ₂ O ₅ (%)	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MgO (%)	NiO (%)	As ₂ O ₃ (%)	Nd ₂ O ₃ (%)	Σύνολο	Απώλεια βάρους(%)
Μη μαγνητικό (6A)	25,79	42,56	50,80	12,28	14,75	7,08	4,19	1,01	0,54	0,31	0,35	0,27	0,11	0,17	0,12	0,07	0,30	0,11	0,09	0	99,7	12,53
Μη μαγνητικό (3A)	9,06	14,96	53,75	11,71	15,02	6,48	3,77	0,92	0,46	0,29	0,34	0,25	0,13	0,15	0,14	0,07	0,30	0,12	0,09	0	99,8	13,42
Μη μαγνητικό (1,5A)	7,21	11,90	58,55	8,59	14,59	5,66	3,58	1,1	0,39	0,28	0,38	0,21	0,19	0,17	0,18	0,08	0,40	0,13	0,09	0,18	99,8	12,37
Μαγνητικό (1,5A)	18,52	30,57	69,61	6,02	11,52	4,49	3,02	0,58	0,29	0,26	0,37	0,17	0,22	0,19	0,24	0,08	0,10	0,13	0,09	0,22	99,7	9,43
Μετρούμενη τροφή	60,58	100,00	57,47	9,94	13,92	6,07	3,82	0,89	0,44	0,29	0,36	0,23	0,16	0,17	0,16	0,07	0,26	0,12	0,09	0,09	0	0



Σχήμα 46: Χημικές αναλύσεις TiO₂% στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού E.I σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος (μονό πέρασμα).



Σχήμα 47 : Χημικές αναλύσεις TiO₂% στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού E.I σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος (διαδοχικό πέρασμα).

Στα σχήματα 46 και 47 παρατηρούμε ότι ο εμπλουτισμός του οξειδίου του τιτανίου είναι πολύ μικρός ή είναι ελάχιστος. Επίσης παρατηρούμε ότι αυξάνοντας την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος πραγματοποιείται καλύτερος μαγνητικός διαχωρισμός. Το μεγαλύτερο ποσοστό (4,32%) οξειδίου του τιτανίου (TiO₂) παρατηρούμε ότι συγκεντρώνεται στα μη μαγνητικά προϊόντα στην ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A.

3.6.1.1 Αποτελέσματα ημιποσοτικής ανάλυσης και ορυκτολογικής εξέτασης.

Στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού του κλάσματος E.I, πραγματοποιήθηκαν ποιοτικά ακτινογραφήματα (XRD) όπου παρατηρήθηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις που βρίσκονται στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού. Παρακάτω παρατίθενται οι πίνακες ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης του ποσοστού περοβσκίτη.

Πίνακας 13 : Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση μαγνητικού διαχωρισμού στο άκαυστο δείγμα E.I σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος

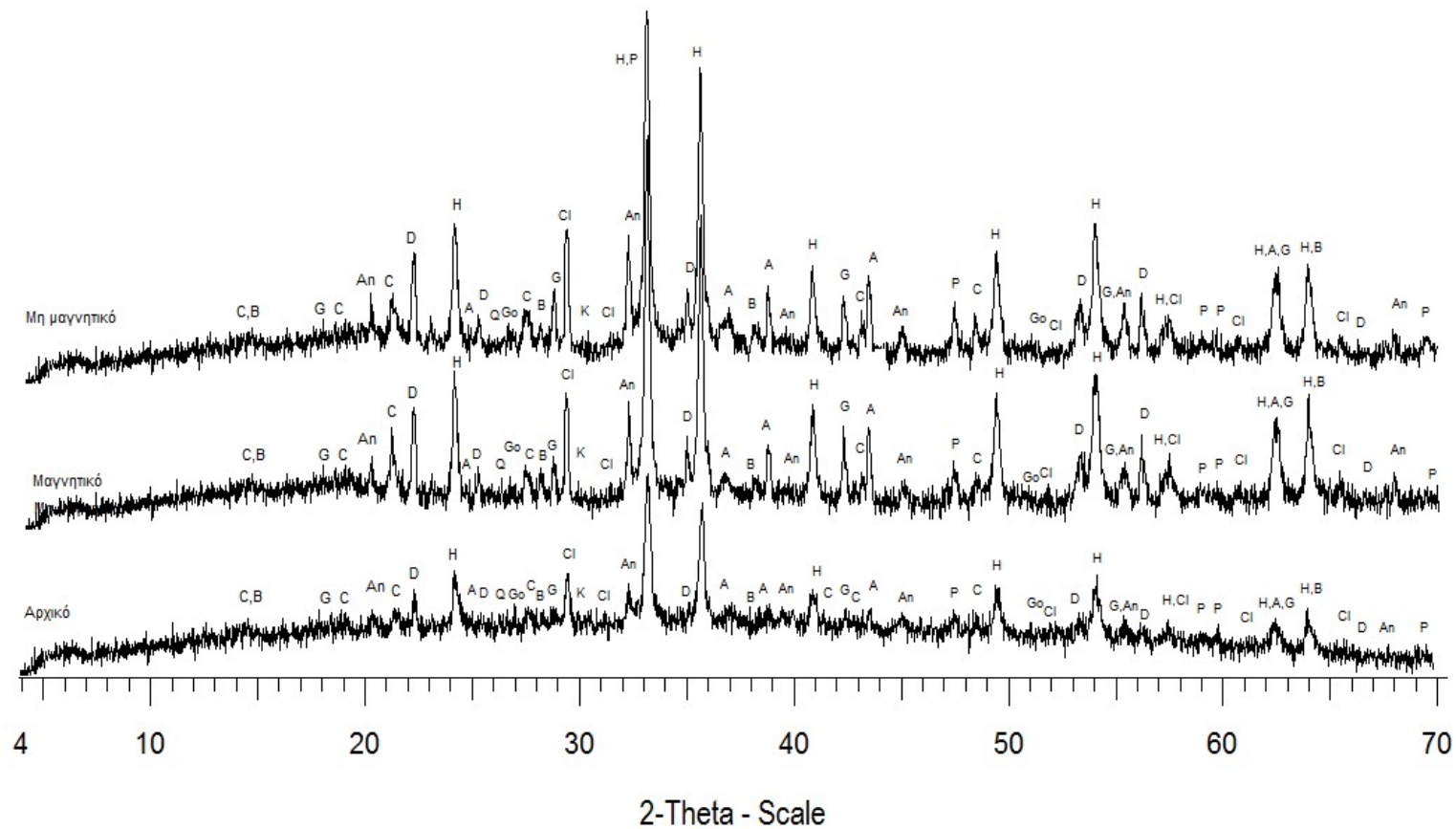
Δείγματα	Περοβσκίτης (%)
Μαγνητικό (1,5A)	1,5
Μη μαγνητικό (1,5A)	2
Μαγνητικό (3A)	1
Μη μαγνητικό (3A)	2
Μαγνητικό (6A)	0,5
Μη μαγνητικό (6A)	3

