



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**Διερεύνηση λειοτρίβησης και θείωσης διαφόρων
τύπων λατεριτών**

Διπλωματική εργασία

Μπαλαμώτης Ιωάννης

Εξεταστική Επιτροπή

- 1) Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής
- 2) Αλεβίζος Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής
- 3) Κρητικάκη Άννα, ΕΔΠ

2019

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Διερεύνηση λειοτρίβησης και θείωσης διαφόρων τύπων λατεριτών», εκπονήθηκε στα πλαίσια του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Το νικέλιο, λόγω των φυσικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει και ιδιαίτερα την ικανότητά του να διατηρούν την αντοχή, την σκληρότητα και την αντίστασή του στην οξείδωση και τη διάβρωση, συγκαταλέγεται στα στρατηγικής σημασίας μέταλλα. Αποτελεί το κύριο συστατικό του ανοξείδωτου χάλυβα και παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη υλικών και κραμάτων στον κατασκευαστικό τομέα και στις βιομηχανίες ηλεκτρονικών και αεροδιαστημικής.

Το νικέλιο στην φύση συναντάται υπό μορφή ενώσεων θείου, οξυγόνου, πυριτίου και άλλων στοιχείων. Οι κύριες πηγές του είναι τα θειούχα και τα οξειδωμένα μεταλλεύματα. Η εξαγωγή του παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς το μεγαλύτερο μέρος των γνωστών αποθεμάτων του στην Ευρώπη, προέρχονται από τα οξειδωμένα μεταλλεύματα, τα οποία είναι προϊόντα λατεριτικής αποσάθρωσης με χαμηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο.

Το μειονέκτημα και επομένως η πρόκληση που έχει να αντιμετωπίσει η βιομηχανία παραγωγής νικελίου από οξειδωμένα μεταλλεύματα, είναι ότι τα μεταλλεύματα αυτά, επιδέχονται πολύ περιορισμένο εμπλουτισμό με φυσικές μεθόδους (λειοτρίβηση, μαγνητικό διαχωρισμό κ.ο.κ) με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η μεταλλουργική κατεργασία τους, με πυρο- ή υδρομεταλλουργία προς την παραγωγή του μετάλλου.

Αντικείμενο, της διπλωματικής αυτής εργασίας, είναι η διερεύνηση της λειοτρίβησης και της θείωσης διάφορων τύπων λατεριτών. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης θείου σε διαφορετικά ποσοστά και της θείωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες, ως προς των σχηματισμό θειούχων ενώσεων νικελίου, ώστε να διευκολυνθεί η μετέπειτα μεταλλουργική τους επεξεργασία.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία δεν θα ήταν δυνατή χωρίς τη βοήθεια ορισμένων προσώπων, η συμβολή των οποίων ήταν καθοριστική για την ολοκλήρωσή της.

Για το λόγο αυτό θα ήθελα, αρχικά, να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα της εργασίας, Καθηγητή Πολυτεχνείου Κρήτης, κύριο Κωνσταντίνο Κομνίτσα, γιατί χωρίς τη γενναιόδωρη συνδρομή του, τη συνεχή καθοδήγηση και τις επιστημονικές γνώσεις που μου παρείχε, κατά την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας, δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωσή της. Επιπλέον, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την όλη εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος καθώς και καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον κύριο Γιώργο Αλεβίζο, Αναπληρωτή καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης και μέλος της τριμελούς επιτροπής, για τις πολύτιμες επιστημονικές του γνώσεις και συμβουλές για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής, όπως και για τη συμμετοχή του στην τριμελή επιτροπή.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω να εκφράσω για την Δρ. Άννα Κρητικάκη, μέλος ΕΔΙΠ και μέλος της τριμελούς επιτροπής, γιατί χωρίς τις επιστημονικές της γνώσεις και τις συμβουλές, η ολοκλήρωση της εργασίας δεν θα ήταν δυνατή. Επιπλέον, την ευχαριστώ για την πολύτιμη βοήθειά της και την υπομονή που έδειξε από την αρχή έως το τέλος της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για τη συνεχή υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μια διερεύνηση της λειοτρίβησης και της εν συνεχεία θείωσης ελληνικών λατεριτών από τις περιοχές της Καστοριάς, της Εύβοιας και του Αγίου Ιωάννη Λοκρίδας.

Το Κεφάλαιο 1 περιλαμβάνει εισαγωγή στα νικελιούχα μεταλλεύματα και στις χρήσεις του νικελίου.

Στο Κεφάλαιο 2 πραγματοποιείται ανασκόπηση των τεχνολογιών παραγωγής νικελίου καθώς και μια ιστορική αναδρομή στην γένεση των λατεριτικών μεταλλευμάτων. Επίσης αναφέρονται στοιχεία για τα ελληνικά λατεριτικά κοιτάσματα από τις περιοχές των ληφθέντων δειγμάτων της εργασίας καθώς και η ορυκτολογική τους σύσταση.

Στην συνέχεια στο Κεφάλαιο 3 αναφέρεται η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων.

Το Κεφάλαιο 4 περιλαμβάνει την πειραματική διαδικασία και τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την πραγματοποίηση της θείωσης των λατεριτών.

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας καθώς και η ερμηνεία τους.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 6, αναφέρονται τα συμπεράσματα της εργασίας καθώς και μελλοντικές προτάσεις.

ΠΕΡΙΟΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	ii
Ευχαριστίες.....	iii
Περίληψη	iv
Κεφάλαιο 1ο.....	12
1.1 Εισαγωγή.....	12
1.2 Χρήσεις Νικελίου.....	12
1.3 Νικελιούχα μεταλλεύματα	14
1.4 Ελληνική Βιομηχανία Νικελίου	15
Κεφάλαιο 2ο.....	17
2.1 Επισκόπηση τεχνολογιών παραγωγής νικελίου	17
2.2 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι.....	17
2.2.1 Εφαρμογή σε Θειούχα Κοιτάσματα.....	17
2.2.2 Εφαρμογή σε Οξειδωμένα Κοιτάσματα	18
2.3 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι.....	20
2.4 Λατεριτικά Μεταλλεύματα	20
2.5 Γένεση λατεριτικών κοιτασμάτων	21
2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη γένεση των νικελιούχων λατεριτών	22
2.7 Ελληνικά λατεριτικά κοιτάσματα	23
2.8 Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών.....	24
2.9 Λατεριτικά μεταλλεύματα Ελλάδας.....	26
2.10 Λατεριτικά μεταλλεύματα Καστοριάς	26
Κεφάλαιο 3ο.....	28
3.1 Λειοτρίβηση	28

3.2	Παράμετροι λειοτριβήσης	30
Κεφάλαιο 4ο.....		34
4.1	Πειραματικό μέρος.....	34
4.2	Πειραματική Μεθοδολογία	35
4.2.1	Κοσκίνηση	35
4.2.2	Κοκκομετρική ανάλυση λατερίτη.....	37
4.2.3	Χημική και Ορυκτολογική Ανάλυση αρχικού δείγματος.....	39
4.2.4	Θείωση λατερίτων και επίπλευση.....	44
4.2.5	Ανάλυση Νικελίου	46
Κεφάλαιο 5ο.....		48
5.1	Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	48
5.2	Θείωση λατεριτικών μεταλλευμάτων	52
5.2.1	Επίδραση της θερμοκρασίας.....	52
5.2.2	Επίδραση του χρόνου θείωσης	61
5.3	Επίπλευση	65
Κεφάλαιο 6ο.....		73
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ		73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		74

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2-1: Σχηματική λιθοστρωματογραφική στήλη του κοιτάσματος Ιεροπηγής στην Καστοριά (Αποστολίκας, 2010).....	27
Εικόνα 3-1: α) Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας λειοτρίβησης (σφαιρόμυλος). β) Απεικόνιση δυνάμεων που ασκούνται κατά τη λειοτρίβηση. (Wills and Napier – Munn, 2006) [12].....	29
Εικόνα 3-2: Μηχανισμός λειοτρίβησης (Napier – Munn et al., 1996) [10]	29
Εικόνα 3-3: Κίνηση σφαιρών όταν η συχνότητα περιστροφής είναι ίση με την κρίσιμη συχνότητα περιστροφής N_c . (Πηγή: www.pauloabbe.com)[1]	31
Εικόνα 4-1: Συσκευή κοσκίνισης RETSCH VE 1000.....	36
Εικόνα 4-2: Παραγόμενα pellets με προσθήκη θείου (S), 100, 300, 500 kgS / t λατερίτη από την περιοχή της Καστοριάς μετά από την θείωση στους 500 °C για 1 ώρα.....	44
Εικόνα 4-3: Μηχάνημα Ατομικής Απορρόφησης.	47
Εικόνα 5-1: Διάγραμμα θερμικής διάσπασης - TG του αρχικού μεταλλεύματος λατερίτη Καστοριάς και των τριών διαφορετικών μιγμάτων λατερίτη-θείου (100 kgS/t, 300 kgS/t and 500 kgS/t).....	51
Εικόνα 5-2: Διάγραμμα ανάλυσης DTA του αρχικού μεταλλεύματος λατερίτη Καστοριάς και των τριών διαφορετικών μιγμάτων λατερίτη-θείου (100 kgS/t, 300 kgS/t and 500 kgS/t).....	51
Εικόνα 5-3: XRD λατερίτη Καστοριάς, μετά από την θείωσή του με 300 kgS/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).	53
Εικόνα 5-4: Υπολειμματικό S% και απώλεια βάρους μετά από θείωση του δείγματος λατερίτη Καστοριάς με 100, 300 και 500 kgS / t, σε σύγκριση με την θερμοκρασία.	55
Εικόνα 5-5: XRD ανάλυση λατερίτη Καστοριάς, μετά από την θείωσή του με 100 kgS/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).	56
Εικόνα 5-6: XRD ανάλυση λατερίτη Καστοριάς, μετά από την θείωσή του με 100 kgS/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).	57
Εικόνα 5-7: XRD ανάλυση λατερίτη Αγίου Ιωάννη, μετά από την θείωσή του με 300 kgS/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).....	57

Εικόνα 5-8: XRD ανάλυση λατερίτη Αγίου Ιωάννη, μετά από την θείωσή του με 100 kgS/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).....	59
Εικόνα 5-9: XRD ανάλυση λατερίτη Αγίου Ιωάννη, μετά από την θείωσή του με 500 kgS/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).....	60
Εικόνα 5-10: Υπολειμματική S% περιεκτικότητα και απώλεια βάρους μετά από θείωση του δείγματος λατερίτη Αγίου Ιωάννη με 100, 300 και 500 kgS / t, σε σύγκριση με την θερμοκρασία.	60
Εικόνα 5-11: XRD ανάλυση του λατερίτη Αγίου Ιωάννη μετά από την θείωσή του με 300 kgS/t, σε θερμοκρασία 500-600 °C, για μία ώρα (1 h) και για 3 ώρες (3h).	64
Εικόνα 5-12: XRD ανάλυση του λατερίτη Αγίου Ιωάννη μετά από την θείωσή του με 100 kgS/t, σε θερμοκρασία 500-600 °C, για μία ώρα (1 h) και για 3 ώρες (3h).	65
Εικόνα 5-13: Υπολειμματικό S% μετά από θείωση του δείγματος λατερίτη Αγίου Ιωάννη με 100, 300 και 500 kgS / t, σε θερμοκρασία 500-600 °C, για μία 1 ώρα και 3 ώρες αντίστοιχα.	65
Εικόνα 5-14: Διάγραμμα ροής της μελέτης επίπλευσης.....	66
Εικόνα 5-15: Ποσοστά Ni, S, Al, Mn και Fe, Ca, Mg των προϊόντων της πρώτης επίπλευσης.	69
Εικόνα 5-16: Ποσοστά Ni, S, Al, Mn και Fe, Ca, Mg των προϊόντων της δεύτερης επίπλευσης.	69
Εικόνα 5-17: Ποσοστά Ni, S, Mg, Mn και Fe, Al, Ca των προϊόντων της τρίτης επίπλευσης.	69
Εικόνα 5-18: Ποσοστά Ni, Ca, Mg, Mn και Fe, S, Al των προϊόντων της τέταρτης επίπλευσης.	70
Εικόνα 5-19: XRD ανάλυση των προϊόντων του λατερίτη Καστοριάς μετά την πρώτη επίπλευση.....	70
Εικόνα 5-20: XRD ανάλυση των προϊόντων του λατερίτη Καστοριάς μετά την δεύτερη επίπλευση.....	71
Εικόνα 5-21: XRD ανάλυση των προϊόντων του λατερίτη Αγίου Ιωάννη μετά την πρώτη επίπλευση.....	72

Εικόνα 5-22: XRD ανάλυση των προϊόντων του λατερίτη Αγίου Ιωάννη μετά την δεύτερη επίπλευση.....	72
---	----

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4-1: Χημική σύσταση λατεριτών (% w/w).....	34
Πίνακας 4-2: Βάρη κοκκομετρικών κλασμάτων αρχικού δείγματος.	37
Πίνακας 4-3: Χημική Σύσταση Λατερίτη Καστοριάς.	39
Πίνακας 4-4: Χημική Σύσταση Λατερίτη Ευβοίας.	40
Πίνακας 4-5: Χημική Σύσταση Λατερίτη Αγίου Ιωάννη.	40
Πίνακας 4-6: Περιεκτικότητα κοκκομετρικών κλασμάτων σε σίδηρο (Fe) και Νικέλιο (Ni).....	41
Πίνακας 4-7: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης κοκκομετρικών κλασμάτων με XRF.	42
Πίνακας 4-8: Κωδικοί δειγμάτων και πειραματικές συνθήκες των πειραμάτων θείωσης.	45
Πίνακας 5-1: Απώλεια βάρους δειγμάτων λατερίτη από την περιοχή της Καστοριάς, έπειτα από την διαδικασία θείωσής τους.	49
Πίνακας 5-2: Ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια της θείωσης του λατερίτη Καστοριάς χρησιμοποιώντας 100, 300 και 500 kgS / t LK σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.	54
Πίνακας 5-3: Ορυκτές φάσεις που ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια της θείωσης του λατερίτη Αγίου Ιωάννη χρησιμοποιώντας 100, 300 και 500 kgS / t LK σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.	58
Πίνακας 5-4: Ορυκτές φάσεις που ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια της θείωσης του λατερίτη Αγίου Ιωάννη χρησιμοποιώντας 100, 300 και 500 kgS / t για 1 ώρα και 3 ώρες αντίστοιχα.	62
Πίνακας 5-5: Συνθήκες των δοκιμών επίπλευσης.	66
Πίνακας 5-6: Κατανομή % κατά βάρος για τα προϊόντα από την πρώτη δοκιμή επίπλευσης.	67
Πίνακας 5-7: Κατανομή % κατά βάρος για τα προϊόντα από την δεύτερη δοκιμή επίπλευσης.	67

Πίνακας 5-8: Κατανομή % κατά βάρος για τα προϊόντα από την τρίτη δοκιμή επίπλευσης.	68
Πίνακας 5-9: Κατανομή % κατά βάρος για τα προϊόντα από την τέταρτη δοκιμή επίπλευσης.	68

Κεφάλαιο 1ο

1.1 Εισαγωγή

Το νικέλιο είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα χημικά στοιχεία του πλανήτη μας, και ταυτοχρόνως ένα από τα μέταλλα με στρατηγική θέση στον παγκόσμιο οικονομικό χάρτη. Καταλαμβάνει την 24η θέση στη σειρά των μετάλλων, με συνολικό ποσοστό στο στερεό φλοιό της γης στο 0.016% [7] [29]. Ως χημικό στοιχείο έχει ατομικό αριθμό $z=28$, ατομικό βάρος 58.6934, σημείο τήξης 1450 °C και σημείο ζέσεως 2150 °C. Η πυκνότητά του σε στερεή μορφή είναι 8908kg/m³, ενώ ο μοριακός του όγκος είναι 6.59 cm³. Πρόκειται για ένα μέταλλο αργυρο-λευκού χρώματος με σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες όπως η υψηλή μηχανική αντοχή και η αντοχή στη διάβρωση, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, οι μαγνητικές ιδιότητες, ενώ επίσης είναι ελατό και όλκιμο με σκληρότητα 7.12 κατά Mohs, ανθεκτικότερο του σιδήρου, αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές και έχει και καταλυτικές ιδιότητες.

Το νικέλιο πωλείται, κυρίως με δύο τρόπους, ως καθαρό μέταλλο (ηλεκτρολυτικό, σε σκόνη ή μπρικέτες) ή ως σιδηρονικέλιο. Η παλαιότερη χρήση του νικελίου ήταν στην παραγωγή νομισμάτων. Στην σημερινή εποχή το 65%, περίπου, του νικελίου που καταναλώνεται στο δυτικό κόσμο χρησιμοποιείται στην παρασκευή ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα, ενώ ποσοστό της τάξης του 12% χρησιμοποιείται για παρασκευή υπερκραμάτων, όπως το Inconel 600, ή μη σιδηρούχων κραμάτων (π.χ. Cupronickel). Οι δύο τύποι κραμάτων έχουν μεγάλα πεδία εφαρμογών λόγω της υψηλής αντίστασής τους στη διάβρωση [34]. Η περιεκτικότητα των ελληνικών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων σε νικέλιο είναι σχετικά χαμηλή, κυμαινόμενη συνήθως από 1 έως 1,3% [29]

1.2 Χρήσεις Νικελίου

Το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως στην επινικέλωση, δηλαδή ως προστατευτική επικάλυψη επιφανειών μετάλλων ή κραμάτων, λόγω της αυξημένης αντοχής του στη διάβρωση, ενώ ταυτόχρονα διατηρεί τη λαμπρότητά του [28]. Το ανθρακικό νικέλιο

χρησιμοποιείται στις επινικελώσεις και στην παρασκευή χρωμάτων κεραμικών και κραμάτων.

Η κύρια χρήση του όμως είναι για την παρασκευή ανοξείδωτου χάλυβα [28].

Οι ανοξείδωτοι χάλυβες χωρίζονται κυρίως σε δύο κατηγορίες, στους ωστενιτικούς και στους φερριτικούς ανοξείδωτους χάλυβες.

Στους ωστενιτικούς που καταλαμβάνουν το 65% της συνολικής παραγωγής ανοξείδωτου χάλυβα [34], οι σειρές που παρουσιάζουν πολύ υψηλή αντοχή στη διάβρωση και μηχανική αντοχή είναι οι 200 και 300, όπου περιέχουν νικέλιο 1-6% και 8-14% αντίστοιχα.

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

Εκτός των δύο κύριων κατηγοριών ανοξείδωτου χάλυβα υπάρχει και μια ακόμα κατηγορία που περιλαμβάνει τους υπερωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες οι οποίοι περιέχουν υψηλότερες περιεκτικότητες νικελίου και λόγω των υψηλών προδιαγραφών τους χρησιμοποιούνται σε τομείς της υγιεινής και των τροφίμων, καθώς και στην ποτοποιία και την ιατρική, αλλά και για την κατασκευή οικιακών κατασκευών.

Μεγάλες ποσότητες νικελίου χρησιμοποιούνται επίσης για την παρασκευή νικελιοχαλύβων, οι οποίοι βρίσκουν εφαρμογή στην κατασκευή γεφυρών, καλωδίων, οπλισμού προεντεταμένου σκυροδέματος κ.λπ. όμως το μεγαλύτερο κομμάτι της παραγωγής καταναλώνεται στη δημιουργία κραμάτων (υψηλής περιεκτικότητας σε νικέλιο, χαλυβο-κράματα κατασκευών, χυτοσιδήρου και χάλυβα, χαλκού και ορειχάλκου).