Πίνακας 14: Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση μαγνητικού διαχωρισμού στο άκαυστο δείγμα E.I σε διάφορες εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος (διαδοχικό πέρασμα).

Δείγματα	Περοβσκίτης(%)
Μη μαγνητικό (6A)	2
Μη μαγνητικό (3A)	1
Μη μαγνητικό (1,5A)	1
Μαγνητικό (1,5A)	1

Από τους πίνακες 13 και 14 παρατηρούμε ότι ο εμπλουτισμός σε περοβσκίτη είναι ελάχιστος. Επίσης παρατηρούμε ότι το ποσοστό περοβσκίτη αυξάνεται με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος. Η αύξηση αυτή είναι λογική καθώς παρατηρήθηκε το ίδιο και στα σχήματα 42 και 43 για το ποσοστό του οξειδίου του τιτανίου (TiO_2). Το μεγαλύτερο ποσοστό (3%) περοβσκίτη παρατηρούμε ότι βρίσκεται στο μη μαγνητικό προϊόν σε ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A.

Παρακάτω παρατίθεται το ακτινοδιάγραμμα με τα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A.



Σχήμα 48: Ακτινοδιάγραμμα (XRD) μαγνητικού διαχωρισμού E.I σε ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A : A: anatase (TiO_2), An: andradite ($\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$), B: boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), Cl: calcite (CaCO_3), C: cancrinite ($\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$), D: diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$), G: gibbsite ($\text{AlO}(\text{OH})$), Go: goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), H: hematite (Fe_2O_3), K: kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), P: perovskite (CaTiO_3), Q: quartz (SiO_2).

3.6.2 Μαγνητικός διαχωρισμός ερυθράς ιλύος που πυρώθηκε στους 800°C με παροχή αζώτου (AKE800).

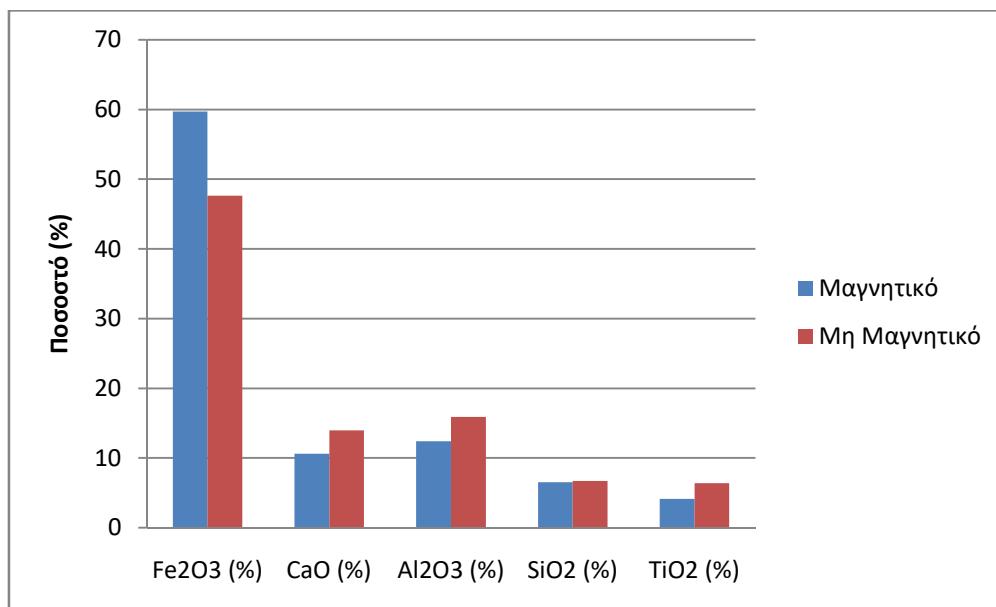
Μαγνητικός διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε στο κλάσμα AKE800 λόγω μεγάλου ποσοστού 8% περοβσκίτη όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.2.1 με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6Α. Όλα τα μαγνητικά και τα μη μαγνητικά προϊόντα του κλάσματος AKE800 ζυγίστηκαν και αναλύθηκαν με τη μορφή πινάκων και ραβδοδιαγραμμάτων για ευκολότερη ανάλυση των αποτελεσμάτων. Στον πίνακα 15 και πίνακα 16 παρατίθενται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης (XRF) και της κατανομής των οξειδίων των προϊόντων του μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος AKE800 αντίστοιχα.

Πίνακας 15 : Χημικές αναλύσεις XRF μαγνητικού διαχωρισμού στο κλάσμα AKE800 με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A

	Βάρος (g)	Βάρο ς (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	NiO (%)	P ₂ O ₅ (%)	CoO (%)	BaO (%)	As ₂ O ₃ (%)	V ₂ O ₅ (%)	ZrO ₂ (%)	Cl (%)	Σύνολο (%)	Απώλεια βάρους (%)
Μαγνητικό (6A)	14,26	60,96	59,71	10,59	12,42	6,54	4,13	1,2	0,63	0,31	0,28	0,6	0,1	0,07	0,15	0,17	0,09	0,16	0,22	0,06	99,77	16,3
Μη Μαγνητικό (6A)	9,13	39,04	47,63	13,96	15,91	6,72	6,38	2,3	0,79	0,3	0,3	0,3	0,1	0,08	0,12	0,15	0,09	0,18	0,24	0,06	99,84	14,9
Μετρούμενη τροφή	30,01	100	57,4	11,45	13,31	6,59	5,24	1,48	0,67	0,31	0,29	0,52	0,1	0,07	0,14	0,16	0,09	0,17	0,23	0,06	99,72	30,45

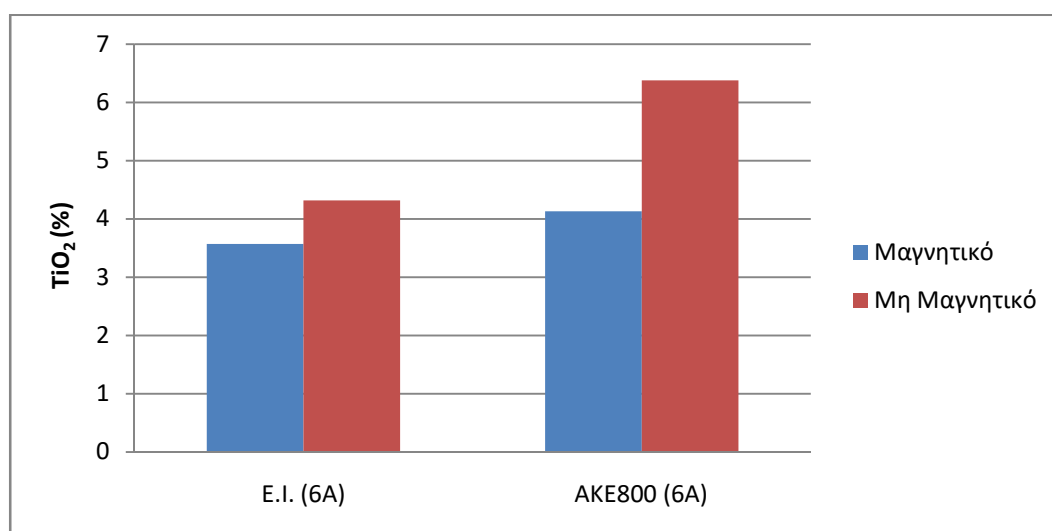
Πίνακας 16 : Κατανομή των οξειδίων των χημικών αναλύσεων XRF μαγνητικού διαχωρισμού στο κλάσμα AKE800 με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A

	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	BaO (%)	V ₂ O ₅ (%)	CoO (%)	P ₂ O ₅ (%)	MgO (%)	NiO (%)	As ₂ O ₃ (%)	Cl (%)
Μαγνητικό (6A)	66,19	54,22	83,90	86,66	81,21	77,70	84,19	87,34	86,17	85,96	88,33	85,58	89,30	85,38	93,03	86,97	86,97	86,97
Μη Μαγνητικό (6A)	33,81	45,78	16,10	13,34	18,79	22,30	15,81	12,66	13,83	14,04	11,67	14,42	10,70	14,62	6,97	13,03	13,03	13,03
Μετρούμενη τροφή	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00