Η αεροναυπηγική βιομηχανία είναι σημαντικός καταναλωτής υπερκραμάτων νικελίου (πτερύγια τουρμπινών, δίσκοι και άλλα μέρη κινητήρων τζέτ) [34]. Κράματα νικελίου χρησιμοποιούνται σε τουρμπίνες καύσης, όπως αυτές που βρίσκονται σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Το υπόλοιπο 23% διατίθεται για πλήθος προϊόντων και εφαρμογών όπως: κράματα χαλύβων, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, καταλύτες

και άλλα χημικά (NiCO_3 , NiCl_2 , NiO , και NiSO_4), στην κατασκευή νομισμάτων, σε χυτήρια, και για επιμεταλλώσεις.[22, 34]

1.3 Νικελιούχα μεταλλεύματα

Αν και το νικέλιο είναι περισσότερο διαδεδομένο σε σχέση με τα συνολικά κοιτάσματα χαλκού, ψευδαργύρου και μολύβδου, υπάρχουν λίγα γνωστά κοιτάσματά του, τα οποία είναι δυνατό να υποστούν οικονομική επεξεργασία με τις γνωστές μεταλλουργικές μεθόδους. Τα κοιτάσματα αυτά απαντώνται σε δυο χαρακτηριστικές μορφές: α) τα θειούχα μαγματικά μεταλλεύματα νικελίου, που προέκυψαν από απόθεση σουλφιδίων και στα οποία το νικέλιο απαντάται κυρίως στο ορυκτό πεντλανδίτης $[(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8]$ και β) τα οξειδωμένα μεταλλεύματα νικελίου, που προήλθαν από διαδικασία λατεριτώσεως και είναι κυρίως λειμωνιτικού $[(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ και γαρνιεριτικού τύπου $[(\text{Ni},\text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$. Τα τελευταία περιέχουν το 64%-80% του ανακτήσιμου νικελίου και αποτελούν την κύρια πηγή νικελίου. Τα πλούσια λατεριτικά κοιτάσματα της Νέας Καληδονίας άρχισαν να επεξεργάζονται στο τέλος του 19^{ου} αιώνα. Η ανακάλυψη, όμως, των θειούχων κοιτασμάτων του Sudbury στις αρχές του 20^{ου} αιώνα έστρεψε σε αυτά το ενδιαφέρον για την παραγωγή του μετάλλου [22, 34]

Αν και τα θειούχα κοιτάσματα δεν αποτελούν, πλέον, τόσο σημαντική πηγή νικελίου όπως τα οξειδωμένα, περίπου τα τρία τέταρτα της παγκόσμιας παραγωγής προκύπτουν ακόμα από αυτά. Αποτελούν μίγμα θειούχων ορυκτών και περιέχουν 1-2% Ni συνήθως με ποσότητες θειούχου Cu, Co και Fe, πολύτιμα μέταλλα και με ανεπιθύμητες μικροποσότητες As, Te, Se, κ.ά. Στα θειούχα μεταλλεύματα το νικέλιο εμφανίζεται, κυρίως, στον πεντλανδίτη (25-41% Ni), στον οποίο ευρίσκεται το 90% του νικελίου που εξάγεται από τα μεταλλεύματα αυτά [34]

Ο λατερίτης είναι το προϊόν της επιτόπου χημικής αποσάθρωσης πυριτικών πετρωμάτων, η οποία γίνεται σε θερμά και υγρά κλίματα με την ενέργεια του διεισδύοντος ύδατος, οπότε και προκύπτουν αποθέματα πλούσια σε οξείδια σιδήρου και αργιλίου. Σημαντικά κοιτάσματα λατεριτών έχουν βρεθεί στην Αυστραλία, Κούβα, Ινδονησία, Νέα Καληδονία, Παπούα Νέα Γουινέα και στις Φιλιππίνες.[22, 34]

Ο γαρνιερίτης είναι ο πιο συνηθισμένος φορέας νικελίου στα λατεριτικά κοιτάσματα, παγκοσμίως. Συνήθως εμφανίζεται ως μίγμα που αποτελείται από δύο ή περισσότερα

από τα παρακάτω ορυκτά: σερπεντίνης, τάλκης σεπιολίτης, σμεκτίτης χλωρίτης και σαπωνίτης [4, 11]. Από αυτά τα ορυκτά νικελιούχα είναι ο σερπεντίνης $[(\text{Mg,Fe,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, ο σμεκτίτης $[\text{Na}_{0.3}(\text{Al,Fe,Mg,Ni})_2(\text{Si}_{3.7}\text{Al}_{0.3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ και ο σεπιολίτης $[(\text{Mg,Ni})_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_{2.6}\text{H}_2\text{O}]$. [34]

Ο λειμωνίτης είναι λεπτοκρυσταλλικό έως άμορφο νικελιούχο οξείδιο του σιδήρου, από λατεριτικά κοιτάσματα τα οποία προήλθαν από υπερβασικά πετρώματα [4]. Τα νικελιούχα ορυκτά είναι ο γκαιτίτης $(\text{FeO} \cdot \text{OH})$ και /ή ο αιματίτης (Fe_2O_3) . Μια τυπική σύσταση του λειμωνίτη περιέχει 1-1.8% νικέλιο [34].

Ο νοντρονίτης $[(\text{Ca,Na,K})_{0.5}(\text{Fe}^{3+},\text{Ni,Mg,Al})_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ανήκει στην ομάδα του σμεκτίτη και απαντάται σε τροπικά κλίματα. Η περιεκτικότητά του σε νικέλιο μπορεί να φτάσει το 4% όταν στα υπόλοιπα σμεκτιτικά ορυκτά δεν ξεπερνά το 1.5%. Χαρακτηρίζει την ενδιάμεση ζώνη μεταξύ λειμωνίτη και σερπεντινικού σαπρόλιθου και απαντάται σε τροπικά κλίματα με έντονες περιόδους ξηρασίας όπως η Ακτή Ελεφαντοστού, η Δυτική Αυστραλία, η Κούβα, η Βραζιλία, η Ελλάδα και η Τουρκία [4, 34].

Σήμερα, το 42% του ανακτήσιμου νικελίου παγκοσμίως [6], προέρχεται από την μεταλλουργική κατεργασία οξειδωμένων (λατεριτικών) κοιτασμάτων, ενώ ταυτόχρονα η επεξεργασία των θειούχων ακολουθεί φθίνουσα πορεία, καθώς τα μεγάλα νικελιούχα-θειούχα κοιτάσματα του Καναδά, της Ζιμπάμπουε και της Μποτσουάνα συνεχώς εξαντλούνται [18].

1.4 Ελληνική Βιομηχανία Νικελίου

Στην Ελλάδα έχουν εντοπιστεί περισσότερες από 100 εμφανίσεις σιδηρονικελιούχων αποθέσεων, οι οποίες προέρχονται από λατεριτική αποσάθρωση οφιολίθων και περιέχουν επιπλέον χρώμιο (Cr) και κοβάλτιο (Co) [19, 38]. Κάποιες από τις περιοχές είναι η Κοζάνη, η Πέλλα, το Όρος Πάρνηθα, η Σκύρος και η Μυτιλήνη. Όμως μόνο τα κοιτάσματα των περιοχών Αρτάκης Ευβοίας, Αγίου Ιωάννη Βοιωτίας, Λοκρίδας του Νομού Φθιώτιδας και Καστοριάς θεωρούνται οικονομικά σημαντικά [13].

Την εξ ολοκλήρου εκμετάλλευση των νικελιούχων κοιτασμάτων στον Ελλαδικό χώρο έχει αναλάβει η Γ.Μ.Μ.Α.Ε ΛΑΡΚΟ, μια από τις μεγαλύτερες μεταλλουργικές

βιομηχανίες της χώρας και από τις μεγαλύτερες του είδους της στην Ευρώπη, η οποία παραμένει ο μοναδικός παραγωγός νικελίου στην ΕΕ. Τα εκμεταλλεύσιμα με την πυρομεταλλουργική μέθοδο αποθέματα λατερίτη ανέρχονται σε 36 εκατ. t. Η δυναμικότητα τροφοδοσίας του εργοστασίου είναι 2.500.000 t λατερίτη ετησίως και η μεταλλουργική του απόδοση, δηλαδή η ανάκτηση νικελίου (Ni) είναι 82% περίπου. Η δυναμικότητα παραγωγής νικελίου ανέρχεται σε 20.700 t Ni ετησίως, περιεχομένου στο σιδηρονικέλιο. [20]

Κεφάλαιο 2ο

2.1 Επισκόπηση τεχνολογιών παραγωγής νικελίου

Η εξάντληση των πλουσιότερων θειούχων κοιτασμάτων και η αύξηση του κόστους ενέργειας έχει περιορίσει την παραγωγή νικελίου απ' αυτά. Τα οξειδωμένα κοιτάσματα αποτελούν το 70% των παγκοσμίως γνωστών αποθεμάτων νικελίου και προβλέπεται να καταστούν η κύρια πηγή νικελίου στο άμεσο μέλλον [22, 34].

Γενικά, οι μέθοδοι παραγωγής νικελίου από θειούχα και οξειδωμένα μεταλλεύματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες [17, 19]:

α) Πυρομεταλλουργικές

β) Υδρομεταλλουργικές

2.2 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι

Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι έχουν υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, με επακόλουθο υψηλό λειτουργικό κόστος, και γι' αυτό εφαρμόζονται κυρίως σε πλούσια μεταλλεύματα, επιτυγχάνοντας ανακτήσεις της τάξης του 90%. Οι παράγοντες οι οποίοι, κυρίως, αυξάνουν τις ενεργειακές απαιτήσεις είναι [34]:

- Η ξήρανση των λατεριτών, οι οποίοι περιέχουν υψηλό ποσοστό υγρασίας
- Η διάσπαση υψηλού ποσοστού κρυσταλλικού νερού
- Τήξη μεγάλης μάζας μεταλλεύματος ανά μονάδα ανακτωμένου νικελίου

2.2.1 Εφαρμογή σε Θειούχα Κοιτάσματα

Η πυρομεταλλουργική μέθοδος κατεργασίας θειούχων μεταλλευμάτων περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια [7, 33, 38]:

- i) Μερική οξειδωτική φρύξη του μεταλλεύματος στους 500 °C - 600 °C
- ii) Τήξη στους 1250 °C - 1300 °C για την παραγωγή matte νικελίου
- iii) Εμπλουτισμός της matte με εμφύσηση αέρα σε μεταλλάκτες
- iv) Παραγωγή καθαρού νικελίου

Τεχνολογικές βελτιώσεις της μεθόδου είναι η χρήση των καμίνων ακαριαίας τήξης τύπου Outokumpu και της καμίνου INCO.

2.2.2 Εφαρμογή σε Οξειδωμένα Κοιτάσματα

Οι πυρομεταλλουργικές μέθοδοι διακρίνονται σε αυτές που παράγουν σιδηρονικέλιο και σε εκείνες που παράγουν matte. Βιομηχανικώς, εφαρμόζονται τρεις πυρομεταλλουργικές μέθοδοι [17, 33, 34]:

- I. Τήξη προς παραγωγή matte
- II. Τήξη προς παραγωγή σιδηρονικελίου
- III. Αναγωγή σε περιστροφική κάμινο (Μέθοδος Krupp-Renn)

Η μέθοδος της τήξης προς παραγωγή νικελίου χρησιμοποιείται και στην Ελλάδα. Η αξιοποίηση των οξειδωμένων μεταλλευμάτων εφαρμόζοντας προαναγωγή του μεταλλεύματος σε περιστροφική κάμινο και, στη συνέχεια, αναγωγική τήξη σε ηλεκτρική κάμινο για την παραγωγή σιδηρονικελίου, εφαρμόστηκε, αρχικά, στους γαρνιερίτες της Νέας Καληδονίας, το 1958, και αποτελεί, σήμερα, τη βασική αρχή λειτουργίας πολλών εγκαταστάσεων, σε όλο τον κόσμο. Η μέθοδος, όπως αυτή εφαρμόζεται και στην Ελλάδα από τη Γ.Μ.Μ.Α.Ε ΛΑΡΚΟ, περιλαμβάνει [34]:

- Θραύση και ομοιογενοποίηση των λατεριτικών νικελιούχων μεταλλευμάτων.
- Ανάμειξη μεταλλευμάτων σε συγκεκριμένη αναλογία με στερεά καύσιμα όπως ο λιγνίτης και ο γαιάνθρακας και συσσωματωμένη σκόνη από τα απαέρια των περιστροφικών καμίνων για τη διαμόρφωση κατάλληλου μεταλλουργικού μίγματος.
- Ξήρανση, προθέρμανση και ελεγχόμενη αναγωγή των οξειδίων σιδήρου και νικελίου σε περιστροφικές κάμινους (Π/Κ) μέχρι τους 900 °C. Τα καυσαέρια της καμίνου παρασύρουν επίσης και λεπτή σκόνη, η οποία συλλέγεται σε φίλτρα και κατόπιν μορφοποιείται σε pellets τα οποία με την σειρά τους ανακυκλώνονται και αυτά στην περιστροφική κάμινο.
- Αναγωγική τήξη του προϊόντος των περιστροφικών καμίνων σε ηλεκτρικές κάμινους (Η/Κ) εμβαπτισμένου τόξου για παραγωγή χαμηλής περιεκτικότητας πρωτογενούς σιδηρονικελίου (~15% Ni). Από εκεί παραλαμβάνεται σιδηρονικελιούχο προϊόν και σκωρία. Το σιδηρονικελιούχο προϊόν έχει

θερμοκρασία 1500 °C και περιεκτικότητα 14% σε Ni. Η σκωρία αποβάλλεται με θερμοκρασία 1400 °C, ψύχεται και συγχρόνως σφαιροποιείται.

- Εμπλουτισμός σε νικέλιο με εμφύσηση οξυγόνου – προπανίου (όπου μέρος του σιδήρου απομακρύνεται ως σκωρία), εξευγενισμός του παραχθέντος σιδηρονικελίου σε μεταλλάκτες τύπου O.B.M. (καθαρίζεται από θείο και φώσφορο) και κοκκοποίηση του τελικού προϊόντος περιεκτικότητας 20-30 % Ni.

Η Λάρκο εξορύσσει σιδηρονικελιούχο μετάλλευμα από τις περιοχές της Λοκρίδας, της κεντρικής Ευβοίας αλλά και της Καστοριάς. Η εξόρυξη μεταλλεύματος γίνεται κυρίως σε ποσοστό 97% με επιφανειακές μεθόδους εκμετάλλευσης και σε πολύ μικρότερο βαθμό με υπόγειες. Το εργοστάσιο της εταιρίας βρίσκεται στη Λάρυμνα Λοκρίδος και λειτουργεί συνεχώς 24 ώρες την ημέρα, 7 ημέρες την εβδομάδα, 365 ημέρες το χρόνο, παράγοντας κοκκοποιημένο σιδηρονικέλιο υψηλής καθαρότητας και χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, το οποίο χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα [30].

Τα προϊόντα που παράγει η ΛΑΡΚΟ μετά από τη μεταλλουργική επεξεργασία είναι τα ακόλουθα [30]:

1. Κονιοποιημένο σιδηρονικέλιο (FeNi) με περιεκτικότητα 18-20% Ni, το οποίο παράγεται από τους μεταλλάκτες. Το FeNi αποτελεί το τελικό προϊόν της ΛΑΡΚΟ. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς του σε C, S, P και της υψηλής περιεκτικότητάς του σε σίδηρο (περίπου 80%) θεωρείται κατάλληλο για την κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα. Για το λόγο αυτό εξάγεται κατά κύριο ποσοστό στις ευρωπαϊκές χαλυβουργίες.
2. Σκωρία σε ποσότητα 1.800.000 t/y. Χρησιμοποιείται στην τσιμεντοβιομηχανία και αποτελεί άριστο προϊόν για αμμοβολή και επίστρωση δρόμων. Το 62% της ποσότητας αυτής εξάγεται σε χώρες του εξωτερικού, ενώ το υπόλοιπο 38% διατίθεται στο εσωτερική αγορά της Ελλάδος.
3. Σκωρία από τους μεταλλάκτες: Παράγεται σε ποσότητα 70.000 t/y. Αποτελεί άριστο προϊόν για βαρύ σκυρόδεμα το οποίο χρησιμοποιείται στην πάκτωση αντλητικών νησίδων πετρελαίου.

2.3 Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι

Η υδρομεταλλουργία αναπτύχθηκε λόγω της ανάγκης να αξιοποιηθούν οι πτωχές πρώτες ύλες, να περιοριστεί η ρύπανση που δημιουργεί η πυρομεταλλουργία καθώς και να μειωθεί το κόστος της ενεργοβόρου πυρομεταλλουργίας [41].

Στον ελλαδικό έχει μελετηθεί η εκχύλιση οξειδωμένων νικελιούχων κοιτασμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε Ni (<1% σε νικέλιο) [19, 34], επομένως, είναι συνατή η υδρομεταλλουργική κατεργασία του λατερίτη.

Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι κατεργασίας του λατερίτη αναφέρονται επίσης στην εκχύλιση με αμμωνία και στην εκχύλιση με θειικό οξύ σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση [9, 21, 37]

Στην εκχύλιση με αμμωνία, απαιτείται προθέρμανση και αναγωγή του μεταλλεύματος, όπως και στην παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi). Όταν ο χαλκός και το κοβάλτιο βρίσκονται σε αξιόλογα ποσοστά, τότε η εκχύλιση γίνεται υπό πίεση, όπου η αμμωνία διαλυτοποιεί το νικέλιο, τον χαλκό και το κοβάλτιο, παράγοντας αμίνες. Ακολουθεί υδρομεταλλουργικός διαχωρισμός και η ανάκτηση του ολοκληρώνεται με αναγωγή, σε μορφή κόνεως, με υδρογόνο (μέθοδος Sherrit-Gordon) [9, 21, 37].

Η μέθοδος εκχύλισης με οξύ περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση του νικελίου και κοβαλτίου με θειικό οξύ, σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Κύρια λειτουργική επιβάρυνση της μεθόδου είναι το κόστος του θειικού οξέος, του οποίου η κατανάλωση αυξάνει όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε μαγνήσιο και η ασφάλεια των εγκαταστάσεων όταν χρησιμοποιούνται αυτόκλειστα [9, 21, 37].

2.4 Λατεριτικά Μεταλλεύματα

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

πετρώματος με χρώμα κόκκινο κεραμίδι και το ονόμασε λατερίτη, από την λατινική λέξη later που σημαίνει κεραμίδι.

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

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

Από τότε έχουν δοθεί διάφοροι ορισμοί για τα λατεριτικά μεταλλεύματα από διάφορους ερευνητές. Ένας από αυτούς είναι ο εξής:

Λατερίτης είναι το προϊόν της επιτόπου χημικής αποσάθρωσης πυριτικών πετρωμάτων, η οποία γίνεται σε θερμά και υγρά κλίματα με την ενέργεια του διεισδύοντος ύδατος, οπότε προκύπτουν αποθέματα πλούσια σε οξειδία σιδήρου και αλουμινίου [25].

2.5 Γένεση λατεριτικών κοιτασμάτων

Οι λατερίτες είναι πετρώματα που σχηματίζονται από χημική αποσάθρωση υπερβασικών, βασικών ή/και όξινων πετρωμάτων σε τροπικά ή υποτροπικά περιβάλλοντα [7, 17, 26].

Κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες:

- i. Νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα
- ii. Σιδηρούχα λατεριτικά κοιτάσματα
- iii. Βωξίτες

Η μετατροπή των υπερβασικών πετρωμάτων σε λατερίτες είναι μια περίπλοκη διαδικασία με κύρια χαρακτηριστικά τη διαλυτοποίηση και την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του SiO_2 και MgO , ενώ το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου οξειδώνεται και παραμένει στα ανώτερα τμήματα του φλοιού ως Fe_2O_3 (αιματίτης) ή FeOOH (γκαιτίτης) ή και $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Εκτιμάται ότι περίπου το 90% του σιδήρου συγκεντρώνεται επί τόπου [31].

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

Τα νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα σχετίζονται με τη χημική αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων (δουνίτες, περιδοτίτες, και των μεταμορφωμένων αναλόγων τους, τους σερπεντίνες) σε συνθήκες θερμού και υγρού κλίματος, με την επενέργεια κυρίως του διεισδύοντος ύδατος, οπότε προκύπτουν αποθέματα του σιδήρου και του αλουμινίου πλούσια σε οξείδια. Η περιεκτικότητά τους σε Ni κυμαίνεται από 0,8 - 3,0% και ταξινομούνται σε πυριτικό υλικό όπως το γαρνιεριτικό μετάλλευμα και το σερπεντινικό μετάλλευμα και υλικό οξειδίων όπως το λειμωνιτικό μετάλλευμα και το νικελιούχο σιδηρομετάλλευμα [35] .

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη λατεριτική αποσάθρωση εξαρτώνται, κατά κύριο λόγο: α) από το pH του περιβάλλοντος, β) το οξειδοαναγωγικό δυναμικό, και γ) το ιοντικό δυναμικό. Οι κυριότεροι παράγοντες που ρυθμίζουν την ένταση της αποσάθρωσης είναι α) το είδος του πετρώματος, β) οι βροχοπτώσεις γ) η θερμοκρασία, και δ) η γεωμορφολογία. Οι συνθήκες αυτές σε συνδυασμό με τις μεταβολές του pH και του δυναμικού συντελούν στην απομάκρυνση υδατοδιαλυτών στοιχείων, όπως το κάλιο, το νάτριο και το μαγνήσιο, και στην παραμονή των μη διαλυτών στοιχείων, όπως ο σίδηρος και το αργίλιο. Έτσι δημιουργείται επί τόπου ένα συμπύκνωμα οξειδίων σιδήρου και αργιλίου (λατερίτες), είτε πλούσιο σε σίδηρο, που καλείται και λατεριτικό σιδηρομετάλλευμα, είτε πλούσιο σε αργίλιο που καλείται βωξίτης [32].

Το νικέλιο στους λατερίτες βρίσκεται σε μικρά ποσά στο πλέγμα ορυκτών όπως ο ολιβίνης $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ με ποσοστό νικελίου 0,3% και στους πυρόξενους με ποσοστό νικελίου από 0,3 έως 0,6% Ni αντικαθιστώντας το μαγνήσιο (Mg). [24]

2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη γένεση των νικελιούχων λατεριτών

Η λατεριτίωση είναι μια διαδικασία ιδιαίτερα αποτελεσματική αφού μπορεί να οδηγήσει σε εμπλουτισμό του μεταλλεύματος σε νικέλιο που κυμαίνεται από 10 έως 30 φορές της αρχικής τιμής του. Οι παράγοντες που ευνοούν τον σχηματισμό των νικελιούχων λατεριτών είναι οι ακόλουθοι: [38]

- i. Το σταθερό τροπικό κλίμα που ευνοεί την χημική αποσάθρωση σε βάθος,
- ii. Η κλίση 20 μοιρών στα πρηνή
- iii. Οι μεγάλες εμφανίσεις υπερβασικών πετρωμάτων,
- iv. Το επίπεδο ανάγλυφο των εμφανίσεων, ώστε να υπάρχει σταθερή και αργή κίνηση του νερού κάτω από την επιφάνεια της γης και τέλος,
- v. Ο χρόνος

2.7 Ελληνικά λατεριτικά κοιτάσματα

Βάσει του τρόπου γένεσής τους τα ελληνικά σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα διακρίνονται σε δυο κατηγορίες, τα αυτόχθονα και τα ετερόχθονα (Μαράτος, 1960, 1972) [26]:

Τα αυτόχθονα λατεριτικά κοιτάσματα σχηματίστηκαν μέσω της χημικής αποσάθρωσης προϋπαρχόντων πετρωμάτων. Κατά την διαδικασία αυτή τα υλικά που έχουν αποσαθρωθεί και διαλυθεί απομακρύνονται, ενώ το υπόλειμμα συνεχώς εμπλουτίζεται σε μη διαλυτά και ανθεκτικά υλικά. Με αυτό τον τρόπο πραγματοποιείται ένας συνεχής εμπλουτισμός χωρίς την μετακίνηση του μεταλλεύματος από το μητρικό πέτρωμα. [26]

Από την άλλη στα ετερόχθονα λατεριτικά κοιτάσματα, το μέταλλευμα οδηγείται και αποτίθεται δευτερογενώς πάνω σε ιζηματογενή πετρώματα, όπως οι ασθεστόλιθοι, υπό την επίδραση διάφορων εξωγενών παραγόντων.

Σύμφωνα με τον Augustithis (1962) εισάγεται και μια τρίτη κατηγορία λατεριτικών μεταλλευμάτων, τα οποία ονομάζονται ψευδοαυτόχθονα λατεριτικά μεταλλεύματα, τα οποία μεταφέρονται από τα μητρικά πετρώματα (in situ) και αποτίθενται πάλι πάνω σε οφιόλιθους [2].

Στον ελληνικό χώρο ετερόχθονα κοιτάσματα είναι εκείνα της Λάρυμνας και του Μαρμέικου στη Λοκρίδα, ενώ τα αυτόχθονα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα βρίσκονται στις περιοχές της Τσούκας και του Λουτσίου στη Λοκρίδα, καθώς και στην κεντρική Εύβοια και τη Σκύρο, ενώ μικρότερα κοιτάσματα υπάρχουν στην Έδεσσα, στη Μυτιλήνη, στη Πάρνηθα και στη Κοζάνη.

Τα σπουδαιότερα κοιτάσματα που βρίσκονται υπό καθεστώς εκμετάλλευσης στον ελλαδικό χώρο είναι του Αγ. Ιωάννη, του Μαρμέικου, της Τσούκας και της Εύβοιας στην Κεντρική Ελλάδα, της Καστοριάς στη Βόρεια Ελλάδα [14] και το κοίτασμα Bitincka στην Αλβανία [15].

2.8 Ορυκτολογική σύσταση λατεριτών

Η γνώση για το είδος του ορυκτού στο οποία κατανέμεται το νικέλιο (Ni) είναι σημαντική καθώς συμβάλλει στην επιλογή κατάλληλης μεταλλουργικής μεθόδου επεξεργασίας του μεταλλεύματος [16, 35].

Με βάση τα κύρια ορυκτά νικελίου, τα λατεριτικά κοιτάσματα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: [5]

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

Γενικό χαρακτηριστικό των λατεριτικών κοιτασμάτων είναι η χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητα πολλών από τα νεοσχηματιζόμενα ορυκτά, γεγονός που συνεπάγεται μεγάλη κρυσταλλική αταξία. Στην εξέλιξη αυτή βασική επίδραση έχει η μετανάστευση του κolloειδούς SiO_2 , το οποίο έχει μεγάλη ροφητική ικανότητα και εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια επαφής με διάφορα στερεά σωματίδια. Με την παρουσία του στο διάλυμα, τα οξείδια του σιδήρου καθιζάνουν ως «άμορφα». Η όλη διαδικασία ευνοεί την αντικατάσταση ιόντων Fe^{3+} από Ni^{2+} , με ταυτόχρονες αντισταθμιστικές αντικαταστάσεις Si^{4+} είτε Al^{3+} στο πλέγμα ορισμένων κρυστάλλων στα οξείδια του σιδήρου [16, 35].

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

1. Οι λατερίτες γαρνιεριτικού τύπου: οι οποίοι σχηματίζονται στο δάπεδο του λατεριτικού κοιτάσματος και μάλιστα στη ζώνη επαφής αυτού με το υγιές πέτρωμα, εκεί που συμβαίνει και η εξουδετέρωση του μεταλλοφόρου όξινου διαλύματος. Αποτέλεσμα αυτής της εξουδετέρωσης είναι η εκλεκτική κατακρήμνιση του νικελίου (Ni) μαζί με ποσοστό μαγνησίου (Mg), ενώ ένα μέρος παραμένει διαλυμένο και απομακρύνεται. Τα μεταλλεύματα του τύπου αυτού είναι σχετικά πλούσια σε νικέλιο, οξείδιο του μαγνησίου και οξείδιο του πυριτίου και φτωχά σε σίδηρο [16, 35].

2. Οι λατερίτες λειμωνιτικού τύπου: οι οποίοι σχηματίζονται στην οροφή του λατεριτικού κοιτάσματος, όπου ο σίδηρος (Fe) και το μαγγάνιο (Mn) οξειδώνονται γρήγορα και κατακρημνίζονται επί τόπου ως υδροξείδια συμπαρασύροντας ταυτόχρονα το περισσότερο κοβάλτιο και μέρος του νικελίου. Τα μεταλλεύματα αυτά έχουν ως κύριο συστατικό τον γκαιτίτη, είναι πλούσια σε σίδηρο (Fe), και σχετικά φτωχά σε νικέλιο (Ni), σε οξείδιο του μαγνησίου (MgO) και σε διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) [16, 35].

Βασικό παράγοντα στο σχηματισμό νικελιούχου λατερίτη αποτελεί ο χρόνος. Σε πρώιμα στάδια λατεριτίωσης επέρχεται ο εμπλουτισμός σε νικέλιο της ζώνης των οξειδίων (νικελιούχος γκαιτίτης), ενώ σε προχωρημένα στάδια, της ζώνης των πυριτικών ορυκτών, στα οποία η διαλυτότητα του νικελίου (Ni) είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με εκείνη των οξειδίων. Έτσι, με την πάροδο του χρόνου, το νικέλιο, διαλυτοποιείται από τη ζώνη των οξειδίων και παγιδεύεται στη ζώνη των πυριτικών φάσεων, στην οποία αυξάνουν σημαντικά και οι απόλυτες τιμές του [16, 35].

Τα πυριτικά ορυκτά είναι κυρίως φυλλοπυριτικά, γεγονός που οφείλεται στην ευκολία με την οποία η πυριτία (SiO₂), αφού απελευθερωθεί από το μητρικό πέτρωμα στη ζώνη αποσάθρωσης, πολυμερίζεται στη «φυλλώδη» δομή των φυλλοπυριτικών ορυκτών [29, 36].

2.9 Λατεριτικά μεταλλεύματα Ελλάδας

Τα κοιτάσματα μεταλλεύματος λατερίτη βρίσκονται σε διάφορα σημεία της Ελλάδας, όπως στον Νομό Ευβοίας, στον Άγιο Ιωάννη Λάρυμνας και στην Καστοριά.

Τα σιδηρονικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα σε Εύβοια και Λοκρίδα σχηματίστηκαν κατά την απόθεση αυτών ως χημικών ιζημάτων κατά την Κενομάνια Επίκλυση. Κατά κύριο λόγο, οι υποκείμενοι των λατεριτικών μεταλλευμάτων σχηματισμοί είναι:

- λατεριτιωμένοι οφιόλιθοι,
- σερπεντινωμένοι λερζόλιθοι,
- ή και καρστικοποιημένοι ασβεστόλιθοι Ιουρασιτικής ηλικίας

Οι υπερκείμενοι λιθολογικοί μετασχηματισμοί είναι ως επί το πλείστον ασβεστόλιθοι του Άνω Κρητιδικού.

Η ορυκτολογική τους σύσταση κατά κύριο λόγο έχει ως εξής:

- Αιματίτης (Fe_2O_3) και χαλαζίας (SiO_2): Αποτελούν τα βασικότερα ορυκτολογικά συστατικά των νικελιούχων μεταλλευμάτων. Η αναλογία αιματίτη προς χαλαζία ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή ή από σημείο σε σημείο στο ίδιο κοίτασμα.
- Νικελιούχος χλωρίτης $(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Fe})_6\text{O}_{10}(\text{OH})_8$: Συμμετέχει κατά κύριο λόγο στη συνδετική ύλη του μεταλλεύματος και δευτερευόντως στους πισσόλιθους. Αποτελεί τη βασική ορυκτολογική φάση στην οποία ενδομείται το νικέλιο, σε ποσοστό περίπου 77%. Ακολουθεί ο αιματίτης, ο οποίος συμβάλλει μόνο στο 18% της μεταλλοφορίας του νικελίου.

Τα κυριότερα από τα δευτερεύοντα ορυκτολογικά συστατικά των λατεριτικών μεταλλευμάτων είναι ο χρωμίτης ($\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$) και ο ασβεστίτης (CaCO_3) [24].

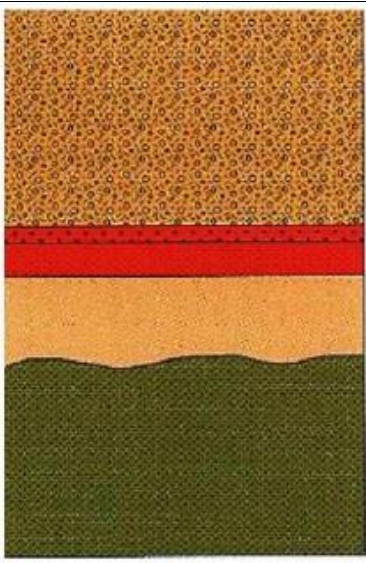
2.10 Λατεριτικά μεταλλεύματα Καστοριάς

Το σιδηρονικελιούχο μέταλλευμα της Καστοριάς έχει ως υποκείμενο λιθολογικό σχηματισμό αποσθρωμένο σερπεντινωμένο περιδοτίτη. Είναι κατά κύριο λόγο

μετάλλευμα συμπαγούς τύπου και κατά περίπτωση πισσολιθικού. Τα υπερβασικά πετρώματα τα οποία υπόκεινται άμεσα του μεταλλεύματος έχουν υποστεί έντονη αποσάθρωση και είναι εμπλουτισμένα με σίδηρο και νικέλιο. Σχηματίζουν έτσι τη σαπρολιθική ζώνη, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ του υποκείμενου μητρικού πετρώματος και του υπερκείμενου λατερίτη σε ένα λατεριτικό προφίλ (Εικόνα 2.1) [24].

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

1. Χαλαζίας και ασβεστίτης
2. Γκαιτίτης (α -FeOOH): ο οποίος αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση του σιδήρου, σε αντίθεση με τα αιματιτικού τύπου λατεριτικά μεταλλεύματα Εύβοιας και Λοκρίδας.
3. Σερπεντίνης $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$: Αποτελεί όπως και τα ορυκτά της ομάδας των σεπτέλχωριτών την κύρια ορυκτολογική φάση στην οποία ενδομεύεται το νικέλιο, σε ποσοστό άνω του 80%.
4. Χρωμίτης: Είναι το βασικότερο από τα δευτερεύοντα ορυκτά του μεταλλεύματος.

		Νικελιούχος λειμωνίτης	
		Υπερβασικά πετρώματα έντονης αποσάθρωσης	Σαπρολιθική Ζώνη
		Σαπρολίτης / Σερπεντίνης	
		Περιδοτίτης (Μητρικό πέτρωμα)	

Εικόνα 2-1: Σχηματική λιθοστρωματογραφική στήλη του κοιτάσματος Ιεροπηγής στην Καστοριά (Αποστολίκας, 2010)

Κεφάλαιο 3ο

3.1 Λειοτρίβηση

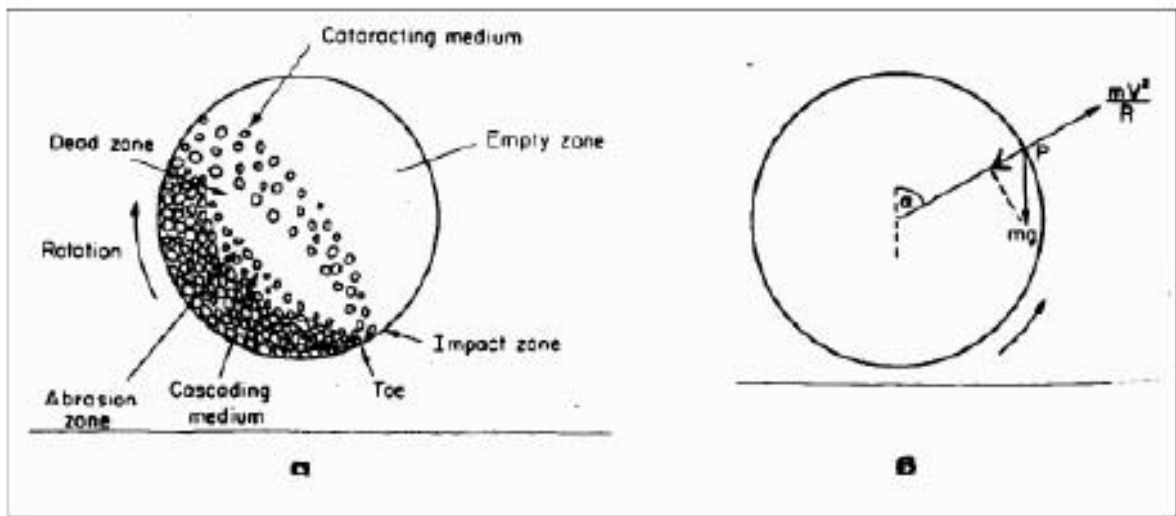
Οι μηχανές κατάτμησης χρησιμοποιούνται για την ελάττωση του μεγέθους των τεμαχιδίων και χωρίζονται στις μηχανές θραύσης και στις μηχανές λειοτρίβησης. Οι μηχανισμοί ελάττωσης του μεγέθους κατά τη θραύση και τη λειοτρίβηση είναι διαφορετικοί. Η κύρια διαφορά τους είναι στις διεργασίες θραύσης, στις οποίες οι δυνάμεις που ενεργούν για την ελάττωση του μεγέθους του τεμαχιδίου είναι κυρίως θλίψης και κρούσης και λιγότερο τριβής, ενώ στη λειοτρίβηση οι δυνάμεις που ενεργούν είναι αυτές της τριβής [8, 39].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε μια μηχανή λειοτρίβησης. Η λειοτρίβηση πραγματοποιείται με την βοήθεια ειδικών μηχανών, όπως ο ραβδόμυλος και ο σφαιρόμυλος οι οποίοι στηρίζονται στην ίδια αρχή λειτουργίας. Γίνεται επίσης και σε μύλους περιφερόμενων τροχών (ξηρή κατάτμηση). Στους ραβδόμυλους, σφαιρόμυλους και κροκαλόμυλους, η ελάττωση του μεγέθους των τεμαχίων γίνεται με τη θλίψη, την κρούση και την τριβή που εφαρμόζουν τα μέσα λειοτρίβησης (ράβδοι, σφαίρες, κροκάλες) στα τεμάχια του υλικού, αλλά και τα ίδια τα τεμάχια μεταξύ τους (αυτογενής λειοτρίβηση). Με την περιστροφή του μύλου, τα εσωτερικά στοιχεία που περιέχονται εντός του, όπως οι μεταλλικές ράβδοι ή οι σφαίρες, κυλινδρικοί και πέφτουν πάνω στο μετάλλευμα με αποτέλεσμα την λειοτρίβηση αυτού. Πιο συγκεκριμένα, ο μύλος λειοτρίβησης αποτελείται από ένα κυλινδρικό κέλυφος που στηρίζεται στα δύο άκρα και περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του, ενώ εντός του κελύφους υπάρχει ένα μόνιμο φορτίο από μεταλλικές ράβδους ή σφαίρες, που βρίσκονται σε συνεχή κίνηση λόγω της περιστροφής του κελύφους του μύλου (Εικόνα: 3.1 α) [40].

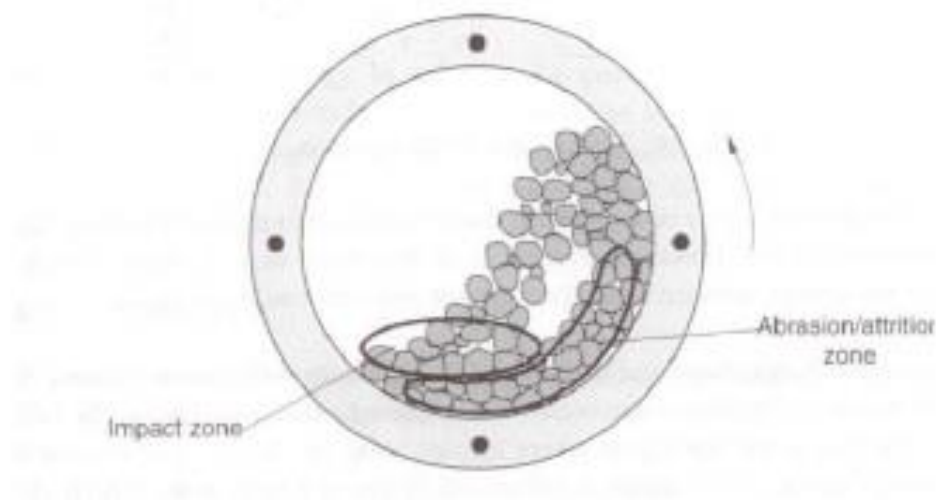
Κατά την περιστροφή του μύλου οι μεταλλικές ράβδοι ή τα άλλα μέσα λειοτρίβησης είτε ανυψώνονται και αρχίζουν να κυλινδρικοί πάνω στις άλλες καθώς και στο μετάλλευμα, είτε ανυψώνονται περισσότερο μέχρι του σημείου που πέφτουν ελεύθερα προς τα κάτω και κατακρημνίζονται ακολουθώντας μια παραβολική τροχιά λειοτριβώντας με αυτό τον τρόπο το μετάλλευμα που συνυπάρχει μέσα στον μύλο. Η ανύψωση μιας ράβδου παρασυρόμενης από την περιστροφική κίνηση του μύλου εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής του μύλου. Οι κυριότερες δυνάμεις που

ασκούνται στους κόκκους του μεταλλεύματος είναι οι δυνάμεις κρούσης, εξαιτίας της ελεύθερης πτώσης των ράβδων καθώς και της τριβής λόγω της κύλισης των ράβδων μεταξύ τους.

Η δύναμη που κρατάει τη σφαίρα επί του τυμπάνου είναι η φυγόκεντρος με διεύθυνση που περνάει από το κέντρο του τυμπάνου και της ράβδου και φορά προς τα έξω (Εικόνα: 3.1 β). [40]



Εικόνα 3-1: α) Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας λειοτρίβησης (σφαιρόμυλος). β) Απεικόνιση δυνάμεων που ασκούνται κατά τη λειοτρίβηση. (Wills and Napier – Munn, 2006) [12]



Εικόνα 3-2: Μηχανισμός λειοτρίβησης (Napier – Munn et al., 1996) [10]

3.2 Παράμετροι λειοτρίβησης

Κατά την διαδικασία της λειοτρίβησης υπάρχουν κάποιες παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη ώστε να γίνει σωστά η διαδικασία. Αυτές οι παράμετροι εξαρτώνται από το υλικό, από τα μέσα λειοτρίβησης, από τα χαρακτηριστικά του μύλου και τη συχνότητα περιστροφής του και από την πλήρωση των κενών των σφαιρών με υλικό [40].

A) Κρίσιμη συχνότητα περιστροφής N_c

Η ανύψωση μιας σφαίρας, παρασυρόμενης από την περιστροφική κίνηση του κελύφους του μύλου, εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής. Η δύναμη που κρατάει τη σφαίρα επί του τυμπάνου είναι η φυγόκεντρος. Το υψηλότερο σημείο στο οποίο μπορεί να φθάσει μια σφαίρα κατά την περιστροφή του μύλου είναι η κορυφή του κελύφους. Σε αυτή την περίπτωση η συχνότητα περιστροφής είναι η N_c και ονομάζεται κρίσιμη συχνότητα περιστροφής διότι όταν το κέλυφος περιστρέφεται με συχνότητα μεγαλύτερη ή ίση με αυτή, τότε η σφαίρα δεν πέφτει και παραμένει συνεχώς κολλημένη στο κέλυφος, οπότε δεν γίνεται λειοτρίβηση στον μύλο. Η N_c υπολογίζεται από τη Σχέση (3-1). [40]

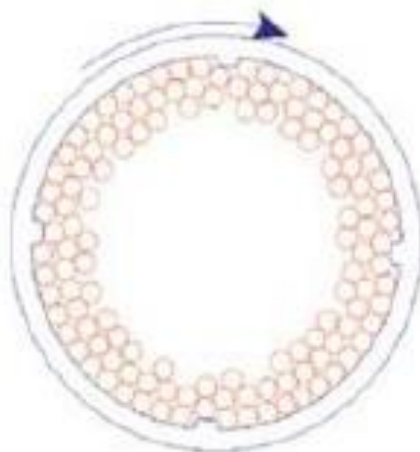
$$N_c = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \text{ rpm} \quad 3-1$$

όπου το D σε m.