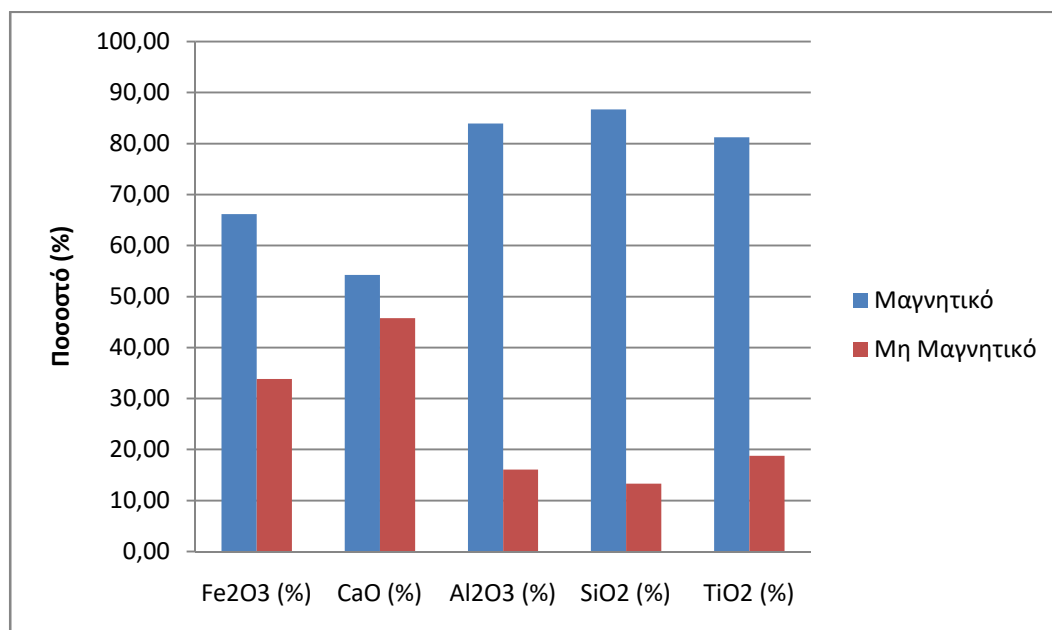
Σχήμα 49: Χημική ανάλυση κλάσματος AKE800 με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A

Στο σχήμα 49 παρατηρούμε ότι στο κλάσμα AKE800 το ποσοστό του οξειδίου του σιδήρου (Fe₂O₃) κατανέμεται, επί το πλείστον, στο μαγνητικό προϊόν. Το ποσοστό του οξειδίου του αργιλίου (Al₂O₃) και το ποσοστό του οξειδίου του ασβεστίου (CaO) κατανέμεται κατά μικρή προτίμηση στο μη μαγνητικό προϊόν. Επίσης παρατηρούμε ότι το ποσοστό της χημικής ανάλυσης του οξειδίου του πυριτίου (SiO₂) στο μη μαγνητικό προϊόν (6,72%) είναι σχεδόν ίδιο με το ποσοστό του μαγνητικού προϊόντος (6,54%), που σημαίνει ότι δεν πραγματοποιήθηκε καλός διαχωρισμός στο συγκεκριμένο οξείδιο. Τέλος, φαίνεται ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO₂) συγκεντρώνεται με ελαφρά υψηλότερο ποσοστό στο μη μαγνητικό προϊόν (6,38%).



Σχήμα 50: Χημική ανάλυση κλάσματος AKE800 και E.I. με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A

Στο σχήμα 50 παρατηρούμε ότι υπάρχει αύξηση 47% του οξειδίου του τιτανίου (TiO_2) στο μη μαγνητικό προϊόν του κλάσματος ΑΚΕ800 (6,38%) σε σχέση με το μη μαγνητικό προϊόν της άκαυστης Ε.Ι (4,32%).



Σχήμα 51: Κατανομή οξειδίων κλάσματος ΑΚΕ800 με ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6Α

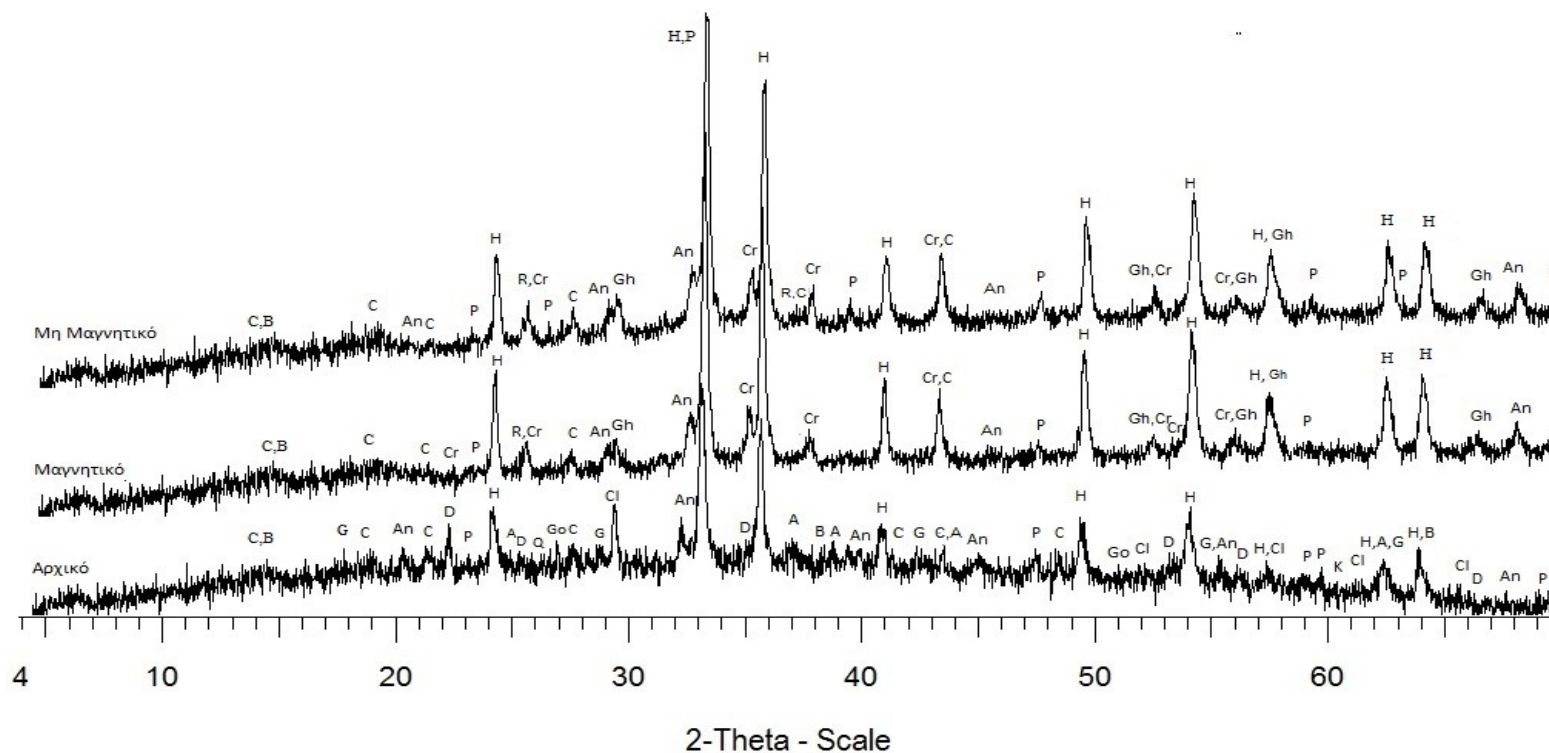
Στο Σχήμα 51 παρατηρούμε ότι στο μαγνητικό προϊόν το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) είναι το πιο μεγάλο (86,66%), ενώ στο μη μαγνητικό προϊόν το μεγαλύτερο ποσοστό κατανομής (45,78%) είναι του οξειδίου του ασβεστίου (CaO).

Συγκρίνοντας το Σχήμα 50 και το Σχήμα 51 παρατηρούμε ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) στις χημικές αναλύσεις επικρατεί στο μη μαγνητικό προϊόν ενώ στη κατανομή επικρατεί στο μαγνητικό προϊόν. Αυτό συμβαίνει καθώς το περισσότερο ποσοστό βάρους του κλάσματος ΑΚΕ800 βρίσκεται στα μαγνητικά προϊόντα (60,96%).

3.6.2.1 Αποτελέσματα ημιποσοτικής ανάλυσης και ορυκτολογικής εξέτασης.

Στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού του κλάσματος ΑΚΕ800, πραγματοποιήθηκαν ποιοτικά ακτινοδιαγράμματα (XRD) όπου παρατηρήθηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις που βρίσκονται στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού. Στα ακτινοδιαγράμματα πραγματοποιήθηκε και ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση με βάση τα ποσοστά ορυκτών που περιέχουν Ti (Περοβσκήτη και Ρουτίλιο) που παρατίθεται στον πίνακα 13.

Παρακάτω παρατίθεται το σχετικό ακτινοδιάγραμμα μη μαγνητικού και μαγνητικού προϊόντος σε σχέση με το αρχικό άκαυστο υλικό ερυθράς ιλύος.



Σχήμα 52 : Ακτινοδιάγραμμα (XRD) μαγνητικού διαχωρισμού στο κλάσμα AKE800 σε ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6A: A: anatase (TiO_2), An: andradite ($\text{An}(\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4})$), B: boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), C: cancrinite ($\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CaCO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$), Cl: calcite (CaCO_3), Cr: corundum ($\text{syn-Al}_2\text{O}_3$), D: diasporite ($\text{AlO}(\text{OH})$), G: gibbsite ($\text{AlO}(\text{OH})$), Gh: gehlenite ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$), Go: goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), H: hematite (Fe_2O_3), K: kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), L: lime (CaO), N: nepheline ($\text{KNa}(\text{AlSiO}_4)_4$), P: perovskite (CaTiO_3), Q: quartz (SiO_2), R: rutile (TiO_2), S: sodalite ($\text{KNa}_3\text{Al}_3\text{Cl}(\text{SiO}_2)_3/\text{Na}_6(\text{SiO}_2)_6(\text{AlO}_2)_6 \cdot 2\text{KCl}$)

Πίνακας 17 : Ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση μαγνητικού διαχωρισμού στο κλάσμα AKE800 σε ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6Α.