Η συνηθισμένη συχνότητα περιστροφής του μύλου είναι στο 60-80% της κρίσιμης συχνότητας N_c .

Στην περίπτωση που η συχνότητα περιστροφής είναι πολύ μικρή, δεν έχουμε ελεύθερη πτώση των ράβδων ή των σφαιρών του μύλου και απλά κυλίσουν η μία πάνω στην άλλη εσωτερικά του κελύφους. Η κίνηση αυτή είναι μη αποδοτική και δημιουργεί πολλά ψιλά. Η κανονική λειτουργία του μύλου έχει ως αποτέλεσμα την πτώση των μέσων λειοτρίβησης που δημιουργεί τις απαιτούμενες κρούσεις για την κατάτμηση του μεταλλεύματος [26].

Κατά την γρήγορη περιστροφή και για συχνότητες μεγαλύτερες ή ίσες της N_c οι ράβδοι δεν πέφτουν και παραμένουν συνεχώς κολλημένοι στο κέλυφος του μύλου, οπότε και δεν επιτυγχάνεται η λειοτρίβηση μέσα στο μύλο, και το κέλυφος του μύλου φθείρεται.



Εικόνα 3-3: Κίνηση σφαιρών όταν η συχνότητα περιστροφής είναι ίση με την κρίσιμη συχνότητα περιστροφής N_c . (Πηγή: www.pauloabbe.com)[1]

Β) Συντελεστής πλήρωσης υλικού f_c

Ο συντελεστής πλήρωσης του υλικού μας δείχνει τον όγκο που καταλαμβάνει το υλικό σε σχέση με τον όγκο του μύλου. Ο f_c δίνεται από τη σχέση (3-2):

$$f_c = \left(\frac{\text{μάζα υλικού/φαινόμενη πυκνότητα υλικού}}{\text{όγκος του μύλου}} \right) (\%) \quad (3-2)$$

Γ) Συντελεστής πλήρωσης σφαιρών J

Ο συντελεστής πλήρωσης σφαιρών J μας δείχνει τον όγκο που καταλαμβάνουν οι σφαίρες σε σχέση με τον όγκο του μύλου. Το J δίνεται από τη σχέση (3-3):

$$J = \left(\frac{\text{μάζα σφαιρών/πυκνότητα σφαιρών}}{\text{όγκος του μύλου}} \right) \frac{1}{(1 - \phi)} (\%) \quad (3-3)$$

Όπου ϕ είναι το πορώδες των σφαιρών και του υλικού μέσα στον μύλο, το οποίο διαφέρει ελάχιστα ανάλογα με το μέγεθος σφαιρών, την πλήρωση σε υλικό κλπ. Η συνήθης τιμή για το ϕ είναι το 0,4 ή 40% και σε εργαστηριακό και σε βιομηχανικό επίπεδο [3].

Δ) Συντελεστής πλήρωσης των κενών των σφαιρών με υλικό U

Ο συντελεστής πλήρωσης των κενών των σφαιρών με υλικό μας δείχνει το κατά πόσο έχουν πληρωθεί τα κενά ανάμεσα στις σφαίρες με υλικό και είναι συνάρτηση των f_c και J . Το U δίνεται από τη σχέση (3-4):

$$U = \left(\frac{f_c}{0.4 \cdot J} \right) \quad (3-4)$$

Ε) Η Ισχύς P

Η ισχύς P (W) που απορροφάται από ένα μύλο εξαρτάται από τη διάμετρο του μύλου, τη συχνότητα περιστροφής και τη μάζα της τροφοδοσίας. Δίνεται από τη παρακάτω σχέση (3-5).

$$P = 0.109 * M * N^{1.124} * D^{1.078} \text{ (W)} \quad (3-5)$$

όπου M είναι η μάζα της τροφοδοσίας σε kg, N η συχνότητα περιστροφής σε rpm και D η διάμετρος του μύλου σε m.

ΣΤ) Ειδική ενέργεια ε

Η ελάττωση του μεγέθους των τεμαχίων αποτελεί μια εξαιρετικά ενεργοβόρα διεργασία. Το μέγεθος που μετράται κατά τη λειοτρίβηση, είναι η ενέργεια ανά μονάδα βάρους ή όγκου (ειδική ενέργεια) που απαιτείται ώστε από ένα αρχικό υλικό να επιτύχουμε το επιθυμητό μέγεθος. Για την ελάττωση του μεγέθους των τεμαχίων καταναλώνεται το 3-4% της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται παγκοσμίως και η κατανάλωση φθάνει μέχρι το 70% της συνολικής ενέργειας που απαιτείται σε μια βιομηχανία επεξεργασίας ορυκτών. Από την ενέργεια που παράγουν οι μηχανές

θραύσης και λειοτριβήσης μόνο ένα μικρό ποσοστό διατίθεται για την ελάττωση του μεγέθους των τεμαχίων, ενώ η περισσότερη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα [42].

Έτσι είναι απαραίτητο να γίνονται προσπάθειες πρόβλεψης ή μείωσης της απαιτούμενης ειδικής ενέργειας, ώστε να γίνει σωστός προγραμματισμός της λειοτριβήσης και ορθολογικός σχεδιασμός της όλης εγκατάστασης επεξεργασίας του μεταλλεύματος με αποτέλεσμα χαμηλότερο κόστος ανά μονάδα βάρους υλικού. [27]

Η ενέργεια E (kJ) που απαιτείται για την κατάτμηση μεταλλεύματος ή πετρώματος δίνεται από τη σχέση (3-6):

$$E = P * t \text{ (kJ)} \quad (3-6)$$

όπου P η ισχύς σε kW και t ο χρόνος σε sec.

Ένα διαιρέσουμε τη σχέση (3-6) με τη μάζα M του υλικού προκύπτει η ειδική ενέργεια ε από τη σχέση (3-7) σε kJ/kg:

$$\varepsilon = P * t * M \text{ (kW)} \quad (3-7)$$

όπου P η ισχύς σε kW, t ο χρόνος λειοτριβήσης σε sec και M η μάζα του υλικού σε κιλά (kg).

Η διαίρεση της σχέσης (3-7) με το 3.6 θα δώσει την ειδική ενέργεια σε kWh/t.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ο ραβδόμυλος, ως μηχανή λειοτριβήσης για την κατάτμηση των μεταλλευμάτων. Το υλικό τροφοδοσίας των ραβδόμυλων είναι λεπτόκοκκο και συνήθως από -30mm έως -50mm. Μεταξύ των ράβδων υπάρχουν κόκκοι διαφορετικών μεγεθών με την θραύση να γίνεται κατά προτίμηση στους μεγαλύτερους κόκκους, έτσι ώστε να παραχθεί ένα ομοιόμορφο υλικό.

Κεφάλαιο 4ο

4.1 Πειραματικό μέρος

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι ο λατερίτης. Ελήφθησαν τρεις διαφορετικοί τύποι λατεριτών από τα ορυχεία της Γ.Μ.Μ.Α.Ε ΛΑΡΚΟ, ο πρώτος από την περιοχή της Καστοριάς, ο δεύτερος από την περιοχή του Αγίου Ιωάννη στη Λάρινα και ο τρίτος από την περιοχή της Ευβοίας.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η χημική ανάλυση των λατεριτικών μεταλλευμάτων από την περιοχή της Καστοριάς και του Αγίου Ιωάννη. Το δείγμα λατερίτη από την περιοχή της Ευβοίας, δεν συμπεριλήφθηκε μιας και έχει παρόμοια χημική ανάλυση με αυτό του Αγίου Ιωάννη.

Πίνακας 4-1: Χημική σύσταση λατεριτών (% w/w)

Συστατικό	Λατερίτης Καστοριάς	Λατερίτης Αγίου Ιωάννη
	(% w/w)	(% w/w)
SiO ₂	34.44	26.16
Al ₂ O ₃	0.35	6.40
CaO	7.16	3.73
Fe ₂ O ₃	21.79	37.44
K ₂ O	0.16	0.89
Cr ₂ O ₃	0.86	1.94
MgO	17.14	3.43
MnO	0.33	0.25
P ₂ O ₅	0.03	-
NiO	1.3	1.1
LOI	16.8	9.1

Από την χημική ανάλυση που παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1, γίνεται αντιληπτό ότι ο λατερίτης από την περιοχή της Καστοριάς είναι σαπρολιθικός, ενώ ο λατερίτης από την περιοχή του Αγίου Ιωάννη είναι λειμωνιτικού τύπου [5, 23].

4.2 Πειραματική Μεθοδολογία

4.2.1 Κοσκίνηση

Υγρή κοσκίνηση: Το υλικό τοποθετήθηκε στο κόσκινο 63 μm και κοσκινίστηκε με την προσθήκη νερού χαμηλής πίεσεως για τον καλύτερο διαχωρισμό του. Από αυτήν την κοσκίνιση προέκυψαν δύο κλάσματα. Το κλάσμα +63 μm τοποθετήθηκε σε εργαστηριακό φούρνο για ξήρανση. Το κλάσμα -63 μm τοποθετήθηκε σε διαδοχικά δοχεία και παρέμεινε μέσα σε αυτά για διάρκεια μερικών μερικών ημερών, ούτως ώστε να καθιζάνει όλο το υλικό. Στην συνέχεια, τοποθετήθηκε και αυτό στον εργαστηριακό φούρνο για ξήρανση και προστέθηκε με το -63 μm κλάσμα της ξηρής κοσκίνησης.

Ξηρή κοσκίνιση: Το υλικό +63 μm που προέκυψε από την υγρή κοσκίνιση, ύστερα από την ξήρανσή του στον εργαστηριακό φούρνο, τοποθετήθηκε στη συσκευή κοσκίνισης τύπου RETSCH VE 1000 (Εικόνα 4.1). Χρησιμοποιήθηκαν τα κόσκινα 500 μm , 150 μm και 63 μm τα οποία τοποθετήθηκαν στην μηχανή κοσκίνισης για 7 λεπτά με δόνηση 0.80 mm.

Μετά το τέλος της κάθε σειράς κοσκίνισης ζυγίζεται το υλικό που παρέμεινε σε κάθε κόσκινο σε ζυγαριά ακριβείας. Το συνολικό βάρος των κλασμάτων των κοσκίνων πρέπει να ισούται με το βάρος της αρχικής τροφοδοσίας.



Εικόνα 4-1: Συσκευή κοσκίνισης RETSCH VE 1000.

Η εργαστηριακή συσκευή κοσκίνισης RETSCH VE 1000 αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέρη [26]:

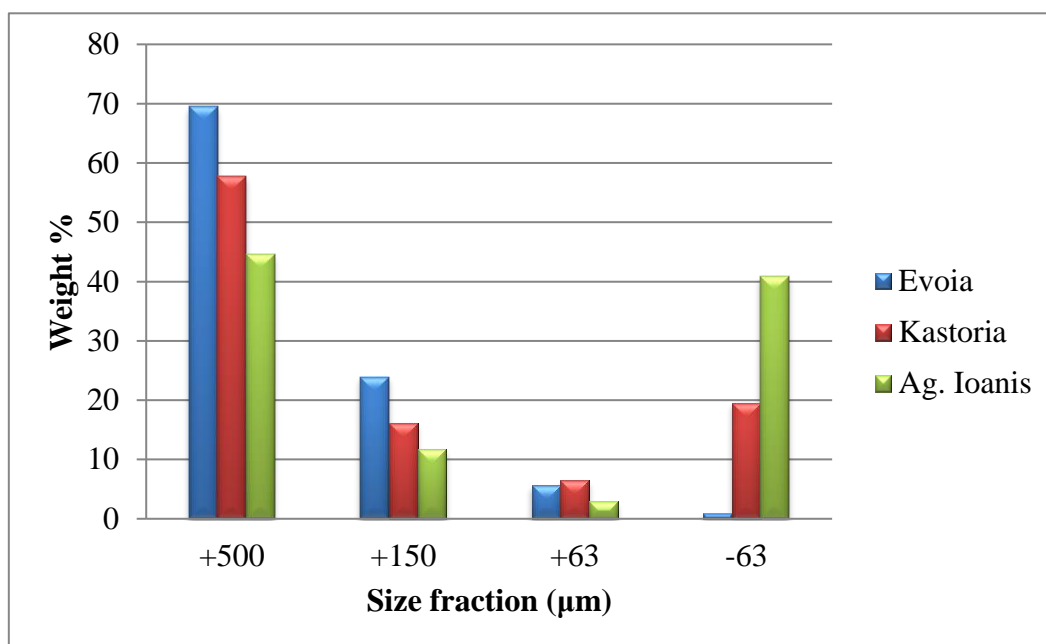
- Ένα σύστημα χρονομέτρησης το οποίο επιτρέπει κοσκίνιση από 1 – 99 λεπτά διακοπτόμενης ή συνεχούς λειτουργίας.
- Ένα σύστημα δόνησης το οποίο παρέχει δυνατότητα ρύθμισης του εύρους δόνησης από 0 – 3 mm.
- Ένα σύνολο εξαρτημάτων τα οποία συγκρατούν τα κόσκινα το ένα κάτω από το άλλο.

4.2.2 Κοκκομετρική ανάλυση λατερίτη

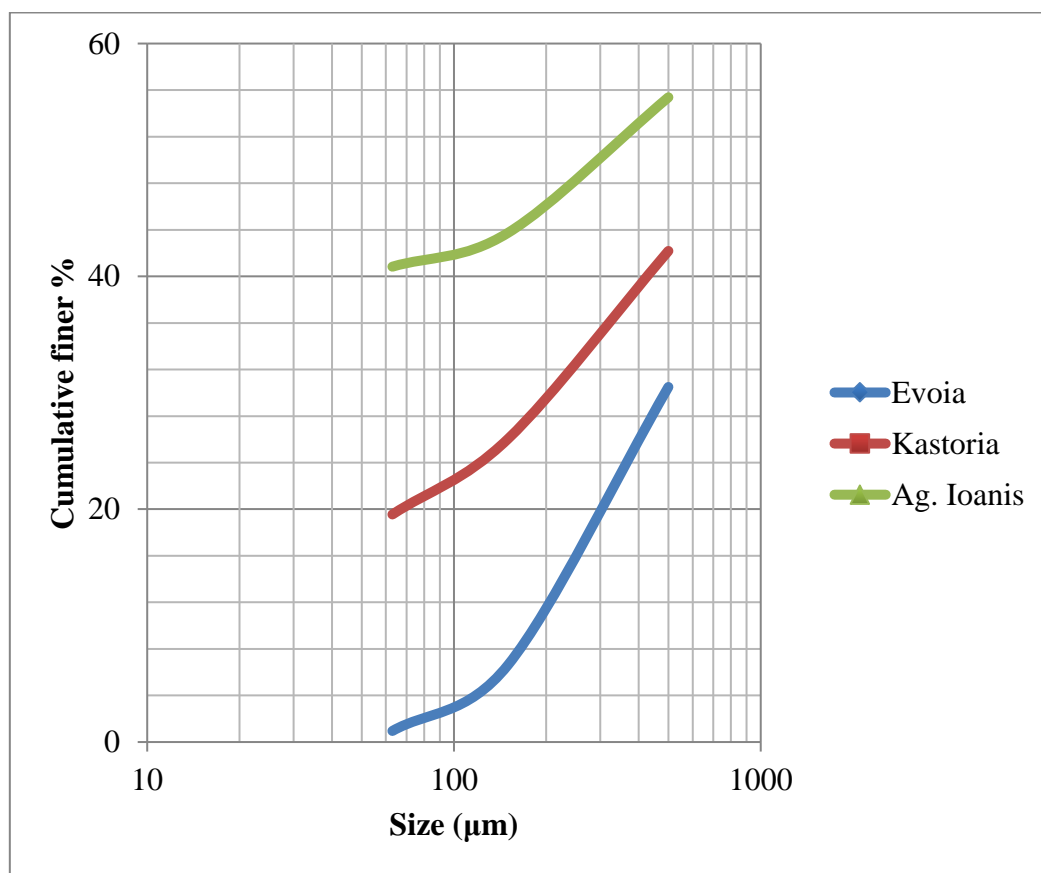
Κατά την πειραματική διαδικασία δημιουργήθηκαν 4 κοκκομετρικά κλάσματα από κάθε περιοχή, τα οποία παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακες 4.3 και 4.4). Από το βάρος που παρέμεινε σε κάθε κόσκινο δημιουργήθηκε η καμπύλη του αθροιστικώς διερχόμενου βάρους (%) σε συνάρτηση με το μέγεθος του κοσκίνου (Διάγραμμα 4.2).

Πίνακας 4-2: Βάρη κοκκομετρικών κλασμάτων αρχικού δείγματος.

	ΕΥΒΟΙΑ	ΚΑΣΤΟΡΙΑ	ΑΓ.ΙΩΑΝ	ΕΥΒΟΙΑ	ΚΑΣΤΟΡΙΑ	ΑΓ.ΙΩΑΝ	ΕΥΒΟΙΑ	ΚΑΣΤΟΡΙΑ	ΑΓ.ΙΩΑΝ
Κοκ. Κλάσμα	Βάρος (g)			Βάρος (%)			Αθροιστικό διερχόμενο Βάρος (%)		
+500	474,7	270,0	385,5	69,50	57,82	44,62	30,50	42,18	55,38
+150	163,1	75,4	100,6	23,88	16,15	11,64	6,62	26,04	43,74
+63	38,7	30,3	25,1	5,67	6,49	2,91	0,95	19,55	40,83
-63	6,5	91,3	352,8	0,95	19,55	40,83			



Διάγραμμα 4-1: Βάρη κοκκομετρικών κλασμάτων % του αρχικού δείγματος από τις περιοχές του Αγίου Ιωάννη, της Εύβοιας και της Καστοριάς.



Διάγραμμα 4-2: Καμπύλη κοκκομετρικής ανάλυσης αρχικού δείγματος.

4.2.3 Χημική και Ορυκτολογική Ανάλυση αρχικού δείγματος

Όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα υποβλήθηκαν σε ορυκτολογική και χημική ανάλυση στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας και Ανόργανης Γεωχημείας στο Πολυτεχνείο Κρήτης και σε αντιπροσωπευτικά δείγματα με την χρήση της μεθόδου XRF.

Για την διεξαγωγή των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε η εξής διαδικασία:

- Λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος από το προς ανάλυση υλικό.
- Λειοτριβήση δείγματος στη συσκευή του πλανητικού μύλου.
- Δημιουργία ταμπλέτας με ανάμιξη 5 g δείγματος και 0.5 g wax.

Όλα τα παραχθέντα δείγματα λατερίτη από τις περιοχές του Αγίου Ιωάννη, της Εύβοιας και της Καστοριάς, αναλύθηκαν χημικά ώστε να διαπιστωθεί η περιεκτικότητά τους στα διάφορα στοιχεία. Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 4.3, 4.4, 4.5).

Πίνακας 4-3: Χημική Σύσταση Λατερίτη Καστοριάς.

Κοκκομετρικό κλάσμα	Fe (%)	Ni (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	LOI (%)
+500	13.38	0.90	2,39	0,37	0,73	0,86	0,07	3.07	19.0
+150	14.65	1.07	2,24	0,37	0,63	1,10	0,08	<DL	23.7
+63	12.99	1.03	2,19	0,38	0,66	1,12	0,07	<DL	30.7
-63	41.55	2.34	1,09	1,24	0,35	0,69	0,48	32.1	13.7
Σύνολο	12.95	0.99	2,66	0,39	0,92	1,03	0,08	<DL	15.6

Πίνακας 4-4: Χημική Σύσταση Λατερίτη Ευβοίας.

Κοκομετρικό κλάσμα	Fe (%)	Ni (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	LOI (%)
+500	30,04	0,99	0,91	1,54	1,06	0,74	0,52	25,53	8,8
+150	27,70	0,70	0,65	0,72	0,62	1,69	0,08	4,40	8,5
+63	30,09	0,80	0,66	1,07	1,38	2,28	0,07	17,41	8,6
-63	25,52	2,28	3,22	0,40	0,39	1,13	0,48	20,58	8,6
Σύνολο	25,58	0,82	0,69	0,74	0,76	0,65	0,23	8,87	5,4

Πίνακας 4-5: Χημική Σύσταση Λατερίτη Αγίου Ιωάννη.