Κλάσμα AKE800	Περοβσκίτης (%)	Ρουτίλιο (%)
Μαγνητικό (6Α)	4	0,5
Μη μαγνητικό (6Α)	8	1

Στον Πίνακα 17 και στο Σχήμα 52 παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό σε περοβσκίτη και ρουτίλιο υπάρχει στο μη μαγνητικό προϊόν του μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος AKE800. Αυτό επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που φαίνονται στα ραβδογράμματα παραπάνω.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη αξιοποίησης των καταλοίπων του βωξίτη χρησιμοποιώντας ως μέθοδο εμπλουτισμού θερμική επεξεργασία και μαγνητικό διαχωρισμό. Πιο συγκεκριμένα, ερευνήθηκε ο εμπλουτισμός της ερυθράς ιλύος σε περοβσκίτη (CaTiO_3) καθώς και στη δημιουργία νέων φάσεων ορυκτών μετά από θέρμανση δειγμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τέλος πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός στο δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό περοβσκίτη (AKE800).

Αρχικά στη θερμική επεξεργασία E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C σε θερμοκρασίες από 400°C έως 1200°C σε φούρνο με αέρα και σε θερμοκρασίες από 400°C έως 1000°C σε φούρνο με παροχή αζώτου παρατηρήθηκαν νέες φάσεις ορυκτών που δημιουργήθηκαν από διάσπαση των αρχικών ορυκτών.

Τα δείγματα μετά από έψηση σε φούρνο με παροχή αζώτου παρατηρήθηκε ότι έχουν τα μεγαλύτερα ποσοστά περοβσκίτη σε σχέση με τα δείγματα που έχουν θερμανθεί σε φούρνο με αέρα. Επιπλέον, η προσθήκη άνθρακα δεν επηρέασε τα ποσοστά του περοβσκίτη κατά την έψηση των δειγμάτων με παροχή αζώτου και αέρα. Όμως, παρατηρήθηκε ότι στα δείγματα E.I με 5%C και E.I με 20%C μετά από έψηση με παροχή αζώτου μειώθηκε η περιεκτικότητα του αιματίτη καθώς ανάγεται και δημιουργείται βουσίτης. Επίσης, μετά από έψηση των δειγμάτων E.I, E.I με 5%C και E.I με 20%C στους 1200°C σε φούρνο με αέρα παρατηρήθηκε η δημιουργία ενός νέου ορυκτού του τιτανίου, του ψευδοβρουκίτης (Fe_2TiO_5).

Όσον αφορά την μελέτη του μαγνητικού διαχωρισμού παρατηρήθηκε ότι στις δοκιμές της αρχικής E.I όσο αυξανόταν η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος τόσο καλύτερος διαχωρισμός γινόταν στο οξείδιο του TiO_2 . Κατά τη διαδικασία του μαγνητικού διαχωρισμού παρατηρήθηκε ότι η αρχική τροφή E.I είχε 3,86% σε οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και το οποίο μετά από θέρμανση στους 800°C με παροχή αζώτου αυξήθηκε σε 5,24% (αύξηση 35,7%). Επιπλέον, πραγματοποιώντας μαγνητικό διαχωρισμό στο δείγμα AKE800 παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού του TiO_2 από 5,24% σε 6,38% (αύξηση 21,7% για το συνολικό κλάσμα AKE800 και 67,7% για το αρχικό υλικό E.I.)

Μελλοντική μελέτη που θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί είναι υγρός μαγνητικός διαχωρισμός σε ένταση ηλεκτρικού ρεύματος μεγαλύτερη από τα 6A ώστε το οξείδιο του τιτανίου να διαχωριστεί καλύτερα. Επίσης, μια άλλη πρόταση είναι η μελέτη εμπλουτισμού και άλλων στοιχείων όπως είναι το αργίλιο, το πυρίτιο και ο σίδηρος.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ο καθ. Κ. Κομνίτσας ευχαριστεί τον συνάδελφο Μεταλλειολόγο Στέργιο Δελήπαλτα, Δ/ντη Υγείας Ασφάλειας Περιβάλλοντος και Συνεχούς Προόδου, της Αλουμίνιον της Ελλάδος, για την προμήθεια των καταλοίπων βωξίτη που χρησιμοποιήθηκαν στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

1. Δρίτσας Ε. Μ. (2015). Μελέτη αξιοποίησης της Ερυθράς Ιλύος από την επεξεργασία του βωξίτη, διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά
2. Θωμαΐδης Ε. (2009). Διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος του Αγ. Νικολάου Βοιωτίας στην παρασκευή δομικών κεραμικών, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
3. Κουκνής Ε. - Α. (2009). Εμπλουτισμός μεταλλεύματος βωξίτη Παρνασσού-Γκιώνας, διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά
4. Κρητικάκη Ά. & Κομνίτσας Κ. (2014). Σημειώσεις Κεραμικών. Τμήμα της διδακτέας ύλης του μαθήματος Μεταλλουργικές Διεργασίες, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά
5. Κωστάκης Γ., (2005). Γενική Ορυκτολογία. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά. σελ.282
6. Πασπαλιάρης Ι., (1985). Συμβολή στη βελτιστοποίηση της εκχύλισης, Διδακτορική διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα
7. Ποντίκης Ι. - Θ. (2007). Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος στην βιομηχανία παραδοσιακών κεραμικών , Διδακτορική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών.
8. Περδικάτσης, Β. και Πεντάρη, Δ. (2003). Εργαστηριακές ασκήσεις γεωχημείας, Εργαστηριακές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης , Χανιά, σελ. 71.
9. Σταμπολιάδης Η. (2008). Εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, σελ. 135-154