Κοκομετρικό κλάσμα	Fe (%)	Ni (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Cr (%)	Cu (mg/kg)	LOI (%)
+500	28,51	0,78	0,88	0,95	1,12	3,39	0,33	16,98	5,6
+150	14,93	0,44	0,63	0,77	0,64	0,59	0,29	13,57	14,4
+63	12,94	0,45	0,33	0,51	0,49	1,06	0,15	5,63	11,3
-63	20,63	1,16	0,50	0,58	0,15	0,31	0,23	16,50	9,3
Σύνολο	29,82	0,90	0,59	0,92	0,63	0,55	0,30	10,38	15,9

Πίνακας 4-6: Περιεκτικότητα κοκκομετρικών κλασμάτων σε σίδηρο (Fe) και Νικέλιο (Ni).

ΔΕΙΓΜΑ	ΚΩΔΙΚΟΣ	LOI %	Fe %	Ni %
Λατερίτης - Καστοριά (ομογενοποιημένο δείγμα)	GB 1	15,6	12,95	0,99
Λατερίτης - Εύβοια (ομογενοποιημένο δείγμα)	GB 2	5,4	25,58	0,82
Λατερίτης - Άγιος Ιωάννης (ομογενοποιημένο δείγμα)	GB 3	15,9	29,82	0,90
Λατερίτης - Καστοριά (+500 μm)	GB 4	19,0	13,38	0,90
Λατερίτης - Καστοριά (-500+150 μm)	GB 5	23,7	14,65	1,07
Λατερίτης - Καστοριά (-150+63 μm)	GB 6	30,7	12,99	1,03
Λατερίτης - Καστοριά (-63 μm)	GB 7	13,7	41,55	2,34
Λατερίτης - Εύβοια (+500 μm)	GB 8	8,8	30,04	0,99
Λατερίτης - Εύβοια (-500+150 μm)	GB 9	8,5	27,70	0,70
Λατερίτης - Εύβοια (-150+63 μm)	GB 10	8,6	30,09	0,80
Λατερίτης - Εύβοια (-63 μm)	GB 11	8,6	25,52	2,28
Λατερίτης - Άγιος Ιωάννης (+500 μm)	GB 12	5,6	28,51	0,78
Λατερίτης - Άγιος Ιωάννης (-500+150 μm)	GB 13	14,4	14,93	0,44
Λατερίτης - Άγιος Ιωάννης (-150+63 μm)	GB 14	11,3	12,94	0,45
Λατερίτης - Άγιος Ιωάννης (-63 μm)	GB 15	9,3	20,63	1,16

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα από τις τρεις αυτές περιοχές φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί στις δύο επόμενες σελίδες της εργασίας (Πίνακας 4.7).

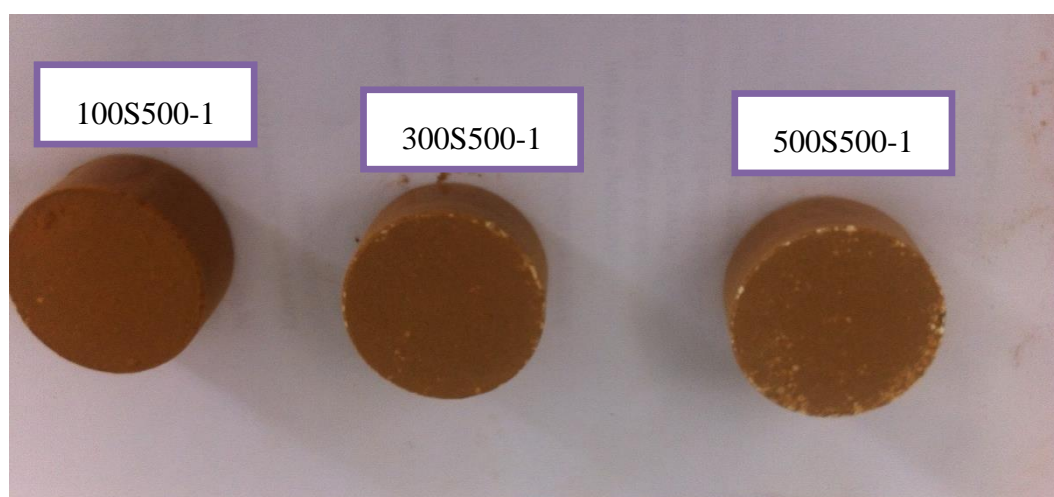
Πίνακας 4-7: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης κοκκομετρικών κλασμάτων με XRF.

ΔΕΙΓΜΑ	ΚΩΔΙΚΟΣ	%	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
		Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Co	Ti	V	Cu	Zn	Zr	Pd	La	Ce	Sc	Nd
Λατερίτης-Καστοριά (ομογενοποιημέ νο δείγμα)	GB 1	2,66	0,39	0,92	1,03	0,08	976,80	142,16	39,92	10,52	-	10,60	-	3,32	1,04	4,68	13,88	3,72
Λατερίτης - Εύβοια (ομογενοποιημέ νο δείγμα)	GB 2	0,69	0,74	0,76	0,65	0,23	579,42	187,35	597,16	51,01	8,87	28,38	5,24	3,51	4,69	9,03	-	7,21
Λατερίτης - Άγιος Ιωάννης (ομογενοποιημέ νο δείγμα)	GB 3	0,59	0,92	0,63	0,55	0,30	857,31	205,19	866,15	66,38	10,38	10,12	14,62	3,54	9,50	13,62	-	10,04
Λατερίτης - Καστοριά (+500 μm)	GB 4	2,39	0,37	0,73	0,86	0,07	816,87	113,72	29,32	10,34	3,07	-	-	3,23	2,02	1,59	-	3,62
Λατερίτης - Καστοριά (-500+150 μm)	GB 5	2,24	0,37	0,63	1,10	0,08	990,92	141,20	34,14	10,73	-	22,45	-	3,39	0,47	1,70	-	3,67
Λατερίτης - Καστοριά (-150+63 μm)	GB 6	2,19	0,38	0,66	1,12	0,07	946,64	142,53	33,28	9,25	-	566,80	-	3,24	0,67	3,68	-	3,64
Λατερίτης - Καστοριά (-63 μm)	GB 7	1,09	1,24	0,35	0,69	0,48	1115,5	415,72	998,38	76,50	32,13	81,81	11,71	3,57	6,52	14,47	-	9,72
Λατερίτης - Εύβοια (+500 μm)	GB 8	0,91	1,54	1,06	0,74	0,52	1410,0	401,26	1677,1	118,53	25,53	41,98	52,73	4,23	14,41	19,54	161,32	13,23

ΔΕΙΓΜΑ	ΚΩΔΙΚΟΣ	%	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
		Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Co	Ti	V	Cu	Zn	Zr	Pd	La	Ce	Sc	Nd
Λατερίτης - Εύβοια (- 500+150 μm)	GB 9	0,65	0,72	0,62	1,69	0,24	673,05	281,62	883,61	55,21	4,40	12,40	12,86	3,48	4,48	9,07	-	7,58
Λατερίτης - Εύβοια (- 150+63 μm)	GB 10	0,66	1,07	1,38	2,28	0,37	1008,9	293,13	976,41	88,17	17,41	106,87	34,28	3,90	8,38	13,14	210,45	10,61
Λατερίτης - Εύβοια (-63 μm)	GB 11	3,22	0,40	0,39	1,13	0,15	1573,1	251,75	60,27	20,42	20,58	115,85	-	3,31	0,83	3,11	-	4,02
Λατερίτης - Άγιος Ιωάννης (+500 μm)	GB 12	0,88	0,95	1,12	3,39	0,33	706,05	275,09	887,06	76,05	16,98	11,41	19,22	4,08	5,01	11,57	163,52	8,81
Λατερίτης - Άγιος Ιωάννης (-500+150 μm)	GB 13	0,63	0,77	0,64	0,59	0,29	655,32	270,63	867,99	65,88	13,57	37,25	24,05	3,11	4,72	8,81	165,94	6,06
Λατερίτης - Άγιος Ιωάννης (-150+63 μm)	GB 14	0,33	0,51	0,49	1,06	0,15	433,81	131,45	490,69	30,28	5,63	17,38	16,67	1,88	4,68	6,76	22,45	5,15
Λατερίτης - Άγιος Ιωάννης (-63 μm)	GB 15	0,50	0,58	0,15	0,31	0,23	493,28	194,54	475,47	35,66	16,50	70,43	6,47	1,76	3,40	6,90	-	4,89

4.2.4 Θείωση λατερίτων και επίπλευση

Τα δείγματα από τις περιοχές του Αγίου Ιωάννη και της Καστοριάς αφήνονται να ξηραθούν κατά τη διάρκεια της νύχτας στους 100 °C και κατόπιν λειοτριβούνται σε κόκκους μεγέθους -63 μm . Σε επόμενο βήμα, τα λατεριτικά δείγματα, αναμιγνύονται με διάφορες αναλογίες θείου (Fluka) 100kgS / t (2 g S / 20 g λατερίτη), 300 kg S / t (6 g S / 20 g λατερίτη) και 500 kg S / t (10 g S / 20 g λατερίτη). Ακολουθεί συμπίεση των μιγμάτων στα 50 MPa έτσι ώστε να παραχθούν μικρές μπρικέτες (Εικόνα 4-2). Τα πειράματα θείωσης διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας εργαστηριακό κλίβανο Limm υψηλής θερμοκρασίας, στους 500, 600, 700 και 800 °C, υπό αδρανή ατμόσφαιρα (ροή N_2 με σταθερό ρυθμό και αύξηση της θερμοκρασίας 100 °C / min). Ο χρόνος παραμονής ορίστηκε είτε σε 1 ώρα είτε σε 3 ώρες. Οι κωδικοί όλων των δειγμάτων και οι πειραματικές συνθήκες παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8.



Εικόνα 4-2: Παραγόμενα pellets με προσθήκη θείου (S), 100, 300, 500 kg S / t λατερίτη από την περιοχή της Καστοριάς μετά από την θείωση στους 500 °C για 1 ώρα.

Πίνακας 4-8: Κωδικοί δειγμάτων και πειραματικές συνθήκες των πειραμάτων θείωσης.

Κωδικοί δειγμάτων	Θείο/Λατερίτη (kg/t)	Θερμοκρασία (°C)	Χρονική διάρκεια (h)
100S500-1	100	500	1
100S500-3	100	500	3
100S600-1	100	600	1
100S600 -3	100	600	3
100S700 -1	100	700	1
100S800 -1	100	700	1
300S500-1	300	500	1
300S500-3	300	500	3
300S600-1	300	600	1
300S600 -3	300	600	3
300S700 -1	300	700	1
300S800 -1	300	800	1
500S500-1	500	500	1
500S500-3	500	500	3
500S600-1	500	600	1
500S600 -3	500	600	3
500S700 -1	500	700	1
500S800 -1	500	800	1

Έπειτα από αργή ψύξη των δειγμάτων ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση, η περιεκτικότητα σε θείο προσδιορίστηκε με αναλυτή LECO. Διεξήχθη επίσης ανάλυση XRD, για τον προσδιορισμό της ορυκτολογίας του υλικού που προέκυψε μετά τη θείωση, χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρο Bruker AXS τύπου D8 Advance, με σωλήνα Cu και κλίμακα σάρωσης από 4 ° έως 70 ° 2θ, βήμα 0.02 ° και χρόνο μέτρησης 0.2 s / βήμα. Η ποιοτική ανάλυση αξιολογήθηκε με τη χρήση του λογισμικού DIFFRAC plus EVA v. 2006 και της βάσης δεδομένων PDF-2 (Powder Diffraction File). Για να ερευνηθούν οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της θείωσης του λατερίτη από την περιοχή της Καστοριάς, πραγματοποιήθηκε ανάλυση DTA / TG,

χρησιμοποιώντας αναλυτή Perkin Elmer Pyris DTA / TG. Η θέρμανση πραγματοποιήθηκε υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Οι δοκιμές επίπλευσης διεξήχθησαν σε κυψελίδα επίπλευσης 1 λίτρου τύπου Denver, χρησιμοποιώντας τα δείγματα που λαμβάνονται μετά τη θείωση των λατεριτικών δειγμάτων της Καστοριάς και του Αγίου Ιωάννη (300 kg S / t στους 800 °C για 1 ώρα). Κάθε δείγμα λειοτριβήθηκε σε 0,5 mm και στην συνέχεια διαχωρίστηκε στα δύο ώστε να παραχθούν δύο αντιπροσωπευτικά δείγματα για δύο δοκιμές επίπλευσης με διαφορετικούς συλλέκτες. Πριν από την διαδικασία της επίπλευσης, προστέθηκαν 60 g από το κάθε δείγμα σε πλανητικό μύλο με κεραμικές σφαίρες με πυκνότητα 66.7% κατά βάρος στερεών για να ληφθούν προϊόντα με μέγεθος σωματιδίων εκ των οποίων το 90% θα διέρχεται από τα 30 μm . Προστέθηκαν επίσης 50 mg μεταπυριτικού νατρίου προκειμένου να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των λεπτών σωματιδίων. Η κατανομή μεγέθους σωματιδίων των προϊόντων προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τη συσκευή S Malvern Mastersizer.

4.2.5 Ανάλυση Νικελίου

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε νικέλιο των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε διαλυτοποίησή τους σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία:

Στα δείγματα -200 mesh (-0,075 mm) ζυγίστηκαν 0,1 γραμμάρια δείγματος, τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως και έπειτα διαβράχθηκαν με 2-4 mL H_2O .

Στην συνέχεια προστέθηκαν :

- 5mL HNO_3 ,
- 8mL H_2SO_4 1+1 v/v,
- 10 mL π. HCl .

Έπειτα το δείγμα θερμαίνεται σε θερμαντική πλάκα μέχρι να εκλυθούν λευκοί ατμοί. Στην συνέχεια προστίθενται 5 mL HCl 1+1 και 10 mL H_2O και τέλος διηθείται, αραιώνεται και μετράται στην ατομική απορρόφηση με πρότυπα 1-6 mg/L Ni (Εικόνα 4.3). Τα αποτελέσματα της διαδικασίας παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο της εργασίας.



Εικόνα 4-3: Συσκευή Ατομικής Απορρόφησης.

Κεφάλαιο 5ο

5.1 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Η συμπεριφορά των δειγμάτων από την περιοχή της Καστοριάς κατά την θέρμανση ερευνήθηκε μέσω θερμικών μεθόδων ανάλυσης DTA / TG. Από τα διαγράμματα που ακολουθούν (Εικόνα 5.1 και 5.2), παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις εντοπίστηκαν τρεις διαφορετικές περιοχές κατά τις οποίες έχουμε απώλεια βάρους. Στην πρώτη περιοχή θερμοκρασιών, μεταξύ 200-300 °C, η απώλεια βάρους οφείλεται στην εξάτμιση του κρυσταλλικού νερού, στην αποϋδροξυλίωση του γκαϊτίτη και στη θείωση των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου. Ο γκαϊτίτης χάνει το περισσότερο από το κρυσταλλικό νερό του μεταξύ των θερμοκρασιών από 220 °C και 300 °C και ο μετασχηματισμός του σε αιματίτη ολοκληρώνεται περίπου στους 900 °C.



Μπορεί επίσης να παρατηρηθεί ότι όλα τα λατεριτικά μίγματα λατερίτη από την περιοχή της Καστοριάς και θείου (αυτά των 100 kg S / t, των 300 kg S / t και των 500 kg S / t) παρουσίασαν μεγάλη απώλεια βάρους. Το μίγμα λατερίτη Καστοριάς με 500 kg S / t παρουσίασε σχεδόν 60% απώλεια βάρους σε σύγκριση με το αρχικό μέταλλευμα όπου καταγράφηκε απώλεια βάρους μόνο 3%. Αυτή η τάση για απώλεια βάρους συμφωνεί με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν μετά τη διαδικασία της θείωσης, σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Πίνακας 5-1).

Στην δεύτερη περιοχή θερμοκρασιών, μεταξύ 450-500 °C η απώλεια βάρους είναι επίσης ανάλογη της προσθήκης θείου. Μια πιθανή εξήγηση αυτής της απώλειας βάρους είναι η μετατροπή του σιδηροπυρίτη (FeS_2) σε Fe_xS και SO_2 . Το παραγόμενο αέριο μπορεί να αντιδράσει με νικέλιο και οξείδια του σιδήρου και να σχηματιστούν νέες κρυσταλλικές φάσεις. Στην τελευταία περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 550-750 °C, η απώλεια βάρους σχετίζεται με την θείωση των οξειδίων του νικελίου και του σιδήρου και το σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων, όπως NiS και Ni_3S_2 .

Πίνακας 5-1: Απώλεια βάρους δειγμάτων λατερίτη από την περιοχή της Καστοριάς, έπειτα από την διαδικασία θείωσής τους.

Δείγμα Λατερίτη	Απώλεια βάρους %
100S500-1	4
300S500-1	10
500S500-1	20
100S500-3	3
300S500-3	10
500S500-3	20
100S600-1	2
300S600-1	10
500S600-1	17
100S600-3	6
300S600-3	14
500S600-3	21
100S700-1	11
300S700-1	19
500S700-1	24
100S800-1	12
300S800-1	25
500S800-1	35

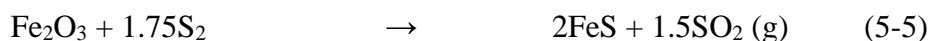
Η αύξηση της θερμοκρασίας προάγει τον σχηματισμό περισσότερων θειούχων φάσεων, πλουσίων σε νικέλιο, όπως NiS_2 και NiS , καθώς και Ni_3S_2 . Ο σχηματισμός NiS και Ni_3S_2 επιτυγχάνεται μέσω των αντιδράσεων που ακολουθούν.



Ο σιδηροπυρίτης σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της παρακάτω αντίδρασης, που πραγματοποιείται μεταξύ 300 και 400 °C.



Ο αιματίτης μπορεί επίσης να μετατραπεί σε θειούχο σίδηρο FeS , σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:

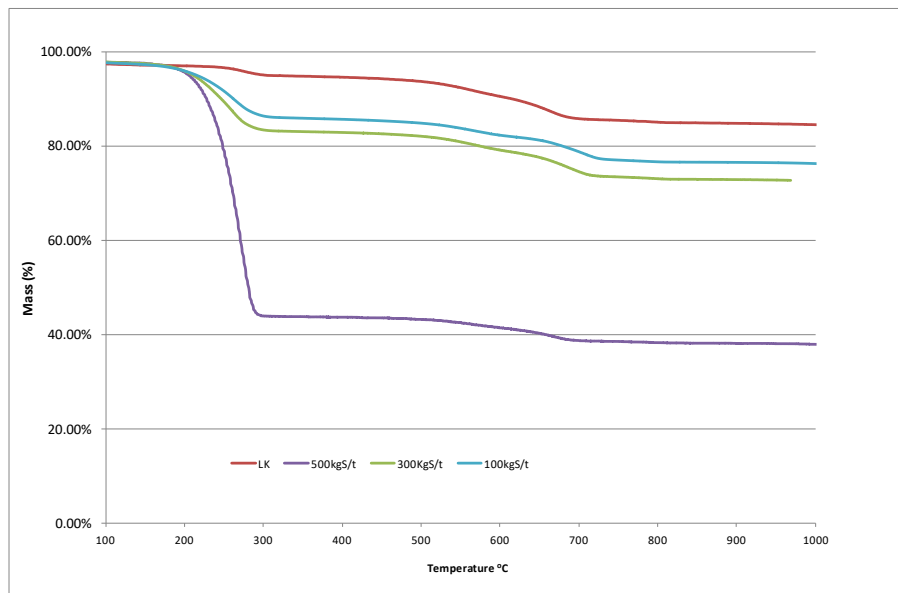


Οι ακόλουθες αντιδράσεις μπορούν επίσης να λάβουν χώρα και να οδηγήσουν στο σχηματισμό μαγνητίτη.



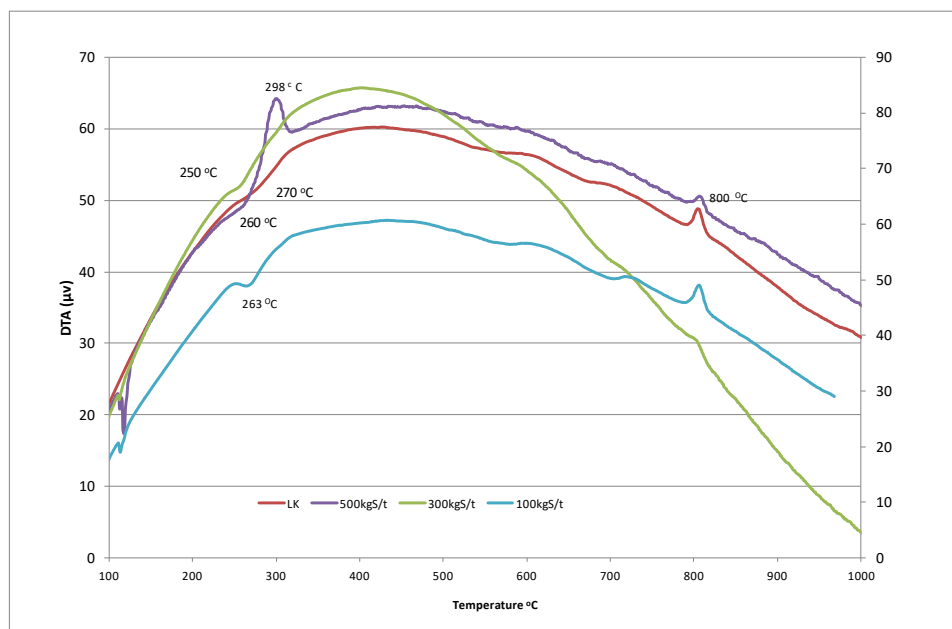
Επίσης, μπορεί να σχηματιστεί ένα άλλο σημαντικό θειούχο ορυκτό του νικελίου, ο πεντλανδίτης, μεταξύ των θερμοκρασιών 400 και 500 °C, σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:





Εικόνα 5-1: Διάγραμμα θερμικής διάσπασης - TG του αρχικού μεταλλεύματος λατερίτη Καστοριάς και των τριών διαφορετικών μιγμάτων λατερίτη - θείου (100 kg S/t, 300 kg S/t and 500 kg S/t).