-
10. Χριστίδης Γ. (2006). Σημειώσεις μαθήματος Κοιτασματολογίας II. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ.50

Διεθνής

1. Ascenao G., Seabra M. P., Aquiar J. B., Labrincha J. A. (2017). Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability. *Journal of Cleaner Production* 148: 23-30.
2. Carneiro J., Tobaldia D. M., Hajjaji W., Capela M. N., Novais R. M., Seabra M. P., Labrincha J. A. (2018). Red mud as a substitute coloring agent for the hematite pigment. *Ceramics International* 44: 4211 – 4219.
3. Deng G., Li K., Gu Z., Zhu X., Wei Y., Cheng X., Wang H., (2018). Synergy effects of combined red muds as oxygen carriers for chemical looping combustion of methane. *Chemical Engineering Journal* 341: 588-590.
4. Garau G., Castaldi P., Santona L., Deiana P., Melis P., (2007). Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma* 142: 47-57.
5. Guo Y., Zhang Y., Huang H., Meng K, Hu K., Pan H., Wang X., Zhang Z., Meng X. (2014). Novel glass ceramic foams materials based on red mud. *Ceramics International* 40: 6677-6683.
6. Hazen R., (1988), Perovskite. *Scientific American*, June, 52.
7. Komnitsas, K., Bartzas, G. and Paspaliaris, I., (2004). Efficiency of limestone and red mud Barriers. Laboratory column studies. *Minerals Engineering*, 17(2): 183-194.

-
8. Lemougna P. N., Wang K., Tang Q., Cui X., (2017). Synthesis and characterization of low temperature (<800°C) ceramics from red mud geopolymer precursor. *Construction and Building Materials* 131: 564-573.
 9. Li H., Liu Y., Zhou Y., Zhang J., Mao Q., Yang Y., Haung H., Liu Z., Peng Q., Luo L. (2018). Effects of red mud based passivator on the transformation of Cd fraction in acid Cd - polluted paddy soil and Cd absorption in rice. *Science of the Total Environment* 640 - 641: 736-745.
 10. Li R., Zhang T., Liu Y., Lv G., Xie L. (2016). Calcification carbonation method for red mud processing. *Journal of Hazardous Materials* 316 : 94 – 101.
 11. Liao C. Z., Zeng L., Shih K. (2015). Quantitative X-ray Diffraction (QXRD) analysis for revealing thermal transformation of red mud. *Chemosphere* 131: 171 - 177.
 12. Libby W.F., (1971). Promising Catalyst for Auto Exhaust. *Science*, 171: 499.
 13. Liu Z., Li H., (2015). Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud-A review. *Hydrometallurgy* 155: 29-45.
 14. Lopez A., Marco I., Caballero B.M., Laresgoiti M.F., Adrados A., Aranzabal A., (2011). Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and red mud. *Applied Catalysis B: Environmental* 104: 211-219.
 15. Mymrin V., Alekseev K., Fortini O. M., Aibuldinov K. Y., Pedroso C. I., Nagalli A., Winter Jr. E., Catai R. E., Costa E. B.C., (2017). Environmentally clean materials from hazardous red mud ,ground cooled ferrous slag and lime production waste. *Journal of Cleaner Production* 161: 376-381.
 16. Monazam E. R., Breault R. W., Siriwardane R. (2014). Reduction of hematite (Fe₂O₃) to wüstite (FeO) by carbon monoxide (CO) for chemical looping combustion. *Chemical Engineering Journal* 242: 204 – 21.

-
17. Pan L. K., Pan T. G., Chong S., Chang H. M., (2018) Removal of VOCs from gas streams with double perovskite-type catalysts. *Journal of Environmental Sciences* 69: 205-216.
 18. Paredes J. R., Ordonez S., Vega A., Diez F.V., (2004). Catalytic combustion of methane over red mud-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 47: 37-45.
 19. Rivas Mercury J. M., Cabral A. A., Paiva A. E. M., Ange'lica R. S., Neves R. F., Scheller T. (2011). Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. *Journal of Therm Analysis Calorimetry* (104): 635 – 643.
 20. Sahu K. M., Mandal S., Dash S. S., Badhai P., Patel K. R., (2013). Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1315-1324.
 21. Samouhos M., Taxiarchou M., Pilatos G., Tsakiridis P. E., Devlin E., Pissas M. (2017). Controlled reduction of red mud by H₂ followed by magnetic separation. *Minerals Engineering* 105: 36 - 43.
 22. Smirnov D. I., Molchanova T. V., (1997). The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production. *Hydrometallurgy*, 45(3): 249-259.
 23. Valderrama G., Kienemann A., Navarro C. U., Goldwasser M. R., (2018). LaNi_{1-x}Mn_xO₃ perovskite-type oxides as catalysts precursors for dry reforming of methane. *Applied Catalysis A, General* 565: 26-33.
 24. Wang W. Chen W., Liu H., Han C., (2018). Recycling of waste red mud for production of ceramic floor tile with high strength and lightweight. *Journal of Alloys and Compounds* 748: 876-881.

-
25. Wang X., Ma W., Sun K., Hu J., Qin H., (2017). Nanocrystalline $Gd_{1-x}Ca_xFeO_3$ sensors for detection of methanol gas. *Journal of Rare Earths*, 35(7): 690.
 26. Xie W. M., Zhou F. P., Bi X. L., Chen D. D., Li J., Sun S. Y., Liu J. Y., Chen X. Q., (2018). Accelerated crystallization of magnetite 4A-zeolite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* 358: 441-447.
 27. Yadav K. A., Gautam C., (2014). Dielectric behavior of perovskite glass ceramics. *Journal of Materials Science: Mater Electronics* 25: 5165-5167.
 28. Yang Y., Wang X., Wang M., Wang H., Xian P., (2016). Iron recovery from the leached solution of red mud through the application of oxalic acid. *International Journal of Mineral Processing* 157: 145-151.
 29. Zha J., Liu S., Yao Z., Wu S., Jiang H., Liang M., Qiao Y., (2018). Environmental aspects and pavement properties of red mud waste as the replacement of mineral filler in asphalt mixtures. *Construction and Building Materials* 180: 605-613.
 30. Zhang R., Zheng S., Ma S., Zhang Y. (2011). Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process. *Journal of Hazardous Materials* 189: 827 – 835.
 31. Zhou C., Liu G., Xu Z., Sun H., Lam P. K. S. (2018). Retention mechanisms of ash compositions on toxic elements (Sb, Se, Pb) during fluidized bed combustion. *Fuel* 213: 98 - 105.

Διαδικτυακές Πηγές

1. <http://el.wikipedia.org>
2. <http://www.qed.princeton.edu>
3. <https://www.indiamart.com>
4. www.omega.physics.uoi.gr
5. opencourses.auth.gr

Παράρτημα

Πίνακας 18 : Μετρήσεις βάρους δειγμάτων E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.

Δείγματα	m1(g)	m2(g)	m3(g)
RKE400	6,4758	4,6268	7,7936
RKE600	5,5648	3,9704	6,7512
RKE800	5,8159	4,1876	7,0973
RKE1000	7,906	5,7072	9,9389
RKE1200	7,2055	5,1795	8,0852
RE5C400	4,5439	3,0142	5,77
RE5C600	5,7722	3,9441	7,3359
RE5C800	4,764	2,881	6,13
RE5C1000	6,1087	4,2157	8,2924
RE5C1200	6,5025	4,5553	7,4465
RE20C400	2,517	1,4169	3,2991
RE20C600	6,2473	3,9916	8,4151
RE20C800	5,0135	3,0673	6,9884
RE20C1000	4,1205	2,1743	6,3854
RE20C1200	4,4512	2,9739	5,4796

Πίνακας 19 : Μετρήσεις βάρους δειγμάτων E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου

Δείγματα	m1(g)	m2(g)	m3(g)
AKE400	6,0074	4,2586	7,4645
AKE600	5,2489	3,7033	6,645
AKE800	3,2105	2,3163	4,154
AKE1000	7,936	5,7401	10,38
AE5C400	5,1738	3,5835	6,5438
AE5C600	5,6694	3,8516	7,436
AE5C800	4,7013	3,2622	6,3592
AE5C1000	4,1353	2,7741	6,586
AE20C400	2,6689	1,5256	3,6548
AE20C600	5,3254	3,2354	7,3927
AE20C800	5,0527	3,1684	7,3933
AE20C1000	4,943	3,4286	8,17

Πίνακας 20 : Μετρήσεις βάρους κυλινδρικών δοκιμίων E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με αέρα.

Δείγματα	Βάρος πριν την έψηση (g)	Βάρος μετά την έψηση (g)	Απώλεια βάρους (%)
RKE400	21,7824	19,8618	8,82
RKE600	20,8725	18,8246	9,9
RKE800	24,3459	20,6922	15,15
RKE1000	20,9789	17,3143	17,46
RKE1200	21,6374	16,8588	22,08
RE5C400	21,0175	17,9175	14,76
RE5C600	21,9776	17,2735	21,4
RE5C800	21,1221	16,4538	22,1
RE5C1000	21,7824	15,9796	26,64
RE5C1200	22,5301	16,4242	27,10
RE20C400	21,474	15,7218	26,78
RE20C600	20,8286	14,5604	30,1
RE20C800	21,985	14,6547	33,3
RE20C1000	21,8427	14,111	35,3
RE20C1200	20,4681	13,2348	35,4

Πίνακας 21 : Μετρήσεις βάρους κυλινδρικών δοκιμίων E.I, από E.I με 5%C και E.I με 20%C ψημένα σε φούρνο με παροχή αζώτου.

Δείγματα	Βάρος πριν την έψηση (g)	Βάρος μετά την έψηση (g)	Απώλεια βάρους (%)
AKE400	20,6081	18,4591	10,43
AKE600	20,9527	17,9713	14,23
AKE800	21,1175	17,8847	15,31
AKE1000	21,17	17,8559	16,41
AE5C400	20,8776	17,5462	15,96
AE5C600	21,3175	17,802	16,49
AE5C800	20,6529	16,6675	19,30
AE5C1000	20,8378	16,6936	19,90
AE20C400	22,3956	16,4833	26,40
AE20C600	21,0284	14,7996	29,63
AE20C800	21,0859	14,6949	30,31
AE20C1000	21,0694	14,6861	31,27