Παρακάτω στην Εικόνα 5.2, επιβεβαιώνεται η παρουσία κορυφών που παρατηρήθηκαν κατά την ανάλυση DTA όπως αυτή φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (Εικόνα 5.2).



Εικόνα 5-2: Διάγραμμα ανάλυσης DTA του αρχικού μεταλλεύματος λατερίτη Καστοριάς και των τριών διαφορετικών μιγμάτων λατερίτη-θείου (100 kgS/t, 300 kgS/t and 500 kgS/t).

Παρατηρούμε ότι, η πρώτη έντονη κορυφή που βρίσκεται μεταξύ 250-300 °C, οφείλεται κυρίως στην αποϋδροξυλίωση του γκαϊτίτη, ενώ οι μικρές κορυφές μεταξύ 400-750 °C, οφείλονται στην περαιτέρω θείωση των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου.

5.2 Θείωση λατεριτικών μεταλλευμάτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω, ο λατερίτης από την περιοχή της Καστοριάς και ο λατερίτης από την περιοχή του Αγίου Ιωάννη επιλέχθηκαν για την διαδικασία μελέτης της θείωσης. Εκτός από την δοσολογία του θείου που χρησιμοποιήθηκε, ερευνήθηκαν και μελετήθηκαν τόσο η επίδραση της χρονικής διάρκειας, όσο και της θερμοκρασίας.

5.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

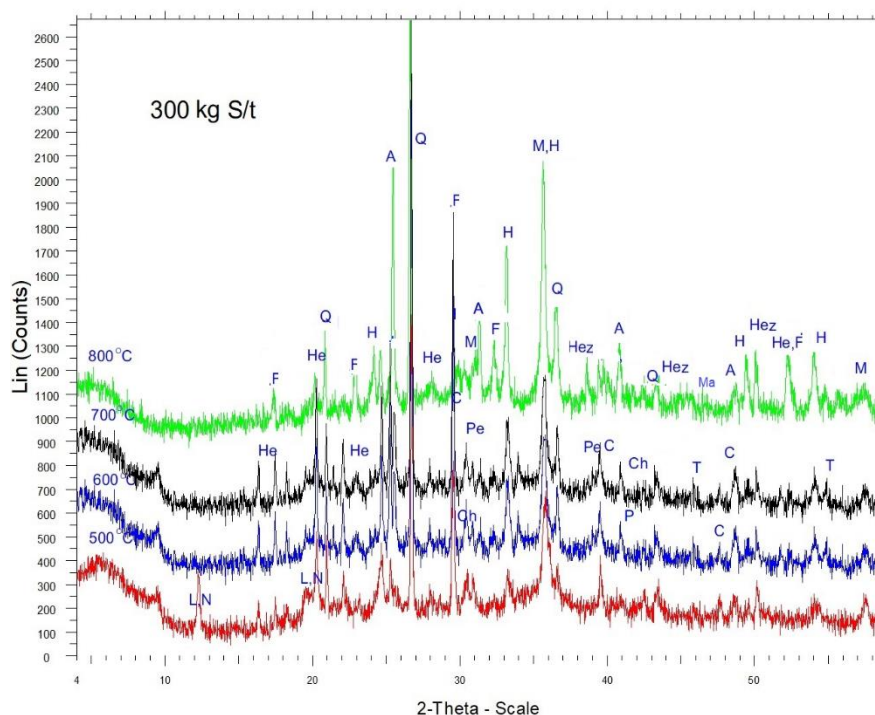
Η διαδικασία της θείωσης πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 °C και 800 °C και για τα δύο δείγματα λατεριτών χρησιμοποιώντας 100, 300 και 500 kg S / t.

Θείωση λατερικού μεταλλεύματος Καστοριάς με 300 kg S/t

Η ανάλυση XRD για το αρχικό δείγμα λατερίτη από την περιοχή της Καστοριάς, στο οποίο έγινε προσθήκη 300 kg S/t, φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (Εικόνα 5.3).

Τα οξείδια σιδήρου μετατρέπονται σε σιδηροπυρίτη, ενώ ο ασβεστίτης μετατρέπεται εν μέρει σε ανυδρίτη. Στους 600 °C, ο θειούχος σίδηρος (FeS), εξακολουθεί να υπάρχει, ενώ επίσης σχηματίζεται εξαεδρίτης $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, κυρίως από την αντίδραση του θείου με φάσεις πυριτικού μαγνησίου που προέρχονται από σεπιόλιθο ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και τοσουδίτη ($\text{Na}_{0.5}(\text{Al},\text{Mg})_6(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{18}(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό περισσότερων φάσεων πλούσιων σε νικέλιο καθώς και τον σχηματισμό φάσεων θειούχου σιδήρου, με ορυκτά όπως ο πεντλανδίτης (FeNiS_2) και ο μίλλερίτης (NiS). (Πίνακας 5.2). Ο σιδηροπυρίτης (FeS_2) εξακολουθεί να υπάρχει σε μικρότερη αναλογία, ενώ ο αιματίτης (Fe_2O_3) αρχίζει να μετατρέπεται σε μαγνητίτη (Fe_3O_4) στην θερμοκρασία των 800 °C. Στους 700 °C έχουμε τον σχηματισμό Ni_3S_2 (Heazlewoodite) εξαιτίας του μετασχηματισμού μίλλερίτη (NiS) παρουσία μαγνητίτη (Fe_3O_4). (Harris, 2012). Οι ορυκτολογικές φάσεις που παρέμειναν από το αρχικό μέταλλευμα του

λατερίτη Καστοριάς είναι ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο χαλαζίας (SiO_2), ο ασβεστίτης (CaCO_3), ο χρωμίτης ($\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$), ο τάλκης $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, ο λιζαρδίτης ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) και ο νιπουίτης (nepouite) ($(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).



Εικόνα 5-3: XRD λατερίτη Καστοριάς, μετά από την θείωσή του με 300 kg S/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).

Μελέτες σχετικά με τη θείωση σε διαφορετικές θερμοκρασίες 500-800 °C χρησιμοποιώντας λατερίτη από την περιοχή της Καστοριάς και διαφορετικές δόσεις θείου (100, 300 και 500 kg S / t) έδειξαν ότι:

- Η θείωση του λατερίτη ευνοεί τον σχηματισμό θειούχων ενώσεων νικελίου και σιδήρου.
- Η προσθήκη 300 kg S / t λατερίτη είναι η βέλτιστη.
- Η θείωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

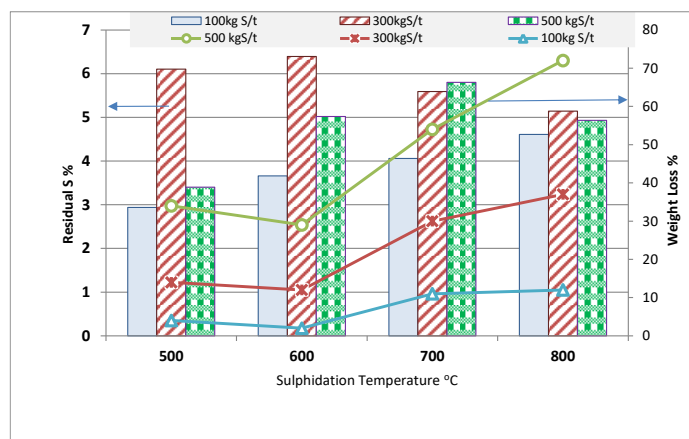
Στους 700 °C σχηματίζονται φάσεις νικελίου και σιδήρου.

Πίνακας 5-2: Ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια της θείωσης του λατερίτη Καστοριάς χρησιμοποιώντας 100, 300 και 500 kg S / t LK σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.

		100 kgS/t				300 kgS/t				500 kgS/t			
	Λατερίτης Καστοριάς	500° C	600° C	700° C	800° C	500° C	600° C	700°C	800° C	500° C	600° C	700° C	800° C
Μιλλερίτης, NiS				*	*			*	*				
Πεντλανδίτης, FeNiS ₂			*	*			*	*				*	*
Heazlewoodite, Ni ₃ S ₂				*	*			*	*				
Σιδηροπυρίτης, FeS ₂			*	*			*			*	*		
Θειούχος σίδηρος, FeS							*						
Χαλαζίας, SiO ₂	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Γκαιτίτης FeO(OH)	*	*				*				*			
Αιματίτης, Fe ₂ O ₃	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Μαγνητίτης, Fe ₃ O ₄					*	*	*					*	
Ασβεστίτης, CaCO ₃	*	*	*			*	*			*	*	*	*
Ανυδρίτης, CaSO ₄				*	*			*	*			*	*
Εξαεδρίτης, MgSO ₄ ·6H ₂ O			*	*	*		*	*	*	*	*	*	*

Χρωμίτης, $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Μαγνητίτης, Fe_3O_4				*	*				*				
Λιζαρδίτης, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	*	*	*			*	*						
Νιπουίτης, $(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	*	*	*			*	*						
Σεπίόλιθος, $\text{Mg}_6\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	*												
Τάλκης, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	*	*	*			*	*			*	*		
Κρυπτομέλας, $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$	*												
Τοσουδίτης, $\text{Na}_{0.5}(\text{Al},\text{Mg})_6(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{18}(\text{OH})_{12} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	*												

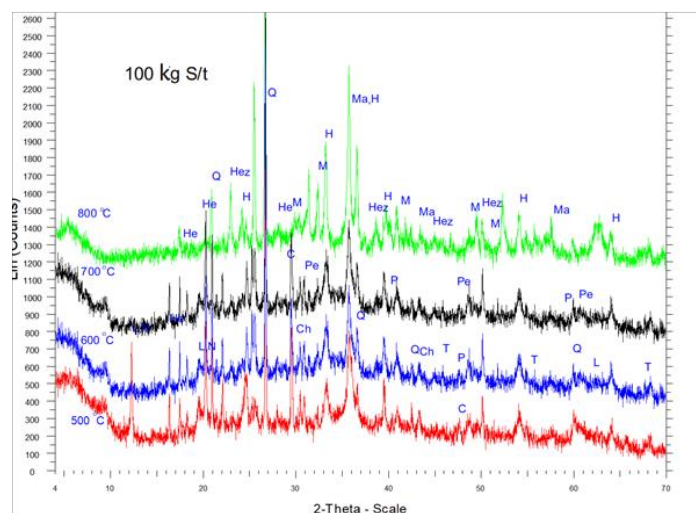
Στο σχήμα που ακολουθεί (Εικόνα 5.4) παρουσιάζεται το υπολειμματικό S% και η απώλεια βάρους μετά από την διαδικασία της θείωσης σε κάθε θερμοκρασία.



Εικόνα 5-4: Υπολειμματικό S% και απώλεια βάρους μετά από θείωση του λατερίτη Καστοριάς με 100, 300 και 500 kg S / t, σε σύγκριση με την θερμοκρασία.

Παρατηρούμε ότι, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, η περιεκτικότητα σε υπολειμματικό θείο επίσης αυξάνεται, εξαιρουμένου του σημείου στους 600 °C, λόγω του σχηματισμού σουλφιδίων. Η θείωση του μείγματος που περιείχε μετάλλευμα λατερίτη Καστοριάς με 500 kg S / t είχε ως αποτέλεσμα την απώλεια βάρους σε ποσοστό σχεδόν 75% στην θερμοκρασία των 800 °C, σε σύγκριση με το δείγμα των 100 kg S / t , όπου καταγράφηκε απώλεια βάρους σε ποσοστό 10%.

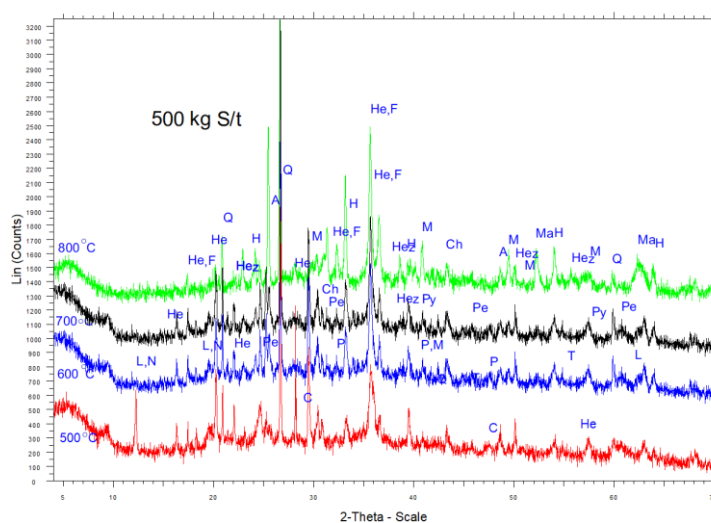
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται επίσης οι αναλύσεις XRD για το δείγμα λατερίτη Καστοριάς, μετά από την θείωσή του με 100 kg S/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h) (Σχήμα 5.5), καθώς και μετά από την θείωσή του με 500 kg S/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, επίσης για μία ώρα (1 h) (Εικόνα 5.6).



Εικόνα 5-5: XRD ανάλυση λατερίτη Καστοριάς, μετά από την θείωσή του με 100 kg S/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).

Οι κυριότερες ορυκτές φάσεις που ανιχνεύονται είναι ο χαλαζίας (SiO_2), ο αιματίτης (Fe_2O_3) και ο γκαιτίτης $\text{FeO}(\text{OH})$, ενώ οι νικελιούχες φάσεις είναι το κλινόχλωρο ή κεμερετίτης $(\text{Mg,Fe})_5(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, καθώς και το ορυκτό willemseite $(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})$. Μετά την διαδικασία της θείωσης στους 500 °C, τα οξείδια του σιδήρου που σχηματίζονται κατά την αποσύνθεση των ορυκτών φάσεων όπως ο γκαιτίτης αντιδρούν με το θείο και σχηματίζουν σουλφίδια όπως ο σιδηροπυρίτης (FeS), ο ανυδρίτης (CaSO_4) και ο εξαδρίτης ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Καθώς η θερμοκρασία θείωσης αυξάνεται, παρατηρείται σχηματισμός περισσότερων οξειδίων του νικελίου,

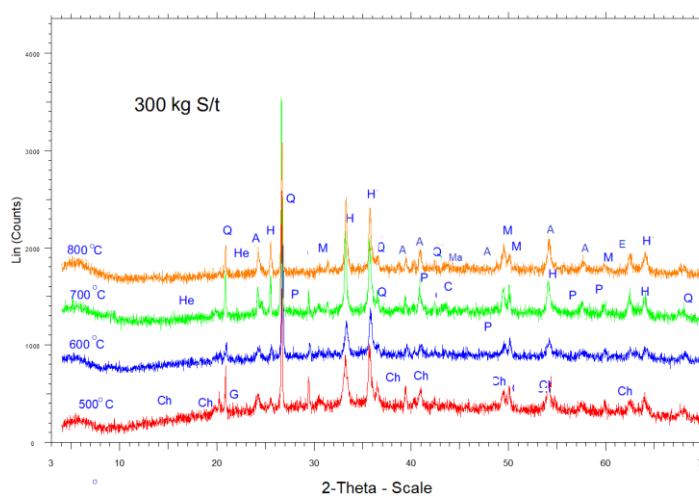
όπως ο μιλερίτης (NiS), ενώ επίσης έχουμε σχηματισμό σιδηροπυρίτη (FeS) και μαγνητίτη (Fe₃O₄) (Πίνακας 5.3).



Εικόνα 5-6: XRD ανάλυση λατερίτη Καστοριάς, μετά από την θείωσή του με 100 kgS/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).

Θείωση λατερικού μεταλλεύματος Αγίου Ιωάννη με 300 kg S/t

Η ανάλυση XRD για το αρχικό δείγμα λατερίτη από την περιοχή του Αγίου Ιωάννη με προσθήκη 300 kg S/t, καθώς και των μιγμάτων μετά την θείωση, φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (Εικόνα 5.7).



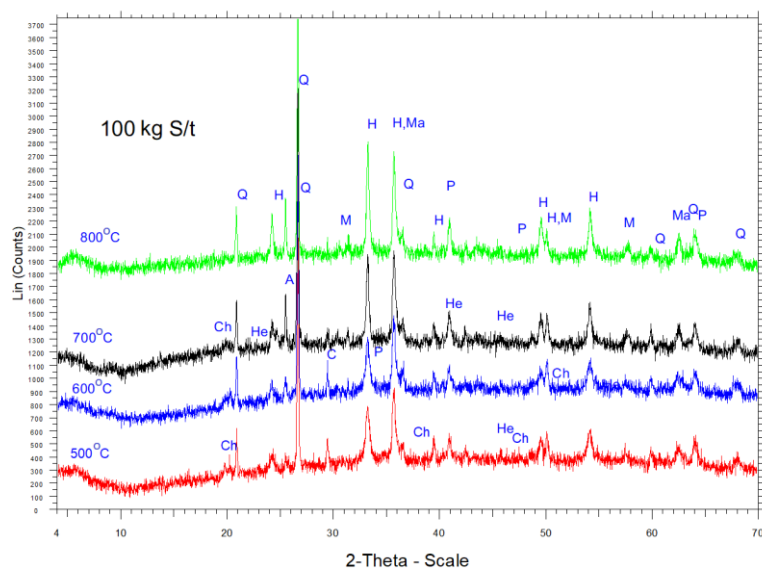
Εικόνα 5-7: XRD ανάλυση λατερίτη Αγίου Ιωάννη, μετά από την θείωσή του με 300 kg S/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).

Πίνακας 5-3: Ορυκτές φάσεις που ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια της θείωσης του λατερίτη Αγίου Ιωάννη χρησιμοποιώντας 100, 300 και 500 kgS / t LK σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.

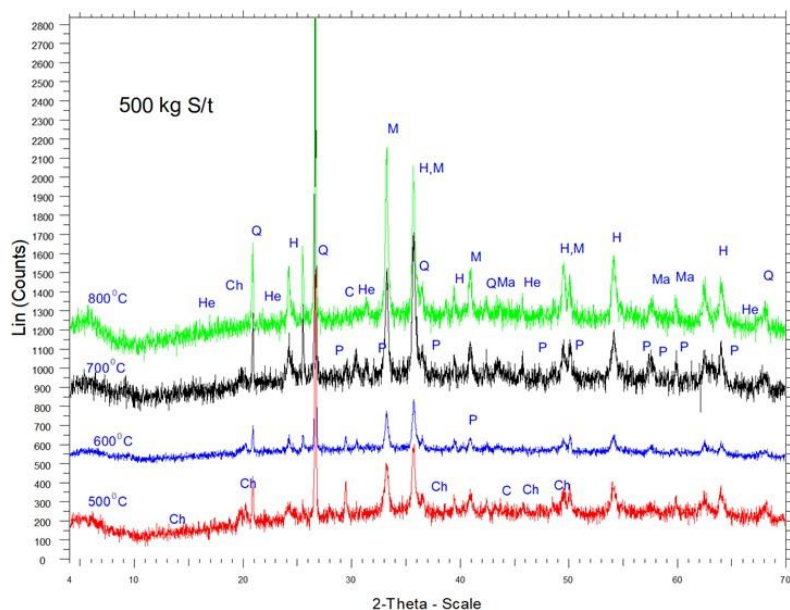
	Λατερίτη Αγίου Ιωάννη	100 KgS/t				300 KgS/t				500 KgS/t			
		500° C	600° C	700° C	800° C	500° C	600°C	700° C	800° C	500° C	600°C	700° C	800° C
Μιλλερίτης NiS				*	*			*	*			*	*
Heazlewoodite Ni ₃ S ₂												*	*
Πυρίτης FeS	*	*	*			*	*	*		*	*	*	
Χαλαζίας, SiO ₂	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Γκαϊτίτης FeO(OH)	*	*				*	*			*	*		
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Μαγνητίτης Fe ₃ O ₄					*				*			*	*
Ανυδρίτης CaSO ₄				*	*			*	*			*	*
Ενστατίτης MgSiO ₄				*	*			*	*			*	*
Ασβεστίτης, CaCO ₃	*	*	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*
Εξαδρίτης MgSO ₄ ·6H ₂ O		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Χρωμίτης Fe ₂ Cr ₂ O ₄	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

	Λατερίτη της Αγίου Ιωάννη	100 KgS/t				300 KgS/t				500 KgS/t			
		500° C	600° C	700° C	800° C	500° C	600°C	700° C	800° C	500° C	600°C	700° C	800° C
Κλινόχλωρο (Mg,Fe) ₅ (Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₈	*					*				*			
Κρυπτομέλας KMn ₈ O ₁₆	*					*				*			
Willemseite (Ni,Mg) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	*					*				*			

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται επίσης οι αναλύσεις XRD για το δείγμα λατερίτη Καστοριάς, μετά από την θείωσή του με 100 kg S/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h) (Εικόνα 5.8), καθώς και μετά από την θείωσή του με 500 kgS/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, επίσης για μία ώρα (1 h) (Εικόνα 5.9).

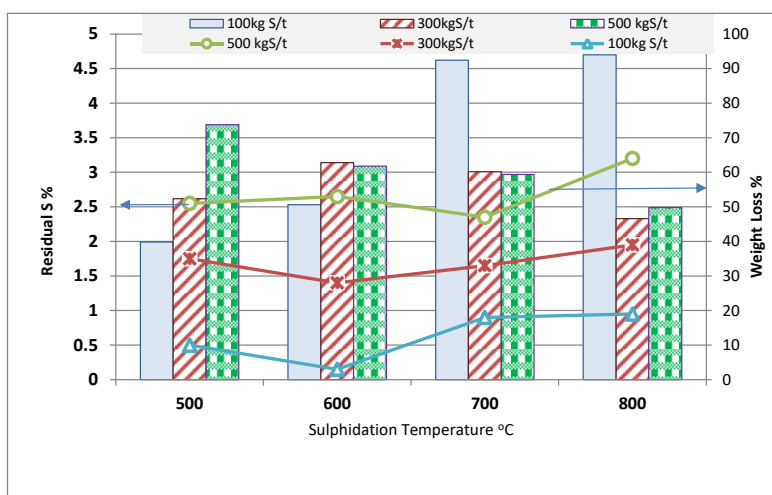


Εικόνα 5-8: XRD ανάλυση λατερίτη Αγίου Ιωάννη, μετά από την θείωσή του με 100 kgS/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).



Εικόνα 5-9: XRD ανάλυση λατερίτη Αγίου Ιωάννη, μετά από την θείωσή του με 500 kg S/t, σε θερμοκρασία 500-800 °C, για μία ώρα (1 h).

Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε S% και την απώλεια βάρους, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε θείο καθώς και η απώλεια βάρους (Εικόνα 5.10) Αυτό συμβαδίζει με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD, όπου σε υψηλότερες θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα η θείωση του νικελίου και σχηματίζονται κρυσταλλικές φάσεις όπως ο μίλλερίτης (NiS), το heazlewoodite (Ni_3S_2) και ο μαγνητίτης (Fe_3O_4).



Εικόνα 5-10: Υπολειμματική περιεκτικότητα S% και απώλεια βάρους μετά από θείωση του δείγματος λατερίτη Αγίου Ιωάννη με 100, 300 και 500 kg S / t, σε σύγκριση με την θερμοκρασία.

5.2.2 Επίδραση του χρόνου θείωσης

Πραγματοποιείται θείωση του λατερίτη Αγίου Ιωάννη με 300 kgS / t σε θερμοκρασία 500-600 °C για 1 ώρα και 3 ώρες αντίστοιχα.

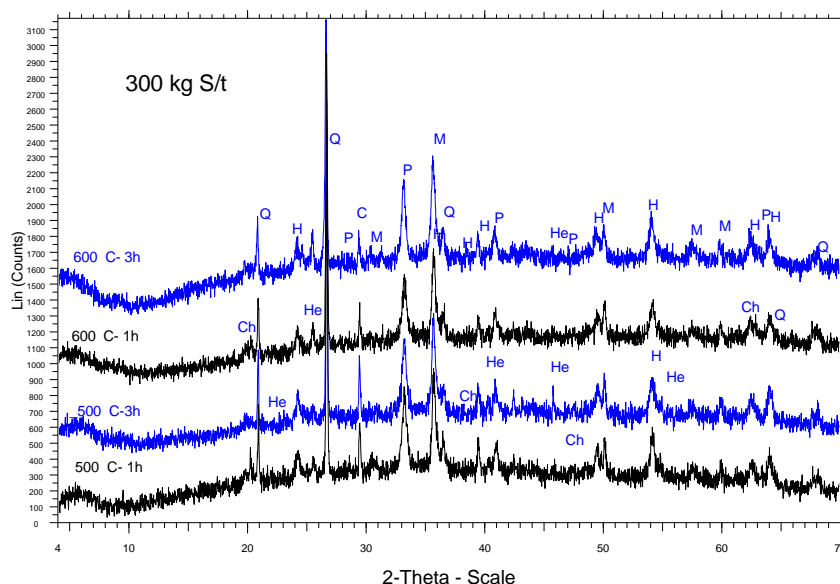
Για να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου θείωσης, τα δείγματα ξηράθηκαν στους 500-600 °C για 1 ώρα και 3 ώρες αντίστοιχα, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5.4).

Πίνακας 5-4: Ορυκτές φάσεις που ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια της θείωσης του λατερίτη Αγίου Ιωάννη χρησιμοποιώντας 100, 300 και 500 kg S / t για 1 ώρα και 3 ώρες αντίστοιχα.

		100 kg S/t				300 kg S/t				500 kg S/t			
	LAI	500°C-1h	500°C-3h	500°C-1h	600°C-3h	500°C-1h	500°C-3h	500°C-1h	600°C-3h	500°C-1h	500°C-3h	500°C-1h	600°C-3h
Μυλλερίτης NiS								*	*				
Πυρίτιο FeS		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Χαλαζίας, SiO ₂	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Γκαϊτίτης FeO(OH)	*	*				*				*			
Χρωμίτης Fe ₂ Cr ₂ O ₄	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Κλινόχλωρο (Mg,Fe)₅(Si₃Al)O₁₀(OH)₈	*												
Κρυπτομέλας KMn₈O₁₆	*												
Willemseite (Ni,Mg)₃Si₄O₁₀(OH)	*					*	*	*	*				
Εξαδρίτης MgSO₄·6H₂O		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Ασβεστίτης CaCO₃	*	*	*			*	*				*	*	*
Ανυδρίτης CaSO₄		*	*	*	*					*	*	*	*

Τα αντιπροσωπευτικά διαγράμματα του λατερίτη Αγίου Ιωάννη χρησιμοποιώντας 300 kg S / t παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 5.11).

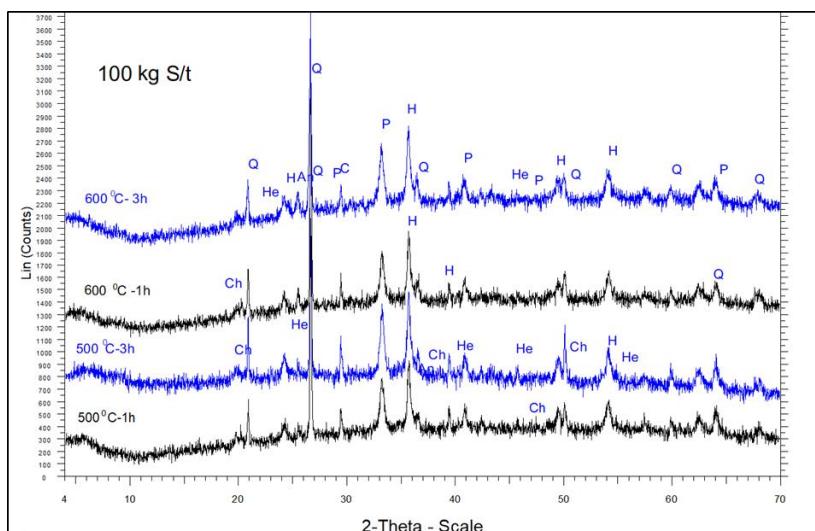


Εικόνα 5-11: XRD ανάλυση του λατερίτη Αγίου Ιωάννη μετά από την θείωσή του με 300 kg S/t, σε θερμοκρασία 500-600 °C, για μία ώρα (1 h) και για 3 ώρες (3h).

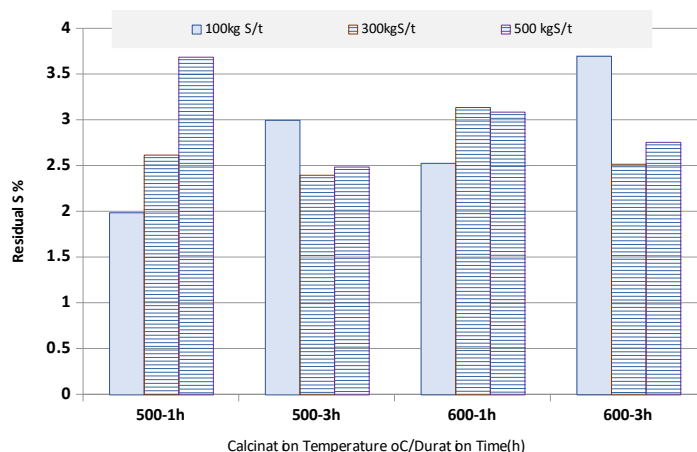
Επίσης στο σχήμα που ακολουθεί (Εικόνα 5.12) παρουσιάζεται η XRD ανάλυση του λατερίτη Αγίου Ιωάννη μετά από την θείωσή του, αυτή την φορά με 100 kg S/t, σε θερμοκρασία 500-600 °C, για μία 1 ώρα και 3 ώρες αντίστοιχα.

Από τα σχήματα μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η θείωση σε μεγαλύτερους χρόνους ξήρανσης (3 ώρες) δεν επηρεάζει τις κρυσταλλικές φάσεις που σχηματίζονται. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD είναι παρόμοια με τα δείγματα που έχουν υποστεί ξήρανση για 1 ώρα. Ακόμη και όταν προστέθηκε υψηλότερη περιεκτικότητα σε θείο στο αρχικό μείγμα, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στις ορυκτές φάσεις.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση LECO έδειξαν επίσης μικρές διαφορές στην περιεκτικότητα σε S όταν χρησιμοποιήθηκαν μεγαλύτερες περίοδοι θείωσης, με τα αποτελέσματα να φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί. (Εικόνα 5.13).



Εικόνα 5-12: XRD ανάλυση του λατερίτη Αγίου Ιωάννη μετά από την θείωσή του με 100 kg S/t, σε θερμοκρασία 500-600 °C, για μία ώρα (1 h) και για 3 ώρες (3h).

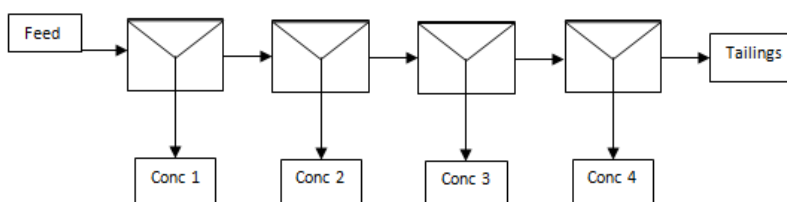


Εικόνα 5-13: Υπολειμματικό S% μετά από θείωση του δείγματος λατερίτη Αγίου Ιωάννη με 100, 300 και 500 kg S / t, σε θερμοκρασία 500-600 °C, για μία 1 ώρα και 3 ώρες αντίστοιχα.

5.3 Επίπλευση

Οι μελέτες επίπλευσης διεξήχθησαν σε κυψελίδα επίπλευσης 1 λίτρου τύπου Denver χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό. Ως συλλέκτες χρησιμοποιήθηκαν ξανθογονικά άλατα καλίου (PAX) ή ξανθικό ισοπροπυλικό νάτριο, ενώ ως αφροποιητές χρησιμοποιήθηκαν 4-μεθυλο-2-πεντανόλη (MIBC) ή Aerofroth76A και έλαιο πεύκου. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου για να ρυθμίσει το pH σε ένα εύρος περίπου 9-9,5 όταν ήταν απαραίτητο. Στο σχήμα που ακολουθεί

παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της χρησιμοποιούμενης μεθοδολογίας (Εικόνα 5.14).



Εικόνα 5-14: Διάγραμμα ροής της επίπλευσης.

Κάθε δείγμα, υπό συνθήκες προσθήκης 300 kg S / t στους 800 ° C για 1 ώρα, αραιώθηκε με νερό για να ληφθεί ιλύς με πυκνότητα πολτού 20% κατά βάρος. Η ταχύτητα ανάδευσης των δοκιμών επίπλευσης ήταν 900 στροφές ανά λεπτό (rpm). Ο χρόνος προετοιμασίας με τον συλλέκτη διατηρήθηκε σταθερός για περίπου 5 λεπτά. Διεξήχθησαν τέσσερις δοκιμές επίπλευσης με τις συνθήκες που δείχνονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακα 5.5) και τα προϊόντα που ελήφθησαν σε κάθε στάδιο βαθμολογήθηκαν, αναλύθηκαν χημικά και μελετήθηκαν ορυκτολογικά.

Πίνακας 5-5: Συνθήκες των δοκιμών επίπλευσης.

Δοκιμή	Δείγμα	Αρχικό pH	Συλλέκτης	Αφροιστικό
FT 01	Λατερίτης Καστοριάς	9.2	Na Isopropyl Xanthate	Aerofroth
FT 02	Λατερίτης Καστοριάς	9.2	K Amyl xanthate	4Methyl-2Pentanol
FT 03	Λατερίτης Αγίου Ιωάννη	4.5	Na Isopropyl Xanthate	Aerofroth
FT 04	Λατερίτης Αγίου Ιωάννη	4.5	K Amyl xanthate	4Methyl-2Pentanol

Η κατανομή κατά βάρος των προϊόντων παρουσιάζεται στους Πίνακες 5.6 έως 5.9 για τους λατερίτες από την περιοχή της Καστοριάς και του Αγίου Ιωάννη έπειτα από κάθε δοκιμή επίπλευσης.

Πίνακας 5-6: Κατανομή % κατά βάρος για τα προϊόντα από την πρώτη δοκιμή επίπλευσης.

Προσθήκη συλλέκτη (g/t)	Προϊόν	Βάρος %
160	Conc 1	6.58
160	Conc 2	10.29
160	Conc 3	8.42
160	Conc 4	9.07
	Απορρίμματα	65.64
	Σύνολο	100.0

Πίνακας 5-7: Κατανομή % κατά βάρος για τα προϊόντα από την δεύτερη δοκιμή επίπλευσης.

Προσθήκη συλλέκτη (g/t)	Προϊόν	Βάρος %
640	Conc 1	2.41
320	Conc 2	12.25
320	Conc 3	11.04
320	Conc 4	19.28
	Απορρίμματα	55.02
	Σύνολο	100.0

Πίνακας 5-8: Κατανομή % κατά βάρος για τα προϊόντα από την τρίτη δοκιμή επίπλευσης.

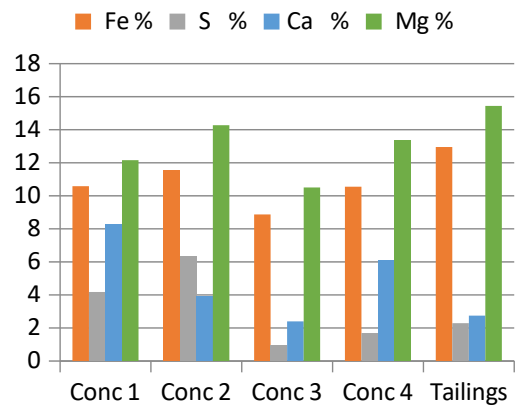
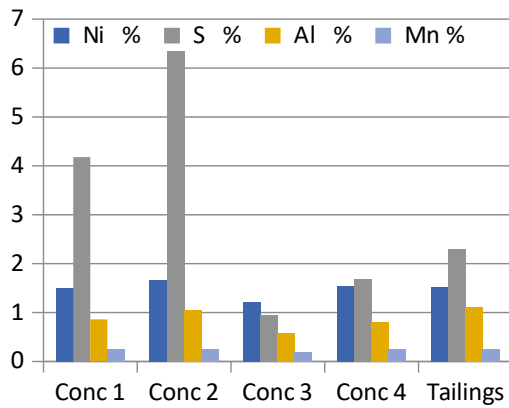
Προσθήκη συλλέκτη (g/t)	Προϊόν	Βάρος %
320	Conc 1	2.22
160	Conc 2	2.22
160	Conc 3	2.22
160	Conc 4	4.07
	Απορρίμματα	89.26
	Σύνολο	100.0

Πίνακας 5-9: Κατανομή % κατά βάρος για τα προϊόντα από την τέταρτη δοκιμή επίπλευσης.

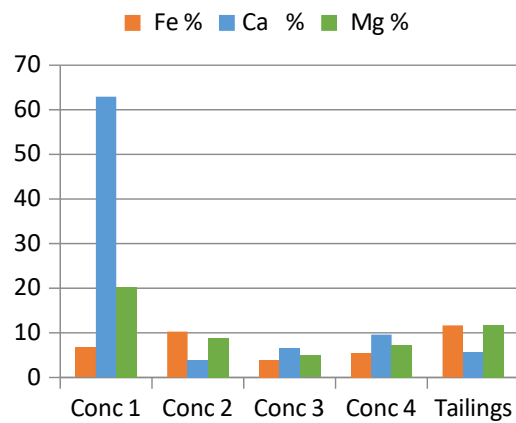
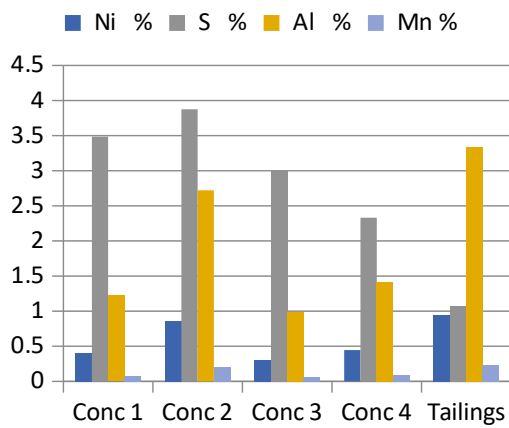
Προσθήκη συλλέκτη (g/t)	Προϊόν	Βάρος %
640	Conc 1	13.44
320	Conc 2	17.27
320	Conc 3	16.89
320	Απορρίμματα	52.40
	Σύνολο	100.0

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνεται ότι η μεγαλύτερη ποσότητα οδηγείται στα απορρίμματα (tailings).

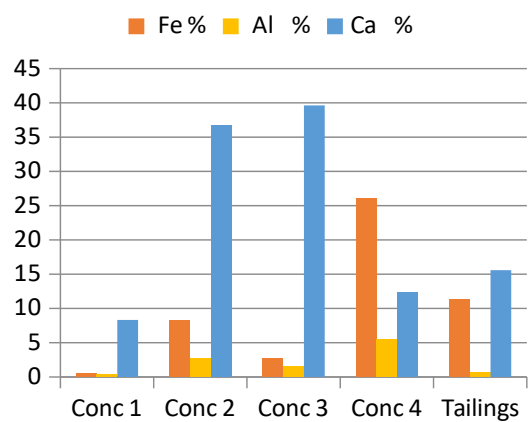
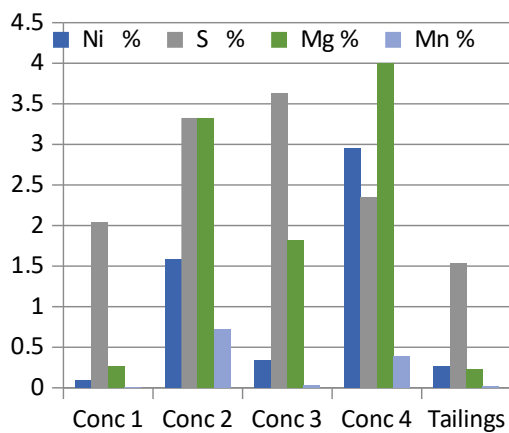
Η χημική ανάλυση των προϊόντων επίπλευσης πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο ICP και τα αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα που ακολουθούν παρακάτω (Εικόνα 5.15 έως 5.18) για κάθε δοκιμή.



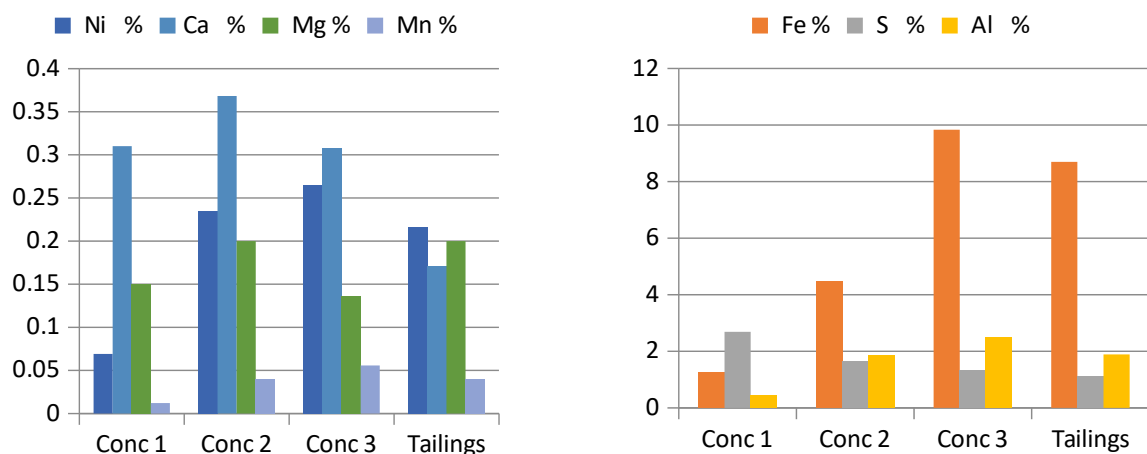
Εικόνα 5-15: Ποσοστά Ni, S, Al, Mn και Fe, Ca, Mg των προϊόντων της πρώτης επίπλευσης.



Εικόνα 5-16: Ποσοστά Ni, S, Al, Mn και Fe, Ca, Mg των προϊόντων της δεύτερης επίπλευσης.

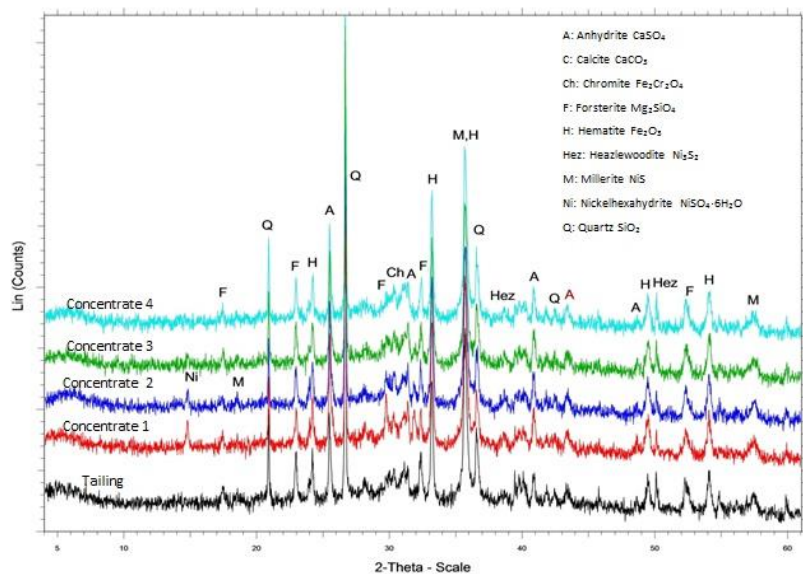


Εικόνα 5-17: Ποσοστά Ni, S, Mg, Mn και Fe, Al, Ca των προϊόντων της τρίτης επίπλευσης.

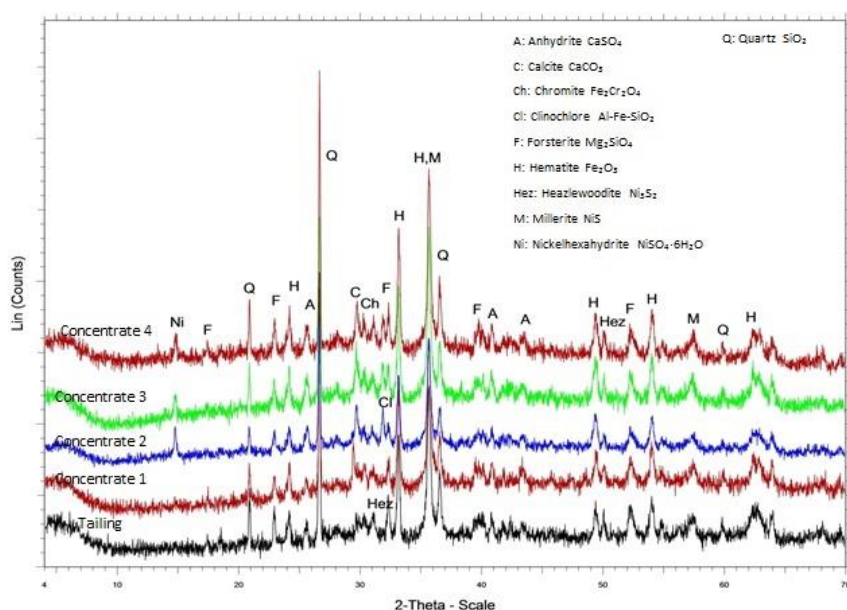


Εικόνα 5-18: Ποσοστά Ni, Ca, Mg, Mn και Fe, S, Al των προϊόντων της τέταρτης επίπλευσης.

Οι τιμές όλων των προϊόντων από την ανάλυση XRD, μετά την επίπλευση του λατερίτη από την περιοχή της Καστοριάς παρουσιάζονται στα Εικόνα 5.19 και 5.20 για τις δύο σειρές δοκιμών, αντίστοιχα.



Εικόνα 5-19: XRD ανάλυση των προϊόντων του λατερίτη Καστοριάς μετά την πρώτη επίπλευση.

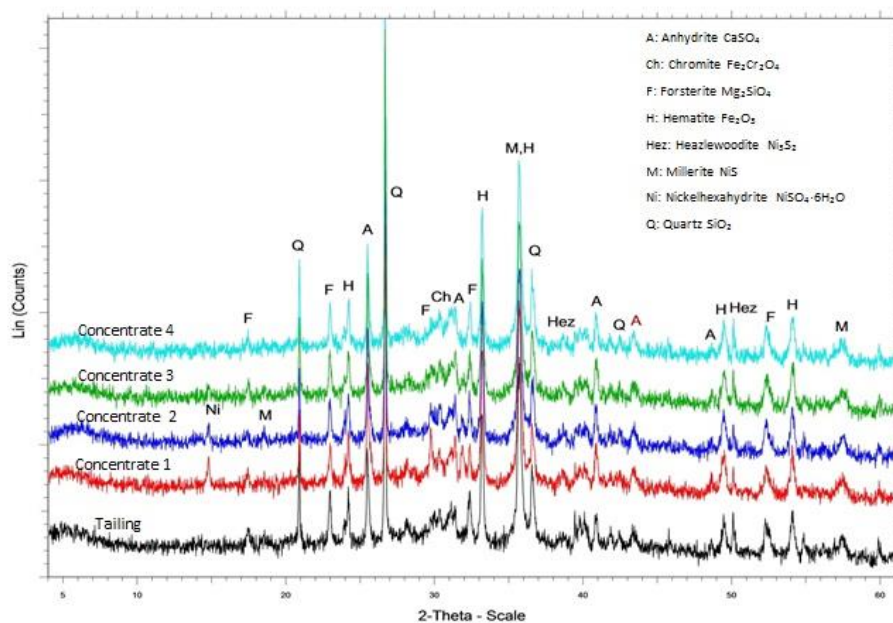


Εικόνα 5-20: XRD ανάλυση των προϊόντων του λατερίτη Καστοριάς μετά την δεύτερη επίπλευση.

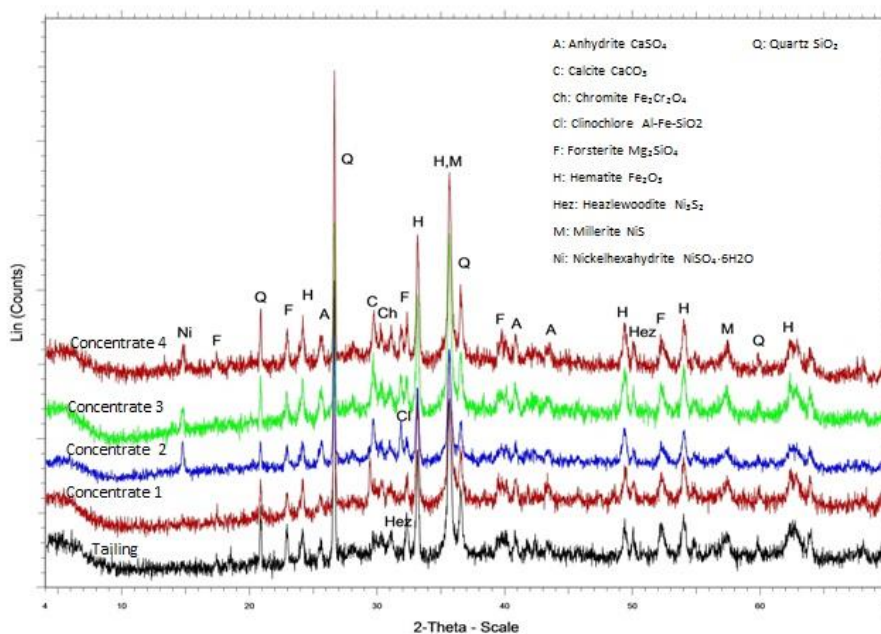
Διαπιστώθηκε ότι σχεδόν όλες οι θειούχες φάσεις όπως του μυλερίτη (NiS) και του heazlewoodite (Ni₃S₂) υπήρχαν σε όλα τα προϊόντα συμπυκνώματος καθώς και στα απορρίμματα. Εν τούτοις, οι κύριες χαρακτηριστικές κορυφές του θειούχου νικελίου-εξαϋδρίτου στο d004 = 5,99 (2θ = 14,78°) και d-312 = 2,998 (2θ = 29,78°) έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ορισμένα προϊόντα συμπυκνώματος από αυτές των απορριμμάτων. Από την άλλη πλευρά, οι χαρακτηριστικές κορυφές του χαλαζία στο d101 = 3,34 Å (2Θ = 26,66°) και d100 = 4,25 Å (2θ = 20,88°) έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στα απορρίμματα από τα συμπυκνώματα. Επίσης, η χαρακτηριστική κορυφή του ανυδρίτη στο d121 = 2.797 Å (2Θ = 31.97°) φαίνεται να ακολουθεί την ίδια τάση.

Οι τιμές όλων των προϊόντων από την ανάλυση XRD, μετά την επίπλευση του λατερίτη από την περιοχή του Αγίου Ιωάννη παρουσιάζονται στα Εικόνες 5.21 και 5.22 για τις δύο σειρές δοκιμών, αντίστοιχα.

Από τα πρότυπα XRD βρέθηκε επίσης ότι σχεδόν οι ίδιες θειούχες φάσεις υπήρχαν σε όλα τα προϊόντα συμπυκνώματος καθώς και στα απορρίμματα. Ωστόσο, οι κύριες χαρακτηριστικές κορυφές του χαλαζία στο d101 = 3,34 Å (2Θ = 26,66ο) και d100 = 4,25 Å (2θ = 20,88ο) και η κύρια κορυφή ανυδρίτη στο d020 = 3,498 Å (2Θ = 25,44ο) φαίνονται αυξημένες στα απορρίμματα.



Εικόνα 5-21: XRD ανάλυση των προϊόντων του λατερίτη Αγίου Ιωάννη μετά την πρώτη επίπλευση.



Εικόνα 5-22: XRD ανάλυση των προϊόντων του λατερίτη Αγίου Ιωάννη μετά την δεύτερη επίπλευση.

Κεφάλαιο 6ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια διερεύνησης λειοτρίβησης και θείωσης διάφορων τύπων λατεριτών. Για το σκοπό αυτό, λήφθηκαν δείγματα διαφορετικών τύπων λατεριτών από τα ορυχεία της εταιρίας Γ.Μ.Μ.Α.Ε ΛΑΡΚΟ. Πιο συγκεκριμένα, λήφθηκε λατερίτης σαπρολιθικού τύπου από την περιοχή της Καστοριάς και λατερίτης λειμωνιτικού τύπου από την περιοχή του Αγίου Ιωάννη στη Λάριμνα.

Κατά τη διερεύνηση προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η θείωση του δείγματος λατερίτη ευνοεί τον σχηματισμό νικελιούχων φάσεων και θειούχου σιδήρου
- Η προσθήκη 300 kg S/t λατερίτη φαίνεται να είναι η βέλτιστη για το σχηματισμό νικελιούχων φάσεων
- Η θείωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία.
- Στους 700 °C αρχίζουν να σχηματίζονται οι φάσεις νικελίου και σιδήρου
- Υψηλότερη περιεκτικότητα Ni-ούχων φάσεων στα επιπλεύσαντα προϊόντα του λατερίτη Α.Ι. με χρήση ισοπροπυλικού ξανθογονικού άλατος

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η συγκεκριμένη εργασία αποτελεί συμβολή στην έρευνα για τη μελέτη της κατεργασίας λατεριτών. Από την εργασία προέκυψαν σημεία για περαιτέρω διερεύνηση και μελέτη. Πιο συγκεκριμένα, προτείνεται:

- Αύξηση της θερμοκρασίας θείωσης πάνω από 1000 °C.
- Περαιτέρω διερεύνηση συνθηκών επίπλευσης (είδος σουλφυδρυλικού συλλέκτη, pH, δόση αντιδραστηρίου)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abbe®, P.O.; Available from: <http://www.pauloabbe.com/size-reduction/resources/mill-speed-critical-speed>.
2. Augustithis, S., *Non-eutectic, graphic, micrographie and graphic-like “myrmekitie” structures and textures*. Beiträge zur Mineralogie und Petrographie, 1962. **8**(6): p. 491-498.
3. Austin, L., R. Klimpel, and P. Luckie, *Process Engineering of Size Reduction: Ball Milling*, Soc. Mining Engineers of AIME, New York, 1984: p. 231-248.
4. Boldt, J.R. and P. Queneau, *The Winning of Nickel: Its Geology, Mining and Extractive Metallurgy*. 1967, Toronto: Longmans Canada. 487. p. 25-78.
5. Brand, N., C.R.M. Butt, and E. M., *Nickel laterites: classification and features*. AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics, 1998. **17**: p. 81-88.
6. Burger, A.P., *Deposits: Geology, Evaluation and Mining*”, In *Nickel/Cobalt Laterites (Vol. II), The How To’s of Project Development*, 1995, Published from ALTA Metallurgical Services Melbourne: Australia.
7. Burkin, A.R., *Extractive metallurgy of nickel*. John Wiley & Sons, Inc, 605 Third Ave, New York, New York 10158, USA, 1987. 150.
8. Deniz, V., *Effects of mill speed on kinetic breakage parameters of four different particulate pumices*. Particulate Science and Technology, 2013. **31**(2): p. 101-108.
9. Gilchrist, J.D., *Extraction Metallurgy*. Pergamon Press plc, 1989, 1989: p. 431.
10. Napier-Munn, T.J., et al., *Mineral comminution circuits: Their operation and optimisation*, 1996, JKMRRC: Queensland, Australia.
11. Tauler, E., et al., *Ni-sepiolite-falcondoite in garnierite mineralization from the Falcondo Ni-laterite deposit, Dominican Republic*. Clay Minerals, 2009. **44**(4): p. 435-454.
12. Wills, B. and T. Napier-Munn, *Mineral Processing Technology*, Elsevier Science & Technology Books. PP108-117, 2006: p. 267-352.

13. Αλεβίζος, Γ., *Ορυκτολογία, γεωχημεία και γένεση ιζηματογενών νικελιούχων σιδηρομεταλλευμάτων Λοκρίδας (Κεντρική Ελλάδα)*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 1997
14. Αλεβίζος, Γ., *Ορυκτολογική-πετρογραφική και γεωχημική μελέτη του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος του κοιτάσματος του Μαρμεϊκού (Βοιωτία-Κεντρική Ελλάδα)*. Ορυκτός Πλούτος, 2001. 120: p. 33-48.
15. Αποστολίκας, Α., *Κοιτασματολογία Νικελίου*. Vol. 2. 2010, Καστοριά: Εκδόσεις Γέφυρα. p. 85-92.
16. Γεωργίου, Μ., *Αναγωγική φρύξη αδρομερών μεταλλευμάτων λατερίτη με αέρια αναγωγικά μέσα*, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Αθήνα, 2014
17. Γιαννόπουλος, Ι., *Εξαγωγική Μεταλλουργία Νικελίου*. Σημειώσεις ΕΜΠ, 1981-1982.
18. Δημάκη, Δ., *Εξομοίωση της Εκχύλισης σε Σωρούς Οξειδωμένων Μεταλλευμάτων Νικελίου*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ), Αθήνα, 1994
19. Δραπανιώτη, Ε.Μ., *Εκχύλιση Λατεριτών*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2000
20. Ζαφειράτος, Ι. *Ο τομέας σιδηρονικελιούχου λατερίτη - νικελίου*. [Άρθρο] 2010; 12 Οκτωβρίου 2010; [Available from: http://www.oryktosploutos.net/2010/10/blog-post_12.html].
21. Ζευγώλης, Ε. Γαϊτάνος, Γ.Φ. *Νικέλιο. Μια Γενική Θεώρηση. (Nickel. An Industry Review)*. Μεταλλειολογικά και Μεταλλουργικά Χρονικά, 1984. **59**: p. σ. 21-36.
22. Ζευγώλης, Ε., Κοντός. Ι.Α. *Η διεθνής εικόνα του Νικελίου και η θέση της Ελληνικής Βιομηχανίας Σιδηρονικελίου σε αυτή. 3^ο Συνέδριο Ορυκτού Πλούτου ΤΕΕ*. 2000. Αθήνα.
23. Ζευγώλης, Ε., *Η Ελληνική Βιομηχανία Νικελίου και η Διεθνής της Θέση*. Σύλλογος Κορωνιδιατών Νάξου, Παραγωγή GRAPHOPRESS ΕΠΕ, 2013. ΝΙΚΗΦΟΡΟΣ ΜΑΝΔΗΛΑΡΑΣ, Μνήμησιν ένεκεν: σ. 775-789.

24. Ζευγώλης, Μ.Ν., *Εισαγωγή στην Εξαγωγική Μεταλλουργία*. 1989: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΕΜΠ
25. Ζωγραφίδης, Χ.Χ., *Επίδραση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς νικελιούχων λατεριτών στην ενεργειακή βελτιστοποίηση της πυρομεταλλουργικής τους κατεργασίας*. 2010, Ε.Μ.Π.
26. Καρμάλη, Β., *Εμπλουτισμός λατεριτών με εκλεκτική λειοτρίβηση*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2018
27. Κορνίτσας, Κ., *Βιομηχανική Οικολογία*. Σημειώσεις μαθήματος 2015, Πολυτεχνείο Κρήτης: Χανιά.
28. Κορωνάιος, Α., Πουλάκος, Γ. *Τεχνικά Υλικά*. ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
29. Κωστάκης, Γ., *Συστηματική Ορυκτολογία*. Σημειώσεις Μαθήματος. Σημειώσεις μαθήματος 2005, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης: Χανιά.
30. ΛΑΡΚΟ, Γ.Μ.Μ.Α.Ε.; Available from: http://www.larco.gr/el.our_mines.php.
31. Μήτσης, Π.Λ., *Οριμμένα ειδικά ορυκτολογικά χαρακτηριστικά Ni - Λατεριτών*. Μεταλλειολογικά και Μεταλλουργικά Χρονικά, 1987. **65**: p. 25-28.
32. Μιχαηλίδης, Κ., Βαβελίδης, Μ., Φιλίππιδης, Α., *Σημειώσεις Κοιτασματολογίας Βιομηχανικών Ορυκτών και Πετρωμάτων*. 2003: Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. p. 197.
33. Μούσουλος, Α., *Μεταλλουργία Νικελίου*. 1973, Αθήνα
34. Ουσταδάκης, Π.Θ., *Καθαρισμός νικελιούχου μεταλλοφόρου διαλύματος από την εκχύλιση λατεριτών με θειικό οξύ*. Ε.Μ.Π, 2014.
35. Παπαϊωάννου, Δ., *Αναγωγική φρύξη λατεριτικών μεταλλευμάτων με στερεά κάυσιμα*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΕΜΠ, Αθήνα, 2015
36. Πετράκης, Ε., *Μοντελοποίηση της σχέσης ενέργειας-διαστασιακών ιδιοτήτων των προϊόντων κατάτμησης σε σφαιρόμυλο*, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 2017

37. Σιδηρόπουλος, Κ.Γ, *Μελέτη βέλτιστης μεθόδου για την ανάκτηση Σιδήρου από απόβλητο προϊόν βιομηχανίας σιδηρονικελίου*, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011
38. Σταθογιάννη, Φ., *Ορυκτολογική εξέταση και δοκιμές εμπλουτισμού του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος της περιοχής Κομνηνών Βερμίου*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2007
39. Σταμπολιάδης, Η., *Εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων*. Σημειώσεις Μαθήματος 2001, Πολυτεχνείο Κρήτης: Χανιά.
40. Σταμπολιάδης, Η., *Μηχανική των τεμαχιδίων*, 2008, Πολυτεχνείο Κρήτης: Χανιά.
41. Συγκούνα, Π.Ν. *Εξαγωγική Μεταλλουργία Πυρομεταλλουργικές και Υδρομεταλλουργικές Διεργασίες*, Σημειώσεις Μαθήματος Εξαγωγικής Μεταλλουργίας Ι. Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, 2000, ΕΜΠ: ΑΘΗΝΑ.
42. Τσουκάλου, Α., *Κινητικό μοντέλο λειοτρίβησης μαρμάρου σε σφαιρόμυλο* Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2016.

Διαδικτυακές Πηγές

- <http://www.pauloabbe.com/size-reduction/resources/mill-speed-critical-speed> (πρόσβαση 24/09/2018)
- <http://www.sme.gr/proionta-sme-orykta/92-lateritis> (πρόσβαση 24/09/2018)
- <http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/> (πρόσβαση 24/09/2018)